

优化处理的红、蓝宝石中包裹体的变化和应用^①

· 张 恩, 彭明生

(中山大学地球科学系, 广东 广州 510275)

摘 要: 研究总结了不同产地红、蓝宝石中包裹体的特征及其在优化处理过程中的变化, 认为掌握包裹体的有关信息并以此为依据对红、蓝宝石分门别类、分别确定优化处理参数, 将会取得最佳的处理效果。

关键词: 红、蓝宝石; 包裹体; 优化处理; 颜色

中图分类号: P578.4 **文献标识码:** B **文章编号:** 1001-5663(2002)01-0040-04

我国对红、蓝宝石的优化处理工艺的研究始于80年代初, 彭明生等(1991)、杜光庭等(1991)、元利剑(1991)、孙进等(1990)、郭涛等(1993)和丁振华(1993)、吴瑞华等(1991)分别对我国山东、江苏、海南等的红、蓝宝石的呈色机制及其优化处理进行过研究, 并取得了一定的成效, 但对于红、蓝宝石优化处理中包裹体的变化研究较少, 本文则是在前人工作的基础上, 结合自己在实践中的成果, 就此问题进行深入地分析研究。

1 影响红、蓝宝石颜色的因素

红、蓝宝石属于刚玉($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)矿物种的不同亚种。纯净的刚玉是无色透明的, 由于不同程度地含有Cr、Fe、Ti、Mn、Ni等杂质元素, 它们可以呈类质同象的方式存在于刚玉晶体中, 使刚玉呈现不同的颜色。根据晶体场理论, 当过渡金属离子铬替代铝而进入八面体配位, 则受到周围配位体阴离子电子云的影响, d轨道能级发生分裂, 产生d-d电子跃迁, 从而对白光进行选择性吸收, 透过的混合光则为红色。如果刚玉中同时含有其它的杂质离子如铁、钛、锰、镍等, 则还可能发生不同价态的同核(如 $\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{2+}$)或异核(如 $\text{Fe}^{2+}-\text{Ti}^{4+}$)金属离子间的电荷转移, 或者发生氧和金属离子之间(如 $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}$)的电荷转移, 从而造成刚玉呈丰富的颜色。缅甸孟素红宝石过渡元素含

量较多, 其红色是由铬致色, 而蓝紫色核心主要是由钛自身的电子跃迁形成, 同时伴有铁、钛之间的电荷转移而致。铁的含量在孟素红宝石中很少, 并且核部与边部没有多大差别。紫色核心主要是因为含有高量的铬和钛而造成(吴瑞华等, 1997)。

由此看来, 影响红、蓝宝石颜色的主要因素是杂质离子, 包括杂质离子种类、含量和赋存形式等。呈类质同象进入刚玉晶体的致色离子因离子种类和含量的不同影响红、蓝宝石的色相、亮度和饱和度, 也可因分布不均匀产生生长线、生长带或呈包裹体形式而影响宝石颜色的均匀性, 从而影响宝石的级别。

2 红、蓝宝石中常见的包裹体

2.1 红、蓝宝石中的包裹体种类及其作用

宝玉石在形成过程中, 由于产生晶体缺陷捕获成矿介质, 而形成包裹体。宝玉石矿物形成于漫长的地质年代及特定的成矿体系中, 因此可以包含不同相态类型的包裹体(李兆麟等, 1995)。根据包裹体所包裹物质的物理状态, 天然红、蓝宝石中常见的包裹体有固体包裹体、熔融包裹体、液体包裹体和气体包裹体, 也可以是混合型包裹体。其中固体包裹体以金红石最为常见, 另有方解石、刚玉、尖晶石、斜长石、磷灰石、一水软铝石、钛铁矿、榍石、锆石、及磁铁矿等; 气体包裹体以含少量纯 CO_2 的包裹体为特征。

