

等离子体技术在山东蓝宝石改色中的应用^{*}

张世宏¹, 丘志力²

(1. 中山大学物理学系, 广东 广州 510275;
2. 中山大学宝石研究鉴定中心, 广东 广州 510275)

摘 要: 利用等离子体技术对较难改色的山东蓝宝石进行改色实验, 样品在温度低于 800 °C 条件下处理 4 h 后, 蓝宝石透射光谱曲线的主、次峰波长的峰值增至原来的 1.4~3.4 倍, 主、次峰波长向蓝紫波段(即短波方向)前移, 显示出山东蓝宝石的透明度提高, 颜色的色度变得纯正。实验表明, 低温等离子体技术宝石改色工艺的效果是明显的。和其它改色方法相比, 等离子体技术有使改色处理温度大大降低, 时间缩短, 效果显著, 节能、不污染环境等优点, 表明该方法是一个值得尝试的改善处理方法。该方法的具体原理仍有待进一步探讨。

关键词: 等离子体技术; 改色处理; 山东蓝宝石

中图分类号: P574.1; P578.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2003) 03-0124-03

1 山东蓝宝石改色

山东蓝宝石发现于 20 世纪 80 年代中期, 该地的蓝宝石来源于和碱性玄武岩有关的次生冲积物。该矿以产量大, 颗粒大, 颜色深和开采容易引起国际宝石界的广泛关注, 为了能提高其宝石学价值, 国内 20 多家研究单位对蓝宝石的成色机理及改色改善进行了深入的研究, 取得了大量成果。

山东蓝宝石的成色机理目前主要有 3 种观点:

① 认为颜色是由 $\text{Fe}^{2+}-\text{O}-\text{Ti}^{4+}$ 之间的电荷转移引起的。这种观点以分子轨道理论为基础, 认为蓝宝石内的 Fe^{2+} 和 Ti^{4+} 是致色离子。当蓝宝石受到光照时, 一个电子由 Fe^{2+} 跃迁到 Ti^{4+} 上, 从而发生 $\text{Fe}^{2+} + \text{Ti}^{4+} = \text{Fe}^{3+} + \text{Ti}^{3+}$ 的能态变化, 使蓝宝石(刚玉晶体)呈现蓝色。在 Ti^{4+} 足够多的前提下, Fe^{2+} 含量越多, 蓝宝石呈现的蓝色就越深^[1,2]。② 认为颜色除由 $\text{Fe}^{2+}-\text{O}-\text{Ti}^{4+}$ 之间的电荷转移引起外, 还和 $\text{O}-\text{Fe}$ 之间的电荷转移或 $\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{3+}$ 之间的电荷转移有关^[3]。③ 认为其中铁含量太高, 特别是存在的 $\alpha\text{-Fe}$ 是蓝宝石颜色深, 透明度差的重要原因^[4,5]。

根据以上的研究成果, 对山东蓝宝石的颜色改善主要利用高温氧化的方法, 使深颜色蓝宝石其中的一部分 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} , 或使一部分固溶在 Al_2O_3 中的 Ti^{4+} 以 TiO_2 相沉淀下来, 达到降低颜色深度和改善色调的目的。一般的改色温度大多在 1 600~1 800 °C, 高的可达 1 900~2 000 °C。除此外, 还有人采用高温还原法, 真空高温法, 助熔剂

高温法, 高温高压法分别开展了有关实验研究^[6]。但效果都不是很好, 改色后的蓝宝石大部分都呈现出颜色发灰, 部分失去蓝色及加工成翻面宝石后无法折射出“火”等, 蓝宝石的宝石学价值也没有真正发挥出来。因此, 改善深颜色山东蓝宝石颜色的研究仍有待深入。本文采用等离子体方法, 对山东蓝宝石进行了颜色改善的实验研究。

2 样品与方法

(1) 样品: 4 块山东蓝宝石, 半自形桶状, 大小分别为: (a) 2 mm×18 mm×9 mm, (b) 2 mm×15 mm×11 mm, (c) 2 mm×18 mm×12 mm, (d) 2 mm×20 mm×10 mm, 曾经过 1 500 °C 的高温处理, 颜色为深蓝色, 半透明。

(2) 方法: 将蓝宝石样品放入石英管中, 密封, 用真空泵抽真空至 1~10 Pa ($10^{-2} \sim 10^{-1}$ mmHg); 将电阻丝炉加热至 800 °C, 之后将石英管放入炉中, 同时加高频电场产生等离子体。加热 4 h 后, 停止加热, 关高频电场。冷却后取出样品。

