

黄文清, 金绪广, 左锐, 等. 天然与合成紫晶的红外和偏振拉曼光谱鉴定特征[J]. 岩矿测试, 2019, 38(4): 403-410.

HUANG Wen-qing, JIN Xu-guang, ZUO Rui, et al. Identification Characteristics of Natural and Synthetic Amethyst by Infrared and Polarized Raman Spectroscopy[J]. Rock and Mineral Analysis, 2019, 38(4): 403-410.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.201807230087】

## 天然与合成紫晶的红外和偏振拉曼光谱鉴定特征

黄文清<sup>1</sup>, 金绪广<sup>1</sup>, 左锐<sup>2</sup>, 晁东娟<sup>3</sup>, 杨桂群<sup>1</sup>, 薛盼<sup>1</sup>, 陈小军<sup>1</sup>, 张锦雯<sup>1</sup>

(1. 国家金银制品质量监督检验中心(南京), 江苏 南京 210028;

2. 安徽省地质实验研究所, 安徽 合肥 230001;

3. 江苏岛村实业发展有限公司, 江苏 南京 210003)

**摘要:**天然紫晶与合成紫晶的鉴别是国内外珠宝鉴定实验室的一个难题,前人主要从双晶、色带、包裹体、红外吸收光谱特征等方面开展了研究。在利用红外光谱鉴别天然紫晶与合成紫晶时,不同的学者尚对 $3595\text{cm}^{-1}$ 或 $3543\text{cm}^{-1}$ 吸收峰作为诊断性还是指示性的判据存在不同认识。本文系统采集了典型的天然紫晶与合成紫晶样品,研究了利用红外光谱测试技术鉴别天然紫晶与合成紫晶的局限性,并尝试将偏振拉曼光谱应用于紫晶成因鉴别。结果表明:利用 $3595\text{cm}^{-1}$ 、 $3543\text{cm}^{-1}$ 红外吸收峰进行紫晶鉴别仅具有指示性意义,不能作为决定性的判定依据,偏振拉曼光谱可作为重要的补充。天然紫晶的偏振拉曼光谱(偏振方向:HH)均出现 $400\text{cm}^{-1}$ 的拉曼峰,而该峰在合成紫晶偏振拉曼光谱中缺失;合成紫晶的偏振拉曼光谱(偏振方向:HH)均具有 $795\text{cm}^{-1}$ 、 $448\text{cm}^{-1}$ 的拉曼峰,而这两个峰在天然紫晶偏振拉曼光谱中缺失。偏振拉曼光谱产生差异的原因可能与天然紫晶和合成紫晶内部晶格变形程度的不同有关。本文揭示的 $400\text{cm}^{-1}$ 、 $448\text{cm}^{-1}$ 和 $795\text{cm}^{-1}$ 偏振拉曼峰可作为鉴别紫晶成因的新依据。

**关键词:**天然紫晶;合成紫晶;红外光谱;拉曼光谱;成因鉴别

**要点:**

(1)  $3595\text{cm}^{-1}$ 、 $3543\text{cm}^{-1}$ 红外吸收峰对鉴别天然紫晶与合成紫晶仅具有指示性意义。

(2) 对比了天然紫晶与合成紫晶的偏振拉曼光谱特征。

(3)  $400\text{cm}^{-1}$ 、 $448\text{cm}^{-1}$ 和 $795\text{cm}^{-1}$ 偏振拉曼峰可作为鉴别紫晶成因的新依据。

**中图分类号:** P575.4      **文献标识码:** A

紫色水晶简称紫晶,由氧离子与铁离子之间的电荷转移  $\text{Fe}^{4+} + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{O}^-$  而呈色<sup>[1]</sup>。四十多年前,科学家已经在实验室人工合成出紫晶。合成紫晶主要有两种方法,一是在近中性的  $\text{NH}_4\text{F}$  溶液中合成<sup>[2]</sup>,二是在碱性  $\text{K}_2\text{CO}_3$  溶液中合成<sup>[3]</sup>,后者是国内外市场上合成紫晶的主要方法。围绕紫晶成因,国内外珠宝实验室利用常规宝石学技术(如包裹体、双晶、色带观察),红外光谱,激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)开展了广泛研究。一般来说,天然紫晶含矿物包裹体、气液包裹

体,多具有巴西律双晶和平直或角状色带而区别于合成紫晶<sup>[4-5]</sup>。位于  $3000 \sim 3900\text{cm}^{-1}$  区域的 X-OH 伸缩振动的红外光谱曾视为鉴别合成紫晶与天然紫晶的有效方法<sup>[6-8]</sup>, $\text{NH}_4\text{F}$  溶液法合成紫晶可以通过红外光谱中  $3630$ 、 $3664$  和  $3684\text{cm}^{-1}$  吸收带进行识别<sup>[6]</sup>。 $3595\text{cm}^{-1}$  和  $3543\text{cm}^{-1}$  吸收带分别被认为是天然紫晶和  $\text{K}_2\text{CO}_3$  溶液法合成紫晶的重要特征<sup>[6,8]</sup>。此外, Breeding<sup>[9]</sup> 利用 LA-ICP-MS 研究表明了天然紫晶 Ga 含量为  $0.3 \sim 19.0\mu\text{g/g}$ ,合成紫晶 Ga 含量更低(一般低于检出限  $0.2\mu\text{g/g}$ ),而合