① 收稿日期: 2001-02-06 作者简介: 张恩(1964-), 男, 陕西大荔人, 副教授, 获广东省自然科学基金资助(编号 980269)

在成因类型上分为原生、次生和假次生包裹体。原生包裹体是宝石形成时被捕获的,其特征能反映宝石形成时的物理化学条件、介质成分和性质。研究得知(李兆麟等,1995):红、蓝宝石的均一化温度达1150~1220℃,压力为(1000~2000)×10⁵Pa,包裹体中气相比例达(10~20)%,部分达30%。这些物理化学条件可以帮助我们确定优化处理的工艺参数。

以往对于宝石包裹体的研究,主要用于宝石的鉴定、加工和宝石的合成研究,或者宝石的成因和找矿等,很少注意到包裹体对宝石及其优化处理的影响。影响红、蓝宝石级别的因素很多,主要有三个方面,即颜色不均匀、太深(如我国山东和澳大利亚产的蓝宝石),太浅或含杂色;含裂隙,透明度差等,这些因素或多或少地与红、蓝宝石内部包裹体的种类、多少及状态等有关。宝石内部的包裹体不仅直接或间接地影响着宝石级别,而且还直接影响到宝石的优化处理方法的选择及其最后的效果。因此,红、蓝宝石中的包裹体不仅能为确定其品种、成因、产地和宝石合成提供依据,而且在红、蓝宝石加工和优化处理中如能给予充

分地考虑则可能变“丑”为美。例如含大量密集的纤维状包裹体红、蓝宝石如能给予适当的加工则可产生猫眼(星光)效应,否则会影响宝石的透明度等;目前对红、蓝宝石普遍采用的热处理改善方法也是充分利用了其中的包裹体。例如通过加热可使斯里兰卡 geuda 蓝宝石中的金红石(TiO₂)包裹体溶解,使 Ti 加入到刚玉的结构中,从而消去 geuda 蓝宝石中的乳白色,产生蓝色。再如“丝状”澳大利亚蓝宝石及缅甸红宝石经这种热处理后则可以改善各自的透明度。另外,还可以使红、蓝宝石产生星光。相反,如果不考虑包裹体及其在优化处理中的变化,则会增大裂绺,降低宝石的透明度或宝石颜色无一改善等等。所以,红、蓝宝石中的包裹体利弊兼具,研究不同包裹体的性质及其在优化处理中的变化至关重要。

2.2 不同产地红、蓝宝石中的包裹体

红、蓝宝石中包裹体的种类、多少及状态等,不仅与宝石的成因有关,还与宝石的产地有联系。表1、表2是部分产地红、蓝宝石包裹体的特征。

表1 部分产地蓝宝石的包裹体特征

缅甸	斯里兰卡	克什米尔
(1)密集的云雾状、短粗的丝状金红石,呈“V”形方向排列; (2)粗针状(钛铁矿、赤铁矿)出溶物; (3)磷灰石客晶颜色均匀,少见色带。	(1)固态包体有:白色锆石晶体和细长的金红石,但较稀疏; (2)指纹状包体,有时可见深浅不同的颜色环带。	(1)丝状物少见或无,常含均匀分布的非常细小的液珠。 (2)电气石客晶(深绿、褐色),色带突变。

