

文章编号: 1672-8785(2013)12-0034-05

红外检测技术在古玉鉴定中的应用

李建军¹ 杨晓霖² 刘晓伟¹ 李冬梅³

(1. 国家黄金钻石制品质量监督检验中心, 山东省计量检测重点实验室,

山东省计量科学研究院, 山东济南 250014;

2. 中国国家博物馆艺术品鉴定中心, 北京 100006;

3. 北京古玩城有限公司珠宝检测部, 北京 100021)

摘 要: 系统介绍了古玉器鉴定中常用的红外光谱测试方法, 其中包括溴化钾压片法、镜面反射法、漫反射法和红外显微镜法。说明了各个方法在古玉器鉴定方面的应用, 对比了各种测试方法的优缺点。针对玉石品种的识别、加工磨料残余的识别、古玉沁变物的识别以及蚀变与玉质的关系研究等问题, 举例说明了红外光谱测试技术在玉石鉴定中的应用。

关键词: 红外检测; 古玉; 鉴定; 沁变

中图分类号: K876.8 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1672-8785.2013.12.007

Application of Infrared Detection Technology in Antique Jade Appraisal

LI Jian-jun¹, YANG Xiao-lin², LIU Xiao-wei¹, LI Dong-mei³

(1. National Gold and Diamond Testing Center of China, Shandong Provincial Key Laboratory of Metrology and Measurement, Shandong Institute of Metrology, Jinan 250014, China;

2. Center for Appraisal of Artworks, National Museum of China, Beijing 100006, China;

3. Gemological Laboratory of Beijing Antique City CO. LTD., Beijing 100021, China)

Abstract: Infrared spectral detection methods such as the KBr powder method, specular reflection method, diffusion method and infrared microscope method which are commonly used in antique jade appraisal are presented systematically. The application of each method in antique jade appraisal is explained and their advantages and disadvantages are compared. In view of the identification of jade kinds, abrasive machining residual and antique jade alerting and the relation of alteration to jade quality, the applications of the infrared spectral detection method in jade appraisal are illustrated.

Key words: infrared detection; antique jade; identification; alteration

0 引言

自从辽宁兴隆洼—查海文化遗址出土了具有八千年历史的玉器, 红山文化区出土了具有五六千年历史的中华第一龙后, 中华玉文化源远流长, 玉器成为了中华人类文明史中发展时

间跨度最大的工艺美术载体。在经历了早期的图腾—神灵崇拜时期、帝王玉器时期和手工艺技术大繁荣的唐宋时期后, 玉器逐步走入民间, 成为文人君子的奢求之物。旺盛的需求促使金石行业诞生, 逐利的目的使得玉器的形式与题材

收稿日期: 2013-11-26

作者简介: 李建军 (1976-), 男, 学士, 高级工程师, 长期从事宝玉石鉴定咨询工作。

E-mail: geoli@vip.sina.com

变得多种多样。玉器行业的兴盛,凸显了玉材的珍贵。中华玉文明自古以来不局限于和田玉,但美石并不多,特别是耐久、可加工性强的美石更是少之又少。这使得手工艺者不得不设法选用各种可用之材,选材更多是遵循“就近”原则。因此,准确地鉴定古玉器的材质,有利于进一步探讨当时的贸易交流情况。

古玉器等文物的鉴定方法,有凭借长期经验的传统直观方法、考证方法、调查方法和运用现代技术设备的科学检验等方法^[1]。我国文物工作者、博物馆专家在这方面做出了突出的贡献,特别是国家级的博物馆玉器专家,只要经过仔细观察,即能对玉器的材质和年代做出判断,并能对其用途、加工技术和题材做出适当的评价。随着文物规模的扩大和市场的复杂化,玉石鉴定对新一代文物工作者提出了新的要求——必须在较短的时间内提高业务水平。因此现代测试技术被应用于文物的鉴定与保护。另外,借助现代化设备采集和保存的文物信息,对文物确认、文物保管、文物本身意外状况的辨认(比如无意损坏后的修补等)具有重要意义。红外光谱检测是现代测试技术之一。

1 设备及方法

目前在玉器检测方面应用较多的光谱仪是傅里叶变换红外光谱仪,波数范围是中红外 $4000\text{ cm}^{-1}\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 。通过扩展,可测量部分近红外波段范围,如 $7000\text{ cm}^{-1}\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 。中红外区域覆盖了大多数非极性化合物的基频振动区,包括基团频率区(官能团区, $4000\text{ cm}^{-1}\sim 1500\text{ cm}^{-1}$)和指纹区($1500\text{ cm}^{-1}\sim 400\text{ cm}^{-1}$)。在此区域内,大多数无机化合物都可以被识别,众多的有机物可以被表征。

