

Thesis Title Crystal Chemistry of Coloration in Corundum

Author Ms. Nantharat Bunnag

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 1020 corundum samples, 952 natural and 68 synthetic, were studied using standard gemmological methods and advanced analytical techniques (UV-Vis-NIR, EPMA-WDS, LA-ICP-MS, SEM-EDS and XRD) to obtain mineral chemistry and spectroscopic information. The samples were classified into 10 groups by their apparent colour, i.e. colourless, blue, green, yellow, orange, purple, violet, pink, red and colour-changed varieties.

The specific gravity and refractive index values are not different between the 10 groups and also agree with corundum from other localities world-wide. The samples show different absorption spectra with absorption bands of different intensities caused by Cr^{3+} , Fe^{3+} crystal field transition, and/or intervalence charge transfer transitions between Fe^{2+} and Ti^{4+} or Fe^{3+} . The samples which show prominent absorption of Cr^{3+} crystal field transition comprise orange, purple, violet, pink, red and colour-changed varieties. Purple and violet samples also show moderate to strong absorption of $\text{Fe}^{2+}/\text{Ti}^{4+}$ IVCT which is the major cause of blue. Some green samples show absorption of $\text{Fe}^{2+}/\text{Ti}^{4+}$ IVCT together with $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ IVCT and Fe^{3+} crystal field transition. Fe^{3+} crystal field transition mainly occurs in yellow and orange

samples. The absorption spectral information agrees well with the contents of the colouring elements.

The colouring trace elements in natural corundum are chromium, iron and titanium. Chromium causes red hue, always found in red, purple, violet, pink, and colour-changed samples. Iron causes yellow hue, present in natural orange and yellow whereas the colours in synthetic samples are due to nickel. Irons are also present as colouring element in natural green samples, while cobalt is used in synthetic green samples. When titanium is present in iron containing samples, blue hue is shown both in the natural and synthetic samples. The intensity of blue varies with titanium concentration in the samples.

Trace elements in corundum can be divided into having direct and indirect influence on the cause of colours in corundum. The direct influenced elements are the first row transition metal ions which produce the crystal field transition of their outer electron or intervalence charge transfer transition between the adjacent cations. The indirect influenced elements include elements that by themselves cannot produce colour, but have effects on crystal structure or on other trace elements causing crystal defects. Colour of corundum is also affected by trace element concentration whether they are direct or indirect influenced elements. High content of trace element effects on the corundum structure in term of their inter-atomic distances and unit cell dimensions.

ชื่อเรื่องวิทยานิพนธ์ เคมมีผลึกของการเกิดสีในคอรัันดัม

ผู้เขียน นางสาวนันท์รัตน์ บุนนาค

ปริญญา วิทยาศาสตรดุษฎีบัณฑิต (ธรณีวิทยา)

คณะกรรมการที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

รองศาสตราจารย์ ดร. ชีรพงศ์ ธนสุทธิพิทักษ์	ประธานกรรมการ
รองศาสตราจารย์ ดร. ปัญจวรรณ ธนสุทธิพิทักษ์	กรรมการ
ดร. โจเซฟ วิลเลียม แกสคาร์ท	กรรมการ

บทคัดย่อ

การศึกษาพลอยคอรัันดัมจำนวน 1020 ตัวอย่าง ประกอบด้วยคอรัันดัมธรรมชาติ 952 ตัวอย่าง และคอรัันดัมสังเคราะห์ 68 ตัวอย่าง ซึ่งจำแนกเป็น 10 กลุ่มสี คือ สีไม่มีสี น้ำเงิน เขียว เหลือง ส้ม ม่วงดอกมะเขือ ม่วงดอกอัญชัน ชมพู แดง และ ชนิดเปลี่ยนสีได้ โดยศึกษาสมบัติทางอัญมณีด้วยเครื่องมือพื้นฐาน ศึกษาการดูดกลืนแสงด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิล-เนียร์อินฟราเรด สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ วิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของตัวอย่างด้วยเครื่องอิเล็กตรอนไมโครโพรบ และเครื่องเลเซอร์อะเบลชัน อินดักทีฟลี คัพเปิล พลาสมาไอออน แมสสเปกโทรสโกปี

