



青金石仿制品的鉴定研究

吴之瑛¹, 王时麒¹, 凌潇潇², 袁淼³

(1. 北京大学地球与空间科学学院, 北京 100871; 2. 中国科学院地质与地球物理研究所, 北京 100029;
3. 北京莱市口百货股份有限公司, 北京 100053)

摘要: 本文分别采用宝石显微镜、偏光显微镜、X 射线粉末衍射仪和傅里叶变换红外光谱仪等仪器对在北京珠宝市场上收集到的 4 种仿青金石样品进行了常规宝石学、矿物学、谱学特征研究。结果表明, 该 4 种仿青金石样品可以分为两类: 一类为其他天然岩石染色仿造青金石, 另一类为人工再造仿制青金石, 后一类仿制品是由有机胶粘结方解石、青金石、黄铁矿等矿物颗粒经铸模成型制得。通过肉眼观察和放大检查其宝石学特征, 可以对青金石及其仿制品进行初步鉴别, 通过 XRD 和红外光谱可对其进行结论性鉴定与区别。

关键词: 仿青金石; 宝石学特征; X 射线粉末衍射; 傅立叶变换红外光谱; 鉴定

中图分类号: P619.28⁺3

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2014)S0-0141-05

Research on identifications of lapis lazuli imitations

WU Zhi-ying¹, WANG Shi-qi¹, LING Xiao-Xiao² and YUAN Miao³

(1. School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China; 2. Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China; 3. Beijing Caishikou Department Store Co., Ltd, Beijing 100053, China)

Abstract: In this paper, the gemological, mineralogical and spectral characteristics of four kinds of imitation lapis lazuli samples collected in the jewelry market of Beijing were studied by such means as gem microscope, polarizing microscope, X-ray powder diffraction and Fourier transform infrared spectroscopy. The results show that the four imitation samples can be grouped into two categories, one is dyeing marble and the other is man-made stone. The latter imitations mainly composed of calcite, lapis lazuli and pyrite grains are cemented by epoxy resin and were made with the mold. Lapis lazuli and their imitations can be preliminarily identified according to visual observation and amplification research on their gemological characteristics. Furthermore, identification and distinction can be carried out by XRD and infrared spectrometer.

Key words: lapis lazuli imitation; gemological characteristics; X-ray powder diffraction; Fourier Transform Infrared Spectrum; identification

青金石是一种半透明至不透明的蓝色半宝石,由接触交代变质作用形成,主要赋存于镁质砂卡岩中和钙质砂卡岩中。主要矿物为紫蓝色至绿蓝色的青金石、方钠石、蓝方石,常因含有方解石、黄铁矿、辉石等次要矿物而呈现黄色、白色、墨绿色的色斑(张蓓莉, 2006)。青金石的主要产出国为阿富汗、智利、美国、缅甸、俄罗斯等,中国尚未发现青金石矿床。

《石雅》云:“青金石色相如天,或复金属散乱,光辉灿烂,若众星丽于天也”。青金石石如其名,深蓝的底色上,金黄色星点闪动,高贵而神秘。由于它的端庄富贵,易于雕刻,自春秋战国以来,青金石就是皇家青睐的重要玉石,且属于佛教七宝之一。但近几十年,中国市场对青金石的认可度并不高,其市场知名度和占有率远低于翡翠、和田玉等玉石。近

两年来,随着中国珠宝市场的不断升温,青金石开始被越来越多的大众消费者所了解和喜爱,其市场价格也成倍增长,与此相应,市场上出现了很多仿制品。

本文在市场调研的基础上,收集了多种青金石的仿制品,采用偏光显微镜观察、X 射线粉晶衍射及傅立叶变化红外光谱等方法对这些样品进行了详细的显微特征及成分特征研究后,总结了其各自的矿物学、岩相学及宝石学特征,以期为更准确快速区分青金石及其仿制品提供参考依据。

