

# 低温热处理刚玉实验中含水矿物包裹体的特征研究

龙 楚<sup>1</sup>, 何立言<sup>1</sup>, 侯舜瑜<sup>1</sup>, 招博文<sup>2</sup>, 涂 彩<sup>2</sup>, 吕晓瑜<sup>2</sup>

1. 广东省珠宝玉石及贵金属检测中心, 广东 广州 510080  
2. 国家金银制品质量监督检验中心(上海), 上海 200233

**摘 要** 近年来, 低温热处理刚玉出现在宝石交易市场, 由于其特征容易与天然刚玉混淆, 如何鉴定低温热处理刚玉成为宝石实验室的研究热点。在弱氧化氛围, 360, 610 和 650 °C 条件下, 先后对 9 粒刚玉进行了热处理实验, 并采用显微拉曼定性分析刚玉中的包裹体、显微镜下观察包裹体形貌、显微红外光谱分析含水矿物包裹体中羟基的特征峰等方法, 对刚玉低温热处理前后的特征进行了对比研究。热处理实验揭示: 600 °C 左右温度、弱氧化氛围已能有效去除刚玉中的蓝色调, 并增强红色, 可达到热处理改善或改变刚玉颜色的目的。研究表明: 针铁矿、高岭石、勃姆石等含水矿物包体主要存在于刚玉的开放裂隙中, 硬水铝石、磷灰石、云母等含水矿物包体主要存在于刚玉晶体中。针铁矿热处理前红外光谱可显示与羟基相关的 3 435  $\text{cm}^{-1}$  吸收峰, 并伴有以 3 185  $\text{cm}^{-1}$  为中心的吸收宽带, 经 360 °C 热处理后相关吸收消失, 其颜色由亮黄色变为红色; 高岭石热处理前红外光谱在 3 620, 3 648, 3 670 和 3 698  $\text{cm}^{-1}$  附近显示一组与羟基相关的吸收峰, 经 610 °C 热处理后相关吸收峰消失; 勃姆石热处理前红外光谱显示与羟基相关的 3 086 和 3 311  $\text{cm}^{-1}$  吸收峰, 经 610 °C 热处理后相关吸收峰消失。硬水铝石包裹体通常呈针状, 热处理前红外光谱显示与羟基相关的 1 980 和 2 110  $\text{cm}^{-1}$  吸收峰, 经 610 °C 热处理后相关吸收峰消失, 但仍保持针状晶形假像; 磷灰石包体通常呈透明柱状或粒状晶形, 由于 OH 与 F 相互作用, 红外光谱在 3 550  $\text{cm}^{-1}$  附近显示与羟基相关的吸收峰, 610 °C 热处理后相关吸收峰仍然存在, 磷灰石包体的形貌未见改变; 白云母呈近透明无色片状晶形分布于刚玉中, 红外光谱在 3 624  $\text{cm}^{-1}$  附近显示与云母中羟基相关的吸收峰, 650 °C 热处理后这一吸收峰仍然存在, 云母的形状未见变化, 透明度略微降低。通过实验, 证明含水矿物包裹体对于鉴定低温热处理刚玉具有重要作用。

**关键词** 低温热处理; 刚玉; 含水矿物包裹体; 显微红外光谱

**中图分类号:** P575.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)05-1530-07

## 引 言

热处理是刚玉宝石最常见的优化处理方法, 是通过人工控制温度和氧化还原条件, 对红宝石或蓝宝石加热, 使宝石中不同价态的过渡金属离子比例、致色元素的赋存状态发生改变, 以改善或改变刚玉的颜色、净度或特殊光学效应<sup>[1]</sup>。

传统热处理刚玉工艺, 多指高温热处理, 由于刚玉的熔点较高为 2 045 °C, 加之行业中对热处理刚玉的温度没有明确的高中低温界限, 通常把 1 100 °C 以上加热到能使刚玉中金红石、锆石晶体包裹体发生变化的温度视为高温。高温热处理工艺通常会在热处理前将刚玉浸泡药水, 或是在热处理过程中添加助熔剂, 以达到降低熔点、愈合宝石裂隙的目

的<sup>[2]</sup>, 但因此也会在宝石的裂隙中留下热处理残余物质, 成为高温热处理刚玉最直观的鉴定特征。2009 年以后, 莫桑比克红宝石大量出现在市场上<sup>[3]</sup>, 加之热处理刚玉工艺不断改良, 宝石加工工厂以及宝石研究实验室逐渐发现, 采用较低温度(通常在 900 °C 以下)热处理一些刚玉也可以获得良好的视觉效果<sup>[4]</sup>, 并且在裂隙中没有热处理残余物质, 甚至容易与未经热处理的刚玉特征相混淆。是否热处理直接关系到宝石贸易的价格和市场秩序, 因此, 如何辨识低温热处理刚玉的鉴定特征, 已成为近几年国内外宝石实验室关注的热点之一。

刚玉的化学成分为  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 属于不含水矿物, 但刚玉中常见的包裹体如磷灰石、水铝石、云母、高岭石、针铁矿等, 属于含结构水的矿物。结构水是以  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}^+$  和  $\text{H}_3\text{O}^+$  等离

