

KẾT QUẢ BƯỚC ĐẦU NGHIÊN CỨU CÔNG NGHỆ XỬ LÝ NHIỆT ZIRCON VIỆT NAM

NGUYỄN NGỌC KHÔI, PHẠM VĂN LONG

I. MỞ ĐẦU

Việt Nam có tiềm năng khá phong phú về các loại đá quý, trong đó có nhiều loại đá bán quý khác nhau như zircon, thạch anh, peridot,... Tuy vậy, trong số các sản phẩm khai thác được, loại có thể chế tác để sử dụng ngay lại rất hạn chế. Phần lớn nguyên liệu khai thác từ các mỏ đều có chất lượng thấp hoặc không đạt chất lượng thương phẩm. Ở các nước có công nghệ đá quý phát triển, đá quý khai thác từ các mỏ đều phải trải qua quá trình xử lý để nâng cấp chất lượng bằng các phương pháp khác nhau trước khi đưa vào sử dụng.

Trên thế giới các phương pháp xử lý đá quý được chia thành ba nhóm [4, 6, 10] :

- Các phương pháp xử lý nhiệt,
- Các phương pháp chiếu xạ,
- Các phương pháp xử lý hóa chất.

Trong số các phương pháp trên, phương pháp xử lý nhiệt được sử dụng nhiều nhất [10]. Bài báo trình bày những kết quả bước đầu nghiên cứu các tính chất ngọc học và chất lượng của zircon Việt Nam, trên cơ sở đó xây dựng quy trình công nghệ xử lý nhiệt nâng cấp chất lượng chúng.

II. CÁC TÍNH CHẤT NGỌC HỌC CHUNG CỦA ZIRCON

Zircon là thành viên duy nhất trong nhóm nesosilicat được sử dụng làm đá quý, có công thức hoá học $ZrSiO_4$. Zircon kết tinh ở hệ 4 phương, dạng tinh thể quen thường gặp là tháp đôi 4 phương. Trong thành phần của zircon luôn có mặt hafnium với hàm lượng dao động từ 1 đến 4%. Ngoài hafnium, uranium và thorium cũng thường có mặt trong cấu trúc của zircon. Chính hiện tượng "tự chiếu xạ" do sự phân rã của các nguyên tố phóng xạ đã dẫn đến sự phá hủy cấu trúc tinh thể của zircon và là nguyên nhân biến đổi các tinh thể zircon thành một

loại thủy tinh đẳng hướng. Quá trình này diễn ra trong một khoảng thời gian địa chất rất dài. Loại zircon chịu sự phân hủy cấu trúc như vậy được đặt tên là zircon "metamict". Theo mức độ phá hủy cấu trúc tinh thể zircon được chia thành :

- Zircon "cao", là loại zircon ít hoặc không bị biến đổi cấu trúc tinh thể. Loại này rất thích hợp để làm đá quý.
- Zircon "trung bình", có mức độ biến đổi trung bình.
- Zircon "thấp", có mức độ biến đổi cao nhất, cấu trúc tinh thể cũng như tính chất vật lý đã bị biến đổi hoàn toàn.

Zircon là một khoáng vật khá nổi tiếng do sự có mặt khắp nơi của nó trong vỏ Trái Đất.

Các loại zircon trong suốt có màu khác nhau được dùng làm đá quý, nhưng loại màu lơ, không màu, nâu đỏ và nâu vàng được sử dụng nhiều nhất. Zircon màu nâu phớt đỏ hoặc vàng rất phổ biến trên thị trường đá quý nhưng đắt nhất và đẹp nhất chính là zircon màu lơ. Các loại zircon màu khác (vàng, lục, hồng, tím) đôi khi cũng có mặt trên thị trường (*ảnh 1*).

Zircon được dùng làm đá quý có các tính chất ngọc học như trong *bảng 1* [1, 4, 7, 9].

Các tính chất của zircon thay đổi rõ rệt theo trạng thái biến đổi cấu trúc tinh thể dưới tác dụng phóng xạ tự nhiên.

III. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU CÔNG NGHỆ XỬ LÝ NHIỆT ZIRCON VIỆT NAM

1. Đặc điểm ngọc học của zircon Việt Nam

Theo các kết quả phân tích của chúng tôi và một số tác giả khác, thành phần hoá học và các đặc điểm ngọc học của zircon từ một số vùng mỏ của Việt Nam được đưa ra trong các *bảng 2* và *3* [8].



← Ảnh 1.
Khoáng vật zircon
với các màu
khác nhau

Bảng 1. Các tính chất ngọc học của zircon

Loại tính chất	Nội dung tính chất
Thành phần	ZrSiO ₄ (+Hf, Fe, Th, U), silicat zirconium
Hệ tinh thể	Bốn phương
Màu sắc	Không màu, lơ, tím, vàng, vàng nâu, da cam, đỏ, nâu, nâu đỏ và lục
Độ trong suốt	Trong suốt, đục, không thấu quang
Dạng quen	Các tinh thể dạng lăng trụ có hai đầu dạng lưỡng tháp
Tỷ trọng	3,90 đến 4,8
Độ cứng	6,5 đến 7,5
Chiết suất	Cao, thường 1,92-1,98. Theo các văn liệu 1,78 - 2,01
Lưỡng chiết	Cao, 0,04-0,06
Đặc tính quang	Một trục
Độ tán sắc chiết suất	Mạnh, 0,039 cho tất cả các biến loại
Đa sắc	Khá mạnh trong các loại zircon màu đậm. Zircon màu lơ : xanh da trời đậm đến không màu hoặc xám phớt vàng. Các màu khác : cùng một màu nhưng có tông đậm nhạt khác nhau
Phát quang	Thường trơ, loại màu vàng mù tạc và vàng da cam có thể phát màu sắc khác nhau dưới sóng ngắn cực tím, loại màu vàng xin có thể có lân quang dưới sóng dài. Dưới tác dụng lâu dài của tia cực tím mạnh, một vài loại zircon không màu có thể trở lại màu nâu ban đầu
Phổ hấp thụ	Có rất nhiều dải và vạch mạnh đặc trưng cho phổ hấp thụ do TR
Chế tác	Chế tác hình oval và tròn kiểu hỗn hợp (phần trên là kiểu kim cương và phần dưới là đáy tầng) là kiểu mài giác (facet) thường gặp nhất, mặc dù kiểu chế tác zircon cũng có khi được sử dụng. Zircon cần chế tác sao cho hiệu ứng nhân đôi ít thấy nhất nếu không nó sẽ bị mờ (kém trong).

2. Cơ chế tạo màu của zircon

Trong tự nhiên zircon có thể có nhiều màu và sắc màu khác nhau, từ không màu, lơ, tím, vàng, vàng nâu đến da cam, đỏ, nâu, nâu đỏ và lục. Trong số các màu trên, có giá trị nhất là màu xanh lơ, tuy nhiên zircon màu lơ tự nhiên lại khá hiếm. Trong các mỏ ở Việt Nam đa phần zircon có màu nâu, nâu đỏ, vàng, vàng nâu, không màu... (bảng 3).

Màu của zircon vừa được tạo ra do các ion uranium, vừa do sự phá hủy do phóng xạ. Các ion U⁴⁺, có bán kính khá lớn giống như các ion Zr⁴⁺, sẽ thay thế Zr⁴⁺ trong cấu trúc zircon và tạo ra màu lơ của zircon tự nhiên chưa xử lý nhiệt. Theo thời gian địa chất, uranium sẽ trải qua quá trình phân rã phóng xạ, dẫn đến sự hình thành của các tâm phá hủy (tâm màu, hình 1). Các tâm màu này chính là

nguyên nhân tạo ra các màu nâu đỏ và các màu khác của zircon chưa xử lý (ảnh 2) [1, 2, 6].

Phổ hấp thụ của zircon màu nâu đỏ được thể hiện trên hình 2a, trong đó ta thấy đều không có các vạch phổ mảnh đặc trưng của zircon điển hình.