表2 部分产地红宝石的包裹体特征

莫 谷	甸 甸	泰 国	越 南
(1)粗短的金红石矿物,常呈“V”形密集排列,外观呈白雾状; (2)常见聚片双晶与细长针状一水软铝石共生; (3)尖晶石、浅色方解石、黄色榴石、绿色电气石与其它客晶或硫化氢气体、少量液态包裹体或无; (4)常见六边形不规则色带呈蜜糖或色带。	(1)固体矿物包体:常见絮状、雾状包体,多分布在深红色核心的边缘,成六边形带状或团块状。特别细小、不易测定其成分,据分析可能是针状金红石,其它如长针状软水铝石、白云石、萤石、磷灰石、尖晶石、白云母等矿物少见; (2)指纹状包裹体:为气液包体,多分布于早期的愈合裂隙中,即是封闭的平面或凹凸的面内,与早期晶体生长有关。 (3)生长纹:晶体的核心部位为深蓝色至黑色,边部为深红色。	(1)金红石针状矿物极少或没有出溶微粒; (2)常见聚片双晶,并常与细长针状略带白色的一水软铝石共生; (3)黄色、浑圆状磷灰石晶体、常被包裹在液态“羽状物”或薄膜中; (4)斜长石呈透明、自形晶体,有一些周围带残余晕圈;还有自形透辉石、小颗粒石榴石; (5)黑色浑圆状磁黄铁矿,氧化后呈棕褐色褐铁矿; (6)常见液态指纹状包裹体或愈合裂缝,有时见六边形晶体生长纹。	(1)具蓝色色带或蓝色云雾; (2)聚片双晶,颜色涡纹普遍; (3)裂隙常充填有略带黄褐色斑点(铁锈); (4)愈合裂隙,液状包裹体及固液二相包体常见; (5)常见客晶:方解石、磷灰石、磁黄铁矿、金红石、金云母及一水软铝石。

※ 部分引自李景芝等

3 红、蓝宝石中的包裹体在优化处理中的变化

3.1 优化处理的方法

红、蓝宝石优化处理的基本方法有 7 种(如表 3),实际是在不同条件下的热处理。针对处理对象及目的的不同可以选用其中某一种或几种方法组合进行。

表 3 红、蓝宝石优化处理的类型

处理方法	结果或目的
简单热处理:	
1 中等温度,长时间处理	产生潜在的星光效应
2 高温然后迅速冷却	除去丝状包体
3 还原条件	产生潜在蓝色
4 氧化条件	减轻蓝色
热处理附加表面扩散:	
5 加 TiO_2	产生星光
6 加 TiO_2 和(或) Fe_2O_3	产生蓝色
7 加 Cr_2O_3 、 NiO_2 等	产生其它颜色

据董秉宇等(1990)

另据张世宏(1995)还有一种低温等离子体的改色方法,其特色是应用最新的物理成果,在一定气压下,产生一个等离子体强氧化的环境,在该环境中,促使蓝宝石晶体内部的离子实现价态转变,从而达到减(加)色的目的,使蓝宝石改色可以在低于 $1200^{\circ}C$ 以下的温度下完成。

这种工艺方法由于改色温度可以低于 $1200^{\circ}C$ 以下,有不破坏宝石内部结构、保持宝石天然性的优点;但由于主晶相宝石的结晶温度往往高于内部的包裹体,因而在低于主晶相熔点下的优化处理,可能引起晶体内部包裹体、棉、柳和色带发生爆裂、溶化或扩散。所以对于含包裹体数量多、性质差别大的宝石应慎重选择优化处理的方法。

3.2 红、蓝宝石中的包裹体在优化处理中的变化

热处理并不能改变红、蓝宝石中杂质离子的含量,只是在高温条件和适当的氧化或还原环境下,使红、蓝宝石中不同价态的过渡金属离子比例、呈色元素的赋存状态发生变化,以期达到最佳呈色状态。一般来说,红、蓝宝石含有大量含致色元素的包体矿物如金红石、钛铁矿、磁铁矿等,在加热过程中宝石的颜色就会受到两方面的影响:一方面, Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Ti^{3+} 、 Ti^{4+} 等致色离子的相对含量在不同的气氛(氧化—还

原)条件下会发生改变;另一方面,包体矿物中的致色元素可以通过扩散而进入刚玉晶格,使致色元素的含量发生改变(丁振华,1993)。但红、蓝宝石中包裹体的种类不同,在不同条件下所发生的变化不同。为了消除或减少实验样品中不同种类和数量包裹体对红、蓝宝石的颜色、透明度等方面的不利影响,甚至变不利为有利,只有搞清不同包体在不同条件下的变化,才能确定出最佳实验方案。基于大量的实验研究和前人的工作成果,作者对红、蓝宝石中常见包裹体的变化总结如下:

