

红宝石的热处理以及光谱学研究

郭正也 韩孝朕 刘学良* 郭守国

华东理工大学宝石检测中心, 上海 200237

摘要 对缅甸、马达加斯加以及中国云南的红宝石样品进行不同温度制度的热处理,通过热处理前后的光谱特征分析可知,红宝石的主要致色元素为Cr,而Fe、Ti是红宝石产生蓝紫色调的原因。高温热处理后,由硬水铝石产生的两个红外特征吸收峰 1986 cm^{-1} 和 2123 cm^{-1} 消失。Fe元素的含量对缅甸红宝石的热处理效果有重要的影响;而最高温度的控制是影响马达加斯加红宝石热处理效果的重要因素,其内部黑色钛铁矿会随着温度的升高形成不同的固溶体,这种变化可以在拉曼光谱上明确体现。未经热处理的云南红宝石显示出 3310 cm^{-1} 的O—H红外特征吸收峰。光谱学特征分析可以为无损检测红宝石提供可靠的理论依据。

关键词 光谱学; 红宝石; 热处理; 马达加斯加; 钛铁矿

中图分类号 P619.28

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP52.083005

Spectral Characteristics and Heat Treatment Research of Ruby

Guo Zhengye Han Xiaozhen Liu Xueliang Guo Shouguo

Gemstone Testing Center, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China

Abstract According to the spectroscopic analysis results of ruby samples from Burma, Madagascar and China Yunnan before and after heat treatment, the main color element of ruby is Cr and Fe/Ti is the reason why ruby shows blue-violet color. After the heat treatment, 1986 cm^{-1} and 2123 cm^{-1} infrared (IR) absorption peaks produced by diaspora disappear. Burma ruby optimization process should premeditate the content of Fe. The treatment temperature is very important for Madagascar ruby optimization. The Raman spectrum demonstrates that there are different types of solid solution forming in ilmenite inclusions of Madagascar ruby with the temperature variation. The IR spectrum reveals 3310 cm^{-1} O—H absorption peak in untreated China Yunnan ruby. The spectral changes of rubies before and after heat treatment can be considered as reliable theoretical basis for non-destructive testing of gemstones.

Key words spectroscopy; ruby; heat treatment; Madagascar; ilmenite

OCIS codes 300.6170; 300.6450; 330.1690

1 引言

红宝石是世界五大宝石种类之一,因象征着忠贞、仁爱而为人们所追崇。但在珠宝玉石市场中,绝大多数的红宝石都经过了优化处理^[1]。根据2011年2月1日实施的国家标准GB/T 16553-2010以及GB/T 16552-2010的规定,红宝石的热处理即指优化处理,其特点主要包括放大检查可见宝石表面被局部熔融,内部固体包体周围出现片状、环状应力裂纹,负晶外围呈熔蚀状或浑圆状,丝状和针状包体呈断续丝状或微小点状。但大多数的优化红宝石并不能通过放大检查检测出来。热处理红宝石的原理是指通过热处理,改变致色杂质元素(铁和钛)的价态,从而使红宝石中铬离子所致红色更加鲜艳^[2]。因此加热前后,红宝石内部的结构、元素价态都会发生明显变化,但这些变化并不能反映在常规检测中。

周全德等^[3]研究缅甸、云南、越南以及中国云南红宝石热处理前后的红外光谱时发现,天然红宝石有位

收稿日期: 2015-03-18; 收到修改稿日期: 2015-04-09; 网络出版日期: 2015-07-16

作者简介: 郭正也(1989—),男,硕士研究生,主要从事宝石学材料测试与改善等方面的研究。

E-mail: guozhengye_12@163.com

导师简介: 郭守国(1954—),男,教授,主要从事材料学教学、宝石材料测试与研究及宝石检测等方面的研究。

E-mail: gsg@ecust.edu.cn

*通信联系人。E-mail: xlyshan@163.com

于 1980 cm^{-1} 和 2110 cm^{-1} 的硬水铝石特征吸收双峰, 加热之后, 双峰消失。吴瑞华等^[4]对缅甸红宝石进行紫外可见光吸收光谱测试时发现, 其在 $500\sim 600\text{ nm}$ 有很强的吸收带, 为 Cr^{3+} 与 $\text{Fe}^{2+}-\text{Ti}^{4+}$ 离子对的复合吸收带。范建良等^[5]在红宝石的拉曼光谱研究中发现, 红宝石中含有位于 710 cm^{-1} 和 1085 cm^{-1} 处的方解石拉曼位移, 即可判断此红宝石是天然的。因此通过对比研究红宝石的光谱即可确定红宝石是否经过优化。

