

· 宝玉石矿物学 ·

缅甸与莫桑比克红宝石的元素含量及紫外可见光谱学特征对比研究

郭恺鹏¹, 周征宇^{1,2,3}, 钟倩¹, 赖萌¹, 王含¹, 李英搏¹, 乔鑫¹, 农佩臻¹

(1. 同济大学海洋与地球科学学院, 上海 200092; 2. 同济大学宝石及工艺材料实验室, 上海 200092;

3. 上海宝石及材料工艺工程技术研究中心, 上海 200092)

摘要: 采用镜下观察、激光剥蚀电感耦合等离子体质谱、紫外-可见吸收光谱等观察测试方法, 对缅甸和莫桑比克红宝石的常规宝石学、包裹体、化学元素含量及紫外光谱特征进行了系统的对比研究。结果表明, 缅甸红宝石在紫外荧光灯下呈现较强的红色荧光, 内部含有互为 60° 夹角定向排列的短针状金红石、“糖浆状”构造等特征包裹体, 具有低 Fe、高 V、高 Ga 的微量元素特征, 紫外区吸收截止边小于 320 nm, 且 694 nm 处的荧光较强。莫桑比克红宝石在紫外荧光灯下荧光较弱, 内部可见双晶面、无序排列的金红石和角闪石晶体等特征包裹体, 具有高 Fe、低 V、低 Ga 的微量元素特征, 紫外区吸收截止边在 350 nm 附近。上述性质可用作区分缅甸和莫桑比克红宝石的标志性识别特征。

关键词: 红宝石; 化学元素; 紫外-可见吸收光谱; 缅甸; 莫桑比克

中图分类号: P619.28⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2018)06-1002-09

A comparative study of element content and UV-VIS spectroscopy characteristics of rubies from Burma and Mozambique

GUO Kai-peng¹, ZHOU Zheng-yu^{1,2,3}, ZHONG Qian¹, LAI Meng¹, WANG Han¹, LI Yingbo¹,
QIAO Xin¹ and NONG Pei-zhen¹

(1. School of Ocean and Earth Science, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Laboratory of Gems & Technological Materials, Tongji University, Shanghai 200092, China; 3. Shanghai Engineering & Technology Research Center of Gem and Materials Technology, Shanghai 200092, China)

Abstract: Microscope, LA-ICP-MS, UV-Vis and other observational methods were used to perform the comparative analysis of conventional gemology, inclusions, chemical element content and spectral features of rubies from Burma and Mozambique. The results show that Burmese rubies exhibit strong red fluorescence under UV fluorescent light. They contain short needle-like rutiles, which are arranged at an angle of 60° with each other, and “syrup-like” structures. With the elemental features of low Fe, high V and high Ga, the UV-Vis absorption edge is smaller than 320 nm and the fluorescence at 694 nm is strong. Mozambique rubies have weak fluorescence under UV fluorescent light. Their characteristic inclusions are twin planes, disordered arrangement of rutile and amphibole crystals. With the elemental features of high Fe, low V and low Ga, UV absorption edge of Mozambique rubies is about 350 nm. The above properties can be used as original identification features of rubies from Burma and Mozambique.

收稿日期: 2018-03-19; 接受日期: 2018-10-06

基金项目: 上海市科委项目(15DZ2283200, 18DZ2281300)

作者简介: 郭恺鹏(1994-), 男, 汉族, 硕士研究生在读, 主要从事宝石矿物学研究, E-mail: robertkai4689@sina.com; 通讯作者: 周征宇(1978-), 男, 汉族, 博士, 讲师, 主要从事岩石矿物学及矿床学研究, E-mail: adamszzyu@126.com。

Key words: ruby; chemical elements; UV-Vis; Burma; Mozambique

Fund support: Shanghai Science and Technology Commission Project(15DZ2283200, 18DZ2281300)

作为世界五大名贵宝石之一、彩色宝石之王的红宝石, 自古至今以其特有的美丽红色深受东西方人们喜爱。同样, 红宝石也是全球珠宝商眼中的宠儿, 其开采、交易量近年来均呈上升趋势(张蓓莉等, 2012)。由于在销售过程中产地对于红宝石的价格具有较大的影响, 产地来源鉴别一直是各界关注的焦点问题之一, 具有重要的理论研究意义和市场指导价值。

就目前国内外红宝石市场现状而言, 缅甸与莫桑比克红宝石占据市场主导地位。不少国内外学者对两地红宝石的宝石学、包裹体和化学元素特征开展了初步研究。缅甸是国际上最为传统且优质的红宝石产地, 红宝石主要赋存于大理岩型矿床中, 颜色略带紫色调, 在长波紫外灯下荧光较强(吕晓瑜等, 2016), 内部含有短针状金红石、方解石、尖晶石、磷灰石等矿物包裹体, 负晶及“糖浆状”构造亦较为常见(Keller, 1983; 张蓓莉等, 2012; Hughes, 2017)。莫桑比克则是新近发现的红宝石产地, 因其品质可与缅甸红宝石相媲美, 且颗粒大、产量高而迅速崛起。莫桑比克红宝石属于角闪岩型, 在长波紫外灯下具有中等-弱荧光, 内部发现多具点状和针状金红石、角闪石、磷灰石等包裹体且双晶较为发育(Christopher, 2010; Pardieu *et al.*, 2013; 邹昱等, 2016)。从宝石中所含微量元素来看, 缅甸红宝石属于高 Cr 低 Fe 型(Calligaro *et al.*, 1999; Chulapakorn *et al.*, 2014), 而莫桑比克红宝石则属于高 Cr、中/高 Fe 型(邹昱等, 2016)。

