

· 宝玉石矿物学 ·

缅甸抹谷 Baw-mar 矿区蓝宝石的热处理及 谱学研究

陈思明¹, 谭红琳¹, 祖恩东¹, 申南玉²

(1. 昆明理工大学 材料科学与工程学院, 云南 昆明 650093; 2. 云南省自然资源厅, 云南 昆明 650224)

摘要: 目前缅甸抹谷矿区开采的蓝宝石原石约 80% 都要经过优化处理才能投入市场, 其中主要为热处理。本文对缅甸抹谷 Baw-mar 矿区蓝宝石进行不同温度制度的热处理, 并利用电子探针、X 射线粉晶衍射仪 (XRD)、紫外-可见-近红外光谱仪、傅里叶红外光谱仪和激光拉曼光谱仪对其热处理前后的谱学特征进行了对比研究。结果表明, 1 300℃ 热处理后所有样品 $2\theta < 60^\circ$ 的 XRD 衍射峰开始向低角度方向偏移, 晶胞参数 c/a 值随热处理温度升高而降低, 推测与其晶体结构在高温下发生畸变有关; Baw-mar 矿区蓝宝石的主要致色元素是 Fe、Ti 和 V, 其中 Fe 和 Ti 共同导致其呈蓝色, V 使其略带绿色调, 部分样品的灰色调主要由 Ni 所致; 热处理后样品中 Fe^{2+} - Ti^{4+} 荷移增强, Fe^{2+} - Fe^{3+} 荷移减弱, 导致 585 nm 紫外吸收带增强, 746 和 764 nm 吸收峰减弱, 同时样品颜色变蓝且灰色调减弱; 红外光谱中, 样品出现 $1\ 988.2\ 123\ cm^{-1}$ 硬水铝石羟基倍频振动吸收峰和 $3\ 619.3\ 696\ cm^{-1}$ 高岭石外羟内羟振动吸收峰, 热处理后由于硬水铝石和高岭石完全脱水, 晶体结构被破坏导致羟基吸收峰全部消失; $1\ 324\ cm^{-1}$ 拉曼谱峰并随温度升高逐渐增强, 推测其为高温下熔融硼砂和 Al_2O_3 反应形成玻璃态物质沿裂隙进入蓝宝石内部所致。本文的研究也为进一步探讨其改色工艺提供了思路和依据。

关键词: 蓝宝石; Baw-mar 矿区; 热处理; 红外光谱; 拉曼光谱

中图分类号: P619.28

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2022)04-0857-08

Study on heat treatment and spectroscopy of sapphire from Baw-mar Mine, Mogok, Myanmar

CHEN Si-ming¹, TAN Hong-lin¹, ZU En-dong¹ and SHEN Nan-yu²

(1. Faculty of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;
2. Yunnan Provincial Natural Resources Department, Kunming 650224, China)

Abstract: At present, about 80 percent of rough sapphire mined from the Mogok mine in Myanmar must be optimized before being put into the market, mainly heat treatment. In this paper, the sapphire from Baw-mar mine, Mogok, Myanmar is heat treated with different temperature regimes, and electron microprobe, X-ray powder crystal diffractometer (XRD), ultraviolet-visible-near infrared spectrometer, fourier infrared spectrometer and laser raman spectrometer were used to compare the spectroscopic characteristics before and after heat treatment. The results show that after heat treatment at 1 300℃, all XRD peaks of sapphire with $2\theta < 60^\circ$ begin to shift to low angle direction, and the ratio of unit cell parameter c/a decreases with the increase of heat treatment temperature, which is presumed to be related to the distortion of its crystal at high temperature. The main chromogenic elements of sap-

收稿日期: 2021-05-11; 接受日期: 2022-05-18; 编辑: 尹淑苹

基金项目: 国家自然科学基金项目(51662023)

作者简介: 陈思明(1995-), 女, 硕士研究生, 珠宝首饰材料及加工专业, E-mail: simu7325@163.com; 通讯作者: 祖恩东(1970-), 男, 副教授, 主要从事分子光谱学及宝石优化处理研究, E-mail: zend88@163.com。

phire in Baw-mar mining area are Fe, Ti and V, among which Fe and Ti together cause it to be blue, V makes it slightly green, and the gray color of some samples is mainly caused by Ni. After the heat treatment, the charge transfer of $\text{Fe}^{2+}\text{-Ti}^{4+}$ is enhanced, and the charge transfer of $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$ is weakened, resulting in an enhanced 585 nm ultraviolet absorption band and a weakened absorption peak at 746 and 764 nm. At the same time, the color of the sample turns blue and the gray tone weakens. In the infrared spectra, the sample appears at 1 988, 2 123 cm^{-1} diaspore hydroxyl frequency doubled vibration absorption peaks and 3 619, 3 696 cm^{-1} kaolinite outer hydroxyl and inner hydroxyl vibration absorption peaks. After the heat treatment, the diaspore and kaolinite are completely dehydrated, and the crystal structure is destroyed, resulting in the disappearance of all the hydroxyl absorption peaks. After heat treatment at 1 100 $^{\circ}\text{C}$, the Raman peak at 1 324 cm^{-1} appeared and gradually increased with the increase of temperature. It is speculated that it is caused by the reaction of molten borax and Al_2O_3 at high temperature to form glassy substances along the cracks and enter the interior of the sapphire. The research in this paper also provides ideas and basis for further discussion of its color changing process.

