

天然及有机充填处理绿松石的荧光光谱研究

徐丰舜¹, 陈全莉^{1*}, 丁 薇¹, 王海涛²

1. 中国地质大学(武汉)珠宝学院, 湖北 武汉 430074
2. 深圳技术大学创意设计学院, 广东 深圳 518118

摘 要 绿松石常见蓝色、绿色和杂色等颜色, 其中蓝色和绿色者因颜色鲜艳, 价值最高, 因此绿松石优化处理品也多为蓝色和绿色。利用有机树脂对质松色浅的绿松石进行充填处理(简称“有机充填”)是目前最主要的绿松石优化处理方式, 常见浸胶和注胶两种处理类型。采用基础宝石学测试、红外吸收光谱仪、三维荧光光谱仪和 X 射线荧光光谱仪等测试技术分别对天然绿松石、浸胶和注胶充填处理绿松石的宝石学特征及谱学特征进行了系统的对比分析和研究。研究结果显示, 天然绿松石紫外灯长波下具中等至弱荧光, 荧光强度与色调和致密程度相关, 浸胶绿松石长波荧光强于相同颜色天然绿松石, 注胶绿松石长、短波下均具有中等至弱荧光。浸胶绿松石的红外吸收光谱显示, 除绿松石本身特征峰外, 还可见 $1\ 739\ \text{cm}^{-1}$ 附近 $\nu(\text{C}=\text{O})$ 吸收峰和 $2\ 926$ 和 $2\ 851\ \text{cm}^{-1}$ 亚甲基的吸收峰, 注胶绿松石除羰基及亚甲基吸收峰更强外, 还可见 $1\ 508\ \text{cm}^{-1}$ 处苯环骨架特征吸收峰。三维荧光光谱测试显示, 天然蓝色绿松石具有一个 E_x 为 $370\ \text{nm}$ 的中等强度特征荧光峰、半峰宽约为 $100\ \text{nm}$, 绿色、杂色系和低致密度绿松石荧光极弱; 蓝色浸胶绿松石具有 E_x 为 $380\sim 400\ \text{nm}$ 内的强对称荧光特征峰, 绿色浸胶绿松石可见一较强的荧光特征峰, 半峰宽约为 $80\ \text{nm}$; 蓝色注胶绿松石具有两个 E_x 分别为 278 和 $390\ \text{nm}$ 附近的较弱强度荧光特征峰, 绿色注胶绿松石具有中等强度的荧光峰、半峰宽约为 $150\ \text{nm}$, 荧光峰区域范围增大可能因为含有较多有机物。结合 X 射线荧光光谱仪分析 Fe 对绿松石的荧光会产生一定抑制作用。绿松石荧光特征和三维荧光光谱测试作为无损检测技术, 具有测试简便、快捷、有效的特点, 对准确鉴定绿松石和有机充填处理品具有重要的现实意义。

关键词 绿松石; 有机充填; 荧光; 荧光光谱; 红外吸收光谱

中图分类号: P575.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)09-2918-06

引 言

绿松石是一种珍贵的多晶集合体宝石材料, 化学成分为含水的铜铝磷酸盐, 当绿松石含有杂质时会呈现其他颜色^[1]。天然绿松石中有较大一部分是不能直接加工为首饰的中、低致密度“泡松”, 根据绿松石原料致密度的不同, 对中等致密度的绿松石, 在常压下添加有机物浸泡处理, 称其为有机浸胶处理绿松石(下简称浸胶绿松石); 针对致密度低的泡松, 则采用有机胶加压充填处理, 称为有机注胶处理绿松石(下简称注胶绿松石)。浸胶绿松石与注胶绿松石因原料致密度、处理方式不同, 有着不同的特征和价值差异。

