

两种与绿松石“菜籽黄”品种相似玉石的鉴定特征

孙丽华, 孙淼

(北大宝石鉴定中心, 北京 100871)

摘要: 目前市场上有两种黄绿色的玉石与绿松石中的“菜籽黄”品种的外观非常相似, 采用薄片观察、扫描电镜、红外光谱、拉曼光谱、X射线衍射分析等测试手段, 进行了矿物学、宝石学和谱学特征的研究, 结果显示, 两种玉石的主要矿物成分都为明矾石和磷灰石, 都定名为磷灰石-明矾石玉。在实验室常规检测中可以通过外观特征、常规宝石学特征和红外光谱与绿松石相区别。

关键词: 绿松石; 相似玉石; 扫描电镜; 鉴定特征

中图分类号: P578.92⁺2; P578.7⁺5

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2016)S1-0057-06

Identification of two kinds of jade similar to turquoise “Rapeseed Yellow” varieties

SUN Li-hua and SUN Miao

(Gems Appraisal Center of Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: Currently on the market, there are two kinds of yellow-green jade which are similar to turquoise “Rapeseed Yellow” varieties in appearance. The mineralogical, gemological, and spectral characteristics of the two kinds of yellow-green jade were studied by using slice observation, scanning electron microscopy, infrared spectrum, Raman spectroscopy and X-ray diffraction analysis. The results indicate that the main mineral components are alunite and apatite. The authors recommend the two kinds of yellow-green jade named apatite-alunite jade. In laboratory routine test, these jades can be distinguished from turquoise by appearance features, conventional gemological characteristics and infrared spectroscopy.

Key words: turquoise; similar jade; scanning electron microscopy; identification characteristics

近年来随着绿松石市场的繁荣, 各种相似玉石和仿制品层出不穷, 包括磷铝石冒充绿松石、菱镁矿染色仿绿松石以及碳酸盐粉末压制仿绿松石等。近来在市场上又发现两种玉石品种与绿松石的“菜籽黄”品种外观非常相似, 并冒充绿松石的“菜籽黄”进行销售。目前对于这两种相似玉石还没有相关的研究资料, 故从市场上购买这两种玉石样品和绿松石“菜籽黄”样品进行了对比研究。

1 宝玉石学特征研究

1.1 外观特征

对两种相似样品和绿松石“菜籽黄”样品各3块(图1)进行放大观察, 其外观特征如下:

共同点: 透明度均为微透明-不透明; 整体颜色相似, 均为黄绿色-黄褐色, 但颜色不均匀。

收稿日期: 2016-11-10; 修订日期: 2016-11-23

作者简介: 孙丽华(1978-), 女, 硕士, 宝石学专业, 主要从事宝玉石鉴定与研究工作, E-mail: slh2002@sina.com。



图 1 测试样品
Fig. 1 Photos of samples

不同点：第 1 种玉石中含有黄色斑点，斑点大小不一，分布较均匀；第 2 种玉石含黄白色花纹，花纹大小不一，不均匀分布；而绿松石“菜籽黄”样品中含有白色点状花纹，花纹形状大小，分布较均匀。

1.2 其它宝石学特征

使用折射仪实测折射率，静水力学法测定相对密度，并用莫氏硬度笔测定相对硬度，测定结果如表 1。第 1 种玉石的折射率为 1.57(点测)左右，相对密度为 2.82 左右，莫氏硬度为 6~7；第 2 种玉石的的折射率为 1.57(点测)左右，相对密度为 2.78 左右，莫氏硬度为 6~7；绿松石“菜籽黄”样品折射率为 1.61(点测)左右，相对密度为 2.62~2.69，莫氏硬度为 7 左右。

总体上讲，第 1 种和第 2 种玉石的折射率、密度和摩氏硬度相对稳定，且两者相近，而绿松石“菜籽黄”样品的变化范围相对大一些。考虑到测试样品数量有限，而绿松石本身折射率和密度变化范围较大，与其数据重合，因此密度和折射率只能作为辅助鉴定手段。

