

文章编号: 1000-6524(2004)01-0061-04

福建明溪锆石的呈色机理研究

汤德平, 李湘祁

(福州大学 材料学院, 福建 福州 350002)

摘要: 设计了一套热处理和辐照处理方法对福建明溪锆石进行处理, 使之呈浅蓝色, 并采用紫外-近红外吸收分光光度计对锆石的颜色及其变化进行了分析, 探讨了锆石的呈色机理。分析表明, 明溪锆石的褐色是由色心引起的。漂亮的浅蓝色是由 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 之间的电荷转移产生的。

关键词: 锆石; 呈色机理; 明溪; 福建

中图分类号: P578.94

文献标识码: A

The colors of zircons from Mingxi, Fujian Province, and its formation mechanism

TANG De_ping and LI Xiang_qi

(College of Materials Science and Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China)

Abstract: The zircons from Mingxi of Fujian Province assumes colorless, grayish brown and light blue after heat treatment. A process of heating and irradiation was designed to tackle them. The colors and their variations were studied by UV-NIR spectrometer. The formation mechanism of the zircon colors were discussed on the basis of experiments. It is shown that the brown color of the zircon is caused by color_center, and that the light blue color is attributed to $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$ intervalence charge transfer, which contributes to the beauty enhancement of the zircons.

Key words: zircon; color mechanism; Mingxi; Fujian

宝石级的锆石常被作为钻石的代用品。自然界的锆石有多种颜色, 目前对其颜色的成因还没有一致的解。产于福建明溪的锆石储量大, 质量较好, 曾被誉为“武夷钻”。本文通过对明溪锆石的吸收光谱分析, 结合热处理和辐照处理结果探讨了锆石的呈色机理。

1 明溪锆石的颜色特征

明溪锆石颜色多样, 其中无色约占 5.96%, 浅黄色 13.76%, 黄色 17.27%, 灰褐色 42.87%, 褐红色

19.60%, 红色 0.54%。对这些颜色的锆石进行热处理后, 可使其变成漂亮的浅蓝色(汤德平, 2001)。另在明溪曾发现天然的浅蓝色锆石。明溪锆石的色度学测量结果见图 1。图中 x 和 y 为色品坐标。从测试结果看, 不同颜色的锆石主波长差别不大, 大部分在 577 nm 左右。与无色及黄色的锆石相比, 灰褐色和褐红色锆石饱和度稍大。黄色锆石在显微镜下可见较多的裂隙, 其中充填了一些黄色铁质, 导致其外观上呈现黄色。就其中的锆石晶体而言, 它们仍然是无色或灰褐色。

收稿日期: 2003-01-20; 修订日期: 2003-04-15

基金项目: 福建省科委软科学基金资助项目(95_R_13); 福建省三项科技基金资助项目(K98001)

作者简介: 汤德平(1954-), 男, 教授, 博士, 矿物材料专业, E-mail: dptang@fzu.edu.cn。

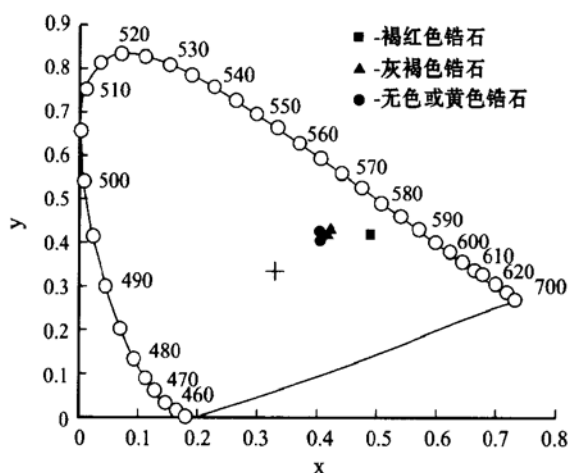


图1 明溪锆石的色品图(引自汤顺青, 1990)

Fig. 1 Chromaticity diagram of Mingxi zircons (after Tang Shunqing, 1990)

2 锆石的改色与紫外-近红外吸收光谱分析

2.1 实验样品与方法

实验样品包括天然样品和处理样品两部分。天然样品主要选用无色和灰褐色两种锆石。用不同的方法对天然锆石进行处理, 观察其颜色变化, 以此来判断锆石颜色的呈色机理。处理方法主要包括热处理和辐照处理(汤德平, 2001)。热处理分高温和低温两类。高温热处理的温度约为 1 000 °C, 并设定了氧化和还原两种气氛。实验结果表明, 在高温热处理中, 大部分锆石在还原气氛下可呈现浅蓝色, 而在

