

紫色翡翠的高温高压合成与表征

陈双, 王丽娟, 王艳奎, 王方标*

牡丹江师范学院, 物理与电子工程学院, 黑龙江 牡丹江

收稿日期: 2023年10月28日; 录用日期: 2023年12月1日; 发布日期: 2023年12月12日

摘要

以硅酸铝、硅酸钠为原料并加入少量一氧化锰作为致色剂制备出玻璃料, 利用高温高压法确定了紫色硬玉质翡翠的最佳合成条件, 并通过XRD、FTRS和SEM等方法对样品进行表征。实验结果表明: 5.0 GPa、1450°C条件下合成样品的主要成分为 $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$, 样品呈现紫色, 分子结构为硅氧四面体结构, 具有柱状纤维编织形貌。我们的研究对于揭示天然翡翠的形成机制提供有力的参考。

关键词

紫色翡翠, 高温高压, 结构性质, 微观形貌

Properties and Characterization of Synthetic Jadeite Doped MnO

Shuang Chen, Lijuan Wang, Yankui Wang, Fangbiao Wang*

School of Physics and Electrical Engineering, Mudanjiang Normal University, Mudanjiang Heilongjiang

Received: Oct. 28th, 2023; accepted: Dec. 1st, 2023; published: Dec. 12th, 2023

Abstract

With $\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_3$ and $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ as raw materials and adding a small amount of manganese oxide as reagent, the $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ jadeite was synthesized by the method of high-pressure and high-temperature (HPHT). Amorphous glass materials are entirely converted to crystalline $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ jadeite at 5.0 GPa and 1450°C. All the experimental results reveal that the main components of the purple samples synthesized were $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ and molecular structure was silicon oxygen tetrahedron structure, with columnar fiber woven morphology by XRD, FTRS and SEM. The research indicates that it will be help for deep understanding on the origin of natural jadeite.

*通讯作者。

Keywords

The Purple Jadeite, HPHT, Structural Properties, Microstructure

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

翡翠的主要成分为硬玉，分子式为 $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ ，高档次的翡翠大都产于缅甸北部的密支那区域，随着开采量的减少和资源的匮乏，其价格一路飙升，更有“黄金有价玉无价”的称谓[1] [2] [3] [4]。翡翠的颜色丰富多彩，几乎涵盖了大千世界的种种颜色，在翡翠的众多颜色中，紫色以其高贵典雅且带着少许朦胧的神秘而独树一帜[5] [6]。

20 世纪中叶人们开始尝试人工合成翡翠的实验探索，60 年代初，美国贝尔实验室指出硬玉只能形成于高温高压环境中，并且通过高温高压实验进行验证，得出硬玉的二元相图[7] [8]。GE 公司在此研究基础上，掺杂致色元素铬离子实现了绿色宝石级翡翠的合成，并且在中国香港展出了高水头的产品[9] [10]。我国关于翡翠的合成研究相对较晚，中科院长春应用化学研究所从 80 年代开始进行翡翠的合成，赵廷河等人相继尝试以氧化钠、氧化铝和氧化硅为原料进行高温高压合成，取得产品的润度不是太理想。大部分学者尝试掺杂铬离子进行翡翠的合成研究，然而关于高温高压下紫色翡翠的合成相关的报道几乎没有，并且人们对于紫色翡翠的形成机制尚不清楚[11] [12] [13]。

因此，本文在人工合成白色硬玉质翡翠的基础上[14]，在原料中加入一定量的致色元素锰，试图探究高温高压下锰掺杂紫色硬玉质翡翠的合成情况，希望本研究能够促进紫色翡翠的研究，填补利用高温高压法合成紫色翡翠的空缺。

2. 实验

实验选用的高温高压设备为我国自主研发的六面顶液压机，型号为 SPD6×1200。实验在恒定压力 5.0 GPa 条件下进行，温度区间 1350℃~1550℃，复合块中样品外径为 10 mm。实验时间 30 分钟。玻璃料制取工艺决定合成晶体的优劣，通过我们工艺的不断改进，得出玻璃料制取最佳方案，制取过程分为混料、烘干、淬火和粉压成型。混料：选取高纯 $\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_3$ (99.9%)和 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (99.9%)为原料，按化学式的

