

## 蓝宝石与相似宝石的拉曼光谱研究

李雪亮, 王以群, 毛 荐, 范建良  
(华东理工大学宝石检测中心, 上海 200237)

**摘 要:** 蓝宝石是世界五大名贵宝石之一, 优质蓝宝石较为稀少, 因此市场上蓝宝石的仿制品也很多。本文通过对蓝宝石、堇青石、蓝色托帕石、海蓝宝石和蓝晶石的拉曼光谱进行测试与研究, 得到蓝宝石具有由 Al-O 振动引起的特征拉曼位移  $413\text{cm}^{-1}$ ,  $640\text{cm}^{-1}$  和  $668\text{cm}^{-1}$ ; 堇青石具有由 Si-O 振动引起的特征拉曼位移  $550\text{cm}^{-1}$ ,  $662\text{cm}^{-1}$ ,  $964\text{cm}^{-1}$  和  $1176\text{cm}^{-1}$ ; 海蓝宝石具有由 Si-O 振动引起的特征拉曼位移  $678\text{cm}^{-1}$ ,  $1064\text{cm}^{-1}$ ,  $1232\text{cm}^{-1}$ ; 蓝色托帕石具有由 Si-O 振动引起的特征拉曼位移  $844\text{cm}^{-1}$  和  $924\text{cm}^{-1}$ ; 蓝晶石具有由 Si-O 引起的特征拉曼位移  $933\text{cm}^{-1}$  和  $1133\text{cm}^{-1}$ 。根据拉曼位移的位置和强度, 可无损、快速、有效地区分蓝宝石、堇青石、海蓝宝石、蓝色托帕石和蓝晶石。

**关键词:** 拉曼光谱; 蓝宝石; 堇青石; 蓝色托帕石; 海蓝宝石; 蓝晶石

**中图分类号:** O657.37; TD878<sup>+</sup>.1 **文献标识码:** A

## Study on Raman Spectra of Sapphire and its Similar Gemstones

LI Xue-liang, WANG Yi-qun, MAO Jian, FAN Jian-liang

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

**Abstract:** Sapphire is one of the five most precious gemstones, the sapphires of top quality are rare, so there are many imitations in the market. In this paper, the Raman spectrum were used to study sapphire, dichroite, aquamarinl, topaz and kyanite, it is found that the characteristic Raman translocations of sapphire which are caused by Al-O vibration are  $413\text{cm}^{-1}$ ,  $640\text{cm}^{-1}$  and  $668\text{cm}^{-1}$ , the characteristic Raman translocations of dichroite which are caused by Si-O vibration are  $550\text{cm}^{-1}$ ,  $662\text{cm}^{-1}$ ,  $964\text{cm}^{-1}$  and  $1176\text{cm}^{-1}$ , the characteristic Raman translocations of aquamarinl which are caused by Si-O vibration are  $678\text{cm}^{-1}$ ,  $1064\text{cm}^{-1}$ ,  $1232\text{cm}^{-1}$ , the characteristic Raman translocations of topaz which are caused by Si-O vibration are  $844\text{cm}^{-1}$  and  $924\text{cm}^{-1}$ , and the characteristic Raman translocations of kyanite which are caused by Si-O vibration are  $933\text{cm}^{-1}$  and  $1133\text{cm}^{-1}$ . According to the position and intensity of each characteristic Raman translocation, sapphire, dichroite, aquamarinl, topaz and kyanite can be quickly and effectively set apart without any damage to these gemstones.

