

## 铅玻璃充填红宝石充填量的特征研究

向子涵<sup>1</sup>, 尹作为<sup>1, 2\*</sup>, 郑晓华<sup>2</sup>

1. 中国地质大学珠宝学院, 湖北 武汉 430074
2. 滇西应用技术大学珠宝学院, 云南 腾冲 679100

**摘要** 以市场上铅玻璃充填红宝石为研究对象, 对其充填量的特征进行了相关研究。测试了其常规宝石学参数, 包括: 折射率、偏光性、紫外荧光、可见光谱等。同时利用微照相、X射线荧光光谱仪、红外光谱仪对其充填量特征进行深入研究。样品的宝石学常规参数通过多次测试求其平均值得到最终结果。经分析, 充填处理过的样品与天然红宝石的宝石学参数相吻合, 少数几颗在偏光测试中呈现出全亮, 这可能与充填物集中于台面分布有关。X射线荧光光谱显示样品中铅的峰高而且峰形尖锐, 说明充填量多而明显。同时利用显微放大观察了所有样品的充填量的内外部特征并进行了对比研究, 发现其充填内外部特征表现为充填裂隙、凹坑、气泡、雾状结构的充填物、蓝色闪光效应和充填空洞, 且充填量越多, 这些充填特征越明显。通过对比台面以及底面充填裂隙的大小、形态和数量; 内部充填气泡多少和大小形态; 暗域漫反射照明下黄色充填物的明显程度和分布面积; 蓝色闪光效应的明显程度可以来区分不同样品不同充填量的差别。红外光谱测试结果显示 3 424, 2 920, 2 851 以及 2 600  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰, 2 920  $\text{cm}^{-1}$  为硬水铝矿的吸收峰, 2 851  $\text{cm}^{-1}$  为红宝石其他内含物的吸收峰。3 424 和 2 600  $\text{cm}^{-1}$  为典型铅玻璃充填物的指示峰, 其中 3 424  $\text{cm}^{-1}$  为充填物水分子的振动吸收峰, 2 600  $\text{cm}^{-1}$  为 Si—OH 的吸收峰。研究发现若以 2 600  $\text{cm}^{-1}$  充填物特征指示峰为例, 样品的充填量不同, 该峰的峰形强度以及峰高也不一样。以 2 600  $\text{cm}^{-1}$  充填物特征吸收峰为标准, 得出不同样品的此峰高值的柱状图, 因峰高值与充填量成正比关系, 所以此峰高图可以指示得出充填量的变化量。通过图对比看出样品 R-6 较 R-3 峰高值较低, R-3 峰高值较 R-5 低, R-5 峰高值最高, 说明 R-6 充填量较 R-3 充填量较少, 而 R-5 充填量最多, 这与前面显微放大观察大部分结论相符合。通过以上研究与分析, 可以得出铅玻璃充填物基本不影响红宝石本身的宝石学参数特性, 且其分布内外部充填特征基本上可以区别充填量的多少, 但对于充填都过于严重的红宝石却具有局限性。红外光谱在一定程度上弥补了这个缺陷, 通过对充填物指示峰的峰高计算可以区分充填量之间的微小差别。这也在一定程度上为铅玻璃充填红宝石的定量分级打下基础。

**关键词** 红宝石; 铅玻璃; 充填处理; 充填量特征

**中图分类号:** TN219 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)04-1274-06

## 引言

近几年来, 因为红宝石市场的高涨及红宝石资源的供不应求, 红宝石的充填处理成为常态, 充填处理的工艺与手段也在不断的更新。秦宏宇<sup>[1]</sup>、张小钗<sup>[2]</sup>等认为红宝石充填工艺主要分为两种, 一种是传统的高温充填处理, 一种是中低温铅玻璃充填。国内外珠宝界对其的鉴定问题, 早已有明确

的检测方法, 有研究发现了铅玻璃充填星光红宝石的红外光谱特征, 显示出 2 600  $\text{cm}^{-1}$  的吸收峰以及 3 500  $\text{cm}^{-1}$  的吸收宽带, 同时还可以通过显微放大观察充填特征来实现对充填量的描述。有研究主要是利用显微镜观察裂隙大小、位置等并辅助红外光谱对其充填程度进行简单分级, 分级标准一般为微量、中度以及明显, 国外实验室手册协调委员会(LM-HC)对刚玉类宝石充填的程度进行了描述, 并用 F 和 C 表示。但上述研究对深入研究充填量量化特征甚少。对于大型