目前红外吸收光谱是区分绿松石是否经过有机充填处理

的主要手段, 但对于部分磨损严重、表面不洁或抛光不佳的样品在红外反射法中难以获得良好信号导致无法对结果进行准确判断。另一方面, 由于国内研究宝玉石发光性设备和手段的局限, 仅少数学者对绿松石有简单荧光观察实验, 目前绿松石的荧光等发光性特征缺乏系统深度研究^[2]。荧光光谱仪是一种记录材料荧光发光的定性-半定量设备, 通过波长连续的紫外-可见光对材料激发并记录材料所发射出的波长及强度, 最终得到三维荧光光谱。荧光光谱仪测试对材料表面光洁度要求较低, 是研究绿松石荧光光谱的理想测试方法。

选取不同颜色和色调的天然绿松石、浸胶和注胶处理绿松石为研究对象, 利用基础宝石学测试方法、红外吸收光谱测试、荧光光谱测试及 X 射线荧光光谱测试等测试方法, 对天然、浸胶及注胶绿松石的宝石学特征以及荧光光谱特征进

收稿日期: 2020-07-27, 修订日期: 2020-11-05

基金项目: 国家自然科学基金项目(41874105), 国家重点研发计划项目(2018YFF0215403), 中国地质大学(武汉)珠宝检测技术创新中心开放基金项目(GICTXM-S201832)资助

作者简介: 徐丰舜, 1995年生, 中国地质大学(武汉)珠宝学院硕士研究生 e-mail: 191244042@qq.com

* 通讯作者 e-mail: chenquanli_0302@163.com

行了全面系统的研究分析,旨在揭示天然绿松石、浸胶和注胶处理绿松石的特征差异和探寻影响绿松石荧光发光的因素,为快速无损检测优化处理绿松石提供新的测试方法和理论支撑,规范绿松石市场。

1 实验部分

1.1 样品

实验选取样品共计 29 粒,包括蓝色调、绿色调、褐黄色调、灰白色调及不同致密度的天然绿松石样品共计 19 粒,编号为 T1—19[图 1(a)],有机浸胶蓝色及绿色绿松石样品共计 5 粒(编号 Q1—5),有机注胶处理蓝色、绿色绿松石共计 5 粒,编号为 G1—5[图 1(b)]。

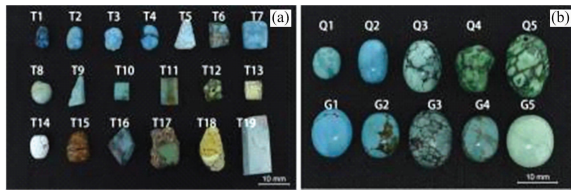


图 1 绿松石样品

(a): 天然绿松石; (b): 优化处理绿松石

Fig. 1 Samples of turquoises

(a): Natural turquoise; (b): Treated turquoise

1.2 仪器及参数

紫外荧光灯采用中国地质大学(武汉)珠宝学院研发 UVP 台式紫外灯,该仪器由长波 365 nm、短波 254 nm 两种激发光源组成,电源要求 220 V, 50 Hz。

红外吸收光谱测试采用的 BRUKER VERTEX 80 型红外光谱仪,测试方法为反射法,样品扫描次数为 32 次,背景

扫描次数为 32 次,分辨率为 4 cm^{-1} ,光阑设置为 8 mm,扫描范围 $400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$,曝光时间 10 s,室温约 $22\text{ }^\circ\text{C}$ 。

荧光光谱测试采用的 FP8500 型荧光光谱仪,氙灯光源, Emission 模式,激发波长 Ex 为 $250\sim 550\text{ nm}$,发射波长 Em 为 $350\sim 600\text{ nm}$,扫描速度, $2\,000\text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$,PMT 电压为 500 V, Sensitivity: 仅测试强荧光蓝色浸胶绿松石为 Low, 其余样品测试条件为 Medium。

X 射线荧光光谱分析采用中国地质大学(武汉)珠宝学院能量色散型 X 射线荧光光谱仪,由 Thermo Fisher 厂商生产的 X-RAYS 仪器,其型号规格为 ARL Quant'x EDXRF Analyzer,实验条件 Mid Zb,根据设立的 XRF 绿松石检查工作曲线,定量测试绿松石成分^[3]。

