

УДК 622.372.3.002.28

Э.А. Ахметшин, Т.В. Бгашева

**ОСОБЕННОСТИ ТЕРМООБРАБОТКИ
ОРАНЖЕВО-КРАСНЫХ САПФИРОВ МАДАГАСКАРА
В ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ АТМОСФЕРЕ**

Семинар № 24

В настоящее время значительную долю рынка ювелирных камней занимают цветные сапфиры. Ювелирные разновидности корунда, не обладающие истинным цветом рубина или сапфира, называют цветными сапфирами, цветными корундами или сапфирами фэнси (fancy). Существенный процент поступающих на продажу мадагаскарских цветных сапфиров имеет оранжево-красную окраску. Оранжеватый оттенок существенно влияет на качественные характеристики корунда, не позволяя причислить такой камень к рубинам, а рубины, как известно, ценятся выше, чем розовые сапфиры и красные корунды. Такая разновидность мадагаскарских сапфиров является объектом исследования в данной работе.

На основании данных, полученных по результатам анализа литературы, основными хромофорными центрами, вызывающими окраску данных сапфиров, являются: Cr^{3+} (красная окраска) и $\text{Fe}^{3+}(\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{3+})$ (желтая окраска, коричневатые и желтоватые оттенки). Эти примеси в различных сочетаниях и придают корундам наблюдаемую окраску. Образцы содержат достаточное количество Cr^{3+} , но часть ионов находится в «замаскированном» состоянии и не проявляется в полной мере главным образом из-за подавляющего действия хромофорных центров, содержащих железо Fe^{3+} . В процессе проведения работы бы-

ли получены данные по элементному составу образцов от бледно-желтой до красновато-розовой окраски и их спектры поглощения, которые подтвердили данные положения. Исследованные цветные сапфиры представлены 12 группами окрасок от желтой до красной различных тонов и насыщенности (обозначение окраски по системе GIA Gem-Set[®]): oY 2/4, oY 3/4, oY 3/5, O 5/4, rO 4/3, rO 3/5, rO 4/4, rO 4/5, rO 5/5, rO 6/4, oR 3/5, oR 3/3. Диапазон содержания примесей в образцах составляет: Cr_2O_3 – 0,04-0,64 % вес., Fe_2O_3 – 0,50-0,96 % вес., TiO_2 до 0,04 % вес. На спектрах оптического поглощения образцов до термообработки (O 5/4 – ярко-оранжевый, rO 3/5 – оранжево-красный, oY 3/5 – оранжевый, rO 4/5 – красно-оранжевый) были отмечены общие для неотожженных образцов пики поглощения следующих хромофорных центров: Cr^{3+} (540-560 нм), $\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{3+}$ (450 нм) и $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{3+}$ (700 нм), причем полоса поглощения Cr^{3+} в области 540-560 нм размыта, что объясняется интенсивным поглощением $\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{3+}$ при 450 нм. Некоторые образцы также проявили полосы поглощения Fe^{3+} (388 нм), Cr^{3+} (400-410 нм), $\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{3+}$ (377 нм) и $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{3+}$ (540 нм).

Кроме вышеприведенных хромофорных примесей за оттенки в окраске сапфиров ответственны также некоторые количества примесей Fe^{2+} , V, Ti, Mn, Mg

и других элементов. Рассматриваемые корунды содержат хромофорные центры, проявление которых в видимой области спектра или подавлено более интенсивными полосами поглощения или невозможно вследствие малой их концентрации. Корунд, содержащий определенное количество Cr^{3+} , в отсутствие влияния хромофорных примесей, будет иметь красный (рубиновый) цвет. Итак, на основании приведенных данных можно заключить, что для улучшения цветовых характеристик оранжево-красных сапфиров Мадагаскара существуют теоретические предпосылки.