Hầu hết zircon màu đỏ, đỏ da cam, đỏ nâu và đỏ tím được gắn trên hàng trang sức đều chưa qua xử lý nhiệt. Loại zircon này tìm thấy nhiều ở Sri Lanka, Thái Lan, Cambodia và Việt Nam [1, 4, 9]. Loại zircon màu nâu đỏ từ khu vực này cung cấp

Bảng 2. Kết quả phân tích thành phần hoá học của zircon một số vùng của Việt Nam

Thành phần (%)	Khu vực		
	Pleiku	Đà Lạt	Ba Bè
SiO ₂	32,48-35,97	33,02-34,09	37,08
Al ₂ O ₃		0-0,09	
MgO		0-0,01	
Zr ₂ O ₃	62,71-66,64	62,36-66,67	61,04
HfO ₂	0,5-1,33	0,53-0,96	1,79
Tổng	98,25-102,14	99,38-100,01	99,91

Bảng 3. Đặc điểm ngọc học và chất lượng zircon một số mỏ của Việt Nam

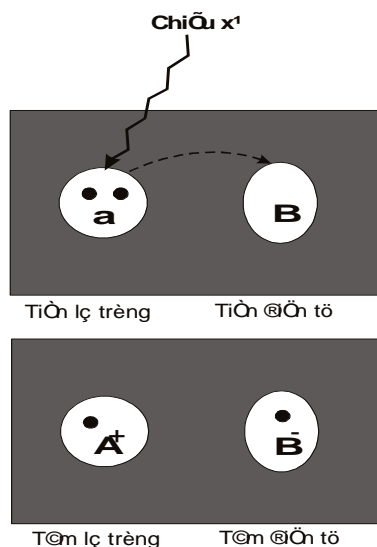
Tính chất	Địa điểm						
	Ngọc Yêu	Biển Hồ	Bon Drang	Sơn Điền	Sa Võ	Đá Bàn	Lạc Sơn
Hình dạng tinh thể	Lăng trụ 4 phương, mảnh vỡ	Lăng trụ 4 phương ngắn, 2 chóp	Mảnh vỡ	Lăng trụ 4 phương, mảnh vỡ	Lăng trụ 4 phương, mảnh vỡ	Mảnh tinh thể	Lăng trụ 4 phương, 2 chóp, song tinh
Độ bào tròn	Yếu, bán tròn cạnh		Hơi tròn cạnh		Hơi bào tròn	Hơi bào tròn	Yếu
Kích thước (mm)	1,5-4	2,2-4,2	1-2,5	3-5	3-4,5	3-6	1-5
Màu sắc	Nâu hồng, vàng nâu	Trắng trong, hồng nâu nhạt	Hồng đỏ	Nâu đỏ, nâu vàng	Nâu vàng	Đỏ nâu, phớt vàng	
Vết vỡ	Vỏ sò, không bằng phẳng	Vỏ sò	Vỏ sò	Vỏ sò	Vỏ sò	Vỏ sò	Vỏ sò, nửa vỏ sò
Ánh	Thủy tinh	Kim cương		Mờ, kim cương	Thủy tinh, kim cương	Thủy tinh, kim cương	Thủy tinh, kim cương
Độ cứng	7	7	7,5	7	7	7	7
Tỷ trọng	4,55	4,12		4,58	4,60	4,5	4,36-4,52
Độ trong suốt	Bán trong, trong	Trong suốt	Trong suốt	Bán trong	Bán trong	Bán trong	Trong suốt, bán trong
Đặc điểm bao thể	Bọt, mây mù, nứt		Bọt	Hematit	Hematit		Nứt, bọt khí
Đặc tính quang học	Dị hướng	Dị hướng	Dị hướng	Dị hướng	Dị hướng	Dị hướng	Dị hướng
Tính trục	1 trục (+)	1 trục (+)	1 trục (+)	1 trục (+)	1 trục (+)	1 trục (+)	1 trục (+)
Đa sắc No				Đỏ hồng	Hồng	Hồng nhạt	Đỏ tím
Ne				Đỏ da cam	Da cam	Da cam	Da cam
Phát quang	Không	Vàng, yếu	Không	Không	Vàng, yếu	Vàng, yếu	Vàng, yếu
Giá trị trang sức	Loại C	Loại B	Loại C	Zircon quý	Loại B-C	Loại B-C	Loại B-C

hầu hết zircon màu lơ có mặt trên thị trường (sau khi được xử lý nhiệt).

