

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫

期中進度報告
期末報告

有色寶石熱處理之研究

The study of heat treatment of colorful gemstones

計畫類別：個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：NSC 100-2116-M-276 -001

執行期間：100年01月01日至101年7月31日

執行機構及系所：美和科技大學珠寶系

計畫主持人：黃恩萍

共同主持人：黃怡禎

計畫參與人員：葉美君、賴高範、楊政峰、尤奕馮

本計畫除繳交成果報告外，另須繳交以下出國報告：

赴國外移地研究心得報告

赴大陸地區移地研究心得報告

出席國際學術會議心得報告及發表之論文

國際合作研究計畫國外研究報告

處理方式：除列管計畫及下列情形者外，得立即公開查詢

涉及專利或其他智慧財產權，一年二年後可公開查詢

中 華 民 國 100 年 8 月 10 日

有色寶石熱處理之研究

中文摘要

礦物中結晶澄澈且顏色鮮豔的，長久以來被人類喜愛而成為寶石。然而完美的寶石在自然界中並不常見。因此，可透過人工處理使寶石的顏色、透明度及淨度等外觀特徵得到長期穩定的改善，繼而提高寶石美學和商品的價值。本研究針對電氣石、黃玉髓、紅寶石、矽孔雀石及藍寶石等標本進行高溫之熱處理實驗。分別探討不同停滯時間及通氣與未通氣之影響。結果呈現持溫 5 分鐘時，加熱溫度於 600°C 附近時，寶石的顏色開始有所變化。此溫度點是寶石顏色改變的重要關鍵溫度。若增加停滯時間，由 5 分鐘增加至 30 分鐘，可降低寶石顏色變化的溫度點，預估可降低 200°C。

另一方面，由拉曼光譜中發現，600°C 並無相變發生，表示礦物晶體結構依然穩定，由此可知，顏色之物理參數容易受到不同的實驗條件，改變不同的溫度點。然而礦物的晶體結構卻有固定相變的溫度點。另外，在本實驗中通氣與未通氣並未造成太大的影響。

關鍵詞：電氣石、黃玉髓、紅寶石、矽孔雀石、藍寶石、熱處理

The study of heat treatment of colorful gemstones

Abstract

Minerals that display good crystal habit and have good optical clarity and color are, in some cases, treated as gemstones. Natural "gemstones" are not common and are difficult to find. The color, transparency and clarity of the majority of gemstones, however, can be vastly improved through proper heat treatment processes and resulting in the perceived beauty and a better monetary value. To understand the impact of the gas environment and annealing duration on the heat treatment processes, the investigations of high temperature treatments on gemstones (tourmaline, chalcedony, ruby, chrysocolla and sapphire) were then carried out by Raman spectroscopy in this study. The samples are annealed at 600°C for different duration time from 5 to 30 mins in the air- and nitrogen-saturated environment, respectively. No significant effects are found on gemstones with different gas saturations. Also, no evidence for phase transition is seen in Raman spectra, which indicates the crystal structure remains stable over the temperature range (25–600°C) in this study. The colors of gemstones are found to change at annealing 600°C with duration time of 5 mins, and the transition temperature can decrease by 200°C with increasing duration up to 30 mins. The experiments show that the temperature for the changes of gemstone colors is very sensitive to the surrounding environment (for example, transition temperature of the different colors depends on the annealing duration), when the crystal structure of gemstones only changes at certain temperatures regardless of the changeable environments (such as duration time or gas saturation). According to the observations, an assumption can be given here that 600°C may be a crucial temperature that the color of gemstones starts to change.

Keywords : Tourmaline, Chalcedony , Ruby, Chrysocolla, Sapphire, Heat treatment

目錄	
中文摘要	I
Abstract	II
目錄	III
第一章 前言	1
1-1 研究動機	1
1-2 文獻探討	2
1-3 影響寶石熱處理之因子	6
1-4 研究目的	9
第二章 研究方法	10
2-1 標本描述	10
2-2 實驗條件	12
第三章 結果與討論	13
3-1 電氣石之高溫實驗與討論	13
3-2 黃玉髓之高溫實驗與討論	20
3-3 紅寶石之高溫實驗與討論	26
3-4 矽孔雀石之高溫實驗與討論	30
3-5 藍寶石之高溫實驗與討論	33
3-6 綜合討論	35
第四章 結論與建議	36
4-1 結論	36
4-2 建議	37
參考文獻	38
國科會自評表	40
出席國際學術會議心得報告	42

期刊論文發表	47
研討會論文發表	54

第一章 前言

1-1 研究動機

寶石之熱處理方法已行之有年，主要是將寶石放在高溫爐等設備中，選擇不同的加熱溫度和在不同氧化還原條件進行加熱處理，使寶石的顏色、透明度及淨度等外觀特徵得到長期穩定的改善，繼而提高寶石美學和商品價值的技術。熱處理是一種容易操作且優化處理後的寶石能被大眾廣泛接受之方法。據報導，早在公元前二千年(古埃及時期)，在印度已出現加熱的紅瑪瑙和紅玉髓(吳瑞華等人，1994)。至今由於冶金技術的提高，寶石熱處理的溫度得到提高，使熱處理工藝得到了新的發展。現代隨著寶石學的成熟，使天然寶石優化處理的研究成為一門科學，然而受限於商業行為的考量，關於寶石之熱處理技術僅少數有較科學的報導。且經常是從錯誤中學習，透過反覆試驗、反覆修正尋找最適合的方法以得到最佳的成果。若能透過科學研究，整合各種寶石之熱處理方法，進行一系列加熱分析。考慮熱處理時溫度、氧化還原環境及寶石種類等參數，以從中探討寶石隨不同溫度之變化現象，配合精密儀器之定性及定量分析，同時研究其變化機制。在寶石優化之處理中，提供準確之溫度條件，更能增加寶石優化之準確度及成功率。

有鑑於此，本研究欲有系統地進行一系列加熱分析。經由量化控制熱處理時之溫度、加溫方式、時間、氧化還原環境及寶石致色機制等參數，從中探討寶石隨不同溫度之變化現象，配合精密儀器(如:拉曼光譜儀)之定性及定量分析，同時研究其變化機制。在寶石優化之處理中，除了可以提供準確之加溫條件，更能增加寶石優化之準確度及成功率。在科學上也更具意義。

1-2 文獻探討

關於寶石熱處理之相關文獻，大致可分成兩部分，一為寶石熱處理原理與機制；二為經熱處理後寶石之檢測技術。關於寶石熱處理之原理與機制，大致上可歸納出下列幾點要素：

1. 加熱過程中，利用寶石內致色元素的改變而產生顏色的變化：

改變之化學成分可以是寶石的主要成分，也可能是微量致色元素。如：有機寶石(珍珠、象牙、珊瑚、琥珀等)溫度升高加熱處理後，使有機質氧化，故造成顏色慢慢變暗變黑之現象(魏巧坤、丘志力，2004)。因此，利用此特點，掌握好溫度實施有機寶石的「仿舊」處理。另外，其他寶石在加熱處理時，將其低價陽離子氧化成高價態，也使顏色產生變化，最典型的例子就是帶綠色調的海藍寶石在空氣中加熱去除綠色，使顏色變成藍色(吳瑞華等人，1994)。Intarasiri et al. (2009)利用離子植入法(ion implantation)改變紅藍寶石中之 Fe 離子狀態，繼而提升顏色亮度與光澤。

2. 加熱過程中，破壞原有寶石的色心，繼而引起顏色的改變：

色心是晶體中產生顏色的結構缺陷，吸收可見光中某一能量，使電子躍遷，使礦物改變其顏色。缺陷濃度不一樣，顯示出來的顏色也不一樣，如果不同程度的缺陷同時存在，顏色會呈現混色。加熱這類寶石，相當於給予缺陷的電子增加一定能量，使色心中的電子被激發到更高的能階。若外界給與的能量超過缺陷能時，缺陷中的電子發生逃逸，該缺陷能的色心即被破壞，顏色消除。因此，利用此原理，掌握好加熱溫度和時間，將缺陷能的色心顏色消除掉，留下缺陷能高的色心顏色，以達到改善顏色的目的。例如：輻照法改色藍黃玉，當無色黃玉利用輻照處理法得到的樣品是褐-棕褐色，這是因為不同缺陷能的色心產生的不同顏色混在一起造成的，再透過熱處理消除低缺陷能的色心，就可以得到漂亮的海藍色。除此之外，尚有粉紅色黃玉變黃色，紫水晶變黃或綠色，煙水晶變黃綠或無色，也是熱處理改變色心所造成的(吳瑞華等人，1994)。

3. 將寶石中之雜質擴散或改變雜質之存在狀態繼而改變顏色之方法：

有些寶石中存在著致色離子，然而由於存在狀態不好，使寶石顏色不好或不能致色，透過加熱可使致色離子在寶石內均勻擴散，進入晶格質點位置或晶格缺陷，進而改變寶石的顏色，如：褐色紅寶石加熱變成紅色紅寶石，白色藍寶石加熱變成藍色藍寶石。又著名的例子如斯里蘭卡所產出之一種原石為 Geuda 之剛玉，未處理前是一種半透明、乳白色、有絲絹光澤的剛玉，稱不上寶石，僅被用來鋪墊花園小徑、裝點花床等，然而將其進行高溫加熱，可使內含物之金紅石礦物之鈦元素均勻擴散，就能變成透明、顏色漂亮的藍色藍寶石(Emmett et al., 2003)。

4. 使一些含水的寶石發生脫水作用而引起顏色的變化：

有些寶石中不僅存在吸附水，且還含有結晶水，在熱處理優化過程中，使寶石發生脫水作用，繼而改變其顏色。然而此方法必須注意，溫度不可過高，僅能使吸附水脫水，若溫度過高造成結晶水脫水，會破壞寶石之結構穩定。例如：異彩蛋白石(Opal) 加熱到 300°C 左右就會脫水，而破壞了變彩效應。因此，控制溫度是非常重要的。其他寶石如：粉紅色玉髓變橙、紅或褐色，虎眼石加熱脫水轉為深褐至紅褐色(吳瑞華等人，1994)。

5. 加熱使寶石發生相轉變，而改變顏色：

如：加熱使鋯石產生相變化，顏色由褐-褐紅色變成無色透明，具高折射率，用來仿製鑽石。若於還原環境下加熱，反而會形成迷人的淺藍色至藍色鋯石(吳瑞華等人，1994)。

6. 消除寶石中的包裹體，提高寶石的透明度和淨度：

寶石中經常存在包裹體，不僅影響寶石淨度，有時還影響寶石的透明度。高溫熱處理（常接近寶石的熔點）能把寶石中的不純包裹體雜質熔解或消除，以達到提高寶石的透明度和淨度。如紅寶石的熱處理可去除絲光。市場上銷售之珍貴紅寶石和璀璨藍色藍寶石，許多都是經過高溫處理(吳瑞華等人，1994)。

7. 溫度驟變使寶石內部產生裂紋：

絕大部分之寶石導熱性不佳，熱膨脹係數小，在加熱速度太快或冷卻過快時，容易產生裂紋。或者有些寶石中含較多的氣-液包裹體，在高溫下可能使包裹體發生爆裂，而產生裂紋或指紋狀包裹體。如藍寶石中包裹體周圍的「暈」。如此可利用此性質製造許多效果，如暈彩石英(吳瑞華等人，1994)。

8. 其他 (如：寶石發生重組、再生和淨化)：

對於有機寶石如琥珀，在較低的溫度下熱處理就可以使其軟化或熔融，冷卻後成透明度高、質地較純的琥珀，若在軟化時加壓，還會出現美麗的爆裂花形圖案，通常稱之為「太陽光芒」(吳瑞華等人，1994)。

另一方面，隨著熱處理技術之日新月異，傳統寶石鑑定之檢測方式略顯不足，因此，必須藉由高精密度儀器之分析，以提供準確之鑑定。如：電子顯微分析(X-ray electron probe microscopy analysis 簡稱 EPMA (Peretti et al., 1995)、二次離子質譜儀(secondary ion mass spectroscopy 簡稱 SIMS)(Emmett et al., 2003)、質子激發 X 射線螢光光譜(proton-induced X-ray emission spectrometry 簡稱 PIXE)(Sanchez et al., 1997)和激光剝蝕電感耦合電漿質譜儀(laser ablation-inductively coupled plasmamass spectrometry 簡稱 LA-ICP-MS)(Guillong and Gunther, 2001)等。Novak et. al (2004)利用 SIMS 分析了經熱處理後之橘色藍寶石。發現其擴散進藍寶石中鈹(Be)含量，核心至邊緣濃度可由 1ppm 達 25ppm(圖 1)。由此可知，進行熱處理時，進寶石之微量元素並非均質的擴散。另外，Achiwawanich et al. (2007)利用 X 射線電子能譜儀(X-ray photoelectron spectrometry 簡稱 XPS)及時間飛行二次離子質譜儀(time-of-flight secondary ion mass spectroscopy 簡稱 ToF-SIMS)分析紅藍寶表面之微量元素(包含：Si、Fe、Ca、Ti、Cr、Cu、Vi 等)隨溫度的變化。同時也利用分析其中等特殊離子的濃度隨溫度的變化。發現 Ti 及 Fe 離子分別在溫度於 1300°C 及 1500°C 之擴散濃度最高。

拉曼光譜為電磁波之非彈性散射效應所形成，是探討物質內原子與分子間振動模式之有效方法。若寶石在熱處理過程中，原子或分子間之振動模式改變，如此便可輕易從拉曼光譜差異上，判讀其已發生變化。再加上拉曼光譜為點式分析，能用來觀察晶體核心至邊緣之細微差異性，同時因拉曼光譜為非破壞性之檢

測，為研究寶石特徵的極佳工具，這是拉曼光譜在研究礦物或寶石變化上的優勢。因此本研究認為，利用拉曼光譜分析寶石之性質是非常適合的，然而，在寶石熱處理之研究上，並無相關之文章，顯示出寶石熱處理之資訊的不足，因此，若能將熱處理後之寶石進行拉曼光譜分析，觀察其差異性。不但在寶石市場上提供鑑定方針，在科學上也能有所突破。

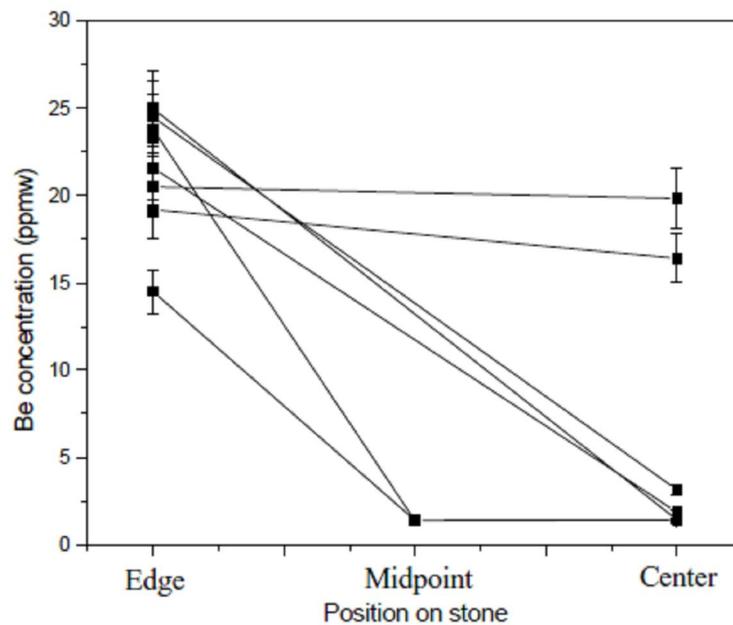


圖 1：Novak et. al (2004)利用 SIMS 分析，觀察到橘色藍寶石中鉍含量，核心至邊緣濃度可由 1ppm 達 25ppm。

1-3 影響寶石熱處理之因子

影響寶石熱處理之因子，包含溫度、通氣等條件，其中以溫度的控制最為重要，如：

1. 熱處理之溫度範圍和最高溫度

改善寶石顏色或透明度的溫度，是反復摸索的最重要條件。熱處理的溫度範圍和最高溫度是不同的，要根據寶石本身的性質和熔點而定。

2. 熱處理時升溫和降溫速度

大多數寶石的導熱性不佳，故升溫速度不能過快，若過快會使寶石內外溫差太大產生內應力而出現裂紋，另一方面會使寶石受熱不均勻而產生色帶或色斑等缺陷。同理，若降溫速度太快時，也會使寶石出現破裂。因此在實際操作時，常把寶石埋在沙子或氧化鋁粉末中加熱，可緩衝傳熱速度，同時使寶石受熱均勻。絕大多數的升溫和降溫過程需緩慢進行。可將升溫和降溫的速度繪製成曲線求得最適合的速度

3. 熱處理達到最高溫度時之恆溫時間

為使寶石內部充分反應，須在熱處理過程中於最高溫度時，持續恆溫。此因素也非常重要。

4. 通氣

一般熱處理最簡單的方法是在空氣中加熱，於氧化條件下使低價態致色離子變成高價態，若遇特殊需求必須為還原環境時，有兩種方式。如：將木炭和寶石一起密封容器中加熱，加熱時碳和氧反應生成一氧化碳，繼續反應生成二氧化碳，這些反應可把容器中的氧消耗盡。另一方法即是通入還原氣體。Achiwawanich et al. (2006)曾報導在空氣下加熱時，會使紅寶產生橘色的環狀構造或乳白色之絲網狀組織，不甚美觀(圖 2、圖 3)。Achiwawanich et al. (2007)及 Achiwawanich et al. (2008)分別發表，將 Mong Hsu 之紅寶及 Kanchanaburi 之藍寶在通氮氣(N_2)及 5 mol%的氫氬比(H_2/Ar)下進行熱處理。結果證實，在通氣環境下比直接於空氣中加熱有更好的效果(圖 4、圖 5)。

5. 其他條件 (如：酸、鹼處理或加壓環境)

用酸或鹼清洗(前處理)後再熱處理，往往會收到更好的效果。有時將含有致色離子的化學試劑作為添加劑放在寶石周圍一起加熱，使致色離子擴散到寶石內部。另外在熱處理過程中，適當加壓，也會提高寶石熱處理的效果。

