

一种体色呈蓝色的铍扩散处理蓝宝石

亓利剑¹, 曾春光²

(1. 同济大学, 上海 200092; 2. 南洋珠宝学院, 新加坡 228208)

摘要: 针对近期市场上出现的一种体色呈蓝色或淡蓝色的 Be 扩散处理蓝宝石, 采用 EPMA, LA-ICP-MS、激光拉曼光谱仪、UV-NIS 分光光度计等分析测试仪器, 对 50 粒 Be 扩散处理蓝宝石样品的化学成分、拉曼光谱、UV-NIS 吸收光谱特征进行了研究。测试与研究结果表明, 这种 Be 扩散处理蓝宝石样品中, Be 的质量分数最低为 $5.28 \times 10^{-6}\%$, 最高为 $17.51 \times 10^{-6}\%$, 平均为 $8.74 \times 10^{-6}\%$; 其内普遍含有形态各异的斜锆石熔融或假象包裹体; 由于 Fe^{3+} 离子 d-d 电子跃迁, 导致形成了样品的吸收光谱 a 带 (377, 386, 451 nm)。在高温条件下, 由 Be 扩散诱生的色心可能是导致蓝色蓝宝石呈色的主要缘由。

关键词: Be 扩散处理蓝宝石; UV-NIS 吸收光谱; LA-ICP-MS 分析; 呈色机制

中图分类号: TS93; P619.28

文献标识码: A

文章编号: 1008-214X(2008)01-0001-04

Beryllium-Diffused Treatment Sapphire with Blue Body Colour

QI LI-jian¹, C. G. Zeng²

(1. Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Nan Yang Gemological Institute, Singapore 228208, Singapore)

Abstract: A type of beryllium-diffused treatment sapphire with blue or light blue body colour has recently appeared on gem markets. The chemical compositions, Raman spectrum and the characteristics of UV-NIS absorption spectrum of 50 beryllium-diffused treatment sapphires samples are investigated by using EPMA, LA-ICP-MS, laser Raman spectrometer and micro-optical fibre spectrometer. The testing and research results show that the minimum mass percent of beryllium is $5.28 \times 10^{-6}\%$ and the maximum is $17.51 \times 10^{-6}\%$ and the average is $8.74 \times 10^{-6}\%$ in the beryllium-diffused treatment sapphire samples. Generally, the samples contain all forms of baddeleyite melting or pseudomorph inclusions. Because of d-d electron transition in the Fe^{3+} ion, the absorption spectrum band a (377, 386, 451 nm) of the samples is formed. With the high temperature, the beryllium-diffused and induced vacancy colour center may result in the blue colour of sapphire.

Key words: beryllium-diffused treatment blue sapphire; UV-NIS absorption spectrum; LA-ICP-MS analysis; colouring mechanism

自 Be 扩散处理橙红色、橙黄色蓝宝石于 2001 年面市之后, 对其呈色机理的探讨和处理技术的确定及鉴定方法的研究正方兴未艾, 并成为国

内外宝石研究工作者关注的焦点^[1~5]。近期, 一种体色呈蓝色或淡蓝色的 Be 扩散处理蓝宝石相继出现在国内外珠宝市场上, 由于其外观特征似斯里兰

卡热处理蓝宝石,表面特征与传统的 Fe、Ti、Co 扩散处理蓝宝石截然不同,故具较大的迷惑性^[6]。基于该类 Be 扩散处理蓝宝石表现出的特征,本文采用 EPMA、LA-ICP-MS、激光拉曼光谱仪、UV-NIS 分光光度计等分析测试仪器,对 50 粒 Be 扩散处理蓝宝石样品的化学成分、拉曼光谱、UV-NIS 吸收光谱特征进行了初步研究,旨在探讨其呈色机理,并寻觅常规检测途径与方法。