样品加热前后分别用 WDG500-1A 型光栅单色仪测量透射光谱特性曲线。具体采用 6 V/12 W 钨白炽灯光源, 透镜聚光, GDB-411 型光电倍增管, JW-30 型晶体管稳流源, 日立牌自动函数记录仪, 交流稳压电源组成的稳压, 稳流的全自动的测量系统来测定。

3 结果与讨论

样品处理前后的透射光谱见图 1。由图 1 可以看出, 处理前后蓝宝石透射光谱有明显不同。处理

* 收稿日期: 2003-04-18

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(49602025); 广东省自然科学基金资助项目(011143)

作者简介: 张世宏(1936年生), 男, 实验师; 通讯联系人: 丘志力; E-mail: ces200@zsu.edu.cn

后的样品，其吸收光谱的峰值都有明显升高，主、次峰的峰值升至原来的 1.4~3.4 倍，表明样品的透明度提高了；主峰向短波方向（蓝紫色波段）平移分别为4.3、2.8、2.3 和 8.4 nm，次峰波峰分别平移了 9.6、2.9、8.5 和 2.0 nm，表明样品的颜色更蓝。说明低温等离子体宝石改色工艺的效果是明显的。

本工艺方法由于改色温度可以在 800 ℃ 的温度条件下完成，有不破坏宝石内部结构，保持宝石天然本性的优点；对蓝宝石半成品、成品均能进行改色处理，且废品率较低。相对于其他改色方法，等

离子体方法具有温度低、效果明显和不污染环境等优点。对该技术的研究与应用，对加快我国蓝宝石资源的开发利用，提高山东蓝宝石资源的经济价值有重要意义。应用等离子体对蓝宝石改色，是新的物理技术在宝石学上的尝试，其原理是利用一定温度条件下等离子体所产生的特殊环境来加速蓝宝石晶体内部离子价态转变，从而降低蓝宝石改色所需要的温度以及时间，提高改色的效率，初步的实验表明它对深颜色蓝宝石的改色是有效的，但其具体机理仍有待深入研究。

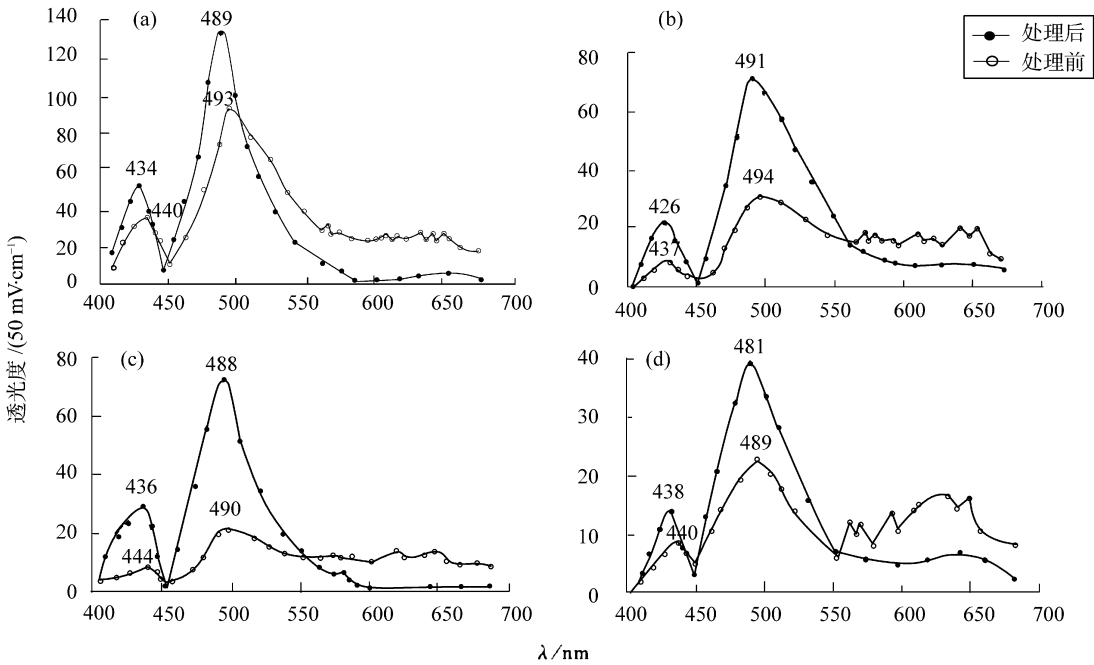


图 1 蓝宝石透射光谱特征曲线
Fig 1 Transmitted spectra for sapphires of Shandong before and after plasma-treatment

