

การปรับปรุงสีของพลอยเพทายโดยกรรมวิธีการเผา  
Color Development of Zircon by Heat Treatment

อรุณี เทอดเทพพิทักษ์  
พิมพ์ทอง ทองนพคุณ  
ปริญญา ชินคุษฎีกุล

BK 0108392

15 ส.ย. 2552

255298

เริ่มบริการ

24 ส.ค. 2552

มีนาคม พ.ศ. 2550

วิทยาลัยอัญมณี

มหาวิทยาลัยบูรพา วิทยาเขตจันทบุรี

# การปรับปรุงสีของพลอยเพทายโดยกรรมวิธีการเผา

## Color Development of Zircon by Heat Treatment

อรุณี เทอดเทพพิทักษ์, พิมพ์ทอง ทองนพคุณ, ปริญา ชินคุชฎีกุล  
วิทยาลัยอัญมณี มหาวิทยาลัยบูรพา วิทยาเขตจันทบุรี

### บทคัดย่อ

การปรับปรุงสีของเพทายโดยกรรมวิธีการเผาที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส ในบรรยากาศรีดิว ซึ่งค้นพบว่า เพทายสีน้ำตาลเปลี่ยนเป็นสีฟ้า โดยความเข้มของสีขึ้นอยู่กับปริมาณธาตุยูเรเนียม จากการวิเคราะห์ด้วย LA-ICP-MS พบว่าเพทายสีน้ำตาลเข้มมีปริมาณยูเรเนียมสูงกว่าเพทายสีน้ำตาลอ่อน ส่งผลให้เมื่อทำการเผาแล้วกลุ่มเพทายสีน้ำตาลเข้มส่วนใหญ่จะเผาได้สีฟ้าที่เข้มกว่าเพทายที่เผาจากกลุ่มสีน้ำตาลอ่อน จากการศึกษาการเปลี่ยนแปลงสีด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีเชิงโมเลกุล ได้แก่ อินฟราเรดสเปกโทรสโกปีในช่วงอินฟราเรดช่วงใกล้และช่วงกลาง รามานสเปกโทรสโกปี และยูวีวิสิเบิลสเปกโทรสโกปี พบว่าการเกิดสีฟ้าเกิดจาก color center โดยสังเกตได้จากการเปลี่ยนแปลงค่าการดูดกลืนแสงของ  $U^{4+}$  และ  $U^{5+}$  ที่เป็นธาตุมลทินในเพทายธรรมชาติ จากการเปลี่ยนแปลงตำแหน่งและ relative intensity ของ  $U^{4+}$  ที่ตำแหน่ง  $4832\text{ cm}^{-1}$  และ  $U^{5+}$  ที่ตำแหน่ง  $9017$  และ  $6660\text{ cm}^{-1}$  โดย  $U^{4+}$  จะเข้าไปแทนที่  $Zr^{4+}$  ในโครงสร้างเพทาย เพราะมีประจุเหมือนกันแต่  $Zr^{4+}$  มีรัศมีไอออนใหญ่กว่า การที่  $U^{4+}$  แทนที่ในโครงสร้างเพทาย แสดงว่าการเผาเป็นการกำจัด color center สีน้ำตาลแดงที่เกิดจากการถูกทำลายด้วยกัมมันตรังสีจาก U ในโครงสร้างเพทาย เป็นสาเหตุให้เพทายที่ปรับปรุงคุณภาพโดยความร้อนเปลี่ยนเป็นสีฟ้านอกจากนั้นอินฟราเรดสเปกตรัมของเพทายที่นำมาศึกษาพบว่าเป็น high zircon และเมื่อเผาแล้วเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างอีกครั้ง (recrystallization) มีลักษณะเป็น crystalline zircon มากขึ้น สังเกตได้จากการเปลี่ยนแปลงค่าการดูดกลืนแสงของอินฟราเรดสเปกตรัมบริเวณ multi-phonon band ของ Si-O stretching overtone และการเปลี่ยนแปลง spectral profile ของ OH species

### บทนำ

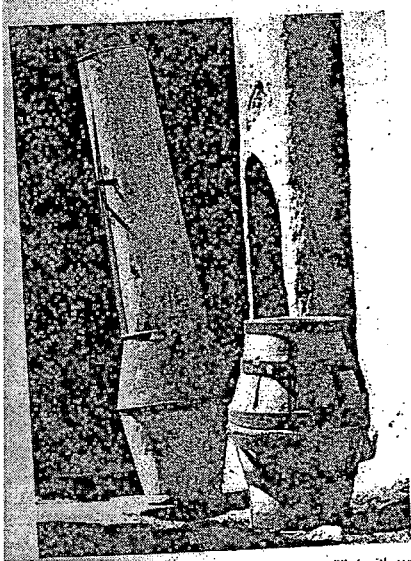
เซอร์คอน (zircon) หรือเพทาย เป็นอัญมณีที่มีหลากหลายสีที่รู้จักกันดี เพทายมีความวาว มีไฟ เพทายที่ไม่มีสีที่ใช้แทนเพชร (บางคนเรียกว่า เพชรไทย) สีอื่นๆ ได้แก่ สีฟ้าที่ได้จากการเผาจากสีส้มอมน้ำตาล (brownish – orange) สีเหลือง สีเขียวอมเหลือง (yellowish – green) สีเขียวอมน้ำตาล (brownish – green) สีแดงเข้ม สีม่วง-แดง (red – violet) อ่อน และการที่เพทายมีได้หลากหลายสี จึงมีความคล้ายคลึงกับอัญมณีหลายชนิด เช่น เพทายไม่มีสีคล้ายเพชรแท้ และเพชรเลียนแบบ (cubic zirconia และ strontium titanate) เพทายสีทอง – น้ำตาล คล้ายโทปาซ (topaz) ซิทรีน (citrine) และแซฟไฟร์ (sapphires) เพทายสีฟ้าคล้าย

อะความารีน (aquamarine) โทปาซ อินดิโกไลท์(indicolite) ทัวมาลีน (tourmaline) และสปิเนล (spinel) ฟ้า เพทายสีเหลืองคล้ายกับเพชรเหลือง แซปไฟร์เหลือง เฮลิคอร์(heliodor) คริสโซเบอร์ริล (chrysoberyl) และโทปาซ เพทายสีเขียว คล้ายดีแมนทอยด์ (demantoid) การ์เนท (garnet) เพอร์ริโด (peridot) และทัวมาลีน เพทายสีชมพู คล้ายกับควอทซ์สีกุหลาบ (rose quartz) มอร์แกนไนท์ (morganite) กุนไซท์ (kunzite) สปิเนล และโทปาซ (<http://www.geo.utexas.edu/>)

เพทายมีแหล่งกำเนิดทั่วไปในแถบเอเชีย ได้แก่ ประเทศไทย กัมพูชา พม่า ศรีลังกา เวียดนาม เพทายที่เป็นรัตนชาติหรือผลึกขนาดใหญ่ในประเทศไทยพบที่จังหวัดจันทบุรี ตราด แพร่ ศรีสะเกษ (เอกสารเผยแพร่เรื่อง “แร่” กองเศรษฐกิจและเผยแพร่ กรมทรัพยากรธรณี พิมพ์ครั้งที่ 3 พ. ศ 2526 หน้า 183 – 184) เพทายมีองค์ประกอบทางเคมีเป็น เซอร์โคเนียมซิลิเกต (Zirconium Silicate,  $ZrSiO_4$ ) มีเหล็ก (Iron, Fe) ปริมาณเล็กน้อยเป็นมลทินแทนที่ Zr และมี เฮฟเนียม (Hafnium, Hf) อยู่ 0.5 -4% มีปริมาณของ ทอเรียม (Thorium, Th) และยูเรเนียม (Uranium, U) น้อย ปกติเซอร์โคเนียมถูกแทนที่บางส่วนโดยธาตุ Hf, Th และ U โดย Hf, Th และ U มักเป็นธาตุมลทินที่อยู่ในเพทายธรรมชาติอยู่แล้ว ธาตุกัมมันตรังสีดังกล่าวจะมีการคายรังสีได้เอง กัมมันตรังสีที่คายออกมาสามารถทำลายโครงสร้างผลึกของเพทายได้ อย่างไรก็ตามกัมมันตรังสีดังกล่าวไม่มีอันตรายต่อมนุษย์ กระบวนการดังกล่าวเกิดขึ้นเป็นเวลานานนับ ล้านปี จนกระทั่ง crystalline ของ  $ZrSiO_4$  บางส่วนสลายตัวเป็น  $ZrO_2$  และ  $SiO_2$  ซึ่งเป็นอสัณฐาน (amorphous) แบบแก้ว ซึ่งเรียกเรขาคณิตนี้ว่า “metamict” เพทายที่มี metamict อยู่มากจัดเป็นประเภท “Low Zircon” ซึ่งเป็นการจำแนกตามขนาดหรือปริมาณของการถูกทำลายของโครงสร้าง ส่วน “High Zircon” จัดเป็นเพทายที่ผลึกถูกทำลายน้อยหรือโครงสร้างไม่เปลี่ยนแปลง สำหรับ “Low” และ “Intermediate” Zircon โครงสร้างจะถูกทำลายมากกว่า ดังนั้น High Zircon จะถูกนำมาใช้เป็นอัญมณี คุณสมบัติของ Low Zircon จะมีโครงสร้างเกือบเป็นอสัณฐานหมด และค่าดัชนีหักเห 1.78 - 1.85, ค่า birefringence 0.0 - 0.008 และความถ่วงจำเพาะ 3.9 to 4.1. ส่วน Intermediate Zircon มีค่าดัชนีหักเห 1.85 - 1.93 สำหรับ แขนงแสงปกติ (ordinary ray) และ 1.84 - 1.97 สำหรับแกนแสง extraordinary, ค่า birefringence 0.008 to 0.043 และความถ่วงจำเพาะ 4.1 - 4.65. และ High zircon มีค่าดัชนีหักเห 1.92 - 1.94 (โดยมาก 1.925) สำหรับแกนแสงปกติ และ 1.97 - 2.01 สำหรับแกนแสง extraordinary ray ค่า birefringence ปกติ 0.059 แต่อาจต่ำถึง 0.036. ค่าความถ่วงจำเพาะ 4.65 - 4.8 ทั่วไป 4.70 (วารุณี ธิรมงคล และนงลักษณ์ บรรจง วิจัย (2544), วิสุทธิ์ พิสุทธอนันท์ และคณะ (2541), Liddicoat, Jr. R. T. ,1987) เพทายในธรรมชาติทั่วไป เชื่อว่าดั้งเดิมเป็นชนิด “High” zircon แต่ด้วยการทำลายของอนุภาคแอลฟา ทำให้แลตทิซผลึกแตกหัก ภายใน จึงประกอบด้วย amorphous silica หรือ metamict zircon

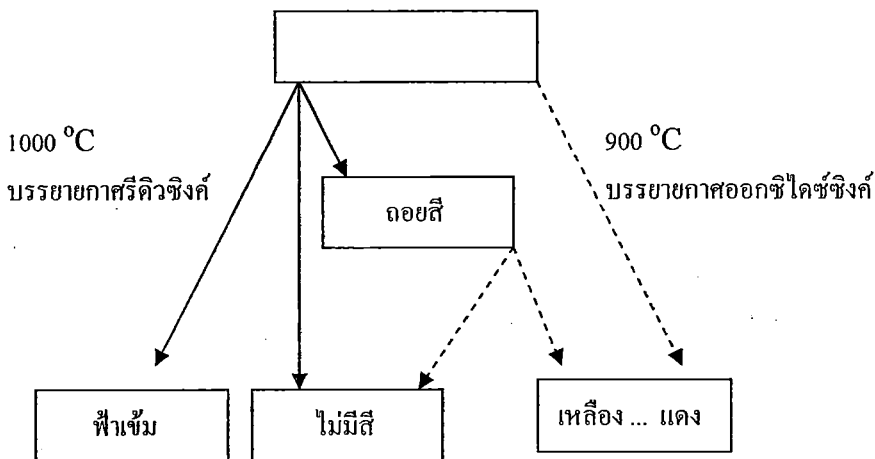
รูปผลึกเพทาย เป็นระบบเตตระโกนาล (Tetragonal) ความแข็ง 6.5-7.5 ที่ใช้ในรูปอัญมณีทั่วไป ความแข็ง 7 - 7.5 ความถ่วงจำเพาะ 3.95 - 4.8 ( 4.7 ) ค่าดัชนีหักเหสูง 1.92-1.98 ความวาวสูง ลักษณะทางแสง หักเหคู่ (double refractive) ยูนิแอกเซียล (uniaxial) บวก โปร่งใส วาว มีค่าการกระจายแสง ( dispersion) สูง 0.038 (Liddicoat, Jr. R. T. ,1987)

การเผาเพทายปฏิบัติกันมานาน ดังรูป



การเผาเซอร์คอน (ซ่าย) ปล่องสูงที่บรรจุด้วยถ่านหิน (ขวา) 1 กิโลกรัม

การเผาเพทาย ที่ปฏิบัติกันในประเทศไทย (อ้างตาม Nassau, K., 1984) เพทายสีน้ำตาลจะเผาที่อุณหภูมิประมาณ  $1000^{\circ}\text{C}$  โดยมีถ่านไม้ล้อมรอบ ในบรรยากาศรีดิวซิงค์ เป็นเวลา 2 – 3 ชั่วโมง บางส่วนได้เป็นสีฟ้าเข้ม บางส่วนไม่มีสี บางส่วนสีจะซีดลงหรือคล้ำ ซึ่งถ่านในส่วนนี้ไปเผาซ้ำที่ประมาณ  $900^{\circ}\text{C}$  ที่บรรยากาศออกซิไดซิงค์ จะเปลี่ยนเพทายบางส่วนเป็นเพทายไม่มีสี บางส่วนเป็นสีเหลือง ส้ม หรือแดง บางส่วนยังคงไม่เปลี่ยนแปลง สรุปดังแผนผัง



สถานะที่เกี่ยวกับการเผาอื่นๆ เช่น กรณีเผาที่เป็นผลึก “Metamict” มาก การเผาที่  $1450^{\circ}\text{C}$  สามารถทำให้สภาพผลึกกลับคืนมา เพทายสีน้ำตาลเผาที่  $800 - 1000^{\circ}\text{C}$  ในบรรยากาศรีดิวซิงค์จะให้เพทายไม่มีสี

หรือสีน้ำเงิน เพทายสีน้ำตาลเทาที่ 800 - 1000 °C ในอากาศให้เพทายไม่มีสีหรือเพทายสีเหลืองทอง เป็นต้น นอกจากนี้มีกรรมวิธีการเผาโดยใช้เตาไฟฟ้าเผา โดยนำพลอยห่อหุ้มด้วยผงถ่านผิวกปิดครุชชีเบิ้ล ได้สีที่ไม่เข้ม (สุรชาติพิทย ศรีไพศาลพิพัฒน์และคณะ ในการสัมมนา วันที่ 30 กันยายน 2547)

ดังนั้นเพทาย เป็นอัญมณีที่น่าพิศมัย ด้วยความงาม หลากสี มีความแวววาว มีไฟ พลอยเพทายเป็นที่นิยมในต่างประเทศมาก ประเทศไทยเป็นศูนย์กลางสำคัญในการผลิตเพทาย การเผาการเจียรระไนและการตลาด เพทายที่เป็นรัตนชาติมักจะผ่านการเผาให้ได้สีต่างๆ ในจังหวัดจันทบุรี นิยมเผาด้วยเตาด่านไม้ซึ่งให้สีฟ้าเข้ม ซึ่งกรรมวิธีการเผาไม่ยุ่งยาก ดังนั้นจึงน่าจะศึกษาเก็บข้อมูลเชิงวิทยาศาสตร์ของภูมิปัญญาชาวบ้าน แล้วนำข้อมูลเหล่านั้นไปพัฒนาการเผา เช่น โดยการใช้เตาแก๊สหรือเตาดีเซล ซึ่งสามารถควบคุมตัวแปรการเผาได้ดีกว่า และน่าจะเผาในเชิงอุตสาหกรรมได้ ซึ่งเป็นการต่อยอดสร้างมูลค่าเพิ่มให้ภูมิปัญญาและเทคโนโลยีท้องถิ่น

เนื่องจากโครงสร้างหลักของเพทาย ( $ZrSiO_4$ ) ไม่มีสี การเกิดสีของเพทาย เชื่อว่าเกิดจากธาตุปริมาณเล็กน้อยของ Th และ U ที่ไปแทนที่ธาตุ Zr ในโครงสร้างผลึก เป็นเวลานานล้านปี ธาตุกัมมันตรังสีเหล่านี้คายรังสีเองทำให้โครงสร้างเดิมเปลี่ยนไป ความไม่สมบูรณ์ของโครงสร้างผลึกที่เกิดขึ้นทำให้เกิดศูนย์กลางสี (color centers) ที่ดูดกลืนแสง ทำให้เพทายเปลี่ยนจากไม่มีสีเป็นมีสีแดงถึงน้ำตาล ส้มและเหลือง การเผาด้วยความร้อนเป็นการกำจัดศูนย์กลางสีที่ถูกทำลายนี้ให้มีความเป็นผลึกกลับมาใหม่ นั่นคือเพทายแบบ "low" สามารถแปลงเป็นเพทายแบบ "high" การเห็นเป็นสีเขียวจะเกี่ยวข้องกับส่วนผสมของสีน้ำเงินและสีแดง - น้ำตาลจากศูนย์กลางสีที่ถูกทำลาย นอกจากนั้นมีการพบว่าภายใต้แสงอุลตราไวโอเลตเข้ม สามารถทำให้เพทายที่ไม่มีสีย้อนกลับเป็นสีน้ำตาลเดิม (<http://www.geo.utexas.edu/>)

วัตถุประสงค์การเผาด้วยความร้อน เพื่อให้สีของพลอยเปลี่ยนแปลงหรือสีดีขึ้น และให้พลอยใสสะอาด เป็นกรรมวิธีหนึ่งในการเพิ่มคุณค่าพลอย (gemstone enhancement) กระบวนการให้ความร้อนบางวิธีทำให้สีคงทนถาวรและสามารถทำให้สีของพลอยเมื่อนั้นๆ สีเข้มขึ้นหรือลดสี) สีอ่อนลง (หรือสีถูกเปลี่ยนไปโดยสมบูรณ์ บางวิธีทำให้สีพลอยไม่เสถียรและสามารถผันกลับเป็นสีดั้งเดิมของพลอยตามกาลเวลา ตัวแปรที่สำคัญในการเผาพลอยมี 3 ประการคือ (1) องค์ประกอบทางเคมีของพลอย โดยเฉพาะธาตุมลทิน (trace elements) 2) ความสัมพันธ์ของอุณหภูมิ - เวลา ที่ใช้ในการเผาขึ้นกับธรรมชาติพลอยและสีที่ต้องการ) 3) (บรรยายภาสในการเผาเป็นสภาวะออกซิไดซิงค์หรือสภาวะรีดิวซิงค์ ในการปฏิบัติทั่วไป สำหรับสภาวะออกซิไดซิงค์เป็นการเพิ่มออกซิเจน เดิมแก๊สออกซิเจนที่บรรจุอยู่ในถังและเผาด้วยเตาไฟฟ้า สำหรับสภาวะรีดิวซิงค์เป็นสภาวะลดออกซิเจน โดยปกติใช้เตาแบบถ่านหิน เตา น้ำมัน หรือเตาแก๊สที่ใช้เชื้อเพลิงประเภทที่มีองค์ประกอบสารไฮโดรคาร์บอน ในทางอุดมคติใช้แก๊สไฮโดรเจนแต่ก็อันตราย เพราะถูกติดไฟและระเบิดง่าย (ประจักษ์ อังคะหิรัญ, 2546)

จังหวัดจันทบุรีนิยมเผาพลอยเพทายโดยการใส่เตาถ่านไม้ ซึ่งได้สีฟ้าเข้ม และสีทันทาน การสร้าง  
บรรยากาศศรีวิชัยในการเผาในทางปฏิบัติสามารถใช้ เตาแก๊ส เตาน้ำมัน เตาถ่านหิน เตาถ่านไม้ การใช้  
เตาไฟฟ้าในบรรยากาศในโตรเจนอาจอ่อนไป การใช้แก๊สไฮโดรเจนก็มีความเสี่ยงอันตรายมาก ต้องใช้  
ความรอบรู้จริงๆ การศึกษาการเผาพลอยเพทายในบรรยากาศศรีวิชัยโดยเตาแก๊ส สามารถควบคุมตัว  
แปรเช่น อัตราการไหลของแก๊สหุงต้ม (ส่วนผสมของ โพรเพนและบิวเทน) กับอัตราการไหลของแก๊ส  
ออกซิเจน ซึ่งสามารถควบคุม และดำเนินการเผาให้ได้ผลใกล้เคียงกันทุกครั้ง นอกจากนั้นสามารถ  
ควบคุมอุณหภูมิตามต้องการได้ เพื่อสามารถติดตามกลไกการเปลี่ยนแปลงของสี

### วัสดุอุปกรณ์และการทดลอง

เพทายที่นำมาทดลองได้จัดหาในจังหวัดจันทบุรี เป็นเพทายสีน้ำตาล-แดง ซึ่งรู้แหล่งกำเนิดของ  
พลอยเพทายจากผู้ขายเป็นแหล่งที่ได้จากบ่อแก้ว ประเทศกัมพูชา ตัวอย่างพลอยที่ได้มานำมาทำความ  
สะอาด ล้างด้วยน้ำประปา ผึ่งให้แห้ง จากนั้นคัดสรรพลอยตามความเข้มของสี โดยแบ่งเพทายออกเป็น  
สองกลุ่ม ได้แก่ กลุ่มเพทายสีน้ำตาลเข้ม และกลุ่มเพทายสีน้ำตาลอ่อน กลุ่มสีแต่ละกลุ่มมีตัวอย่าง  
ประมาณ 200 ตัวอย่าง โดยแบ่งเป็นกลุ่มย่อยๆ เพื่อทดลองเผาซ้ำ

### กรรมวิธีการเผาพลอย

นำเพทายไปเผาด้วยความร้อนในเตาแก๊ส เตาแก๊สที่ใช้เป็นชนิด 8 หัว ผลิตในจังหวัดจันทบุรี  
แก๊สที่ใช้คือแก๊สหุงต้ม (โพรเพน) และแก๊สออกซิเจน ตัวอย่างที่จะเผาไว้ในครุชีเบิ้ลแกรไฟต์ ขนาดที่ใช้  
ทดลองเบอร์ 1 – 2 เส้นผ่านศูนย์กลาง 6 – 10 ซม. ใส่ตัวอย่างพลอยที่จะเผาใน ครุชีเบิ้ลเบอร์ 2 และครอบ  
ด้วยครุชีเบิ้ลเบอร์ 1 ผลีกรอบๆ รอยต่อด้วยดินทนไฟ (รูปที่ 1) ใส่ในเตา ปิดฝาเตาและผนังกรอบๆ เตา  
ด้วยดินทนไฟ จากนั้นปรับแก๊สหุงต้ม ออกซิเจน และอากาศ ให้สภาวะเป็นออกซิไดซิงค์ จนอุณหภูมิสูง  
600 องศาเซลเซียส จึงปรับแก๊สหุงต้ม ออกซิเจน และอากาศ เป็นสภาวะรีดิวซิงค์ จนอุณหภูมิสูง 900  
องศาเซลเซียส ยุติการให้ความร้อน ปิดเตา กระบวนการทั้งสิ้นใช้เวลาประมาณ 2 ชั่วโมง



รูปที่ 1 การประกอบครุชีเบิ้ลแกรไฟต์สำหรับเผาพลอย

## เครื่องมือตรวจวิเคราะห์ทางเคมี

1. วิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบของพลอยโดยเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนส์ (energy-dispersive X-Ray Fluorescence, EDXRF) รุ่น ED2000 ยี่ห้อ Oxford โดยคัดแปลงโปรแกรมสำเร็จที่วิเคราะห์ธาตุ สำหรับวิเคราะห์ แบบ Semi quantitative เพื่อให้ผลวิเคราะห์ถูกต้องยิ่งขึ้น ได้นำตัวอย่างมาตรฐาน Nist (NIST SRM 610) ที่ทราบความเข้มข้นมาเทียบมาตรฐาน (assigned similar standards)

2. วิเคราะห์หาปริมาณธาตุ Hafnium, Thorium และ Uranium พลอยเซอร์คอนก่อนเผาด้วย Laser Aberration Inductively Couple Plasma Mass Spectrometer (LA ICP-MS) รุ่น Elan 6000 ยี่ห้อ Perkin - Elmer เลเซอร์ยี่ห้อ CTEX รุ่น LSX - 500 ทำการยิงตัวอย่างเม็ดละ 3 ตำแหน่ง ขนาดรู 50  $\mu\text{m}$  หาปริมาณโดยเทียบมาตรฐานกับกราฟที่ได้จากสารมาตรฐาน NIST SRM 610, 612, 614 ความเข้มข้นช่วง 1  $\mu\text{g/g}$  - 500  $\mu\text{g/g}$  สภาพเครื่องที่ปรับใช้ คือ He flow 1 L/min, Energy 100%, Repetition rate 20 Hz, Ar Neb.flow 1 L/min, Plasma power 1350 (Watts)

3. บันทึกสเปกตรัมการดูดกลืนและสีของพลอยเซอร์คอนก่อนเผาและหลังเผาในช่วงอัลตราไวโอเลตถึงใกล้อินฟราเรดด้วย UV-VIS-NIR spectrophotometer, Hitachi Model U-4100 วัดสเปกตรัมและคำนวณสีด้วยโปรแกรม CIE  $L^*a^*b^*$  ด้วยเครื่องเดียวกัน

4. บันทึกสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของอินฟราเรดช่วงใกล้ (Near Infrared) ด้วยเครื่อง Nicolet 750 FT-IR spectrometer มี Detector เป็น PbSe ทำการ scan 64 ที่ resolution 4  $\text{cm}^{-1}$  และบันทึกสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของอินฟราเรดช่วงกลาง (Mid Infrared) ด้วยเครื่อง Nicolet 6700 FT-IR spectrometer ที่มี Detector เป็น MCT ทำการ scan 128 ที่ resolution 4  $\text{cm}^{-1}$  การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคดิฟฟิวรีฟลักเตนซ์ (Diffuse reflectance technique) จะใช้อุปกรณ์เพิ่มเติม Collector<sup>TM</sup> ของ Spectra-Tech. Inc. USA โดยการวิเคราะห์แต่ละตัวอย่างจะทำการวิเคราะห์ซ้ำหลายครั้ง เนื่องจากสเปกตรัมที่ได้จะมีผลจากการวางตัวอย่าง สำหรับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเอทีอาร์ (Attenuated total reflectance (ATR) infrared spectroscopy) จะใช้อุปกรณ์เพิ่มเติม Seagull<sup>TM</sup> Harrick โดยมีมุมตกกระทบ 45 องศา และใช้เจอร์มาเนียม (Ge) เป็นปริซึมหรือ Internal Reflection Element (IRE)

5. บันทึกสเปกตรัมการดูดกลืนแสงรามานด้วย Nicolet 9650 FT-Raman spectrometer ที่ใช้เลเซอร์ความยาวคลื่น 1064 nm โดยการวิเคราะห์แต่ละตัวอย่างจะทำการยิงซ้ำหลายๆ ครั้ง

## ผลการทดลองและอภิปรายผล

ก่อนทำการเผาเพทายจะแยกเพทายออกเป็น 2 กลุ่ม กลุ่มละประมาณ 200 ตัวอย่าง ได้แก่ กลุ่มเพทายสีน้ำตาลเข้ม และกลุ่มเพทายสีน้ำตาลอ่อน โดยก่อนทำการเผาจะสุ่มตัวอย่างเพทายทั้งสองกลุ่มไปตรวจวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือวิเคราะห์ขั้นสูงดังกล่าวข้างต้น เมื่อทำการเผาที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส

ในบรรยากาศรีดิวซิงค์เสร็จแล้ว จะนำตัวอย่างเพทายทั้งสองกลุ่มมาทำการศึกษถึงการเปลี่ยนแปลงสีด้วยเครื่องมือเดียวกัน



