

三维荧光光谱在蓝宝石成因及产地指示作用中的研究 ——以斯里兰卡和老挝蓝宝石为例

张雨阳, 陈美华*, 叶爽, 郑金宇

中国地质大学(武汉)珠宝学院, 湖北 武汉 430074

摘要 判别蓝宝石成因及产地是宝石学研究中的重要内容, 区分蓝宝石属于变质岩型或玄武岩型通常需要使用光谱学分析、内含物分析、化学成分分析结合的方法。选取斯里兰卡变质岩型蓝宝石和老挝玄武岩型蓝宝石进行研究。两地蓝宝石的紫外-可见-近红外吸收光谱测试、化学成分分析结果分别符合变质岩型和玄武岩型蓝宝石的基本特征。三维荧光光谱测试表明, 斯里兰卡变质岩型蓝宝石出现了发射波长为 540~560 和 560~580 nm 的荧光, $O^{2-}-Ti^{4+}$ 导致的 420~440 nm 荧光和 Cr^{3+} 导致的 694 nm 荧光; 老挝玄武岩型蓝宝石只出现了 $O^{2-}-Ti^{4+}$ 导致的发射波长为 418 nm 的荧光, 且强度很弱。两种蓝宝石的主要区别是斯里兰卡变质岩型蓝宝石总体荧光强度较强, 且拥有发射波长为 540~560 和 560~580 nm 的两段荧光。

关键词 蓝宝石; 产地判别; 谱学特征; 三维荧光光谱

中图分类号: P575 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)05-1508-06

引言

蓝宝石作为名贵宝石品种之一, 其价值往往受到颜色、大小、净度、特殊光学效应、产地等因素影响。某些蓝宝石矿区地处偏远而历史悠久, 往往伴随着神秘的传说或有趣的故事, 这使得人们更愿意收藏产自这些矿区的蓝宝石, 这些蓝宝石的价格也就随之增加。另外, 产地可能会指示蓝宝石的美观和稀有性^[1]。

不同产地蓝宝石价值的巨大差异使蓝宝石产地判别成为重要的研究。随着越来越多的蓝宝石矿区被发现, 传统的宝石学方法已经难以判断蓝宝石产地。此时, 更加精密的谱学测试和成分测试被应用于蓝宝石产地判别中。目前最有效的蓝宝石产地判别方法是“UV-Vis-NIR 光谱分析—化学成分分析—内含物分析”结合的体系。在这一多种分析综合的判别体系中, 第一步是把蓝宝石样品大致分为玄武岩成因和变质岩成因。这样的分类可以有效地缩小产地范围, 大大提高后续化学成分分析和内含物分析的效率和准确性^[2]。然而由于蓝宝石产地繁多, 成因复杂, 各产地之间的特征有时会发生重叠, 目前的方法仍不能完全准确地判别蓝宝石产地。探寻从更多角度判别蓝宝石产地的方法尤为重要。

本研究选择斯里兰卡变质岩型蓝宝石和老挝玄武岩型蓝宝石作为典型样品, 对比分析两者的三维荧光光谱, 结合 UV-Vis-NIR 光谱分析、化学成分分析及长波/短波紫外光下的荧光观察, 探寻通过荧光判断蓝宝石产地的方法。

1 实验部分

挑选产自斯里兰卡的变质岩型白色-浅蓝色蓝宝石和产自老挝的玄武岩型蓝色-黄绿色蓝宝石, 使用 LEICA DFC 550-LEICA M205 A 系统拍摄照片(图 1)。所有样品均未经过热处理, 且致色机理皆主要与 Fe^{3+} , $Fe^{2+}-Ti^{4+}$ 相关; 均沿垂直 c 轴方向切片, 以减弱晶体异向性对光谱测试的影响。常规宝石学测试, 如折射率测试, 放大观察, 红外光谱测试的结果仅呈现蓝宝石基本特征, 未出现产地差异, 故在此不作讨论。