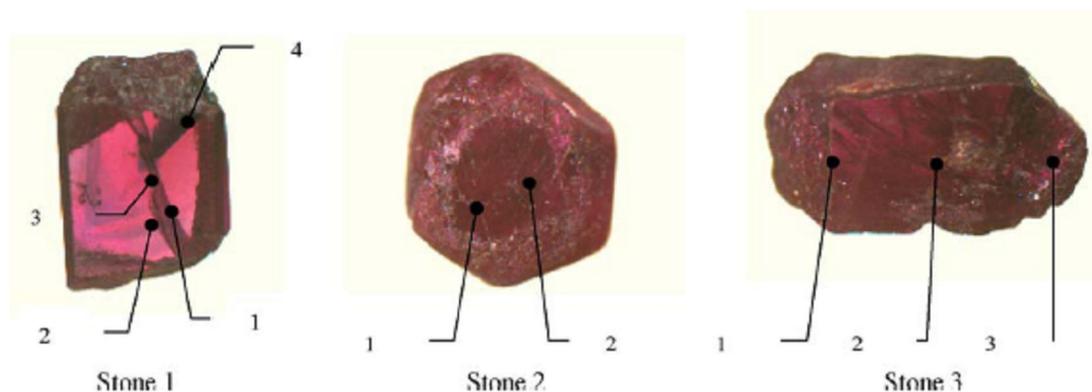


圖 2：Achiwawanich et al. (2006)將紅寶在空氣下加熱，會產生橘色的環狀構造或乳白色之絲綢狀組織。

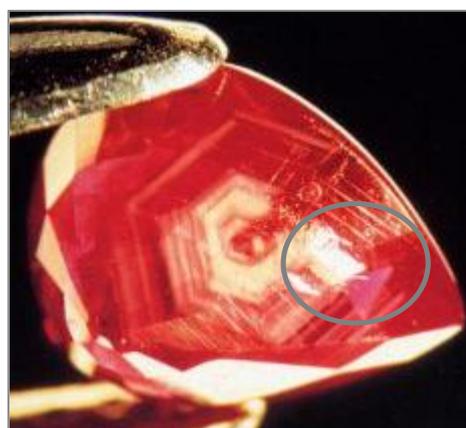


圖 3：灰色圈為紅寶經熱處理後呈現乳白色之絲綢狀組織。

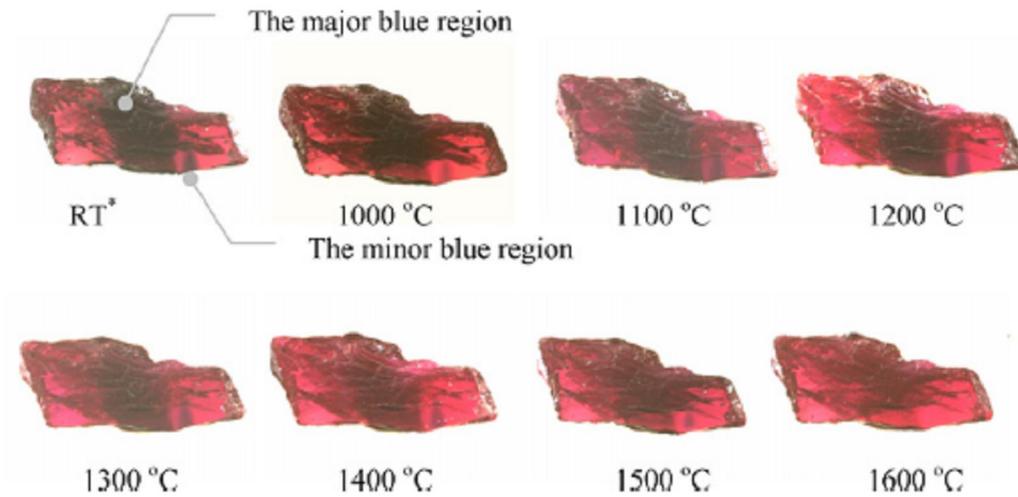


圖 4：Achiwawanich et al. (2007)將 Mong Hsu 之紅寶石原有藍色污點，熱處理時通氮氣，使紅寶石品質提升為乾淨均勻之紅色。

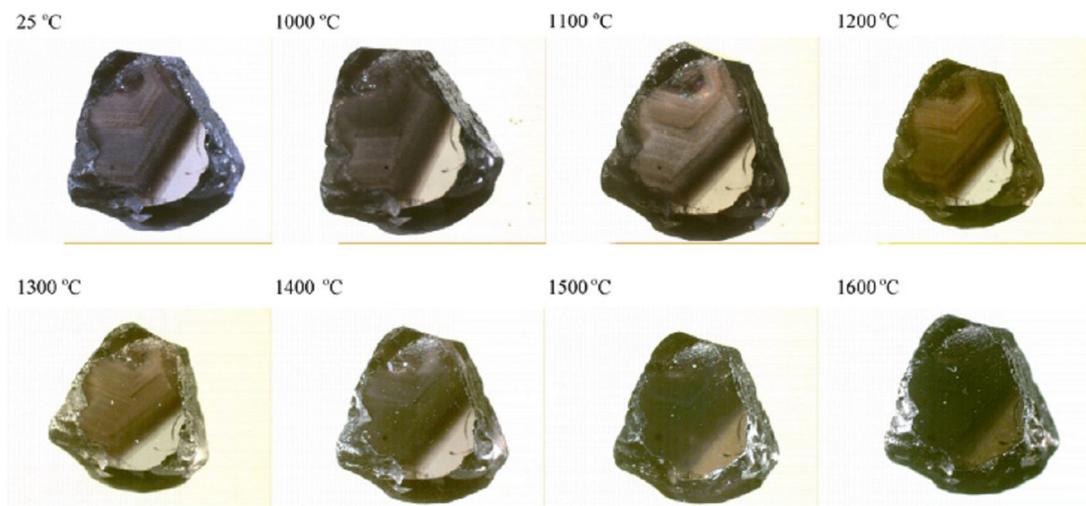


圖 5：Achiwawanich et al. (2008)將 Kanchanaburi 之藍寶石，在一般空氣下進行熱處理，會使藍寶石產生條紋，用以比較通其他氣體下的狀態。

由上述可知，在進行寶石熱處理的實驗，影響因子眾多，若要一一釐清各種因子影響的程度。在實驗上就必須設計更多的對照組來進行觀察與研究。

1-4 研究目的

本研究針對多種寶石標本進行高溫熱處理實驗，分別以溫度變化、升溫及降溫速度、通氣狀態等參數進行實驗與討論。以拉曼光譜分析為主，並配合其他寶石鑑定方式，如：物理性質、光學性質等量測。以探討寶石熱處理之溫度範圍。主要目的如下：

1. 進行寶石之高溫實驗，觀察寶石在高溫下之變化，如：顏色、光澤及內部組織有無破裂條紋等特徵。
2. 調整其他參數，如：升溫及降溫速率及製造氧化還原環境等，重複進行寶石之高溫實驗，再次觀察寶石於高溫下之變化。
3. 進行寶石之物理性質的量測，尤以顏色變化最為重要。初步比對寶石未處理及熱處理後之差異性。
4. 利用拉曼光譜分析，寶石之特徵光譜。特別強調寶石晶體由核心到邊緣的光譜變化。
5. 藉由研究之實驗結果，提供寶石熱處理之準確溫度條件，增加寶石優化之成功率。

第二章 研究方法

2-1 標本描述

本研究之實驗標本包含：1.電氣石(Tourmaline) 2.黃玉髓(Chalcedony) 3.紅寶石(Ruby) 4.矽孔雀石(Chrysocolla) 5.藍寶石(sapphire)等寶石標本。進行高溫熱處理前，先透過 X 光粉末繞射分析(XRD)及拉曼光譜分析用以確定實驗標本之晶體結構。

1. 電氣石-

電氣石在寶石市場中俗稱碧璽，化學成分為 $(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca})(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Li}, \text{Al})_3(\text{Al}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{V})_6\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{O}, \text{OH}, \text{F})_4$ ，六方晶系，屬於環狀矽酸鹽類。因化學成分複雜，離子互相取代下，常呈現各種顏色，例如具有綠色和紅色兩種顏色之西瓜碧璽，是重要的寶石。本實驗使用的標本為最常見的黑色碧璽。

2. 黃玉髓-

玉髓化學式為 SiO_2 ，屬隱晶質石英類礦物，其常與不同的礦物共生，因此玉髓的不同顏色是因為含有不同的元素礦物的原因，顏色豐富有紅的、白的、黃的、藍的、綠的還有黑的等等。本實驗所使用標本為黃色玉髓。在常溫常壓下為黃棕色。

3. 紅寶石-

紅寶石屬於剛玉家族之重要的貴寶石，摩氏硬度為 9，主要成分是氧化鋁(Al_2O_3)，內含微量的鉻(Cr)元素所導致成紅色。本實驗所使用標本來自塔桑尼亞的紅寶，雜質多，顏色偏棕，因此品質未達寶石市場的需求。

4. 矽孔雀石-

矽孔雀石為一種含水的銅矽酸鹽礦物，為非晶質礦物，屬「似礦物」。化學式為 $\text{CuSiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。矽孔雀石為各種銅礦，如黃銅礦或黝銅礦變成的次生似礦物。一般淺綠色或淺藍綠色的含水矽酸銅經常產在銅的氧化帶，常

和石青及孔雀石伴生。此外，也常和玉髓相伴一起出現，為部分藍色或綠色玉髓的重要內含物。

5. 藍寶石-

藍寶石與紅寶石相似，皆為剛玉家族之重要的貴寶石，主要成分為氧化鋁(Al_2O_3)，因含微量的鐵 (Fe^{+2})與鈦(Ti^{+4})離子，而呈藍色。

2-2 實驗條件

第一部分實驗主要為高溫實驗。實驗方式為將標本放入高溫爐加熱，其升溫速率為每小時 300°C ，每上升 100°C 時，即持溫 5 分鐘，再取出標本，觀察並紀錄標本的變化及照相。之後將標本進行拉曼光譜量測。本實驗所使用之拉曼光譜儀，機型為 Micro Raman Spectrometer:UniRaman Series，入射光源為 532nm 之綠光雷射。另外實驗中以電氣石及黃玉髓兩種寶石，分別加長停滯時間至 30 分鐘，以探討比較長時間之熱處理的影響性。

第二部分為通氮氣實驗，在高溫爐中升溫加熱時，同時通入氮氣。通氮氣的目的為使寶石處於還原環境。實驗條件如同上述之高溫實驗，升溫速率為每小時 300°C ，每上升 100°C 時，即持溫 5 分鐘。之後取出標本，觀察並紀錄標本的變化、照相，之後進行拉曼光譜量測。

第三章 結果與討論

3-1 電氣石之高溫實驗與討論

電氣石持溫 5 分鐘之高溫實驗，可發現電氣石經加熱至 800°C 後，開始出現變化，表面浮出棕色條紋，像一層薄膜附於其上。加熱至 1000°C 後，顏色開始轉變成棕色。加熱至 1200°C 標本已龜裂(圖 6)。

此實驗之電氣石之拉曼光譜，分為低頻譜(圖7)及高頻譜(圖8)，高頻譜主要是偵測結晶水的振動模。發現電氣石於800°C後，低頻譜較無差異，然而高頻譜之結晶水振動模已明顯的改變，由原本分裂的數根振動模，變為一包突起物，結構開始不穩定。之後，加溫至1000°C時，已偵測不到結晶水的訊號且標本產生裂痕，表示電氣石於此溫度已達到完全脫水，礦物結構已產生相轉變。實驗中可知電氣石至1000°C時，顏色由黑色轉變為棕色時，同時也為電氣石礦物的相變溫度點。

根據陳俊良等人(2000)對電氣石熱處理經紅外線檢測之報導，認為850°C為電氣石相變化之溫度，升至1000°C時，其遠紅外線有提高的現象，進一步經XRD分析發現1000°C以上之溫度，電氣石會產生針狀莫來石及Na₂O、MgO、FeO所組成之鎂鐵礦(Magnesioferrite)礦物相。此與本實驗有一致的結果。

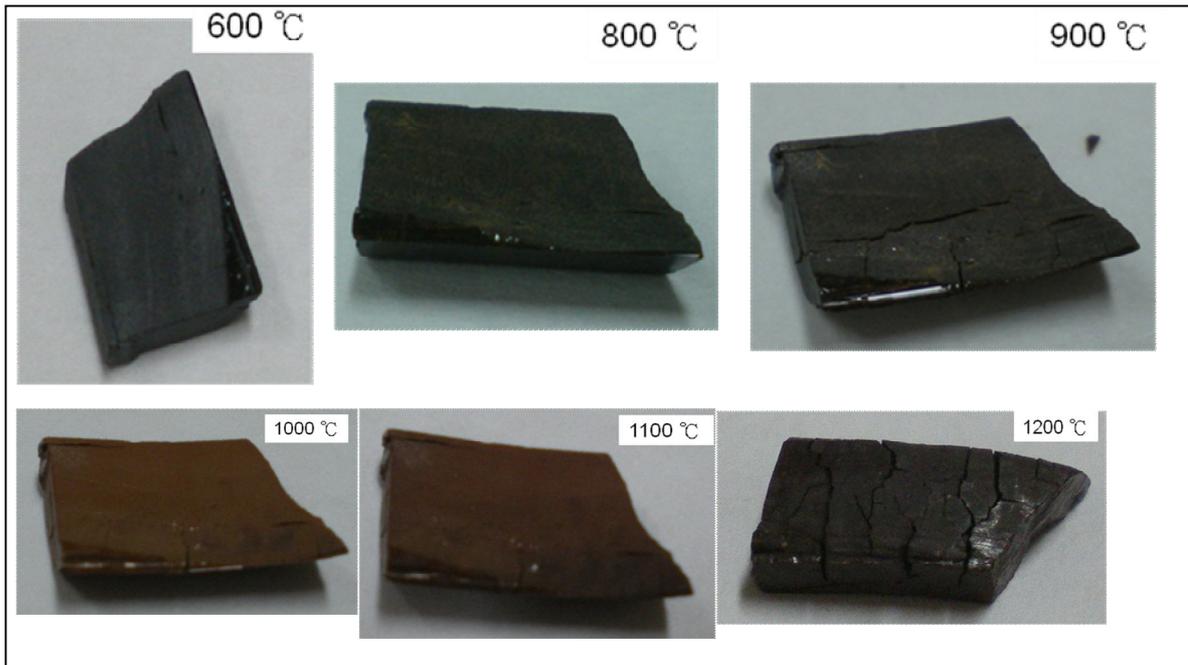


圖 6：電氣石持溫 5 分鐘之熱處理結果，可看出其隨溫度增高，外觀顏色的變化，由原本的黑色，漸漸轉變成棕色。

另外，電氣石持溫 30 分鐘之實驗，當溫度升高至 700°C 時，可觀察到電氣石漸漸轉變成灰棕色(圖 9)。至 800°C 時轉變為棕色，看起來像生鏽的顏色，表面出現裂紋，且失去光澤。至 900°C 時，整塊幾乎轉變為棕色，且裂紋增多。至 1000°C 之後，出現一層薄薄的白色，且變脆因此容易裂開。然而停滯時間 5 分鐘及 30 分鐘實驗，拉曼光譜卻有相同結果(圖 10、圖 11)，皆在 1000°C 時偵測不到結晶水振動模，表示電氣石達到完全脫水，礦物結構產生變化。

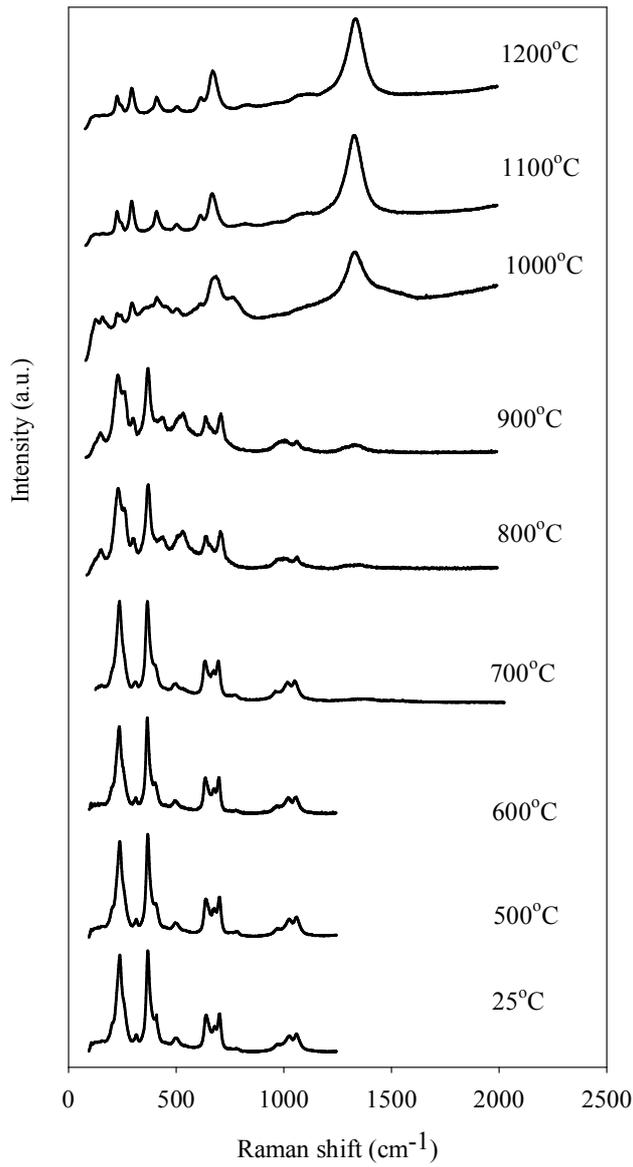


圖 7：電氣石持溫 5 分鐘，隨溫度變化之低頻拉曼光譜圖。

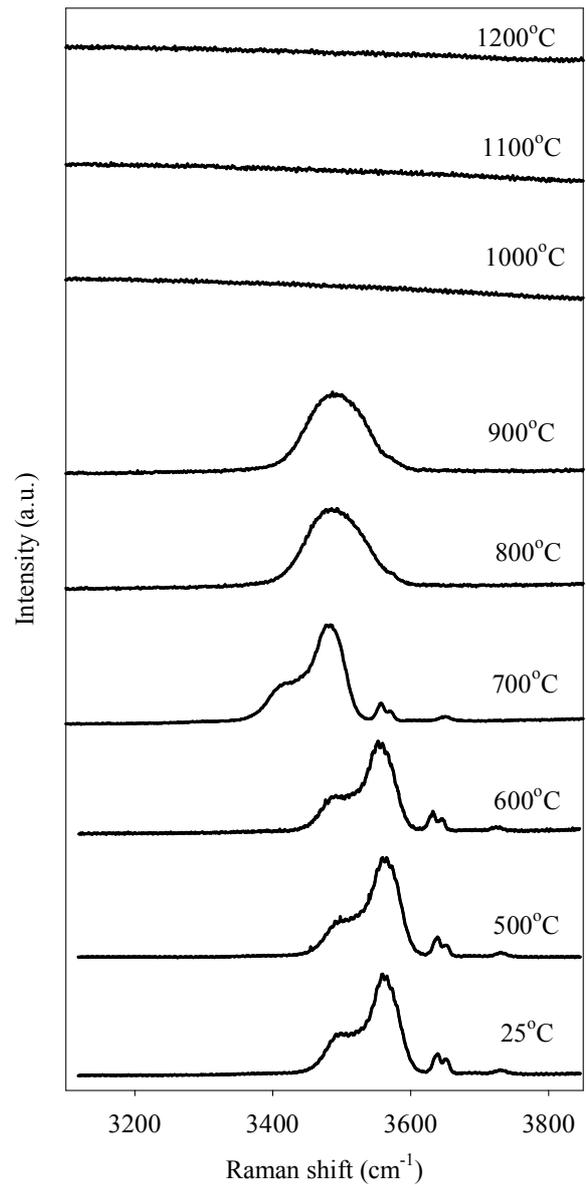


圖 8：電氣石持溫 5 分鐘，隨溫度變化之高頻拉曼光譜圖。

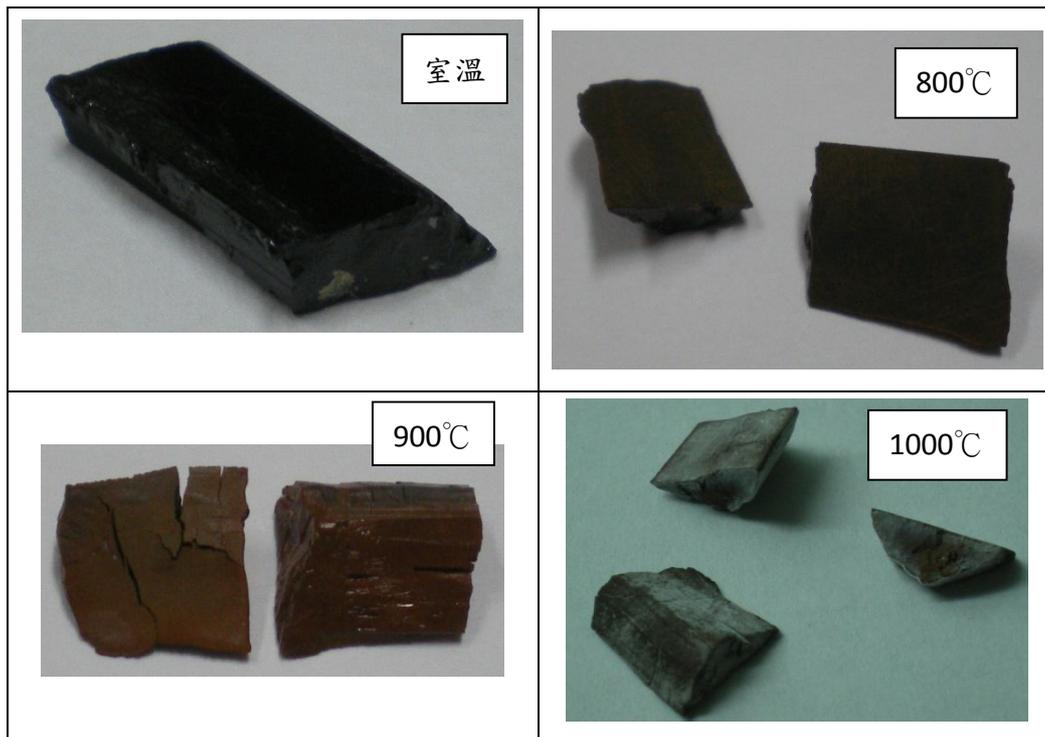


圖 9：电气石持温 30 分鐘之熱處理結果，可看出溫度至 900°C 時，外觀已變成棕色。至 1000°C 之後，出現一層薄薄的白色。

綜合上述觀察可知，當不同的停滯時間(分別為 5 分鐘及 30 分鐘)，僅影響外在顏色的變化，因拉曼光譜呈現相同結果，表示本實驗之停滯時間，並不影響礦物之晶體結構變化。然而寶石熱處理實驗，卻可因不同停滯時間，能在較低溫度點改變顏色。大致推算电气石之不同停滯時間，其顏色的轉變之溫度點可降低 200°C 左右，如下：