收稿日期: 2020-05-18, 修订日期: 2020-09-24

基金项目: 国家自然科学基金项目(41688103)资助

作者简介: 龙 楚, 女, 1977 年生, 广东省珠宝玉石及贵金属检测中心高级工程师 e-mail: A4@gtc-China.cn

子形式参加矿物晶格的水,加热到一定温度后,结构水会逸出,带来矿物晶体结构的改变<sup>[5]</sup>。红外光谱分析可以敏锐地捕捉到含水矿物中结构水的振动吸收特征,如果含水矿物包裹体受热脱水,对应的红外振动吸收峰消失,即可反映出刚玉经历了超过该含水矿物包裹体相变温度的热处理。根据这一思路,通过低温热处理刚玉实验,采用显微红外光谱分析方法,对比刚玉中常见的含水矿物包裹体在实验前后的红外振动吸收特征差异,找出低温热处理刚玉的鉴定特征。

## 1 实验部分

### 1.1 样品情况

为了易于筛选和观察宝石中包裹体的特征,并且更贴近宝石鉴定实验室日常检测样品的情况,研究中选取的样品均为已切磨抛光的刻面琢型刚玉,其中红宝石 2 粒、蓝宝石 7 粒,样品情况见表 1。通过显微镜下观察包裹体形貌、显微

表 1 实验样品  
Table 1 Samples in this study

样品号	颜色	重量/ct	规格/mm	包裹体情况
DR1	红色	0.78	4.04×6.85×2.74	长针状硬水铝石*包裹体,三组夹角近垂直;开放裂隙发育呈橘红色,裂隙中含高岭石
DS2	黄色	0.91	5.07×5.50×3.41	开放裂隙发育,裂隙深处呈黄色,含针铁矿*、高岭石;另可见愈合裂隙、负晶*
SZU1	红色	0.58	4.37×5.63×2.33	台面出露金红石*晶体包裹体,可见硬水铝石长针状包裹体,以及锆石*晶体包裹体;开放裂隙发育呈棕红色,裂隙中含高岭石
SZU2	粉紫色	0.63	4.87×4.92×2.50	大量近透明无色片状云母*包裹体;开放裂隙中可见棕红色浸染
SZU3	紫粉色	0.73	5.16×5.26×2.49	宝石中有一大裂,裂隙浸染物呈亮黄色含针铁矿*、高岭石;宝石中可见锆石*晶体包裹体
SZU4	黄色	1.09	5.29×5.71×3.68	宝石中含方解石*晶体包裹体、负晶*;含愈合裂隙、开放裂隙,开放裂隙及宝石表面凹坑中可见黄色、褐黄色浸染,浸染物中含针铁矿*,高岭石
SZU5	紫色	1.44	5.58×6.35×3.84	大量磷灰石*、锆石*、金红石*晶体包裹体;可见愈合裂隙、开放裂隙,开放裂隙中可见棕红色、黑色浸染
SZU6	浅蓝色	1.81	6.80×6.95×3.99	宝石中有一大裂,裂隙浸染物呈黄色,其中含高岭石;另发育愈合裂隙
SZU7	黄色	2.06	6.73×8.67×3.43	发育愈合裂隙和开放裂隙,开放裂隙呈黄色含针铁矿*、高岭石

注:标\*包裹体经显微拉曼确认

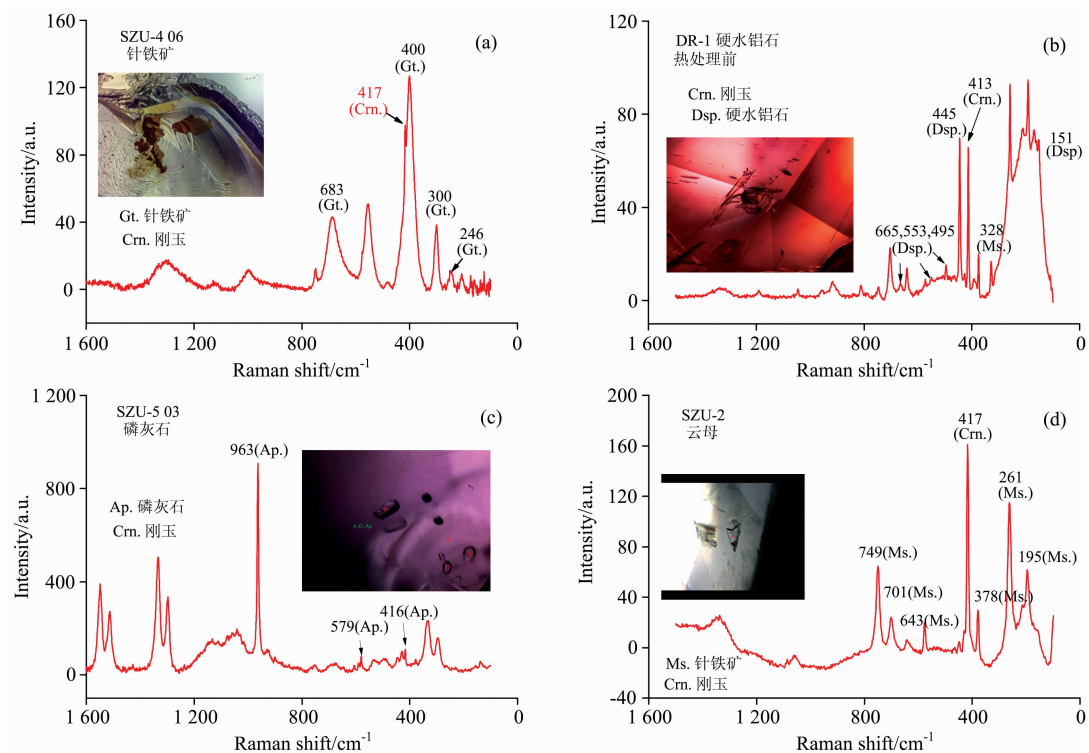


图 1 刚玉中的针铁矿、硬水铝石、磷灰石和云母等含水矿物包裹体的拉曼光谱  
Fig. 1 Raman spectra of goethite, diaspore, apatite and mica in corundum

