

辐照处理对碧玺物理性质的影响^{*}

吴瑞华 林善园 白峰 张生俊

(中国地质大学珠宝学院, 北京 100083)

主题词 碧玺 辐照处理 色心 宝石改善

提 要 辐照处理是碧玺颜色改善很重要的一种方法。本文对一系列碧玺样品作了高能电子辐照处理, 并对其物理性质作了对比测试。实验发现, 辐照处理会使宝石的物理性质, 如密度、晶胞常数、颜色等发生一定变化。对于不同的宝石, 辐照处理的影响不同。

1 前 言

碧玺[XY₃Z₆B₃Si₆O₂₇(O, OH, F)₄]是一种复杂的含硼的硅酸盐矿物(X= Ca, K, Na, Y = Fe²⁺, Mg²⁺, Al, Li, Fe³⁺, Mn²⁺; Z= Al, Cr³⁺, Fe³⁺)^[1,5]。其成分、结构均相当复杂, 所含元素可涉及元素周期表中的大多数元素, 且结构中存在着六、四及三次配位^[11]。碧玺的改善处理, 主要目的在于对其颜色的改良, 以产生比原石更漂亮的颜色。常用的有辐照、热处理等方法^[2~5]。前人对辐照处理的研究一般也仅限于对颜色变化的讨论^[6]。

本文对云南、巴本的碧玺作了高能电子辐照处理实验, 并对其物性变化作了对比研究, 分析了辐照对物性的影响。实验样品原色为粉红、棕黄及各种绿色, 大小为0.5~2 cm。

云南以及巴本碧玺的产出特征和宝石学特征, 前人已作过研究^[5~7], 有人曾对巴西碧玺作过较详细的热处理研究^[6~8]。但对于碧玺辐照处理的研究, 却并不多见。

2 辐照基本原理

辐照可分为高能粒子辐照和射线(或称电磁波)辐照两种。依使用设备(产生辐照源的方法), 有Co-60(γ射线设备)法、电子线性加速器法及核反应堆法等(见表1)。

辐照法的基本原理是利用高能粒子或射线的作用, 改变晶体中某些离子的电子结构, 在晶体中形成点缺陷, 从而产生色心, 即颜色中心, 引起颜色的变化。高能粒子或射线与宝石中的离子作用时, 会发生强烈的散射作用。经过这种散射作用, 某些离子的电子结构可能发生变化, 某些电子会被轰离原来的位置甚至原来的离子, 而有的(邻近的)离子则可能在散射过程中捕获一个多余电子。因散射过程中伴随有很高的能量, 变化后的电子结构将处于较稳定的状态。实际上, 电子留下的空位与多余电子形成空位-电子对。对电子而言, 离子对它的捕获形成了一个势阱。当有光能辐照时, 这个电子结构便会吸收某些特定能量的光, 电子发生跃迁, 这就形成了电子色心。捕获势阱的深度决定了色心的稳定

* 第一作者简介 吴瑞华, 女, 1947年出生, 博士, 副教授, 主要从事教学和宝石鉴定及改善研究。

收稿日期 1998-08-12, 改回日期 1998-10-06

表 1 辐照源类型与特性

Table 1 Types and characteristics of radiation sources

方法设备	辐照源	能量(MeV)	剂量(Mrad/h)	放射性
Co-60	β	0.309	几个	被容器吸收
	2γ	1.17, 1.33	—	—
电子线性加速器	电子	< 3	—	无
		3~ 15	超过几百	无~ 少(7~ 18MeV 时有韧致辐射导致的放射性)
		> 15	—	有
核反应堆	中子	高~ 低	—	大
	γ	—	—	—

性。色心的形成与吸收光能产生颜色如图 1 所示。高能电子或射线也会使某些离子离开原位, 形成空位缺陷, 吸收光能后形成空穴色心。电子色心与晶体中的电子缺陷有关, 而空穴色心与弗伦克尔(Frenkel)缺陷或肖脱基(Shottky)缺陷有关。

本文的实验采用 12MeV 电子加速器辐照的方法, 对各样品进行大致等剂量的辐照处理, 一般, 对碧玺可用 20 万~ 50 万通量的辐照剂量。这种辐照方法的优点是放射性残留少。可用于宝石改善的射线(或粒子)的特性如表 2 所示。

