

NGHIÊN CỨU BẢN CHẤT MÀU CỦA RUBY, SAPHIA TRONG CÁC MỎ ĐÁ QUÝ VIỆT NAM VÀ CÔNG NGHỆ XỬ LÝ NHIỆT

NGUYỄN NGỌC KHÔI

I. MỞ ĐẦU

Trong các mỏ ruby, saphia miền Bắc Việt Nam, lượng ruby (màu đỏ) và saphia hồng có màu tinh khiết (đỏ hoặc hồng) có thể chế tác ngay thường rất ít. Đa phần ruby và saphia hồng nguyên liệu ở đây đều bị nhuộm ánh tím (tím/lam) hoặc sắc nâu (tía) và các sắc thái màu khác, làm giảm đáng kể chất lượng của chúng. Nguyên nhân của các sắc màu này có thể khác nhau. Bằng cách áp dụng quy trình xử lý nhiệt thích hợp, người ta có thể loại bỏ hoặc làm giảm các ánh màu tím (tím/lam) hoặc sắc màu nâu (tía) này, và chất lượng (giá trị) của ruby, saphia sẽ tăng lên đáng kể.

Ở Việt Nam loại ruby, saphia hồng có ánh tím, hoặc sắc nâu gặp khá nhiều trong các mỏ Lục Yên, Quỳnh Châu, Tân Hương, chiếm một tỷ trọng đáng kể trong các sản phẩm khai thác của các mỏ này. Vì vậy, việc nghiên cứu xây dựng quy trình công nghệ xử lý thích hợp để nâng cao chất lượng sẽ có ý nghĩa khoa học và thực tiễn quan trọng.

Bài báo trình bày những kết quả nghiên cứu về nguyên nhân và bản chất của các sắc màu nâu, tím trong ruby, saphia Việt Nam và quy trình công nghệ xử lý nhiệt đối với loại ruby, saphia này.

II. BẢN CHẤT MÀU SẮC VÀ NGUYÊN NHÂN TẠO ÁNH TÍM HOẶC SẮC NÂU TRONG RUBY VÀ SAPHIA HỒNG VIỆT NAM

Các tinh thể Al_2O_3 kết tinh trong phụ hệ 3 phương của tinh hệ 6 phương. Ở trạng thái tinh khiết chúng hoàn toàn không mang màu, nhưng khi lẫn các tạp chất khác nhau, chúng có thể có màu khác nhau: nếu có Cr thì sẽ cho màu đỏ hoặc

hồng, lẫn Fe và Ti sẽ cho màu lam. Chúng cũng có thể có các màu khác như vàng, lục, tím... Tên gọi chung của khoáng vật Al_2O_3 là corindon, khi có màu đỏ được gọi là ruby, có màu lam là saphia, có các màu khác cũng được gọi là saphia kèm theo chỉ dẫn màu cụ thể, ví dụ như saphia lục, saphia vàng, saphia da cam...

Các kết quả xác định thành phần hoá học bằng phương pháp microsond cho thấy các tạp chất chính trong corindon Việt Nam là các oxit Cr, Fe, Ti (bảng 1). Ruby màu đỏ thường có hàm lượng trung bình tạp chất Cr_2O_3 trội hơn ($n.10^{-1}\%$) so với saphia hồng ($n.10^{-1}\% \div n.10^{-2}\%$), saphia màu lam thường chứa đồng thời cả Fe^{2+} và Ti^{4+} với hàm lượng trung bình: $FeO - n.10^{-1}\%$ và $TiO_2 - n.10^{-2}\%$. Tuy vậy, hàm lượng của các nguyên tố tạo màu này dao động đáng kể từ mẫu này sang mẫu khác, thậm chí trong phạm vi một mẫu. Nhìn chung, hàm lượng của các nguyên tố tạo màu của ruby, saphia Việt Nam cũng phù hợp với ruby, saphia từ các khu vực khác nhau trên thế giới.

1. Ruby đỏ và saphia hồng

Màu của ruby là do sự có mặt của Cr^{+3} dưới dạng tạp chất Cr_2O_3 khi Cr^{+3} thay thế đồng hình Al^{+3} trong hợp chất oxyt nhôm Al_2O_3 . Khoảng 0,1% Cr^{+3} trong corindon sẽ tạo ra màu đỏ của ruby. Khi hàm lượng Cr^{+3} giảm xuống thì, tương ứng, màu đỏ của ruby cũng giảm theo. Khoảng 0,04% Cr^{+3} sẽ tạo ra màu hồng đậm, trong khi 0,03% Cr^{+3} thì tạo ra màu hồng nhạt.

Nguyên nhân gây màu của ruby và saphia hồng là do quá trình hấp thụ ánh sáng của ion kim loại

phân tán Cr^{3+} (cùng với sự chuyển dịch của các điện tử trong phạm vi đám mây điện tử của ion Cr^{3+}). Ánh sáng trắng khi chiếu vào ruby sẽ làm cho các điện tử nhảy lên các mức năng lượng cao hơn, kèm theo đó là sự hấp thụ ánh sáng màu lục-vàng và màu tím, còn ánh sáng màu lam và màu

đỏ sẽ được truyền qua, làm cho viên ruby có màu đỏ. Kết quả phân tích microsond và phổ hấp thụ của ruby đỏ và saphia hồng Việt Nam được thể hiện ở *bảng 1* và *hình 1*. Các pic hấp thụ trong các mẫu này cũng tương tự như phổ đặc trưng của ruby và saphia hồng trên thế giới.

