

寶石的拉曼光譜鑑定

陳東和

拉曼光譜是一種可進行不接觸、非破壞、快速量測的分析技術，近年來已逐漸廣泛地應用於藝術與考古文物材料的分析上，特別是對於玉石、寶石及顏料等，提供了準確而快速的鑑定方式。



前言

國立故宮博物院收藏許多清宮流傳下來的寶石類或鑲嵌寶石之文物，其中許多寶石其顏色、外觀近似，光憑肉眼有時不易確定其材質種類，如紅寶石、紅色尖晶石、石榴石、紅碧璽、紅色玻璃等之區別；水晶與玻璃的分野；粉紅碧璽與薔薇水晶的差異等。過去本院的寶石鑑定，多以目測、放大鏡或顯微鏡觀察、比重及折射率指數量測為主（註一）。為了能更快速、更精準地確定這些數量繁多的寶石之種類，提供一般社會大眾及研究人員正確的資訊，本院近日添置顯微拉曼光譜儀系統，協助鑑定、分析工作。

此次配合本院的「敬天格物——中國歷代玉器展」中「玲瓏璀璨」單元的展出，進行了幾件寶石及翡翠的鑑定。關於本文中所檢測文物之相關介紹，參見本刊同期二篇文章（註二），此處僅紀錄檢測結果以供參考。

顯微拉曼光譜原理簡介

拉曼效應（Raman effect）雖然

在一九二八年便由印度科學家拉曼

（Raman C.V.）等人發現，但拉曼光譜的廣泛應用主要還是在雷射光發明之後，其原因在於一般傳統光源之下的拉曼效應不強，光譜極弱，因此不易量測。而所謂的拉曼效應，即拉曼散射（Raman scattering）。光子與物質中的分子交互作用後所產生之散射，依散射能量是否改變可分為彈性散射與非彈性散射。在彈性散射過程中，光子與分子之間沒有能量交換，除運動方向改變外，散射光子與入射光子頻率相同，此種散射稱為瑞利散射（Rayleigh scattering）。在非彈性散射中，光子與分子之間發生能量交換，散射光子不僅運動方向改變，且頻率或能量改變（減少或增高），此種散射即稱之為拉曼散射。

拉曼散射的散射光子與入射光子的能量差對應的是分子的振動或轉動之能階差，一般以波數（wavenumber，單位為 cm^{-1} ）的變化來表示，稱之為拉曼位移（Raman shift）。拉曼光譜即是利用量測雷射光與物質交互作用後所產生之拉曼位

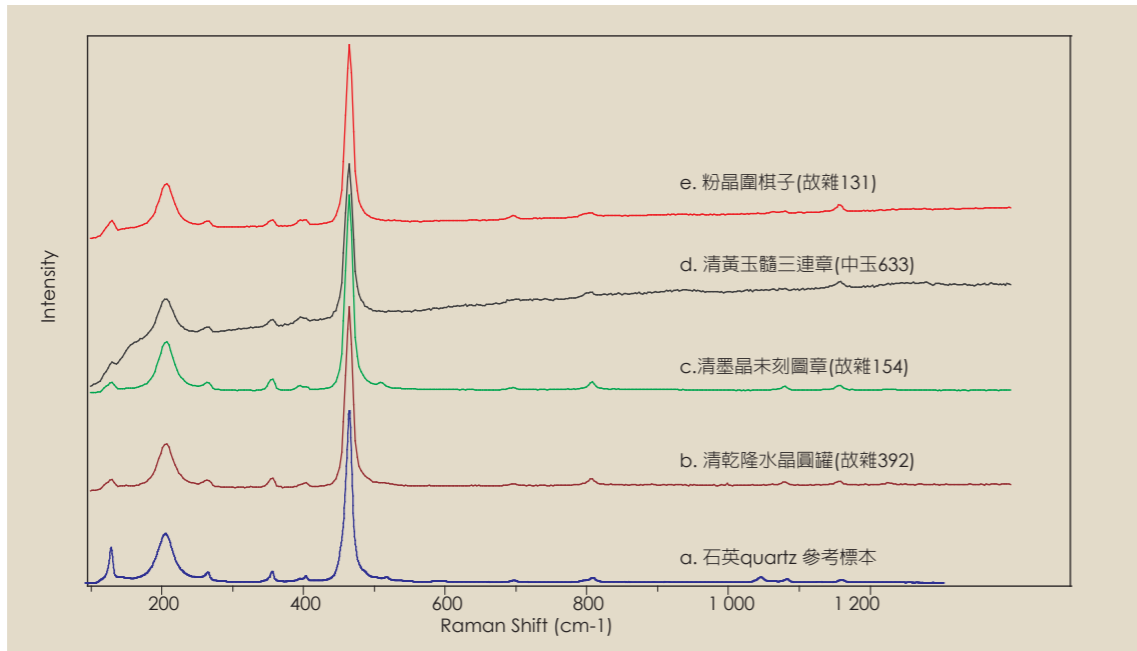
移光譜圖來判定物質的分子結構。由於其具不接觸、不破壞、快速檢測之特性，因此非常適合文物材質的鑑定，近年來也已廣泛使用於藝術與考古文物材料的分析上（註三）。至於在寶石的應用情形，近期亦有學者專文介紹之（註四）。

