

刘晋华, 张俭, 严雪俊, 等. 多米尼加与墨西哥蓝珀光致发光 - 拉曼光谱及微量元素赋存特征研究[J]. 岩矿测试, 2022, 41(2): 272 - 280.

LIU Jinhua, ZHANG Jian, YAN Xuejun, et al. Characteristics of Photoluminescence and Raman Spectra, and the Occurrence of Trace Elements of Blue Amber from Dominican Republic and Mexico[J]. Rock and Mineral Analysis, 2022, 41(2): 272 - 280.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.202108040092】

多米尼加与墨西哥蓝珀光致发光 - 拉曼光谱及微量元素赋存特征研究

刘晋华¹, 张俭², 严雪俊¹, 黄雪冰¹, 徐江¹, 蒋欣然¹, 严俊^{1,2*}

(1. 浙江方圆检测集团股份有限公司, 浙江 杭州 310013;

2. 浙江工业大学材料科学与工程学院, 浙江 杭州 310014)

摘要: 蓝珀主要产于多米尼加共和国、墨西哥与缅甸, 其形成机制、组成成分及光谱特征与之特定的产出地理环境有密切的关联。因此, 蓝珀的产地研究成为当前珠宝玉石、考古及生物矿物学研究领域的热点课题。前人主要应用红外光谱、X 射线荧光光谱、质谱、同位素示踪等技术开展了较系统的蓝珀产地的溯源研究, 但限于蓝珀材质的类同, 不同产地蓝珀的光谱学等特征存在相似性。同时, 因部分检测设备应用的普及性不高, 因此给基于上述相应设备所关联的检测方法的应用带来了较大局限。本文应用光致发光 (Photoluminescence, PL) 与拉曼光谱结合微量元素分析对多米尼加共和国与墨西哥两个不同产地蓝珀的光谱与元素赋存特征予以研究。结果表明: ①室温下, 在以 405nm 为激发波长的 PL 光谱中, 多米尼加蓝珀同时出现约 450、475 与 502nm 处峰位。相比之下, 墨西哥蓝珀未见明显特征峰, 以上两产地蓝珀的 PL 光谱差异性可作为其产地溯源鉴定的直接依据。②在以 785nm 为激发波长的拉曼光谱中, 多米尼加蓝珀在约 154、468、901、1177 及 1312 cm^{-1} 处的拉曼峰较墨西哥蓝珀在上述位置处的峰位更为明显。同时, 多米尼加蓝珀对应的谱图中约 1653 cm^{-1} 与 1446 cm^{-1} 处峰强比值 $N(N = I_{1653}/I_{1446})$ 明显高于墨西哥蓝珀的上述峰位比值; ③两个产地蓝珀中均含有微量的 S、Si、Fe 与 Cu, 且含量大小均呈现 $S > Si > Fe > Cu$ 特征。相比之下, 多米尼加蓝珀中 Cu 元素一般高于墨西哥蓝珀, 因此 Cu 赋存含量特征可作为多米尼加蓝珀溯源的佐证依据之一。

关键词: 蓝珀; 产地溯源; 光致发光光谱; 拉曼光谱; X 射线荧光光谱; 微量元素; 铜

要点:

- (1) 以 405nm 激发波长的便携式光致发光光谱仪分别开展多米尼加与墨西哥产蓝珀的光谱学特征研究。
- (2) 基于能量色散 X 射线荧光光谱仪对比多米尼加与墨西哥产地蓝珀中赋存的微量元素种类与相应元素的含量开展蓝珀的产地溯源探究。
- (3) 应用不同产地蓝珀拉曼光谱的不同细分波数区间开展对比研究, 进而提出多米尼加与墨西哥蓝珀的鉴别区分特征。

中图分类号: P575; O433.4

文献标识码: A

收稿日期: 2021-08-04; 修回日期: 2021-12-10; 接受日期: 2022-01-30

基金项目: 国家自然科学基金项目(51604242); 浙江省市场监管科研计划项目(ZC2021A039); 浙江省基础公益研究计划项目(LGG21F010003)

第一作者: 刘晋华, 工程师, 主要从事矿物及宝玉石材料检测科研工作。E-mail: 504933808@qq.com。

通信作者: 严俊, 博士, 高级工程师, 主要从事矿物功能及宝玉石材料研究。E-mail: yanj_zjut@163.com。

琥珀,为中生代白垩纪至新生代第三纪松柏科与豆科植物的树脂在经过几千万年的地质作用而形成的一类有机化石^[1-3],是探究古生物地域性差异及大气、地质环境演变的经典研究对象。蓝珀是琥珀中具有特殊蓝色荧光的琥珀品种,其呈现的蓝色为荧光色而非是其自身的体色^[3-7]。多米尼加共和国是蓝珀主产地,墨西哥与缅甸等国也有一定的产出。其中,多米尼加共和国蓝珀(简称“多米尼加蓝珀”)的荧光颜色多为天蓝色或蓝紫色。墨西哥蓝珀在自然光下多呈现绿色,少部分呈蓝色。长期以来,人们普遍视具有天蓝色或蓝紫色荧光的蓝珀为优等品,因此琥珀爱好者对蓝珀的认知多局限于多米尼加共和国产地属性的蓝珀,而多米尼加共和国产地属性的蓝珀日渐成为琥珀爱好者热衷收藏的“新宠”。再者,随着蓝珀资源矿产储量日渐稀少、开采机械化程度较低、劳动力成本较高,使得蓝珀的商业价值持续攀升,鉴于蓝珀较高的商业价值且较多数消费者对蓝珀的认知不深,流通市场中蓝珀多冠以“多米尼加蓝珀”予以销售。因此,寻求精准、便捷、对样品无损的蓝珀产地溯源检测技术便成为众多材料、珠宝检测科研人员面临的共同课题。

