

# 云南祖母绿的改性研究

祖恩东, 段云彪, 缪双花

(昆明理工大学 材料与冶金工程学院, 云南 昆明 650093)

**摘要:** 对祖母绿的热处理试验, 进行一系列介质环境(氧化、还原条件)、升温速率、恒温时间和温度的选定, 以达到对祖母绿颜色、光泽、透明度的改善. 在此基础上, 对祖母绿热扩散无机注入处理, 充填裂隙、孔隙改善颜色状态, 提高透明度. 利用显微拉曼光谱, 紫外-可见吸收光谱, 对祖母绿进行测试分析. 分析结果证明了实验方案的正确性, 达到对祖母绿人工改善的预期效果.

**关键词:** 宝石; 祖母绿; 人工改善; 热处理; 无机注入处理; 拉曼光谱

**中图分类号:** P619.28 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-855X(2004)06-0019-03

## The Enhancement Study of Yunnan Emerald

ZU En-dong, DUAN Yun-biao, MIAO Shuang-hua

(Faculty of Material and Metallurgical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650051, China)

**Abstract:** Treating atmosphere, heating rate, temperature, as well as annealing time are systematically tested in order to improve the gloss and the transparency of emerald, which is produced in Yunnan province. In terms of these studies, optimal treating condition is picked out and used in the following treating process to further enhance the gloss and the transparency of emerald through injecting or diffusing inorganic material into the cracks or holes in the emerald. Micro-zone Raman spectroscopy, ultraviolet-visible light absorption spectroscopy are employed to investigate the properties of treated emerald. The results demonstrate that the treated emerald is as good as expected, thus indicating that the treating processes employed are reasonable and effective.

**Key words:** emerald; enhancement; heat treatment; inorganic poured treatment; Raman Spectra

## 0 引言

产于云南省麻栗坡县的祖母绿是我国近年来发现的又一珍稀宝石品种, 商业上俗称为云南祖母绿. 市场对祖母绿的需求越来越大, 而优质天然祖母绿的产量却越来越少. 解决这一供求矛盾比较有效的途径就是对某些缺陷和颜色不佳的天然祖母绿进行人工改善, 以弥补天然祖母绿资源的不足. 作者对云南麻栗坡祖母绿进行了热处理和热扩散处理, 并对热处理和热扩散处理工艺前后的祖母绿进行了拉曼光谱和荧光光谱的研究, 旨在为祖母绿的优化处理提供理论依据.

## 1 实验样品及仪器

### 1.1 实验样品

云南麻栗坡祖母绿的色调丰富, 常见有深绿色、绿色、黄绿色、浅绿色和淡绿色, 以绿色和蓝绿色的品种为主, 占 65%. 深绿色的品种一般透明度高, 是优质祖母绿, 产率在 10% 以下. 淡绿色和浅绿色的品种占 20%~25%. 整体上麻栗坡祖母绿的透明度不佳, 半透明至微透明的晶体在 80% 以上, 透明品种在 20% 以下. 麻栗坡祖母绿的化学成分以富 V、低碱、贫 Cr 和 Fe 为特征, Cr、V、Fe 为该类型祖母绿最重要的致色元素, 其含量及其比值直接影响祖母绿的色调和饱和度. 其中 V 含量普遍高于世界其他产地祖母绿的平均含量, Fe 以三价为主, 属于一种典型的 Cr、V、Fe 共同致色的低碱、贫 Cr、Fe、富 V 的祖母绿<sup>[1~3]</sup>. 这为热处

收稿日期: 2004-06-15.

第一作者简介: 祖恩东(1970~), 男, 讲师, 博士研究生. 主要研究方向: 分子光谱学. E-mail: zend1000@hotmail.com.

理调整  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$  的含量提供了基础。

实验样品为云南麻栗坡产出的淡绿色祖母绿晶体,晶体形状主要为块状体,质量约为20~30 ct。

## 1.2 实验设备及测试仪器

实验使用的设备为可控硅控温电阻加热炉,额定最高加热温度为1300,功率为3 kW,采用英国 Renishaw 公司 MKI1000 型的显微共焦拉曼光谱仪、普析通用公司 TU-1221 型紫外-可见分光光度计对优化处理前后的祖母绿进行拉曼光谱、荧光光谱及透过率进行分析。

