

加压热处理蓝宝石

由LMHC成员：

- CGL日本中央宝石研究所
- CISGEM意大利宝石学信息服务中心
- DSEF德国宝石实验室
- GIA美国宝石学院
- GIT泰国宝石珠宝学院
- Gübelin瑞士古柏林宝石鉴定所
- SSEF瑞士珠宝研究院

以及

- 泰国Lotus宝石学院
- 泰国ICA 国际有色宝石鉴定所
- 瑞士Dunaigre咨询所
- 印度GJEPC宝石检测实验室
- 韩国Hanmi实验室



加压热处理蓝宝石的相关问题

- 市面上加压热处理蓝宝石的供给是否增长？
- 宝石内含物是否被破坏？
- 裂隙是否经过充填？
- 是否存在异物？
- 是否存在持久性/稳定性问题？

历史背景:



照片: Vincent Pardieu, © GIA

大约公元**1045**年

对热处理红宝石/蓝宝石的最早记录（阿尔·比鲁尼）：最高至 1100°C ，使用吹管，可移除红宝石中的蓝色泽。

20世纪



照片: M.S. Krzemnicki, SSEF

1916年

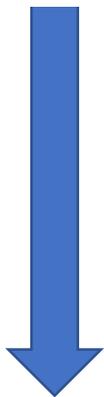
经过热处理的埃塞俄比亚玄武岩型蓝宝石

来自澳大利亚昆士兰的暗蓝色玄武岩型蓝宝石，经过热处理颜色可
变浅。该程序后来被用来加热所有暗蓝色玄武岩型蓝宝石，直至今
天仍被广泛使用。因这些宝石在玄武岩岩浆内上升的过程中已经过
自然加热，对其是否经过人工加热处理的检测并非易事。

20世纪至21世纪: 两种不同类型的热处理



热处理**不包含**外界元素扩散染色,
及/或未借助熔剂充填裂隙



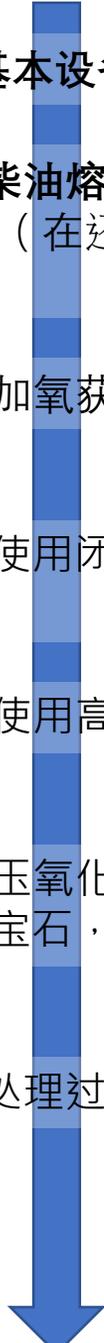
通常只以“**热处理**”
概述不同加热方式



热处理**包含**外界元素扩散染色并/
或**借助**熔剂充填裂隙



需**特别标注**每一种处理方法



1960年之前：使用**基本设备**进行热处理 (比如吹管)

1966–1980： 使用**柴油熔炉** (1500°C) 将斯里兰卡Geuda蓝宝石转化为蓝色蓝宝石 (在还原环境下氢扩散)。金红石的溶解使透明度得以提高。

1979年： 在熔炉中加**氧**获取高温环境，以更有效融化。

80年代早期： 开始使用**闭式电子烤炉**，对环境和温度的控制得到优化。

大约1983年： 开始使用**高温Toda熔炉**，热处理效果得以提高。

21世纪早期： 对刚玉**氧化**环境下低温加热以去除其蓝色泽 (如：马达加斯加粉色蓝宝石，莫桑比克红宝石)。

2004年： Punsiri热处理过的蓝宝石带有无色边缘。

热处理**不包含**外界元素扩散染色，及/或**未借助**熔剂充填裂隙

通常只以“**热处理**”概述不同加热方式

热处理包含外界元素扩散染色
并/或借助熔剂充填裂隙

需特别标注
每一种处理方法

1980年：市场上出现钛扩散蓝宝石（钛来源于外界）。颜色浅，只局限于表面。需特别标注！

80年代中旬：加热过程中添加熔剂充填裂隙，从而提高宝石透明度（例如：孟素红宝石）。玻璃状残渣遗留在充填的缝隙中。需特别标注！

自90年代中旬：铍扩散处理刚玉逐渐渗入市场。2001年，铍扩散处理过、具备类似帕帕拉恰颜色的彩蓝宝石充斥市场。需特别标注！

2003年：铍扩散处理方法使用在蓝宝石上，以提高颜色亮度。需特别标注！

2004年：铅玻璃填充刚玉出现在市场。需特别标注！

2012年：经掺钴铅玻璃缝隙充填的刚玉出现在市场，通过该方法可产生鲜亮的蓝色。需特别标注！

自2009年起：加压热处理蓝宝石进入市场

如何标注？



经加压热处理的蓝宝石系列

加压热处理 方法学

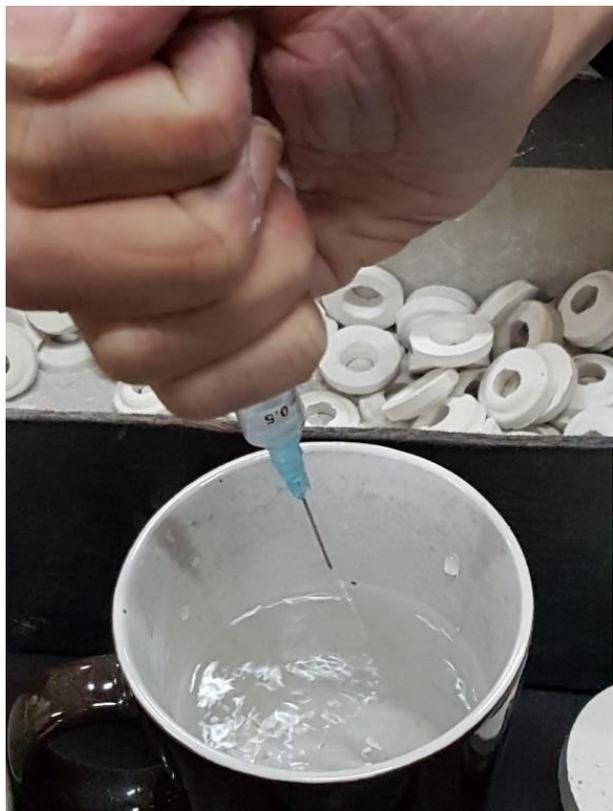
以下信息基于对韩国Hanmi实验室、GIT泰国宝石珠宝学院以及GIA美国宝石学院加热设备的参观。

准备样品



在熔罐里蓝宝石周围填充石墨（还原环境下！）。

可选择加水



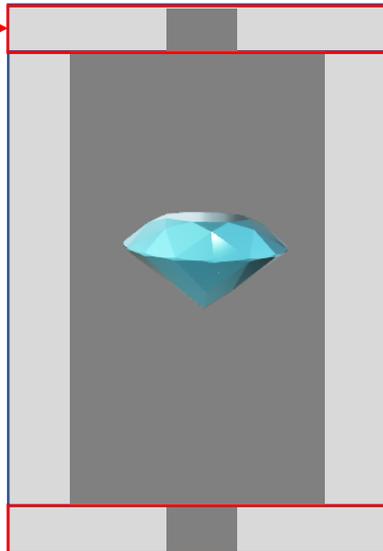
通常加几滴水在填充过石墨的熔罐里。

关闭并密封熔罐



熔罐盖

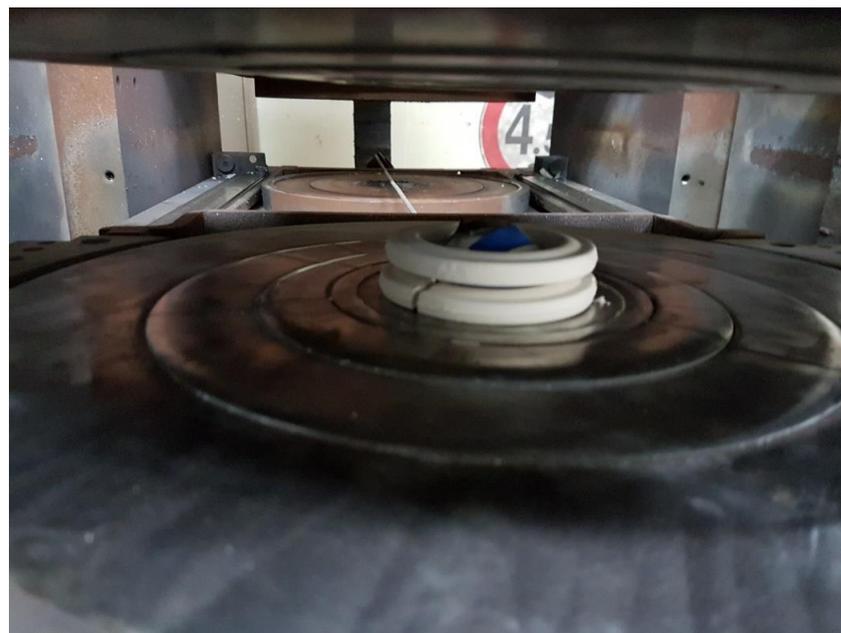
金属盘 (钽)