Key words: sapphire; Baw-mar mine; heat treatment; infrared spectra; raman spectra

Fund support: National Natural Science Foundation of China (51662023)

近年来,由于天然优质蓝宝石的产量日渐稀少,而市场需求量越来越大,因此大量天然低品质蓝宝石被人为优化处理后流入市场,增加了鉴别工作的难度。刚玉的热处理工艺是将其放在高温炉内加热,通过控制不同的温度参数使其内部致色离子含量、价态或内含物状态发生变化,从而改善颜色、透明度等外观特征(李娅莉等,2016)。

蓝宝石颜色和透明度的改善一直是国际上十分活跃的研究领域,目前对斯里兰卡、中国山东、泰国、澳大利亚和马达加斯加蓝宝石的热处理工艺及谱学鉴别研究均已取得一定进展。Achiwawanich等(2008)对不同温度还原热处理的泰国 Kanchanaburi 蓝宝石离子热行为进行监测,发现随温度升高 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 离子逐渐迁移进基体, Ti^{4+} 离子浓度从 1 200 $^{\circ}\text{C}$ 时开始增加;周旭等(2013)通过加入不同助熔剂对中国山东、缅甸和斯里兰卡蓝宝石进行高温扩散热处理,并对其改善后的颜色变化进行了分析;黄若然等(2017)研究发现山东蓝宝石 3 310 cm^{-1} 红外吸收峰经过 1 600 $^{\circ}\text{C}$ 氧化加热并恒温 18 h 后消失, 376、386、450 nm 紫外吸收峰热处理后变得更尖锐,吸收强度差值更大;Bootkul等(2015)研究发现卢旺达蓝宝石进行 N 离子注入后蓝色饱和度增强,灰色调和绿色调被去除,但有时会出现饱和度变成浅灰色的负面效应。Baw-mar 矿区是抹谷宝石产量最大的矿场之一,虽然产量可观,但开采的蓝宝石品质较低,只有 20% 可以直接制作首饰,80% 都要经过热处理才能投入市场。由于矿区常年封禁且热处理技术涉及商业机密,目前与其相关的研究

几乎空白,因此对 Baw-mar 蓝宝石进行针对性的颜色成因分析和热处理研究很有必要。本文利用高温炉对缅甸抹谷 Baw-mar 蓝宝石进行不同温度的热处理实验,通过分析热处理前后蓝宝石的成分含量变化、紫外-可见-近红外光谱、红外光谱和拉曼光谱的特征变化,为鉴定该矿区蓝宝石提供有力鉴别依据。

1 实验及测试

1.1 实验样品

选取产自缅甸抹谷 Baw-mar 矿区的 8 块蓝宝石原石(图1),主要特征为表面具灰白色物质和褐黄色侵蚀物,裂隙发育,块状;沿垂直 c 轴方向切磨成 9 颗大小约为 9 mm \times 7 mm \times 4 mm 的弧面型样品(GM1~GM9),切磨后样品主要呈较深的蓝色,带有灰色调,颜色不均匀且有明显分层现象,半透明~微透明,裂隙较多。

1.2 热处理实验

将实验样品用 5% 稀盐酸浸泡 24 h,再用清水浸泡 12 h,去除表面和裂隙中的杂质。热处理实验分为 3 组,在箱式电阻炉中进行,空气氛围,加入辅助剂硼砂和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$,分别设置不同温度制度,随炉冷却。GM1、GM2 和 GM3 进行 900 $^{\circ}\text{C}$ 热处理,GM4、GM5 和 GM6 进行 1 100 $^{\circ}\text{C}$ 热处理,GM7、GM8 和 GM9 进行 1 300 $^{\circ}\text{C}$ 热处理,升温速率均为 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,保温时间均为 8 h。热处理后样品编号依次对应为 HS1~HS9。900 $^{\circ}\text{C}$ 热处理后,蓝宝石颜色变均



图1 缅甸抹谷 Baw-mar 矿区蓝宝石原石

Fig. 1 Rough sapphire from Baw-mar mine, Mogok, Myanmar



图2 热处理前后蓝宝石对比图

Fig. 2 Comparison of sapphire before and after heat treatment

X 射线衍射分析在昆明理工大学材料学院 X 射线粉晶衍射实验室完成。同样使用 200 目的粉末样品。仪器型号为日本理学 Ultima IV 系列, CuK α 射线, Ni 滤波, 电压 200 V, 电流 20 A, 连续扫描, 扫描速度 5°/min, 扫描范围 10°~90°, 测角精度 0.02°。

