

文章编号: 0254 - 5357(2008)06 - 0418 - 05

BJKF - 1 型便携式近红外矿物分析仪 在宝玉石鉴定中的应用

孙海涛¹, 吕淑红²

(1. 宁夏地质矿产中心实验室, 宁夏 银川 750021;

2. 宁夏矿业开发公司, 宁夏 银川 750021)

摘要: 将国产便携式近红外矿物分析仪引入宝玉石无损鉴定。通过实测图谱比对, 就矿物的近红外光漫反射光谱特征, 对主要宝玉石品种的可鉴别性进行分析; 对翡翠等作为多矿物集合体表现出的近红外光谱特点及翡翠 A 货、B 货、C 货的可区分性亦作了初步分析。实测结果表明, 利用易于普及的 BJKF - 1 型近红外矿物分析仪在波长 1300 ~ 2500 nm 的近红外测量区域内对黄玉、绿柱石、电气石等部分宝石类, 透闪石、叶蜡石、蛇纹石、硬玉等大部分玉石类样品开展日常检测工作, 有广阔的应用前景。

关键词: 便携式近红外矿物分析仪; 鉴定; 宝玉石

中图分类号: P575.4 **文献标识码:** B

Application of BJKF-1 Portable Near-infrared Mineral Analyzer in Identification of Gemstones and Jades

SUN Hai-tao¹, LÜ Shu-hong²

(1. Central Laboratory of Ningxia Geology and Mineral Analysis, Yinchuan 750021, China;

2. Ningxia Mining Development Company, Yinchuan 750021, China)

Abstract: In this article, the application of Chinese BJKF-1 near-infrared (NIR) mineral analyzer to the identification of gemstones and jade nondestructively is reported. By comparing the diffuse reflection NIR spectrum features in the mineral detection, the indentifiability for major gemstones and jades are discussed. And based on the infrared spectrum features of emerald, a kind of gemstone that consists of multiple minerals, the discrimination of type A, type B and type C of emeralds is also discussed. The measurement results indicate that within the spectrum range of 1300 ~ 2500 nm, some of the gemstones such as topaz, beryl, tourmaline and the majority of the jades such as tremolite, pyrophyllite, serpentine and jadeite can be indentified. It also shows that the Chinese BJKF-1 near-infrared (NIR) mineral analyzer has a bright application prospect in routine identification of gemstones and jades.

Key words: portable near-infrared mineral analyzer; identification; gemstone and jade

近些年, 随着化学计量学、计算机应用技术的发展, 近红外光谱 (NIR) 分析技术已日趋成熟, 突破了信息提取及分析处理条件的桎梏, 越来越多的领域运用于生产实际之中^[1-3]。虽然包含近红外

在内的红外光谱技术用于以矿物学研究为基础的地质领域已有几十年历史, 但地学的复杂性使其应用明显受到制约, 如国标^[4-5]列入的光谱分析为可见光及中红外光谱, 属室内技术; 使用通用型近红

收稿日期: 2008-04-05; 修订日期: 2008-07-30

基金项目: 宁夏地质矿产勘查开发局地质勘查项目专项资金 (宁地勘发 2008-24-5)

作者简介: 孙海涛 (1965 -), 男, 吉林通化人, 高级工程师, 主要从事物性检测工作。E-mail: lababn1641@163.com。

外光谱仪动则数十万元,还需建标、建库,应用成本均太高。国外在20世纪90年代开发用于矿产勘探评价的近红外矿物分析仪,近年来国内研究人员已将其国产化,设备投入的费用大幅度降低,使其普及成为现实。

宝玉石及其饰品的检测,应采用无损伤鉴定法^[5]。将用于矿床勘探评价的近红外光谱矿物分析技术引入宝玉石鉴定领域,能满足宝玉石鉴定的要求;同时,与大型红外光谱仪比较具有便携性和低成本等优势。本文使用国产BJKF-1型近红外矿物分析仪进行宝玉石的鉴定,实验结果表明,方法可用于对黄玉、绿柱石、电气石等部分宝石类,透闪石、叶蜡石、蛇纹石、硬玉等大部分玉石类样品的鉴定提供主要依据。