**Key words:** Raman spectrum; sapphire; dichroite; aquamarinl; topaz; kyanite

### 1 引言

蓝宝石颜色鲜艳、晶莹剔透, 有“东方宝石”的美誉<sup>[1]</sup>, 价格比较昂贵。近年来, 随着蓝宝石需求量的增大, 其价格也不断上涨, 市场上也出现了众多的仿制品。与蓝宝石类似的宝石有蓝色托帕石、蓝晶石、堇青石、海蓝宝石等。拉曼光谱测试无需制样, 能够对样品的结构和成分进行无损、快速、有效的分析, 当宝石为未经打磨的原石或经过特殊镶嵌

等, 使宝石的常规检测无法进行时, 拉曼光谱测试就突现其优越性, 因此在珠宝鉴定中应用得越来越广泛, 对蓝宝石及其相似宝石的拉曼光谱的研究对于蓝宝石的鉴定和扩充宝玉石的拉曼光谱标准图库有

作者简介: 李雪亮(1983-), 男, 华东理工大学材料加工工程硕士研究生, 主要从事蓝宝石改善及各类宝玉石的检测工作。E-mail: jqka2008beijing@hotmail.com

收稿日期: 2007-07-20

重要意义。

## 2 样品与测试条件

测试样品包括蓝宝石、堇青石、托帕石、海蓝宝石和蓝晶石。其中蓝宝石为浅蓝色,堇青石为蓝紫色,托帕石和海蓝宝石均为浅蓝色,蓝晶石为深蓝色。

实验采用 BTR111-785MiniRam 拉曼光谱仪,仪器的主要技术指标和测试条件为:激发光源 785nm,分辨率  $10\text{cm}^{-1}$ ,输出功率  $>300\text{mW}$ ,光栅 1200,光谱测定范围  $200\sim 2000\text{cm}^{-1}$ 。蓝宝石的积分时间为 60000ms,蓝晶石的积分时间为 1000ms,蓝色托帕石、堇青石和海蓝宝石的积分时间为 20000ms。

