

优化处理红宝石中轻微玻璃态物质的清理实验

李建军^{1,2}, 蔡佳³, 余晓艳³, 张凤霞^{1,2}, 程佑法¹, 黄清波²

(1. 国家黄金钻石制品质量监督检验中心, 山东 济南 250014; 2. 山东省计量检测重点实验室, 山东省计量科学研究院, 山东 济南 250014; 3. 中国地质大学 珠宝学院, 北京 100083)

摘要: 针对目前市场上出现的一些因优化处理而产生轻微玻璃态残余物的天然红宝石, 经适当浓度的氢氟酸(浓度23%)浸泡后, 位于红宝石内裂隙和表面凹坑中的轻微玻璃态残余物被溶解, 达到清理玻璃态残余物的目的, 并利用电感耦合等离子体-原子发射光谱仪(ICP-AES)分析含玻璃材料的溶液中 Si 和 Al 的浓度分别为 28.60 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 和 2.795 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 进而估算玻璃态残留物的损失量以判定热处理过程中非人为加入的玻璃态物质在红宝石中的充填程度。利用红外光谱仪对玻璃残留物清理前后的红宝石红外光谱进行对比研究得出: 清理前, 红外光谱显示在 1 100~1 000 cm^{-1} 内有 1 个单峰宽谱带, 谱峰为 1 050 cm^{-1} , 是由 $\nu_{\text{as}}(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$ 非对称伸缩振动引起的, 表明残留物为非晶质体, 750~600 cm^{-1} 之间位于 744 cm^{-1} 的吸收峰为 $\nu_{\text{s}}(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$ 对称伸缩振动引起。清理后, 未检测到玻璃态残余物特征的 Si—O 振动峰, 仅具 950~600 cm^{-1} 范围内的宽谱带, 为刚玉 Al—O 基频振动谱带 736、622 cm^{-1} , 体现晶质金属氧化物的特征, 表明样品中玻璃态物质已被清除, 实验后红宝石可被划归为经人工优化范畴。宝石显微镜下观察到清理实验后红宝石中原先被玻璃态残余物所掩盖的显著内裂隙及表面凹坑。

关键词: 红宝石; 玻璃; 氢氟酸; 清除; ICP-AES

中图分类号: P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2012)01-0104-09

The experiments on the clearing of the glass substances in slightly glass-filled rubies

LI Jian-jun^{1,2}, CAI Jia³, YU Xiao-yan³, ZHANG Feng-xia^{1,2}, CHENG You-fa¹ and HUANG Qing-bo²

(1. National Gold & Diamond Testing Center of China (NGDTC), Ji'nan 250014, China; 2. Shandong Key Laboratory of Metrology and Measurement, Shandong Institute of Metrology (SDIM), Ji'nan 250014, China; 3. School of Gemology, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract: Natural rubies often show central grayish blue cores in their untreated state, which are usually considered to be of a low quality. Therefore, most rubies are artificially heat-treated at high temperatures to improve the color. During the heating process, the flux accompanied by the process is cooled down and becomes amorphous residues that remain in the fractures or surface cavities of ruby unintentionally, and thus the clarity and transparency of the ruby, to some extent, are enhanced. Subsequently rubies that have experienced the heat treatment are often identified as those with traditional filling treatment, by which the original thoughts of merely conducting artificial enhancement are misunderstood and the values of the rubies are influenced. This paper intends to remove the amorphous residues in the ruby on the experimental basis so as to reassign it to the acceptable range of pure heat enhancement, and in this way the appropriate value of the ruby could be shown on the gem market. The amorphous residues existent in natural rubies due to heat enhancement and treatment are cleared by immersing the rubies in the hydrofluoric acid (HF) with the concentration of 23% in which the glass

residues that remain in the fractures and pits of ruby are readily dissolved so as to attain the goal of clearing. ICP-AES analysis of the hydrofluoric acid solution with the amorphous residue solute mentioned above was used to indicate the concentration of Si and Al, namely $28.60 \mu\text{g/mL}$ and $2.795 \mu\text{g/mL}$ respectively, by which the weight of the removed residues was roughly calculated so that the filling degree of the amorphous residues that unintentionally added to the ruby could be determined. Fourier transform infrared spectra of ruby specimens were determined before and after the clearing process for comparison. The infrared spectra of ruby prior to the clearing process showed that, in the range of $1\ 100\sim 1\ 000\ \text{cm}^{-1}$, the ruby exhibited broad band positioned at $1\ 050\ \text{cm}^{-1}$ due to the unsymmetrical stretching vibration of $\nu_{\text{as}}(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$, which indicated that the residues were amorphous. A sharp band centered at $744\ \text{cm}^{-1}$ in the $750\sim 600\ \text{cm}^{-1}$ region corresponded to symmetrical stretching vibration of $\nu_{\text{s}}(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$, whereas none of the characteristic Si—O vibrations caused by amorphous residues was detected by the infrared spectroscopy after the acid treatment of the ruby, and only a broad band in the range of $950\sim 600\ \text{cm}^{-1}$ featured at $736\ \text{cm}^{-1}$ and $622\ \text{cm}^{-1}$ was shown, which was caused by the Al—O fundamental frequencies of corundum and thus displayed the characteristics of crystallized metal oxide, suggesting that the amorphous substances in ruby were removed thoroughly and ruby specimens eventually fell into the pure heat-treatment (enhancement) category rather than the glass filling treatment category. After the performance of clearing experiments on the ruby specimens, the fractures and pits on the surface of the rubies which had previously been covered by amorphous residues were clearly visible under the gemological microscope.