**รูปที่ 2** ตัวอย่างเพทายกลุ่มสีน้ำตาลเข้มก่อนเผา (ซ้าย) และเพทายกลุ่มสีน้ำตาลอ่อนก่อนเผา (ขวา)

### **ปริมาณธาตุมลทินบางตัวที่พบในตัวอย่างเพทายที่วัดด้วยเครื่อง EDXRF และ LA ICP-MS**

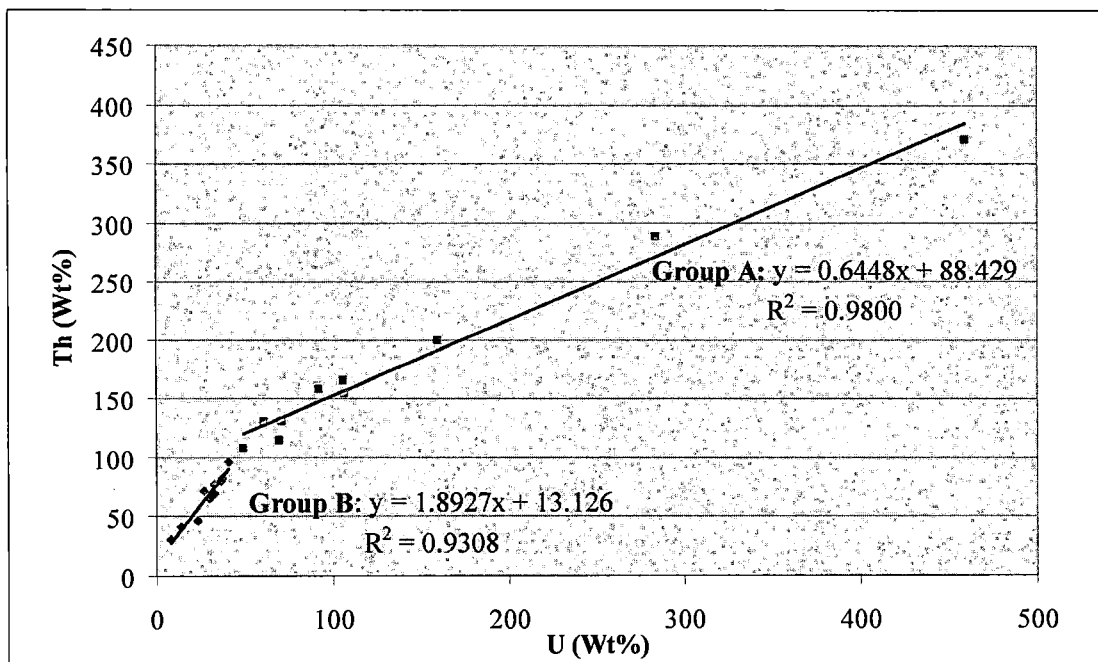
จากการวิเคราะห์ปริมาณธาตุมลทินในเพทายทั้งกลุ่มสีเข้มและสีอ่อนด้วยเครื่อง EDXRF พบว่า นอกจากเพทายจะมีธาตุมลทิน U, Hf และ Th แล้วยังตรวจพบ  $Fe_2O_3$  อยู่ในช่วงตั้งแต่ 0.02-0.11 Wt%,  $Cr_2O_3$  อยู่ในช่วงตั้งแต่ 0.01-0.05 Wt% และ MnO ตั้งแต่ 0.01-0.16 Wt% อีกด้วย แต่พบว่าปริมาณ U, Hf และ Th น้อยมากในบางตัวอย่างไม่สามารถตรวจพบเนื่องจากขีดจำกัดของเครื่องมือ จึงนำตัวอย่างดังกล่าวไปทำการวิเคราะห์ด้วย LA ICP-MS ซึ่งมีขีดจำกัดต่ำกว่า ผลการวิเคราะห์ปริมาณ U, Hf และ Th ที่มีในกลุ่มตัวอย่างทั้งเพทายสีน้ำตาลเข้ม และเพทายสีน้ำตาลอ่อนก่อนเผาแสดงดังตารางที่ 1 ซึ่งเป็นค่าเฉลี่ยจากการยิง 3 จุด ในการวิเคราะห์แต่ละตัวอย่าง และนำค่าปริมาณ U และ Th ที่มีในตัวอย่างแต่ละกลุ่มไปพลอตกราฟเพื่อหาความสัมพันธ์ระหว่าง U และ Th ซึ่งเป็นธาตุที่สามารถคายรังสีที่จะไปทำลายโครงสร้างของเพทาย ดังแสดงในรูปที่ 3



ตาราง 1 ปริมาณธาตุ Hf, Th และ U ที่พบในตัวอย่างพลอยแพทายก่อนเผาที่วัดด้วยเครื่อง Laser ICP-MS

ตัวอย่าง แพทาย สีอ่อน	องค์ประกอบธาตุ			ตัวอย่าง แพทาย สีเข้ม	องค์ประกอบธาตุ		
	Hafnium Wt%	Thorium Wt%	Uranium Wt%		Hafnium Wt%	Thorium Wt%	Uranium Wt%
A1	1.55	23	47	B1	2.21	61	131
A2	1.71	41	47	B2	1.73	49	108
A3	1.50	37	83	B3	1.24	107	155
A4	1.69	30	65	B4	1.16	71	131
A5	1.67	23	77	B5	1.20	108	166
A6	1.51	36	81	B6	0.97	160	200
A2	1.50	23	30	B7	1.06	92	159
A8	1.00	27	72	B8	0.95	284	289
A9	0.88	14	47	B9	0.72	459	371
A10	1.03	8	31	B10	0.68	70	115

\*ค่าเฉลี่ยจาก 3 จุดที่ยิง



รูปที่ 3 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณยูเรเนียมและทอเรียมในแพทายในกลุ่มสีน้ำตาลอ่อน (B) และน้ำตาลเข้ม (A)

จากตารางที่ 1 และกราฟในรูปที่ 3 แสดงให้เห็นว่าปริมาณ U ในเพทายกลุ่มสีน้ำตาลเข้มส่วนใหญ่มีปริมาณมากกว่าเพทายกลุ่มสีน้ำตาลอ่อน แสดงว่าถ้าเพทายมีปริมาณ U มาก U จะเกิดการคายรังสีแอลฟาได้มากและทำให้โครงสร้างของเพทายที่เดิมไม่มีสีนั้นถูกทำลาย และเกิดสีน้ำตาลแดงที่มาจาก color center ได้ (<http://www.nst.or.th/article/article143/article4820.htm> [online]) แต่อย่างไรก็ตามความเข้มสีอาจขึ้นอยู่กับปริมาณธาตุมลทินประเภทอื่นๆ ด้วย จากกราฟในรูป 3 พบว่าปริมาณความเข้มชั้น U แปรเป็นเชิงเส้นกับ Th ทั้ง 2 ชุด ความเข้มสีจึงอาจขึ้นอยู่กับความเข้มชั้น U ที่สัมพันธ์กับ Th และการกระจายตัวของ Th:U ก่อนข้างสมำเสมอ โดยมีอัตราส่วนประมาณ 1-2

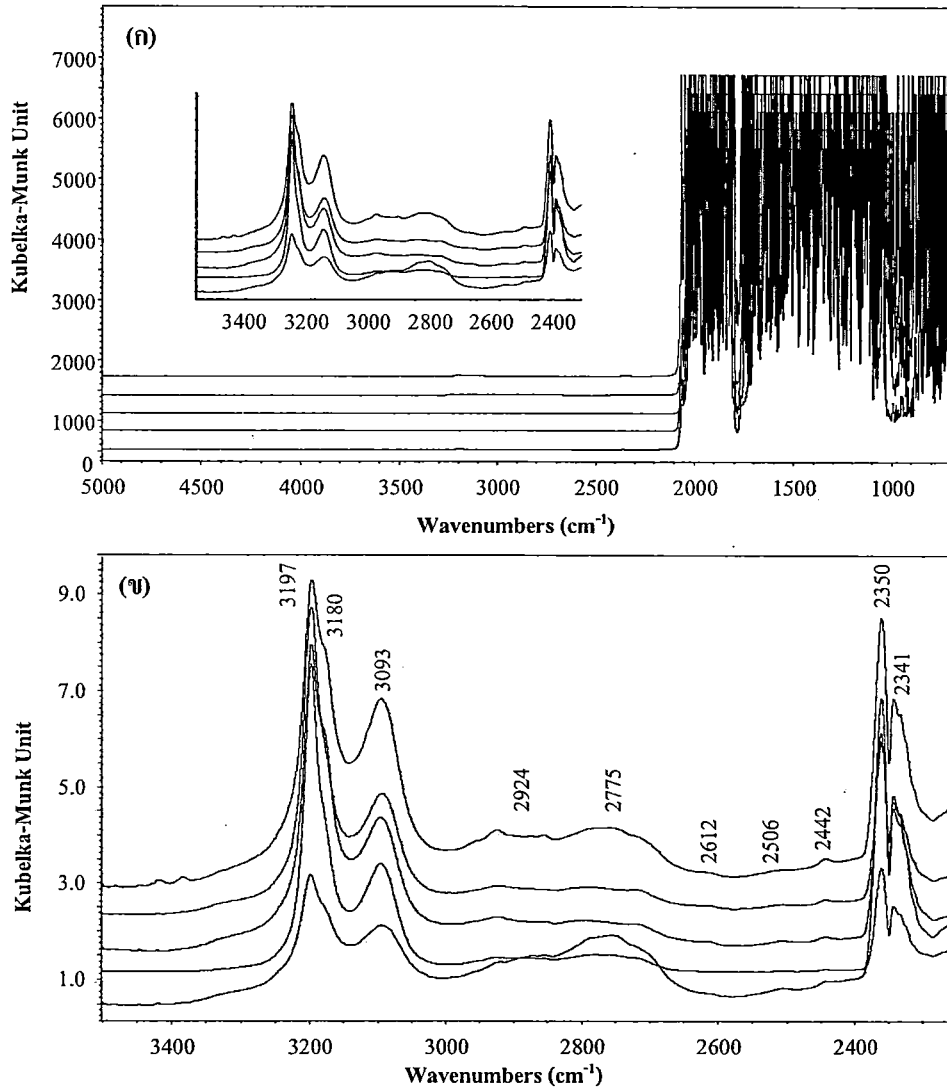
### ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีเชิงโมเลกุล

การศึกษาด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปีจะทำการศึกษาทั้งในช่วงอินฟราเรดช่วงใกล้ (Near infrared spectroscopy) และ อินฟราเรดช่วงกลาง (Mid infrared spectroscopy) เมื่อนำเพทายในกลุ่มสีน้ำตาลอ่อน และน้ำตาลเข้มก่อนเผาไปทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคอินฟราเรดด้วยอุปกรณ์เพิ่มเติม เทคนิคดีฟิวรีฟเลกแดนซ์ ตัวอย่างผลการวิเคราะห์แสดงดังรูปที่ 4 และ 5

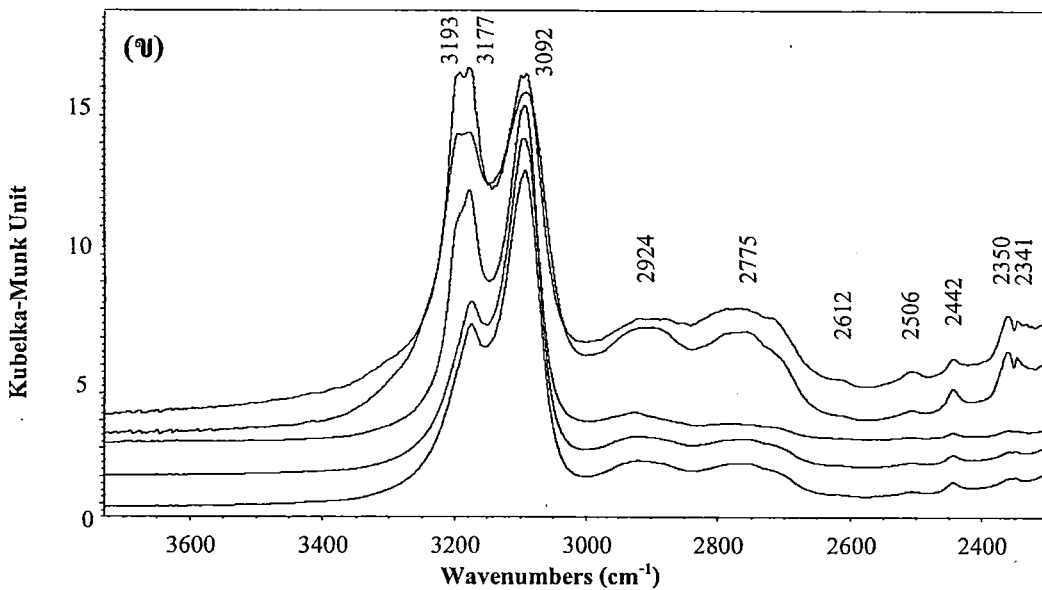
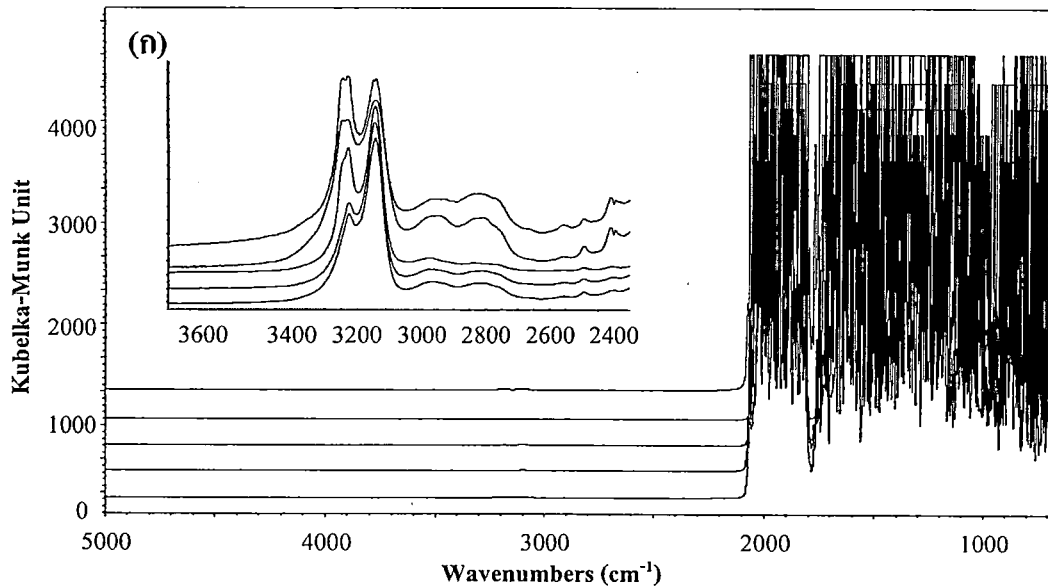
จากตัวอย่างอินฟราเรดสเปกตรัมของเพทายสีน้ำตาลอ่อน และสีน้ำตาลเข้มในรูปที่ 4ก และ 5ก ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิคดีฟิวรีฟเลกแดนซ์ พบว่าสเปกตรัมในช่วง fundamental band ตั้งแต่ 1500- 400  $\text{cm}^{-1}$  มีการดูดกลืนสูงมาก ไม่สามารถให้ข้อมูลใดๆ ของโครงสร้างเพทายได้ แต่หากพิจารณาอินฟราเรดสเปกตรัมตั้งแต่ 3700-2300  $\text{cm}^{-1}$  สามารถให้ข้อมูลที่เกี่ยวข้องกับ OH species และ  $\text{SiO}_4$  ในโครงสร้างของเพทายได้ (สเปกตรัมที่ตำแหน่ง 2350 และ 2341  $\text{cm}^{-1}$  เกิดจากการดูดกลืนของคาร์บอนไดออกไซด์ในบรรยากาศขณะทำการทดลอง)

เมื่อพิจารณาสเปกตรัมของกลุ่มเพทายสีน้ำตาลอ่อน (รูป 4ข) จะเห็นได้ว่าพีการดูดกลืนที่ตำแหน่ง 3197, 3180 และ 3093  $\text{cm}^{-1}$  มีแนวโน้มไปในทางเดียวกัน คือพีคที่ 3197  $\text{cm}^{-1}$  มีการดูดกลืนสูงกว่าที่ตำแหน่ง 3093  $\text{cm}^{-1}$  นอกจากนี้ยังพบ board band ที่ตำแหน่ง 2775 และ 2994  $\text{cm}^{-1}$  ซึ่งเป็นลักษณะการดูดกลืนแสงของ high zircon เนื่องจากอินฟราเรดสเปกตรัมที่แสดงการดูดกลืนแสงของ OH species ของโมเลกุลน้ำของ metamict ที่พบใน intermediate zircon และ low zircon ที่เกิดจากการถูกทำลายด้วยรังสีของธาตุมลทินนั้นจะมีลักษณะเป็น board band ที่ตำแหน่ง 3600-3400  $\text{cm}^{-1}$  (Geister., T., et.al., 2003) แสดงให้เห็นว่าเพทายที่นำมาทดลองนี้เป็นชนิด high zircon คือมีลักษณะเป็น crystal สูง และเกือบไม่มีความเป็น amorphous ของ metamict เลย เนื่องจากการทดลองนี้เป็นการวิเคราะห์แบบ Non-polarization infrared spectroscopy ดังนั้นผลของอินฟราเรดสเปกตรัมจะมีทั้งพีการดูดกลืนที่ตำแหน่ง 3197, 3180 และ 3093  $\text{cm}^{-1}$  ซึ่งจะพบในกรณีวิเคราะห์ในแนวขนานกับแกนแสง (E//c) และพีการดูดกลืนที่ตำแหน่ง 2775 และ 2994  $\text{cm}^{-1}$  ซึ่งจะพบในกรณีวิเคราะห์ในแนวตั้งฉากกับแกนแสง (E $\perp$ c) ซึ่งพีคดังกล่าวเป็นการดูดกลืนที่สัมพันธ์กับ Si-O overtone ที่เรียกว่า “three phonon combination mode” ของ  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  (Woodhead, J. A., 1991) สำหรับพีการดูดกลืนที่ 2500-1400  $\text{cm}^{-1}$  ที่เรียกว่า “two phonon combination

mode” ของ  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  นั้นจะมีลักษณะคล้ายๆ กันในทุกตัวอย่าง นอกจากนี้บางตัวอย่างยังพบ Sharp peak ที่ตำแหน่ง 3385 และ 3420  $\text{cm}^{-1}$  ซึ่งตรงกับพีคการดูดกลืนของ OH species ที่จัดตัวอยู่ใน Si-occupied และ Si-vacant tetrahedral ในโครงสร้างของเพทายตามลำดับ ลักษณะ sharp peak ความเข้มต่ำนั้นแสดงให้เห็นว่าบางส่วนของโครงสร้างที่เป็น metamict zircon นั้นมีน้อยมาก (Geister., T., et.al., 2003)



รูปที่ 4 อินฟราเรดสเปกตรัมของกลุ่มเพทายสีน้ำตาลอ่อนก่อนเผาจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคดิฟฟิวรีแฟลกแตนซ์

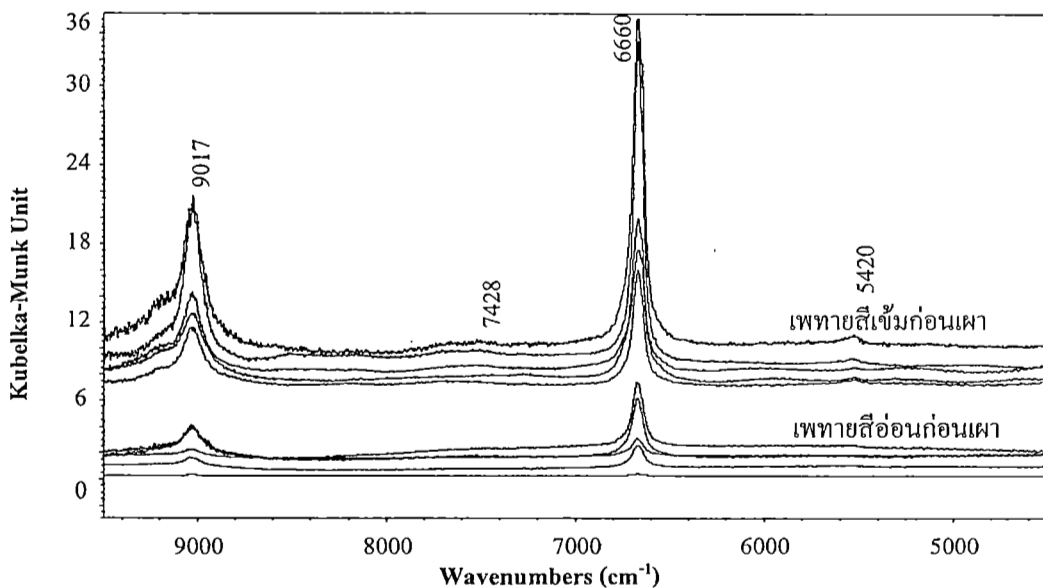


รูปที่ 5 อินฟราเรดสเปกตรัมของกลุ่มเพทายสีน้ำตาลอ่อนก่อนเผาจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคคิฟฟิวรี แพลกแดนซ์

พิจารณาสเปกตรัมของเพทายกลุ่มสีน้ำตาลเข้ม (รูป 5ข) พบว่าอินฟราเรดสเปกตรัมของการดูดกลืนของ “three phonon combination mode” ของ  $[\text{SiO}_4]^-$  ในบริเวณ  $3400\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$  มีพีคการดูดกลืนที่ตำแหน่ง  $3197, 3180$  และ  $3093\text{ cm}^{-1}$  มี intensity ratio ต่างกัน ส่วนมากจะมีพีคที่ตำแหน่ง  $3093\text{ cm}^{-1}$  สูงกว่า ลักษณะรูปแบบของแถบการดูดกลืนที่แตกต่างกันไป แสดงให้เห็นถึงการจัดเรียงตัวของโมเลกุลในโครงสร้างที่ซับซ้อนกว่า อาจเกิดจากการที่ในเพทายสีเข้มมีปริมาณ U มาก เนื่องจากเมื่อ

โครงสร้างของเพทายที่ไม่มีธาตุมลทินจะไม่มีสี แต่หากมี U เป็นธาตุมลทินจะมีการ decay ของรังสีในโครงสร้างทำให้เพทายกลายเป็นสีน้ำตาลแดง และการที่มี U ในโครงสร้างมาก เมื่อเกิดการ decay  $\alpha$ -particle มากก็จะมีการทำลายโครงสร้างจะเกิดขึ้นได้มาก และทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างที่ซับซ้อนกว่า ทำให้โครงสร้างของเพทายจากที่เป็น  $ZrSO_4$  เกิดการเปลี่ยนแปลงเป็น  $ZrO_4$  และ  $SiO_2$  ได้ (Woodhead, J. A., 1991)

เมื่อพิจารณาสเปกตรัมอินฟราเรดช่วงใกล้ (Near infrared spectroscopy) ของเพทายสีน้ำตาลเข้มเทียบกับเพทายสีน้ำตาลอ่อนดังรูปที่ 6 จะพบพีคการดูดกลืนเด่นๆ ได้แก่ พีคการดูดกลืนของ  $U^{5+}$  ที่ตำแหน่ง  $6600$  และ  $9017\text{ cm}^{-1}$  (Vance E. R., Mackey D.J., 1975; Zhang M., et. al., 2002) สังเกตได้ว่าพีคการดูดกลืนแสงของ  $U^{5+}$  ในเพทายกลุ่มสีน้ำตาลเข้มจะมีค่าการดูดกลืนแสงสูงกว่ากลุ่มสีน้ำตาลอ่อน แสดงว่าเพทายสีเข้มมีปริมาณ  $U^{5+}$  มากกว่าเพทายสีน้ำตาลอ่อน ซึ่งตรงกับการวิเคราะห์ปริมาณธาตุด้วยเครื่อง LA ICP-MS ดังตารางที่ 1 นอกจากนี้ยังพบการดูดกลืนแสงความเข้มต่ำของ combination band ของ OH species ที่ตำแหน่งการดูดกลืน  $7428$  และ  $5420\text{ cm}^{-1}$  ด้วย

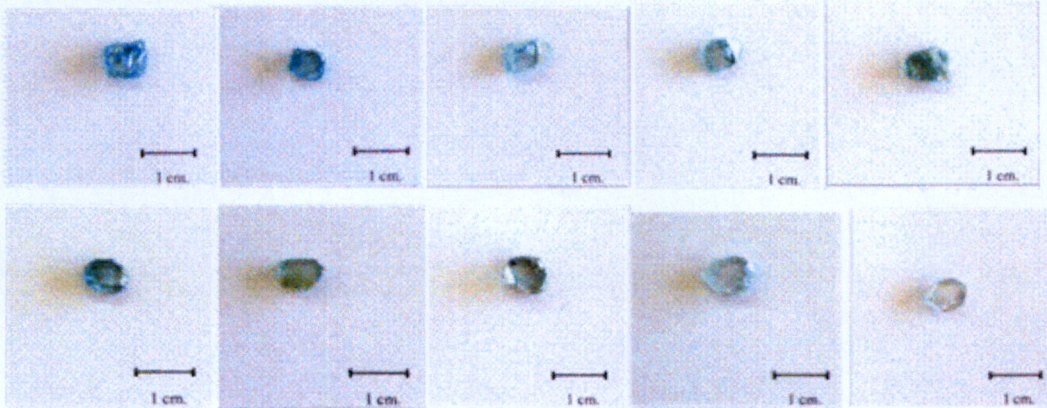


รูปที่ 6 อินฟราเรดสเปกตรัมของกลุ่มเพทายสีน้ำตาลอ่อนก่อนเผาจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค เอทีอาร์เอฟทีไออาร์สเปกโทรสโกปี

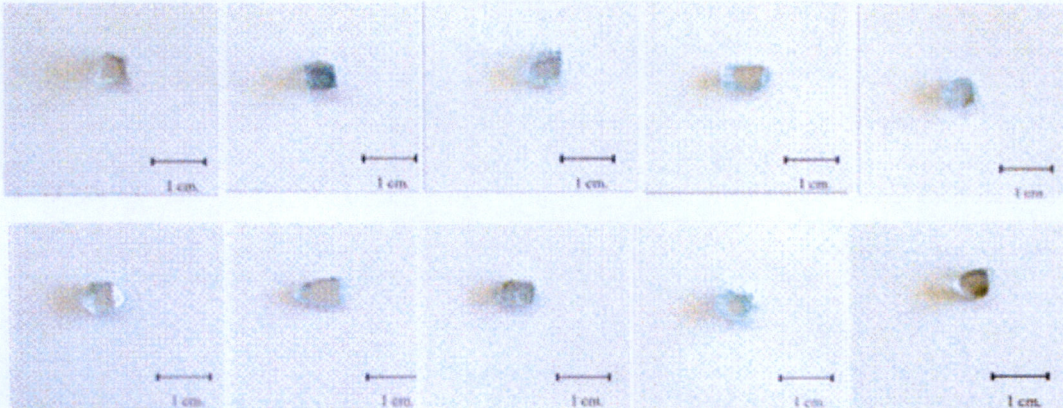
### ผลการเผาเพทายที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส

เมื่อนำเพทายทั้งสองกลุ่มไปเผาที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส ในบรรยากาศรีดิวซิงค์ พบว่าเพทายทั้งสองกลุ่มมีการเปลี่ยนสีจากน้ำตาลแดงเป็นสีฟ้าจนถึงขาว เพทายสีน้ำตาลแดงเข้มเมื่อเผาจะได้สีฟ้าเข้มกว่าการเผาจากสีน้ำตาลแดงอ่อน แต่ไม่เป็นเช่นนั้นในเพทายทุกตัวอย่าง ตัวอย่างเพทายก่อนและหลังเผาแสดงดังรูป 7

