

## 宝石锆石改色改性的实验研究

刘玉山 张桂兰

(中国地质科学院矿床地质研究所, 北京 100037)

**主题词** 宝石锆石 改色 变晶度

**提 要** 锆石是一种可用作宝石的矿物。但天然锆石由于变晶作用往往呈现出红褐色, 半透明或不透明, 因而不能用作宝石。本文用高温实验研究了天然锆石改色改性的技术和方法。研究表明, 热处理可以除去锆石的变晶结构, 恢复其结晶结构。900—1300℃和氧化气氛条件下的热处理可将红褐色半透明的天然锆石改变成无色透明和金黄色透明的晶体, 还原条件则将其改变为天蓝色。

锆石很久以来就以其折光率高、硬度、比重较大、熔点高以及晶莹透明等特征用作宝石及首饰。无色透明的锆石晶体其光泽可以与金刚石媲美, 并因此常常当作钻石的代用品。

深红色的锆石在各方面均能与珍贵的红宝石相抗衡，只是在自然界极少见。

自然界产出的锆石矿物绝大多数都是深褐色、红褐色或褐绿色，半透明和不透明，不能直接用作宝石。然而，由于近年来宝石改色改性技术的发展，这些锆石晶体经人工处理后，可被改成无色、海蓝色和金黄色等晶莹透明的晶体而作为宝石加以利用。

本文报导了笔者对海南岛褐色锆石改色改性实验研究的结果，探讨了锆石改色改性的技术条件和机理，以期促进我国锆石矿物作为宝石原料而被开发和利用。

## 1 锆石的变晶度

锆石为四方晶系一轴晶晶体，它的理论化学式为  $ZrSiO_4$ 。但天然锆石几乎毫无例外地均含有不等量的 Hf（它与 Zr 组成  $ZrSiO_4-HfSiO_4$  固溶体）以及 Fe、Ti、Al、REE、U、Th 等杂质元素。人工合成的纯  $ZrSiO_4$  为无色透明晶体， $a=6.59(\text{\AA})$ ， $c=5.94(\text{\AA})$ ， $N_e=1.984$ ， $N_o=1.924$ ， $N_e-N_o=0.06$ ，色散系数为 0.04（仅次于金刚石）。天然锆石则因含杂质元素多，物理性质亦有变化，通常晶胞变大，硬度、比重、折光率降低。从宝石学角度来讲，天然锆石最大的缺陷是变晶作用引起的晶体结构破坏、透明度差以及颜色混浊。因此，研究锆石的变晶作用及消除变晶、改善晶体结构的方法不仅具有矿物学意义，而且对开发锆石亦具有实际经济价值。

锆石的变晶作用又叫锆石的非晶质化，主要是由于锆石所含的 U、Th 等放射性元素衰变而产生的辐射造成锆石晶格的破坏。辐射破坏的实质是放射性元素衰变生成的  $\alpha$  与  $\gamma$  粒子与锆石晶格中的原子互相碰撞，引起对锆原子的替代和空位取代，使得锆石晶格中的原子逐渐无序化，晶质锆石逐渐变成微晶质和非晶质，物理性质也发生变异<sup>[1]</sup>。

锆石由于成因、产地和形成时代的不同，其变晶程度亦不相同。矿物学家据此将锆石划分为晶质，过渡和变晶的，并分别称作高型锆石，中型锆石和低型锆石。不过，用变晶度来表示锆石经受非晶质化破坏的程度是比较准确和方便的。通常用锆石在强酸（ $HF+H_2SO_4$ ）溶液中的溶解量的百分数来表示变晶度。晶质锆石不溶于酸，具有一定变晶度的锆石的非晶质部分可被酸溶解，完全变晶的非晶质锆石则可全部溶解于酸。锆石的变晶度亦可用锆石的铀钍含量、锆石晶体的辐射强度以及红外光谱参数来表示<sup>[2]</sup>。