Key words: ruby; glass; hydrofluoric acid; clearing; ICP-AES

作为四大名贵宝石之一,红宝石资源近年来日渐枯竭,高品质红宝石产出量急剧降低,但市场需求量却不断增大,供需矛盾日趋加剧。目前市场上多通过人工优化处理来美化由自然条件下生长而产生各种缺陷的红宝石的外观(颜色、净度或特殊光学效应等)以提高宝石价值。天然产出的红宝石颜色深浅不一,常常带有灰蓝色等杂色色团,为提升宝石的价值,常常采用高温热处理方法对红宝石颜色进行改善,其效果明显,几乎不改变宝石本身的化学成分结构特征,能被人们广泛接受,故国家标准(《珠宝玉石名称 GB/T16552》)规定传统的热处理红宝石为优化,在定名可不予体现。但传统的热处理技术需要环境温度接近红宝石的熔点,对加热炉体器件损伤严重且成本较高,因此技术尚需改进。由于红宝石多产于变质岩中,如著名的大理岩型红宝石成矿构造带上普遍发生强烈的区域热动力变质作用(王礼胜等,2002),使得红宝石普遍发育裂隙、裂理等,俗称“十宝九裂”,切磨好的样品常有延伸至表面的裂隙、空洞。为了掩盖红宝石多裂多空洞的特点,上世纪90年代初在泰国出现了玻璃充填的红宝石(Themelis,2005),但根据 GB/T16552 国家标准,这种充填红宝石在销售过程中必须明示。由于消费者对天然产品的宠幸,这种充填品并不容易被市场接受。后来随着技术的发展,在红宝石热处理的过程

中,常辅以具有助熔作用的非晶质物质,如硼质钠铝玻璃、铝硅酸盐玻璃、磷铝玻璃或高铅玻璃(Sturman,2005;Hainschwang,2008)等在高温和真空条件下形成的一种多组分混合的次生熔融体,快速冷却形成玻璃态助熔剂(奚波等,2001),可能残留在红宝石内,对红宝石延伸至表面的裂隙、表面孔洞、凹坑等进行填补和愈合的作用,提高了红宝石的净度(Rockwell and Breeding,2004)和透明度(元利剑等,2005)。

目前用于处理的红宝石主要来自非洲的马达加斯加,热处理及充填处理在泰国完成。由于通过热处理使外来物质进入红宝石内以达到改善外观的目的,因此这类红宝石在市场流通中的标识颇有争议,如欧美市场认为只要检测到外来物质充填入红宝石,无论肉眼是否可见,都必须声明;泰国则限定对于质量在1 ct 以上的宝石内观察到玻璃残余物才需要做出声明;我国国家标准《GB/T16552-2003》规定凡在“10倍放大镜下可观察到裂隙或表面空洞中的光泽较弱的玻璃状充填物或残留气泡,其成分结构与红宝石不同,可用红外光谱或拉曼光谱等分析测定,这时宝石应定为充填处理,须作出声明”。因此无论哪种判定尺度,这部分热处理宝石均需划归为充填处理。

对于高色级、透明度佳的红宝石,如仅因浅表处

或不显眼部位检测出不影响肉眼感观的“充填”的非晶质体残余而被定名为充填处理红宝石,显然失去了当初对其进行优化处理的初衷。客观地说,与传统的充填红宝石相比,如其说这类红宝石是充填品,不如说是非主观故意的、生产过程中“被污染”的产品。但是,珠宝行业的各个环节信息向来不传递也不能追溯,而根据样品的状态,检测机构仅仅能确定裂隙内是否有充填物的事实,而不能主观推断这些残余物进入红宝石的人为动机。所以,这类红宝石只能划归为消费者难以接受的“处理”范畴。为使这类红宝石在市场中能准确体现出其应有的价值,本文试图寻求一种方法将其中的玻璃残余物清除。

前人对于玻璃充填处理红宝石的研究包括对玻璃充填物的研究(亓利剑等,2005;刘学良等,2008)、与未处理红宝石相区分、对铅玻璃充填物耐久性的研究(McClure *et al.*, 2006;阮进等,2008)等,但很少有对优化处理红宝石所含轻微玻璃质热处理残余物进行清理实验并对充填物进行化学分析的相关报道(杨树彬等,2005)。鉴于此,本文对该类红宝石中残留的轻微玻璃态物质用适当浓度的氢氟酸浸泡,将玻璃残余溶解以达到清洗红宝石目的,并通过大型仪器 ICP-AES 和红外光谱对玻璃充填物进行分析测试。

1 样品与测试

目前市场上具有轻微充填残余物的红宝石样品多数为 1 ct 左右甚至更大,但考虑到实验成本,本文选择了一些较小颗粒的样品用于实验。选中的样品来源于两批千余粒低档红宝石镶嵌饰品,样品所有

者宣称红宝石仅经过热处理,而国家黄金钻石制品质量监督检验中心(NGDTC)实验室检测结果表明有 5%~6% 的红宝石样品表面坑洞及达表面的裂隙中存在弱光泽的玻璃残余物。针对样品特征和测试目的,笔者从中遴选 6 件具有明显玻璃残留物的红宝石样品,编号为 0001~0006,其中 0002~0006 为同一批样品。

借助 NGDTC 的傅立叶变换红外光谱仪的 Thermo Nicolet μ view 2.6 版视频系统锁定研究目标——红宝石表面弱光泽部位(图 1),灰色光栏滤片仅允许可见光通过而对红外光不透明,目标径向大于 20 μm 。对目标用 Thermo Nicolet CENTAUR μS TM 红外显微镜采集镜面反射红外光谱,测试条件:分辨率为 8 cm^{-1} ,扫描次数为 32,先扫描背景后测试样品,背景扫描设置为 100 min 有效。确认裂隙、空洞内材料为玻璃态(图 2),并对玻璃残留物清理前后的红宝石进行红外光谱的对比测试。

