

水镁石——寿山石的一种新型仿制品

李建军¹, 刘晓伟², 程佑法¹, 刘化峰¹

(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 济南 250014)

摘 要: 在大批量流通的寿山石收藏品中混有异常样品, 本文在对其进行详细常规宝石学参数测验的基础上, 进行了红外光谱与 X 射线能量色散荧光光谱仪分析, 确定了矿物成分为水镁石。并在红外光谱测试手段的帮助下, 确定了水镁石中常见碳酸盐次要矿物的种类。

关键词: 水镁石; FTIR; EDXRF; 鉴别

中图分类号: P619.28; P575.4; P575.5

文献标识码: C

文章编号: 1000-6524(2010)S0-0100-09

Brucite, a new type imitation of larderite (Shoushan Stone)

LI Jian-jun¹, LIU Xiao-wei², CHENG You-fa¹ and LIU Hua-feng¹

(1. National Gold and Diamond Testing Center (NGDTC), Ji'nan 250014, China; 2. Shandong Institute of Metrology (SDIM), Ji'nan 250014, China)

Abstract: Larderite is a precious material for sealing and carving. Having found some specimens similar to larderite in lots of larderite carving and ornament markets, the authors tested their refractive index, specific gravity and Mohs' hardness and examined their U-V fluorescence and characteristics under microscope and in hydrochloric acid. Nevertheless, the data obtained are not convincing enough to determine the mineral names of the specimens. Assisted by infrared spectra (strong and keen peaks at $3\,698\text{ cm}^{-1}$, wide bands in $3\,500\sim 3\,400\text{ cm}^{-1}$ mean stretching vibration of —OH , the peaks at 560 cm^{-1} and 451 cm^{-1}), the authors identified the specimens as brucite. The energy dispersion X ray fluorescence spectra (EDXRF) have also verified the conclusion.

Key words: brucite; FTIR; EDXRF; identification

水镁石是提取金属镁和氧化镁的重要原料,也可以作为镁质耐火材料(马鸿文, 2005)。高纯度的水镁石在食品工业、排烟脱硫、水处理等方面有广泛应用(郑遗凡等, 2003)。致密块体产状的水镁石如果质地均匀、细腻滑润,透明度好,颜色因 Fe、Mn 的混入而丰富多变形,形成自然条纹、天然图案造型时,具有观赏价值,因而可以雕琢成工艺品。在日常珠宝检测中,作者检测到 1 个被称为“善伯”冻石和 2 个未归类寿山石的样品,检测结果却不是寿山石,而是

水镁石。

1 实验测试方法

本文采用常规宝石学手段与傅立叶变换红外光谱仪(FTIR)及 X 荧光能量色散光谱仪(EDXRF)进行实验分析,其中相对密度测量介质为去离子水,测量室内温度为 20.0°C ,所以介质密度取 $0.998\,203\text{ g/cm}^3$ (中国国家质量技术监督检验检疫总局, 2003)。

FTIR 为 Thermo Nicolet NexusTM 470 机器,配 镜面反射支架附件,配 CentaurusTM 型红外显微镜,测试方法用 KBr 压片透射法和镜面反射法。扫描次数均设为 16 次,先测量样品后扫描背景,分辨率为 4 nm^{-1} 。1 号样品底部有较大平面且不适合显微红外的样品台,采用镜面反射支架测试,珠子全部采用显微镜测试。

EDXRF 为 Thermo Noron QuanX EC 型机器,电压 20 kV,电流选择自动,实际测量电流为 0.08 mA,抽真空,测量时间预设 100 s,无滤片,Rh 靶。

2 结果与讨论

2.1 常规宝石学检验结果与讨论

如图 1、图 2 所示测试对象。图 1 中 1 号样品的确与寿山石类似,而图 2 中 2 号、3 号样品虽然也被当作“寿山石”送检,但笔者认为其与和田玉以及脱玻化玻璃更为相似,所以选择 4 号样品玻璃、5 号样品和田玉作为测试对比样品。



图 1 1 号样品照片

Fig. 1 Photo of No. 1 sample

分别对 5 件样品进行外观特征描述及规格、密度、摩氏硬度、折射率等项目进行测试,观察了长波紫外光下的发光性,观察了宝石显微镜(10~70 倍)下特征,并对每个样品包括每粒珠子进行滴盐酸实验。结果如表 1 所示。

从常规宝石学参数看,4 号样品的折射率、荧光性及放射状的微裂隙可以成为确定样品为玻璃的有力证据,但是,对于 5 号样品的折射率及盐酸反应、硬度范围,都使得确定宝石种属有很大困难。1 号、2 号、3 号样品由于特征的光泽、稳定的硬度和折射率



图 2 2 号、3 号、4 号、5 号样品局部照片

Fig. 2 Parts of photos of No. 2, No. 3, No. 4, No. 5 samples

基本确定了大方向为印章石类,但由于印章石类折射率多集中在 $1.53\sim 1.58$ 之间,硬度相当,宝石显微镜下特征不明显,所以,常规手段对这类玉石的鉴定具有难度。