红外光谱和显微拉曼光谱分析, 确定了本实验所研究的含水矿物包裹体为高岭石、针铁矿、勃姆石、硬水铝石、磷灰石、云母等, 部分含水矿物包裹体的拉曼光谱见图 1。

## 1.2 方法

采用高温箱式炉进行热处理实验, 样品置于氧化铝坩埚中, 炉体和坩埚均不密封, 保持弱氧化条件, 通过高温炉的温度控制系统自动调节升温, 升温速率  $1.8\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

实验进行了三次, 第一次选取 DS2, SZU6 和 SZU7 三粒样品, 从室温升至  $360\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 恒温 4 h, 然后自然降温; 第二次选取 DR1, SZU1, SZU2, SZU3, SZU4 和 SZU5 共六粒样品, 从室温升至  $610\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 恒温 4 h, 然后自然降温; 第三次实验, 选取经历了第一次热处理实验的 SZU7、第二次热处理实验的 DR1 和 SZU2 共计三粒样品, 再次进行热烧, 从室温升至  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 恒温 48 h, 然后自然降温。红外图谱中的编号方法为“样品号+热处理批次+测试位置”, 如 SZU1-2-8 即为 SZU1 样品经过第二次热处理后的 8 号点位。

## 1.3 测试条件

9 个样品在热处理前后的颜色通过 Canon EOS 7D Mark II 相机与 Leica S6D 镜头配合拍照。拍照条件为: 白平衡: 自定义, ISO: 100, 曝光时间:  $0.6\sim 1\text{ s}$ 。

采用 Nicolet iS10 型红外光谱仪, 测试条件:  $8\text{ cm}^{-1}$ , 扫描次数 128 次, 扫描范围  $400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ ; 显微红外光谱测试采用 Nicolet iN10 型红外光谱仪, 测试条件: 分辨率 8

$\text{cm}^{-1}$ , 扫描次数 128 次, 扫描范围  $675\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 。

显微拉曼光谱测试采用 Thermo Fisher DXR-1 型拉曼光谱仪, 主要参数为:  $532\text{ nm}$  激光器, 曝光时间 1 s, 曝光次数 100 次, 光栅  $1\,800\cdot\text{刻线}^{-1}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 刚玉颜色变化

经过热处理实验, 8 粒样品的颜色发生了明显变化, 主要有两种情况:

#### (1) 热处理后红色调加深和蓝色调减弱

刚玉中的蓝色主要由  $\text{Fe}^{2+}-\text{Ti}^{4+}$  的电荷转移导致, 在弱氧化氛围中加热刚玉,  $\text{Fe}^{2+}$  氧化成  $\text{Fe}^{3+}$ , 从而减少了  $\text{Fe}^{2+}-\text{Ti}^{4+}$  配对, 减弱了蓝色。实验样品中红宝石以及带紫色调的蓝宝石样品共有 5 粒 (DR1, SZU1, SZU2, SZU3 和 SZU5), 5 粒样品均经历了第二次热处理实验 ( $610\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 恒温 4 h)。红宝石中的蓝色调减弱之后, DR1 和 SZU1 样品的红色更明艳; 带紫色调的蓝宝石中蓝色调减弱之后, SZU2, SZU3 和 SZU5 样品的颜色变为粉色。DR1 和 SZU2 样品还经历了第三次热处理实验 ( $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 恒温 48 h), 由于加热时间较长,  $\text{Fe}^{2+}$  氧化为  $\text{Fe}^{3+}$  更充分, 红色调加深。具体颜色变化情况见图 2。

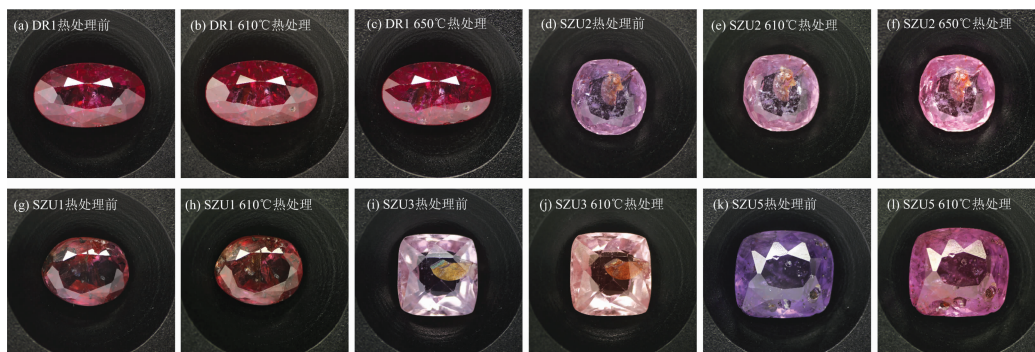


图 2 样品 DR1, SZU1, SZU2, SZU3 和 SZU5 热处理实验前后的颜色对比

Fig. 2 The color comparison of DR1, SZU1, SZU2, SZU3 and SZU5, before and after heat treatment