本文收集了马达加斯加、缅甸以及中国云南三个产地的红宝石样品, 分别进行热处理实验, 通过分析热处理前后样品在光谱学[红外(IR)光谱、紫外可见(UV-Vis)吸收光谱、拉曼光谱和 X 射线光电子能谱仪(XPS)]上的变化, 为无损检测红宝石提供可靠的理论依据。

2 实验与测试

2.1 样品描述

实验共选取了 4 块样品, 切割(图 1)、打磨成 2 mm 左右的薄片。合计共 16 片实验样品: 其中马达加斯加红宝石 8 片(R-01、R-07、R-08、R-11、R-15、R-19、R-21、R-22), 带有紫色调, 裂隙发育, 块状; 缅甸红宝石 4 片(R-02、R-09、R-12、R-23), 略带有黄褐色调, 裂隙发育不明显, 颜色有分层现象; 云南红宝石 4 片(R-03、R-10、R-13、R-20), 带有粉色调, 蜂窝状, 块状, 样品的特征如表 1 所示。

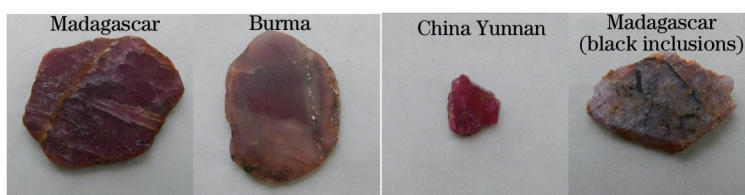


图 1 不同产地红宝石样品照片

Fig.1 Photographs of ruby samples from different countries

表 1 缅甸、马达加斯加、中国云南红宝石样品特征

Table 1 Features of Burma, Madagascar, China Yunnan ruby samples

No.	Origin	Color	Shape	Transparency	Other features
R-01, R-07, R-11, R-21	Madagascar	Deep fuchsia	Block	No	Obvious surface cracks, black & white impurities on the surface
R-08, R-15, R-19, R-22	Madagascar (with black inclusions)	Light fuchsia	Block	No	Obvious surface cracks, black inclusions and yellow impurities on the surface
R-02, R-09, R-12, R-23	Burma	Deep fuchsia Light tawny	Block	No	Yellow impurities on the surface and color layered
R-03, R-10, R-13, R-20	China Yunnan	Fuchsia	Block Honeycomb	No	White impurities on the surface

2.2 测试方法

成分分析使用 XRF-1800 型 X 射线荧光光谱仪, 测试条件为高压 40 kV , 管电流 140 mA , X 射线管 4 kW 薄窗口, 铍窗 $75\text{ }\mu\text{m}$, Rh 靶, 最大扫描速度 $300^\circ/\text{min}$, 微区分析成像 $250\text{ }\mu\text{m}$, 元素测定范围为 ${}^4\text{Be}-{}^{92}\text{U}$ 。结果以氧化物含量的形式表示。能谱测试选取美国 Thermo Fisher 公司生产的型号为 ESCALAB 250Xi 的 X 射线光电子能谱仪, 其主要技术指标为分析室真空度优于 $5.0\times 10^{-10}\text{ mbar}$; 单色化 XPS 最优能量分辨: 对 $\text{Ag}3d_{5/2}$ 峰, 能量分辨优于 0.45 eV 。吸收光谱测试采用美国 Varian 公司生产的型号为 CARY500 的紫外可见近红外分光光度计, 有效测量波段范围为 $200\sim 900\text{ nm}$, 波长精度为 $\pm 0.1\text{ nm}$, 分辨率小于 0.05 nm 。实验选用的波段为 $300\sim 800\text{ nm}$ 。红外测试选用美国 Nicolet 公司 NICOLET750 型傅里叶红外光谱仪, 主要参数: 波长范围为 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$; 准确度: 波数小于等于 0.1 cm^{-1} , 透射率小于等于 0.1 。拉曼测试选用的是英国 Renishaw 公司生产的型号为 MKI-1000 的拉曼光谱仪, 主要技术参数: 激发光源的波长为 785 nm ; 分辨率为 10 cm^{-1} ; 输出功率为 300 mW ; 光栅 1200 L/mm ; 测试积分时间均为 10 s 。