2.2 FTIR 与 EDXRF 结果

2.2.1 FTIR 结果

通过 Omnic6.1a 之 preview data collection 功能快速确定 2 号、3 号样品的每颗珠子都具有与 1 号样品相同的红外光谱;对 2 号、3 号样品随机选择 5 粒珠子采集显微镜面反射红外光谱,对 1 号样品借助镜面反射支架采集红外光谱,结果如图 3。对获得的 $6\,000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 范围内各波数段进行放大时发现,取自 1 号样品的光谱、取自 2 号样品的 No. 2a、No. 2b 和取自 3 号样品的 No. 3a 光谱在 $1\,550\sim 1\,400\text{ cm}^{-1}$ 之间有反射峰带,如图 4。

由于多数矿物红外光谱文献都是采用 KBr 压片法采集的,基于文献查阅的需要,自 3 号样品随机抽 1 粒珠子刮粉末制样采集到如图 5 红外光谱。

4 号样品各粒珠子红外光谱一致性好,而 5 号样品在 $1\,600\sim 1\,400\text{ cm}^{-1}$ 之间有较大变化,如图 6。

2.2.2 EDXRF 结果

受样品仓限制,仅对 2 号、3 号样品进行 EDXRF 分析,所获得的谱图基本一致,如图 7 所示。

2.2.3 讨论

由镜面反射红外光谱图(图 3)可知,1 号、2 号、3 号样品主要反射谱带在 800 cm^{-1} 以下,图 5 谱线也给予验证,并且图 5 显示,在 $4\,000\sim 3\,000\text{ cm}^{-1}$ 范围内有 $3\,698\text{ cm}^{-1}$ 强尖峰和 $3\,420\text{ cm}^{-1}$ 宽谱带,该范围

表 1 各样品的常规宝石学特征
Table 1 Routine characteristics of specimens

样品编号	1	2	3	4	5
类型(category)	摆件	项链	手链	项链	项链
形状(shape)	雕件	圆珠	圆珠	圆珠	圆珠
规格(size , mm)	130×100×85	d = 8	d = 12	d = 8	d = 8
颜色(color)	褐红、淡灰绿	白	白	白	白
透明度(transparency)	半透明-微透明	半透明	半透明	半透明	半透明-微透明
光泽(luster)	油脂	蜡状	蜡状	玻璃	玻璃
密度(S.G , g/cm ³)	2.39	不可测	不可测	不可测	不可测
摩氏硬度(Mohs ' H)	2.5 *	2.5 * ~ 3	2.5 * ~ 3	6	3 ~ 6.5
折射率(点测) R.I.	1.55	1.56	1.56	1.52	1.57 ~ 1.62
紫外荧光(LW)	无	无	局部弱白	强蓝白	局部弱白
内部特征(microscope)	不规则絮状条纹	棉絮团	细粒 棉絮团	放射状微裂隙	细粒-糯米状
盐酸下(HCl)	无气泡,有腐蚀坑	无-弱气泡,有腐蚀坑	无-弱气泡,有腐蚀坑	无反应	剧烈气泡-无气泡
原标识名(Be Named)	“善伯尾矿”寿山石	寿山石	寿山石	玻璃	和田玉

* 以指甲作为对比标准。

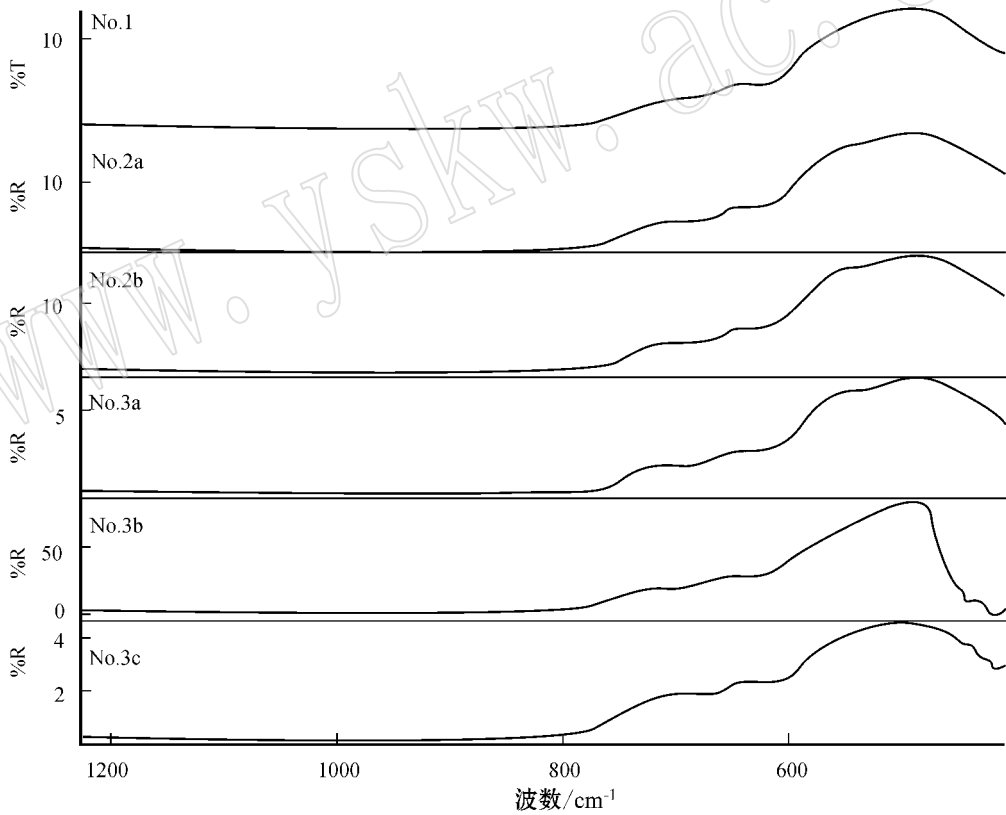


图 3 1 号样品及随机抽取 2 号、3 号样品中珠子的镜面反射红外光谱

Fig. 3 Reflectance IR spectra of No. 1 sample as well as some beads of No. 2 , No. 3 samples