处理所用熔炉



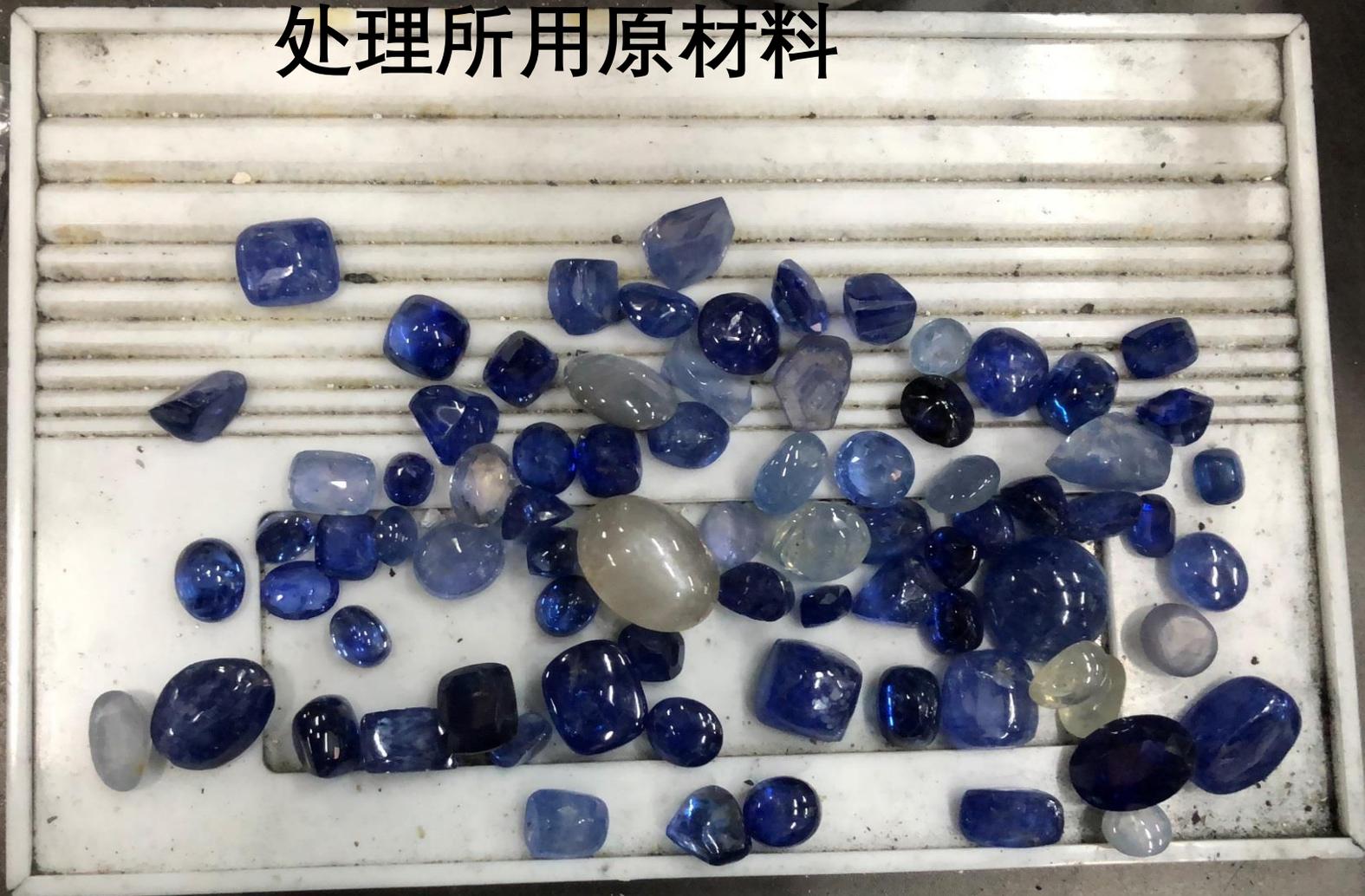
压模机器



压模机器 & 控制器

图像: GIT

处理所用原材料



工厂处理所用宝石原材料
照片: Shane McClure, GIA

处理所用原材料

红色圈内：
原材料已经热处理

蓝色圈内：
原材料未经热处理



图像：GGL

效果预期：不好

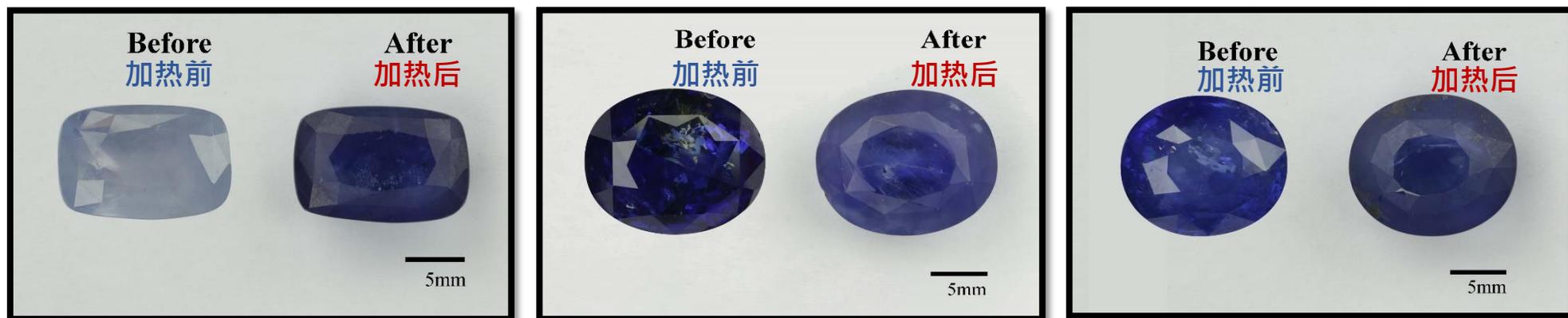
效果预期：好

效果预期：好坏参半

效果预期：不好

斯里兰卡销售商根据经验对处理后效果的预期

处理效果



样品经过加压热处理之前及之后比较

并非全部宝石颜色都得以改善



来自 Choi 等 · 2018, 照片由 P. Ounorn 提供

左：处理前；右：处理之后—所获颜色可变性：部分宝石未呈现颜色改变，甚至颜色变浅。



每颗宝石固有的微量元素浓度直接影响处理效果。

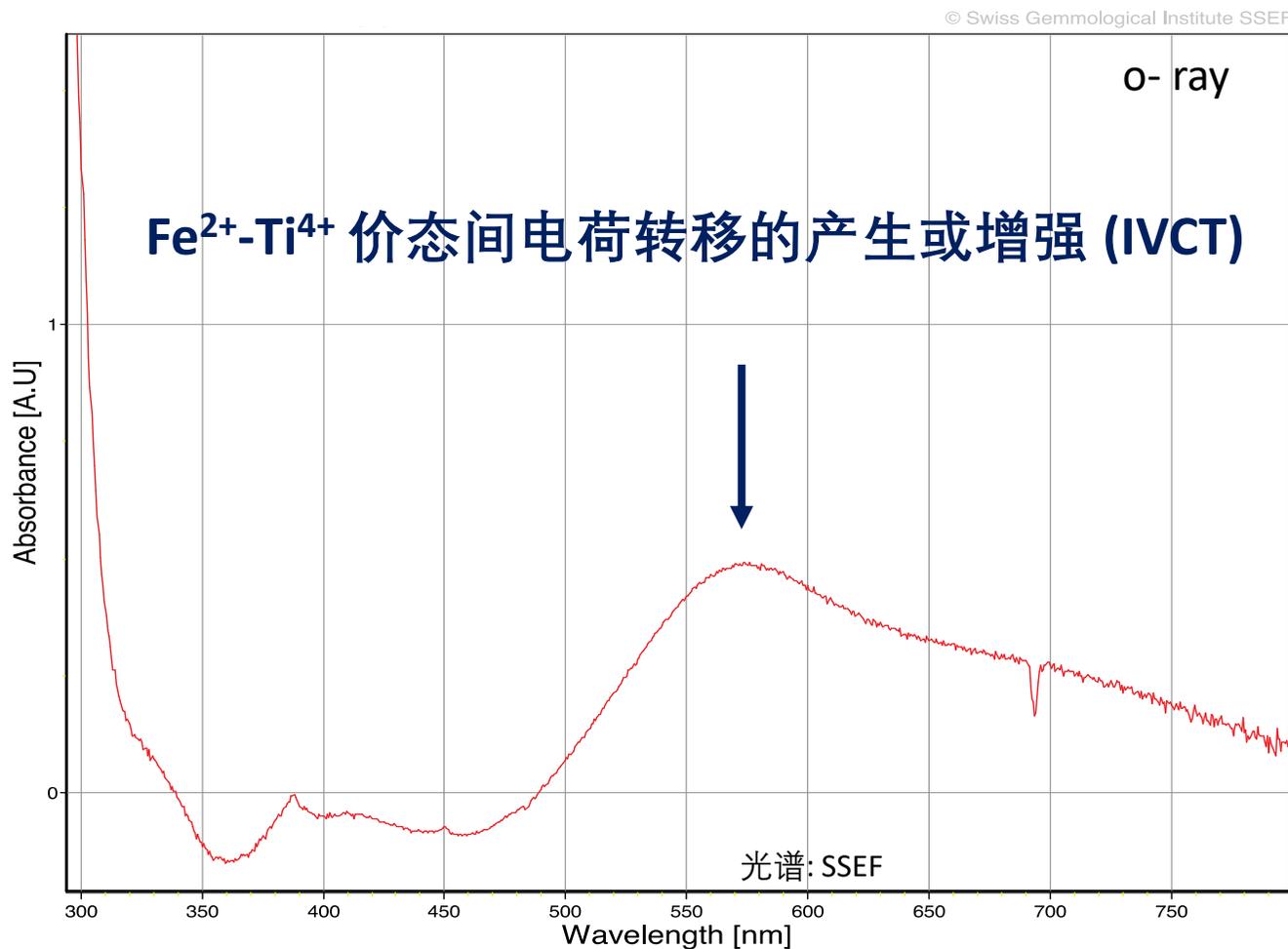
再度抛光需求



照片：
Imam Gems

经过在石墨填充熔罐里处理的蓝宝石必须经过再度抛光，以除去外层的碳。

颜色改善原因

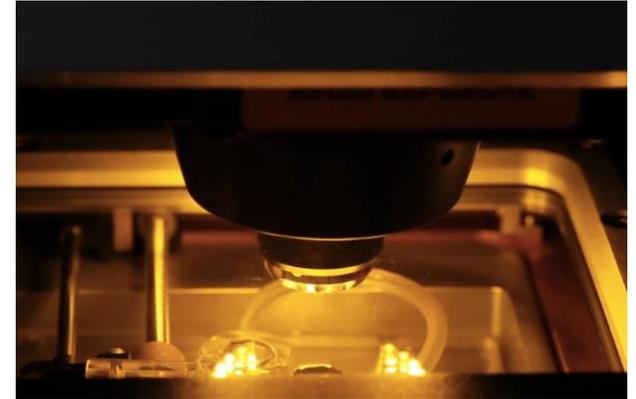


该 IVCT 吸收带为多数蓝宝石的蓝色成因（包括未经热处理以及经过热处理的蓝宝石！）

无染色元素扩散!