#### (2) 黄色刚玉颜色先变浅, 再加深

刚玉的黄色有多种成因, 有  $\text{Mg}^{2+}$  捕获氧空穴形成阴离子缺陷心成因, 色心可能会由于温度和光照等外因而具有不稳定性<sup>[6]</sup>; 有  $\text{Fe}^{3+}$  致色成因<sup>[7]</sup>等。实验样品中共有三粒黄色蓝宝石, 在经历了第一次或第二次热处理后, 黄色均出现不

同程度的褪色, 证实了色心的热不稳定性。SZU7 样品再次经历了第三次热处理实验后, 黄色略有加深, 与  $\text{Fe}^{2+}$  氧化为  $\text{Fe}^{3+}$  有关。具体颜色变化情况见图 3。样品 DS2 和 SZU4 在加热过程中破碎, 推测是由于包裹体与刚玉热膨胀系数不一致导致。

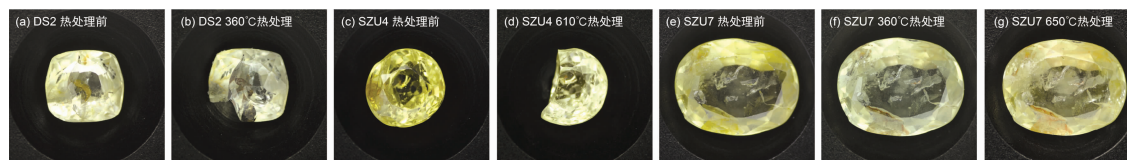


图 3 样品 DS2, SZU4 和 SZU7 热处理实验前后的颜色对比

Fig. 3 The color comparison of DS2, SZU4 and SZU7, before and after heat treatment

## 2.2 刚玉中含水矿物包裹体的变化

刚玉中含水矿物包裹体主要以开放裂隙中的浸染物、宝石内部晶体包裹体的形式存在于刚玉中。刚玉是多裂隙宝石，产地环境的黏土矿物与含铁地下水等渗入宝石的开放裂隙后，逐渐沉积在其中，形成次生包裹体。而刚玉内部的晶体包裹体，则是早于刚玉晶体形成的先成包裹体，或与刚玉晶体同期形成的同生包裹体。本实验选取的样品，通过显微拉曼光谱和显微红外光谱分析，开放裂隙中主要有高岭石、针铁矿和勃姆石等，宝石内部主要有硬水铝石、云母、磷灰石等含结构水的矿物包裹体。

### 2.2.1 高岭石

高岭石属黏土矿物，颗粒较细通常达纳米级，拉曼光谱测试效果不佳，红外光谱测试在  $3\ 600\sim\ 3\ 700\ \text{cm}^{-1}$  之间，可见一组与高岭石中羟基(—OH)伸缩振动相关的吸收峰，其中  $3\ 620$  和  $3\ 698\ \text{cm}^{-1}$  附近吸收峰明显， $3\ 648$  和  $3\ 670\ \text{cm}^{-1}$

附近吸收峰微弱或峰位缺失，具体与高岭石结晶度有关<sup>[3,8]</sup>。当温度升高至  $560\ ^\circ\text{C}$  以上，其结构水完全逸出<sup>[9]</sup>，化学反应如下：



本实验的 9 粒样品均具有开放裂隙，经显微红外光谱分析，7 粒样品裂隙部位在  $3\ 600\sim\ 3\ 700\ \text{cm}^{-1}$  之间均有高岭石中羟基伸缩振动的吸收峰。 $3$  粒样品(DS2, SZU6 和 SZU7)经历第一次热处理实验( $360\ ^\circ\text{C}$ , 恒温 4 h)后，红外光谱中这一组吸收峰基本无变化[图 4(a,b)]; 4 粒样品(DR1, SZU1, SZU3 和 SZU4)经历第二次热处理实验( $610\ ^\circ\text{C}$ , 恒温 4 h)后，这一组吸收峰全部消失[图 5(a)]; 将第一次热处理的样品 SZU7 再次经历第三次热处理实验( $650\ ^\circ\text{C}$ , 恒温 48 h)后，这一组峰也消失了[图 5(b)]。实验表明刚玉经  $610\ ^\circ\text{C}$  热处理，包裹体高岭石中的羟基已脱出。

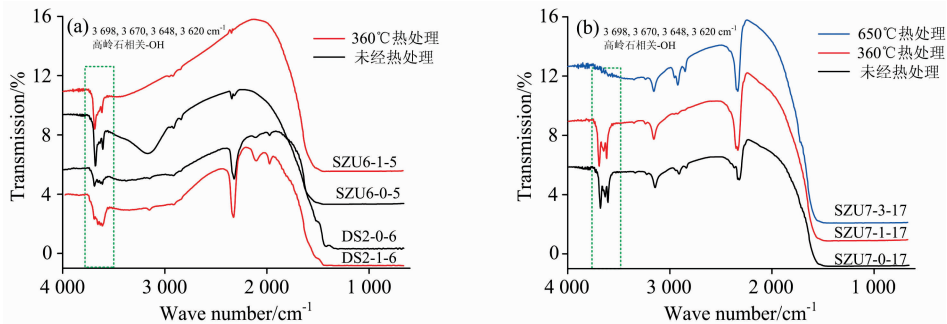


图 4 样品 DS2、SZU6 和 SZU7 热处理前(a)后(b)开放裂隙部位的红外吸收光谱

Fig. 4 The open fractures FTIR spectra of DS2, SZU6, SZU7 (a) before and (b) after heat treatment

