

# 利用红外 3 036、3 058 $\text{cm}^{-1}$ 吸收峰鉴定充填 宝石需要注意的问题

李建军<sup>1,2</sup>, 李冬梅<sup>3</sup>, 山广祺<sup>1</sup>, 丁秀云<sup>1</sup>, 程佑法<sup>2</sup>

(1. 国家黄金钻石制品质量监督检验中心, 山东 济南 250014; 2. 山东省计量科学研究院 山东省计量检测重点实验室, 山东 济南 250014; 3. 北京古玩城有限公司珠宝检测部, 北京 100021)

**摘要:** 翡翠经过漂白充填处理的结论性证据是红外光谱具有 3 036、3 058  $\text{cm}^{-1}$  的吸收峰, 对石英岩的充填处理该依据也是结论性的。随着市场新情况的出现, 文献中对海蓝宝石、碧玺、石榴石、长石类宝石的充填处理也借助这两个与聚合物相关的峰诊断。但研究表明, 有的宝石自身在 3 100~3 000  $\text{cm}^{-1}$  范围内有吸收峰, 还有的宝玉石在该范围内全吸收, 会掩盖外来聚合物的吸收特征。此外, 无机充填的宝石不具有 3 100~3 000  $\text{cm}^{-1}$  范围内的特征吸收。因此, 利用 3 036、3 058  $\text{cm}^{-1}$  吸收峰判断宝石的充填需具体情况具体对待。

**关键词:** 红外光谱; 鉴定; 充填宝石

中图分类号: P575.4

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2014)S0-0106-05

## Some problems deserving attention in identifying the filled gems by the 3 036 and 3 058 $\text{cm}^{-1}$ peaks of the FTIR spectra

LI Jian-jun<sup>1,2</sup>, LI Dong-mei<sup>3</sup>, SHAN Guang-qi<sup>1</sup>, DING Xiu-yun<sup>1</sup> and CHENG You-fa<sup>2</sup>

(1. National Gold and Diamond Testing Center of China, Jinan 250014, China; 2. Shandong Key Laboratory of Metrology and Measurement, Shandong Institute of Metrology, Jinan 250014, China; 3. Gemological Laboratory of Beijing Antique City Co., Ltd., Beijing 100021, China)

**Abstract:** The most definitive testing method for the filled jadeite jade is infrared spectroscopy, because the presence of 3 036 and 3 058  $\text{cm}^{-1}$  peaks is characteristic of polymer impregnation. The rule applies to the filled quartzite. In the past years there emerged many filled gems such as aquamarine, tourmaline, garnet and feldspar. The experts identified filled gems according to the two peaks due to polymer. However, the authors note that many minerals have the peaks or bands from 3 100 to 3 000  $\text{cm}^{-1}$  of the FTIR absorption spectra and many gemstones absorb all the infrared light in that frequency range, so the peaks due to polymer might be covered up. The authors also warn that the gems impregnated with inorganic material would not present the absorbance from 3 100 to 3 000  $\text{cm}^{-1}$ . Therefore, whether the FTIR spectra show the absorbance peaks at 3 036 and 3 058  $\text{cm}^{-1}$  or not, it is not the only, conclusive evidence that indicates whether the gems are filled or not. Different gems can't be compared absolutely with each other.