Brody等^[1]利用拉曼光谱开展了琥珀与其相似品柯巴树脂的光谱对比研究,为琥珀与柯巴的鉴定提供了技术支撑。王徽枢等^[7]、吴文杰等^[8]利用拉曼光谱分别对中国河南西峡与辽宁抚顺产的琥珀以及波罗的海、多米尼加、缅甸产的琥珀进行了对比分析。Gaigalas等^[9]、王雅玫等^[10]研究团队分别利用稳定同位素比值质谱仪对多个不同产地的琥珀或柯巴树脂中的C、D、O、S稳定同位素进行了测试,为琥珀产地溯源鉴定开辟了新途径。黄睿等^[2]利用X射线光电子能谱及液相色谱-高分辨质谱就中国抚顺、缅甸及波罗的海的琥珀产地鉴定予以初步论述。同时,较多学者通过红外光谱对波罗的海、多米尼加、缅甸、中国辽宁抚顺等不同产地的琥珀予以产地溯源鉴定,研究工作虽具有一定鉴定指示意义,但仍不能作为产地溯源的决定性依据^[11-14]。江玮琦等^[4]利用二维荧光光谱(激发光源365nm)对多米尼加、墨西哥与缅甸蓝珀进行了对比分析,指出不同产地蓝珀检测时的最佳激发光源、峰形及峰位存在一定的差异性。Zhang等^[5]分别对波罗的海、多米尼加、墨西哥、缅甸和中国辽宁琥珀进行三维荧光光谱对比,指出了不同产地琥珀具有各自的特征发光行为。综上所述,前人就琥珀特别是对蓝珀产地溯源的鉴别判定多是基于样品的红外光谱、拉曼光谱、

荧光光谱及样品的荧光与磷光的颜色特征。然而,上述检测方法中所涉及的部分检测设备是目前较多质监、质检实验室所不具备的,因此检测设备硬件配置是其检测能力受限的主要问题。此外,鉴于不同产地琥珀材质的类同属性及因琥珀原矿长期与外界环境的接触而受到辐照、受热氧化等影响,导致不同产地琥珀的光谱学特征存在一定的交集,也给日常的琥珀检测及蓝珀的产地溯源判定带来较大的阻力与技术难题。

光致发光光谱(Photoluminescence, PL)在材料研究领域具有极广泛的应用,近些年来在珠宝玉石(如钻石^[15-19]、祖母绿、红蓝宝、珍珠^[20-23]等)检测领域中同样有极重要的应用。但截至目前,国内外以405nm为激发光源的琥珀PL光谱的相关研究工作却鲜见报道,尤其将PL光谱检测技术更少应用于蓝珀的产地溯源研究中。与此同时,目前对于不同产地蓝珀的拉曼光谱与微量元素赋存特征的对比性研究也同样未见具体论述。鉴于此,本工作以405nm激发波长的便携式PL光谱、以785nm为激发波长的拉曼光谱结合微量元素分析为研究方法,开展了多米尼加与墨西哥产地蓝珀的对比研究,以期对上述两产地蓝珀的溯源鉴定提供便捷、精准与普适的检测方法。

1 实验部分

1.1 样品与前处理

蓝珀样品主要购置于广州松岗琥珀交易市场,部分样品源自浙江省黄金珠宝饰品质量检验中心(GGC)的库存标样。其中:产自多米尼加共和国的蓝珀19块,样品标记为DM-1~DM-19;产自墨西哥的蓝珀22块,样品标记为MX1~MX22。各样品均经打磨抛光呈圆珠或较规则的块状,净度佳,部分样品光学照片见图1。为对比新生断面与已抛光的成品表面的光谱特征差异性,部分样品在流水下进行机械切割获取新生断面。

1.2 样品测试方法

样品光学照片采用Mobilephone Apple VIII拍摄。

(1)拉曼光谱分析。为探究不同产地蓝珀的有机官能团的振动异同特征,进行样品的拉曼光谱分析。测试采用英国Renishaw公司inVia型显微共焦激光拉曼光谱仪测试,激发光源785nm,光栅1200l/mm,共聚焦测试模式,100倍长焦物镜。测试范围为3200~100cm⁻¹,扫描时间15s,叠加3次,激光能量10%~100%。同时,为便于谱图的观察

对比,测试结果进行了光谱基线校正,但未经平滑处理。

(2)PL 光谱分析。为研究不同产地蓝珀的发光特征,进行 PL 光谱研究。样品 PL 光谱特征采用广州标旗公司 GEM 3000 型紫外可见光谱仪平台,激发光源 405nm,记录范围 200 ~ 1000nm,积分时间 20ms,平均次数 20,平滑宽度 1,测试探头垂直样品表面。为避免激发光源能量较大而破坏样品,在测试中激发光源能量设置为 20%。

(3)X 射线荧光光谱分析。为对比不同产地蓝珀的微量元素含量差异,进行微量元素的检测。样品 ED-XRF 检测采用日本 SHIMADZU 的 EDX7000 型元素分析仪进行检测,管压设置 50kV,滤光片:None,DT%:30,准直器 5mm。