3 结果与分析

3.1 X 射线荧光光谱(XRF)

对样品 R-11、R-12、R-13 及 R-19 进行成分分析^[6], 结果如表 2 所示。

表2 不同产地红宝石样品的XRF分析结果

Table 2 XRF analysis results of rubies from different origins

No.	Al ₂ O ₃ /%	SiO ₂ /%	Cr ₂ O ₃ /%	FeO/Fe ₂ O ₃ /%	TiO ₂ /%	Cl /%	CaO /%
R-11	92.4147	4.1111	0.8969	0.9979	0.1916	0.2702	0.1380
R-12	95.2414	0.6256	0.8682	2.3772	0.1211	0.3065	0.0729
R-13	92.3786	2.7225	1.5025	0.1175	1.6277	0.2833	0.5136
R-19	84.9313	2.8663	0.3286	3.5462	7.2676	/	/

由表2可知,红宝石的主要元素为Al和O,还含有微量致色元素Cr、Fe及Ti。R-11和R-19中Fe元素的含量比较高,与非洲红宝石是富Fe红宝石的结论一致。R-12中Fe元素含量也比较高,其颜色略带黄褐色,说明Fe³⁺含量较高。红宝石中的红色调随着Cr元素的含量增加而增加,这与R-19样品红色最浅现象一致。Fe、Ti元素对于红宝石的颜色有一定程度的影响。

3.2 热处理实验

实验采用10 mL刚玉坩埚,空气氛围,助熔剂为硼酸钠及中性氧化铝,设置3个温度制度(1100 ℃、1200 ℃、1300 ℃),4组实验,升温速率约为5 ℃/min^[7],保温24 h,随炉冷却。如图2所示,随着温度升高,马达加斯加红宝石颜色均变为紫红色,红色调增加,表面裂隙增加;马达加斯加(含黑色包体)红宝石红色调增加,表面杂质减少,黑色包体无变化,在1200 ℃、1300 ℃时,样品出现了炸裂,如图2(b)、(c)所示,因此最高热处理温度的控制影响着马达加斯加红宝石的优化结果;缅甸红宝石的黄褐色部分颜色变化不同,分别为1100 ℃的黄褐色、1200 ℃的灰蓝色及1300 ℃的蓝色,表面裂隙增加;云南红宝石变化明显,颜色均为粉红色,红色调不断增加。

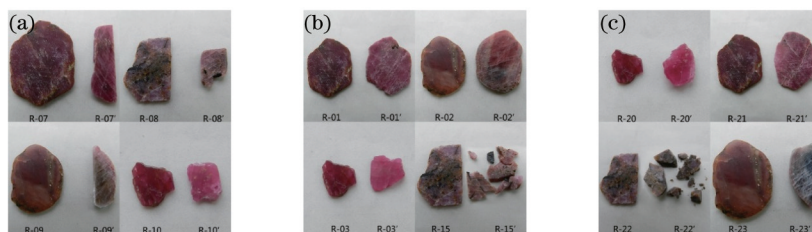


图2 热处理前后的对比图(R为处理前样品,R'为热处理后样品)。(a) 1100 ℃;(b) 1200 ℃;(c) 1300 ℃

Fig.2 Contrast before and after heat treatment (R: samples before treatment, R': samples after heat treatment).