1 宝玉石近红外光谱分析的条件

1.1 原理

适合进行近红外光谱分析的宝玉石大多为含氧盐类矿物,宝玉石的矿物属性决定了其具有稳定于一定物理化学条件下的内部结构和相对固定的化学成分。分子中化学键的弯曲和伸缩振动的非谐振动性使红外活性分子振动从基态向高能级跃迁,近红外技术主要利用含氢基团之倍频和合频光谱吸收^[1-2]所产生的峰形变化,分析矿物内部信息,对于宝玉石鉴定甚至不需明确其归属即可达到判别目的。

1.2 仪器

BJKF-1型近红外矿物分析仪(南京中地仪器有限公司),采用漫反射光谱法,光栅分光扫描,积分球检测,图谱数据微机处理,测量波长范围为1300~2500 nm的近红外谱段,分辨率小于8 nm。根据实测,可开展黄玉(托帕石),绿柱石(祖母绿、海蓝宝石),电气石(碧玺),软玉类(白玉、青玉),叶蜡石类(鸡血石、青田石),蛇纹石类(岫玉、蓝田玉),寿山石(田黄石)以及硬玉(翡翠)等宝玉石的日常鉴定工作。

1.3 方法

以有代表性的宝玉石样本的近红外漫反射光谱,从吸收峰的峰形、峰位、峰强度以及峰组合的波谱形态变化特征,进行可鉴别性分析。综合实测图谱,吸收主要集中在1400 nm左右和1910 nm左右的水(H_2O 、 H_3O^+ 、 OH^-)吸收峰(结晶水峰、结构水及吸附水峰),2160~2265 nm及2300~2380 nm(羟基、羰基等与阳离子键合)四个波长范围段。虽然近红外光区较窄,峰形因素少,谱峰

多重叠;但不同样本的近红外光谱在各段或全谱均表现出明显的差异性,具有独特的鉴别特征。

(1) 形成吸收是鉴定的基础。通过波谱形态及能否形成吸收峰即可确定样品是否具有红外活性特征,并可直观简便地识别宝玉石的一般真伪。

(2) 在近红外波段,无机盐的吸收峰远没有有机物产生的吸收峰分布广泛,虽局部与有机物形成的众多峰相重合,但有更多的不同点,这是鉴别宝玉石是否经过染色等“处理”的重要手段之一。

(3) 吸收峰的波长差异反映出矿物的离子构成信息,可确定宝玉石的矿物归属,并以此进行细分。撇开易于重叠的峰位,不少宝玉石样品都有其固定的特色峰位波长。

(4) 在相同或不同的波长形成的单峰、肩峰、双肩峰以及双峰、三步峰等峰形,各具特色。不同峰位、不同峰形的配套组合构成了各样品独特的鉴定特征,甚至使从峰位上不具备鉴别性的水峰也能成为鉴别区分部分宝玉石的重要特征。

(5) 峰强度不但体现出宝玉石中矿物元素相对含量的变化,也决定了集合体之波谱形态的取向及强弱。

2 宝石的鉴定

2.1 黄玉

黄玉(托帕石),化学式 $\text{Al}_2[\text{SiO}_4](\text{F},\text{OH})_2$,岛状硅酸盐。图1谱图样品为淡黄色,透明,玻璃光泽。

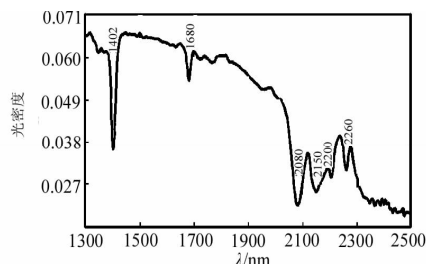


图1 黄玉的近红外光谱

Fig. 1 NIR spectrum of topaz

吸收波长(nm): {1402} (1680) [2080] [2150'2206] (2260)。

波谱特征:① 结晶水峰{1402}尖深且为单峰;② [2150'2206]为Al—OH峰,归属明确;③ 黄玉在(1680)及[2080]处可形成特色峰(吸收峰的强、中、弱分别用{}、[]、()表示,'侧为肩峰,黑体为特征峰,全文同)。