使用 Skyray 公司 Gem UV-100 采集样品的 UV-Vis-NIR 光谱(反射法), 并于武汉上谱分析科技有限公司使用 Agilent 7900 LA-ICP-MS 采集样品的微量元素含量, 以便和荧光光谱结果形成对照。另外, 为了对比荧光光谱方法与传统荧光观察方法, 使用波长 365 nm 的 LW-UV 与波长为 254 nm 的 SW-UV 照射样品并用 Nikon D810 相机拍照记录。

收稿日期: 2021-04-07, 修订日期: 2021-09-12

基金项目: 国家自然科学基金项目(41672043), 中国地质大学(武汉)珠宝检测技术创新中心开放基金项目(CIGTWZ-2021007)资助

作者简介: 张雨阳, 1995 年生, 中国地质大学(武汉)珠宝学院硕士研究生 e-mail: gembubble@cug.edu.cn

* 通讯作者 e-mail: mhchengp@126.com

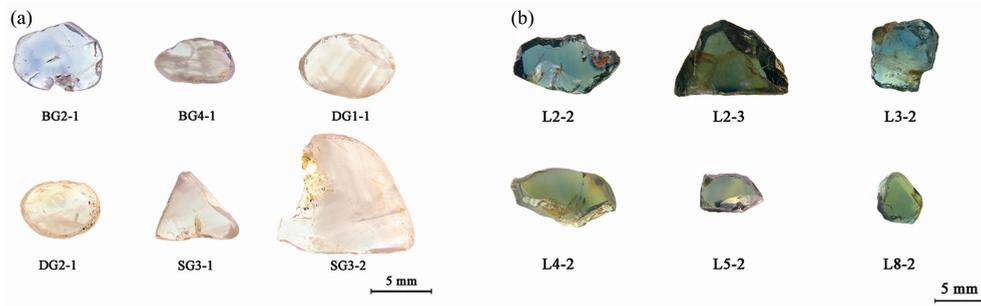


图 1 斯里兰卡蓝宝石 (a) 及老挝蓝宝石 (b)

Fig. 1 Sapphires from Sri Lanka (a) and Laos (b)

使用 JASCO 公司 FP8500 荧光光谱仪对两组蓝宝石进行 3D 荧光光谱扫描, 激发波长为 300~600 nm, 激发间隔 2 nm; 发射波长为 320~750 nm, 精度 1 nm; 700 V 电压。

2 结果与讨论

2.1 紫外-可见-近红外吸收光谱特征

斯里兰卡变质岩型蓝宝石的测试结果如图 2(a) 所示, BG2-1 在 380~390 和 450 nm 出现了明显的 Fe³⁺ 导致的吸收峰^[3], 而同组其他样品在这两个位置没有出现明显的吸收峰。BG2-1 和 BG4-1 在 570 nm 出现了明显的 Fe²⁺-Ti⁴⁺ 对导

致的吸收峰^[4], 这一位置的吸收形成了蓝宝石的蓝色, 所以 BG2-1 和 BG4-1 可见蓝色调; 本组其余 4 个样品没有明显的 570 nm 吸收峰, 这与其几乎无蓝色调的白色-淡黄色十分契合。另外, BG4-1, SG3-1, SG3-2 在 694 nm 出现了荧光峰, 这是由样品中的 Cr³⁺ 导致的。

老挝玄武岩型蓝宝石的测试结果如图 2(b) 所示, 6 个样品均出现了 Fe³⁺ 导致的 380~390 和 450 nm 吸收峰; 没有出现 Cr³⁺ 的荧光峰; 800~900 nm 附近均呈现宽峰, 且其吸收强度大于 570 nm 峰, 符合玄武岩型蓝宝石的特征。880 nm 通常被认为与 Fe²⁺-Fe³⁺ 或 Fe²⁺-Fe³⁺-Ti⁴⁺ 有关^[4]。玄武岩型蓝色蓝宝石通常有 880 nm 宽峰, 而未经热处理的变质岩型蓝色蓝宝石通常没有 880 nm 宽峰。然而, 少数变质岩型蓝宝石在经过热处理后会出现 880 nm 吸收峰而被误认为是玄武岩成因, 因此通过 880 nm 判断蓝色蓝宝石类型仍有局限性^[5]。