(a) 1100 ℃; (b) 1200 ℃; (c) 1300 ℃

3.3 不同温度热处理结果在光谱学上的表现

3.3.1 X射线光电子能谱仪

X射线光电子能谱是较常用的表面分析技术之一,不仅能测定材料表面的组成元素,而且还能给出各元素的价态和相对含量,在很多领域都有广泛用途^[8]。

对缅甸红宝石4组样品进行Fe²⁺/Fe³⁺相对含量测试^[9],结果如表3所示。

表3 缅甸红宝石不同温度下Fe 2p XPS分析结果

Table 3 XPS analysis results of Fe 2p at different temperatures

Fe 2p	A-Unheated		B-1100 ℃		C-1200 ℃		D-1300 ℃	
	Binding energy /eV	Percentage /%	Binding energy /eV	Percentage /%	Binding energy /eV	Percentage /%	Binding energy /eV	Percentage /%
Fe ²⁺	711.3	39.27	711.4	52.09	711.2	54.35	711.6	56.80
Fe ³⁺	713.2	60.73	713.8	47.91	713.3	45.65	713.9	43.20

由图3及表3可知,未经加热红宝石中Fe³⁺含量较高,与XRF结果一致。随着温度升高,Fe³⁺含量比降低,由60.73%降低至43.30%;Fe²⁺含量比增加,由39.27%增加至56.80%,这与其颜色变化有关。

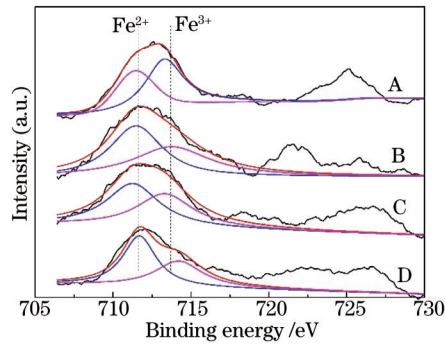


图3 缅甸红宝石的Fe 2p XPS谱图。A: 未处理样品, B: R-09 (1100℃), C: R-02 (1200℃), D: R-23 (1300℃)

Fig.3 Fe 2p XPS spectra of Burma ruby. A: unheated, B: R-09 (1100 °C), C: R-02 (1200 °C), D: R-23 (1300 °C)

3.3.2 紫外可见光吸收光谱分析

图4所示为马达加斯加及缅甸红宝石不同温度梯度下紫外可见吸收光谱的变化情况。

在 O_h 立方对称晶场以及三角对称晶场作用下, Cr^{3+} 基态项的能级会发生分裂而形成不同的基态,在光照作用下, Cr^{3+} 的d-d电子跃迁会分别产生位于410 nm和540 nm处的吸收带及691 nm处的锐峰^[10], Cr^{3+} 产生的694 nm峰为 ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ 的发射峰^[11]。位于379、388、450 nm处的 Fe^{3+} 吸收带一般比较弱,这是由于禁戒跃迁较弱,另外 $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$ 的电荷转移吸收,通常使红宝石呈黄褐色、褐色^[12-13];在Jahn-Teller效应和自旋轨道耦合分裂的作用下, Ti^{3+} 会使得红宝石带有紫色调,吸收峰位于499 nm和542 nm^[10];红宝石中存在着 $Fe^{2+}-Ti^{4+}$ 之间的电荷转移而使红宝石显现蓝色调,吸收峰位于570 nm附近。

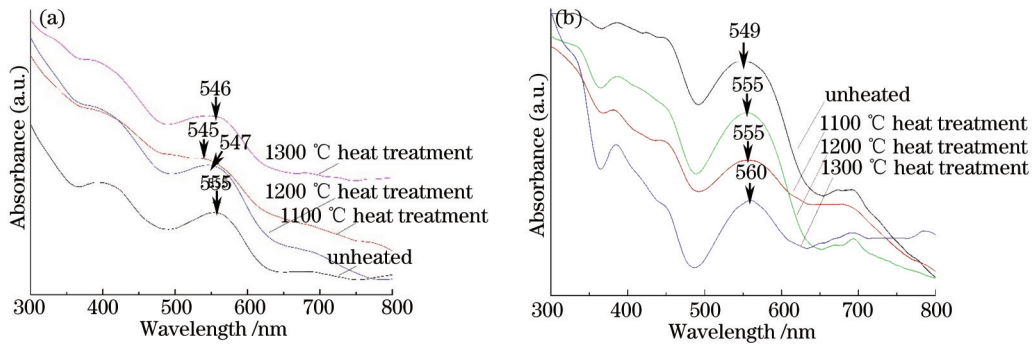


图4 不同产地样品紫外可见吸收光谱图。(a) 马达加斯加(含黑色包体)样品;(b) 缅甸样品

Fig.4 UV-Vis spectra of ruby samples from different origins. (a) Madagascar light color samples (with black inclusions); (b) Burma ruby samples