紫外-可见-近红外光谱测试在昆明理工大学材料学院珠宝实验室完成。仪器型号为中国深圳飞博尔 FUV-007 紫外-可见-近红外光谱仪, 测试条件采用反射, 分辨率 1.5 nm, 信噪比 >1 000:1, 测试范围 220~1 000 nm。

红外光谱测试在昆明理工大学材料学院珠宝实验室完成。仪器型号为德国布鲁克 TENSOR27, 测试范围 400~4 000 cm⁻¹, 分辨率 4 cm⁻¹, 扫描频率 10 kHz, 扫描时间为 16 s, 为提高结果准确性收集多次扫描。

拉曼光谱测试在昆明海关技术中心完成。仪器型号为美国 Thermo Fisher Scientific DXR Raman Microscope, 激发波长 785 nm, 激光功率 20 mW, 分辨率 4~8 cm⁻¹, 扫描范围 100~2 000 cm⁻¹, 光栅 400 lines/mm, 光斑尺寸 1.6 μ m, 扫描次数 15。

匀, 蓝色调略微增加(图 2a); 随着温度不断升高, 蓝色调逐渐增加, 深色调和灰色调逐渐减弱(图 2b); 1 300°C 热处理后变化较明显, 杂色基本去除, 蓝色饱和度增强且颜色较为纯正, 透明度略微提高, 但表面裂隙有所增加(图 2c)。

1.3 测试方法

化学成分的电子探针分析在云南大学分析测试中心完成。仪器型号为日本 JEOL JXA-8230 电子探针分析仪, 加速电压 15 kV, 束流 1×10^{-8} A, 束斑直径 1 μ m, 峰位计数时间为 10 s, 测试元素范围 B⁵~U⁹², 使用 ZAF 法进行校正。

2 结果与讨论

2.1 电子探针分析

分别对热处理前后样品的成分含量进行电子探针分析, 其中 FeO* 表示全铁含量, 结果如表 1 所示。Baw-mar 矿区蓝宝石的主要组成元素是 Al 和 O, 含有杂质元素 Si、Fe、Ti、V、Ni、Cr、Ga 和 Mg, 过渡金属元素中 Fe 和 Ti 为主要致色元素, V₂O₃ 的平均含量为 0.01%, 部分灰色调样品中含有 Ni, 推测 V 参与其呈色机制, Ni 是蓝宝石产生灰色调且透明度降低的原因, 这在紫外-可见-近红外光谱中得到了验证。除此之外 Mg 含量较高, Ga 和 Cr 含量较低。

由表 1 可知, 未经加热的蓝宝石样品中全铁和 TiO₂ 含量相对较高, 随着热处理温度升高, 全铁含量总体呈下降趋势, 平均值由 0.47% 下降到 0.29%, TiO₂ 含量也略微升高。此外, 未经加热的蓝宝石样品 FeO*/TiO₂ 值平均为 14.14, FeO*/TiO₂ 值越小蓝宝石的蓝色越纯正, 世界优质蓝宝石的 FeO*/TiO₂ 值通常小于 10(邱成君等, 2015), 经过热处理后其均值下降至 7.46, 这些均与其颜色变化有关。

表 1 热处理前后样品的电子探针成分分析

 $w_B/\%$

Table 1 Electron microprobe composition analysis of samples before and after heat treatment

样品编号	Al ₂ O ₃	SiO ₂	FeO*	TiO ₂	V ₂ O ₅	NiO	Cr ₂ O ₃	Ga ₂ O ₃	MgO	FeO*/TiO ₂
GM1	99.02	0.34	0.45	0.03	0.01	0.02	0.00	0.02	0.04	15.00
GM2	98.90	0.37	0.49	0.03	0.01	0.03	0.02	0.02	0.05	16.33
GM3	99.11	0.32	0.47	0.03	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	15.67
GM4	99.03	0.32	0.48	0.04	0.01	0.00	0.00	0.02	0.03	12.00
GM5	98.88	0.40	0.50	0.03	0.01	0.02	0.02	0.01	0.00	16.67
GM6	99.07	0.40	0.39	0.03	0.01	0.01	0.02	0.02	0.00	13.00
GM7	99.01	0.34	0.48	0.04	0.01	0.03	0.00	0.02	0.03	12.00
GM8	99.09	0.39	0.40	0.03	0.01	0.02	0.01	0.01	0.00	13.33
GM9	99.01	0.32	0.53	0.04	0.01	0.04	0.00	0.02	0.00	13.25
平均	99.01	0.36	0.47	0.03	0.01	0.02	0.01	0.02	0.02	14.14
HS1	99.00	0.33	0.29	0.03	0.01	0.02	0.00	0.02	0.03	9.67
HS2	98.87	0.35	0.38	0.04	0.01	0.03	0.02	0.01	0.05	9.50
HS3	99.10	0.32	0.34	0.03	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	11.33
HS4	99.00	0.31	0.32	0.05	0.01	0.00	0.00	0.02	0.03	6.40
HS5	98.83	0.38	0.34	0.04	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	8.50
HS6	99.00	0.37	0.21	0.05	0.01	0.01	0.02	0.02	0.00	4.20
HS7	98.98	0.32	0.22	0.05	0.01	0.02	0.00	0.02	0.02	4.40
HS8	99.04	0.38	0.26	0.05	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	5.20
HS9	98.91	0.30	0.32	0.04	0.01	0.02	0.00	0.01	0.00	8.00
平均	98.97	0.34	0.29	0.04	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	7.46