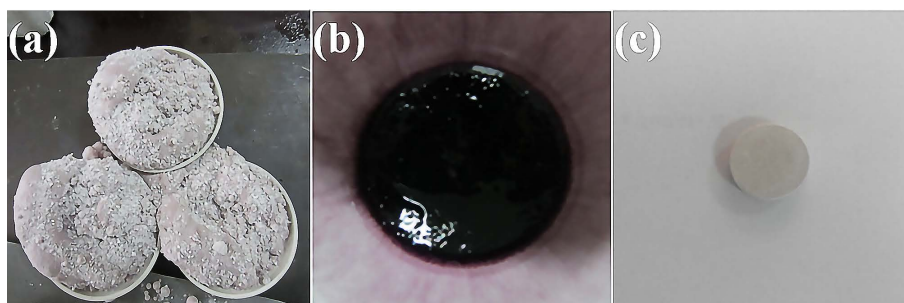


Figure 1. The preparation figure of preloading sample: (a) The dry raw material; (b) The quenching glass material; (c) The preloading sample

图 1. 预压样品制备图：(a) 烘干后的原料；(b) 淬火后的玻璃料；(c) 预压样品示意图

原子百分比 1:1 配比, 并加入总质量 0.5wt% 的 MnO 作为致色剂, 利用混料机将其混合均匀。烘干: 为除去原料中的结晶水, 将原料装入坩埚盖中放入马弗炉中在 250℃ 温度下煅烧 4 小时, 图 1(a) 为烘干后的原料。淬火: 再将烘干, 的原料经玛瑙研钵充分研磨均匀后放入马弗炉中, 在 1150℃ 高温下煅烧 4 小时, 取出熔融的原料并迅速放入冷水中进行淬火, 图 1(b) 为淬火后的玻璃料。粉压成型: 利用玛瑙研钵对玻璃料充分研磨, 并将其压直径为 10 mm、高为 5 mm 的样品, 再组装到叶腊石合成块中, 进行高温高压实验图 1(c) 为预压样品示意图。图 2 为腔体的组装示意图。

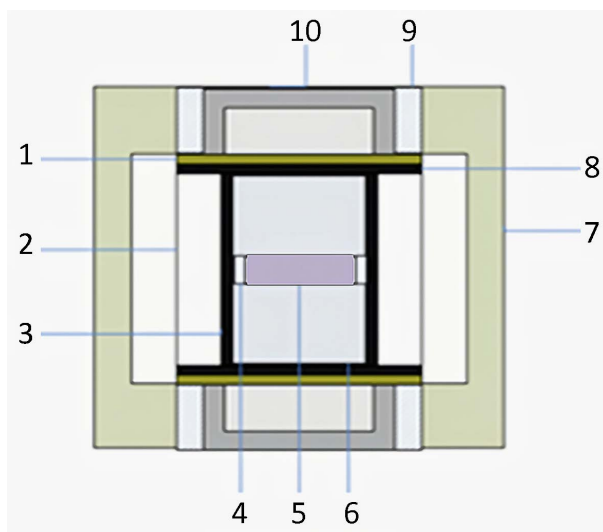


Figure 2. Sample assembly diagram for jadeite synthesized by HPHT; 1. copper sheet; 2.4.6.9. ceramic cylinder and cover; 3. graphite heater; 5. sample; 7. pyrophyllite; 8. graphite sheet; 10. steel ring

图 2. 组装示意图; 1、铜片; 2、4、6、9、全稳二氧化锆; 3、石墨管; 5、样品; 7、叶腊石块; 8、石墨片; 10、钢帽

实验结束后, 将样品取出, 进行净化处理。利用光学显微镜观察样品的颜色和形貌, 对样品进行 XRD、SEM 和 FTIR 分析, 探究合成样品的主要成分、微观形貌和分子结构。

3. 结果与讨论

3.1. 光学显微镜分析

利用光学显微镜对不同温度下合成样品进行检测, 图 3 中样品 a~f 分别是在 5.0 GPa, 1410℃、1430℃、1450℃、1470℃、1490℃ 和 1530℃ 条件下合成的。通过对样品的光学图片对比可以看出, 在 5.0 GPa 的压力条件下, 温度对合成样品形貌的影响包括以下几个方面:

1) 颜色: 当合成温度低于 1470℃ 时, 样品呈现紫色, 样品 a 中有少许白色斑点, 紫色较浅, 而样品 c 的颜色最为纯正, 呈现丁香紫色, 颜色较为均匀; 当温度高于 1450℃ 时, 随合成温度的升高, 样品边缘的紫色逐渐消失, 出现黄色和无色。

2) 形状: 合成温度低于 1470℃ 时, 样品(a~d)形状完整; 合成温度达到 1490℃ 时, 样品中心为紫色块体, 外围出现黄色透明晶体; 随着温度继续升高, 温度升至 1510℃ 时, 合成样品变成形状不完整, 呈现粒度不一的细小颗粒。

