

山东昌乐锆石的热处理实验及呈色机理研究

刘晋华, 白峰, 罗书琼, 余水莲, 吴志远

(中国地质大学 珠宝学院, 北京 100083)

摘要: 对山东昌乐锆石进行了一系列不同温度、不同气氛的热处理实验, 并通过紫外-分光吸收光谱对锆石的颜色及其变化进行分析, 探讨了昌乐锆石的呈色机理。结果显示, 锆石在氧化条件下变成无色、黄色或橙色, 在还原条件下产生无色, 且所有样品都在 400℃ 时颜色发生明显改变。研究表明, 锆石的红色、红褐色是由空穴色心所致, 锆石的黄色是由于样品中 Fe^{3+} 造成的染色, 锆石无色效果的改色所需温度较低, 效果较好, 具有巨大的商业价值。

关键词: 山东昌乐 锆石 热处理 呈色机理

中图分类号: P578.94⁺1; P619.28⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2012)03-0454-05

Heat-treatment experiments and color mechanism of zircon from Changle, Shandong Province

LIU Jin-hua, BAI Feng, LUO Shu-qiong, YU Shui-lian and WU Zhi-yuan

(School of Gemology, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract: A series of heat-treatment experiments of zircons from Changle in Shandong Province were conducted at different temperatures in oxidizing and reducing atmosphere. The colors and their variations were studied by UV-NIR spectrometer. The formation mechanism of the zircon colors was discussed on the basis of the experiments. It is found that the color of the zircons after heat-treatment changed into colorless, yellow or orange in oxidizing atmosphere and colorless in reducing atmosphere. All the samples began to fade significantly at 400°C. The results also show that the red and redish brown colors of zircons are attributed to the color center and Fe^{3+} is responsible for the yellow coloration of zircons. Only a low temperature can make zircon change into perfect colorless, and hence the color enhancement of zircon has tremendous commercial value.

Key words: Changle in Shandong Province; zircon; heat-treatment; color mechanism

锆石在我国分布范围较广, 主要产于东南沿海各地, 如海南文昌、福建明溪、江苏六合、山东昌乐等地(张海萍等, 2001)。产于山东昌乐的锆石, 储量较大, 质量较好, 是优质的宝石级锆石资源。本文通过对昌乐锆石的热处理实验, 结合紫外-吸收光谱对锆石的呈色机理进行了探讨, 并对其改色提出建议。

1 样品描述及分析方法

1.1 样品来源及特征

昌乐锆石在蓝宝石原生矿与砂矿中均有产出(丘志力, 2009), 而具有开采价值的是残坡积砂矿和

收稿日期: 2011-08-22; 修订日期: 2011-10-09

作者简介: 刘晋华(1986-), 女, 硕士研究生, 宝石学专业, E-mail: LiuJinhua2008@126.com; 通讯作者: 白峰(1971-), 男, 博士, 副教授, 主要从事宝石学、矿物学、矿物材料的教学与科研工作, E-mail: baifengbj@163.com。

网络优先出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.1966.P.20120220.1103.002.html>

洪冲积砂矿。本文研究样品主要来自于山东昌乐县境内的五图-北岩蓝宝石砂矿中,常与刚玉巨晶、尖晶石、石榴石、普通辉石等伴生。锆石粒度较大,为 $2\text{ mm}\times 3\text{ mm}\times 2\text{ mm}\sim 11\text{ mm}\times 7\text{ mm}\times 4\text{ mm}$,整体透明度较好,金刚光泽至玻璃光泽;颜色呈深浅不一的褐色,以深褐色为主,浅黄色和褐红色次之,在一定程度上影响了锆石的质量;锆石的密度和硬度随着颜色的加深逐渐增大,密度为 $4.57\sim 4.6\text{ g/cm}^3$,硬度为 $6\sim 7$;多数样品具有橙色荧光,以深褐色样品最为典型;样品表面有的因熔蚀而呈毛玻璃状,有的比较光滑;内部主要含有锆石、磷灰石等包裹体和裂隙。整体特征显示,昌乐锆石为典型的高型锆石,是优质的宝石资源。