内峰带应该归属—OH 键的吸收(马礼敦 ,2007) ,结合指纹区谱带的分布 ,该矿物成分应归属为金属元素的氢氧化物(彭文世等 ,1982) ,由此对照标准红外光谱图(彭文世等 ,1982) ,确定样品 1 号、2 号、3 号

为水镁石。

EDXRF 谱图中 ,除去 Rh 靶的强干扰峰 ,所测得的元素中 ,镁含量占绝对优势 ,这对红外光谱图的结果给予了很好的验证。

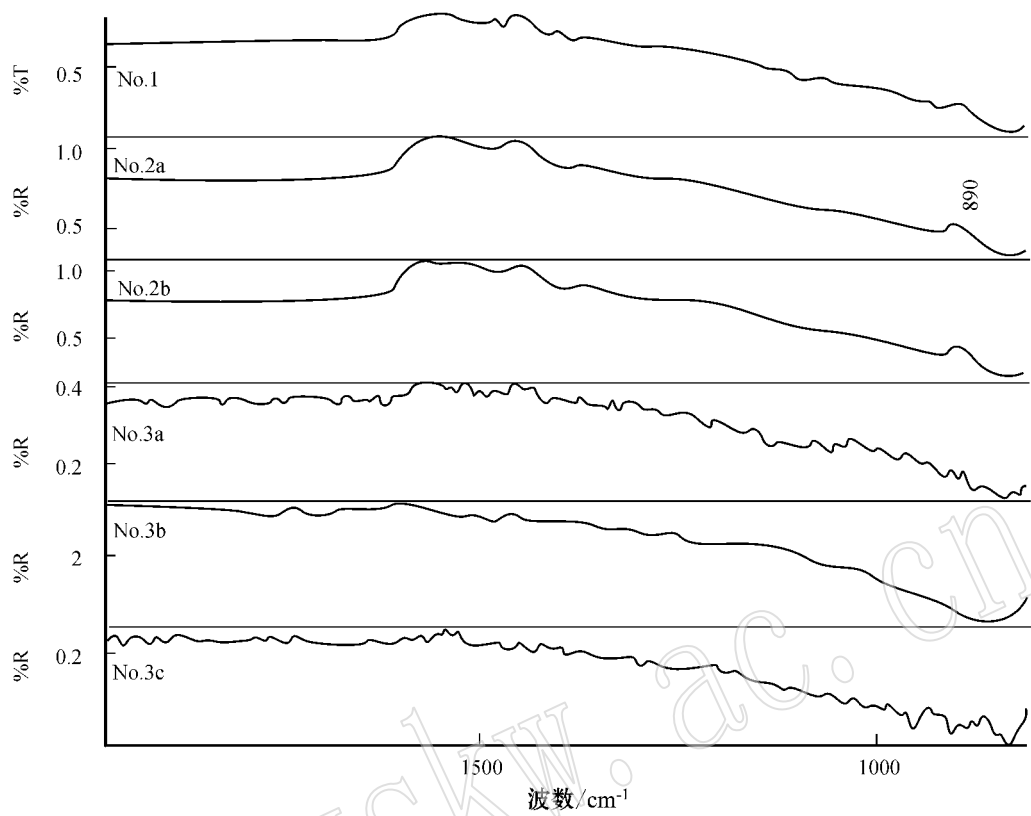


图 4 3 件样品谱线在 $2\,000\sim 800\text{ cm}^{-1}$ 范围内的特征
Fig. 4 IR spectra of Fig. 3 sample in $2\,000\sim 800\text{ cm}^{-1}$