ก: เพทายที่ได้จากการเผาจากเพทายกลุ่มที่น้ำตาลเข้ม



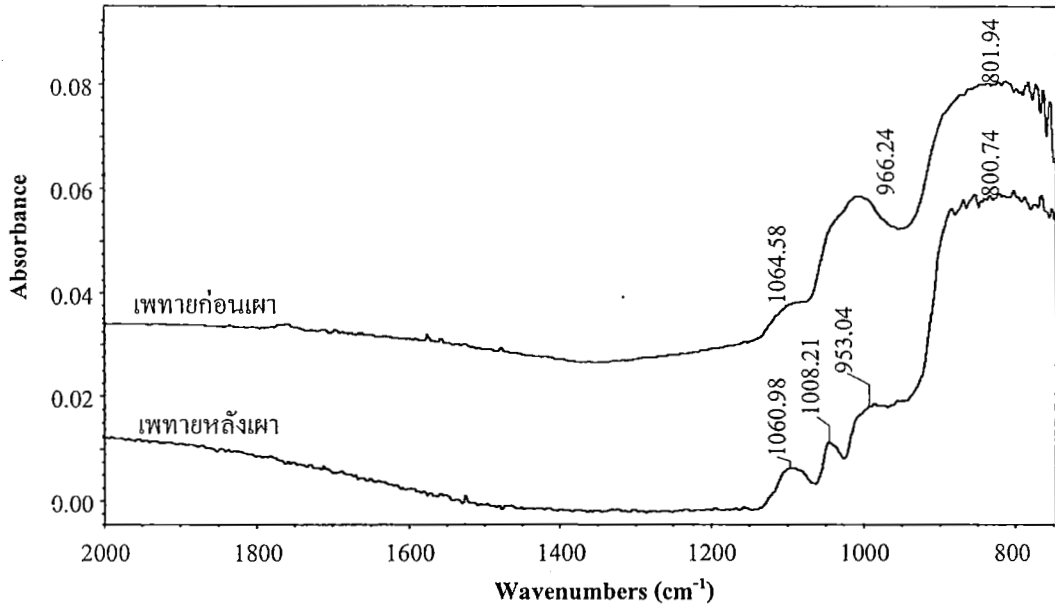
ข: เพทายที่ได้จากการเผาจากเพทายกลุ่มที่น้ำตาลอ่อน



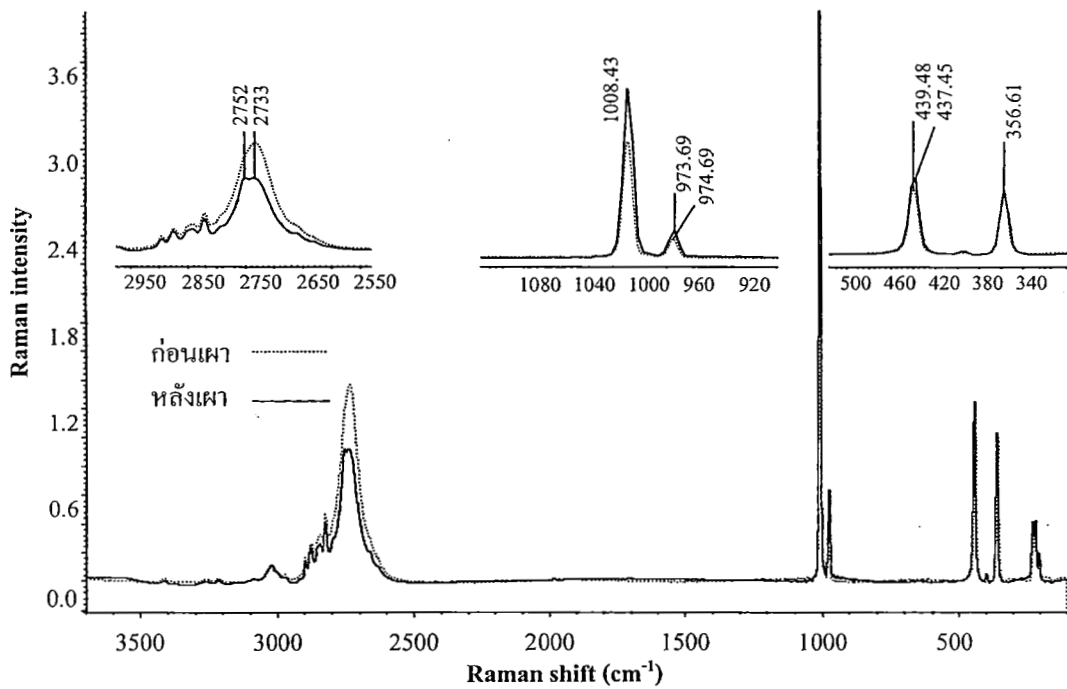
รูปที่ 7 ตัวอย่างเพทายสีฟ้าจนถึงขาวที่ได้จากการเผาจากเพทายกลุ่มสีน้ำตาลเข้ม (ก), และเพทายที่เผาจากเพทายกลุ่มสีน้ำตาลอ่อน (ข) ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส ภายใต้สภาวะรีดิวซิงค์

เพื่อทำการศึกษากการเปลี่ยนแปลงสีของเพทายจึงทำการศึกษากการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของเพทายด้วยจากรูปที่ 4 และ 5 พบว่าอินฟราเรดสเปกตรัมในช่วง Mid Infrared บริเวณ fundamental region ( $1500-400\text{ cm}^{-1}$ ) จะเกิดการดูดกลืนแสงที่สูงมาก จึงทำการวิเคราะห์เพทายทั้งก่อนและหลังเผาด้วยเทคนิคเอทีอาร์สเปกโทรสโกปี ผลการวิเคราะห์เพทายทั้งก่อนและหลังเผาโดยสุ่มตัวอย่างมาวิเคราะห์ พบว่า ตัวอย่างเพทายเกือบทั้งหมดมีการดูดกลืนแสงเปลี่ยนไปหลังเผา ตัวอย่างอินฟราเรดสเปกตรัมแสดงในรูปที่ 7 จะเห็นได้ว่าเพทายก่อนเผามีพีคการดูดกลืนแสงที่ตำแหน่ง  $1064$  และ  $996\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งสัมพันธ์กับการดูดกลืนแสงของ symmetric stretching และ antisymmetric stretching ของ  $\text{SiO}_2$  และ  $\text{SiO}_4$  ตามลำดับ โดยพีคที่ตำแหน่ง  $1006\text{ cm}^{-1}$  เกิดจากการเหนี่ยวนำของ  $\text{Zr}^{4+}$  (Makreski, P., 2005) เมื่อโครงสร้างหลักของเพทายเดิม (สีน้ำตาลแดง) ถูกทำลายโดยรังสีแกมมาที่ U ภายออกมา โครงสร้างเพทายจะประกอบไปด้วย  $\text{ZrSiO}_4$ ,  $\text{ZrO}_2$  และ  $\text{SiO}_2$  อินฟราเรดสเปกตรัมของเพทายก่อนเผา (สีน้ำตาลแดง) จึงพบพีคที่สัมพันธ์กับ metamict zircon ที่ตำแหน่งประมาณ  $800$  และ  $1060\text{ cm}^{-1}$  (Zhang, M., 2002) เมื่อเพทายได้รับความร้อนจากการเผา อินฟราเรดสเปกตรัมจะเปลี่ยนแปลงไป เกิด peak shift จาก  $966\text{ cm}^{-1}$  ไปเป็น  $953\text{ cm}^{-1}$  แสดงว่าเพทายมีความเป็น metamict ลดลง และเกิดพีคใหม่ที่ตำแหน่ง  $1008\text{ cm}^{-1}$  ที่สัมพันธ์กับ symmetric stretching ของ  $\text{SiO}_4$  การเปลี่ยนแปลงดังกล่าวอาจเกิดจากเพทายเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างกลับมาเป็นผลึกอีกครั้ง (Recrystallization) และมีการทำลายศูนย์กลางสี่แบบเดิม (ที่ทำให้เกิดสีน้ำตาลแดง) ทำให้เกิดการ recovery ของโครงสร้างมาเป็นเพทายที่เป็น crystalline มากขึ้น ยืนยันได้จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิครามานดังรูปที่ 9

รูปที่ 9 พบพีครามานที่ตำแหน่ง  $1008\text{ cm}^{-1}$  ( $B_{1g}$ , Si-O  $V_3$  stretching),  $973\text{ cm}^{-1}$  ( $A_{1g}$ , Si-O  $V_1$  stretching),  $439\text{ cm}^{-1}$  ( $A_{1g}$ , Si-O  $V_2$  stretching) และ external mode ที่ตำแหน่ง  $356\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งสัมพันธ์กับโครงสร้าง  $\text{SiO}_4$  จากรูปจะเห็นว่าพีคที่ตำแหน่งดังกล่าวหลังการเผาเปลี่ยนไป เนื่องจากมีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของเพทายเกิดขึ้น การเกิด sharp peak ที่สูงขึ้นที่ตำแหน่ง  $1008\text{ cm}^{-1}$  และ  $973\text{ cm}^{-1}$  และพีคที่ตำแหน่ง  $2733\text{ cm}^{-1}$  ลดลงเกิดพีคใหม่ที่  $2752\text{ cm}^{-1}$  แสดงให้เห็นถึงการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของ damaged zircon ที่มีโครงสร้างดีขึ้นนั่นเอง (Zhang, M., 2000) นอกจากนี้พีคที่ตำแหน่ง  $1008\text{ cm}^{-1}$  และ  $973\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งสัมพันธ์กับโครงสร้าง U และ Th ในโครงสร้างผลึกของเพทาย shift ไปทาง wavenumber สูงขึ้น ซึ่งแสดงถึงอัตราส่วน U:Th ที่เปลี่ยนไป อาจเกิดเนื่องจากการแทนที่ของอะตอม U แทนที่ Zr ในโครงสร้าง หรือมีการแลกเปลี่ยนประจุตามทฤษฎี charge transfer เกิดขึ้นได้ (Vance E. R., Mackey D.J., 1975, 1978)



รูปที่ 8 อินฟราเรดสเปกตรัมของตัวอย่างเพทายก่อนเผา (สีน้ำตาล) และหลังเผา (สีฟ้า) จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเอทีอาร์สเปกโทรสโกปี



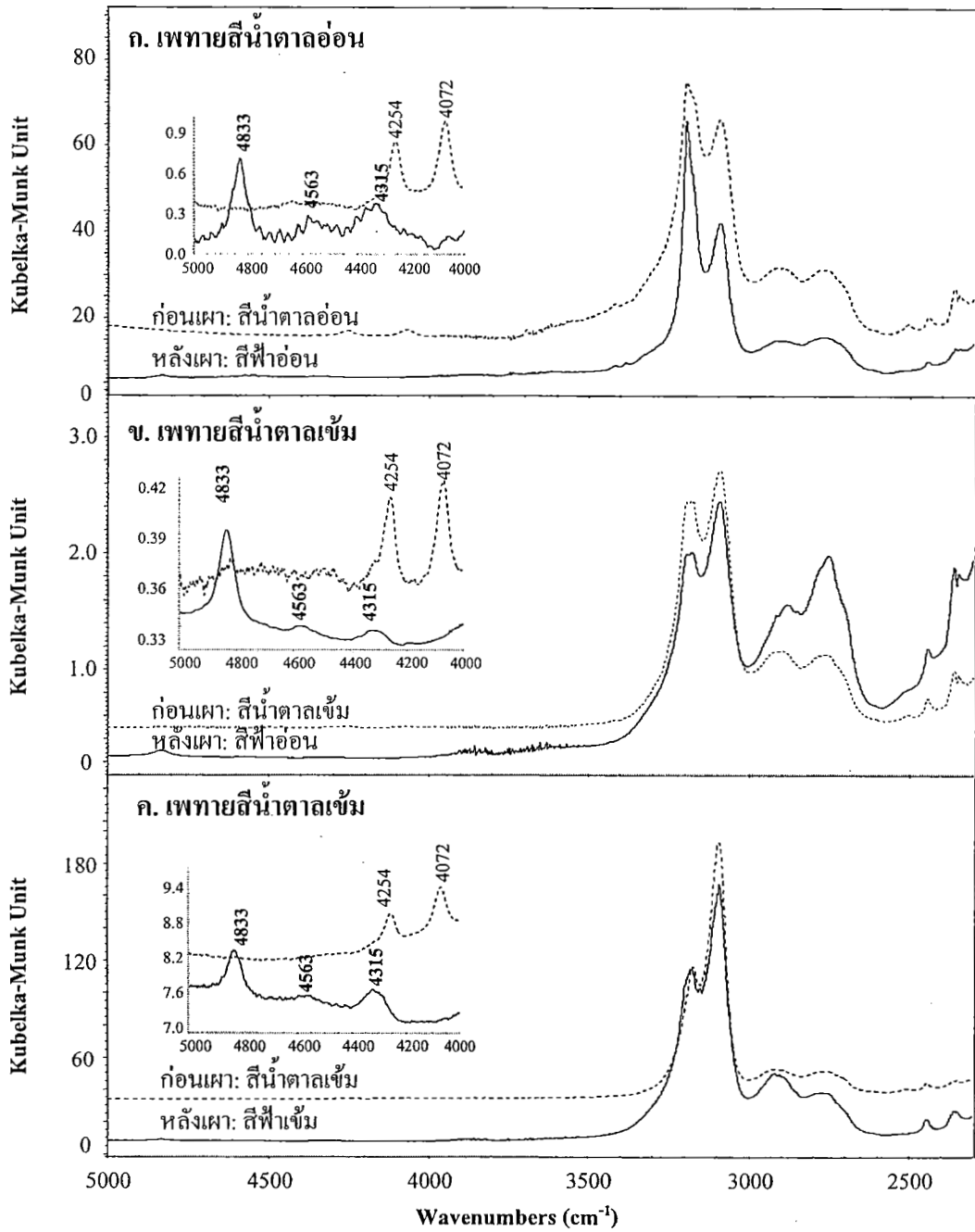
รูปที่ 9 รามานสเปกตรัมของตัวอย่างเพทายก่อนเผา (สีน้ำตาล) และหลังเผา (สีฟ้า) จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโกปี



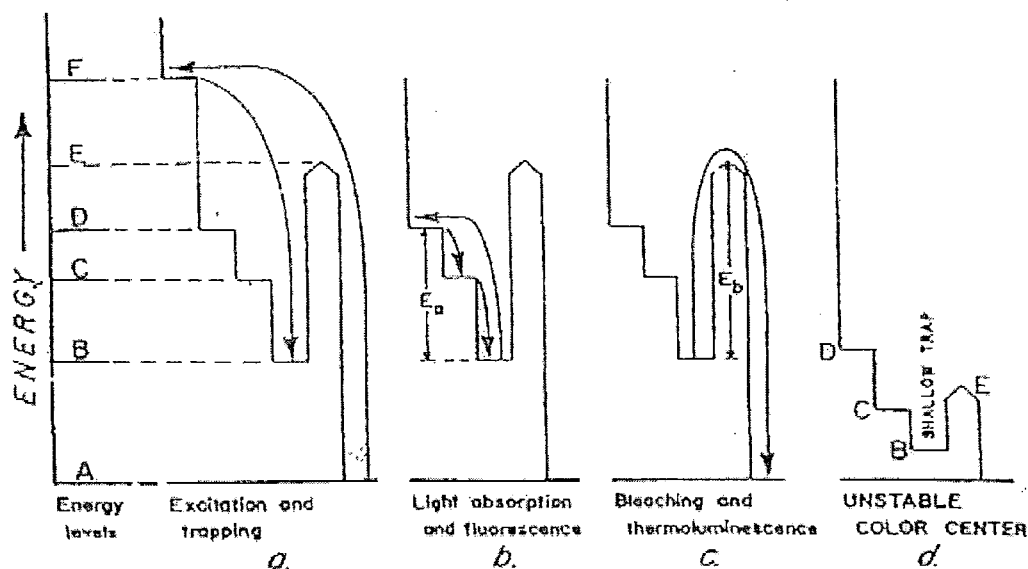
จากการพิจารณาอินฟราเรดสเปกตรัมของตัวอย่างเพทายก่อนเผาและหลังเผาด้วยเทคนิคฟิวิรี แพลกแดนซ์ดังรูป 10 พบว่าไม่วก่อนเผาตัวอย่างเพทายจะเป็นสีน้ำตาลเข้มหรือน้ำตาลอ่อน เมื่อเผาได้สีฟ้า อินฟราเรดสเปกตรัมจะปรากฏพีคการดูดกลืนแสงที่ตำแหน่ง 4833, 4563 และ 4315  $\text{cm}^{-1}$  เกิดขึ้น ในขณะที่พีคที่ตำแหน่ง 4252 และ 4072  $\text{cm}^{-1}$  ที่พบในเพทายสีน้ำตาลก่อนเผาหายไป พีคการดูดกลืน 4563 และ 4315  $\text{cm}^{-1}$  สัมพันธ์กับการดูดกลืนของ OH species ของโมเลกุลน้ำ พบว่าเมื่อเผาเพทายแล้ว โมเลกุลน้ำเกิดการเปลี่ยนแปลง โครงสร้างใหม่เกิดพีคที่ตำแหน่ง 4252 และ 4072  $\text{cm}^{-1}$  สำหรับพีคที่ตำแหน่ง 4833  $\text{cm}^{-1}$  คือพีคการดูดกลืนแสงของ  $\text{U}^{4+}$  (Vance E. R., Mackey D.J., 1975, 1978, Fielding, P.E., 1970) ซึ่งสัมพันธ์กับการเกิดสีฟ้าของเพทายหลังการเผา แสดงว่าเมื่อทำการเผา โครงสร้างของเพทายที่เคยถูกทำลายด้วยรังสีแอลฟาจากการคายรังสีของ U เกิดการจัดเรียงโมเลกุลใหม่ เนื่องจากเพทายที่ไม่มีธาตุมลทินมีโครงสร้าง  $\text{ZrSiO}_4$  หากมี U และ Th ในโครงสร้างจะเกิดการคายรังสี (แอลฟา) ออกมา ไปทำลายโครงสร้างหลักของเพทาย ทำให้ได้สีน้ำตาลเกิดขึ้น ซึ่งการเกิดสีอธิบายได้จากการเกิด color center

Color centers คือการเกิดสีเนื่องจากความไม่สมบูรณ์ของผลึก (เกิดรอยในผลึกที่ทำให้เกิดการดูดกลืนแสง) ส่วนใหญ่เกิดขึ้นเนื่องจากการทำลายของรังสี (radiation damage) เช่น ร่องรอยจากการได้รับรังสีแกมมา รังสีที่ได้รับมาจากธรรมชาติ (เช่น ในเพทายเกิดจากแร่ธาตุ U, Th) ถ้าเกิดร่องรอยจากการได้รับรังสี อิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ไปจากตำแหน่งปกติ กระโดดขึ้นไปอยู่ที่ตำแหน่งว่างในโครงสร้างผลึก (trap) ผลึกชนิดหนึ่งอาจมี electron trap หลายชนิด อิเล็กตรอนในแต่ละ trap จะดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นจำเพาะ สีที่เรามองเห็น จึงเป็นสีที่ไม่ถูกดูดกลืนจากอิเล็กตรอนใน trap เหล่านี้ (Nassau, K., 1994) เนื่องจาก color center เป็นรูปแบบหนึ่งของร่องรอยความไม่สมบูรณ์ของผลึก ซึ่งสามารถเคลื่อนที่เมื่อได้รับพลังงาน เช่น ในกรณีนี้ได้รับความร้อนหลายร้อยองศาเซลเซียส ทำให้เมื่ออิเล็กตรอนเคลื่อนที่ออกจาก trap จะทำให้ color center เคลื่อนที่ไปด้วย และทำให้สีเปลี่ยนแปลงไป ดังแสดงในรูป 11 สีของเพทายก่อนการเผาจากที่เป็นสีน้ำตาล หลังเผาเมื่อ color center เปลี่ยนแปลงไปหรือถูกทำลาย เพทายจึงเปลี่ยนเป็นสีฟ้า โดยจากการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงสีอาจเป็นแบบ hole center ของ  $\text{U}^{4+}$  (Vance E. R., Mackey D.J., 1978; Fielding, P.E., 1970)

นอกจากนี้สังเกตได้ว่า เพทายสีฟ้าอ่อนจะมีพีคการดูดกลืนแสงของ  $\text{U}^{4+}$  ที่มีค่าต่ำกว่าการเพทายสีฟ้าเข้ม แสดงว่าในเพทายสีฟ้าอ่อนจะมีปริมาณ  $\text{U}^{4+}$  น้อยกว่าเพทายสีฟ้าเข้ม ซึ่งเป็นไปตาม Beer's Law สำหรับสเปกตรัมของ Si-O overtone บริเวณ "three phonon combination mode" ที่เกิดจาก  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  ที่สัมพันธ์กับ OH species ของเพทายหลังเผามีค่าการดูดกลืนแสงเพิ่มขึ้น แสดงว่าเมื่อเผาแล้ว hydrous species ในโครงสร้าง crystalline zircon ลดลงนั่นเอง



รูปที่ 10 อินฟราเรดสเปกตรัมของตัวอย่างเพทายก่อนเผา (สีน้ำตาล) และหลังเผา (สีฟ้า) จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคดิฟฟิวรีฟเลกแดนซ์อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี



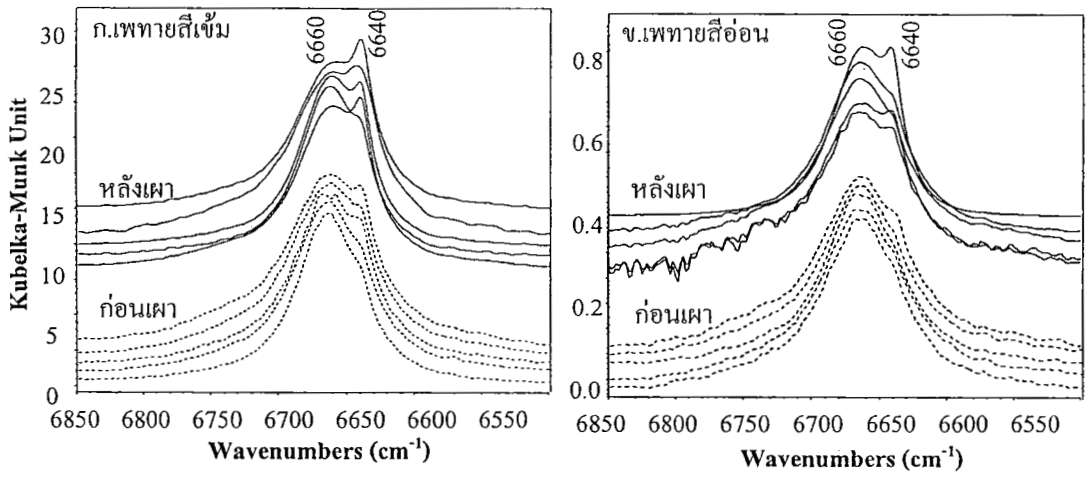
รูปที่ 11 การเปลี่ยนแปลงพลังงานของ color center (Nassau, K., 1994)

จากกระบวนการเปลี่ยนแปลงพลังงานของ color center แสดงในรูป 11a เมื่อเปรียบเทียบกับ การเกิด color center ของ U ในเพทาย อาจกล่าวได้ว่าเมื่อโครงสร้างของเพทายเกิดการดูดกลืนพลังงาน หรือถูกทำลายโครงสร้างจากการคายรังสีของ U ทำให้อิเล็กตรอนมีการเปลี่ยนแปลงจากสถานะพื้นของ A ไปสู่ระดับ F ซึ่งจะอยู่นอกขอบเขตของสเปกตรัมของรังสี UV และการคายพลังงานนี้จะเป็นผลให้อิเล็กตรอนเปลี่ยนระดับพลังงานกลับมาอยู่ในชั้น B ซึ่งในชั้นนี้ระบบสามารถดูดกลืนแสงขาวและเปลี่ยนระดับพลังงานของอิเล็กตรอนจากชั้น B ไปสู่ระดับ D ดังแสดงในรูปที่ 11b โดยการดูดกลืนพลังงานเท่ากับ  $E_a$  ( $E_a$  มีพลังงานที่ต่ำกว่า  $E_b$  เป็นผลให้อิเล็กตรอนเปลี่ยนระดับพลังงานแต่เนื่องจากระดับพลังงานมีค่าไม่สูงถึง  $E_b$  ทำให้อิเล็กตรอนนั้นไม่กลับมาสู่สถานะพื้น)

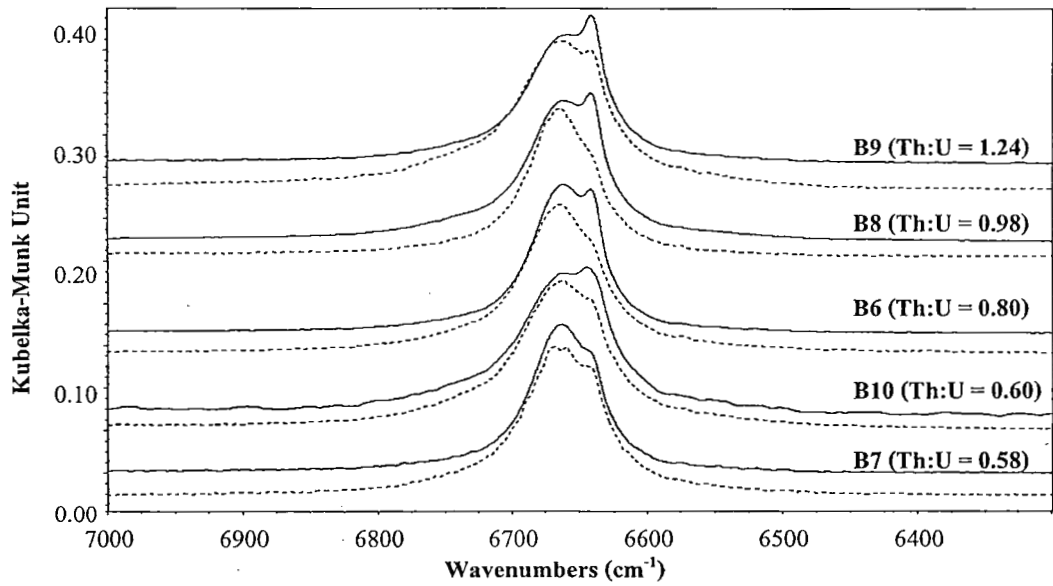
สำหรับการเรืองแสงของอัญมณี (Fluorescence) เกิดจากอิเล็กตรอนที่เปลี่ยนระดับพลังงานจาก D ไปยังระดับ C และ B ดังแสดงในรูป 11b แต่ถ้าความร้อนที่เกิดจากการเปลี่ยนระดับพลังงานของอิเล็กตรอนมีค่าเกินกว่าระดับพลังงาน  $E_a$  และ  $E_b$  ดังแสดงในรูป 11c จะเป็นผลให้อิเล็กตรอนกลับสู่สถานะพื้นพร้อมกับการเปล่งแสงในรูปของการวาวแสง ถ้าค่าของ  $E_b$  ไม่สูงมาก มีความเป็นไปได้ที่พลังงานจากแสงในช่วงที่สายตามองเห็นหรือช่วงรังสีเหนือม่วง สามารถทำให้อิเล็กตรอนกลับสู่สถานะพื้นทำให้เกิดการจางสีได้