Для того, чтобы удалить нежелательные оттенки в окраске оранжево-красных сапфиров, необходимо разрушить хромофорные центры, содержащие Fe^{3+} . Поскольку невозможно полностью удалить примесные ионы при термообработке, задача сводится к уменьшению количества этих центров. Понизить концентрацию Fe^{3+} можно, переведя его в иное валентное состояние Fe^{2+} . Хромофорные центры Fe^{2+} , $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$ и $\text{Fe}^{2+}\text{-Ti}^{4+}$ придают корунду зеленоватые, голубоватые и синие цвета. Ввиду того, что полосы поглощения, связанные с Fe^{2+} и $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$, лежат вне видимого диапазона оптического излучения, и, следовательно, слабо влияют на воспринимаемую глазом окраску, и ввиду незначительной концентрации Fe^{3+} после отжига, железо в восстановленной форме не оказывает влияния на цвет образца, полученный после обработки.

Природные цветные сапфиры обычно содержат некоторое количество титана в виде микрокристаллов рутила TiO_2 (тонкие иголки диаметром порядка мкм), которые при термообработке могут растворяться и переходить в форму Ti^{4+} , и, объединяясь с ионами железа, образовывать хромофорные центры $\text{Fe}^{2+}\text{-Ti}^{4+}$ (по типу бичастиц $(\text{Fe-Ti})^{6+}$).

Влияние хромофорной пары $\text{Fe}^{2+}\text{-Ti}^{4+}$ может оказать существенное воздействие на окраску корунда после отжига, поскольку данный центр имеет широкую полосу поглощения в видимой области спектра (565-700 нм) и придает синеватые оттенки корунду. При незначительных концентрациях этого хромофорного центра его поглощение не будет оказывать существенного влияния на окраску обрабатываемых сапфиров.

Осуществить изменение валентного состояния примеси железа $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ при термообработке возможно в восстановительной атмосфере. Температура при термообработке должна быть не менее 1000 °С, что обусловлено невозможностью протекания активных окислительно-восстановительных процессов в сапфирах ниже этой температуры.

Таким образом, задача свелась к поиску оптимальных условий, при которых достаточное количество ионов Fe^{3+} будет восстановлено до Fe^{2+} , но при этом образующийся хромофорный центр $\text{Fe}^{2+}\text{-Ti}^{4+}$ не должен оказывать влияния на окраску обрабатываемого сапфира, а также термообработка не должна привести к образованию новых фаз внутри камня. Достижение малой концентрации $\text{Fe}^{2+}\text{-Ti}^{4+}$ за счет уменьшения количества Fe^{2+} противоречит задаче по понижению концентрации Fe^{3+} , поэтому необходимо ограничивать образование дополнительного количества ионов Ti^{4+} (на количество Ti^{4+} , содержащегося в исходном кристалле, повлиять нельзя). В случае, если эксперименты показывают значительное влияние хромофорного центра $\text{Fe}^{2+}\text{-Ti}^{4+}$ на окраску сапфиров, то это может осуществляться за счет предот-вращения растворения микрокристаллов рутила при отжиге, то есть обработку необходимо проводить при температурах ниже, чем температура плавления рутила, то есть

при температурах ниже 1600 °С. Но с другой стороны, эффективность восстановления железа и скорость соответствующей реакции зависит от температуры. Как известно, с повышением температуры скорость реакции возрастает. У нас не было оснований утверждать, что изучаемые корунды содержат такое количество примеси рутила и железа, что это может значительно повлиять на результат термообработки, поэтому для проведения восстановительной термообработки первоначально был выбран диапазон температур 1100-1800 °С.

Было выполнено несколько серий экспериментов по отжигу оранжево-красных сапфиров в различных условиях (в восстановительной и слабо-восстановительной средах) в диапазоне температур 1100-1800 °С. Эксперименты по термообработке сапфиров были проведены с использованием печи резистивного нагрева (1100-1200 °С) и печи индукционного нагрева (1200-1800 °С). В экспериментах по восстановительному отжигу использовались несколько разновидностей восстановительных агентов (твердые восстановители и специальный газ), позволяющих регулировать силу восстановительного действия атмосферы.

