

显微共焦拉曼光谱在宝石鉴定中的应用*

祖恩东, 段云彪, 张鹏翔

(昆明理工大学 材料学院, 云南 昆明 650051)

摘要:探讨显微共焦拉曼光谱鉴定宝石的可行性、可靠性. 结果表明, 根据对宝石本体的拉曼测试很容易识别真假宝石; 而用显微共焦系统对微小包裹体的测量可提供宝石是天然或人工改善的信息, 甚至可追踪宝石的产地; 拉曼光谱的半高宽, 即声子“寿命”可提供宝石是天然或合成的信息; 宝石的光荧光光谱也可提供样品的珍贵信息, 也可据此判明天然宝石或人工合成宝石.

关键词:显微共焦拉曼光谱; 荧光光谱; 声子寿命; 宝石鉴定; 天然宝石; 人工改善

中图分类号: P 619. 28 **文献标识码:** A **文章编号:** 0258 - 7971(2004)01 - 0051 - 05

珠宝玉石, 由于其独特的保值价值、信仰价值、感情价值、艺术价值及收藏价值, 市场上各种以次充好, 以假替代等各种造假手段都应运而生, 这给此类宝石的传统鉴定带来了较大的困难^[1]. 近年来, 显微共焦拉曼光谱仪在宝石鉴定领域内成了强有力, 甚至是最终的鉴别手段. 拉曼光谱与传统鉴定手段相比, 更可靠、快速, 同时可以做原位、无损、无需制样的测量^[2]. 目前, 世界上著名宝石协会的研究实验室, 如英国 FGA、美国 GIA 等, 均用其作为权威性的分析工具.

本文着重介绍近几年, 我们利用拉曼光谱在宝石鉴定方面所作的主要工作: 宝石成分、宝石充填物、合成宝石、天然宝石生长年代的鉴别等.

1 原理

一束射入物质的光, 就是 1 根探针. 当光从物质中走出来时, 便携带了有关物质的各种信息. 折射、反射、吸收等常规光测量, 提供了关于物质的许多宏观信息. 然而, 最丰富的更深层次的信息, 是光与物质发生非弹性散射时携带出来的. 在这种“非弹性碰撞”之后, 光子或者将自己的部分能量传递给介质粒子(即光子能量变低颜色红移形成斯托克斯(Stokes)线), 或者从后者获得部分能量(即光子能量变高颜色蓝移形成反斯托克斯(Anti - Stokes)

线).

从粒子碰撞的角度最容易理解光散射的原理. 光束由光子组成, 光子具有能量、动量 K , 当它进入物质时, 就和物质中激发的量子 - 元激发(准粒子)发生碰撞, 进行能量和动量的交换. 大量研究已经使人们确信, 物质中存在着许多种元激发从散射光谱中可以看出, 散射光所携带的信息不只限于元激发的能量、动量(图 1).

散射峰的形状(线型), 也带有物质的信息. 通常非弹性散射峰具有洛伦兹(Lorentz)线型, 这是由发出元激发振幅的运动方程决定的, 其谱线宽度, 则与该元激发的“寿命”有关. 元激发产生后, 通过与其它激发、物质中的缺陷等相互作用而转化、消失. 所以, 研究线型、线宽和磁共振实验中测量共振线宽一样, 可以提供相应元激发的弛豫过程方面的信息等^[3].

任何晶体都有他们特定的原子组成、结构、对称性, 因而有一系列独有的振动, 称为声子谱或振动谱, 这种谱实际上就是相应晶体的“指纹”, 准确测量物质的振动谱就为识别晶体提供了坚实的基础. 显微共焦拉曼光谱仪具有以下特点: 一是测量样品可以小到 $1 \mu\text{m}$ 的量级, 尤其适用于宝石中细小包裹体的测量, 使得可以准确了解包裹体的成分、结构、对称性. 二是滤波陷波器(Notch Filter)的应用, 使散射信号的检测灵敏度大大提高, 而共

* 收稿日期: 2003 - 05 - 07

基金项目: 云南省自然科学基金资助项目(2002E0018R).

