

Thesis Title	Heat Treatment of Non-Gem Blue Sapphire	
Author	Ms. Kanyarat Khotchanin	
Degree	Doctor of Philosophy (Geology)	
Thesis Advisory Committee	Assoc. Prof. Dr. Theerapongs Thanasuthipitak	Chairperson
	Assoc. Prof. Dr. Panjawan Thanasuthipitak	Member
	Dr. Joseph William Gaskarth	Member

ABSTRACT

A total of 250 rough sapphire samples of non-gem quality from magmatic affiliated gem fields of Australia, Cambodia, China, Laos, Madagascar (Diego Suarez), Thailand (Phrae and Kanchanaburi), and southern Vietnam, and 90 rough and cabochon cut sapphire samples from metamorphic affiliated gem fields of Madagascar (Ilakaka), Myanmar, and Sri Lanka, were studied. The samples are mainly blue with various shades. Some are greenish blue and yellowish green, and a few are brown. The main purpose of this study is to study heat treatment process of non-gem blue sapphires. Physical and optical properties, and chemical composition of these samples are also investigated.

For heat treating experiments, 307 sapphire samples were selected, avoiding the samples that contain large and/or numerous fractures. The 307 samples were divided into two batches according to the objective of the heat treatments. The first batch was heated to lighten their very dark blue colour while the second batch was heated to intensify or develop the blue colour.

From this study, it can be concluded that (1) dark blue colour of non-gem sapphire samples can be lighten by heating between 1,200°C to 1,350°C, under oxidizing condition, with 5 hours soaking time. Heating over 1,450°C, under reducing condition, without soaking time, can intensify or develop their blue colour. However, heating over 1,400°C, under oxidizing condition, with 5 hours soaking time, can also intensify the blue colour in the samples and can also change brown colour to blue. (2) UV-Vis-NIR absorption spectra of the samples indicate that the more intense the blue colour developed or intensified after heating, the stronger the intensity of $\text{Fe}^{2+}/\text{Ti}^{4+}$ absorption band. $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ absorption band is absent in unheated metamorphic affiliated samples but appears after heating in some samples. The $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ absorption band probably contributes to the darker blue colour in the samples. (3) Chemical composition of the studied samples obtained from EPMA-WDS reveals that iron content varies with the intensity of blue colour. Titanium content varies with whitish cloudiness in the sapphire and also relates with the intensity of blue colour. Magnesium content in the studied samples probably affects the intensity of blue colour, as does the titanium content, although its content is low. In general, the metamorphic affiliated samples have higher proportion of success in heat treatment than the magmatic affiliated samples. This is probably related to higher iron content in the magmatic affiliated samples, (0.264 wt% to 0.738 wt%). (4) Most mineral inclusions in the studied samples examined by SEM-EDX spectrometry are iron-and/or titanium-containing inclusions, and they often occur as micro-inclusions scattering in the samples. These inclusions can affect the darker blue colour after heating at higher temperatures. (5) Non-gem blue sapphire samples which response well to heat treatment are those displaying milky appearance and dark blue patch, especially in the middle of the sample. After heating, the blue colour can be developed or diffused through the samples. Samples that did not response to heat treatment, even at high temperature (up to 1,900°C) under both oxidizing and reducing atmosphere, are those with yellowish green, blue core/trapiche, white core and colourless core appearances. It is noted that the core and trapiche, and strong zoning appearances in the samples cannot be eliminated by heat treatment.