3) 透明度: 1450℃ 与 1470℃ 条件下合成的样品(a 和 b)为不透明; 1450℃ 与 1470℃ 条件下合成的样品(c 和 d)为微透明; 1490℃ 合成的样品呈半透明状态; 1510℃ 的样品为全透明。可以看出在 1410℃~1510℃

范围内，随着温度的升高，样品从不透明至微透明再至半透明最后呈全透明状态。从润度方面来看：5.0 GPa、1450℃条件下合成的样品明显优越于其它样品。

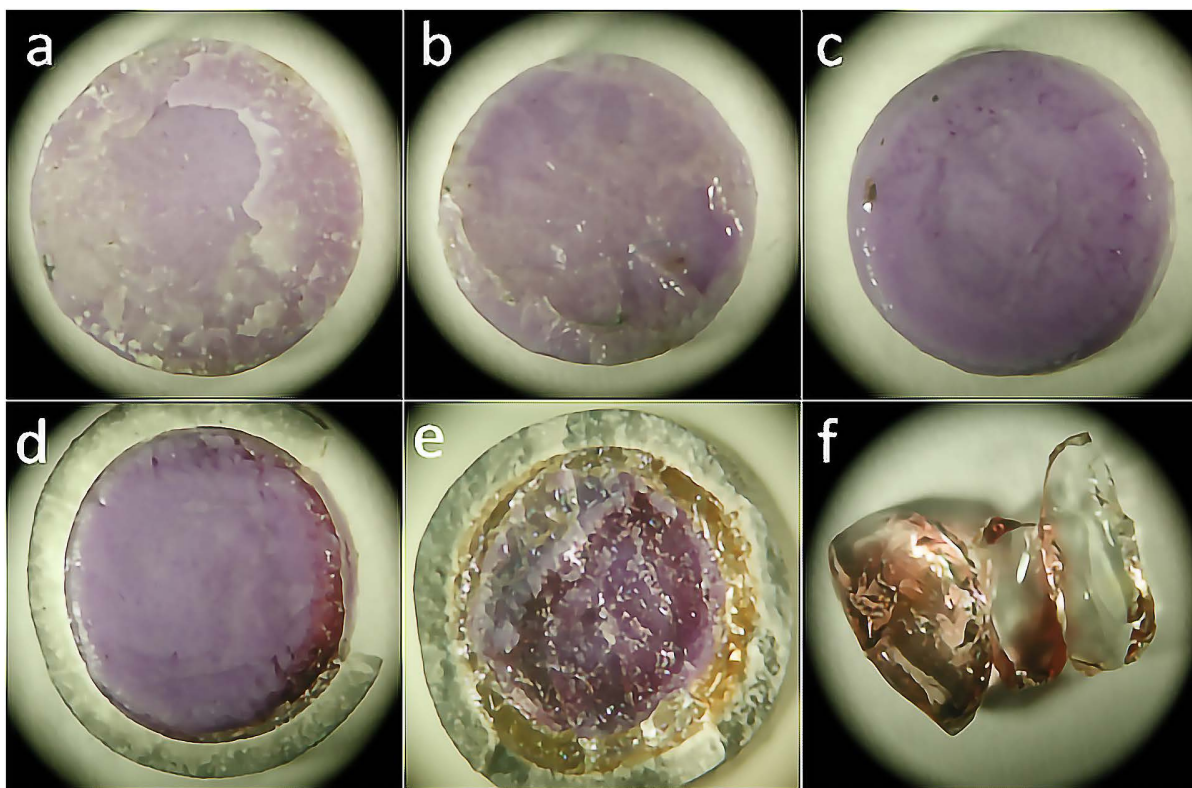


Figure 3. Optical images of the samples

图 3. 合成样品的光学照片

3.2. 合成样品的 XRD 测试

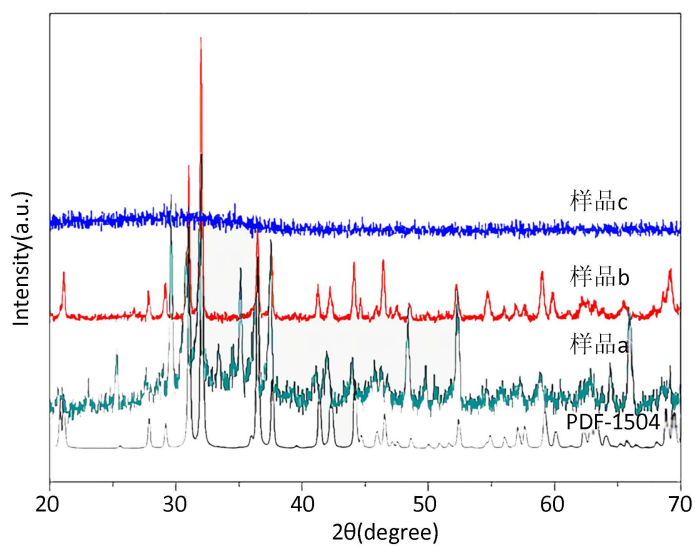


Figure 4. XRD patterns of synthesized sample

图 4. 合成样品的 XRD 图谱

为了探究不同温度下合成样品的成分,我们选取 a、c、e 三块样品,对其进行 X 射线衍射测试,图 4 为合成样品的 XRD 图谱。从 XRD 图谱可以看出:样品 c 的谱线为一条平滑的曲线,未检测到比较明显的峰值,说明温度高于 1490℃时,合成样品主要以非晶态形式存在。样品 a 的峰除了含有硬玉标准卡片的特征峰外,还有很多杂峰,并且毛刺较多,说明在 1410℃的条件下,样品并未充分反应。样品 b 的谱线与硬玉标准卡片完全相符,几乎没有毛刺,说明 1450℃条件下,合成样品的主要成分为硬玉,并且结晶度很好。

3.3. 样品的 SEM 表征