作者简介: 祖恩东(1970 -), 男, 安徽人, 讲师, 主要从事分子光谱学方面的研究.

焦技术的采用则可以准确测量样品表面下的包裹体. 这些优点使拉曼光谱在鉴定宝石上具有较强的潜力. 与传统的宝石鉴定法相比, 拉曼光谱给出的信息属于物质深层次信息, 是物质成分、结构的综合信息, 具有更大的可靠性、准确性. 通过拉曼光谱的分析, 不仅可一目了然地分析宝石的真假; 对宝石中包体的测量, 可以分析天然宝石与改善宝石, 甚至可以追踪出天然宝石的原产地.

2 应用

2.1 真假宝石的拉曼鉴别 翡翠是最珍贵的玉石, 主要由硬玉矿物组成. 世界上优质翡翠产于缅甸, 中国的翡翠公认为由缅甸输入, 但最早输入时间一直不详, 且观点不一. 著名地质学家夏湘蓉教授在《中国古代矿业开发史》中指出: “这是一个值得探讨的问题”. 英国历史学家李约瑟在《中国科学技术史》中认为: “18 世纪以前, 中国人并不知道硬玉这种东西, 以后硬玉才从缅甸产地经云南输入中国”. 而现代学者认为, 翡翠与软玉一样, 同样有古老的历史, 近年来, 我国云南腾冲地区, 曾多次发现翡翠磨制的石斧, 说明早在新石器时期(距今 3 000 ~ 7 000 a), 翡翠就已经从缅甸传入中国^[4-5].

但据我们和云南腾冲地区文物管理局联合研究发现, 所谓的“翡翠磨制的石斧”, 其矿物成分并不是硬玉, 而是蓝晶石矿物(图 2). 因此, 上述观点值得商榷.

2.2 宝石充填物的拉曼鉴别

2.2.1 人工改善红宝石的鉴别 据统计, 目前充斥国内珠宝市场的玻璃充填处理红宝石主要来自缅甸孟宿矿区. 由于该类型红宝石中裂理、微裂隙

十分发育, 因此在热处理过程中普遍加入各种化学充填物. 研究结果初步表明, 在热处理过程中作为熔剂和分散剂并能局部熔合红宝石而形成明亮玻璃的化学充填物主要有 2 类, 即硼酸钠充填物, 这类充填物都兼具有降低红宝石的熔点体粘度的功能. 高温下(1 250 ~ 1 450 °C), 熔融的硼酸钠流体沿红宝石原裂隙面发生局部熔合, 而形成一种多成分混合的次生熔融体. 随着温度逐渐下降, 这种混合熔融体也随之发生分离重结晶, 其中一部分重结晶为次生红宝石, 但更多的往往来不及重结晶而形成明亮透明的非晶玻璃, 最终使红宝石的裂隙得到了程度不同的修复、填补和愈合.

一般而言, 红宝石中次生玻璃体中的分子振动模式与结构基团中几何构型及对称性有关, 而分子振动频率则与化学键强度密切相关. 拉曼光谱测试结果(图 3)表明, 热处理红宝石中硼质钠铝玻璃的 LRM 谱峰主要位于 600 ~ 1 200 cm^{-1} 范围内, 其中 643 cm^{-1} 拉曼谱峰为 Al—O 伸缩振动所致, 867 cm^{-1} 拉曼谱峰归属 Si—O—Si 弯曲振动所致, 而 1 089, 1 129, 1 378 cm^{-1} 拉曼谱峰则属 Si—O 反对称伸缩振动所致. 相比之下, 合成红宝石中助熔剂残余物的拉曼谱峰特征与热处理红宝石中次生玻璃体的截然不同. 图 3 显示, 在 800 ~ 1 000 cm^{-1} 范围内, 合成红宝石中助熔剂残余物的拉曼谱峰由一组分密集、强度相对较高的 LRM 锐谱峰组成, 它们多应归属于 Al—F(823 cm^{-1}) 或 Pb—F—Pb 的伸缩振动所致. 同时有人对查塔曼姆、卡善、拉姆拉、俄罗斯助熔剂法合成红宝石中助熔剂残余物进行了拉曼光谱研究, 均表现为 Pb—O—Pb 或 Pb—F—Pb, Bi—O—Bi 伸缩振动致 LRM 谱^[6].