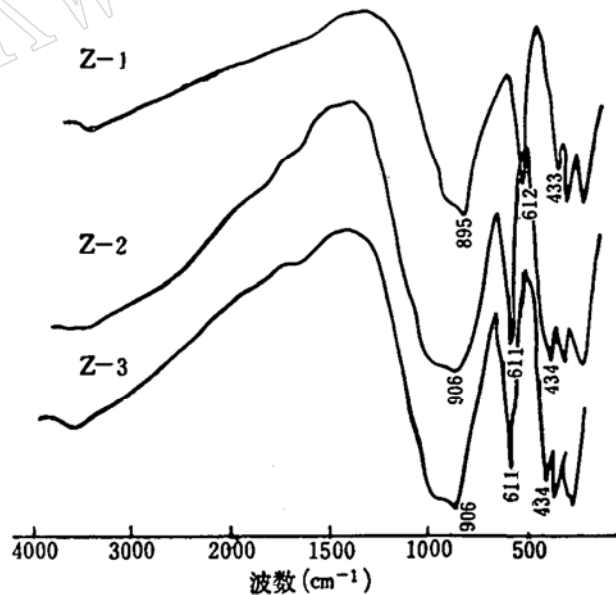


图1 海南岛红褐色锆石(Z-1, Z-2)及改色(天蓝色)锆石(Z-3)的红外吸收光谱曲线(分析者:中国地质科学院矿床地质研究所 郭立鹤)

Fig. 1 Infrared spectra of reddish brown zircon (Z-1, Z-2) and altered blue zircon (Z-3) from Hainan Province.

笔者用红外光谱测定了海南岛锆石的变晶度。海南岛锆石主要产于坡积, 洪积层中和风化残积的玄武岩中, 是一种与基性火成岩有成因关系的锆石。锆石多为红棕色和褐色, 透明度差。铀钍含量不高,  $UO_2 + ThO_2$  多为 0.04%—0.12%, 变晶度亦不高<sup>[3]</sup>。在其红外光谱图上, 晶质锆石所特有的 610 和 434 红外光谱吸收峰值明显, 表明非晶质化不强(图 1)。对两个锆石样品测试结果的计算, 得出  $\log I \frac{(610)}{(900)}$  值为 1.71 和 1.61。把数值投影到 Краснобаев 图上, 推算出所测锆石的变晶度为 15% 和 32% (表 1)。

表 1 海南岛锆石和改色锆石的红外光谱分析结果

Table 1 Infrared spectral analyses of native and altered zircon from Hainan Province

样品号	矿物名称	谱带频率 ( $cm^{-1}$ )	$\log I \frac{(610)}{(900)}$	变晶度	备注
Z-1	淡褐色锆石	1000 895 612 433 384 314	1.61	32%	
Z-2	深褐色锆石	1000 906 611 434 388 323	1.71	15%	
Z-3	蓝色锆石	1000 906 611 434 388 323	1.78	0%	改色锆石

分析者: 中国地质科学院矿床地质研究所 郭立鹤

## 2 天然锆石的改性

加热可以消除变晶现象, 使变晶矿物在一定程度上恢复其晶质的本性。因此, 在对锆石、烧绿石等变晶矿物作 X 光照相之前, 常常先将矿物焙烧一下, 这样 X 光衍射图像才比较清晰正常。由此可知, 热处理在很久以前就用以改善宝石锆石的物性和颜色了<sup>[4]</sup>。

锆石热处理的实质在于消除辐射引起的锆石晶格中原子的无序状态, 使恢复它原有的晶体结构, 从而也就使它具有了晶体的晶莹透明的宝贵性质。当然, 并非所有变晶锆石均能用热处理方法恢复晶质状态。事实上, 大多数过渡型的和完全变晶的锆石, 由于晶体结构受到了严重的破坏, 大部分晶质  $ZrSiO_4$  已转化为非晶质的  $ZrO_2$  和  $SiO_2$ , 即使加热到接近锆石的分解和熔化温度, 也难于使其恢复到完全的结晶状态。目前宝石界对锆石热处理的范围仅限于轻微变晶的高型锆石。用变晶度的尺度来讲, 只有变晶度小于 30% 的锆石, 才能通过热处理转变成完全晶质的宝石锆石。