2.2 X射线粉晶衍射分析

Baw-mar 矿区蓝宝石在 3.47、2.55、2.37、2.08、1.73、1.60、1.40、1.37、1.23 Å 处有较强衍射峰,与标准刚玉衍射峰位(PDF99-0036)基本吻合;同时在 6.10 Å 处出现微弱的硬水铝石衍射峰,高温下硬水铝石在 800℃ 脱去结构水,晶体结构遭到破坏(Giuliani *et al.*, 2015),因此热处理后衍射峰位消失。1300℃ 时所有 $2\theta < 60^\circ$ 的蓝宝石 XRD 衍射峰开始向低角度发生偏移,如图 3 所示;对蓝宝石衍射峰进行 Rietveld 结构精修计算晶胞参数,结果列于表 2。随着热处理温度升高, a 、 b 值逐渐减小, c/a 值降低,由此推测蓝宝石的晶体结构在高温下逐渐发生畸变,这和 Winotai 等(2001)的研究结果基本一致,氧化气氛下 Fe^{2+} 转化为 Fe^{3+} ,而 Fe^{3+} 离子半径(0.65 Å)小于 Fe^{2+} 离子半径(0.85 Å),因此晶格场改变导致 c/a 值降低(Winotai *et al.*, 2001)。

2.3 紫外-可见-近红外光谱分析

Baw-mar 矿区蓝宝石 370、454 nm 吸收峰由 Fe^{3+} - Fe^{3+} 离子对导致(陈超洋等, 2019); 418 nm 吸收带由 V^{3+} 的 $d-d$ 跃迁所致(Tippawan *et al.*, 2016),对紫区的吸收使蓝宝石略带绿色调; 585 nm 吸收宽带归属于 Fe^{2+} - Ti^{4+} 离子对荷移,使蓝宝石呈蓝色(韩

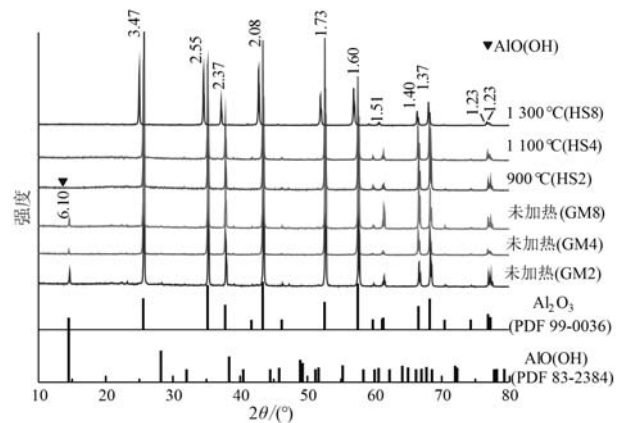


图 3 热处理前后蓝宝石的 XRD 衍射图

Fig. 3 XRD diffraction patterns of sapphire before and after heat treatment

表 2 热处理前后蓝宝石的晶格参数与 c/a 值Table 2 Lattice parameters and c/a ratio of sapphire before and after heat treatment

样品编号	$a=b$	c	c/a	R
GM2	4.760 0	12.995 7	2.730 1	12.1
GM4	4.759 5	12.998 0	2.730 9	11.0
GM8	4.758 0	12.988 4	2.729 8	10.8
HS2(900℃)	4.754 6	12.976 7	2.729 3	11.3
HS4(1100℃)	4.752 4	12.967 4	2.728 6	10.5
HS8(1300℃)	4.750 9	12.965 2	2.729 0	10.4