Xử lý nhiệt, trong điều kiện nhất định, có thể loại bỏ các tâm phá hủy này và khôi phục màu lơ ban đầu của các tinh thể zircon khi mới kết tinh.

3. Chuẩn bị mẫu

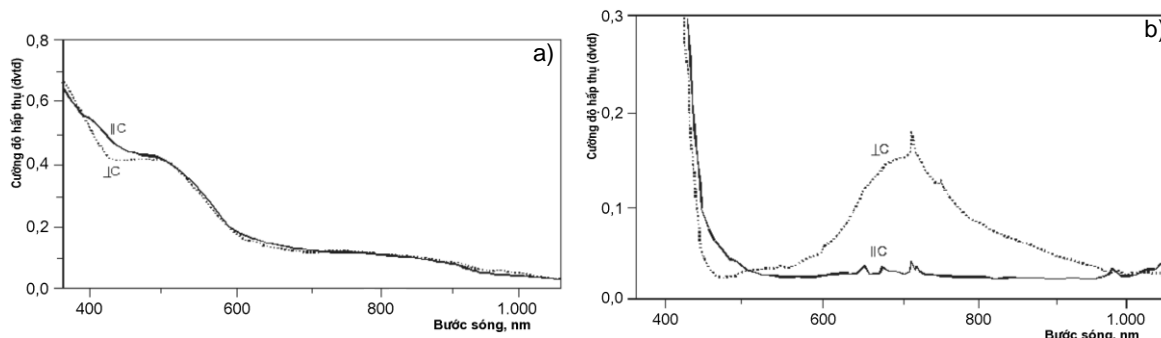
Ở Việt Nam zircon thường được khai thác kèm với saphir trong các sa khoáng (chủ yếu là sa khoáng aluvi) tạo thành trong các mỏ liên quan với basalt. Đó là các mỏ ở Tây Nguyên (Đak Tôn, Di



Hình 1. Sự hình thành tâm màu trong đá quý zircon



Ảnh 2. Zircon màu nâu đỏ Việt Nam chưa xử lý nhiệt



Hình 2. Phổ hấp thụ trong vùng khả kiến của zircon màu nâu đỏ chưa xử lý (a) và zircon màu lơ sau xử lý (b)

Linh, Đak Long), ở miền Đông Nam Bộ (Ma Lâm, Đá Bàn, Gia Kiệm) và miền Nam Trung Bộ (Ngọc Yêu) [5, 8]. Zircon miền Nam Việt Nam có màu từ nâu đỏ, nâu cánh gián, vàng hoặc không màu. Để thử nghiệm công nghệ xử lý nhiệt chúng tôi chủ yếu tập trung vào loại zircon màu nâu đỏ, màu nâu, nâu vàng và không màu, có độ trong suốt từ đục đến bán trong và trong suốt. Mẫu thử nghiệm được chọn gồm hai lô : lô mẫu thô và lô mẫu đã chế tác. Ngoài ra để so sánh kết quả chúng tôi đã chọn thêm một lô mẫu thô từ Campuchia.

Lô mẫu zircon thô của Việt Nam được chọn có màu nâu đỏ, nâu, nâu vàng, kích thước từ 2-3mm đến 6-7mm và có độ trong suốt khác nhau. Đây là lô mẫu được thử nghiệm đầu tiên, trước khi xử lý các lô mẫu đã chế tác. Tùy thuộc độ trong suốt, mẫu lại chia thành ba lô A, B và C với độ trong giảm dần. Độ trong suốt ở đây phản ánh mức độ

phá hủy cấu trúc tinh thể của zircon do hiện tượng phân rã phóng xạ tự nhiên. Mỗi lô mẫu được thử nghiệm với các quy trình xử lý khác nhau, các thông số xử lý khác nhau ; trên cơ sở kết quả thu được sẽ lựa chọn quy trình xử lý tối ưu. Các thông số xử lý được lựa chọn trên cơ sở các kết quả nghiên cứu đã được các nhà chuyên môn công bố.