表 1 样品的宝石学特征
Table 1 Gemological characteristics of samples

样品号	样品分类	颜色特征	折射率	相对密度	摩氏硬度
1	第 1 种玉石	黄绿色，含黄色斑点	1.58(点测)	2.81	6~7
2	第 1 种玉石	黄绿色，含黄色斑点	1.57(点测)	2.82	6~7
3	第 1 种玉石	黄绿色，含黄色斑点	1.58(点测)	2.82	6~7
4	第 2 种玉石	黄绿色，含黄白色花纹	1.57(点测)	2.79	6~7
5	第 2 种玉石	黄绿色，含黄白色花纹	1.57(点测)	2.78	6~7
6	第 2 种玉石	黄绿色，含黄白色花纹	1.57(点测)	2.77	6~7
7	绿松石	黄绿色，含白色花纹	1.60(点测)	2.64	7
8	绿松石	黄绿色，含白色花纹	1.61(点测)	2.62	7
9	绿松石	黄绿色，含白色花纹	1.61(点测)	2.69	7

2 微结构分析

2.1 薄片分析

对样品 3、样品 6 和样品 9 磨制成厚约 0.03 mm 的薄片，在 Nikon ECLIPSE LV100POL 偏光显微镜下对其进行了观察。观察结果如下：

样品 3(如图 2a、2b)薄片可见许多团块状，综合形态和分布情况分析，与手标本中的黄色斑点相对应，单偏光下为黄褐色，呈胶体分散状，在正交偏光镜下不消光。样品 3 的基质和样品 6(如图 2c、2d)颗粒非常细小，粒度小于 10 μm，因此采用扫描电镜

做进一步分析。样品 9(如图 2e、2f)薄片主要矿物为绿松石，微晶集合体产出。在单偏光镜下，为灰黄色，正中突起，在正交偏光镜下，最高干涉色为 1 级灰白，具有皮壳状结构，呈微晶团粒状产出，边缘为放射纤维状结构，每个微晶团粒中见有褐色的纹理呈环状分布。

2.2 扫描电镜分析

对样品 3、样品 6 和样品 9 的薄片采用 SEM-EBSD-EDS-CL 联合分析系统(FEI Quanta 650 FEG 场发射扫描电子显微镜)场发射环境扫描电子显微镜系统观测表面微观形貌图像，同时使用能谱仪附件辅助进行化学成分分析。