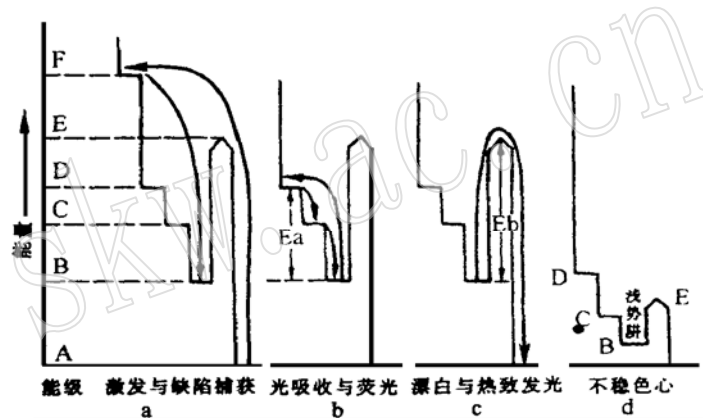


图 1 色心的形成、光能吸收与颜色的产生(据参考文献[9])

Fig. 1 Color center formation, absorption of light energy and creation of color (from reference[9])

表 2 用于宝石辐照的射线(粒子)的特性(据参考文献[2])

Table 2 Nature of rays and Particles used for gem irradiation(from reference[2])

	辐照类型	典型能量(eV)	着色均匀性	所需动力	感生放射性	局部发热
电磁波	光	2~ 3	不定	低	无	无
	紫外, 短波	5	不定	低	无	无
	X 射线	10000	差	中	无	无
	γ 射线	1000000	好	无	无	无
粒子	中性: 中子	1000000	好	很高	有	无
	负电: 电子	1000000	差	高	无	很强
	负电: 电子	10000000	差	高	有	很强
	正电: 质子, 氦核, α 粒子等	1000000	差	高	有	有些

3 结果与测试

对辐照后的宝石进行了 200 °C 左右的低温热处理, 以消除不稳定色心。热处理后, 样品的颜色没有变化。然后, 对样品进行了物理性质的测定。

辐照后的宝石, 物理性质发生了一定的变化, 变化最明显的是颜色。实验发现, 有的宝石颜色发生明显变化, 有的变化不明显, 但颜色总体上是向着较深的方向变化。有两颗宝石 (B- X- 3、Y- W- 9) 出现了双色, 但两种颜色差异并不大: 一颗为浅棕黄- 红棕双色, 一颗为粉红- 黄棕双色 (表 3), 且一颗沿平行 c 轴方向呈现双色, 一颗沿垂直 c 轴方向出现双色。其他物性变化趋势与颜色大致相似, 但折射率例外, 折射率在处理前后变化不明显, 对实验结果的统计平均表明, 折射率的平均值在处理前后无变化。处理前后各物性参数对比如表 3 至表 8 所示。

表 3 辐照处理前后颜色对比

Table 3 Comparison of colors between treated and untreated tourmalines

样品号	Y- A- 4	Y- A- 8	Y- A- 11	Y- A- 12	Y- W- 8	Y- W- 9	B- X- 2	B- X- 3
辐照前	翠绿	暗绿	蓝绿	暗绿	米黄	棕黄	淡粉红	粉红到红
辐照后	深玫瑰红	浅红棕	深玫瑰红	绿带黄色调	浅棕黄	黄棕- 粉红双色	粉红	红棕- 浅黄棕双色

注: 这里颜色是指宝石整体的颜色, 未计其双色性

表 4 辐照处理前后成分对比 (wt%)

Table 4 Comparison of EPMA results between treated and untreated tourmalines (wt%)

