

〈红外应用〉

白色软玉及其相似玉石的红外吸收光谱差异性比较

熊燕, 翁楚忻, 徐志

(广东省珠宝玉石及贵金属检测中心, 广州, 510080)

摘要: 通过对市场上常见的白色软玉及其8种相似玉石进行常规的宝石学测试和红外吸收光谱测试, 分析它们的红外图谱归属, 比较出它们的差异性。尽管这些玉石具有较强的混淆性, 有时无法通过常规检测手段有效将它们鉴别开来。而每种玉石的成分和结构不同, 其对应的红外图谱峰形和峰值就有较大的差异。针对每种玉石具有相对稳定的红外光谱图, 利用红外光谱仪, 可以快速有效且无损地将这些玉石很好地区分出来, 从而有效防止白玉市场以次充好, 以假乱真的现象。

关键词: 白色软玉; 相似玉石; 红外吸收光谱

中图分类号: TN219

文献标识码: A

文章编号: 1001-8891(2014)03-0238-06

The Comparison of Infrared Absorption Spectrum between White Nephrite and Similar Jade

XIONG Yan, WENG Chu-xin, XU Zhi

(Guangdong Provincial Gem & Precious Metal Testing Centre, Guangzhou 510080, China)

Abstract: Through the gemological testing and infrared absorption spectrum of white nephrite and eight kinds of similar jade in the market, differences were compared and results were analyzed. Although these jade appear strong confusion in some aspects and sometimes can not be detected by routine means to effectively identify them apart. However, the corresponding IR spectra peak and shape of each jade are quite different because of their different composition and structure. Therefore, each jade can be quickly and efficiently detected without prejudice by a relatively stable IR spectrum, thus the shoddy and deceptive phenomenon is effectively prevented in nephrite market.

Key words: white nephrite, similar jade, infrared absorption spectrum

0 引言

中华民族是一个爱玉的民族, 白色软玉(简称“白玉”)色泽光洁柔美、质地坚韧细腻、温润含蓄符合中国传统的审美观念而深得人们的喜爱。人们常以玉比德, 将“仁、义、礼、智、信”的道德理念赋予白玉之中, 形成中国特有的玉石文化、玉石情节^[1]。几千年来, 人们对中国玉石文化的传承, 以及现代经济的高速发展, 使得现在的玉器市场人声鼎沸, 热闹非凡。

尽管翡翠作为玉石界的后起之秀, 占据了大片的的市场, 但人们对于白玉的需求, 一直都不曾有下降的趋势。而且久负盛名的和田玉的产量在不断减少, 优质和田玉的资源近于枯竭, 在这种背景下, 玉石从业

者开始寻找新的白玉资源, 同时, 以次充好, 以假乱真, 用各种相似品假冒白玉进行商业活动^[2]的现象也越来越多。

本文以目前市场上常常出现的白玉及其8种相似玉石为研究对象^[3-4], 测试它们的宝石学特征, 重点分析其红外吸收光谱的特征, 并比较它们的差异性, 希望能用最快捷有效无损的方法将它们鉴别出来, 为白玉的快速鉴定提供参考意见。

1 常规宝石学测试

选取市场上白色软玉及常见的8种白色的容易与软玉混淆的相似玉石(蛇纹石玉、石英岩玉、石榴石质玉、大理石、长石质玉、翡翠、水镁石、玻璃)进

收稿日期: 2013-08-27; 修订日期: 2013-10-17.

作者简介: 熊燕, (1983-), 女, 广东省珠宝玉石及贵金属检测中心, 国家注册珠宝检验师(CGC), 国家注册珠宝评估师(CPVG), 中国地质大学(武汉)珠宝学院宝石学硕士。

行常规的宝石学测试，对它们的宝石学特征进行比较。

1.1 肉眼观察

软玉与其相似玉石的外观为通体白色，常带有不同色调而呈现出浅黄白色、灰白色、青白色等，偶有褐黄色的表皮，整体颜色均匀，油脂光泽，部分样品其光泽几乎和软玉完全一致。纤维状或者粒状结构，结构都比较细腻，部分样品含有黑色固体包体。以下样品（如图 1）只是玉石当前的一种表现形式，仅供参考。实际上的玉石即使是主体颜色都可以表述为白色，但浓度、色度或饱和度不同，