1 测试结果与分析

1.1 宝石学特征

Be 扩散处理蓝宝石的颜色以浅灰蓝色居多,且颜色分布不均匀;少数戒面的颜色接近斯里兰卡优质蓝宝石的;折射率 N_o 为 $1.762(\pm 0.001)$, N_e 为 $1.770(\pm 0.001)$, 密度介于 $3.995\sim 4.003\text{ g/cm}^3$ 范围内;在分光镜下,几乎所有的 Be 扩散处理蓝宝石样品都显示出强弱不等的 450 nm 吸收窄带,少数样品隐约可辨 692 nm 荧光谱线;在 LW 紫外灯下,少数样品发暗红色弱荧光;在二碘甲烷浸油中,样品的表面及内部未见颜色局部浓聚或分带现象;在宝石显微镜下,绝大多数样品的内部或多或少存在斜锆石熔融包裹体(图 1)。斜锆石熔融包裹体的表面呈现特征的蜂窝状结构或熔结凹坑,局部伴有羽状张性裂隙面。拉曼光谱测试结果(图 2)进

一步证实,未处理蓝宝石内的锆石包裹体中(图 2a),由 $[\text{SiO}_4]$ 基团对称伸缩振动(ν_1)和反对称伸缩振动(ν_2)致拉曼谱峰分别出现在 969 cm^{-1} 和 $1\,002\text{ cm}^{-1}$ 处, 433 cm^{-1} 处的拉曼谱峰属 $[\text{SiO}_4]$ 基团的弯曲振动(ν_3)所致。由 Si-Zr 平移振动致拉曼谱峰位于 353 cm^{-1} 处。在高温条件下($> 1\,600^\circ\text{C}$),锆石包裹体易发生热相变而向热稳定性相对较高的斜锆石转变^[7],导致原本相对稳定的 $969, 1\,002\text{ cm}^{-1}$ 拉曼谱峰红移,由此生成由高温相 $[\text{SiO}_4]$ 基团伸缩振动导致的一组拉曼锐谱峰($1\,273, 1\,222, 1\,201, 1\,147, 1\,091\text{ cm}^{-1}$)(图 2b)。

1.2 LA-ICP-MS 分析结果

本文采用激光电感耦合等离子质谱仪(LA-ICP-MS, GeoLas2005-Agilent 7500a)对 Be 扩散处理蓝宝石样品进行了点、线综合分析(图 3)。测试条件: ArF 准分子激光器(193 nm), 激光剥蚀孔径为 $32\ \mu\text{m}$, 激光脉冲频率为 8 Hz , 激光脉冲能量为 80 mJ 。

LA-ICP-MS 分析结果(表 1)初步证实,该类 Be 扩散处理蓝宝石样品(11 粒)中, Be 的质量分数最低,为 $5.28\times 10^{-6}\%$, 最高为 $17.51\times 10^{-6}\%$, 平均为 $8.74\times 10^{-6}\%$, 均超出天然蓝宝石的理论值($< 2.0\times 10^{-6}\%$)。Fe 和 Ti 作为蓝宝石中的最主要致色离子,其质量分数整体相对偏低,特别是 Ti 的质量分数远低于蓝宝石呈色的基本需求。

