

宝玉石鉴定的新技术——波谱分析

刘玉山

(中国地质科学院矿床地质研究所, 北京 100037)

当前宝玉石界面临的一项迫切任务是天然宝玉石和人工合成宝玉石的鉴别。尽管现代宝玉石的鉴定和测试技术已十分先进和完善, 但这一问题仍然使珠宝界感到困难和棘手。困难在于, 合成宝石^[1]不是假宝石或仿宝石, 它们具有同天然宝石一样的化学成分和晶体结构, 因此也具有同天然宝石一样的物理性质。从化学成分和物理性质上讲, 它们是真正的宝石 (一些物理性质还优于天然宝石), 只是它们生产的途径不同因而价值亦不大相同而已。一些经人工处理 (包括致色和改善) 的宝玉石与合成宝石的情况类似, 即它们在主要化学成分、晶体结构和物理性质上与它们对应的天然宝玉石基本一致。上述合成宝石和经改善的宝玉石就很难用常规的宝玉石鉴定仪器与天然宝玉石区别开来。

近 20 年来发展起来的波谱分析技术已成功地应用于包括宝玉石在内的矿物学研究, 并为鉴别人工合成宝玉石和致色改善的宝玉石提供了一种新的手段。包括红外光谱、拉曼光谱及可见光吸收光谱在内的这类波谱分析仪器擅长于测定宝玉石矿物中的微量超微量组分 (如结构水, 致色元素等)、微量杂质和掺杂物 (如宝玉石中的显微包裹体, 致色改善宝玉石中的染料, 有机填料等), 还能研究宝玉石晶体结构的变异和结晶程度的变化。这些正是常规宝玉石鉴定仪器所不能或难以做到的。波谱技术在宝玉石研究中取得的成就已充分说明了它的优越性和有效性。此外, 波谱技术鉴定宝玉石还具有其它一系列优点: ①波谱技术是一种微区分析, 红外光谱和拉曼光谱都配有显微测定, 例如激光拉曼光谱探针 (LRM) 观测区域仅 2~3 μm , 这不仅能使它测试鉴定宝石主矿物, 而且还能够鉴定宝玉石中杂质和人工掺杂物 (树脂, 颜料等) 的成分和结构, 从而鉴别是否为天然宝玉石; ②分析的物态不限于固体 (晶体), 它同样能分析测定熔体、液体和气体。因此波谱方法能够测定出宝玉石中熔体和气体及显微包裹体的成分和结构, 这对判断宝石的产地和种属是非常重要的; ③波谱分析是一种非破坏性的方法, 对原料宝石和刻面宝石都适用。

1 红外光谱分析

红外光谱是由物质的分子振动引起的一种分子光谱, 它反映分子振动的能级变化和分子的结构。宝玉石均属无机化合物, 每种化合物都具有自己特征的红外光谱。因此, 红外光谱广泛用于鉴定宝玉石矿物。红外光谱分析不受化合物物态限制, 除晶体外, 它还能分析液体和气体。这一性能赋予它能够研究宝玉石中的气液包裹体、杂质以及掺合物, 并据此可以评价宝石的品质和判别宝玉石是天然、合成或人工处理过的。

红外光谱分析常用于研究祖母绿, 特别是用于区分天然祖母绿和合成祖母绿。具体说, 红外光谱能够鉴别出祖母绿晶体中的结构水和结构水类型, 以及 CO_2 , 这些都是区分天然祖母绿和合成祖母绿的主要标志。天然祖母绿具有 II 型结构水, 某些不含碱之热液成因天然祖母绿和 Linda 公司生产的热液合成祖母绿则是 I 型结构水, 而熔剂法合成的祖母绿则不具结构水。

此外, 在 $2000 \sim 4500 \text{ cm}^{-1}$ 区段的红外光谱也可以将熔剂法合成的祖母绿、热液法合成的祖母绿与天然祖母绿三者加以区别: 天然祖母绿在 $2400 \sim 2500 \text{ cm}^{-1}$ 附近有 CO_2 引起的吸收光谱, 在 $3000 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 区间存在水分子的红外吸收光谱; 热液合成的祖母绿只在 3500 cm^{-1} 附近有水分子的红外吸收谱峰; 熔剂法生产的合成祖母绿在这一区间里基本无任何吸收峰 (图 1)。红外光谱也可用来区分天然和合成黄晶: 前者可见弱的红外吸收峰, 后者则无 (图 2)。