其外观表现形式也会有很大的差异，例如白色软玉也会有浅黄白色、浅灰白色，玻璃等也可以表现为纯白色，乳白色等。我们在检测工作中发现的很多样品具有混淆性，仅凭肉眼观察，无法准确区分开来。

1.2 常规宝石学仪器测试分析

对所选样品进行常规宝石学测试，软玉及其相似品样品多为集合体（除玻璃外），因此其折射率采用点测法，相对密度采用静水称重法，并用宝石显微镜放大检查它们的结构特征，具体测试结果如表 1。



图 1 软玉及其相似玉石 Fig.1 Nephrite and similar jade

表1 软玉及其相似玉石的宝石学测试 Table 1 The gemological testing of Nephrite and similar jade

名 称	项 目		
	折射率	相对密度	放大检查
软玉	1.60~1.62	2.90~3.10	纤维交织结构
蛇纹石玉	1.56~1.57	2.44~2.80	纤维交织结构
石英岩玉	1.53~1.54	2.55~2.71	粒状结构
石榴石质玉	1.67~1.73	3.15~3.55	粒状结构, 点状包体
大理石	1.49~1.66	2.65~2.75	粒状结构
长石质玉	1.52~1.53	2.60~2.63	纤维状或粒状结构
翡翠	1.66~1.67	3.25~3.40	纤维柱粒交织结构
水镁石	1.56~1.57	2.38~3.40	纤维状或粒状结构
玻璃	1.47~1.70	2.30~4.50, 常 2.50 左右	流动构造和气泡

通过测试的数据比较得出,对于未镶嵌未串绳的白色玉石,虽然软玉相似品的外观与软玉极其相似,有较大的蒙蔽性,但基本可以通过测试折射率和相对密度将它们区分出来。但在市场上,很多玉石是已经串有绳子或者直接镶嵌为成品,这种样品就无法在无损的状态下进行相对密度测试,并且有时受样品状况影响,无法测试折射率或测不准,容易造成测试结果出现偏差。其次,折射率和相对密度的测试通常比较花费时间,且对于大批量的样品,在快速鉴定过程中往往不采用这种方法。

这时,无损检测最好的仪器就是红外光谱仪^[5]。通过红外光谱测试能够快速准确地将他们鉴别出来,为了方便快速的得到不同玉石的红外光谱鉴定特征,笔者只分析样品在指纹区 400~2000 cm⁻¹ 的红外图谱比较。

2 红外光谱特征

对白色软玉及常见的8种白色的容易与软玉混淆的相似玉石(蛇纹石玉、石英岩玉、石榴石质玉、大理石、长石质玉、翡翠、水镁石、玻璃)进行红外光谱测试,对它们的差异性进行比较。

2.1 测试条件

红外光谱测试采用广东省珠宝玉石及贵金属检测中心平洲实验室的布鲁克 TENSOR 27 型傅里叶红外光谱仪,由于软玉等玉石属于不透明的样品,在实验过程中利用镜反射附件,采用反射法对上述样品的红外吸收光谱进行测试。测试时,无需特殊制样,直接将待测样品放置在镜反射附件上进行测试。

首先,可在“测量”工作栏中选择“检查信号”即可观察样品的图谱,该过程仅需 1s。对于熟练使用红外光谱仪并善于分析红外图谱的检测师,即可通过“检查信号”窗口的红外图谱对玉石品种进行判断。

其次通过观察样品的图谱,可对样品进行详细测试并保存所得到的红外图谱,然后进行结果分析,根据测试扫描次数不同,每件样品的测试完成时间大约为 4~32 s 不等,因此,红外光谱测试是比较快速有效的。本次实验测试条件:分辨率为 4 cm⁻¹,测试范围为 400~2000 cm⁻¹,扫描次数为 32 次。室内温度 27℃,湿度 48%。

2.2 结果分析

软玉主要是由角闪石族中透闪石-阳起石类质同象系列的矿物所组成,其化学通式为:Ca₂(Mg, Fe)₅[Si₄O₁₁]₂(OH)₂,其中 Mg-Fe 之间可呈完全类质同象替代^[1]。软玉结构由(Si₄O₁₁)相互连接成链状而构成,其最高对称为 C_{2v}。理论上, Si₄O₁₁ 的伸缩振动包括 900~1200 cm⁻¹ 高频区的 5 个 ν_{as} Si-O-Si 振动、2 个 ν_{as} O-Si-O 振动、2 个 ν_s O-Si-O 振动、2 个 ν Si-O 振动和位于 600~800 cm⁻¹ 低频区的 5 个 ν_s Si-O-Si 振动。400~600 cm⁻¹ 段属 Si-O 的弯曲振动;低于 400 cm⁻¹ 的振动则是由阳离子参与及其长程有序的大骨架振动引起的。