以上测试均在中国地质大学珠宝学院完成。

2 结果与讨论

2.1 绿松石及处理品的荧光特征

2.1.1 天然绿松石的紫外荧光特征

根据天然绿松石中颜色及致密度差异选取三组进行紫外荧光灯观察测试, S1 组为致密度较高的蓝至绿色系颜色渐变绿松石样品[图 2(a)], S2 组为致密度较高杂色色系绿松石样品[图 2(b)], S3 组为致密度依次降低的蓝色色调绿松石样品[图 2(c)]^[4]。三组样品在紫外长波下荧光发光特征[图 2(d—f)]: S1 和 S2 组显示长波下天然蓝色绿松石具有中等强度蓝色荧光,荧光强度随蓝色调改变而降低,杂色色调的绿松石荧光较弱或无荧光; S3 组显示蓝色系绿松石中,致密度较高者荧光强度强于致密度较低者。所有天然绿松石短波下均无荧光。综上,天然绿松石紫外荧光颜色均为蓝色,发光荧光强度与绿松石的颜色和致密度相关(表 1)。

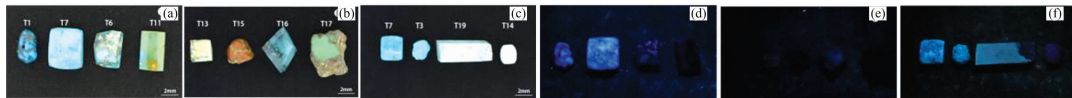


图 2 天然绿松石荧光特征

Fig. 2 Fluorescence characteristics of natural turquoise samples

表 1 绿松石荧光表现

Table 1 Fluorescence characteristics of natural turquoise samples

分组及特点	S1					S2			S3			
	湖蓝	天蓝	绿蓝	油绿	浅黄	棕褐	灰蓝	草绿	极致密	致密	较疏松	疏松
编号	T1	T7	T6	T11	T13	T15	T16	T17	T7	T3	T19	T14
SG	2.68	2.68	2.69	2.81	2.71	2.73	2.74	2.71	2.70	2.54	2.42	2.24
LW 荧光强度	中	中	弱	无	无	无	极弱	无	中	中	弱	极弱

2.1.2 浸胶、注胶绿松石的紫外荧光特征

S4 组为蓝色至绿色系浸胶绿松石样品[图 3(a)]: 包括天蓝色 Q2 号样品、绿蓝色 Q1 号样品、草绿色 Q5 号样品和深绿色 Q4 号样品。对 S4 组浸胶绿松石样品进行紫外荧光特征观察,在长波下荧光发光特征[图 3(b)],具体特征为:颜色饱和度较高的蓝色浸胶绿松石样品在长波下为亮蓝白色,

荧光极强;绿色样品在长波下荧光整体显示微弱,部分颜色不均匀的绿色绿松石显示出荧光分布不均匀现象,浅色部位表现出较深色部位较强荧光的特点,短波下不同色系浸胶绿松石均呈惰性。综上,浸胶绿松石荧光发光强度强于天然绿松石,颜色不均匀的样品出现明显荧光不均匀的现象。

S5 组为蓝色至绿色系注胶绿松石样品[图 3(c)]: 包括

天蓝色 G1 号样品、绿蓝色 G2 号样品、蓝绿色 G3 号样品和草绿色 G5 号样品。对 S5 组样品分别进行紫外荧光测试,长、短波下荧光发光特征[图 3(d, e)]。注胶绿松石在长波下表现为弱至较强的荧光,其中蓝色色调的注胶绿松石的荧光较弱,具绿色色调的注胶绿松石荧光强度较大;且部分绿松石还显示出荧光不均匀现象,与绿松石整体的颜色分布有

关,如 G2 号样品,具有褐黄色及蓝色两种颜色,长波紫外光下,褐黄色部位荧光微弱,蓝色部分荧光较强;短波下所有样品均有弱荧光。综上,注胶绿松石的长波紫外荧光特征与颜色之间的联系和短波紫外光下的荧光反应不同于天然和浸胶绿松石(表 2)。