受控于无损分析测试的限制, 观察宝石内部包裹体是目前判别产地的主要方法。然而对于内部洁净、显微镜下无法观察到特征包裹体的宝石, 其产地的准确鉴别就成为目前检验检测机构所面临的难题。本文选取缅甸和莫桑比克的特征样品, 在常规宝石学特征观察的基础上, 采用激光剥蚀电感耦合等离子质谱仪解析两个产地红宝石的化学成分表征差异, 并结合紫外-可见分光光度计等无损光谱学分析为上述产地红宝石的光谱学鉴别提供理论依据和科学验证, 进而为其他产地红宝石的鉴定和区分提供参考。

1 样品描述

本文样品来源于上海市科委项目“珠宝玉石标准样品库科技基础条件平台”课题组矿区采集的样品, 分别选取产自缅甸(抹谷矿区)和莫桑比克的红宝石各 10 颗, 编号分别为 Bur01 ~ Bur10 和 Moz01 ~ Moz10(图 1), 样品描述见表 1。

2 实验方法与测试条件

常规宝石学特征: 通过肉眼及显微镜观察, 获得样品的外观特征及内部特征; 运用折射率仪、长-短波紫外荧光仪分别测定样品的折射率、荧光等光学特征。

化学元素分析: 使用安捷伦电感耦合等离子体质谱仪(Agilent 7900)和相干 193 nm 准分子激光剥蚀系统(GeoLasProHD)进行化学元素测试, 激光能量 80 mJ, 频率 5 Hz, 激光束斑直径 32 μm , 微量元素校正标准样品: NIST 610、BHVO-2G、BIR-1G、BCR-2G, 使用多外标方法校正, 测试单位为武汉上谱分析科技有限责任公司。

紫外-可见吸收光谱测试: 使用广州标旗电子科技有限公司制造的 GEM-3000 型紫外-可见光谱仪进行紫外-可见吸收光谱测试, 反射法, 扫描范围 220 ~ 1000 nm, 积分时间 180 ms, 平均次数 20 次, 平滑宽度 2, 测试单位为同济大学宝石及工艺材料实验室。

3 实验结果及分析

3.1 常规宝石学特征

缅甸红宝石的颜色为正红色或紫红色, 鲜艳明亮, 极少带有灰色调, 而莫桑比克红宝石中略带蓝紫色调。两地红宝石的常规宝石学特征相似, 详见表 2。

值得注意的是, 缅甸和莫桑比克红宝石的发光性有较明显的差异(图 2)。缅甸红宝石长波下大部分有较强的红色荧光, 短波下具有弱-中等荧光; 而莫桑比克红宝石在长波下为中等红色荧光, 短波下