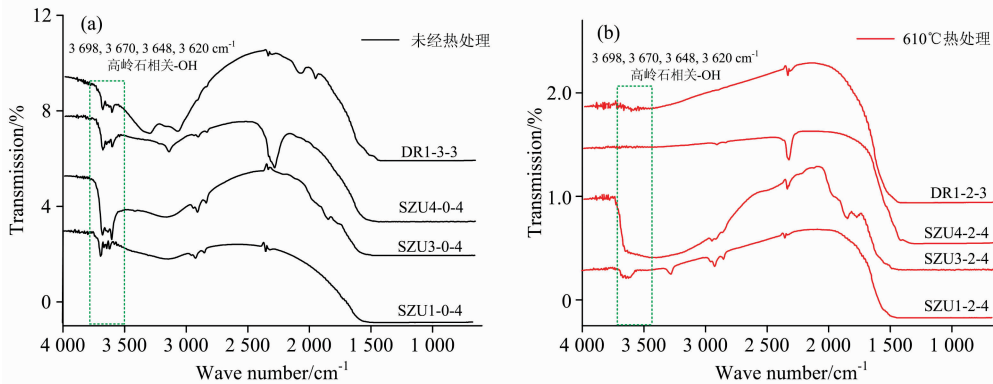
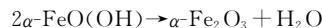


图 5 样品 DR1、SZU1、SZU3 和 SZU4 热处理前(a)后(b)开放裂隙部位的红外吸收光谱

Fig. 5 The open fractures FTIR spectra of DR1, SZU1, SZU3 and SZU4 (a) before and (b) after heat treatment

### 2.2.2 针铁矿

针铁矿是羟基氧化铁矿物  $\text{FeO}(\text{OH})$ ，常存在于土壤和低温环境中，由其他铁矿物风化而成，或在湖沼或其他沉积条件下沉淀而成。当地下水渗入宝石表面的开放裂隙后，针铁矿在刚玉的裂隙中重结晶，无固定形态，呈透明的黄棕色。当温度高于  $250\ ^\circ\text{C}$  时针铁矿全部转变为赤铁矿，随着温度不断升高，颜色由黄棕色变为橙黄色到红色直至暗红色，结晶度也不断提高<sup>[10]</sup>，化学反应如下：



9 件样品中，SZU3 和 SZU6 两件样品的开放裂隙最为显著，这两件样品裂隙部位的红外光谱均出现了  $3\ 435\ \text{cm}^{-1}$  吸收峰，并伴有以  $3\ 185\ \text{cm}^{-1}$  为中心的宽吸收带，与针铁矿中羟基(—OH)的吸收特征对应<sup>[8]</sup>。SZU3 经历了第二次热处理实验( $610\ ^\circ\text{C}$ , 恒温 4 h)、SZU6 经历了第一次热处理实验( $360\ ^\circ\text{C}$ , 恒温 4 h)后，两件样品中针铁矿对应的吸收峰均消失。SZU3 出现  $3\ 000\sim\ 3\ 700\ \text{cm}^{-1}$  的宽峰，SZU6 出现



3 000~3 550  $\text{cm}^{-1}$  的宽峰, SZU3 裂隙颜色由亮黄色变为棕红色, SZU6 裂隙颜色由黄色变为亮橙黄色[图 6(a,b)]。实验表明刚玉经 360  $^{\circ}\text{C}$  以上热处理, 针铁矿包裹体已脱羟转变。

此外, 三粒黄色蓝宝石样品 DS2, SZU4 和 SZU7 在热处

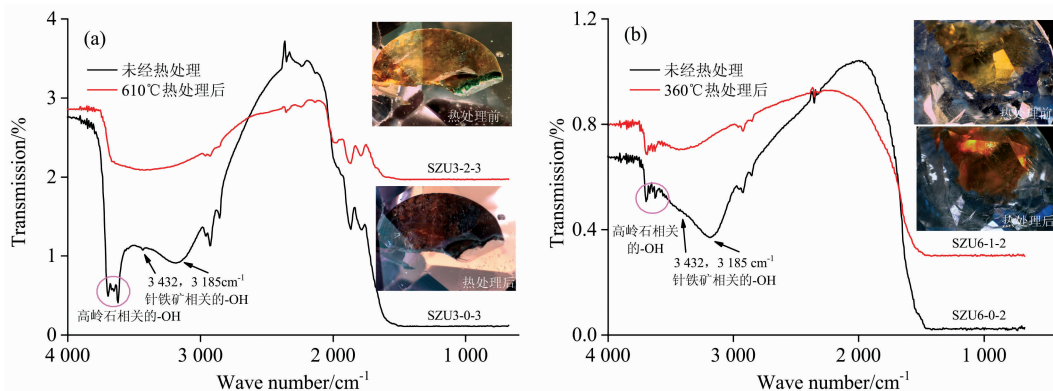


图 6 样品 SZU3 和 SZU6 裂隙部位, 针铁矿和高岭石热处理前后的红外光谱及显微特征

Fig. 6 The open fractures FTIR spectra and micro characteristic of SZU3 and SZU6 before and after heat treatment