2.2 化学成分分析

经过 LA-ICP-MS 测试, 获得斯里兰卡变质岩型蓝宝石及老挝玄武岩型蓝宝石的微量元素含量如表 1。从表中可知, 斯里兰卡变质岩型蓝宝石的 Fe 含量远低于老挝玄武岩型蓝宝石的 Fe 含量, 老挝玄武岩型蓝宝石的 Ga 含量高于斯里兰卡变质岩型蓝宝石的 Ga 含量, 这与 Palke 等^[2] 的实验结果一致。然而, 同一类型不同矿区的蓝宝石的 Fe-Ga 含量有差异, 且以 Fe-Ga 含量进行元素投点有重叠, 所以不能只以 Fe-Ga 含量判断蓝宝石类型。

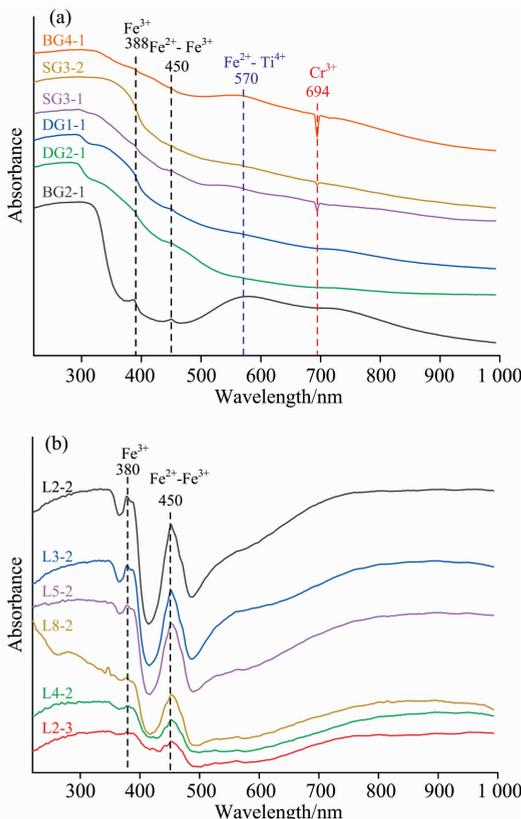


图 2 斯里兰卡蓝宝石 (a) 及老挝蓝宝石 (b) 的 UV-Vis-NIR 光谱

Fig. 2 UV-Vis-NIR spectra of Sri Lanka sapphires (a) and Laos sapphires (b)

表 1 斯里兰卡及老挝样品的微量元素含量 (ppma)

Table 1 Chemical component of samples (ppma)						
斯里兰卡	BG2-1	BG4-1	DG1-1	DG2-1	SG3-1	SG3-2
Fe	163	243	137	148	204	247
Ti	72	159	63	87	144	209
Ga	29	14	7	7	35	24
Mg	64	179	72	91	113	191
老挝	L2-2	L2-3	L3-2	L4-2	L5-2	L8-2
Fe	3 397	3 174	2 688	3 178	3 341	4 177
Ti	34	8	40	136	36	64
Ga	58	51	52	59	53	56
Mg	8	8	13	5	76	7

2.3 长波/短波紫外光下的荧光观察

蓝宝石出现橙色荧光长期以来被认为是产自斯里兰卡的证据, 虽然后来在其他产地的大理岩型蓝宝石中也发现了橙色荧光^[1], 只依据橙色荧光判断斯里兰卡产地不再准确, 但在几乎所有玄武岩型蓝宝石都不会出现橙色荧光的前提下, 橙色荧光仍然可以排除大部分蓝宝石产地, 从而大幅缩小考虑范围。这无疑指示了通过荧光判断蓝宝石产地的可行性。

斯里兰卡变质岩型蓝宝石在 LW-UV 及 SW-UV 下呈现的荧光反应如图 3。BG4-1 在 LW-UV 下呈现中等红色荧光, SG3-1, SG3-2 在 LW-UV 下呈现弱红色荧光, 这与之前 UV-Vis-NIR 光谱中出现 Cr^{3+} 荧光峰的结果一致; 其余样品在

