สัญญาเลขที่ สวอ. นผ. 3/2554

การทดลองเผาพลอยแซปไฟร์โดยใช้เบริลเลียมเป็นตัวช่วย

(Beryllium assisted sapphire heating experiment)

รายงานในช่วงวันที่ 15 กุมภาพันธ์ 2554 - 30 เมษายน 2555

1. การดำเนินงาน

โครงการวิจัยการทดลองเผาพลอยแซปไฟร์โดยใช้เบริลเลียมเป็นตัวช่วยในครั้งนี้ ได้เน้นการศึกษาปรากฏการณ์เปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นในตัวอย่างพลอยแซปไฟร์ภายหลังการเผาร่วมกับสารเบริลเลียม ทั้งนี้โครงการวิจัยได้คัดเลือกตัวอย่างที่ทราบแหล่งที่มาทางภูมิศาสตร์เพื่อเป็นตัวแทนของการศึกษา รวมทั้งสิ้น 4 แหล่ง ได้แก่แหล่งกาญจนบุรี แหล่งแพร่ ประเทศไทย แหล่งโมกก ประเทศเมียนมาร์ และแหล่งประเทศศรีลังกา โดยเน้นการศึกษาถึงความเปลี่ยนแปลงทางเคมีของธาตุส่วนน้อยหรือธาตุร่องรอยที่ทำให้เกิดสีในพลอย ประกอบกับการศึกษาทางกายภาพ ลักษณะปรากฏ และมลทินต่างๆ เปรียบเทียบก่อนเผาและภายหลังการเผาร่วมกับสารเบริลเลียม ทั้งนี้โดยใช้วิธีการทางสเปกโตรสโคปีเป็นข้อมูลประกอบ

2.รายนามคณะผู้วิจัย

ผศ. ดร. พรสวาท วัฒนกูล	หัวหน้าโครงการ
นาง วิลาวัณย์ อติชาติ	ที่ปรึกษาโครงการ
รศ. ดร. วิสุทธิ์ พิสุทธอานนท์	ที่ปรึกษาโครงการ
นายบุญทวี ศรีประเสริฐ	ที่ปรึกษาโครงการ
ผศ.ดร. จักรพันธ์ สุทธิรัตน์	ที่ปรึกษาโครงการ
นาย ทนง ลีลาวัฒนสุข	นักวิจัย
ดร. วิวัฒน์ วงศ์ก่อเกื้อ	นักวิจัย
ดร. สุธารัตน์ โชติกประคัลภ์	นักวิจัย
ดร. สมฤดี สาธิตคุณ	นักวิจัย
นายณัฐพงศ์ โมนฤมิตร	นักวิจัย
นายธนพงษ์ เหลืออัมพร	นักวิจัย
นางสาวชนิกานต์ สงวนพันธุ์	นักวิจัย
นางสาวมนฤดี ถาวรมงคลกิจ	นักวิจัยและเลขานุการ
นางสาวเสริมรักษ์ อิงคะวณิช	นักวิจัยและผู้ช่วยเลขานุการ

3. ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยประจำปี พ.ศ. 2554 จำนวนเงิน 1,500,000.00 บาท

4. ระยะเวลาทำการวิจัย 11 เดือน เริ่มทำการวิจัยเมื่อ 15 กุมภาพันธ์ พ.ศ. 2554 -15 มกราคม 2555 ขยายเวลาถึงวันที่ 30 เมษายน 2555 รวมทั้งสิ้น 14 เดือน 15 วัน

5. รายละเอียดเกี่ยวกับผลงานความก้าวหน้าของงานวิจัย

5.1 วัตถุประสงค์ของโครงการ

1. เพื่อทดลองใช้เบริลเลียมเป็นตัวช่วยในการเผาพลอยคอรันดัม

2. เพื่อหาองค์ความรู้ในการอธิบายปรากฏการณ์เปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นกับตัวอย่างพลอย ทั้งนี้เพื่อประยุกต์และพัฒนาต่อไป