笔者对海南岛、福建等地的锆石进行改色改性实验时, 热处理是在 900—1400℃ 温度范围里完成的。实验证明, 大部分颗粒完好的红褐色锆石, 经 1000℃ 以上温度热处理后, 不透明和半透明的变晶锆石均转变为无色透明、具玻璃光泽的晶质锆石。热处理后的锆石与未处理的天然高型锆石的 X 光衍射数据完全相同, 由衍射数据计算出的热处理后的锆石的晶胞参数为  $a = 6.606(\text{Å})$ ,  $c = 5.989(\text{Å})$  (表 2)。用红外光谱法测定出改色改性后锆石的变晶度为 0, 表明热处理后的变晶现象已完全消除, 锆石已恢复了应有的结晶结构(见表 1)。

锆石热处理的技术难点在于控制加热速度和热处理的最高温度。加热速度过快晶体会破裂甚至爆裂, 因此加热以均匀缓慢升温为宜。热处理的最高温度(即保温温度)因锆石

表2 改色改性锆石的X光衍射数据及其与矿物标准X光衍射数据对比  
Table 2 X-ray diffraction data of color-altered zircon in comparison with data of standard minerals

改 色 锆 石		普 通 天 然 锆 石 <sup>①</sup>	
$I/I_0$	$d$	$I/I_0$	$d$
4.46	10	4.43	45
3.30	100	3.30	100
2.654	30	2.650	9
2.520	10	2.518	45
2.339	2	2.336	10
2.215	2	2.217	8
2.066	10	2.066	20
1.906	10	1.908	14
1.750	10	1.751	12
1.713	17	1.712	40
1.655	5	1.651	40
1.649	5	1.647	4
1.496	2	1.495	4
1.477	3	1.477	8
$a = 6.606 \text{ \AA}$ $c = 5.989 \text{ \AA}$		$a = 6.604 \text{ \AA}$ $c = 5.979 \text{ \AA}$	

① 根据 ASMP 资料

的产地和成因类型不同而异, 通常需 1000℃ 以上。热处理的实质在于恢复变晶锆石的晶体结构。一般来讲, 变晶锆石在加热 30—400℃ 时陆续失去吸附水, 800—900℃ 开始重结晶, 至 1300—1400℃ 时达到最大程度的重结晶。1700℃ 以上开始熔化。国外有人用水热法使变晶锆石重结晶, 而且所需的加热温度也低些<sup>[2]</sup> (图 2)。

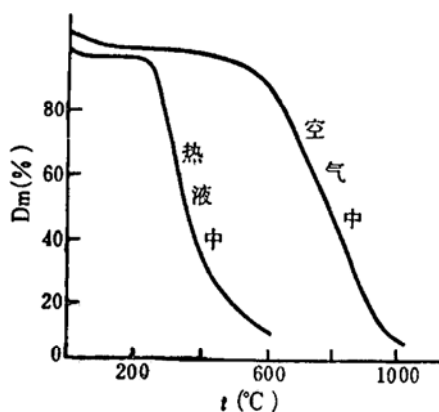


图 2 热处理温度和方式与变晶锆石重结晶的关系<sup>[2]</sup>

Fig. 2 Relationship of the modes and temperatures of heat treatment to recrystallization degrees of zircon

### 3 天然锆石的改色

轻微变晶的红褐色锆石经热处理后, 不但恢复了晶质透明的性质, 而且与宝石不相称的红褐、土褐色也随之消失, 变成无色或白色晶莹透明的晶体。若要将红褐色锆石改变成

其它颜色, 则单纯的焙烧(热处理)还不能奏效, 必须采用热处理之外的其它附加技术。

矿物的颜色是由矿物的主要组分或杂质组分中含有的“着色元素”以及晶体的结构所决定的。锆石的改色, 其原理也如其它宝石矿物改色一样, 主要靠锆石矿物中所含的杂质元素价态的变化。纯净的  $ZrSiO_4$  晶体本是无色透明的, 但天然锆石通常总会含有一定数量的 Fe, Ti, Mn 等“着色元素”, 正是它们赋予锆石某种颜色, 而且元素价态不同, 矿物呈现出的颜色亦不同。这说明, 要改变锆石的颜色, 必须改变锆石中 Fe, Ti 等元素的价态。这就是锆石改色所依据的原理。晶体中元素的价态与晶体形成和经历改造时环境的氧化还原条件有关。