孝朕等, 2019); 746、764 nm 吸收峰由 Fe^{2+} - Ti^{4+} 和 Fe^{2+} - Fe^{3+} 离子对荷移共同导致, 使蓝宝石产生灰蓝色调(韩孝朕等, 2019); 946 nm 吸收峰与 Fe^{2+} - Fe^{3+} 和 Fe^{3+} - Ni^{2+} 离子对荷移有关(Mogmued *et al.*, 2017)。每组实验挑选两颗样品对其热处理前后的紫外光谱变化进行分析, 分析发现样品在 900°C (GM1、GM3) 和 1 100°C (GM4、GM5) 热处理后, 370 nm 吸收峰变尖锐, 454 nm 吸收峰红移到 475 nm, 对紫区吸收增加, 蓝宝石颜色变浅(图 4a、4b); 1 300°C (GM7、GM8) 热处理后, 585 nm 吸收带显著增强, 样品蓝色调增加且变鲜艳, 746、764 和 946

nm 吸收峰减弱, 灰色调减少且透明度增加(图 4c)。这是由于 Fe^{2+} 在氧化环境中转化为 Fe^{3+} , 导致 Fe^{3+} 含量增加, Fe^{2+} - Fe^{3+} 荷移减弱, 同时 $\text{Fe}^{3+} + \text{Ti}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{Ti}^{4+}$ 正反应程度增加所致, 对紫区和黄区的选择性吸收增强使蓝宝石呈现出蓝色。

热处理后样品的紫外-可见-近红外光谱与天然样品相比(图 4d), 454 nm 吸收峰偏移至 475 nm 且波峰波谷强度差变小; 近红外区吸收明显减弱, 推测其造成了样品透明度的提高。这一结果可作为判断 Baw-mar 矿区蓝宝石是否经过热处理的辅助依据。

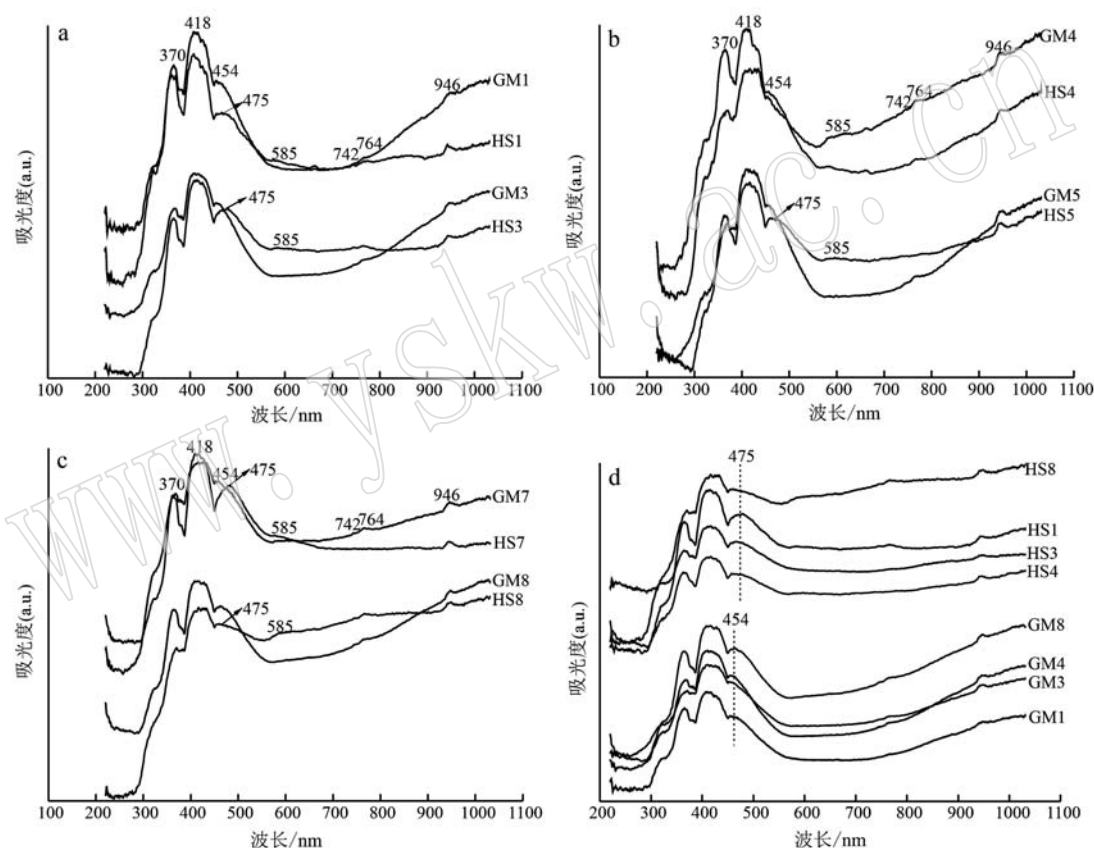


图 4 热处理前后蓝宝石的紫外-可见-近红外光谱

Fig. 4 UV-Vis-NIR spectra of sapphire before and after heat treatment

2.4 红外光谱分析

Baw-mar 矿区蓝宝石 485 、 519 、 633cm^{-1} 吸收峰归属于 $\text{Al}-\text{O}$ 结构振动(刘学良, 2011), $650\sim 850\text{cm}^{-1}$ 吸收带分裂成 729 、 803cm^{-1} 两个弱峰, 由杂质离子类质同像取代 Al^{3+} 时刚玉晶体结构畸变所致(刘学良, 2011)。随着温度升高样品主峰位几乎没有变化, $1\ 300^\circ\text{C}$ 时出现 669cm^{-1} 弱分裂峰(图 5c), 结合 XRD 研究结果推断与高温下蓝宝石晶体结构