1.2 实验与分析方法

笔者根据样品的颜色差异将其分为3类进行研究,光源为手持电筒。按照黄色调逐渐减少、红色调逐渐增多分别命名为:Zr-1(浅黄-浅黄褐色)、Zr-2(深褐色)和Zr-3(褐红色)。样品的热处理实验分为氧化和还原两种气氛,温度为 $200\sim 1\,000\text{ }^\circ\text{C}$,恒温时间 $1\sim 1.5\text{ h}$ 。氧化实验在北京科技大学材料科学与工程学院完成,加热设备为高温电炉,温度范围:室温 $\sim 1\,300\text{ }^\circ\text{C}$,冷却方式为室温冷却,炉膛尺寸: $250\text{ mm}\times 150\text{ mm}\times 100\text{ mm}$,参与实验样品约100粒;还原实验在北京科技大学粉末冶金研究所完成,加热设备为:SK2-6-12管式电阻炉(电阻合金丝),还原气体为氢气,参与实验样品约60多粒。挑选热处理后的样品磨制成厚 1 mm 左右的薄片,利用紫外分光光度计对其进行测试,实验在中国地质大学(北京)宝石实验室完成,仪器型号为LabTech UV-2000。

2 样品的热处理实验

2.1 氧化实验

图1显示了氧化条件下热处理的样品变化。 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 时,样品的颜色基本没有改变,但是透明度有所提高,锆石看上去明亮很多。 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1\,000\text{ }^\circ\text{C}$ 下恒温 1 h 后,样品的颜色发生了明显改变,3种样品均变成了无色但是带有明显的橙红色调,而且3种颜色褪色后呈现的颜色相差不大,所以笔者认为褪色结果的好坏基本上和原样颜色深浅关系不大。其中也有一些样品褪色比较成功,呈现无色透明。因样品在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时可以发生褪色,所以笔者尝试降低温度,发现样品在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 时不发生变色, $400\text{ }^\circ\text{C}$ 时

样品即可发生变色现象,而且 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 时变色结果和高温时的变色结果差异不大。

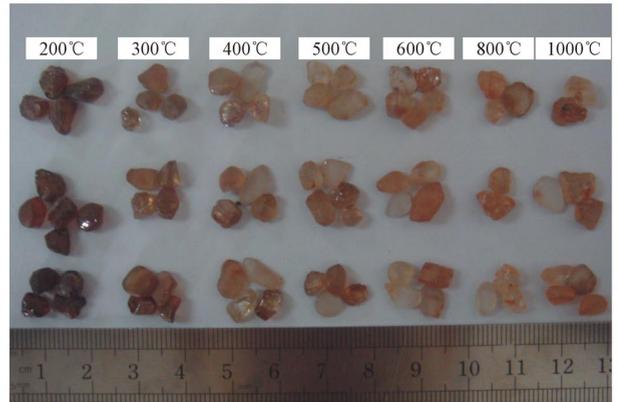


图1 氧化条件下热处理后的锆石

Fig. 1 Zircons after heat-treatment under oxidizing condition

2.2 还原实验

图2显示了还原条件下热处理的样品变化。 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温 1 h 后,样品的颜色并未有明显改变, $400\text{ }^\circ\text{C}$ 时,样品的颜色开始发生变化,呈现无色透明。但是大部分样品由于存在裂隙,而且裂隙中有铁锰质矿物充填,高温下发生化学反应,呈现黑色,使得无色透明的锆石样品看上去带有灰色调,但也有少数样品改色效果很好。 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1\,000\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温 1 h 的结果与 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 时相同,并没有使得样品效果得到进一步提高。