1 宝石学特征

1.1 外观特征

样品 F1 为直径 4.5 cm 的蓝色圆球(图 1a),树脂光泽,不透明,蓝色较为均匀,用酒精棉擦拭表面微微掉蓝色,故认为其蓝色应是某种颜料染色,球体有大小形状不规则的黄色金属光泽矿物呈点状均匀分布,另外可见细小的白色矿物呈斑状分布,样品切开后,截面为较均匀的蓝色,且不规则黄色金属光泽矿物仍呈较均匀的点状分布,样品表面及新鲜切面可见不规则凹坑,经稀盐酸实验,白色矿物有起泡现象,样品粉末为淡蓝色。

样品 F2 被制成直径为 1.2 cm 的打孔圆珠(图 1b),颜色为蓝色,玻璃光泽,不透明,粒状断口,具分散的晶面反光;放大观察,蓝色在矿物颗粒间分布;用酒精棉擦拭表面掉色,故认为其蓝色应是某种颜料染色;经稀盐酸实验,样品 F2 表面有起泡现象;粉末为淡蓝色。

样品 F3 为直径约 1.2 cm 的蓝色打孔圆珠(图 1c),玻璃光泽,不透明,参差状断口;表面蓝色深浅不均匀,深蓝色部分呈不规则网状分布;热针实验有胶的反应,样品切开后,发现表面附有一层透明的膜;用酒精棉擦拭样品截面掉色,故认为其蓝色应是某种颜料染色;经稀盐酸实验,样品截面有起泡现象,粉末为淡蓝色。

样品 F4 为直径约 1 cm 的蓝色打孔圆珠(图 1d),树脂光泽,不透明,参差状断口;表面蓝色非常均匀,有不规则黄色金属光泽矿物呈斑状分布,黄色斑块数量少而粒度大,边沿平直;酒精棉擦拭表面不掉色;经稀盐酸实验,表面有起泡现象,粉末为淡蓝色。

1.2 偏光显微镜观察

将样品磨制成 30 μm 的薄片后,在 Leica 偏光显

微镜下对样品 F1、F2、F3、F4 等 4 个样品进行了仔细观察。

样品 F1 在单偏光下可见到黄铁矿、方解石等矿物分散在胶当中,方解石在单偏光下无色透明,呈不规则粒状,粒径在 0.01~0.2 mm 之间变化。黄铁矿在单偏光下不透明,呈不规则粒状分布,粒径在 0.01~0.3 mm 左右,蓝色的颜料沿着胶分布,主要分布在矿物的边界周围,如图 2a。

在样品 F2 中,只见到呈变晶粒状结构的白云石矿物,在单偏光下无色透明,两组解理发育,粒径在 0.3 mm 左右。可见蓝色染料分布在白云石矿物的缝隙之间,如图 2b。

在样品 F3 中,可见到蓝色染料分布在矿物的缝隙之间。矿物呈粒状结构,高级白干涉色,为方解石,如图 2c。

在样品 F4 中,可见到非常细小的青金石矿物和方解石矿物分布在胶当中。有的青金石矿物的粒径非常小,在 5 μm 左右,方解石的粒径变化较大,较小的粒径在 10 μm 左右,薄片很少见到黄铁矿,而且黄铁矿的粒径相对于其他矿物显得特别大,呈不规则粒状分布,如图 2d。

1.3 密度与硬度

采用静水力学法对所有样品的密度进行了测量,其中样品 F2、F3、F4 由于打有孔洞,可能会因为残存空气而在测量密度时存在误差。用点测法对所有样品的折射率进行了测量。所得数值见表 1。

其中 F1 肉眼观察含有大量黄铁矿,但密度却偏低;F4 的密度则明显低于青金石密度。4 个样品的折射率均区别于青金石的折射率(青金石折射率为 1.50)。

2 谱学特征

2.1 X 射线粉晶衍射

在北京北达燕园微构分析测试中心采用 Dmax 12kw 粉末衍射仪对样品 F1、F2、F3、F4 进行测试,测试人张晓蕾。实验条件:CuK α (0.15418nm);管电压 40 kV,管电流 100 mA;石墨弯晶单色器;扫描方式: $\theta/2\theta$ 扫描;扫描速度:8 $^{\circ}$ (2 θ)/min;采数步宽:0.02 $^{\circ}$ (2 θ)。所得谱线见图 3。参考 JY/T009-1996 转靶多晶体 X 射线衍射方法通则,依据 PDF2 粉末衍射数据库进行对比分析,得出 F1 的主要矿物相是水铝矿、白云石、方解石、重晶石、黄铁矿、云母,F2 的