畸变增大, 对称性降低有关; $1\ 988$ 、 $2\ 123\text{cm}^{-1}$ 吸收峰归属于硬水铝石羟基 ($-\text{OH}$) 倍频振动(郭正也等, 2015), 热处理后峰位消失(图 5)。硬水铝石是含水矿物, 450°C 时开始脱水, 晶体结构逐渐被破坏, 羟基吸收峰逐渐减弱, 800°C 时完全脱水, 羟基吸收峰完全消失(宁珮莹等, 2019); Baw-mar 矿区蓝宝石在 $3\ 619$ 、 $3\ 696\text{cm}^{-1}$ 处还出现弱吸收双峰, 分别归属于高岭石外羟和内羟振动, 热处理后峰位同

样消失(图5)。高岭石具有层间水和结构水,温度逐渐升高时层间水和晶格水会相继发生脱失,400℃时层间水脱失,600℃时羟基和结构水脱失(宁珮莹等,2019),脱水后高岭石的结构有序度被破坏,导

致3 619、3 696 cm^{-1} 红外谱峰消失。高岭石和硬水铝石都是天然蓝宝石中的含水矿物,二者水峰的出现和消失也可作为判断蓝宝石是否经过热处理的鉴别依据。

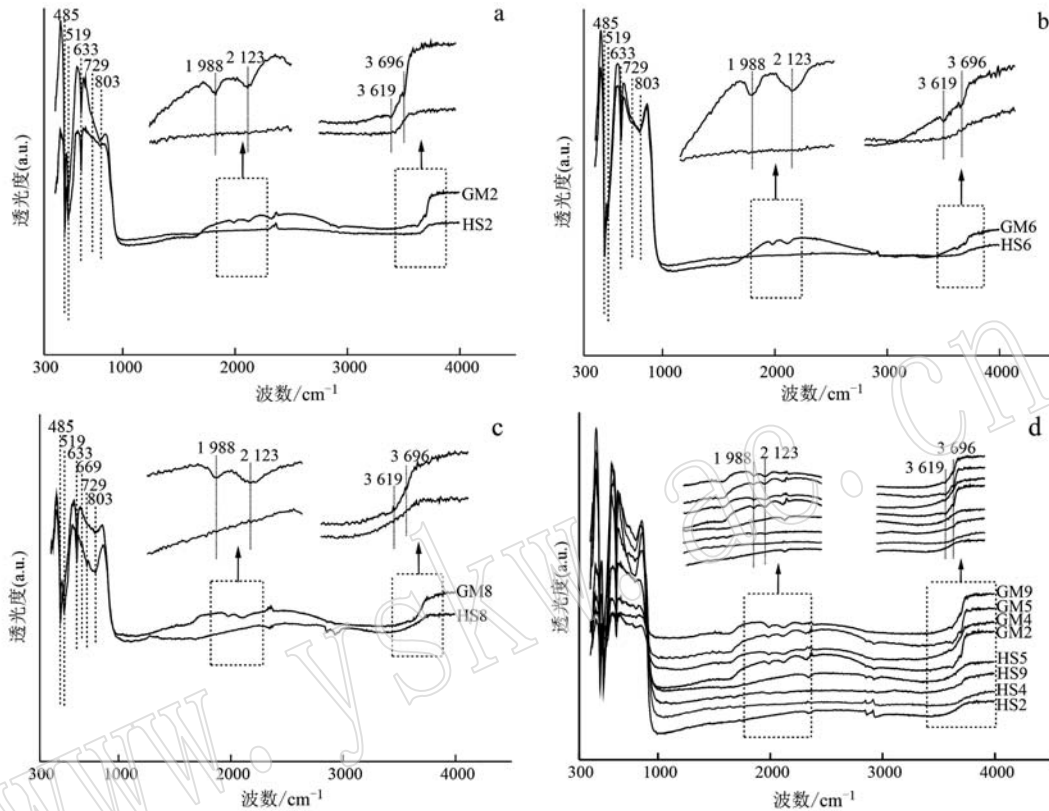


图5 热处理前后蓝宝石的红外光谱

Fig. 5 Infrared spectra of sapphire before and after heat treatment

2.5 拉曼光谱分析

Baw-mar 矿区蓝宝石的特征拉曼位移主要位于369、410、437、565、633、749 cm^{-1} 附近,与晶体结构中 $[\text{AlO}_6]$ 八面体振动有关(Khamloet *et al.*, 2014),其中369、410、437 cm^{-1} 归属于 $[\text{AlO}_6]$ 八面体弯曲振动,565、633、739 cm^{-1} 归属于 $[\text{AlO}_6]$ 八面体伸缩振动(Khamloet *et al.*, 2014);如图6所示。不同温度热处理后蓝宝石的拉曼吸收峰基本没有变化,最强光谱特征仍然在410 cm^{-1} ,说明实验温度下蓝宝石的晶体结构形态仍然完整;1 100℃出现1 324 cm^{-1} 拉曼峰,1 300℃时此峰强度增大,该拉曼吸收峰通常出现在一些玻璃体中,如仿钻石的玻璃,拉曼吸收峰位于1 332 cm^{-1} (Vandenabeele and Moens, 2006);由此推测,1 100℃及更高温度出现的1 324 cm^{-1} 拉曼谱峰是由于高温下辅助剂硼砂变为熔融状