由图4(a)可知,样品R-19在555 nm处有强吸收宽带,且随着温度升高,吸收带逐渐移至1100℃时的545 nm处,1200℃时的547 nm处及1300℃时的546 nm处。此处吸收峰是由 Cr^{3+} 的d-d电子跃迁 ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ 和 ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ 以及 $Fe^{2+}-Ti^{4+}$ 电荷转移共同作用形成的,其吸收峰分别位于540 nm及570 nm。随着温度的升高, $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$ 的反应增强, $Fe^{2+}-Ti^{4+}$ 离子对之间的电荷转移减弱,因此吸收峰紫移,红宝石的颜色得到增强,变得更加鲜艳。

由图4(b)可知,热处理后样品(R-09、R-02、R-23)的谱图与未经加热样品(R-12)的谱图相比,随着温度的升高,555 nm处的吸收峰出现红移,由549 nm逐渐移至1300℃时的560 nm。由表2、3以及图3,结合吸收光谱中的变化,可以得出 $Fe^{2+}-Ti^{4+}$ 之间的电荷转移增强,即 $Fe^{3+}+Ti^{3+} \rightarrow Fe^{2+}+Ti^{4+}$ 正反应的程度增加,这也是缅甸红宝石出现蓝色调的原因。因此,在红宝石优化处理前,要确定红宝石中致色元素的种类、价态及相对含量。

3.3.3 红外光谱分析

红外光谱在常规检测中的应用非常广泛^[14]。对照矿物红外光谱图集可知,红宝石中硬水铝石的特征吸收峰为2110、1980、2920、3690 cm^{-1} ^[12,15]。

红外测试结果表明,4组未经处理样品红宝石的红外光谱与红宝石标准红外谱峰基本一致,但强度与局部位置略微有些差异,选取不同产地红宝石在1100℃时的红外光谱进行对比说明,如图5所示。

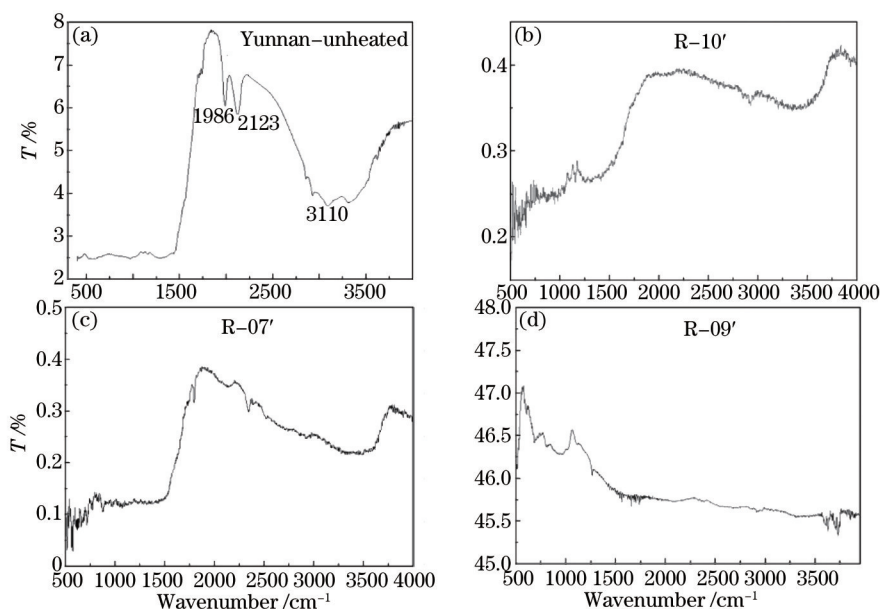


图5 不同产地样品 1100 °C 的红外光谱图

Fig.5 IR spectra of ruby samples from different origins under 1100 °C

由图5可知,天然红宝石样品均出现了 1986 cm^{-1} 和 2123 cm^{-1} 的硬水铝石特征吸收双峰,但在热处理之后,双峰均消失,这是由于高温下 $\text{AlO}(\text{OH})$ 的结构被破坏而导致的。另外,云南红宝石未加热样品红外光谱中出现了 3310 cm^{-1} 的 $\text{O}-\text{H}$ 吸收峰,加热以后, $\text{O}-\text{H}$ 吸收峰也消失。图5中还出现了很多分裂峰,这与热处理后晶体结构发生变化,对称性改变有关^[16]。