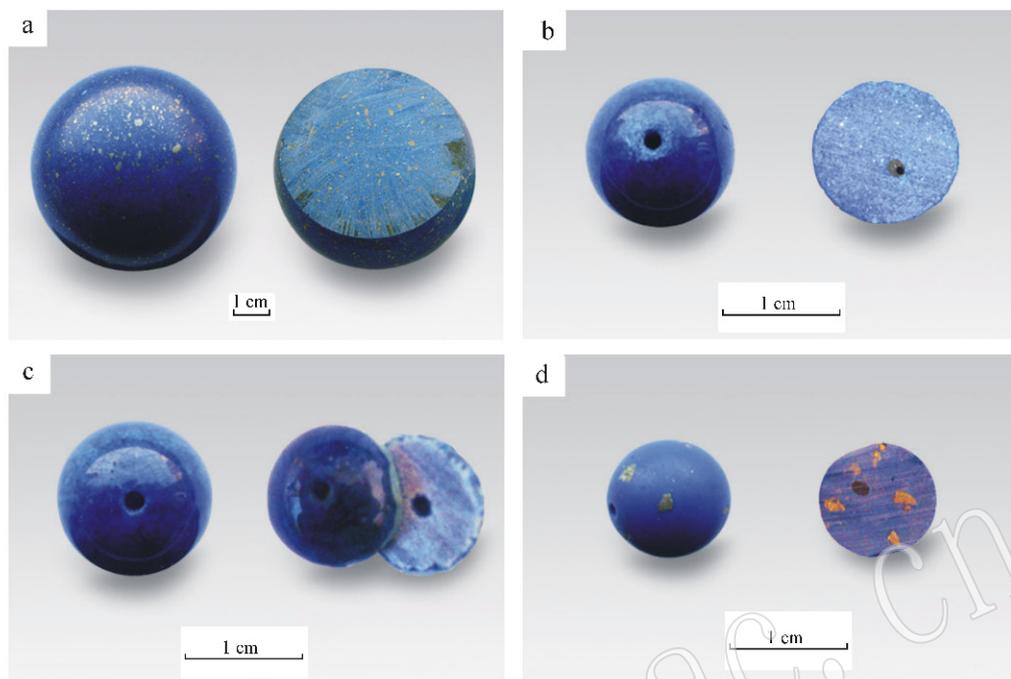


图 1 样品外观

Fig. 1 Appearance of samples

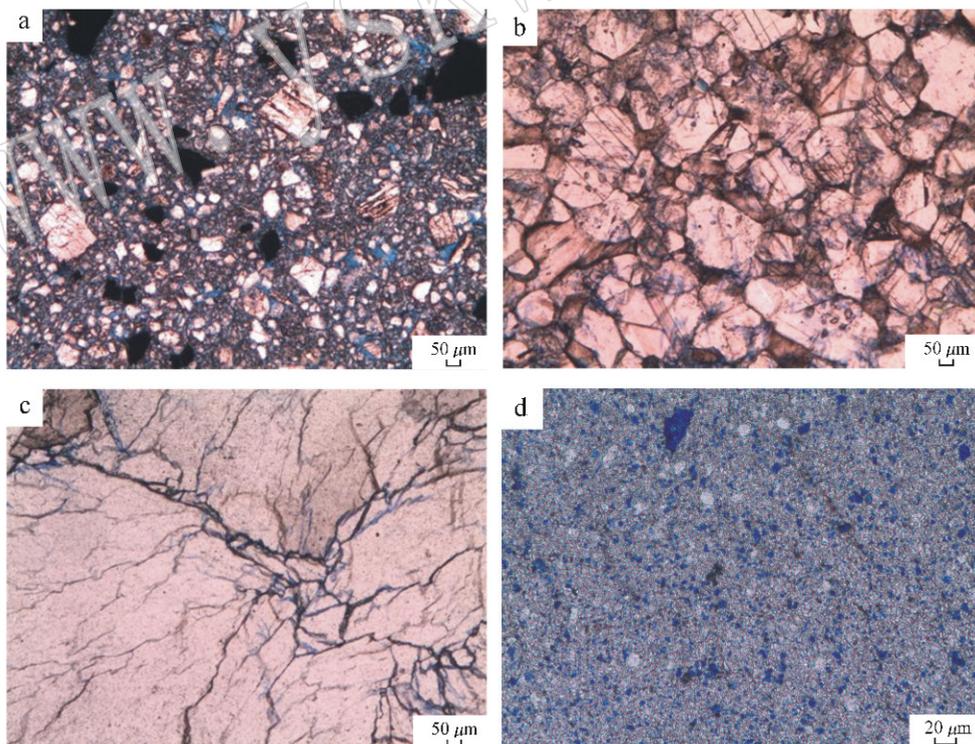


图 2 样品的偏光显微照片(单偏光)

Fig. 2 Microphotographs of samples

主要矿物相是白云石、方解石，F3 的主要矿物相是方解石，F4 的主要矿物相是方解石、青金石、黄铁矿(表

2)。通过 X 射线粉末衍射分析发现 F1、F4 的矿物相较多，F2、F3 的矿物相单一，为天然方解石和白云石。

表1 样品的折射率和密度

Table 1 Refractive index and density of samples

样品	折射率	密度(g/cm^3)
F1	1.55	2.676
F2	1.55	2.799
F3	1.54	2.619
F4	1.53	2.119

2.2 傅立叶变化红外光谱研究

为了进一步研究 F1、F4 是否为用胶粘连矿物碎屑制成的仿制品,运用红外吸收光谱继续对样品 F1、F4 进行研究分析。在北京大学宝石鉴定中心采用布鲁克 Tensor27 傅里叶变换红外光谱仪对样品 F1 和 F4 进行了红外光谱分析,采用 KBr 压片,分析