停滯 5 分鐘：黑色 (25°C) → 棕色 (1000°C) → 白色 (>1200°C)

停滯 30 分鐘：黑色 (25°C) → 棕色 (900°C) → 白色 (1000°C)

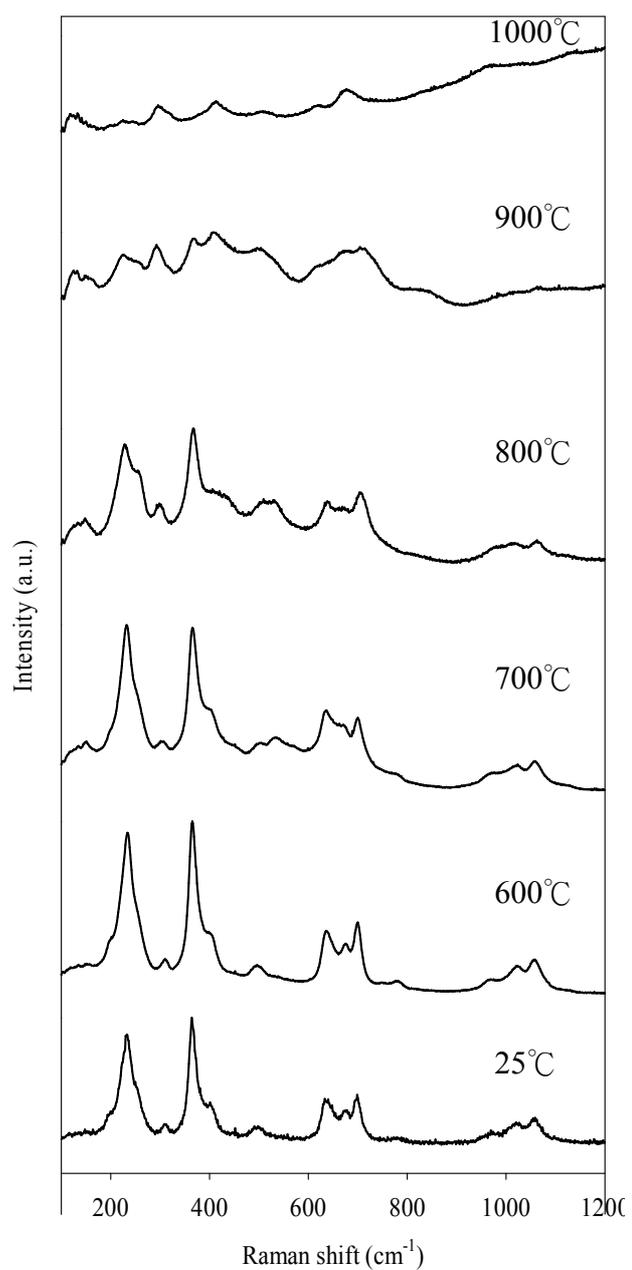


圖 10：電氣石持溫 30 分鐘，隨溫度變化之低頻拉曼光譜圖。

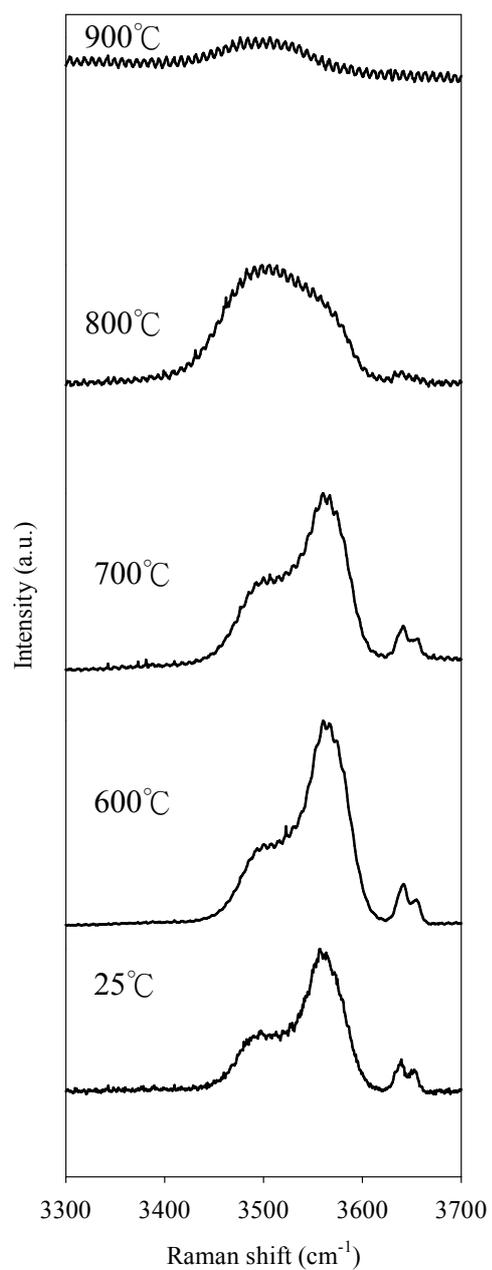


圖 11：電氣石持溫 30 分鐘，隨溫度變化之高頻拉曼光譜圖。

電氣石之通氮氣實驗，經加熱通氮氣至 1300°C 時，顏色幾乎無任何改變，進漸漸轉淡為棕色。之後，溫度持續增高，開始產生裂隙(圖 12)。由拉曼光譜中發現(圖 13、圖 14)，溫度至 1000°C 時，為電氣石脫水溫度。此與未通氮氣實驗有相同的結果，通氣僅改變顏色變化的溫度點，卻不影響其 1000°C 相變之溫度點。

綜合上述觀察，電氣石之高溫實驗，持溫時間的不同或通氣實驗，皆不改變電氣石之相變溫度點。而有趣的是，在不同實驗條件下，卻造就了顏色在不同溫度點改變。因此，礦物顏色之物理性質，容易受到不同環境而影響，而礦物晶體結構的相變，卻有固定的溫度點。

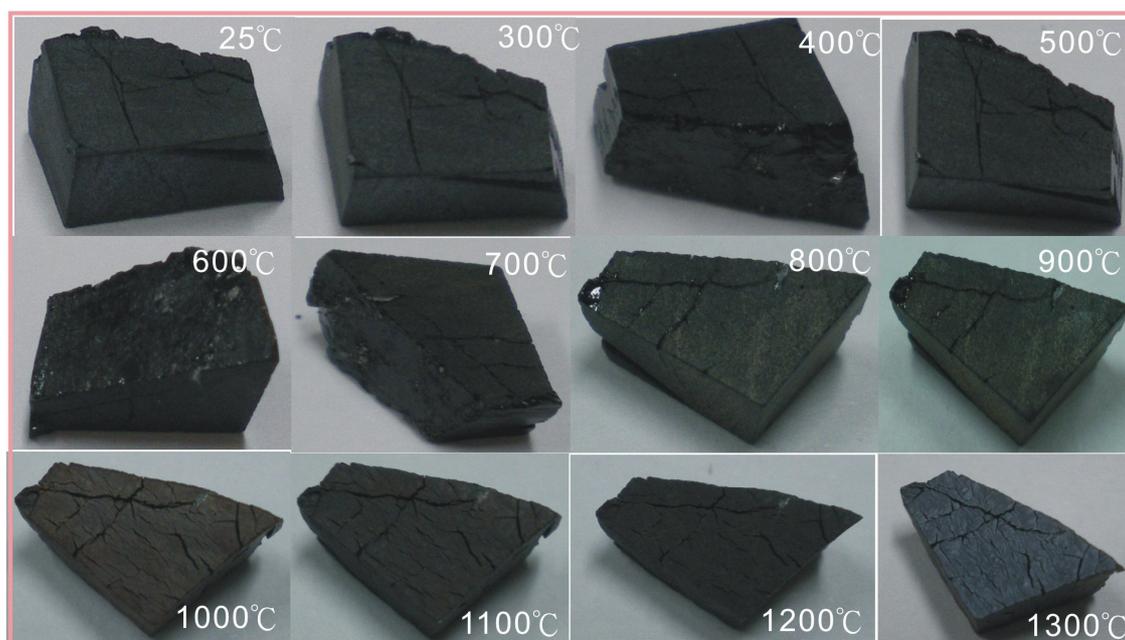


圖 12：電氣石之高溫通氮氣實驗。隨溫度升高之標本變化的照片。

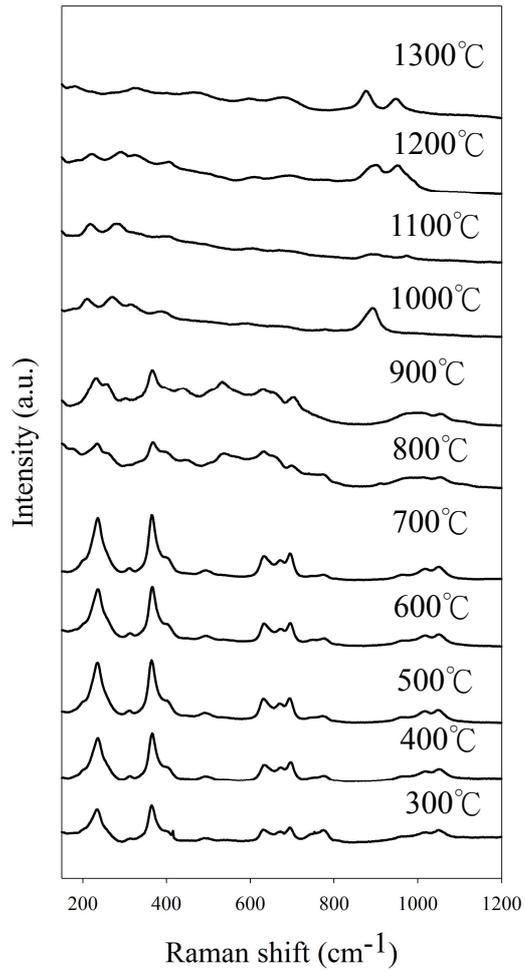


圖 13：電氣石通氣實驗。隨溫度變化之低頻拉曼光譜圖。

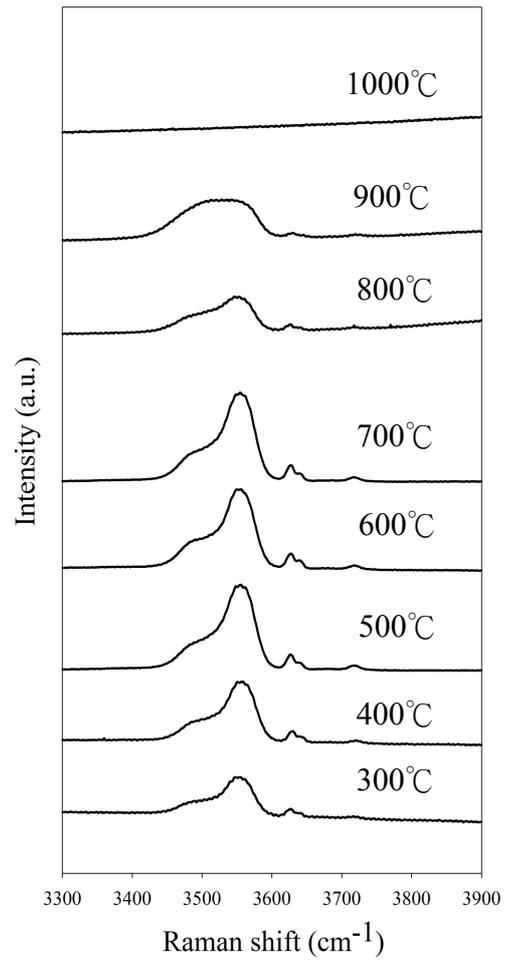


圖 14：電氣石通氣實驗。隨溫度變化之高頻拉曼光譜圖。

3-2 黃玉髓之高溫實驗與討論

黃玉髓在停滯時間為 5 分鐘之高溫實驗下，加溫至 600°C 時，顏色轉為紅棕色，700°C 後開始出現裂痕且標本邊緣漸漸變為乳白色。加溫至 1000°C 後，標本幾乎變為白色粉末(圖 15)。

黃玉髓之顏色變化，大致為 600°C。然而其隨溫度變化之拉曼光譜(圖 16)中振動模卻未有明顯的變化，表示其結構仍穩定，直到溫度達 1200°C 時，礦物結構才有所改變。根據石英之相圖(礦物學，2002)，在 1200°C 之溫度下，黃玉髓標本應相變為鱗石英(tridymite)之礦物相。