針對此次寶石鑑定，我們同時使用了可攜式及實驗室桌上型拉曼光譜儀。此二拉曼光譜儀皆配備顯微系統，一來可以針對較小的點進行檢測，二來則可以降低螢光效應對拉曼訊號的干擾。可攜式拉曼光譜儀使用的光源是波長 532nm 的綠光雷射，光譜儀的解析度雖然較低，但方便直接在庫房進行快速檢測。對於需要高靈敏度、高解析度的寶石鑑定，則於本院文物科學實驗室中利用目前配有 514nm 綠光及 632nm 紅光雷射的高解析度（HR）拉曼光譜儀進行之。

每一拉曼檢測點實際進行量測所用的時間約為一到五分鐘不等。

光致發光光譜

除了應用拉曼光譜外，



圖三 石英類寶石拉曼光譜

等。其中瑪瑙是帶有條狀、塊狀色斑的玉髓。水晶色澤豐富，包括無色、紫色、墨色、粉紅色、黃色等。為了確認材質，本次測定幾件石英類的寶石包括〈清乾隆水晶圓罐〉（故雜三九二，參見本期頁四四，圖一七）、〈清墨晶未刻圖章〉（故雜一五四，參見本期頁四五，圖二五）、〈清黃玉髓三連章〉（中玉六三三，參見本期頁四二，圖一七）及〈粉晶圍棋子〉（故雜一三一，參見本期頁四六，圖二八）。

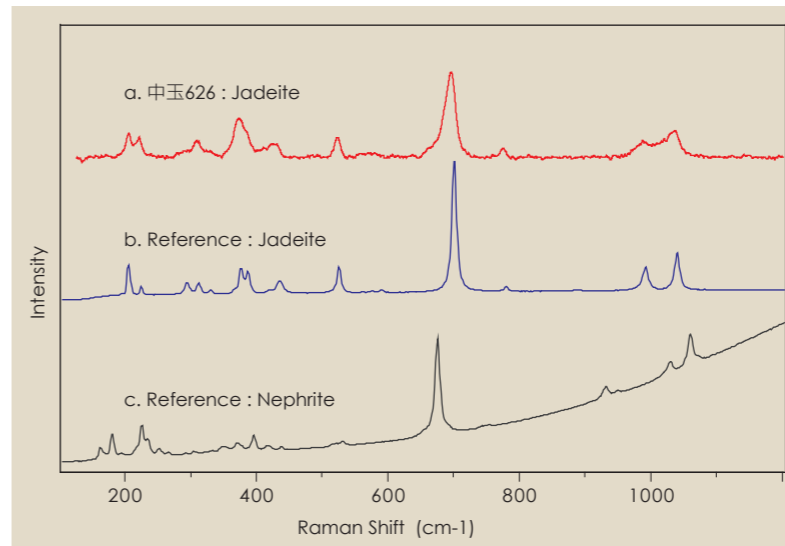
有關〈清乾隆水晶圓罐〉，主要問題在於是否為真正水晶，抑或是玻璃？水晶和一般傳統玻璃的主要成分雖皆為二氧化矽，但兩者的結構不同，水晶具石英（quartz）結構，但玻璃則為非晶態（amorphous）。不過純度高、透明無色、無氣泡之玻璃，有時用肉眼不易將其和水晶區隔出來。為了確認〈乾隆水晶圓罐〉是否為真正水晶，我們也對其進行檢測。經分析，此件水晶罐之材質確為水晶無疑（圖三 b）。光譜圖中之 a 為石英參考樣本。