เมื่อกล่าวถึงคุณสมบัติของ color center ที่อธิบายถึงคุณสมบัติการดูดกลืนและธรรมชาติของ อิเล็กตรอนและโฮลเซนเตอร์ (Nassau, K., 1994) อาจจะต้องอ้างถึงสิ่งหนึ่งสิ่งใดหรือทั้งสองสิ่งในการ ดูดกลืนแสงและการเกิดสี แต่จะมีน้อยมากที่เกิดการดูดกลืนแสงทั้งอิเล็กตรอนและโฮลคัลเลอร์เซนเตอร์ รูป 11b และ 11c แสดงความสัมพันธ์ของแรงยึดเหนี่ยวอิเล็กตรอนกับการเกิด color center ซึ่งจำเป็นต้อง ใช้ระดับพลังงานสูงเพื่อให้อิเล็กตรอนเปลี่ยนระดับพลังงานสู่สภาวะพื้น สีที่เกิดขึ้นนี้จึงเสถียรต่อแสงที่ อุณหภูมิห้อง แต่จะจางหายไปถ้าถูกทำให้ร้อนถึงระดับหลายร้อยองศาเซลเซียส ดังเช่นการเผาเพทาย เมื่อ เพทายที่มี color center เดิมเป็น  $U^{4+}$  hole center เมื่อนำมาเผาที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสจะทำให้โฮลอิเล็ก ตรอนมีพลังงานมากพอที่จะเอาชนะแรงยึดเหนี่ยวหลุดออกจาก trap จนทำให้ศูนย์กลางสีเคลื่อนที่หรือ หายไป เปลี่ยนจากเพทายสีน้ำตาลแดงเป็นสีฟ้า ถ้า Color center มีแรงยึดเหนี่ยวไม่มากหรือมี hole center ที่ตื้นดังแสดงในรูป 11d จะทำให้การจางสีสามารถเกิดได้โดยใช้พลังงานส่วนหนึ่งจากรังสี UV ซึ่งสีที่ เกิดขึ้นจะสามารถทำให้จางไปเมื่อถูกแสงแดด ซึ่งเท่ากับระดับพลังงาน D เพื่อให้สามารถข้ามแรงยึด เหนี่ยวอิเล็กตรอนไปได้ ซึ่งสีที่เกิดจาก color center ของพลอยส่วนใหญ่แทบจะทั้งหมดจะจางหายไปที่ อุณหภูมิประมาณ 700 องศาเซลเซียส ในบางกรณีที่ color center ของบางสีที่มีแรงยึดเหนี่ยวอิเล็กตรอน น้อยมาก สีจะไม่เสถียรที่อุณหภูมิห้อง (กองฟิสิกส์, พลังงานนิวเคลียร์และการใช้ประโยชน์, 2541)

พิจารณาอินฟราเรดสเปกตรัมของเพทายสีน้ำตาลเข้ม และน้ำตาลอ่อนก่อนเผา และหลังเผาที่ได้ เป็นเพทายสีฟ้าเข้มและฟ้าอ่อน พบว่าพีกที่มีการเปลี่ยนแปลงอย่างเห็นได้ชัดเจนได้แก่ พีกของการ ดูดกลืนแสงของ  $U^{5+}$  ที่ตำแหน่งประมาณ  $6660\text{ cm}^{-1}$  ดังแสดงในรูป 12 จากรูปจะเห็นว่าเพทายสีเข้มจะมี พีกที่ตำแหน่ง  $6660$  และ  $6640\text{ cm}^{-1}$  ที่ชัดเจนกว่าเพทายสีน้ำตาลอ่อนก่อนเผาที่มีพีกที่  $6660\text{ cm}^{-1}$  และ shoulder ที่ตำแหน่ง  $6640\text{ cm}^{-1}$  แต่หลังจากเผาแล้ว พบว่าพีกการดูดกลืนที่ตำแหน่งนี้เปลี่ยนแปลงไป โดย ทั้งเพทายก่อนและหลังเผามีพีกการดูดกลืนที่ตำแหน่ง  $6640\text{ cm}^{-1}$  เด่นชัดขึ้น และสังเกตได้ว่าสำหรับ ตัวอย่างเพทายก่อนเผาสีน้ำตาลเข้มที่มีปริมาณอัตราส่วน Th:U (Wt%) สูง จะมีพีกที่ตำแหน่ง  $6640\text{ cm}^{-1}$  สูงกว่าเพทายที่มีอัตราส่วน Th:U ต่ำ (ดังรูป 13) อาจเป็นไปได้ว่าการdecay ของรังสีและการเกิดสีจาก color center อาจมีหลายแบบที่เกิดขึ้น คือนอกจากจะมีการแลกเปลี่ยนประจุ หรือมีการแทนที่  $Zr^{4+}$  ด้วย  $U^{4+}$  ได้แล้วนั้น อาจเกี่ยวข้องกับแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนระหว่าง U และ Th



รูปที่ 12 อินฟราเรดสเปกตรัมแสดงการเปลี่ยนแปลงของ  $K$  ของตัวอย่างเพทายก่อนเผา (สีน้ำตาล) และหลังเผา (สีฟ้า) จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคดิฟฟิวรีแฟลกแดนซ์อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี



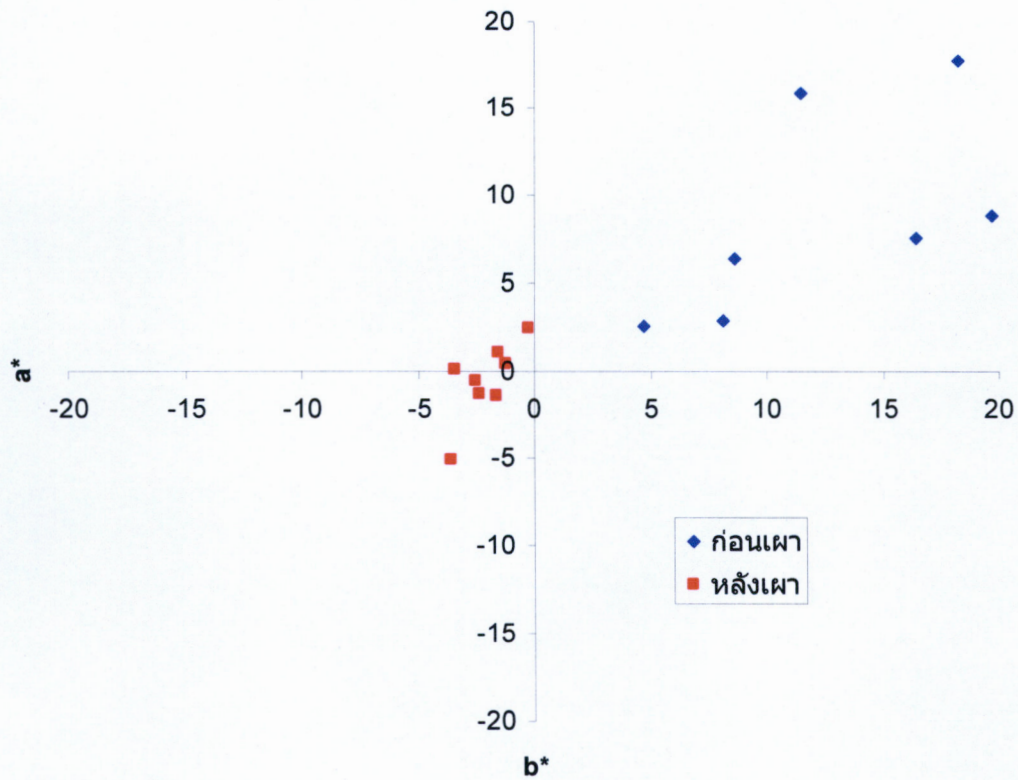
รูปที่ 13 อินฟราเรดสเปกตรัมแสดงการเปลี่ยนแปลงของ  $K$  ของตัวอย่างเพทายสีน้ำตาลเข้มก่อนเผา และหลังเผาที่ได้สีฟ้าแตกต่างกัน จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคดิฟฟิวรีแฟลกแดนซ์อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี

ผลการวัดสีเพทายสีน้ำตาลก่อนและหลังเผาด้วยเครื่อง UV-Vis spectroscopy โดยระบบ  $L^*a^*b^*$  CIE color แสดงดังตารางที่ 2 และกราฟในรูป 14 การวัดสีพบว่าเพทายก่อนเผาจะมีสีน้ำตาลแดงตรงกับค่า  $a^*$  และ  $b^*$  ที่ไปทางค่า  $a^*$  เป็นบวก  $b^*$  เป็นบวก คือ วัตถุเป็นสีแดง เพทายหลังเผาสีน้ำตาลเข้มถึงอ่อนที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส มีการเปลี่ยนสีเป็นสีฟ้าเกือบทั้งหมดตรงกับค่า  $a^*$  และ  $b^*$  ที่ไปทางค่า  $a^*$  และ  $b^*$  เป็นลบ ซึ่งแสดงถึงวัตถุมีสีฟ้าอมเขียว ส่วนผลการทดลองการวิเคราะห์เพทายก่อนเผาและหลังเผาด้วย UV-Vis NIR spectroscopy แสดงดังรูปที่ 15 และ 16 เพทายก่อนเผาสีน้ำตาลเข้มเมื่อเผาแล้วจะได้สีฟ้าที่เข้มกว่าสีน้ำตาลอ่อน จากยูวีสเปกตรัมพบว่า เพทายก่อนเผาสีน้ำตาลจะมีพีการดูดกลืนที่ตำแหน่ง 480, 1100 และ 1500 nm โดยพีคที่ตำแหน่ง 480 nm ของเพทายสีน้ำตาลที่เกิดจาก color center อาจเกิดจากดูดกลืนแสงของธาตุมลทินในโครงสร้างที่อาจจะเป็นโครเมียม ตามที่วิเคราะห์ได้ในเทคนิค EDXRF เนื่องจากให้สีน้ำตาลแดง พีการดูดกลืนที่ตำแหน่ง 1100 และ 1500 nm สัมพันธ์กับพีการดูดกลืนของอินฟราเรดช่วงใกล้ที่ตำแหน่ง 9904 และ 6661  $\text{cm}^{-1}$  ตามลำดับ ซึ่งแสดงถึงปริมาณ  $U^{+}$  ในโครงสร้างซึ่งพบทั้งเพทายน้ำตาลสีเข้มและสีอ่อนเช่นกัน โดยพีการดูดกลืนทั้ง 480, 1100 และ 1500 nm จะมีค่าการดูดกลืนแสงสูงกว่าเพทายสีน้ำตาลอ่อนแสดงถึงปริมาณ  $U$  ที่มากกว่าที่สัมพันธ์กับตาม Beer's law

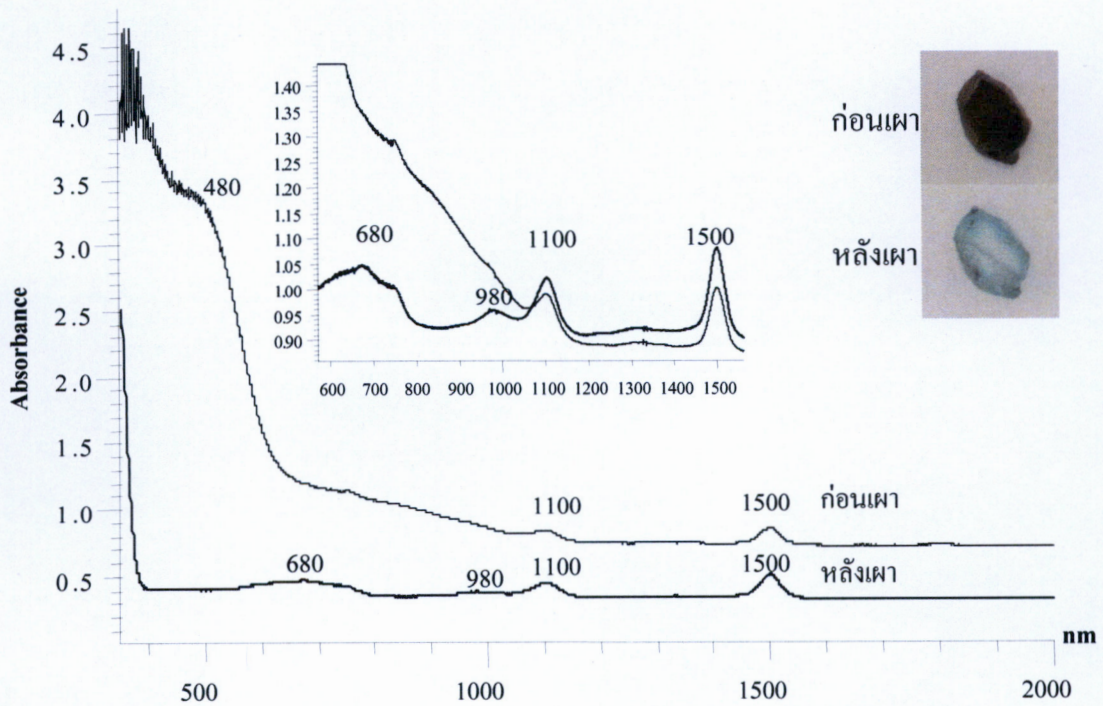
เมื่อทำการเผาเพทายจนได้เพทายสีฟ้าเข้มและฟ้าอ่อนดังแสดงในรูป 15 และ 16 พบว่าพีการดูดกลืนแสงที่ตำแหน่ง 480 nm จะหายไป และพบพีการดูดกลืนใหม่ที่ตำแหน่ง 680 nm และ 980 nm ซึ่งสัมพันธ์กับการดูดกลืนแสงของ  $U^{4+}$  จากรูปจะเห็นได้ว่าเพทายสีฟ้าเข้ม จะมีพีการดูดกลืน  $U^{4+}$  ที่มีค่าการดูดกลืนสูงกว่าเพทายสีฟ้าอ่อน

ตารางที่ 2 ค่า  $L^*$ ,  $a^*$  และ  $b^*$  ของเพทายก่อนและหลังการเผาในตัวอย่างทุกกลุ่ม

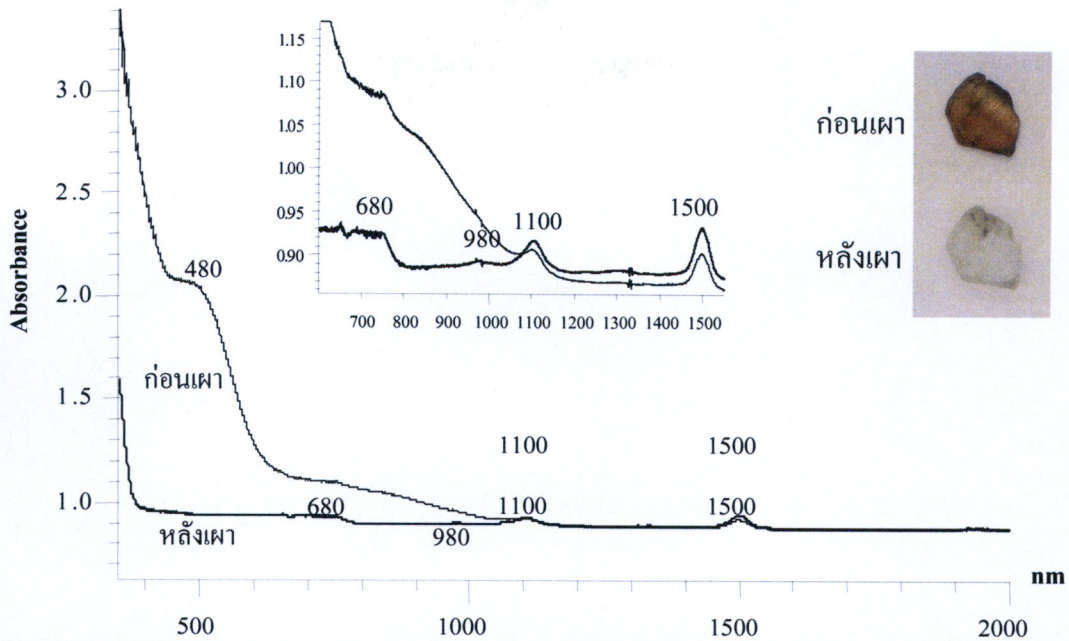
ตัวอย่าง	สีของตัวอย่างเพทายก่อนเผา			ตัวอย่าง	สีของตัวอย่างเพทายหลังเผา		
	$L^*$	$a^*$	$b^*$		$L^*$	$a^*$	$b^*$
A6	1.5276	4.7308	2.5098	A6	30.3214	-1.5443	1.065
A7	1.7138	8.1327	2.8703	A7	4.7854	-0.2751	2.3521
B1	4.1613	8.6496	6.3925	B1	30.465	-2.5352	-0.6209
C1	5.3587	19.6502	8.7727	C1	27.7258	-3.441	0.023
C4	7.7023	20.0905	12.2243	C4	30.6902	-1.2018	0.4248
C6	12.3602	18.2397	17.7744	C6	35.435	-2.336	-1.3092
C10	14.6063	11.5008	15.8369	C10	35.4358	-3.5663	-5.0362
D7	4.5778	16.3977	7.5471	D7	39.2221	-1.6111	-1.4894



รูปที่ 14 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า  $a^*$  และ  $b^*$  ก่อนและหลังเผาที่อุณหภูมิ  $900^{\circ}\text{C}$

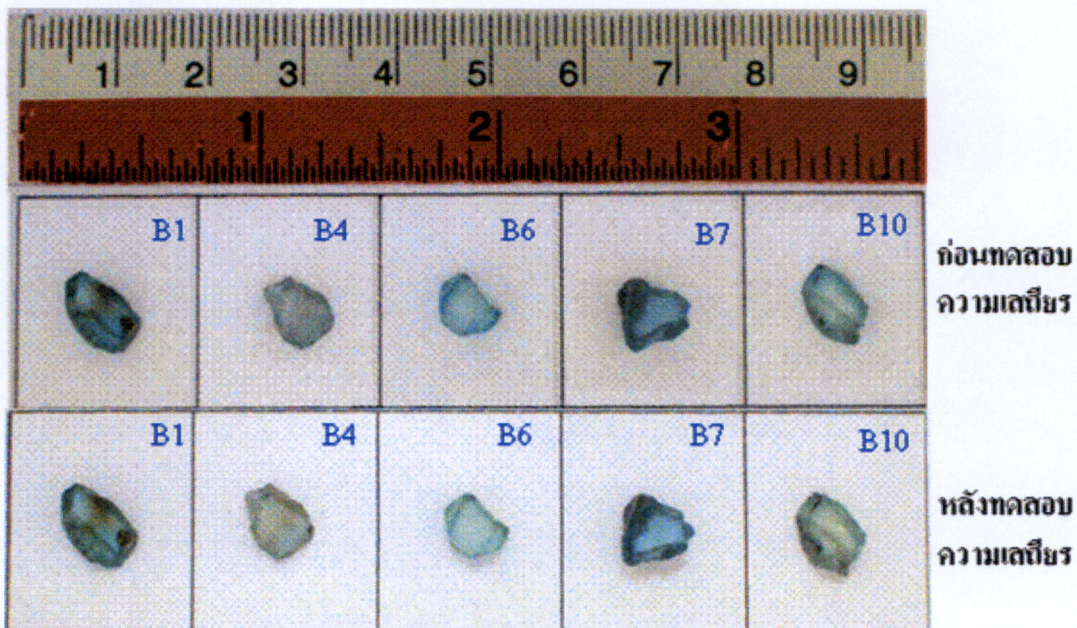


รูปที่ 15 UV-VIS-NIR Spectrum ของพោยก่อนเผาและหลังเผาที่อุณหภูมิ  $900^{\circ}\text{C}$  ของตัวอย่าง B10



รูปที่ 16 UV-VIS-NIR Spectrum ของเพทายก่อนเผาและหลังเผาที่อุณหภูมิ 900°C ของตัวอย่าง A7

เพื่อทำการตรวจพิสูจน์ว่าสีฟ้าที่เกิดขึ้นมาจากกระบวนการเกิดสีแบบ Color center จึงนำตัวอย่าง เพทายหลังเผาที่ได้สีฟ้าไปทำการทดสอบความเสถียรที่เรียกว่า “Fading test” โดยนำพลอยตัวอย่างไปวาง ได้แสงไฟ UV เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าสีของเพทายเปลี่ยนไป เพทายส่วนใหญ่มีสีเปลี่ยนไปทางสีฟ้าอม เขียวและมีสีจางลง ดังรูป 17 ผลการวัดสีของเพทายก่อนและหลังการทดสอบความเสถียรด้วย UV-Vis spectroscopy แสดงดังตาราง 3 และรูปที่ 18



รูปที่ 17 การเปลี่ยนแปลงสีก่อนและหลังการทดสอบความเสถียรของสี

๕๕๓.๘๔

๐๖18กร

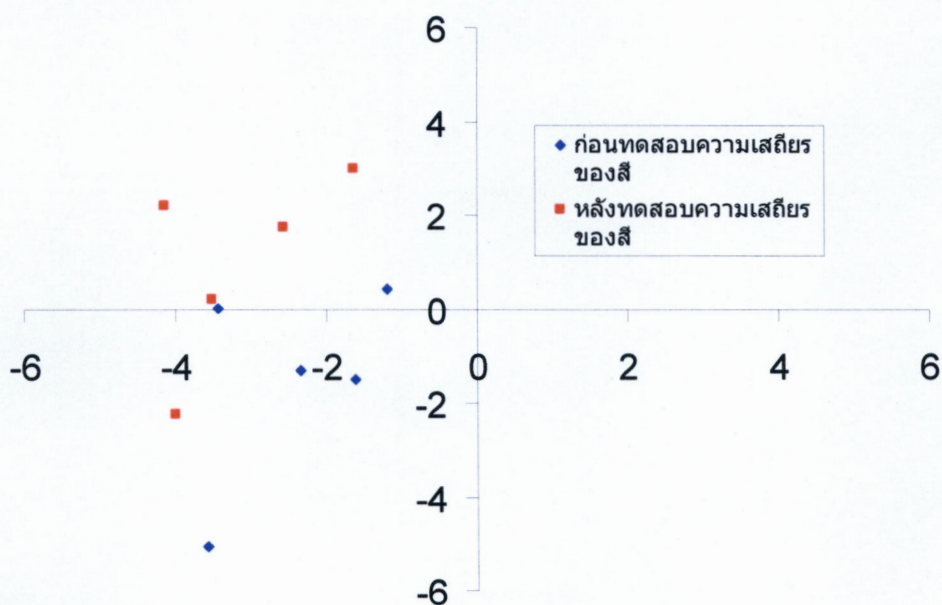
๑.๔

255298



ตารางที่ 3 ค่าการวัดสีของเพทายสีฟ้าก่อนและหลังการทดสอบความเสถียรของสี

ตัวอย่าง	L*		a*		b*	
	ก่อนทดสอบ	หลังทดสอบ	ก่อนทดสอบ	หลังทดสอบ	ก่อนทดสอบ	หลังทดสอบ
C1	27.7258	30.4359	-3.4410	-4.1462	0.0230	2.2056
C4	30.6902	38.3754	-1.2018	-1.6348	0.4248	2.9817
C6	35.4350	44.8730	-2.3360	-3.5055	-1.3092	0.2090
C10	35.4358	37.5147	-3.5663	-4.0085	-5.0362	-2.2190
D7	39.2221	38.0926	-1.6111	-2.5749	-1.4894	1.7458

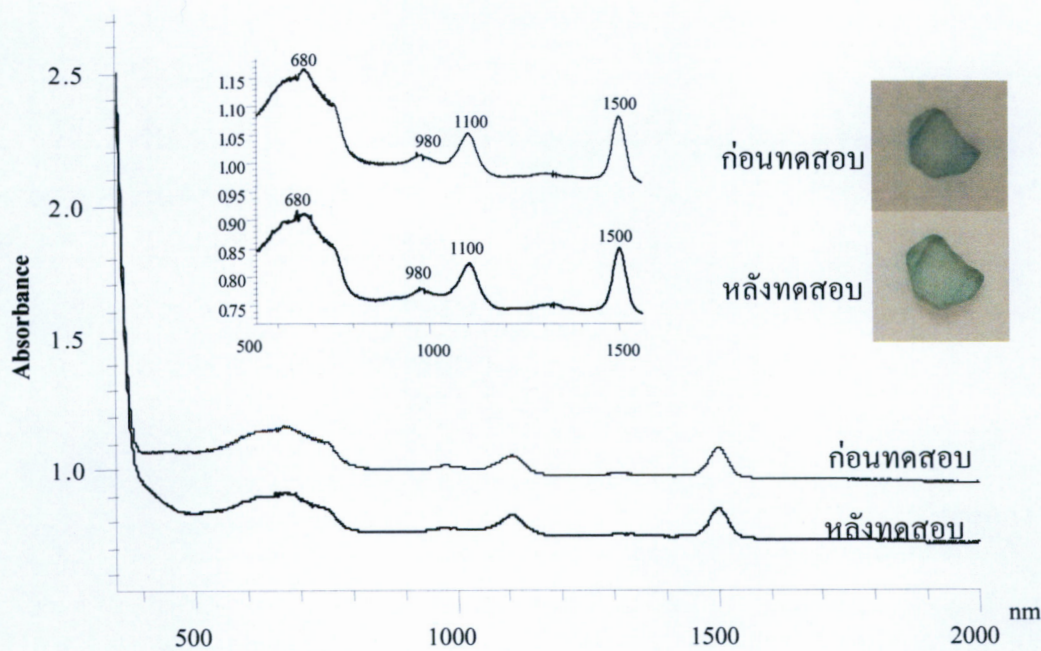


รูปที่ 18 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า a\* และ b\* ของเพทายสีฟ้าก่อนและหลังทดสอบความเสถียรของสี

จากผลการทดสอบความเสถียรของสีของตัวอย่างเพทายสีฟ้าที่วัดด้วยเทคนิค UV-Vis NIR spectroscopy ดังรูป 19 พบว่า เมื่อภายใต้แสงยูวีเพียง 2 ชั่วโมง สีเกิดจางลง แสดงให้เห็นว่าการเกิดสีฟ้าของเพทายเกิดจาก color center จริง เนื่องจากการเกิดสีจาก color center จะเป็นโครงสร้างที่ไม่เสถียร เพียงแค่ได้รับพลังงานแสงยูวีจะทำให้ไอเล็กตรอนหลุดออกจาก trap ได้ ทำให้ color center หายไป เป็นผลให้สีจางลงและเปลี่ยนจากสีฟ้าไปทางสีเขียว ซึ่งสีเขียวนี้เองเป็นลักษณะเฉพาะตัวของการดูดกลืนแสง

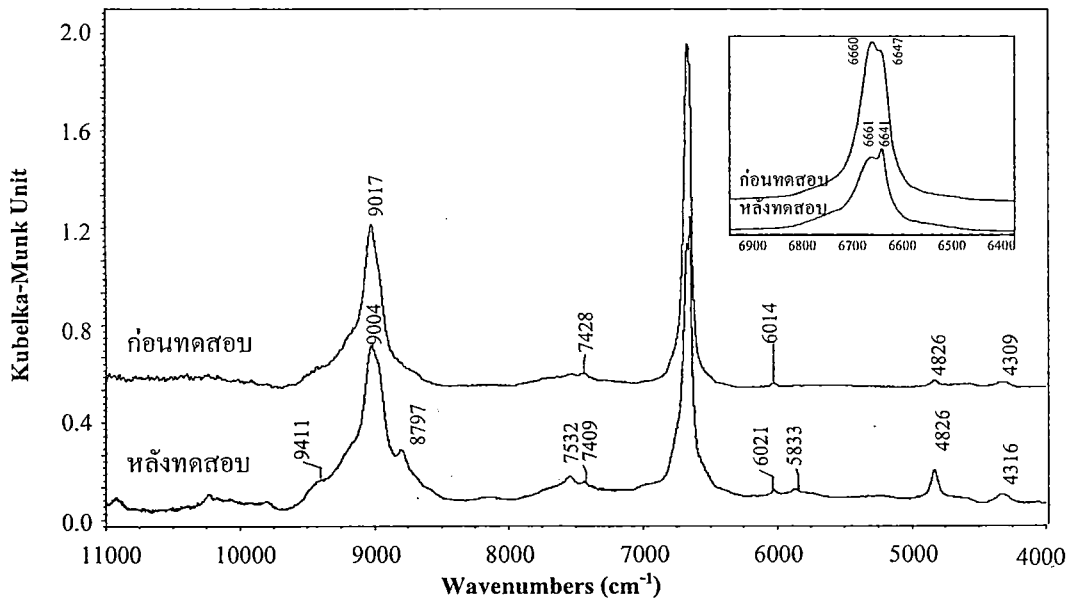
ของ  $U^{4+}$  ของ  $UO_2$  (Fielding, P.E., 1970) สามารถยืนยันได้ว่ามี  $UO_2$  ในโครงสร้างเพทายจากผลการดูดกลืนของรามานที่ตำแหน่งประมาณ  $220\text{ cm}^{-1}$  (ดังรูป 8) (Frost, R.L., and Weier, M., 2004) นอกจากนี้ สีเขียว อาจเกิดจากการแลกเปลี่ยนประจุของธาตุมลทินบางตัวกับธาตุเหล็ก เนื่องจากในโครงสร้างเพทายที่นำมาวิเคราะห์ในกลุ่มตัวอย่างทุกกลุ่มพบ  $Fe_2O_3$  ประมาณ 0.02-0.11 Wt% หรืออาจเกิดจากการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างที่ไม่เสถียรของศูนย์กลางสี่อิกครั้ง ทำให้มีส่วนผสมของศูนย์กลางสี่แบบสี่ฟ้าและสีน้ำตาลแดง จึงได้เพทายที่มีสีฟ้าอมเขียว