На спектрах оптического поглощения образцов после термообработки (oR 3/5 – красно-розовый, oR 3/3 – красновато-розовый, Y 2/4 – бледно-желтый, rP 5/3 – розово-фиолетовый, stpR 4/3 – вишнево-розовый) были отмечены общие для отожженных образцов пики поглощения следующих хромофорных центров: Cr^{3+} (540-560 нм), $\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{3+}$ (450 нм) – за исключением вишнево-розового образца stpR 4/3, $\text{Fe}^{2+}-\text{Ti}^{4+}$ (565-700 нм), $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{3+}$ (700 нм), коротковолновый край поглощения $\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{3+}$ (650-750 нм) – за исключением красно-розового образца oR 3/5. На спектрах всех образ-

цов после отжига полоса поглощения Cr^{3+} четко проявилась, появились центры, содержащие Fe^{2+} : $\text{Fe}^{2+}-\text{Ti}^{4+}$ и $\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{3+}$. Так как элементный состав образца при отжиге не меняется, появление ионов Fe^{2+} означает уменьшение концентрации Fe^{3+} , а, следовательно, и интенсивности хромофорных центров с участием Fe^{3+} . Уменьшение интенсивности хромофорных центров, содержащих Fe^{3+} , приводит к уменьшению интенсивности оранжевых и желтых оттенков в окраске образцов. Влияния поглощения $\text{Fe}^{2+}-\text{Ti}^{4+}$ на окраску образца, отожженного при 1150°С в восстановительной среде (образцы oR 3/5, oR 3/3 и Y 2/4), не отмечается. Появление фиолетовых и вишнево-розовых тонов в окраске образцов rP 5/3 и stpR 4/3 объясняется хромофорным эффектом $\text{Fe}^{2+}-\text{Ti}^{4+}$ (отжиг при 1500°С/восстановительный агент + специальный газ).

На рис. 1 приведен спектр поглощения образца цветного сапфира, который до термообработки имел красно-оранжевую окраску (rO 4/5), а после отжига приобрел вишнево-розовую (stpR 4/3). До термообработки на спектре отмечаются полосы поглощения следующих хромофорных центров: Cr^{3+} (540-560 нм), $\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{3+}$ (377 нм, 450 нм) и $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{3+}$ (700 нм). Полоса поглощения Cr^{3+} в области 540-560 нм выражена нечетко, что объясняется интенсивным поглощением $\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{3+}$ при 450 нм. После термообработки на спектре отмечаются полосы поглощения следующих хромофорных центров: Cr^{3+} (400-410 нм, 540-560 нм), $\text{Fe}^{2+}-\text{Ti}^{4+}$ (565-700 нм), коротковолновый край поглощения $\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{3+}$ (650-750 нм) и $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{3+}$ (700 нм). Исчезли полосы поглощения $\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{3+}$ при 377 нм и 450 нм. Полосы поглощения Cr^{3+} после отжига стали четко обозначены. Появились центры, содержащие Fe^{2+} : $\text{Fe}^{2+}-\text{Ti}^{4+}$ и $\text{Fe}^{2+}-$