据此, 900~1200 cm⁻¹ 间的谱峰应归属为(Si₄O₁₁)的伸缩振动。但此高频区只存在 4 个谱峰较宽而强度由强至弱的吸收谱带和一个弱吸收肩,比理论上的 11 个少,这是由于在此区间上述 4 种类型的伸缩振动相互叠加而造成的。600~800 cm⁻¹ 低频区内的 2 个强度较大且谱峰较窄的带和一个弱吸收肩,与 ν_s Si-O-Si 振动相关。同样由于谱峰相互叠加而使得出现的谱带的个数比预计的少。450~600 cm⁻¹ 范围内的吸收峰可归属为 Si-O 的弯曲振动^[6]。

根据前人对软玉的指纹区红外吸收光谱的归属^[7],软玉(图 2)中由(Si₄O₁₁)伸缩振动导致的红外吸收谱带为 1146 cm⁻¹、1058 cm⁻¹、998 cm⁻¹、920 cm⁻¹,其中由 Si-O-Si 的对称伸缩振动导致的红外吸收谱带出

现在 757 cm^{-1} 、 685 cm^{-1} 、 663 cm^{-1} 、 645 cm^{-1} 处。由 Si-O 的弯曲振动导致的红外吸收谱带为 543 cm^{-1} 、 507 cm^{-1} 、 468 cm^{-1} 、 417 cm^{-1} 。

蛇纹石玉的主要组成矿物是蛇纹石，次要矿物有方解石、滑石、磁铁矿、白云石、透闪石等，蛇纹石是层状含水镁硅酸盐矿物，化学式为 $(\text{Mg,Fe,Ni})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ^[1]。根据前人对蛇纹石玉的指纹区红外吸收光谱的归属^[7]，蛇纹石玉（图3）中由 Si-O 伸缩振动导致的红外吸收谱带为 1044 cm^{-1} 、 990 cm^{-1} 强吸收带和吸收肩，由 OH 面内摇摆振动导致的红外吸收谱带为 669 cm^{-1} 、 645 cm^{-1} 宽吸收带，由 Si-O 弯曲振动、Mg-O 振动与 OH 平动导致的红外吸收谱带分布在 555 cm^{-1} 、 481 cm^{-1} 处。

石英岩玉的主要组成矿物是石英，可含有云母类矿物及赤铁矿、针铁矿等^[9]。化学成分为 SiO_2 ，可含有 Ca、Mg、Fe、Mn、Ni、Al、Ti、V 等元素^[1]。根据前人对石英岩玉的指纹区红外吸收光谱的归属^[8]，石英岩玉（图4）中由 Si-O 非对称伸缩振动导致的红外吸收谱带为 1185 cm^{-1} 、 1097 cm^{-1} ，由 Si-O-Si 对称

伸缩振动导致的红外吸收谱带为 795 cm^{-1} 、 779 cm^{-1} 、 688 cm^{-1} ，由 Si-O 弯曲振动导致的红外吸收谱带为 537 cm^{-1} 、 477 cm^{-1} 。

石榴石质玉的主要组成矿物是水钙铝榴石，可与符山石共生。其化学成分为 $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{3-x}(\text{OH})_{4x}$ ，其中(OH)可替代部分 (SiO_4) ^[9]。根据前人对石榴石质玉的指纹区红外吸收光谱的归属^[8]，石榴石质玉（图5）中由 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 基团振动导致的红外吸收谱带为 954 cm^{-1} 、 863 cm^{-1} 、 844 cm^{-1} 、 616 cm^{-1} 、 557 cm^{-1} 、 509 cm^{-1} ；晶格振动导致的红外吸收谱带为 488 cm^{-1} 、 462 cm^{-1} 、 449 cm^{-1} 、 439 cm^{-1} 、 414 cm^{-1} 。