(1)金红石包体,在刚玉晶格中,钛以 Ti^{3+} 的形式取代 Al^{3+} ,形成类质同像,在高温氧化作用下, Ti^{3+} 会失去一个电子变成 Ti^{4+} ,即 $Ti^{3+}=Ti^{4+}+e$,或 $2Ti_2O_3 \rightarrow 4TiO_2$;当钛以 Ti^{4+} 的形式(即 TiO_2)存在,由于 Ti^{4+} 最外层没有 d 电子,是钛中的稳定价态,它不产生晶体场光谱,即在可见光区域内没有吸收带。 Ti^{4+} 氧化物的电荷转移带也出现在紫外区域,所以 Ti^{4+} 没有颜色。所以在高温氧化条件下,可以减少红、蓝宝石中的蓝紫色调;同样,如果宝石中有金红石包裹体和少量的铁离子(Fe^{2+}),通过热处理可使金红石包裹体溶解,增加了铁钛之间的电荷转移,从而加深宝石的蓝紫色调;另外,也可通过控制降温速度来生产星光宝石,其过程是:先通过加热使宝石中的富钛包裹体溶解,使 Ti 进入刚玉结构中,然后继续加热,最后缓慢的冷却,使过剩的氧化钛以针状金红石晶体形式出溶,从而产生星光;要消除由金红石在红、蓝宝石中形成的星光和丝光,则需在高温条件下加热样品、恒温较长时间,使 TiO_2 向外扩散,失去氧后以 Ti_2O_3 的形式溶解于中,然后快速冷却,则可使细长的针状金红石变为丝滴、丝灰或星溅包体、或丝绸金红石有扰动或呈不规则排列,甚至能消除由 Ti 形成的丝状光、乳浊状杂质、烟雾状杂质或灰白色(金志云,1988)。

(2)方解石包体,红、蓝宝石中往往有方解石集合体或单晶以一种客晶包体矿物形式存在。方解石在 $885^{\circ}C$ 左右离解,在 $1339^{\circ}C$ 左右熔化,从而产生一种显白色或透明的粉末状物质。所以这类红、蓝宝石不宜热处理。

(3)云母,肯尼亚、坦桑尼亚和印度等地的红、蓝宝石表面或晶格常驻有一定量的云母(黑云母、白云母和金云母),在 $600^{\circ}C$ 附近离解。如果赋存于红、蓝宝石晶体内部,则难以去除,因而不宜热处理。

(4)铁的氧化物(或氢氧化物)锈斑,可以是表面

附着,也可以由裂隙进入宝石内部,或与羽毛状包体合并成各种形态。高温热处理中,铁锈由于熔化而对刚玉处理不利,铁斑因高温处理,常形成暗棕色到黑色残余,偶尔会转变为无色或白色并呈现假愈合裂缝或放射状指纹包体。所以一般需要清除。至于呈包体的钛铁矿、赤铁矿或磁铁矿则可能在加热中扩散进入到刚玉晶格,与钛相互作用而加深宝石的蓝紫色。有些刚玉宝石中含有较多的FeO,使宝石在形成过程中出溶生成针状铁尖晶石,颜色呈灰白色或浅蓝白色,透明度也较差,对这种宝石进行长时间的高温热处理,则可使铁尖晶石类包体发生溶解而进入刚玉晶体,从而改善宝石的颜色和透明度。

(5)熔点低于处理温度的客晶将会分解或熔化,仅留下圆形、椭圆形、似负晶形的熔融包裹体,主要由玻璃体和气泡组成,有一些较大的、具有膨胀性的固体客晶或熔融包体还会产生圆盘状裂纹或裂隙面,沿裂隙面上多分布一些不规则的细小指纹状玻璃体。