利用浓度为 23% 的氢氟酸浸泡残留有玻璃态物质的红宝石戒面,玻璃残留物被溶解,溶于氢氟酸的玻璃残留物的 Si 和 Al 浓度用 NGDTC 的 IRIS Intrepid II 型电感耦合等离子体-原子发射光谱仪(ICP-AES)(美国热电 Thermo 公司生产)测定,测试条件:功率 1 150 W,氩气压力 0.5 MPa,雾化气压力 26.0 L/min,冲洗泵速 100 r/min 分析泵速 100 r/min。

2 实验方法

2.1 预备实验

借助显微红外光谱仪对 0002 号样品台面中心

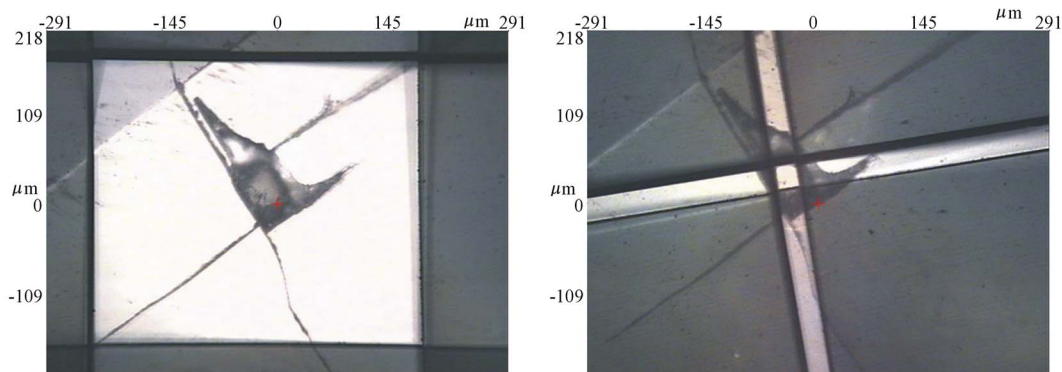


图 1 借助 μ view 2.6 版视频系统采集红宝石充填部位的显微镜面反射红外光谱示意图

Fig. 1 Pictures caught from Thermo Nicolet μ view 2.6 system present collecting the microscope IR spectrum

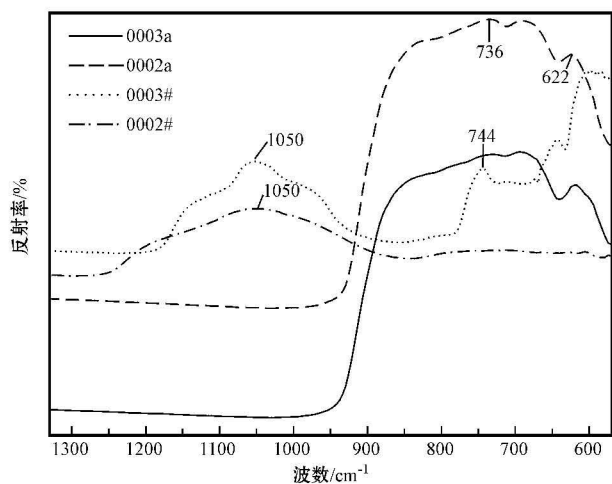


图 2 清理实验前后红宝玻璃残留物部位的红外光谱

Fig. 2 IR spectra of the filling portion in the specimens before and after the clearing experiments

#—样品清理前; a—样品清理后

#—before the clearing process; a—after the clearing process

有玻璃态残留物质的部位进行确认后,将样品放入氢氟酸(浓度为 23%,室温)浸泡 5 h 后取出样品,用去离子水冲洗样品超过 5 min,温风吹干样品进行

观察,记录含玻璃残留物部位的状态。然后置于超声波清洗机中,以去离子水为清洗液,清洗 10 min,温风吹干样品后观察原残留物部位状态,并通过显微红外光谱(图 2)测试“半月形”凹部。确认实验达到预想效果,即半月形斑块玻璃材料被清除(图 3)。

2.2 测试实验

(1) 试剂与标准溶液

Si、Al 标准溶液购于北京纳克分析仪器有限公司, Si、Al 元素浓度均为 1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。将标准储备液用 2% 氢氟酸逐级稀释成混合标准液, Si 元素浓度分别为 0、1.00、10.0、50.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$, Al 元素浓度为 0、1.00、5.00、10.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

(2) 样品处理

将 0001 号样品(图 4a、4b)放在聚四氟乙烯的容器内,室温下用浓度为 23% 的氢氟酸浸泡 5 h,定容 25 mL,稀释 10 倍,立即上机测定。同时做样品空白实验。

(3) 测定

在 ICP-AES 最佳工作条件下,制作各元素的校准曲线(Si 元素浓度为 0、1.00、10.0、50.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$, Al 元素浓度为 0、1.00、5.00、10.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$),相应的线