## 3 结果与讨论

图 1(a)~(e) 分别为蓝宝石、堇青石、海蓝宝石、托帕石和蓝晶石的拉曼光谱图。

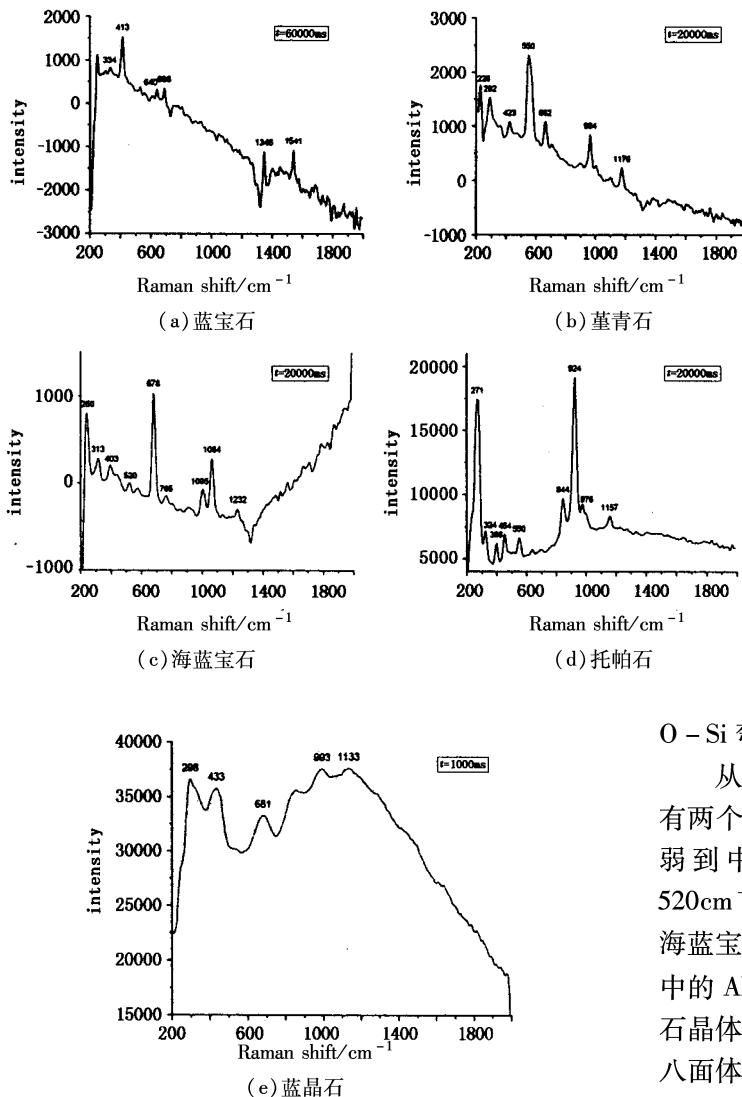


图 1 各种测试样品的拉曼光谱图

Fig.1 Raman spectra of testing samples

从图 1(a)可以看出,蓝宝石的拉曼光谱中具有

强拉曼位移  $413\text{cm}^{-1}$ , 弱到中等强度的拉曼位移  $334\text{cm}^{-1}$ ,  $640\text{cm}^{-1}$ ,  $668\text{cm}^{-1}$ ,  $1346\text{cm}^{-1}$  和  $1541\text{cm}^{-1}$ 。蓝宝石的化学成分为  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 由于 Al 被少量 Fe 和 Ti 的类质同像替代而呈蓝色。蓝宝石为三方晶系,其晶体结构中,沿垂直三次轴方向上  $\text{O}^{2-}$  呈六方最紧密堆积,而  $\text{Al}^{3+}$  则在两  $\text{O}^{2-}$  层之间,充填  $2/3$  的八面体空隙。拉曼位移  $1346\text{cm}^{-1}$  和  $1541\text{cm}^{-1}$  应为蓝宝石中包裹体产生,拉曼位移  $668\text{cm}^{-1}$  应归属于 O-Al-O 的伸缩振动,拉曼位移  $640\text{cm}^{-1}$  应归属于 Al-O 的伸缩振动,拉曼位移  $413\text{cm}^{-1}$  应归属于 O-Al-O 的反对称伸缩振动,拉曼位移  $334\text{cm}^{-1}$  应归属于 Al-O 的弯曲振动。蓝宝石的红外光谱中也在  $420\text{cm}^{-1}$  和  $647\text{cm}^{-1}$  处出现较强的吸收峰<sup>[2]</sup>, 因此拉曼位移  $413\text{cm}^{-1}$  和  $640\text{cm}^{-1}$  可作为蓝宝石鉴定的重要依据。

从图 1(b)可以看出,堇青石的拉曼光谱中具有强拉曼位移  $550\text{cm}^{-1}$ , 和弱到中等强度的拉曼位移  $228\text{cm}^{-1}$ ,  $292\text{cm}^{-1}$ ,  $423\text{cm}^{-1}$ ,  $662\text{cm}^{-1}$ ,  $964\text{cm}^{-1}$ ,  $1176\text{cm}^{-1}$ 。堇青石的化学成分为  $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ , 其中 Mg 和 Fe 为完全类质同像代替,但大多数天然堇青石是富镁的。其晶体结构以硅氧四面体组成的六方环为基本构造单位,环间以 Al, Mg 连接之,因此除了由 Si-O 振动引起的拉曼位移外,还应有 Mg-O, Al-O 振动引起的拉曼位移。拉曼位移  $1176\text{cm}^{-1}$  和  $964\text{cm}^{-1}$  应归属于 Si-O 的伸缩振动,拉曼位移  $662\text{cm}^{-1}$  和  $550\text{cm}^{-1}$  应归属于 Si-O 的弯曲振动,拉曼位移  $423\text{cm}^{-1}$  应归属于 Mg-O 的弯曲振动,拉曼位移  $292\text{cm}^{-1}$  和  $228\text{cm}^{-1}$  应归属于金属离子键性质的 M-O 伸缩振动及其与 Si-O-Si 弯曲振动的耦合振动。