(6)熔点较高的无色结晶矿物包裹体,则会遭受程度不同的熔蚀,有的仅面、棱、角轻度熔蚀而呈浑圆状或毛玻璃状,有的则表面布满深浅不一的麻点状熔蚀凹坑。

(7)分布均匀的非常细小的液珠,一般容易在热处理过程中发生膨胀而在样品上呈星射状排布(指纹状);或导致气/液相爆裂形成张裂缝,表现为不同方向伸展的椭圆形且常弄破主晶表面;也可形成先前并不存在的次生液相包体,以指纹状或其它类似的形式出现。

(8)生长线,往往是晶体生长过程中物质成份上的变化的结果,在加热过程中,随着物质成分的相互交换和扩散,常使生长线变形或者呈扩散的边界。

另外,在热处理的红、蓝宝石,尤其是孟素红宝石的裂隙或空洞中常见玻璃状充填物。主要是这种热处理采用了两个步骤,一是对样品加热,以去除紫色,二是将样品放入装有硼砂的容器中加热,硼砂等化学药品可充当作助熔剂,溶解氧化铝,并造成部分重结晶或弥补开放性裂隙。这些裂隙中的云母或绿泥石在有硼砂时溶解,形成硼硅酸盐,在裂隙或空洞中形成玻璃状充填物。

4 结论

根据以上研究可以得出如下结论:

(1) 研究红、蓝宝石的优化及其包裹体的变化应掌握这样的信息,即,宝石的致色离子的种类、含量及分布是否均匀和宝石包裹体的种类、数量及其热效应;

(2) 在对红、蓝宝石进行优化处理时,可根据包裹体特征(确定产地)和共同特征分门别类,然后分类确定参数、分批处理,这将取得最佳效果;

(3) 热处理可以改善红、蓝宝石的颜色,但对于透明度和裂纹的改善往往效果不佳,甚至于产生不利的影响,所以,在热处理时要注意预防产生负面效应;

(4) 了解红、蓝宝石优化处理中包裹体的变化可以为鉴定优化处理红、蓝宝石提供充分的依据。

参考文献:

- [1] 彭明生,黄天旭,李勋贵,等.蓝宝石改色及其谱学研究[J].国外非金属矿与宝石,(2*3):11-13.
- [2] 张恩,彭明生.红刚玉优化处理的研究[M].矿物物理与矿物材料新工艺.中山大学出版社,163-165.
- [3] 董秉宇,张建洪.天然红宝石、蓝宝石的热处理[J].国外非金属矿与宝石,1990,(6):49-51.
- [4] 吴瑞华,白峰.热处理 Mong Hsu 红宝石原理[J].桂林工学院学报,1997,17(3):254-256.
- [5] 丁振华.山东蓝宝石的呈色机制[J].矿物学报,1993,13(1):46-51.
- [6] 李兆麟,李文.矿物中包裹体在宝石矿物研究和鉴定中的应用[M].矿物物理与矿物材料新工艺.中山大学出版社,1995,153-156.
- [7] 张世宏.低温等离子体蓝宝石改色研究[M].矿物物理与矿物材料新工艺.中山大学出版社,1995,169.
- [8] 金志云.蓝宝石改色的原理及方法[J].地质科技情报,1988,7(4):35-41.
- [9] Abraham, S. D. Heat treatment corundum the Bangkok operation[J]. Gems & Gemology, 1982, 79-82.
- [10] Kurt Nassau. Gemstone Enhancement: Heat, Irradiation, Impregnation, Dyeing and other Treatment which Alter the Appearance of Gemstones, and the Detection of such Treatment [M]. Butterworths London Boston Durban Singapore Sydney Toronto Wellington, 1984.
- [11] 吴瑞华.天然蓝宝石的人工改善[J].中国宝玉石,1991,(4).
- [12] 李景芝,高岩,张蓓莉.缅甸红宝石研究[J].中国宝石,62-64.