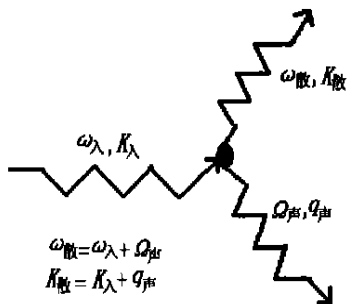


图 1 光散射过程

Fig. 1 The process of light scattering

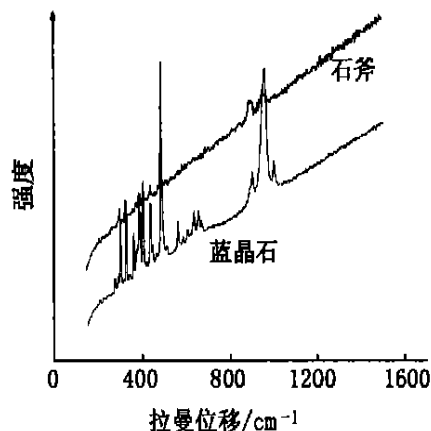


图 2 蓝晶石和石斧的拉曼光谱

Fig. 2 Raman spectra of kyanite and stone-axes

2.2.2 翡翠 高档翡翠由于其巨大的经济价值,因而在市场上出现充填 AB 胶、环氧树脂等以次充好的翡翠 B 货,给翡翠的鉴别带来很大的麻烦.但在拉曼光谱中,由于石蜡、石蜡油、AB 胶、环氧树脂的化学成分、化学结构不同,从而显示不同的拉曼光谱特征峰.

AB 胶、环氧树脂属芳烃类,是含苯的碳氢化合物,环氧树脂的 4 条强谱带都与苯基有关, $1\ 609\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 116\ \text{cm}^{-1}$ 属苯基中具共价键的碳碳伸缩振动, $3\ 069\ \text{cm}^{-1}$ 属苯环的碳氢伸缩振动, $1\ 189\ \text{cm}^{-1}$ 属苯环的碳氢面内弯曲振动, $2\ 905$ 和 $2\ 869\ \text{cm}^{-1}$ 属 CH_3 和 CH_2 的伸缩振动^[7,8].

翡翠的矿物成分为硬玉 ($\text{NaAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$),其空间群 C_{2v} ,在结构中, $[\text{Si}_2\text{O}_6]^{4-}$ 长链分子与周围阳离子作用相对较弱,把它作为 1 个孤立单位研究,其对称性为 C_{2v} .经测量,硬玉的拉曼光谱见图 4,其特征是最强的 4 条谱带都与具共价键链性质的氧四面体链有关.它们分别是 $1\ 037\ \text{cm}^{-1}$, $992\ \text{cm}^{-1}$ 属 $[\text{Si}_2\text{O}_6]^{4-}$ 基团的 $\text{Si}-\text{O}$ 对称伸缩振动, $698\ \text{cm}^{-1}$ 属 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 的对称弯曲振动,及 $378\ \text{cm}^{-1}$ 属 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 不对称弯曲振动.较弱的拉曼谱带有 $579, 525, 450, 373, 304, 259\ \text{cm}^{-1}$, 则分别属离子键性质的 $\text{M}-\text{O}$ 伸缩振动及其与 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 弯曲振动的耦合振动.