### 2.2.3 勃姆石

勃姆石又称一水软铝石, 与硬水铝石为同质二象。在 SZU1 样品的开放裂隙部位, 红外光谱具有勃姆石中羟基位于 3 311 和 3 086  $\text{cm}^{-1}$  附近的伸缩振动吸收<sup>[3-8]</sup>。键状矿物勃姆石( $\text{AlOOH}$ )在 600  $^{\circ}\text{C}$  左右吸热伴失重, 羟基逸出, 转化为微粒状  $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>[9]</sup>, 化学反应如下:



SZU1 样品经历了第二次热处理实验(610  $^{\circ}\text{C}$ , 恒温 4 h), 裂隙中勃姆石对应的吸收峰消失, 在 3 309  $\text{cm}^{-1}$  位置显示一个小峰, 该峰位与红宝石主体在热处理后的情况一致(图 7)。实验表明经 610  $^{\circ}\text{C}$  热处理, 刚玉中勃姆石包裹体的羟基已脱出。

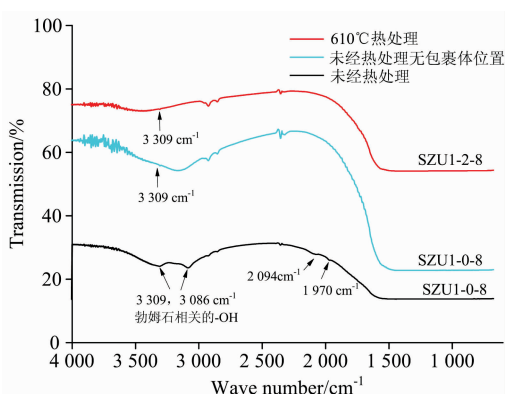


图 7 样品 SZU1 热处理前后主体及裂隙部位的红外光谱

Fig. 7 The FTIR spectra of host and boehmite inclusion in sample SZU1, before and after heat treatment

### 2.2.4 硬水铝石

样品 DR1 中硬水铝石包裹体呈针状沿三个方向近 90 $^{\circ}$  相交, 样品 SZU1 中硬水铝石包裹体呈长针状平行分布。根据前人研究, 硬水铝石在约 450  $^{\circ}\text{C}$  开始强烈脱水, 刚玉中硬水

理前通过显微拉曼光谱分析裂隙或表面凹坑部位, 均测试到含针铁矿。热处理后裂隙部位的颜色均发生了由黄色到棕红色的变化, 并伴有颗粒感增强。实验结果提示: 可注意对裂隙颜色的观察, 橙色和红色的裂隙颜色, 可作为蓝宝石经过低温热处理的辅助鉴定特征。

铝石包裹体的红外特征峰主要为 2 110 和 1 980  $\text{cm}^{-1}$  附近由羟基振动产生的吸收峰<sup>[2]</sup>。本研究将目标温度设定为 610  $^{\circ}\text{C}$ , 热处理后这两个峰消失, 但硬水铝石包裹体的形貌未见改变[图 8(a,b)]。为了观察热处理温度和时间对包裹体形貌的影响, 将样品 DR1 进行了第三次热处理实验(650  $^{\circ}\text{C}$ , 恒温 48 h), 硬水铝石假象包裹体依旧存在。实验表明, 不能仅凭硬水铝石包裹体的形貌去判断刚玉是否经过热处理, 需结合红外光谱的分析进行综合判断。

### 2.2.5 云母

SZU2 内部有大量近无色透明片状矿物, 经拉曼光谱分析为云母包裹体, 红外光谱分析在 3 624  $\text{cm}^{-1}$  附近可见白云母中羟基的伸缩振动吸收峰<sup>[11]</sup>。根据相关研究结果表明, 云母在 600  $^{\circ}\text{C}$  附近离解<sup>[12]</sup>, 还有资料显示白云母从 850  $^{\circ}\text{C}$  开始逸出羟基, 1 200  $^{\circ}\text{C}$  转变成莫来石<sup>[9]</sup>。为了观察云母包裹体热处理前后的变化情况, 该样品经历了第二次(610  $^{\circ}\text{C}$ , 恒温 4 h)和第三次热处理实验(650  $^{\circ}\text{C}$ , 恒温 48 h)。红外光谱分析结果表明热处理后白云母中羟基在 3 624  $\text{cm}^{-1}$  附近的吸收峰仍然存在; 显微镜下观察云母形状未见明显变化, 只是透明度略微降低[图 9(a)]。实验表明, 刚玉中白云母包裹体在 650  $^{\circ}\text{C}$  条件下, 未发生明显脱羟基情况。