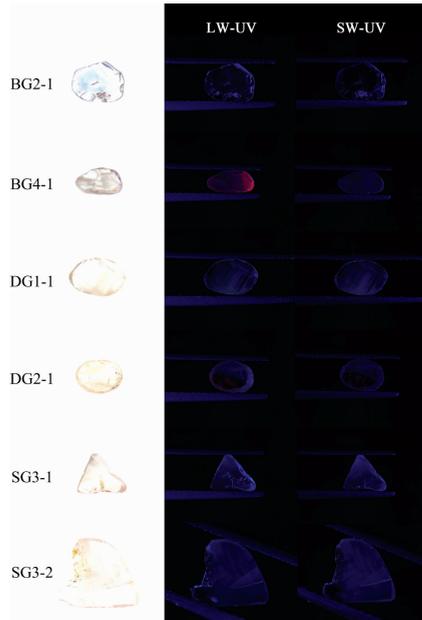


图 3 斯里兰卡蓝宝石样品在长波、短波紫外下的荧光

Fig. 3 Fluorescence reaction under LW-UV and SW-UV of Sri Lanka sapphires

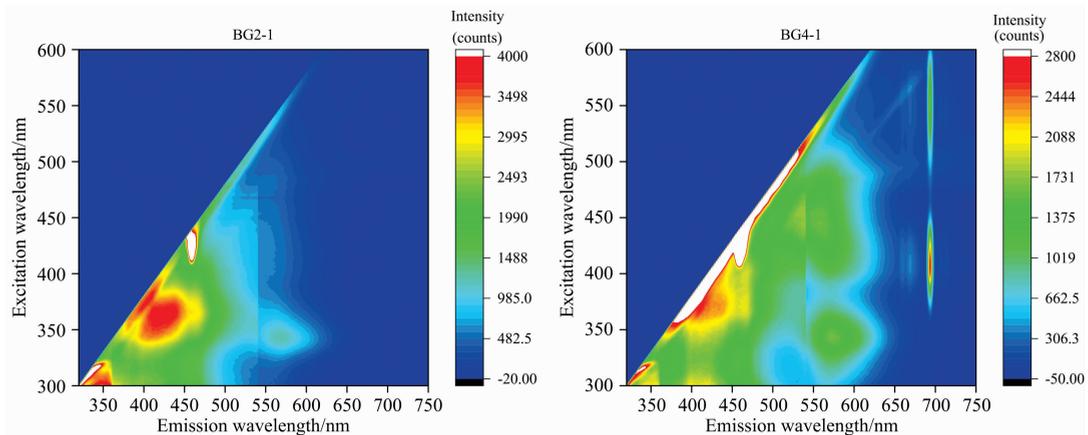
LW-UV 及 SW-UV 下都呈现了非常微弱的荧光, 但其亮度太低, 肉眼难以分辨颜色。老挝玄武岩型蓝宝石在 LW-UV 和 SW-UV 下均未呈现出荧光。玄武岩型蓝宝石通常铁含量较高, 而铁是高效率的荧光猝灭剂, 所以玄武岩型蓝宝石在紫外灯下通常不呈现荧光。

通过长波/短波紫外光下观察荧光判别蓝宝石产地显然有一定局限性: 激发光源只有波长 360 nm 的 LW-UV 光源和 254 nm 的 SW-UV, 往往忽略了其他波长的激发光源; 肉眼的识别能力有限, 较微弱的荧光可能会被忽略, 这使我们可能错过了一些有用信息。

2.4 荧光光谱特征

荧光光谱仪增强了信号和背景之间的对比, 完全滤除了激发光源而不阻挡样品发出的荧光, 使我们可以看到纯粹的发光现象^[6], 这使得通常难以察觉的微弱荧光也变得清晰可见。由于其高灵敏度, 荧光光谱仪目前被广泛运用于生物学、化学、矿物学、宝石学等研究中。例如, 荧光光谱仪可以有效地区分珍珠是否经过增光处理^[7]或染色处理^[8], 也可在判断琥珀产地时提供证据^[9]。