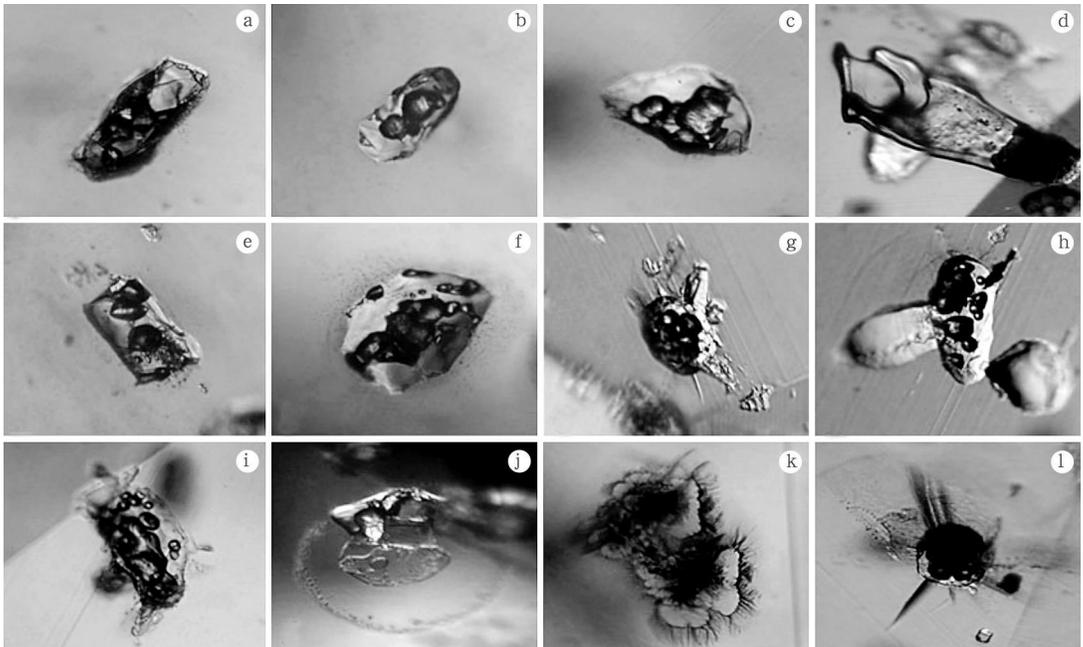


图 1 Be 扩散处理蓝宝石样品内含斜锆石熔融或假象包裹体($d=1.8\text{ mm}$)

Fig. 1 Baddeleyite melting or pseudomorph inclusions in beryllium-diffused treatment sapphire samples($d=1.8\text{ mm}$)

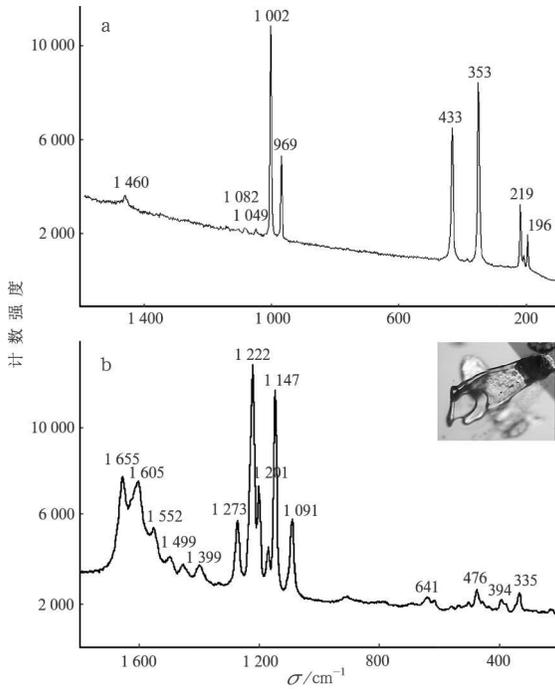


图 2 样品中斜锆石的拉曼光谱

Fig.2 Raman spectra of baddeleyite in samples

1.3 UV-NIS 吸收光谱分析

UV-NIS 吸收光谱测试(采用美国 Ocean Optics 公司产 USB2000 微型光纤光谱仪)结果(图 4)表明,Be 扩散处理蓝宝石中由 Fe^{3+} 离子 d-d 电子跃迁导致吸收光谱 a 带的形成。由 377, 386, 451 nm 3 个吸收谱峰组合成的 a 带分别为 Fe^{3+} 的 ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E({}^4D)$, ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2({}^4D)$, ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E + {}^4A_1({}^4G)$ 的能级之间跃迁所致。由于 Be 扩散处理蓝宝石中 Ti 的质量分数相对偏低,尚无法满足 Fe^{2+}/Ti^{4+} 电荷转移的最基本需求^[8]。推测,由于外来的 Be 在高温条件下扩散进入蓝宝石晶格后可诱发蓝色色心,该色心在捕获电子或空穴的过程中可选择性地吸收可见光 560~580 nm 范围内的能量,并与 Fe^{2+}/Ti^{4+} 电荷转移一道增强 b 带的吸收强度,故可能是导致 Be 扩散处理蓝宝石呈色的主要缘由(尚需通过 ESR 进一步确认)。