测试可以采用不同的方法进行。最基本的方法是直接透射法,即把样品放在样品支架上,采集透过样品的红外信号,获取红外光谱。该方法简便、易操作,对样品无损坏。一般来说,古玉器样品的厚度大多超过毫米级,因此用直接透射法采集的红外图谱在指纹区被完全吸收,在

官能团区常显示与水、 OH^- 相关的吸收。因此对于判定一些宝石亚种有重要意义,但对于一些经沁蚀严重的玉器来说,往往因为整个中红外区域全部被吸收而不能获得直接透射信号。

为了获取玉器指纹区的信息,常采用粉末压片法。闻广^[2]曾采用压片法对西汉南越王墓里的玉器进行红外光谱检测,确定玉石的品种为透闪石玉。压片法一般采用与红外光谱仪窗体相同材料的溴化钾作为媒质,以减少媒质对待测对象的干扰。从样品上刮取毫克级的粉末,加入 $100\sim 200$ 倍^[3]重量的溴化钾粉末,在玛瑙研钵中研磨,以便让样品粉末均匀地弥散在媒质中;用压片机将待测试样压至透明,再采集透射红外光信号。该方法所获的谱图易与文献及商业谱图库比照,物相判断准确,并可实现半定量及定量分析。缺点是耗时长,制样加测试需要几分钟,如果溴化钾媒质中含水,需要烘干,则需要花费几个小时。对文物的检测,应遵循文物保护中保存原状的原则。对玉器来说,应保存其“文物构成的材料与文物形式、内容及工艺”^[4]。因此微损的粉末压片检测法,只有在迫不得已的情况下才可考虑使用。而且测量的结果仅仅代表所刮取的粉末,“只见树木不见森林”是该方法的风险所在,特别是对于一些受沁蚀变严重的古玉器,表面毫克级的粉末难以代表整个样品的特征,甚至有可能体现的是墓穴土或其他腐蚀物的特征,而不是玉质本身的特点。因此,该方法虽然是地质矿样、材料学科中经典的测试方法,但对于文物来说,不是首选方法。

反射法根据光谱仪反射附件的不同可分为镜面反射法、漫反射法和显微反射法等。镜面反射法是通过一组平面反射镜改变光路路径,使红外光谱照射到样品表面再经反射进入设备采集分析系统的方法。采用反射法进行测试既可以获得样品指纹区的信息,又不破坏样品^[5]。该测试方法快捷,一个样品的测量用时通常小于5秒钟。所获得的图谱稳定,有利于与经验图谱进行对比。对于局部受沁的古玉器,研究玉石杂质与受沁严重程度关系时需要大量对照样品的

图谱,从而准确地确定古玉器整体的矿物种属及均匀性。反射法的缺点是对样品表面的形态要求较高,需要较大的平面,最好是抛光面,对于松软土状光泽的样品以及珠型样品,难以获得信噪比较高的图谱。

对于珠型样品和表面磨光不佳的样品,使用漫反射附件是较好的选择。由于漫反射附件中的球面反光镜对来自于样品表面的漫反射光信号具有重组聚集的作用,即使对于表面形貌复杂的样品,也能采集到信噪比好的图谱。但我们的经验表明,该方法采集到的图谱不是很稳定。同种材质的样品若表面形貌差异较大,光谱形状容易出现较大的畸变,这不利于玉石种类的快速判别。即使通过用软件进行 K-K 转换加以修正,仍然存在一些实践中的问题。

对于微区的镜面反射或者直接透射可采用红外显微镜附件,测量的光斑可小至 20 μm 。因

此,对于玉石表面微小的颗粒,如一些钻孔或雕琢痕中细小的颗粒物,或者古玉表面薄的附着层,都可采用红外显微镜附件进行研究。例如附着在古玉表面的织物纤维、发丝,玉石表面的微小包裹体,玉石微缝隙中残余的磨料颗粒等,采用红外显微镜附件进行测试能提供准确的证据。尽管采用红外显微镜附件法进行测试比用镜面反射法耗时长些,但它对表面粗糙的样品、珠型样品都可以采集显微红外光谱。

2 应用举例

品种鉴定是红外光谱在古玉器鉴定中的主要用途。吴沫等对横岭山商周时期玉质的质地、白化现象和玉料产地进行了研究^[6]。他们用溴化钾压片法和直接透射法鉴定出了石英质玉石和透闪石玉石。图 1 是白色硅酸盐玉石的红外反射图谱。李建军等曾给出不同结晶形态 SiO_2 的