5.2 ตารางแสดงเปรียบเทียบผลการดำเนินงานตามแผนการดำเนินงานวิจัยที่เสนอไว้

กิจกรรม	ผลการดำเนินงาน
• รวบรวมข้อมูลเอกสารทางวิชาการที่เกี่ยวข้อง	• มีข้อมูลเอกสารทางวิชาการที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัย
• เลือกและจัดหาตัวอย่างพลอยแซปไฟร์จากแหล่งที่น่าสนใจ เพื่อทดลองเผาด้วยสารเบริลเลียม ตรวจสอบสมบัติพื้นฐาน และจัดทำระเบียน	• มีตัวอย่างพลอยแซปไฟร์จากแหล่ง กาญจนบุรี, แพร่, โมกก และ ศรีสังกา จำนวน 4 แหล่ง นำตัวอย่างสมบัติพื้นฐาน และจัดทำระเบียนตัวอย่าง
• เตรียมตัวอย่างเพื่อทดลองเผาและวิจัย	• เตรียมตัวอย่างเพื่อการศึกษาวิจัย ได้แก่การตัด ขัด และเจียรไน
• ทดลองปรับปรุงคุณภาพการเผาด้วยสารเบริลเลียม	• ปรับปรุงคุณภาพการเผาด้วยสารเบริลเลียม โดยขอความร่วมมือกับเอกชน
• ศึกษาและวิเคราะห์ลักษณะปรากฏก่อนและหลังเผา ทั้งทางด้านกายภาพ และทางแสง โดยใช้เครื่องมือขั้นสูง เช่น Raman, AFM, FTIR, UV-Vis-NIR และทางเคมี เพื่อหาปริมาณธาตุร่องรอยในตัวอย่างพลอย เช่น LA-ICPMS และ/หรือ EDXRF	• มีผลการศึกษาก่อนและหลังเผาลักษณะปรากฏก่อนเผาและผลการโดยใช้เครื่องมือขั้นสูง ได้แก่ FTIR, UV-Vis-NIR และ LA-ICPMS ศึกษาธาตุร่องรอยที่เปลี่ยนแปลงไปในสัดส่วน และ/หรือความเข้มข้นที่ต่างกัน ในแต่ละแหล่งที่ทำให้เกิดสีที่ต่างกัน
• วิเคราะห์ผล และทดสอบการเผา	วิเคราะห์ผลการศึกษา และมีการทดสอบการศึกษาในตัวอย่างในแหล่งที่สนใจเพิ่มเติม และมีการศึกษาในตัวอย่าง synthetic เพื่อเปรียบเทียบผลการศึกษา และเป็นผลประกอบการวิจัย

• ศึกษาและวิเคราะห์เปรียบเทียบโดยใช้เครื่องมือขั้นสูงบางชนิดกับสถาบันต่างๆ ทั้งในและหรือต่างประเทศ	• มีการศึกษาวิเคราะห์เปรียบเทียบโดยใช้เครื่องมือขั้นสูงต่างสถาบัน ได้แก่ สถาบันวิจัยและพัฒนาอัญมณีและเครื่องประดับแห่งชาติ (องค์การมหาชน), คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ และ University of Graz
• สรุปและวิจารณ์ผลการวิจัยและเขียนรายงานฉบับสมบูรณ์	• สรุปผลการวิจัยและจัดทำรายงานฉบับสมบูรณ์
• เผยแพร่ผลงานวิจัยในระดับนานาชาติ	• มีการเผยแพร่ผลงานวิจัยในระดับนานาชาติ ในรูปแบบโปสเตอร์ 1 หัวข้อ