图 5 为合成样品的 SEM 图谱,样品 a 为玻璃料,样品 b、c 和 d 分别是在 1410℃、1450℃和 1490℃条件下合成的。样品 a 的断面由微小颗粒构成,晶粒无明显的生长方向,无编织结构;样品 b 的表面出现短小的柱状晶粒,晶粒生长取向各不相同,部分区域出现柱状纤维编织结构;样品 c 表面的柱状纤维变细变长,这种纤维结构的生成是以根部为晶核逐步向外围延伸,编织结构较为明显,符合翡翠链状硅酸盐结构特征。由此可知在 1450℃条件下,纤维结构较为明显,表明结晶已经完成,样品的结晶度较高。而 1410℃条件下合成的样品并未完全反应,编织仍在进行。当温度升至 1490℃,样品 d 表面平滑,纤维结构消失,符合非晶态结构特征。

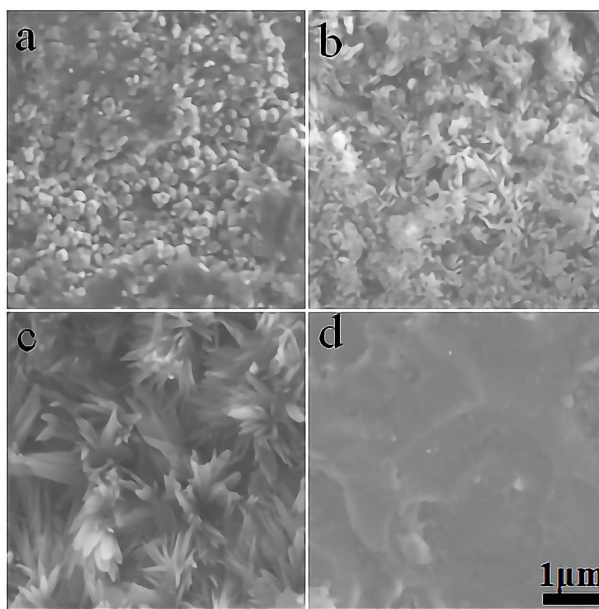


Figure 5. SEM patterns of samples synthesized at different temperature

图 5. 不同温度下合成样品的 SEM 图谱

3.4. 样品的 FTRS 表征

拉曼光谱常用于鉴别翡翠的主要结构,本实验采用的是 Renishaw R-1000 型激光显微拉曼光谱仪,仪器分辨率为 3 cm⁻¹,发光源采用激发光波长为 632.8 nm 的 He-Ne。图 6 为 5.0 GPa、1450℃条件下合成样品在 150 cm⁻¹~1200 cm⁻¹区间的拉曼光谱图。根据人们对于天然翡翠主要成分硬玉的拉曼特征峰分析,样品在峰 375 cm⁻¹和 700 cm⁻¹出现的特征峰代表 Si-O-Si 弯曲振动,104 cm⁻¹出现的特征峰代表 Si-O 键伸缩振动,而 203 cm⁻¹出现的特征峰为 M-O 端氧特征峰,M 分别为 Na 和 Al。这些特征峰强且尖锐,峰强与半高宽的比值较大,说明了该翡翠样品结晶程度高。由此可以得出 5.0 GPa、1450℃条件下合成样品