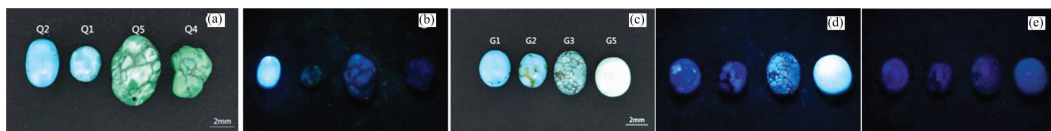


图 3 蓝色、绿色浸胶、注胶绿松石荧光特征

Fig. 3 Fluorescence characteristics of soaking and filling treatment turquoise samples

表 2 浸胶、注胶绿松石的荧光特征

Table 2 Fluorescence characteristics of soaking and filling treatment turquoise samples

分组及颜色	S4				S5			
	天蓝	蓝绿	浅绿	油绿	天蓝	蓝绿	浅绿	草绿
编号	Q1	Q2	Q3	Q4	G1	G2	G3	G5
SG	2.63	2.66	2.73	2.64	2.12	2.31	2.48	2.20
LW 荧光强度	极强	中至弱	中	弱	中等	中至弱	中	弱

2.2 绿松石红外吸收光谱特征

选取表面较为光洁的天然、浸胶和注胶处理绿松石进行测试。解析红外光谱图时分为两个波段区域: $4\ 000\sim 2\ 000\text{ cm}^{-1}$ 特征频率区(I 区)和 $2\ 000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 指纹区(II 区)。天然绿松石 T7 号样品的红外吸收光谱主要在 I 区显示 $3\ 509, 3\ 465, 3\ 299$ 和 $3\ 078\text{ cm}^{-1}$ 附近水的吸收峰^[5], II 区显示主要表现为 $1\ 119$ 和 $1\ 014\text{ cm}^{-1}$ 附近 $\nu(\text{PO}_4^{3-})$ 非对称伸缩振动频率,和位于 839 cm^{-1} 附近 $\delta(\text{OH})$ 面外弯曲振动频率,以及位于 $651, 576$ 和 489 cm^{-1} 附近 $\delta(\text{PO}_4^{3-})$ 非对称弯曲振动吸收峰^[6]。Q2 和 Q3 浸胶绿松石样品除在 I 区、II 区显示绿松石吸收峰外,还可见 $1\ 739\text{ cm}^{-1}$ 附近 $\nu(\text{C}=\text{O})$ 吸收峰和 $2\ 926$ 和 $2\ 851\text{ cm}^{-1}$ 亚甲基的吸收峰,说明此样品为丙烯酸脂充填绿松石。G1 和 G5 号注胶绿松石样品在 I 区、II 区显示绿松石吸收峰外, $1\ 739\text{ cm}^{-1}$ 附近可见较浸胶绿松石更强 $\nu(\text{C}=\text{O})$ 吸收峰,以及 $1\ 508\text{ cm}^{-1}$ 处苯环骨架特征吸收峰和较浸胶绿松石 $2\ 926$ 和 $2\ 851\text{ cm}^{-1}$ 附近更强的吸收