Color center ที่เกิดขึ้นหลังการเผาเพทายยังไม่เสถียร แสดงว่าอิเล็กตรอนที่ถูก trap อยู่ใน hole center มีแรงยึดเหนี่ยวไม่มากดังแสดงในรูป 11d การจางสีสามารถเกิดได้โดยใช้พลังงานส่วนหนึ่งจากรังสี UV เมื่อทำการวางเพทายภายใต้แสงไฟ UV 2 ชั่วโมงแล้ว สีจะไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงอีก แสดงว่า cooler center ที่เหลืออยู่เสถียรมาก ต้องการพลังงานสูงในการทำให้อิเล็กตรอนหลุดจาก hole center ดังนั้นถ้าทำการเผาที่อุณหภูมิเพิ่มขึ้นเพื่อเป็นการเพิ่มพลังงานให้อิเล็กตรอนหลุดออกจาก hole center อาจทำให้ color center หายไปได้ จะเห็นได้จากผลจากการเผาเพทายบางเม็ดได้สีฟ้าอ่อนมากเกือบใส อาจเกิดจากการทำลาย color center หรือการเปลี่ยนรูปของ  $U^{4+}$  color center อย่างไรก็ตามการเปลี่ยนแปลงจากยูริสเปกตรัมที่ตำแหน่งการดูดกลืนของ U ต่างกันไม่มากนัก จึงทำการวิเคราะห์ตัวอย่างหลังการทำการทดสอบความเสถียรด้วยเทคนิคอินฟราเรดช่วงใกล้ด้วย ผลการทดสอบแสดงดังรูป 20, 21 และ 22

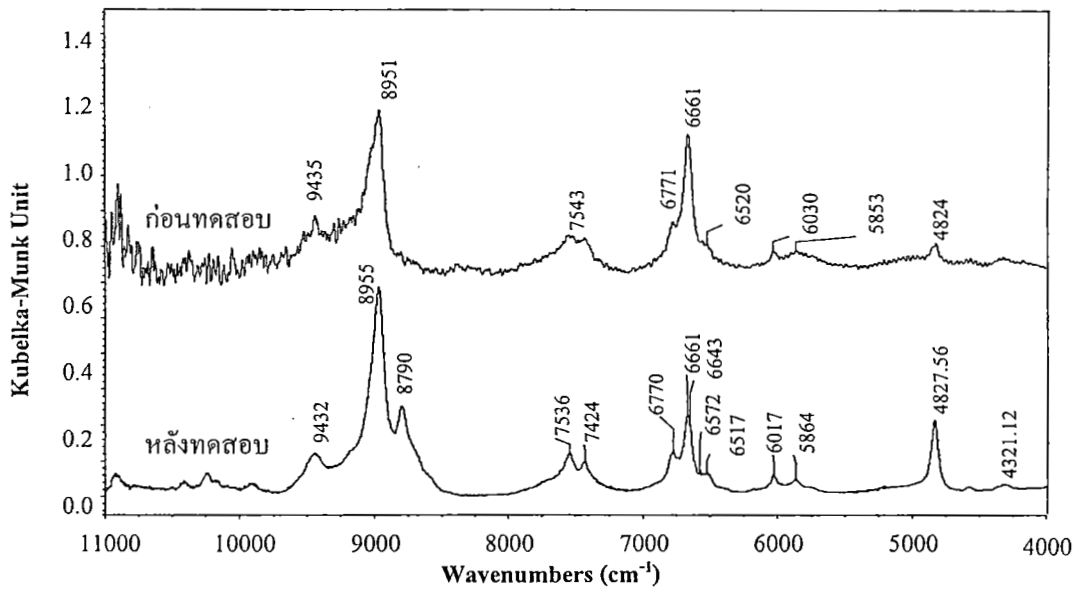


รูปที่ 20 UV-VIS-NIR Spectrum แสดงการดูดกลืนแสงของเพทายก่อนและหลังทดสอบความเสถียรของสี

จากรูป 20 และ 21 ซึ่งแสดง normalize spectra ของอินฟราเรดสเปกตรัมของเพทายก่อนและหลังทดสอบความเสถียรของเพทายสีฟ้าเข้มและฟ้าอ่อนเกือบขาว พบว่าสำหรับรูป 20 ซึ่งเพทายสีฟ้าเปลี่ยนเป็นเพทายสีฟ้าอมเขียวพบพิการดูดกลืนของ  $U^{5+}$  ที่ตำแหน่ง 9017, 6660 และ 6647  $cm^{-1}$  เปลี่ยนไป คือ พิกที่ตำแหน่ง 9017  $cm^{-1}$  shift ไปที่ตำแหน่ง 9004  $cm^{-1}$  และเกิดพีคใหม่ที่ shoulder 9411 และ 8798  $cm^{-1}$  สำหรับพิกที่ตำแหน่งประมาณ 6660  $cm^{-1}$  นั้นเกิด shoulder ใหม่ที่ตำแหน่ง 6650  $cm^{-1}$  แต่พิกทั้งสองตำแหน่งนี้มี relative intensity ที่เปลี่ยนไปในทางต่ำลง แสดงว่าอาจมีการเกิดการแลกเปลี่ยนประจุจากการให้อิเล็กตรอนหรือเกิด color center ของ U เกิดขึ้นใหม่ นอกจากนี้ยังพบว่าพิกที่แสดง  $U^{4+}$  ที่ตำแหน่งประมาณ 4826  $cm^{-1}$  มีความเข้มมากขึ้น ตรงกับการเกิด color center ของ  $U^{4+}$  ใน  $UO_2$  ที่มีลักษณะเฉพาะของสีเขียว (Fielding, P.E., 1970) เมื่อนำเพทายไปทำการทดสอบ fading test ได้เพทายเปลี่ยนเป็นสีฟ้าอมเขียวจึงแสดงว่ามีการเปลี่ยนแปลงของ color center ที่เกิดจาก  $U^{4+}$  เกิดขึ้นอีกครั้งนั่นเอง



รูปที่ 20 Normalized spectrum เพทายสีฟ้า B6 (เผาจากเพทายสีน้ำตาลเข้ม) ก่อนและหลังทำ fading test (หลังทำ fading test เป็นสีฟ้าอมเขียว)



รูปที่ 21 Normalized spectrum เพทายสีฟ้าอ่อน (เผาจากกลุ่มเพทายสีน้ำตาลเข้ม) ก่อนและหลังทำ fading test (หลังทำ fading test เพทายจางลงเกือบใส)

จากรูป 21 ซึ่งเพทายสีฟ้าอ่อนมากเปลี่ยนเป็นเพทายใสพบพีคการดูดกลืนของ  $U^{5+}$  ที่ตำแหน่ง  $9017\text{ cm}^{-1}$  shift ไปเกิดพีคที่ตำแหน่ง  $8955$  และ  $9432\text{ cm}^{-1}$  และเกิดพีคใหม่ที่  $8790\text{ cm}^{-1}$  สำหรับพีคที่ตำแหน่งประมาณ  $6660\text{ cm}^{-1}$  นั้นเกิด shoulder ใหม่ที่ตำแหน่ง  $6670 - 6572\text{ cm}^{-1}$  แต่พีคทั้งสองตำแหน่งนี้มี relative intensity ที่เปลี่ยนไปในทางต่ำลงเหมือนกัน การเกิดพีคใหม่ที่ตำแหน่ง  $8955$  และ  $6670 - 6572\text{ cm}^{-1}$  แสดงว่า color center ที่เกิดขึ้นทำให้เกิดการจัดเรียงตัวใหม่ของโครงสร้างผลึก (radiation-induced local modification) ของ crystalline zircon (M. Zhang, 2002) นอกจากนี้สเปกตรัมของเพทายทั้งสองตัวอย่างยังพบพีคการดูดกลืนที่ตำแหน่ง  $7500-7400\text{ cm}^{-1}$  และ  $6030-5800\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งเป็นการดูดกลืนของ hydrous species ในโครงสร้างผลึกของเพทาย แสดงว่าการเกิดสีของเพทายเกิดจากการเปลี่ยนแปลงของ color center ที่สัมพันธ์กับ  $U^{4+}$  และ OH species ด้วย

### บทสรุป

การเผาเพทาย บ่อข่า ประเทศกัมพูชา ในบรรยากาศรีดิวซิงค์ อุณหภูมิ  $900^{\circ}\text{C}$  สามารถให้สีฟ้า การเกิดสีขึ้นอยู่กับปริมาณธาตุมลทิน U ภายในโครงสร้างเพทาย ผลการเผาเพทายแสดงให้เห็นว่าเมื่อทำการเผา เพทายจะเกิดการจัดเรียงตัวใหม่ (recrystallization) การเผาจะกำจัด radiation damage centers เป็นผลให้ได้สีฟ้า ซึ่งเป็นไปได้ที่ผลึกเพทายเรียงตัวเข้าที่เดิมคือมีลักษณะเป็น crystalline zircon มากขึ้น สังเกตได้จากการเปลี่ยนแปลงค่าการดูดกลืนแสงที่เพิ่มขึ้นของอินฟราเรดสเปกตรัมบริเวณ multi-phonon

band ของ Si-O stretching overtone การเปลี่ยนแปลง spectral profile ของ OH species จากการเปลี่ยนแปลงตำแหน่งและ relative intensity ของ  $U^{4+}$  ที่ตำแหน่ง  $4832\text{ cm}^{-1}$  และ  $U^{5+}$  ที่ตำแหน่ง  $9017$  และ  $6660\text{ cm}^{-1}$  ทำให้สรุปได้ว่าการเกิดสีฟ้าสามารถอธิบายด้วย color center แบบ hole center ของ U ที่เป็นธาตุมลทินในเพทายธรรมชาติ โดย  $U^{4+}$  จะเข้าไปแทนที่  $Zr^{4+}$  ในโครงสร้างเพทาย เพราะมีประจุเหมือนกันแต่  $Zr^{4+}$  มีรัศมีไอออนใหญ่กว่า การที่  $U^{4+}$  แทนที่ในโครงสร้างเพทาย เป็นสาเหตุให้เกิดสีฟ้าของเพทายที่ปรับปรุงคุณภาพโดยความร้อน

#### กิตติกรรมประกาศ

คณะผู้วิจัยขอขอบคุณหน่วยงานที่ให้ทุนสนับสนุนงบประมาณแผ่นดิน 2549 ขอขอบคุณหน่วยงานที่อำนวยความสะดวกในการใช้อุปกรณ์ FTIR spectroscopy, EDXRF, LAICP-MS และ Raman spectroscopy ดังนี้ หน่วยวิจัยอุปกรณ์รับรู้ ภาควิชาเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา, ภาควิชาเคมี มหาวิทยาลัยมหิดล, หน่วยเครื่องมือนิติวิทยาศาสตร์ กระทรวงยุติธรรม

## บรรณานุกรม

- ประจักษ์ อังคะหิรัญ(2546) บทความความผิดพลาด. เอกสารคำสอนประกอบกระบวนวิชาการศึกษาผิดพลาด สาขาอัญมณีและเครื่องประดับ และสาขาเทคโนโลยีอัญมณี วิทยาลัยอัญมณี วิทยาเขต สารสนเทศ จันทบุรี มหาวิทยาลัยบูรพา, 48 หน้า
- วารุณี ธีรมงคล และนงลักษณ์ บรรยงวิชัย(2544) เพทาย เอกสารประกอบการแสดงปาฐกถาชุดสิทธิธรรม ครั้งที่ 17 เรื่อง “รัตนชาติของไทย” โดย ดร. โปยม อรัณยกานนท์, หน้า 48 – 51
- วิสุทธิ พิสุทธิอรานนท์ และคณะ (2541) “หลักฐานใหม่ของกำเนิดพลอยแซปไฟร์กาญจนบุรี” วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีกับอุตสาหกรรมอัญมณีและเครื่องประดับ สำนักกองทุนสนับสนุน การวิจัย, หน้า 53-72
- สุรชาติพิศศิริไพศาลพัฒน์ และคณะ “การพัฒนาเทคโนโลยีการเผาพลอยเนื้ออ่อน” ในการสัมมนา วิชาการ สนับสนุนโดยกระทรวงอุตสาหกรรมและสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย สถานที่ มณีจันรีสอร์ท จังหวัดจันทบุรี 30 กันยายน 2547
- เอกสารเผยแพร่เรื่อง “แร่” กองเศรษฐกิจและเผยแพร่ กรมทรัพยากรธรณี พิมพ์ครั้งที่ 3 พ.ศ 2526 หน้า 183 – 184
- กองฟิสิกส์ “พลังงานนิวเคลียร์และการใช้ประโยชน์” (เอกสาร). ม.ป.ท., 2541.
- Liddicoat, Jr. R. T. (1987): Handbook of Gem Identification, 12<sup>th</sup> ed. , Gemological Institute of America, California, 362p.
- Nassau, K.(1984): Gemstone Enhancement, Butterworth, London, 221p.
- Frost, R. and Weier, M. (2004) Raman microscopy of autunite minerals at liquid nitrogen temperature. *Spectrochimica Acta. Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 60 (10): 2399-2409
- Fielding, P.E. (1970) Colour centers in zircon containing both Eu<sup>3+</sup> and U<sup>4+</sup> ions. *Australian Journal of Chemistry*. (23): 1513-1521.
- Vance, E. R. and Mackey, D. J. (1978) Optical Spectra of U<sup>4+</sup> and U<sup>5+</sup> in zircon, hafnon, and thorite. *Physical Review B*. 18 (1): 185-189
- Mackey, D. J., Runciman, W. A., and Vance, E. R. (1975) Crystal-field calculation for energy levels of U<sup>4+</sup> in ZrSiO<sub>4</sub>. *Physical Review B*. 11 (1): 211-218
- Nasdala, L., Hanchar, J. M., Kronz, A., and Whitehouse, M. J. (2005) Long-term stability of alpha particle damage in natural zircon. *Chemical Geology*. 220: 83-103
- Zhang, M., et. al. (2000) Metamictization of zircon: Raman spectroscopic study. *Journal of Physics: Condensed Matter* 12: 1915-1925

Aines, D. R., and Rossman, R. G. (1986) Relationships between radiation damage and trace water in zircon, quartz, and topaz. *American Mineralogist* (71): 1186-1193

Woodhead, J. A., Rossman, G. R., and Silver, L. T. (1991) The metamictization of zircon: Radiation dose-dependent structural characteristics. *American Mineralogist* (76): 74-82

Geisler, T., Zhang, M., and Salje, E. K. H. (2003) Recrystallization of almost fully amorphous zircon under hydrothermal conditions: An infrared spectroscopic study. *Journal of Nuclear Materials* (320): 280-291

Vance, E. R. and Mackey, D. J. (1975) Further studies of the optical absorption spectrum of  $U^{5+}$  in zircon. *Journal of Physics C: Solid State Physics*. (8): 3439-3447

Caruba, R., and Buamer, A. (1985) An experimental study of hydroxyl groups and water in synthetic and natural zircons: a model of the metamict state. *American Mineralogist* (70): 1224-1231

Woodhead, J. A., Rossman, G. R., and Thomas, A. P. (1991) Hydrous species in zircon. *American Mineralogist* (76): 1533-1546

Zhang, M., Salje, E. K. H., and Ewing, R. C. (2002) Infrared spectra of Si-O overtones, hydrous species, and U ions in metamict zircon: radiation damage and recrystallization. *Journal of Physics: Condensed Matter* (14): 3333-3352

Zhang, M., Salje, E. K. H., Ewing, R. C., Farnan, I., Rios, I., Schluter, J. and Leggo, P. (2000) Alpha-decay damage and recrystallization in zircon: evidence for an intermediate state from infrared spectroscopy. *Journal of Physics: Condensed Matter* (12): 5189-5199

Zircon [Online]. Available:

[http://www.geo.utexas.edu/courses/347k/redesign/gem\\_notes/zircon/zircon\\_main.htm](http://www.geo.utexas.edu/courses/347k/redesign/gem_notes/zircon/zircon_main.htm) (Access date: October 28, 2006).

Department of Geological Science [online] Available: <http://www.geo.utexas.edu>

การเปลี่ยนแปลงสีของอัญมณี [online] Available:

<http://www.nst.or.th/article/article143/article4820.htm>

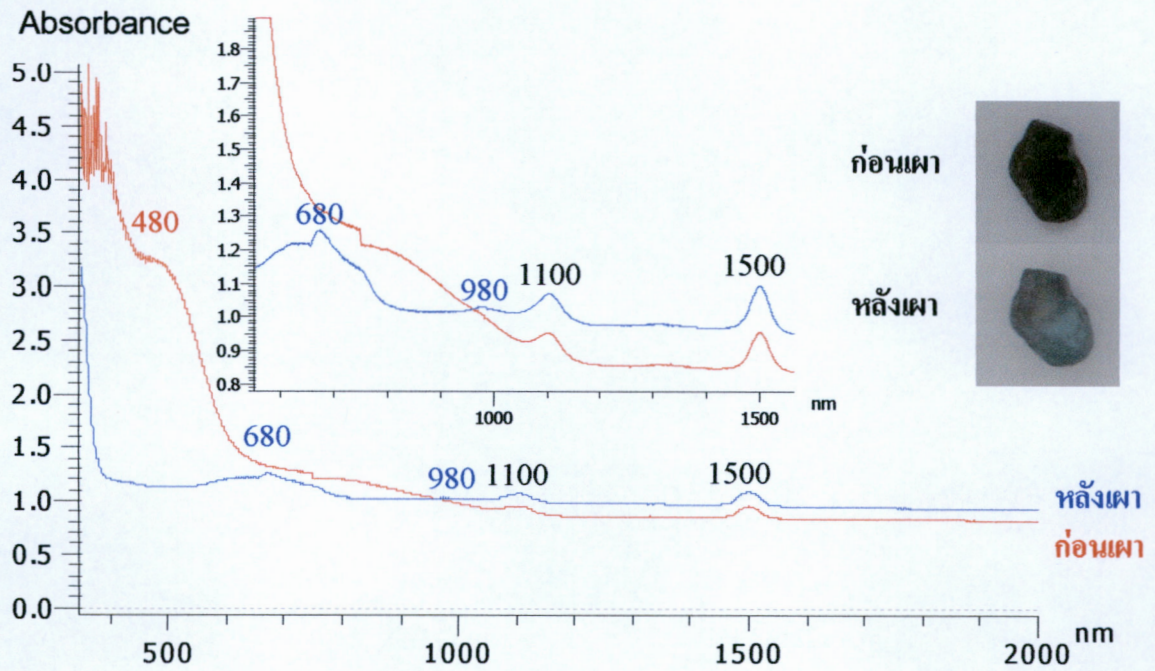
## ภาคผนวก

ตัวอย่างสเปกตรากการดูดกลืนรังสีอัลตราไวโอเล็ต อินฟราเรดระยะใกล้ และอินฟราเรดระยะกลาง  
และรามานสเปกตรากของเพทายทั้งก่อนและหลังเผา



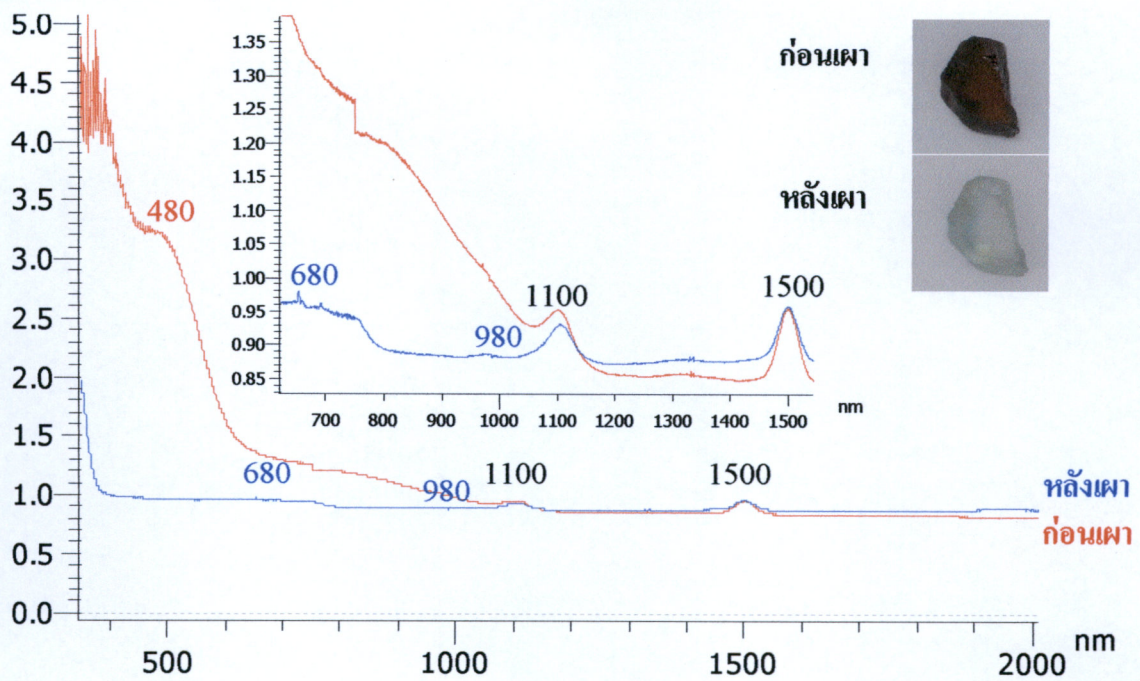
## ภาคผนวก ก

สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของเพทายก่อนและหลังการเผาในช่วงอัลตราไวโอเลตถึงอินฟราเรดระยะใกล้



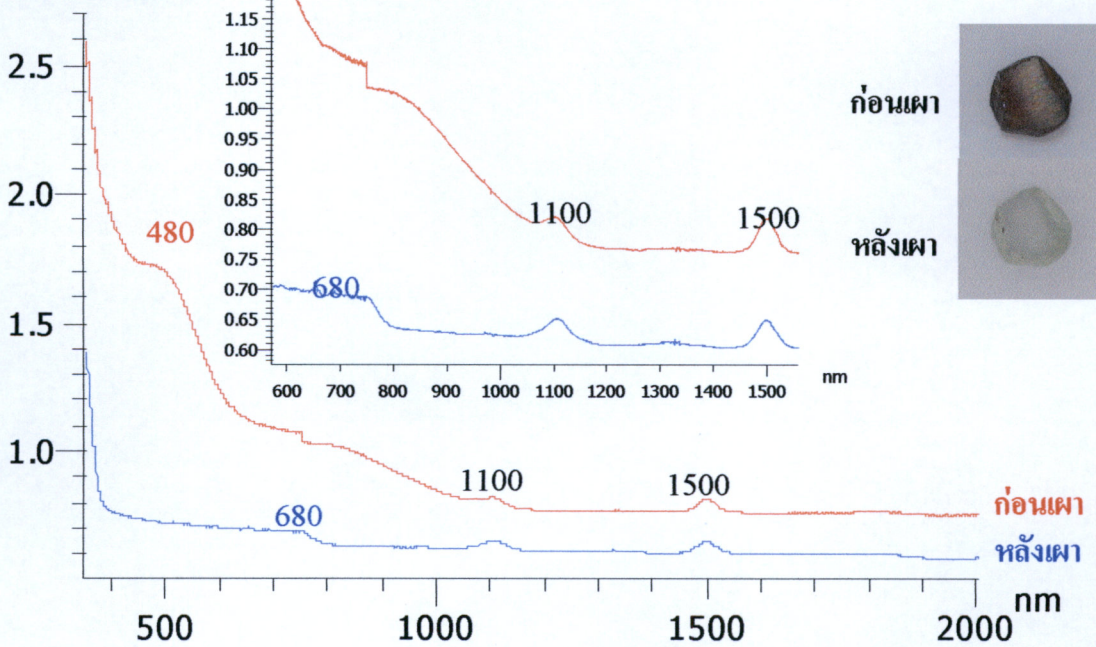
รูปที่ ก-1 UV-VIS-NIR Spectrum แสดงการดูดกลืนแสงของเพทายก่อนเผาและหลังเผา