ตัวอย่างแต่ละกลุ่มสีมีค่าความถ่วงจำเพาะและค่าดัชนีหักเหอยู่ในช่วงของคอรัันดัมปกติ และไม่แสดงความแตกต่างระหว่างกลุ่มสี ตัวอย่างแสดงลักษณะของสเปกตรัมการดูดกลืนแตกต่างกัน กลุ่มที่แสดงลักษณะสเปกตรัมการดูดกลืนที่เด่นชัดของการย้ายอิเล็กตรอนภายในอ็อกไซด์ของธาตุโครเมียม ได้แก่ กลุ่มสีแดง ชมพู ม่วงดอกมะเขือ ม่วงดอกอัญชัน ชนิดเปลี่ยนสี และบางตัวอย่างของกลุ่มสีส้ม นอกจากนี้กลุ่มสีม่วงดอกมะเขือและม่วงดอกอัญชันยังแสดงการดูดกลืนที่เกิดจากการถ่ายเทประจุระหว่างเฟอร์สอ็อกไซด์และไทเทเนียมอ็อกไซด์ ซึ่งเป็นสเปกตรัมหลักของตัวอย่างกลุ่มสีน้ำเงิน ในขณะที่ตัวอย่างกลุ่มสีเขียวมักแสดงการดูดกลืนที่เกี่ยวข้องกับการถ่ายเทประจุระหว่างเฟอร์สอ็อกไซด์และเฟอร์ริกอ็อกไซด์ นอกจากนี้ตัวอย่างสีเขียบบางตัวอย่างยังแสดง

สเปกตรัมการดูดกลืนเหมือนตัวอย่างสีเหลืองและส้มโดยมีความเข้มของการดูดกลืนมากกว่า ซึ่งเกี่ยวข้องกับคาร์บอนิลที่ดูดกลืนใน และ/หรือ ระหว่างออรอนของเฟอร์ริก ลักษณะการรวมกันของการดูดกลืนจากหลายสาเหตุ พบได้ในตัวอย่างทุกกลุ่มซึ่งส่วนใหญ่แสดงความสัมพันธ์แบบแปรผันตรงกับปริมาณธาตุให้สีที่วิเคราะห์ได้

ธาตุร่องรอยที่เกี่ยวข้องกับการเกิดสีในคอร์นคัม ได้แก่ โครเมียม เหล็ก และไทเทเนียม โครเมียมเป็นธาตุให้สีของตัวอย่างที่แสดงสีแดงหรือมีสีแดงปน ได้แก่ สีแดง ม่วงดอกมะเขือ ชมพู ม่วงดอกอัญชัน ชนิดเปลี่ยนสี และ ส้ม ธาตุเหล็กเป็นธาตุให้สีหลักของตัวอย่างสีเหลืองและส้มในตัวอย่างธรรมชาติ ส่วนตัวอย่างสังเคราะห์แสดงองค์ประกอบของนิกเกิลเป็นธาตุมลทินให้สี ธาตุเหล็กยังเป็นธาตุให้สีหลักของสีเขียวธรรมชาติซึ่งอาจมีไทเทเนียมร่วมด้วย แต่ตัวอย่างสังเคราะห์สีเขียวมีโคบอลต์เป็นธาตุมลทินให้สี ตัวอย่างสีน้ำเงินทั้งธรรมชาติและสังเคราะห์แสดงธาตุให้สีหลักเป็นเหล็กและไทเทเนียม มีตัวอย่างสีน้ำเงินส่วนน้อยที่มีเหล็กเป็นธาตุให้สีเพียงชนิดเดียว บางตัวอย่างที่ใสไม่มีสีก็แสดงปริมาณธาตุมลทินของเหล็กเล็กน้อย

ธาตุร่องรอยในคอร์นคัมสามารถแบ่งได้เป็นธาตุที่ส่งผลโดยตรง และธาตุที่ส่งผลโดยอ้อมต่อการเกิดสีในคอร์นคัม กลุ่มที่ส่งผลโดยตรงคือ ธาตุทรานซิชั่นแถวแรก ซึ่งการเคลื่อนย้ายอิเล็กตรอนภายในธาตุเหล่านั้นทำให้เกิดสีในแร่ทั่วไป ส่วนธาตุที่ส่งผลโดยอ้อมนั้นเป็นธาตุใดก็ได้ที่เข้าไปในโครงสร้างแล้วส่งผลต่อโครงสร้างผลึกทำให้เกิดความผิดปกติของโครงสร้าง หรือทำให้ขนาดของหน่วยผลึกเปลี่ยนแปลงซึ่งอาจจะส่งผลถึงพลังงานสนามผลึกของธาตุที่ส่งผลโดยตรงต่อการเกิดสี และ/หรือ ความบกพร่องของผลึกซึ่งมีผลต่อการเกิดสีในคอร์นคัม ทั้งนี้ถ้าปริมาณของธาตุร่องรอยสูงก็ส่งผลกระทบแบบเดียวกันนี้ได้