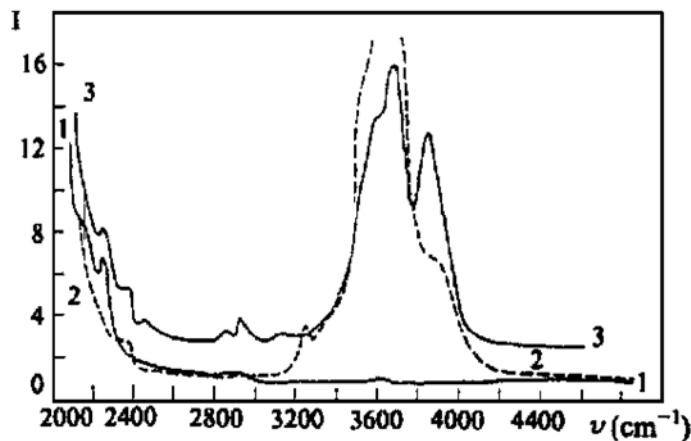


图 1 祖母绿的红外吸收光谱

1—熔剂法合成祖母绿; 2—热液法合成祖母绿;
3—天然祖母绿;

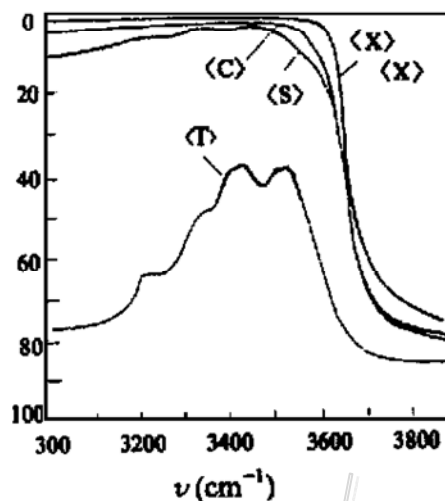


图 2 黄晶的红外光谱

T—天然黄晶; S, C, X—热液合成黄晶

红外光谱分析常用于鉴别红、蓝宝石及人工合成品。李景芝等研究缅甸 Mong Hsu^[6] 红宝石的红外光谱特征。未经热处理的天然 Mong Hsu 红宝石在中红外区有强烈的吸收峰, 推测可能红宝石中存在硬水铝石。经热处理后这里的吸收峰基本消失。另外, 红宝石中结构水 OH 对鉴别天然或合成红宝石极为重要。Mong Hsu 和其它产地的天然红宝石在 3310 cm^{-1} 处有明显的代表结构水 OH 的吸收峰, 而各种熔剂法合成的红宝石以及提拉法合成红宝石的红外光谱中均未发现有 3310 cm^{-1} 结构水 OH 产生的吸收峰 (图 3)。

红外光谱分析对鉴别纯天然翡翠和染色翡翠是十分有用的。天然翡翠经人工处理后, 必然在翡翠的微缝隙和缺陷中留下微量的环氧树脂或染料, 这些有机添加物均可被红外光谱分析鉴定出来。

2 拉曼光谱分析

拉曼光谱是物质分子振动发生的一种散射光谱。物质振动的频率和强度由物质内部分子的组分和结构决定, 不同物质的组分和分子结构不相同。因此分子振动引发的拉曼光谱可用于鉴定包括宝玉石在内的各种物质。同红外光谱类似, 拉曼光谱也是一种非破坏性的鉴定和微区分析仪器, 对鉴定宝玉石等珍贵材料是非常适用的。此外, 它还具有一系列分析鉴定宝玉石上独到的长处: 拉曼光谱仪和激光拉曼探针测试的微区可细小到 $1 \sim 2 \mu\text{m}$, 使其能够探测宝玉石中极其微小的杂质、显微包裹体和人工掺杂物; 它适于测定晶体、熔体、液体和气体各态物质, 特别有利于探测水溶液中的溶解物和各种有机化合物。这些对评价宝玉石的品级和对判定天然宝石或合成宝石都是十分有用的。另外, 拉曼图谱频率和强度方面的特征是晶