5.3 ผลการดำเนินงานวิจัยโดยสรุป

การทดลองเผาพลอยแซปไฟร์โดยใช้เบริลเลียมเป็นตัวช่วยนั้น เป็นการศึกษาการเปลี่ยนแปลงของลักษณะที่ปรากฏต่างๆ และการเปลี่ยนแปลงสี อันเกิดจากบทบาทของ Be ที่เข้าไปมีผลต่อธาตุส่วนน้อยอื่นๆที่มีอยู่ในโครงสร้างของพลอยแซปไฟร์ ซึ่งในการศึกษานี้ได้แบ่งกลุ่มตัวอย่างตามลักษณะการเกิดทางธรณีวิทยา กล่าวคือ แหล่งที่มีการเกิดสัมพันธ์กับหินบะซอลต์ ได้แก่ แหล่งอ.บ่อพลอย จ.กาญจนบุรี และ แหล่งอ.เด่นชัย จ.แพร่ อีกกลุ่มหนึ่งเป็นตัวอย่างที่มีการเกิดสัมพันธ์กับหินแปร ได้แก่ แหล่งโมกก ประเทศเมียนมาร์ และแหล่งศรีลังกา โดยตัวอย่างทั้ง 4 แหล่งดังกล่าว เมื่อนำมาศึกษาเปรียบเทียบก่อนและหลังเผาโดยใช้เบริลเลียมแล้วพบว่าลักษณะต่างๆ นั้นเกิดการเปลี่ยนแปลงแตกต่างกันออกไปในแต่ละแหล่ง กล่าวคือ หลังจากการเผาด้วยเบริลเลียมแล้วตัวอย่างพลอยโดยส่วนใหญ่จะเปลี่ยนแปลงเป็นสีเหลืองและมักทำให้ความเข้มข้นของ Fe ในตัวอย่างโดยเฉลี่ยลดลงด้วย ซึ่งบ่งชี้ให้เห็นได้ว่าการเกิดสีเหลืองในกรณีนี้นั้นไม่ได้เกิดจากการดูดกลืนของ Fe^{3+} แต่น่าจะมีสาเหตุมาจากกระบวนการศูนย์กลางสี (color center) แบบ $Fe\text{-}O^{-}$ ที่เกิดขึ้นมานั่นเอง นอกจากนี้สีที่เกิดขึ้นจากการเผาด้วยเบริลเลียมนั้นสัมพันธ์กับอัตราส่วน Fe/Ti ในแต่ละแหล่ง กล่าวคือ แหล่งที่มีความสัมพันธ์กับหินแปรนั้น ตัวอย่างก่อนเผาจะมีสีขุ่นขาว เมื่อพิจารณาตัวอย่างพลอยแซปไฟร์จากแหล่งโมกก พบว่าเมื่อเผาด้วยเบริลเลียมแล้วจะทำให้เกิดสีเหลือง มีค่า Fe/Ti อยู่ที่ประมาณ 60 และเมื่อนำมาเผาซ้ำในสภาวะรีดักชันจะทำให้สีเหลืองจางลงจนไร้สี เช่นเดียวกันกับตัวอย่างแซปไฟร์จากแหล่งศรีลังกาที่เมื่อเผาด้วยเบริลเลียมแล้วจะมีค่า Fe/Ti อยู่ที่ ประมาณ 10 และมีสีเหลืองเกิดขึ้น จากนั้นนำมาเผารีดักชันพบว่าสีเหลืองจะหายไปจน