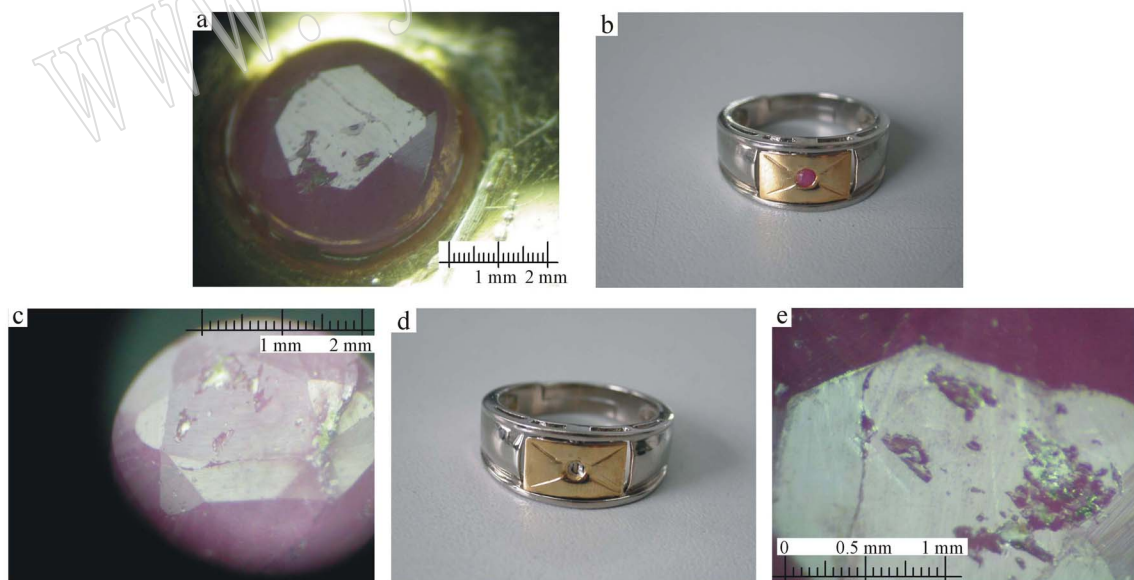


图 3 0002 号样品实验前后照片

Fig. 3 Photographs of sample 0002 before and after experiment

a、b—铜镍合金粘镶红宝石戒指的红宝石台面中心的半月形斑块和其他空洞边缘处的玻璃残余物; c、d—经氢氟酸浸泡后,红宝石脱落,其表面较弱光泽的玻璃残留物被清除或形成白色固体材料; e—白色固体材料通过超声波清洗被去除

a, b—a half-moon-shaped pit as well as glass residues induced in the surface pits of a copper-nickel alloy ring with a ruby; c, d—after immersion in the hydrofluoric acid, sample 0002 was loosened from the setting and the glass residue with lower surface luster was removed or turned into chalky white substances; e—chalky white substances were removed through exposure to the ultrasonic bath

性相关系数达 0.999 8 以上 根据校准曲线对样品进行测定。

利用 ICP-AES 对每个元素的测定都同时选择多条特征谱线,由于该仪器具有同步校正功能,因此实验中对每个测定元素选取 2~3 条谱线进行测定,综合分析强度、干扰情况及稳定性,选择谱线干扰少、精密度好的分析线,最终 Al 的特征谱线选定 396.152 nm, Si 的特征谱线选定 251.612 nm。

(4) 方法的检出限

对样品空白溶液重复测定 10 次,取 3 倍标准偏差所对应的浓度为各元素的检出限,其中 Al 元素为 0.12 $\mu\text{g}/\text{mL}$, Si 元素为 0.306 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

2.3 同步清理实验

与 0001 样品的测试同步,将 0003~0006 号 4 个样品均放入相同容器(聚四氟乙烯)中,室温下用足量的浓度为 23% 氢氟酸浸泡 5 h,取出 0003~0006 样品及 0001 号样品,静置于通风橱中,自然干燥后,观察其状态,含玻璃残留物部位产生白色固态物质。然后将 5 件样品置于超声波清洗机中,以去离子水为清洗液,清洗 10 min 后,静置自然干燥,观察样品,玻璃残留物完全被清除。

3 测试结果

3.1 ICP-AES 测试

溶有玻璃残留物的氢氟酸内含 Al 元素的 ICP-AES 测试浓度为 2.795 $\mu\text{g}/\text{mL}$, Si 元素的浓度为 28.60 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。根据测试溶液配制过程,在氢氟酸浸泡实验前后,该样品损失 Al_2O_3 总质量可计算为 1.320 mg,损失 SiO_2 总质量可计算为 15.295 mg。

在 ICP-AES 测试过程中,将 0001 号样品从溶液中取出,置通风橱中晾干,观察含玻璃残留物部位的状态,发现玻璃残留物变成了白色固态物质(图 4c、4d)。然后将样品用超声波清洗 10 min,晾干样品后再观察样品,发现白色固态材料完全被清除(图 4e、4f)。

实验前样品电子天平称量质量为 0.218 61 g,实验全部完成后样品质量为 0.197 11 g,故样品实际损失总质量为 0.021 50 g (0.107 5 ct)。

3.2 红外光谱分析

实验前 0002、0003 号样品台面弱光泽部位显微红外反射图谱在 1 100~1 000 cm^{-1} 范围内显示一单峰宽谱带,谱峰为 1 050 cm^{-1} ,是由 $\nu_{\text{as}}(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$ 非对称伸缩振动引起,表明玻璃残留物为非晶质体(Li

Jianjun *et al.*, 2007) 600~750 cm^{-1} 处的吸收峰为 $\nu_{\text{s}}(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$ 对称伸缩振动引起,如图 1 中 0003 号样品位于 744 cm^{-1} 的吸收峰。实验后对应部位显示仅 950~600 cm^{-1} 范围内有 1 个宽谱带,为刚玉 Al—O 基频振动谱带 736、622 cm^{-1} (周全德等, 2000; 郭立鹤, 2006),是晶态金属氧化物的体现,而未见非晶质体所引起的 Si—O 振动。