在斯里兰卡变质岩型蓝宝石的荧光光谱(如图 4 和图 5)中, 除 DG1-1 外, 其余 5 个样品均在 360 nm 光源激发下出现了 420~440 nm 荧光, 此范围的荧光来源于 $\text{O}^{2-}-\text{Ti}^{4+}$ 电荷转移, 当 Ti^{4+} 浓度较低时, 此荧光位于 415 nm; 随着 Ti^{4+} 浓度升高, 此荧光会转移至更长波长的位置, 形成蓝宝石中的“蓝色-白垩状”荧光^[10]。除了 BG2-1 外, 其余 5 个样品均在 450 nm 光源激发下出现了明显的 540~560 nm 荧光。6 个样品均出现了 560~580 nm 的荧光。540~560 和 560~580 nm 荧光的成因有待进一步研究。BG4-1, SG3-1 和 SG3-2 出现了较强的 694 nm 的 Cr^{3+} 荧光, 其中 410 nm 激发, 694 nm 发射的荧光由 Cr^{3+} 的 ${}^4\text{A}_2-{}^4\text{T}_1$ 产生; 550 nm 激发, 694 nm 发射的荧光由 Cr^{3+} 的 ${}^4\text{A}_2-{}^4\text{T}_2$ 产生^[11-12]。出现 694 nm 荧光的样品与 UV-Vis-NIR 光谱及常规荧光观察结果一致。个别样品(DG1-1 和 BG2-1)中出现荧光峰与其余样品不完全吻合现象的原因目前尚不明确。



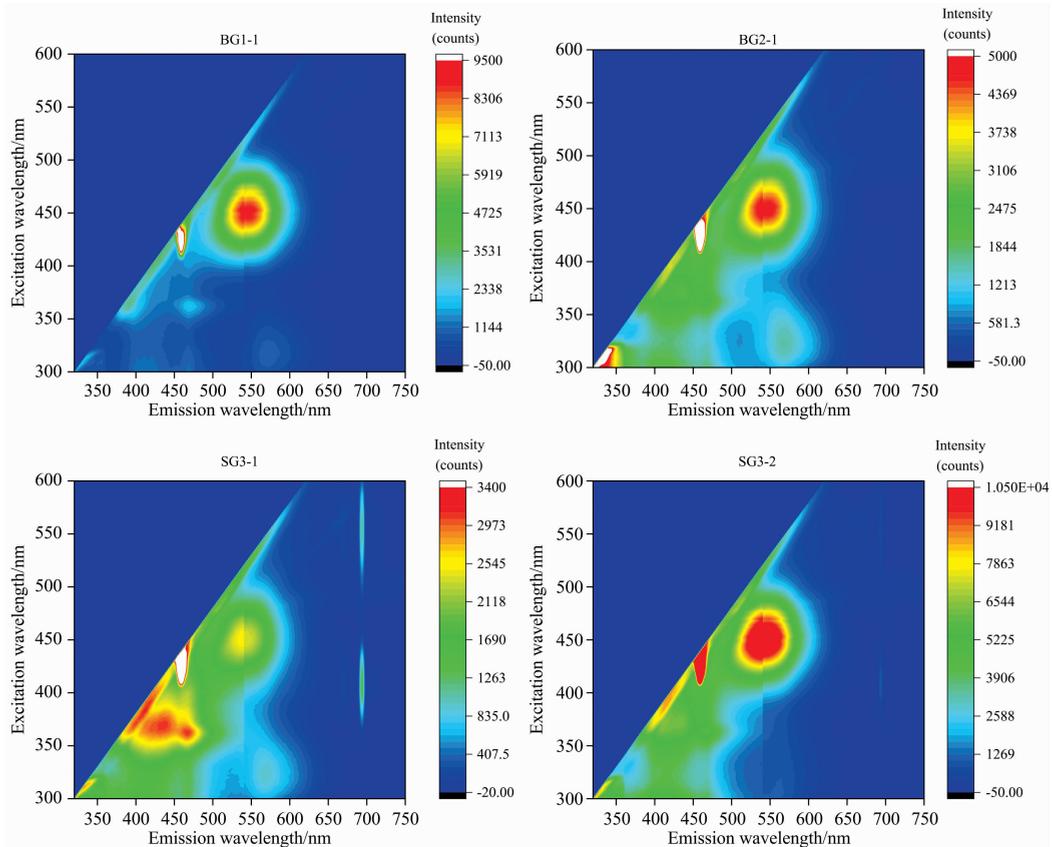


图 4 斯里兰卡变质岩型蓝宝石的三维荧光光谱

Fig. 4 Three-dimensional fluorescence spectra of metamorphic-type sapphires from Sri Lanka