黄玉作为晶质体矿物,清晰的各特色单峰具明显的鉴定特征。

2.2 绿柱石

绿柱石,化学式 $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$, 环状硅酸盐。图2中样品1海蓝宝石呈淡蓝色,样品2祖母绿呈浅绿色,均为透明状,玻璃光泽。

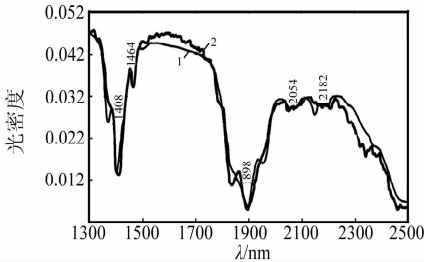


图2 海蓝宝石和祖母绿的近红外光谱

Fig. 2 NIR spectra of aquamarine and emerald

- 1—海蓝宝石(细线谱)吸收波长(nm): {1370,1400/1464} {1838,1896/1952} (2052) (2152);
2—祖母绿(粗线谱)吸收波长(nm): {1408/1464} {1898/2054} (2182)。

波谱特征:图2两样本谱线形态一致,明显反映其结构中水的存在,并且峰形独特,以前后分布有两处三叉形双肩水峰为显著鉴定特征,与普通矿物标本相同;同族的堇青石在1900 nm 亦有此特征,说明水吸收峰在宝玉石鉴定中有着重要的意义。本祖母绿样品肩峰不显,似为脱水的表现,尚应与合成品对照。

2.3 电气石

电气石(碧玺),化学式 $\text{Na}(\text{Mg}, \text{Al}, \text{Fe}, \text{Li})_3\text{Al}_6[\text{Si}_6\text{O}_{18}][\text{BO}_3](\text{OH}, \text{F})_4$, 环状硅酸盐。样品为黑色(多件)、玫瑰红色。

波谱(见图3)特征:①波谱均为山峰形但中心点不同,黑电气石约在2240 nm,红电气石在1930 nm 处。峰形图谱可见于角闪石类,两者易于区分;②黑电气石多样测量2250 nm 处的Fe—OH 强弱有差异,且从2240~2250 nm 有含量减少向长波方向漂移之势,2370 nm 处Mg—OH 显著,变化范围2362~2382 nm。在2202 nm 处Al—OH 各样峰位稳定;③图谱中黑电气石的二价阳离子替代显著,红电气石Al/Li 置换却峰谱相容。

波谱的变化、峰位的不确定性,是电气石等矿物中普遍发生类质同象作用的表现。

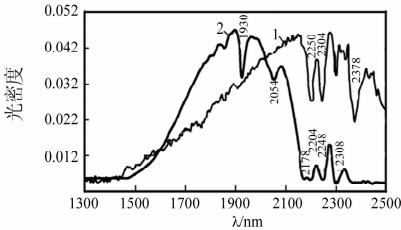


图3 黑电气石和红电气石的近红外光谱

Fig. 3 NIR spectra of schol and elbaite

- 1—黑电气石(浅色线)吸收波长(nm): {2202=2250} {2304} {2378};
2—红电气石吸收波长(nm): [1930] (2054) [2178,2204=2248] [2308], =表示连接特征双峰。

3 玉石的鉴定

3.1 硬玉

硬玉(翡翠),化学式 $\text{NaAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$, 链状硅酸盐。简单从化学式看,硬玉不适合长波近红外的测量,但通过测试样中翡翠A 货(feicui A)与B 货(feicui B)图谱有很好的波谱显示和区分;翡翠C 货及贗品的图谱或无吸收,或不具特征,对中低价位的翡翠制品测量大都如此,基本反映出部分市场的现状。