收稿日期: 2018-01-12, 修订日期: 2018-05-05

基金项目: 国家自然科学基金项目(41372224), 2017年教育部定点扶贫滇西专项课题(2017013), 中国地质大学(武汉)珠宝检测技术创新中心开发基金项目(CIGXM-S201611)资助

作者简介: 向子涵, 女, 1992年生, 中国地质大学珠宝学院硕士研究生 e-mail: 15623929565@163.com

\* 通讯联系人 e-mail: yinzuowei1025@163.com

仪器准确测定充填量的文献基本没有, 虽然前人指出可以通过计算红外光谱铅峰的强度来确定量的指标, 但却没有进行实质性的研究, 因而充填量的多少无法获知。这就需要对红宝石充填量进行特征研究, 搜集一系列铅玻璃充填红宝石的样品, 然后对其进行宝石学参数以及显微放大、红外光谱等测试, 希望通过测试能分析归纳出充填量的表面以及内部分布特征、其光谱特性随量的变化规则, 从而为红宝石充填物的量化分级打下基础。同时也为了更好地实现宝石充填处理鉴定的量化, 进而维护消费者的利益。

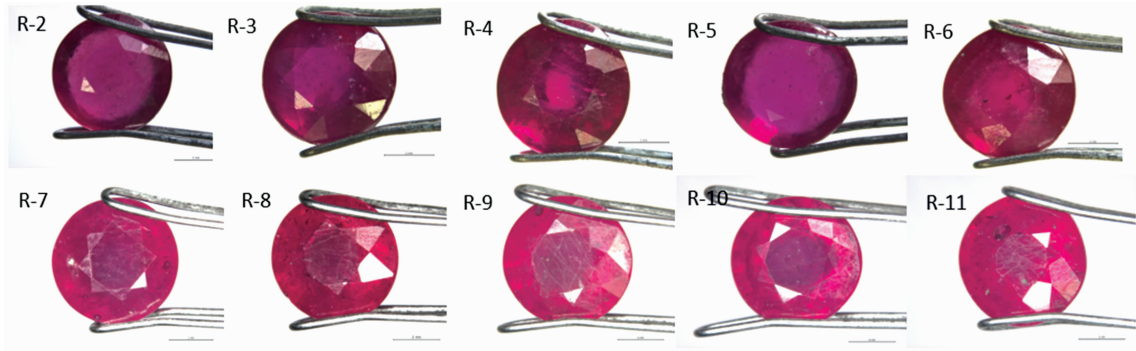


图 1 10 颗充填样品

Fig. 1 Ten filled samples

## 1.2 仪器

实验中采用宝石学鉴定仪器以及大型仪器 X 射线荧光光谱仪(仪器型号: EDX3000sky, 测试条件: 管电压 40 kV, 管电流 600  $\mu$ A, 温度 25  $^{\circ}$ C, 测试时间 60 s)、红外光谱仪(仪器型号 Bruker V80, 测试方法: 透射法, 测试范围: 为 4 000 ~ 2 300  $\text{cm}^{-1}$ , 测试条件: 分辨率为 4  $\text{cm}^{-1}$ , 样品与背景扫描时间为 32, 光阑设置为 8 mm)、德国莱卡体视显微镜及照相机(仪器型号: Leica M205A)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 常规仪器测试及分析

## 1 实验部分

### 1.1 材料

从市场上购得一些铅玻璃充填红宝石, 并从中选出 10 颗充填特征比较明显的样品, 编号为 R-2 到 R-11(图 1), 质量在 0.7~0.8 ct(克拉, 1 ct=0.2 g)。样品均为圆刻面型, 玻璃光泽, 颜色为玫红到深玫红, 且略带紫色调, 10 颗样品均为全透明。为了方便测试去其低尖, 样品厚度均在 2.2 mm 左右。