大理石的主要组成矿物是方解石。化学成分为 CaCO_3 ，可含有 Mg、Fe、Mn 等元素^[9]。根据前人对大理石的指纹区红外吸收光谱的归属^[8]，大理石（图6）中由 CO_3 伸缩振动导致的红外吸收谱带为 1503 cm^{-1} 、 1419 cm^{-1} 、 1033 cm^{-1} ， CO_3 弯曲振动导致的红外吸收谱带为 877 cm^{-1} 、 706 cm^{-1} ，由 CO_3 相对于阳离子的平移和转动产生晶格振动，导致的红外吸收谱带为 468 cm^{-1} 。

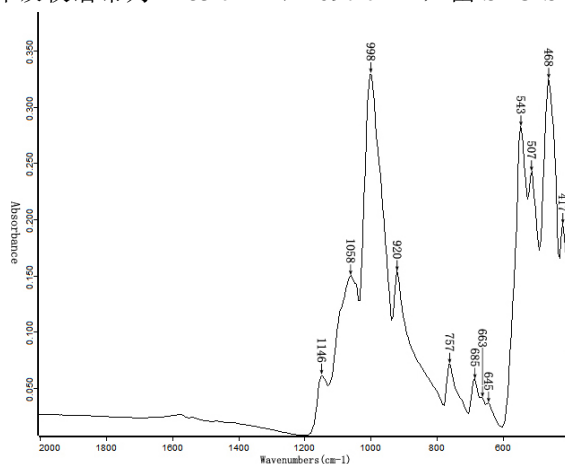


图2 软玉的红外吸收光谱图

Fig.2 IR absorption spectra of Nephrite

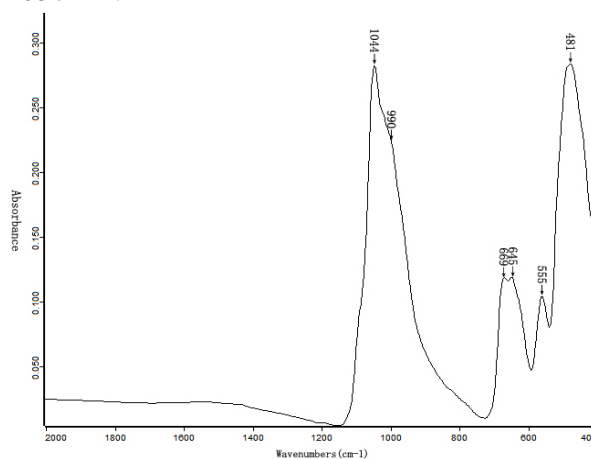


图3 蛇纹石玉的红外吸收光谱图

Fig.3 IR absorption spectra of Serpentine

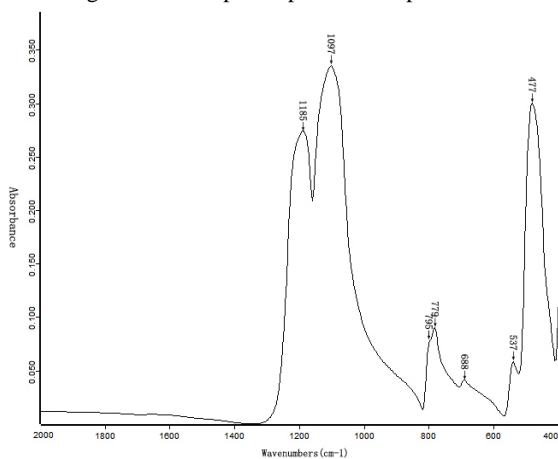


图4 石英岩玉的红外吸收光谱图

Fig.4 IR absorption spectra of Quartzite

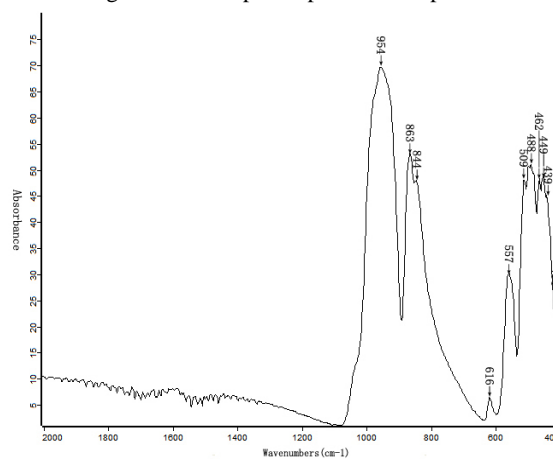


图5 石榴石质玉的红外吸收光谱图

Fig.5 IR absorption spectra of Hydrogrossular Jade

长石质玉的主要组成矿物为钠长石,其化学成分是 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ^[9]。根据前人对长石质玉的指纹区红外吸收光谱的归属^[8],钠长石玉(图7)中由 Si-O、Si(Al)-O 伸缩振动导致的红外吸收谱带为 1091 cm^{-1} 、 1013 cm^{-1} 、 959 cm^{-1} 、 922 cm^{-1} ,其中由 Si-Si、Si-Al(Si) 振动出现在 746 cm^{-1} 处、由 O-Si(Al)-O 和 Si-O-Si 弯曲振动导致红外吸收谱带为 676 cm^{-1} 、 585 cm^{-1} 、 540 cm^{-1} 处。由 Si-O-Si 弯曲振动与 Na(Ca)-O 伸缩振动相耦合导致红外吸收谱带为 487 cm^{-1} 。