在一件翡翠制品的拉曼光谱中,除硬玉或者还有别的其他共生矿物的特征谱带之外,有时发现还有其他谱带的存在.图 4 中显示了一种是含石蜡的翡翠制品,另一种是含环氧树脂的翡翠制品.根据国

家珠宝检测标准:由于抛光的需要,在翡翠制品中,石蜡的存在是允许的,该制品仍为 A 货翡翠;但如发现环氧树脂等有机高分子聚合物,即为翡翠 B 货.因此,只要翡翠饰品的拉曼光谱中存在 $1\ 116, 1\ 609, 3\ 069, 1\ 189\ \text{cm}^{-1}$ 4 条拉曼谱带有别于蜡而为环氧树脂所特有的谱带,尤其是前 2 个谱带,只要发现有这些谱带存在,该样品即可确定为翡翠 B 货无疑^[8];同时样品的荧光较天然翡翠强得多.

2.2.3 钻石 天然钻石形成于高温、高压条件下,其产出与地幔熔体有关.因此在生成过程中,常含有诸多包体,如: $2\ 092\ \text{cm}^{-1}$ 为 HCN 中的 $\text{C}-\text{N}$ 的伸缩振动, $810\ \text{cm}^{-1}$ 为高温高压硅酸盐玻璃相的拉曼谱, $3\ 956\ \text{cm}^{-1}$ 为 HF 的振动谱, $2\ 362\ \text{cm}^{-1}$ 为 N_2 的振动谱, $4\ 165\ \text{cm}^{-1}$ 为 H_2 的振动谱(图 5).这类包体同样给鉴别天然与合成钻石带来某种依据.

2.3 光荧光光谱的应用 在拉曼实验中,光荧光通常是对拉曼光谱的干扰.然而,实际上这也是样品的一种信息.可根据这一信息来判断样品的特性和生成环境.因为不同环境下生成的宝石可能含有不同的荧光杂质.

2.3.1 珍珠的荧光光谱分析 天然海水珍珠、人工养殖海水珍珠、人工养殖淡水珍珠以及单晶 CaCO_3 , 在 $2\ 000 \sim 6\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 区域出现的荧光光谱也能为鉴别珍珠提供信息:天然海水珍珠的荧光谱极大值出现在 $4\ 200\ \text{cm}^{-1}$ 附近,整个荧光谱较为平整光滑;人工养殖珍珠,不论海水或淡水养殖,其荧光谱的极大值均出现在 $3\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 左右,但光谱中的峰位不同,这为鉴别珍珠的类别提供了证据(图 6).

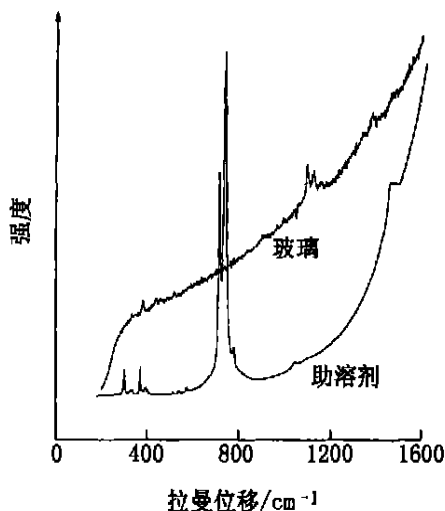


图 3 红宝石中次生玻璃、助熔剂的拉曼光谱
Fig. 3 Raman spectra of secondary glasses and flux in ruby

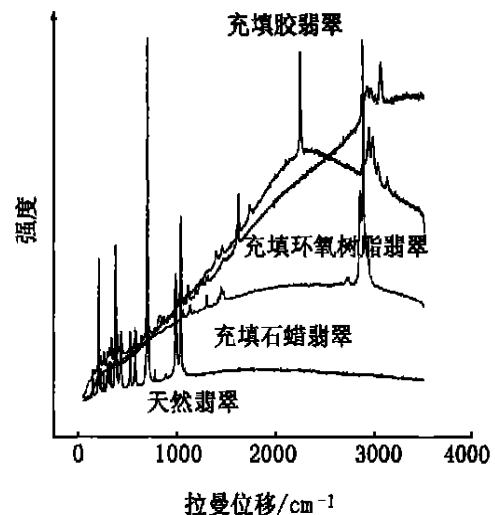


图 4 天然、充填石蜡、充填环氧树脂翡翠的拉曼光谱
Fig. 4 Raman Spectra of jade of the natural, filling paraffin and filling epoxy resin

2.3.2 萤石的荧光光谱分析 天然萤石具有非常复杂的发光中心,诸如 RE^{3+} , RE^{2+} , Mn^{2+} , U^{3+} , U^{6+} , F 心, V_g 心以及有机质发光中心^[9]. 其发光光谱的变化,反映其不同的晶体场能级和发光机理.