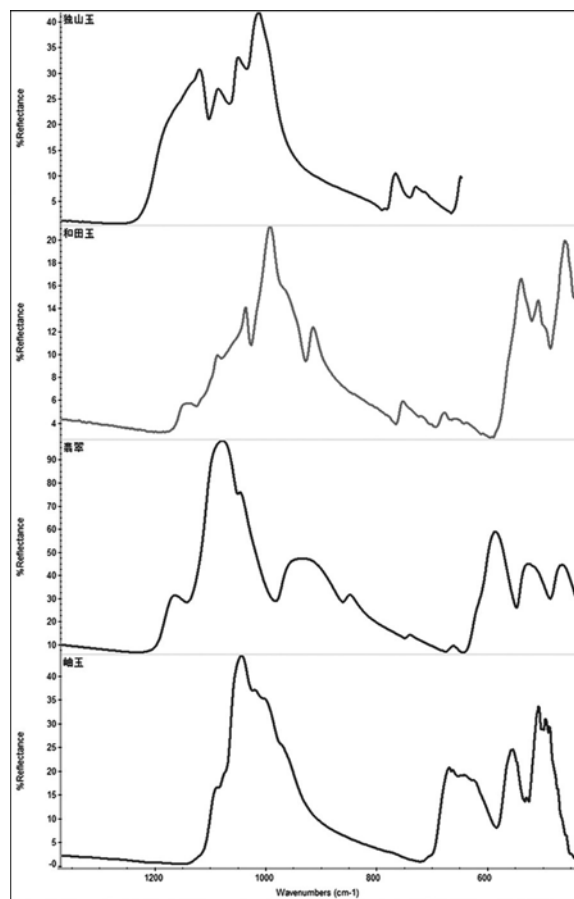


图 1 常见的几种硅酸盐玉石的红外光谱图

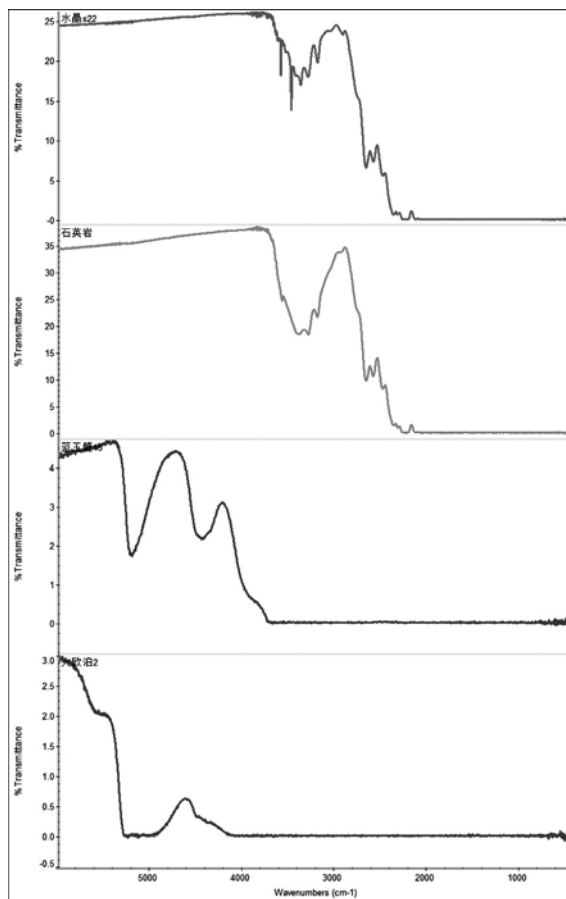


图 2 SiO_2 宝玉石的几个亚种玉石的红外光谱图

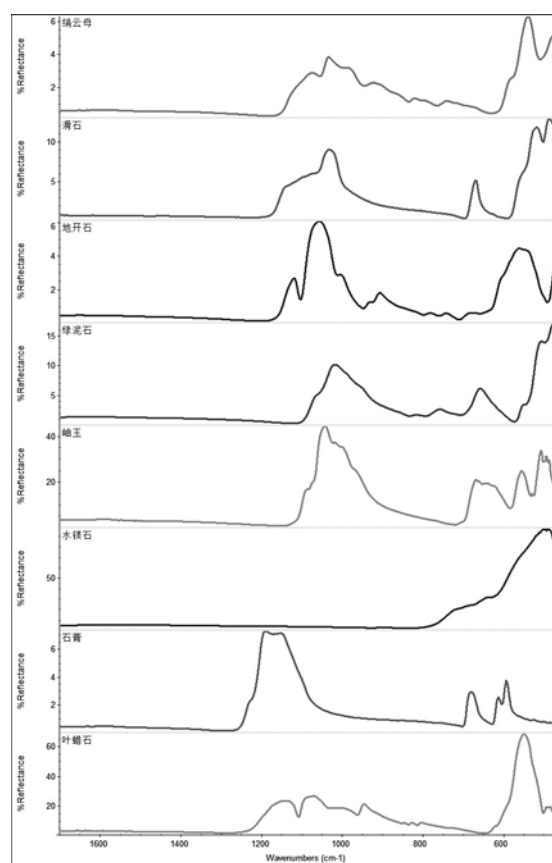


图 3 一些低硬度玉石的红外光谱图, 自上而下: 缙云母、滑石、地开石、绿泥石、岫玉、水镁石、石膏、叶蜡石

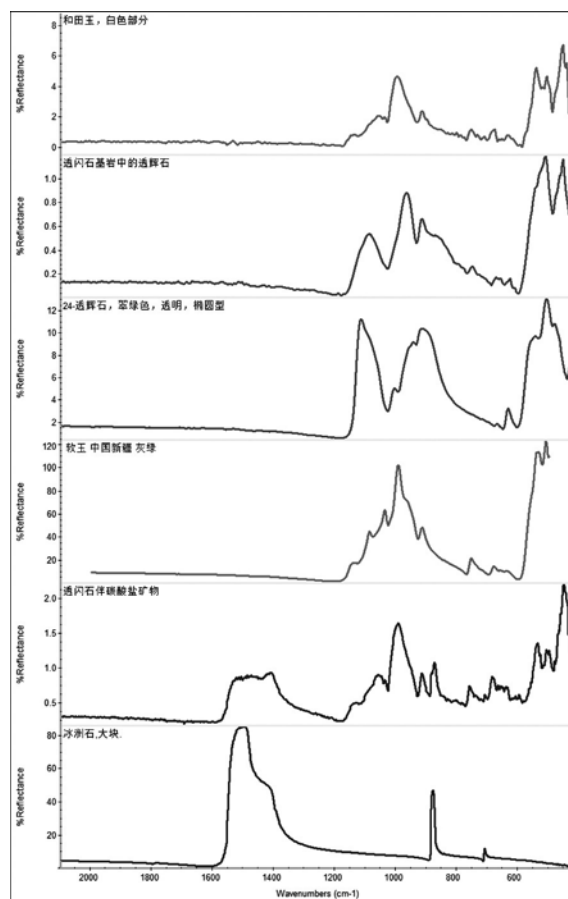


图 4 自上而下: 和田玉、透闪石与透辉石共生、透辉石、和田玉、透闪石与碳酸盐矿物共生、碳酸盐矿物的典型冰洲石的红外反射图谱

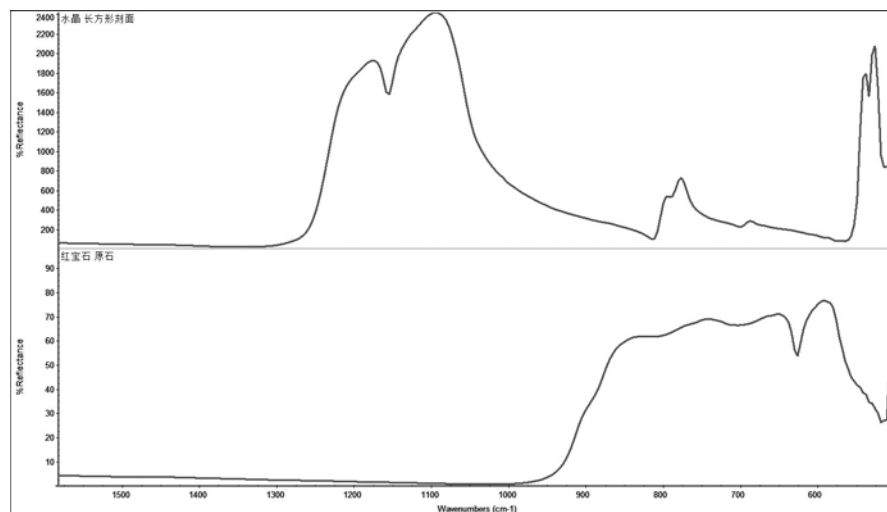


图 5 石英和刚玉的红外反射谱

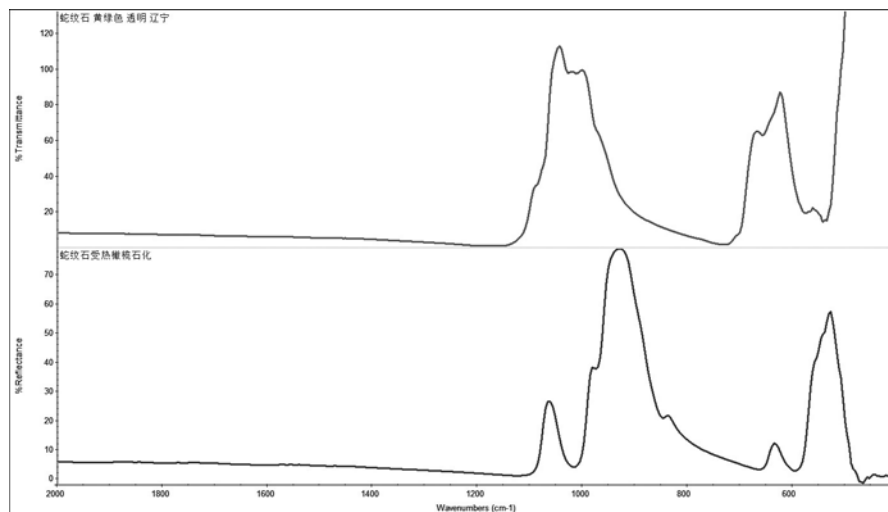


图 6 蛇纹石热相变为橄榄石

红外光谱特征^[7]。这对判断玉石的品种、判断二氧化硅质玉石的亚种有重要意义(图2)。