กลายเป็นไร้สี ในทางกลับกันสำหรับตัวอย่างจากแหล่งศรีสังกาที่เมื่อเผาด้วยเบริลเลียมแล้วมีอัตราส่วนของ Fe/Ti ประมาณ 4.3 นั้น จะมีสีน้ำเงินเพิ่มมากขึ้น และเมื่อนำมาเผาแบบรีดักชันพบว่า ตัวอย่างพลอยจะมีความโปร่งขึ้น และเกิดสีน้ำเงินสดมากขึ้น ขณะที่ในแหล่งที่มีความสัมพันธ์กับหินบะซอลต์ เช่น แหล่งกาญจนบุรี พบว่าตัวอย่างก่อนเผาแบ่งได้เป็น 2 กลุ่ม ได้แก่ กลุ่มที่มีสีฟ้า ไม่มีโซนสี และกลุ่มที่มีสีน้ำเงินและมีโซนสีชัดเจน ทั้งนี้เมื่อนำตัวอย่างในกลุ่มที่มีสีฟ้าแต่ไม่มีโซนสีมาเผาโดยใช้เบริลเลียม พบว่าจะมีการเปลี่ยนแปลงเป็นสีเหลืองในตัวอย่างที่ไม่ซึ่งมีค่าเฉลี่ยของ Fe/Ti อยู่ที่ประมาณ 80 จากนั้นเมื่อนำมาเผารีดักชันพบว่า ตัวอย่างในกลุ่มนี้จะมีสีเหลืองจางหายไปจนกลายเป็นไร้สี ขณะเดียวกันสำหรับตัวอย่างในกลุ่มที่มีน้ำเงินและมีโซนสีนั้น พบว่าเมื่อนำมาเผาโดยใช้เบริลเลียมแล้วจะไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง โดยที่มีค่า Fe/Ti ประมาณ 4.3 และเมื่อนำมาเผารีดักชัน พบว่าสีน้ำเงินจะเข้มขึ้นและตัวอย่างพลอยมีความโปร่งมากขึ้น ส่วนตัวอย่างจากแหล่งแพร่นั้นโดยธรรมชาติจะมีสีน้ำเงินค่อนข้างทึบ และเมื่อนำมาเผาด้วยเบริลเลียมแล้วพบว่าไม่มีการเปลี่ยนแปลงเป็นสีเหลืองหลังจากการเผาแต่อย่างใด แต่กลับมีสีน้ำเงินเพิ่มขึ้นเล็กน้อยนั้น มีค่า Fe/Ti อยู่ที่ประมาณ 17 และเมื่อนำมาเผารีดักชัน พบว่าตัวอย่างจะมีสีน้ำเงินเพิ่มขึ้น และมีความโปร่งมากขึ้น

อย่างไรก็ตามในภาพรวมจึงกล่าวได้ว่า การเผาพลอยแซปไฟร์โดยใช้เบริลเลียมเป็นตัวช่วยในสภาวะออกซิเดชันนั้นธาตุ Be ได้แพร่เข้าไปในโครงสร้างของตัวอย่างจากทุกแหล่ง และจะเข้าไปในปริมาณความเข้มข้นที่มากขึ้น เมื่อตัวอย่างนั้นมีปริมาณของ Ti อยู่สูงในธรรมชาติ กล่าวคือเมื่อผ่านการเผาด้วยเบริลเลียมแล้ว Be จะเข้าไปปะปนในโครงสร้างของคอรันดัมมากขึ้นจนทำให้ปริมาณความเข้มข้นของธาตุส่วนน้อยลดลงไปเล็กน้อย เช่น ความเข้มข้นของ Ti จะลดลงในเกือบทุกตัวอย่างหลังจากเผาด้วยเบริลเลียม ซึ่งหากจะพิจารณาขนาดของอิออนของธาตุส่วนน้อยเหล่านี้ก็จะเห็นว่าธาตุดังกล่าวไม่ได้ส่งผลให้เกิดการเคลื่อนที่หรือการแพร่ออกไปจากตัวอย่างได้โดยง่าย แต่เนื่องจากว่าตัวอย่างคอรันดัมนั้นมีปริมาณอะตอมของธาตุเจือที่มาจากภายนอกมากขึ้นนั่นเองจึงทำให้ปริมาณความเข้มข้นของธาตุส่วนน้อยอื่นๆลดลงไปเล็กน้อยตามส่วน