3.3 宝石显微镜观察

0002 号样品为铜镍合金粘镶红宝石戒指,红宝石台面中心有一半月形斑块,并且在台面的其他空洞边缘可见玻璃残余物(图 3a、3b)。经氢氟酸浸泡并用去离子水无毒化冲洗后,0002 样品的红宝石自粘镶戒托上脱落,戒托未见肉眼可识别的腐蚀痕且颜色不变。而原来红宝石表面弱光泽的玻璃残留物被清除,留下空洞或产生白色固态物质(图 3c、3d),通过超声波清洗可去除这种白色固态物质(图 3e)。

可观察到 0001 号样品风筝面表面光泽弱于红宝石的长棒状斑块及穿过台面、星小面的玻璃残留物(图 4a、4b)。经氢氟酸浸泡后,风筝面上弱光泽斑块处凹陷,从透明弱光泽的玻璃残留物转变成白色固态物质。浸泡后的红宝石自然风干后,表面附有一层褐色薄膜,这是由于宝石表面残留的氢氟酸腐蚀物溶液风干后产生不均匀的薄膜而形成了干涉色(图 4c、4d)。借助超声波震荡清洗后,上述斑块转变为深的孔洞。而红宝石表面的抛光纹保存完整,刻面棱尖锐,表明常温下红宝石本身不被氢氟酸腐蚀(图 4e、4f)。

0003 号样品台面可见长的玻璃残留斑,部分呈白色且具颗粒感,可能由于玻璃残留物尚未完全熔融即冷却而产生(图 5a)。经氢氟酸浸泡后,台面斑块处残留明显的白色固态物质(图 5b)。经超声波清洗后,台面斑块被清除后凹坑内显露出红宝石原始晶面形貌(图 5c)。

0004~0006 号样品实验前后显微观察如图 6、图 7、图 8 所示。

4 讨论

4.1 实验原理及推论

本次实验主要原理是 SiO_2 与氢氟酸发生反应并被溶解,简化的化学反应式为: $\text{SiO}_2(\text{固态}) + 4 \text{HF}(\text{水溶液}) \rightarrow \text{SiF}_4(\text{水溶液}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{液态})$,而氢氟酸与金、铂、铜、镍、铈、钕等镶嵌用金属在常温下

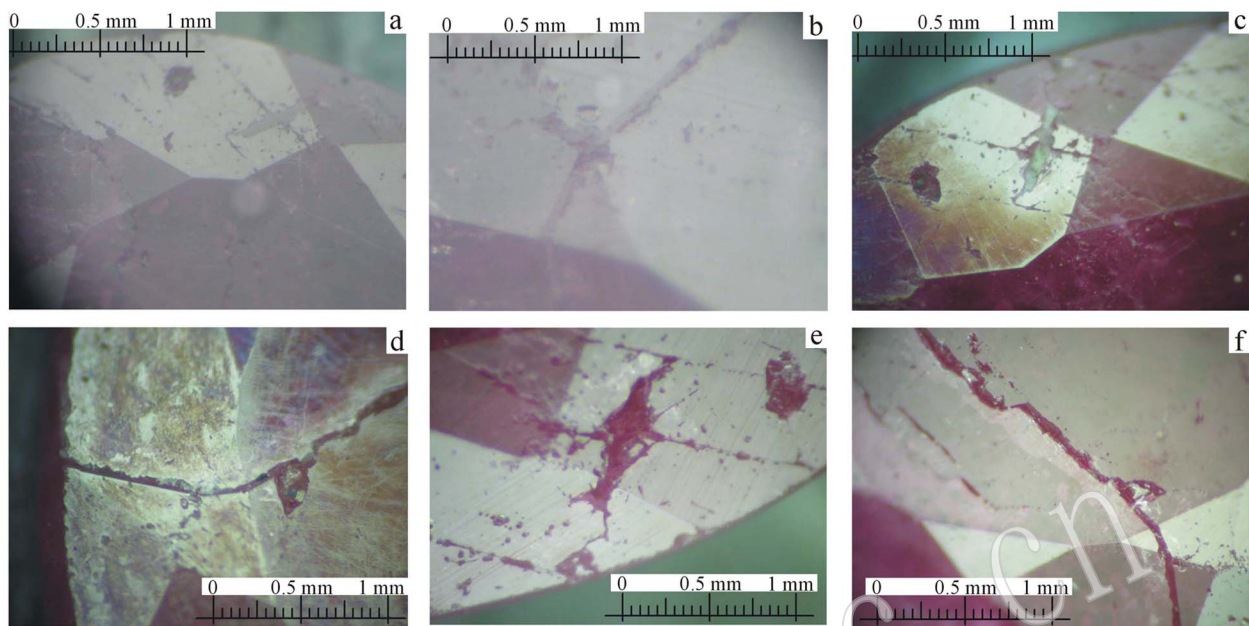


图 4 0001 号样品实验前后照片

Fig. 4 Photographs of sample 0001 before and after experiment

a、b—实验前样品表面可观察到光泽弱于红宝石的斑块，贯穿台面的裂隙，裂隙边界清晰；c、d—样品经氢氟酸浸泡后产生白色固体材料，跨越台面的充填裂隙凸显，局部隐约可见有少许白色固体材料残余，风干后宝石表面附有一层褐色薄膜；e、f—样品经氢氟酸浸泡，宝石表面斑块呈现深洞，e 中宝石表面的抛光纹完整，f 中裂隙与台面交线尖锐，说明宝石主体在实验过程中不被腐蚀

a, b—spots with lower surface luster could be observed prior to the tests, a fracture with glass residues crossed the table of the faceted ruby on which the boundary was distinct due to lower refractive index of glass than that of the ruby host; c, d—chalky white substances remained in the fracture after the exposure to the hydrofluoric acid, etchings of the fracture crossing the table was clearly visible after the immersion in which some chalky residues were retained, a brown thin layer overlay the ruby after drying; e, f—the former filling spots changed into hollows or pits due to the immersion in the acid, the parallel lines on the surface of ruby caused by polishing were preserved perfectly, and on the right the sharp edges where neighboring facets met could clearly be seen, indicating that the ruby itself didn't dissolve during the acid tests