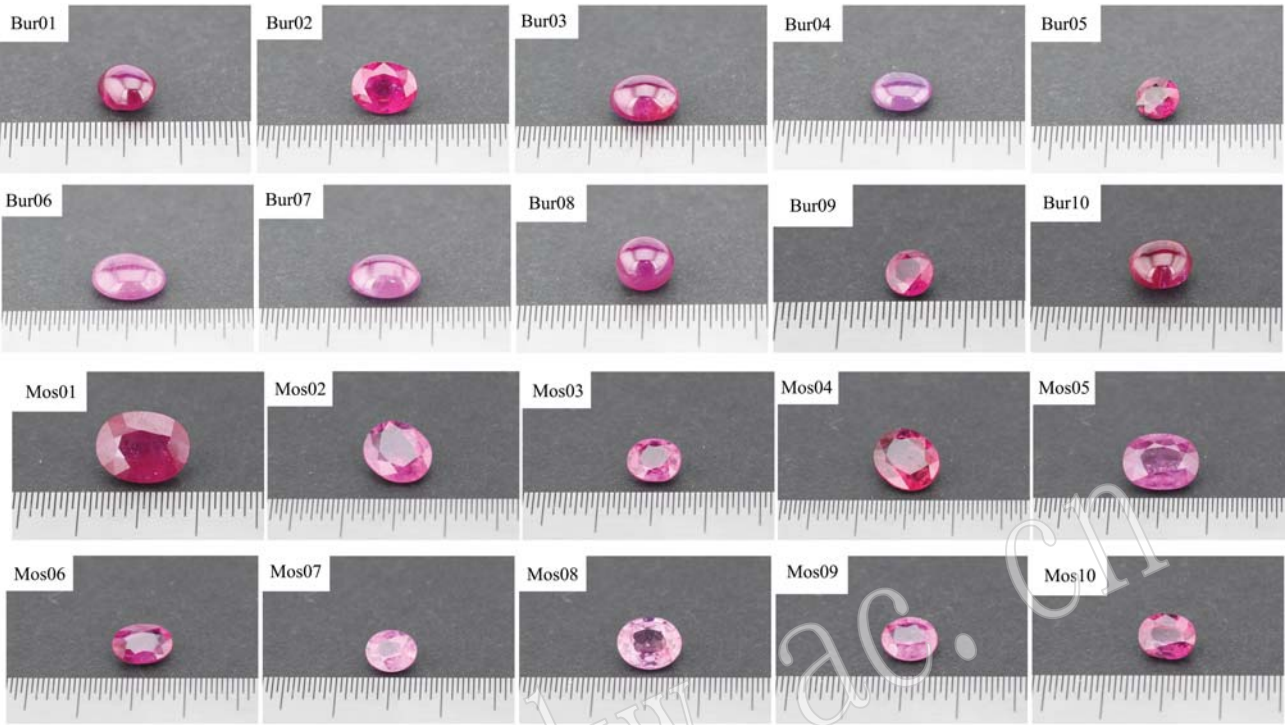


图 1 缅甸、莫桑比克红宝石样品
Fig. 1 Photos of rubies from Burma and Mozambique

表 1 样品外观、重量及尺寸
Table 1 The appearance, weight and size of the samples

编号	外观	质量/ct	尺寸/mm
Bur01	正红色,弧面型琢型	1.05	5.87 × 4.57 × 3.74
Bur02	正红色,刻面型琢型	1.00	6.33 × 5.04 × 3.84
Bur03	正红色,弧面型琢型	1.54	6.86 × 5.26 × 4.04
Bur04	紫红色,弧面型琢型	0.72	5.61 × 4.84 × 2.52
Bur05	正红色,刻面型琢型	0.33	4.18 × 3.88 × 2.44
Bur06	紫红色,弧面型琢型	1.66	7.78 × 6.34 × 3.15
Bur07	紫红色,弧面型琢型	1.36	7.11 × 5.43 × 3.48
Bur08	紫红色,弧面型琢型	1.31	5.25 × 4.92 × 4.29
Bur09	正红色,刻面型琢型	0.31	3.93 × 3.93 × 2.29
Bur10	正红色,弧面型琢型	1.38	5.85 × 5.77 × 4.03
Moz01	正红色,刻面型琢型	1.94	8.08 × 6.16 × 4.35
Moz02	紫红色,刻面型琢型	1.19	7.03 × 5.95 × 3.19
Moz03	紫红色,刻面型琢型	0.51	5.08 × 4.26 × 2.59
Moz04	正红色,刻面型琢型	1.33	7.51 × 6.33 × 3.32
Moz05	紫红色,刻面型琢型	1.72	7.94 × 5.93 × 3.86
Moz06	正红色,刻面型琢型	0.55	5.94 × 4.11 × 2.29
Moz07	紫红色,刻面型琢型	0.47	4.95 × 4.13 × 2.73
Moz08	紫红色,刻面型琢型	0.85	6.17 × 5.12 × 3.10
Moz09	紫红色,刻面型琢型	0.40	5.04 × 4.14 × 2.33
Moz10	紫红色,刻面型琢型	0.50	5.04 × 3.95 × 2.70

发微弱荧光或呈惰性。这一差异推测主要与宝石中 Fe 元素含量差异有关,莫桑比克红宝石中 Fe 含量较

高,起到了抑制荧光的作用。发光性的差异仅可用作两地红宝石鉴定区分的参考依据。

3.2 内部包裹体特征

宝石包裹体作为成矿环境(成矿母岩、围岩及温压条件等)的反映,常被视为区别宝石产地的重要参考标准。

3.2.1 缅甸红宝石内部包裹体特征

缅甸抹谷红宝石中含有丰富的金红石包裹体,呈短针状,互为 60° 夹角定向排列,一般分布不均匀,多呈团块状聚集。由于金红石对光线具有干涉作用,会使成品宝石表面呈现出五彩的丝绢光泽(图 3a)。在金红石包裹体周围还可见方解石等矿物包裹体分布,多呈无色透明的菱面体状或团块状(图 3b)。缅甸红宝石的颜色通常分布不均匀,呈浓淡不一的絮状、团块状分布,在镜下表现为具有流动结构的漩涡纹,又称“糖浆状”构造(图 3c)。

3.2.2 莫桑比克红宝石内部包裹体特征

莫桑比克红宝石常见 1 组、2 组甚至 3 组不同方向的双晶面,其中一组双晶面最为常见(图 4a)。在多组双晶面交叉处可见交叉的管状包体,即交面空管(图 4b)。部分双晶面和交面空管中出现蓝紫色

表 2 缅甸、莫桑比克红宝石常规宝石学特征

Table 2 The gemological characteristics of Burma and Mozambique rubies

编号	折射率	双折射率	光泽	透明度	紫外荧光	
					长波	短波
Bur01	1.765	/	玻璃光泽	半透明	强, 红色	中, 红色
Bur02	1.761 ~ 1.769	0.008	玻璃光泽	透明	强, 红色	中, 红色
Bur03	1.768	/	玻璃光泽	半透明	强, 红色	中, 红色
Bur04	1.764	/	玻璃光泽	半透明	强, 红色	弱, 红色
Bur05	1.762 ~ 1.770	0.008	玻璃光泽	透明	强, 红色	中, 红色
Bur06	1.763	/	玻璃光泽	半透明	强, 红色	中, 红色
Bur07	1.762	/	玻璃光泽	半透明	强, 红色	中, 红色
Bur08	1.761	/	玻璃光泽	半透明	强, 红色	弱, 红色
Bur09	1.762 ~ 1.770	0.008	玻璃光泽	透明	中-强, 红色	弱, 红色
Bur10	1.764	/	玻璃光泽	半透明	中-强, 红色	弱, 红色
Moz01	1.762 ~ 1.770	0.008	玻璃光泽	透明	中, 红色	弱, 红色
Moz02	1.760 ~ 1.769	0.009	玻璃光泽	透明	中, 红色	弱, 红色
Moz03	1.761 ~ 1.770	0.009	玻璃光泽	透明	中, 红色	弱, 红色
Moz04	1.761 ~ 1.769	0.008	玻璃光泽	透明	中, 红色	弱, 红色
Moz05	1.762 ~ 1.770	0.008	玻璃光泽	透明	中-强, 红色	弱, 红色
Moz06	1.761 ~ 1.770	0.009	玻璃光泽	透明	中, 红色	弱, 红色
Moz07	1.761 ~ 1.769	0.008	玻璃光泽	透明	中, 红色	弱, 红色
Moz08	1.761 ~ 1.769	0.008	玻璃光泽	透明	中, 红色	弱, 红色
Moz09	1.761 ~ 1.769	0.008	玻璃光泽	透明	中, 红色	弱, 红色
Moz10	1.762 ~ 1.770	0.008	玻璃光泽	透明	中, 红色	弱, 红色