*Bảng 1. Thành phần hoá học (% trọng lượng) của corindon Lục Yên (xác định bằng phương pháp microsond)**

Số hiệu mẫu	Vị trí phân tích	Màu sắc	Cr ₂ O ₃	V ₂ O ₃	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	FeO	MnO	CaO	TiO ₂	Tổng
LY2	Nhân	Đỏ-da cam	0,052	0	0	0,014	100,89	0	0,003	0,003	-	-	100,97
	Nhân	Đỏ-da cam	0,500	0	0	0,015	100,87	0	0,026	0	-	-	100,96
	Riềm ngoài	Hồng	0,062	0	0	0,003	100,73	0	0	0,016	-	-	100,81
	Riềm ngoài	Hồng	0,018	0	0	0,004	100,85	0	0,001	0,006	-	-	100,88
LY9	Đới màu lam		0,063	0,000	0	0,023	99,63	0	0,259	0,010	0	0,033	100,01
	Đới màu lam		0,060	0,000	0	0,024	99,91	0	0,274	0,001	0,001	0,027	100,29
	Đới màu lam		0,060	0,005	0,002	0,053	99,68	0	0,253	0	Kph**	Kph	100,05
	Đới màu lam		0,062	0,000	0	0,039	99,97	0	0,307	0	Kph	Kph	100,38
	Đới màu lam		0,054	0,006	0	0,017	99,79	0	0,285	0,008	Kph	Kph	100,15
	Đới màu hồng		0,086	0,000	0	0,018	99,74	0	0,288	0	0,001	0	100,14
	Đới màu hồng		0,102	0,001	0,004	0,018	99,84	0	0,305	0	0,003	0	100,28
Đới màu hồng		0,096	0,000	0,004	0,017	99,87	0	0,298	0,004	0	0	100,29	

* Phân tích tại Viện Địa chất, Địa vật lý và Khoáng vật học, chi nhánh Siberi, Viện Hàn lâm KH Nga);

** Kph - không phát hiện

Phổ hấp thụ của ruby và saphia hồng cho thấy màu của chúng là do sự có mặt của Cr thay thế đồng hình Al tại các vị trí bát diện trong cấu trúc của corindon.

2. Saphia lam

Trong khi màu sắc của ruby và saphia hồng chỉ do một ion phân tán Cr^{3+} gây ra thì màu lam của saphia lại được tạo thành theo một cơ chế hoàn toàn khác: cơ chế chuyển dịch điện tích giữa hoá trị (intervalence charge transfer - IVCT) giữa cặp ion kim loại Fe^{2+} và Ti^{4+} [3, 11].

Trong cấu trúc của corindon với mức hàm lượng 0,0n%, Ti riêng nó không tạo ra màu, còn cũng một lượng như vậy của Fe chỉ tạo ra được màu vàng nhạt của saphia. Nhưng nếu cả Fe và Ti

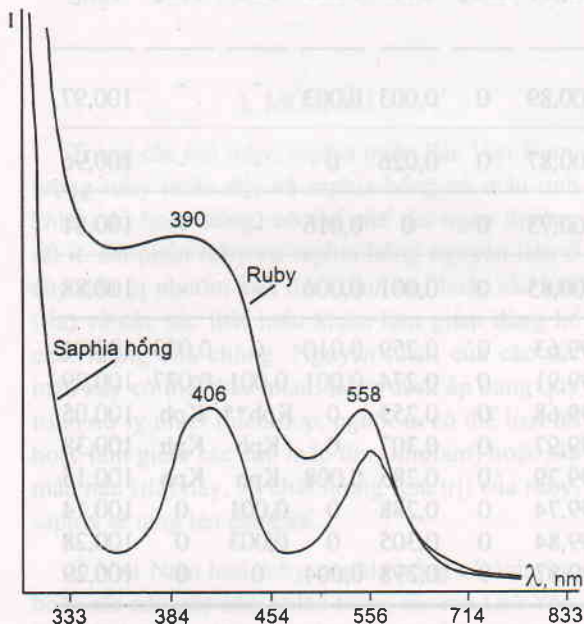
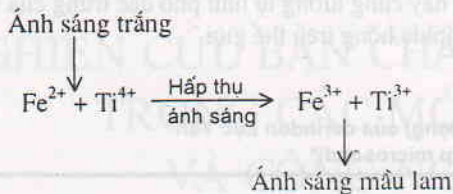
cùng có mặt thì sẽ tạo nên màu lam đậm khá đẹp trong corindon. Cả Fe và Ti đều thay thế đồng hình Al trong cấu trúc của tinh thể corindon. Sắt có thể có mặt ở hai trạng thái hoá trị là Fe^{2+} và Fe^{3+} , trong khi titan chỉ tồn tại ở hoá trị Ti^{4+} .

Khi có mặt đồng thời Fe^{2+} và Ti^{4+} , nếu chúng nằm cạnh nhau sẽ xảy ra tương tác. Một điện tử đơn lẻ sẽ nhảy từ ion Fe sang ion Ti khi bị kích thích bởi ánh sáng, kèm theo đó là sự hấp thụ chọn lọc ánh sáng nhìn thấy.