Absorbance

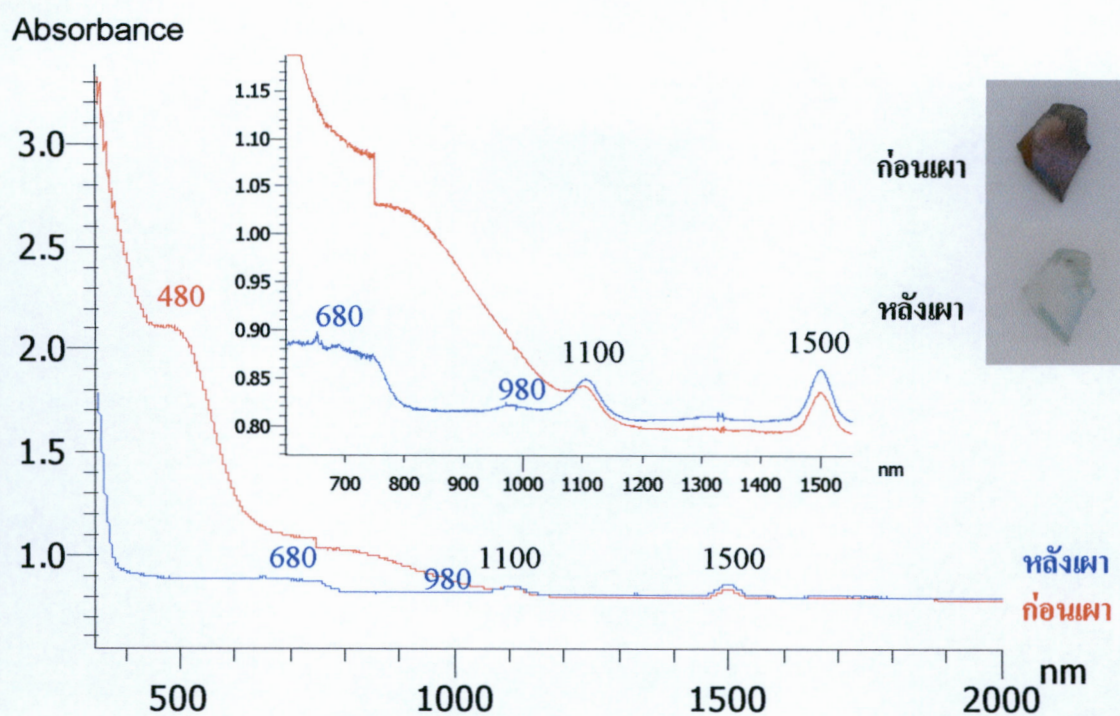


รูปที่ ก-2 UV-VIS-NIR Spectrum แสดงการดูดกลืนแสงของเพทายก่อนเผาและหลังเผา

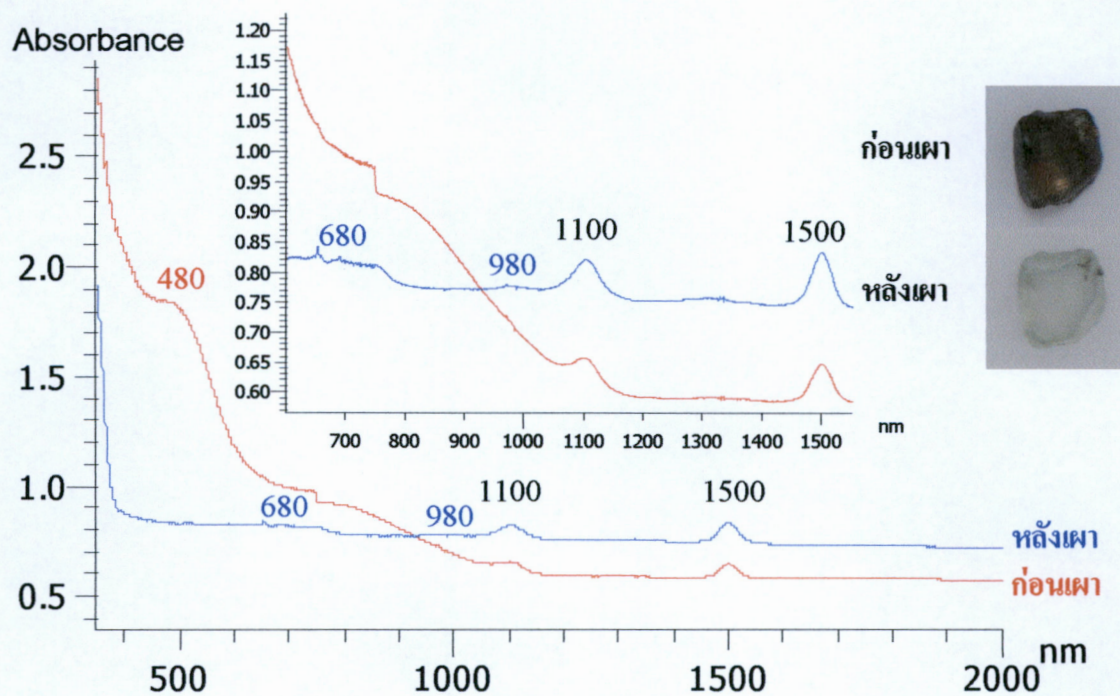
Absorbance



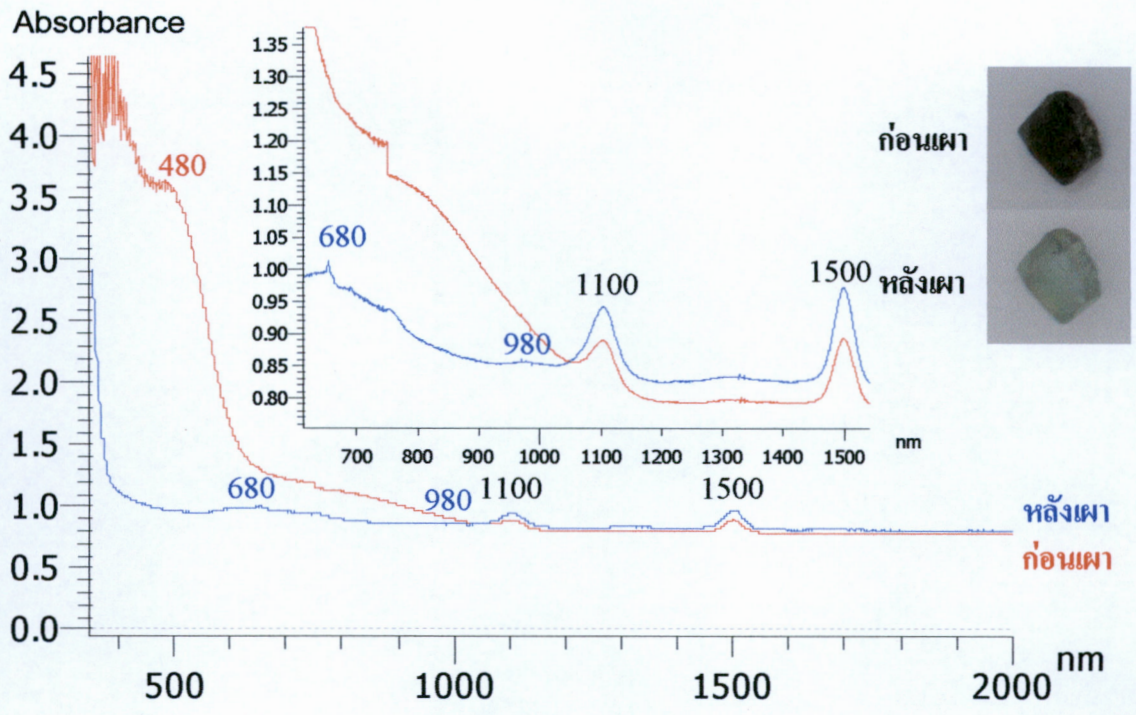
รูปที่ ก-3 UV-VIS-NIR Spectrum แสดงการดูดกลืนแสงของเพทายก่อนเผาและหลังเผา



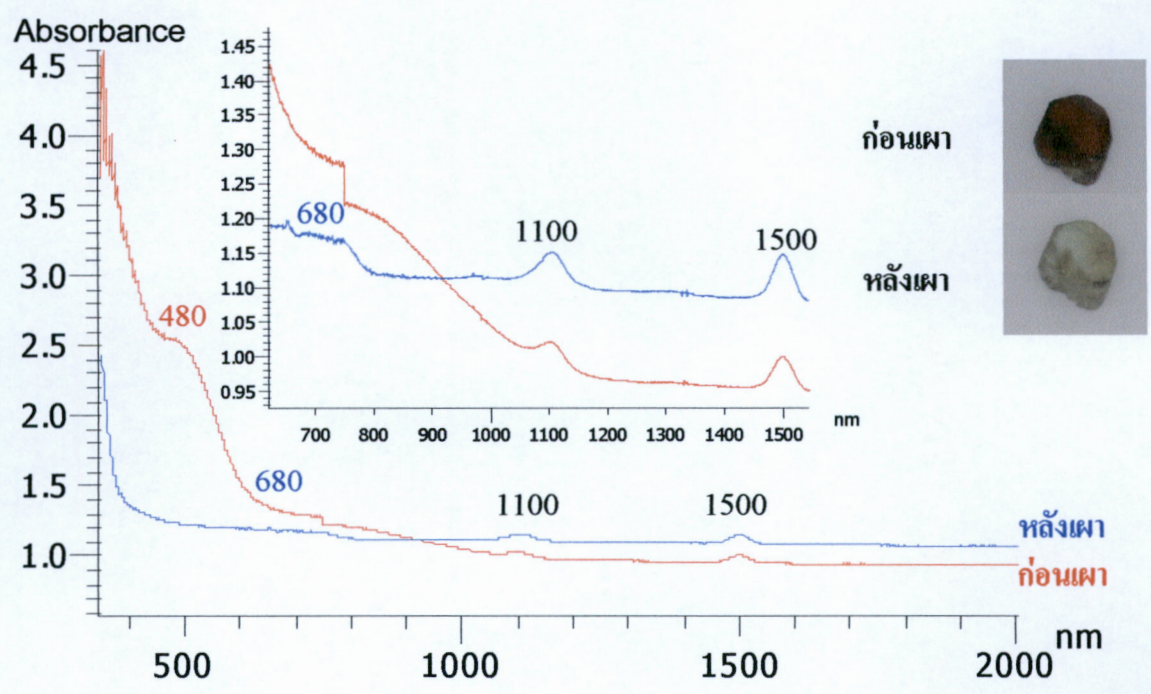
รูปที่ ก-4 UV-VIS-NIR Spectrum แสดงการดูดกลืนแสงของเพทายก่อนเผาและหลังเผา



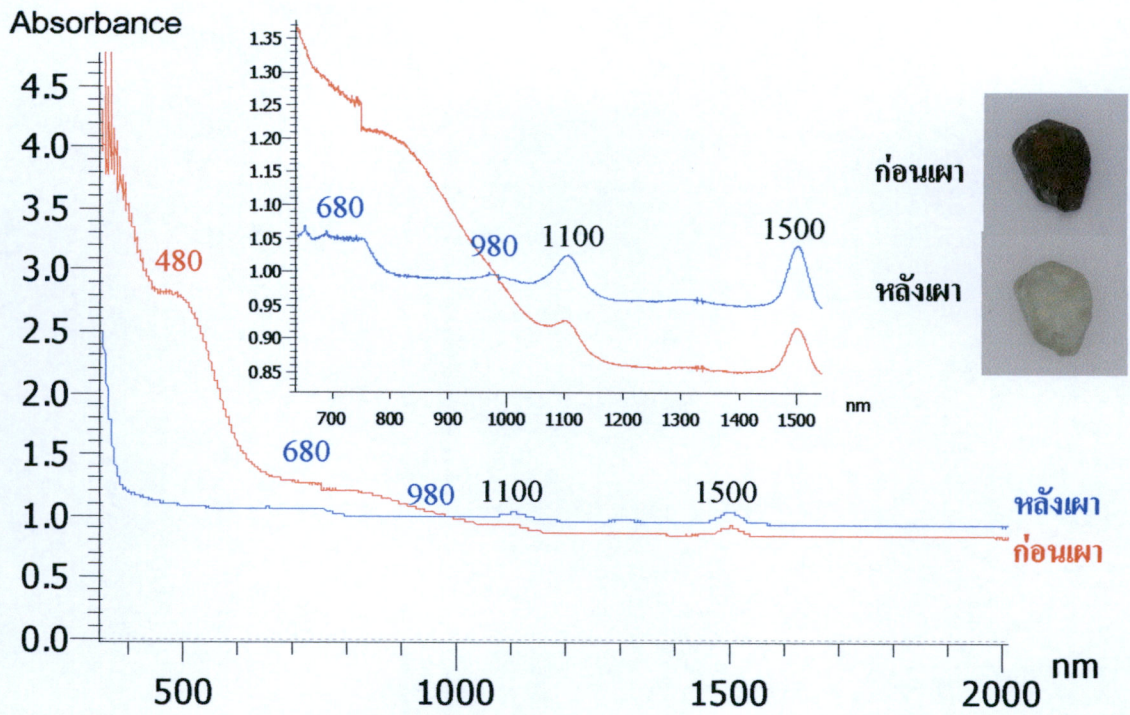
รูปที่ ก-5 UV-VIS-NIR Spectrum แสดงการดูดกลืนแสงของเพทายก่อนเผาและหลังเผา



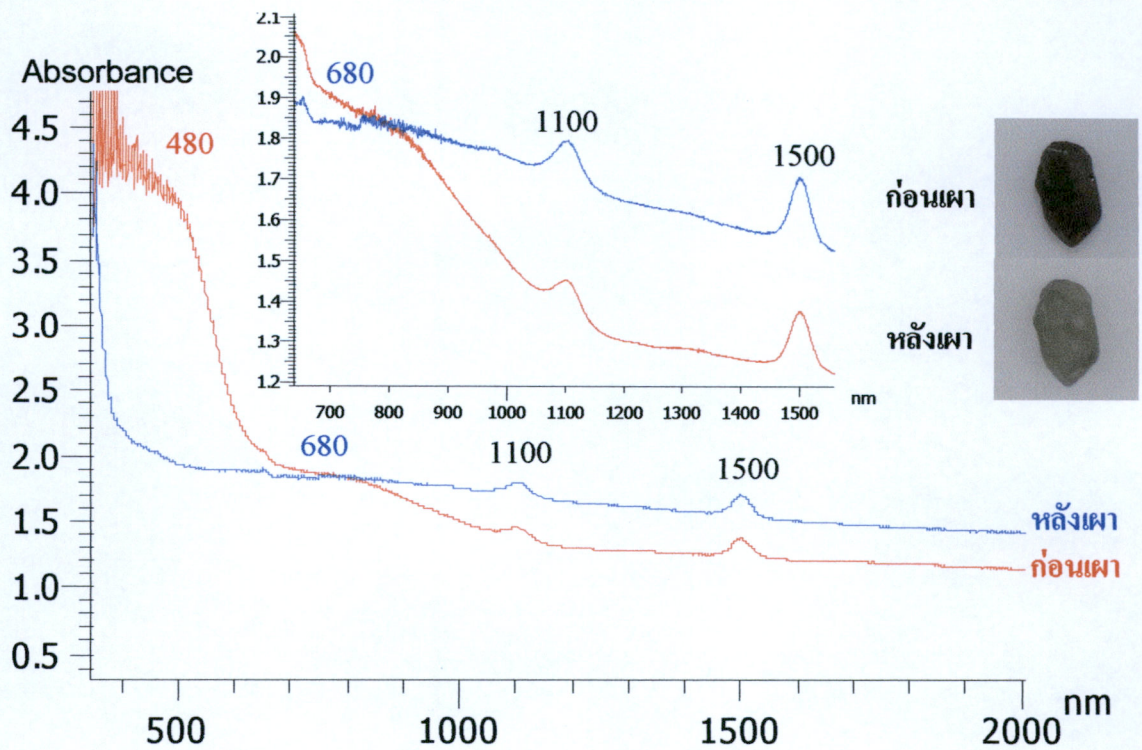
รูปที่ ก-6 UV-VIS-NIR Spectrum แสดงการดูดกลืนแสงของเพทายก่อนเผาและหลังเผา



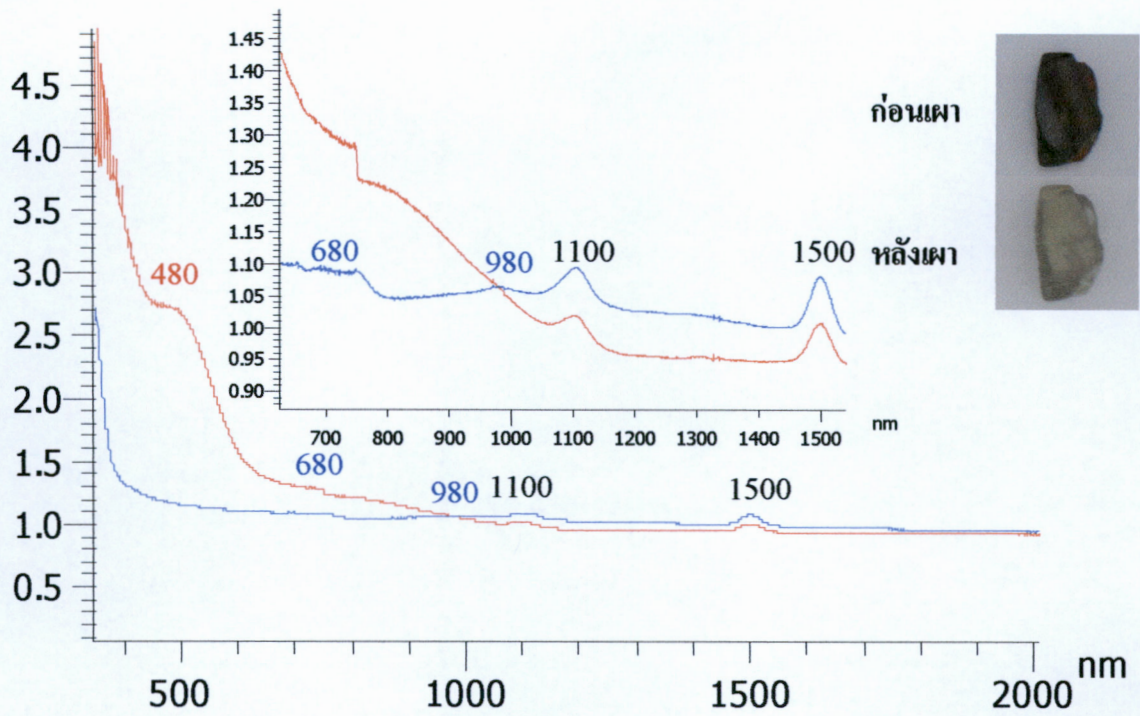
รูปที่ ก-7 UV-VIS-NIR Spectrum แสดงการดูดกลืนแสงของเพทายก่อนเผาและหลังเผา



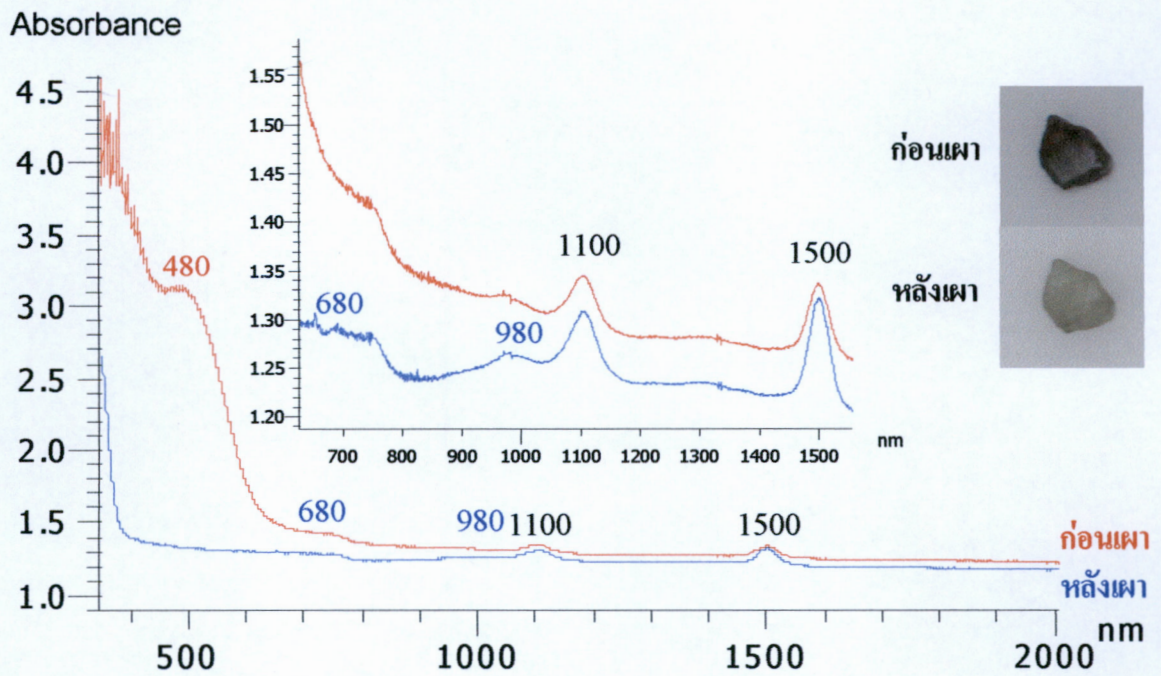
รูปที่ ก-8 UV-VIS-NIR Spectrum แสดงการดูดกลืนแสงของเพทายก่อนเผาและหลังเผา



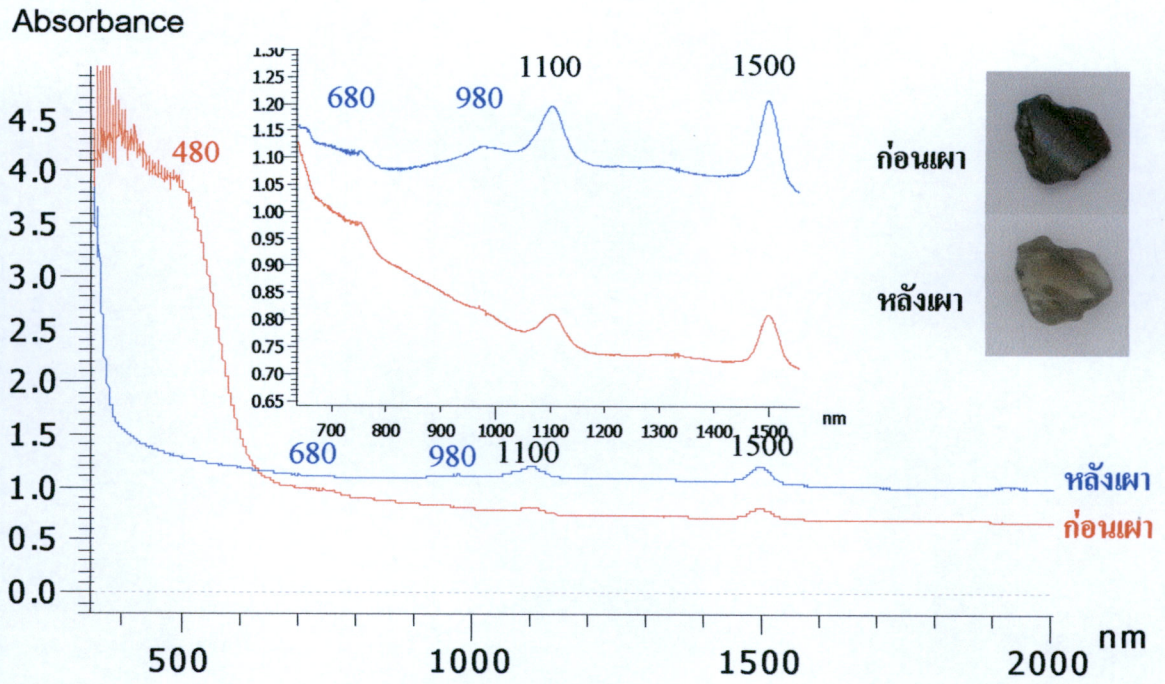
รูปที่ ก-9 UV-VIS-NIR Spectrum แสดงการดูดกลืนแสงของเพทายก่อนเผาและหลังเผา



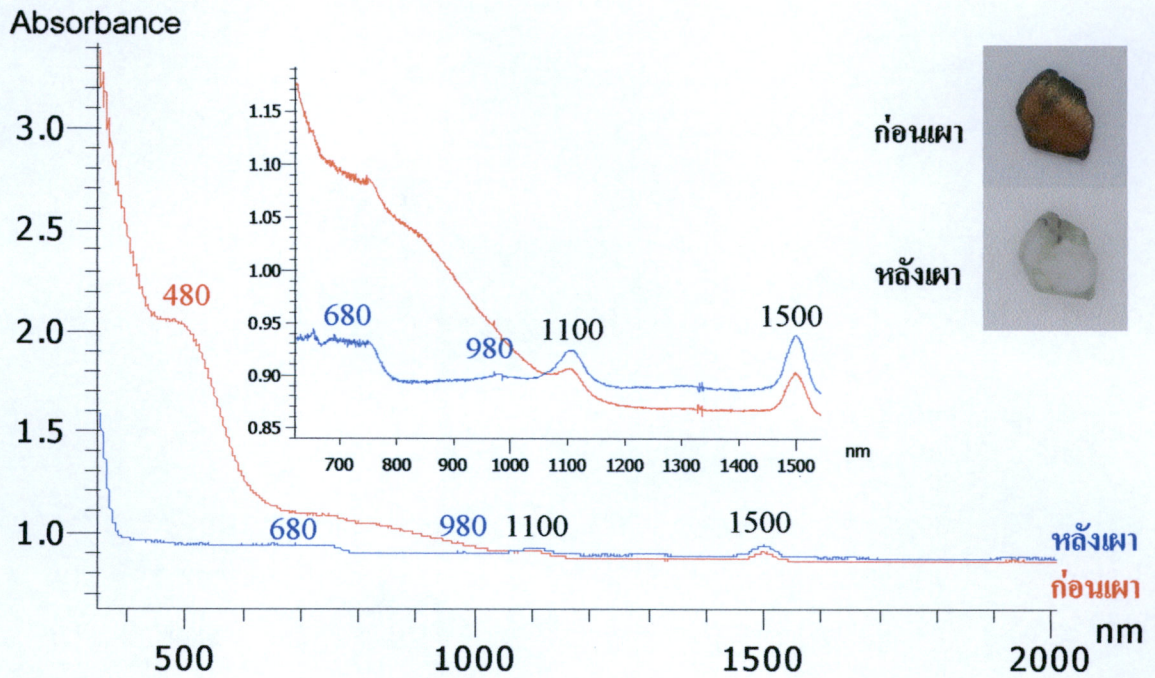
รูปที่ ก-10 UV-VIS-NIR Spectrum แสดงการดูดกลืนแสงของเพทายก่อนเผาและหลังเผา



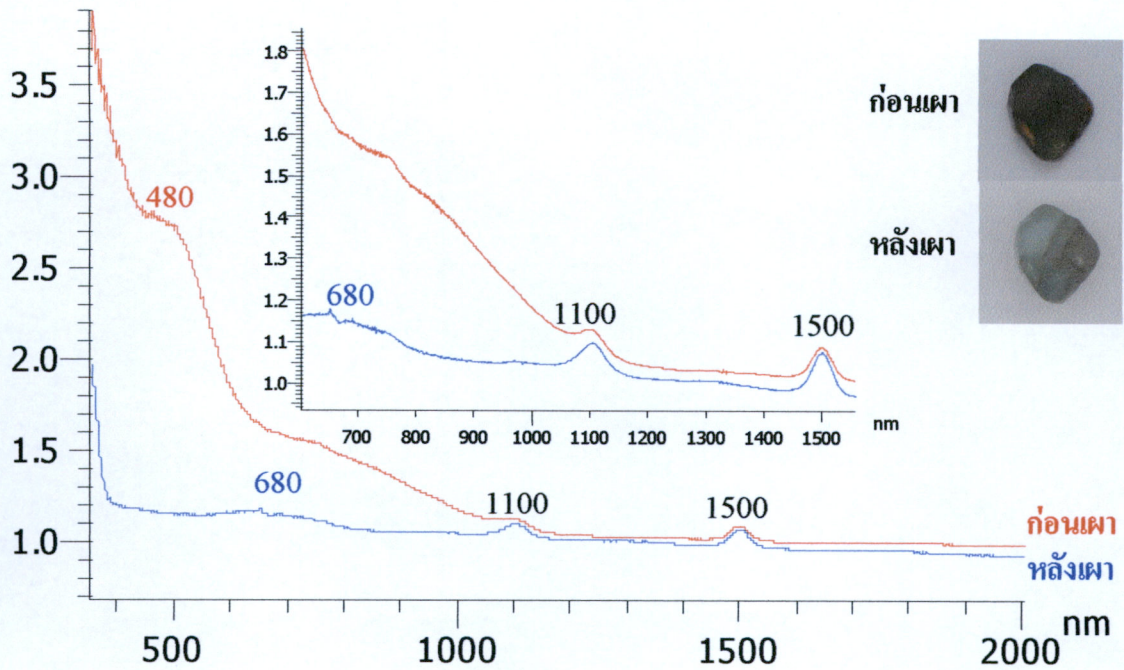
รูปที่ ก-11 UV-VIS-NIR Spectrum แสดงการดูดกลืนแสงของเพทายก่อนเผาและหลังเผา



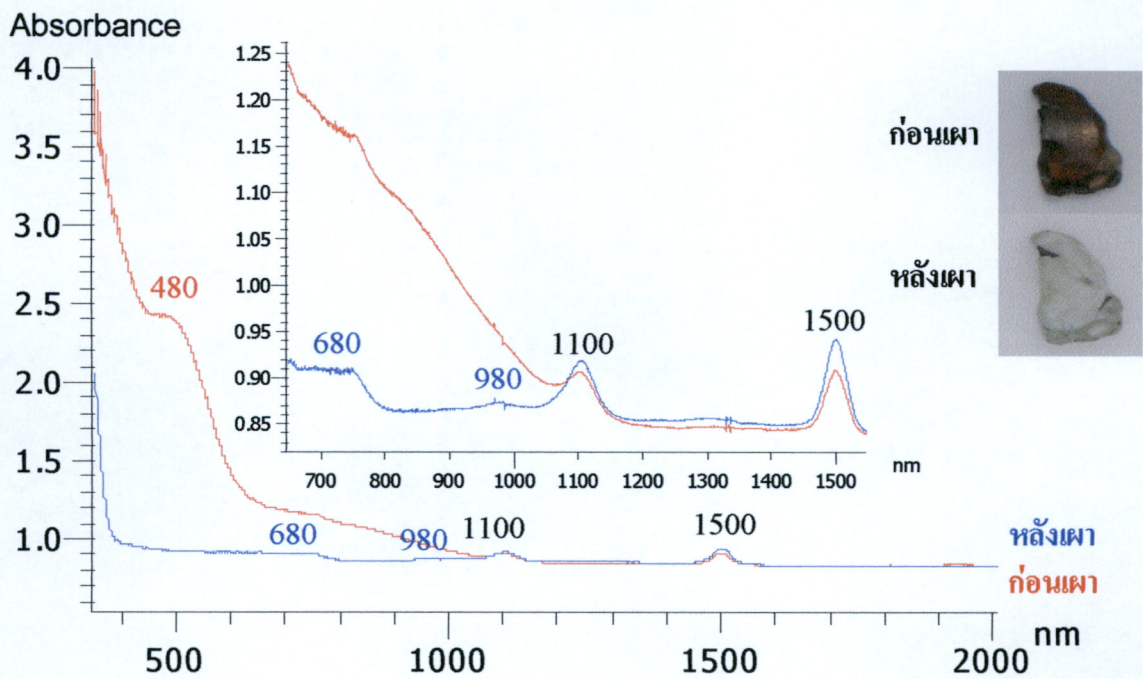
รูปที่ ก-12 UV-VIS-NIR Spectrum แสดงการดูดกลืนแสงของเพทายก่อนเผาและหลังเผา



