

水热法生长红宝石技术*

Hydrothermal Growth Technique of Ruby

陈振强 张昌龙 周卫宁 霍汉德 张海霞
Chen Zhenqiang Zhang Changlong Zhou Weining Huo Hande Zhang Haixia

(中国有色金属工业总公司矿产地质研究院 桂林辅星路2号 541004)

(Research Institute of Geology for Mineral Resources, CNNC, 2 Fuxinglu, Guilin, Guangxi, 541004, China)

摘要 利用水热法合成出数粒块状红宝石晶体,其颜色为略带玫瑰的鲜红色,最大尺寸为 $50\text{ mm}\times 17\text{ mm}\times 15\text{ mm}$ 籽晶切向以(2243)为主,以 Cr_2O_3 为致色主要化合物。水热红宝石的晶体结构、化学成分及其它宝石学特点均同天然红宝石相似,但水热法合成红宝石 Cr_2O_3 含量明显偏低低于天然红宝石,此外 V_2O_5 的含量也较低。红宝石的水热生长试验在密封贵金属衬管中进行。使用自行设计制造的反应腔尺寸为 $\varnothing 38\text{ mm}\times 700\text{ mm}$ 的高压釜及温差井式电阻炉;釜内温度 $500^\circ\text{C}\sim 600^\circ\text{C}$,晶体生长区(低温区)与溶解区(高温区)的温差 $30^\circ\text{C}\sim 80^\circ\text{C}$;釜内压力 $1\ 500\text{ atm}\sim 2\ 000\text{ atm}$;釜内开孔档板使用贵金属,开孔率 $5\%\sim 25\%$ 。介质溶液为钾钠的复杂碱性混合溶液,并掺入一定量的矿化离子(矿化剂)。

关键词 红宝石 水热法 人工合成

中图法分类号 O 782

Abstract Synthetic ruby crystals with pinkish-red color are produced by hydrothermal method. The maximum size of crystals with seed slice cut in the direction of $n(2243)$ are $50\text{ mm}\times 17\text{ mm}\times 15\text{ mm}$. Chromium oxide is dominant color-causing compound. Crystal structure, chemical composition and other gemological properties of hydrothermal rubies are similar to that of natural rubies, Cr_2O_3 percentage is clearly lower than that of natural rubies as for the V_2O_5 is a little lower than the natural ones. An experiment on hydrothermal growth are in process in a sealed tube with a precious metal liner. In a self-made reaction chamber, an autoclave with a size $\varnothing 38\text{ mm}\times 700\text{ mm}$ and a thermal resistor furnace. The temperature range in the autoclave is 500°C to 600°C , the temperature difference between crystal growth zone (Low temperature zone) and dissolving zone (High temperature zone) is 30°C to 80°C , Pressure ranges from $1\ 500\text{ atm}$ to $2\ 000\text{ atm}$, in the autoclave a precious metal porous baffle with a porosity of 5% to 25% . The medium solution is a complex alkaline solution of sodium carbonates and potassium carbonates containing some necessary mineralizing ions.

Key words ruby, hydrothermal method, synthesis

温差水热法作为一种人工合成晶体的方法一直受到国内外晶体学家和宝石学家的广泛重视,它适合于生长熔点很高,在常温常压下又不溶于寻常溶剂的晶体,目前市场上许多名贵宝石晶体都具有这些特点,加上水热体系本身模拟了天然成矿地质环境,生长出的宝石晶体在宝石学特征方面几乎达到乱真的地步,因而,世界珠宝市场中利用温差水热法生长的宝石价格要高于其它方法的合成产品,且销量也在人工宝石市场中占绝对的优势。

温差水热法合成宝石晶体始于1953年美国用该法生长出了工业用压电水晶。近50年来,水热法合成

宝石及其它功能晶体已达100多种^[1]。1993年俄罗斯国家科学院西伯利亚分院 Tairus公司利用温差水热法在世界上首先成功生长红宝石晶体并能批量生产^[2]。1998年世界著名的澳大利亚 Bron公司利用水热法成功地生产出鸽血红色红宝石及其它刚玉类宝石(Internet网上资料)。中国广西宝石研究所于1997年开始进行温差水热法生长红宝石的工艺技术研究,经过近百次的各种试验,于1998年10月获得成功,使中国成为第三个能够稳定地规模化生产红宝石晶体的国家,填补了国内这一领域的研究空白^[3,4]。