Cơ chế chuyển dịch điện tích giữa hoá trị để tạo màu lam trong saphia có hiệu ứng màu cao hơn rất nhiều so với Cr^{3+} trong ruby, thường là mạnh hơn 100-1.000 lần. Trong khi ruby phải cần khoảng 1% crom mới tạo ra màu đỏ đậm thì đối

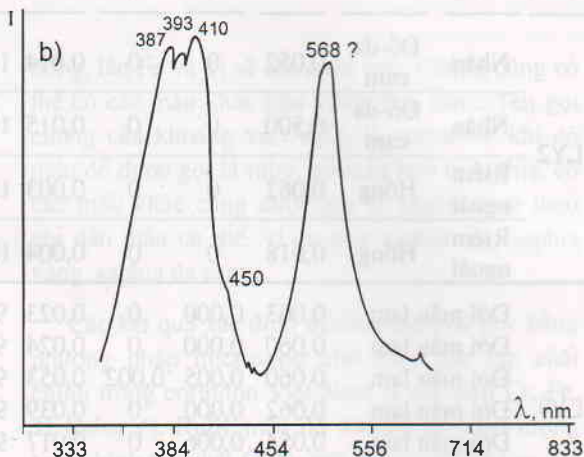
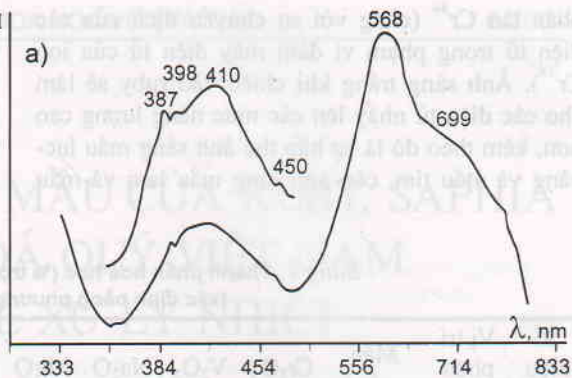
với saphia chỉ cần 0,0n% sắt và titan cũng đã tạo ra được màu lam đậm [11, 12].

Quá trình trên được thể hiện theo sơ đồ sau :



Hình 1. Phổ hấp thụ của ruby (màu đỏ) và saphia hồng Lục Yên

Kết quả phân tích microsond và phổ hấp thụ một mẫu saphia phân đôi màu (lam/hồng) của Lục Yên (mẫu LY9, bảng 1, hình 2a, b) cho thấy trong saphia lam Việt Nam hàm lượng của Fe thường đạt tới 0,n% và Ti là 0,0n%, hoàn toàn đủ để tạo ra màu lam đậm trong saphia lam. Những tạp chất chính trong saphia Lục Yên là Cr và Fe, tại các đôi màu lam còn có cả Ti (tới 0,033% TiO₂). Hàm lượng sắt tại các đôi màu lam và màu hồng khác nhau không đáng kể. Tuy vậy cần lưu ý là hàm lượng của sắt trong saphia có sự dao động lớn, từ 0,25 đến 0,31% FeO. Sự khác biệt chủ yếu về thành phần của các đôi màu hồng và màu lam là hàm lượng của Cr và Ti. So với các đôi màu lam, các đôi màu hồng giàu Cr hơn, trong khi các đôi màu lam lại giàu Ti hơn.



Hình 2. Phổ hấp thụ của saphia phân đôi lam/hồng Lục Yên (mẫu LY9)
a. đôi màu lam, b. đôi màu hồng

Phổ hấp thụ của saphia lam Lục Yên nói chung cũng phù hợp với các đặc trưng hấp thụ của saphia lam điển hình trên thế giới. Phân tích phổ hấp thụ của đôi màu lam cho thấy màu lam của saphia chủ yếu là do sự hấp thụ mạnh trong vùng tử ngoại gần (dưới 362 nm) và ở phần khả kiến: lam, lục, vàng và đỏ (470-700 nm). Trên nền của cửa sổ truyền qua trong vùng tím có một loạt các vạch hấp thụ, trong đó đáng kể nhất là các vạch hẹp gần 388, 396 và 450 nm, cũng như một dải rộng có cực đại ở 410 nm.

Ngoài màu đỏ, hồng và lam, corindon còn có thể có rất nhiều màu khác nữa như vàng, tím, lục, da cam với các sắc thái rất khác nhau. Đồng thời trong corindon tự nhiên ít khi chỉ có mặt riêng một nguyên tố tạo màu nào đó, thường chúng hay có mặt đồng thời, làm biến đổi các màu chính. Các kết quả nghiên cứu của nhiều tác giả khác nhau [1-3, 5, 9, 10, 14] đã chỉ ra rằng nguyên nhân và cơ chế tạo màu của corindon là rất khác nhau, trên thực tế corindon tự

nhiên ít khi có một mẫu tinh khiết nào đó, mà thường là pha trộn của nhiều sắc thái màu. Chỉ cần sự có mặt của 3 nguyên tố tạo màu là Cr, Fe, Ti theo các tỷ lệ khác nhau là corindon có thể có rất nhiều màu khác nhau: đỏ, hồng, lam, lam tím, tím sáng, tím xẫm, đỏ tía... Hiện tượng nhiều màu, phân đôi màu cũng rất đặc trưng cho corindon Việt Nam.