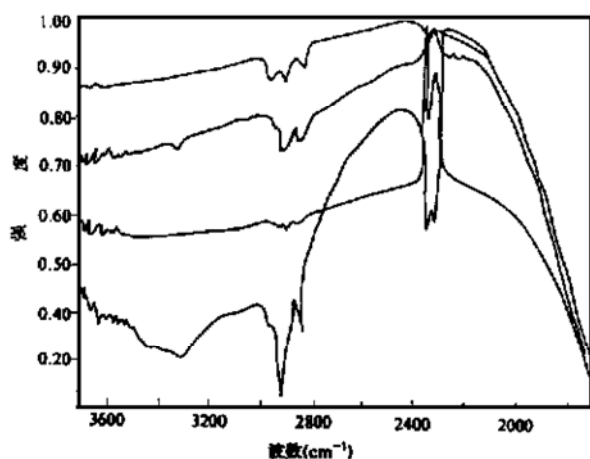


图3 红宝石的红外光谱图

从上至下: 助熔剂法合成红宝石, 热处理 Mong Hsu 红宝石, 提拉法合成红宝石, 未处理 Mong Hsu 红宝石原石 (含硬水铝石) 的红外光谱。3310 cm^{-1} 的吸收代表了结构水 OH 的吸收

研究了天然翡翠和人工处理过的翡翠的鉴别问题。他们对不同品级的翡翠以激光拉曼仪扫描了两个波段。用 200~1200 cm^{-1} 拉曼谱鉴定翡翠是否具有硬玉的配位体结构。再用 2800~3100 cm^{-1} 波段考察是否存在有机色素和有机配位基团 CH_2 、 CH_3 以及环氧树脂的有机基团。研究揭示, 天然翡翠 (A 货) 在 200~1200 cm^{-1} 区域有着代表硬玉晶体结构中 Si—O 伸缩振动和 Si—O—Si 弯曲振动的 1041 cm^{-1} 和 701 cm^{-1} 两个尖锐特征峰, 而在 2800~3100 cm^{-1} 区域里无明显的拉曼谱峰 (图 5), 另一组翡翠虽然也存在硬玉晶体的特征拉曼谱峰 (1037 和 698 cm^{-1}), 但同时在 2800 cm^{-1} 之后出现了 2869 cm^{-1} , 2917 cm^{-1} 和 2941 cm^{-1} 诸拉曼谱峰, 后

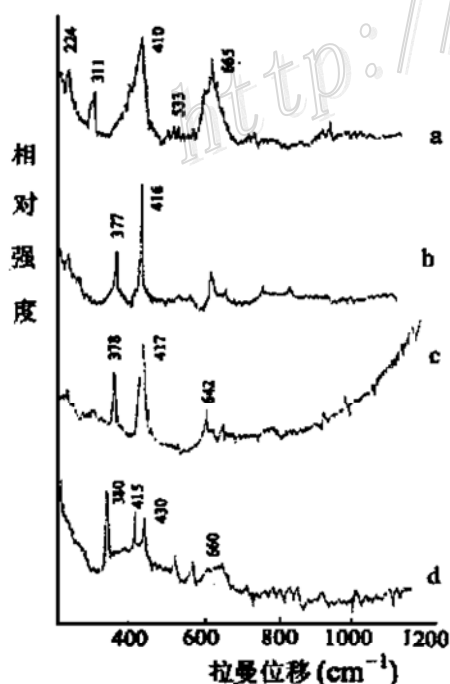


图4 天然及人工合成红宝石, 蓝宝石的拉曼谱图

a. 天然红宝石; b. 合成红宝石; c. 经染色处理的人工合成红宝石; d. 高温处理后晶格受破坏的天然蓝宝石

体结晶程度的反映, 这点可用于判断热处理宝石和辐照宝石。

激光拉曼光谱用于研究红宝石和蓝宝石, 可以根据图谱特征, 帮助推断宝石是纯天然的、合成的, 或是经过热处理的 (图 4)。天然红宝石的拉曼光谱谱峰高而强 (半高宽较大), 人工合成的则低而窄, 反映出天然宝石结晶程度好。而经过高温热处理的蓝宝石, 其拉曼光谱特征峰则变得很弱, 本底波动很大, 说明经过高温处理后, 晶体结构遭到一定程度的破坏, 宝石的结晶程度大大降低了。图 4- c 是染色处理的红宝石拉曼光谱, 染料为有机物, 使拉曼谱在 800 cm^{-1} 以后有荧光谱叠加在上。