收稿日期: 2018-07-23; 修回日期: 2019-03-10; 接受日期: 2019-04-09

基金项目: 南京市质量技术监督局重点科技资助项目(kj2017006)

作者简介: 黄文清, 硕士, 工程师, 主要从事珠宝玉石的鉴定与研究。E-mail: 67019822@qq.com。

成紫晶的 Cr 和 Ti 含量比天然紫晶略高。因此,基于 Ti + Cr vs. Ga 元素含量的投图被认为可以作出有效判别<sup>[9]</sup>。然而,合成紫晶品质普遍很高,并可具有明显的色带和双晶<sup>[10-11]</sup>,且天然紫晶中也存在 3543cm<sup>-1</sup> 吸收带<sup>[12]</sup>,合成紫晶中也可能存在 3595cm<sup>-1</sup> 吸收带<sup>[13]</sup>。因此,合成紫晶和天然紫晶鉴别仍然存在诸多困难,其成因鉴定仍然是国内外宝石学家和鉴定实验室面临的难题<sup>[6]</sup>。

拉曼光谱由于其快速、无损的特点在矿物鉴定和研究领域有着广泛的应用<sup>[14-20]</sup>,但是国内外往往侧重常规拉曼光谱,尚未见偏振拉曼光谱应用于珠宝鉴定的报道。偏振拉曼光谱作为拉曼光谱的一个重要分支,在二维材料如石墨烯、过渡金属二硫化物等方面有广泛的应用,它可以获得层厚度、堆垛顺序、层间相互作用强度等信息<sup>[21]</sup>,此外,偏振拉曼光谱常用于拉曼峰指派<sup>[22-24]</sup>。本文选择国内外鉴定

实验室普遍关注并存在鉴别难点的宝石——天然紫晶与合成紫晶,对红外光谱技术在紫晶成因鉴别中的作用和局限性进行了一些研究,并尝试性地开展偏振拉曼光谱研究,旨在为天然紫晶与合成紫晶的鉴定提供新的技术方法和判定依据,同时为其他难以鉴别的宝石成因鉴别提供新思路。

## 1 实验部分

### 1.1 样品基本特征

本次研究的样品共 30 件,包括天然紫晶/紫黄晶 15 件,合成紫晶 15 件。天然紫晶样品购于广州番禺某彩宝批发商处,样品来自巴西和非洲;合成紫晶购于广州番禺某加工厂,该类样品系在 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液中合成。样品的天然或合成属性通过常规宝石学特征得到了证实,分为天然紫晶组(含紫黄晶)和合成紫晶组。两类样品信息见表 1,样品照片见图 1。



图1 天然紫晶(左边 15 件)和合成紫晶(右边 15 件)样品照片

Fig.1 Photographs of natural amethyst ( 15 stones grouping on the left) and synthetic amethyst (15 stones grouping on the right)

表1 天然紫晶与合成紫晶的样品信息

Table 1 Sample distribution of natural and synthetic amethyst

样品类别	样品编号	样品数量	颜色
天然紫晶	NA03 ~ NA06, NA09	5	浅紫色/黄色
	NA11 ~ NA17, NA1R ~ NA3R	10	深紫色
合成紫晶	SA1R ~ SA3R, SA04, SA08 ~ SA10, SA33, SA34, SA36, SA37	11	深紫色
	SA30 ~ SA32, SA35	4	浅紫色

## 1.2 测试仪器及测试条件

### (1) 常规宝石学测试

常规宝石学观察与测试采用双目宝石显微镜和宝石偏光镜进行。

### (2) 傅里叶变换红外光谱分析

红外光谱测试采用 Nicolet 370 型光谱仪和 PIKE 6X beam condenser 聚焦附件。测试条件:扫描范围  $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ , 分辨率  $4 \text{ cm}^{-1}$ , 背景与样品扫描次数各 32 次, 采用直接透射法。由于入射光束与晶体结晶轴的方向性差异一般不引起吸收强度的明显改变<sup>[8]</sup>, 本研究的吸收光谱峰采用随机定向的方式获得, 必要时调整样品位置, 使红外光从不同方向进入样品。

### (3) 显微激光拉曼光谱分析

激光拉曼光谱测试采用 Horiba LabRAM HR evolution 光谱仪(焦长 800mm)。测试条件:激发波长 532nm, 100×物镜, 功率 15mW, 积分时间 10s, 积分次数 2 次, 非偏振拉曼光谱扫描范围  $50 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ , 偏振拉曼光谱扫描范围  $90 \sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ , 偏振拉曼光谱测试时激光入射和拉曼信号的方向均为水平(HH)。对于紫黄晶, 红外光谱和拉曼光谱测试部位为紫色部位的紫晶。