样品

Sample	Li	Be	Mg	Ti	V	Cr	Fe	Ga
SAXX064	<0.09	1.0	80	110	7	4.5	530	120
SAXX065	0.25	0.8	100	200	11.5	2.7	1700	165
SAXX066	0.18	0.34	115	290	55	8	550	95
SAXX067	<0.1	<0.22	<0.6	34	1.4	2.0	2200	260
SAXX068	<0.1	0.19	120	220	7.5	22	480	61
SAXX069	<0.09	<0.18	45	120	8	3.8	350	69
SAXX070	<0.08	<0.16	50	150	8.1	6.5	380	75
SAXX071	<0.09	<0.2	62	95	9.5	6.8	550	83
SAXX072	<0.09	<0.17	77.5	120	12.7	6.0	590	60
SAXX073	<0.09	0.23	240	330	25	2.3	150	87
SAXX074	<0.15	<0.5	240	700	18	8	1150	135
SAXX075	<0.09	0.25	160	270	28.2	3	480	66



照片 SSEF

对GGL提供的12件样品的LA-ICP-MS测试得到以上结果（平均每件样品3个激光点，单位ppm）。

尤其是，无铍、锂或钛扩散。

加压热处理 对内含物的研究

对加压热处理之前和之后某些特征的比较

处理前



处理后



加压热处理后：处理过程中产生新裂缝，严重恶化透明度。

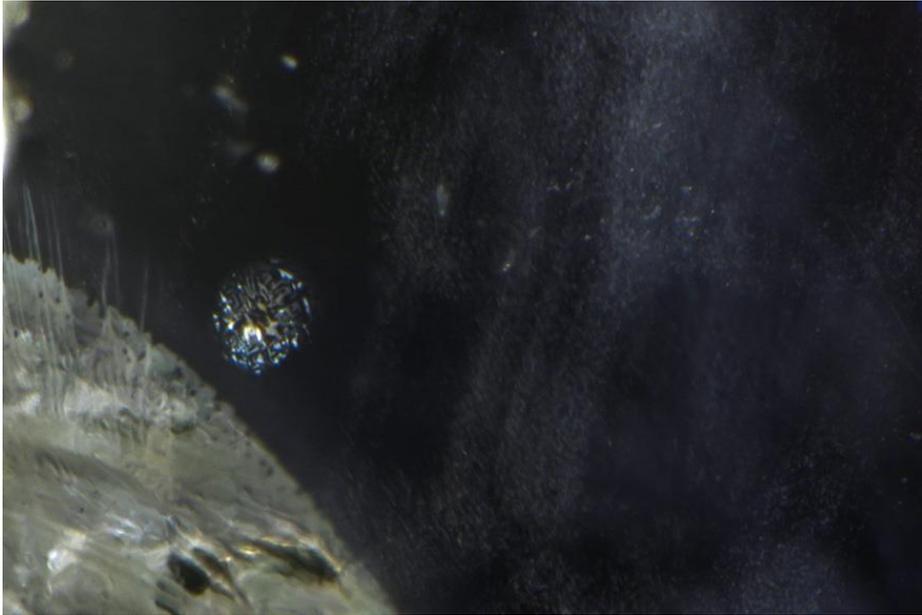
处理前

处理后



加压热处理后：一薄裂缝的愈合使透明度得到提高。

处理前

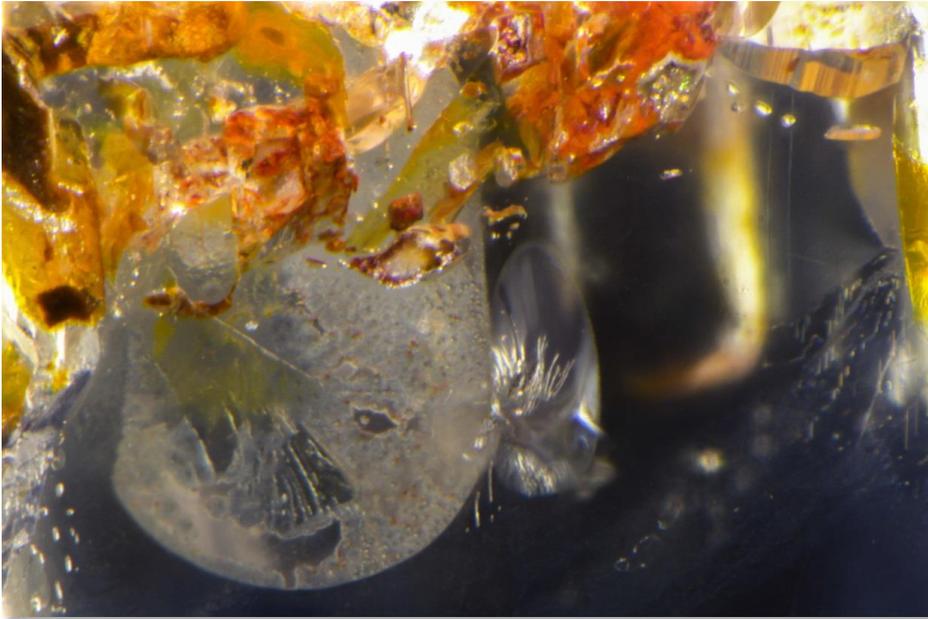


处理后

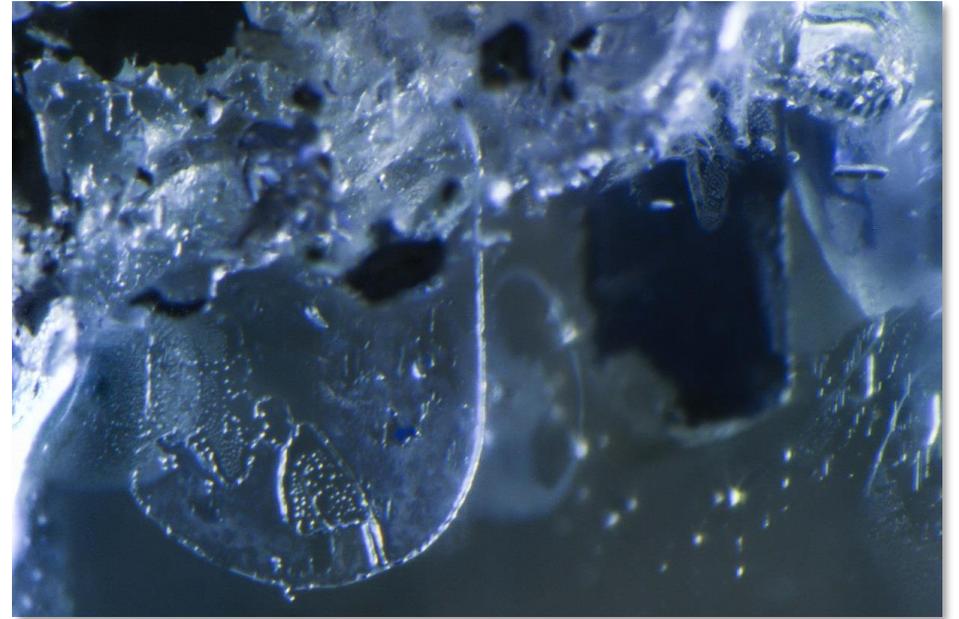


加压热处理后：左低处一薄裂缝以及晶体内含物周围扩散环的愈合使透明度得到提高。

处理前

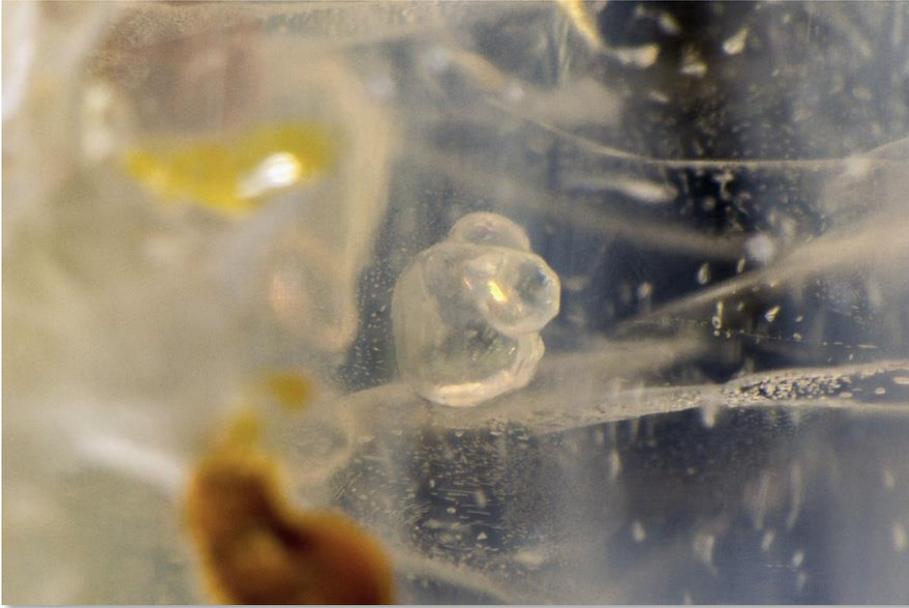


处理后



加压热处理后：铁斑得以消除，位于中间的裂缝虽局部愈合，但仍清晰可见。

处理前



处理后



加压热处理后：高温处理带来的典型破坏，以及对色泽的明显优化。

加压热处理 耐久性研究

对三种类型样品进行可持续性研究：

a) 目下无暇, b) 有内含物, c) 有大量内含物

除此之外，还对一件经过处理的样品再度切割。

1) 超声波清洗

测试时间	Testing time	Category A	Category B	Category C
测试前	Before	 3 mm	 3 mm	 3 mm