4. Kết quả xử lý

Cho đến nay zircon tự nhiên đã được thử nghiệm xử lý bằng các công nghệ và kỹ thuật khác nhau, trong đó chủ yếu là công nghệ xử lý nhiệt hoặc xử lý nhiệt kết hợp với chiếu xạ. Đa số zircon có mặt trên thị trường đá quý thế giới cho đến nay đều là loại đã được xử lý nhiệt. Kết quả nghiên cứu thử nghiệm cho thấy loại zircon có thể xử lý nhiệt để nâng cấp chất lượng đại đa số đều thuộc loại zircon trung bình (mức độ phá hủy cấu trúc còn chưa cao).

Loại zircon trung bình này gặp nhiều nhất trong các mỏ và thường có màu nâu phớt đỏ hoặc da cam (có tên gọi là hyacinth). Chúng có thể xử lý bằng nhiệt trong khoảng nhiệt độ từ 1.000 đến 1.400°C để khôi phục trạng thái "cao" ban đầu. Trong khi đó loại zircon thấp (loại chứa lượng tạp chất phóng xạ cao nhất) thì không thể xử lý nhiệt được, kể cả ở nhiệt độ 1.450°C và trong khoảng thời gian thích hợp.

Kết quả thử nghiệm các quy trình và chế độ xử lý khác nhau đối với loại zircon màu nâu đỏ cho thấy :

- Ngay ở nhiệt độ xử lý tương đối thấp (150 - 300°C) màu sắc và độ trong suốt cũng đã thay đổi, tuy nhiên sự thay đổi này không làm chất lượng zircon tăng lên đáng kể. Các kết quả này hoàn toàn phù hợp với các nghiên cứu trước đó [6, 7] .

- Nếu nung zircon trong môi trường khử (thiếu oxy) trong khoảng nhiệt độ cực đại 800 - 1.000°C với thời gian từ 2 đến 4 giờ thì phần lớn các viên zircon màu nâu đỏ sẽ chuyển sang màu xanh lơ (ảnh 3a). Nung ở nhiệt độ cao hơn hoặc thấp hơn, hoặc kéo dài thời gian nung đều cho kết quả kém hơn (màu lơ nhạt hoặc mất màu). Màu lơ đậm hay nhạt vừa phụ thuộc vào độ trong suốt của mẫu ban đầu, cũng như vào cường độ của môi trường khử. Nếu

nung tiếp, các viên màu lơ nhạt trong các điều kiện như trên thì một số viên có thể thành lơ đậm hơn.

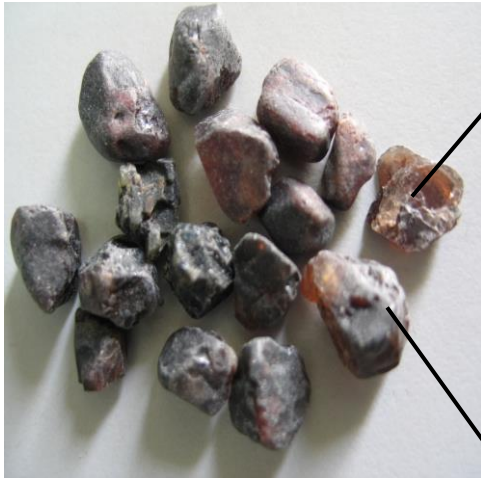
- Nếu nung zircon trong môi trường oxy hóa hoặc trong không khí trong khoảng nhiệt độ cực đại 800 - 1.000°C với thời gian trung bình 3 giờ thì phần lớn các viên zircon màu nâu đỏ sẽ chuyển sang màu vàng, da cam, một số viên thành không màu (ảnh 3b). Độ trong suốt của chúng cũng được tăng lên đáng kể. Một số viên màu vàng, da cam hoặc đỏ nếu nung tiếp trong môi trường khử với các thông số xử lý như trên có thể thành màu lơ.