Kết quả xác định thành phần hoá học corindon các mẫu khác nhau từ các mỏ của Việt Nam (Lục Yên và Quý Châu) bằng phương pháp microsond (bảng 2) cho thấy các nguyên tố tạo màu chủ yếu trong corindon vẫn là Fe, Ti và Cr, nhưng hàm lượng của chúng trong các loại corindon có màu khác nhau là khác nhau.

Bảng 2. Thành phần hoá học (% trọng lượng) của ruby, saphia Quý Châu và Lục Yên*

TT	Số hiệu mẫu	Màu sắc	Mỏ	Cr ₂ O ₃	FeO+ Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Tổng
1	QC1	Không màu	Quý Châu	-	0,350	-	99,200	99,550
2	QC2	Lam	Quý Châu	-	0,420	0,050	99,150	99,620
3	QC3	Tím hồng	Quý Châu	0,050	0,060	0,090	99,580	99,780
4	QC4	Tím	Quý Châu	0,040	0,160	0,030	99,400	99,630
5	QC5	Đỏ	Quý Châu	0,190	-	-	99,350	99,540
6	LY1	Hồng	Lục Yên	0,050	0,080	-	99,500	99,630

*Phân tích tại Trung tâm phân tích thí nghiệm Địa chất bằng phương pháp microsond

Nếu như trong ruby (màu đỏ) và saphia hồng chủ yếu có mặt Cr, còn trong saphia lam là đồng thời cả Fe và Ti, thì trong corindon màu tím, tím hồng lại thường có mặt đồng thời cả 3 nguyên tố tạo màu trên. Phổ hấp thụ của ruby, saphia Việt Nam cũng cho thấy sự có mặt của các nguyên tố tạo màu khác nhau trong corindon (hình 1 và 2). "Sắc vàng nâu" của mẫu ruby có liên quan với sự hấp thụ ánh sáng trong vùng tím và cực tím gần (hình 1). Sự hấp thụ tăng cường này có thể giải thích bằng sự có mặt của Fe²⁺, cùng với Cr³⁺ thay thế vị trí của Al. Còn trong phổ hấp thụ của saphia (hình 2a), sự hấp thụ mạnh tại các vùng màu lục, vàng và đỏ với cực đại ở 568 nm và "bờ vai"(shoulder) ở 699 nm là do sự có mặt của cặp trao đổi lẫn nhau Fe³⁺ - Fe³⁺ đồng thời với cặp chuyển dịch điện tích giữa hoá trị Fe²⁺ - Ti⁴⁺ [13]. Các vạch 388 nm, 374 nm và 450 nm cũng đều do sự có mặt của cặp Fe³⁺ - Fe³⁺. Phổ một phần lên vạch này là dải hấp thụ rộng 410 nm và vạch 396 nm do sự có mặt của Cr³⁺. Như vậy, bản chất mẫu của loại saphia được nghiên cứu của Lục Yên là khá phức tạp, do tác dụng của các tâm màu khác nhau, trong đó quan trọng nhất là các cặp trao đổi Fe³⁺ - Fe³⁺, cặp chuyển dịch điện tích giữa hoá trị Fe²⁺ - Ti⁴⁺ và Cr³⁺. Phổ hấp thụ của đôi màu hồng trong saphia phân đôi màu Lục Yên (mẫu LY9, hình 2b) cũng tương tự như phổ của ruby (hình 1). Khác biệt ở đây là sự có mặt của vạch hấp thụ 387 nm (cũng có mặt trong phổ hấp thụ của đôi màu lam) do sự tồn tại của cặp Fe³⁺ - Fe³⁺.

Trong thực tế, ngoài Cr³⁺, trong cấu trúc của corindon luôn có mặt của các tạp chất khác nữa, làm chúng đều bị nhuộm các sắc thái màu khác nhau: tím, tím/lam, lam, nâu, tía, da cam... Ruby và saphia hồng có ánh tím, ánh tím/lam và ánh lam là khi gam, màu của chúng đã chuyển dần từ màu đỏ (hồng) về phía màu tím, do sự pha trộn của màu đỏ (hồng) với màu lam (màu lam là do sự có mặt đồng thời của các ion Fe²⁺ và Ti⁴⁺ ở tỷ lệ thích hợp, theo cơ chế chuyển dịch điện tích giữa hoá trị). Như vậy, ánh tím, tím/lam và ánh lam của ruby, saphia hồng là do trong ruby và saphia hồng, ngoài Cr³⁺ còn lẫn thêm các tạp chất Fe²⁺ và Ti⁴⁺. Các tạp chất này thường chiếm tỷ lệ ít hơn nhiều so với nguyên tố tạo màu chính là Cr³⁺. Trường hợp tỷ lệ này tương đương như trong saphia màu lam thì lúc đó ruby, saphia không còn có màu đỏ/hồng nữa mà chuyển hẳn sang hẳn màu tím hoặc lam/tím.

Nếu trong tinh thể ruby và saphia hồng có lẫn thêm Fe³⁺, màu của chúng sẽ có sắc nâu, tức là cường độ màu (chroma) sẽ giảm xuống, làm cho viên đá xỉn đi. Như vậy, ánh tím của ruby và saphia hồng là khi gam màu đỏ hơi chuyển về phía màu tím, lam, còn sắc màu nâu là do cường độ màu (độ bão hoà màu) của màu đỏ/hồng giảm xuống.