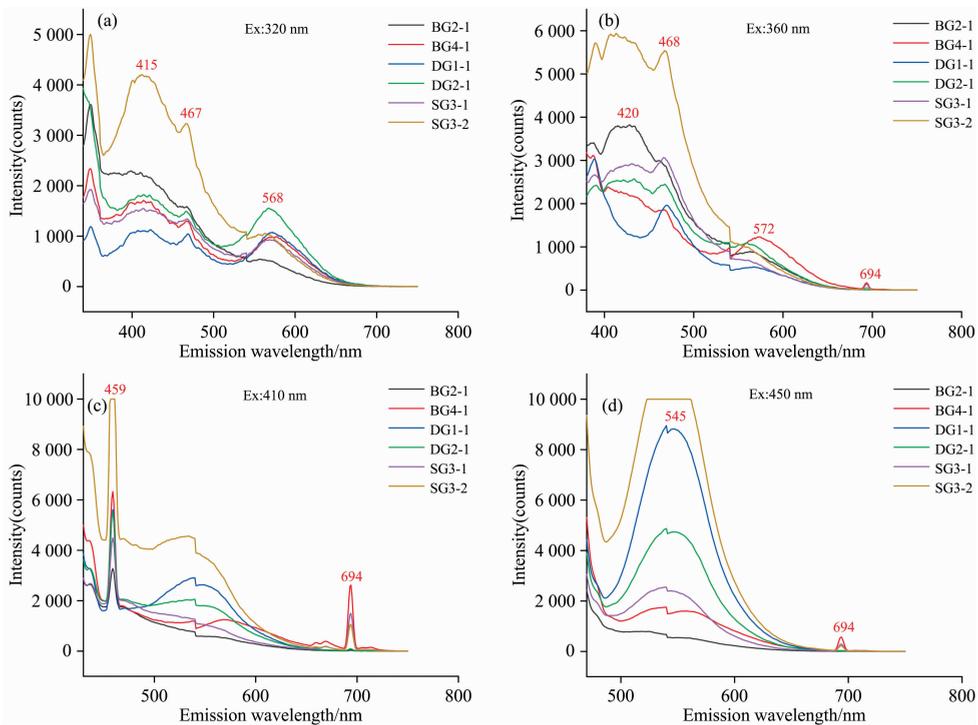


图 5 斯里兰卡变质岩型蓝宝石在 (a) 320 nm, (b) 360 nm, (c) 410 nm, (d) 450 nm 光源激发下的发射光谱

Fig. 5 Emission fluorescence spectra excited by (a) 320 nm, (b) 360 nm, (c) 410 nm, (d) 450 nm of metamorphic-type sapphires from Sri Lanka

在老挝玄武岩型蓝宝石的荧光光谱(如图 6 和图 7)中, 6 个样品都存在 418 nm 附近的 $O^{2-}-Ti^{4+}$ 荧光, 其发光强度很低, 故在传统紫外光源下无法观察到。

两组蓝宝石均在 420 nm 附近出现了荧光, 其中老挝蓝宝石由于含 Ti 量较低, 发光中心位于 418 nm; 斯里兰卡蓝宝石含 Ti 量较高, 发光中心转移至 420~440 nm。斯里兰卡

蓝宝石在 540~560 nm 和/或 560~580 nm 出现了荧光, 而老挝蓝宝石在此范围均未出现荧光, 所以 540~560 和 560~580 nm 的荧光是两组蓝宝石荧光光谱的主要差别。荧光光谱图中发射波长为 540 nm 位置的突变是仪器转换光栅形成的。