ขณะเดียวกันเมื่อนำตัวอย่างพลอยแซปไฟร์มาทดลองเผาในสภาวะไร้อากาศ (Reduction) พบว่าตัวอย่างที่มีสีเหลืองนั้น สีเหลืองจะจางหายไปจนกลายเป็นไร้สี ส่วนตัวอย่างพลอยแซปไฟร์ที่ไร้สี เมื่อเผา Reduction แล้วจะมีสีฟ้า เมื่อวิเคราะห์ผลทางเคมีพบว่าหลังเผารีดักชันแล้วแทบจะทุกตัวอย่างจะมีความเข้มข้นของ Be ลดลง ขณะที่ความเข้มข้นของ Ti กับ Fe จะเพิ่มมากขึ้นซึ่งสอดคล้องกับการมีสีฟ้าเพิ่มขึ้น กล่าวคือ Fe กับ Ti จะจับตัวกันมีการแลกเปลี่ยนประจุแบบ IVCT ของ Fe^{2+} กับ Ti^{4+} ซึ่งเป็นสาเหตุสำคัญที่ทำให้พลอยเกิดเป็นสีฟ้าหรือสีน้ำเงินมากขึ้น อย่างไรก็ดีการศึกษาครั้งนี้ได้นำค่าความเข้มข้นของ Be, Ti และ Fe ในโครงสร้างผลึกของ

พลอยแซปไฟร์หลังเผาด้วยสารเบริลเลียมนั้นมาวิเคราะห์ความสัมพันธ์โดยอ้างอิงจากแบบจำลองการเกิดสีของพลอยที่เผาในสภาวะออกซิเดชัน และในสภาวะรีดักชัน (Haeger, 2001) พบว่าในตัวอย่างพลอยแซปไฟร์แต่ละแหล่งจะมีสัดส่วนของธาตุดังกล่าวอันส่งผลต่อการเกิดสีในรูปแบบของแบบจำลองเฉพาะตัวที่แตกต่างกันออกไป จึงอาจกล่าวได้ว่าแหล่งกำเนิดทางธรณีวิทยาเป็นปันจัยสำคัญอย่างหนึ่งต่อสีที่เกิดขึ้นในพลอยแซปไฟร์นั่นเอง

นอกจากนี้ยังได้ศึกษาลักษณะทางสเปกโทรสโกปีของตัวอย่างแซปไฟร์แต่ละแหล่ง พบว่า การดูดกลืนในย่านรังสีอินฟราเรดปรากฏให้เห็นว่าตัวอย่างแซปไฟร์ทั้งสี่แหล่ง จะพบการดูดกลืนช่วง IR เหมือนกันที่ตำแหน่ง 2345 cm^{-1} แสดงถึง CO_2, ตำแหน่ง 2855 และ 2925 แสดงถึง CH (Wathanakul *et al.,* 2006, 2010) ส่วนตำแหน่งการดูดกลืนของ Ti-OH ที่ 3309 cm^{-1} (Volynet *et al.,* 1972, 1974) ซึ่งแสดงให้เห็นชัดเจนในตัวอย่างก่อนเผาจากแหล่งกาญจนบุรี แต่ไม่ปรากฏในตัวอย่างหลังเผาเนื่องจากความร้อนจากการเผาที่อุณหภูมิสูงทำลายพันธะ Ti-OH และในตัวอย่างก่อนเผาจากแหล่งแพร่และโมกกพบการดูดกลืนแบบ broad absorption ของโมเลกุลน้ำในย่าน 3000-3600 cm^{-1} แต่ไม่ปรากฏหลังจากเผาที่อุณหภูมิสูง เนื่องจากความร้อนทำให้ตัวอย่างสูญเสียโมเลกุลน้ำในโครงสร้างผลึกดังในตัวอย่างแซปไฟร์แหล่งโมกก ส่วนการดูดกลืนในช่วง UV-Vis-NIR พบว่า สเปกตรัมการดูดกลืนของตัวอย่างแซปไฟร์จากแหล่ง basaltic จะพบการดูดกลืนที่ตำแหน่ง 870 nm ซึ่งแสดงถึงการเกิดสีแบบ IVCT ของ Fe^{2+} และ Fe^{3+} ดังในตัวอย่างจากแหล่งกาญจนบุรีและแพร่ นอกจากนี้การดูดกลืนที่ตำแหน่ง 588 nm ซึ่งแสดงถึงการเกิดสีแบบ IVCT ของ Fe^{2+} และ Ti^{4+} ของแหล่งศรีลังกาแสดงความชัดเจนลดลงหลังจากการเผาที่อุณหภูมิสูง โดยสอดคล้องกับลักษณะสีของตัวอย่างที่จางลง และลักษณะของความโปร่งมากขึ้นของตัวอย่างแหล่งแพร่และกาญจนบุรีเป็นผลทำให้ absorption edge ของทั้งสองแหล่งลดลง