样品号	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	CoO	NiO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	CuO	总量
Y- A- 4	39.35	0.02	39.10	0.21	0.58	1.86	0.00	0.44	0.00	0.00	0.03	1.59	0.17	0.00	83.35
RY- A- 4*	38.78	0.06	38.93	0.00	0.85	1.64	0.00	0.63	0.25	0.00	0.01	1.35	0.09	0.00	82.57
Y- A- 8	39.52	0.10	39.28	0.00	3.40	1.75	0.00	0.25	0.00	0.37	0.07	2.04	0.23	0.23	87.24
RY- A- 8	37.12	0.18	36.27	0.00	3.89	1.68	0.00	0.05	0.00	0.00	0.06	2.37	0.33	0.00	81.95
Y- A- 11	38.14	0.02	37.13	0.00	2.07	2.41	0.00	0.33	0.00	0.25	0.00	2.78	0.33	0.05	83.51
RY- A- 11	36.48	0.00	35.05	0.15	1.84	2.55	0.00	0.37	0.00	0.00	0.00	2.26	0.00	0.00	78.70
Y- A- 12	40.37	0.14	39.65	0.03	4.23	1.02	0.00	0.22	0.00	0.17	0.04	2.44	0.33	0.01	88.65
RY- A- 12	38.36	0.18	38.12	0.06	4.16	0.78	0.00	0.29	0.02	0.08	0.04	2.20	0.12	0.00	84.41
Y- W- 8	41.66	0.04	43.63	0.00	0.00	0.10	0.00	0.81	0.13	0.00	0.00	1.60	0.42	0.23	88.62
RY- W- 8	39.14	0.12	41.84	0.08	0.02	0.00	0.00	0.72	0.00	0.31	0.06	1.23	0.10	0.12	83.74
B- X- 2	39.56	0.01	41.54	0.00	0.00	0.40	0.00	0.68	0.00	0.06	0.08	1.18	0.38	0.00	83.89
RB- X- 2	39.76	0.00	41.93	0.00	0.00	0.98	0.00	0.85	0.00	0.31	0.06	1.43	0.00	0.12	85.44

测试仪器型号: JCSA- 733 型电子探针; 测试条件: 15kV, 40deg, 100sec;

测试单位及测试者: 中国地质大学(北京) 电子探针室 赵 磊

* 一样品号中有 R 表示经辐照处理后的样品

表 5 辐照处理前后晶胞常数对比

Table 5 Comparison of cell dimensions between treated and untreated tourmalines

样品号		Y- A- 4	Y- A- 12	B- X- 3	Y- W- 9
处理前	a (Å)	15.86658	15.91990	15.87925	15.85455
	c (Å)	7.11324	7.14177	7.12114	7.11680
处理后	a (Å)	15.88536	15.88608	15.84706	15.85699
	c (Å)	7.12409	7.11756	7.10613	7.11412

注: 据粉晶 X 射线衍射结果。测试仪器型号: D/max- RC; 测试条件: Cu 靶, 50kV, 80mA, 8deg/min;
测试单位及测试者: 中国地质大学 X 射线衍射室 陈荣秀

表 6 辐照处理前后硬度对比

Table 6 Comparison of hardness between treated and untreated tourmalines

样品号	硬度表示	Y- S- 4	Y- A- 8	Y- A- 11	Y- W- 8	B- X- 2
处理前	H_V	1168	1097	1355	1206	1187
	H_M	7.109	6.692	7.450	7.185	7.147
处理后	H_V	1226	1226	1228	1452	1452
	H_M	7.224	7.224	7.344	7.644	7.644

测试仪器型号: OPTHOLOV- 2 POHBK 显微镜; 测试条件: 样品具抛光面;
测试单位及测试者: 中国地质大学(北京) 珠宝学院光度计室 孙庆云、周 怡

表 7 辐处理照前后折射率对比

Table 7 Comparison of reflection indices between treated and untreated tourmalines

样品号		Y- A- 4	Y- A- 8	Y- A- 11	Y- A- 12	Y- W- 8	Y- W- 9	B- X- 2	B- X- 3
处理前	ω	1.639	1.640	1.640	1.638	1.638	1.638	1.638	1.638
	ϵ	1.620	1.620	1.618	1.620	1.620	1.618	1.620	1.621
处理后	ω	1.640	1.638	1.641	1.640	1.638	1.640	1.640	1.638
	ϵ	1.618	1.620	1.620	1.620	1.620	1.620	1.620	1.620

测试仪器型号: A- KRUSS 折射仪; 测试条件: 钠光源;
测试单位及测试者: 中国地质大学(北京) 珠宝学院 张生俊

表 8 辐照前后密度对比

Table 8 Comparison of densities between treated and untreated tourmalines

样品号	Y- A- 4	Y- A- 8	Y- A- 11	Y- A- 12	Y- W- 8	Y- W- 9	B- X- 2	B- X- 3
处理前	3.052	3.071	3.086	3.054	3.148	2.850	3.045	3.030
处理后	3.041	3.136	3.075	3.080	3.064	3.040	3.069	3.059