变彩萤石主要是在日光下呈现浅灰色,灯光下呈红色,有人认为其呈色机理为其片状包体对光的不同吸收. 绿色萤石和变彩萤石的拉曼光谱基本一致. 但可以从其光荧光光谱(图 7)发现其致色原因有所不同:绿色萤石发光光谱主要是 538, 540 nm (Tb^{3+} 谱线), 738 nm (F 心谱线); 变彩萤石除有

538, 540 nm (Tb^{3+} 谱线), 740 nm (F 心谱线)外,还有 694 nm (Dy^{4+} 谱线),这也即是不同于绿色萤石的发光机理.

2.4 合成宝石的鉴别 同天然红宝石相比,人工合成红宝石的主要拉曼峰如 377, 416 cm^{-1} 的半高宽均 $< 6 cm^{-1}$, 一般为 $4 \sim 6 cm^{-1}$, 而天然红宝石的半高宽均 $> 6 cm^{-1}$, 一般为 $8 \sim 10 cm^{-1}$ (图 8). 这一半高宽的不同可能来自红宝石的生成环境的影响. 目前人工合成技术中,由于温度控制比自然环境理想,晶格的应力较小,相应的声子寿命较长,对应线宽就窄^[10].

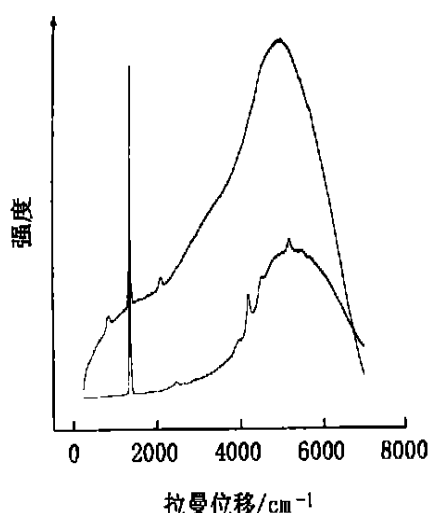


图 5 钻石包体的拉曼光谱

Fig. 5 Raman spectra of inclusions in diamond

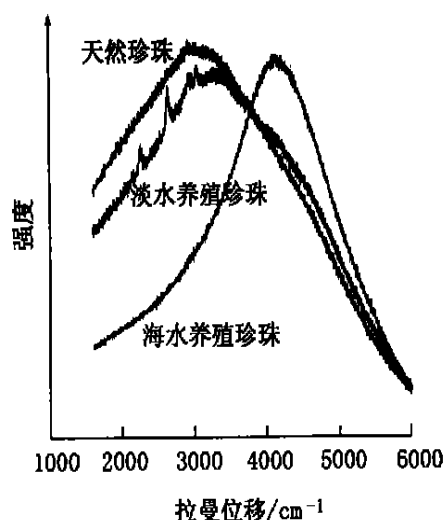


图 6 天然、养殖珍珠的光荧光光谱

Fig. 6 Fluorescence spectra of natural and bred pearl

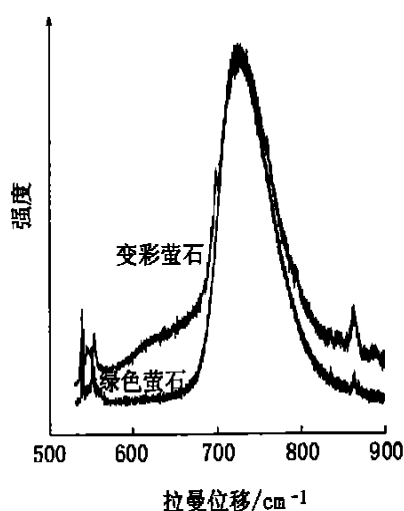


图 7 绿色萤石、变彩萤石的光荧光光谱

Fig. 7 Fluorescence spectra of green and color change fluorite

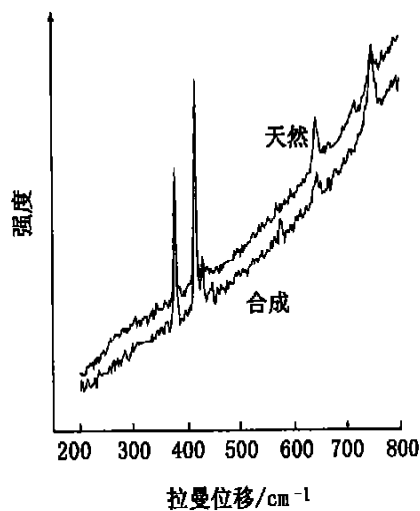


图 8 天然、人工合成红宝石的拉曼光谱

Fig. 8 Raman spectra of natural and synthetical of ruby

3 结 论

(1) 与传统宝石鉴别相比,拉曼光谱分析更准确、快速、分辨率高,同时具有非破坏性、无需特别制样的优点;

(2) 拉曼光谱可以得到各种宝石的振动光谱,进而获取其结构、成分的相关信息,可以鉴别文物的矿物类别以及结构构造;

(3) 显微共焦拉曼光谱可以准确测量样品表面以下包体的结构、成分信息,从而为鉴别天然、合成、人工处理宝石提供重要依据;

(4) 利用光荧光光谱同样可以鉴别天然海水珍珠、人工养殖海水珍珠、人工养殖淡水珍珠,同时也可研究不同萤石的致色机理。

参考文献:

- [1] 彭明生. 宝石优化处理与现代测试技术[M]. 北京:科学出版社,1995.
- [2] KIEFERT L, HANNI H A, CHALAIN T P. Identification of filler substances in emeralds by Infrared and Raman spectroscopy [J]. Gemmological Association and Gem Testing Laboratory of Great Britain, 1999, 26(8): 501—520.