## 2 实验方法及讨论

### 2.1 热处理方法

#### 2.1.1 介质对改性的影响

分别选用氧化剂( $\text{K}_2\text{MnO}_7$ ),还原剂(活性炭)埋烧祖母绿,判别祖母绿是在氧化气氛中,还是在还原气氛中热处理效果好。实验最高温度为450,升温速率为20/10 min,恒温5 h。结果发现在氧化条件下热处理后的祖母绿颜色干枯、无光泽,微裂隙更加明显,而在还原气氛下热处理后的祖母绿透明度较好,颜色无干涩现象,紫外光下(238 nm)透过率由0.1053变为0.1484,提高41%。

#### 2.1.2 升温速率对改性的影响

确定了介质性质是以还原气氛中热处理,450 恒温5 h,以20/5 min、20/10 min、200/15 min、20/20 min升温速率。结果发现在还原气氛下,以20/5 min的升温速率,450 恒温5 h,较其他升温速率祖母绿的透明度、光泽及颜色的温润性好。紫外光下(238 nm)透过率提高幅度分别为21%、26%、34%、42%。

#### 2.1.3 温度对改性的影响

以介质性质、升温速率、恒温时间为不变量,在还原气氛下,升温速率为20/5 min,恒温时间为5 h,选择400、450、500、550、600 进行实验,结果发现400和450时祖母绿的透明度和光泽较好。紫外光下(238 nm)透过率提高幅度分别为34%、37%、28%、17%、12%。

#### 2.1.4 恒温时间对改性的影响

以还原气氛、升温速率、温度为不变量,在还原气氛下,升温速率为20/5 min,恒温温度为400和450,恒温时间为1 h、2 h、3 h、4 h、5 h,结果发现恒温400、恒温4 h的条件下,祖母绿的改性结果较好,其紫外光下(238 nm)的透过率提高35%。

#### 2.1.5 实验小结

通过上述一系列的对比实验,初步判断出祖母绿人工改善热处理实验的最佳实验条件为:在还原气氛、升温速率为20/5 min、温度为400、恒温时间为4 h的条件下效果较好,在此条件下,重复三次实验验证了此结论。

### 2.2 热扩散处理(无机注入处理)

目前,世界上祖母绿95%以上都产自哥伦比亚,哥伦比亚的中-低档祖母绿主要是经注油处理,可掩盖微细裂纹提高透明度<sup>[4~6]</sup>。但注入的主要为有机物,如环氧树脂、丁香油、加拿大树胶、松香油、石蜡油、薄荷油等,这些有机油容易老化而发生脱落。因此,本文拟采用无机注入物,无机注入物的选择,主要考虑其折射率与祖母绿相近、颜色与祖母绿一致或无色,熔点低于500,这是因为祖母绿晶体六方环状通道中有水的存在,因此,祖母绿的热处理温度不能超过500,否则,其晶体结构遭到破坏,影响其透明度。

考虑上述因素,具体选出以下两种注入剂:

(1) 重铬酸钾( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ):橙红色有光泽单斜,熔点为398,用于制备媒染剂、绘画颜料;

(2) 硝酸铯( $\text{CsNO}_3$ ):白色有光泽六角形或立方棱晶,有硝石味;熔点为414;可用于制备其他铯盐;其折光率是1.55~1.56。

实验一是将祖母绿埋入重铬酸钾中,加热温度为400,升温速率为20/5 min,恒温5 h。结果祖母绿的颜色变暗、变黄,裂隙中有黑色充填物,改善效果较差。

实验二是将祖母绿埋入硝酸铯中,加热温度为450,升温速率为20/5 min,恒温2 h。结果祖母绿的

透明度较好,绿色加深,同时熔融的硝酸铯使微细裂隙弥合,紫外光下(238 nm)透过率提高46%。

## 2.3 结果分析讨论

### 2.3.1 拉曼光谱分析

在室温条件下,对不同实验条件的祖母绿进行拉曼光谱测试(见图1)。主要是结晶水的特征峰,峰位分别为:  $3\ 600\ \text{cm}^{-1}$ 、 $3\ 489\ \text{cm}^{-1}$ 、 $3\ 245\ \text{cm}^{-1}$ ,显现祖母绿含水量的变化,分析得出:

(a)  $400\sim 450$  的谱线形状与原材料的谱线形状基本相近,说明此温度下,祖母绿的结构并没有遭到破坏;

(b) 在  $600$  的条件下,用活性炭埋烧祖母绿,其晶体结晶水的谱线基本消失,说明祖母绿热处理改性温度不能超过  $600$  ;