测试仪器型号: MP200A 电子天平, 精度 1mg; 测试方法: 静水称重法; 测试条件: 室温;
测试单位及测试者: 中国地质大学(北京) 珠宝学院 张生俊

4 分析与讨论

4.1 颜色

由表3可见, 经辐照处理后, 样品颜色大多发生较大变化, 但个别样品变化不大。辐照处理后, 样品颜色趋于向深色带红色调方向变化, 这可能与宝石中的Mn、Fe、Ti、Cu和Al、Si及OH中的O等元素或离子团经辐照后产生电荷变化及空位变化的关系。

辐照可能产生如下的电荷变化: $Mn^{2+} \rightarrow Mn^{3+} + e$; $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e$; $Ti^{4+} + e \rightarrow Ti^{3+}$; $Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+}$ 。

但辐照结果更直接地与晶体中各位置上发生的异价类质同像替代有关。当存在这种异价类质同像替代时, 如 Mg^{2+} 或 Mn^{2+} 对 Na^{+} 的替代, Fe^{3+} 、 Ti^{3+} 或 Mn^{3+} 、 Cr^{2+} 对 Mg^{2+} 或 Fe^{2+} 的替代及 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Mn^{3+} 等对 Si^{4+} 的替代, 将导致晶体中存在缺陷, 当受到辐照时, 便容易形成电子色心。另一些粒子, 如Li、O及OH、F等, 在高速粒子作用下, 有可能会离开原位, 而形成空穴色心。色心对光谱中特定能量段的选择性吸收便造成了辐照后的颜色。

4.2 化学成分

表4给出的是辐照前后样品成分的对比如。样品经辐照后, 其成分总百分比比辐照前相对减少。在这里, 巴西产的B-X-2样品则为例外, 其成分总百分比略有升高。各种微量组分, 剔除成分不均匀因素, 可视为无变化, 因而, 这些变化就可以认为集中于 SiO_2 和 Al_2O_3 的变化。所以, 总百分比的变小可能与Si和Al含量的相对减少有一定关系。

4.3 晶胞常数

晶胞常数表现出三种变化特点。有的变大, 有的变小, 有的则几乎无变化(表5)。辐照处理后颜色变化大的, 晶胞常数变大, 而颜色变化不大的, 则晶胞常数变小或几乎不变。这是由于: (1) 成分不同, (2) 晶体完善不同, 造成辐照时对晶格产生了不同的影响。辐照可能使某些粒子电荷结构改变, 因而导致其静电场的略为改变, 这将对与该离子相关的配位离子和配位体产生影响。此外, 由于碧玺中普遍含有OH及F, 辐照时高能的作用也可能使羟基离开晶体, 使晶胞常数变小。辐照还会改造晶格中原有的空位, 或产生空位, 而使晶胞发生变化。

4.4 硬度

辐照处理后, 样品硬度一般变大(表6)。按一般推理, 晶胞变大, 似乎硬度应该变小, 但实验结果并非如此(如样品Y-A-4)。这是由于硬度反映的是晶格结合强度的大小, 与晶胞间并不是绝对相关。因而可知, 辐照处理后, 样品晶格间结合强度变大(硬度变大)。这与辐照对晶体中原有空位的改造可能有一定关系。辐照中能量的介入, 会对晶格有一定程度的调整, 这种调整增强了各离子间的结合强度。虽然辐照过程中也可能会造成一些空位, 但总体上, 晶体结合强度得到了加强。

实验中还发现, 辐照处理后, 宝石的脆性也变大, 特别是当外力作用在c轴方向上时, 表现更为明显。例如, 用压入法进行硬度测试时, 在样品的c轴方向常会出现微裂痕炸裂的现象。

4.5 折射率

样品的折射率在辐照处理前后基本没有变化(表7)。这也许是辐照未使宝石晶体的内电场发生大的改变之故。

4.6 密度

辐照处理后,样品的密度也出现了有的变大、有的变小的现象(表8)。但密度的变化是随晶胞的变化而变化的。如样品Y-A-4,经辐照处理后晶胞变大,其密度则变小。样品Y-A-12、B-X-3、Y-W-9,处理后晶胞变小,其密度便出现变大的趋势。

5 结 论

在辐照处理中,由于高能粒子(电子)的作用,总会在碧玺晶体中形成色心,因而,宝石的颜色一般都或多或少有些变化。由于色心吸收能量的不同,因而,即使是同种颜色的宝石,辐射处理后颜色的变化也不一定相同。