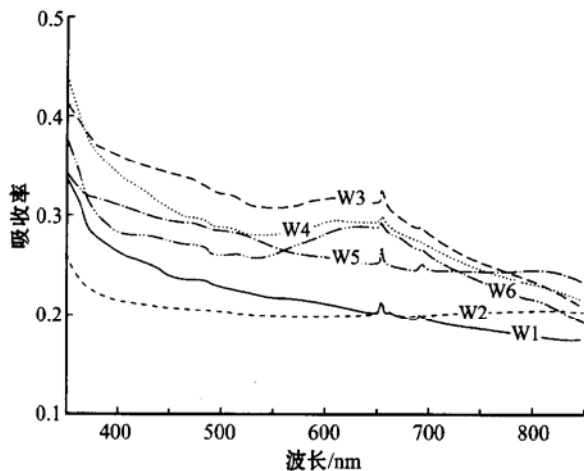


图2 无色锆石经各种方法处理后的吸收光谱
Fig. 2 UV-NIR spectra of colorless zircons after heat and irradiation treatments

氧化气氛中变成无色。低温热处理温度为 200 °C, 其目的是了解颜色的稳定性。实验表明, 明溪锆石的灰褐色调在低温下可以消除。辐照处理主要采用波长为 365.5 nm 的紫外线进行。实验表明, 无论是天然的还是经热处理的锆石样品在紫外线的照射下都会产生灰色色调, 且在低温热处理中可以消除。

将各种样品都切割成厚约 1 mm 的薄片, 用紫外-近红外分光光度计测量其吸收光谱, 观察其变化。吸收光谱在 Perkin_Elmer 公司的 Lambda 9 型紫外-近红外分光光谱仪上测定。

2.2 实验结果

样品的紫外-近红外吸收光谱见图 2 和图 3。图 2 中天然无色锆石的吸收光谱基本是一条平缓的曲线(W1)。相比之下, 天然灰褐色锆石在紫端的吸收较强, 且在 500 nm 处有一个弱而宽的吸收峰(图 3, F1), 它导致锆石产生灰褐色。两种颜色的明溪锆石在 653 和 690 nm 处有两个尖锐的吸收峰, 它们是通常所说的锆石诊断线。但这些吸收峰不强, 用手持式的分光镜难以观察到。与一些文献(英国宝石学会, 1992; 李兆聪, 1994)报道不同的是, 明溪锆石中未出现众多的吸收线。

两种颜色锆石样品在还原气氛中进行高温热处理后产生浅蓝色。与原始样品的吸收光谱(W1、F1)相比, 它们在 650 nm 处均出现一个半高宽大的宽阔的较强吸收峰(W2、F2), 使锆石产生浅蓝色。对样品进一步用紫外线照射后产生灰色色调, 在吸收光谱表现为紫端 500~380 nm 的吸收增大, 但 650 nm 的吸收峰并没有发生大的变化(W3、F3)。因此, 辐

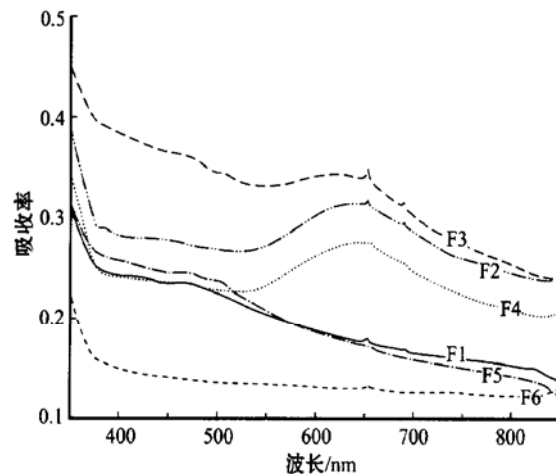


图3 灰褐色锆石经各种方法处理后的吸收光谱
Fig. 3 UV-NIR spectra of grayish brown zircons after heat and irradiation treatments

照处理并不破坏产生的蓝色致色团。经 200 °C 的低温热处理后, 由辐照处理产生的灰色色调消除, 在吸收光谱紫端吸收减弱, 基本恢复到未经辐照时的情况(W4 F4)。