30 件样品中, 对其中 6 件(NA1R ~ NA3R、SA1R ~ SA3R)进行了非偏振拉曼光谱测试, 其余 24 件进行了偏振拉曼光谱测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 天然紫晶与合成紫晶的常规宝石学特征

利用宝石显微镜、偏光镜开展了常规宝石学测试, 主要观察天然紫晶与合成紫晶的双晶、色带和包裹体特征。测试结果表明:①15 件天然紫晶中, 有 13 件具有双晶, 即偏光镜下能观察到由于巴西双晶律而呈现的布鲁斯特条纹现象, 2 件(NA06、NA1R)为单晶; 15 件合成紫晶在偏光镜下均呈现特征的单晶干涉图;②大多数天然紫晶中可观察到一组或两

组平直的色带, 色带一般由深浅不同的紫色组成, 在天然紫晶 NA11 中, 色带中出现黄绿 + 紫 + 浅紫的组合; 色带在天然紫晶中较常见, 色带与基体的边界模糊; 而合成紫晶均可观察到斑驳状(镶嵌状)较规则的色带, 色带之间的边界较清晰, 从另一个方向均可观察到一组平直的色带;③天然紫晶(NA03 ~ NA06、NA09)内部未见包体和裂隙, 其余天然紫晶具有多个面纱状扭曲裂隙面, 少数样品(如 NA11)在 40 倍放大倍数下可见含气泡的气液两相包裹体, 矿物包体稀少。合成紫晶大多数内部洁净, 少数可见面包渣状包体, 面包渣呈小的团簇状(SA10、SA33)或沿平直的裂隙面均匀分布(SA30 ~ SA32)。常规宝石学测试结果与前人的认识一致<sup>[4]</sup>, 也进一步证实了紫晶的成因。

### 2.2 天然紫晶与合成紫晶的红外光谱特征

红外光谱主要用于分析与 X—OH 伸缩振动有关的吸收<sup>[6-8]</sup>。石英与石榴石、辉石和金红石等一样, 是名义上的无水矿物, 在红外光谱能够检测到羟基(—OH)的存在<sup>[25-27]</sup>。在石英中, H 可因  $\text{H}^+ + \text{Al}^{3+} = \text{Si}^{4+}$  耦合替换中起电荷补偿作用而进入晶格并与 O 结合形成羟基<sup>[27]</sup>。本研究所有天然紫晶样品均检测到石英结构中 OH<sup>-</sup> 有关的  $3585$ 、 $3613 \text{ cm}^{-1}$  吸收带<sup>[8]</sup>(图 2)。根据有无  $3595 \text{ cm}^{-1}$  吸收带可分为两组: 一组没有  $3595 \text{ cm}^{-1}$  吸收峰(样品 NA03、NA05、NA06、NA09); 另一组可见微弱的  $3595 \text{ cm}^{-1}$  吸收带(样品 NA04、NA11、NA12、NA13、NA14、NA15、NA16、NA17)。

所有合成紫晶均检测到  $3585$ 、 $3612 \text{ cm}^{-1}$  吸收带, 未见  $\text{NH}_4\text{F}$  溶液法合成紫晶常见的  $3630$ 、 $3664$  和  $3684 \text{ cm}^{-1}$  的特征吸收, 进一步证明了合成紫晶样品是  $\text{K}_2\text{CO}_3$  溶液法合成的。根据是否具  $3543 \text{ cm}^{-1}$

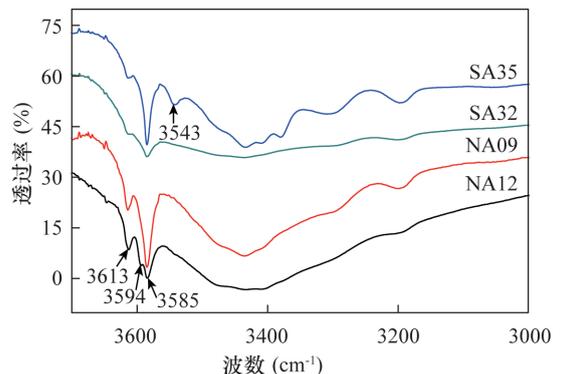


图2 天然紫晶与合成紫晶中红外光谱图对比

Fig. 2 Comparison of infrared spectra between natural and synthetic amethyst

吸收带,可以将合成紫晶分为两组:一组具有 $3543\text{cm}^{-1}$ 吸收带(样品 SA04、SA08、SA09、SA10、SA33、SA34、SA35、SA36、SA37);另一组未检测到 $3543\text{cm}^{-1}$ (经多个入射角度测试确认,样品 SA30、SA31、SA32,见图2)。

与羟基有关的伸缩振动吸收峰(主要位于 $3000\sim 3900\text{cm}^{-1}$ ),特别是 $3595、3543\text{cm}^{-1}$ 吸收峰的存在与否,曾被认为是鉴别天然紫晶与合成紫晶的有效特征。 $3585、3613\text{cm}^{-1}$ 吸收峰可能系由 $\text{OH}^-$ 引起<sup>[8]</sup>,在天然紫晶与合成紫晶中均存在<sup>[11]</sup>,不具有鉴别意义。此外,本次研究表明,在X—OH伸缩振动区,颜色浓度和红外吸收光谱没有直接的关系,与Karampelas等<sup>[8]</sup>观察结果一致。