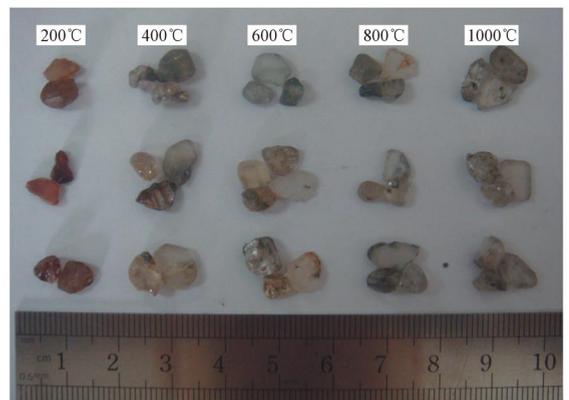


图2 还原条件下热处理后的锆石

Fig. 2 Zircons after heat-treatment under reducing condition

3 样品的紫外-可见吸收光谱

(1) 室温下, 样品对光波的吸收强度总体上随波长的增加逐渐减弱, 在测试范围内未发现锆石 690 nm 诊断线(图 3)。所研究的 3 类红锆石, 在室温下, 均于 470~500 nm 处出现 1 个明显的吸收峰。随着颜色由浅褐色向深褐色、褐红色变化, 吸收峰的强度逐渐增大, 峰的形态为圆滑状宽峰即馒头峰(曹俊臣等, 1988)。

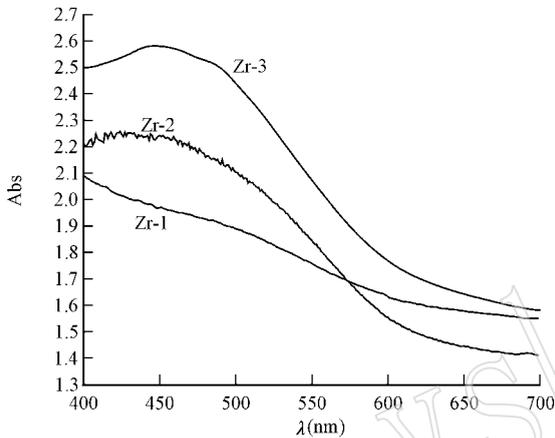


图 3 室温下锆石的吸收光谱

Fig. 3 Optical absorption spectra of zircons at room temperature

(2) 氧化条件下, 随着温度的升高, 470~500 nm 吸收峰的强度逐渐降低, 且在 400℃ 时发生骤减, 当温度升高到 600℃ 以上时, 此吸收峰已基本消失, 褪色后的锆石是一条平缓的曲线(图 4)。同时, 在 653 和 690 nm 处开始出现两个尖锐的小峰, 并随着温度的升高, 吸收峰的强度明显增强。这两个峰是通常所说的锆石诊断线, 随着结晶程度的增加, 这两个峰也渐可以观察到, 但用手持式分光镜仍然难以看到, 也观察不到锆石典型的众多吸收线。

(3) 还原条件下, 200℃ 时恒温 1 h 对样品没有影响, 紫外光谱和室温下基本一致, 从 400℃ 开始谱线发生明显变化, 与原始样品相比, 样品在紫端的吸收增强, 在 450 nm 左右出现 1 个明显的吸收峰, 同时 653 和 690 nm 处锆石诊断线依然可见, 但强度增大(图 5)。此外 610~690 nm 之间有一宽广的吸收峰, 极大值为 653 nm。

4 讨论

4.1 样品的呈色机理

热处理实验结果表明: ① 无论是氧化条件还是还原条件下, 昌乐锆石绝大多数在 400℃ 时即可发生明显的褪色现象。② 氧化条件下锆石颜色变为无色和浅黄、橙红。还原条件下样品大部分呈现无色,