### 2.2.6 磷灰石

SZU5 内部有大量晶体包裹体, 经拉曼光谱分析有磷灰石、锆石和金红石。磷灰石是含 F 和 OH 的磷酸盐矿物, 资料显示羟磷灰石在 800~1 000  $^{\circ}\text{C}$  之间开始脱羟<sup>[13]</sup>, 红外光谱中磷灰石羟基的伸缩振动主要为 3 580  $\text{cm}^{-1}$  附近的吸收峰, 当 OH—F 相互作用, 可使 OH 的伸缩振动频率降至 3 550  $\text{cm}^{-1}$  附近<sup>[11]</sup>。显微红外光谱分析 SZU5 样品中磷灰石包裹体部位, 在 3 542  $\text{cm}^{-1}$  附近出现宽吸收峰, 该样品在经历了第二次热处理实验(610  $^{\circ}\text{C}$ , 恒温 4 h)后, 羟基吸收峰仍然存在[图 9(b)]。显微镜下观察磷灰石包裹体形貌, 主要呈柱状或粒状晶形, 热处理前后未见差异。实验表明, 刚玉中

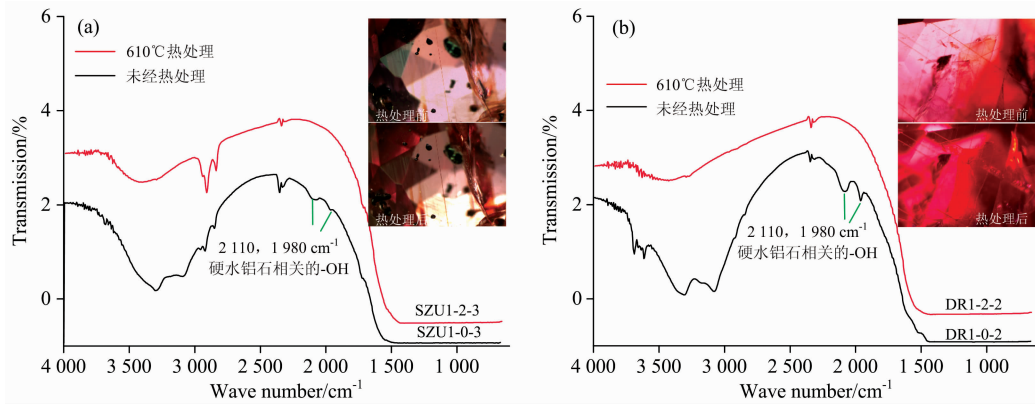


图 8 样品 DR1 和 SZU1 硬水铝石包裹体热处理(a)前(b)后的红外图谱和显微特征

Fig. 8 The FTIR spectra of diaspore and microscopic characteristic of DR1 and SZU1, (a) before and (b) after heat treatment

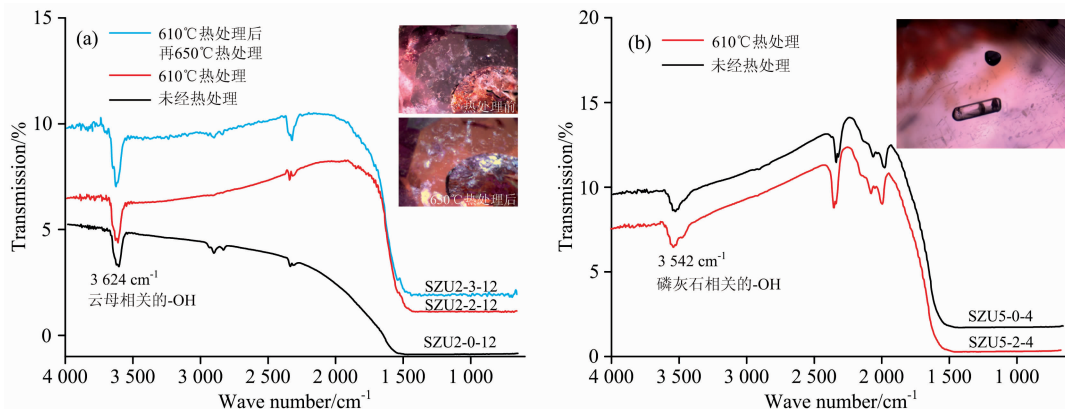


图 9 (a)样品 SZU2 白云母包裹体部位热处理前后的红外光谱和显微特征;

(b)样品 SZU5 磷灰石包裹体部位热处理前后的红外光谱和显微特征

Fig. 9 (a) The FTIR spectra of muscovite and microscopic characteristic of SZU2, before and after heat treatment;

(b) The FTIR spectra of apatite and microscopic characteristic of SZU5, before and after heat treatment

磷灰石包裹体在 610 °C 条件下, 未发生脱羟情况。

### 3 结 论

600 °C 左右温度、弱氧化氛围已能有效去除刚玉中的蓝色调、并增强红色, 可达到热处理改善或改变刚玉颜色的目的。

红外光谱可以测试到刚玉含水包裹体中与羟基(—OH)有关的特征吸收峰, 对于鉴定低温热处理具有重要作用。刚玉中针铁矿包裹体在 360 °C 已脱羟, 硬水铝石、勃姆石和高岭石包裹体在 610 °C 已脱羟, 磷灰石包裹体经 610 °C、云母包裹体经 650 °C 热处理后, 仍具有羟基相关吸收峰。

显微镜下观察到包裹体形貌完好, 不能作为刚玉未经低温热处理的证据, 需结合显微红外光谱分析, 综合判断。

### References

[ 1 ] National Gemston Testing Center(国家珠宝玉石质量监督检验中心). Gems-testing(珠宝玉石名称). Beijing: Standards Press of China(北京: 中国标准出版社), 2017.