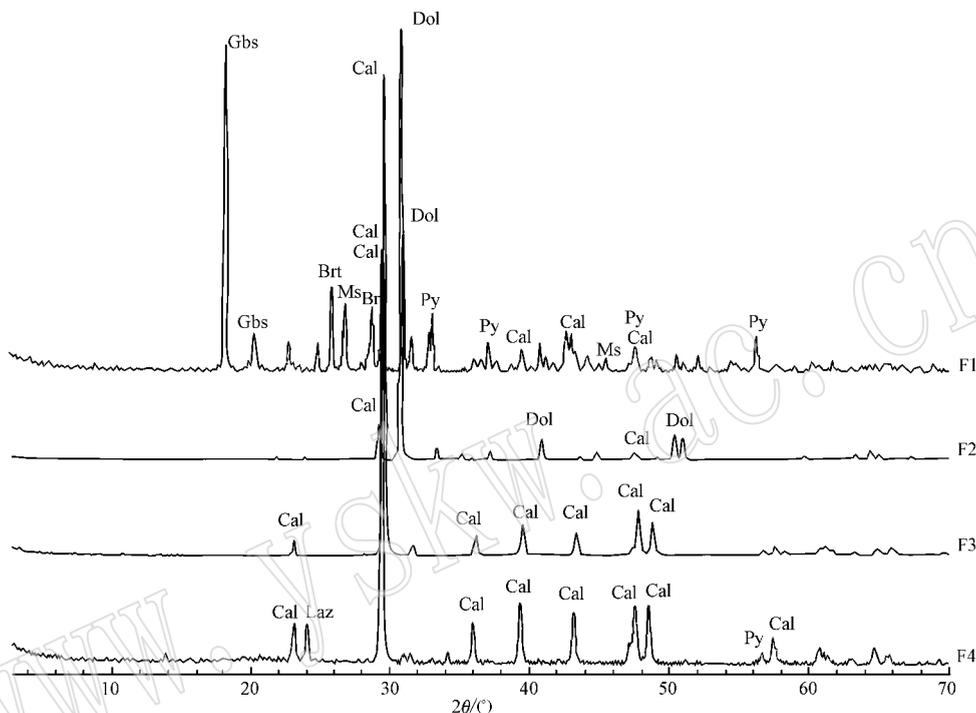


图3 样品的X射线粉末谱线

Fig. 3 X-ray spectrogram of samples

Cal—方解石; Ms—白云母; Py—黄铁矿; Brt—重晶石; Gbs—水铝矿; Dol—白云石; Laz—青金石(据沈其韩, 2009)
Cal—calcite; Ms—muscovite; Py—pyrite; Brt—barite; Gbs—gibbsite; Dol—dolomite; Laz—lazarite (from Shen Qihan, 2009)

表2 样品的X射线衍射分析结果

Table 2 Analytical results of X-ray powder diffraction in samples

样品编号	检出物相
F1	水铝矿 66%, 白云石 10%, 方解石 9%, 重晶石 9%, 黄铁矿 5%, 云母 1%
F2	白云石 93%, 方解石 7%
F3	方解石 100%
F4	方解石 90%, 青金石 9%, 黄铁矿 1%

范围 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 波数, 结果如图 4 所示。测试结果显示, 样品 F1 和 F4 的红外光谱均在 1730 cm^{-1} 附近出现强烈的吸收峰, 这是羰基 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰(翁诗甫, 2012), 这表明 F1 和 F4 中含有大量有机胶; 样品 F1 和 F4 均在 1434 cm^{-1} 附近出现强烈的吸收峰, 这是由碳酸盐引起; 样品 F1 的 $1020, 1090, 3465, 3526 \text{ cm}^{-1}$ 处的强吸收峰为水铝

矿的特征谱线, $605, 1115, 1175 \text{ cm}^{-1}$ 处的弱吸收峰为重晶石的特征谱线(彭文世等, 1982)。以上分析表明, 样品 F1 含有有机胶、水铝矿、碳酸盐矿物、重晶石, 样品 F4 含有有机胶和大量碳酸盐矿物, 这与 X 射线粉末衍射的结果相对应。

3 讨论

通过以上测试分析, 可将这 4 种青金石仿制品分为两类。

一类为其他天然岩石染色仿造, 如 F2 是染色白云石, F3 是染色方解石, 其中 F3 染色后覆有一层透明薄膜。通过肉眼观察, F2 和 F3 整体颜色均匀, 没有天然青金石常常呈现的白色团块; 颜色集中在裂隙和矿物颗粒边界处; 不具有青金石中常见的黄铁