图 2 缅甸、莫桑比克发光性对比(长波紫外)

Fig. 2 The fluorescence of Burma and Mozambique rubies (LW-UV)

的异常闪光(图 4c), 为人工铅玻璃填充的证据。铅玻璃充填能够有效提高红宝石的净度。

莫桑比克红宝石中另一较为常见的固体包裹体为以具有彩虹色反光的粒状、针状和片状形式出现

的金红石。与缅甸红宝石呈 60° 夹角排列的金红石包裹体不同的是, 其整体分布规律性差, 以几何图案形式出现的金红石较少见, 形态各异(图 4d)。该产地红宝石中还可可见棕色透明近圆形的角闪石(图 4e)等特征包裹体。

3.3 化学元素含量特征

本文使用 LA-ICP-MS 对样品进行化学元素分析, 以期获得不同产地样品中的微量元素含量特征。每个样品在抛光面上选取 3 个点位进行测试, 整理分析数据后发现, 样品的主要化学成分为 Al_2O_3 , 还含有 Cr、Fe、V、Ti、Ga、Mg 等微量元素, 测试数据见表 3 (样品数据后的正负值为不确定度)。

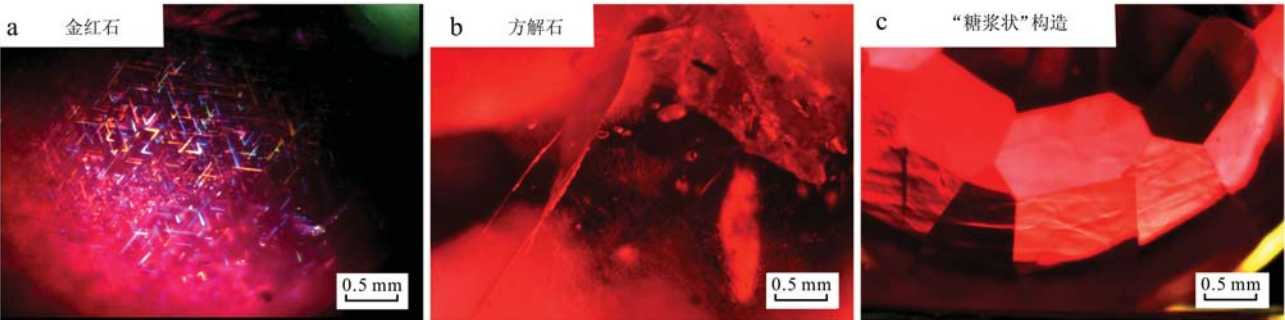


图 3 缅甸红宝石中的包裹体

Fig. 3 The inclusions in Burma rubies

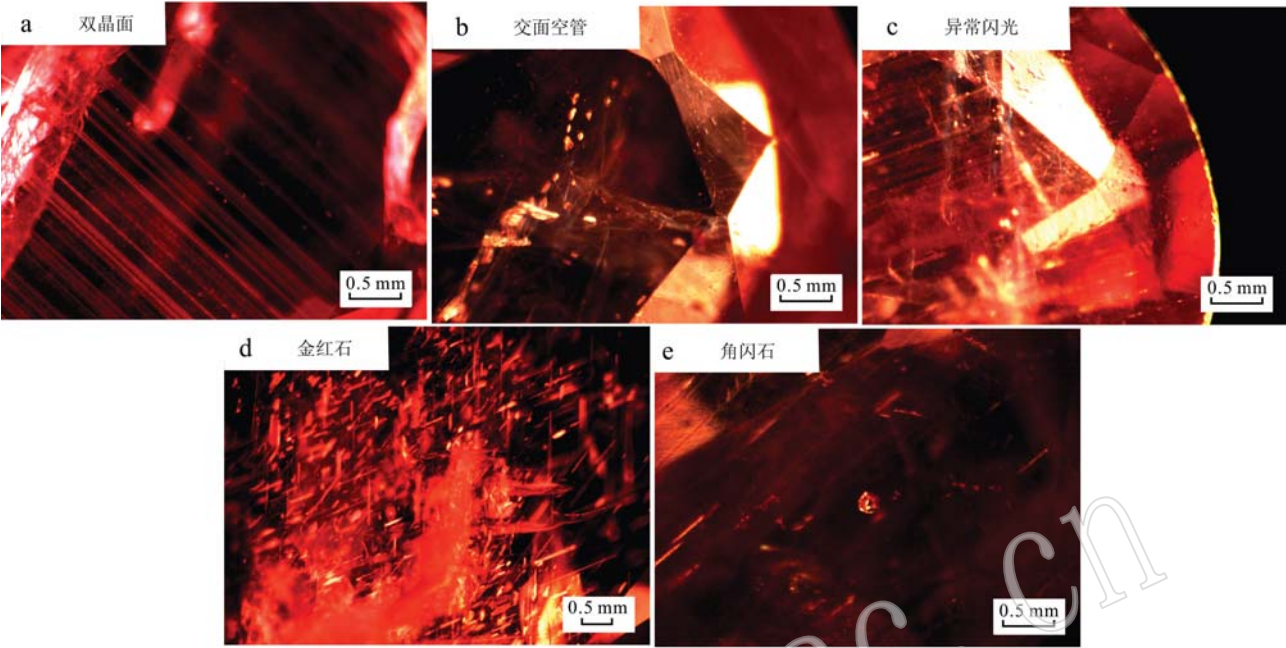


图 4 莫桑比克红宝石中的包裹体
Fig. 4 The inclusions in Mozambique rubies

在缅甸红宝石中,Cr 含量随样品颜色深浅程度而变化,整体具有低Fe、高V、高Ga的特征,在部分样品中 Cr 元素含量变化较大,说明样品具有一定的不均匀性,从而导致颜色分布不均。