另外，〈墨晶未刻圖章〉經檢測，亦為石英材質（圖三 c）。在玉髓方面，〈黃玉髓三連章〉過去被稱為黃玉，多年前曾經比重測定後已改名為玉髓。此次再作折射指數及拉曼光譜鑑定（圖三 d）。粉紅色圍棋子在本院舊帳冊上登錄為「碧璽圍棋子」，但經檢測後也確定其為石英質粉晶（圖三 e）。

翠玉嵌珠寶鈿花（贈玉十三及贈玉十四）

此二件〈翠玉嵌珠寶鈿花〉（參見本期頁四八，圖三五及圖三六），其上除了珍珠、翠玉外，皆鑲嵌有紅色與藍色寶石，贈玉十三還包括粉紅色帶黃色之寶石。贈玉十三及贈玉十四拉曼光譜檢測點如圖四及圖七所示，圖五及圖八則分別為其細部圖。檢測結果之光譜則示於圖六及圖九。

經分析結果顯示，此二件作品皆未鑲嵌紅寶石（ruby）。贈玉十三中之正中間及左側紅色寶石主要為尖晶石（spinel），而粉紅帶黃者則為碧璽，即電氣石（tourmaline）。藍色寶



圖二 拉曼光譜圖

石在光照射下會產生螢光效應，經常與其中所含的微量元素有關。一些過渡金屬元素，如鉻，儘管以極少的含量存在於寶石（如紅寶石、尖晶石）裡，但這些元素處於一結晶場中，造成某些電子軌域（如 d 軌域）能階產生分裂，若分裂後的軌域能階差對應的是可見光的能量範圍，在較低能階軌域上的電子上便很容易吸收特定波長範圍的可見光而躍遷到較高能階的軌域上。而當這些電子重新回到較低能階軌域時，便會放出螢光。由於不同寶石其晶體結構不同，過渡元素所處的結晶場大小不一，軌域能階差（多重而非單一）亦有所不同，因此吸收特定波段光源之後所放射之螢光道數、波長範圍、頻寬



圖一 利用拉曼光譜儀檢測翡翠雕花鳥瓶（中玉626）壺蓋

我們也同時觀察光致發光（photoluminescence，簡稱PL）光譜協助寶石的鑑定。所謂光致發光就是物質經光照射後產生螢光（fluorescence）或磷光（phosphorescence）現象。由於較常見的現象是螢光，因此亦有人稱PL為光激發螢光。

等自然有異。藉由判讀螢光光譜，即可確定寶石的種類。此寶石之PL光譜在拉曼訊號不強或不明顯時，反而成為鑑定的關鍵。本文中紅寶石及尖晶石的鑑定即是一例。

翡翠雕花鳥瓶：碧玉或翠玉？

此件翡翠雕花鳥瓶（中玉六二六，參見本期頁四十，圖十）為一對綠色玉瓶之一，過去曾被登記為碧玉瓶，即其材質被認為是閃玉，但經本院器物處鄧淑蘋研究員專業判定，認為應是輝玉，即翠玉或翡翠。為了確認之，此次也進行了拉曼光譜檢測（圖一）。閃玉（nephrite）其化學組成為 $\text{Ca}_2(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_5[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH}, \text{F})_2$ ，與輝玉（jadeite, $\text{NaAlSi}_3\text{O}_6$ ）之分子結構不同，因此，拉曼光譜也自然不同。經拉曼光譜檢測並與參考樣品之圖譜比較，此綠玉瓶之玉器材質為輝玉，而非碧玉（圖二）。