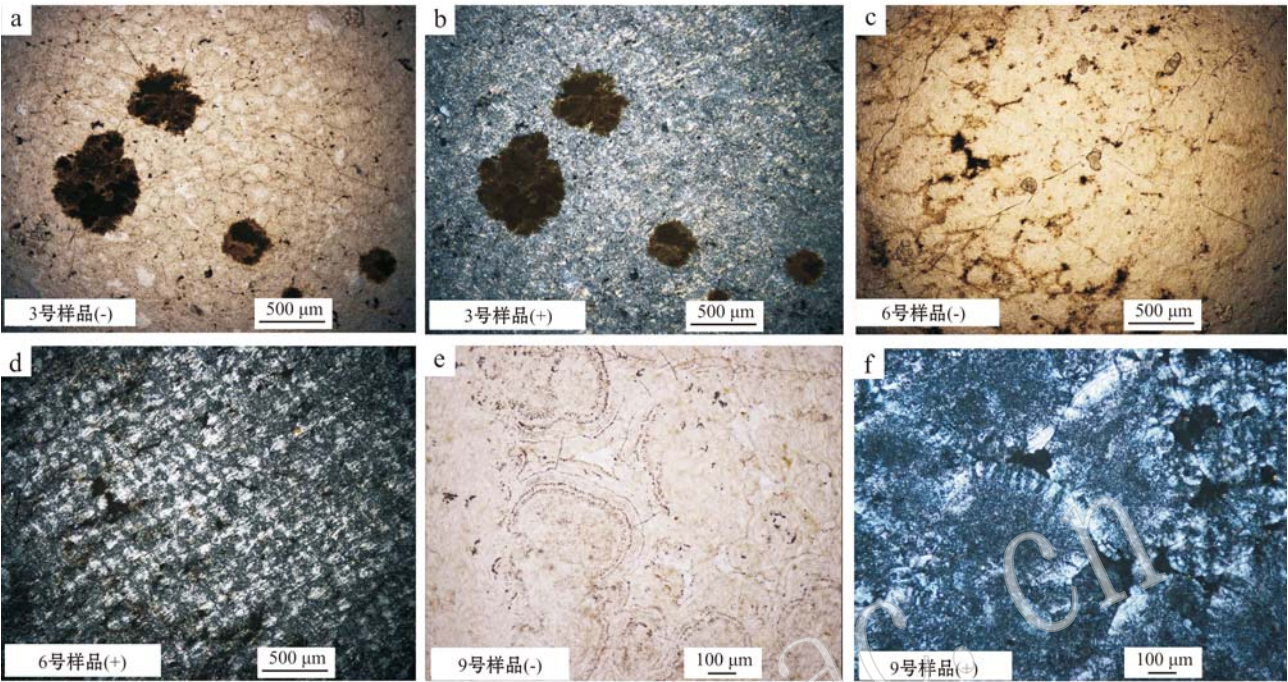


图 2 样品的结构特征
Fig. 2 Structure characteristics of samples

样品 3 中对应黄色斑点处的形貌特征呈叶片状 (图 3a), 进行能谱分析显示其 Si 和 Al 的质量分数比较高, 符合粘土矿物的化学成分特征, 结合其形貌

特征和薄片中的特点, 推测其可能为粘土矿物。对其它部分 (图 3b) 进行能谱分析, 结果显示以短柱状结晶形态产出的晶体为明矾石, 基质为磷灰石。

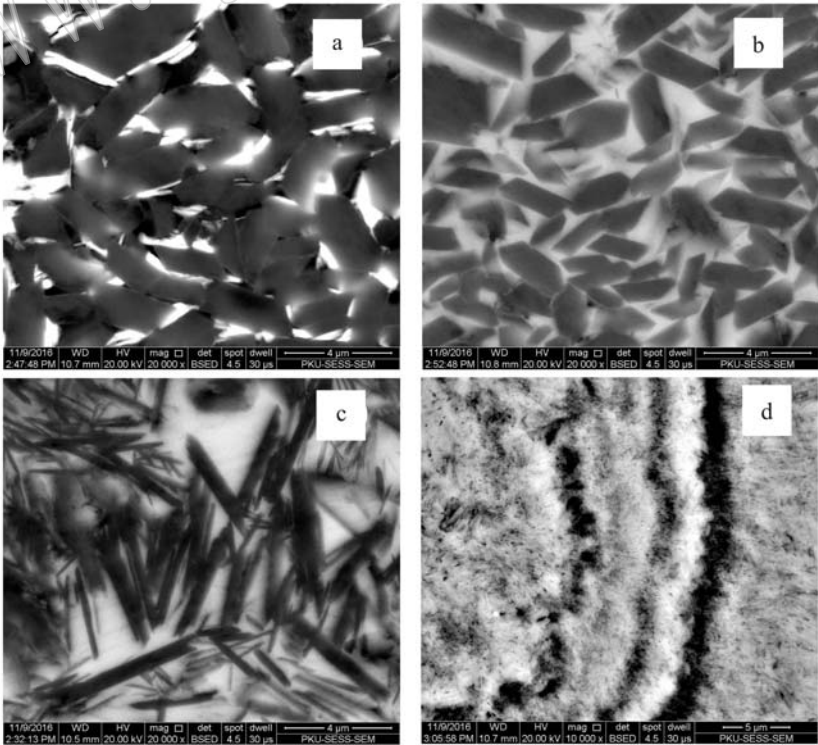


图 3 样品的扫描电子显微镜图
Fig. 3 SEM images of samples

样品6(图3c)经能谱附件分析结果表明,纤维状、针状结晶形态产出的晶体为明矾石,基质为磷灰石。

样品9(图3d)表面形貌特征为整体质地松散,孔隙发育,微晶多呈杂乱无章排布,经能谱附件分析为绿松石(周彦等, 2013)。

3 红外光谱分析

采用德国布鲁克光谱仪器公司生产的 Tensor 27 型傅里叶变换红外光谱仪,对9个样品进行红外

