

文章编号: 1672-8785(2018)12-0036-05

红外光谱在黑曜石真伪鉴定中的应用研究

余炼钢

(德宏师范高等专科学校, 云南 德宏 678400)

摘 要: 当前珠宝市场上的人造黑曜石在外观特征、基本性质、物相组成等方面与天然黑曜石十分接近。这给消费者带来困惑, 也给常规检测带来挑战。以天然黑曜石和人造黑曜石为研究对象, 采用红外反射光谱法及透射光谱法相结合的方法进行了测试及对比研究。结果表明, 两种材料均为“非晶质 SiO_2 类”物质, 即玻璃态物质。因形成过程、介质环境不同, 在红外光谱指纹区 $600\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ 波段内谱带的分裂程度不同; 在特征频率区 $2600\sim 3700\text{ cm}^{-1}$ 波段内, H_2O 、 O-H 振动吸收谱带的位置及强度亦有差异。该研究结果为快速、准确、无损地鉴定黑曜石提供了一种新的技术思路。

关键词: 人造黑曜石; 天然黑曜石; 红外反射/透射光谱; 鉴定

中图分类号: P57 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1672-8785.2018.12.008

Study of Application of Infrared Spectroscopy in the Identification of Obsidian

YU Lian-gang

(Dehong Teachers' College, Dehong 678400, China)

Abstract: Nowadays, the artificial imitations of obsidian in jewelry markets are very similar to the natural obsidian in appearance, basic properties and substance composition. This may confuse the consumers and challenge the routine testing. Taking the natural and artificial obsidian as the objects of study, a method which combines the infrared reflectance spectroscopy with the transmission spectroscopy is used to analyze the difference between the natural obsidian and its artificial imitations. The results show that both of them are amorphous SiO_2 substances, i. e. vitreous substances. Due to their different formation processes and medium environment, they have different degree of spectral division in the infrared spectral fingerprint region from 600 cm^{-1} to 1400 cm^{-1} . In the characteristic frequency region from 2600 cm^{-1} to 3700 cm^{-1} , the position and strength of their H_2O and O-H vibration absorption bands are also different. The results provide a new technical idea for the rapid, accurate and non-destructive identification of obsidian.

Key words: artificial obsidian; natural obsidian; infrared reflectance/transmission spectroscopy; identification

收稿日期: 2018-11-13

基金项目: 2018 年校级科研基金项目(XJ201805)

作者简介: 余炼钢(1980-), 男, 湖北黄梅人, 讲师, 主要从事珠宝鉴定教学、宝石学研究、产业发展调研等工作。E-mail: ylg2004260@163.com

0 引言

黑曜石, 又称黑曜岩, 是酸性火山熔岩经喷出或侵入作用涌出地表后快速冷凝、来不及结晶而形成的一种天然非晶质 SiO_2 类物质^[1,2]。它与玻璃石属于珠宝商贸中常见的两种宝石级天然玻璃, 但二者的成因机理截然不同。玻璃石的形成与地外小天体撞击地球事件有关^[3]。而黑曜石源自地球深处的熔岩, 按颜色、包体特征可分虹彩黑曜石、雪花黑曜石、金曜岩和银曜岩等, 主要产于中美、北美地区。在墨西哥合众国, 黑曜石被尊为国石, 常用于镶嵌神兽和雕像的眼睛, 颇受西方皇室贵族的青睐。在国内, 近年来黑曜石亦因其庄重色泽和神秘色彩吸引大批消费者, 成为珠宝市场的消费热点之一。

常规检测中, 通过放大镜、折射仪、偏光仪等小仪器测定物性特征及观察内含物来鉴别黑曜石。当前市场上人造黑曜石十分普遍, 真假莫辨, 混杂销售, 迷惑消费者, 给黑曜石的检测带来挑战。原因有三: (一) 人造黑曜石类首饰、装饰品、工艺品的造型及工艺特点与天然黑曜石趋于雷同, 且少有瑕疵, 仅从颜色、光泽、透明度等外观特征无法辨认; (二) 人造黑曜石的物性参数如折射率、密度、硬度、光性特征等与天然黑曜石十分接近; (三) 绝大部分人造黑曜石的体色很深, 透明度低, 难以通过观察内含物识别。因此, 研究快速准确鉴定黑曜石的技术方法, 对维护市场秩序、保护消费者的权益具有十分重要的意义。

通过查阅文献资料可知, 目前学界关于天然玻璃(包括黑曜石)的研究^[4-8]集中在四个方面: (一) 对天然玻璃及人工玻璃做常规鉴定特征、鉴别方法的研究; (二) 对玻璃石与人工玻璃做红外光谱及微量元素分析鉴定; (三) 对世界不同产地的黑曜石、玻璃石做谱学特征及物质成分差异分析; (四) 探究不同成因类型天然玻璃的形成机理及地质条件。而有关天然黑曜石与人工仿制品的红外光谱对比研究尚未见报道。本文采用红外光谱法对两种黑曜石进行分

析对比, 旨在探索快速鉴定黑曜石的有效途径及科学依据。

1 实验样品及方法

1.1 实验样品

本文用于测试的样品均为抛光成品(图 1), 来自德宏州瑞丽姐告珠宝批发市场。图 1 中, 上排 4 个均为天然黑曜石, 从左至右依次编号为 HYS-1、HYS-2、HYS-3、HYS-4(由串珠手链拆散而成); 下排为人造黑曜石, 从左至右依次编号为 FHY-1、FHY-2、FHY-3、FHY-4(由串珠手链拆散而成)。天然黑曜石样品在自然光下呈黑色或深灰褐色, 强光透射下呈亚透明、半透明、微透明状等, HYS-4 样品的单颗珠粒上隐约可见“牛眼”状干涉色圈。人造黑曜石样品均呈纯黑色, 呈微透明或不透明状。两类制品均采用抛光和哑光相结合的工艺, 外观上具有光泽强弱对比的效果。