致谢：感谢中山大学物理系朱琼瑞教授及研究生周光坛在测量透射光谱特性曲线过程中给予的帮助！

参考文献：

[1] 曹荣龙, 曹珠. 山东蓝宝石蓝色调的谱学研究[J]. 珠宝科技, 1997, 9(1): 42—45.
[2] 邹进福. 山东昌乐蓝宝石的谱学特征及呈色机理[J]. 桂林工学院学报, 1995, 15(3): 252—256.
[3] 丁振华. 山东蓝宝石的呈色机制[J]. 矿物学报, 1993, 13

(1): 46—51.
[4] 孙宏娟, 莫宣学, 林培英. 蓝宝石主要致色元素与其颜色关系的实验研究[J]. 岩石学报, 1998(3): 381—387.
[5] 刘建成, 胡百柳, 张道标, 等. 山东蓝宝石的吸收光谱、EPR 和杂质分布[J]. 无机材料学报, 1992, 7(3): 366—369.
[6] NASSAU KURT. Heat treating ruby and sapphires: technique aspects[J]. Gems and Gemmology, 1981, 17: 121—131.

Research on the Application of Plasma Technique to the Colour Enhancement of Sapphires of Shandong Province

ZHANG Shi-hong¹, QIU Zhi-li²

(1. Department of Physics, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China;

2. Gemological Research & Testing Center, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Plasma technique was used to enhance the colour of sapphires of Shangdong to which the other methods were not effective. After sapphire specimen were treated at 800 °C for 4 hours, the highest and the second highest peaks of the sapphires specimens in transmitted spectra shifted to violet wave part (shorter wave part), and their peak values were 1.4~3.4 times of the original peak values. The spectra showed that the sapphires turned to be more transparent and have purer tone after treatment. The result also showed that plasma method need lower temperature and shorter time, and does not pollute the environment as compared with other color enhancement methods. But the mechanism of the method is not clearly known in detailed and need more research.

Key words: plasma technique; color enhancement; sapphire of Shandong

·简 讯·

《海洋微生物及其代谢产物》一书面世

中山大学林永成教授主编的《海洋微生物及其代谢产物》一书由中央统战部华夏英才基金资助, 2003年1月化学工业出版社出版发行。

海洋微生物是一个寻找天然活性物质的巨大宝库, 其特殊的生活环境和生态系统, 使其代谢产物具有很多新颖的结构和令人惊喜的生物活性, 正是基于此, 海洋微生物代谢产物将对新药的发现、环境保护、生物材料、海产养殖等领域产生巨大的促进作用。

《海洋微生物及其代谢产物》一书对海洋微生物及其代谢产物进行了全面描述。它介绍了海洋微生物的生存和生态学知识; 分离和培养方法; 对代谢产物的分离、纯化、分子结构测定、合成和药理活性等作了较系统而详尽的阐述; 还附有新化合物的较详细的理化和波谱数据。该书所用材料来自国内外新的和权威的研究资料, 以及作者自己的研究成果, 引用文献至2002年共1000余篇, 描述新化合物800多个。该书的作者均从事海洋微生物研究多年, 在海洋微生物方面承担了包括国家863计划项目、多项国家自然科学基金等的科研任务。本书着重阐明关于海洋微生物独特的研究理论和技术方法, 阐述了目前的研究现状, 分析了未来的发展发向, 具有较高的学术性、前沿性、实用性和可读性。

海洋微生物代谢产物研究, 已成为国际上一个研究热点。该研究国际上始于20世纪80年代, 90年代后期进入快速发展阶段, 国内则在90年代后期才起步。在目前从海洋微生物中所发现的新化合物中, 几乎80%涉及到生理活性问题, 包括抗菌、抗癌、抗病毒、抗心血管病等, 在药理学和毒理学上已有一些重要的发现。海洋微生物的研究, 目前以开发新药为主要目标, 是国际上公认的寻找新药的重要方向, 作为微生物学、化学和药理学多学科交叉的领域, 它将成为高科技研究的一个新的生长点。在大量精力被倾注于研究海洋微生物及其新奇化合物的今天, 这本书的出版是十分及时的。前英国真菌学会主席, 国际著名海洋真菌学权威 E. B. G. Jones 教授为本书写序, 他认为“目前还没有其它书以如此齐全的资料介绍这一领域, 因此, 本书是独一无二的”。这是目前所知的第一本系统地介绍这一领域研究成果的著作。

本书可供从事海洋生物, 海洋药物开发研究工作的科技工作者和有关专业的大专院校师生参考, 对有关企业的技术人员也有一定的价值。本书定价 68.0 元, 现全国各地新华书店有售。

(李厚金)