峰,说明此样品经过环氧树脂充填处理^[7](图 4)。

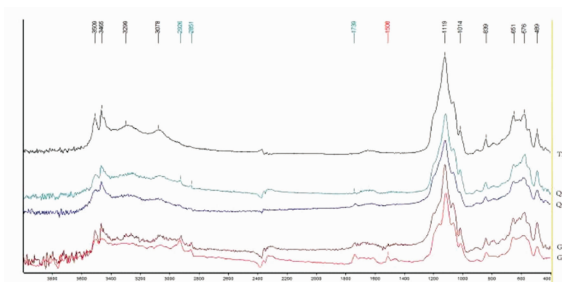


图 4 绿松石红外吸收光谱

Fig. 4 Infrared absorption spectrum of turquoise

2.3 荧光光谱测试

测试选取不同致密度和颜色的天然绿松石,浸胶和注胶处理绿松石进行三维荧光光谱测试^[8]。

2.3.1 天然绿松石的三维荧光光谱测试

天然天蓝色 T7 号绿松石样品的三维荧光光谱[图 5(a, b)]显示:在测试范围内,存在一个最佳激发波长 E_x 为 370 nm ,最大发射波长 E_m 约 446 nm 的一个荧光峰,荧光中心半峰宽约 100 nm ,相对荧光强度约为 $1\ 200$,克拉托位移约为 80 nm 。天然浅蓝白色 T3 号绿松石样品、灰蓝色 T16 绿松石号样品、灰白色 T14 号绿松石样品具有荧光中心位置与蓝色 T10 号绿松石荧光中心接近,但荧光强度依次降低[图 5(c, d, e)],菜籽黄 T13 号绿松石样品、绿色 T17 号绿松石样品显示荧光发光极弱[图 5(f, g)]。

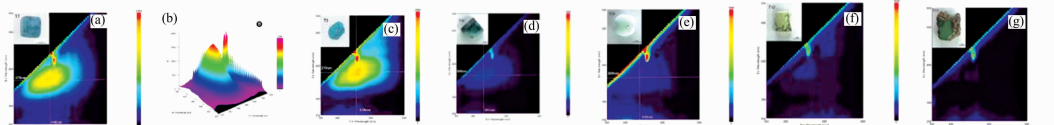


图 5 天然绿松石荧光光谱

Fig. 5 Peaks in the fluorescence spectrum of natural turquoise

2.3.2 浸胶绿松石的三维荧光光谱测试

浸胶绿松石荧光强度较天然绿松石显著增强,所有样品均出现了新的特征荧光峰,主要表现为以激发波长 E_x 为 $380\sim 400\text{ nm}$ 附近的荧光峰。蓝色浸胶绿松石 Q2 样品的三维荧光光谱[图 6(a, b)]显示:测试范围内 Q2 存在多个荧光

峰,其中两 E_x 分别为 379 和 397 nm ,具有 E_m 分别为 441 和 461 nm 的对称荧光峰,荧光峰半峰宽均约为 80 nm 、相对强度为 $1\ 000\sim 3\ 000$,克拉托位移约 60 nm 。蓝绿色浸胶绿松石 Q3 和 Q5 号样品的最佳激发波长、最大荧光波长峰值及发光形态与蓝色浸胶绿松石样品类似,但强度稍弱[图 6

(c, d)]. 绿色浸胶绿松石 Q4 号样品显示 Ex 为 380 nm, Em 为 429 nm 的一个荧光峰, 半峰宽约 80 nm, 荧光强度弱于蓝色浸胶绿松石, 为 1 000 左右, 克拉托位移为 50 nm[图 6

(e)]. 此荧光峰的出现可能由优化处理过程中所添加的有机物中共轭双键的羰基官能团所导致。

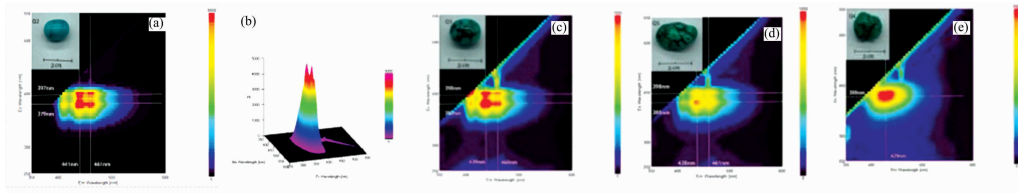


图 6 浸胶绿松石荧光光谱

Fig. 6 Peaks in the fluorescence spectrum of soaking treatment turquoises

2.3.3 注胶绿松石的荧光光谱测试

蓝色 G1 号注胶绿松石样品[图 7(a, b)]三维荧光光谱显示: 在测试范围内, 明显出现新的特征峰, 以激发波长 Ex 为 278 和 390 nm 附近分别形成荧光峰, 荧光区域增大, 对应的荧光峰 Em 分别为 436 和 457 nm, 对应的主要荧光峰半峰宽约分别为 100 和 70 nm, 强度较低约为 1 000, 克拉托位移分别约为 160 和 70 nm。蓝色绿松石 G2 号样品[图 7(c)]和蓝绿色注胶绿松石 G3 号样品[图 7(d)]具有与蓝色 G1 号绿