翡翠的主要由硬玉或由硬玉及其他钠质、钠钙质辉石(如钠铬辉石、绿辉石)组成,可含少量角闪石、长石、铬铁矿等矿物。其化学成分为 $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$,可含有 Cr、Fe、Ca、Mg、Mn、V、Ti 等元素^[9]。根据前人对翡翠的指纹区红外吸收光谱的归属^[8],翡翠(图8)中由 Si-O 振动导致的红外吸收谱带为 1171 cm^{-1} 、 1087 cm^{-1} 、 920 cm^{-1} 、 851 cm^{-1} ,由 Si-O-Si 振动导致

的红外吸收谱带为 744 cm^{-1} 、 663 cm^{-1} ,由 Si-O 的弯曲振动与 M-O 伸缩振动导致红外吸收谱带为 586 cm^{-1} 、 522 cm^{-1} 、 477 cm^{-1} 、 464 cm^{-1} 、 431 cm^{-1} 。

水镁石是氢氧化物,化学式为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ^[9]。根据前人对水镁石的指纹区红外吸收光谱的归属^[8-10],在水镁石(图9)结构中的 OH 之间为典型的氢氧键,不存在氢键,故频率较高。 450 cm^{-1} 属 OH 面内摇摆振动,由于水镁石是三方对称,此吸收带又强又宽。 560 cm^{-1} 为 OH 相对 Mg 的平移,谱带呈肩状,这些谱带频率均受阳离子类质同象成分的影响。

玻璃是一种人造材料,是非晶质体,其主要成分是二氧化硅(SiO_2),含有 Na、Fe、Al、Mg、Co、Pb 及稀土元素等元素^[9]。根据前人对玻璃(图10)的指纹区红外吸收光谱进行归属^[11],由 Si-O-Si 振动导致的红外吸收谱带为 1036 cm^{-1} 、 759 cm^{-1} 由桥氧摇摆振动导致的红外吸收谱带为 454 cm^{-1} 。