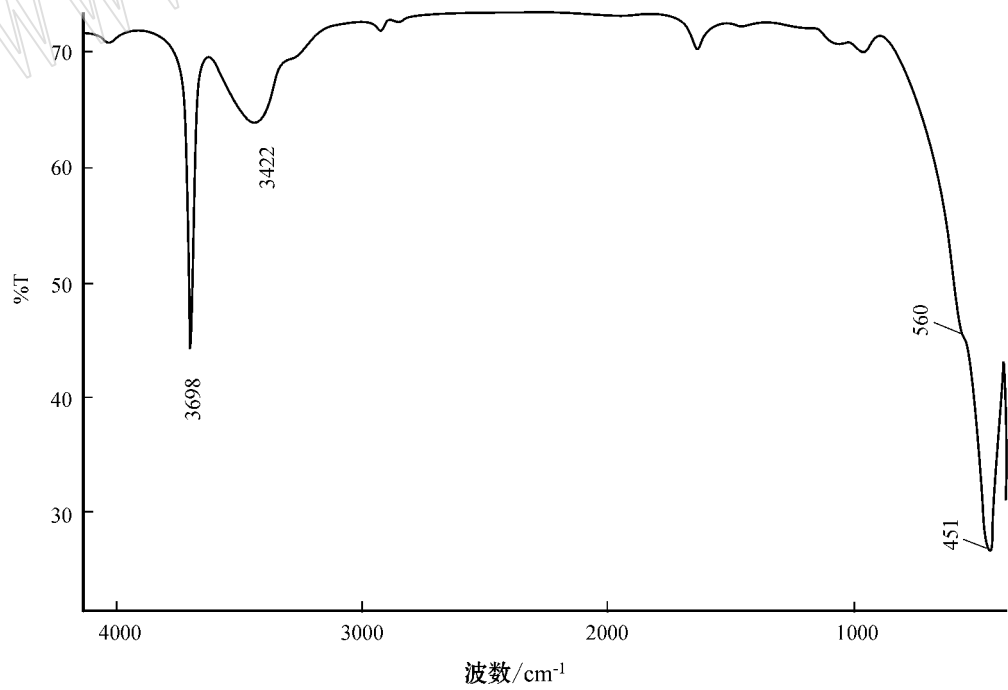


图 5 3 号样品某珠子的 KBr 法红外光谱
Fig. 5 IR spectra of a bead collected with KBr powder method

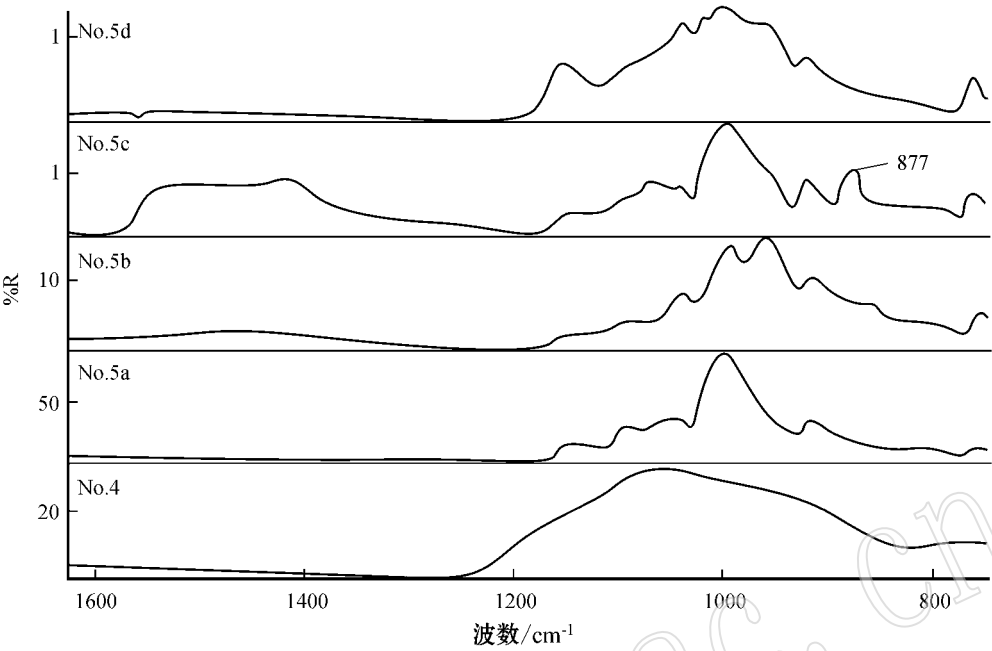


图 6 4 号、5 号样品的显微镜面反射红外光谱

Fig. 6 Reflectance spectra of some beads in No. 4 , No. 5 samples under IR microscope