1 实验条件

1.1 实验设备

红宝石的水热生长试验是在密封的贵金属衬管

中进行。使用自行设计制造的反应腔尺寸为 $\varnothing 38 \text{ mm} \times 700 \text{ mm}$ 的高压釜及温差井式电阻炉,认真调整 DW T-70精密温度自动控温仪使高压釜反应腔内的温度曲线达到本试验的要求(图1),釜内温度 $500^{\circ}\text{C} \sim 600^{\circ}\text{C}$,晶体生长区(低温区)与溶解区(高温区)的温差范围 $30^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$,釜内压力 $1500 \text{ atm} \sim 2000 \text{ atm}$,釜内开孔档板使用贵金属,开孔率为 $5\% \sim 25\%$ 以保证溶质的传输及生长基元在晶体表面的叠合。

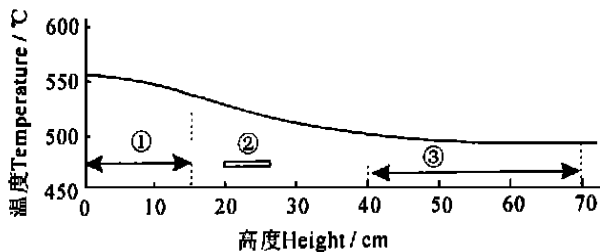


图1 $\varnothing 38 \text{ mm} \times 700 \text{ mm}$ 高压釜反应腔内温度曲线

Fig. 1 Diagram of temperature curve in an autoclave bomb ($\varnothing 38 \text{ mm} \times 700 \text{ mm}$)

① 溶解区 Dissolving zone; ② 隔热层 Heat-barrier; ③ 生长区 Growth zone

1.2 实验物质及条件

介质溶液使用钾钠的复杂碱性混合溶液,并掺入一定量的矿化离子(矿化剂),同时要对溶剂各组分本身进行一定的纯度处理以保证红宝石的质量,主要是对颜色的影响;为了选择致色离子试用了铬的多种化合物,如 Cr_2O_3 、 K_2CrO_4 、 $\text{K}_2\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 等,最终确定以 Cr_2O_3 为基本掺杂致色试剂,再加入其它铬的化合物,致色化合物的总体加入量为总固体物质的 1% 。溶质使用AR级的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 及焰熔法的白宝石切割碎料,保证贵金属衬管中液体与固体物质比为 $1 \text{ ml/g} \sim 2.5 \text{ ml/g}$ 。

籽晶选用提拉法生长的白宝石(Al_2O_3)晶体,经过定向、切割、抛光、热处理、酸煮等过程处理,分别按 $(10\bar{1}0)$ 、 $(11\bar{2}0)$ 、 $(10\bar{1}1)$ 、 $(22\bar{4}3)$ 、 (0001) 方向切取不同的籽晶片进行试验,以寻找出生产速率快而又能保证晶体生长质量的籽晶切向;籽晶可以一次性挂入贵金属衬套内5片~10片,同时要保证贵金属衬套内原料表面积与籽晶表面积之比在2~3.5之间,以利于红宝石生长层的厚度。

经过试验获得了数粒红宝石晶体,最大晶体尺寸为 $50 \text{ mm} \times 17 \text{ mm} \times 15$

mm ,为略带玫瑰红色的鲜红色板状晶体。红宝石的晶面生长速率由大到小为 $(10\bar{1}0) \rightarrow (11\bar{2}0) \rightarrow (10\bar{1}1) \rightarrow (22\bar{4}3) \rightarrow (0001)$,过快的生长速率会使晶体开裂并增加包裹体的含量,经最后筛选以 $(22\bar{4}3)$ 方向切取的籽晶进行生长可以得到非常完整的高质量的红宝石晶体(图2)。我们对上述生长出的晶体及磨制的刻面进行了一系列的分析。