$3543\text{cm}^{-1}$ 吸收峰见于大多数合成紫晶中,然而有些天然紫晶中也具有该吸收<sup>[6,8,11-12]</sup>,这个吸收带反映的是天然紫晶与合成紫晶共同的生长条件<sup>[6]</sup>。本次测试的12件合成紫晶样品中,共9件样品检测到 $3543\text{cm}^{-1}$ 吸收峰,3件未检测到该峰。由于 $3543\text{cm}^{-1}$ 吸收在部分合成紫晶中缺失,并结合前人的研究成果,本文认为基于 $3543\text{cm}^{-1}$ 红外吸收峰作为合成紫晶的鉴定特征这一判定依据仍有待考证。

此外,有8件天然紫晶具有 $3595\text{cm}^{-1}$ 吸收,剩下的4件天然紫晶未见该吸收带,合成紫晶均未见该吸收带(图2)。 $3595\text{cm}^{-1}$ 吸收带的确切成因尚不清楚,可能与硼缺陷有关<sup>[28-29]</sup>,曾被认为只出现在天然紫晶中,而Karampelas等<sup>[8]</sup>发现合成紫晶中同样具有 $3595\text{cm}^{-1}$ 吸收。

本研究结果表明,红外光谱中 $3595\text{cm}^{-1}$ 或 $3543\text{cm}^{-1}$ 吸收峰对判别天然紫晶还是合成紫晶具有一定的指示意义:如果出现 $3543\text{cm}^{-1}$ 吸收峰,指

示该样品是合成紫晶的可能性很大;如果出现 $3595\text{cm}^{-1}$ 吸收峰,同样指示该样品是天然紫晶的可能性很大。然而,仅仅通过 $3595\text{cm}^{-1}$ 或 $3543\text{cm}^{-1}$ 吸收峰的出现与否来判断紫晶的成因,会存在一定的不确定性。紫晶成因的准确判别还需要结合包裹体、双晶、色带特征等进行综合判定,以确保结果的准确性和唯一性。

### 2.3 天然紫晶与合成紫晶的拉曼光谱特征

拉曼光谱可用于宝石的定性鉴定。偏振拉曼光谱在设备、原理上与常规拉曼光谱基本相同,不同之处在于它通过改变入射激光、拉曼信号的偏振方向而获得。Liu等<sup>[21]</sup>介绍了三种实现测偏振拉曼的配置:①改变入射激光的偏振;②旋转样品;③在入射激光和散射拉曼信号的共同光路中插入半波板以同时改变它们的偏振方向。在偏振拉曼测试中,实验室坐标用 $(x, y, z)$ 表示,样品坐标用 $(x', y', z')$ 表示。常用两个字母(HV、VH、VV或HH)来分别表示入射光和出射的散射光的方向。如HV表示水平的激光偏振和垂直的拉曼信号偏振。本次偏振拉曼测试采用第一种配置(图3),即改变入射光的偏振。在这种配置条件下,以 $\alpha/2$ 角度旋转半波板的快轴,入射激光偏振将沿 $y$ 轴以 $\alpha$ 角度旋转,当 $\alpha$ 为 $90^\circ$ 时,可以获得HH方向的偏振拉曼光谱。

天然紫晶与合成紫晶的非偏振拉曼光谱见图4a。两类紫晶具有几乎相同的拉曼峰,主要的拉曼峰位于 $464、204$ 和 $126\text{cm}^{-1}$ ,其他峰位于 $262、354、391、694、805、1161\text{cm}^{-1}$ 。此外,天然紫晶在 $400\text{cm}^{-1}$ 处具有明显的拉曼峰,而合成紫晶在 $400\text{cm}^{-1}$ 处的峰非常微弱甚至缺失(图4a)。为进一步获得天然紫晶与合成紫晶在 $400\text{cm}^{-1}$ 处的差异,本研究开展了偏振拉曼光谱分析,激光入射与拉曼