- [3] 张鹏翔. 物性的光散射研究[J]. 物理, 1988, 16(8): 505—512.
- [4] 王寒竹. 玉石鉴赏与商贸指南[M]. 武汉:中国地质大学出版社,1997.
- [5] 马宝忠. 云南珠宝王国[M]. 昆明:云南科技出版社,1999.
- [6] 奚波,许如彭,高红卫,等. 热处理红宝石中玻璃充填物的拉曼光谱特征[J]. 宝石和宝石学杂志,2001,3(4):5—7.
- [7] 朱自莹,顾仁敖,陆天虹. 拉曼光谱在化学中的应用[M]. 沈阳:东北大学出版社,1998.
- [8] 朗 D A. 喇曼光谱学[M]. 北京:科学出版社,1983.
- [9] 陈丰. 矿物物理学概论[M]. 北京:科学出版社,1995.
- [10] 祖恩东,陈大鹏,张鹏翔. 一些天然、合成及仿造宝石的显微拉曼光谱鉴别[J]. 光散射学报,2002,14(2):63—68.

The application of the confocal micro-Raman in the gemstone identification

ZU En-dong, DUAN Yur-biao, ZHANG Peng-xiang

(Engineering School of Material, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650051, China)

Abstract: The possibility and reliability of gemstone identification by the confocal-micro-Raman technique. Results show that it is easy to identify the false gemstone in bulk samples, while the measurements from small inclusions can provide valuable information on the origin of the gemstones. The FWHH of spectrum also can provide valuable information. It is found that the fluorescence spectrum recorded at the same with the Raman spectrum also has valuable information for the identification of the natural or synthetical.

Key words: Confocal-Micro-Raman spectroscopy; fluorescence spectrum; gemstone identification; phonon lifetime; nature gem; enhancement