Các kết quả xác định thành phần hoá học của ruby, saphia hồng có ánh tím hoặc sắc nâu Việt Nam [1, 9, 10, 14] cho thấy có sự tăng cao đồng

thời hàm lượng của cả Fe^{2+} (0,06 đến 0,08 %) và Ti^{4+} (0,01 đến 0,03 %) trong nhiều mẫu có ánh tím, trong khi đó trong các mẫu ruby, saphia hồng có sắc nâu chỉ có hàm lượng của Fe là tương đối cao, còn hàm lượng Ti thường là thấp hơn một bậc (0,00n đến 0,01 %). Các kết quả này phù hợp với những nhận định nêu trên về mẫu và sắc mẫu của ruby, saphia hồng Việt Nam.

III. KẾT QUẢ XÂY DỰNG QUY TRÌNH XỬ LÝ NHIỆT RUBY VÀ SAPHIA HỒNG CÓ ÁNH TÍM HOẶC SẮC NÂU CỦA VIỆT NAM

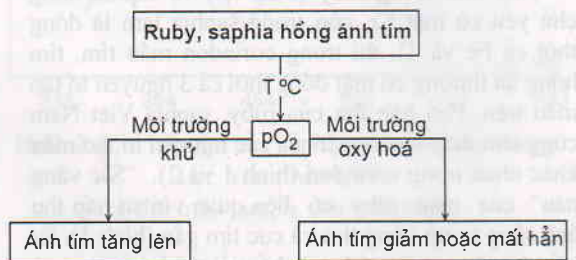
Bản chất của phương pháp xử lý nhiệt là sử dụng nhiệt độ cao và môi trường xử lý thích hợp tác dụng lên ruby và saphia để làm thay đổi tính chất (hoá trị) và sự phân bố của các nguyên tố tạo màu trong corindon, dẫn đến sự thay đổi về màu sắc (và độ tinh khiết) của viên đá. Tác dụng của nhiệt độ lên màu sắc chủ yếu thể hiện ở sự giãn nở thể tích (không gian nguyên tử) của tinh thể corindon, thúc đẩy các quá trình khuếch tán các nguyên tố tạo màu đồng đều trong viên đá, đồng thời thúc đẩy các phản ứng hoá học sẽ diễn ra trong đó [5, 6, 12, 15]. Môi trường xử lý (oxy hoá hoặc khử) là yếu tố quyết định đến kết quả xử lý, đặc biệt là đối với loại ruby, saphia này. Cường độ oxy hoá - khử của môi trường chỉ bị chi phối bởi áp suất riêng phần của oxy tại một nhiệt độ nào đó. Nó quy định lượng oxy cần phải có ở môi trường xung quanh tại nhiệt độ xử lý corindon [15].

Như vậy, bằng cách kết hợp nhiệt độ cao và môi trường xử lý thích hợp ta có thể làm thay đổi trạng thái hoá trị của các nguyên tố tạo màu và tái phân bố chúng trong cấu trúc của corindon, từ đó màu sắc của corindon cũng sẽ thay đổi theo.

Để xây dựng quy trình xử lý ruby, saphia hồng có ánh tím hoặc sắc nâu, chúng tôi đã thu thập mẫu nguyên liệu từ các vùng mỏ ruby, saphia khác nhau của Việt Nam là Lục Yên, Quỳnh Châu, Tân Hương, Km 13, Km 17 (Bãi Mới)... Sau đó mẫu được phân loại, mô tả, chụp ảnh và tiến hành các phân tích cần thiết (huỳnh quang tia X tán sắc năng lượng EDS-XRF, microsond, phổ hấp thụ...) Các phân tích, mô tả này là cơ sở để xác định các thông số của quá trình xử lý nhiệt sau này. Tiếp đó, các lô mẫu được nung xử lý theo các quy trình và các thông số xử lý khác nhau. Mẫu sau xử lý lại được phân chọn lại, mô tả, và trong trường hợp cần thiết, tiến hành các phân tích khác nhau, so sánh đánh

giá với các mẫu đối chứng, với các kết quả mô tả phân tích trước xử lý để lựa chọn quy trình công nghệ thích hợp cho từng loại mẫu.

Khi ruby, saphia hồng có ánh tím được nung trong môi trường oxy hoá thì ánh tím sẽ giảm xuống, còn nếu nung trong môi trường khử thì ánh tím sẽ tăng lên (hình 3a và b). Điều này được giải thích như sau : ánh tím hoặc tím/lam của ruby và saphia hồng là do sự tồn tại ở một lượng nhỏ cặp nguyên tố tạo màu Ti^{4+}/Fe^{2+} theo cơ chế chuyển dịch điện tích hoá trị giữa chúng. Trong môi trường oxy hoá một số ion Fe^{2+} sẽ chuyển thành Fe^{3+} , lúc đó cơ chế chuyển dịch điện tích $Fe^{2+} \Rightarrow Ti^{4+}$ không còn nữa hoặc giảm đi, thành phần màu tím (tím/lam) cũng sẽ giảm đi hoặc mất hẳn. Ngược lại, trong môi trường khử lượng Fe^{2+} sẽ tăng lên (do Fe^{3+} bị khử), thành phần màu tím (tím/lam) sẽ được tăng cường (nếu trong corindon có đủ lượng Ti cần thiết). Crom và titan trong corindon chỉ có một giá trị hoá trị (3+ và 4+) và không thể thay đổi được dưới tác dụng của nhiệt độ và môi trường.