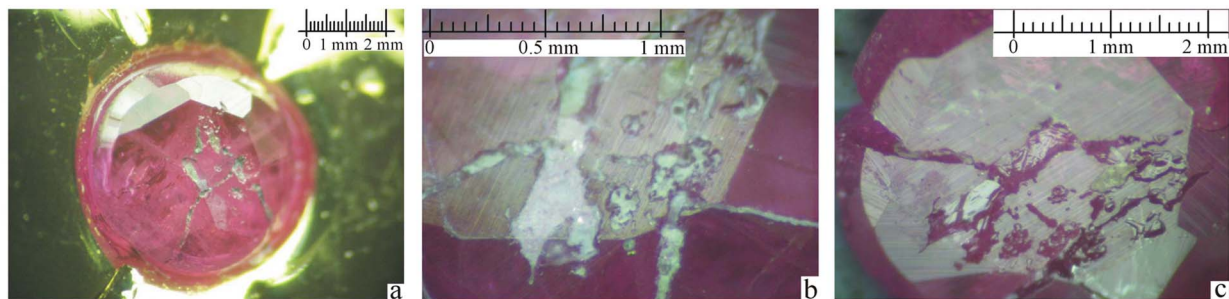


图 5 0003 号样品实验前后照片

Fig. 5 Photographs of sample 0003 before and after experiment

a—酸浸泡前样品台面可见白色的斑块状玻璃残留物；b—经氢氟酸浸泡后，台面斑块成为明显白色固体材料；c—氢氟酸浸泡后经超声波清洗后，台面斑块被清除，凹坑内部裸露出原始晶面形貌，产生较强反光

a—the table of faceted ruby showed spotted glass residues white in color; b—the spots on the table were apparently becoming chalky after the exposure to the hydrofluoric acid; c—the filler was removed by immersing in the hydrofluoric acid and placed in the ultrasonic bath by which the natural crystal face that showed strong reflected light was observed from hollowed pits

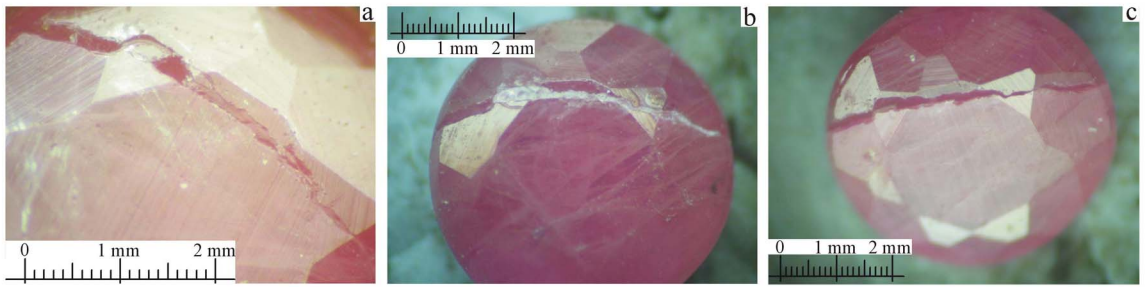


图 6 0004 号样品实验前后照片

Fig. 6 Photographs of sample 0004 before and after experiment

a—实验前, 裂隙被部分充填; b—经氢氟酸浸泡后, 裂隙处的玻璃残留物变成白色固体; c—被氢氟酸浸泡并经超声波清洗后, 玻璃残留物被完全清除

a—the fracture was partially filled before the clearing tests were performed; b—the glass residues appeared chalky after being exposed to hydrofluoric acid; c—the glass residues induced in the fracture was removed after being immersed in hydrofluoric acid and the following step of ultrasonic bath

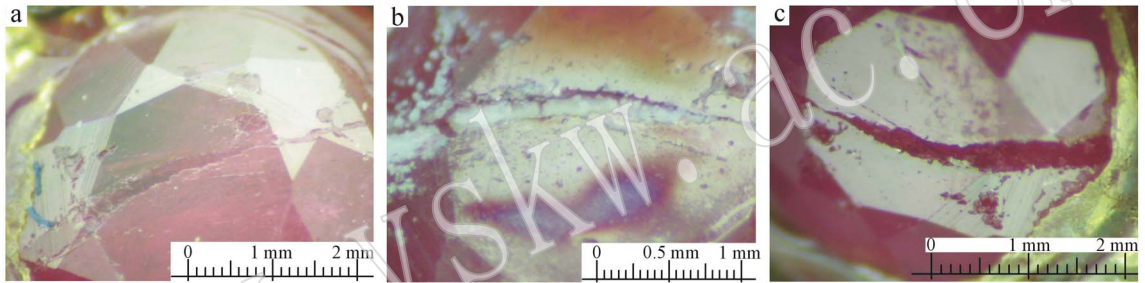


图 7 0005 号样品实验前后照片

Fig. 7 Photographs of sample 0005 before and after experiment

a—实验前, 穿越台面的大的经充填裂隙, 台面右上角可见充填斑; b—经氢氟酸浸泡后台面充填部位呈现白色固体; c—实验后台面的充填部位被淘空成宽大深沟

a—glass-filled fractures crossing the table and glass-filled spots on the top right of the table could also be observed before testing; b—after the immersion in the hydrofluoric acid, filling position in the table turned into chalky white in appearance; c—etching of the filler made the deep fracture located in the table readily visible