2 结果与讨论

2.1 样品光学照片

本实验中,所用多米尼加共和国与墨西哥两产地蓝珀的典型样品光学照片见图 1。图 1 中,两产地蓝珀在自然光下对应的体色(即表观颜色)与净度特征存在一定程度的共性特征。且在黑色背景下两产地蓝珀的蓝色荧光的特征同样具有相似性。由此可见,基于肉眼观察判断蓝珀产地的溯源鉴别存在较大的难度,也正因如此,借助无损、普适的检测设备特别是利用检测结果较直观的光谱设备开展蓝珀产地的溯源鉴别就成为蓝珀研究的热点课题之一。

2.2 多米尼加蓝珀与墨西哥蓝珀的 PL 与拉曼光谱差异性特征

鉴于 2.1 节所述通过肉眼观察并鉴别图 1 中蓝珀产地存在极大难度,同时结合当前不同等级实验

室软硬件条件参差不齐,极有必要开发应用较广、操作性强的检测方法。因此,本工作中首先借助于目前琥珀检测相关实验室普及率较高的紫外可见漫反射光谱仪平台,辅以 405nm 的激发光源,在室温下进一步就上述两产地蓝珀予以 PL 光谱检测,相应谱图见图 2。其中图 2 中 a、b 为典型的多米尼加蓝珀的 PL 谱图,从中清晰可见多米尼加蓝珀样品中皆可见约 449、475 及 503nm 处的特征峰,且不同样品或同一样品新旧断面的特征峰位存在较好的一致性,上述特征峰位与前人所述的多米尼加蓝珀在 365nm 激发光源下的荧光光谱中所产生的荧光特征峰位完全吻合^[4-5]。相比之下,墨西哥蓝珀则未显示上述三处的特征峰位,而仅在约 462nm 与 477nm 处或 482nm 与 497nm 等处出现较弱的双峰,分别见图 2 中 c、d 所示。由此可见,上述两产地蓝珀对应的 PL 光谱存在极明显的相异性,因此上述相异性特征可为两产地蓝珀的鉴定提供指纹性依据。

与此同时,因前人对不同产地蓝珀的拉曼光谱对比性研究较少,本工作中分别就多米尼加蓝珀与墨西哥蓝珀进行拉曼光谱检测,不同产地蓝珀典型样品及对应的新旧表面的拉曼光谱见图 3(图中标注“np”即新切刻面,“op”为样品既有表面; $x\%$ 为激发波长能量参数,50%即能量参数设置为 50%)。对比两产地典型样品的 Raman 谱图可知,两者的拉曼峰位基本一致(图 3 中 a、b)。但就局部波数区间予以对比可以发现,部分局部特征峰仍存在较明显的差异,具体体现在:①同一测试条件下,相比 22 件墨西哥蓝珀而言,19 件多米尼加蓝珀的 Raman 谱图中在约 154、468、901、1177 及 1312 cm^{-1} 处的拉曼峰位较墨西哥蓝珀相应位置处的峰位更为凸显或更趋锐化(图 3 中 c、d、e);②进一步对比经基线校正后

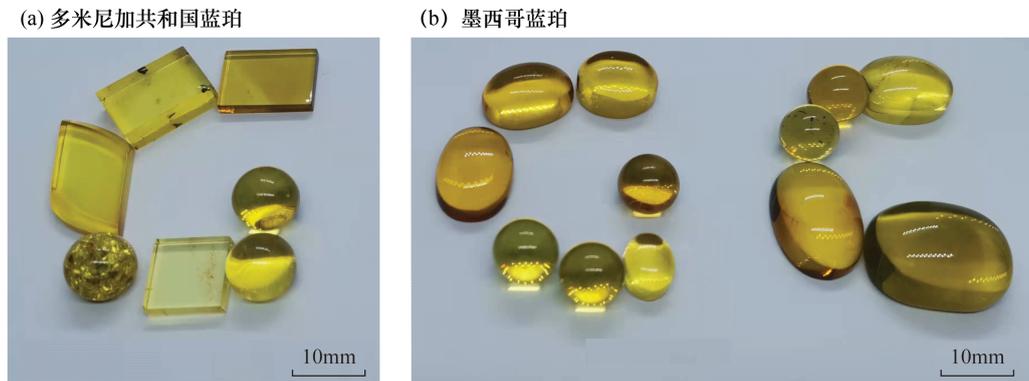


图 1 多米尼加蓝珀(a)与墨西哥蓝珀(b)的光学照片

Fig. 1 Optical photos of blue ambers from Dominican Republic (a) and Mexico (b), respectively