2.1 色度学研究

在德国生产的LeitzMPV-3型显微光度计上进行红宝石刻面的反射率测定。测试条件是室温下,光源100 W钨卤灯,光谱测定范围为 $400 \text{ nm} \sim 700 \text{ nm}$ 。通过计算求得颜色指数如表1。由表可知,我们水热法合成的红宝石的补色主波长为 $516 \text{ nm} \sim 519 \text{ nm}$,为饱和度较高的微带玫瑰色的鲜艳红色。

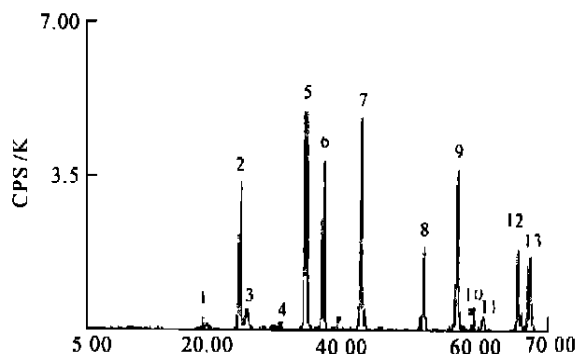


图2 水热法合成的红宝石晶体

Fig. 2 Hydrothermal synthetic ruby crystals

表1 水热法合成的红宝石的反射色颜色指数*

Table 1 Refractive color index of synthetic rubies by hydrothermal method

样品号	X	Y	Z	x	y	λ_d (nm)	Pe	R_{vis}
HR-1	6.2943	6.8704	4.3852	0.3586	0.3915	519	0.51	6.87
HR-2	6.4299	6.8085	4.4053	0.3644	0.3856	516	0.59	6.80

* 中国地质大学(北京)材料学院孙庆云同志测试 Tested by Su Qingyun, Institute of Material Chinese Geology University (Beijing).

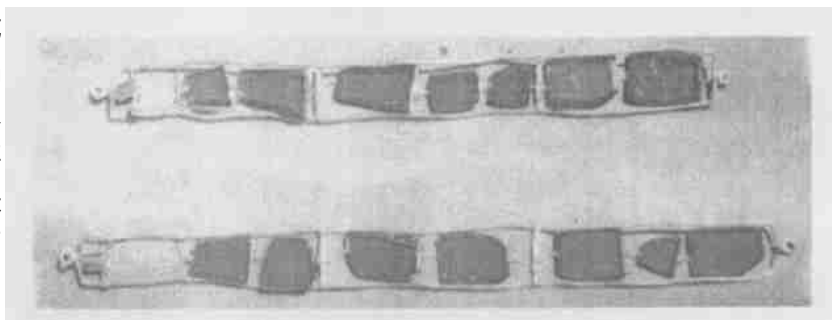


图3 水热法合成红宝石晶体的X-Ray衍射图

Fig. 3 X-ray powder diffractogram of hydrothermal synthetic ruby crystals. 此图由桂林矿产地质研究院魏明秀测试 Tested by Wei Mingxiu, Research Institute of Geology for Mineral Resources. CNNC.

表 2 红宝石的电子探针分析结果 (Wt%)

Table 2 Electron probe microscopy compositions of rubies

宝石名称 Ruby	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	FeT	MnO	Ti ₂ O	CaO	V ₂ O ₅	MgO	合计
缅甸天然粉红色红宝石 Natural pink ruby made in Burma ^[5]	98.85	0.94	0.14			0.01				0.03	0.02	99.99
缅甸天然红色红宝石 Natural red ruby made in Burma ^[5]	97.50	1.81	0.54			0.02				0.06	0.03	99.96
本中试水热合成红宝石 Hydrothermal ruby ^a	98.66	0.27		0.23	0.04	0.05	0.12	0.01	0.12			99.50
本中试水热合成红宝石 Hydrothermal ruby ^b	99.54	0.12		0.11	0.00	0.02	0.00	0.02	0.09	0.00		99.90
	99.34	0.28		0.00	0.14	0.04	0.00	0.00	0.08	0.00		99.86
	99.39	0.11		0.13	0.00	0.06	0.00	0.12	0.00	0.01		99.83