光谱分析。采用漫反射法分析方法,分辨率为 4 cm^{-1} ,测量范围分别为 $4\ 000\sim 400\text{ cm}^{-1}$,扫描信号累加为32次。恒温恒湿实验室条件:温度 26°C ,相对湿度60%。结果显示每个品种的3件样品红外光谱图基本一致,取样品1、样品4、样品7的红外光谱图进行分析。

用红外反射附件测试样品1和样品4,发现测试不同位置的红外图谱有少许差异,但总体变化不大(图4),且与明矾石的特征吸收光谱相似,但又不完全一致,因此可能有其他矿物的存在。样品1中 $1\ 030$ 、 637 、 602 cm^{-1} 处的谱峰为明矾石特征的红外吸

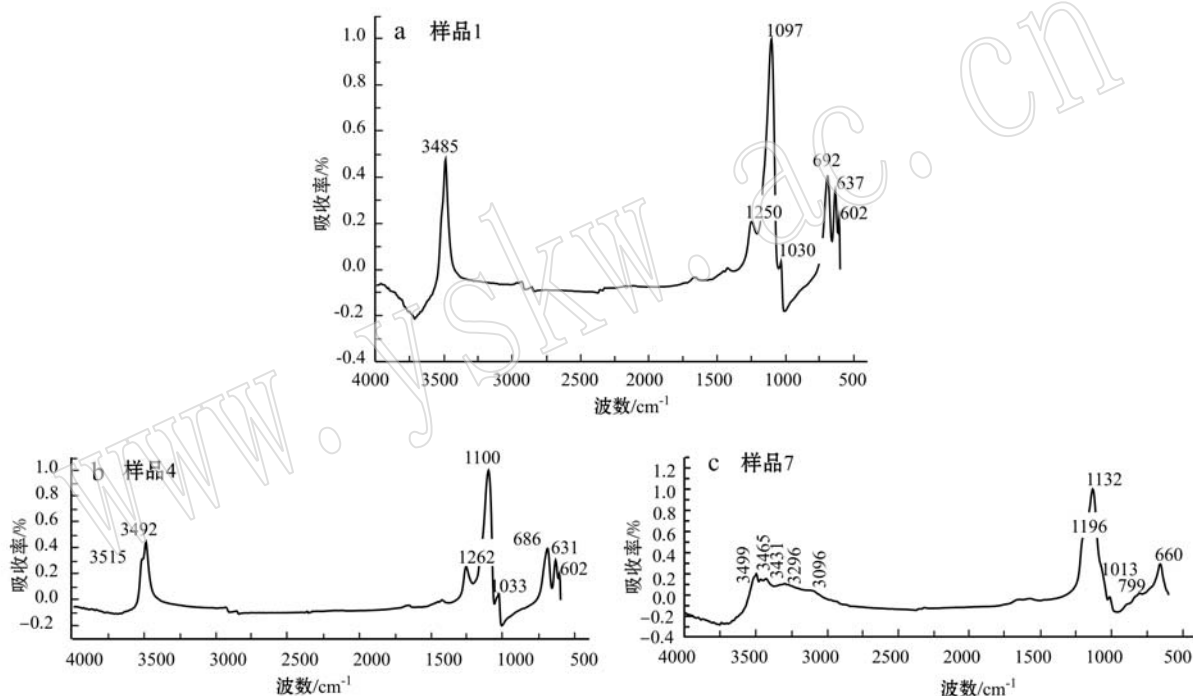


图4 样品的红外吸收光谱图

Fig. 4 IR absorption spectra of samples

收谱带, $2\ 000\sim 4\ 000\text{ cm}^{-1}$ 范围内显示有 $3\ 485\text{ cm}^{-1}$ 处的一个尖锐吸收峰,是由明矾石中 OH^{-1} 基团伸缩振动引起;样品4中 $1\ 033$ 、 631 、 602 cm^{-1} 处的谱峰为明矾石特征的红外吸收谱带, $2\ 000\sim 4\ 000\text{ cm}^{-1}$ 范围内显示有 $3\ 492\text{ cm}^{-1}$ 处的一个尖锐吸收峰,是由明矾石中 OH^{-1} 基团伸缩振动引起(戴慧等, 2011)。