รูปที่ ก-13 UV-VIS-NIR Spectrum แสดงการดูดกลืนแสงของเพทายก่อนเผาและหลังเผา

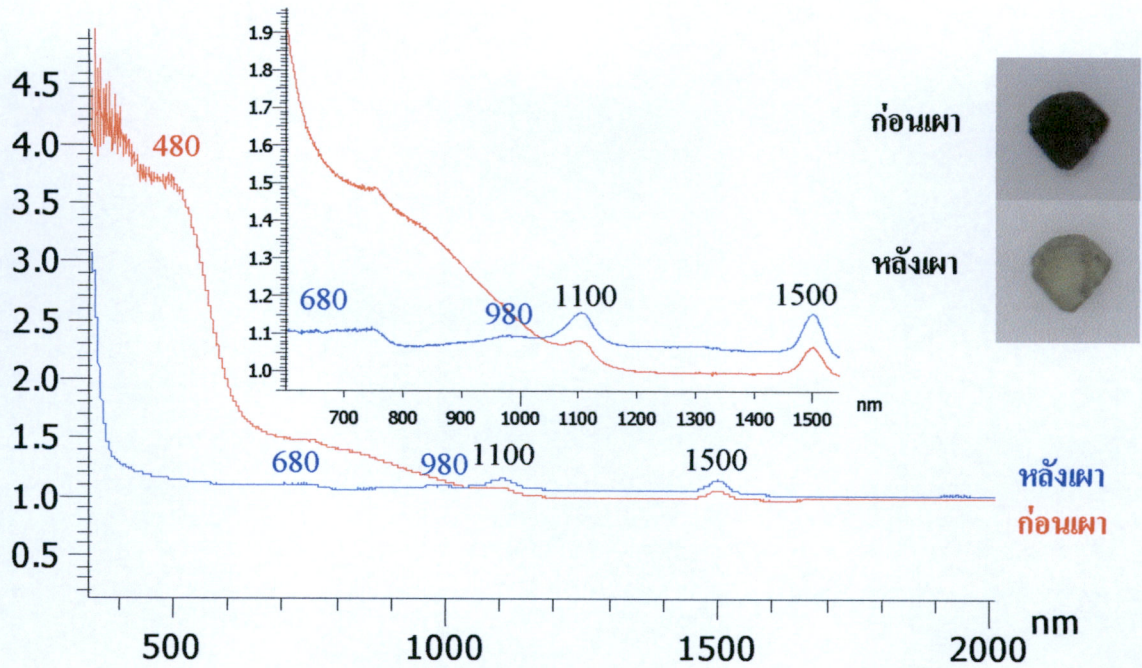


รูปที่ ก-14 UV-VIS-NIR Spectrum แสดงการดูดกลืนแสงของเพทายก่อนเผาและหลังเผา

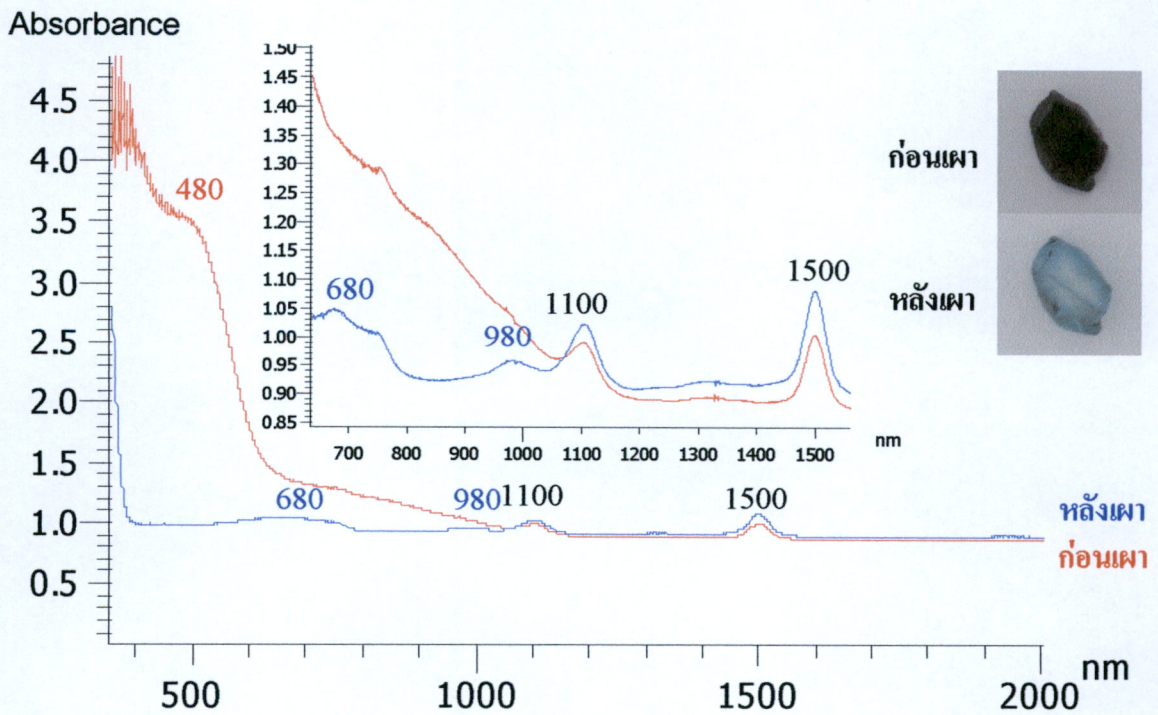


รูปที่ ก-15 UV-VIS-NIR Spectrum แสดงการดูดกลืนแสงของเพทายก่อนเผาและหลังเผา

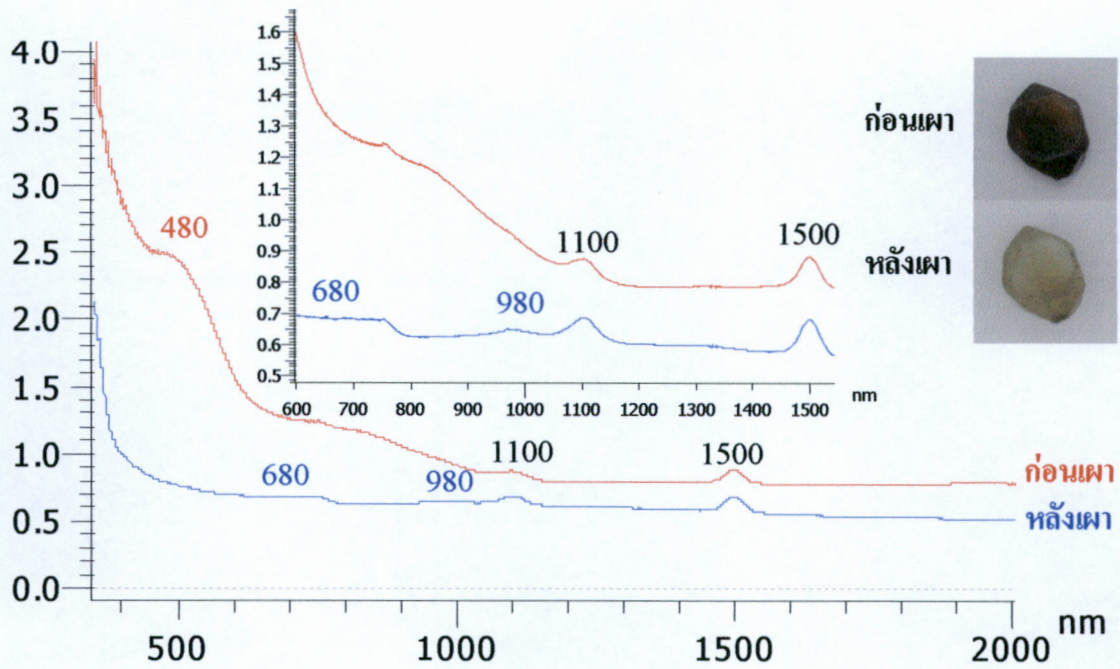




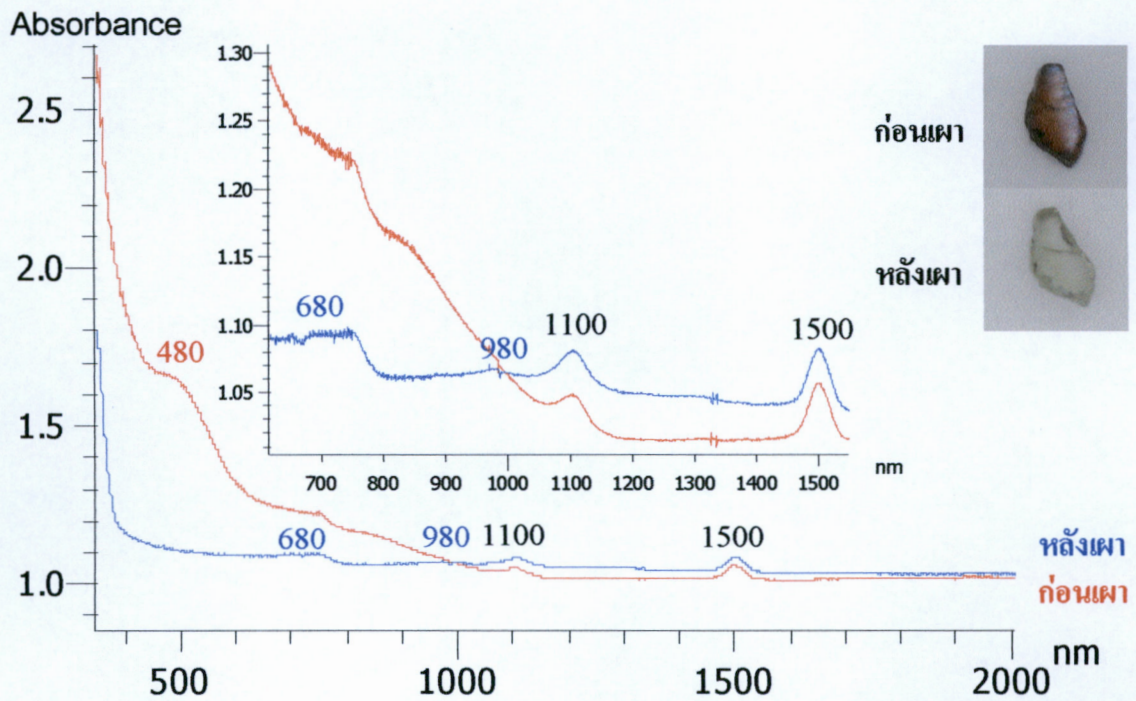
รูปที่ ก-16 UV-VIS-NIR Spectrum แสดงการดูดกลืนแสงของเพทายก่อนเผาและหลังเผา



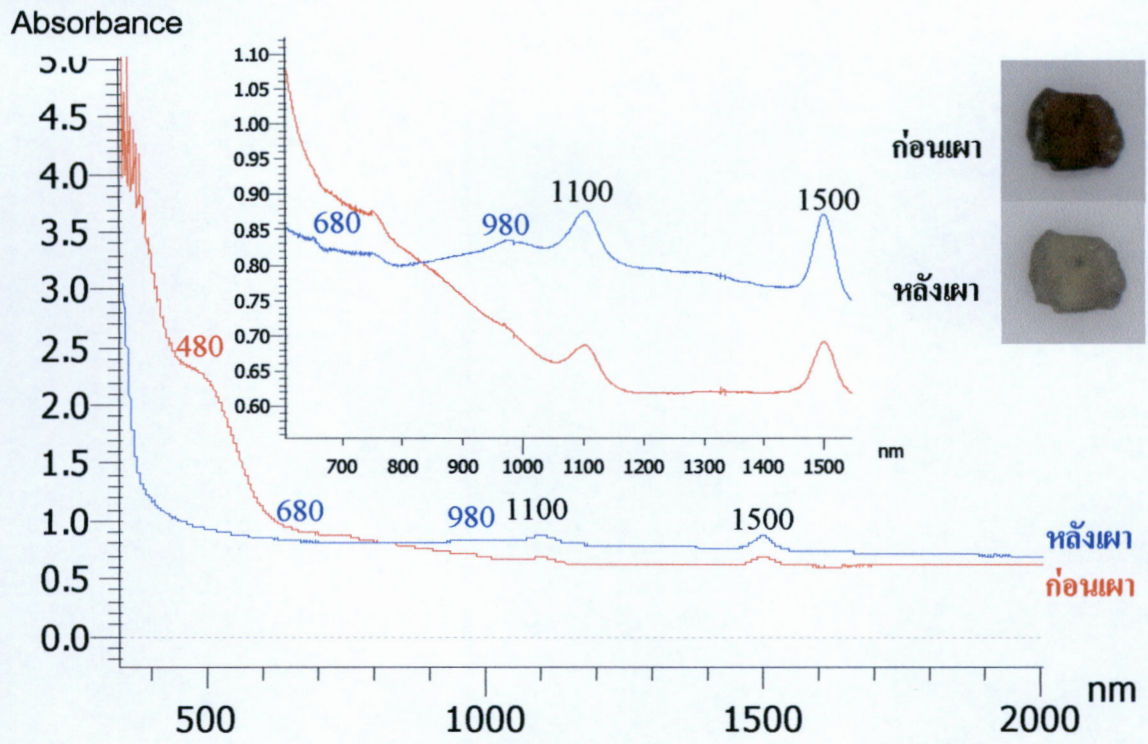
รูปที่ ก-17 UV-VIS-NIR Spectrum แสดงการดูดกลืนแสงของเพทายก่อนเผาและหลังเผา



รูปที่ ก-18 UV-VIS-NIR Spectrum แสดงการดูดกลืนแสงของเพทายก่อนเผาและหลังเผา



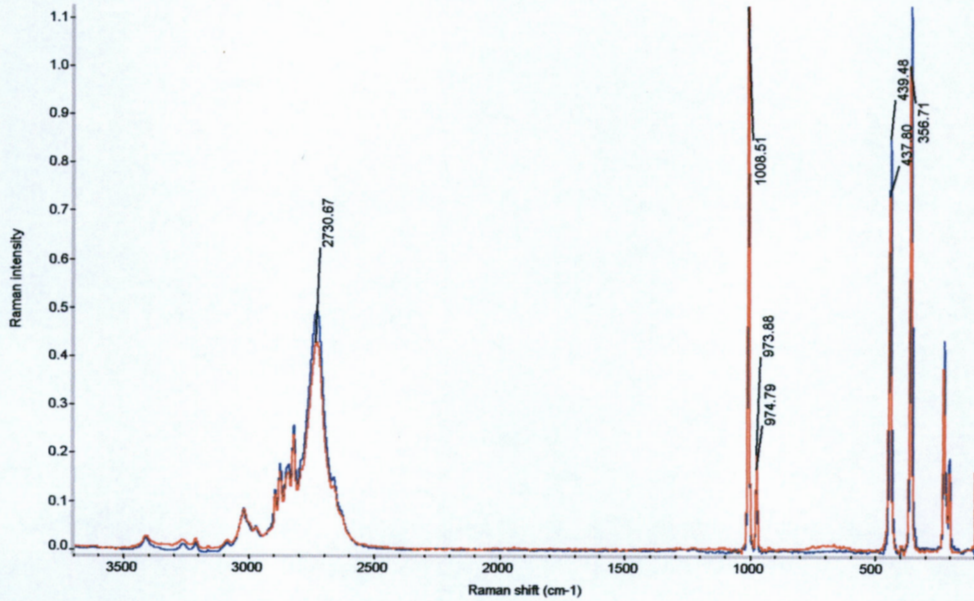
รูปที่ ก-19 UV-VIS-NIR Spectrum แสดงการดูดกลืนแสงของเพทายก่อนเผาและหลังเผา



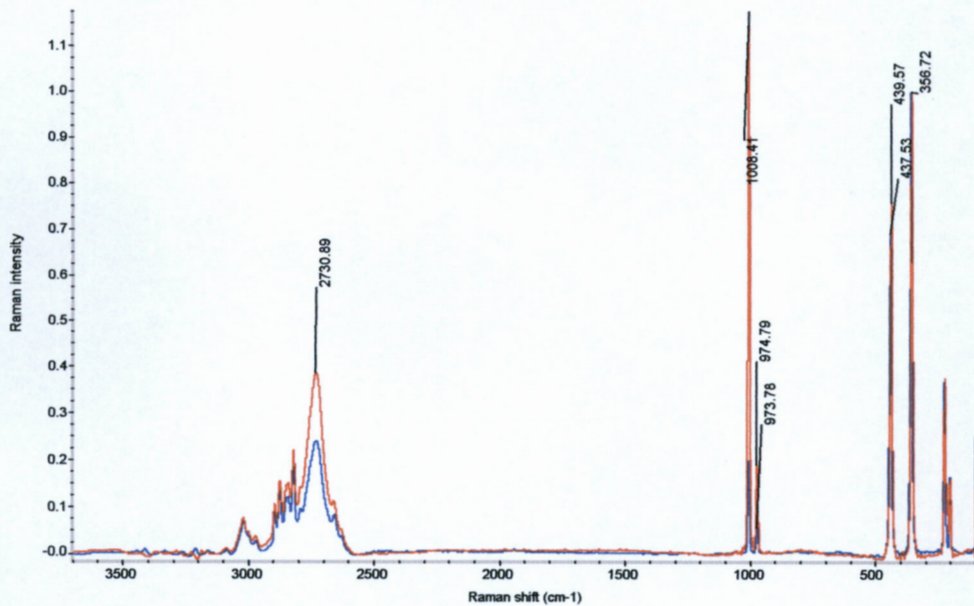
รูปที่ ก-20 UV-VIS-NIR Spectrum แสดงการดูดกลืนแสงของเพทายก่อนเผาและหลังเผา

## ภาคผนวก ข

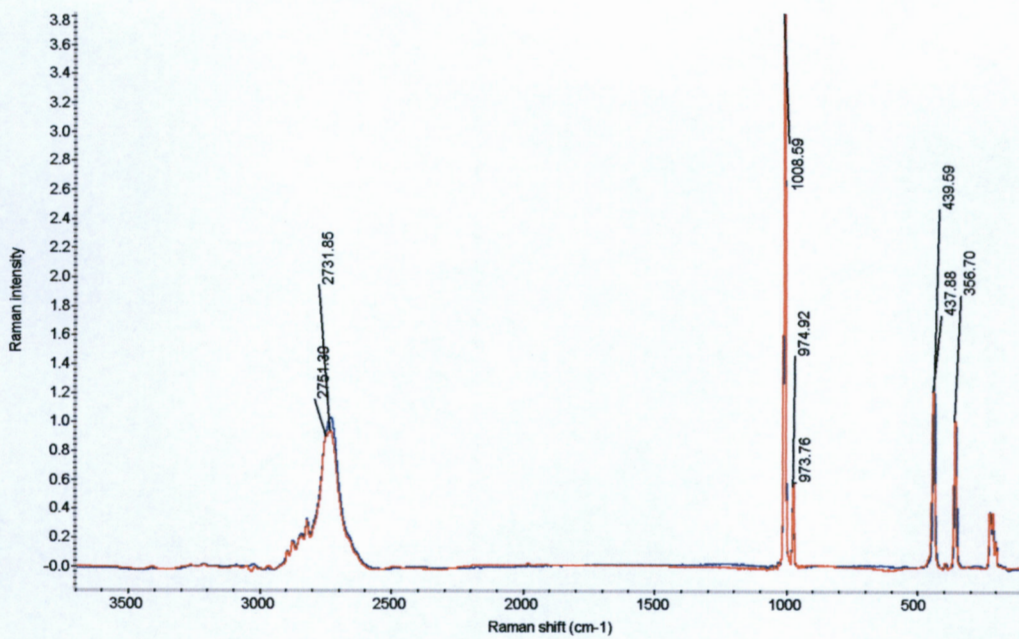
รามานสเปกตรัมก่อนเผา (เส้นสีน้ำเงิน) และ หลังเผา (เส้นสีแดง) ของกลุ่มเพทายสีน้ำตาลอ่อน



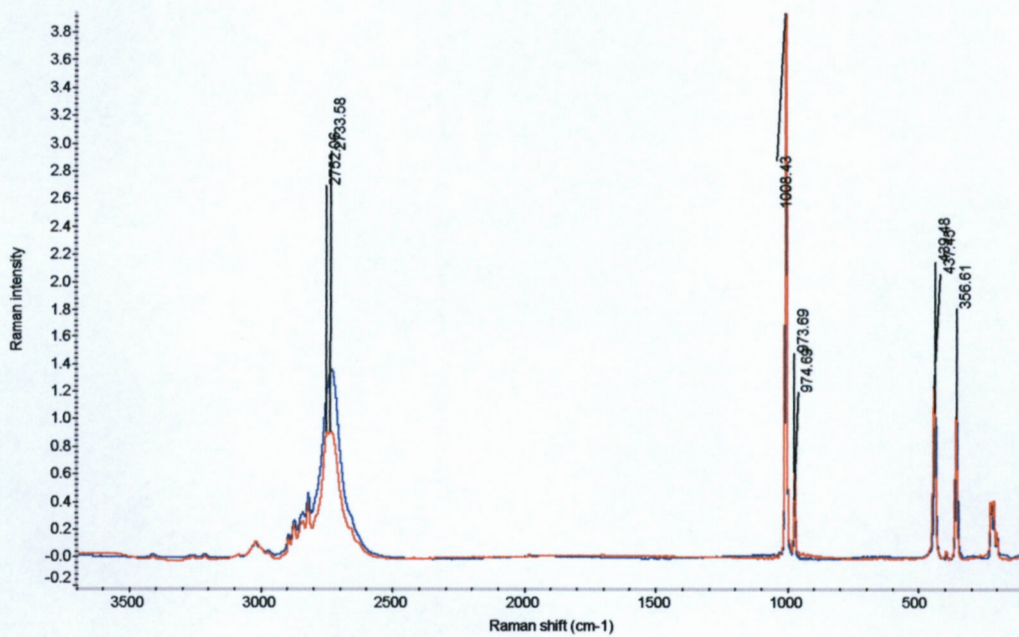
รูปที่ ข-1 Raman Spectrum แสดงการดูดกลืนแสงของเพทายก่อนเผาและหลังเผา



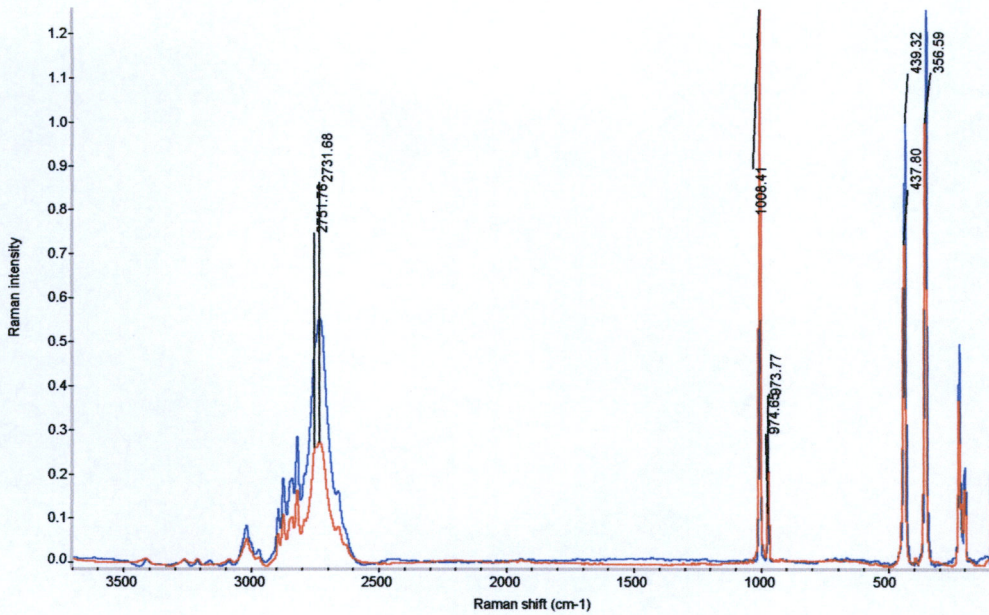
รูปที่ ข-2 Raman Spectrum แสดงการดูดกลืนแสงของเพทายก่อนเผาและหลังเผา



รูปที่ ข-3 Raman Spectrum แสดงการดูดกลืนแสงของเพทายก่อนเผาและหลังเผา

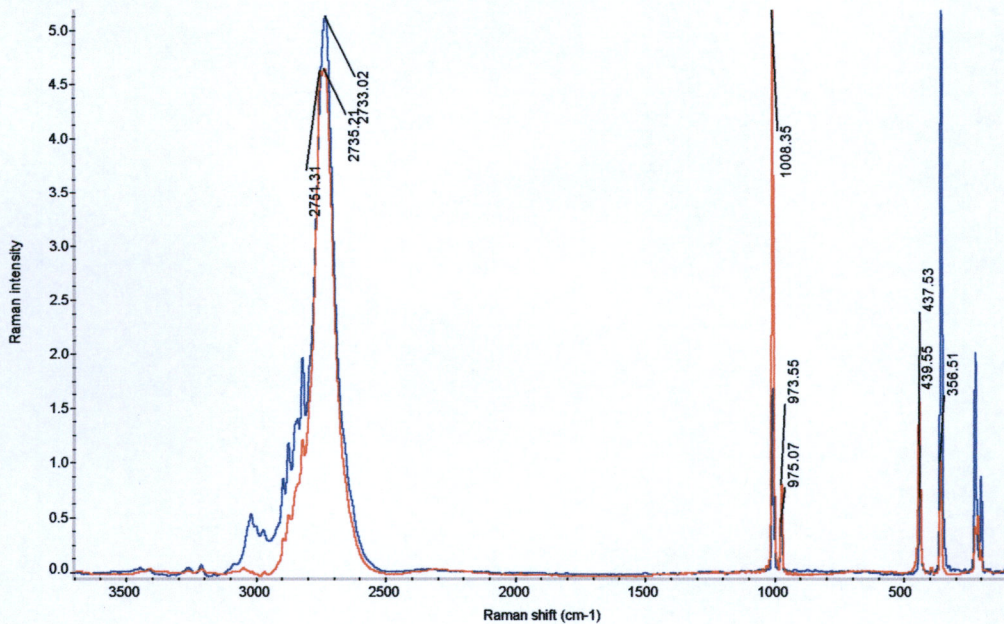


รูปที่ ข-4 Raman Spectrum แสดงการดูดกลืนแสงของเพทายก่อนเผาและหลังเผา

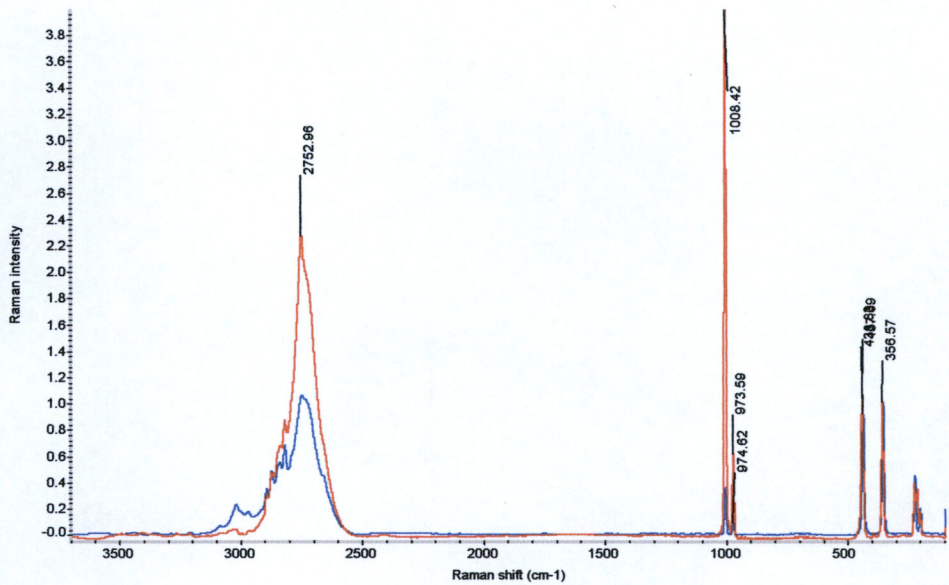


รูปที่ ข-5 Raman Spectrum แสดงการดูดกลืนแสงของเพทายก่อนเผาและหลังเผา

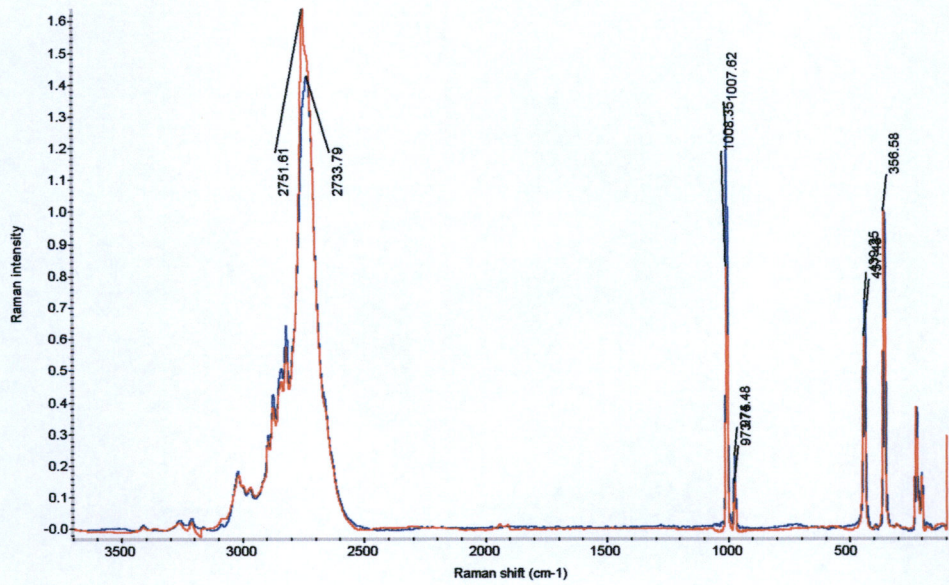
รามานสเปกตรัมก่อนเผา (เส้นสีน้ำเงิน) และ หลังเผา (เส้นสีแดง) ของกลุ่มเพทายสีน้ำตาลเข้ม