3.3.4 拉曼光谱分析

拉曼光谱是日常检测中较为常用的无损检测方法^[17-18]。拉曼光谱结果显示,不同温度不同产地红宝石样品的拉曼位移基本一致,只是局部位置略有不同。选取 R-09、R-02、R-23、R-12 样品以及 R-08、R-15、R-22、R-19 样品进行图谱分析。

图6中的 377 、 416 、 574 、 644 、 705 、 750 cm^{-1} 与 $[\text{AlO}_6]$ 八面体的振动有关,为刚玉的特征拉曼位移^[19]。

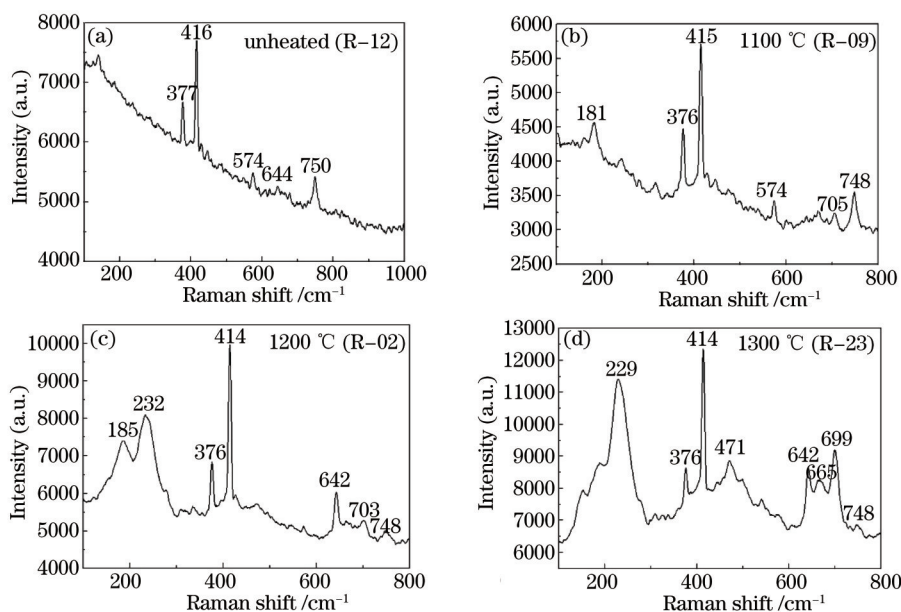


图6 缅甸样品拉曼光谱图

Fig.6 Raman spectra of Burma ruby samples

由图7可得,样品 R-19 出现了位于 216 、 367 、 680 cm^{-1} 的拉曼位移,从表2中得知,R-19 样品中含有一定量的 Fe、Ti 元素,通过指派,可以判断为钛铁矿的特征拉曼位移(图8)。高温下钛铁矿的 Fe、Ti 呈无序分布

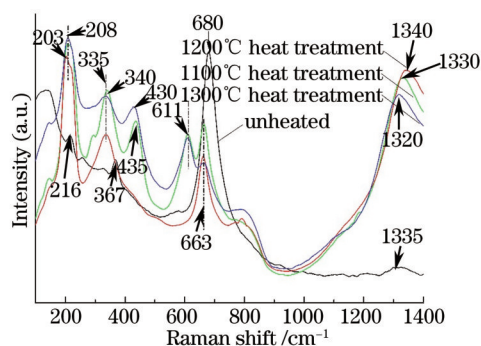


图7 马达加斯加样品(含黑色包体)拉曼光谱

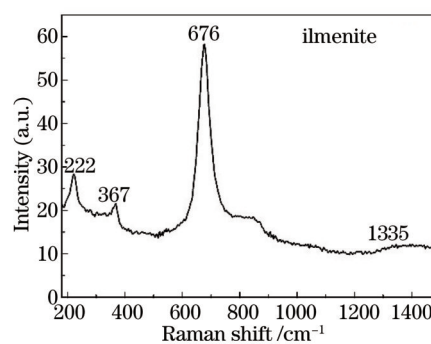
Fig.7 Raman spectra of Madagascar ruby samples
(with black inclusions)