表 3 缅甸、莫桑比克红宝石化学元素含量
Table 3 The chemical element content of Burma and Mozambique rubies

编号	颜色	Al ₂ O ₃	Cr	Fe	V	Ti	Ga	Mg
Bur01-01	正红色	98.57±0.68	3 589±40	61±19	226±3	59±6	75±1	34±4
Bur01-02		98.64±0.67	3 410±54	62±18	230±3	36±5	71±1	16±3
Bur01-03		98.38±0.72	5 283±64	67±18	248±3	49±5	84±2	38±4
Bur02-01	正红色	98.81±0.64	3 116±46	177±20	291±3	43±5	67±1	44±4
Bur02-02		98.38±0.70	5 390±60	112±18	241±3	60±6	60±1	48±5
Bur02-03		98.82±0.60	3 199±43	170±23	354±4	54±5	61±1	39±5
Bur03-01	正红色	98.91±0.67	1 937±35	72±18	189±3	47±5	40±1	30±4
Bur03-02		98.85±0.62	2 054±30	92±22	203±3	117±8	40±1	52±6
Bur03-03		98.65±0.75	2 105±38	53±17	197±3	50±5	42±1	48±5
Bur04-01	紫红色	99.05±0.82	782±20	370±29	97.±2	404±16	32±1	216±10
Bur04-02		98.73±0.78	1 870±30	338±31	229±3	230±12	68±1	142±9
Bur04-03		98.77±0.78	1 962±35	335±23	233±3	224±13	63±1	144±10
Bur05-01	正红色	97.98±0.65	2 604±41	70±21	319±4	5 218±272	38±1	46±6
Bur05-02		98.73±0.61	2 823±43	60±23	280±4	442±33	31±1	28±5
Bur05-03		99.11±0.63	2 782±52	103±22	351±4	69±8	35±1	42±6
Bur06-01	紫红色	99.01±0.37	1 260±2	70±35	193±6	49±11	55±1	25±28
Bur06-02		99.06±0.39	1 022±2	150±33	176±7	64±13	54±1	26±25
Bur06-03		99.33±0.25	1 259±2	64±34	187±4	50±14	60±1	28±25
Bur07-01	紫红色	98.90±1.12	1 086±38	101±21	190±4	51±8	57±1	32±5
Bur07-02		98.67±0.64	1 008±26	65±19	196±3	68±8	55±1	31±3
Bur07-03		99.19±0.70	1 225±24	99±20	194±3	52±7	47±1	22±3

续表 3

Continued Table 3

编号	颜色	Al ₂ O ₃	Cr	Fe	V	Ti	Ga	Mg
Bur08-01	紫红色	98.90±0.88	2 242±40	105±18	243±3	92±7	120±2	57±5
Bur08-02		98.94±0.69	2 193±33	145±22	243±3	86±7	118±2	56±6
Bur08-03		98.67±0.77	2 263±37	120±19	247±3	73±6	117±2	51±6
Bur9-01	正红色	98.57±1.24	4 912±79	60±18	670±8	113±10	46±1	61±5
Bur9-02		98.43±2.58	5 404±18	87±23	616±19	87±10	39±2	51±6
Bur9-03		98.80±4.92	4 336±25	89±49	519±24	50±12	27±2	54±13
Bur10-01	正红色	99.14±0.84	1 373±28	114±27	292±4	114±10	107±2	62±7
Bur10-02		99.22±0.95	1 280±35	103±23	287±5	130±11	102±3	63±7
Bur10-03		99.14±1.07	1 418±36	181±24	300±5	125±11	112±3	75±10
Mos01-01	正红色	98.05±0.66	1 961±32	2 814±64	2±0.34	33±5	24±1	20±4
Mos01-02		98.46±0.78	2 261±44	3 033±84	4±0.36	42±6	27±1	29±4
Mos01-03		98.80±0.79	2 130±32	3 054±82	3±0.34	33±5	27±1	28±4
Mos02-01	紫红色	98.72±0.77	1 101±21	2 698±68	5±0.46	60±7	26±1	40±4
Mos02-02		98.68±0.68	928±20	2 758±71	6±0.44	53±5	26±1	46±5
Mos02-03		98.57±0.79	1 141±22	2 732±69	5±0.43	56±5	25±1	39±5
Mos03-01	紫红色	98.78±0.89	1 981±33	2 541±74	3±0.39	29±4	25±1	24±3
Mos03-02		98.71±0.72	1 969±34	2 290±58	3±0.39	13±3	23±1	27±4
Mos03-03		98.60±0.68	1 971±36	2 280±66	3±0.37	26±4	25±1	22±3
Mos04-01	正红色	98.66±0.72	2 333±41	2 677±79	6±0.49	55±5	25±1	40±5
Mos04-02		98.24±0.60	2 531±35	2 523±64	6±0.50	38±5	30±1	37±5
Mos04-03		98.53±0.69	2 521±44	2 362±64	7±0.45	39±5	27±1	33±4
Mos05-01	紫红色	99.12±1.30	1 231±32	2 546±81	4±0.47	36±7	23±1	30±5
Mos05-02		98.63±1.42	1 226±32	2 604±88	4±0.48	35±4	24±1	37±5
Mos05-03		98.72±1.31	1 133±25	2 669±77	4±0.41	23±4	21±1	32±5
Mos06-01	正红色	98.53±0.75	2 988±41	1 571±61	7±0.60	146±9	29±1	50±5
Mos06-02		98.38±0.70	2 869±37	1 562±59	5±0.52	67±7	29±1	52±5
Mos06-03		98.49±1.26	2 990±54	1 783±63	7±0.58	91±8	32±1	52±5
Mos07-01	紫红色	98.71±0.90	949±25	3 303±94	2±0.29	51±6	24±1	23±4
Mos07-02		98.79±0.83	1 029±19	2 705±74	2±0.33	27±4	25±1	21±3
Mos07-03		98.42±0.77	1 010±23	2 863±76	2±0.42	44±6	25±1	21±4
Mos08-01	紫红色	98.62±0.73	666±19	2 879±75	2±0.30	31±4	26±1	25±3
Mos08-02		98.93±0.63	638±19	2 766±81	2±0.39	37±5	25±1	39±5
Mos08-03		99.03±0.68	639±17	2 765±72	2±0.34	28±5	24±1	31±4
Mos09-01	紫红色	98.60±0.82	1 343±33	2 857±90	4±0.45	60±7	34±1	54±6
Mos09-02		98.53±1.02	1 385±29	2 770±83	3±0.42	48±7	34±1	43±5
Mos09-03		98.62±0.67	1 566±35	2 844±81	4±0.49	63±7	34±1	53±6
Mos10-01	紫红色	98.19±0.71	1 407±29	5 632±115	3±0.35	60±6	32±1	71±6
Mos10-02		98.69±0.80	2 747±43	3 070±76	5±0.47	90±8	24±1	59±6
Mos10-03		98.54±0.86	2 569±41	3 021±81	5±0.47	91±7	26±1	66±6