松石样品相似的荧光发光特点。绿色注胶绿松石 G5 样品显示 Ex 为 383 nm, Em 为 444 nm 的荧光中心, 主要荧光峰半峰宽约 150 nm, 荧光强度强于蓝色及蓝绿色注胶绿松石, 荧光强度约为 8 000, 克拉托位移约为 60 nm[图 7(e)]. 注胶绿松石在 Ex 为 200~300 nm 荧光的出现可能由优化处理过程中所添加的有机物中苯环官能团所导致, 发光区域也印证了其短波下存在荧光发光的原因; 荧光峰的半峰宽增大可能由于含有较多有机物所致。

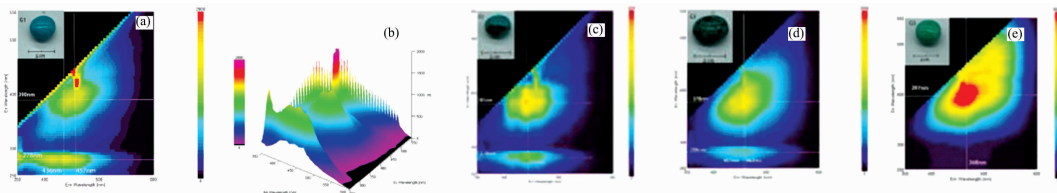


图 7 注胶蓝绿松石荧光光谱

Fig. 7 Peaks in the fluorescence spectrum of filling treatment turquoises

综上所述, 绿松石颜色和优化处理方式与绿松石荧光光谱关系密切, 天然蓝色绿松石存在一个中等强度荧光中心, 绿色等其他颜色荧光极弱。蓝色和绿色的浸胶及注胶处理绿松石都存在荧光中心, 且荧光峰位置、荧光半高宽、发光强度均有其各自特点, 利用荧光光谱仪可对其进行有效的区分。

2.4 X 射线荧光光谱仪测试

Fe 是绿松石产生绿色的原因, 也常被认为是荧光猝灭

剂, 为了解 Fe 对绿松石荧光强度的影响程度, 使用 X 射线荧光光谱仪对绿松石化学成分进行分析。根据绿松石荧光强度结合绿松石种类、颜色、致密度, 选取测试样品: T7, T19, T10, T16, Q2, Q5, G2 和 G5 号绿松石样品进行 XRF 测试, 结果显示: 所测的绿松石样品中 Al₂O₃ 含量为 31.76%~38.87%, P₂O₅ 含量为 42.13%~46.37%, FeO_T 含量为 0.33%~5.54%, CuO 含量为 8.31%~12.97%,

表 3 部分绿松石的主要化学成分 Wt(%)

Table 3 Chemical composition of a part of turquoise Wt(%)

	T7	T19	T10	T16	Q2	Q5	G2	G5
颜色	天蓝色	蓝白色	绿色	灰蓝色	天蓝色	深绿色	天蓝色	草绿色
荧光	中等	弱	无	极弱	强	弱	弱	中
Al ₂ O ₃	38.87	36.70	36.29	38.58	35.82	31.76	36.77	35.44
P ₂ O ₅	46.57	44.83	44.59	46.37	44.98	42.13	44.92	44.18
FeO _T	0.33	3.22	3.33	1.24	3.76	5.54	2.05	3.02
CuO	8.31	11.70	12.27	10.47	12.43	12.37	12.3	12.97
SiO ₂	3.57	2.21	2.35	2.41	2.57	5.44	1.95	2.46
K ₂ O	0.12	0.10	0.14	0.10	0.24	0.20	0.17	0.13
CaO	0.30	0.04	0.04	0.02	0.08	0.17	0.09	0.08
ZnO	1.20	0.35	0.15	0.55	0.25	0.07	0.67	0.79
Total	99.27	99.15	99.16	99.74	100.13	97.68	98.92	99.07