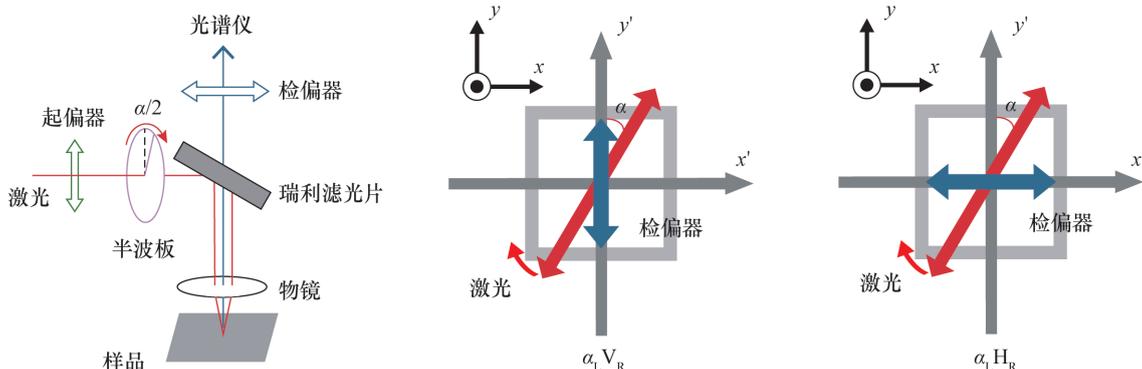


图3 用于偏振拉曼测试的偏振配置示意图<sup>[21]</sup>

Fig.3 Schematic diagrams of polarization configurations for polarized Raman spectroscopy<sup>[21]</sup>

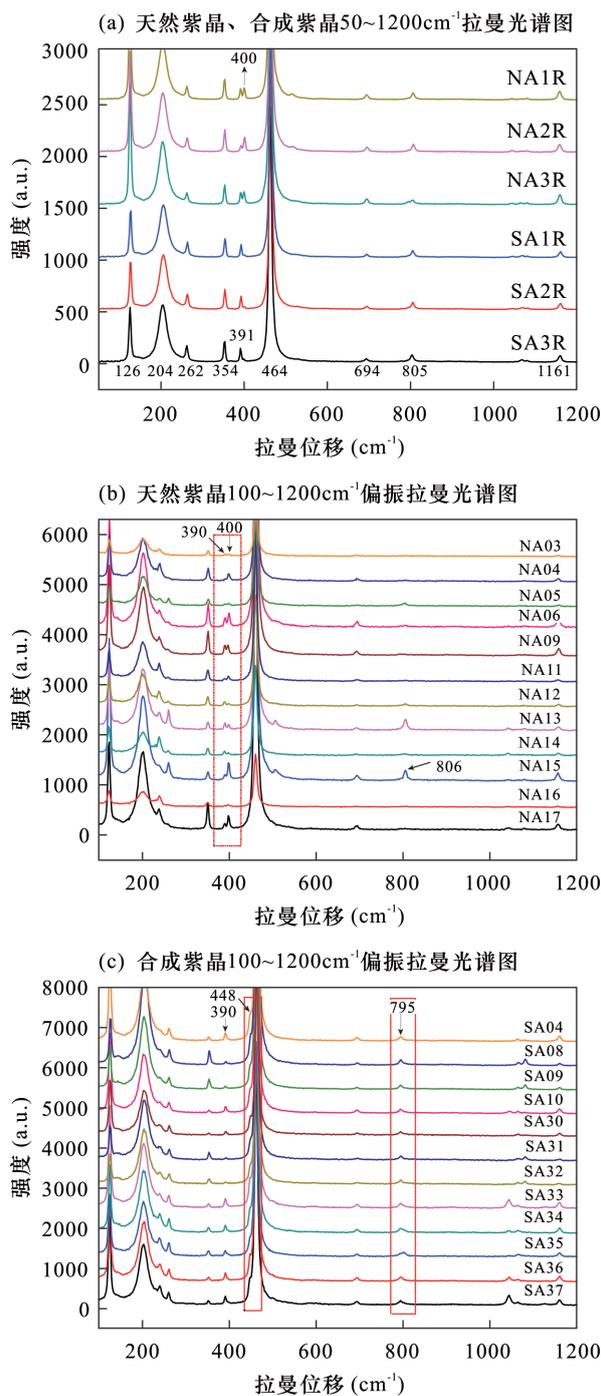


图 4 天然紫晶与合成紫晶的常规拉曼光谱、偏振拉曼光谱对比

Fig. 4 Comparison of normal and polarized Raman spectra between natural and synthetic amethyst

信号均为水平方向(HH)。分析结果表明,所有天然紫晶具有一致的偏振拉曼光谱,所有合成紫晶也具有一致的偏振拉曼光谱,而天然紫晶与合成紫晶的偏振拉曼光谱存在明显不同,天然紫晶在400cm<sup>-1</sup>具有明显拉曼峰,而合成紫晶往往缺失该峰,但出现了两个天然紫晶没有的拉曼峰:448cm<sup>-1</sup>

和795cm<sup>-1</sup>(图4b, c)。

尽管5个天然紫晶样品(NA03、NA05、NA12、NA14、NA16)在400cm<sup>-1</sup>处拉曼峰较弱,所有的天然紫晶偏振拉曼光谱(HH方向)在390、400cm<sup>-1</sup>处均检测到拉曼峰;4个天然紫晶样品(NA05、NA12、NA13、NA15)检测到806cm<sup>-1</sup>拉曼峰,所有天然紫晶样品均未见448、795cm<sup>-1</sup>拉曼峰(图4b)。合成紫晶的偏振拉曼光谱(HH方向)均具有391cm<sup>-1</sup>拉曼峰,但全部缺失400cm<sup>-1</sup>拉曼峰;此外,所有合成紫晶样品均具有448、795cm<sup>-1</sup>拉曼峰(图4c)。