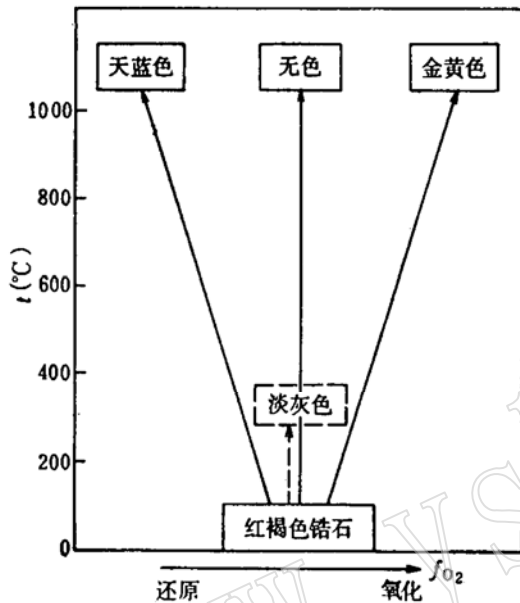


图 3 锆石改色的温度和氧逸度条件

Fig. 3 Temperature and redox conditions for color alteration of zircon

在实践中, 通常以改变和控制热处理时的氧化-还原气氛来实现锆石的改色。在氧化气氛中, 锆石中的 Fe 呈三价 ( $Fe^{+3}$ ), 锆石呈金黄色或微黄色; 若将热处理时的气氛变为还原条件, 则 Fe 变为二价 ( $Fe^{+2}$ ), 锆石将呈浅蓝色或海蓝色。当然, 改色的技术要比变晶锆石热处理技术复杂。不同成因、不同产地的锆石, 含有杂质元素的种类及含量会各不相同, 用同样技术对它们改色, 结果改成的颜色和色调也会各不相同, 呈现复杂的情况。因此, 需要对每一种锆石进行单独的实验, 改变热处理参数及代表氧化还原条件的氧逸度值, 直至找出最佳工艺参数。

笔者对海南岛锆石进行了改色实验。

在氧化条件下, 改成的晶质锆石多是金黄色和无色的; 在还原条件下, 则把褐色锆石改成了绚丽的天蓝色晶体。

根据笔者的实验研究结果及少量国外资料, 可将锆石改色的一般规律, 即热处理温度和氧逸度(氧化-还原条件)对处理后锆石颜色的关系综合如图 3。当然, 这方面的实验研究还有待进一步深入和提高。

#### 参 考 文 献

- 1 Speer, J. A. Zircon. In: Ribbe P H. ed. Orthosilicates. Washington Mineralogical Society of America. 1988. 67—78.
- 2 Краснобаев А. А. и др. Спектроскопия цирконов. Москва, НАУКА. 1988. 144—148.
- 3 石桂华, 张如玉. 海南岛北部火山岩中宝石及其伴生矿物标型特征. 北京科学技术出版社. 1988. 35—48.
- 4 Nassau, K. Gemstone enhancement. London. Butterworths. 1981. 172—174.

## Experimental Studies on Color and Appearance Alteration of Zircon Gemstone

Liu Yushan, Zhang Guilan

(Institute of Mineral Deposits, Chinese Academy of Geological Sciences,  
Beijing, 100037)

**Key words:** Zircon gemstone; color alteration; degree of metamictization

### Abstract

Zircon is one of the minerals which can be used as gemstones. Nevertheless, native zircon crystals commonly appear in inattractive reddish brown color with low transparency due to metamictization.

Practice shows that heat treatment can remove to some extent metamict structure from zircon, restore its crystalline state, thus improving its color and appearance.

Our experiments show that heat treatment at 900—1300°C in an oxidizing atmosphere can restore the brown zircon to its original crystal structure and change its color into colorless or goldish yellow; under the reduction condition, the heat treatment can convert brown zircon into azure one.