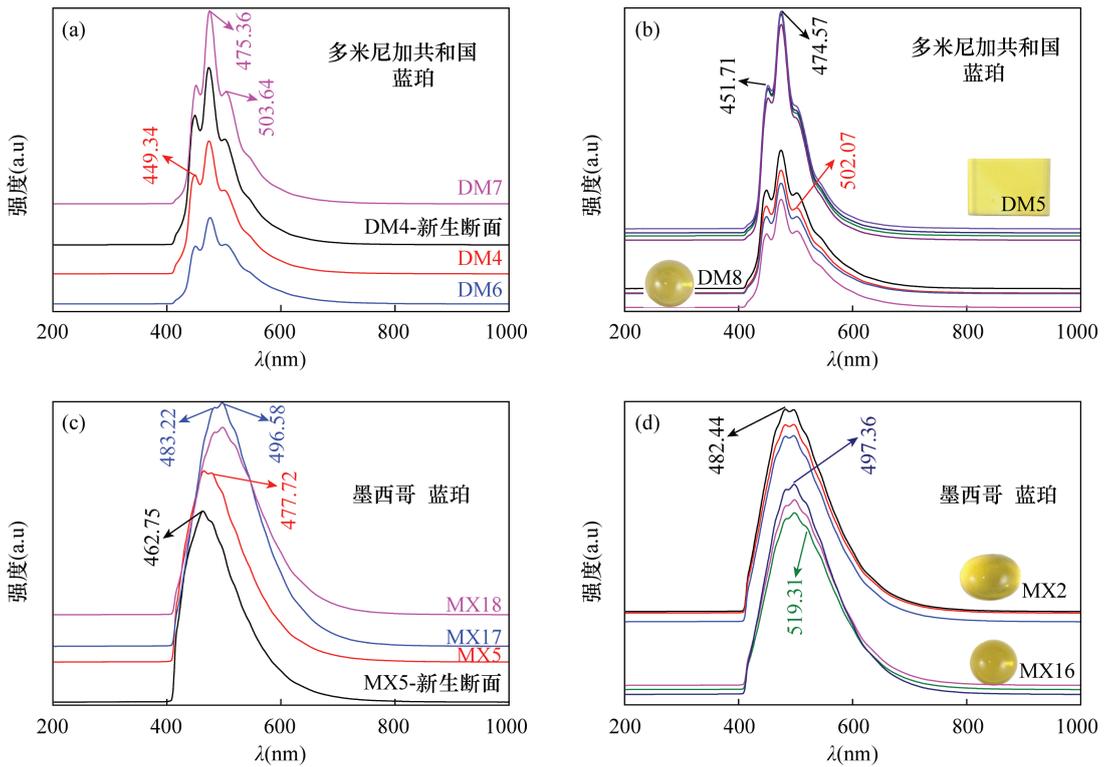


图2 405nm 激发光源下多米尼加蓝珀(a, b)与墨西哥蓝珀(c, d)典型的 PL 光谱

Fig. 2 Typical PL spectra of blue ambers from Dominica Republic (a, b) and Mexico (c, d) with exciting $\lambda = 405\text{nm}$, respectively

的两产地蓝珀光谱中分别归属于 C=C、C—H 键的约 1653 、 1446cm^{-1} 处强度^[1], 明显可见多米尼加蓝珀对应的上述两处峰强比值 $N(N = I_{1653}/I_{1446})$ 高于墨西哥蓝珀(图3中 f, h, i)。前人将上述两处 Raman 特征峰位的强度比值作为琥珀化石成熟度的标志,且 N 值越大,成熟度越低^[1]。本工作中,可进一步将上述特征峰强的比值 N 作为两不同产地蓝珀溯源判定的一个重要依据。

2.3 多米尼加蓝珀与墨西哥蓝珀微量元素赋存特征对比

2.2 节仅从典型的光谱特异性就两产地蓝珀进行了对比探究。进一步据文献研究情况,前人较多地以主量元素或微量元素赋存特征实现了相关矿产或宝玉石材料的产地溯源^[24-27], 据此进一步就上述两产地蓝珀中元素赋存及相应元素含量大小特征开展对比性研究。直至目前,研究人员就琥珀、柯巴树脂及其优化处理品中的主量元素 C、H、O 与 N 进行了较为详尽的探究工作,并对比了琥珀的石化程度与其中 C 元素含量的量化关联性,但就不同产地蓝珀中的微量元素赋存及相应元素含量特征尚未见有

具体论述。特别指出的是,微量元素的赋存种类及相应元素含量的大小等特征在宝玉石与岩矿产地、合成属性及产出的环境溯源研究工作中发挥着重要的指示性意义,如目前较多化学气相沉积(CVD)法合成钻石中存在 Si 杂质引起的空位缺陷^[15]及淡水珍珠富 Mn 贫 Sr、海水珍珠 Sr 高 Mn 低等^[28]。鉴于此,本工作中就不同产地蓝珀中微量元素的赋存状态开展对比性探究工作。

在不考虑琥珀中 C、H、O、N 等主量元素时,以其他少量或微量元素作为对比项并作归一化定量研究,多米尼加共和国与墨西哥两产地微量元素含量的 ED-XRF 分析结果见表1,其中相应元素的质量分数为所测试样品中相应元素的平均质量分数。由表1清晰可见,首先两产地蓝珀具有一致的微量元素组合特征,即均含有 S、Si、Fe、Cu 等元素,且上述元素含量(质量分数)大小也一致性地表现为: $S > Si > Fe > Cu$ 。其次,相比于墨西哥蓝珀,多米尼加蓝珀中 Si、Fe 与 Cu 元素相对富集,但其中的 S 相对较少,据此推断两产地蓝珀中微量元素的赋存含量差异性应主要源自产出的地质环境所致。