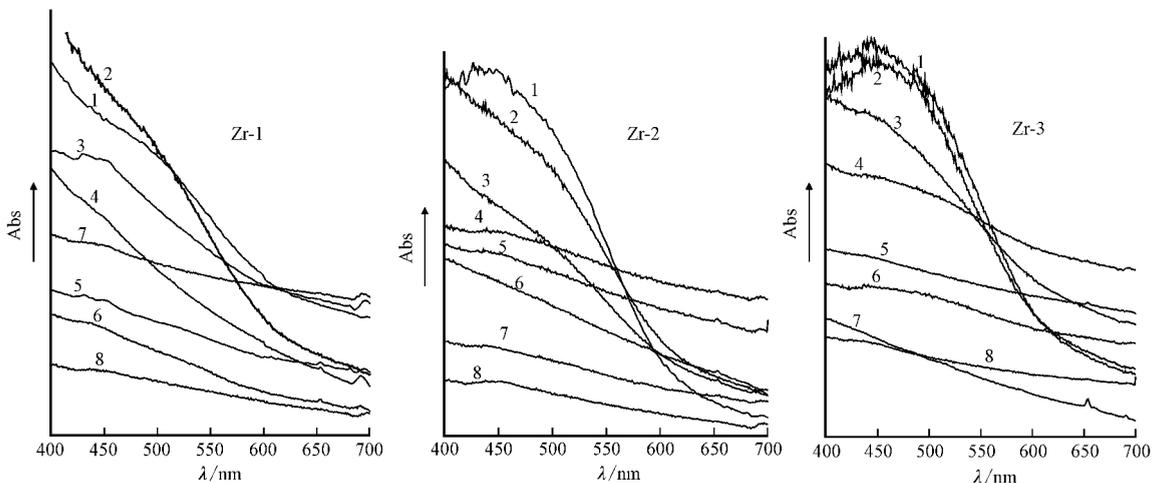


图 4 氧化气氛下不同温度热处理后锆石吸收光谱

Fig. 4 Optical absorption spectra of zircons after heat-treatment at different temperatures under oxidizing condition
1—室温; 2—200℃; 3—300℃; 4—400℃; 5—500℃; 6—600℃; 7—800℃; 8—1000℃

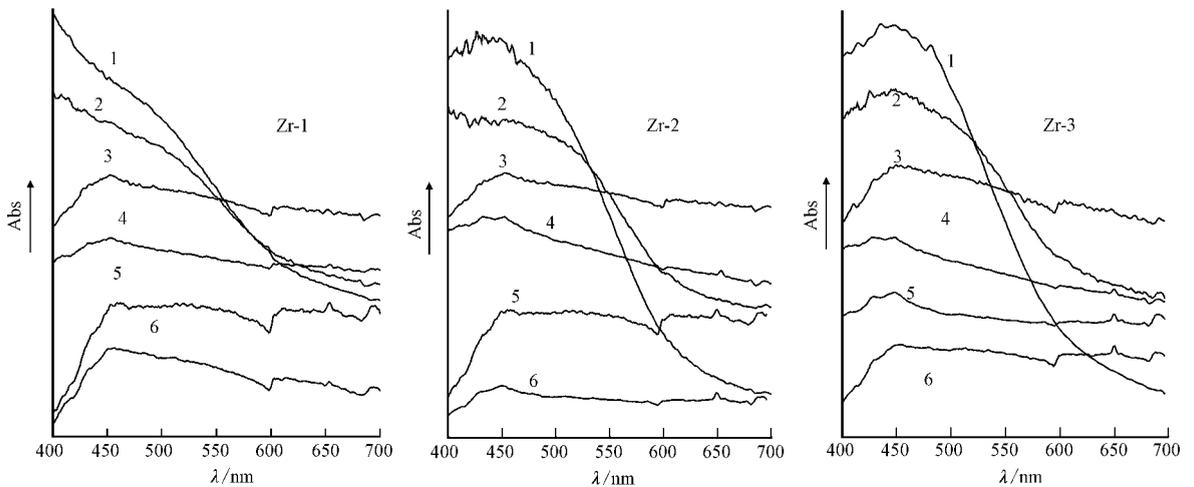


图5 还原气氛下不同温度热处理后锆石吸收光谱

Fig. 5 Optical absorption spectra of zircons after heat-treatment at different temperatures under reducing condition
1—室温;2—200°C;3—400°C;4—600°C;5—800°C;6—1000°C

部分样品看上去带有灰色调。通过观察,改色效果不好的锆石,都包含或多或少的裂隙,而且裂隙中常被一些铁锰质矿物杂质充填。尤其是还原以后,裂隙中的杂质均呈现黑色,包含在锆石中,使锆石看上去带有灰色调。本质上还原后的锆石呈现无色。