翡翠A 货图谱(见图4)以左高坡形和右高弧形为两端员,形成了两类形态不同的长波近红外谱线。

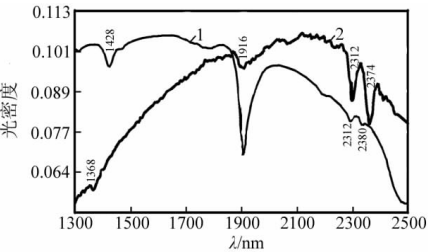


图4 硬玉(翡翠A 货)的近红外光谱

Fig. 4 NIR spectra of jadeite (feicui A)

- 1—白色系翡翠A 货:基调白色,品质集合体,半透明,玻璃光泽。形成的坡形线吸收波长(nm): [1428] {1922} (2312) = (2380);
2—绿色系翡翠A 货:淡绿色,品质集合体,亚透明,玻璃光泽。形成的弧形线吸收波长(nm): (1368) (1916) [2312] = [2374]。

以品质高的绿色系翡翠为基线进行成分与图谱分析:翡翠是硬玉及透辉石 $\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ 等辉石族矿物为主的共生矿物集合体,硬玉和透辉石在长波近红外段产生吸收峰。在翡翠中,硬玉的相对含量应达到48% 以上^[6];绿色翡翠含透辉石在10%~49%^[7]。成分的不确定变化表现出翡翠色种的

多样性,波谱形态及吸收峰的变化也反映出这一点。坡形翡翠为高硬玉含量,这与确定了硬玉含量的未玉化的石皮样本的图谱表现一致;弧形则表现了翡翠中相对低硬玉而高透辉石的矿物含量变化。两类图谱均以谱线简洁,仅形成水峰及后部双峰为鉴别特征,白色系翡翠在1920 nm左右形成的两端紧收燕形独特水峰非一般矿物可比。

关于翡翠B货,综合1997(Quek)和张蓓莉等的研究^[2],在1300~2500 nm的长波近红外光区,经酸洗、漂白、注胶、注蜡的翡翠制品主要在1671~1762 nm、2135~2165 nm、2288~2313 nm三个区段形成吸收峰,这与实测图谱(见图5)相吻合,“多吸收峰”是翡翠B货鉴定的重要依据。

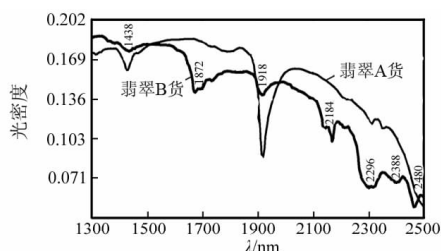


图5 硬玉(翡翠A货和B货)的近红外光谱

Fig. 5 NIR spectra of jadeites (feicui A and feicui B)

翡翠B货图谱为左高右低坡形,潜在地反映了“处理”多是以高硬玉含量的翡翠为原料进行的,多处形成A货没有的吸收峰正是经过酸洗、漂白并经聚合物充填引起的波动。

3.2 透闪石

透闪石(软玉),化学式 $\text{Ca}_2\text{Mg}_5[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2[\text{OH}]_2$, 链状硅酸盐。

近红外分析技术对软玉类有显著的鉴定特征。就测量结果而言,透闪石是构成软玉的主体,从白玉至青玉,随着样品颜色的加深,图谱可由于铁对镁的替代在左侧形成下拉,体现出类质同象的变化;部分样品在1550 nm处的绿帘石特征峰逐步显现,符合软玉中含少量绿帘石和阳起石的矿物结构特征^[7]。一般仿软玉的图谱与透闪石的近红外图谱(见图6)差距甚大。部分墨绿色的青玉样本与图6图谱的差别在于1550 nm处绿帘石特征峰已明显成峰。

3.3 叶蜡石

叶蜡石,化学式 $\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}][\text{OH}]_2$,层状硅酸盐。样品为隐晶质致密块状,浅黄绿色,蜡状光泽。图谱(见图7)特征:①波谱为左高右低坡形;②结