注: 测试人郭恺鹏, Al₂O₃ 单位 $w_B/\%$, 其他为 $w_B/10^{-6}$ 。

而在莫桑比克红宝石中, Cr 含量也与颜色相关, Fe 含量则远高于缅甸红宝石, 整体具有高 Fe、低 V、低 Ga 的特征, 且各元素含量分布较缅甸红宝石更为集中, 说明样品的均一性较好, 整体颜色分布也更加均匀。

笔者根据 LA-ICP-MS 数据绘制了以不同元素为横纵坐标的元素含量图(图 5), 可以直观地展现出缅甸和莫桑比克红宝石中主要微量元素的含量差异。形成这种差异的原因主要是, 不同产地红宝石所赋存的地质背景有所不同。缅甸抹谷红宝石属于大理岩型红宝石, 多赋存于角闪岩至麻粒岩相的变质大理岩和钙质硅酸盐的大理岩中; 而莫桑比克红宝石则属于角闪岩型红宝石, 主要产于蚀变片麻岩中(张蓓莉等, 2012)。其中 Fe、V 和 Ga 元素可以较好地两个产地区别开, 具有一定的“指纹”意义。而由于 Cr 元素含量更多受控于红宝石中颜色的深浅变化, 在不同产地红宝石中含量变化范围均较大, 不适宜用于产地区分。

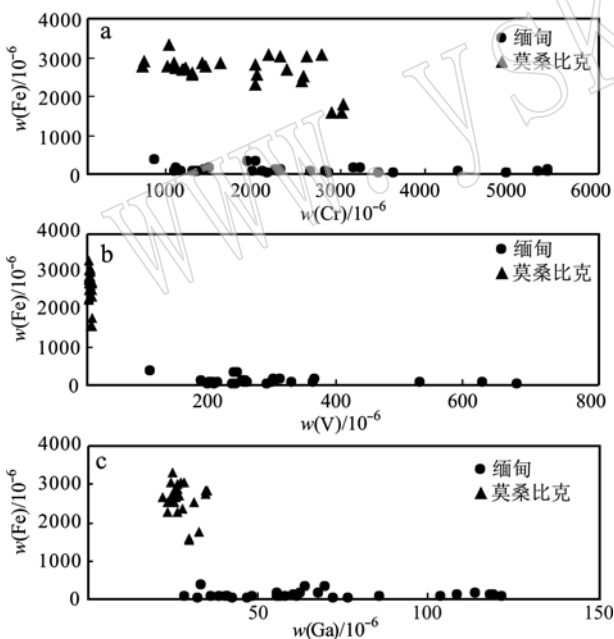


图 5 红宝石 Fe-Cr(a)、Fe-V(b)和 Fe-Ga(c)图解
Fig. 5 Fe-Cr(a), Fe-V(b) and Fe-Ga(c) diagrams of rubies

3.4 紫外-可见光吸收光谱特征

紫外可见光吸收光谱有助于确定宝石中所含过渡金属元素的种类及其相对含量。笔者测试了 20 颗样品的紫外-可见吸收光谱(图 6、图 7), 从谱图中可以看到, 每颗样品的吸收强度略有差异, 但两地红

宝石的吸收峰位置基本一致。在 300、407 和 555 nm 处有 3 个较宽大的吸收峰, 在 379 nm 左右有一处较小吸收峰, 在 694 nm 附近有 3 处较明显的荧光峰。其中 407 和 555 nm 两处主要吸收峰分别对应了可见光中蓝紫色和黄绿色的波段, 因此红宝石显示出这几种颜色的补色, 即红色。