纯净的锆石($ZrSiO_4$)是无色透明的,表现在紫外-可见吸收光谱上无选择性吸收,即没有吸收峰或吸收带的存在,谱图光滑且近于平直,由此可以推断昌乐锆石紫外光谱图上出现的各吸收峰是杂质离子在晶体结构中对光波进行选择吸收的结果(何明跃等,1999)。结果表明,锆石的红色或红褐色,主要与470~500 nm处的吸收有关,由于此峰随着温度的升高强度会逐渐降低直至消失,所以应为色心峰,属于色心致色。此外,根据笔者对锆石的LA-ICP-MS测试结果,锆石中存在大量的U、Th、Hf等放射性元素,所以该色心极有可能是由放射性元素衰变过程中产生的 α 粒子及高能射线辐照下产生的空穴色心。当样品在氧化条件400°C以上进行热处理后,所有样品均呈现平缓的曲线,理论上讲锆石颜色应该均为无色。但是有部分样品呈现黄色(或橙色)因此黄色的产生一定是由于杂质离子导致。根据笔者对锆石的X射线荧光光谱分析可知,Zr-1、Zr-2、Zr-3中 Fe_2O_3 的含量递减,分别为0.13%、0.088%、0.064%,与此同时锆石的黄色调逐渐减少,红色调逐渐增多,说明锆石中铁含量的变化与锆

石的颜色有直接的关系,因此笔者认为锆石的黄色可能是由 Fe^{3+} 染色所致。这与明溪锆石、海南锆石对黄色成因的解释(曹俊臣等,1988;汤德平等,2004)一致。

氧化和还原条件下,200°C恒温对样品几乎没有影响,紫外谱线均从400°C开始发生较大变化,这和样品均从400°C发生明显变色相一致。样品在还原条件下的紫外谱线和氧化条件下有较大不同,尤其是还原条件下610~690 nm之间有一宽广的吸收峰,极大值为653 nm。此峰一般被认为是锆石产生浅蓝色的原因。

4.2 实验中存在的问题

资料表明(吴瑞华等,1994;张蓓莉,2006),锆石在还原条件下会出现无色和蓝色。本文样品中只有一颗在还原条件1000°C时产生了较明显的灰蓝色(如图6),其余都出现无色。将其红外光谱与紫外可见吸收光谱进行对比,并未发现不同之处。相关资料显示,锆石需要在高温还原条件下恒温较长时间才能出现蓝色,Rupasinghe和Senaratne(1986)及吴瑞华等(1994)的研究中恒温时间为15 h。因此笔者推测大部分锆石未出现蓝色的原因可能是恒温时间不够长,紫外吸收光谱上653 nm的强度不够,但也可能与实验的还原气氛有关。由于条件限制,本文并未继续试验,关于昌乐锆石还原后呈现蓝色的问题需进一步研究探讨。