从图 1(c)可以看出,海蓝宝石的拉曼光谱中具有两个强拉曼位移  $678\text{cm}^{-1}$  和  $250\text{cm}^{-1}$ , 另外还有弱到中等强度的拉曼位移  $313\text{cm}^{-1}$ ,  $403\text{cm}^{-1}$ ,  $520\text{cm}^{-1}$ ,  $765\text{cm}^{-1}$ ,  $1005\text{cm}^{-1}$ ,  $1064\text{cm}^{-1}$ ,  $1232\text{cm}^{-1}$ 。海蓝宝石的化学成分为  $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_6)_3$ , 由于晶格中的  $\text{Al}^{3+}$  被少量的  $\text{Fe}^{2+}$  替代而呈浅蓝色。海蓝宝石晶体结构中 Si-O 四面体组成六方环,由  $\text{Al}^{3+}$  以八面体,  $\text{Be}^{2+}$  以四面体的形式连接,除了由 Si-O 振动引起的拉曼位移外,还应有 Al-O, Be-O 振动引起的拉曼位移。拉曼位移  $1232\text{cm}^{-1}$  和  $1064\text{cm}^{-1}$  应

(下转第 172 页)

制方面显得不足,本文以 CMOS 成像型激光探测系统为技术背景,分析了引起虚警的主要因素,并从三个方面来抑制系统虚警:光谱滤波技术;提高图像采集帧频,减少积分时间;帧相减技术。实验表明,系统在探测阈值不变的基础上,虚警率得到了有效的抑制。

#### 参考文献:

- [1] 杨韞华,曾钦勇,万勇,等. 激光告警系统中的光纤时间延迟测向技术研究[J]. 激光与红外,2005,5(4): 269-271.
- [2] 张记龙,王志斌,李晓,等. 光谱识别与相干识别激光告警接收机评述[J]. 测试技术学报,2006,20(2): 95-101.
- [3] 陈拥军,吴新宇,龚惠兴. 宽频带激光告警技术的研究

(上接第153页)

归属于环内 Si-O 的伸缩振动,拉曼位移  $1005\text{cm}^{-1}$  归属于 Be-O 的伸缩振动,拉曼位移  $678\text{cm}^{-1}$  归属于 Si-O-Si 的弯曲振动,拉曼位移  $520\text{cm}^{-1}$  归属于 O-Be-O 的弯曲振动,拉曼位移  $403\text{cm}^{-1}$  和  $313\text{cm}^{-1}$  归属于 Al-O 的弯曲振动,拉曼位移  $250\text{cm}^{-1}$  归属于金属离子键性质的 M-O 伸缩振动及其与 Si-O-Si 弯曲振动的耦合振动。

从图1(d)可以看出,托帕石的拉曼光谱中具有两个强拉曼位移  $924\text{cm}^{-1}$  和  $271\text{cm}^{-1}$ ,另外还有弱到中等强度的拉曼位移  $324\text{cm}^{-1}$ ,  $396\text{cm}^{-1}$ ,  $454\text{cm}^{-1}$ ,  $550\text{cm}^{-1}$ ,  $844\text{cm}^{-1}$ ,  $976\text{cm}^{-1}$ ,  $1157\text{cm}^{-1}$ 。托帕石的化学成分为  $\text{Al}_2[\text{SiO}_4](\text{F}, \text{OH})_2$ , 其中 F:OH = 3:1-1:1。托帕石的晶体结构中存在着由成对的  $[\text{AlO}_4\text{F}_2]$  八面体连接成的弯曲链,链沿 c 轴延伸,链与链之间是由  $[\text{SiO}_4]$  四面体连接。拉曼位移  $1157\text{cm}^{-1}$ ,  $976\text{cm}^{-1}$  和  $924\text{cm}^{-1}$  应归属于 Si-O 的对称伸缩振动,拉曼位移  $844\text{cm}^{-1}$  应归属于由于 OH 取代 F 而产生的 Si-O 的对称伸缩振动和非对称伸缩振动的耦合振动<sup>[3]</sup>, 拉曼位移  $550\text{cm}^{-1}$  和  $454\text{cm}^{-1}$  应归属于 Si-O 的弯曲振动,拉曼位移  $396\text{cm}^{-1}$  和  $324\text{cm}^{-1}$  应归属于 Al-O 的弯曲振动,拉曼位移  $271\text{cm}^{-1}$  应归属于 Al-O 伸缩振动和 Si-O-Si 弯曲振动的耦合振动。