石英類寶石

如本刊本期鄧淑蘋〈玲瓏璀璨〉一文（以下簡稱鄧文）中提到，石英類寶石包括水晶、玉髓及瑪瑙

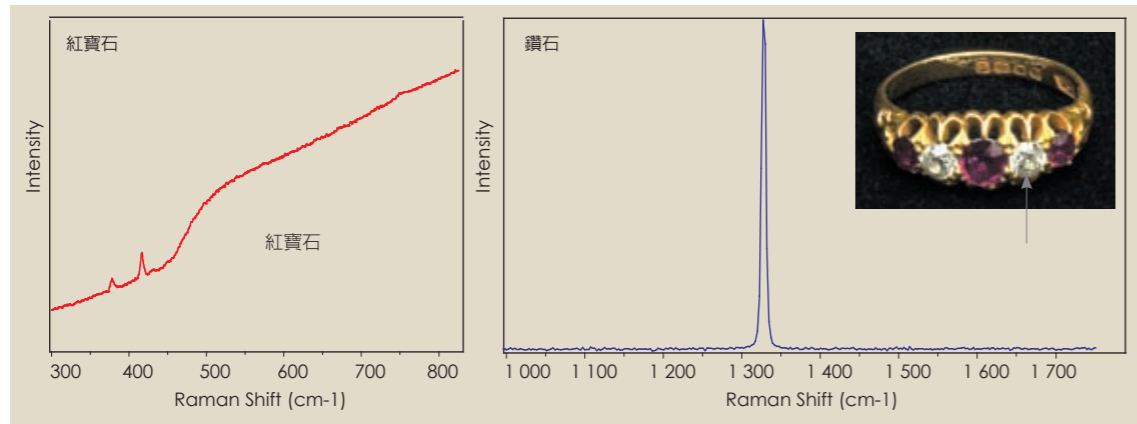
圖八a 紅碧璽
圖八b 藍寶石
圖八c 尖晶石



圖七 清翠玉嵌珠寶鈿花（贈玉014）拉曼光譜檢測點圖示

此件青玉水盛上鑲嵌有六顆同質性之紅色寶石（圖十一），此次僅利用可攜式拉曼光譜儀分析檢測其上二顆，因此並未有 \bar{C} 光譜。光譜圖受螢光影響，拉曼訊號不明顯。但與同時經高解析度及可攜式拉曼光譜檢測之尖晶石圖譜比較，此件水盛上的二顆寶石皆具 407cm^{-1} 波峰，應可確定為尖晶石。

嵌尖晶石青玉水盛（故玉三三八〇七）



圖十 鑲鑽石、紅寶石之金戒指（故雜4395）鑽石拉曼光譜



圖十一 嵌尖晶石青玉水盛（故玉3807） 國立故宮博物院藏

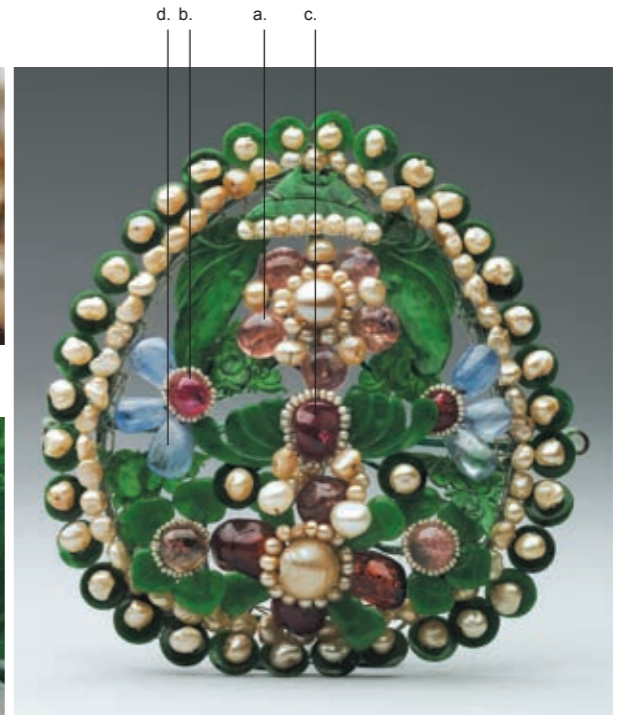
鑲嵌紅、綠寶石水晶罐（故雜一〇八九）
此件（鑲嵌紅、綠寶石水晶罐）檢測之點包括罐蓋頂鑲嵌之綠色寶石、紅色寶石以及水晶罐本身材質（圖十二）。從拉曼光譜判定，紅色寶石為紅寶石，綠色寶石為祖母綠（emerald），圓罐本身則確定為水晶（圖十三）。祖母綠屬綠柱石（beryl， $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ ）家族，是含鋁與鉍之矽酸鹽類，綠色主要是來自於