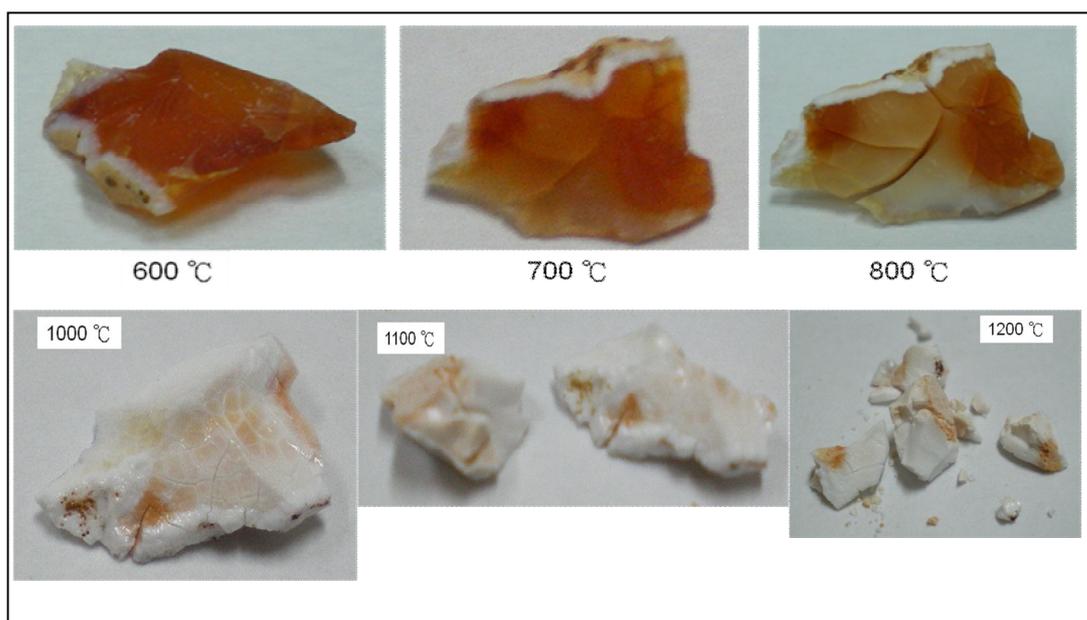


圖 15：黃玉髓停滯時間為 5 分鐘，隨溫度增高，外觀顏色的變化，由原本的黃棕色，漸漸轉變成乳白色。

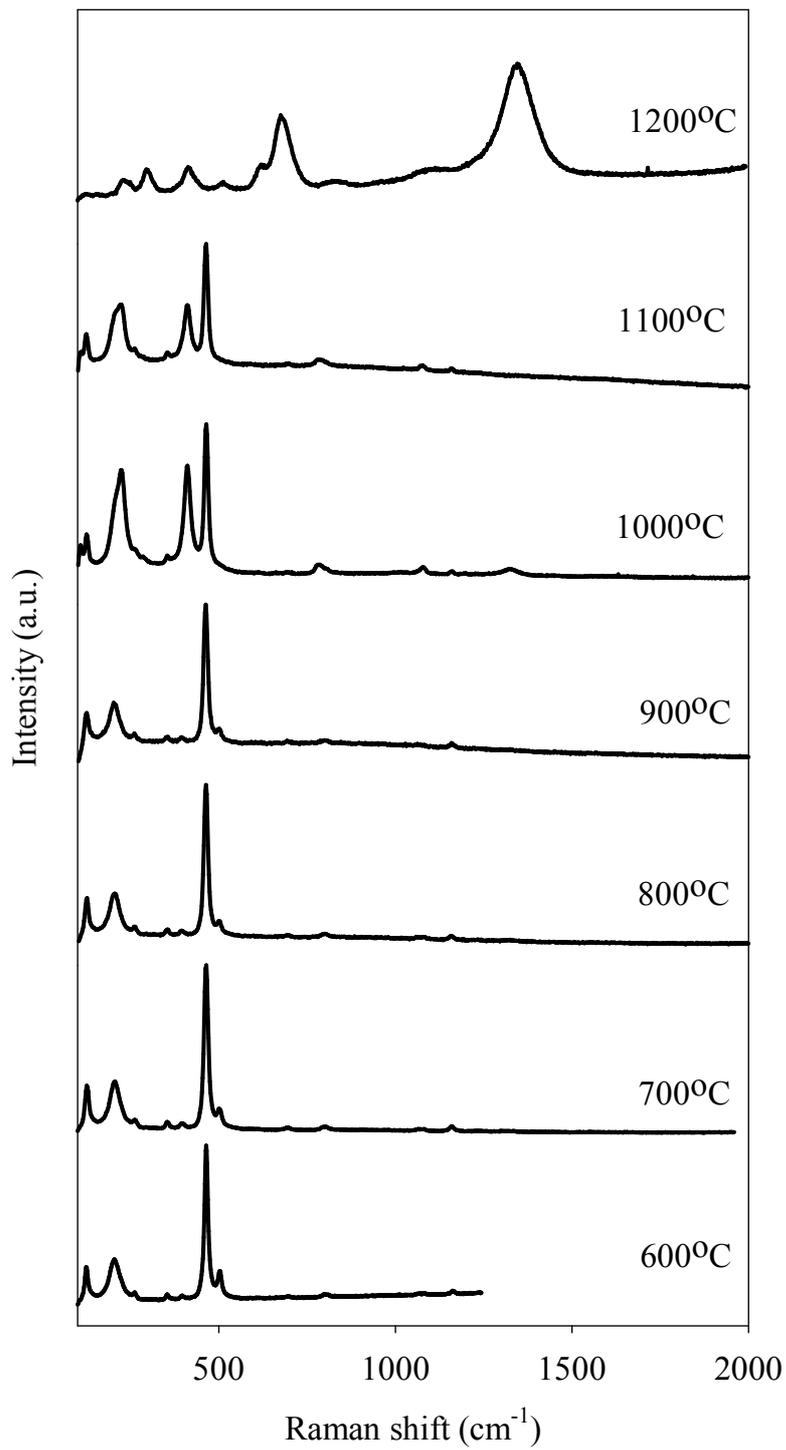


圖 16：黃玉髓停滯 5 分鐘之高溫實驗，隨溫度變化之低頻拉曼光譜圖。

另外，黃玉髓持溫 30 分鐘之實驗，隨著溫度增高至 500°C 時，顏色漸深，轉為紅棕色，繼續加溫至 600°C 時，顏色反而變淺且透明，開始出現許多裂縫。至 700°C 時，標本變脆、裂隙增多，淺色區域顏色變白。至 800°C 時，幾乎整塊變白；至 900°C 時，整塊皆出現裂紋(圖 17)。然而，不論是停滯 5 分鐘或 30 分鐘皆有相同的拉曼光譜結果(圖 18)，在 1000°C 以內並無相變發生。此結果與電氣石雷同，皆呈現在不同的停滯時間(分別為 5 分鐘及 30 分鐘)下，僅影響外在的顏色變化，並不影響礦物之晶體結構。大致推算黃玉髓之不同停滯時間，其顏色的轉變之溫度點也如同電氣石，也可降低 200°C 左右，如下：

停滯 5 分鐘：黃棕色(25°C) → 紅棕色 (600°C) → 白色(1000°C)

停滯 30 分鐘：黃棕色(25°C) → 紅棕色 (<500°C) → 白色(800°C)

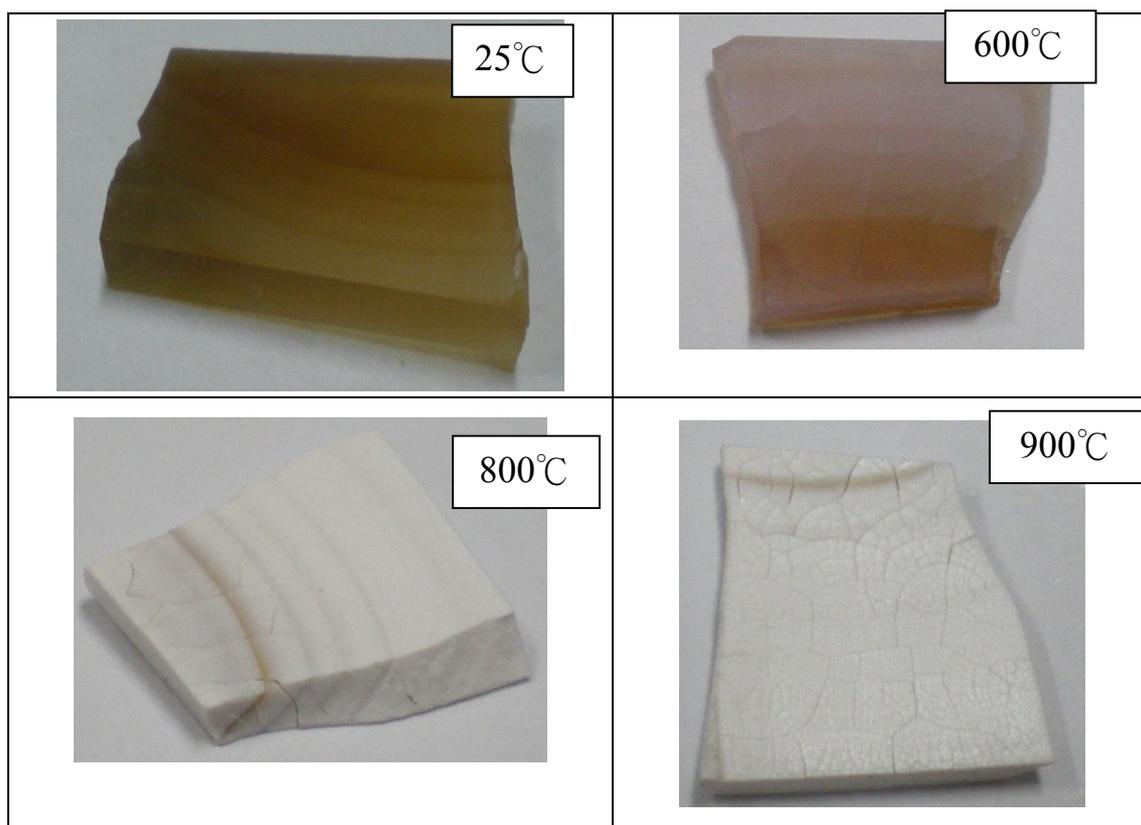


圖 17：黃玉髓停滯時間為 30 分鐘，隨溫度增高，其外觀顏色的變化圖。

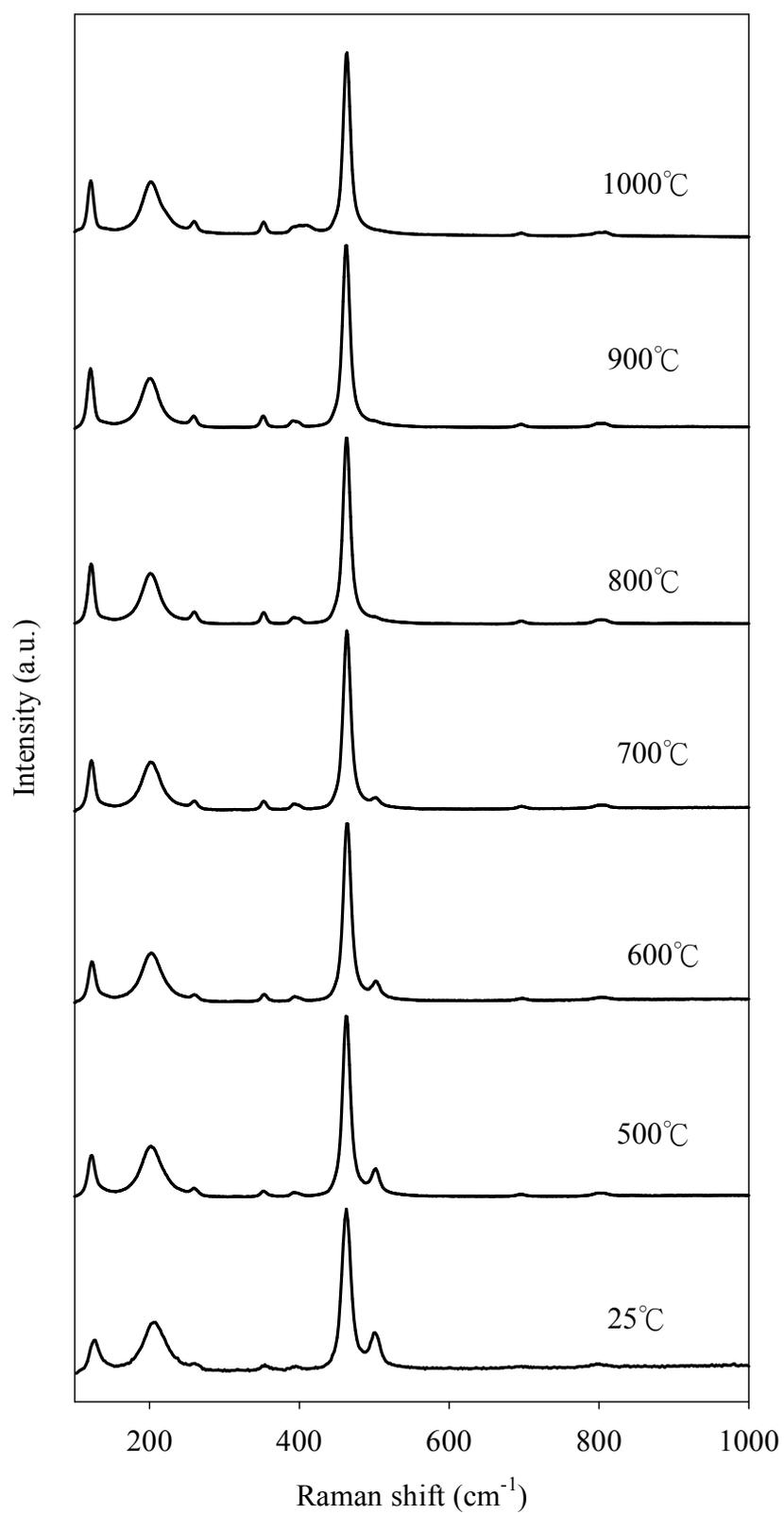


圖 18：黃玉髓停滯 30 分鐘之高溫實驗，隨溫度變化之拉曼光譜圖。

另一方面，黃玉髓通氣加溫時，顏色漸深，轉為紅褐色，甚至變成暗紅色。至600°C後，漸轉為白色；至800°C時，整塊幾乎轉為白色(圖19)，此顏色變化的溫度點，較相似持溫30分鐘的實驗。加溫至1300°C時，黃玉髓之拉曼光譜無明顯變化(圖20)，未發現相變特徵。此結果與未通氮氣實驗有所不同。在未通氮氣的情況下，溫度升高至1200°C時，由拉曼光譜中可觀察到相變特徵，然而通氣實驗卻可穩定至1300°C。表示氧化環境可加速石英的相變發生。

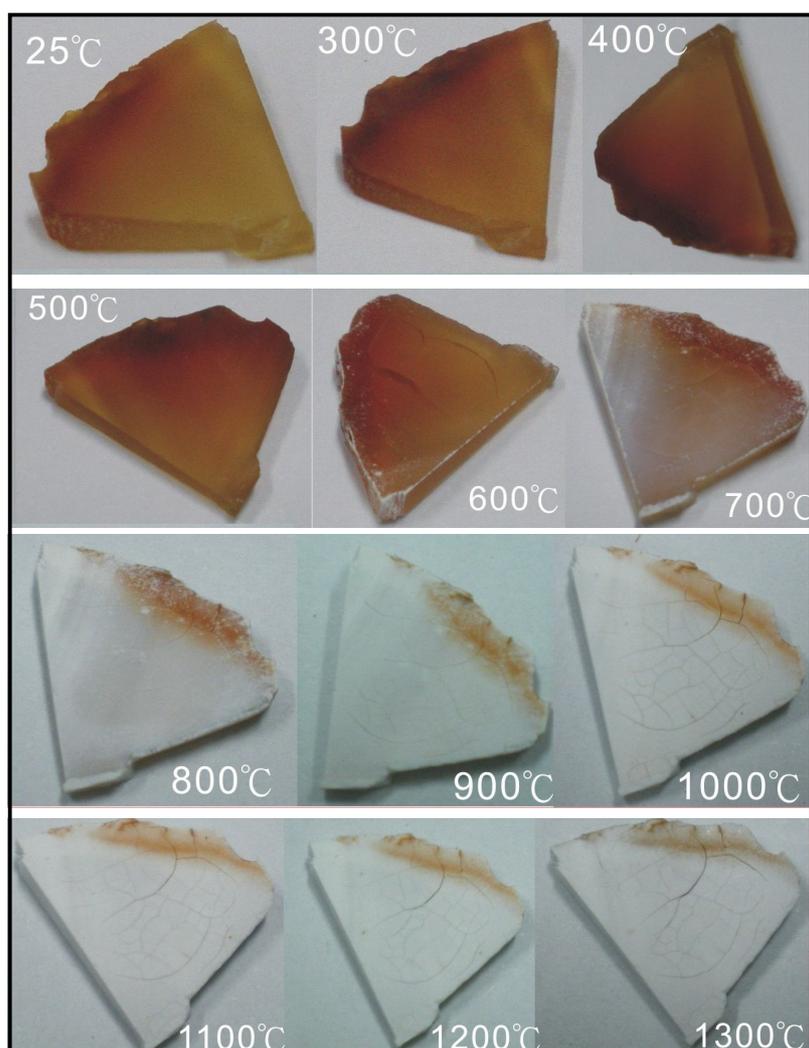


圖 19：黃玉髓通氣高溫實驗，隨溫度增高，其外觀顏色的變化圖。

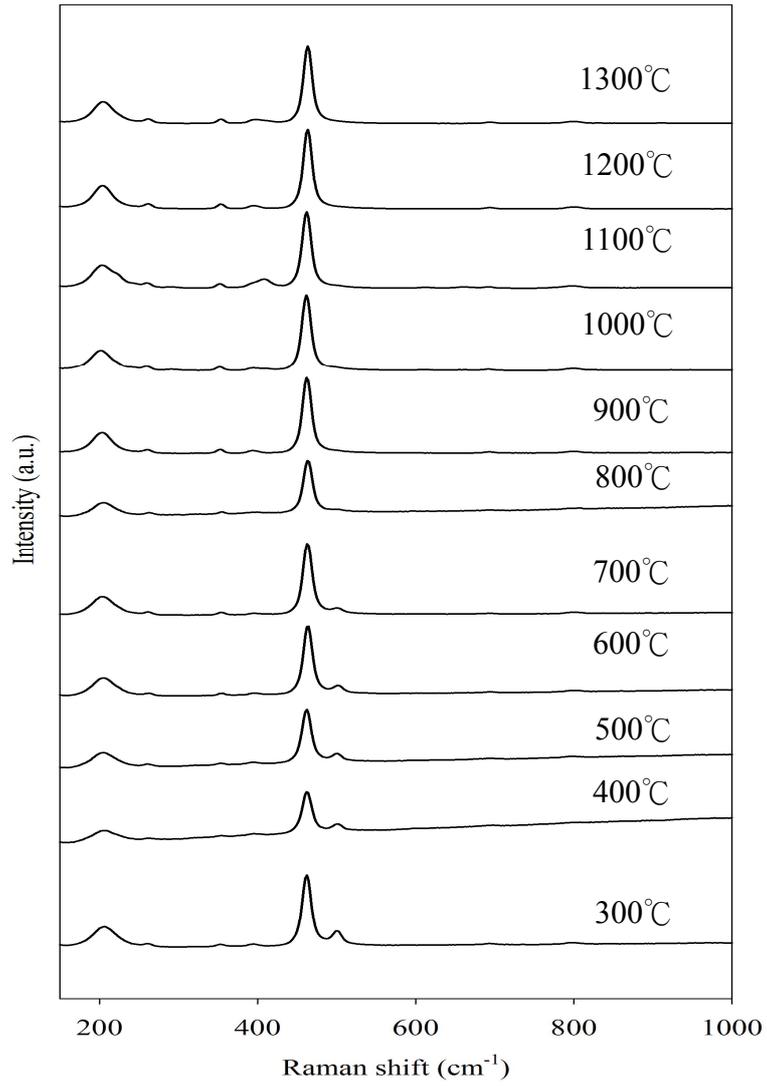


圖 20：黃玉髓通氣高溫實驗之拉曼光譜圖。發現加溫至 1300°C 時，黃玉髓依然穩定。

3-3 紅寶石之高溫實驗

紅寶石高溫實驗，發現由原本的暗紅紫色，隨溫度增高至 600°C 後顏色愈淡 (圖 21)。溫度升至 1000°C，拉曼光譜無明顯變化，並未發現礦物相轉變(圖 22)。