- Màu lơ là màu được ưa chuộng nhất đối với zircon vì vậy quy trình xử lý nhiệt tối ưu đối với zircon màu nâu đỏ Việt Nam là : nhiệt độ xử lý cực đại 800 - 1.000°C, thời gian nung ở nhiệt độ tối đa 2 - 4 giờ, môi trường khử (ảnh 4).

Toàn bộ các kết quả thử nghiệm xử lý nhiệt zircon Việt Nam được thể hiện trên hình 3.

5. Bình luận kết quả

Như vậy, dưới tác dụng của nhiệt độ và môi trường xử lý, các hiệu ứng giảm chất lượng do sự phân rã phóng xạ có thể được khắc phục, cấu trúc tinh thể của zircon có thể trở nên đồng nhất hơn, do đó ánh, độ trong suốt và màu sắc của zircon sẽ



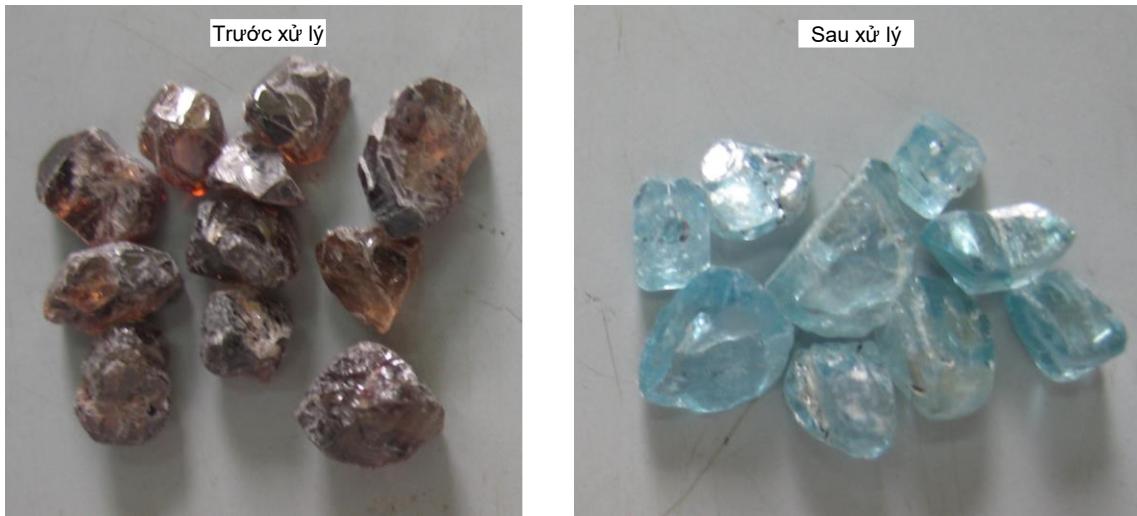
Ảnh 3. Kết quả xử lý nhiệt zircon Việt Nam