a 桂林矿产地质研究院郑巧荣同志测试; b 中国地质科学院陈克樵同志测试. a Tested by Zheng Qiaorong, Research Institute of Geology for Mineral Resources, CNRC; b Tested by Chen Keqiao, Chinese Academy of Geology.

2.2 晶体结构

在京桂两地通过使用日本理学 D/Max-RC 仪器进行 X 粉晶衍射分析 (图 3), 证明我们水热法合成的红宝石具有标准的刚玉结构, 利用最小二乘法进行晶胞参数校正计算的晶胞参数为: $a = b = 4.76 \times 10^{-10} \text{ cm}$, $c = 13.006 \times 10^{-10} \text{ cm}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$, 同标准刚玉结构 $a = b = 4.761 \times 10^{-10} \text{ cm}$, $c = 12.990 \times 10^{-10} \text{ cm}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$ 一致。

2.3 晶体化学成分

对红宝石晶体在京桂两地进行了电子探针成分分析, 并同缅甸天然红宝石进行对比。由表 2 可见, 京桂两地所测成分基本一致, 但水热法合成红宝石 Cr₂O₃ 含量与天然红宝石相比明显偏低, 此外 V₂O₅ 的含量也较低, 因此如何加入 Cr₂O₃ 使红宝石的颜色真正达到鸽血红色是我们考虑的当务之急。

2.4 其它宝石学特征

在中国地质大学 (武汉) 珠宝学院、中国地质大学北京宝石检测中心、广西珠宝玉石质量监督检验站进行了宝石学检测, 我们合成的红宝石晶体 (或刻面) 折射率值在 1.762~1.770 之间, 强的由紫红→橙红色多色性, 密度 3.932 g/cm³~4.039 g/cm³, 紫外荧光长波下呈鲜红色, 短波下呈红色, 放大镜检查内部纯净, 10 倍显微镜下检查可见少量的似纱网状、指纹状、不规则曲面状、羽状包裹体及钉状气液两相包裹体, 有少量生长条纹, 偶尔在刻面中可以见到籽晶片, 其宝石学特征可以和天然红宝石相媲美。

3 结语

(1) 利用水热法合成出数粒块状红宝石晶体, 其颜色为略带玫瑰的鲜红色, 最大尺寸为 50 mm×17 mm×15 mm。

(2) 籽晶切向以 (2243) 为主, 以 Cr₂O₃ 为致色主要化合物, 以合适的温度梯度进行生长, 使红宝石晶体生长质量达到最佳。

(3) 水热红宝石的晶体结构、化学成分及其它宝石学特点均同天然红宝石相似。

(4) 红宝石的颜色需进一步研究, 以使其成为全世界公认的鸽血红色红宝石。

致谢

本文的研究工作是在曾骥良教授直接指导和领导下进行, 并得到宋臣声高工、吴双凤高工在试验设备及材料方面的大力支持和院科技处的亲切关怀, 谨此表示衷心感谢。

参考文献

- 张克从, 张乐惠. 晶体生长科学与技术. 北京: 科学出版社, 1997.
- Peretti H A, Smith C P. A new type of synthetic ruby on the market offered as hydrothermal rubies from Vovosibirsk. Australian Gemmologist, 1993, 18 (5): 149~157.
- 元利剑, 林嵩山. 泰罗斯水热法合成红宝石. 中国宝石, 1998, 7 (1): 122~124.
- 袁心强, 匡永红, 狄敬如. 桂林水热法合成红宝石的鉴定特征. 宝石与宝石学杂志, 1999, 1 (1): 47~49.
- 李兆聪. 宝石鉴定法. 北京: 地质出版社, 1991.

(责任编辑: 蒋汉明)