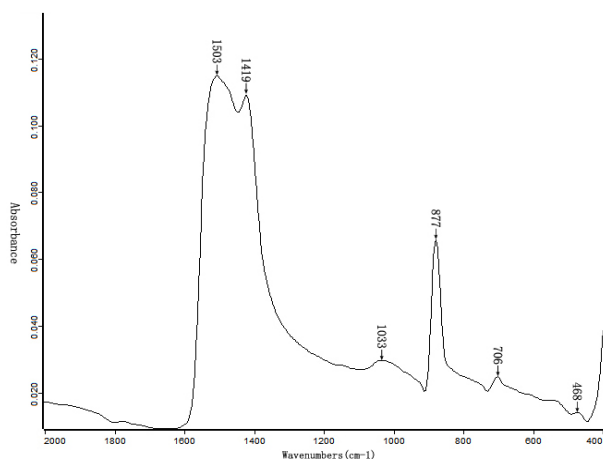


图6 大理石的红外吸收光谱图

Fig.6 IR absorption spectra of Marble Jade

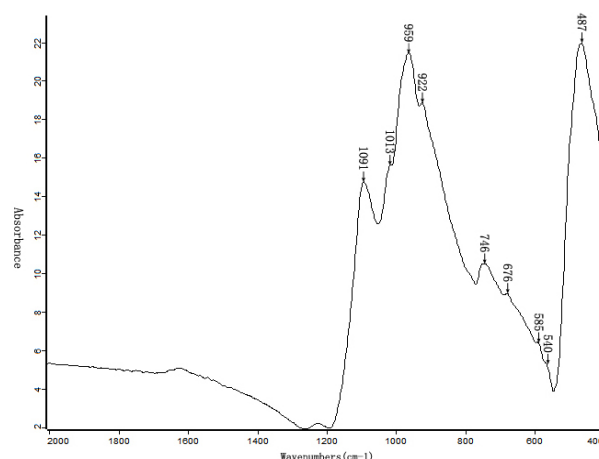


图7 长石质玉的红外吸收光谱图

Fig.7 IR absorption spectra of Albite Jade

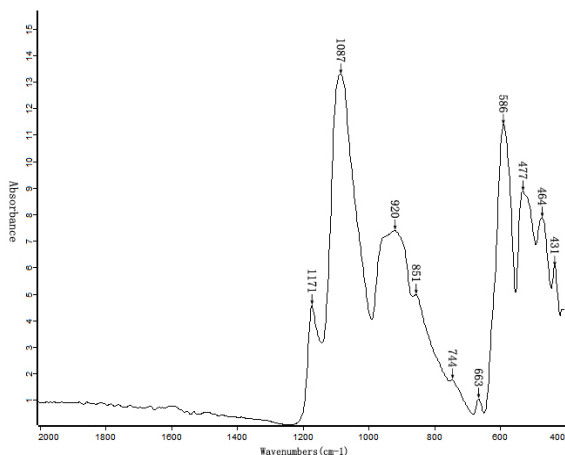


图8 翡翠的红外吸收光谱图

Fig.8 IR absorption spectra of Jadeite

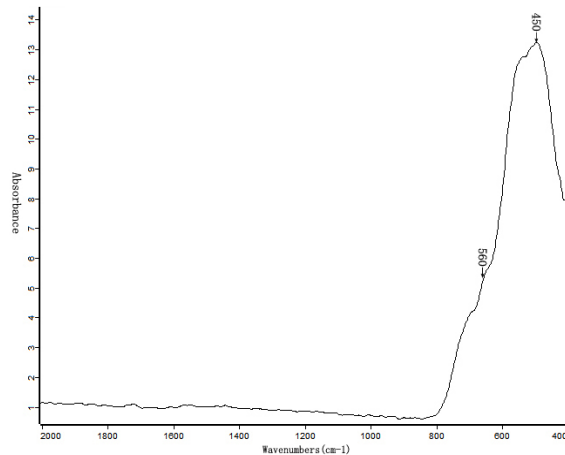


图9 水镁石的红外吸收光谱图

Fig.9 IR absorption spectra of Brucite

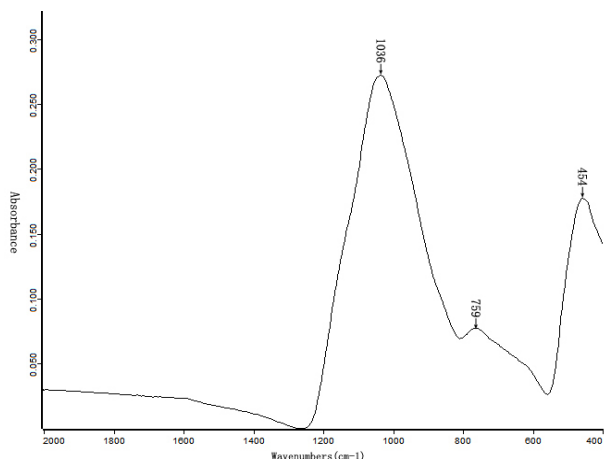


图10 玻璃的红外吸收光谱图

Fig.10 IR absorption spectra of Glass-artificial product

通过以上测试我们发现,不同的玉石品种,其对应的指纹区的峰形和峰值不同。对于熟练使用红外光谱仪并善于分析红外图谱的检测师,即可通过“检查信号”窗口的红外图谱,根据图谱的峰形和峰值快速判断玉石的品种。而且,通过红外光谱仪反射法,对样品进行详细测试并保存所得到的红外图谱,然后进行结果分析,根据各种玉石指纹区特征的红外光谱图,就能准确快速的将它们鉴别出来。