a) Môi trường khử



b) Môi trường oxy hóa



Ảnh 4. Quy trình xử lý tối ưu đối với zircon màu nâu đỏ

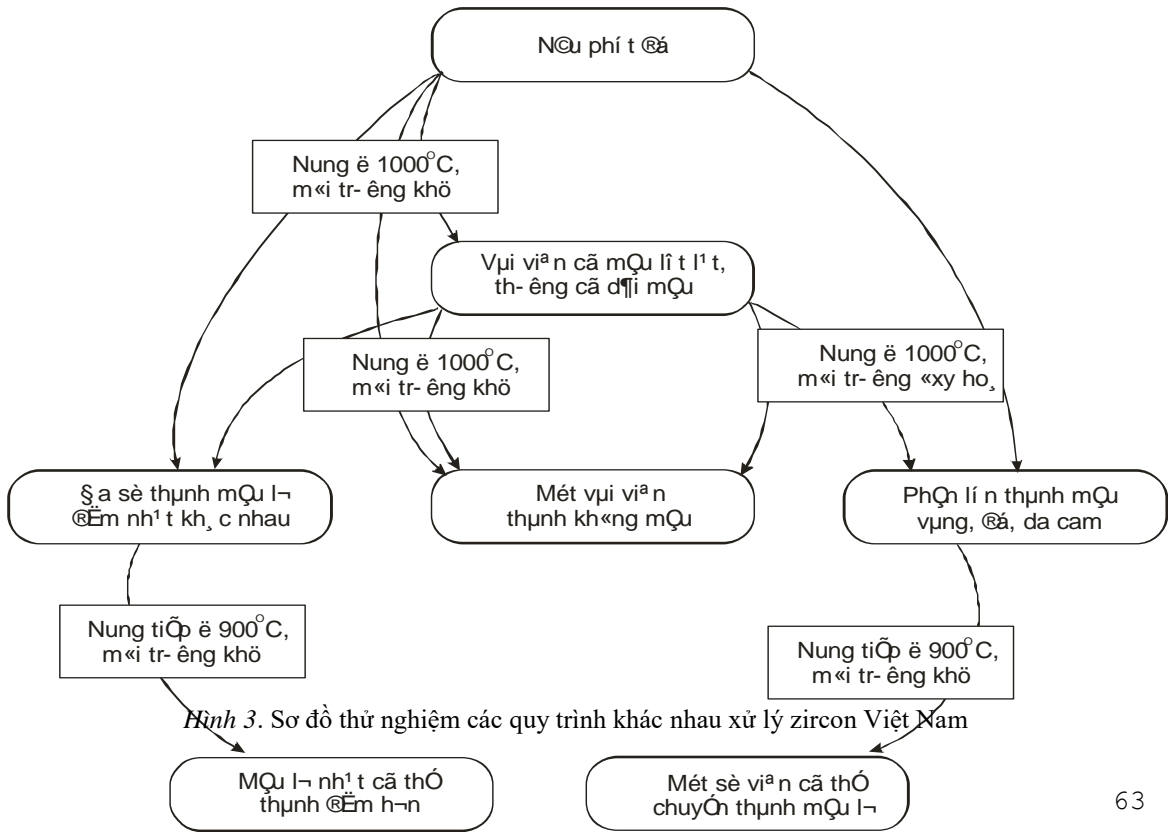
Nhiệt độ xử lý tối đa 800 - 1.000°C, thời gian xử lý ở nhiệt độ tối đa 2 - 4h, môi trường xử lý : môi trường khử

được cải thiện đáng kể. Viên đá trở nên bền vững và đẹp hơn nhiều, lúc này nó được coi là zircon cao. Để khẳng định sự thay đổi rõ rệt về màu sắc của zircon trong quá trình xử lý nhiệt chúng tôi đã đo phổ hấp thụ của chúng trước (hình 2a) và sau xử lý (hình 2b).

và Trang sức Thái Lan (GIT). Kết quả thu được là khá giống nhau.

Ngoài ra, để đánh giá đúng chất lượng của zircon Việt Nam, chúng tôi đã thu thập một số lô zircon từ Campuchia và Myanmar và tiến hành thực nghiệm xử lý ở các quy trình tương tự. Kết quả thực nghiệm cho thấy sau xử lý chất lượng màu sắc của chúng đều tăng lên đáng kể. Các lô mẫu có

Để kiểm tra kết quả xử lý, chúng tôi đã gửi một lô mẫu zircon Việt Nam xử lý nhiệt tại Viện Đá quý



Hình 3. Sơ đồ thử nghiệm các quy trình khác nhau xử lý zircon Việt Nam

chất lượng càng cao (độ tinh khiết lớn) thì chất lượng biến đổi càng rõ ràng hơn. Điều này có lẽ liên quan đến mức độ biến đổi của chúng, với loại zircon ít biến đổi (mức độ metamict thấp) thì chất lượng sau xử lý sẽ tăng lên nhiều hơn.

Mẫu sau xử lý nhìn chung đều ổn định theo thời gian và dưới tác dụng của nhiệt độ.

KẾT LUẬN

Hầu hết zircon tự nhiên của Việt Nam đều có màu nâu đỏ, nâu vàng, vàng và có chất lượng ngọc không cao. Xử lý nhiệt có thể làm ổn định cấu trúc tinh thể của loại zircon này, đồng thời làm tăng đáng kể chất lượng của chúng.