5分钟	5 minutes	 3 mm	 3 mm	 3 mm
10分钟	10 minutes	 3 mm	 3 mm	 3 mm
30分钟	30 minutes	 3 mm	 3 mm	 3 mm

在超声波清洗槽内注入温水。将所有样品放入金属线吊桶内并分别浸入超声波5分钟、10分钟及30分钟。在GIT进行的测试未观察到宝石的任何破坏。

GGL使用相似的装置对四颗蓝宝石进行实验。显微镜观察结果表明，除了测试前已存在的磨损，未有其他破坏。

2) 抗酸能力

酸溶剂

Acid solution	Category A	Category B	Category C
Before			
HNO ₃			
HF			

将三颗蓝宝石样品（每个类别各一颗）：

a) 浸入强硝酸（HNO₃）
六个小时并

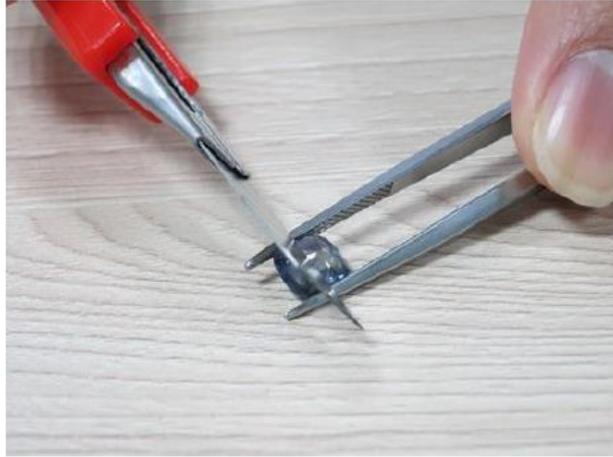
b) 浸入强氢氟酸（70%
HF）两分钟。

未产生任何腐蚀。

3) 脆性测设（回形针/钢片）



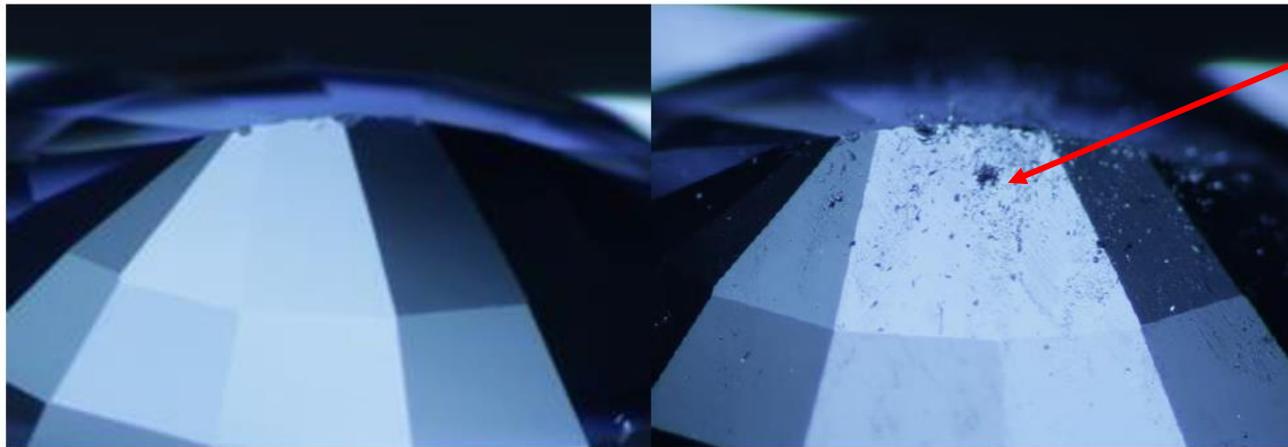
(A)



(B)

用回形针 (A)与钢片 (B) 擦划三颗宝石 (每个类别各一颗)。

宝石未被破坏，只观察到洒落在宝石表面从回形针上剥落下来的金属薄片。



4) 耐久性（坠落试验）

选择三颗蓝宝石样品
（每个类别各一颗），
将其从约一米高度坠落在
混凝土地板上。

每颗宝石被试验三次。

未观察到样品破裂现象。

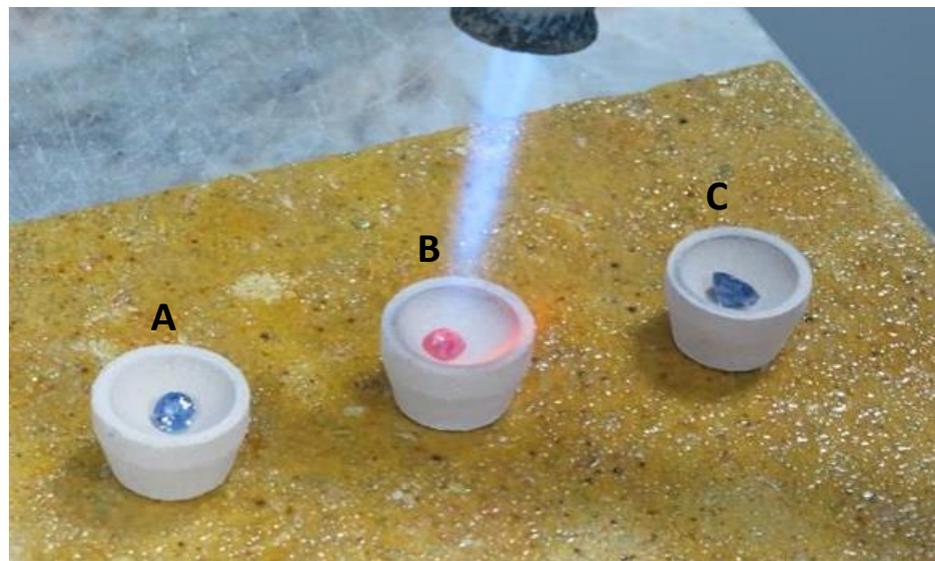


5) 抗热振力

选择三颗蓝宝石样品（每个类别各一颗），将每颗宝石用金工焊接火加热5秒钟，直至其开始泛红。

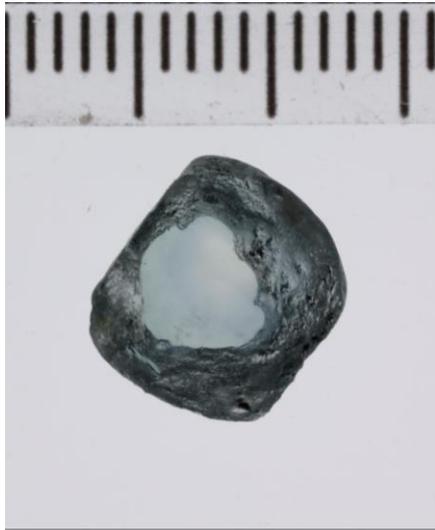
宝石颜色未因测试产生变化。

一颗类别C宝石（有大量内含物！）因加热产生内含物张力裂痕。

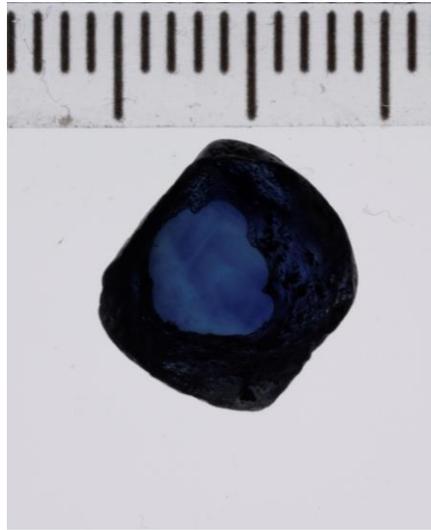


Order	Category A	Category B	Category C
Before 之前			
After 之后			

6) 再度抛光



加热前 - 4.68 ct



加热后 - 4.68 ct



切割 - 1.86 ct

GIA参考收集中这颗来自蒙大拿的蓝宝石，在韩国经过加压热处理，随后被切割。抛光和切割的过程未对宝石产生破坏。

耐久性研究主要结果

- 超声波清洗未产生破坏
- 与酸接触未产生蚀变
- 回形针或刀片擦划未产生破坏
- 坠落试验未带来破坏
- 与金工焊接火接触未产生颜色变化（但是其中一颗有大量内含物的宝石出现裂痕）。
- 数位有经验的宝石切割师表明，在切割处理后的宝石过程中未观察到异常现象。