**Key words:** FTIR; identify; filled gems

收稿日期: 2013-11-14; 修订日期: 2013-12-23

作者简介: 李建军(1976-), 男, 国家珠宝玉石注册质量检验师, E-mail: geoli@vip.sina.com。

## 1 充填宝石的种类

1992年 Fritsch 等报道了漂白、注塑处理翡翠的鉴定,开创了利用红外光谱识别有机充填宝玉石的历史(Fritsch *et al.*, 1992)。1999年 Johnson 等对充填祖母绿中各种充填材料进行了详细红外光谱研究(Johnson *et al.*, 1999a, 1999b),从此借助红外光谱3 036、3 058  $\text{cm}^{-1}$ 确定宝石经有机物充填的技术被广泛应用。李建军等于2008年3月率先报道了借助红外光谱对充填海蓝宝石的鉴定(李建军等, 2008),同年10月,王雅玫等对充填处理的中低档宝石,包括碧玺和海蓝宝石进行了详细研究(王雅玫等, 2008),2009年秋季, Li Jianjun 等(2009)发表“Polymer-filled aquamarine(充胶海蓝宝石)”,2011年10月李建军等对注胶晕长石的鉴定进行研究(李建军等, 2011b)。此外,根据国家标准《珠宝玉石名称(GB/T16552-2010)》需要注明充填处理的宝石有钻石、红宝石、祖母绿、海蓝宝石、碧玺、石榴石、水晶、方解石、翡翠、欧泊、石英岩、绿松石、孔雀石、大理石、萤石、鸡血石、珊瑚、琥珀,依据国家标准《珠宝玉石鉴定(GB/T16553-2010)》,没有特别说明红外光谱对识别这些宝石的充填物的贡献的有钻石(含重金属充填材料)、方解石(树脂等材料)、欧泊(有色或无色塑料)、孔雀石(塑料或树脂)、萤石(树脂等)、鸡血石(胶或树脂)、珊瑚(树脂等)、琥珀,特别提示红外光谱识别宝石充填物有重要贡献的品种有红宝石(玻璃态)、祖母绿(2 800~3 000、3 036、3 058  $\text{cm}^{-1}$ )、海蓝宝石(树脂类有机物峰)、碧玺(树脂等材料有机物峰)、石榴石(树脂等材料有机物峰)、水晶(树脂等材料有机物峰)、翡翠(2 400~2 600  $\text{cm}^{-1}$ 和2 800~3 200  $\text{cm}^{-1}$ 有强吸收峰)、石英岩(树脂等有机物吸收峰)、绿松石(无色或有色塑料或加有金属的环氧树脂等,有机物峰)、大理石(树脂等材料有机物峰)。

## 2 红外3 036、3 058 $\text{cm}^{-1}$ 吸收峰对鉴定充填宝石的贡献

判断红外3 036、3 058  $\text{cm}^{-1}$ 吸收峰对鉴定充填宝石的贡献,首先应看该宝石在该区间是否有良好的红外光透明度,比如方解石、欧泊、鸡血石、珊瑚等宝玉石的实际样品在该红外频段几乎不透明。此外,要考虑充填材料信号的相对强度,即有用信号与

噪音、背景之间的相对强度。

对于红外3 036、3 058  $\text{cm}^{-1}$ 吸收峰对鉴定充填宝石的意义,笔者对各种可能被充填的宝石进行了分类(表1),现详述如下。

表1 红外3 036、3 058  $\text{cm}^{-1}$ 吸收峰对鉴定充填宝石的贡献分级

Table 1 Classifications according to contribution on identifying filled gems by the 3 036 and 3 058  $\text{cm}^{-1}$  absorption peaks in FTIR spectra

1 可方便使用	2 谨慎使用	3 不建议使用	4 无意义
	祖母绿、海蓝宝石	方解石	
	碧玺	欧泊	
翡翠	石榴石	孔雀石	钻石
石英岩	水晶	萤石	红宝石
	绿松石	鸡血石	
	大理石	珊瑚	
	晕长石	琥珀	

### 2.1 红外3 036、3 058 $\text{cm}^{-1}$ 峰对某些玉石充填鉴定贡献大

翡翠、石英岩首饰在3 100~2 400  $\text{cm}^{-1}$ 区间有良好的通透性,尽管石英岩在2 800~2 100  $\text{cm}^{-1}$ 区间有多个吸收峰,但在充填宝石3 100~3 000  $\text{cm}^{-1}$ 区间谱图平滑,因此可以很好地呈现有机物的吸收峰(图1)。

此外充填翡翠、充填石英岩中充填物几乎能“包裹”大多数的矿物颗粒,充填物与主矿物颗粒几乎能形成“蜂窝与蜂蛹”的关系,因而无论何种角度测试,矿物主体与充填物产生的吸收总能较好地叠加。

### 2.2 红外3 036、3 058 $\text{cm}^{-1}$ 峰对晶体宝石充填鉴定贡献取决于测试时能否聚焦于目标

经充填处理的祖母绿、海蓝宝石、碧玺、水晶、晕长石、萤石(国家标准未推荐使用红外指认充填)等宝石,其充填物往往聚集在巨大晶体的微小裂隙中,主体宝石和充填物之间的关系如同河冰中的树叶,零散而偶然有方向性。这一点在一些粒度较大的碧玺、水晶雕件中最为常见,常常是某一裂隙或者凹坑经过了充填,因此借助红外光谱指认充填处理时,需要多方位采集谱图(如图2示意),以确保入射红外光能命中目标。然而,有时入射光垂直某个充填面时,因充填物过薄而难以在复杂的背景信号中凸显,所以需要入射光近乎平行充填裂隙面并击中目标,这还是有难度的。