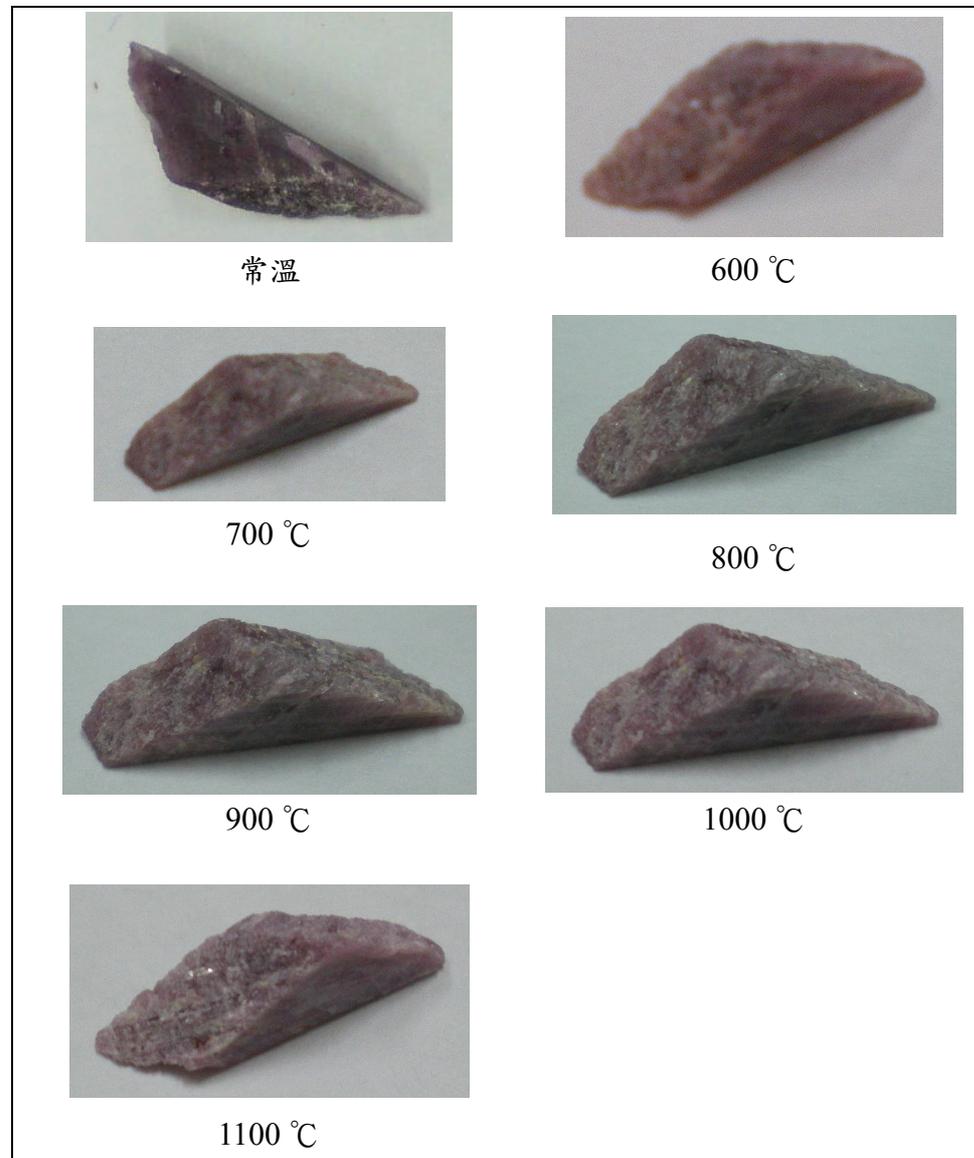


圖 21：紅寶石標本之高溫實驗的照片。

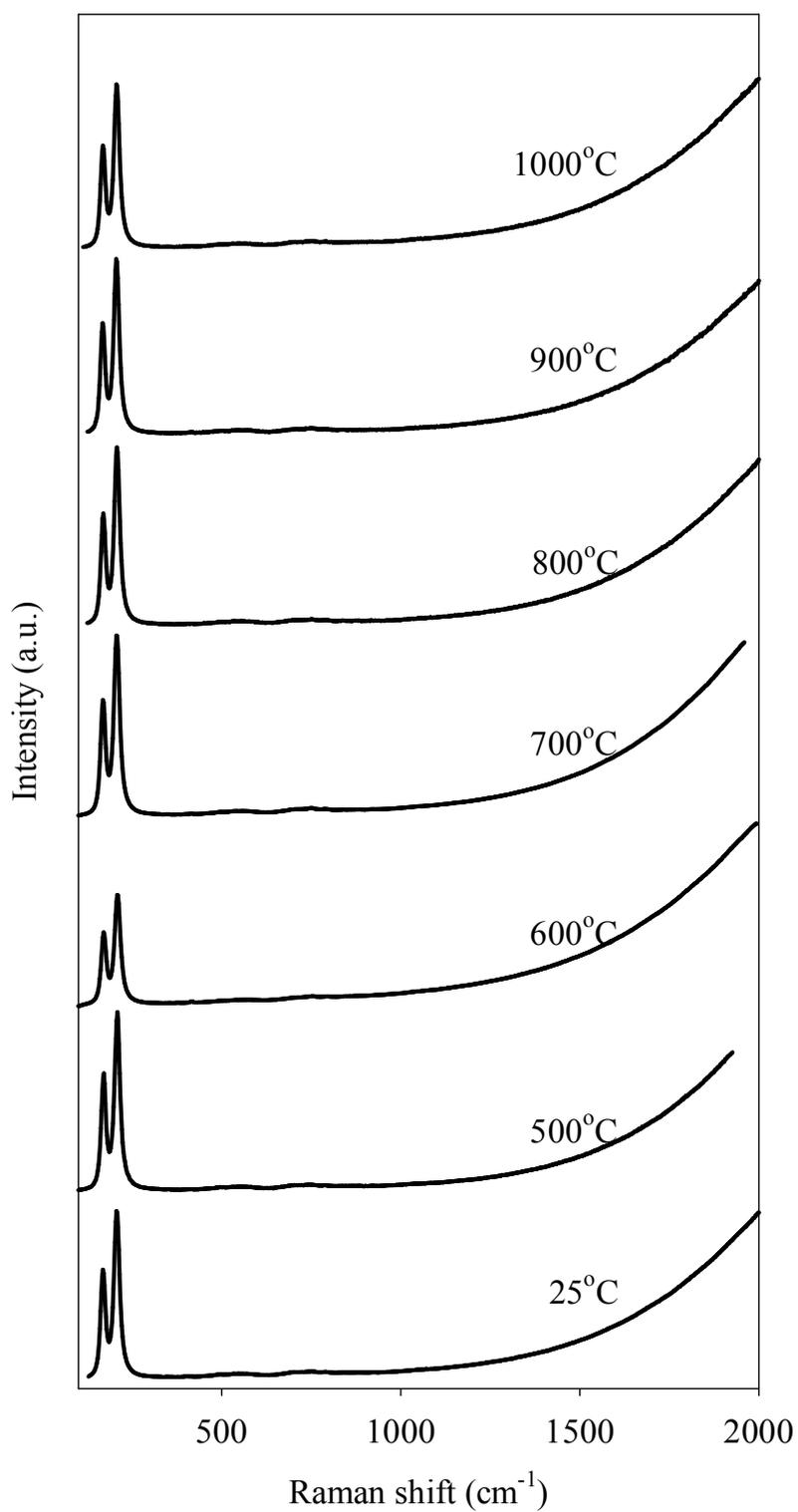


圖 22：紅寶石標本高溫實驗之拉曼光譜。圖中可發現頻率於 1500cm⁻¹ 之後，背景值快速增高，此為紅寶石螢光效應所引起的特徵。

另外，紅寶石高溫通氣實驗，隨溫度增高，發現由原本的暗紅紫色，顏色鮮變為深紫色，之後至600°C時漸漸轉淡甚至一部分變為乳白色(圖23)。紅寶石拉曼光譜也無明顯變化(圖24)，未發現相變特徵。此結果也與未通氣實驗類似，表示紅寶石之高溫熱處理實驗通氣與未通氣無太大差別。

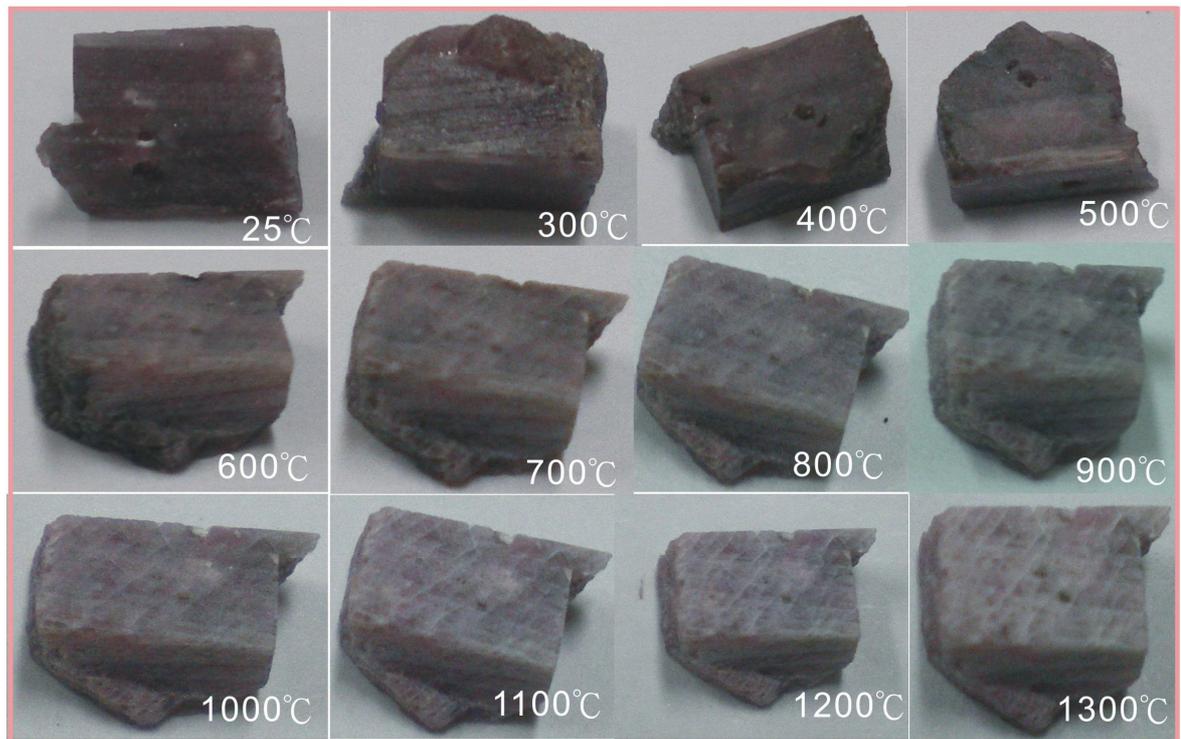


圖 23：紅寶石標本之通氣高溫實驗的照片。

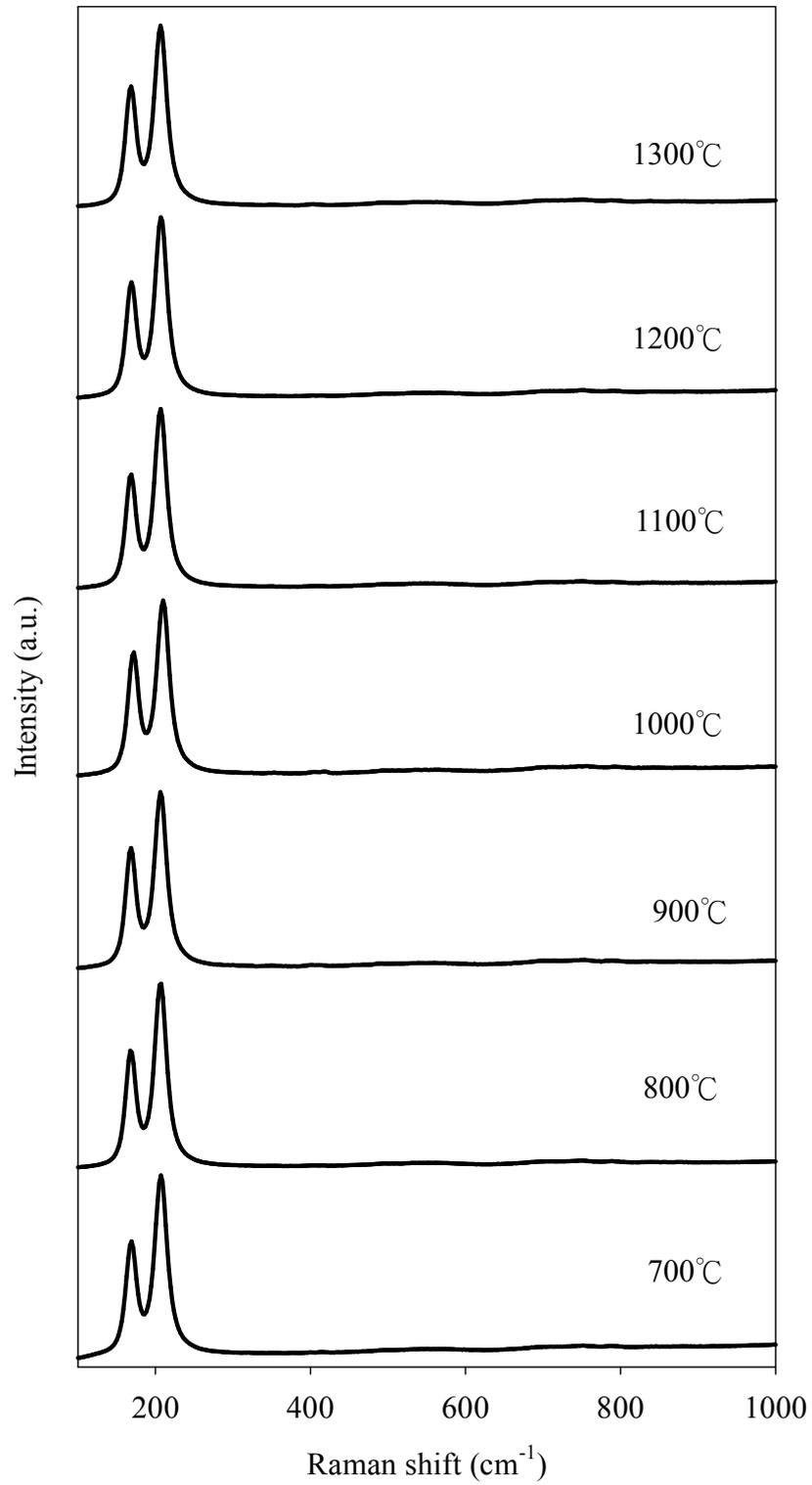


圖 24：紅寶石標本通氣高溫實驗的拉曼光譜。

3-4 矽孔雀石之高溫實驗

矽孔雀石之實驗結果紀錄於表 1。觀察到矽孔雀石於 300°C 後開始改變顏色，其特徵如(圖 25)，大致將矽孔雀石隨著不同溫度的顏色變化，描述如下：顏色加深(300°C) → 淺綠色(400°C) → 墨綠色(600°C) → 黑色(700°C) → 白灰色(800°C) → 土色、粉末狀。由矽孔雀石隨不同溫度之拉曼光譜發現(圖 26)，標本隨溫度增高，雖改變顏色，然而礦物結構，並未改變，且由拉曼光譜上判斷此標本可能包含兩種礦物相。根據指認 400°C 及 900°C 之光譜，最明顯之特徵峰出現在 463cm⁻¹ 左右之礦物應為石英類玉髓，另一種礦物相，300°C、600°C、700°C 及 800°C 特徵峰出現在 520cm⁻¹ 左右，可能為含銅的氧化物，須再進一步檢驗及討論。

表 1：矽孔雀石標本之高溫實驗結果。

矽孔雀石 (chrysocolla)	
溫度 (°C)	外觀變化
室溫	介於淺藍-淺綠色
100	No change
200	No change
300	有部分變黑，其他顏色漸漸變深
400	顏色變得更深，有一小部分變黑，主要還是淺綠色。
500	顏色變更綠，開始轉變的變成有一點深綠。
600	開始呈現墨綠色，有些地方顏色太暗，看起來像黑色，其實是很深的綠色。
700	變黑色的區塊多於墨綠色，墨綠色區變得很少，大部分是黑色跟黑灰色。
800	依舊有黑色的部份，但面積變小，大部分的區塊開始轉為白灰色。
900	出現土色區塊，變的很脆，粉末狀。