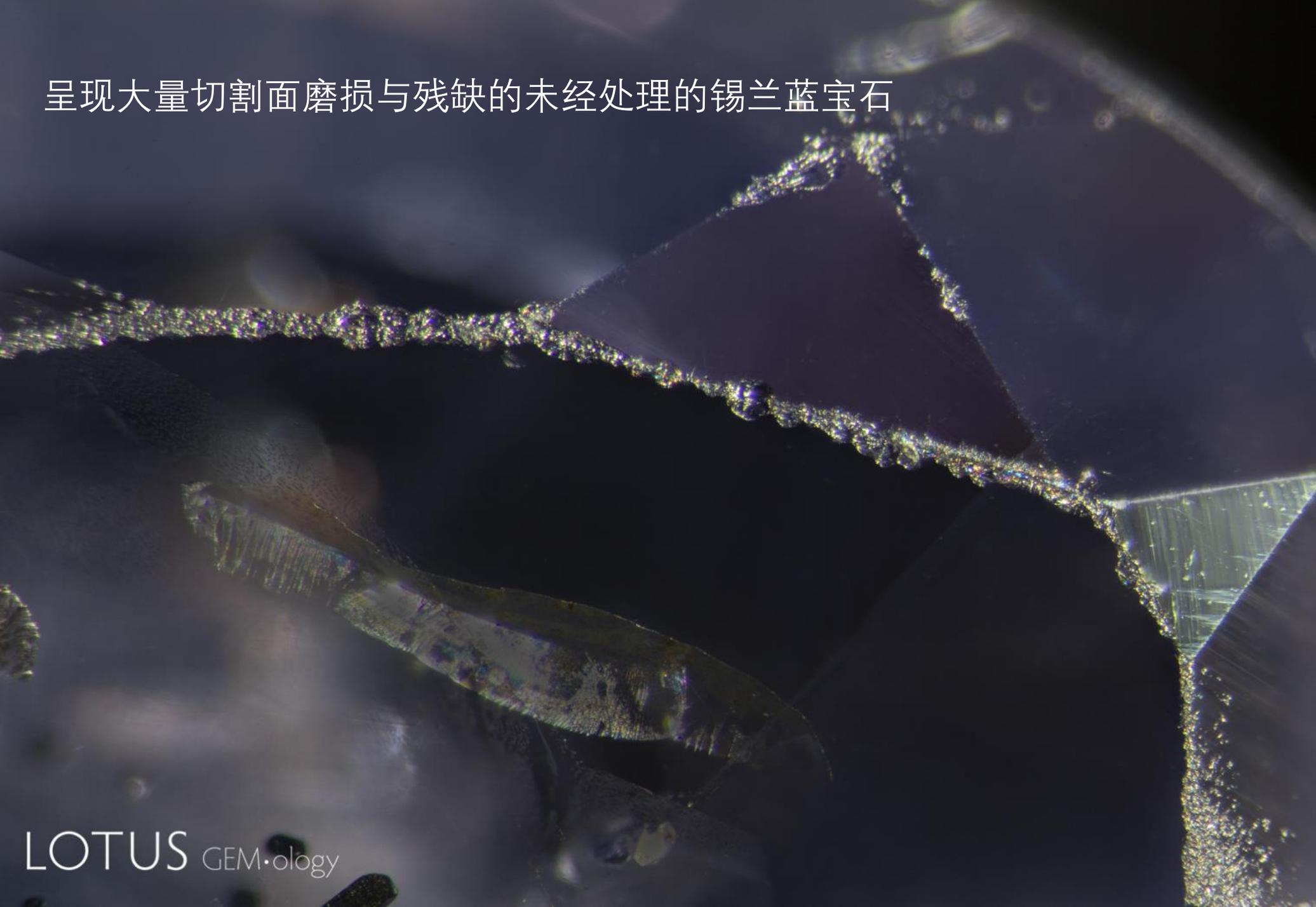
耐久性研究主要结果

- 不同实验室同时进行的测试，证实了加压热处理影响蓝宝石脆性的说法并非有实际根据。
- 但是，事实上：有大量内含物的低质量原材料会产生裂痕而带来持续性问题，无论使用传统或者新的加热方式。



图像: SSEF

呈现大量切割面磨损与残缺的未经处理的锡兰蓝宝石



经验之谈



“即使天生坚硬，红宝石和蓝宝石也需被谨慎对待。因其轻微的脆性，一旦坠落在坚硬表面，或者受到猛击，宝石内部往往会产生裂纹。”

Robert Webster, Gems 1962

加压热处理 处理鉴定

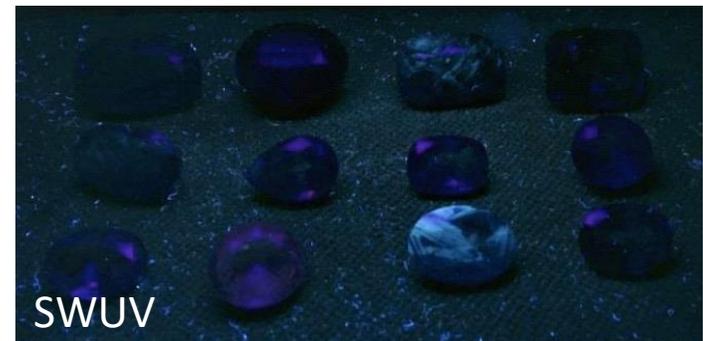
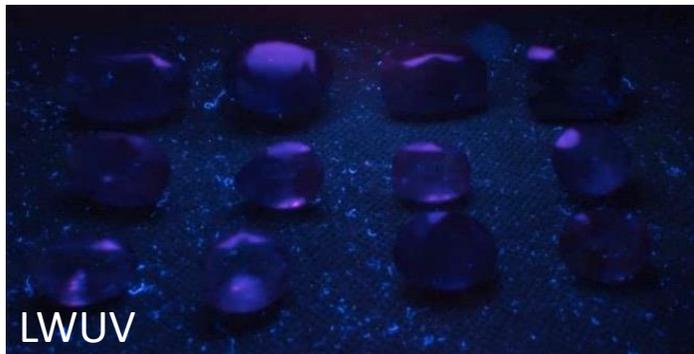
显微镜观察

- 主要特征类似与经过传统加热蓝宝石的特征。
- 愈合缝隙表面的颗粒状会有轻微的区别，但相似特征也可在常规加热后的蓝宝石中观察到。
- 有时缝隙里靠近表面的部分会有石墨累计物（来自于石墨填充的熔罐）。

→ 在大多数情况下，除了常规的加热特征外，**无明显的显微镜识别特征以鉴定加压热处理。**

紫外线反应

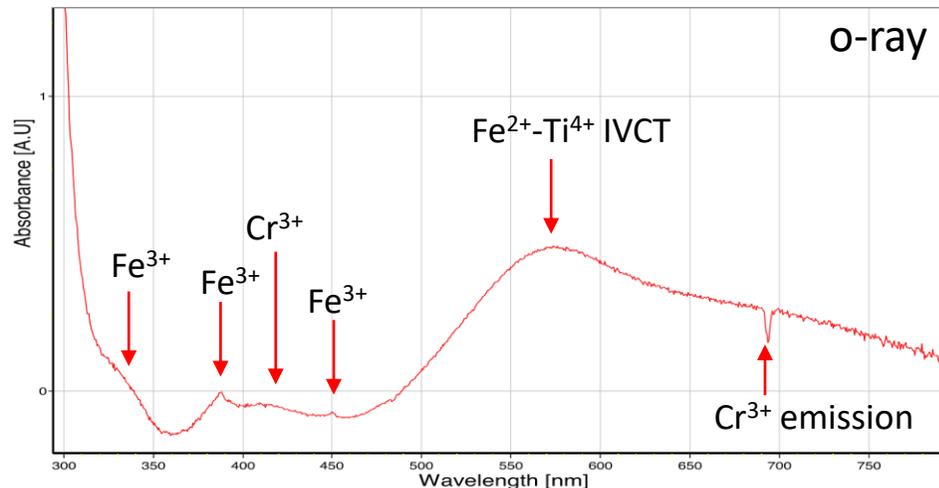
- 与经过传统加热的蓝宝石非常相似。
- 部分对长短紫外线波无反应。
- 部分经短紫外线波照射在表面出现模糊的白色区域。



无明显的紫外线反应以鉴定加压热处理。

紫外可见光吸收光谱

- 类似于任何经加热或未经加热的蓝宝石。
- 吸收光谱主要呈现 $\text{Fe}^{2+}\text{-Ti}^{4+}$ IVCT 吸收带，偶尔显示 Fe^{3+} 及 Cr^{3+} 吸收点。