晶体中振动频率主要由短程原子间作用力所决定。此外,由于长程电子力的作用,石英中E振动可分裂成众向光学(LO)模和横向光学(TO)模(表2)。因此,390、400cm<sup>-1</sup>的拉曼峰可分别归属于由E对称分裂所形成的横向光学模和纵向光学模<sup>[30]</sup>;795、806cm<sup>-1</sup>也归属于E对称分裂所形成的横向光学模和纵向光学模<sup>[30]</sup>;448、795cm<sup>-1</sup>归属于E对称分裂所形成的横向光学模<sup>[30]</sup>。天然紫晶与合成紫晶具有不同的偏振拉曼光谱,其原因应与晶格变形有关。研究表明,天然水晶不论其成因,均表现一定程度的塑性变形<sup>[31]</sup>,而合成紫晶在普通的温度压力条件下是非常稳定和具有脆性的,除非经历了后期在较高温度、压力下的处理<sup>[32-33]</sup>;此外,天然紫晶与合成紫晶在微量元素含量和种类上存在差异<sup>[9]</sup>,这些因素必然导致两者晶格结构存在一定的差异,并因此产生不同的偏振拉曼光谱。

表 2 α-石英中E对称的纵向振动和横向振动<sup>[30]</sup>

Table 2 Transverse and longitudinal vibrations in α-quartz<sup>[30]</sup>

横向光学模 振动 (cm <sup>-1</sup> )	纵向光学模 振动 (cm <sup>-1</sup> )	横向光学模 振动 (cm <sup>-1</sup> )	纵向光学模 振动 (cm <sup>-1</sup> )
128 ± 2	128 ± 2	697	697
265	265	795	807
394	401	1162	1162
450	509	1072	1235

### 3 结论

鉴于珠宝实验室尚未开展偏振拉曼光谱技术研究,本文选择了国内外珠宝实验室普遍关注的天然紫晶与合成紫晶,尝试性地开展了偏振拉曼光谱研究,对红外光谱技术在紫晶成因鉴别中的意义和局限性进行了一些研究。研究表明,3595cm<sup>-1</sup>和3543cm<sup>-1</sup>红外吸收峰可以分别视为天然紫晶与合成紫晶的指示性证据,但不能作为决定性的判定依

据;此外,在偏振方向为HH的测试条件下,天然紫晶与合成紫晶的偏振拉曼光谱具有显著差异,其中天然紫晶具有 $400\text{cm}^{-1}$ 偏振拉曼峰,合成紫晶具有 $795\text{cm}^{-1}$ 和 $448\text{cm}^{-1}$ 偏振拉曼峰,该差异可以作为判别天然紫晶与合成紫晶的鉴定依据。

偏振拉曼光谱分析具有快速、无损的特点,本研究也表明该技术可以作为珠宝鉴定实验室现有检测技术的重要补充,具有较大的应用潜力。

**致谢:**感谢广东省珠宝玉石及贵金属检测中心宁海波先生在样品收集过程中提供的帮助。

#### 4 参考文献

[1] Lehmann G, Moore W J. Color center in amethyst quartz [J]. *Science*, 1966, 152(3725): 1061 - 1062.

[2] Balitsky V S. Growth of large amethyst crystals from hydrothermal fluoride solutions [J]. *Journal of Crystal Growth*, 1977, 41(1): 100 - 102.

[3] Khadzhi V E, Tsyganov E M, Tsinober L I, et al. Process for producing amethyst crystals; US, US4021294 [P]. 1977.

[4] Crowningshield R, Hurlbut C, Fryer C W. A simple procedure to separate natural from synthetic amethyst on the basis of twinning [J]. *Gems & Gemology*, 1986, 22(3): 130 - 139.

[5] Balitsky V S, Lu T, Rossman G R, et al. Russian synthetic ametrine [J]. *Gems & Gemology*, 1999, 35(2): 122 - 134.

[6] Balitsky V S, Balitsky D V, Bondarenko G V, et al. The  $3543\text{cm}^{-1}$  infrared absorption band in natural and synthetic amethyst and its value in identification [J]. *Gems & Gemology*, 2004, 40(2): 146 - 161.

[7] Fritsch E, Stockton C M. Infrared spectroscopy in gem identification [J]. *Gems & Gemology*, 1987, 23(1): 18 - 26.

[8] Karampelas S, Fritsch E, Zorba T, et al. Distinguishing natural from synthetic amethyst: The presence and shape of the  $3595\text{cm}^{-1}$  peak [J]. *Mineralogy & Petrology*, 2005, 85(1-2): 45 - 52.

[9] Breeding C M. Using LA - ICP - MS analysis for the separation of natural and synthetic amethyst and citrine [EB/OL]. *News from Research*, July 31, 2009. <http://www.gia.edu/research-resources/news-from-research>.

[10] Koivula J I, Fritsch E. The growth of Brazil - twinned synthetic quartz and the potential for synthetic amethyst twinned on the Brazil law [J]. *Gems & Gemology*, 1989, 25(3): 159 - 164.