图8 钛铁矿的拉曼光谱

Fig.8 Raman spectra of ilmenite

而具有刚玉型结构,因而形成 $\text{FeTiO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 固溶体以及 TiO_2 产物,其转变温度在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 以上。由图7可知,未加热时黑色包体的主要组成为钛铁矿;在 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 时,出现了位于 $435, 611, 340\text{ cm}^{-1}$ 的拉曼位移;在 $1200\text{ }^\circ\text{C}$,出现了位于 335 cm^{-1} 的拉曼位移;在 $1300\text{ }^\circ\text{C}$,出现了位于 335 cm^{-1} 及 611 cm^{-1} 的拉曼位移^[20], $435\text{ cm}^{-1}, 611\text{ cm}^{-1}$ 为金红石的特征拉曼位移, 335 cm^{-1} 为赤铁矿特征拉曼位移。这说明随着温度的升高,马达加斯加红宝石黑色钛铁矿包体形成了不同类型的固溶体产物。

4 结 论

不同产地红宝石在加热之后,光谱都有不同程度的改变。天然红宝石样品有 1986 cm^{-1} 及 2123 cm^{-1} 的硬水铝石红外特征吸收双峰,热处理后,双峰会消失;吸收光谱中,加热使得 555 nm 处吸收峰红移, $\text{Fe}^{2+}\text{-Ti}^{4+}$ 离子对吸收增强,形成蓝色调;马达加斯加红宝石中黑色钛铁矿包体随着温度升高会形成不同类型 $\text{FeTiO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 固溶体以及 TiO_2 产物,这种变化可以体现在拉曼光谱上。

总之,光谱学的研究可以用于鉴别红宝石是否经过优化处理,该方法客观直接,简单无损。

参 考 文 献

- Shen Caiqing. Optimizes processing of part colored gem in China jewellery market[J]. China Gems & Jades, 2009, (5): 42-47.
沈才卿. 中国珠宝首饰市场上优化处理的部分有色宝石[J]. 中国宝玉石, 2009, (5): 42-47.
- Wu Ruihua, Bai Feng. The principle of heating Mong Hsu rubies [J]. Journal of Guilin University of Technology, 1997, 17 (3): 254-256.
吴瑞华, 白 峰. 热处理Mong Hsu红宝石原理[J]. 桂林工学院学报, 1997, 17(3): 254-256.
- Zhou Quande, Wang Yiqun. Study on Fourier infrared spectrum of ruby[J]. Journal of Gems & Gemmology, 2000, 2(1): 23-26.
周全德, 王以群. 红宝石傅里叶红外光谱研究[J]. 宝石和宝石学杂志, 2000, 2(1): 23-26.
- Wu Ruihua, Bai Feng. Color origin of ruby from Mong Hsu in Burma[J]. Geoscience, 1998, 12(1): 143-148.
吴瑞华, 白 峰. 缅甸Mong Hsu红宝石的颜色成因[J]. 现代地质, 1998, 12(1): 143-148.
- Fan Jianliang, Guo Shouguo, Liu Xueliang, et al.. Application of Raman spectroscopy in ruby identification[J]. Applied Laser, 2008, 28(2): 150-154.
范建良, 郭守国, 刘学良, 等. 拉曼光谱在红宝石检测中的应用研究[J]. 应用激光, 2008, 28(2): 150-154.
- Sui Jiao, Liu Xueliang, Guo Shouguo. Spectrum research of nephrite from Qinghai and South Korea[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2014, 51(7): 073002.
眭 娇, 刘学良, 郭守国. 韩国软玉和青海软玉的谱学研究[J]. 激光与光电子学进展, 2014, 51(7): 073002.
- Chen Chen, Guo Shouguo, Mao Jian. Influence on spectral characteristics of purple jade by heat treatment[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2010, 47(4): 041602.
陈 晨, 郭守国, 毛 荐. 热处理对紫色翡翠光谱学特征影响的研究[J]. 激光与光电子学进展, 2010, 47(4): 041602.
- Wen Meilan. Introduction of X-ray photoelectron spectroscopy application[J]. Chemical Industry Times, 2006, 20(8): 54-56.