SiO₂ 含量为 1.95%~5.44%, K₂O 含量为 0.10%~0.24%, CaO 含量为 0.02%~0.30%, ZnO 含量为 0.07%~1.20%。其中蓝色中等荧光 T7 号样品 FeO_T 含量较低为 0.33%, 而绿色、蓝白色及灰蓝色无荧光绿松石分别为 3.33%, 3.22% 和 1.24%。浸胶绿松石中蓝色较强荧光 Q2 号样品中 FeO_T 含量为 3.76%, 绿色弱荧光 Q5 号样品中 FeO_T 含量为 5.54%, 注胶蓝色弱荧光 G2 中 FeO_T 含量为 2.05%, 绿色弱荧光 G5 号样品中 FeO_T 含量为 3.02%(表 3)。

天然绿松石中 Fe 含量对荧光影响较为明显, Fe 含量较低时荧光较强, Fe 含量较高时荧光较弱, 显示出对荧光的抑制作用。浸胶绿松石中 Fe 含量显示出 Fe 对荧光一定的抑制作用, 强荧光浸胶绿松石 Q2 号样品 Fe 含量低于弱荧光 Q5 号样品; 但与天然绿松石 T10 相比, 相对较高的 Fe 含量亦能产生荧光, 这可能是由外来的有机物对荧光发光的贡献。注胶绿松石中具有较高 Fe 含量的样品也显示出较强的荧光, 主要是由处理绿松石中所添加的大量的有机树脂胶所发出的荧光导致, Fe 元素抑制能力相对减弱。

3 结 论

(1)天然绿松石荧光与颜色色调和致密度相关, 蓝色绿

松石长波紫外光下具有中等至弱荧光, 其他色调绿松石荧光较弱, 致密度高者强于低致密度绿松石。浸胶绿松石荧光强于天然绿松石且蓝色强于绿色品种, 注胶绿松石呈现中等至弱荧光, 短波稍强于长波。

(2)浸胶绿松石红外吸收光谱中可见 1 739 cm⁻¹ 的 $\nu(\text{C}=\text{O})$ 吸收峰和 2 926 和 2 851 cm⁻¹ 吸收峰, 注胶绿松石在 1 739, 2 926 和 2 851 cm⁻¹ 附近吸收峰更强, 且可见明显 1 508 cm⁻¹ 苯环骨架特征吸收峰。

(3)三维荧光光谱测试显示, 荧光峰位置、半高宽及强度和优化处理方式、颜色色调和致密度相关。天然蓝色绿松石具有一个中等强度的特征荧光峰, 蓝色低致密度、绿色和杂色系绿松石的荧光较弱; 浸胶蓝色绿松石具有可能为羰基所导致的三个荧光特征峰, 绿色浸胶绿松石可见一较强的荧光特征峰; 蓝色注胶绿松石具有两个较弱强度的荧光特征峰, 绿色注胶绿松石具有中等强度的荧光峰, 荧光峰区域范围的增大可能是由于含有较多的有机物所致。

(4)天然及浸胶绿松石中 Fe 含量对荧光影响较为明显, Fe 含量较低时荧光较强, Fe 含量较高时荧光较弱; Fe 对绿松石的荧光具有一定的抑制作用, 同时受充填有机物质的影响。