→ 无特殊吸收光谱以鉴定加压热处理。

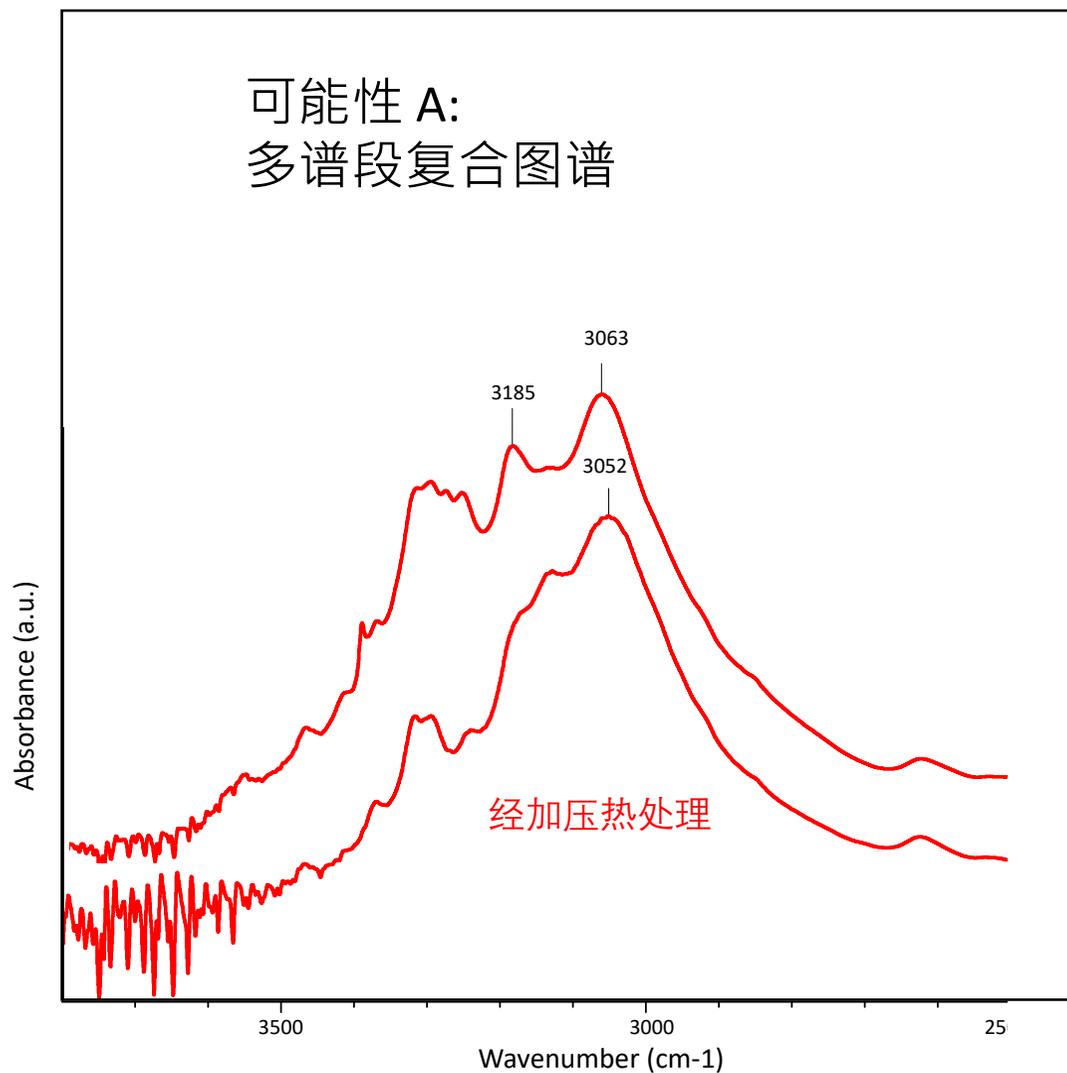
微量元素组成(ED-XRF, LA-ICP-MS)

- 无源与外界的铍、锂或钛扩散。
- 微量元素组成类似于经过或未经过热处理的蓝宝石，与宝石的形成与来源（地理环境）有更直接的关联。
- 处理后对宝石的再度打磨移除了宝石缝隙中残余的熔罐填充物，使其无法经过化学测试被检测出。