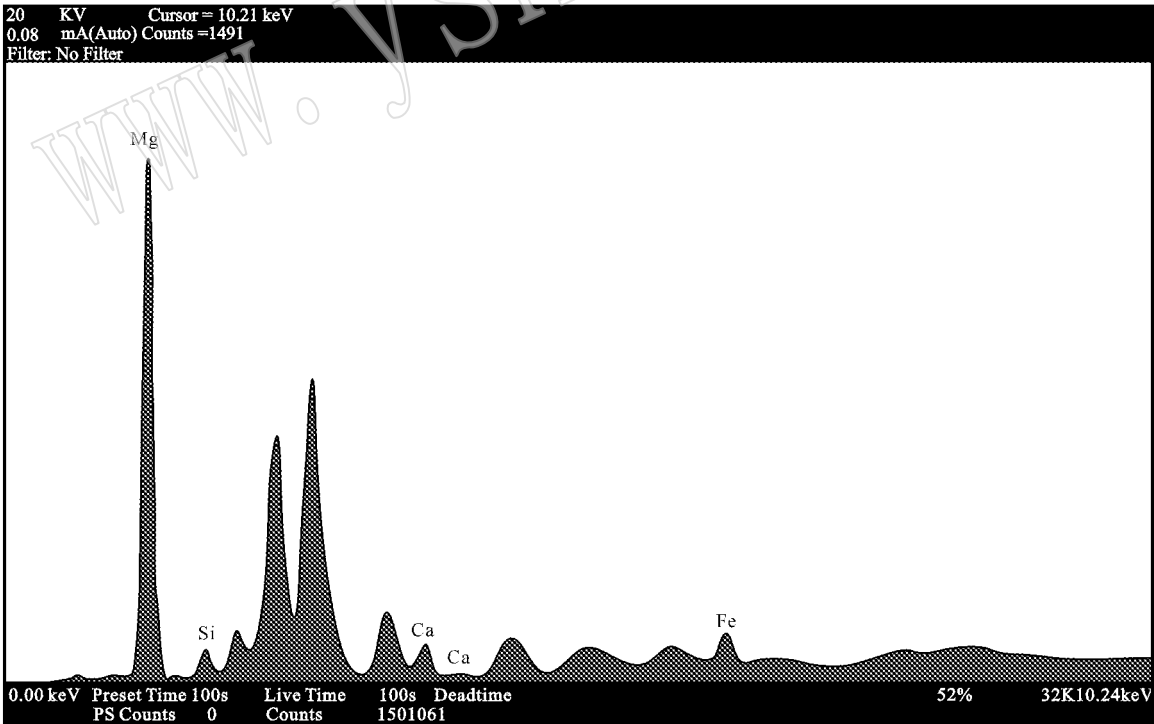


图 7 样品 2 号、3 号的 EDXRF 谱图

Fig. 7 EDXRF spectra of No. 2 , No. 3 samples

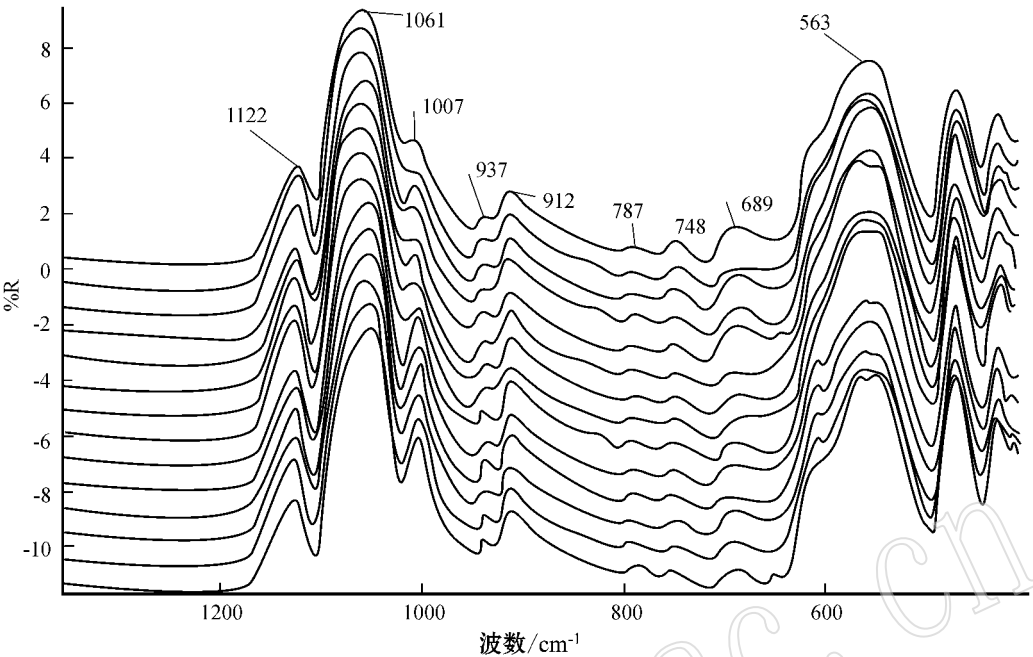


图 8 迪开石镜面反射红外光谱
Fig. 8 Reflectance spectra of dickite

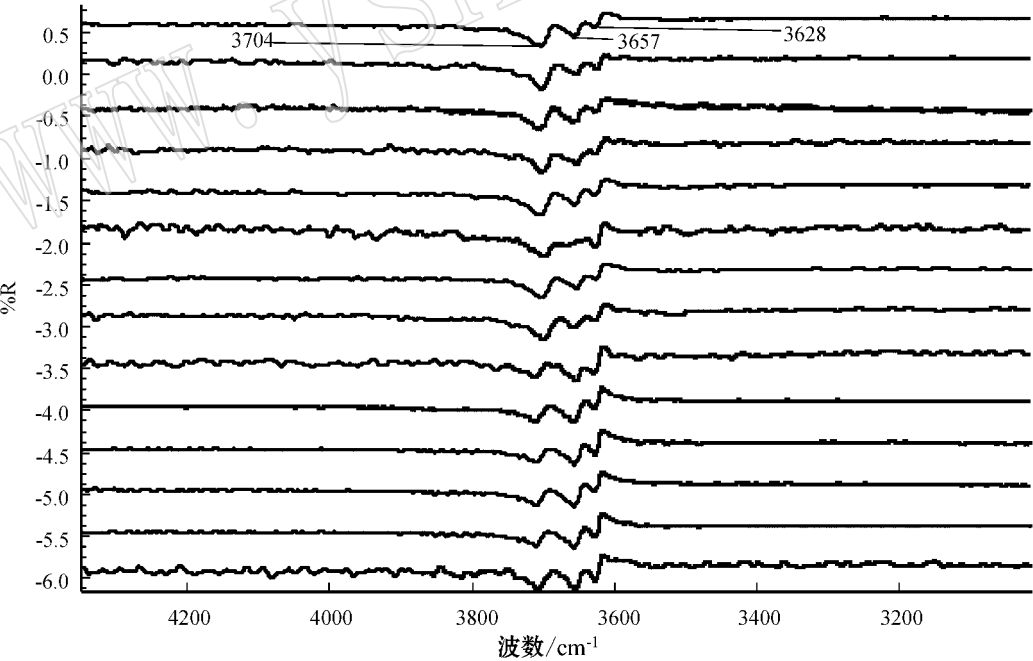


图 9 迪开石镜面反射红外光谱
Fig. 9 Reflectance spectra of dickite

而图 4 反映的 $1\,550\sim1\,400\text{ cm}^{-1}$ 之间有反射峰带,应该归属 CO_3 基团的伸缩振动(吴瑾光,1994),同时,该基团的弯曲振动频率(吴瑾光,1994)在 $900\sim670\text{ cm}^{-1}$ 之间应有体现。对照镁的碳酸盐矿物菱镁矿的标准图谱(彭文世等,1982),在测试谱线 No. 1、No. 2a、No. 2b 中均出现明显的 890 cm^{-1} 峰(图

4),由此可见,1号、2号样品主要矿物为水镁石,混有少量菱镁矿。

同理,5号样品是在透闪石矿物主体内混有一定量的铁白云石矿物,表现了在 $1\,600\sim1\,400\text{ cm}^{-1}$ 之间的 CO_3 基团的伸缩振动与 877 cm^{-1} 处(彭文世等,1982)的 CO_3 基团弯曲振动峰。这与文献介绍的

蚀变成因透闪石白云质大理岩(张蓓莉,2006)型软玉是吻合的。

而对于4号样品,由于形态非晶质,仅仅在 $1\,100\sim800\text{ cm}^{-1}$ 硅酸盐区域表现 SiO_4 基团的振动谱宽带,而无晶体形态硅酸盐的分裂谱峰。