未经高温热处理的灰褐色锆石原样紫外辐照前后的吸收光谱基本相同(F1 F5)。无色锆石经辐照后, 吸收光谱的形状基本不变, 但吸收增强(W5), 使锆石呈灰色, 透明度降低。二者经低温热处理后, 紫端的吸收消除, 吸收光谱均变成一条平缓的曲线(W6 F6), 宝石变为无色, 透明度增大。

3 明溪锆石的呈色机理与意义

对锆石的颜色成因目前主要有两种观点。一种认为是由锆石中 U、Th、Nb 以及稀土元素诱发的色心产生的; 另一种认为直接与锆石中 Fe、Ti、U 等变价元素有关(Mackey *et al.*, 1975; Nassau, 1984; Rupasinghe and Senaratne., 1986; 曹俊臣等, 1988; 王福泉等, 1992; 刘玉山等, 1992)。但均没有足够的证据。根据上述明溪锆石的吸收光谱特征及其在热处理和辐照处理过程中的变化, 笔者认为不同颜色的明溪锆石的呈色机理是不同的。

从锆石的热处理和辐照处理实验及其吸收光谱分析可以看出, 辐照处理可以使锆石产生灰色或灰褐色, 而且这种颜色在低温下容易消除。天然锆石的灰褐色也具有相似的行为。因此, 可以认为明溪锆石中灰褐颜色是由色心引起的。曹俊臣等(1988)和王福泉等(1992)对海南锆石的研究也得到相似的结论。锆石的蓝色被认为是 Fe 或 U 等变价元素引起的。明溪锆石在高温及还原条件下才能产生蓝色, 且在低温下是稳定的。因此, 蓝色不是由色心产生的, 可能与变价元素及其价态有关。为了证实这一推论, 笔者设计了一种改变不同气氛的交替重复热处理实验。对同一样品, 在相同的热处理温度和时间下, 当交替改变热处理的氧化还原气氛时, 锆石的颜色变化是可逆的。在还原气氛中样品产生浅蓝色, 而在氧化气氛中锆石变为无色或淡黄色, 有的还保留一些蓝色的色调。进一步交替在还原或氧化气氛中进行热处理能够恢复原有的浅蓝或无色, 证实了锆石的这种颜色变化主要与 Fe 等元素的价态有关。改变它们的价态, 就可以改变锆石的颜色。因此锆石的蓝色可能与 Fe 及其价态有关。

但仅此结论是不够的。人们在分析蓝宝石颜色

成因时发现, 当宝石的颜色与 Fe 有关时, 存在两种可能的情况。一种仅与 Fe^{2+} 或 Fe^{3+} 内部的 $d-d$ 电子跃迁有关; 另一种与 $Fe^{2+} - Fe^{3+}$ 之间的电荷转移有关(Lehmann and Harder, 1970; Fritsch and Mercer, 1993; Moon and Phillips, 1994; 汤德平等, 1998; 张敬阳等, 2001)。锆石中情况如何呢? 一般认为, 过渡离子内部的 $d-d$ 电子跃迁所产生的吸收光谱有半高宽较窄及偏振性弱的特点, 而变价离子之间的电荷转移产生的吸收光谱特点恰恰相反, 半高宽大, 偏振性强(Moon and Phillips, 1994)。从图 2 和图 3 中可以看出, 使锆石产生蓝色的 650 nm 吸收峰半高宽大。同时, 观察表明, 明溪蓝色锆石具有较明显的二色性, 说明其偏振性是较强的。Ferguson & Fielding(1972)曾用 $Fe^{2+} - Fe^{3+}$ 之间的电荷转移来解释蓝宝石蓝色的产生, 它产生的 b 吸收带与蓝色锆石中的 650 nm 吸收峰的特征相似。因此, 根据明溪蓝色锆石吸收光谱的特点, 笔者推测其蓝色可能是由其中 $Fe^{2+} - Fe^{3+}$ 之间的电荷转移产生的。在锆石的热处理中, 在还原气氛下, 随着热处理温度的提高和时间的增长, 颜色反而变浅(汤德平, 2001)。这种现象是上述推论的一个佐证, 因为只有在 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 以适当的比例存在时, $Fe^{2+} - Fe^{3+}$ 之间的电荷转移才会产生最强的吸收。过多或过少的 Fe^{2+} 都不能产生最佳的颜色。相反, 如果锆石的蓝色仅仅是 Fe^{2+} 的 $d-d$ 电子跃迁产生的话, 随着热处理温度的提高和时间的增长, 锆石中的 Fe^{2+} 含量增大, 其颜色应当加深, 而不是减弱。