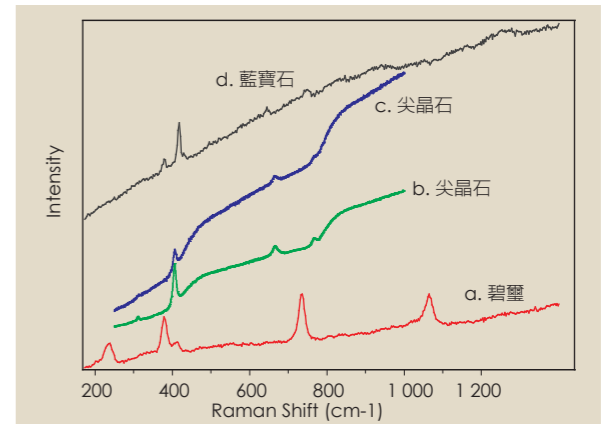
圖五d 左中，淺藍色，鑑定為藍寶石
圖五c 中央、深紅色大粒，鑑定為尖晶石
圖五b 左中、中紅色，鑑定為尖晶石
圖五a 中央上方一團珠寶花的左下一粒，鑑定為碧璽（電氣石）

石則為藍寶石（sapphire）。贈玉十四最上端紅色者為尖晶石，中間藍色者亦為藍寶石。而值得注意的是，下方紅色寶石為紅色碧璽，而非尖晶石。

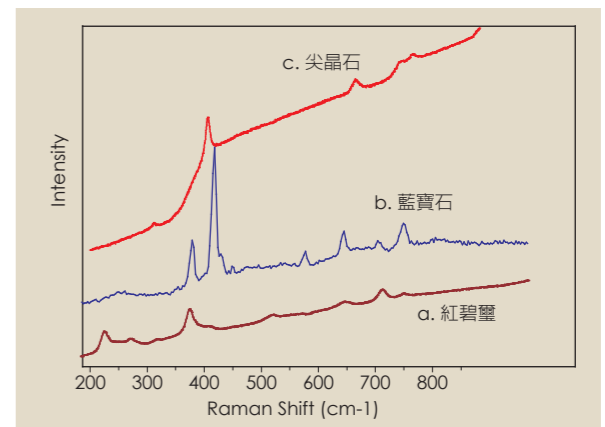
嵌寶金鐲（故雜二六四）
此金鐲鑲嵌二組寶石群，其中一組包括四顆紅色寶石及其所圍繞之一顆珍珠，另一組則由四顆黃色寶石圍繞一紅色寶石所構成（參見本期頁四九，圖三七）。經分析，紅色者為尖晶石（參見圖十四 \bar{C} 光譜比