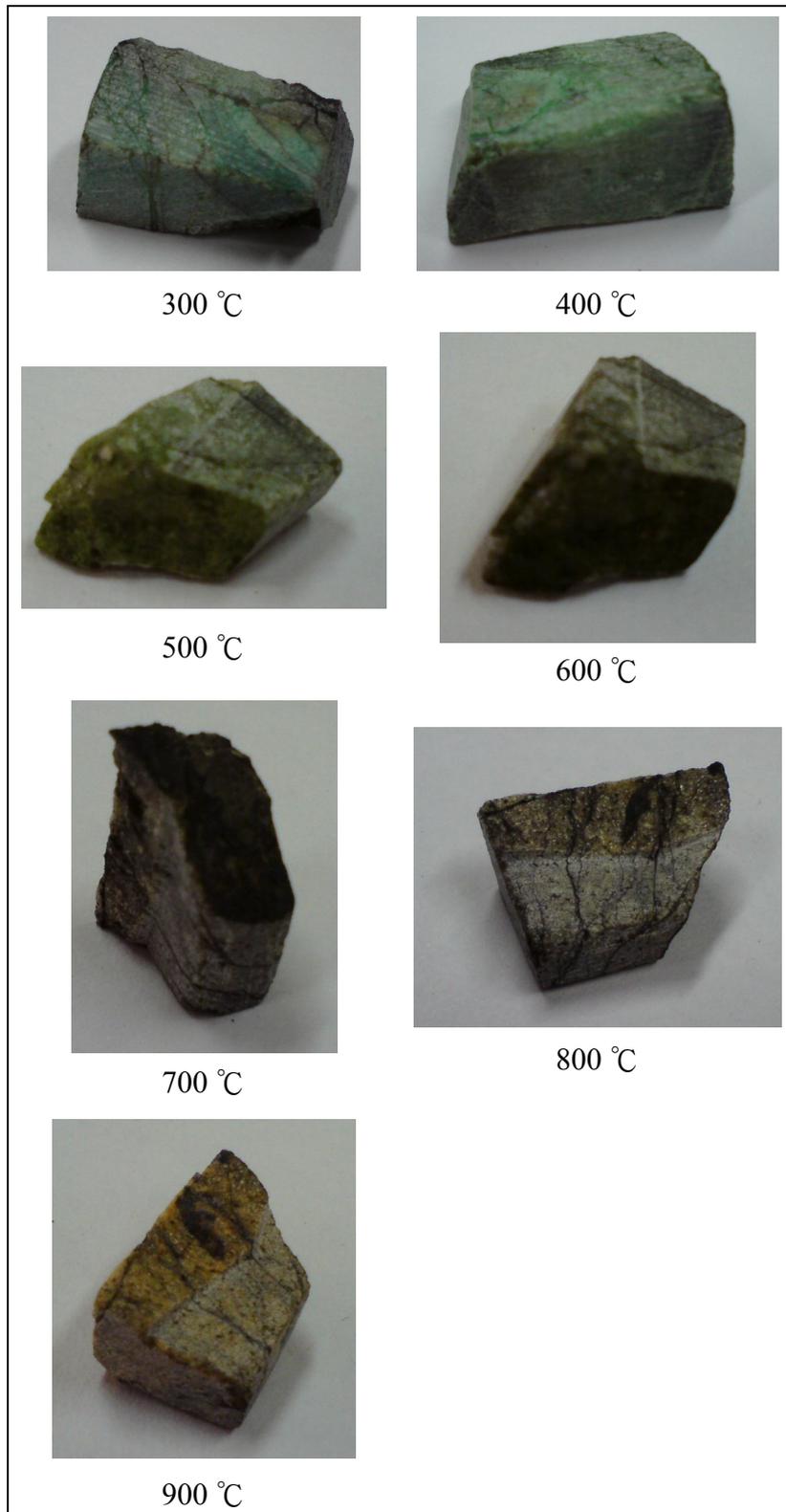


圖25：矽孔雀石標本之高溫實驗的照片。

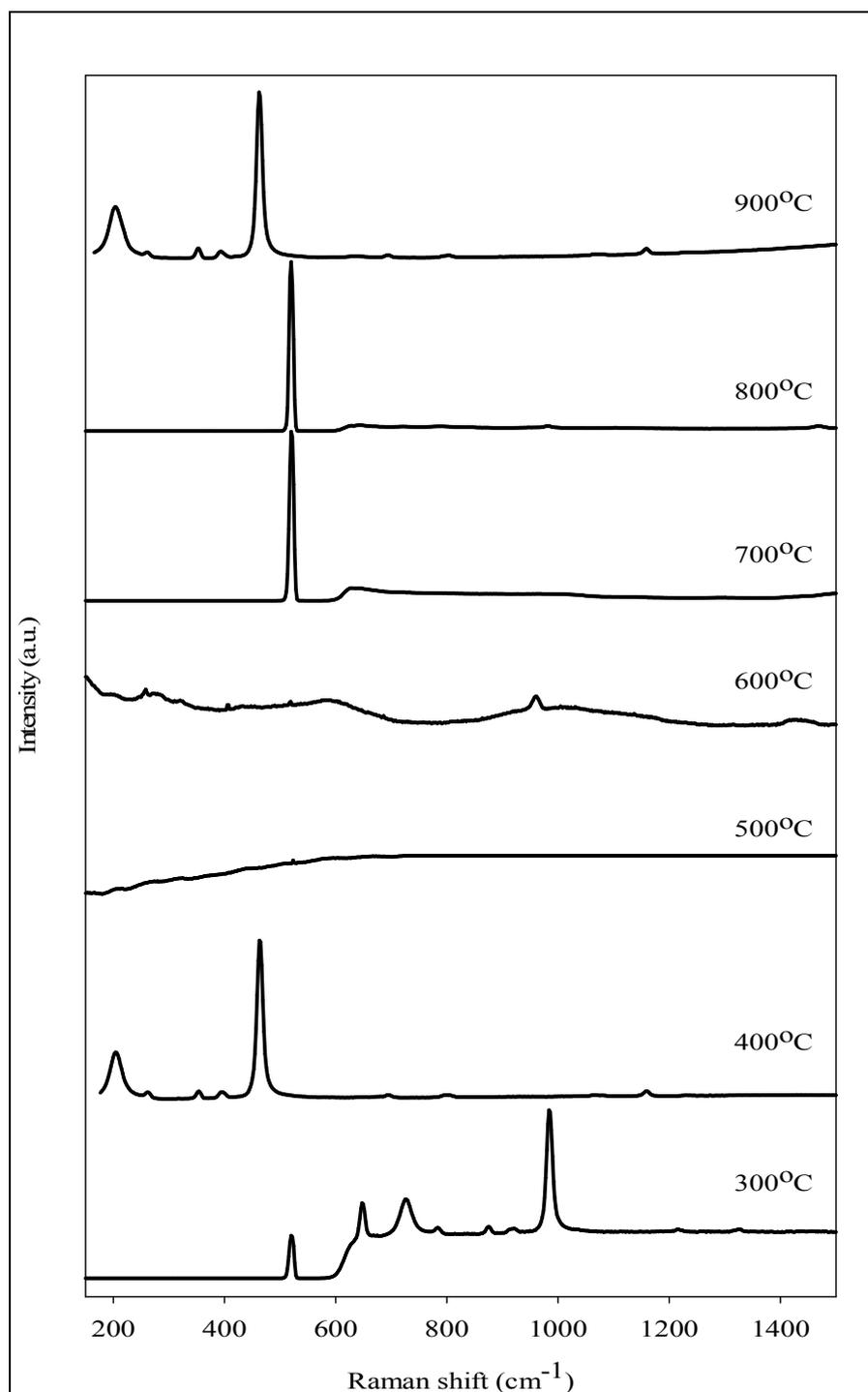


圖26：矽孔雀石標本之高溫實驗的拉曼光譜。由光譜中判斷此標本可能包含兩種礦物相。

3-5 藍寶石之高溫實驗

藍寶石之通氣加溫下，顏色由原本的淡藍色，隨溫度增高顏色轉變為灰藍色，溫度至600°C時，轉變成墨藍綠色，其轉變的溫度點與紅寶石相似。當溫度至900°C時，顏色漸漸轉淡(圖27)。

另外，因藍寶石與紅寶石皆屬於剛玉家族之礦物，而有類似的拉曼光譜圖(圖28)，且由拉曼光譜圖中可觀察到當溫度至1300°C時，並無相變發生。比較紅寶石及藍寶石發現，高溫實驗僅能讓其顏色轉淡，無法達到寶石及的成色。根據一些珠寶期刊中(Pardieu, 2006a ; Pardieu, 2006b)可知，關於紅寶石的熱處理，大多必須添加其他物質(如：玻璃質物質、化學藥品等催化劑)，才可達到寶石級的市場要求。本研究也觀察到，單單僅考慮高溫處理無法將紅藍寶達到寶石市場能販售的等級。



圖27：藍寶石標本之通氣高溫實驗的照片。

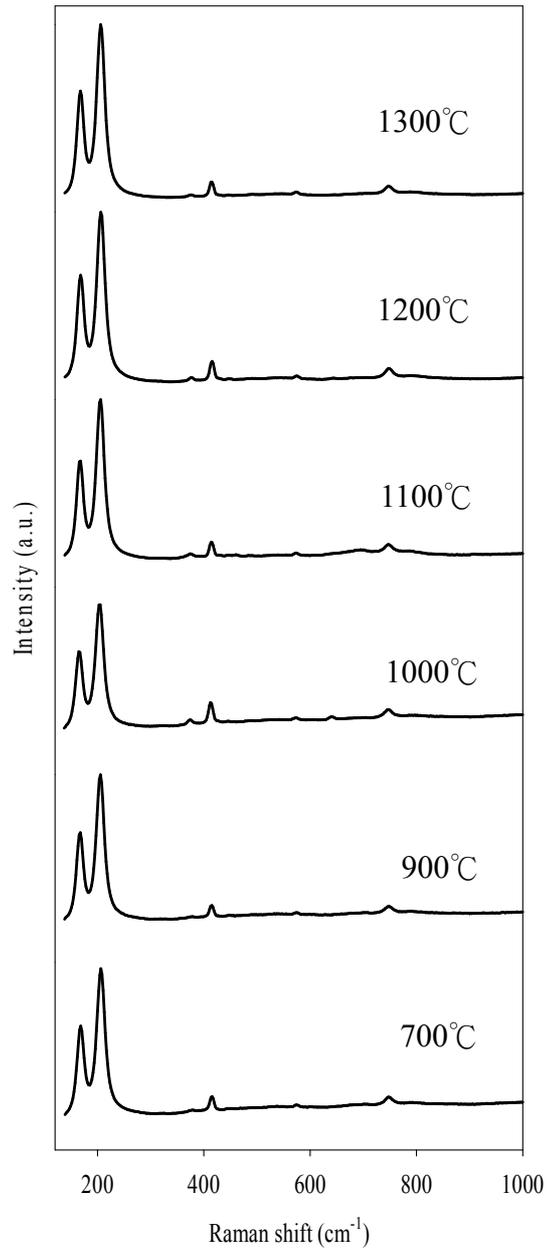


圖 28：紅寶石標本通氣高溫實驗的拉曼光譜。

3-6 綜合討論

關於寶石熱處理之研究，隨著不同的礦物其顏色轉變的溫度點會有差異(表 2)。除了電氣石以外，大致上溫度於 600°C 附近時，寶石的顏色開始有所變化。表示此溫度點是寶石物理性質(尤其是顏色)改變的重要關鍵溫度。然而，若增加停滯時間，確可降低寶石顏色變化的溫度點。以電氣石、黃玉髓為例，當停滯時間由 5 分鐘增加至 30 分鐘時，預估顏色改變的溫度，大致可降低 200°C 即可發生變化。

拉曼光譜方面，溫度於 600°C 時，未觀察到礦物晶格振動的變化，表示礦物並無相變發生，意味著此五種寶石礦物在此溫度下，其化學鍵及晶體結構依然穩定。由此可此，顏色之物理參數容易受到不同的實驗條件，改變不同的溫度點。而礦物的晶體結構卻有固定相變的溫度點。另一方面，在本實驗中通氣與未通氣並未造成太大的影響。僅以黃玉髓在 1200°C 過後，拉曼光譜才有差異。表示氧化環境可加速石英的相變發生。

表 2：本實驗礦物之顏色轉變的溫度點

礦物名稱	實驗變數		
	停滯 5 分鐘	停滯 30 分鐘	通氣實驗
電氣石	1000°C; >1200°C	900°C; 1000°C	無明顯溫度界線
黃玉髓	600°C; 1000°C	<500°C; 800°C	<500°C; 800°C
紅寶石	600°C	/	600°C
矽孔雀石	多種顏色變化	/	/
藍寶石	/	/	600°C

第四章 結論與建議

4-1 結論

本研究針對電氣石、黃玉髓、紅寶石、矽孔雀石及藍寶石等標本進行高溫之熱處理實驗。分別探討不同停滯時間及通氣與未通氣之影響。結果呈現持溫 5 分鐘時，加熱溫度於 600°C 附近時，寶石的顏色開始有所變化。此溫度點是寶石物理性質(尤其是顏色)改變的重要關鍵溫度。若增加停滯時間，由 5 分鐘增加至 30 分鐘，可降低寶石顏色變化的溫度點，預估可降低 200°C。

在本實驗中，由拉曼光譜中發現，600°C 並無相變發生表示礦物晶體結構依然穩定，表示顏色之物理參數容易受到不同的實驗條件，改變不同的溫度點。而礦物的晶體結構卻有固定相變的溫度點。另一方面，在本實驗中通氣與未通氣並未造成太大的影響。

4-2 建議

針對寶石熱處理之研究雖有許多因子造成影響，透過本研究可知，熱處理最佳溫度大致可訂在 600°C。至於增加停滯時間僅改變顏色變化的溫度點，並未使寶石呈現更漂亮的顏色。

另一方面若單純只增加溫度，通氣與未通氣實驗也無太大差異。表示單純的物理機制-僅溫度效應下，較無法達到寶石的優化。建議未來再進行寶石熱處理實驗時，不僅需高溫處理，更可考慮加入其他的添加物。以促進化學反應的進行。如此，才有機會達到寶石級的市場需求。然而，添加物之特性或含量等必須進一步實驗。而添加物進入寶石中，是否能在寶石市場上被接受，也將是未來討論研究的方向。

參考文獻

- 吳瑞華、王春生、袁曉江 (1994) 天然寶石的改善與鑑定方法，地質出版社，共 182 頁。
- 陳俊良、陳智成、桂田愛、廖健宏、章哲璋、黃清盛 (2000) 電氣石之相變化與熱分解產物之遠紅外線放射率研究，遠東學報第二十七卷第二期，183-192。
- 黃怡禎 (2002) 礦物學 譯著 ” Manual of Mineralogy 2nd edition” ，地球科學文教基金會，台北，347-348。
- 魏巧坤、丘志力 (2004) 一種染色紅珊瑚仿製品的寶石學特徵及鑑定，寶石和寶石學雜誌，24-26。
- Achiwawanich, S., N. Brack, B.D. James and J. Liesegang (2006) Surface analysis of heat-treated Mong Hsu rubies, *Applied Surface Science*, 252, 8646-8650.
- Achiwawanich, S., B.D. James and J. Liesegang (2007) XPS and ToF-SIMS analysis of natural rubies and sapphires heated in an inert (N₂) atmosphere, *Applied Surface Science*, 253, 6883-6891.
- Achiwawanich, S., B.D. James and J. Liesegang (2008) XPS and ToF-SIMS analysis of natural rubies and sapphires heat-treated in a reducing (5 mol% H₂/Ar) atmosphere, *Applied Surface Science*, 255, 2388-2399.
- Emmett, J.L., K. Scarratt, S. F. McClure, T. Moses, T. R. Douthit and R. Hughes (2003) Beryllium diffusion of Ruby and sapphire, *Gems and Gemology*, 39, 84-135.
- Guillong, M. and D. Gunther (2001) Quasi ‘non-destructive’ laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry fingerprinting of sapphires, *Spectrochimica Acta Part B*, 56, 1219-1231.
- Intarasiri, S., D. Bootkul, L.D. Yu, T. Kamwanna, S. Singkarat, and T. Vilaithong (2009) Gemological modification of local natural gemstones by ion beams, *Surface and Coatings Technology*, 203, 2788-2792.
- Novaka, Steven W., Charles W. Magee, Tom Moses and Wuyi Wang (2004) Using SIMS to diagnose color changes in heat treated gem sapphires, *Applied Surface Science*, 231-232, 917-920.
- Pardieu, V. (2006) Lead Glass Filled/Repaired Rubies, *Gem market news*, 25, 4, 1-4.

- Pardieu ,V. (2006) The Process and Identification of Filled Rubies with Lead Glass, Gem market news, 25, 5, 1-4.
- Peretti, A., K. Schmetzer, H.J. Bernhardt and F. Mouawad (1995) Rubies from Mong Hsu, Gems and Gemology, 31, 2-26.
- Sanchez , J.L., T. Osipowicz, S.M. Tang, T.S. Tay and T.T. Win (1997) Micro-PIXE analysis of trace element concentrations of natural rubies from different locations in Myanmar, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B, 130, 682-686.

國科會補助專題研究計畫成果報告自評表

請就研究內容與原計畫相符程度、達成預期目標情況、研究成果之學術或應用價值（簡要敘述成果所代表之意義、價值、影響或進一步發展之可能性）、是否適合在學術期刊發表或申請專利、主要發現或其他有關價值等，作一綜合評估。

1. 請就研究內容與原計畫相符程度、達成預期目標情況作一綜合評估

達成目標

未達成目標（請說明，以 100 字為限）

實驗失敗

因故實驗中斷

其他原因

說明：本研究透過加熱實驗，觀察寶石隨溫度變化的情況，包括顏色、外觀之物理性質等變化。由實驗中發現，溫度於 600°C 時，是寶石顏色改變的重要關鍵溫度，因此若要進行寶石熱處理，建議可加熱至此溫度範圍。

2. 研究成果在學術期刊發表或申請專利等情形：

論文： 已發表 未發表之文稿 撰寫中 無

專利： 已獲得 申請中 無

技轉： 已技轉 洽談中 無

其他：（以 100 字為限）

本研究已陸續發表於地質年會、礦冶年會等學術研討會，同時部分內容，已發表於礦冶季刊 56 卷第 2 期(218 期)P120-126 頁。

3. 請依學術成就、技術創新、社會影響等方面，評估研究成果之學術或應用價值（簡要敘述成果所代表之意義、價值、影響或進一步發展之可能性）（以 500 字為限）

寶石之熱處理方法已行之有年，主要是將寶石放在高溫爐等設備中，選擇不同的加熱溫度和在不同氧化還原條件進行加熱處理，使寶石的顏色、透明度及淨度等外觀特徵得到長期穩定的改善，繼而提高寶石美學和商品價值的技術。熱處理是一種容易操作且優化處理後的寶石能被大眾廣泛接受之方法。現代隨著寶石學的成熟，使天然寶石優化處理的研究成為一門科學，然而受限於商業行為的考量，關於寶石之熱處理技術僅少數有較科學的報導，且經常是從錯誤中學習，透過反覆試驗、反覆修正尋找最適合的方法以得到最佳的成果。本計畫透過科學研究，有系統地進行一系列加熱分析。經由量化控制熱處理時之溫度、加溫方式、時間等參數，從中探討寶石隨不同溫度之變化現象。

本年度計畫大致可知熱處理最佳溫度為 600°C。然而由拉曼光譜分析得知，寶石並無發生相變，表示其結構仍然穩定。此性質暗指，寶石熱處理確實可改變寶石外觀(由以顏色最為重要)增加販售價值，同時並不影響整體晶體內部結構之改變，寶石依然穩定，符合原始相貌。熱處理會比其他方式(如幅射處理、灌膠充填等)更具優勢。然而並非任何寶石都適用，還必須端看是何種寶石。未來實驗若有更多種寶石，甚至能加入其他參數例如催化劑會更佳。

出席國際學術會議心得報告

計畫編號	NSC 100-2116-M-276 -001		
計畫名稱	有色寶石熱處理之研究		
出國人員姓名	黃恩萍	服務機構及職稱	美和科技大學珠寶系助理教授
會議時間	100年6月26日至100年6月30日	會議地點	德國柏林
會議名稱	(中文) (英文) 5th International Workshop on Crystal Growth Technology		
發表論文題目	(中文) (英文) Three-dimensional simulation and analysis for heat transfer and flow field on micro-floating zone of LHPG with asymmetrical perturbation		

一、參加會議經過

此次會議主要為結晶學相關的研討會，地點於德國柏林舉行，為期五天。在投稿的過程，文章被大會接受，同時表示之後會於 Journal of Crystal Growth 期刊中登出。因此，本人決定親自前往德國參與會議與發表。

研討會分為下列主題：

- Session 1 : Melt growth technologies for ultra pure and perfect semiconductors
- Session 2 : Advances in solution growth
- Session 3 : Growth technologies for solar silicon
- Session 4 : Advances in crystal machining and wafer processing
- Session 5 : Crystal growth technologies for crystal fibers and meta-materials
- Session 6 : Melt growth technologies for dielectric crystals for applications as

piezo-devices, scintillators, NLO and lasers

Session 7 : Technologies for growth of bulk wide-band gap semiconductors

本人參加之主題屬於 Session 5，為海報發表(Poster)。主要探討小尺度光纖材料之結晶生長技術(圖 1)。

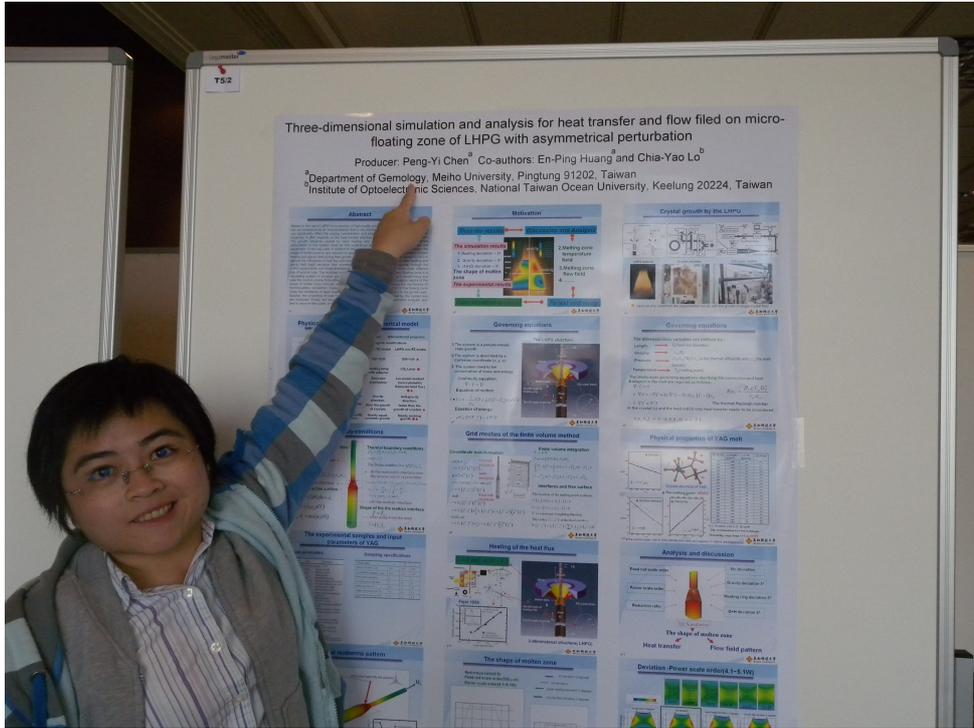


圖 1：研討會海報發表之情形。

二、與會心得

會議過程中，與來自世界各國之相關領域專家互相分享實驗方式，及討論光纖結晶之檢測技術。在各場演講中，也知道了國外最新的長晶技術，相信在本人未來的實驗及研究中重大的幫助。