(c) 无机注入处理的祖母绿最高温度已达到  $600$  ,但图中显现出结晶水的谱线,说明祖母绿的无机物填充热扩散处理的温度范围有所扩大。

### 2.3.2 荧光光谱分析

从图2可看出祖母绿荧光光谱主要是 Cr 离子、Fe 离子的吸收谱线,其中  $750\ \text{nm}$ 、 $684\ \text{nm}$  为 Cr 离子,  $631\ \text{nm}$  为  $\text{Fe}^{3+}$  离子的吸收谱线。原料在还原气氛中加热处理后,  $631\ \text{nm}$  的吸收线强度减弱,说明三价铁离子被还原转变为二价铁离子含量增高,因此,经过热处理改善祖母绿颜色加深。

## 3 结论

(1) 通过一系列的对比实验得出祖母绿热处理优化改善较为合理的实验条件,即介质性质为还原气氛;升温速率为  $20\ ^\circ\text{C}/5\ \text{min}$ ;电阻炉温度为  $400$  ;恒温时间为  $5\ \text{h}$ ;

(2) 祖母绿经过热扩散无机注入处理的实验条件,即在还原气氛中,以  $\text{CsNO}_3$  为填充物,用其埋烧祖母绿(在  $\text{HNO}_3$  溶液中浸泡过),使其达到对祖母绿的人工改善;

(3) 利用紫外-可见分光光度计测试祖母绿改性后的透过率最大可以提高46%;

(4) 利用显微拉曼光谱仪检测热处理过的祖母绿样品,得到拉曼光谱图(图1)和荧光光谱图(图2)。对比看出祖母绿中结晶水的变化,说明祖母绿人工改善的方案基本正确。

### 参考文献:

- [1] 李强. 云南麻栗坡祖母绿的宝石学特征[J]. 宝石和宝石学杂志, 2001, 3(2): 11~14.
- [2] 李强, 朱选民. 云南麻栗坡祖母绿的可见-红外吸收光谱特征及呈色机理[J]. 宝石和宝石学杂志, 2002, 4(1): 23~26.
- [3] 张良钜, 兰延. 云南祖母绿的矿床地质及宝石学特征[J]. 矿物学报, 1999, 19(2): 189~196.
- [4] Bosshart G. Emeralds from Colombia (Part III) [J]. Journal of Gemmology, 1991, (22): 500~3.
- [5] Themelis T. Oiling emeralds [J]. Cornerstone, 1990, (21): 245~249.
- [6] Dr L. Kiefert. Identification of filler substances in emeralds by Infrared and Raman spectroscopy [J]. Gemmological Association and Gem testing laboratory, 1999, (26): 501~520.

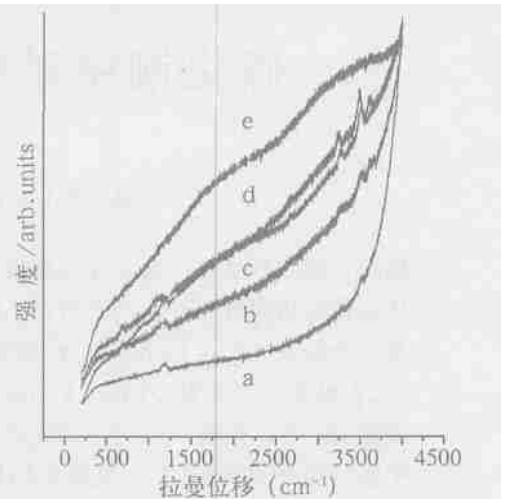
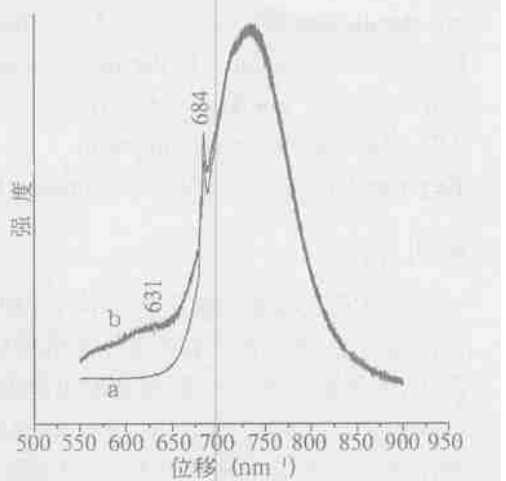


图1 不同实验条件祖母绿结晶水的拉曼光谱图  
a-无机注入热扩散处理  $600^\circ\text{C}$ ; b-热处理  $550^\circ\text{C}$   
c-祖母绿原料; d-热处理  $400\sim 450^\circ\text{C}$ ;  
e-热处理  $600^\circ\text{C}$

Fig.1 The Raman Spectrum of crystal water of emerald in different experiments



a-原材料; b-热处理样品

图2 祖母绿的荧光光谱图

Fig.2 The fluorescence spectrum of emerald