圖四 清翠玉嵌珠寶鈿花（贈玉13）拉曼光譜檢測點圖示



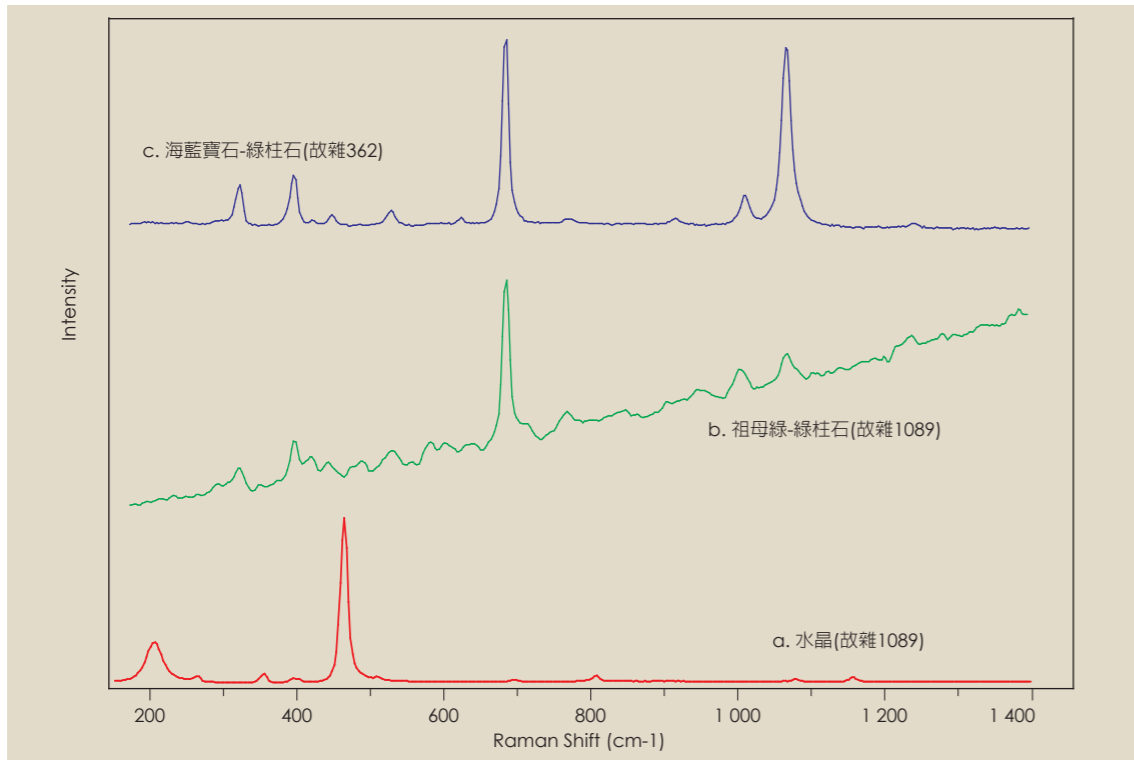
圖六 清翠玉嵌珠寶鈿花（贈玉13）拉曼光譜圖示



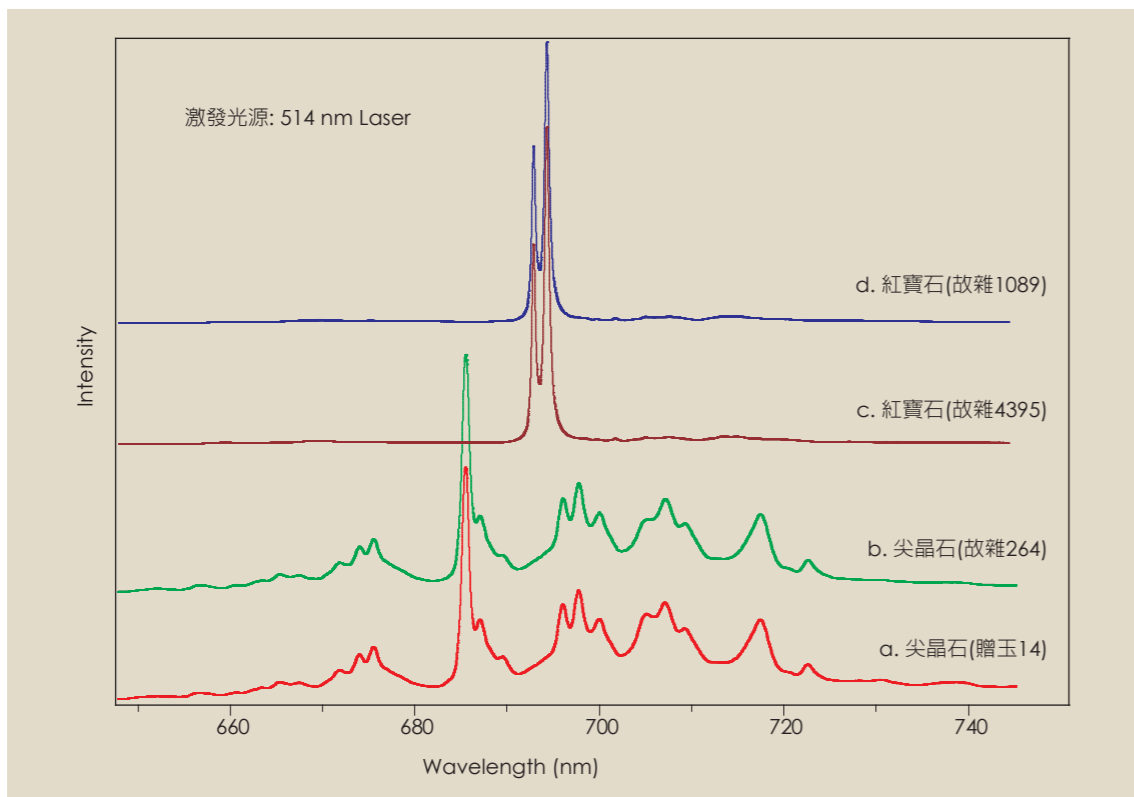
圖九 清翠玉嵌珠寶鈿花（贈玉14）拉曼光譜圖示

較圖），黃色者為虎眼石（tiger eye quartz），是木變石的一種類型。

鑲鑽石、紅寶石之金戒指（故雜四三九五）
此金戒指（參見本期頁五十，圖三八）上鑲嵌紅色寶石經檢測後，確認為紅寶石（參見圖十四 \bar{C} 光譜比較圖）。至於鑽石，鄧研究員已以專業顯微鏡檢視及鑽石導熱探針測試確認之。今拉曼光譜檢測結果亦相符（圖十）。



圖十三 「鑲嵌紅、綠寶石水晶罐」(故雜1089)之水晶 (a) 與祖母綠 (b) 光譜及海藍寶石鑲飾 (故雜362) 光譜 (c)



圖十四 紅寶石與尖晶石之PL光譜圖



圖十二 鑲嵌紅、綠寶石水晶罐 (故雜1089)拉曼光譜圖檢測點圖示

其中含微量的有銘和鈳。
此件鑲嵌紅寶石因拉曼光譜訊號微弱，因此PL光譜提供了較為明確的鑑定參考(圖十四)。從圖十四中可以看出清楚看出紅寶石與尖晶石的PL光譜極為不同，因此很容易區別兩者。

海藍寶石鑲飾 (故雜三六二)

如同本期鄧文指出，此件帶藍綠色澤之透明鑲飾(參見本期頁四七，圖三四)原被定為綠水晶，經檢測後確定為海藍寶石(aquamarine)(圖十三之c光譜)。海藍寶石和祖母綠一樣，亦屬綠柱石的一種。

小結

拉曼光譜能提供快速而非破壞的寶石鑑定。隨著礦物類、寶石類的拉曼光譜圖庫越來越豐富，進行寶石鑑定時透過比對方式便很容易確定寶石種類。此次配合「玲瓏璀璨」展覽進行了十二件寶石的檢測，成功地鑑定了它們的材質。