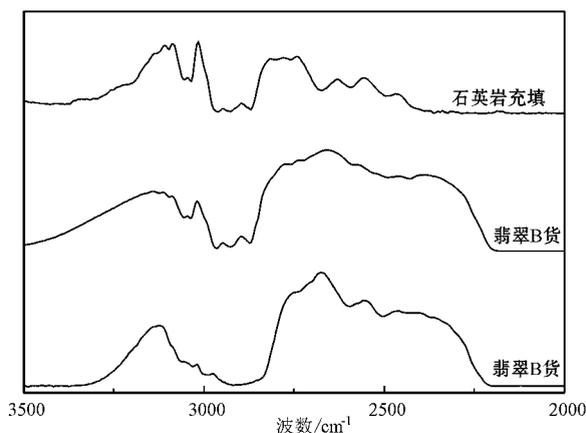


图1 充填石英岩与充填翡翠对比图

Fig. 1 the FTIR spectra of the filled quartzite, the bleached and polymer-impregnated jadeite

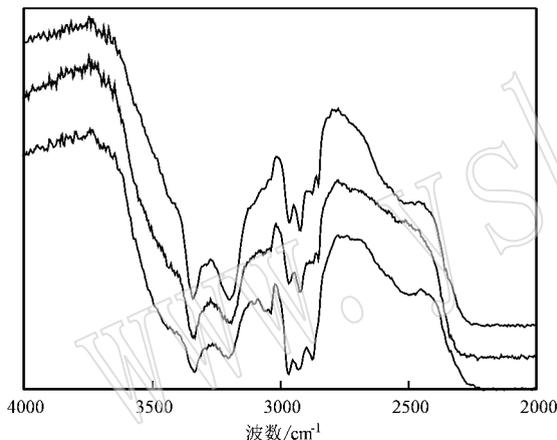


图2 充填晕长石的样品不同方向的透射红外光谱图  
(李建军等, 2011b)

Fig. 2 The FTIR transmittance spectra collected in different direction through a filled Peristerite bead in another paper of the author (Li Jianjun, 2011b)

### 2.3 某些宝石在 $3\ 036$ 、 $3\ 058\ \text{cm}^{-1}$ 区域的吸收峰影响对充填的指认

对于一些宝石,在  $3\ 100\sim 3\ 000\ \text{cm}^{-1}$  这一敏感区间自身有吸收峰,常常会影响对充填的判断。如碧玺的  $3\ 080$ 、 $3\ 005\ \text{cm}^{-1}$  吸收峰容易造成充填假像(图3)。尽管由于方向或者品种(金属离子不同)的不同导致  $3\ 080$ 、 $3\ 005\ \text{cm}^{-1}$  峰有漂移,但要判定充填碧玺,一定要先找到这两个峰后再去寻找  $3\ 058$ 、 $3\ 036\ \text{cm}^{-1}$  峰。图3中4条碧玺的图谱,除了最下面的图谱有疑问外,其余的都不能判定为“充填”。

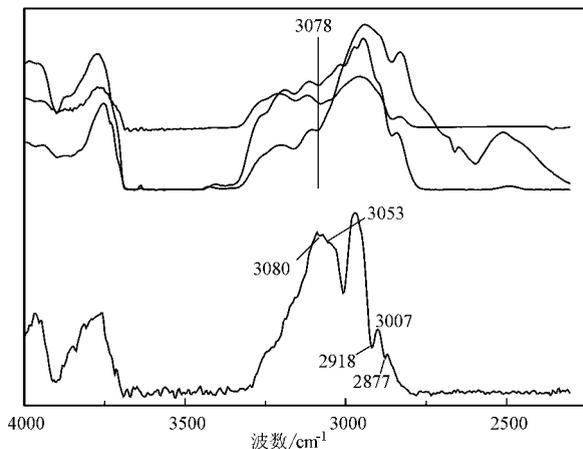


图3 归属碧玺自身的  $3\ 080$ 、 $3\ 005\ \text{cm}^{-1}$  吸收峰

Fig. 3  $3\ 080$  and  $3\ 005\ \text{cm}^{-1}$  peaks due to tourmaline not to the polymer

绿柱石类宝石,包括祖母绿和海蓝宝石,也存在相似问题。图4显示的谱图属于内部非常洁净的1粒祖母绿琢型海蓝宝石,其中  $3\ 038\ \text{cm}^{-1}$  的强吸收峰很容易认定为充填。