对这 10 颗样品进行常规仪器测试, 分别对折射率、发光性、多色性、光谱、偏光性进行测试(表 1); 对其密度求平均值(表 2)。结果发现铅玻璃充填红宝石的密度为 4~4.2, 折射率为 1.762~1.776, 双折射率为 0.006~0.008, 这些参数与天然红宝石的测试参数相吻合。其发光性、多色性以及光谱都与天然红宝石参数相吻合。而在偏光性测试中, 发现样品 R-3, R-4 和 R-10 没有呈现四明四暗的现象, 而是全亮, 可能与充填物的分布位置有关。

### 2.2 X 射线荧光光谱仪

戴珏等研究表明 X 射线荧光光谱仪是快速鉴定铅玻璃充填宝石的有效手段<sup>[3]</sup>, 该实验采用中国地质大学(武汉)珠宝学院的 EDX3000sky ray X 射线荧光光谱仪对该 10 件样品

表 1 不同样品的常规仪器测试参数

Table 1 Routine instrument test parameters for different samples

样品	颜色	折射率(RI)			发光性	多色性	光谱	偏光性
		RI <sub>大</sub>	RI <sub>小</sub>	DR				
R-2	玫红	1.774	1.768	0.006	无	强: 玫红/浅橙红	同天然	四明四暗
R-3	玫红	1.77	1.763	0.007	无	明显: 玫红/橙红	同天然	不明显
R-4	深玫红	1.769	1.762	0.007	无	弱: 玫红/浅玫红	同天然	不明显
R-5	深红	1.772	1.765	0.007	无	明显: 玫红/橙红	同天然	四明四暗
R-6	深玫红	1.773	1.765	0.008	无	明显: 玫红/浅橙红	同天然	四明四暗
R-7	玫红	1.772	1.765	0.007	无	强: 玫红/浅橙红	同天然	四明四暗
R-8	玫红	1.772	1.765	0.007	无	强: 玫红/浅橙红	同天然	四明四暗
R-9	玫红	1.775	1.763	0.008	无	明显: 玫红/浅橙红	同天然	四明四暗
R-10	玫红	1.772	1.765	0.007	无	明显: 玫红/橙红	同天然	不明显
R-11	玫红	1.776	1.769	0.007	无	强: 玫红/浅橙红	同天然	四明四暗

表 2 不同样品的密度特征  
Table 2 The density characteristics  
of different samples

样品编号	样品密度			平均密度 $\rho$
	$\rho_1$	$\rho_2$	$\rho_3$	
R-2	4.128	3.98	4.063	4.057
R-3	4.233	4.136	4.136	4.168
R-4	4.107	3.784	4.13	4.007
R-5	4.12	4.04	3.904	4.021
R-6	4	4.157	4.096	4.084
R-7	4.102	4.033	3.984	4.04
R-8	4.023	4.095	4	4.04
R-9	4	4	4.089	4.03
R-10	3.979	4	4	3.993
R-11	4.113	4.113	4.056	4.094

进行了测定分析, 10 件样品中均测试出了明显的 Pb 峰, 以样品 R-3(图 2)为例说明。如图 2 可见样品 R-3 Pb 的峰非常强, 并且峰形很尖锐, 说明其质量分数很高, 充填的铅玻璃量多而明显。

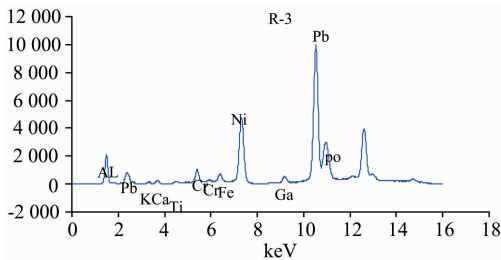


图 2 样品 R-3 的 X 射线荧光光谱

Fig. 2 X-ray fluorescence spectroscopy of sample R-3

## 2.3 显微放大观察

### 2.3.1 充填内外特征

红宝石经过铅玻璃充填后, 呈现出天然红宝石不具备的一些充填指示特征, 包括充填外部特征以及内部特征。外部特征通常显示在红宝石的刻面上, 在反射光下, 充填裂隙呈现出点状、线状以及网状结构[图 3(a, b, c)], 有些充填严重的红宝石还会出现充填凹坑(图 4), 这是由于铅玻璃的硬度低于红宝石而造成抛光差异, 使得铅玻璃充填物低于抛光平面; 内部特征通常包括单个或者成群的气泡(图 5)、充填物沿裂隙面形成的流动状、雾状结构(图 6)、裂隙面上的蓝色闪光效应(图 7)以及充填空洞(图 8)。