值得一提的是，在紅色寶石方面，從鑑定結果中也發現，屬於中式的寶石或鑲嵌寶石飾品，即寶石多保留圓形、橢圓形、水滴形等之圓滑未切割之外觀者，其所用的紅色寶石常以尖晶石為主，少數是紅色碧璽；相反的，寶石具西式切割外觀的(鑲嵌石、紅寶石之金戒指)及來自異域的(鑲嵌紅、綠寶石水晶罐)上所用的

紅色寶石乃為真正的紅寶石。此或許也反應了清代紅色寶石的來源以及對紅色寶石的認識當有其特殊性。惟此次鑑定之寶石數量有限，而此一相關議題，頗值進行更多分析與研究。
作者任職於本院登錄保存處

註釋

1. 陳夏生，〈故宮珠寶鑑賞——類似紅寶石的尖晶石〉，《故宮文物月刊》124期，1993年7月；陳夏生，〈溯古話今談寶石——透明的紅寶石〉，《故宮文物月刊》209期，2000年8月。
2. 鄧淑蘋：〈玲瓏璀璨——繽紛的寶石園地〉及吳偉蘋：〈淺析伊斯蘭玉石器的黃金與寶石鑲嵌〉，二篇皆刊載於本(334)期《故宮文物月刊》，2011年1月。
3. 可參考：1. Howell G. M. Edwards, John M. Chalmers (ed.), *Raman Spectroscopy in Archaeology and Art History*, RSC Analytical Spectroscopy Series, 2005及2. P. Vandenberghe (ed.), Special Issue: Raman spectroscopy in Art and Archaeology, *Journal of Raman Spectroscopy*, Volume 35 Issue 8-9, 605-818, August - September 2004.
4. Bersani D, Lottici P.P., Applications of Raman spectroscopy to gemology, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, April 24, 2010.