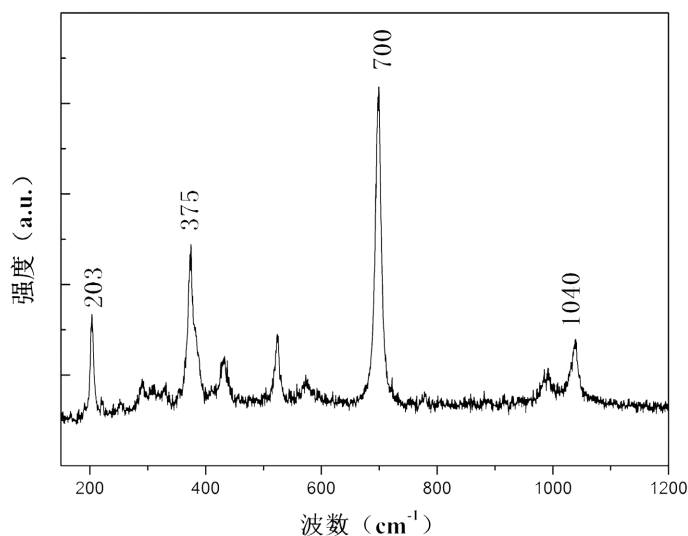


Figure 6. FTRS spectra of sample
图 6. 样品的拉曼光谱图

的结构为硅氧四面体结构，符合链状硅酸盐结构特征。

4. 结论

本文以硅酸铝、硅酸钠为原料并加入少量一氧化锰作为致色剂制备出玻璃料，利用高温高压法在国内六面顶液压机上进行紫色硬玉质翡翠的合成探究，通过 XRD、SEM 和 FTRS 表征，得出以下结论：

1、5.0 GPa、1450℃为翡翠合成最佳条件，MnO 添加剂使合成样品呈现紫色，形状完整，具有较高的润度和透明度。

2、5.0 GPa、1450℃条件下合成样品的主要成分为硬玉，具有柱粒状纤维编织结构，编织较为均匀，结晶度较高。

3、人工合成紫色翡翠分子结构为 Si-O 四面体结构，符合链状硅酸盐结构特征。

基金项目

黑龙江省基本科研业务经费(1354MSYQN023)，牡丹江师范学院大学生创新创业训练计划项目(20231023 3001)。

参考文献

- [1] Kushiro, I. (1976) Changes in Viscosity and Structure of Melt of $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ Composition at High Pressures. *Journal of Geophysical Research*, **81**, 347-350. <https://doi.org/10.1029/JB081i035p06347>
- [2] Dolter, C. (1884) Automatic Wave Lubricating Life Buoy. *Neusser Jahrbuch*, **2**, 51-56. <https://doi.org/10.1038/scientificamerican07261884-56>
- [3] Robertson, E.C., Birch, F. and McDonald, G.J.F. (1957) Experimental Determination of Jadeite Stability Relations to 25,000 Bars. *American Journal of Science*, **255**, 115-137. <https://doi.org/10.2475/ajs.255.2.115>
- [4] Devries, R.C. and Fleischer, J.F. (1984) Synthesis of Jadeite for Jewelry. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 203-207.
- [5] 曹姝旻, 亓利剑, 郭清宏. 美国通用电气公司宝石级合成翡翠的振动谱学研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2008, 28(4): 847-851.
- [6] 欧阳秋眉. 翡翠结构类型及其成因意义[J]. 宝石和宝石学杂志, 2000, 2(2): 1-5+63.
- [7] 殷小玲. 紫色翡翠呈色机制探讨[J]. 珠宝科技, 2004, 16(3): 40-42.

-
- [8] 王海运. 关于翡翠次生色的研究[D]: [硕士学位论文]. 北京: 中国地质大学(北京), 2002: 54.
- [9] 杨尽. 缅甸翡翠矿石化学成分及其意义[J]. 矿物岩石, 2001, 21(4): 28-30.
- [10] 欧阳秋眉. 紫色翡翠的特征及呈色机理[J]. 宝石和宝石学杂志, 2001, 3(1): 1-6.
- [11] 欧阳柳章, 何飞, 邢莹莹. 人工合成翡翠研究进展[J]. 人工晶体学报, 2022, 51(3): 559-570.
- [12] 张超群, 陈美华, 邹昱. 控温梯度及时间对合成翡翠品质的影响[J]. 宝石和宝石学杂志(中英文), 2022, 24(1): 58-67.
- [13] 谢艳, 于思清, 杜高翔. 合成翡翠理论与研究进展述评[J]. 中国宝石, 2021(2): 90-93.
- [14] 王方标, 周振翔, 左桂红, 等. 高温高压下白色硬玉质翡翠的合成与表征[J]. 人工晶体学报, 2016, 45(4): 1106-1109+1114.