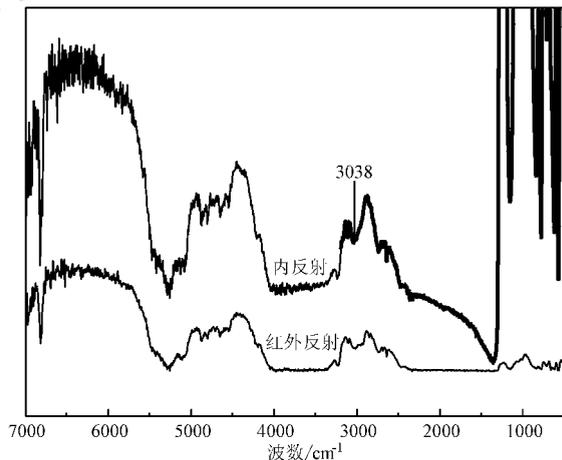


图4 1粒内部洁净的海蓝宝石的红外反射及内反射光谱图

Fig. 4 The internal reflectance spectrum of a flawless aquamarine and that collected as surface reflectance

但从图5中,我们需要重新审视  $3\ 030\ \text{cm}^{-1}$  左右吸收峰为什么单独出现而未伴随  $3\ 058$ 、 $2\ 920$ 、 $2\ 850\ \text{cm}^{-1}$  等吸收峰。也就是说要借助  $3\ 036$ 、 $3\ 058\ \text{cm}^{-1}$  判定海蓝宝石、祖母绿是否经过充填处理,一定要关注  $3\ 036$ 、 $3\ 058\ \text{cm}^{-1}$  和  $2\ 920$ 、 $2\ 850\ \text{cm}^{-1}$  的相对强度,一般来说,前者弱于后者才可能是充填处理的证据。

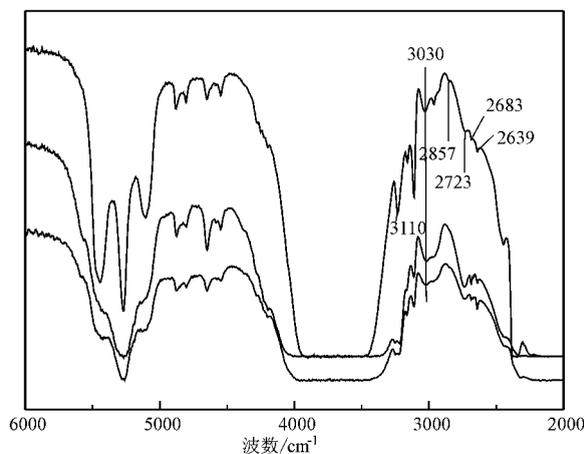


图 5 归属绿柱石的  $3\ 030\ \text{cm}^{-1}$  左右吸收峰示意

Fig. 5 The  $3\ 030\ \text{cm}^{-1}$  peaks in the picture due to the beryl not to polymer

而单纯  $3\ 030\ \text{cm}^{-1}$  (偶尔还会伴随  $2\ 965$  和  $2\ 925\ \text{cm}^{-1}$ ) 峰的出现应该归属于绿柱石本身 (Fernandes *et al.*, 2003), 因此在判定的时候,  $2\ 850\ \text{cm}^{-1}$  左右峰有时就具有重要意义。当  $3\ 058$  (和  $3\ 036$ ) 和  $2\ 920\ \text{cm}^{-1}$  (可伴随  $2\ 965$ )、 $2\ 850\ \text{cm}^{-1}$  左右峰同时出现且具有上述强弱关系时, 可以判定为充填处理 (图 6)。但是, 如果  $3\ 058\ \text{cm}^{-1}$  峰不明确, 仅  $3\ 030\ \text{cm}^{-1}$  左右的吸收可以认定, 建议用酒精清洗样品。清洗后, 强的  $2\ 850\ \text{cm}^{-1}$  吸收峰消失或者不再表现上述的强弱关系, 则不能确定是否经充填处理, 或者说, 样品未经含苯环的聚合物充填。