样品7的红外光谱图符合绿松石谱图的特征,由 $\nu(\text{OH})$ 伸缩振动导致的红外吸收谱带为 $3\ 499$ 、 $3\ 465\text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{MFe}, \text{Cu-H}_2\text{O})$ 的伸缩振动出现在 $3\ 296$ 、 $3\ 096\text{ cm}^{-1}$ 处, $\nu_3(\text{PO}_4)$ 伸缩振动致红外吸收

谱带为 $1\ 196$ 、 $1\ 132$ 、 $1\ 013\text{ cm}^{-1}$, $\delta(\text{OH})$ 弯曲振动致红外吸收谱带则出现在 799 cm^{-1} 处,由磷酸根基团 $\nu_4(\text{PO}_4)$ 弯曲振动致红外吸收谱带主要为 660 cm^{-1} 等(熊燕等, 2011)。

4 拉曼光谱分析

实验采用英国 Renishaw 公司 RM-1000 型显微激光拉曼光谱仪。激光源为美国光谱物理公司生产的 Ar^{+} 激光器,波长为 514.5 nm ,功率为 4 mW ,分辨

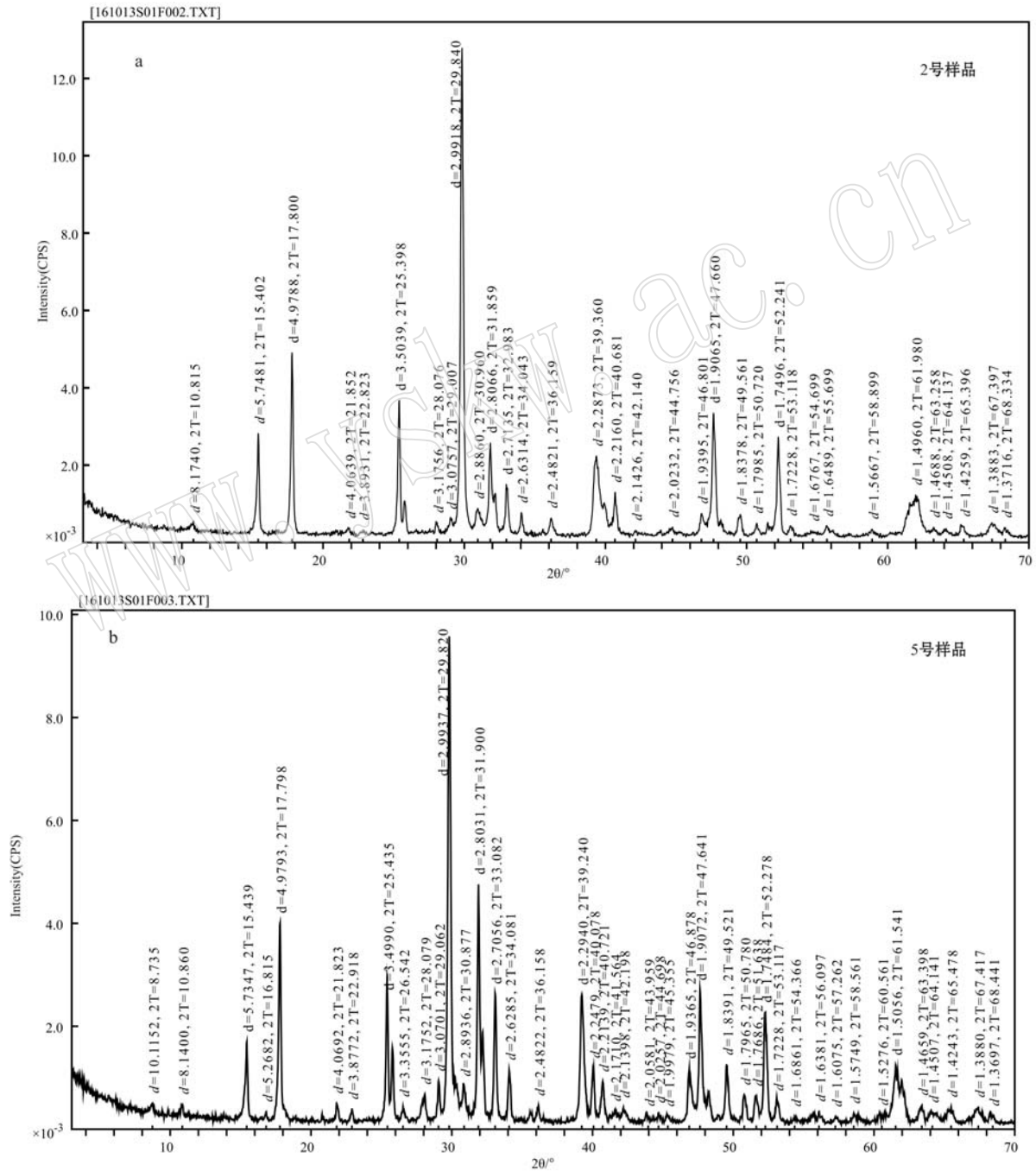
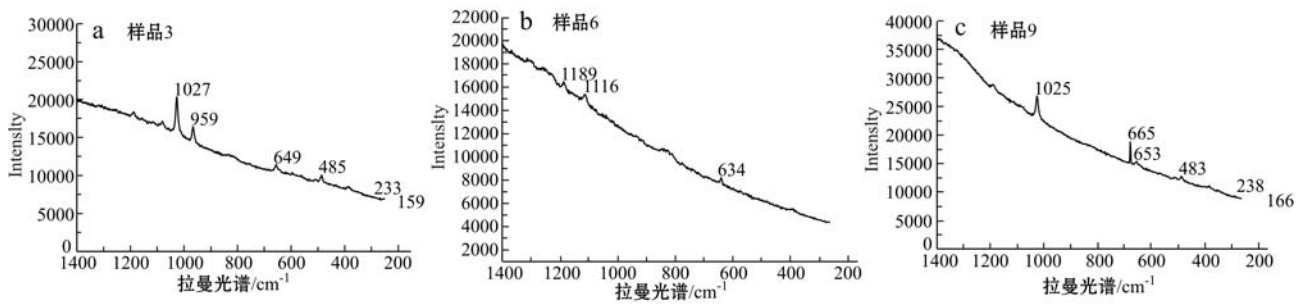


图 6 样品 2 和样品 5 的 X 粉晶衍射图谱
Fig. 6 XRD patterns of sample 2 and sample 5

率为 0.5 cm^{-1} , 拉曼位移的波数范围为 $100\sim 1\,500\text{ cm}^{-1}$ 。使用样品 3、样品 6、样品 9 的薄片进行拉曼光谱分析。

样品 3 和样品 6 的拉曼光谱图基本相同, 在每块样品上的不同位置光谱图有差异。有的位置(图 5a)为明矾石和磷灰石的混合光谱, 具有明矾石的特征峰位 $1\,027$ 、 649 、 485 、 233 、 169 cm^{-1} 和磷灰石的特征峰位 959 cm^{-1} (特征峰位数据来源于 <http://rruff.info/> 网站); 有的位置(图 5b)为较纯的明矾石, 具有特征峰位 $1\,025$ 、 665 、 483 、 236 、 166 cm^{-1} (特征峰位数据来源于 <http://rruff.info/> 网站)。