徐培苍等^[3]在国内率先用激光拉曼光谱

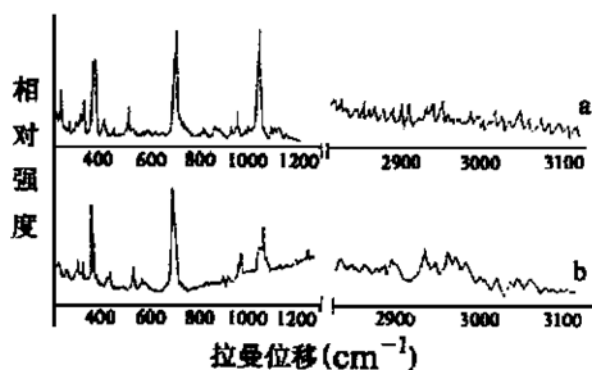


图5 不同品级翡翠的拉曼光谱

a. 天然翡翠 (A 货); b. 经漂胶处理的翡翠 (B 货)

者说明翡翠中存在有机胶。这说明这组翡翠是经过人工处理的B货。这一研究显示了拉曼光谱在鉴别翡翠品质方面的用途。

3 紫外光谱和可见光谱分析

紫外光谱和可见光谱分析已不是新方法,它们早就用于宝玉石的测试和鉴定。这类光谱分析通常用来测定宝石的微量致色元素及元素的价态。譬如,有色水晶多由于水晶中含有微

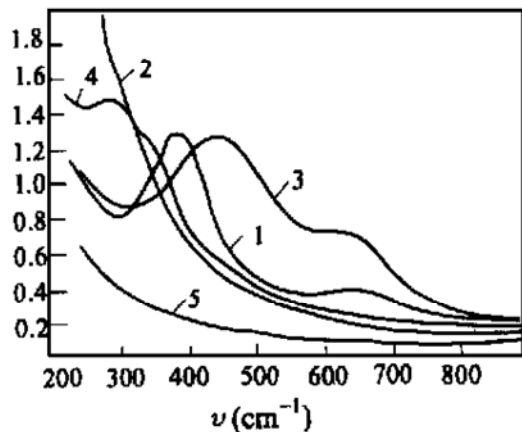


图6 黄晶在可见光和紫外光区间的吸收光谱
1、无色水晶经 γ 辐照生成的黄晶; 2、加热400℃生成的黄晶; 3、烟晶; 4、合成黄晶; 5、无色水晶

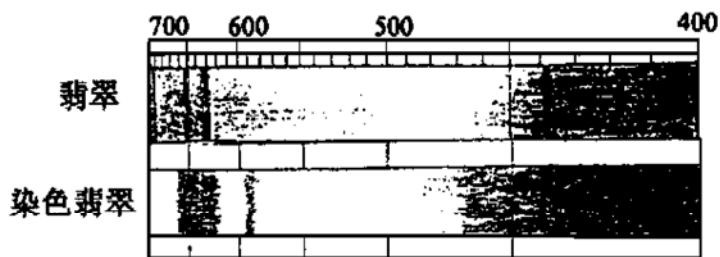


图7 天然翡翠(上)和染色翡翠(下)的可见光吸收光谱

量致色元素铁,紫晶中铁以 Fe^{3+} 形式存在,而绿色和蓝色水晶中则为 Fe^{2+} 。这些均可用吸收光谱进行细致的研究。

紫外和可见光谱分析也可用于鉴别某些天然宝石和人工合成宝石以及辐照改色宝石。例如,烟晶晶格中因存在缺陷四面体($\text{Al} + \text{H}^+$ 置换了 Si)而使其具459~460nm吸收谱带,但由烟晶辐照而获得的黄晶却因辐照使吸收谱由450~460nm移向390~400nm(图6)。天然翡翠和染色翡翠在可见光区域里吸收光谱亦有所不同。特别是在红光波段。这种差别有时可在手分光镜中观察到(图7)。因此,可见光谱的研究对天然和染色翡翠的鉴别有时也十分有效。

本文承蒙郭立鹤先生审阅,在此表示衷心感谢。

参 考 文 献

- 1 刘玉山. 1996, 合成宝石. 中国宝玉石. 武汉: 中国地质大学大学出版社
- 2 李景芝, 高岩, 张培莉. 缅甸 Mong Hsu 红宝石研究. 中国宝石, 1995, (3)
- 3 徐培苍, 李如璧等. 地质中的拉曼光谱. 西安: 陕西科技出版社, 1996