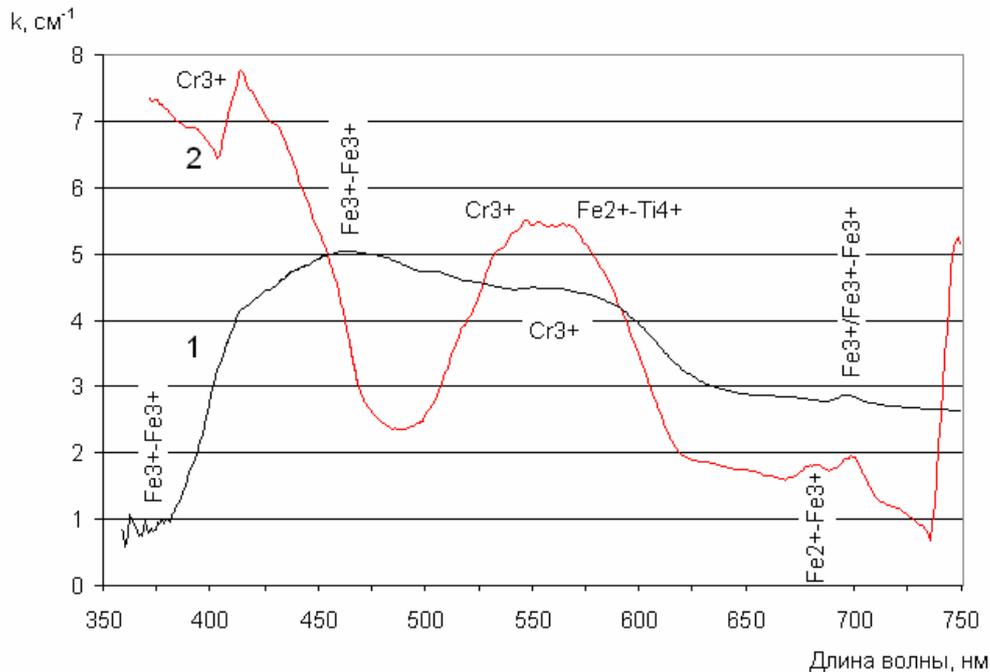


Рис. 1. Оптический спектр поглощения образца цветного сапфира до и после термообработки: 1 – до термообработки – rO 4/5, красно-оранжевый, 2 – после термо-обработки – strR 4/3, вишнево-розовый

Fe^{3+} . Вишнево-розовая окраска объясняется уменьшением содержания Fe^{3+} в образце (исчезли оранжевые оттенки), достаточным содержанием ионов Cr^{3+} , хромофорный эффект которых после отжига проявляется более интенсивно, и образованием пар $Fe^{2+}-Ti^{4+}$ (появление вишневых тонов в окраске образца).

На основании данных по элементному составу образцов были рассчитаны величины Fe_2O_3/Cr_2O_3 для образцов до и после термообработки, что также подтвердило правильность предположенного механизма изменения окраски. Процесс восстановления примеси Fe^{3+} до Fe^{2+} в восстановительной атмосфере при термообработке должен сопровождаться уменьшением соотношения Fe_2O_3/Cr_2O_3 (так как количество Fe^{3+} уменьшается, а количество Cr^{3+} не изменяется), поэтому образцы, подвергавшиеся отжигу, по

сравнению с неотожженными образцами должны иметь меньшую величину Fe_2O_3/Cr_2O_3 , что и было получено. Например, величина Fe_2O_3/Cr_2O_3 для исходного образца ярко-оранжевой окраски O 5/4 - 3,57, а полученного после отжига красно-розового образца oR 3/5 - 2,474; исходного оранжевато-красного образца rO 3/5 - 3,678, а полученного красновато-розового oR 3/3 - 3,109. В таблице приведены данные по зависимости окраски образцов от соотношения Fe_2O_3/Cr_2O_3 . Видно, что при переходе окраски в ряду желтая \rightarrow оранжевая \rightarrow оранжево-красная \rightarrow красно-розовая \rightarrow красная соотношение Fe_2O_3/Cr_2O_3 уменьшается (в случае сравнения образцов до и после термообработки - за счет уменьшения концентрации ионов Fe^{3+} , при сравнении образцов различных цве-

Зависимость окраски образца от соотношения Fe_2O_3/Cr_2O_3 .

GIA GemSet®	Цвет образца	Fe_2O_3/Cr_2O_3
RO/OR 5/4	красный с сильным розовым оттенком	1,457
RO/OR 5/5	красный с розовым оттенком	1,493
RO/OR 5/6	красный со слабым розовым оттенком	1,791
гО 6/4	красный с коричневато-оранжевым оттенком	1,925
оR 3/5	красно-розовый	2,474
оR 3/3	красновато-розовый	3,109
О 5/4	ярко-оранжевый	3,57
гО 3/5	оранжевато-красный	3,678
оУ 3/5	оранжевый	19,046
У 2/4	бледно-желтый	19,666

товых групп - за счет большей концентрации Cr^{3+}).

На рис. 2 схематически представлены результаты выполненных экспериментов по термообработке цветных сапфиров в восстановительной атмосфере. Стрелками на рисунке указано направление изменения окраски образца, причем начало стрелки соответствует окраске образца до термообработки, а конец стрелки – окраске, полученной после термообработки.

Выводы

- Окраска изучаемых цветных сапфиров определяется главным образом хромофорными центрами с участием ионов хрома Cr^{3+} и железа Fe^{3+} . Наличие примеси трехвалентного железа в красном корунде, цвет которого обусловлен Cr^{3+} , придает окраске камня нежелательные оттенки желтого, оранжевого или коричневатого цветов. На основании данных микронзондового анализа было показано, что при изменении окраски цветных сапфиров от желтой к красной соотношение Fe_2O_3/Cr_2O_3 понижается.