尽管 Be 扩散处理蓝宝石的颜色可能受控于 Be 扩散而诱生的蓝色色心,并相应产生 560~580 nm 吸收谱带,但对其扩散反应机制和确切的色心性质有待进一步研究。

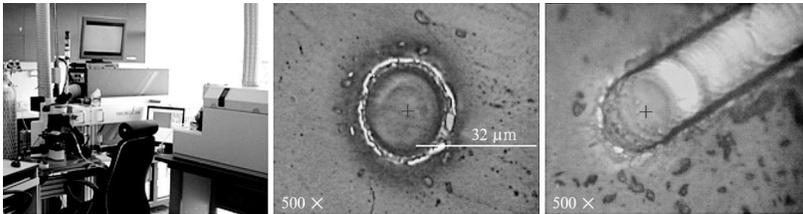


图 3 LA-ICP-MS 的点、线分析

Fig.3 Dot and line analysis by LA-ICP-MS

表 1 样品的 LA-ICP-MS 分析结果

Table 1 Chemical compositions in samples by LA-ICP-MS analysis

$w_B/(1 \times 10^{-6})\%$

样品	Be	B	P	Mg	V	Cr	Mn	Fe	Ga	Ti	Na
BS-001	6.17	4.86	144.03	56.69	6.18	118.87	5.20	3 116.45	74.73	64.77	269.29
BS-002	12.97	10.36	299.72	73.73	7.39	248.84	10.78	3 967.34	105.91	73.73	561.71
BS-003	7.19	7.19	138.49	61.52	6.75	114.65	4.99	3 537.11	89.46	62.91	259.22
BS-004	17.51	10.52	301.42	73.28	7.67	250.06	10.79	4 043.12	101.49	83.54	563.70
BS-005	15.83	2.82	82.48	60.57	5.72	68.33	3.14	3 627.89	107.09	59.90	161.52
BS-006	6.28	4.22	122.34	39.91	6.01	103.57	4.63	2 247.76	118.37	39.74	237.38
BS-007	7.21	4.39	125.33	23.25	3.35	105.63	4.71	3 249.96	102.16	21.41	240.89
BS-008	4.87	2.85	83.62	86.93	8.43	75.28	3.19	3 581.28	123.57	93.41	163.99
BS-009	5.28	2.67	77.73	33.48	7.48	74.32	2.96	3 418.99	103.52	28.49	151.84
BS-010	5.68	3.09	89.30	36.05	3.82	74.79	3.39	2 916.61	105.93	30.48	174.08
BS-011	7.13	3.57	103.61	19.56	3.63	87.41	3.93	2 232.90	107.92	20.03	201.32

测试单位:中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室;测试人:陈海红

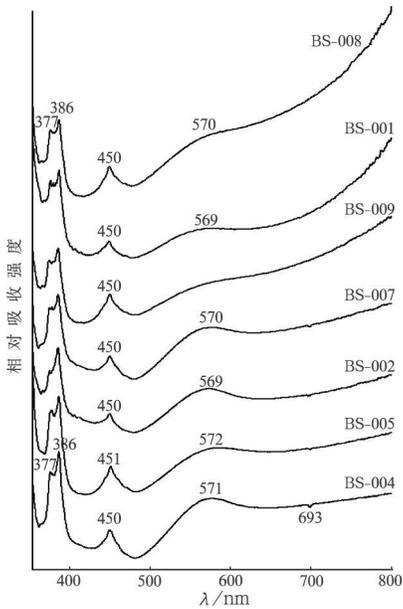


图4 样品的UV-NIS吸收光谱

Fig.4 UV-NIS absorption spectra of samples

2 结论

1. 体色呈蓝色或淡蓝色的Be扩散处理蓝宝石样品内存在的斜锆石熔融或假象包裹体为高温热相变产物,由高温相斜锆石的 $[\text{SiO}_4]$ 基团伸缩振动导致的一组拉曼锐谱峰分别出现在1 273, 1 222, 1 201, 1 147, 1 091 cm^{-1} 处。