许多文物工作者特别是主攻玉器的文物专家,往往通过肉眼识别即可断定常见玉石的材质。而对于一些少见的特殊品种如石膏、寿山石、滑石等材质的玉石,红外光谱判别就显得很重要。图3为一些低硬度石材的红外光谱图。

利用红外光谱可研究蚀变程度与玉质的关系。我们在对一些部分受沁严重的玉器进行红外光谱测试时发现,透闪石玉器中所含的碳酸盐矿物易受到酸性溶液的腐蚀,会增加受沁的程度。如图4所示,透闪石玉石母岩含有透辉石或碳酸盐矿物,碳酸盐矿物使得透闪石玉石的耐酸性变差,易受沁。

在磨制玉器或者对玉器进行钻孔时,古玉经常用到石英砂或刚玉。借助显微红外光谱技术可对玉器孔缝中残余的颗粒进行研究,为研究古玉器的加工技术提供依据。图5是石英和刚玉的红外反射图。

用红外光谱可以识别古玉沁变。一些蛇纹石质地的古玉器经过火烧(600℃)后会发生相变,成为橄榄石,呈鸡骨白形态,如图6所示。

因文物的特殊性,应该对某等级以上或者所有文物采集红外光谱,以备不测。

3 总结

红外光谱作为一种研究型现代测试手段,对判断古玉器的石材有鉴定性意义,可为沁变发生原因分析和古代加工技术研究等提供重要的证据。

根据样品的差异,可以采取镜面反射附件、漫反射附件和红外显微镜附件等获取古玉器的指纹反射谱,准确地确定玉器石材的种类。