- Изучено влияние восстановительной атмосферы и температуры на цветные сапфиры, окраска которых лежит в пределах от желто-оранжевой до крас-

ной. В результате проведения работы было выяснено, что эффективность процесса улучшения окраски оранжево-красных сапфиров возрастает при увеличении активности используемого восстановителя. Более заметное изменение окраски происходит при использовании определенного восстановительного агента и при совместном использовании этого восстановительного агента и специального газа. Изменение окраски цветных сапфиров при отжиге происходит и в слабо-восстановительной атмосфере, но в меньшей степени, причем при более высокой температуре восстановление эффективнее. Отжиг при температуре 1800 °С приводит к полной потере ювелирных качеств образцов.

Для следующих групп цветных сапфиров были получены положительные результаты облагораживания:

- для ярко-оранжевых сапфиров (О 5/4) и нетемных разновидностей

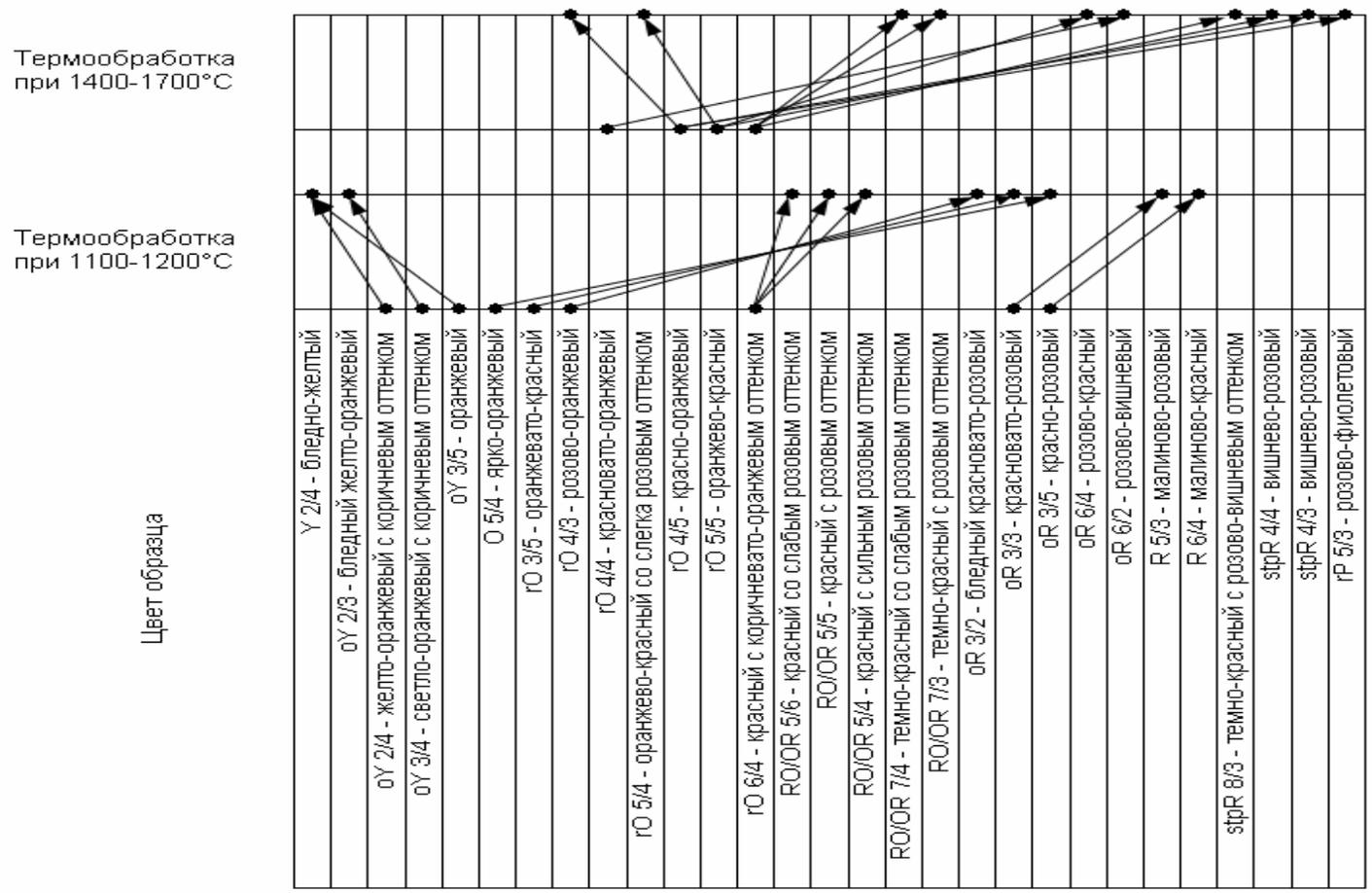


Рис. 2. Схематическое изображение результатов выполненных экспериментов по термообработке цветных сапфиров в восстановительной атмосфере

красно-оранжевых сапфиров (оранжево-красных гО 3/5) при температурах отжига 1100-1200 °С и использовании порошка восстановителя получаемая окраска – красно-розовая различной интенсивности (оR 3/5 и оR 3/3 соответственно);

- термообработка красно-розовых сапфиров оR 3/5 эффективна при температуре 1150°С и использовании порошка восстановителя, получаемая окраска – малиново-розовая R 5/3, малиново-красная R 6/4. Малиново-красная окраска позволяет отнести корунд к рубинам;

- отжиг при 1400°С в среде специального газа и при использовании порошка восстановителя красновато-оранжевых гО 4/4 сапфиров приводит к появлению розово-вишневой оR 6/2 окраски, а оранжево-красные гО 5/5 сапфиры приобретают розово-красную окраску оR 6/4. При тех же условиях, но