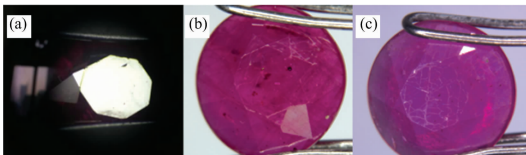


图 3 从(a)到(c)充填裂隙从点状到线状到网状过度  
Fig. 3 From (a) to (c) the shape of filling cracks  
form point to line to mesh

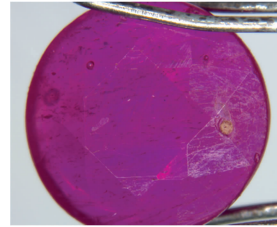


图 4 充填凹坑

Fig. 4 Filling pits

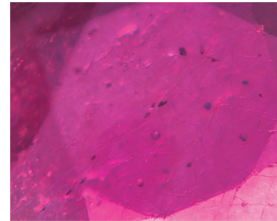


图 5 充填气泡

Fig. 5 Filling bubbles

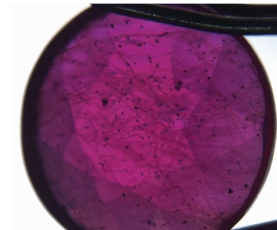


图 6 雾状充填物质

Fig. 6 Foggy filling materia

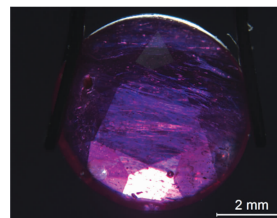


图 7 蓝色闪光效应

Fig. 7 Blue flash effect



图 8 充填空洞

Fig. 8 Filling cavity

### 2.3.2 充填量与充填特征的关系

显微放大观察表明充填量的多少与这些充填指示特征有

一定的关系。充填铅玻璃的量越多, 充填裂隙越明显, 表现为从点状分布向线状甚至密集的网纹状分布[图 9(a,b,c)], 而同时充填严重时伴随出现充填凹坑(图 10); 充填内部特征中的气泡量会越来越多、体积越来越大, 由单个小的气泡向成群密集的甚至大的气泡过渡[图 11(a,b)]; 暗域漫反射照明下裂隙面上成黄色调的流动状、云雾状充填物外观越来越明显, 表现为从丝状、带状慢慢向有一定厚度的片状形态过渡[图 12(a,b,c)], 同时红宝石的净度越来越低; 充填裂隙面上的蓝色闪光效应越来越明显, 由线状的蓝色闪光带向带状甚至成片状的形态过渡(图 13)。

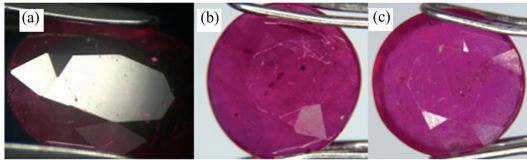


图 9 从(a)到(c)填裂隙形态从点状分布向线状甚至密集的网纹状分布

Fig. 9 From (a) to (c) the form of filled fracture is from the point to the line and even dense mesh

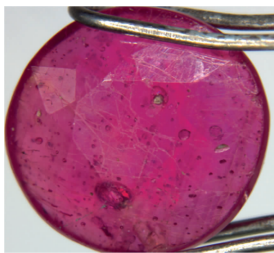


图 10 充填凹坑  
Fig. 10 Filling pits

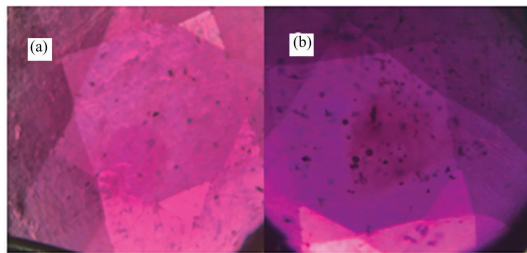


图 11 从(a)到(b)单个小的气泡向成群气泡过渡  
Fig. 11 From (a) to (b) single small bubble transits to a swarm of bubbles