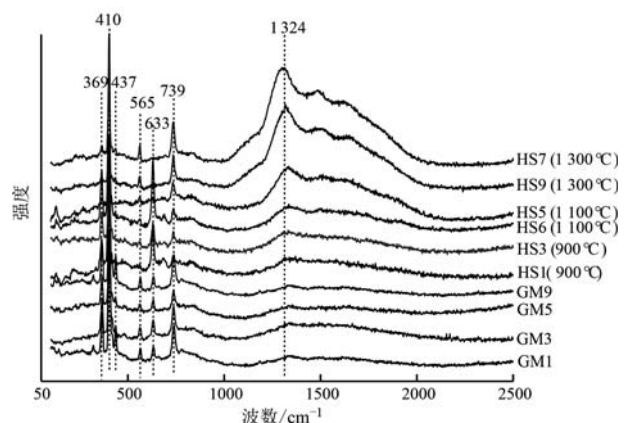


图6 热处理前后蓝宝石的拉曼光谱

Fig. 6 Raman spectra of sapphire before and after heat treatment

态,与 Al_2O_3 反应形成玻璃态物质进入蓝宝石内部裂隙和孔洞中导致的。

3 结论

(1) 基于硼砂和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 辅助剂体系对缅甸抹谷 Baw-mar 矿区蓝宝石进行氧化热处理, 实验结果表明加热到 900°C 时蓝宝石颜色变均匀; $1\ 100^\circ\text{C}$ 时颜色变浅, 深色调减弱, 蓝色调增加; $1\ 300^\circ\text{C}$ 热处理后效果较好, 蓝色鲜艳度明显提高且灰色调减弱, 透明度也有所改善。

(2) $1\ 300^\circ\text{C}$ 高温热处理后, 更多尺寸较大的 Fe^{2+} ($0.85\ \text{\AA}$) 转化为尺寸较小的 Fe^{3+} ($0.65\ \text{\AA}$), 由此导致 c/a 值降低, 晶体结构发生畸变, 进而引起 XRD 衍射峰的偏移。

(3) 对比热处理前后 Baw-mar 矿区蓝宝石的光谱学特征发现, 加热使 $\text{Fe}^{2+}\text{-Ti}^{4+}$ 荷移增强导致 $585\ \text{nm}$ 吸收带增强, 形成较纯正的蓝色调, 同时 746 、 764 和 $946\ \text{nm}$ 吸收峰减弱甚至消失, $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$ 荷移减弱, 杂色调基本去除; 红外光谱中 $1\ 988$ 、 $2\ 123\ \text{cm}^{-1}$ 硬水铝石特征双峰和 $3\ 619$ 、 $3\ 696\ \text{cm}^{-1}$ 高岭石特征双峰在热处理后全部消失。上述谱学特征变化可以无损鉴别 Baw-mar 矿区蓝宝石是否经过热处理。