รูปที่ ข-6 Raman Spectrum แสดงการดูดกลืนแสงของเพทายก่อนเผาและหลังเผา



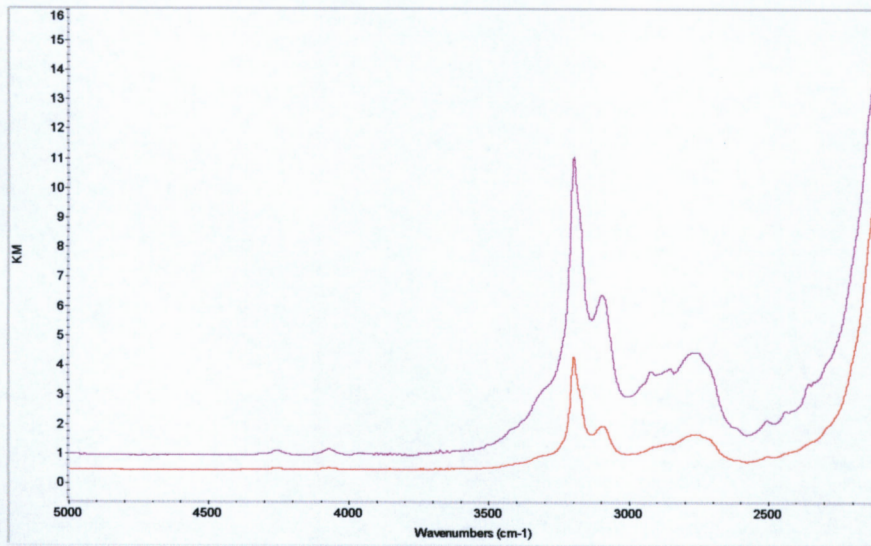
รูปที่ ข-7 Raman Spectrum แสดงการดูดกลืนแสงของเพทายก่อนเผาและหลังเผา



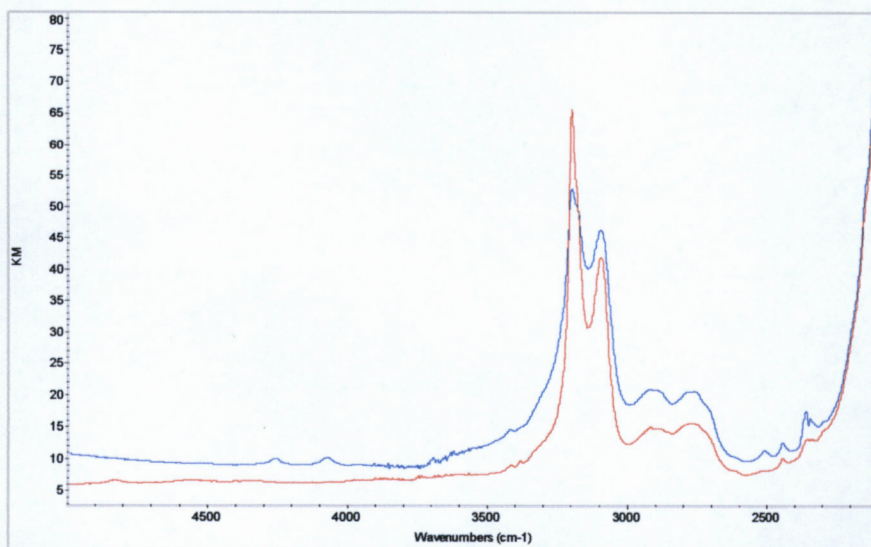
รูปที่ ข-8 Raman Spectrum แสดงการดูดกลืนแสงของเพทายก่อนเผาและหลังเผา

## ภาคผนวก ค

อินฟราเรดสเปกตรัมก่อนเผา (เส้นสีน้ำเงิน) และ หลังเผา (เส้นสีแดง) ของกลุ่มเพทายสีน้ำตาลอ่อน

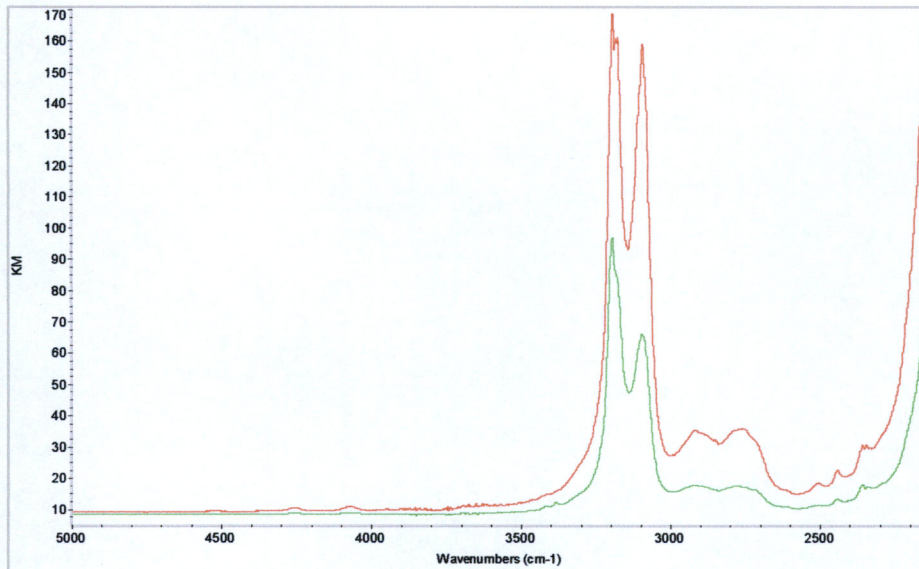


รูปที่ ค-1 Mid IR Spectrum แสดงการดูดกลืนแสงของเพทายก่อนเผาและหลังเผา

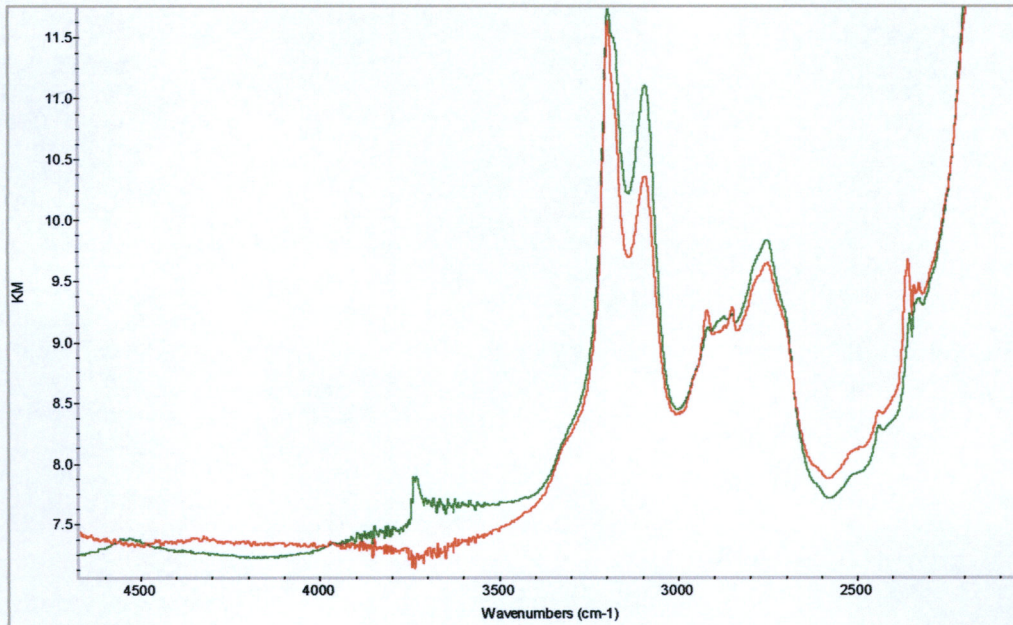


รูปที่ ค-2 Mid IR Spectrum แสดงการดูดกลืนแสงของเพทายก่อนเผาและหลังเผา



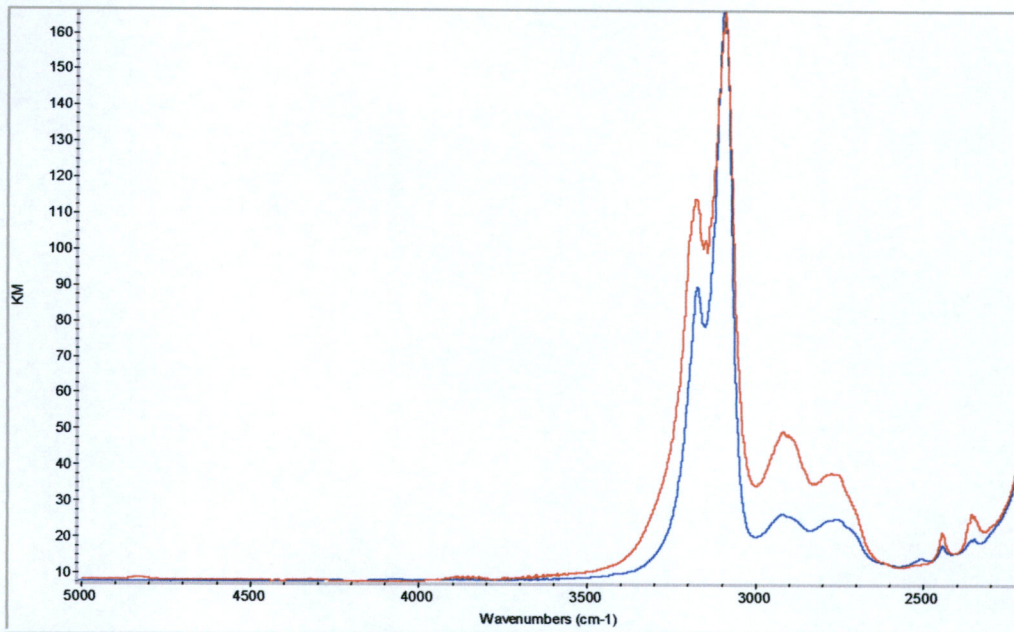


รูปที่ ค-3 Mid IR Spectrum แสดงการดูดกลืนแสงของเพทายก่อนเผาและหลังเผา

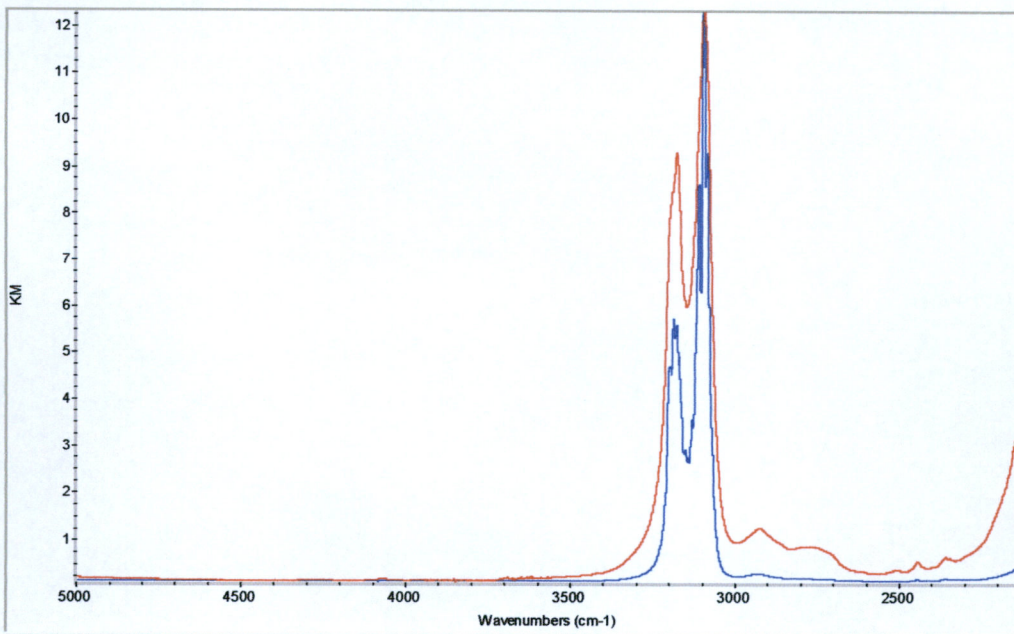


รูปที่ ค-4 Mid IR Spectrum แสดงการดูดกลืนแสงของเพทายก่อนเผาและหลังเผา

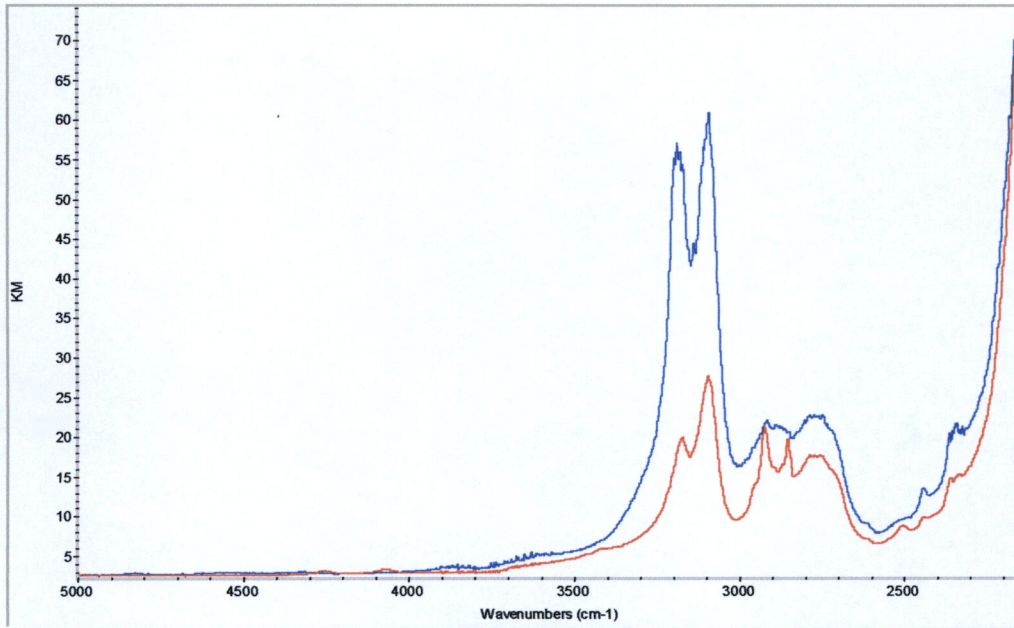
อินฟราเรดสเปกตรัมก่อนเผา (เส้นสีน้ำเงิน) และ หลังเผา (เส้นสีแดง) ของกลุ่มเพทายสีน้ำตาลเข้ม



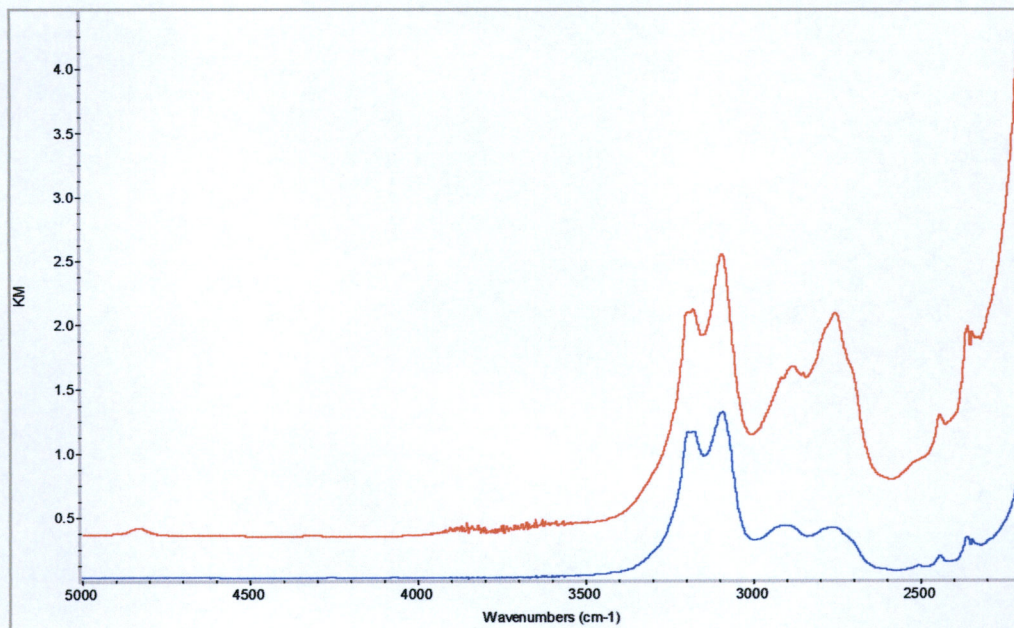
รูปที่ ค-5 Mid IR Spectrum แสดงการดูดกลืนแสงของเพทายก่อนเผาและหลังเผา



รูปที่ ค-6 Mid IR Spectrum แสดงการดูดกลืนแสงของเพทายก่อนเผาและหลังเผา

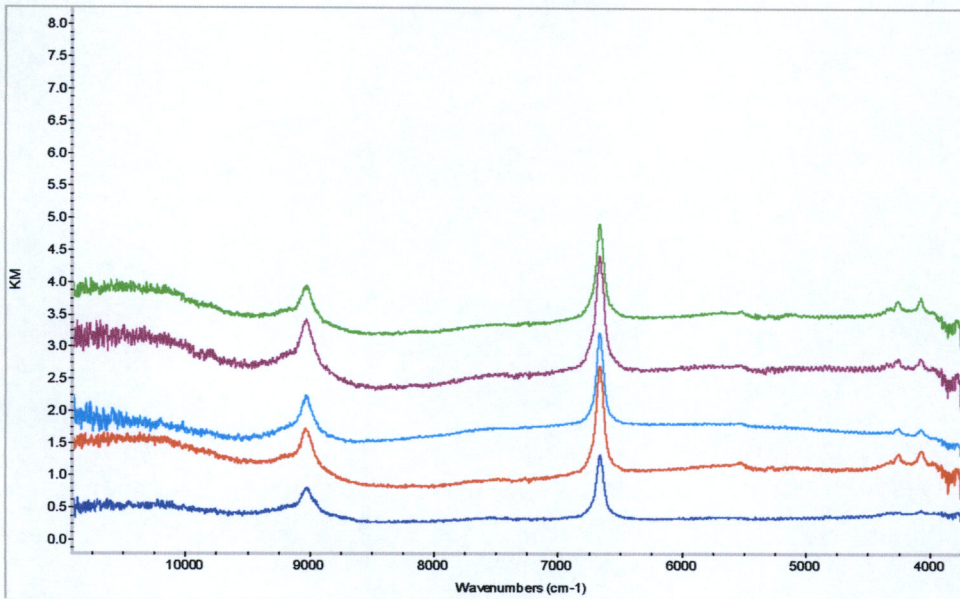


รูปที่ ค-7 Mid IR Spectrum แสดงการดูดกลืนแสงของเพทายก่อนเผาและหลังเผา



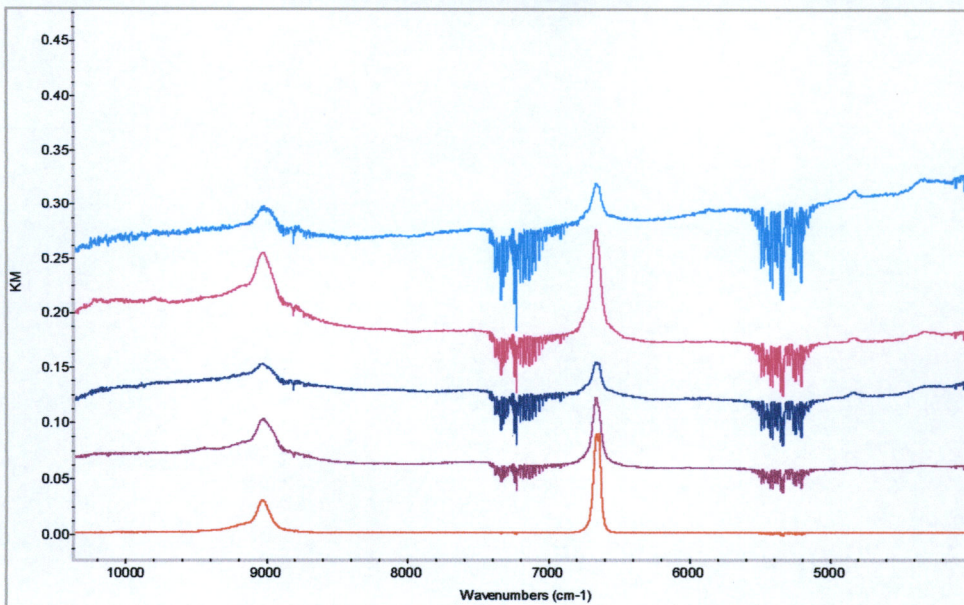
รูปที่ ค-8 Mid IR Spectrum แสดงการดูดกลืนแสงของเพทายก่อนเผาและหลังเผา

### อินฟราเรดสเปกตรัมระยะใกล้ของเพทายกลุ่มสีน้ำตาลอ่อนก่อนเผา



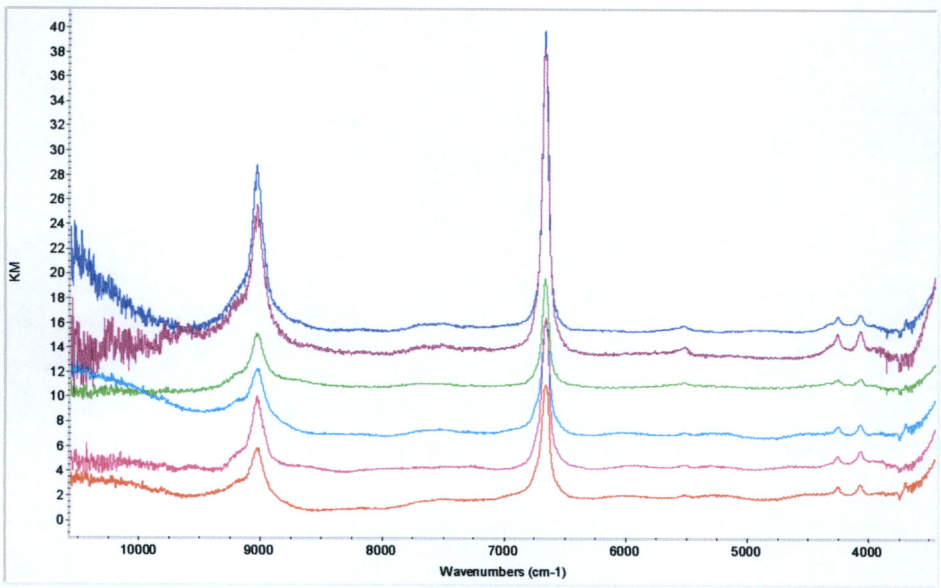
รูปที่ ค-9 Near IR Spectrum แสดงการดูดกลืนแสงของเพทายกลุ่มสีอ่อนก่อนเผา

### อินฟราเรดสเปกตรัมระยะใกล้ของเพทายกลุ่มสีน้ำตาลอ่อนหลังเผา



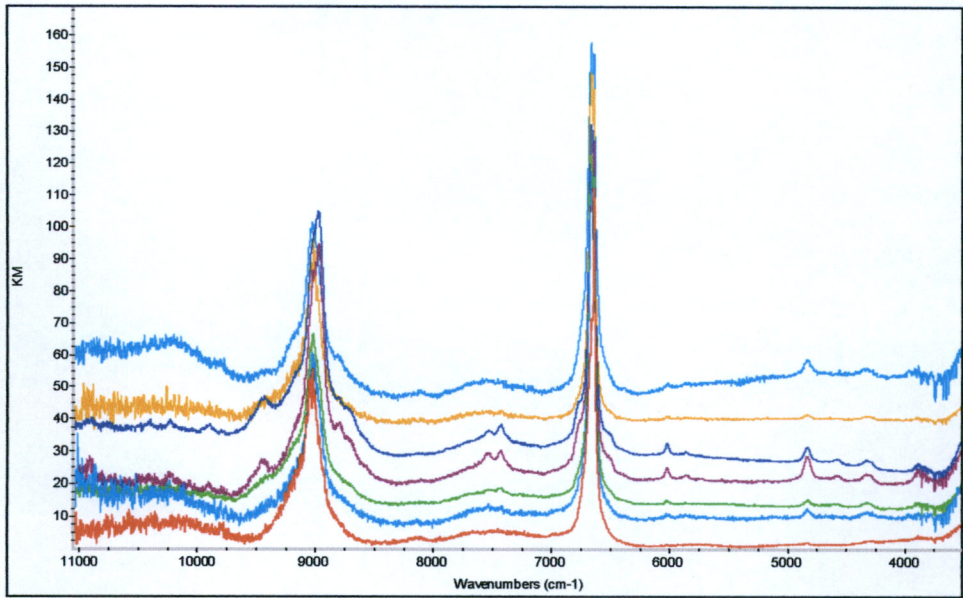
รูปที่ ค-10 Near IR Spectrum แสดงการดูดกลืนแสงของเพทายกลุ่มสีอ่อนหลังเผา

### อินฟราเรดสเปกตรัมระยะใกล้ของเพทายกลุ่มสีน้ำตาลเข้มก่อนเผา



รูปที่ ค-11 Near IR Spectrum แสดงการดูดกลืนแสงของเพทายกลุ่มสีเข้มก่อนเผา

### อินฟราเรดสเปกตรัมระยะใกล้ของเพทายกลุ่มสีน้ำตาลเข้มหลังเผา



รูปที่ ค-12 Near IR Spectrum แสดงการดูดกลืนแสงของเพทายกลุ่มสีเข้มหลังเผา