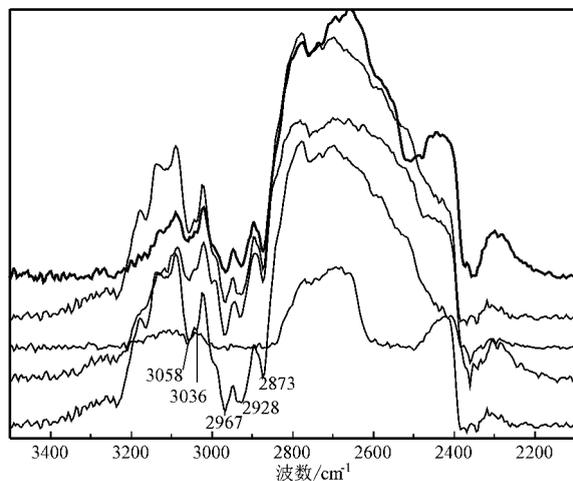


图 6 充填祖母绿、充填海蓝宝石的红外示意图

Fig. 6 These spectra present the emerald or aquamarine polymer-impregnated

另外需要说明的是,  $3\ 030\ \text{cm}^{-1}$  (偶尔还会伴随  $2\ 965$  和  $2\ 925\ \text{cm}^{-1}$ ) 吸收峰不是所有绿柱石都具有, 但有些天然绿柱石的确具有这样的吸收峰。

### 3 讨论

#### 3.1 对宝石充填物的研究较少影响对测试信息的判断

前文提到了充填宝石进行红外光谱测试时, 可能因为充填物的量较少、形状、分布特殊而存在光路不经过充填物的情况。另外还存在的情况是, 目前宝石学上对充填物复杂程度和认识并不充分, 众多的宝石学家难以对充填物的物理、化学属性做系统性研究, 目前仅仅见 Johnson 等 (1999a, 1999b) 对用于充填祖母绿的多种有机物进行过较全面的对比研究。笔者在实际检测过程中曾发现, 很多碧玺、水晶的充填物比较特殊, 在显微镜下可以见到冷凝的凹痕, 用普通的钢针可以扎上凹坑而无碎裂现象, 用红外光谱瞄准目标测试, 甚至采集目标部位的显微透射红外光谱, 得到的谱图相比宝石主体的谱图而言, 并无差异。可见对于这类充填宝石的识别, 过于依赖红外光谱风险很大。

同样基于对充填物研究信息的匮乏, 红外光谱对充填绿松石、大理石以及孔雀石、萤石和石榴石的充填指认也是贡献与风险共存, 甚至一定程度上风险大于贡献。当然, 这几种宝玉石情况又各异。绿松石、孔雀石几乎不透明, 所以, 红外判定其是否经过充填需要借助反射光谱中微弱的充填物信号或者借助粉末压片法采集光谱。前者往往因为信噪比不好而难以被提升为鉴定证据, 后者却受次要成分检测限的影响而导致测试效果不佳, 毕竟粉末压片法样品量较少, 获得的信号更多的是体现粉末样品中的主成分。

大理石首饰、摆件类样品在  $3\ 500 \sim 2\ 500\ \text{cm}^{-1}$  区域内几乎全吸收。一些有机物充填的大理石反射红外光谱可以呈现有机物特征, 但规律性相对较差。

此外, 关于绿松石的充填目前尚未公开的专利方法很多, 所使用的多种充填物在红外光谱下不敏感, 也增加了红外在指认绿松石充填时的风险。

表 1 中还提到了石榴石, 但笔者在日常检测中, 很少见到过经充填处理的石榴石, 倒是对众多存在于石榴石晶体宝石表面的弱光泽部位进行过大量测试后证实为矿物包体 (李建军等 2011a)。但考虑到

多数晶体石榴石宝石在 $3\ 500\sim 2\ 500\text{ cm}^{-1}$ 范围内有较好的通过率,如果有引起 $3\ 036$ 、 $3\ 058\text{ cm}^{-1}$ 吸收峰的充填物存在的话,常规红外检测可以测到,因此,姑且将石榴石列入表1的第2类中。

方解石、欧泊、鸡血石、珊瑚、琥珀等宝玉石尽管也会进行有机充填,但因为样品属性,导致直接透射采集不到有效信号,不允许进行粉末压片测试或者粉末压片测试会“一叶障目”,因此,暂时不建议借助红外光谱手段指认充填。红外对充填钻石的指认暂时无意义,在此不赘述。红外对充填红宝石的鉴定有重要意义,但与本文主题不符,在此也不详述。

### 3.2 传统材料的新结构类型打破了 $3\ 036$ 、 $3\ 058\text{ cm}^{-1}$ 吸收规则

一些新型的环氧树脂材料应用的普及化,打破了环氧树脂必有苯环结构的传统(陈平等,2011),如海因环氧树脂、酰亚胺环氧树脂以及一些不含苯环且含有有机硅、有机铁环氧树脂的软化点(软化温度)、黏度、固结收缩膨胀度等指数以及固化剂、稳定剂等附属材料都很适合制作翡翠B货等充填宝玉石,且现在绝大多数珠宝检测机构难以检测。