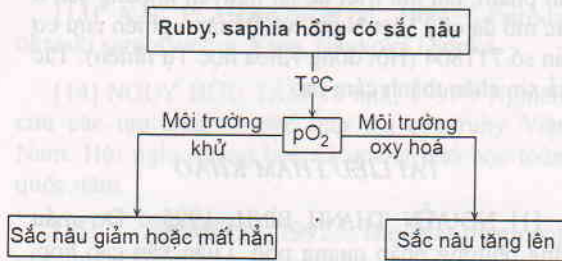
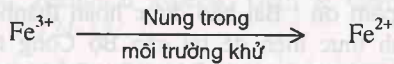


Hình 3a. Sơ đồ quy trình xử lý nhiệt ruby, saphia hồng có ánh tím (Quy trình A)

Như vậy để loại bỏ hoặc làm giảm ánh tím của ruby và saphia hồng thì ta phải nung chúng trong môi trường oxy hoá. Khi ánh tím giảm xuống hoặc bị loại trừ, màu của ruby và saphia hồng sẽ trở nên tinh khiết hơn, và vì vậy, chất lượng cũng tăng lên. Nhiệt độ ở đây chủ yếu đóng vai trò thúc đẩy quá trình oxy hoá, đồng thời làm yếu tạm thời cấu trúc của tinh thể corindon để quá trình trên diễn ra nhanh hơn.

Khi ruby, saphia hồng có sắc nâu được nung trong môi trường oxy hoá thì sắc nâu sẽ tăng lên, còn nếu nung trong môi trường khử thì sắc nâu sẽ giảm xuống. Để loại bỏ và làm giảm sắc nâu, người ta cần nung ruby và saphia hồng trong môi trường khử, tức là ngược lại với quá trình áp dụng

cho loại có ánh tím. Lúc này ion Fe^{3+} gây ra sắc nâu trong ruby và saphia hồng sẽ chuyển thành Fe^{2+} và không có tác dụng tạo màu trong corindon nữa, viên đá sẽ có màu đỏ/hồng tinh khiết :



Hình 3b. Sơ đồ quy trình xử lý nhiệt ruby, saphia hồng có sắc nâu (Quy trình B)

Tự thân các ion Fe^{2+} mới tạo thành này không tạo ra sắc thái màu trong corindon, trừ khi trong ruby, saphia có một lượng Ti^{4+} đủ để tạo ra màu lam, tím, lam/tím theo cơ chế chuyển dịch điện tích giữa hoá trị.

Các thông số của các quy trình trên được xác định trên cơ sở ánh tím hoặc sắc nâu nhiều hay ít (đậm hay nhạt). Một khi lượng màu nhuộm không mong muốn này giảm xuống hoặc bị loại bỏ, màu đỏ sẽ trở lên nhạt hơn, gây cảm giác như là màu của ruby bị mất đi phần nào. Trên thực tế thì hoàn toàn không phải như vậy : người ta không thể loại bỏ hoặc làm giảm hàm lượng crom có trong ruby và saphia hồng.

Như vậy, mặc dù ánh tím, sắc nâu của ruby và saphia hồng đều do sự trộn lẫn ở các tỷ lệ khác nhau của 3 nguyên tố tạo màu chính là Cr, Fe và Ti, nhưng màu và sắc màu cụ thể của chúng lại chủ yếu được quyết định bởi trạng thái hoá trị của Fe (trạng thái hoá trị của Cr và Ti không thay đổi), còn cường độ màu thì do hàm lượng của các nguyên tố gây màu quy định. Bằng cách thay đổi trạng thái hoá trị của Fe, ta có thể tăng cường hoặc làm giảm ánh tím hoặc sắc nâu của ruby và saphia hồng.

Quy trình xử lý ruby, saphia hồng có ánh tím hoặc có sắc nâu bao gồm các nguyên công công nghệ sau :

1. Làm sạch mẫu trước xử lý

2. Phân loại và tuyển chọn mẫu

Mỗi loại mẫu được nung theo các chế độ khác nhau, tương ứng ta sẽ có 2 quy trình : quy trình A, áp dụng cho loại ruby, saphia có ánh tím và quy trình B, áp dụng cho loại ruby, saphia có sắc nâu.

3. Xác định các thông số xử lý nhiệt

Các thông số của quá trình xử lý ruby, saphia hồng có ánh tím hoặc sắc nâu được xác định trên cơ sở : ánh tím hoặc sắc nâu nhiều hay ít, kích thước chung của nguyên liệu, khối lượng mẫu cần xử lý, kiểu lò sử dụng, các đặc tính khác của nguyên liệu xử lý (độ rạn nứt, độ chứa bao thể...).

4. Chuẩn bị các chất phụ gia, nạp cốc nung, nạp lò và nung xử lý

Môi trường nung có vai trò quyết định đến kết quả xử lý nhiệt. Trong một số loại lò (như lò GL-Model 181 của hãng GemLab), môi trường nung được khống chế trong quá trình nung bằng cách thổi các loại khí khác nhau vào buồng nung.