文献(张蓓莉,2006)记载,寿山石的主要矿物成

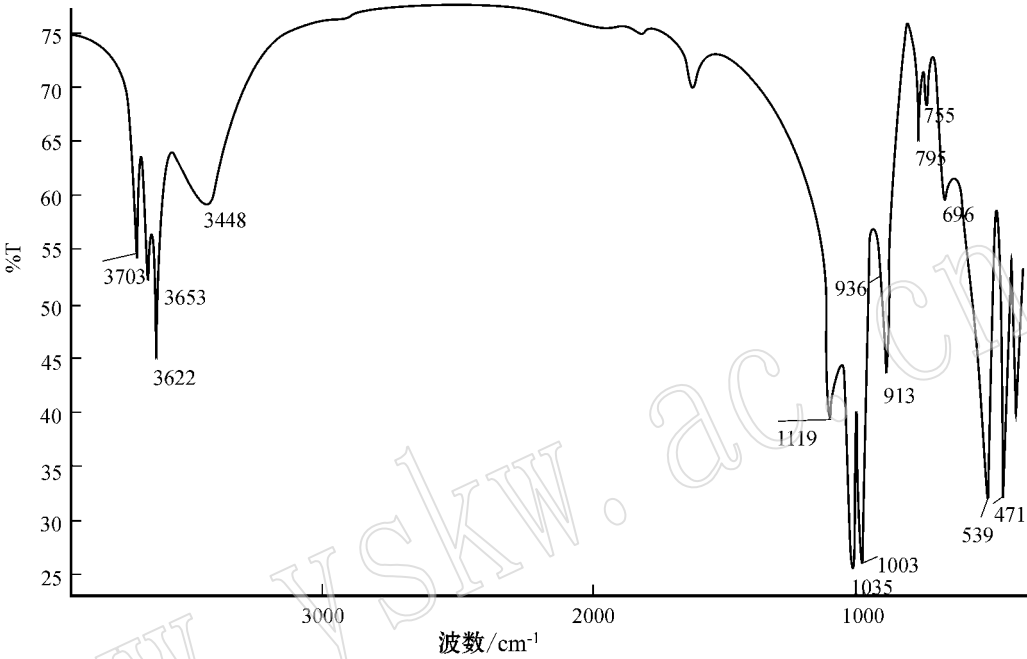


图 10 迪开石粉末 KBr 压片红外光谱

Fig. 10 IR spectra of dickite collected with KBr powder method

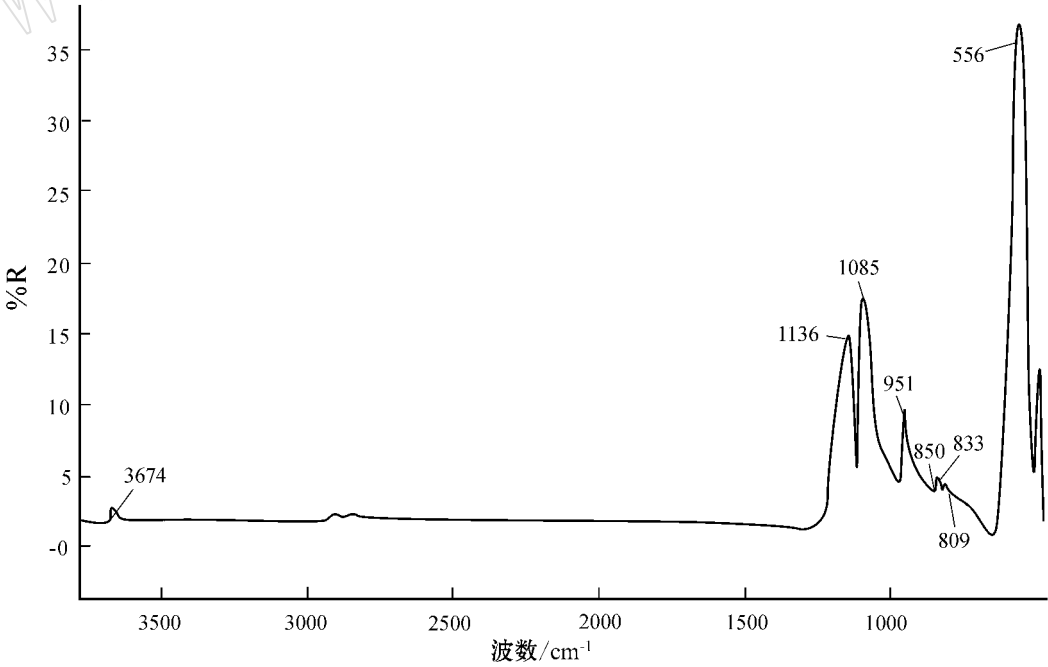


图 11 叶蜡石镜面反射红外光谱

Fig. 11 Reflectance spectra of pyrophyllite