Tùy thuộc vào môi trường xử lý mà zircon màu nâu đỏ, nâu vàng có thể chuyển thành màu lơ (môi trường khử) hoặc màu vàng da cam (môi trường oxy hoá). Màu lơ là màu được ưa chuộng nhất đối với zircon trên thị trường hiện nay.

Quy trình xử lý nhiệt tối ưu đối với zircon màu nâu đỏ Việt Nam để chuyển thành màu lơ là : nhiệt độ xử lý cực đại 800 - 1.000°C, thời gian nung ở nhiệt độ tối đa 2 - 4 giờ, môi trường xử lý : khử.

Lời cảm ơn : bài báo được hoàn thành trong quá trình thực hiện Đề tài cấp Đại học Quốc gia Hà Nội QT-07-42 và Đề tài NCCB 7 043 06. Tác giả xin chân thành cảm ơn.

TÀI LIỆU DẪN

[1] B.W. ANDERSON, 1971 : Gem testing. Butterworth & Co Ltd. London.

[2] TRẦN CHÓT và nnk, 1996 : Những vấn đề hiện đại của quang học và quang phổ, T.1, 119-124. TT KHTN và CNQG, Hà Nội.

[3] NGUYỄN NGỌC KHÔI, 1996 : Kết quả bước đầu xử lý nâng cấp chất lượng rubi, saphir Việt Nam". Địa chất Tài nguyên, 249-257, Viện Địa chất, Trung tâm Khoa học Tự nhiên và Công nghệ Quốc gia.

[4] NGUYỄN NGỌC KHÔI, 2006 : Các phương pháp giám định đá quý. Nxb Giáo dục, Hà Nội.

[5] PHAM VAN LONG, GASTON GIULIANI, VIRGI-NIE GARNIER, DANIEL OHNENSTETTER, 2004 : "Gemstones in Vietnam : a review", Australian Gemmologist, 22, 4, 162-168.

[6] K. NASSAU, 1984 : Gemstones Enhancement, Butterworth Publishers, 80 Montvale Avenue.

[7] VŨ XUÂN QUANG (chủ biên), 2002 : Đá quý thế giới và đá quý Việt Nam. Nxb Văn hoá Thông tin, Hà Nội.

[8] NGUYỄN KINH QUỐC (chủ biên) và nnk, 1995 : Nguồn gốc, quy luật phân bố và đánh giá tiềm năng đá quý, đá kỹ thuật Việt Nam. Báo cáo tổng kết Đề tài KT 01-09. Viện ncccvks.

[9] W. SCHUMANN, 1997 : Gemstones of the World. Sterling Pub. Co., Inc., NY.

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

SUMMARY

Initial results of study for the heat treatment of Vietnam zircon

Until now Vietnam has been considered as a country with a great potential for many kinds of gemstones, of which are different semiprecious gemstones such as zircon, quartz, peridot... Nevertheless, the majority of raw material mined from deposits usually are of low quality and rarely can be cut. They should be treated by different methods in order to improve their quality (color and clarity).

All methods of gemstone treatment now are divided into 3 groups (heat treatment, irradiation and chemical treatment) of which the heat treatment is of the widest usage.

Most of Vietnam natural (not treated) zircons are of dark red brown, yellow brown and yellow color and, therefore, their quality is low.

Heat treatment can stabilize their structure and improve their quality considerably. Depending on the environment, red brown, yellow brown zircon can be changed into blue (reducing environment) or yellow orange (oxidizing environment) color after heat treatment. The blue color of zircon is most preferred in the world market.

The optimal parameters of the process of heat treatment to change red brown and yellow brown zircon to blue one are as follow : maximum temperature 800 - 1.000°C ; soaking time at maximum temperature 2 - 4 hrs ; environment: reducing.

The color and structure of zircon after heat treatment are stable.

*Ngày nhận bài : 9-01-2008
Trường Đại học Khoa học Tự nhiên
Công ty CP Đá quý và Vàng Hà Nội*