Trong những loại lò không có hệ thống khống chế chế độ môi trường (loại lò điện Kondo của Hãng MGF, Nhật Bản), để tạo môi trường (oxy hoá hoặc khử) cần thiết, chúng tôi đã sử dụng các chất phụ gia khác nhau :

- Hoá chất tạo môi trường dùng để nung corindon do các nhà sản xuất cung cấp ;

- Các hoá chất gây oxy hoá hoặc khử ở trạng thái rắn. Mức độ oxy hoá hay khử của môi trường tạo nên bằng các chất phụ gia này được xác định bằng thực nghiệm [15].

Tiếp đó mẫu được nạp vào các cốc (chén) nung có nắp đậy, đặt vào vùng có nhiệt độ đồng đều nhất trong buồng lò và quá trình xử lý nhiệt bắt đầu theo các thông số đã xác định trước.

5. Làm sạch mẫu sau khi nung

Tất cả các lò xử lý đều có mẫu lưu đối chứng để có thể so sánh các kết quả xử lý, điều chỉnh chế độ xử lý cho các lò tiếp theo. Các thông số của quy trình thực nghiệm xử lý ruby, saphia hồng có ánh tím (Quy trình A) và sắc nâu (Quy trình B) nêu trong bảng 4.

Các kết quả thu được cho thấy, trong đa số trường hợp ánh tím hoặc sắc nâu đều giảm xuống

hoặc bị loại bỏ : ánh tím giảm hoặc bị loại bỏ trong 70 % trường hợp, còn sắc nâu - trong 78 % (tỷ lệ tính chung cho tất cả các lô thử nghiệm). Chất lượng của các lô (viên) xử lý đúng theo chế độ nói chung đều tăng, thông thường là tăng một cấp [7].

Bảng 4. Các thông số thực nghiệm của quy trình xử lý ruby, saphia hồng có ánh tím hoặc có sắc nâu

Chế độ xử lý	Quy trình	
	A	B
T ^o C max	1100-1300 (1800)	
Thời gian ủ nhiệt ở T ^o C max, giờ	3h (30' - 6 h) (phụ thuộc vào độ nhuộm màu, T ^o C max, kích thước và khối lượng mẫu nung)	
Tốc độ tăng/hạ nhiệt	Không quan trọng, phụ thuộc chủ yếu vào độ rạn nứt của nguyên liệu thô	
Môi trường	<i>Oxy hoá</i> (mạnh hay yếu phụ thuộc vào ánh tím nhiều hay ít)	<i>Khử</i> (mạnh hay yếu phụ thuộc vào sắc nâu nhiều hay ít)

KẾT LUẬN

Ruby và saphia hồng tinh khiết chiếm một tỷ lệ không đáng kể trong các sản phẩm khai thác từ các mỏ corindon miền Bắc Việt Nam (Lục Yên, Quỳnh Châu, Tân Hương, Trúc Lâu). Đa phần chúng đều bị nhuộm ánh tím hoặc sắc nâu và khó có thể sử dụng ngay để chế tác. Mẫu đỏ hoặc hồng của ruby, saphia đều do ion Cr³⁺ (ở các tỷ lệ khác nhau) gây nên. Ánh tím hoặc tím/lam của ruby và saphia hồng là do sự có mặt Cr³⁺, một lượng nhỏ cặp nguyên tố tạo màu Ti⁴⁺/Fe²⁺ theo cơ chế chuyển dịch điện tích hoá trị giữa chúng ; còn sắc nâu là do có thêm ion Fe³⁺.

Nung ruby và saphia hồng ánh tím (tím/lam) trong môi trường oxy hoá và ruby, saphia hồng sắc nâu trong môi trường khử có thể làm giảm hoặc loại bỏ các sắc mẫu không mong muốn này.

Quy trình xử lý nhiệt loại ruby, saphia gồm các công đoạn sau : 1) Làm sạch mẫu trước xử lý ; 2) Phân loại và tuyển chọn mẫu ; 3) Xác định các thông số xử lý nhiệt ; 4) Chuẩn bị chất phụ gia, nạp lò và nung xử lý ; 5) Làm sạch mẫu sau khi nung.

Các thông số chính của quy trình xử lý là: nhiệt độ xử lý 1100 - 1300 °C; thời gian xử lý trung bình 3 h ; tốc độ tăng và giảm nhiệt độ phụ thuộc vào độ rạn nứt của mẫu.