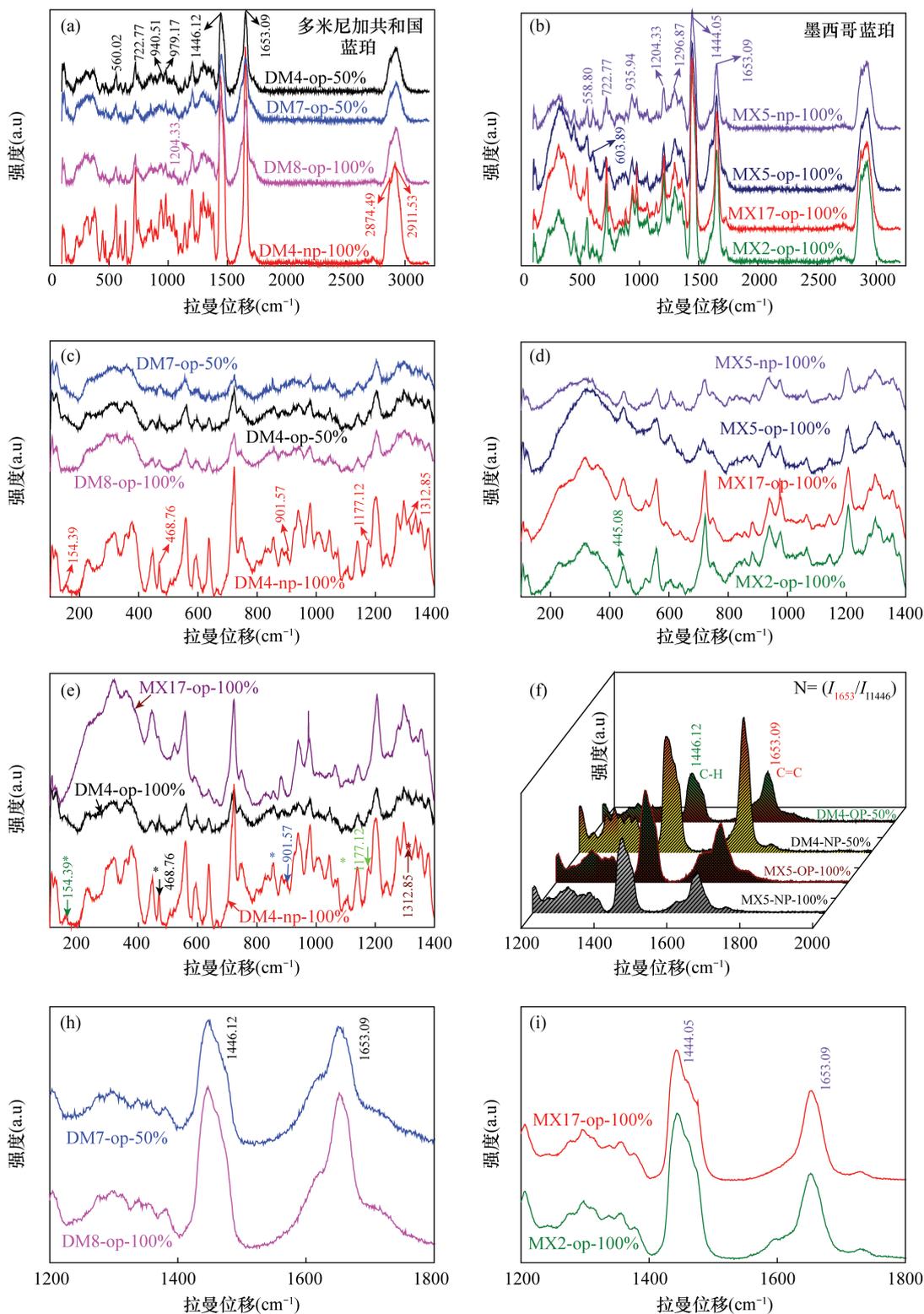


图 3 多米尼加蓝珀(a, c 与 e)与墨西哥蓝珀(b, d)典型样品的拉曼光谱及两产地蓝珀拉曼光谱中 C = C 与 C—H 键的峰强特征(f ~ i)

Fig. 3 Typical Raman spectra of blue ambers from Dominican Republic (a, c and e) and Mexico (b and d), respectively. And the peak intensity characteristics of C = C and C—H bond in the Raman spectra of blue ambers from the corresponding two different producing areas (f - i)

表1 多米尼加与墨西哥蓝珀微量元素赋存特征

Table 1 Occurrence characteristics of trace elements in ambers from Dominican Republic and Mexico

| 蓝珀产地 | S 含量 (%) | Si 含量 (%) | Fe 含量 (%) | Cu 含量 (%) | (S + Si) 含量 (%) |
|---------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------------|
| 多米尼加共和国 | 45.186 | 31.794 | 10.202 | 7.268 | 76.980 |
| 墨西哥 | 61.494 | 22.046 | 6.302 | 3.740 | 83.540 |