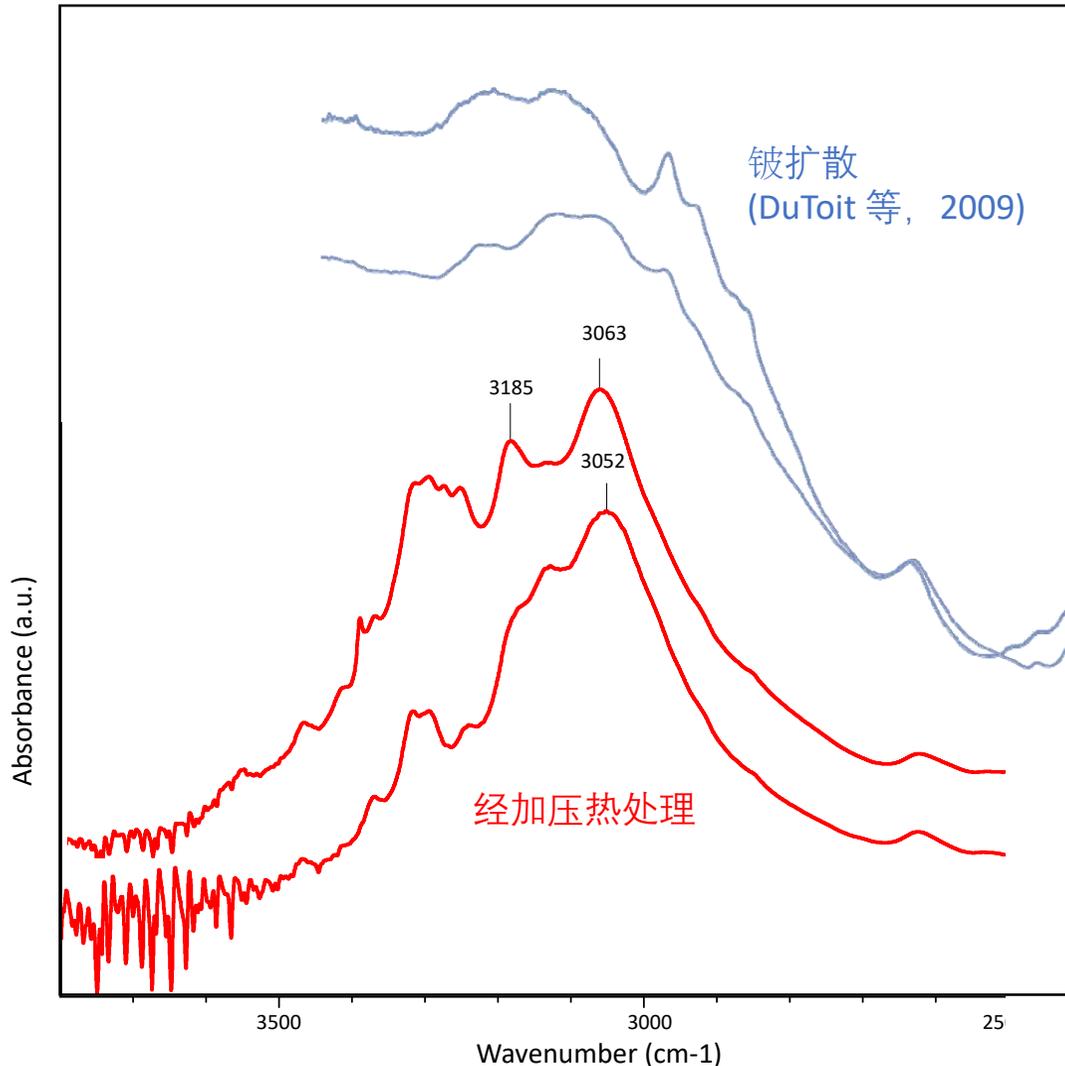
→ 无特殊微量元素以鉴定加压热处理。

加压热处理 红外线光谱

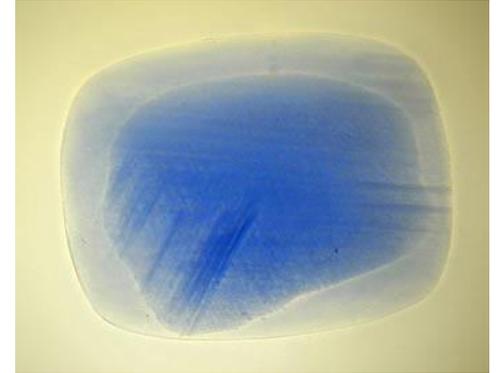
加压热处理蓝宝石的红外线光谱



加压热处理蓝宝石的红外线光谱



Punsiri热处理蓝宝石

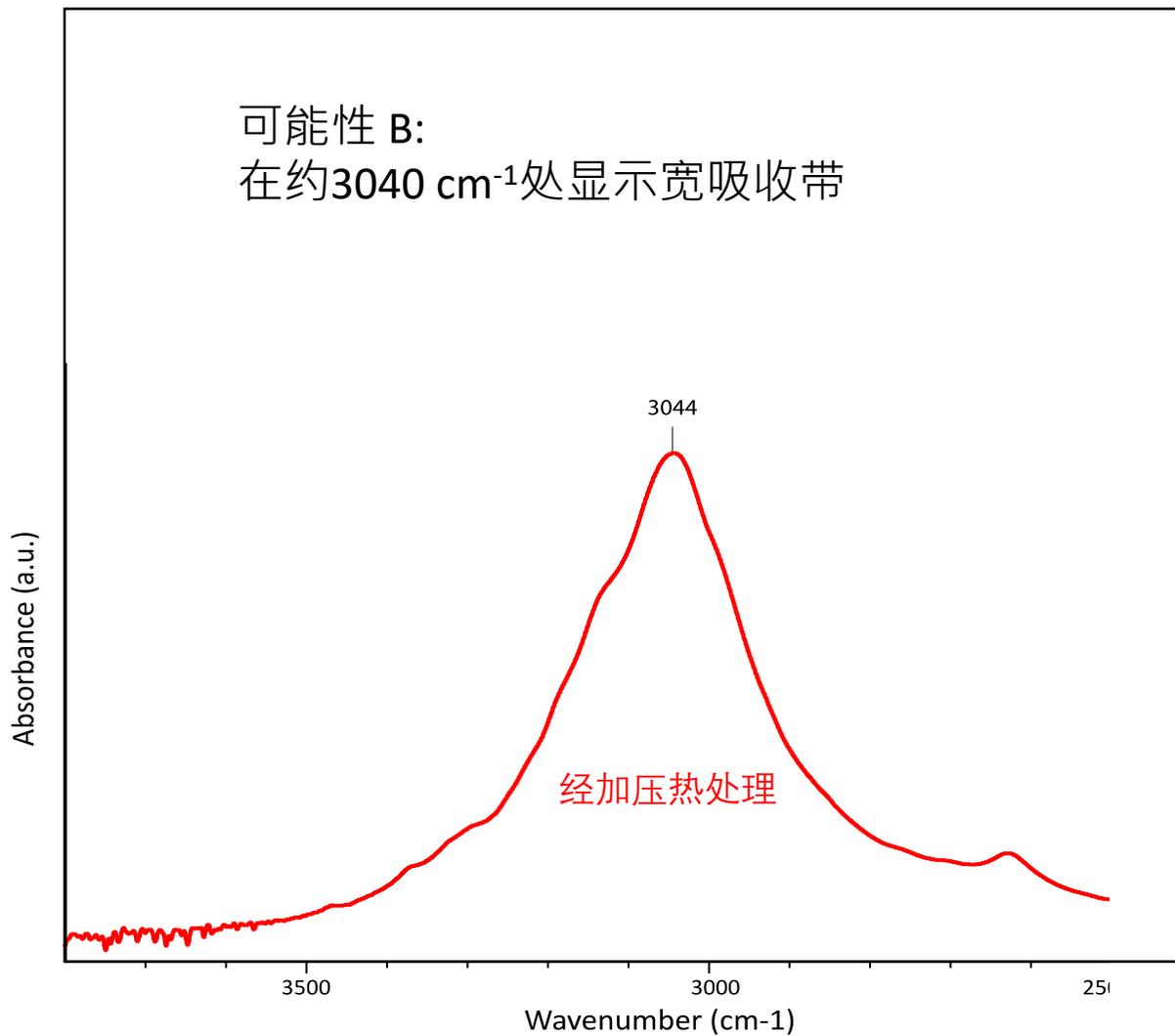


图像: R. Hughes

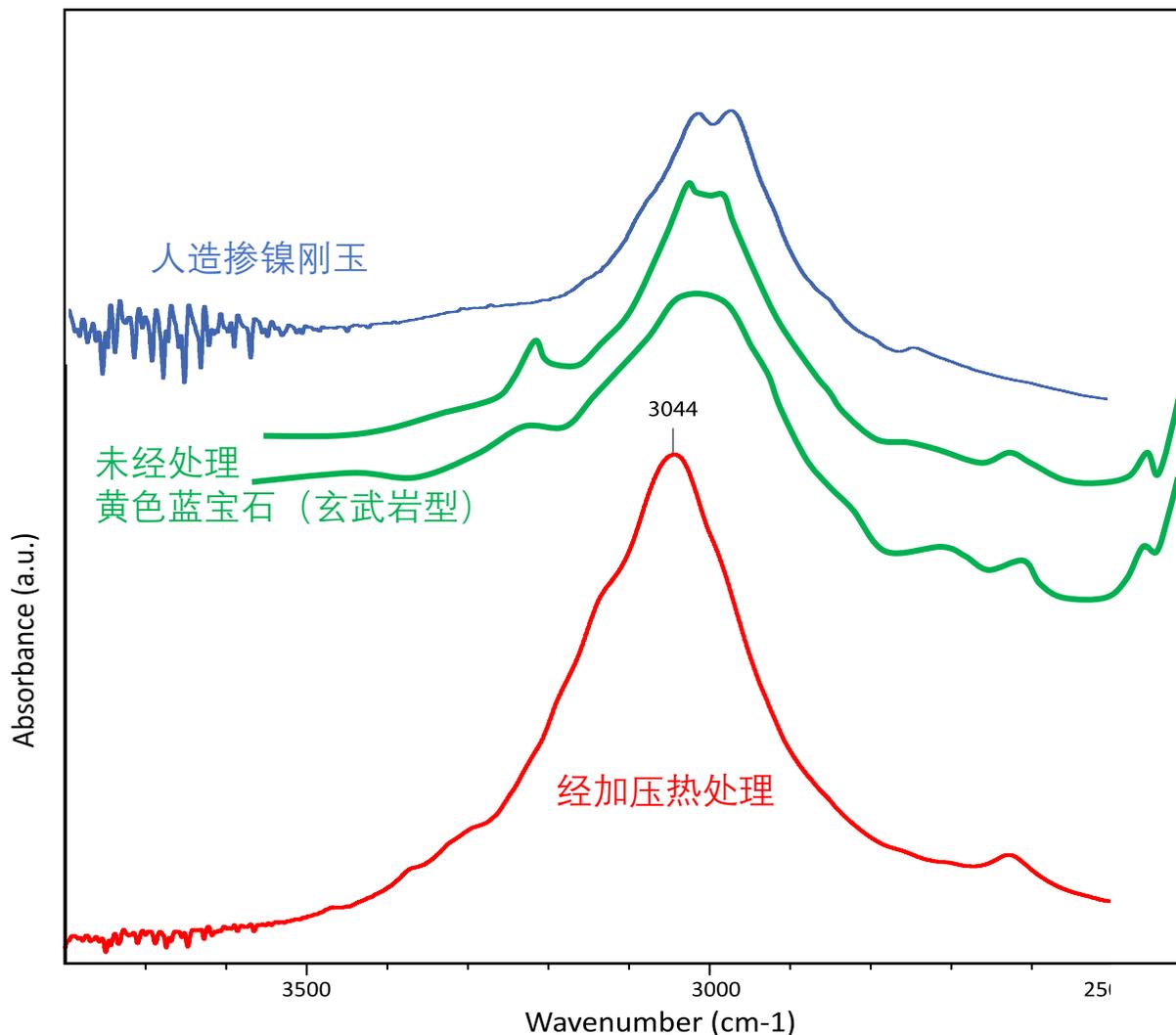
经Punsiri热处理的蓝宝石（只以“热处理”标注）以及经过铍扩散处理的蓝宝石均被报导过类似“Punsiri型”的复合图谱。

另见 DuToit 等，2009 以及 Hughes，2017.