Lời cảm ơn : Bài báo được hoàn thành trong quá trình thực hiện đề tài cấp Bộ Công nghiệp "Nghiên cứu công nghệ xử lý nhiệt nhằm nâng cao chất lượng ruby, saphia Việt Nam, để tăng giá trị sản phẩm, tận thu triệt để tài nguyên khoáng sản ở các mỏ đá quý Việt Nam" và Đề tài nghiên cứu cơ bản số 711804 (Hội đồng Khoa học Tự nhiên). Tác giả xin chân thành cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] NGUYỄN THANH BÌNH, 1995 : Đo màu bằng phương pháp quang phổ. Luận văn cao học. Trường cao học Vật lý, Trung tâm KHTN&CNQG.
- [2] E. FRITSCH, G.R. ROSSMAN, 1987 : An update on color in gems. Part 1 : Introduction and colors caused by dispersed metal ions. Gem & Gemology, Vol. 23, 126-139.
- [3] E. FRITSCH, G.R. ROSSMAN, 1988. An update on color in gems. Part 2: Colors involving multiple atoms and color centers. Gem & Gemology, Vol. 24, 3-14.
- [4] NGUYỄN THỊ QUỲ HẢI và nnk, 1997 : Một số kết quả nghiên cứu về quy trình xử lý nhiệt ruby Việt Nam. Hội nghị quang học và quang phổ học toàn quốc năm 1997.
- [5] R.W. HUGHES, 1991 : Corundum : ruby and sapphire. White Lotus.
- [6] R.E. KANE et al, 1991 : Ruby and fancy sapphire from Vietnam. Gem & Gemology, Vol. 27, 136-155.
- [7] NGUYỄN NGỌC KHÔI và nnk, 1995 : Đặc điểm chất lượng ruby, saphia Việt Nam. Tạp chí Địa chất, 230, 9-10.
- [8] NGUYỄN NGỌC KHÔI, 1996 : Kết quả bước đầu xử lý nâng cấp chất lượng ruby, saphia Việt Nam. Địa chất Tài nguyên, T.2, 249-257.
- [9] NGUYỄN NGỌC KHÔI, 1998 : Nghiên cứu công nghệ xử lý nhiệt nhằm nâng cao chất lượng ruby, saphia Việt Nam, để tăng giá trị sản phẩm, tận thu triệt để tài nguyên khoáng sản ở các mỏ đá quý Việt Nam. Báo cáo tổng kết đề tài Bộ Công nghiệp.

[10] PHAM VĂN LONG, 2001 : Nghiên cứu đặc điểm tiêu hình corindon Việt Nam. Báo cáo tổng kết đề tài Bộ Công nghiệp.

[11] K. NASSAU, 1981 : Heat treating ruby and sapphire: Technical aspects. Gem & Gemology, Vol. 17, 3, 121-131.

[12] K. NASSAU, 1984 : Gemstones Enhancement. Butterworths, London.

[13] A.N. PLATONOV et al, 1984 : Priroda okraski samotsvetov. Kiev, Naukova Dumka.

[14] NGUYỄN HỮU TÂM và nnk, 1997 : Nghiên cứu các tạp chất và phổ hấp thụ của ruby Việt Nam. Hội nghị quang học và quang phổ học toàn quốc năm.

[15] T. THEMELIS, 1992 : The heat treatment of ruby and sapphire. Gemlab Inc.

SUMMARY

The study of colorations of rubies, sapphires in some Vietnam gemstone deposits and the heat treatment technology

Red rubies and pink sapphires are coloured by dispersed ions Cr^{3+} , and blue sapphires – by intervalence-charge-transferred (IVCT) ions $Fe^{2+} - Ti^{4+}$. All these colouring elements are isomorphically replacing Al^{3+} ions in the structure of corundums. But pure red rubies and pink sapphires mined from some Vietnam corundum deposits (Luc Yen and Quy Chau) which can be used directly after mining are very rare. Usually they are tinged in purplish or brownish tints. The study of the author and others [1-3, 5, 9, 10, 14] has shown that the purplish overcasted coloration of Vietnam rubies and pink sapphires is due to simultaneous presence of dispersed ions Cr^{3+} and IVCT ions $Fe^{2+} - Ti^{4+}$ (change in hue), and the brownish tint (change in tone) – due to ions Cr^{3+} together with Fe^{3+} (without Ti ions). The absorption spectra (figures 1 and 2) and microprobe results (tables 1 and 2) of rubies and pink sapphires have shown the presence of these colouring elements in the structure of Vietnam corundums. In the purplish rubies and pink sapphires the content of Fe^{2+} ranges from 0,06 to 0,08%, Ti^{4+} - from 0,01 to 0,03 % ; in brownish

rubies and pink sapphires the content of Fe^{3+} ions is relatively high (0,0n%) while the Ti^{4+} ion content is usually one order lower (0,0n%). These overcasted tints lower considerably the quality of mined Vietnam corundums.

By applying appropriate technology of heat treatment one can diminish or remove these unwanted overcasted colorations. Based upon experiments the author has found that the technological process of heat treatment of this type of corundums includes the next steps :

- Prior-heat-treatment cleaning of samples
- Classification and sorting of samples
- Determination of heat treatment parameters
- Preparation of additives, loading crucibles, loading furnace and heating
- Post-heat-treatment cleaning of samples

The optimal parameters for this process of heat treatment are as follow :

- The maximum heating temperature : 1100 – 1300 °C ;

- The average duration of soaking at the maximum heating temperature : 3 hours (from 0,30' to 6 h) ;

- The rate of temperature increase/decrease: not important, depending on how the crude material is flawed.

- The heat treatment environment for purplish rubies and pink sapphires is oxidizing and for brownish ones – reducing.

During the process of heat treatment of purplish rubies and pink sapphires the Fe^{2+} is oxidized to Fe^{3+} , and during the process of heat treatment of brownish rubies and pink sapphires, vice versa, Fe^{3+} is reduced to Fe^{2+} , thus these overcasted colorations are diminished or excluded.

All the lots of rubies and sapphires experimentally heat treated according to this process have been at least one grade improved.

Ngày nhận bài : 03-3-2003

Trường đại học Khoa học Tự nhiên -
Đại học Quốc gia Hà Nội