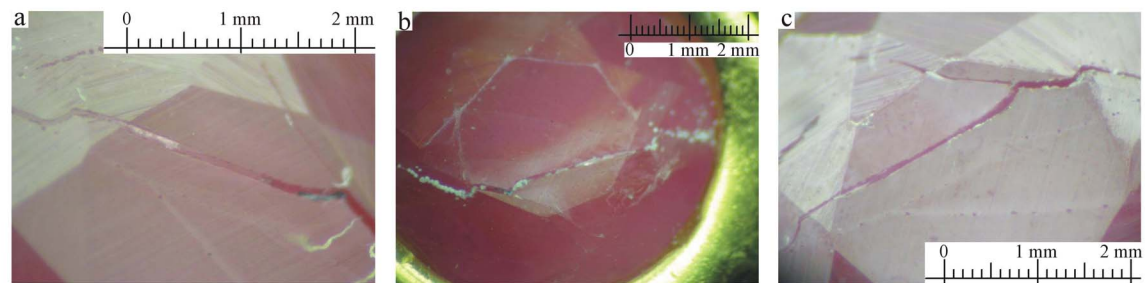


图 8 0006 号样品实验前后照片

Fig. 8 Photographs of sample 0006 before and after experiment

a—实验前跨台面细长裂隙大部分被充填; b—经氢氟酸浸泡后裂隙内产生白色固体材料, 静置干燥后, 表面残留一层浅褐色薄膜; c—实验后, 样品裂隙处的玻璃残留物被清除

a—narrow and long fractures which crossed the table were mostly filled prior to clearing experiments; b—near-surface fractures were clearly visible and some chalky residues remained in it after the exposure to the hydrofluoric acid, light brown thin layer overlay the surface after the specimen was dried; c—glass residues were removed

不反应。

通过红外光谱可确定红宝石内玻璃残留物主要为硅质玻璃。由于红宝石不溶于 HF,所以即使有超微刚玉颗粒脱离红宝石进入溶液,也不会影响用 ICP 测定玻璃的 Al 浓度,并且样品在实验前后的表面特征(如光洁度、抛光纹等)未发生肉眼可识别的变化,可推断溶液中的铝来自于玻璃残留物,故进一步确定玻璃残留物为传统的铝硅酸盐玻璃。此外,ICP-AES 测试取样是在超声波清洗之前,氢氟酸清洗产生的白色固体材料不被 ICP-AES 所测及,因此样品实际损失量与 ICP-AES 的测试结果出现了偏差,前者大于后者。另外,由于 ICP-AES 测试仅仅对溶液中的 Si、Al 元素进行检测,所以,本次实验未能确定玻璃材料中是否含有 B 等其他组成元素。

由于刚玉优化处理的环境温度较高,助熔剂在自身熔融的同时,可能熔融于刚玉接触面。刚玉空洞或者裂隙内是否与助熔剂发生混熔融,可能对玻璃残余物能否完全清除影响重大。笔者认为,如果助熔剂尚未导致刚玉表面发生熔融,即玻璃态材料与刚玉晶体之间存在明显相界,通过氢氟酸清洗和超声波震荡,玻璃残余物容易清除,若助熔剂与刚玉表面均发生熔融,在玻璃残余物与刚玉晶体之间产生固溶体过渡相,即玻璃与刚玉晶体之间无明确相界,氢氟酸仅仅溶解固溶体中的 Si—O 键,而其他成分(包括 Al_2O_3)残余,更容易形成白色固态物质残留。由于 Si—O 键被破坏,致使残余物结构疏松,可以被机械剔除或用超声波清洗。

4.2 实验适用

本实验适用于含轻微玻璃残留物的红宝石,如肉眼难见表面玻璃残留物的红宝石,玻璃残留物充填小裂隙红宝石,坑洞位于亭部且达表面的红宝石,特别适合为改善宝石颜色而进行优化处理过程中非主观故意性带入的少量玻璃残余表面裂隙的充填红宝石,不适合专门以玻璃充填处理为目的红宝石。由于热处理中方法或目的的不同,所使用的助熔剂也有所不同,当使用的助熔剂中不含有 SiO_2 时,产生的玻璃残余物可能不适于本方法清理。故有必要选择少数典型样品进行预备实验。

大多数镶嵌此类宝石的金、铂、钯及以金或铂或钯为主成分的合金等贵金属首饰基本也可用本实验方法清洗,特别是镀铑、镀钌、镀镍或者镀金首饰适合本法。但笔者未对首饰中常用的其他金属,如银、铬、锌、铁等进行相关实验,故其适用性需进一步研

究,不过,含有银、铬、锌、铁的金或铂的合金,如果有镑、钌、镍、金等金属镀层,可以用本实验清洗样品。此外,无机硅胶粘镶的首饰不适合本实验。另外采用本方法还应考虑首饰配镶的其他宝石在氢氟酸中的活性。

4.3 存在的主要问题

本实验主要讨论的是对红宝石表面的裂隙和坑洞中的玻璃清除,特别是在光学显微镜下容易识别的裂隙、坑洞充填物,但未能顾及宝石内部半愈合延伸至表面的微裂隙中物质在实验前后的变化。毕竟要确定一个样品是否可以定义为“充填”,不应该仅仅局限在表面裂隙与空洞内材料,还应该关注半愈合裂隙内物质的形态,如果半愈合裂隙内外来固态物质不能清除,严格地说,样品仍应定为“充填处理品”。但遗憾的是,本次实验研究由于受仪器设备分辨率的局限,未能顾及到半愈合裂隙内的形态。同样存在遗憾的是,因为仪器的局限,不能对实验后样品中残余的白色物质做进一步分析。显而易见,如果以后的研究能对这些白色衍生物准确鉴定的话,对红宝石中玻璃态物质的物相研究将会是重要的验证性证据。因此,本次实验偏重于探索一种方法,以满足带轻微玻璃充填物的红宝石处理需求,在宝石显微镜下,完成从充填处理红宝石向优化红宝石的转变。