粒子的作用还会对晶格作一定调整,这就导致了密度、晶胞、硬度等的变化。但由于不同碧玺种属及不同样品成分各异。故辐照对宝石各种物性的影响就不尽一致,如晶胞常数、密度等出现正变化或负变化。但辐照处理对折射率的影响并不明显,表明在辐照过程中,晶体内部电场的改变并不明显。但由于辐照并没有改变宝石的晶体结构,故不会改变碧玺的本质性质。

辐照作为一种改色处理方法,它只是作为一种外因,对颜色和其他物性产生影响;这些影响本质上取决于碧玺的成分和结构。只有当成分具某些特定匹配时,辐照处理对碧玺颜色改善的效果才会明显。

参 考 文 献

- 1 Dietrich R V. The tourmaline group. Van Nostrand Reinhold, New York, 1995.
- 2 Nassau K. Gemstone enhancement. Butterworths, London, 1984.
- 3 Kammerling R C, Koivula J I and Kane R E. Gemstone enhancement and its detection in the 1980s. *Gems and Gemology*, 1990, 26 (1): 32~ 49.
- 4 Ashbaugh III C E. Gemstone irradiation and radioactivity. *Gems and Gemology*, 1989, 25 (4): 196~ 213.
- 5 Cassedanne J P, Roditi M. The location, geology and mineralogy of gem tourmaline in Brazil. *Journal of Gemmology*, 1996, 25 (4): 263~ 298.
- 6 Fritsch E et al. Gem quality cupriar elbaite tourmalines from Sao Jose DA Batalha, Paraiba, Brazil. *Gems and Gemology*, 1990, 26 (3): 189~ 205.
- 7 Becker G. Gem news: Treated Paraiba tourmalines. *Gems and Gemology*, 1990, 26 (1): 103~ 104.
- 8 张良钜. 碧玺的宝石学特征. 桂林工学院学报, 1996, 16 (3): 291~ 296.
- 9 K. 拿骚. 颜色的物理与化学. 李士杰, 张志三译. 科学出版社, 1991.

The Effects of Irradiation on Some Physical Properties of Tourmaline

Wu Ruihua Lin Shanyuan Bai Feng Zhang Shengjun
(Gemological School of China University of Geosciences, Beijing 100083)

Key Words: tourmaline; irradiation; color center; gem enhancement

Abstract

Tourmaline is a kind of gem material with complex structure, composition and isomorphous substitution, which results in diverse types and colors of this gem. Irradiation is fairly important among the color enhancement methods of tourmaline, whose composition almost covers the whole periodic table. This paper deals with the tourmalines irradiated by 12-MeV high energy electrons. Tests on some physical properties of both untreated and treated samples were made. As a result, the authors have found that irradiation of high energy particles can cause some changes of physical properties of this gem, such as density, cell dimensions and color. One of the causes of color change is that irradiation creates and removes some crystal defects called color centers. There are two kinds of color centers, namely the electron center and the vacancy center. The actions of particles or rays on ions of Mn, Fe, Ti, Cu, Al, Si and O in OH may be probably the cause for the deep hue of some irradiated samples. Irradiation may alter the ion valence state and its position, and hence create the color center. Irradiation also reduces the total element composition of the gem and raises its hardness. Nevertheless, it only causes negligible changes on reflection indices, and the changes of cell dimensions vary with treated colors.

致 谢

1998年度,许多岩石学、矿物学专家为本刊评审过稿件,为本刊质量的提高做出了重要贡献。为此,本刊编辑部向他们致以衷心的感谢!

这些专家有:(以姓氏笔划为序)

万渝生 王 濮 王天兴 王立本 王宗良 王松山 王海平 毛景文 白文吉
刘成林 汤集刚 曲高生 孙岱生 张 旗 张乃娴 张天乐 张宗清 张招崇
张建新 张振禹 邹天人 李兆鼐 李延河 李荫清 李胜荣 芮宗瑶 吴才来
余金生 沈廷超 杨岳清 杨慧宁 陈殿芬 季克俭 金若谷 周 卫 洪大卫
施倪承 袁忠信 耿元生 夏林圻 郭立鹤 崔军文 梁祥济 曹正民 蒋忠诚

其中不少专家还多次为本刊评审稿件。

《岩石矿物学杂志》编辑部