2. 该类Be扩散处理蓝宝石样品中,Be的质量分数介于 $5.28 \times 10^{-6} \%$ ~ $17.51 \times 10^{-6} \%$ 之间,均

超出天然蓝宝石的理论值($< 2.0 \times 10^{-6} \%$),且Ti的质量分数远低于优质蓝宝石呈色的基本需求。

3. 由 Fe^{3+} 离子d-d电子跃迁导致Be扩散处理蓝宝石中吸收光谱a带的形成。由Be扩散诱生的空穴色心选择性地吸收可见光560~580 nm范围内的能量,并相应叠加在 $\text{Fe}^{2+}/\text{Ti}^{4+}$ 电荷转移致b带上,由此拓宽或增强b带的吸收强度。

参考文献:

- [1] John L E, Kenneth S, Shane F M, etc. Beryllium diffusion of ruby and sapphire [J]. *Gems & Gemology*, 2003, 39(2): 84-135.
- [2] Karl S, Dietmar S. A microscopy-based screening system to identify natural and treated sapphires in the yellow to red-dish-orange colour range [J]. *The Journal of Gemmology*, 2005, 29(7): 257-264.
- [3] Karl S, Dietmar S. The causes of colour in untreated, heat treated and diffusion treated orange and pinkish-orange sapphires—a review [J]. *The Journal of Gemmology*, 2004, 29(3): 149-181.
- [4] Visut P A, Tobias H. Yellow and brown coloration in beryllium-treated sapphires [J]. *The Journal of Gemmology*, 2004, 29(2): 77-103.
- [5] Shane M, Moses T, Koivula J I. A new corundum treatment from Thailand [EB/OL]. <http://www.GIA.GRE>, 2002-01-28.
- [6] Themelis T. Beryllium-treated rubies & sapphires [EB/OL]. <http://www.Themelis>, 2003.
- [7] Rankin A Edwards. Some effects of extreme heat treatment on zirconium [J]. *The Journal of Gemmology*, 2002, 28(5): 257-264.
- [8] 亓利剑, 曾春光. 扩散处理合成蓝宝石的特征及其扩散机制 [J]. *宝石和宝石学杂志*, 2006, 8(3): 4-9.

2009 届宝石研究大会即将举行

2009 届宝石研究大会(GRC)将于2009年8月21-23日在美国加利福尼亚州的圣地亚哥举行。GRC主席James E. Shigley先生提出,新的宝石资源、处理与合成技术以及其鉴定特征使宝石学领域发生了革命。未来的宝石研究工作很可能需要运用各学科的分析方法来解决复杂的宝石学难题。

2009 届宝石研究大会将集中讨论在宝石研究中研究者(包括教育家、地球/材料学家以及研究文化遗产的学者)所运用的各种技术问题。美国宝石学院是2009届GRC的东道主。这是一个全球性、非营利性的教育和研究大会,会期3天,主要内容有:(1)世界著名的宝石学家致词;(2)最新的宝石学研究报告以及讨论;(3)由美国矿物协会组织国际化、多学科会议;(4)参观圣地亚哥地

区的著名结晶花岗岩宝石矿床。

该次大会的主题有:(1)宝石学方面 宝石的处理与合成,宝石特征的分析技术及相关仪器,新的宝石矿,宝石形成的地质背景,钻石的鉴定,有色宝石的鉴定,宝石的内含物,宝石学综述;(2)珠宝/市场营销方面 珠宝市场的研究,经济和法律问题,珠宝的平等交易与环境问题,珠宝首饰的历史及其文化遗产,首饰加工技术,珍珠与有机宝石,宝石颜色的表述与分级。

详情请登录GRC网站<http://grc2009.gia.edu>查询。