上述有关呈色机理的研究结果对锆石的改色具有重要的意义。为了使锆石的改色达到最佳效果, 笔者在此基础上研究了对锆石进行改色的最佳条件, 设计了二步法的改色工艺, 并将其应用于生产实际, 取得了很好的效果(汤德平, 2001)。

参加本研究工作的还有江爱耕、解小建、江建峰、黄子福、林鹏等, 野外工作中得到福建省区测队徐亚长、杜群英和闽西地质大队王炳春等的支持, 特此表示谢意。

References

- Cao Junchen, Wen Guilan, Ma Zhongwei, *et al.* 1988. Chemical composition and some spectroscopic characteristic of gem-quality zircon [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 8(2): 111~ 118 (in Chinese).
- Ferguson J and Fielding P E. 1972. The origins of the colours of natural

- yellow, blue, and green sapphires [J]. *Aust. J. Chem.*, 25: 1371~1385.
- Fritsch E and Mercer M. 1993. Letter: Blue color in sapphire caused by Fe^{2+}/Fe^{3+} intervalence charge transfer [J]. *Gems & Gemology*, 29(3): 151, 226.
- Gemmological Association and Gem Testing Laboratory of Great Britain (translated by Chen Zhonghui). 1992. *Gemmological Course* [M]. Wuhan: China University of Geoscience Publisher (in Chinese).
- Lehmann G and Harder H. 1970. Optical spectra of di- and trivalent iron in corundum [J]. *Am. Mineral.*, 55: 98~105.
- Liu Yushan and Zhang Guilan. 1992. Experimental studies on color and appearance alteration of zircon gemstone [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 11(3): 272~276 (in Chinese with English abstract).
- Li Zhaocong. 1994. *Gem Identification* [M]. Beijing: Geological Publishing House (in Chinese).
- Mackey D J, Runciman W A and Vance E R. 1975. Crystal field calculation for energy levels of U^{4+} in $ZrSiO_4$ [J]. *Physical Review B*, 11: 211~218.
- Moon A R and Phillips M R. 1994. Defect clustering and color in Fe, Ti: $\alpha-Al_2O_3$ [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 77(2): 356~367.
- Nassau K. 1984. *Gemstone Enhancement* [M]. London: Butterworths.
- Rupasinghe M S and Senaratne A. 1986. A treatment procedure for improving colour and quality of zircons [J]. *J. Gemm.*, 20(3): 168~170.
- Tang Deping. 2001. Heat treatment of zircons from Mingxi, Fujian [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 21(3): 521~525 (in Chinese).
- Tang Deping, Jiang Aigeng, Duan Jianping, *et al.* 1998. Spectroscopy and coloration of the sapphires from Mingxi, Fujian [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 18(3): 533~540 (in Chinese).
- Tang Shunqing. 1990. *Colorimetry* [M]. Beijing: Publisher of Science and Technology University of Beijing (in Chinese).
- Wang Fuquan and Cao Junchen. 1992. Study on color alteration of gem-quality zircons [J]. *China Gems & Jades*, 1: 35~36 (in Chinese).
- Zhang Jingyang and Yuan Xinqiang. 2001. Research on mineralogical characteristics and color-causing mechanism of sapphires from Mingxi, Fujian [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 20(2): 162~166 (in Chinese with English abstract).

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.
- 李兆聪. 1994. *宝石鉴定法* [M]. 北京: 地质出版社.
- 刘玉山, 张桂兰. 1992. 宝石锆石改色改性的实验研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 11(3): 272~276.
- 汤德平. 2001. 福建明溪锆石的改色研究[J]. *矿物学报*, 21(3): 521~525.
- 汤德平, 江爱耕, 段建平, 等. 1998. 福建明溪蓝宝石的谱学特征与颜色成因[J]. *矿物学报*, 18(4): 533~534.
- 汤顺青. 1990. *色度学* [M]. 北京: 北京理工大学出版社.
- 王福泉, 曹俊臣. 1992. 宝石级锆石的改色研究[J]. *中国宝玉石*, 1: 35~36.
- 英国宝石学会(陈钟惠等译). 1992. *宝石学教程* [M]. 武汉: 中国地质大学出版社.
- 张敬阳, 袁心强. 2001. 福建明溪蓝宝石矿物学特征及改色机理探讨[J]. *岩石矿物学杂志*, 20(2): 162~166.