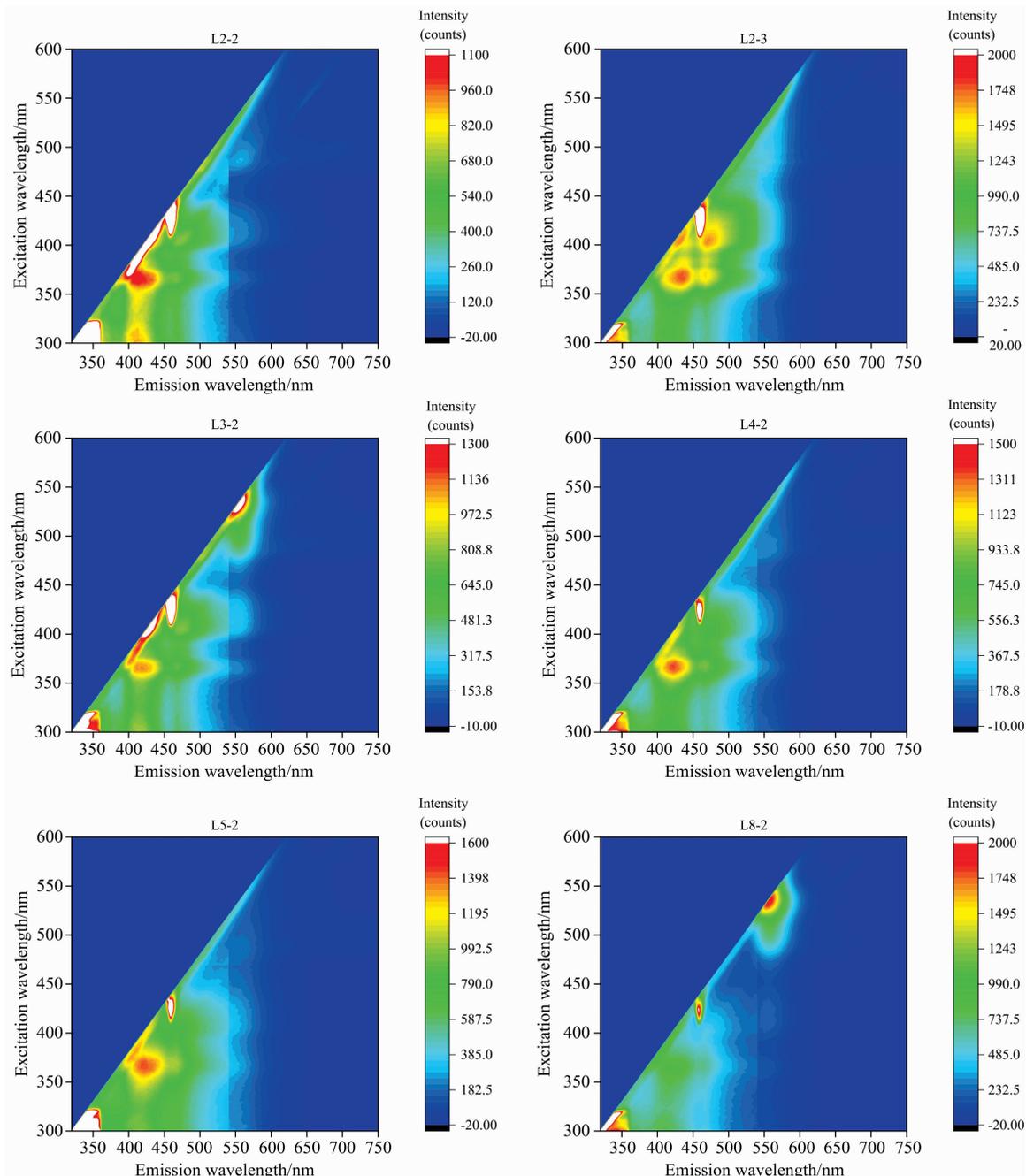


图 6 老挝玄武岩型蓝宝石的荧光光谱

Fig. 6 Three-dimensional fluorescence spectra of basalt-related-type sapphires from Laos