镜面反射法和漫反射法操作方便,测量迅速,对样品无损伤,非常适用于测试古玉器,特别是对表面性状发生变化或者罕见的样品,肉眼判别较难,采用红外光谱进行鉴定优势显著。

参考文献

- [1] 王宏钧. 中国博物馆学基础 [M]. 上海: 上海世纪出版股份有限公司, 2001.
- [2] 闻广. 中国古玉考古地质学研究 [J]. 考古, 1991, (11): 1032-1038.
- [3] 彭文世, 刘高魁. 矿物红外光谱图集 [M]. 北京: 科学出版社, 1982.
- [4] 吴诗池. 文物学概论 [M]. 上海: 上海文艺出版社, 2002.
- [5] 李建军, 田亮光, 程佑法, 等. 红外光谱仪在宝石鉴定中的常规化应用及须注意的问题 [J]. 红外, 2008, 29 (1): 28-36.
- [6] 吴沫, 丘志力, 吴海贵. 横岭山商周时期玉器的质地、白化现象和玉料产地研究 [J]. 文物保护与考古科学, 2008, (3): 19-29.
- [7] 李建军, 刘晓伟, 王岳, 等. 不同结晶程度 SiO₂ 的红外光谱特征及其意义 [J]. 红外, 2010, 31(12): 31-35.