3 结果与讨论

1) 软玉与其相似玉石的外观表现形式一致,主体颜色为白色,可带不同的色调(浅黄白色、灰白色、青白色等),整体颜色均匀,油脂光泽,纤维状或者粒状结构,结构比较细腻,部分样品含有黑色固体包体。实际上的玉石即使是白色,但浓度、色度或饱和度不同,其外观表现形式也会有较大的差异。我们在检测工作中发现的很多样品具有混淆性,仅凭肉眼观察,无法准确将它们区分开来。

2) 对于未镶嵌未串绳的白色玉石,虽然软玉相似品的外观与软玉及其相似,有较大的蒙蔽性,但基本可以通过测试折射率和相对密度将它们区分开来。而对于已经串有绳子或直接镶嵌成成品的玉石,以及大批量的玉石样品,最快速有效的无损检测方法是采用红外光谱仪测试。

3) 对白色软玉及其相似玉石的指纹区红外吸收光谱的进行归属,发现玉石的成分和结构不同,其对应的峰形和峰值就有较大的差异。对于熟练使用红外光谱仪并善于分析红外图谱的检测师,即可通过“检查信号”窗口的红外图谱,根据图谱的峰形和峰值快速判断玉石的品种。

4) 通过红外光谱仪反射法,对样品进行详细测试并保存所得到的红外图谱,然后进行结果分析,根据各种玉石指纹区特征的红外光谱图,就能准确快速的将它们鉴别出来。

4 结论

白色软玉与其相似玉石的外观表现形式比较一致,肉眼观察和常规宝石学测试无法快速准确的将它们区分开。但通过红外光谱测试,可以将它们快速准确的鉴别出来。在红外光谱测试过程中,通过“检查信号”窗口观察,快速鉴别仅需1s;通过样品详细测试并保存所得到的红外图谱,这个过程也仅需4~32s。因此,红外光谱的测试是非常快速的。而红外光谱仪是很精密的仪器,其灵敏度很高,所测得的数据比较精准。

因此,在珠宝检测行业里,红外光谱仪的使用范围广,频率高,是不可缺少的仪器设备。虽然白色软玉与其相似玉石的外观表现形式具有混淆性,但是通过红外光谱仪反射法,对比它们指纹区特征的红外光谱图,就能快速准确的将它们鉴别出来,从而达到防止白玉市场以次充好,以假乱真的现象。

参考文献:

- [1] 张蓓莉. 系统宝石学[M]. 2版. 北京: 地质出版社, 2006: 260-433.
- [2] 熊燕, 陈美华, 郭宇. 韩国白色软玉的结构特征[J]. 超硬材料工程, 2012, 24(4): 55-60.
- [3] 王铎, 徐泽彬, 孙猛, 等. 不同产地碧玉的红外光谱研究[J]. 红外技术, 2009, 31(12): 698-701.
- [4] 熊燕, 陈全莉, 元利剑, 等. 湖北秦古绿松石的红外吸收光谱特征[J]. 红外技术, 2011, 33(10): 610-613.
- [5] 张荣香, 张玮, 张艳伟, 等. 基于茶叶红外光谱的特征识别方法[J]. 红外技术, 2013, 35(5): 304-308.
- [6] 卢保奇, 元利剑, 夏义本, 等. 四川软玉猫眼的红外光谱和 X 射线粉晶衍射特征[J]. 珠宝科技, 2004, 6(3): 21-36.
- [7] 张永旺, 刘琰, 刘涛涛, 等. 新疆和田透闪石软玉的振动光谱[J]. 光谱学与光谱分析, 2012, 2(2): 398-401.
- [8] 闻铭, 梁婉雪, 章正刚, 等. 矿物红外光谱学[M]. 重庆: 重庆大学出版社, 1989: 55-119.
- [9] 中国国家标准化管理委员会. 中华人民共和国国家标准, GB/T 16553-2010[S]//珠宝玉石鉴定: 25-85.
- [10] 李建军, 程佑法, 刘化峰. 水镁石的鉴定[J]. 宝石和宝石学杂志, 2008, 6(2): 30-33.
- [11] 彭琳, 赵高凌, 应浩, 等. 无碱铝硼硅系玻璃结构的红外光谱[J]. 硅酸盐学报, 2007, 35(7): 856-860.