## 4 结论

文章对当前市场上可能经过充填处理的宝石品种进行分类归纳认为:

有机充填物在显晶质集合体玉石中广泛存在时,如果玉石在 $3\ 100\sim 3\ 000\text{ cm}^{-1}$ 区域有较高的通透性,则可以借助 $3\ 036$ 、 $3\ 058\text{ cm}^{-1}$ 吸收峰指认充填处理。

对于绿柱石类宝石、碧玺,由于宝石自身在 $3\ 100\sim 3\ 000\text{ cm}^{-1}$ 区域有吸收,因此,借助 $3\ 036$ 、 $3\ 058\text{ cm}^{-1}$ 吸收峰指认充填应该谨慎,须与 $2\ 920$ 、 $2\ 850\text{ cm}^{-1}$ 吸收峰强度比较, $2\ 920$ 、 $2\ 850\text{ cm}^{-1}$ 吸收峰强度强于 $3\ 036\text{ cm}^{-1}$ 、 $3\ 058\text{ cm}^{-1}$ 吸收峰时可指认充填。

此外,水晶、祖母绿和海蓝宝石、碧玺、晕长石、萤石等宝石的充填物往往仅仅在宝石的局部区域分布,因此借助红外光谱指认充填时应多方向采集谱图进行比较,尽管如此,如果获得的谱图没有 $3\ 036$ 、 $3\ 058\text{ cm}^{-1}$ 吸收峰,对于水晶、碧玺、萤石等来说,仍不能排除充填的可能。

宝石充填物的复杂性、多样性和相关研究的相对匮乏,加上宝玉石的无损检测特点决定了红外有效信号欠缺,导致红外光谱在指认绿松石、大理石和

孔雀石、萤石等宝玉石的充填时具有较大风险,建议谨慎使用。

## References

- Fernandes S, Khan M and Choudhary G. 2003. A compilation of infrared absorption spectra of some specific gemstones, as an aid to their identification[J]. *The Australian Gemmologist*, 21(9):361~367.
- Fritsch E, Wu S T, Moses T, et al. 1992. Identification of bleached and polymer impregnated jadeite[J]. *Gems & Gemology*, 28(3):176~187.
- Johnson M L, Elen S and Muhlmeister S. 1999a. On the identification of various emerald filling substances[J]. *Gems & Gemology*, 35(2):82~107.
- Johnson M L, Elen S and Muhlmeister S. 1999b. Characterization of some emerald filling substances[J]. *Gems & Gemology*, 35(3):149~151.
- Li Jianjun, Liu Xiaowei, He Wenjun, et al. 2011a. Infrared spectral proof of an out of phase material on surface cavity of almandine[J]. *Journal of Gems and Gemmology*, 13(3):38~41(in Chinese).
- Li Jianjun, Liu Xiaowei and Li Guihua. 2011b. Methods for identifying polymer-filled peristerite[J]. *Journal of Gems and Gemmology*, 13(4):43~46(in Chinese).
- Li Jianjun, Sun Yuan, Hao Wangjiao, et al. 2009. Polymer-filled aquamarine[J]. *Gem & Gemology*, 45(3):197~199.
- Wang Yamei and Yang Mingxing. 2008. Filling Treatment of Semi-precious Stones[J]. *Journal of Gems and Gemmology*, 10(4):23~27(in Chinese).

## 附中文参考文献

- 陈平,刘胜平,王德中. 2011. 环氧树脂及其应用[M]. 北京:化学工业出版社,2~83.
- GB/T16552-2010, 珠宝玉石名称[S]. GB/T16553-2010, 珠宝玉石鉴定[S].
- 李建军,刘晓伟,程佑法,等. 2008. 充填海蓝宝石的特征与鉴定[J]. *中国宝石*, 17(1):187~189.
- 李建军,刘晓伟,何文军,等. 2011a. 铁铝榴石表面坑洞内一种异相材料的红外光谱证据[J]. *宝石和宝石学杂志*, 13(3):38~41.
- 李建军,刘晓伟,李桂华. 2011b. 注胶晕长石的鉴定方法[J]. *宝石和宝石学杂志*, 13(4):43~46.
- 王雅玫,杨明星. 2008. 中低档宝石的充填处理[J]. *宝石和宝石学杂志*, 10(4):23~27.