References

- [1] ZHANG Bei-li(张蓓莉). Systematic Gemmology(系统宝石学). Beijing: Geology Publishing House(北京: 地质出版社), 2006. 390.
- [2] ZHENG Sheng-nan(张胜男). Contrast Study of Mineralogy on the Natural Turquoise and Treated Turquoise from Zhushan, Hubei Province(湖北竹山天然绿松石与优化处理绿松石的对比研究). Beijing: China University of Geoscience(北京: 中国地质大学), 2012.
- [3] LIU Ling, YANG Ming-xing, et al(刘玲, 杨明星, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2018, 38(6): 1910.
- [4] GB/T 36169—2018. National Standard of the People's Republic of China(中华人民共和国国家标准). Turquoise—Grading(绿松石 分级).
- [5] PENG Wen-shi, LIU Gao-kui(彭文世, 刘高魁). Infrared Spectrum Atlas of Minerals(矿物红外光谱图集). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 1982.
- [6] XU Ya-fen, DI Jing-ru(徐娅芬, 狄敬如). Acta Petrologica et Mineralogica(岩石矿物学杂志), 2018, 37(4): 646.
- [7] GB/T 36168—2018. National Standard of the People's Republic of China(中华人民共和国国家标准). Turquoise—Testing(绿松石 鉴定).
- [8] Lakowicz J R. Principles of Fluorescence Spectroscopy. Plenum Press, 1983.

Study on Fluorescence Spectrometry of Natural and Organic Filling Treated Turquoise

XU Feng-shun¹, CHEN Quan-li^{1*}, DING Wei¹, WANG Hai-tao²

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

2. College of Creative Design, Shenzhen Technology University, Shenzhen 518118, China

Abstract Turquoise is mainly presented as colors like blue, green and variegated, among which blue and green possessing the highest value due to their vividness are preferred as optimization products. Organic matter injection is the most commonly used treatment to optimize turquoise, usually divided into organic matter soaking treatment and filling treatment. By means of test methods like the conventional gemological characteristic test, FTIR, 3D fluorescence spectrometer and X-ray fluorescence, this paper has conducted a thoroughly comparative study, among natural turquoise and those treatments with organic matter glue injection, upon their mineralogical and spectroscopic characteristics such as exterior features, density, ultraviolet fluorescence, infrared absorption spectrum, fluorescence spectrum and chemical composition. The test results reveal that the LW fluorescent of natural turquoise is correlated with the hue and density exhibiting medium to the inert degree of fluorescence. The soaking treated turquoise under LW ultraviolet displays a higher degree of fluorescence than that of natural turquoise in the same color. And filling treated turquoise has a medium degree of fluorescence under the LW and SW. In addition to the characteristic peaks of turquoise itself, the infrared absorption spectra of the soaking treated turquoise can also be seen the absorption peaks of $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1 739, 2 926 and 2 851 cm^{-1} methylene peaks, and the filling treated turquoise characteristic absorption peaks of benzene ring skeleton at 1 508 cm^{-1} were observed. 3D fluorescence spectra show that natural blue turquoise has a medium intensity fluorescence peak with Ex of 370 nm, and its FWHM is about 100 nm, while green, mixed color and low-density turquoise have very weak fluorescence, blue soaking treatment turquoise has a strong symmetrical fluorescence peak in Ex 380~400 nm, and green soaking treatment turquoise has a strong fluorescence characteristic peak with FWHM about 80 nm. Blue filling treatment turquoise has two weak fluorescence characteristic peaks near 278 and 390 nm, respectively. Green filling treatment turquoise has a medium-intensity fluorescence peak with a half-width of about 150 nm. The increase of the fluorescence peak region may be due to the presence of more organic matter. The XRF reveals that the Fe content holds a degree of inhibitory effect on the fluorescence in the turquoise. The turquoise testing of fluorescence characteristics and three-dimensional fluorescence spectrum as non-destructive testing techniques have advantages like simplicity, convenience, fastness and effectiveness, which are vital to accurate identification of nature turquoise and its organically filled product.

Keywords Turquoise; Organic matter filling; Fluorescence; Fluorescence spectra; Infrared absorption spectroscopy

(Received Jul. 27, 2020; accepted Nov. 5, 2020)

* Corresponding author