红宝石中 Cr、Fe、Ti 等微量元素离子的电子跃迁形成了不同的吸收谱图。其中, 407 和 555 nm 两个吸收带出自 Cr^{3+} 的 d 电子跃迁 ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1$ 、 ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$, 694 nm 的荧光峰为 Cr^{3+} 中 ${}^4\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ 所产生的发射光谱(刘学良, 2011)。 Fe^{3+} 本身的 d-d 电子跃迁所致的吸收峰位于近紫外区和 444 nm 处, 是 300 nm 附近吸收带和 379 nm 吸收峰的主要形成原因(业冬, 2007)。同时, 红宝石中存在着 Fe^{2+} - Ti^{4+} 之间的电荷转移, 在 564 nm 处形成吸收带, 使红宝石显蓝紫色调。该吸收带与 Cr^{3+} 相关的 555 nm 吸收带相互重叠, 导致整体向长波方向略有偏移(刘学良, 2011)。笔者汇总了文献中出现的红宝石紫外-可见光吸收光谱主要吸收峰位、本文实测吸收峰位及其成因解释, 详见表 4。

仔细对比后发现, 两地红宝石的紫外谱图仍存在一定的区别: ① 缅甸红宝石近紫外区的吸收截止边波长均小于 320 nm, 而莫桑比克的吸收截止边波长则在 350 nm 附近, 整体向红区移动; ② 莫桑比克样品在 694 nm 处的荧光峰没有缅甸红宝石那么强烈。

结合本文给出的化学元素数据, 推测造成此种差异的原因为莫桑比克红宝石中铁元素的含量较高。在红宝石中, 存在 $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ 电荷转移带, 其尾部位于紫外区域, 随着 Fe^{3+} 浓度增大, 转移带位置逐渐向红区移动(Marfugin, 1979), 从而导致近紫外区的吸收截止边位置的不同。较高的 Fe 含量也使 Fe^{2+} - Ti^{4+} 之间的电荷转移更易发生, 导致莫桑比克红宝石整体略带蓝紫色调。而缅甸红宝石中 Cr^{3+} 的平均含量更高, 因此其 694 nm 荧光峰也更强。

因此, 不同产地的红宝石的紫外-可见吸收光谱可能含有部分“指纹”特征, 诸如吸收截止边的位置区别等。可综合运用宝石的光谱学特征与化学元素含量特征, 对红宝石的产地进行鉴别区分。

4 结论

(1) 缅甸和莫桑比克红宝石的常规宝石学特征基本一致。仅发光性有所不同, 在紫外荧光灯下, 緬

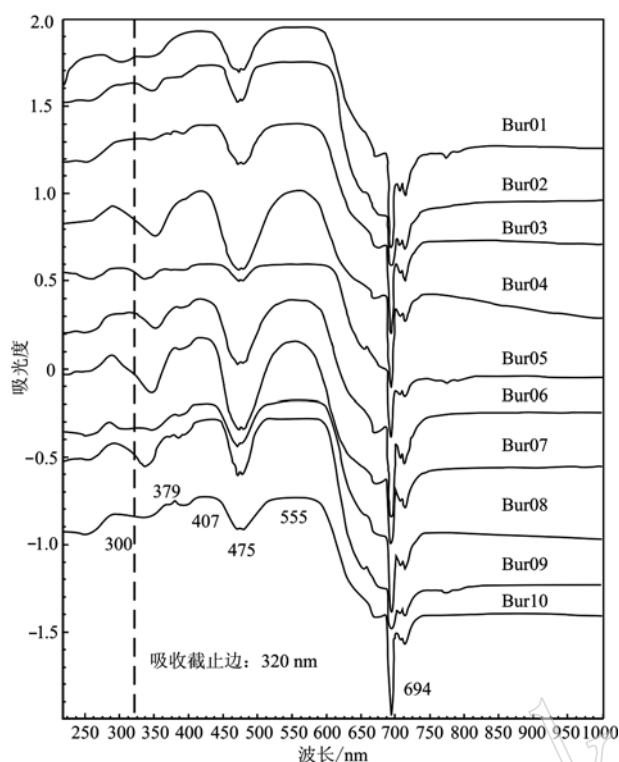


图6 缅甸红宝石 UV-Vis 吸收光谱
Fig. 6 UV-Vis spectrum of Burma ruby

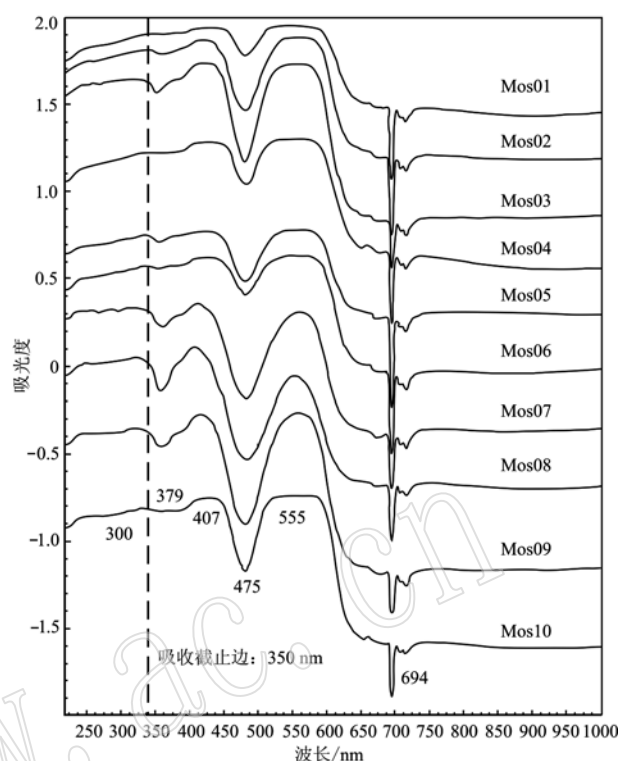


图7 莫桑比克红宝石 UV-Vis 吸收光谱
Fig. 7 UV-Vis spectrum of Mozambique ruby

表4 红宝石紫外-可见光吸收光谱主要吸收峰位及成因解释

Table 4 The UV-Vis absorption and the explanations of Burma and Mozambique rubies