致谢 衷心感谢摩太先生提供的缅甸抹谷 Baw-mar 矿区蓝宝石原石样品。

References

- Achiwawanich S, James B D and Liesegang J. 2008. XPS and ToF-SIMS analysis of natural rubies and sapphires heat-treated in a reducing ($5\ \text{mol}\% \text{H}_2/\text{Ar}$) atmosphere [J]. *Applied Surface Science*, 255 (5): 2 388~2 399.
- Bootkul Di, Chaiwai C, Tippawan U, *et al.* 2015. Analysis and modification of blue sapphires from Rwanda by ion beam techniques[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 365: 288~293.
- Chen Chaoyang, Huang Weizhi, Shao Tian, *et al.* 2019. Study on UV-visible spectroscopy of special color-changing sapphire[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 39(8): 2 470~2 473(in Chinese with English abstract).
- Giuliani G, Dubessy J, Banks D A, *et al.* 2015. Fluid inclusions in ruby from Asian marble deposits: Genetic implications [J]. *European Journal of Mineralogy*, 27(3): 393~404.
- Guo Zhengye, Han Xiaozhen, Liu Xueliang, *et al.* 2015. Research on heat treatment and spectroscopy of ruby[J]. *Progress in Laser and Optoelectronics*, 52(8): 339~345(in Chinese with English abstract).
- Han Xiaozhen, Kang Yan, Feng Xiqi, *et al.* 2019. Research on the color-causing mechanism and color modification of African yellow sapphire[J]. *Journal of The Chinese Ceramic Society*, 47(7): 990~994(in Chinese with English abstract).
- Huang Ruoran and Yin Zuwei. 2017. Spectroscopic identification of natural and heat-treated corundum[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 37(1): 80~84(in Chinese with English abstract).
- Khamloet P, Pisutha-Armond V and Sutthirat C. 2014. Mineral inclusions in sapphire from the basalt-related deposit in Bo Phloi, Kanchanaburi, western Thailand: Indication of their genesis[J]. *Russian Geology and Geophysics*, 55(9): 1 087~1 102.
- Li Yali, Xue Qinfang, Li Liping, *et al.* 2016. *Gemology Tutorial*[M]. Wuhan: China University of Geosciences Press, 145~146.
- Liu Xueliang. 2011. *Research on Gemological Characteristics and Improvement Technology of Yunnan Rubies*[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology.
- Mogmued J, Monarumit N, Won-in K, *et al.* 2017. Spectroscopic properties for identifying sapphire samples from Ban Bo Kaew, Phrae Province, Thailand[J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 901(1): 012075.
- Ning Peiyong, Zhang Tianyang, Ma Hong, *et al.* 2019. Infrared spectroscopy-micro confocal laser Raman spectroscopy to study the characteristics of water-containing mineral inclusions in natural rubies and sapphires[J]. *Rock and Mineral Testing*, 38(6): 640~648(in Chinese with English abstract).
- Qiu Chengjun, Wang Yiqun and Huang Yuexia. 2015. Research on color formation and improvement technology of low quality sapphire in Madagascar[J]. *Progress in Laser and Optoelectronics*, 52(10): 283~290(in Chinese with English abstract).
- Tippawan U, Chulapakorn T, Bootkul D, *et al.* 2016. Investigation on modification of ion implanted natural corundum by UV-Vis-NIR spectroscopy[J]. *Surface and Coatings Technology*, 306: 358~363.
- Vandenabeele P and Moens L. 2006. Introducing students to Raman spectroscopy[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 385(2): 209~211.
- Winotai P, Saiseng S and Sudyoadsuk T. 2001. Optimization of heat treatments of African green sapphires[J]. *Modern Physics Letters B*, 15(20): 873~882.

- Zhou Xu, Liu Xueliang, Mao Jian, *et al.* 2013. Improving technology of sapphire[J]. *Journal of East China University of Science and Technology(Natural Science Edition)*, 39(3): 296~300 (in Chinese with English abstract).
- 黄若然, 尹作为. 2017. 天然与热处理刚玉的谱学鉴别[J]. *光谱学与光谱分析*, 37(1): 80~84.
- 李娅莉, 薛秦芳, 李立平, 等. 2016. 宝石学教程[M]. 武汉: 中国地质大学出版社, 145~146.
- 刘学良. 2011. 云南红宝石的宝石学特征及改善工艺研究[D]. 上海: 华东理工大学.
- 宁珮莹, 张天阳, 马泓, 等. 2019. 红外光谱-显微共焦激光拉曼光谱研究天然红宝石和蓝宝石中含水矿物包裹体特征[J]. *岩矿测试*, 38(6): 640~648.
- 邱成君, 王以群, 黄月霞. 2015. 马达加斯加低品质蓝宝石颜色成因及改善工艺研究[J]. *激光与光电子学进展*, 52(10): 283~290.
- 周旭, 刘学良, 毛荐, 等. 2013. 蓝宝石的改善工艺[J]. *华东理工大学学报(自然科学版)*, 39(3): 296~300.
- 陈超洋, 黄伟志, 邵天, 等. 2019. 特殊变色蓝宝石的紫外-可见光光谱研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 39(8): 2470~2473.
- 郭正也, 韩孝朕, 刘学良, 等. 2015. 红宝石的热处理以及光谱学研究[J]. *激光与光电子学进展*, 52(8): 339~345.
- 韩孝朕, 康燕, 冯锡淇, 等. 2019. 非洲黄色蓝宝石的致色机理及改色研究[J]. *硅酸盐学报*, 47(7): 990~994.

附中文参考文献

www.yskw.ac.cn