5 结论

本文针对市场上出现的红宝石由于优化处理而产生轻微的玻璃残留物,利用适当浓度的 HF 酸浸泡后,玻璃残余被溶解而使该种红宝石回归到普遍所接受的热处理范围而非专门玻璃充填处理。利用 ICP-AES 对溶有玻璃残余物的 HF 酸进行检测获得了玻璃残留物中 Si 和 Al 的浓度并以此估算了玻璃残留物的质量,判定其中玻璃态物质的残留程度。该清理实验可完全清除红宝石内的玻璃残余物。红外光谱显示玻璃残留物清理前后的红宝石红外光谱的差异,清理后未能检测到清理前红宝石中玻璃残余物特征的 Si—O 振动峰。宝石显微镜观察表明,红宝石表面原先被玻璃所掩盖的裂隙在清理实验后得以显现。

致谢 中国地质大学(北京)博士生导师马鸿文教授对本文做出指导,并纠正了一些技术问题,在此

表示衷心感谢。同时感谢审稿人对文章提出的修改建议,使文章更加严谨。

References

- Guo Lihe and Han Jingyi. 2006. The mineralogical application of IR reflectance spectrometry[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 25(3): 250~256(in Chinese with English abstract).
- Hainschwang T. 2008. Lead-glass-treated blue sapphire[J]. *Gems & Jewellery*, 17(4): 4~5.
- Li Jianjun, Luo Yueping, Chen Zhenyu, *et al.* 2007. Usefulness and limitations of using routine FTIR spectra for identifying gemstones compared with the use of classical FTIR spectra using KBr pellets[J]. *The Australian Gemmologist*, 23(2): 64~70.
- Liu Xueliang, Fan Jianliang, Mao Jian, *et al.* 2008. Characterization of treated ruby impregnated with organic-inorganic substance performed by micro-confocal raman technology[J]. *Laser & Infrared*, 38(10): 984~986(in Chinese with English abstract).
- McClure S F, Smith C P, Wang W Y, *et al.* 2006. Identification and durability of lead glass-filled rubies[J]. *Gems & Gemology*, 42(1): 22~34.
- Qi Lijian, Zeng C G and Yuan Xinqiang. 2005. Lead-rich glass substance in filled treated rubies[J]. *Journal of Gems and Gemmology*, 7(2): 1~6(in Chinese with English abstract).
- Rockwell K M and Breeding C M. 2004. Rubies, clarity enhanced with a lead glass filler[J]. *Gems & Gemology*, 40(3): 247~249.
- Ruan Jin, Yu Jie, Qiao Shuang, *et al.* 2008. Imitation of ruby glass and filling in natural ruby[J]. *Journal of Gems and Gemmology*, 10(2): 45~47(in Chinese with English abstract).
- Sturman N. 2005. Lead glass-filled rubies appear in the Middle East[J]. *Gems & Gemology*, 41(2): 184~185.
- Themelis T. 2005. Glass-filled rubies (clarity-enhanced rubies with glass-forming additives)[J]. *Australian Gemmologist*, 22(4): 360~365.
- Wang Lisheng and Wang Pu. 2002. A study on the genesis of ruby deposits hosted in marbles[J]. *Geological Review*, 48(1): 34~37(in Chinese with English abstract).
- Xi Bo, Xu Rupeng, Gao Hongwei, *et al.* 2001. LRM spectrum characteristic of filled glass in heat-treatment rubies[J]. *Journal of Gems and Gemmology*, 3(4): 5~7(in Chinese with English abstract).
- Yang Kunbin, Peng Jinhui, Zhang Shimin, *et al.* 2005. Advance and prospect on heat treatment of ruby and sapphire[J]. *Journal of Guizhou University (Natural Sciences)*, 22(2): 215~220(in Chinese with English abstract).
- Zhou Quande and Wang Yiqun. 2000. Study on fourier infrared spectrum of ruby[J]. *Journal of Gems and Gemmology*, 2(1): 23~26(in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 郭立鹤,韩景仪. 2006. 红外反射光谱方法的矿物学应用[J]. *岩石矿物学杂志*, 25(3): 250~256.
- 刘学良,范建良,毛 荐,等. 2008. 显微共焦拉曼技术对有机-无机充填红宝石的表征[J]. *激光与红外*, 38(10): 984~986.
- 齐利剑, Zeng C G,袁心强. 2005. 充填处理红宝石中的高铅玻璃体[J]. *宝石和宝石学杂志*, 7(2): 1~6.
- 阮 进,于 杰,乔 爽,等. 2008. 仿红宝石玻璃制备与天然红宝石充填[J]. *宝石和宝石学杂志*, 10(2): 45~47.
- 王礼胜,王 璞. 2002. 大理岩型红宝石矿床成因研究[J]. *地质论评*, 48(1): 34~37.
- 奚 波,许如彭,高红卫,等. 2001. 热处理红宝石中玻璃充填物的拉曼光谱特征[J]. *宝石和宝石学杂志*, 3(4): 5~7.
- 杨坤彬,彭金辉,张世敏,等. 2005. 红、蓝宝石热处理现状及前景[J]. *贵州大学学报(自然科学版)*, 22(2): 215~220.
- 周全德,王以群. 2000. 红宝石傅里叶红外光谱研究[J]. *宝石和宝石学杂志*, 2(1): 23~26.