การที่ภาคเอกชนเผาพลอยแซปไฟร์โดยใช้ Be เป็นตัวช่วยนั้นแสดงให้เห็นว่า Be มีส่วนเข้าไปช่วยในการละลายตัวของมลทินขนาดเล็กและการกระจายตัวของธาตุที่ให้สีน้ำเงินในพลอยได้ดียิ่งขึ้น เมื่อเผาซ้ำแบบรีดักชัน (ตามที่เผาให้เกิดสีน้ำเงินโดยปกติที่ไม่ใส่เบริลเลียม) ก็จะได้สีน้ำเงินที่สดและมีความโปร่งมากขึ้น และให้สีมีความสม่ำเสมอทั่วทั้งบริเวณมากขึ้น โดยที่ตัวอย่างจากแหล่งที่มีความสัมพันธ์กับหินแปรควรที่จะต้องมีอัตราส่วน Fe/Ti ค่อนข้างต่ำ (ประมาณ 4-5) ส่วนแหล่งที่มีความสัมพันธ์กับหินบะซอลต์นั้นควรที่จะมีอัตราส่วน Fe/Ti ต่ำเช่นกัน (ประมาณ 17-21) วิธีการดังกล่าวจึงถือว่าเป็นวิธีการหนึ่งที่ใช้สำหรับปรับปรุงคุณภาพของพลอยแซปไฟร์สีน้ำเงินในท้องตลาดให้มีคุณภาพดีขึ้น โดยเฉพาะจากแหล่งศรีลังกา อย่างไรก็ตาม Be ไม่ได้เป็นสาเหตุที่จะทำให้พลอยมีสีน้ำเงินเพิ่มขึ้นแต่อย่างใด

5.4 การเผยแพร่ผลงานวิจัย

ได้ร่วมส่งผลงานส่วนหนึ่งในรูปแบบโปสเตอร์ เพื่อเสนอในการประชุมระดับนานาชาติ GIA Symposium 2011: Advancing the Science and Business of Gemsในหัวข้อ Experiments on heating of blue sapphire with Beryllium ระหว่างวันที่ 29-30 พฤษภาคม 2554

5.5 คำชี้แจงเกี่ยวกับปัญหาและหรืออุปสรรค

- เครื่องมือ LA-ICPMS ณ สถาบันวิจัยและพัฒนาอัญมณีและเครื่องประดับแห่งชาติ (องค์การมหาชน) มีการย้ายและปิดปรับปรุง ตลอดจนการส่งตัวอย่างไปวิเคราะห์ต่างประเทศต้องมีระยะเวลาจองการใช้เครื่องมือ ทำให้ไม่เกิดความต่อเนื่องในการศึกษา
- เครื่องมือทางสเปกโทรสโกปีของหน่วยวิจัยอยู่ในระหว่างการซ่อมบำรุง จึงทำให้ต้องไปใช้เครื่องมือในสถานที่อื่นส่งผลให้เกิดความล่าช้าในงานวิจัย
- การเผาพลอยต้องอาศัยความร่วมมือกับภาคเอกชน การทดลองจึงต้องปรับเวลาตามช่วงที่ทางภาคเอกชนดำเนินการ

(ลงชื่อ).....หัวหน้าโครงการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. พรสวาท วัฒนกูล)