加压热处理蓝宝石的红外线光谱

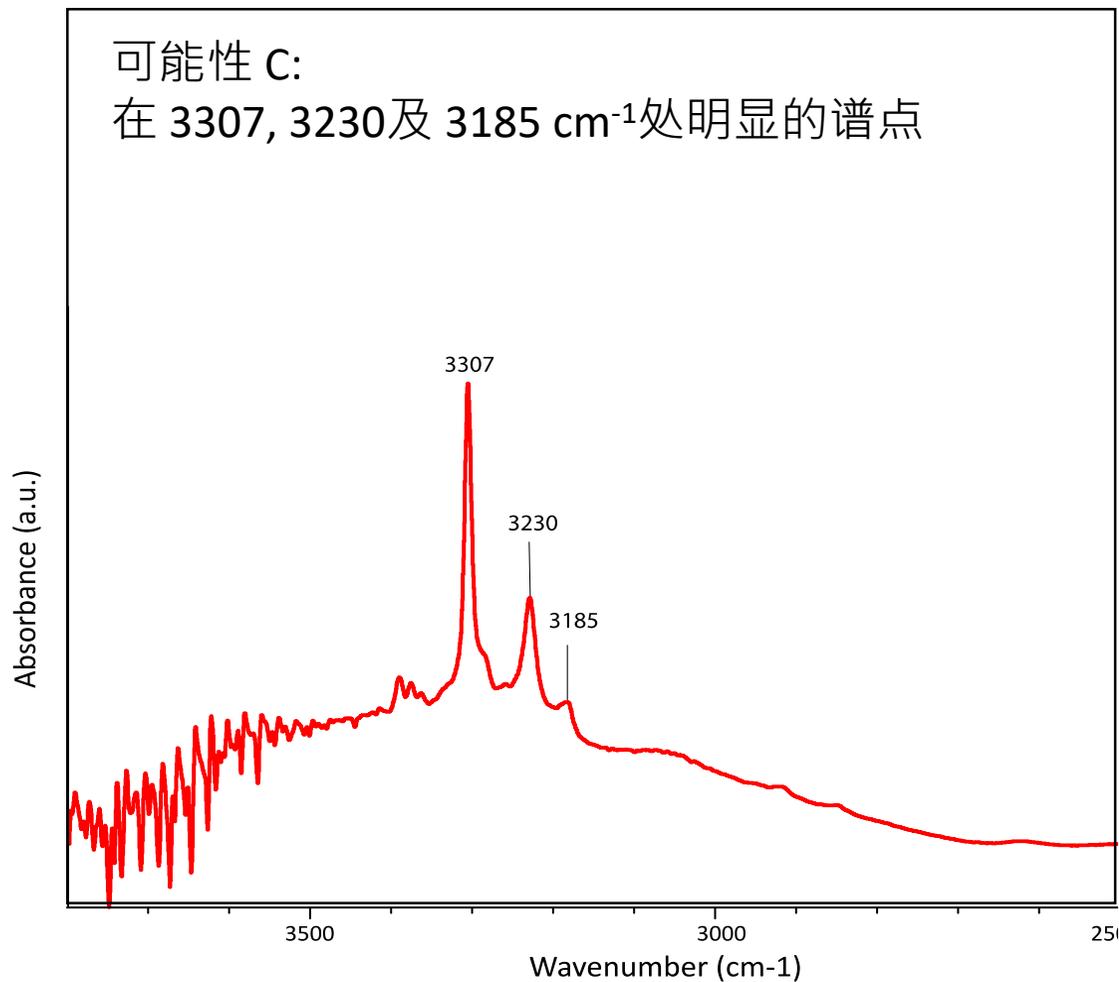


加压热处理蓝宝石的红外线光谱

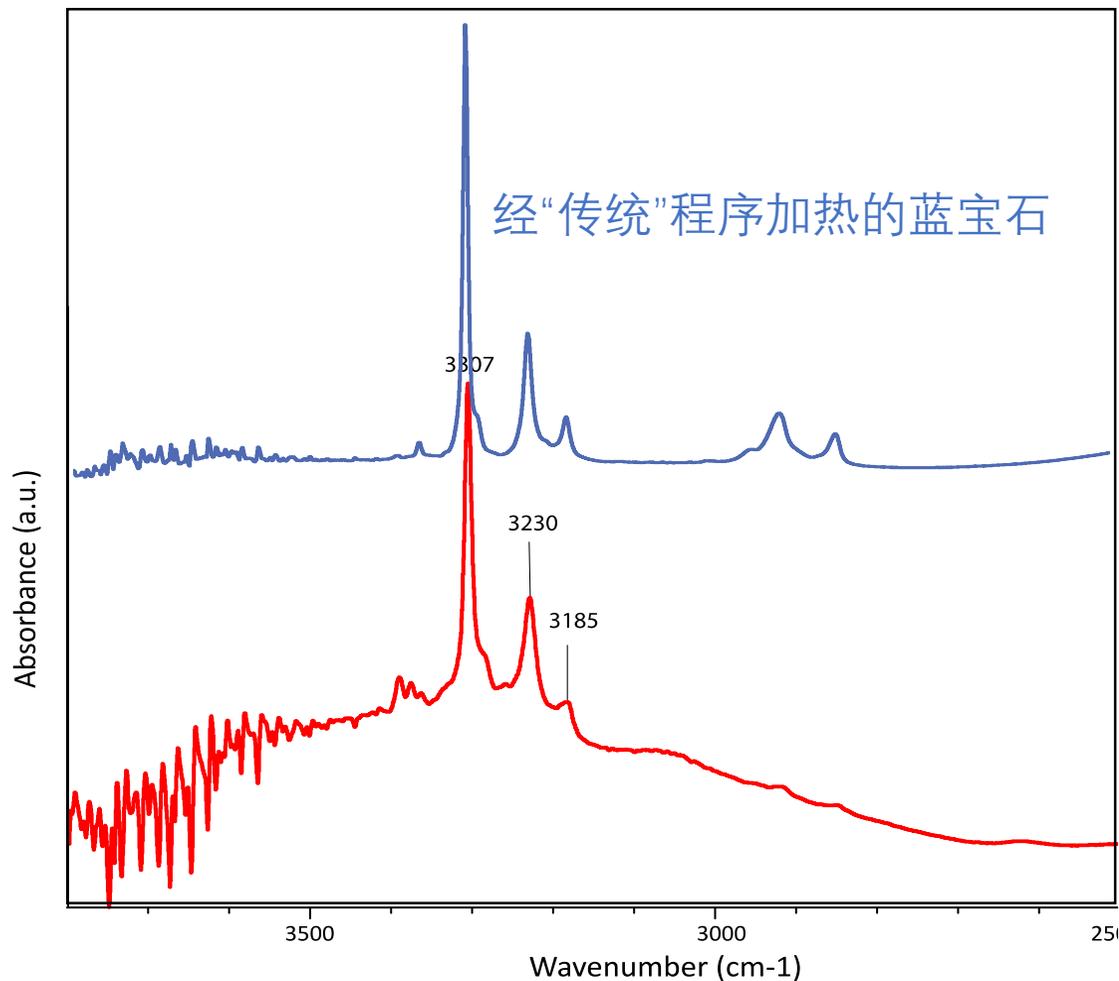


与未经处理的泰庄他武里和澳大利亚昆士兰黄色蓝宝石 (见 Sangsawong 等, 2015) 及人造掺镍刚玉可呈现相似图谱。

加压热处理蓝宝石的红外线光谱

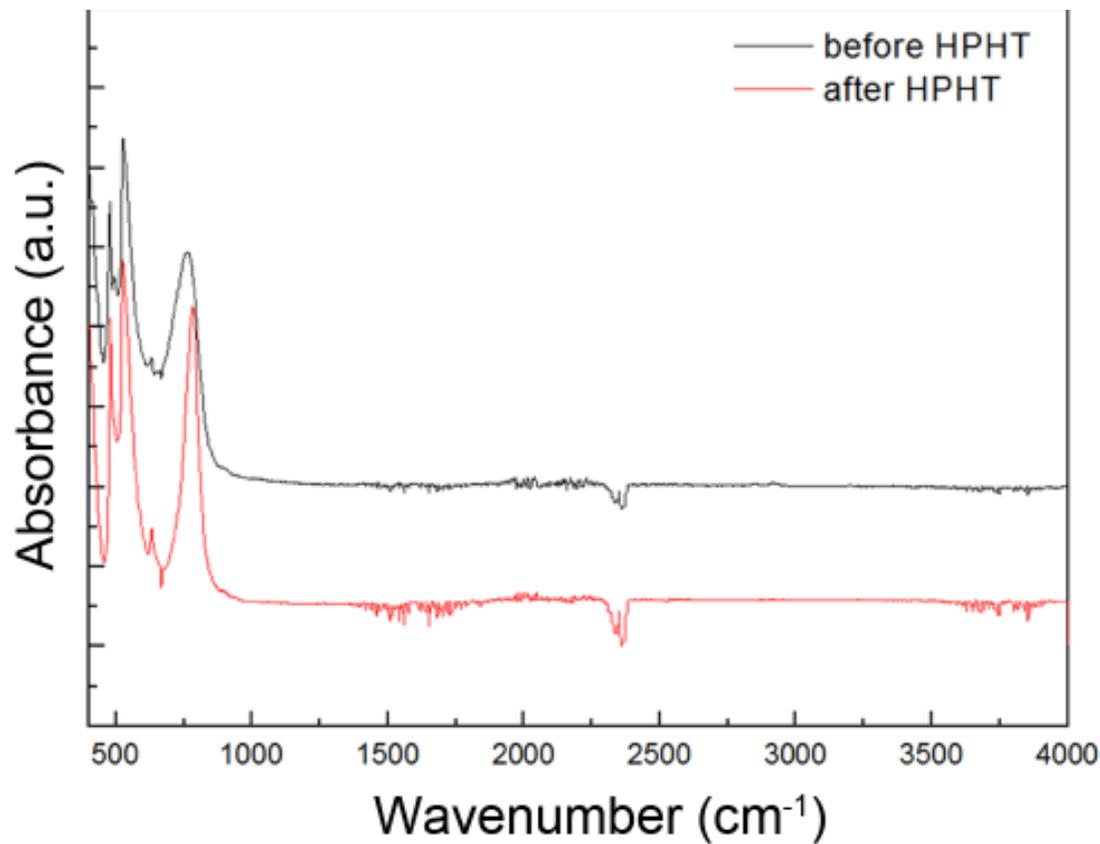


加压热处理蓝宝石的红外线光谱



经“传统”程序加热的蓝宝石
光谱具有同样的特征！

加压热处理后蓝宝石的红外光吸收光谱



Song等 (2015年) :

经高压(1 GPa)处理的蓝宝石**未**
有任何不同特征!

检测的主要挑战

- 无明确的显微镜识别特征,
- 紫外线反应, 紫外可见光吸收光谱和微量元素组成不具诊断性
- 红外线光谱可变性大
- 许多经加压热处理蓝宝石的红外光谱对处理不具诊断性

加压热处理过蓝宝石的相关问题

- 市面上加压热处理蓝宝石的供给是否增长?
- 宝石内含物是否被破坏?
- 裂隙是否经过充填?
- 是否存在异物?
- 是否存在持久性/稳定性问题?

实质性问题讨论



问题：

加压热处理方法是否会导致持久性问题？

回答：

我们的研究尚未发现。

问题：

该处理方法在改善透明度（裂隙愈合等）方面是否具有显著优势？

回答：

我们观察到的差异通常很小，并未与传统高温加热的蓝宝石有明显不同。

问题：

该处理方法是否导致市场上蓝宝石供应量的上升？

回答：

到目前为止未有影响。

问题：

迄今为止经该方法处理过的宝石被实验室鉴别出的比例大概是多少？

回答：

无明确统计。

问题：

是否需要特别注明该处理方式？

回答：根据目前的情况，我们认为没有必要。但我们保留在未来有进一步情况下变更的权利。

完全符合对常规加热的标注准则



热处理**不包含**外界元素扩散染色,
及/**或未借助**熔剂充填裂隙

加压热处理蓝宝石



通常只以“**热处理**”
概述不同加热方式



热处理**包含**外界元素扩散染色并/
或**借助**熔剂充填裂隙



需**特别标注**每一种处理方法

未来的挑战

如果将加压热处理后的蓝宝石再度加热，复合OH-吸收带（见左侧光谱）将会消失。该经过再次加热宝石的红外线光谱甚至可能类似于只经过传统加热的蓝宝石（右侧光谱）。