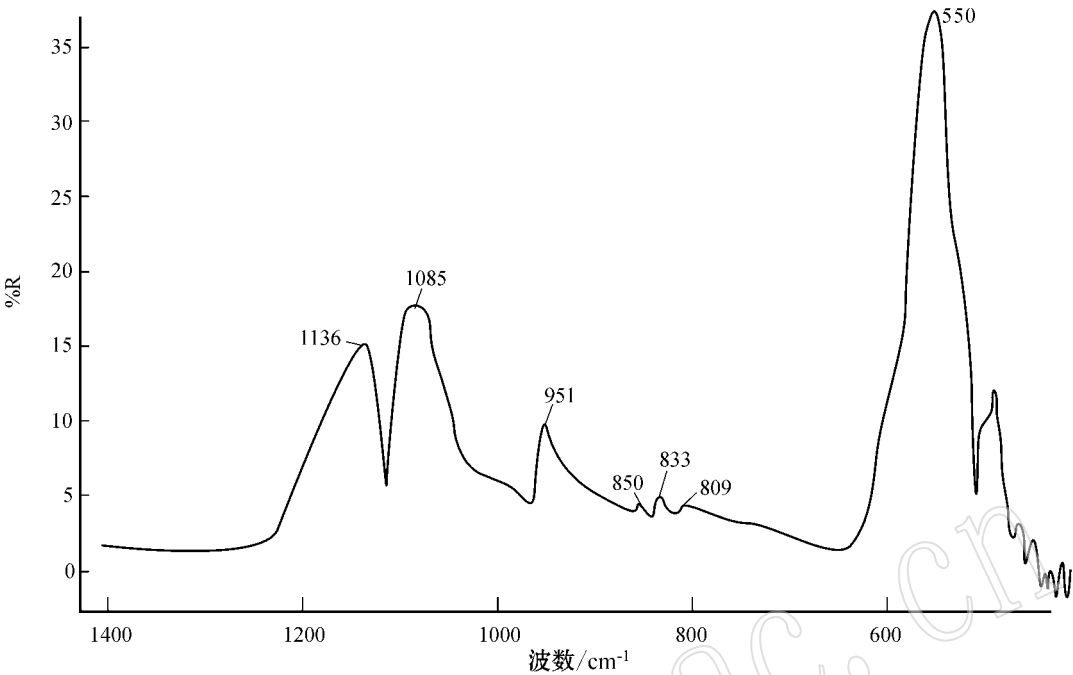


图 12 叶蜡石镜面反射红外光谱
Fig. 12 Reflectance spectra of pyrophyllite

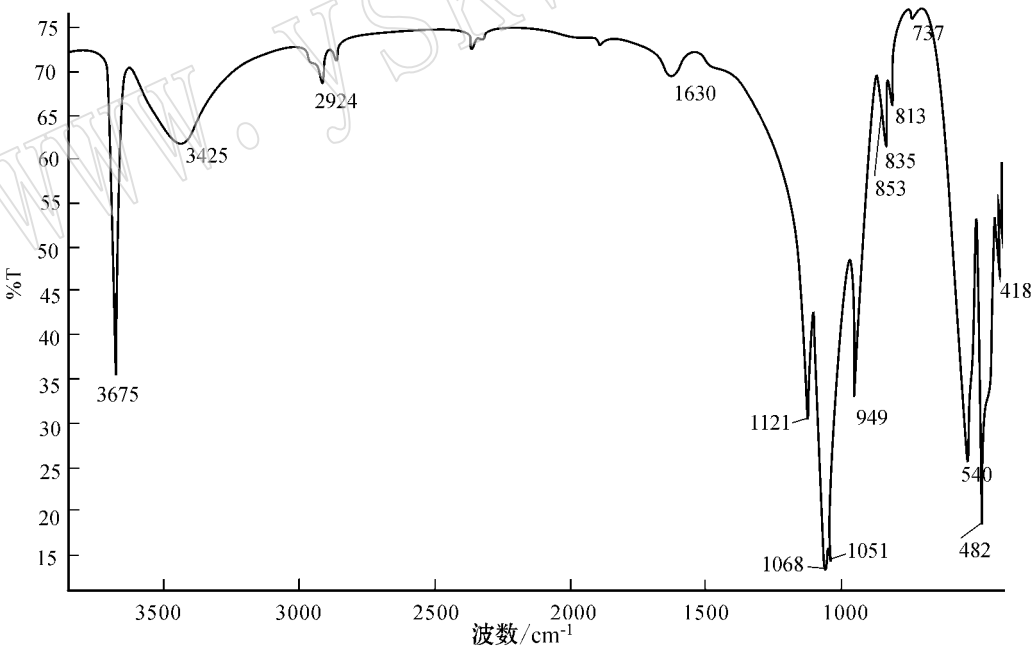


图 13 叶蜡石粉末 KBr 压片红外光谱图
Fig. 13 IR spectra of pyrophyllite collected with KBr powder method