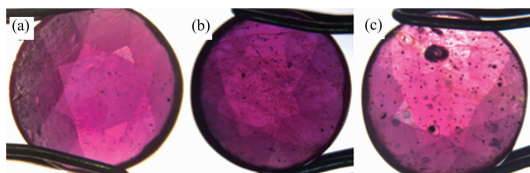


图 12 从(a)到(c)黄色充填物质从丝状、带状慢慢向有一定厚度的片状形态过渡  
Fig. 12 From (a) to (c) yellow fillings transit from silkiness and banding to a certain thickness

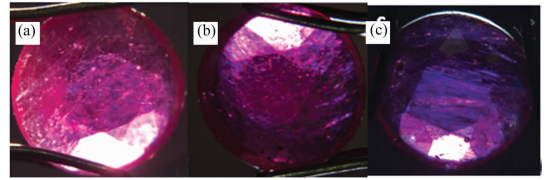


图 13 从(a)到(c)蓝色闪光效应由线状向带状甚至成片状的形态过渡

Fig. 13 From (a) to (c) blue flash effect transits from line to banding or even flake shape

2.3.3 样品充填量特征对比研究

对 10 颗样品为充填程度不同的铅玻璃充填红宝石, 进行显微照相, 对比可以发现量的差别。通过对比每个样品的内外部特征的明显程度来区分充填量的多少。具体通过对比台面以及底面充填裂隙的大小、形态和数量, 内部充填气泡多少和大小形态、暗域漫反射照明下黄色调充填物的明显程度和分布面积的大小以及蓝色闪光效应的明显程度。以样品 R-6(图 14)、R-3(图 15)以及 R-5(图 16)为例说明。通过对比这三颗样品, 可以发现样品 R-6 台面充填裂隙最少, 为三到四条细长裂隙集中呈星小面、风筝面上; 内部黄色充填物质呈条带状多集中与星小面、风筝面上; 位于星小面以及风筝面上可见 2 到 3 个明显的圆形气泡; 内部蓝色闪光效应可见。而样品 R-3 台面可见充填裂隙成网状分布; 内部黄色充填物质呈密集的带状甚至网状遍布整个冠部; 蓝色闪光效应呈宽带状, 主要遍布于星小面以及风筝面。样品 R-5 充填裂隙大而明显且成网状布满整个冠部, 明显可见大而圆的气泡呈单个或者呈群分布于冠部; 并且出现大而明显的充填凹坑; 内部充填黄色物质成片状、网状分布于整个冠部且伴随明显的充填空洞; 蓝色闪光效应最为明显, 呈一定厚度的片状分布于整个宝内部。因而通过对比发现三颗样品的充填量依次为 R-6 最少, 其次为 R-3, 最严重为 R-5。

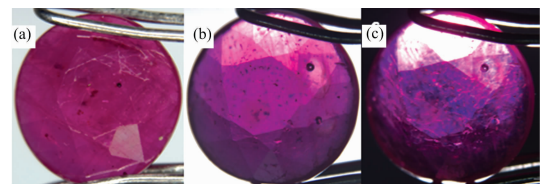


图 14 (a)冠部充填裂隙;(b)内部充填物;(c)蓝色闪光效应  
Fig. 14 (a) The filled fracture of crown; (b) Inner fillings; (c) Blue flash effect

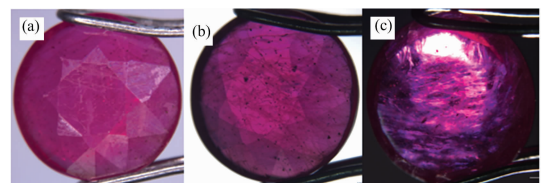


图 15 (a)冠部充填裂隙;(b)内部充填物;(c)蓝色闪光效应  
Fig. 15 (a) The filled fracture of crown; (b) Inner fillings; (c) Blue flash effect



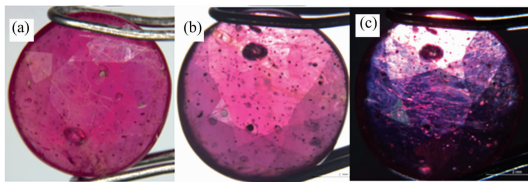


图 16 (a)冠部充填裂隙;(b)内部充填物;(c)蓝色闪光效应

Fig. 16 (a) The filled fracture of crown; (b) Inner fillings; (c) Blue flash effect