晶水峰{1394}尖窄深;③富铝变质矿物形成以{2166}为主吸收的Al—OH系列特征峰。

叶蜡石作为诸多观赏石及印石中的主要矿物成分,从图7具有的鉴别性可见一斑。

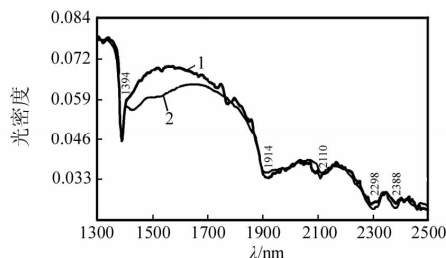


图6 透闪石玉(软玉)的近红外光谱

Fig. 6 NIR spectra of tremolite (nephrite)

1—白玉吸收波长(nm): {1392} (1908) (2114) [2306=2384];
2—青白玉吸收波长(nm): {1394} (1914) (2110) [2298] = (2388)。

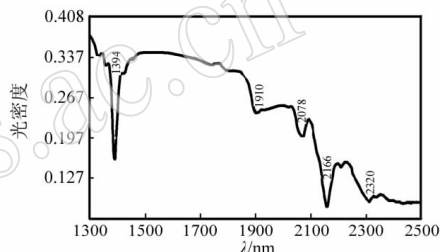


图7 叶蜡石的近红外光谱

Fig. 7 NIR spectrum of pyrophyllite

吸收波长(nm): {1394} [1910] (2078) {2166} (2320)。

3.4 蛇纹石

蛇纹石,化学式 $\text{Mg}_6[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$,层状硅酸盐。占据着我国大部分中低端宝玉石市场的蛇纹石玉,产地众多。以叶蛇纹石为例,通过对不同成因样本的测量(见图8),图谱有以下特征:①结晶水峰{1368/1402}均显著且为左肩峰;②吸附水峰[1990]宽阔呈U谷状;③Mg—OH次一级吸收(2114~2138)由双峰构成,主吸收峰一般在大于2300 nm处,并有复合碳酸盐矿物特征峰的表现。

3.5 仿软玉

在一般的仿软玉材料中,方解石(见图9)和石英类(见图10)均反映出与软玉不同的波谱形态,近红外光谱极易区分。

(1) 方解石—大理石,化学式 CaCO_3 ,碳酸盐类。除形成深浅不一的水峰外,均以左缓右陡的深峰2334 nm(CHO)为显著的碳酸盐类吸收峰;浅峰2154 nm为碳酸根(C=O)特征吸收。

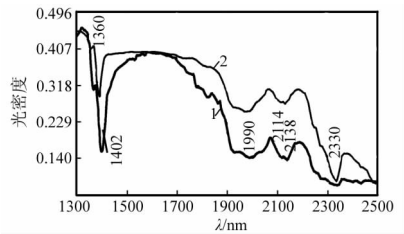


图8 蛇纹石的近红外光谱

Fig. 8 NIR spectra of serpentine

1—陕西蓝田样,淡黄绿色并杂有蛇皮状的青绿色斑纹,蜡脂状光泽。富镁岩石受热液蚀变成形。
吸收波长(nm):{1368'1402}[1990][2114-2138](2330)。
2—小松山样(浅色谱线),灰白与黄绿色组成斑纹状杂色,蜡脂状光泽。超基性岩变质而成。
吸收波长(nm):{1358'1392}[1990](2112-2134)(2334)。

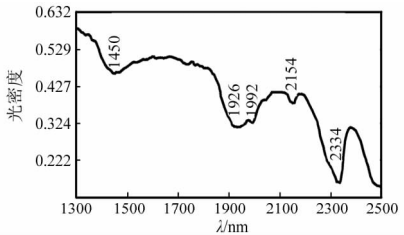


图9 方解石的近红外光谱

Fig. 9 NIR spectrum of calcite

吸收波长(nm):(1450)[1926-1992](2154){2334}。

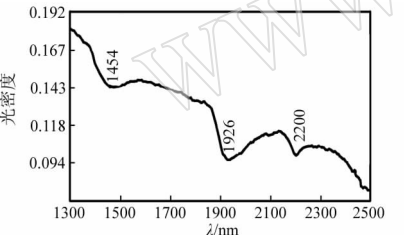


图10 部分石英类的近红外光谱

Fig. 10 NIR spectrum of quartz(rock crystal)