注:在不考虑琥珀中 C、H、O、N 等主量元素时,以其他少量或微量元素作为对比项作归一化定量研究。

3 结论

本工作中,基于 405nm 激发波长的便携式 PL 光谱、785nm 激发波长的拉曼光谱结合微量元素分析联用技术就多米尼加共和国与墨西哥两产地蓝珀进行了以产地溯源鉴别为目标的研究工作。PL 光谱检测结果表明多米尼加蓝珀在约 449、475 及 503nm 处存在明显的特征峰位。相比之下,墨西哥蓝珀未见上述位置的特征峰,因此上述两者 PL 光谱差异性特征可为两产地蓝珀的鉴别提供鉴定性依据。与此同时,在以 785nm 为激发波长的拉曼光谱中,多米尼加蓝珀较墨西哥蓝珀在约 154、468、901、1177 及 1312 cm^{-1} 处的 Raman 峰更为凸显或峰位更趋锐化,且多米尼加蓝珀对应的谱图中在约 1653 cm^{-1} 与 1446 cm^{-1} 处两峰的相对强度比值 N ($N = I_{1653}/I_{1446}$) 明显高于墨西哥产蓝珀对应的上述两处的峰强比值,结合前人文献,可以说明多米尼加蓝珀的成熟度低于墨西哥蓝珀。此外,两产地蓝珀中均含有微量的 S、Si、Fe 与 Cu 元素,上述微量元素含量大小呈现一致的渐变特征,即 $S > Si > Fe > Cu$,且多米尼加蓝珀中的 Cu 元素一般高于墨西哥产蓝珀。

综上所述,基于两产地蓝珀的 PL、拉曼光谱及微量元素分析,可为蓝珀产地的精准溯源提供理论与技术支撑,同时也可为其他类琥珀及珠宝玉石的产地溯源或产出环境鉴定提供研究思路与方法。

致谢: 本工作中,同济大学亓利剑教授对琥珀拉曼光谱的解析提供了帮助,中国地质大学(武汉)王雅玫教授为本工作的前期采样及课题研究提供了建设性的指导,在此一并深表感谢!

4 参考文献

[1] Brody R H, Edwards H G M, Pollard A M. A study of amber and copal sample using FT-Raman spectroscopy

[J]. *Spectrochimica Acta: Part A*, 2001, 57 (6): 1325-1338.

[2] 黄睿,邢秋雨,虞澜,等. 不同产地琥珀的有机成分分析[J]. 桂林理工大学学报,2017,37(2):280-284. Huang R, Xing Q Y, Yu L, et al. Organic components analysis of amber from different origins [J]. *Journal of Guilin University of Technology*, 2017, 37(2): 280-284.

[3] Liu Y, Shi G H, Wang S. Color phenomena of blue amber [J]. *Gems and Gemology*, 2014, 50(2): 134-140.

[4] 江玮琦,聂淑芬,王雅玫. 多米尼加、墨西哥及缅甸蓝珀的荧光光谱特征[J]. 宝石和宝石学杂志,2017,19(2):1-8. Jiang W Q, Nie S F, Wang Y M. Fluorescence spectral characteristics of blue amber from Dominica Republic, Mexico and Myanmar [J]. *Journal of Gems and Gemology*, 2017, 19(2): 1-8.

[5] Zhang Z Q, Jiang X R, Wang Y M, et al. Fluorescence characteristics of blue amber from the Dominican Republic, Mexico, and Myanmar [J]. *Gems and Gemology*, 2020, 56(4): 484-496.

[6] 亓利剑,袁心强,彭国祯,等. 天然与人工处理琥珀的三维荧光光谱表征[J]. 宝石与宝石学杂志,2005,7(1):10-16. Qi L J, Yuan X Q, Peng G Z, et al. Three dimensional fluorescence spectra representation of natural and treated amber [J]. *The Journal of Gems and Gemology*, 2005, 7(1): 10-16.

[7] 王徽枢. 琥珀的拉曼光谱及荧光测量研究[J]. 矿物岩石,1991,11(2):80-84. Wang W S. A study on Raman spectra and fluoremetry of the amber [J]. *Mineralogy and Petrology*, 1991, 11(2): 80-84.

[8] 吴文杰,王雅玫. 琥珀的激光拉曼光谱特征研究[J]. 宝石与宝石学杂志,2014,16(1):40-45. Wu W J, Wang Y M. Study on Raman spectrum characteristics of amber [J]. *Journal of Gems and Gemology*, 2014, 16(1): 40-45.

[9] Gaigalas A, Halas S. Stable isotopes (H, C, S) and the origin of baltic amber [J]. *Geochronometria*, 2009, 33: 33-36.

[10] 王雅玫,牛盼,谢璐华. 应用稳定同位素示踪琥珀产地[J]. 宝石和宝石学杂志,2013,15(3):9-17. Wang Y M, Niu P, Xie L H. Stable isotopes tracing of origin of ambers [J]. *Journal of Gems and Gemology*, 2013, 15(3): 9-17.

[11] 王妍,施光海,师伟,等. 三大产地(波罗的海、多米尼加和缅甸)琥珀红外光谱鉴别特征[J]. 光谱学与光谱分析,2015,35(8):2164-2169.