#### 2.4 红外吸收光谱

对 10 颗样品进行了红外光谱测试,如图 17,可以发现吸收峰主要为  $3\ 424$ ,  $2\ 920$  和  $2\ 851$  以及  $2\ 600\ \text{cm}^{-1}$ 。对照矿石红外光谱图集以及查阅大量的文献,可得知  $2\ 920\ \text{cm}^{-1}$  为硬水铝矿的吸收峰<sup>[4]</sup>,  $2\ 851\ \text{cm}^{-1}$  为红宝石其他内含物的吸收峰。而值得注意的是  $3\ 424\ \text{cm}^{-1}$ , 此峰因为样品或者测试条件发生了偏移,应为  $3\ 500$  以及  $2\ 600\ \text{cm}^{-1}$  为典型铅玻璃充填物的指示峰,其中  $3\ 424\ \text{cm}^{-1}$  为充填物水分子的振动吸收峰,  $2\ 600\ \text{cm}^{-1}$  为 Si—OH 的吸收峰,这与 Roman 等的测试结果相吻合。同时若以  $2\ 600\ \text{cm}^{-1}$  充填物特征指示峰为例可以发现因为样品的充填量不同,该峰的峰形强度以及峰高也不一样。对此进行了降序排列,分析可得样品 R-5 的峰最强且峰最高,这可能与其充填量最多有关,而样品 R-6 此峰形最弱且峰最低,这可能与该样品的充填量最少有关。

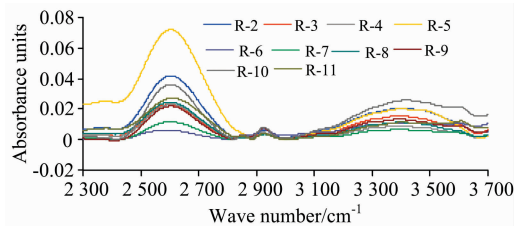


图 17 10 颗样品的红外光谱对比图

Fig. 17 10 samples' infrared spectrum comparison chart

选定  $2\ 600\ \text{cm}^{-1}$  充填物特征吸收峰为例,依次计算其峰高值,从而得出不同样品的此峰高值得柱状图(见图 18)。而

峰高值与充填量成正比关系,图中样品 R-6 比 R-3 峰较低, R-3 峰比 R-5 峰低, R-5 峰高最高,说明 R-6 充填量比 R-3 充填量较少,而 R-5 充填量最多,而 R-3, R-8 以及 R-11 的峰高值相差不大,都在 0.02 左右,说明充填量相差不大,表现的充填内外部特征相差不大,也就无法通过显微观察来区别细小的变化。这与前面显微放大观察大部分结论相符合。

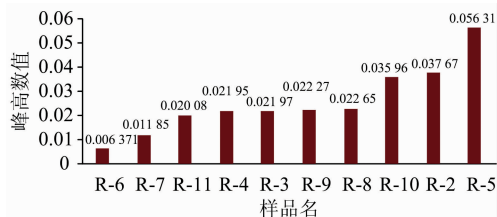


图 18 10 颗样品  $2\ 600\ \text{cm}^{-1}$  峰对比图

Fig. 18 10 samples' peak  $2\ 600\ \text{cm}^{-1}$  histogram

### 3 结 论

(1) 铅玻璃充填物基本不影响红宝石宝石学参数。

(2) 显微放大观察其充填内外部特征表现为点状、线状以及网状结构的充填裂隙、充填凹坑、气泡、雾状结构的充填物、蓝色闪光效应及充填空洞,且充填量越多,这些充填特征越明显。通过对比台面以及底面充填裂隙的大小、形态和数量;内部充填气泡多少和大小形态;黄色调充填物的明显程度和分布面积以及蓝色闪光效应的明显程度可以区分不同样品不同充填量的差别。

(3) X 射线荧光是检查充填物铅玻璃的有效手段,铅峰强而明显。

(4) 红外光谱  $3\ 424$  和  $2\ 600\ \text{cm}^{-1}$  为典型铅玻璃充填物的指示峰,因为样品的充填量不同,  $2\ 600\ \text{cm}^{-1}$  的峰形强度以及峰高也不一样。并以  $2\ 600\ \text{cm}^{-1}$  充填物的特征吸收峰为例,依次计算其峰高值,从而得出不同样品的此峰高值得柱状图。结论与显微观察大部分结论吻合。