从图1(e)可以看出,蓝晶石的拉曼光谱图中具有  $1133\text{cm}^{-1}$ ,  $993\text{cm}^{-1}$ ,  $681\text{cm}^{-1}$ ,  $433\text{cm}^{-1}$ ,  $296\text{cm}^{-1}$  五个拉曼位移。蓝晶石的化学成分为  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ , 为岛状结构硅酸盐矿物,晶体结构是 O 作近似立方最紧密堆积,Al 充填 2/5 的八面体空隙,Si 充填 1/10 的四面体空隙,每一个氧与一个硅两个铝或者与四个

[J]. 红外与激光工程,2003,32(4):364-350.

- [4] 白晓明,李刚,杨军. 成像型激光预警系统的设计[J]. 激光与红外,2001,31(4):202-204.
- [5] 孟贤男,曾理江. 用大像元 CMOS 线阵光电探测器和插值法测量激光光斑中心位置[J]. 中国激光,2002,29(1):69-72.
- [6] 王永仲. 现代军用光学技术[M]. 北京:科学出版社,2003:383-395.
- [7] 毛登森,张记龙. 微弱激光辐射探测技术在激光告警设备中的应用[J]. 测试技术学报,2004,18(4):373-376.
- [8] 张记龙,田二明,王志斌. 基于正弦透射光栅的激光告警接收机研究[J]. 红外与激光工程,2006,35(3):326-330.
- [9] 郭冠军,李树楷. 利用硅雪崩二极管检测激光脉冲信号[J]. 中国激光,2002,29(6):541-544.

铝相联结。 $[\text{AlO}_6]$  八面体以共棱的方式联结,链间以共角顶并以与三个八面体共棱方式联结,其层间以  $[\text{SiO}_4]$  四面体与  $[\text{AlO}_6]$  八面体相联结<sup>[4]</sup>。拉曼位移  $1133\text{cm}^{-1}$  应归属于 Si-O-Si 的伸缩振动,拉曼位移  $993\text{cm}^{-1}$  应归属于 Si-O 的非对称性伸缩振动,拉曼位移  $681\text{cm}^{-1}$  和  $433\text{cm}^{-1}$  应归属于 Si-O 的弯曲振动,拉曼位移  $296\text{cm}^{-1}$  应归属于 Al-O 的对称弯曲振动。

#### 4 结论

通过对蓝宝石、堇青石、蓝色托帕石、海蓝宝石和蓝晶石的拉曼光谱进行测试与研究,得到蓝宝石具有由 Al-O 振动引起的特征拉曼位移  $413\text{cm}^{-1}$  和  $640\text{cm}^{-1}$ ;堇青石具有由 Si-O 振动引起的特征拉曼位移  $550\text{cm}^{-1}$ ,  $662\text{cm}^{-1}$ ,  $964\text{cm}^{-1}$  和  $1176\text{cm}^{-1}$ ;海蓝宝石具有由 Si-O 振动引起的特征拉曼位移  $678\text{cm}^{-1}$ ,  $1064\text{cm}^{-1}$ ,  $1232\text{cm}^{-1}$ ;蓝色托帕石具有由 Si-O 振动引起的特征拉曼位移  $844\text{cm}^{-1}$  和  $924\text{cm}^{-1}$ ;蓝晶石具有由 Si-O 引起的特征拉曼位移  $933\text{cm}^{-1}$  和  $1133\text{cm}^{-1}$ 。根据拉曼位移的位置和强度,可无损、快速、有效地区分蓝宝石、堇青石、海蓝宝石、蓝色托帕石和蓝晶石。

#### 参考文献:

- [1] 郭守国,王以群. 宝玉石学[M]. 上海:学林出版社,2005.
- [2] 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.
- [3] M Beny, B Piriou. Vibrational spectra of single-crystal topaz[J]. Phys. Chem. Minerals,1987,15:148-154.
- [4] 王濮,潘兆楷,翁玲宝,等. 系统矿物学[M]. 北京:地质出版社,1984.