[ 2 ] GUO Zheng-ye, HAN Xiao-zhen, LIU Xue-liang, et al(郭正也, 韩孝联, 刘学良, 等). Laser & Optoelectronics Progress(激光与光电子学进展), 2015, 52(8): 339.

[ 3 ] Verriest W, Saeseaw S. Gems & Gemology, 2019, 55(44): 464.

[ 4 ] Hughes E B, Perkins R. Gems & Gemology, 2019, 55(2): 184.

[ 5 ] ZHANG Pei-li(张蓓莉). Systematic Gemmology(系统宝石学). Beijing: Geological Publishing House(北京: 地质出版社), 2006.

[ 6 ] Emmett J L, Scarratt K, McClure S F, et al. Gems & Gemology, 2003, 36(2): 84.

[ 7 ] HAN Xiao-zhen, KANG Yan, FENG Xi-qi, et al(韩孝联, 康 燕, 冯锡淇, 等). Journal of the Chinese Ceramic Society(硅酸盐学报),

- 2019, 47(7): 990.
- [ 8 ] Sripoonjan T, Wanthanachaisaeng B, Leelawatanasuk T. *The Journal of Gemmology*, 2016, 35(2): 156.
- [ 9 ] YANG Nan-ru, YUE Wen-hai(杨南如, 岳文海). *The Handbook of Inorganic Matalloid Materials (无机非金属材料图谱手册)*. Wuhan: Wuhan University of Technology Press(武汉: 武汉工业大学出版社), 2000.
- [10] ZOU Xue-hua, CHEN Tian-hu, LIU Hai-bo, et al(邹雪华, 陈天虎, 刘海波, 等). *Journal of the Chinese Ceramic Society(硅酸盐学报)*, 2013, (5): 101.
- [11] WEN Lu(闻 轲). *Infrared Spectroscopy of Minerals(矿物红外光谱学)*. Chongqing: Chongqing University Press(重庆: 重庆大学出版社), 1989.
- [12] ZHANG En, PENG Ming-sheng(张 恩, 彭明生). *Mineral Resources and Geology(矿产与地质)*, 2002, 16(1): 41.
- [13] LUO Min-hua, XU Qiong-qiong, ZHU Qing-xia(罗民华, 徐琼琼, 朱庆霞). *Chinese Ceramics(中国陶瓷)*, 2007, 43(4): 15.

## The Characteristics of Hydrous Mineral Inclusions in Low-Temperature Heated Corundum

LONG Chu<sup>1</sup>, HE Li-yan<sup>1</sup>, HOU Shun-yu<sup>1</sup>, ZHAO Bo-wen<sup>2</sup>, TU Cai<sup>2</sup>, LÜ Xiao-yu<sup>2</sup>

1. Guangdong Gemstones & Precious Metals Testing Center, Guangzhou 510080, China

2. National Center of Quality Supervision & Inspection on Gold-Silver Products(Shanghai), Shanghai 200233, China

**Abstract** In recent years, some low-temperature heated corundum has occurred in the gem trade market, which characteristics are similar to nature corundum. Therefore, how to distinguish low-temperature heated corundum has become a research hotspot in gem laboratories. In this paper, nine samples were treated at 360, 610 and 650 °C in a weak oxidizing environment, Micro-Raman spectrometer is used to determine the mineral inclusions, the microscope is used to observe the change of inclusions, and Micro-Infrared spectrometer is used to analysis of hydrous minerals and so on, to compare the characteristics of corundum before and after low-temperature heat treatment. Heat treatment reveals that around 600 °C temperature and weak oxidizing environment, the blue tone decreased and the red tone increased in the corundum, which could achieve the purpose of heat treatment to improve or change the color of the corundum. Hydrous minerals such as goethite, kaolinite and boehmite exist in the open fractures of corundum, diaspore, apatite and mica exist in the corundum crystal. FTIR absorption peaks of hydroxyl (—OH) differ from different minerals. Following is before heat treatment hydrous inclusion FTIR absorption spectra: goethite shows —OH related absorption peak in 3 435 cm<sup>-1</sup> and absorption band center in 3 185 cm<sup>-1</sup>, kaolinite shows a group of absorption peaks in 3 620, 3 648, 3 670 and 3 698 cm<sup>-1</sup>, boehmite shows absorption peak in 3 086 and 3 311 cm<sup>-1</sup>, diaspore shows a peak in 1 980 and 2 110 cm<sup>-1</sup>, apatite shows a peak around 3 550 cm<sup>-1</sup>, and muscovite shows peak around 3 624 cm<sup>-1</sup>. After 360 °C heat treatment, related absorption peaks of —OH in goethite disappeared. After 610 °C heat treatment, related absorption peaks of —OH in kaolinite, boehmite and diaspore also disappeared, but the apatite peaks still exist. After 650 °C heat treatment, —OH related absorption peak in muscovite still exists. After heat treatment, goethite turns from yellow to red. Although diaspore has been dehydrated and phase changed, it still presents needle-like crystal pseudomorph. The crystal shape of apatite and muscovite has no change, and the transparency of muscovite is slightly reduced. The study provides that hydrous mineral inclusions are crucial to identify low-temperature heated corundum.

**Keywords** Low-temperature heated; Corundum; Hydrous mineral inclusion; Micro-Infrared spectrum

(Received May 18, 2020; accepted Sep. 24, 2020)