除此之外，會場中也特地介紹最新檢測儀器，利用 X 光掃描結晶表面之生長特徵(圖 2)。此次行程，無論是口頭發表或海報發表，皆獲益良多。

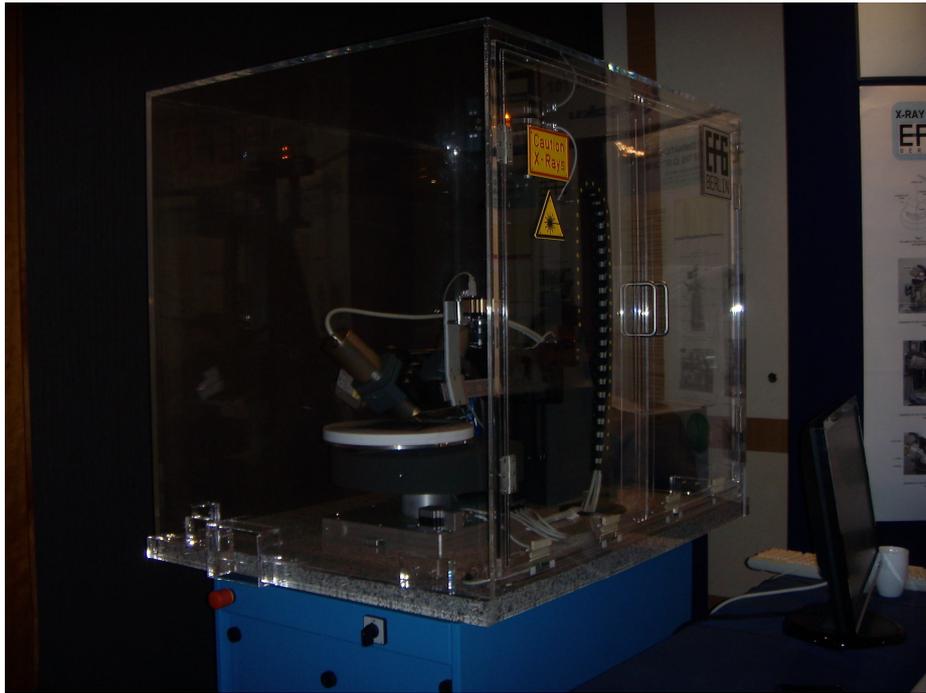


圖 2：X 光掃描儀。利用 X 光做為入射光源，用以偵測材料表面結晶特徵。

三、考察參觀活動(無是項活動者略)

大會所提供的“Touristic program”，本人未參加，然而在此次的旅行中，本人先至英國倫敦劍橋大學拜訪 Simon Redfern 教授，感謝教授親自帶領本人參觀地質科學所之相關實驗室。包含：可結合高溫、高壓實驗之 X 光粉末繞射儀(圖 3)、X 光七環單晶繞射儀、拉曼光譜儀、低頻超聲波量測儀(圖 4)、高頻超聲波量測儀等高階儀器。同時，教授也提及歡迎本人未來若有機會可前往劍橋大學進行實驗。此部份對本人在礦物高溫高壓的研究相當有助益。



圖 3：可結合高溫、高壓實驗之 X 光粉末繞射儀，用以解決礦物之結構問題。



圖 4：低頻超聲波量測儀，可測量各種材料之體彈模量(Bulk modulus)等物理參數。

四、建議

感謝國科會的補助，使本人可至國外參與會議。不只是會議上學習到最新訊息，在旅行中也提升了本人的見聞，歐洲是一個很適合學習的環境，而會議的舉辦地點位於河畔邊、是個有歷史文化的餐廳會館，沒有會議的沉重感，反而令人放鬆，或許建議以後台灣若召開國際會議，也可結合本土特色與觀光產業，讓其他國家的人也能感受到相同的情境。

五、攜回資料名稱及內容

攜回資料包含會議手提袋、會議手冊、註冊相關文件，會場上提供的儀器訊息及本人發表的 Poster 等。

六、其他

期刊論文發表

發表於礦冶季刊 56 卷第 2 期(218 期)P120-126 頁。

有色寶石熱處理之初步研究*

A Study on the Effects of Heat Treatment on Colored Gemstones

黃恩萍¹ ■ 黃怡禎² ■ 陳平夷¹
E.P. Huang¹, Eugene Huang², P.Y. Chen¹

礦物中結晶澄澈且顏色鮮豔的，長久以來被人類喜愛而成為寶石。然而完美的寶石在自然界中並不常見。因此，可透過人工處理使寶石的顏色、透明度及淨度等外觀特徵得到長期穩定的改善，繼而提高寶石美學和商品的價值。本研究針對電氣石、黃玉髓及紅寶石等寶石標本進行高溫熱處理實驗，升溫速率為每小時 300°C，每上升 100°C 時先持溫 5 分鐘，之後紀錄標本的變化及進行拉曼光譜量測。電氣石原為黑色，經加熱至 800°C 後，開始出現變化，表面浮出棕色條紋，像一層薄膜附於其上。同時也於拉曼光譜中觀察到結晶水振動模式的改變。加溫至 1000°C 時，已偵測不到結晶水訊號且標本產生裂痕，表示電氣石於此溫度已達到完全脫水。另外本實驗用之黃玉髓標本，常溫常壓下為黃棕色。加溫至 600°C 時，顏色轉為紅棕色，700°C 後開始出現裂痕且標本邊緣漸漸變為乳白色，然而拉曼光譜並無明顯變化。紅寶石高溫實驗，發現由原本的暗紅紫色，隨溫度增高至 600°C 後顏色愈淡。拉曼光譜也無明顯變化。由電氣石、黃玉髓及紅寶石之三種寶石熱處理的研究發現，溫度於 600°C 至 800°C 之間時，是寶石物理性質改變的重要關鍵溫度。

關鍵詞：電氣石、黃玉髓、紅寶石、熱處理、拉曼光譜

Minerals that display good crystalline properties, optical clarity and color are considered as "gemstones." Natural "gemstones" are not common and are difficult to find. However, the color, transparency and clarity of the majority of gemstones can be vastly improved through proper heat treatment. In this study, we conducted stepwise high temperature treatments on several gemstones: tourmaline, chalcedony and ruby, and recorded Raman spectra of the specimen at each temperature step. The samples are subjected to a heating rate of 300°C per hour and annealed for 5 minutes at each 100°C step up to 1000°C. Initially, the color of tourmaline is black at room temperature; at temperature above 800°C a filmy brown stripes appeared on the surface. The Raman spectroscopic modes of molecular water shifted when heated up to 1000°C when no evidence for water in the structure was observed. Cracks also occurred above 1000°C implying the tourmaline was fully dehydrated at this temperature. At ambient conditions, chalcedony is yellow-brown that was changed to red-brown above 600°C. At this point cracks began to occur and above 700°C the edge of sample gradually became milky; however, no change in the Raman spectra was observed. The color of ruby is dark purple at ambient temperature that became lightened above 600°C; again, no obvious change in the Raman spectra was observed. Results of this heat treatment study on the three different gemstones indicated that the temperature range 600°C-800°C is the critical temperature range causing the physical property change of the gemstones.

Key words: tourmaline, chalcedony, ruby, heat treatment, Raman spectroscopy

*—〇〇年十一月二十五日在本會一百年年會宣論之論文

¹美和科技大學珠寶系助理教授

¹Assistant Professor, Department of Gemology, Meiho University

²中州科技大學時尚創意設計與管理系教授

²Professor, Department of Creative Fashion design and management, Chung Chou University of Science and Technology

一、前言

寶石之熱處理方法已行之有年，主要是將寶石放在高溫爐等設備中，選擇不同的加熱溫度和在不同氧化還原條件進行加熱處理，使寶石的顏色、透明度及淨度等外觀特徵得到長期穩定的改善，繼而提高寶石美學和商品價值的技術。熱處理是一種容易操作且優化處理後的寶石能被大眾廣泛接受之方法。至今由於冶金技術的提高，寶石熱處理的溫度得到提高，使熱處理工藝得到了新的發展。現代隨著寶石學的成熟，使天然寶石優化處理的研究成為一門科學，然而受限於商業行為的考量，關於寶石之熱處理技術僅少數有較科學的報導。

寶石之熱處理原理，大致上可歸納出下列幾點要素：

1. 加熱過程中，利用寶石內致色元素的改變而產生顏色的變化：

改變之化學成分可以是寶石的主要成分，也可是微量致色元素。如：有機寶石（珍珠、象牙、珊瑚、琥珀等）溫度升高加熱處理後，使有機質氧化，故造成顏色慢慢變暗變黑之現象（魏巧坤、丘志力，2004）。因此，利用此特點，掌握好溫度實施有機寶石的「仿舊」處理。另外，其他寶石在加熱處理時，將其低價陽離子氧化成高價態，也使顏色產生變化，最典型的例子就是帶綠色調的海藍寶石在空氣中加熱去除綠色，使顏色變成藍色（吳瑞華等人，1994）。Intarasiri et al. (2009) 利用離子植入法 (ion implantation) 改變紅藍寶中之 Fe 離子狀態，繼而提升顏色亮度與光澤。

2. 加熱過程中，破壞原有寶石的色心，繼而引起顏色的改變：

色心是晶體中產生顏色的結構缺陷，吸收可見光中某一能量，使電子躍遷，使礦物改變其顏色。缺陷濃度不一樣，顯示出來的顏色也不一樣，如果不同程度的缺陷同時存在，顏色會呈現混色。加熱這類寶石，相當於給予缺陷的電子增加一定能量，使色心中的電子被激發到更高的能階。若外界給與的能量超過缺陷能時，缺陷中的電子發生逃逸，該缺陷能的色心即被破壞，顏色消除。因此，利用此原理，掌握好加熱溫度和時間，將缺陷能的色心顏色消除掉，留下缺陷能高的色心顏色，以達到改善顏色的目的。例如：輻照法改色藍黃玉，當無色黃玉利用輻照處理法得到的樣品是褐-棕褐色，這是因為不同缺陷能的色心產生的不同顏色混在一起造成的，再透過熱處理消除低缺陷能的色心，就可以得到漂亮的海藍色。除此之外，尚有粉紅色黃玉變黃色，紫水晶變黃或綠色，煙水晶變黃綠或無色，也是熱處理改變色心所造成的（吳瑞華等人，1994）。

3. 將寶石中之雜質擴散或改變雜質之存在狀態繼而改變顏色之方法：

有些寶石中存在著致色離子，然而由於存在狀態不好，使寶石顏色不好或不能致色，透過加熱可使致色離子在寶石內均勻擴散，進入晶格質點位置或晶格缺陷，進而改變寶石的顏色，如：褐色紅寶石加熱變成紅色紅寶石，白色藍寶石加熱變成藍色藍寶石。又著名的例子如斯里蘭卡所產出之一種原石為 Geuda 之剛玉，未處理前是一種半透明、乳白色、有絲絹光澤的剛玉，稱不上寶石，僅被用來鋪墊花園小徑、裝點花床等，然而將其進行高溫加熱，可使內含物之金紅石礦物之鈦元素均勻擴散，就能變成透明、顏色漂亮的藍色藍寶石 (Emmett et al., 2003)。

4. 使一些含水的寶石發生脫水作用而引起顏色的變化：

有些寶石中不僅存在吸附水，且還含有結晶水，在熱處理優化過程中，使寶石發生脫水作用，繼而改變其顏色。然而此方法必須注意，溫度不可過高，僅能使吸附水脫水，若溫度過高

造成結晶水脫水，會破壞寶石之結構穩定。例如：異彩蛋白石 (Opal) 加熱到 300°C 左右就會脫水，而破壞了變彩效應。因此，控制溫度是非常重要的。其他寶石如：粉紅色玉髓變橙、紅或褐色，虎眼石加熱脫水轉為深褐至紅褐色 (吳瑞華等人，1994)。

5. 加熱使寶石發生相轉變，而改變顏色：

如：加熱使鋁石產生相變化，顏色由褐 - 褐紅色變成無色透明，具高折射率，用來仿製鑽石。若於還原環境下加熱，反而會形成迷人的淺藍色至藍色鋁石 (吳瑞華等人，1994)。

6. 消除寶石中的包裹體，提高寶石的透明度和淨度：

寶石中經常存在包裹體，不僅影響寶石淨度，有時還影響寶石的透明度。高溫熱處理 (常接近寶石的熔點) 能把寶石中的不純包裹體雜質溶解或消除，以達到提高寶石的透明度和淨度。如紅寶石的熱處理可去除絲光。市場上銷售之珍貴紅寶石和璀璨藍色藍寶石，許多都是經過高溫處理 (吳瑞華等人，1994)。

7. 溫度驟變使寶石內部產生裂紋：

絕大部分之寶石導熱性不佳，熱膨脹係數小，在加熱速度太快或冷卻過快時，容易產生裂紋。或者有些寶石中含較多的氣 - 液包裹體，在高溫下可能使包裹體發生爆裂，而產生裂紋或指紋狀包裹體。如藍寶石中包裹體周圍的「暈」。如此可利用此性質製造許多效果，如暈彩石英 (吳瑞華等人，1994)。

8. 其他 (如：寶石發生重組、再生和淨化)：

對於有機寶石如琥珀，在較低的溫度下熱處理就可以使其軟化或熔融，冷卻後成透明度高、質地較純的琥珀，若在軟化時加壓，還會出現美麗的爆裂花形圖案，通常稱之為「太陽光芒」(吳瑞華等人，1994)。

熱處理過程常必須考慮下列實驗條件：

1. 熱處理之溫度範圍和最高溫度

改善寶石顏色或透明度的溫度，是反復摸索的最重要條件。熱處理的溫度範圍和最高溫度是不同的，要根據寶石本身的性質和熔點而定。

2. 熱處理時升溫和降溫速度

大多數寶石的導熱性不佳，故升溫速度不能過快，若過快會使寶石內外溫差太大產生內應力而出現裂紋，另一方面會使寶石受熱不均勻而產生色帶或色斑等缺陷。同理，若降溫速度太快時，也會使寶石出現破裂。因此在實際操作時，常把寶石埋在沙子或氧化鋁粉末中加熱，可緩衝傳熱速度，同時使寶石受熱均勻。絕大多數的升溫和降溫過程需緩慢進行。可將升溫和降溫的速度繪製成曲線求得最適合的速度。

3. 熱處理達到最高溫度時之恆溫時間

為使寶石內部充分反應，須在熱處理過程中於最高溫度時，持續恆溫。此因素也非常重要。

4. 通氣

一般熱處理最簡單的方法是在空氣中加熱，於氧化條件下使低價態致色離子變成高價態，若遇特殊需求必須為還原環境時，有兩種方式。如：將木炭和寶石一起密封容器中加熱，加熱時碳和氧反應生成一氧化碳，繼續反應生成二氧化碳，這些反應可把容器中的氧消耗盡。另一方法即是通入還原氣體。Achiwawanich et al. (2006) 曾報導在空氣下加熱時，會使紅寶產生橘色

的環狀構造或乳白色之絲綢狀組織，不甚美觀。Achiwawanich et al. (2007) 及 Achiwawanich et al. (2008) 分別發表，將 Mong Hsu 之紅寶及 Kanchanaburi 之藍寶在通氮氣 (N₂) 及 5 mol% 的氫氬比 (H₂/Ar) 下進行熱處理。結果證實，在通氣環境下比直接於空氣中加熱有更好的效果。

5. 其他條件 (如：酸、鹼處理或加壓環境)

用酸或鹼清洗 (前處理) 後再熱處理，往往會收到更好的效果。有時將含有致色離子的化學試劑作為添加劑放在寶石周圍一起加熱，使致色離子擴散到寶石內部。另外在熱處理過程中，適當加壓，也會提高寶石熱處理的效果。

由上述可知，熱處理方法已普遍使用於各類寶石，然而寶石界的應用，經常是從錯誤中學習，透過反覆試驗、修正尋找最適合的方法以得到最佳的成果。再加上寶石市場受限於商業行為，關於熱處理技術經常列為商業機密，無法有完整的科學報導。有鑑於此，本研究首先針對電氣石、黃玉髓及紅寶石等寶石標本進行高溫熱處理實驗，以從中探討寶石隨不同溫度之變化現象，配合拉曼光譜之分析，同時研究其變化機制。在寶石優化之處理中，提供準確之溫度條件，更能增加寶石優化之準確度及成功率。

二、實驗方法

將電氣石、黃玉髓及紅寶石等寶石標本進行高溫熱處理實驗，將標本放入高溫爐加熱，高溫爐升溫速率為每小時 300°C，每上升 100°C 時先持溫 5 分鐘，再取出標本，觀察並紀錄標本的變化、照相，之後進行拉曼光譜量測。

三、結果與討論

1. 電氣石 (Tourmaline) 之高溫實驗

電氣石在寶石市場中俗稱碧璽，化學成分為 (Na,K,Ca)(Mg,Fe,Mn,Li,Al)₃(Al,Fe,Cr,V)₆

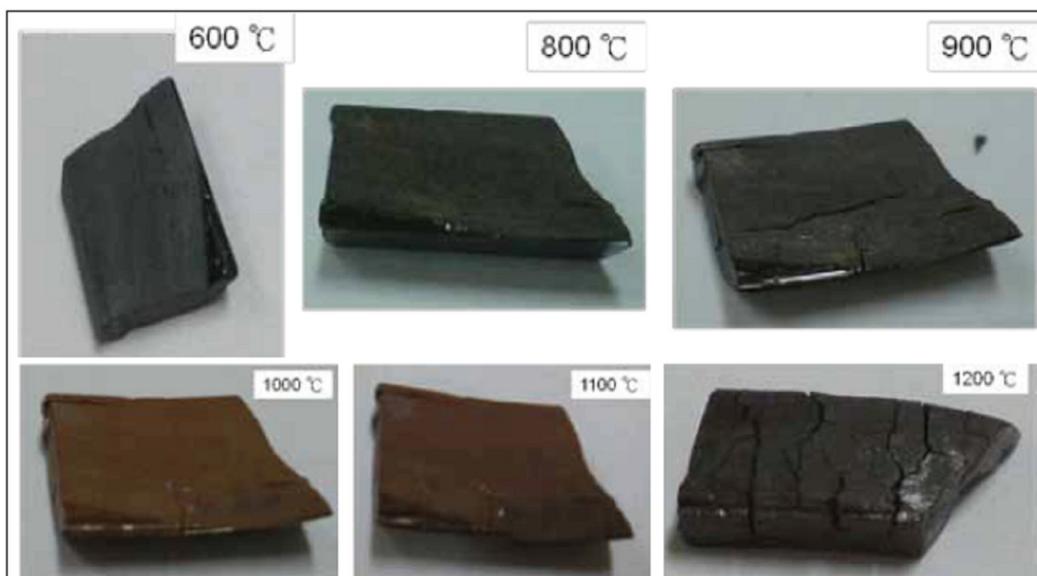


圖1 電氣石隨溫度增高，外觀顏色的變化，由原本黑色，漸漸轉變成棕色。

$\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{O},\text{OH},\text{F})_4$ ，六方晶系，屬於環狀矽酸鹽類。因化學成分複雜，離子互相取代下，常呈現各種顏色，是重要的寶石。本實驗使用的標本為最常見的黑色碧璽，經加熱至 800°C 後，開始出現變化，表面浮出棕色條紋，像一層薄膜附於其上。加熱至 1000°C 後，顏色開始轉變成棕色。加熱至 1200°C 標本已龜裂 (圖 1)。

另一方面，電氣石的拉曼光譜，可分為低頻譜 (圖 2) 及高頻譜 (圖 3)，高頻譜主要是偵測結晶水的振動模。也顯示出加溫至 1000°C 時，已偵測不到結晶水訊號且標本產生裂痕，表示電氣石於此溫度已達到完全脫水，且礦物結構已產生變化。