- Wang Y, Shi G H, Shi W, et al. Infrared spectral characteristics of ambers from three main sources (Baltic, Dominica and Myanmar) [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2015, 35(8): 2164 – 2169.
- [12] 邢莹莹, 亓利剑, 麦义城, 等. 不同产地琥珀 FTIR 和 ^{13}C NMR 谱学表征及意义 [J]. *宝石和宝石学杂志*, 2015, 17(2): 8 – 16.
- Xing Y Y, Qi L J, Mai Y C, et al. FTIR and ^{13}C NMR spectrum characterization and significance of amber from different origins [J]. *Journal of Gems and Gemology*, 2015, 17(2): 8 – 16.
- [13] Truica G I, Ditaranto N, Caggiani M C, et al. A multi-analytical approach to amber characterization [J]. *Chemical Papers*, 2014, 68: 15 – 21.
- [14] Beck C W. Spectroscopic investigations of amber [J]. *Applied Spectroscopy Reviews*, 1986, 22(1): 57 – 110.
- [15] 唐诗, 苏隽, 陆太进, 等. 化学气相沉积法再生钻石的实验室检测特征研究 [J]. *岩矿测试*, 2019, 38(1): 62 – 70.
- Tang S, Su J, Lu T J, et al. Research on laboratory testing features of chemical vapor deposition in overgrowth diamonds [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2019, 38(1): 62 – 70.
- [16] 杨池玉, 陆太进, 张健, 等. 河南产宝石级高温高压合成钻石的谱学特征及电磁性研究 [J]. *岩矿测试*, 2021, 40(2): 217 – 226.
- Yang C Y, Lu T J, Zhang J, et al. Spectral characteristics and electrical – magnetic properties of gem – quality synthetic diamonds under high temperature and pressure [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2021, 40(2): 217 – 226.
- [17] 严雪俊, 严俊, 方飏, 等. 钻石的紫外 – 可见 – 近红外光谱与光致发光光谱温敏特征及其鉴定指示意义 [J]. *光学学报*, 2019, 39(9): 0930005 – 1 – 0930005 – 7.
- Yan X J, Yan J, Fang B, et al. Temperature sensitivity of UV – visible – near infrared and photoluminescence spectra of diamond and its significance for identification [J]. *Acta Optica Sinica*, 2019, 39(9): 0930005 – 1 – 0930005 – 7.
- [18] 宋中华, 陆太进, 唐诗, 等. 高温高压改色处理 Ia 型褐色钻石的光谱鉴定特征 [J]. *岩矿测试*, 2020, 39(1): 85 – 91.
- Song Z H, Lu T J, Tang S, et al. Discrimination of HPHT – treated type Ia cape diamonds using optical and photoluminescence spectroscopy techniques [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2020, 39(1): 85 – 91.
- [19] Eaton – Magana S, Breeding C M. An introduction photo – luminescence spectroscopy for diamond and its applications in gemology [J]. *Gems and Gemology*, 2016, 52(1): 2 – 17.
- [20] 严俊, 孙青, 严雪俊, 等. 海水养殖黑色珍珠 UV – Vis 反射光谱的类型及其特异的 PL 光谱特征 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2020, 40(9): 2781 – 2785.
- Yan J, Sun Q, Yan X J, et al. The categories of the UV – Vis reflectance spectra of seawater cultured black pearl and its unique PL spectral characteristics [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2020, 40(9): 2781 – 2785.
- [21] Otter L M, Agbaje O B A, Huong L T, et al. Akoya cultured pearl farming in the eastern Australia [J]. *Gems and Gemology*, 2017, 53(4): 423 – 437.
- [22] Zhou C H, Homkrajae A, Yan H J W, et al. Update on the identification of dye treatment in yellow or “golden” cultured pearls [J]. *Gems and Gemology*, 2012, 48(4): 284 – 291.
- [23] Kwak K, Lee L, Jeong E. Identification of dyed golden south sea pearls using UV – Vis and PL tests [J]. *The Journal of the Gemological Association of Hong Kong*, 2016, 37: 58 – 61.
- [24] Chen S Z, Lu D B. Slurry sampling introduction with electrothermal vaporization for multielement analysis of amber by ICP – AES [J]. *Atomic Spectroscopy*, 2006, 27(4): 128 – 133.
- [25] Guo H S, Yu X Y, Zheng Y Y, et al. Inclusion and trace element characteristics of emeralds from Swat Valley, Pakistan [J]. *Gems and Gemology*, 2020, 56(3): 336 – 355.
- [26] 李欣桐, 先衡衡, 樊静怡, 等. 应用扫描电镜 – X 射线衍射 – 电子探针技术研究河南浙川绿松石矿物学特征 [J]. *岩矿测试*, 2019, 38(4): 373 – 381.
- Li X T, Xian Y H, Fang J Y, et al. Application of XRD – SEM – XRD – EMPA to study the mineralogical characteristics of turquoise from Xichuang, Henan Province [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2019, 38(4): 373 – 381.
- [27] Bowersox G W, Snee L W, Foord E E, et al. Emeralds of the Panjshir Valley, Afghanistan [J]. *Gems and Gemology*, 1991, 27(1): 26 – 39.
- [28] 邵惠萍, 严雪俊, 严俊, 等. 应用傅里叶变换红外光谱与紫外可见吸收光谱鉴别两类海水养殖灰色珍珠 [J]. *岩矿测试*, 2019, 38(5): 489 – 496.
- Shao H P, Yan X J, Yan J, et al. Identification of two kinds of seawater cultured gray pearls by Fourier transform infrared spectroscopy and ultraviolet – visible absorption spectroscopy [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2019, 38(5): 489 – 496.