ผลการศึกษาดังนี้ (1) ตัวอย่างพลอยแซปไฟร์ที่ไม่มีคุณสมบัติเป็นอัญมณีสามารถเผาเพื่อลดสีน้ำเงินเข้มได้ ที่อุณหภูมิระหว่าง 1,200 ถึง 1,350 องศาเซลเซียส ภายใต้สภาวะออกซิไดซิง ยืนอุณหภูมิ 5 ชั่วโมง การเผาที่อุณหภูมิมากกว่า 1,450 องศาเซลเซียส ภายใต้สภาวะรีดิวซิง ไม่ยืนอุณหภูมิ สามารถเพิ่มสีน้ำเงินขึ้นในตัวอย่างได้ อย่างไรก็ตาม เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 1,400 องศาเซลเซียส ภายใต้สภาวะออกซิไดซิง ยืนอุณหภูมินาน 5 ชั่วโมง สามารถเพิ่มสีน้ำเงินในตัวอย่างได้เช่นเดียวกัน และยังสามารถเปลี่ยนสีน้ำตาลเป็นสีน้ำเงินได้อีกด้วย (2) การศึกษาสเปกตรัมการดูดกลืนแสง ในช่วงรังสียูวี-วิสิเบิล-เนียร์อินฟราเรด ของตัวอย่าง บ่งชี้ว่า เมื่อตัวอย่างมีสีน้ำเงินเข้มขึ้นหลังการเผา ความเข้มของแถบการดูดกลืนแสงที่เกี่ยวข้องกับการถ่ายเทประจุ ระหว่างเฟอร์รัสและไทเทเนียมไอออน เพิ่มมากขึ้นด้วย ในตัวอย่างพลอยดิบที่มีกำเนิดสัมพันธ์กับหินแปร ไม่ปรากฏแถบการดูดกลืนที่เกี่ยวข้องกับการถ่ายเทประจุระหว่างเฟอร์รัสและเฟอร์ริกไอออน แต่แถบการดูดกลืนดังกล่าวนี้พบได้ในตัวอย่างพลอยที่ผ่านการเผาในบางตัวอย่าง แถบการดูดกลืนนี้อาจทำให้ตัวอย่างมีสีน้ำเงินเข้มขึ้นได้ (3) ส่วนประกอบทางเคมีของตัวอย่างที่วิเคราะห์ด้วยเครื่องอิเล็กตรอนไมโครโพรบ แสดงให้เห็นว่า ปริมาณธาตุเหล็กในตัวอย่างแปรผันตรงกับความเข้มของสีน้ำเงิน ส่วนปริมาณธาตุไทเทเนียมแปรผันตรงกับลักษณะปูนขาวสีขาวในตัวอย่าง และยังสัมพันธ์กับความเข้มของสีน้ำเงินอีกด้วย ปริมาณธาตุแมกนีเซียมในตัวอย่างที่ทำการศึกษาอาจจะส่งผลกระทบต่อความเข้มของสีน้ำเงิน เช่นเดียวกับปริมาณธาตุไทเทเนียม ตัวอย่างที่มีกำเนิดสัมพันธ์กับหินแปรมีส่วนความสำเร็จในการเผาพลอยมากกว่าตัวอย่างที่มีกำเนิดสัมพันธ์กับหินอัคนี ทั้งนี้อาจสัมพันธ์กับปริมาณธาตุเหล็กที่สูงในตัวอย่าง ตัวอย่างที่มีกำเนิดสัมพันธ์กับหินแปรมีปริมาณธาตุเหล็กเฉลี่ย (0.264 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) ต่ำกว่าในตัวอย่างที่มีกำเนิดสัมพันธ์กับหินอัคนี (0.738 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) (4) มลทินแร่ส่วนมากในตัวอย่างที่ศึกษาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด เป็นมลทินแร่ที่มีธาตุเหล็ก และหรือ ไทเทเนียมเป็นส่วนประกอบ และมลทินแร่เหล่านี้มักพบกระจายตัวอยู่ในตัวอย่างในรูปของมลทินแร่ขนาดเล็ก มลทินแร่เหล่านี้สามารถส่งผลกระทบต่อสีน้ำเงินที่เข้มขึ้นหลังการเผาที่อุณหภูมิสูง (5) ตัวอย่างพลอยแซปไฟร์สีน้ำเงินที่ไม่มีสมบัติเป็นอัญมณี ซึ่งตอบสนองได้ดีกับการเผา เป็นตัวอย่างที่แสดงลักษณะปูนขาวหรือหมา และตัวอย่างที่แสดงหย่อมสีน้ำเงินเข้มบริเวณกลางตัวอย่าง ภายหลังการเผา ตัวอย่างมักแสดงการกระจายตัวของสีน้ำเงินทั่วทั้งตัวอย่าง ตัวอย่างในกลุ่มตัวอย่างสีเขียวอมเหลือง กลุ่มที่แสดงแกนกลาง/ทราพิชีสีน้ำเงิน กลุ่มที่แสดงแกนกลางสีขาว และกลุ่มที่แสดงแกนกลางไม่มีสี มักไม่เปลี่ยนแปลงใด ๆ ภายหลังการเผา ถึงแม้ว่าจะเผาที่อุณหภูมิสูงทั้งในสภาวะออกซิไดซิง และรีดิวซิง ตัวอย่างที่แสดงลักษณะแกนกลางและทราพิชี และแสดงแถบสีอย่างชัดเจน ไม่สามารถกำจัดลักษณะดังกล่าวได้ด้วยการเผา