文献中出现 波长/nm	本次实测 波长/nm	光谱色	补色	成因解释
309 ~ 319	300 左右	近紫外		Fe^{3+} d-d 跃迁
370 ~ 380	379	近紫外		Fe^{3+} d-d 跃迁
400 ~ 413	407 左右	紫	黄绿	Cr^{3+} d-d 跃迁
430 ~ 450	与 407 吸收带重叠	蓝	黄	Fe^{3+} d-d 跃迁
494	/	蓝绿	红	Ti^{3+} d-d 跃迁
535	与 555 吸收带重叠	绿	紫	Ti^{3+} d-d 跃迁
555	555 左右	绿	紫	Cr^{3+} d-d 跃迁
560	与 555 吸收带重叠	绿	紫	Ti^{4+} 和 Fe^{2+} 之间的 电荷转移

甸红宝石具有较强的红色荧光,而莫桑比克红宝石的荧光相对较弱,具有一定的产地鉴别意义。

(2) 缅甸红宝石中含有大量互为 60° 夹角定向排列的短针状金红石、“糖浆状”构造以及方解石等特征包裹体;莫桑比克红宝石中可见大量双晶面、无序排列的金红石、近圆形角闪石等特征包裹体。内部包裹体特征能有效地区分不同产地的红宝石。

(3) 缅甸红宝石的化学元素含量特征为低 Fe、高 V、高 Ga,而莫桑比克红宝石则为高 Fe、低 V 低

Ga。两地红宝石在微量元素含量上有较大差异,可根据不同产地宝石微量元素含量绘制二元或多元图,从而区分不同产地的宝石。

(4) 两地红宝石的紫外-可见吸收光谱中基本一致,在 300、407、555 nm 处均有 3 个较宽大的吸收峰,在 379 nm 左右有一处较小吸收峰,在 694 nm 附近有 3 处较明显的荧光峰,为 Cr、Fe、Ti 等微量元素的电子跃迁所导致。但莫桑比克红宝石的吸收截止边较缅甸红宝石更加红移,推测是由较高的铁含量导致的。可综合运用宝石的光谱学与元素含量特征,对于其原产地进行鉴别区分。

References

- Marfunin A S. 1979. Physics of Minerals and Inorganic Materials[M]. Beijing: Geological Publishing House, 170 ~ 177(in Chinese).
- Calligaro T, Poiriot J P and Querré G. 1999. Trace element fingerprinting of jewellery rubies by external beam PIXE[J]. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, 150(1 ~ 4): 628 ~ 634.
- Chulapakorn T, Intarasiri S, Bootkul D, et al. 2014. Identification of deposit types of natural corundum by PIXE[J]. Nuclear Inst & Methods

- in Physics Research B, 331: 108 ~ 112.
- Christopher S. 2010. Mozambique rubies [J]. Gems & Jewellery, 19 (1): 3 ~ 5.
- Hughes R W. 2017. Ruby and Sapphire—A Gemologist's Guide [M]. Thailand: Lotus Publishing, 504 ~ 544.
- Keller P C. 1983. The rubies of Burma: A review of the Mogok Stone Tract [J]. Gems & Gemology, 19(4): 209 ~ 219.
- Liu Xueliang. 2011. Research on Gemological Characteristics and Enhancement Process of Rubies from Yunnan Province [D]. Shanghai: East China University of Science and Technology (in Chinese with English abstract).
- Lü Xiaoyu, Dai Zhengzhi, Dai Yu, *et al.* 2016. Effect of colouring element of ruby from different localities on its colour characterization [J]. Journal of Gems and Gemmology, 18(6): 8 ~ 15 (in Chinese with English abstract).
- Pardieu V, Sangsawong S, Muyal J, *et al.* 2013. Rubies from the Montepuez area, (Mozambique) [EB/OL]. <https://www.gia.edu/gia-rubies-from-montepuez-area>, 2013-10-1.
- Ye Dong. 2007. The Geological Characteristics and Heat Treatment of Ruby in Yunnan Yuanjiang [D]. Yunnan: Kunming University of Science and Technology (in Chinese with English abstract).
- Zhang Beili, Dietmar Schwarz and Lu Taijin. 2012. Geographic Origin Determination of Colored Gemstones [M]. Beijing: Geological Publishing House, 110 ~ 187 (in Chinese).
- Zou Yu and Pei Yu. 2016. Discussion on identification method of faceted ruby from Mozambique under Non-Laboratory condition [J]. Journal of Gems and Gemmology, 18(6): 16 ~ 27 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- Marfunin A S. 1979. 矿物物理学导论 [M]. 北京: 地质出版社, 170 ~ 177.
- 刘学良. 2011. 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.
- 吕晓瑜, 戴正之, 戴珏, 等. 2016. 不同产地红宝石致色元素对其颜色表征的影响 [J]. 宝石和宝石学杂志, 18(6): 8 ~ 15.
- 业冬. 2007. 云南元江红宝石的矿物宝石学特征及热处理研究 [D]. 昆明: 昆明理工大学.
- 张蓓莉, Dietmar Schwarz, 陆太进. 2012. 世界主要彩色宝石产地研究 [M]. 北京: 地质出版社, 110 ~ 187.
- 邹昱, 裴育. 2016. 非实验室条件下识别刻面莫桑比克红宝石的方法讨论 [J]. 宝石和宝石学杂志, 18(6): 16 ~ 27.