[11] Karampelas S, Fritsch E, Zorba T, et al. Infrared spectroscopy of natural vs. synthetic amethyst: An update [J]. *Gems & Gemology*, 2011, 47(3): 196 - 201.

[12] Kitawaki H. Natural amethyst from the Caxarai Mine, Brazil, with a spectrum containing an absorption peak at  $3543\text{cm}^{-1}$  [J]. *Journal of Gemmology*, 2002, 28: 101 - 108.

[13] Karampelas S, Fritsch E, Zorba T, et al. A refined infrared - based criterion for successfully separating natural from synthetic amethyst [J]. *Gems & Gemology*, 2006, 42(3): 155.

[14] Kiefert L, Karampelas S. Use of the Raman spectrometer in gemmological laboratories; Review [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular & Biomolecular Spectroscopy*, 2011, 80(1): 119 - 124.

[15] Häanni H A, Kiefert L, Chalain J P, et al. A Raman microscope in the gemmological laboratory: First experiences of application [J]. *Journal of Gemmology*, 1997, 25(6): 394 - 406.

[16] 陈学军, 王以群, 毛荐. 天然与合成紫晶的光谱学特征及其呈色机理 [J]. *华东理工大学学报*, 2011, 37(3): 320 - 324.

Chen X J, Wang Y Q, Mao J. Spectral characteristics and coloration mechanism of natural and synthetic amethyst [J]. *Journal of East China University of Science and Technology*, 2011, 37(3): 320 - 324.

[17] 曹盼, 虞澜, 祖恩东. 天然水晶和水热法合成水晶的拉曼光谱分析 [J]. *光散射学报*, 2017, 29(1): 50 - 53.

Cao P, Yu L, Zu E D. Study on Raman spectrum of natural crystal and synthetic crystal by hydrothermal method [J]. *The Journal of Light Scattering*, 2017, 29(1): 50 - 53.

[18] 周丹怡, 陈华, 陆太进, 等. 基于拉曼光谱 - 红外光谱 - X 射线衍射技术研究斜硅石的相对含量与石英质玉石结晶度的关系 [J]. *岩矿测试*, 2015, 34(6): 652 - 658.

Zhou D Y, Chen H, Lu T J, et al. Study on the relationship between the relative content of moganite and the crystallinity of quartzite jade by Raman scattering spectroscopy, infrared absorption spectroscopy and X - ray diffraction techniques [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2015, 34(6): 652 - 658.

[19] 刘亚非, 王立社, 魏小燕, 等. 应用电子微探针 - 扫描电镜 - 拉曼光谱 - 电子背散射衍射研究一种未知 Ti - Zr - U 氧化物的矿物学特征 [J]. *岩矿测试*, 2016, 35(1): 48 - 55.

Liu Y F, Wang L S, Wei X Y, et al. Study on the mineralogical properties of an unknown Ti - Zr - U oxide

- using EPMA, SEM, Raman spectroscopy and EBSD techniques [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2016, 35 (1):48–55.
- [20] 胡哲,郭颖. 粉色水晶内针状包裹体的成分与分布特征研究[J]. *岩矿测试*, 2018, 37(3):306–312.  
Hu Z, Guo Y. Study on the component and distribution characteristics of needle like inclusions in rose quartz [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2018, 37 (3):306–312.
- [21] Liu X L, Zhang X, Lin M L, et al. Different angle – resolved polarization configurations of Raman spectroscopy: A case on the basal and edge plane of two – dimensional materials [J]. *Chinese Physics B*, 2017, 26(6):067802.
- [22] Bates J B, Quist A S. Polarized Raman spectra of  $\beta$  – quartz [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1972, 56 (4):1528–1533.
- [23] Zhang X, Han W P, Wu J B, et al. Raman spectroscopy of shear and layer breathing modes in multilayer MoS<sub>2</sub> [J]. *Physical Review B*, 2013, 87(11):115413.
- [24] Islam M M, Datchi F. Polarized Raman Spectra of  $\alpha$  – quartz [J]. *International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy*, 2015, 56:91–98.
- [25] Aines R D, Rossman G R. Water in minerals? A peak in the infrared [J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 1984, 89 (B6):4059–4071.
- [26] Bell D R, Rossman G R. Water in Earth’s mantle: The role of nominally anhydrous minerals [J]. *Science*, 1992, 255(5050):1391–1397.
- [27] Rossman G R. Studies of OH in nominally anhydrous minerals [J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 1996, 23 (4–5):299–304.
- [28] Thomas S M, Koch – Müller M, Reichart P, et al. IR calibrations for water determination in olivine,  $\gamma$  – GeO<sub>2</sub>, and SiO<sub>2</sub> polymorphs [J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 2009, 36(9):489–509.
- [29] Müller A, Kochmüller M. Hydrogen speciation and trace element contents of igneous, hydrothermal and metamorphic quartz from Norway [J]. *Mineralogical Magazine*, 2009, 73(4):569–583.
- [30] Scott J F, Porto S P S. Longitudinal and transverse optical lattice vibrations in quartz [J]. *Physical Review*, 1967, 161(3):903–910.
- [31] Bailey S W, Bell R A, Peng C J. Plastic deformation of quartz in nature [J]. *Geological Society of America Bulletin*, 1958, 69(11):1443–1466.
- [32] Blacic J D, Christie J M. Plasticity and hydrolytic weakening of quartz single crystals [J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 1984, 89 (B6):4223–4239.
- [33] Morrison – Smith D J, Paterson M S, Hobbs B E. An electron microscope study of plastic deformation in single crystals of synthetic quartz [J]. *Tectonophysics*, 1976, 33 (1–2):43–79.