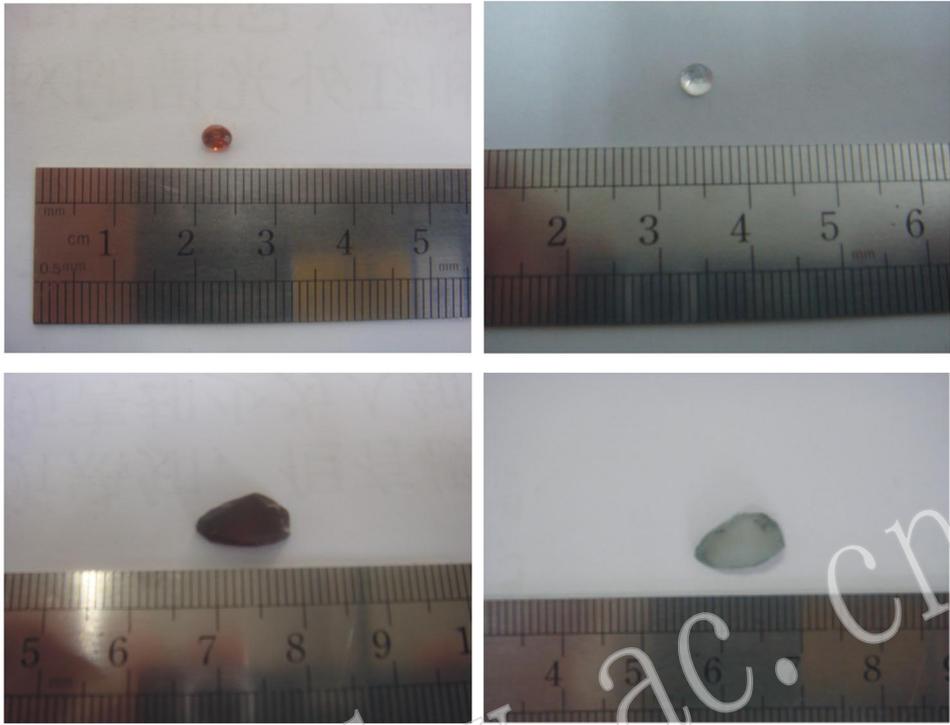


图6 样品在1000℃还原条件下两种不同的实验结果
Fig. 6 Two different results of zircons at 1000℃ under reducing condition

5 结论

(1) 山东昌乐锆石的红色、红褐色是由放射线元素空穴色心所致。锆石的黄色是由于样品中 Fe^{3+} 离子造成的染色。

(2) 昌乐锆石无色效果的改色所需温度较低,效果较好,可节约大量成本,具有巨大的商业价值。

References

- Cao Junchen, Wen Guilan, Ma Zhongwei, *et al.* 1988. Chemical composition and some spectroscopic characteristics of gem-quality zircon [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 8(2): 111~118(in Chinese).
- He Mingyue and Guo Tao. 1999. Mineralogical Features and Color Enhancement of Sapphire from Changle of Shandong Province[M]. Beijing: Geological Publishing House, 28~29(in Chinese).
- Qiu Zhili. 2009. Geochemistry and Hf isotopes of Zircon Megaacrysts in Cenozoic Basalts along Eastern China and Its Implications for Crust-Mantle Interaction beneath Subcontinental Lithosphere Mantle[D]. Hangzhou: Zhejiang University (in Chinese).
- Rupasinghe M S and Senaratne A. 1986. A treatment procedure for improving color and quality of zircons[J]. *Journal of Gemology*, 20(3): 168~170.
- Tang Deping and Li Xiangqi. 2004. The colors of zircons from Mingxi,

Fujian Province, and its formation mechanism[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 23(1): 61~64(in Chinese).

- Wu Ruihua, Wang Chunsheng and Yuan Xiaojiang. 1994. *Natural Gemstones Enhancement and Identification* [M]. Beijing: Geological Publishing House, 138~140(in Chinese).
- Zhang Beili. 2006. *Systematic Gemology*(Second Edition)[M]. Beijing: Geological Publishing House, 309~315(in Chinese).
- Zhang Haiping, Li Futang and Li Jin. 2001. Research on gem-quality zircon from Changle, Shandong Province[J]. *Journal of Gems and Gemology*, 3(4): 30~32(in Chinese).

附中文参考文献

- 曹俊臣, 温桂兰, 马钟玮, 等. 1988. 海南宝石级红锆石的组成及某些谱学特征研究[J]. *矿物学报*, 8(2): 111~118.
- 何明跃, 郭涛. 1999. 山东昌乐蓝宝石矿物学及其改色[M]. 北京: 地质出版社, 28~39.
- 丘志力. 2009. 中国东部新生代碱性玄武岩有关锆石巨晶地球化学和Hf同位素:成因及其与大陆岩石圈壳-幔作用研究[D]. 杭州: 浙江大学.
- 汤德平, 李湘祁. 2004. 福建明溪锆石的呈色机理研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 23(1): 61~64.
- 吴瑞华, 王春生, 袁晓江. 1994. *天然宝石改善与鉴定方法*[M]. 北京: 地质出版社, 138~140.
- 张蓓莉. 2006. *系统宝石学*(第二版)[M]. 北京: 地质出版社, 309~315.
- 张海萍, 李福堂, 李津. 2001. 山东省昌乐宝石级锆石的研究[J]. *宝石和宝石学杂志*, 3(4): 30~32.