- 文美兰. X射线光电子能谱的应用介绍[J]. 化工时刊, 2006, 20(8): 54-56.
- 9 S Achiwawanich, N Brack, B D James, *et al.*. Surface analysis of heat-treated Mong Hsu rubies[J]. Applied Surface Science, 2006, 252(24): 8646-8650.
- 10 Liu Xueliang. Research on Gemological Characteristics and Enhancement Process of Rubies From Yunnan Province [D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2011: 38-40.
刘学良. 云南红宝石的宝石学特征及改善工艺研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2011: 38-40.
- 11 Ye Dong, Liu Xueliang, Zou Yu, *et al.*. Heat treatment of red-corundum in Yuanjiang of Yunnan[J]. Journal of Guilin University of Technology, 2010, 30(3): 339-342.
业冬, 刘学良, 邹好, 等. 云南元江红色刚玉的热处理研究[J]. 桂林工学院学报, 2010, 30(3): 339-342.
- 12 D Schwarz, J Kanis, K Schmetzer. Sapphires from Antsiranana province northern Madagascar [J]. Gems and Gemology, 2000, 36(3): 216-233.
- 13 Lang Xiaobo, Mao Jian, Liu Xueliang, *et al.*. Study of spectroscopical characteristics and coloring factor of lavender jadeite[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2014, 51(6): 063001.
郎小波, 毛荐, 刘学良, 等. 紫色翡翠的谱学特征及颜色成因探讨[J]. 激光与光电子学进展, 2014, 51(6): 063001.
- 14 Guo Peiyuan, Lin Yan, Fu Yan, *et al.*. Research on freshness level of meat based on near-infrared spectroscopic technique[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2013, 50(3): 033002.
郭培源, 林岩, 付妍, 等. 基于近红外光谱技术的猪肉新鲜度等级研究[J]. 激光与光电子学进展, 2013, 50(3): 033002.
- 15 Liu Yongxian, Li Shuiping. Ailao Mountain ruby characteristics and quality assessment[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 1996, (4): 23-26.
刘永先, 李水平. 云南哀牢山红宝石特征及质量评价[J]. 矿产综合利用, 1996, (4): 23-26.
- 16 Ye Dong, Liu Xueliang. Study on gemmological characteristics of rubies from Yuanjiang, Yunnan Province[J]. Journal of Gems and Gemmology, 2006, 8(3): 21-24.
业冬, 刘学良. 云南元江红宝石的宝石学特征研究[J]. 宝石和宝石学杂志, 2006, 8(3): 21-24.
- 17 Han Xiaozhen, Guo Zhengye, Kang Yan, *et al.*. Application of Raman spectroscopy in the certification of chicken-blood stone[J]. Acta Optica Sinica, 2015, 35(1): 0130003.
韩孝朕, 郭正也, 康燕, 等. 拉曼光谱在鸡血石鉴定中的应用[J]. 光学学报, 2015, 35(1): 0130003.
- 18 Dong Jingjing, Chen Juan, Ge Yanru, *et al.*. Nondestructive identification of Panax Notoginseng and its analogues via laser Raman spectroscopy[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2014, 51(5): 053002.
董晶晶, 陈娟, 戈延茹, 等. 激光拉曼光谱法无损鉴别三七及其伪品[J]. 激光与光电子学进展, 2014, 51(5): 053002.
- 19 Peng Mingsheng, Li Xiangqi, Li Jianping, *et al.*. Research on Raman spectrum of ruby and sapphire[J]. China Gems, 1993, (4): 10-11.
彭明生, 李湘邗, 李建平, 等. 红、蓝宝石拉曼光谱研究[J]. 中国宝玉石, 1993, (4): 10-11.
- 20 Chen Xi, Yu Ranbo, Zhu Huihui, *et al.*. Investigation on phase transformation of preoxidation and reduction of ilmenite [J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2008, 26(1): 560-564.
陈茜, 于然波, 朱绘卉, 等. 钛铁矿预氧化及还原过程中的物相转变研究[J]. 中国稀土学报, 2008, 26(1): 560-564.

栏目编辑: 吴秀娟