при 1500°С красно-оранжевые сапфиры гО 4/5 становятся розово-фиолетовыми гР 5/3 или вишнево-розовыми stpR 4/3 в зависимости от наличия или отсутствия контакта камня и восстановительного порошка.

- Интервал температур 1150-1400°С в восстановительной атмосфере при отсутствии контакта образца и восстановительного агента является оптимальным для облагораживания оранжево-красных сапфиров, так как при этих условиях процесс восстановления примеси трехвалентного железа идет наиболее активно. Увеличение рабочих температур отжига приводит к увеличению концентрации образующихся хромофорных центров $Fe^{2+}-Ti^{4+}$. Заметное влияние хромофорных пар $Fe^{2+}-Ti^{4+}$, придающих синеватые оттенки камням, отмечается при 1450 °С при использовании восстановителя в процессе термообработки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Минералы*. Справочник. - М.: Наука, 1965. - Т.2, вып.2. Простые окислы.
2. *Платонов А.Н., Таран М.Н., Балицкий В.С.* Природа окраски самоцветов. - М.: Недра, 1984. - 196 с.
3. *Смит Г.* Драгоценные камни: Пер. с англ. - М.: Мир, 1984. – 558 с., ил.
4. *John L. Emmett J.L., Douthit T.R.* Heat Treating the Sapphires of Rock Creek, Montana // *Gems & Gemology*. – 1993. – Vol. 29, N 4. – P. 250-272.
5. *Maxwell M.* The processing & heat treatment of Subera (Queensland) sapphire rough // *Australian Gemmologist*. – 2002. – Vol. 21, N 8. – P. 279-286.
6. *Peretti A., Guenther, D.* The color enhancement of fancy sapphires with a new heat-treatment technique (Part A): Inducing color zoning by internal migration and formation of color centers // *Contributions to Gemology*. – 2002. - N 11. – P. 1-48.
7. *Winotai P., Limsuwan P., Tang I.M., Limsuwan S.* Quality enhancement of Vietnamese ruby by heat treatments//*Australian Gemmologist*.– 2004.–Vol. 22, N2. – P. 72-77. **ГИАБ**

Коротко об авторах

Ахметшин Э.А. – ассистент,
Бгашева Т.В. – аспирант,
РХТУ им. Д.И.Менделеева.

Доклад рекомендован к опубликованию семинаром № 24 симпозиума «Неделя горняка-2007».
Рецензент д-р техн. наук, проф. В.И. Морозов.