2. 黃玉髓 (Chalcedony) 之高溫實驗

玉髓化學式為 SiO_2 ，屬隱晶質石英類礦物，其常與不同的礦物共生，因此玉髓的不同顏色是因為含有不同的元素礦物的原因，顏色豐富有紅的、白的、黃的、藍的、綠的還有黑的等等。本實驗所使用標本為黃色玉髓。在常溫常壓下為黃棕色。加溫至 600°C 時，顏色轉為紅棕

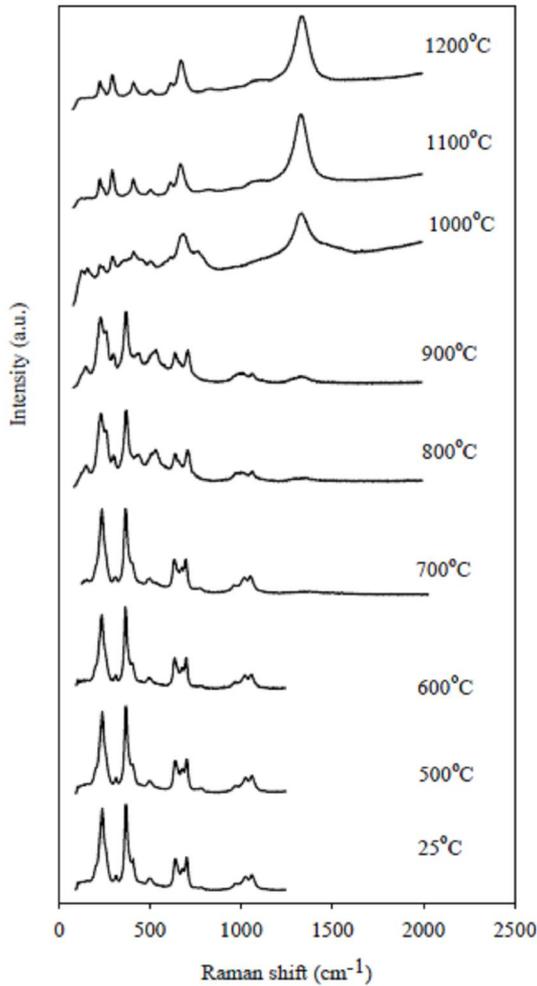


圖 2：電氣石隨溫度變化之低頻拉曼光譜圖。

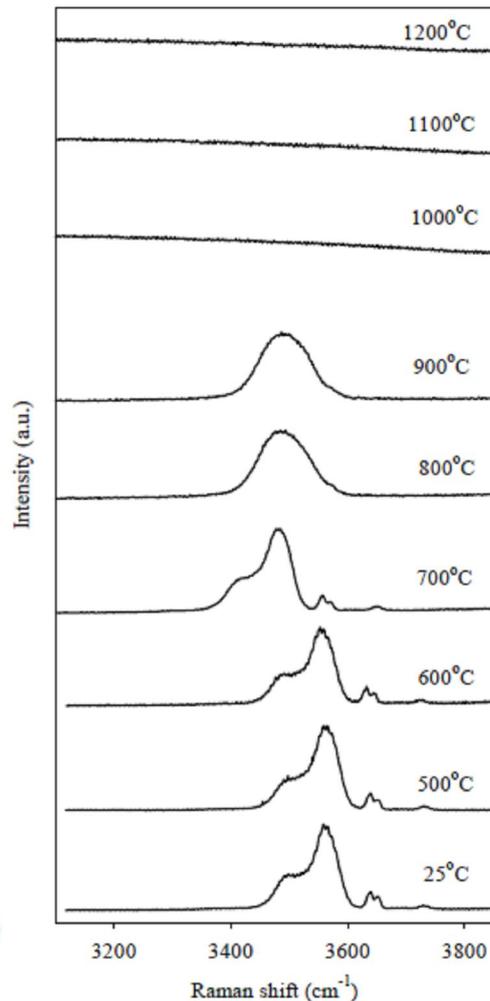


圖 3：電氣石隨溫度變化之高頻拉曼光譜圖。

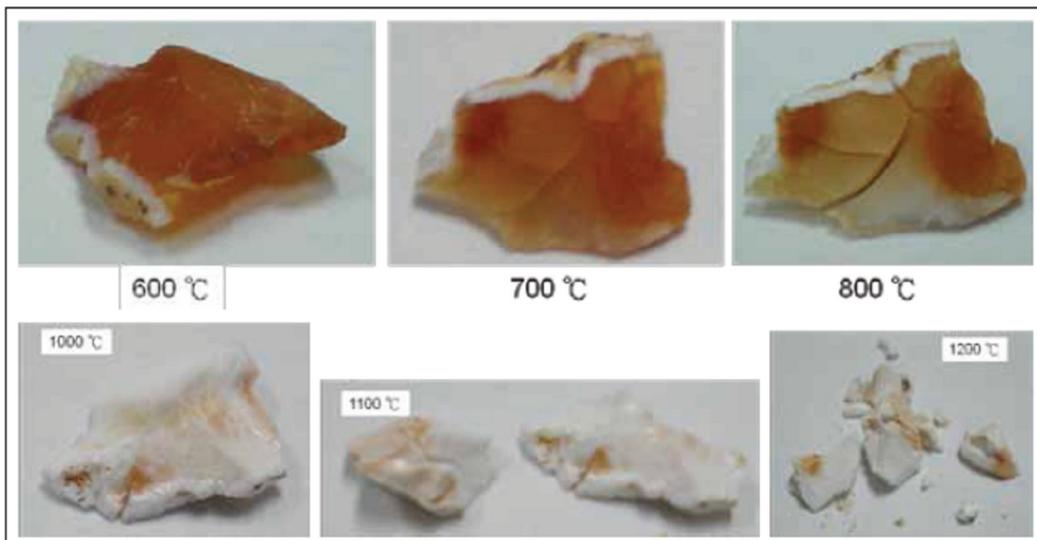


圖4 黃玉髓隨溫度增高，外觀顏色的變化，由原本的黃棕色，漸漸轉變成乳白色。

色，700°C後開始出現裂痕且標本邊緣漸漸變為乳白色。加溫至1000°C後，標本幾乎變為白色粉末(圖4)。

黃玉髓之顏色變化，大至為600°C。然而其隨溫度變化之拉曼光譜(圖5)中振動模卻未有明顯的變化，表示其結構仍穩定，直到溫度達1200°C時，礦物結構才有所改變。

3. 紅寶石(Ruby)之高溫實驗

紅寶石屬於剛玉家族之重要的貴寶石，主要成分是氧化鋁(Al_2O_3)，內含微量的鉻(Cr)元素所導致成紅色。紅寶石高溫實驗，發現由原本的暗紅紫色，隨溫度增高至600°C後顏色愈淡(圖6)。其拉曼光譜並無明顯變化，表示紅寶石結構依然穩定(圖7)。

四、結 論

由電氣石、黃玉髓及紅寶石之三種寶石熱處理的研究發現，溫度於600°C至800°C之間時，是寶石物理性質(尤其是顏色)改變的重要關鍵溫度。然而600°C至800°C之拉曼光譜，並未觀察到寶石礦物晶格振動的變化。表示此三種寶石礦物之化學鍵及晶體結構依然穩定。

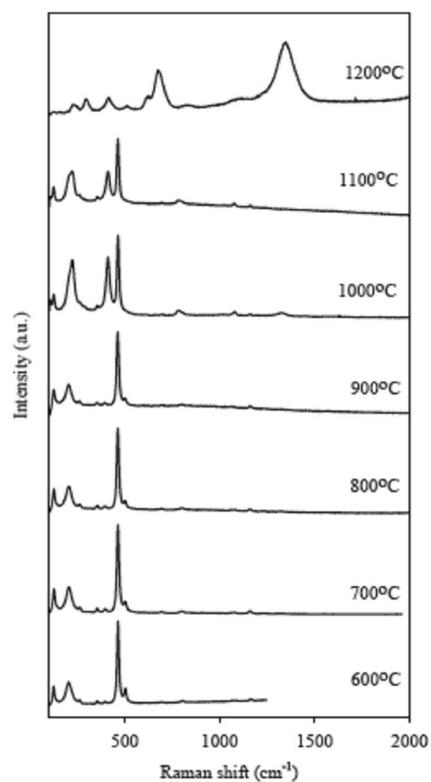


圖5 黃玉髓隨溫度變化之低頻拉曼光譜圖。

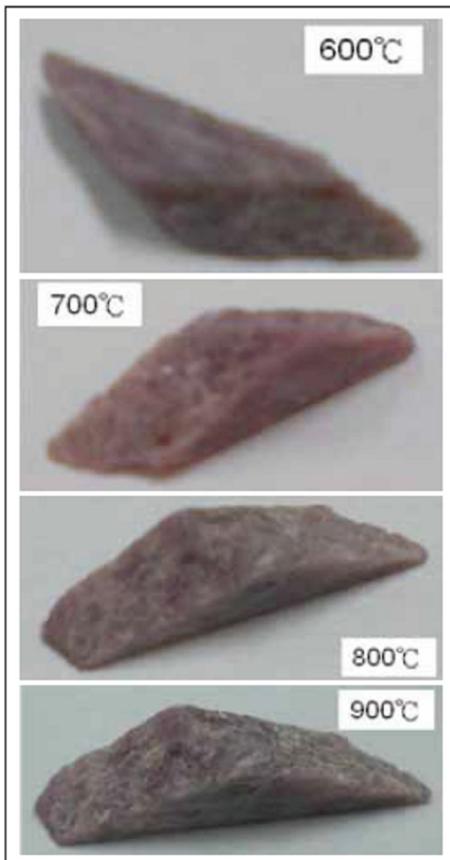


圖6 紅寶石隨溫度增高，外觀顏色的變化，隨溫度增高至600°C後顏色愈淡。

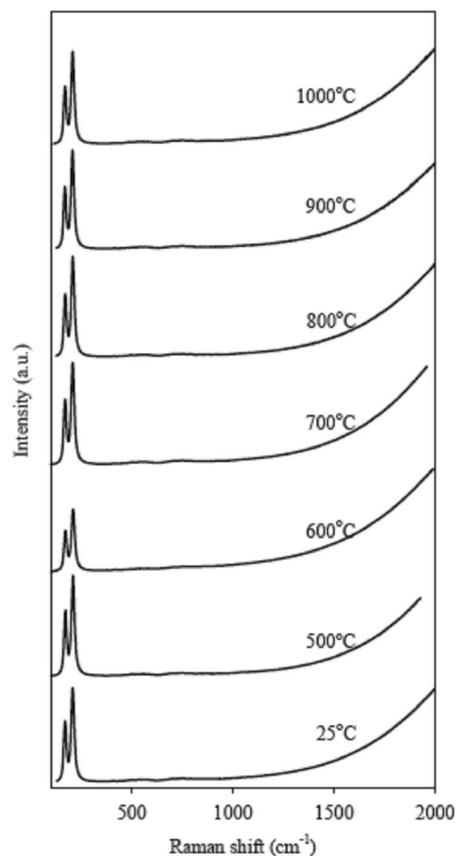


圖7 紅寶石隨溫度變化之低頻拉曼光譜圖。

誌謝 感謝國科會 (計畫編號：NSC 100-2116-M-276 -001 -) 在研究經費上的補助

五、參考文獻

- (1) 吳瑞華、王春生、袁曉江 (1994) 天然寶石的改善與鑑定方法，地質出版社，182頁。
- 巧坤、丘志力 (2004) 一種染色紅珊瑚仿製品的寶石學特徵及鑑定，寶石和寶石學雜誌，24-26。
- (2) Achawanich, S., N. Brack, B.D. James and J. Liesegang (2006) Surface analysis of heat-treated Mong Hsu rubies, *Applied Surface Science*, 252, 8646-8650.
- (3) Achawanich, S., B.D. James and J. Liesegang (2007) XPS and ToF-SIMS analysis of natural rubies and sapphires heated in an inert (N₂) atmosphere, *Applied Surface Science*, 253, 6883-6891.
- (4) Achawanich, S., B.D. James and J. Liesegang (2008) XPS and ToF-SIMS analysis of natural rubies and sapphires heat-treated in a reducing (5 mol% H₂/Ar) atmosphere, *Applied Surface Science*, 255, 2388-2399.
- (5) Emmett, J.L., K. Scarratt, S. F. McClure, T. Moses, T. R. Douthit and R. Hughes (2003) Beryllium diffusion of Ruby and sapphire, *Gems and Gemology*, 39, 84-135.
- (6) Intarasiri, S., D. Boonkul, L.D. Yu, T. Kamwanna, S. Singkarat, and T. Vilaithong (2009) Gemological modification of local natural gemstones by ion beams, *Surface and Coatings Technology*, 203, 2788-2792. *

研討會論文發表

1. 「寶石熱處理之研究」- 海報發表於

中華民國地球物理學會與中華民國地質學會 100 年年會暨學術研討會，第 336 頁。

2. 「有色寶石熱處理之初步研究」- 口頭發表於

中國鑛冶工程學會 100 年年會暨學術研討會，第 66 頁。

3. 「有色寶石通氮氣之熱處理研究」- 海報發表於

中華民國地球物理學會與中華民國地質學會 101 年年會暨學術研討會，第 478 頁。

寶石熱處理之研究

The study of heat treatment of gemstones

黃恩萍 1、黃怡禎 2

En-ping Huang, Eugene Huang,

1 美和科技大學 珠寶技術系

2 中州技術學院時尚創意設計與管理系

關鍵詞：寶石、熱處理

摘要

寶石之熱處理方法已行之有年，主要是將寶石放在高溫爐等設備中，選擇不同的加熱溫度和在不同氧化還原條件進行加熱處理，使寶石的顏色、透明度及淨度等外觀特徵得到長期穩定的改善，繼而提高寶石美學和商品價值的技術。熱處理是一種容易操作且優化處理後的寶石能被大眾廣泛接受之方法。現代隨著寶石學的成熟，使天然寶石優化處理的研究成為一門科學，然而受限於商業行為的考量，關於寶石之熱處理技術僅少數有較科學的報導，且經常是從錯誤中學習，透過反覆試驗、反覆修正尋找最適合的方法以得到最佳的成果。

有鑑於此，若能透過科學研究，整合各種寶石之熱處理方法，有系統地進行一系列加熱分析。經由量化控制熱處理時之溫度、加溫方式、時間、氧化還原環境及寶石致色機制等參數，從中探討寶石隨不同溫度之變化現象，配合精密儀器(如:拉曼光譜儀)之定性及定量分析，同時研究其變化機制。針對多種寶石標本進行高溫熱處理實驗，分別以溫度變化、升溫及降溫速度、通氣狀態等參數進行實驗與討論。標本包含：剛玉類(紅寶石、藍寶石)、石英類(水晶、瑪瑙、玉髓)及電氣石類(碧璽)等。

本研究透過加熱將褐色紅寶石加熱變成紅色紅寶石，另將白色藍寶石加熱變成藍色藍寶石。其機制為紅寶或藍寶內之致色離子透過加熱可使其均勻擴散，進入晶格質點位置或晶格缺陷，進而改變寶石之顏色。另外其它寶石標本將繼續進行高溫熱處理實驗及探討發生顏色變化之機制。

有色寶石熱處理之初步研究

*黃恩萍¹ 黃怡禎² 陳平夷¹ 彭國禎¹

¹美和科技大學珠寶系助理教授

²中州科技大學時尚創意設計與管理系教授

礦物中結晶澄澈且顏色鮮豔的，長久以來被人類喜愛而成為寶石。然而完美的寶石在自然界中並不常見。因此，可透過人工處理使寶石的顏色、透明度及淨度等外觀特徵得到長期穩定的改善，繼而提高寶石美學和商品的價值。本研究針對電氣石、黃玉髓及紅寶石等寶石標本進行高溫熱處理實驗，升溫速率為每小時 300°C，每上升 100°C 時先持溫 5 分鐘，之後紀錄標本的變化及進行拉曼光譜量測。電氣石原為黑色，經加熱至 800°C 後，開始出現變化，表面浮出棕色條紋，像一層薄膜附於其上。同時也於拉曼光譜中觀察到結晶水振動模的改變。加溫至 1000°C 時，已偵測不到結晶水訊號且標本產生裂痕，表示電氣石於此溫度已達到完全脫水。另外本實驗用之黃玉髓標本，常溫常壓下為黃棕色。加溫至 600°C 時，顏色轉為紅棕色，700°C 後開始出現裂痕且標本邊緣漸漸變為乳白色，然而拉曼光譜並無明顯變化。紅寶石高溫實驗，發現由原本的暗紅紫色，隨溫度增高至 600°C 後顏色愈淡。拉曼光譜也無明顯變化。由電氣石、黃玉髓及紅寶石之三種寶石熱處理的研究發現，溫度於 600°C 至 800°C 之間時，是寶石物理性質改變的重要關鍵溫度。

關鍵詞：電氣石、黃玉髓、紅寶石、熱處理、拉曼光譜

聯絡人姓名：黃恩萍

聯絡人電話：(08)7799821 轉 6502

聯絡人地址：屏東縣內埔鄉美和村屏光路 23 號

聯絡人 email：x00010092@meiho.edu.tw

有色寶石通氮氣之熱處理研究

The study of heat treatment of colorful gemstones in the nitrogen environment

黃恩萍 1、黃怡禎 2

En-ping Huang, Eugene Huang,

1 美和科技大學 珠寶系

2 中州技術學院時尚創意設計與管理系

關鍵詞：寶石、熱處理

摘要

透過人工處理使寶石的顏色、透明度及淨度等外觀特徵得到長期穩定的改善，以提高寶石美學和商品的價值。根據報導，將 Mong Hsu 之紅寶及 Kanchanaburi 之藍寶石在通氮氣(N₂)下進行熱處理。結果證實，處理後的寶石，比直接於空氣中加熱有更好的效果。通氮氣的主要目的為使寶石處於還原環境。為此，本研究欲觀察有色寶石於通氮氣下，寶石顏色隨溫度的變化。

本研究針對電氣石、黃玉髓、紅寶石及藍寶石等寶石標本進行高溫通氮氣之熱處理實驗。升溫速率為每小時 300°C，每上升 100°C 時，分別持溫 5 分鐘。黃玉髓標本，常溫常壓下為黃棕色。通氣加溫至 600°C 時，顏色漸深，轉為紅褐色，甚至變成暗紅色，不甚美觀。其拉曼光譜也無明顯變化。電氣石原為黑色，經加熱通氮氣至 600°C 時，顏色幾乎無任何改變。同樣地拉曼光譜也無明顯變化。紅寶石高溫通氣實驗，隨溫度增高，發現由原本的暗紅紫色，顏色鮮變為深紫色，之後至 600°C 時漸漸轉淡甚至一部分變為乳白色。藍寶石之通氣加溫下，顏色由原本的淡藍色，隨溫度增高顏色轉變為灰藍色，溫度至 600°C 轉變成墨藍綠色。紅寶石級藍寶石之拉曼光譜，皆無明顯變化。經由黃玉髓、電氣石、紅寶石及藍寶石之四種寶石通氣熱處理的研究發現，大致上以剛玉類之紅寶石或藍寶石，顏色才有明顯變化，然而其變化尚未達到能進行商業買賣的寶石等級。