## Identification Characteristics of Natural and Synthetic Amethyst by Infrared and Polarized Raman Spectroscopy

HUANG Wen – qing<sup>1</sup>, JIN Xu – guang<sup>1</sup>, ZUO Rui<sup>2</sup>, CHAO Dong – juan<sup>3</sup>, YANG Gui – qun<sup>1</sup>, XUE Pan<sup>1</sup>, CHEN Xiao – jun<sup>1</sup>, ZHANG Jin – wen<sup>1</sup>

(1. National Center of Supervision and Inspection on Quality of Gold and Silver Product (Nanjing),

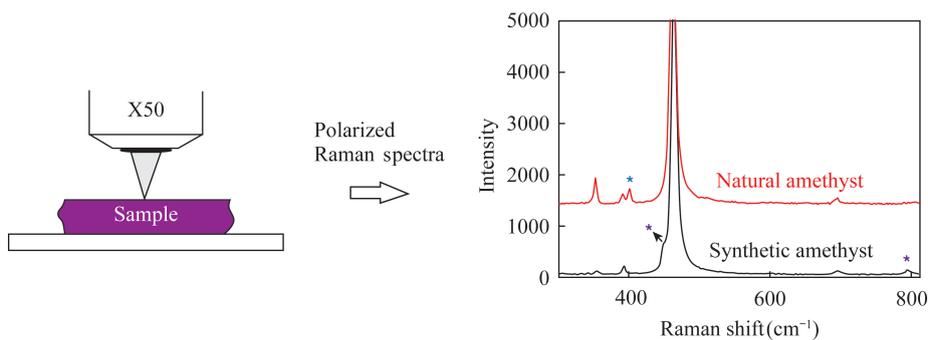
Nanjing 210028, China;

2. Anhui Geological Experiment Institute, Hefei 230001, China;

3. Jiangsu Daocun Industrial Development Co. LTD, Nanjing 210003, China)

### HIGHLIGHTS

- (1) The infrared absorption peaks of 3595cm<sup>-1</sup> and 3543cm<sup>-1</sup> were found to be indicative only for the identification of natural and synthetic amethyst.
- (2) The polarization Raman spectra of natural and synthetic amethyst were compared.
- (3) The polarization Raman peaks of 400cm<sup>-1</sup>, 448cm<sup>-1</sup> and 795cm<sup>-1</sup> can be used as a new basis for source determination of amethyst.



## ABSTRACT

**BACKGROUND:** The identification of natural and synthetic amethyst is still a challenge for gemological laboratories either at home or abroad. Previous studies focus on twinning, color band, inclusions and the infrared spectrum. Controversy still exists on whether the  $3595\text{cm}^{-1}$  and  $3543\text{cm}^{-1}$  absorptions are indicative or conclusive clues when employing infrared spectroscopy to separate natural amethyst from synthetics.

**OBJECTIVES:** To characterize the features of natural and synthetic amethyst.

**METHODS:** Typical natural and synthetic amethyst samples were collected. The limitations of infrared spectroscopy to identify natural and synthetic amethyst were studied. The polarized Raman spectroscopy was applied to the identification of amethyst genesis.

**RESULTS:** The results showed that there were some limitations in the origin determination of amethyst by using the infrared absorption peaks of  $3595\text{cm}^{-1}$  and  $3543\text{cm}^{-1}$  as criteria. These peaks were indicative, but cannot be used as a decisive basis. The polarized Raman spectrum was complementary to infrared spectroscopy. The polarized Raman spectrum (the direction of both incident laser and Raman signal set as horizon – HH) peak of  $400\text{cm}^{-1}$  were observed in all the natural amethyst, but this peak was absent in the synthetics. The polarized Raman spectrum (direction: HH) peaks of  $795\text{cm}^{-1}$  and  $448\text{cm}^{-1}$  appeared in all the synthetic amethyst, but were not detected in natural amethyst.

**CONCLUSIONS:** The difference of polarized Raman spectra may be related to different degree of crystal lattice deformation in natural and synthetic amethyst. The polarized Raman peaks of  $400\text{cm}^{-1}$ ,  $448\text{cm}^{-1}$  and  $795\text{cm}^{-1}$  can be used as a new criterion for source determination of amethyst.

**KEY WORDS:** natural amethyst; synthetic amethyst; infrared spectroscopy; Raman spectroscopy; genesis identification