(2) 石英类,化学式 SiO_2 ,氧化物。并非所有石英质样本都能产生特征吸收。图10图谱为天然水晶晶簇形成,水峰齐全,并在2200 nm处形成吸收峰。

4 结语

宝玉石鉴定是综合性的技术活动,对鉴定者有很高的专业素质要求,直观的经验失误在所难免。如本实验室存放10年的标样就有两件不知何故错定(托帕石→绿柱石、辉石→电气石)。借助于先进的仪器设备,可以进一步提高鉴定的效率和准确度,绿色环保技术的应用也是现代检测技术发展的主流。

用BJKF-1型近红外矿物分析仪进行宝玉石鉴定测量,一是利用机存标准图谱进行比对鉴定;二是通过已有的标准宝玉石标本以及原产地标样进行广泛的建标测试,既提高识别图谱的能力,又可建立本机图谱数据库,亦或找出矿物生成的近红外区域性特点,以更好地开展宝玉石鉴定工作。

5 参考文献

- [1] 陆婉珍,袁洪福,徐广通,强冬梅. 现代近红外光谱分析技术[M]. 北京:中国石化出版社,2000:1-12.
- [2] 严衍禄,赵龙莲,郭立鹤. 近红外光谱分析基础与应用[M]. 北京:中国轻工业出版社,2005:495-508.
- [3] 修连存,杨凯,章革. 近红外矿物分析仪培训讲义[R]. 南京:南京地质矿产研究所,2006:1-26.
- [4] GB/T 16552—2003,珠宝玉石;名称[S].
- [5] GB/T 16553—2003,珠宝玉石;鉴定[S].
- [6] 吴淑琪,郭立鹤. 傅立叶红外光谱技术在翡翠研究中的应用[J]. 岩矿测试,1997,16(4):250-254.
- [7] 李兆聪. 宝石鉴定法[M]. 3版. 北京:地质出版社,1994:126-136.

《理化检验—化学分册》杂志2009年度征订启事

《理化检验—化学分册》杂志创刊于1963年,系由上海材料研究所与机械工程学会理化检验分会联合主办的技术类刊物。主要报道材料的化学分析与仪器分析专业领域中的新方法、新技术、新设备以及国内外的研究方向。“面向生产、注重实用、反映动向、兼顾普及”是刊物的编辑方针,旨在大幅度地满足不同层次读者的需要。涉及的领域为机械、冶金、石油化工、环境科学、生命科学等。主要栏目有“试验与研究”、“工作简报”、“知识与经验介绍”、“综述”、“专题讲座”、“读者园地”、“动态与信息”等。

《理化检验—化学分册》为国内理化检验行业权威刊物,中国期刊方阵中双效期刊,已被列为全国中文核心期刊、中国科技论文统计用期刊、美国“CA千种表”中我国化学化工类核

心期刊、中国学术期刊(光盘版)和中国期刊网全文数据库及美国工程信息公司 Ei Page One 数据库收录期刊。

本刊为月刊,大16开本,每月18日出版,由邮局征订向国内外公开发行人,邮发代号:4-182,每册定价:12.00元,全年12期共144.00元。

本刊已于2006年12月开通网上远程投稿系统,欢迎大家登录 <http://www.mat-test.com> 进行网上投稿。欲订阅本刊的单位与个人,请尽快到当地邮政局(所)办理订阅手续,切勿贻误。

本刊地址:上海市邯郸路99号(邮编200437)

电话:021-65556775-263;021-55882970

E-mail: hx@mat-test.com 或 mppnc@81890.net