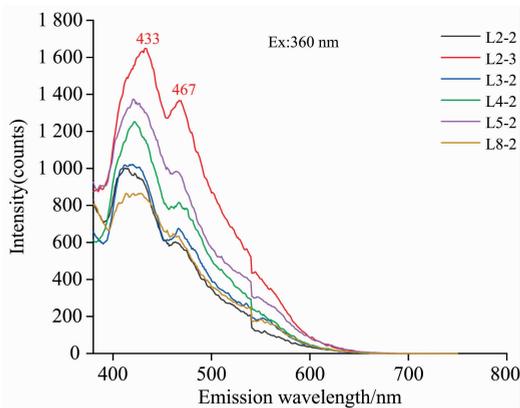


图 7 老挝玄武岩型蓝宝石在 360 nm 光源激发下的发射光谱

Fig. 7 Emission fluorescence spectra excited by 360 nm of basalt-related-type sapphires from Laos

3 结 论

(1) 经过紫外-可见-近红外光谱测试, 斯里兰卡蓝宝石没有出现 800~900 nm 宽峰, 符合变质岩型蓝宝石的特征; 老挝蓝宝石出现 800~900 nm 宽峰, 且其吸收强度大于 570 nm 峰, 符合玄武岩型蓝宝石的特征。

(2) 化学成分分析结果表明, 斯里兰卡蓝宝石的 Fe 和 Ga 含量较低, 符合变质岩型蓝宝石的特征; 老挝蓝宝石 Fe 和 Ga 含量较高, 符合玄武岩型蓝宝石的特征。

(3) 斯里兰卡变质岩型蓝宝石总体荧光强度远高于老挝玄武岩型蓝宝石, 而发射波长为 540~560 和 560~580 nm 的荧光是斯里兰卡蓝宝石与老挝蓝宝石的主要区别。

References

- [1] Shane F McClure, Thomas M Moses, James E Shigley. *Gems & Gemology*, 2019, 55(4): 457.
- [2] Aaron C Palke, Sudarat Saeseaw, Nathan D Renfro, et al. *Gems & Gemology*, 2019, 55(4): 536.
- [3] Ferguson J C, Fielding P E. *Chemical Physics Letters*, 1971, 10(3): 262.
- [4] Fritsch E, Rossman G R. *Gems & Gemology*, 1988, 24(1): 3.
- [5] Emmett J L, Douthit T R. *Gems & Gemology*, 1993, 29(4): 250.
- [6] Jeff W Lichtman, José-Angel Conchello. *Nature Methods*, 2005, 2(12): 910.
- [7] Chunhui Zhou, Tsung-Han Tsai, Nicholas Sturman, et al. *Gems & Gemology*, 2020, 56(2): 258.
- [8] Tsung-Han Tsai, Chunhui Zhou. *Gems & Gemology*, 2020, 56(1): 136.
- [9] Jiang X, Zhang Z, Wang Y, et al. *The Journal of Gemmology*, 2020, 37(2): 144.
- [10] Hughes R W, Manorotkul W, Hughes E B. *Ruby and Sapphire: A Gemologist's Guide*. Bangkok, 2017. 151.
- [11] Gaft Michael. *Modern Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials*. Springer Berlin Heidelberg, 2005. 14.
- [12] Marfunin Arnold S. *Luminescence*, 1979, 10. 1007/978-3-642-67112-8(Chapter 5): 141.

Research of Geographical Origin of Sapphire Based on Three-Dimensional Fluorescence Spectroscopy: A Case Study in Sri Lanka and Laos Sapphires

ZHANG Yu-yang, CHEN Mei-hua*, YE Shuang, ZHENG Jin-yu

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

Abstract Determination of the geographic origin of blue Sapphire is important in gemological research. Metamorphic Sapphires from Sri Lanka and basalt-related Sapphires from Laos are tested. UV-Vis-NIR chemical analysis fits the basic characteristics of Metamorphic and basalt-related Sapphires. Three-dimensional fluorescence spectroscopy revealed distinct fluorescence at around 420 to 440 nm, 540 to 560 nm, 560 to 580 nm and 694 nm of Metamorphic Samples. Meanwhile, basalt-related samples present fluorescence at 418 nm. In this research, the main difference between the two types of Sapphires is that metamorphic samples present strong fluorescence. Besides, fluorescence at 540 to 560 nm, 560 to 580 nm occurs only in metamorphic Sapphires.

Keywords Sapphire; Geographic origin; Spectroscopic characteristic; Three-dimensional fluorescence spectroscopy

* Corresponding author

(Received Apr. 7, 2021; accepted Sep. 12, 2021)