分有迪开石、叶蜡石、高岭石、伊利石、珍珠石,次要矿物有石英、黄铁矿、硬水铝石、红柱石、绿帘石、绢云母等。迄今为止,没有发现以水镁石为主要矿物的寿山石类型。而据武新逢等(1999)的研究结果,寿山溪南侧和北侧的寿山石均是以迪开石等高岭石族矿物为主,而西侧的旗山则是以叶蜡石为主。笔者特地收集了纯度较高的迪开石、叶蜡石的红外光谱图,如图8~图14。由迪开石、叶蜡石、水镁石的

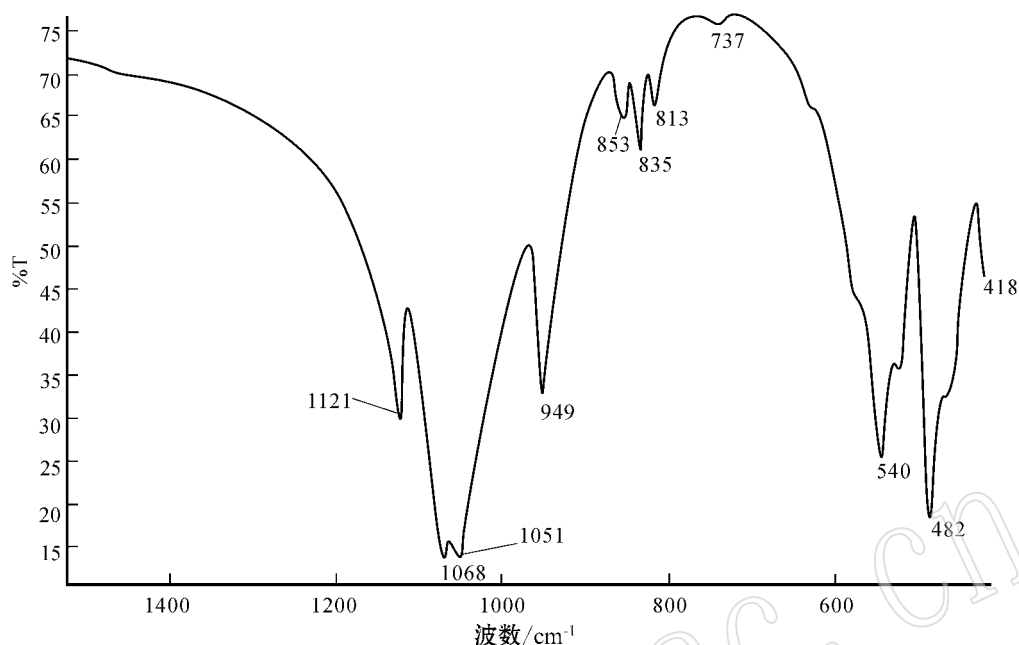


图 14 叶蜡石粉末 KBr 压片红外光谱图

Fig. 14 IR spectra of pyrophyllite collected with KBr powder method

红外光谱图可以看出, 3 种矿物的谱线特征性明显, 能很好地区分矿物属性。

3 结论

通过以上测试与分析, 我们可以看出: 水镁石以高档寿山石仿制品身份出现在收藏品市场上, 通过常规手段难以准确确定其矿物名称, 红外光谱、特别是 KBr 粉末压片法获得的红外光谱是其鉴定的必要手段与重要依据。利用 X 荧光能量色散光谱仪可以对其矿物成分进一步验证。

附中文参考文献

马鸿文. 2005. 工业矿物与岩石(第二版) [M]. 北京: 化学工业出版社

社, 215~218.

马礼敦. 2007. 高等结构分析 [M]. 上海: 复旦大学出版社, 145~197.

彭文世, 刘高魁. 1982. 矿物红外光谱图集 [M]. 北京: 科学出版社, 1~50, 129, 143, 147.

吴瑾光. 1994. 近代傅立叶变换红外光谱技术及应用(下卷) [M]. 北京: 科学技术出版社, 129~155.

武新逢, 崔文元. 1999. 寿山石的矿物学研究 [J]. 岩石矿物学杂志, 18(2): 186~192.

张蓓莉. 2006. 系统宝石学(第二版) [M]. 北京: 地质出版社, 365~374, 452~465.

郑遗凡, 岳林海, 等. 2003. 水热处理氢氧化镁微晶性质研究 [J]. 无机化学学报, 19(6): 636~640.

中国国家质量技术监督检验检疫总局. 2003. 中华人民共和国国家标准 珠宝玉石 鉴定 GB/T16553-2003 [S]. 北京: 中国标准出版社.