### References

- [ 1 ] QIN Hong-yu(秦宏宇). Shandong Industrial Technology(山东工业技术). 2014, (11): 223.
- [ 2 ] ZHANG Xiao-chai(张小钗). China Chemical Trade(中国化工贸易), 2013, (3): 189.
- [ 3 ] DAI Jue, TANG Hong-yun(戴珏, 汤红云). Shanghai Metrology Testing(上海计量测试), 2016, 43(5): 2.
- [ 4 ] ZHOU Quan-de, WANG Yi-qun(周全德, 王以群). Journal of Gems & Gemmology(宝石和宝石学杂志), 2000, (1): 23.

# The Characterization Study on Quantity of Filled Glass Material in Ruby

XIANG Zi-han<sup>1</sup>, YIN Zuo-wei<sup>1,2\*</sup>, ZHENG Xiao-hua<sup>2</sup>

1. Gemmological Institute, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

2. Gemmological Institute of Dianxi University of Applied Technology, Tengchong 679100, China

**Abstract** In this paper, the lead glass filled ruby is the main study object and the characteristics of filling amount were studied. Its conventional gemological parameters were tested, including refractive index, polarization, ultraviolet fluorescence, visible spectrum, etc. At the same time, the characteristics of the filling quantity were studied using the microphotography, X-ray fluorescence spectrometer, and infrared spectrometer. The average results were obtained through multiple tests. Based on analysis, the filled samples' gemstones parameters were consistent with the natural rubies'. Excepting a few showing all light in polarization tests that associated with fillings focused on mesa distribution. The X-ray fluorescence spectrometer showed that the lead peak was high and shape was stinging, indicating the fillings was large and obvious. At the same time, the internal and external characteristics of the quantity of fillings of all samples were studied by using microscopic magnification, and the comparison research could be made to distinguish the quantity of fillings of some samples. It was found that the internal and external characteristics of the filling were the dotted, linear and reticulate structure and pits; a single or group of bubbles; the filling of a fog-shaped structure formed along the fissure surface; the blue flash effect and filling hole, and the more filling volume is, the more obvious the filling characteristics are. By comparing the size, shape and quantity of surface filling cracks; Bubbles' size and shape; the obvious degree of the distribution area of the yellow fillings under the diffuse reflection illumination can distinguish the different filling amount of different samples. Infrared spectrum testing shows that the main peaks are 2 920, 3 424, 2 600 and 2 851  $\text{cm}^{-1}$ . The 2 920  $\text{cm}^{-1}$  is for diaspora, and the 2 851  $\text{cm}^{-1}$  is for the other inclusion, and 2 600 and 3424  $\text{cm}^{-1}$  are for typical indicated peaks of the lead glass fillings. Among them, 3 424  $\text{cm}^{-1}$  is the vibration absorption peak of the water molecule, and the 2 600  $\text{cm}^{-1}$  is the absorption peak of Si—OH. If the 2 600  $\text{cm}^{-1}$  is taken as an example, the quantities of the fillings are different, and the intensity of peak shape and height is also different. Meanwhile taking the peak at 2 600  $\text{cm}^{-1}$  as criterion, it is concluded the different values of peak height' histogram with the value of peak height is proportional to the quantity of fillings, so the histogram can indicate the variable quantity of glass fillings. By comparing the samples, the peak of R-6 is lower than R-3, and R-3 is lower than R-5, and the peak of R-5 is the highest, and illustrating quantities of fillings of R-6 is least, and R-5 is the most. This is in line with most of the results of the microphotography. Through the above research and analysis, lead glass fillings mainly do not affect the ruby gemological parameters, but the distribution of internal and external filling characteristics can basically distinguish the differences of filling quantities, but for samples with very serious fillings, it has limitation. The infrared spectrum makes up for this defect to some extent, and can distinguish the small difference between the filling quantities by the peak height calculation of the filling point peak. This also lays a foundation for the quantitative classification of lead glass filled rubies.

**Keywords** Ruby; Lead glass; Filling treatment; Characteristics of fillings

(Received Jan. 12, 2018; accepted May 5, 2018)

\* Corresponding author