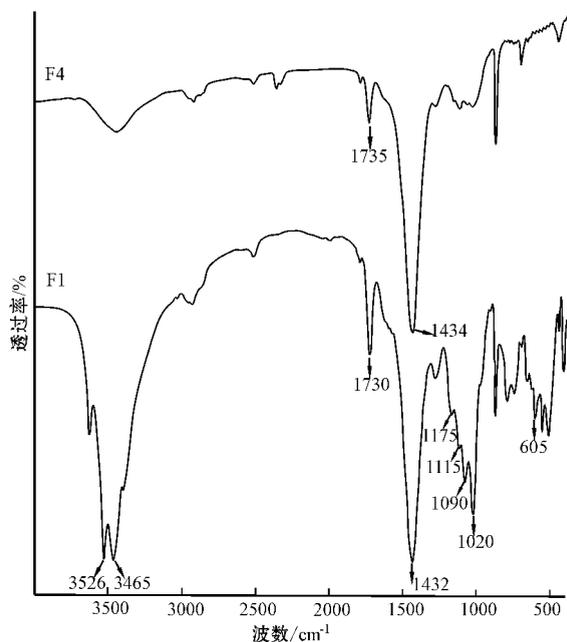


图 4 样品的红外光谱

Fig. 4 Infrared spectra of samples

矿斑点,硬度均较低,可被小刀刻划。

另一类为人造仿制品,如 F1 和 F4。制作方法大致为将一些矿物碎成粉末并染色,以有机胶为粘合剂,经铸模、固化成型制得。其中 F1 的主要矿物组分有水铝矿,次要矿物组分有白云石、重晶石、方解石、黄铁矿等。F4 的主要矿物组分为方解石,次要矿物组分有青金石和黄铁矿。这类仿制品的矿物组分随机性较大,各类矿物经人工加工后均可成为仿制原料。这类仿制品中,有的样品矿物组分虽然与天然青金石矿物组分相似,但仍可从颜色、结构、光泽、硬度等方面肉眼进行鉴定。比如,这类仿制品的颜色往往非常均匀,没有白色方解石团块,黄铁矿颗粒一般均匀地分布在整块材料中,且颗粒边缘平直;与热针接触有塑料味,能被小刀划动等等。如果采用上述方法鉴定仍无把握时,可采用红外光谱测出其有机胶峰。

根据以上研究,对比天然青金石的鉴别特征,可从多个方面区别青金石仿制品与天然青金石,具体见表 3。

表 3 天然青金石与仿青金石样品的鉴定特征

Table 3 Identification characteristics between Lapis Lazuli and its imitation samples

	天然青金石	I 类仿品(染色大理岩)	II 类仿品(人造仿制品)
颜色	绿蓝色至紫蓝色,大多数颜色不均匀,常因含方解石而有团块状白斑	均匀的蓝色或蓝紫色,放大检查可发现颜色集中在裂隙和颗粒间,无团块状白斑	颜色非常均匀,无团块状白斑,
共生矿物	黄铁矿矿物常呈小斑块或条纹状出现,且轮廓不规则	无黄铁矿	黄铁矿均匀地分布,且颗粒边缘平直
透明度	微透明,光纤灯靠近玉石表面,可见边缘产生蓝色光晕	半透明至不透明,无光晕	不透明
光泽	玻璃到树脂光泽	玻璃光泽	树脂光泽,光泽较暗淡
密度(g/cm^3)	2.75(± 0.25)	2.60~3.20	密度根据内含黄铁矿多少而变化,有的明显密度较小。如本文样品 F4 密度仅为 2.119 g/cm^3
硬度	蓝色部分小刀不能刻划	小刀可轻易刻划	小刀可轻易刻划
触感	凉	凉	温
荧光	共生的方解石发出团块状的粉红色荧光	发均匀的粉红色荧光,覆膜样品整体发出均匀的蓝白色荧光	整体发均匀的蓝白色荧光
热针法	与热针接触无变化	未覆膜样品与热针接触无变化,覆膜样品与热针接触有塑料味	与热针接触有塑料味

致谢 衷心感谢北京大学宝石鉴定中心孙丽华在红外光谱测试中给予的大力帮助。

References

- George Bosshart. 1983. Cobalt glass as a lapis lazuli imitation[J]. *Gems & Gemology*, Winter: 228~231.
- Peng Wenshi and Liu Gaokui. 1982. *The Atlas of Mineral Infrared Spectrum*[M]. Beijing: Science Press (in Chinese).
- Shen Qihan. 2009. The Recommendation of a systematic list of mineral abbreviation[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 28(5): 495~500 (in Chinese with English abstract).

- Weng Shifu. 2012. *Fourier Transform Infrared Spectrometry* (the second edition) [M]. Beijing: Chemical Industry Press (in Chinese).
- Zhang Beili. 2006. *Systematic Gemology* [M]. Beijing: Geological Publishing House (in Chinese).

附中文参考文献

- 彭文世,刘高奎. 1982. *矿物红外光谱图集* [M]. 北京: 科学出版社.
- 沈其韩. 2009. 推荐一个系统的矿物缩写表[J]. *岩石矿物学杂志*, 28(5): 495~500.
- 翁诗甫. 2012. *傅里叶变换红外光谱分析* (第二版) [M]. 北京: 化学工业出版社.
- 张蓓莉. 2006. *系统宝石学* (第二版) [M]. 北京: 地质出版社.