Characteristics of Photoluminescence and Raman Spectra, and the Occurrence of Trace Elements of Blue Amber from Dominican Republic and Mexico

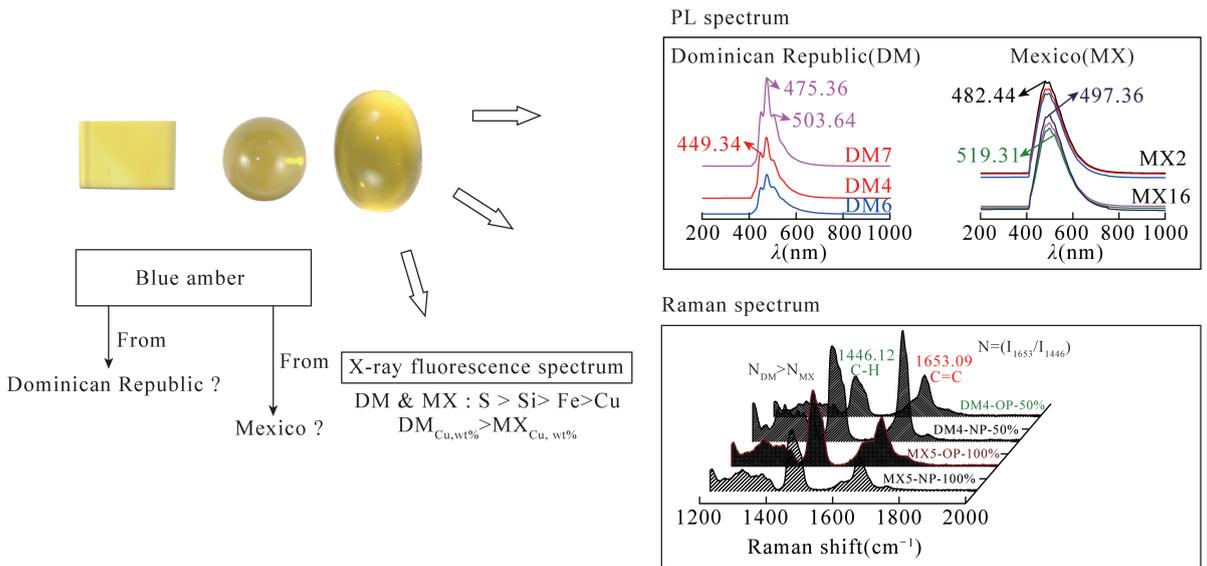
LIU Jinhua¹, ZHANG Jian², YAN Xuejun¹, HUANG Xuebing¹, XU Jiang¹,
JIANG Xinran¹, YAN Jun^{1,2*}

(1. Zhejiang Fangyuan Test Group Co., Ltd., Hangzhou 310013, China;

2. College of Materials Science and Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The unique spectral characteristics of blue amber from Dominican Republic and Mexico were investigated using portable photoluminescence (PL) spectroscopy with excitation $\lambda = 405\text{nm}$.
- (2) Based on energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer (ED-XRF), trace elements were compared between Dominican and Mexican blue amber to explore the origin of blue amber.
- (3) A comparative study was carried out on the different subdivision wavenumber intervals of the Raman spectra of blue ambers from different districts, and the identification characteristics of the blue ambers from Dominican and Mexico were proposed.



ABSTRACT

BACKGROUND: Blue amber is mainly produced in the Dominican Republic, Mexico and Myanmar. Generally speaking, the formation mechanism, composition and spectral characteristics of blue amber are closely related to its specific geographical environment. Therefore, the study on the origin of blue amber has become a hot topic in the field of gemology, archaeology and biological mineralogy, and the origin of geographical districts of blue amber has become a hot research topic. Previous studies mainly used infrared spectroscopy, X-ray fluorescence spectroscopy, mass spectrometry, and isotope tracing to carry out a relatively systematic study on the origin of blue amber, but were limited to the similarity of blue amber, and the spectral characteristics of blue amber from different origins showing similarities. Due to the low popularity of the application of some detection devices, the application of the detection method based on the above-mentioned corresponding devices is greatly limited.

OBJECTIVES: To identify photoluminescence (PL), Raman spectroscopy and trace element characteristics of blue amber with different origins.

METHODS: Photoluminescence and Raman spectroscopy combined with trace element analysis were used to study the spectral and elemental occurrence characteristics of blue amber from Dominican Republic and Mexico.

RESULTS: The results showed that: (1) At room temperature, using PL spectrum with 405nm as the excitation wavelength, the peaks at 450, 475 and 502nm appeared simultaneously for blue amber from Dominican Republic.

In contrast, there was no significant characteristic peak in Mexican blue amber. The differences in PL spectrum of blue amber from the two origins can be used as a direct basis for the traceability and identification of its origin.

(2) Using the Raman spectrum with 785nm as the excitation wavelength, the Raman peaks of blue amber from Dominican Republic at about 154, 468, 901, 1177 and 1312 cm^{-1} were more prominent or sharper than those from Mexico.

The ratio of the peak intensity at 1653 and 1446 cm^{-1} ($N = I_{1653}/I_{1446}$) in the corresponding spectrum of the amber from Dominican Republic was significantly higher than that from Mexico.

(3) Trace elements of S, Si, Fe and Cu were present in the blue amber from the two regions, and the content was $S > Si > Fe > Cu$. The content of Cu in blue amber from Dominican Republic was generally higher than that from Mexico. Therefore, the occurrence and content characteristics of Cu can be used as one of the evidences for the traceability of Dominican blue amber.

CONCLUSIONS: The research work provides theoretical and technical support for the origin of blue amber with different geographical locations. It can also provide a salutary reference for identification of the geographical location for other gems.

KEY WORDS: blue amber; origin traceability; photoluminescence spectroscopy; Raman spectroscopy; X-ray fluorescence spectrometry; trace elements; copper