样品 9 的拉曼光谱(图 5c)与绿松石的特征激光拉曼光谱相一致, 具有 $\nu_3(\text{PO}_4)$ 伸缩振动导致的 $1\,189\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,116\text{ cm}^{-1}$ 弱拉曼谱峰, $\nu_4(\text{PO}_4)$ 的弯曲振动致拉曼谱峰位 634 cm^{-1} (陈全莉等, 2011)。

5 X 射线衍射分析

在北京北达燕园微构分析测试中心采用 X 射线衍射仪(D/max-rA)对 2 号、5 号样品进行物相分析, 实验条件: X 射线, $\text{CuK}\alpha$ ($0.154\,18\text{ nm}$), 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 $8^\circ(2\theta)/\text{min}$, 采数步宽 $0.02^\circ(2\theta)$, 环境温度 26.0°C , 湿度 47.0% 。

结果显示, 样品 2(图 6)的矿物组成为明矾石 59%, 磷灰石 39%, 云母 2%; 样品 5(如图 8)的矿物组成为明矾石 79%, 磷灰石 21%。

样品 2 测试结果中含有 2% 的云母验证了薄片分析、扫描电镜中对于含有粘土矿物的推测, 并对应于手标本中的黄色斑点。

6 结论

综合偏光显微镜、扫描电镜、拉曼光谱、红外光谱和 X 射线衍射仪的测试结果, 两种绿松石“菜籽黄”品种的相似玉石都定名为磷灰石-明矾石玉, 其中第 1 种相似玉石样品中的黄色斑点是由于含有粘土矿物形成的。

在实验室的常规检测中, 这两种相似玉石可以从几个方面进行鉴定:

首先, 两种玉石的外形特征为微透明-不透明, 黄绿色-黄褐色。第 1 种玉石中含有特征的黄色斑点是绿松石“菜籽黄”品种所不具有的, 可以作为重要的鉴定特征。

其次, 两种玉石折射率都为 1.57 (点测), 相对密度分别为 2.82 左右和 2.78 左右, 由于绿松石的折射率和密度变化范围较大且与之重合, 因此在实验室检测中仅作为辅助的鉴定手段。

最后, 红外光谱是最为准确有效的鉴定手段: 两种玉石的红外图谱为明矾石和磷灰石的红外吸收混合谱带, 但可能是由于磷灰石含量较少、明矾石和磷灰石的峰位重合和取点位置等的原因, 往往与明矾石的特征谱图相似度很高。

References

- Chen Quanli, Qi Lijian and Chen Jingzhong. 2009. Raman spectrum study on turquoise[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 29(2): 406~409(in Chinese).
- Dai Hui, Zhang Qing, Jiang Xiaoping, et al. 2011. Gemmological and mineralogical characteristics of chicken-blood stone of alunite and quartz “Di” from Changhua[J]. Journal of Gems and Gemmology, 13(2): 27~30(in Chinese).
- Xiong Yan, Chen Quanli, Qi Lijian, et al. 2011. IR absorption spectrum representation of Qingu turquoise in Hubei Province[J]. Infrared Technology, 33(10): 610~613(in Chinese).
- Zhou Yan, Qi Lijian, Dai Hui, et al. 2013. Study on gemmological characteristics of turquoise from Dian’anshan, Anhui Province[J]. Journal of Gems and Gemmology, 15(4): 37~45(in Chinese).

附中文参考文献

- 陈全莉, 亓利剑, 陈敬中. 2009. 绿松石的激光拉曼光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析, 29(2): 406~409.
- 戴慧, 张青, 蒋小平, 等. 2011. 昌化明矾石石英地鸡血石的宝石矿物学特征[J]. 宝石和宝石学杂志, 13(2): 27~30.
- 熊燕, 陈全莉, 亓利剑, 等. 2011. 湖北秦古绿松石的红外吸收光谱特征[J]. 红外技术, 33(10): 610~613.
- 周彦, 亓利剑, 戴慧, 等. 2013. 安徽殷庵山绿松石的宝石学特征研究[J]. 宝石和宝石学杂志, 15(4): 37~45.