图 1 天然黑曜石及人造黑曜石样品

1.2 测试方法

采用折射仪、偏光仪、光纤灯等测定两种样品的基本物性特征参数, 并在宝石显微镜下观察其内含物特征。

红外光谱测量采用赛默飞世尔公司 Nicolet IS10 型傅里叶变换红外光谱仪及漫反射附件。运用红外反射法结合红外透射法对两类样品进行测试研究。测试条件是, 光谱范围为 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$, 分辨率优于 4 cm^{-1} , 波数精度优于 0.01 cm^{-1} , 扫描次数为 16 次。

2 实验与分析

2.1 基本宝石学特征

常规测试结果见表 1。由表 1 可知,天然黑曜石样品的折射率较稳定,为 1.48~1.49(点测),自然光下呈黑色或深灰褐色,强光透射时其透明度变化较大,有亚透明(HYS-1)、半透明(HYS-3)、微透明(HYS-2)、不透明(HYS-4)状态。样品的透光性与其厚度、颜色色调有关,样品越薄,透光性就越好。灰褐色样品比黑色样品的透光性好。人造黑曜石样品的折射率变化范围较宽,为 1.47~1.52(点测);自然光下呈黑色,光纤灯透射下呈微透明状。因两类制品的体色深,透明度低,较难观察到其内部特征,用偏光仪无法检测其光学性能,但可见两者相似的表面特征,如砂眼、

划痕、贝壳状断口、橘皮效应(抛光良好处可见)。此外,HYS-4 和 FHY-4 样品的细微区别在于前者圆珠上可见“牛眼”状干涉色圈(晕彩效应),钻孔边缘处自然平整。后者无晕彩效应,孔洞边缘有明显隆起的铸模痕迹(图 2)。

2.2 红外光谱分析

红外反射光谱测试结果如图 3 所示。由图可知,天然黑曜石样品(HYS-1)与人造黑曜石样品(FHY-1)的图谱均十分稳定。与标准红外光谱^[9]对比,均指示为玻璃态物质。但两者在指纹区(400~1500 cm^{-1})的峰形、峰位上存在一定的差别。天然黑曜石的最强吸收位于 1082 cm^{-1} 处,主峰的半波宽较大,由聚合多

表 1 天然黑曜石与人造黑曜石的基本宝石学特征

样品 编号	琢 型	颜 色	光 泽	透明度	折射率 (点测)	偏光检测	显微特征
HYS-1	观音	反 光 下 黑 色、透 光 下 深灰褐色	抛光及哑光 部分光泽反 差较大。	亚透明	1.49	正交偏光下 透光极弱, 无法测试。	划痕,内部较 洁净,未见包 体。
HYS-2	佛头	反 光、透 光 下均黑色	抛光及哑光 部分光泽反 差较大。	微透明	1.49	正交偏光下 透光极弱, 无法测试。	凹坑、划痕、 细小贝壳状断 口。
HYS-3	貔貅	反 光下灰黑 色、透 光 下 深灰褐色	玻璃光泽	半透明	1.48	正交偏光下 透光极弱, 无法测试。	砂眼,平行色 带,灰白色斑 点状包体。
HYS-4	圆珠手链	深褐色	玻璃光泽	不透明	1.48±	正交偏光下 透光极弱, 无法测试。	“牛眼”干涉色 圈,具晕彩效 应,圆珠钻孔 处平整光滑。
FHY-1	观音	纯黑色	抛光及哑光 部分光泽反 差较大。	微透明	1.50	正交偏光下 透光极弱, 无法测试。	砂眼、贝壳状 断口,橘皮效 应。
FHY-2	生肖鼠	纯黑色	抛光及哑光 部分光泽反 差较大。	微透明	1.48	正交偏光下 透光极弱, 无法测试。	砂眼、贝壳状 断口,橘皮效 应。
FHY-3	生肖羊	纯黑色	抛光及哑光 部分光泽反 差较大。	微透明	1.47	正交偏光下 透光极弱, 无法测试。	砂眼、贝壳状 断口。
FHY-4	圆珠手链	纯黑色	玻璃光泽	不透明	1.52±	正交偏光下 透光极弱, 无法测试。	砂眼、贝壳状 断口,钻孔处 有隆起的铸模 痕。

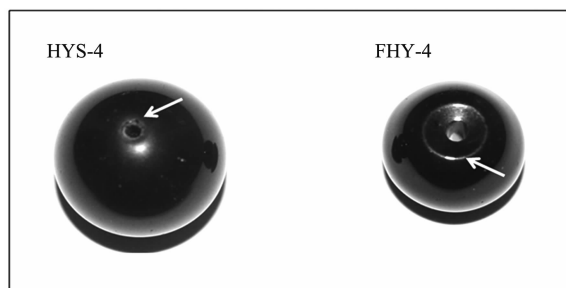


图 2 天然黑曜石圆珠与人造黑曜石圆珠的外观特征

面体 $[\text{SiO}_4]$ 的伸缩振动引起^[9], 此外, 在 $600\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ 区间仅有以 774 cm^{-1} 为中心的平缓吸收峰及更弱的肩峰, 分裂程度很低, 由 Si-Si 伸缩振动所致^[10]。人造黑曜石的相应主峰位于 1108 cm^{-1} , 与天然黑曜石 HYS-1 样品相比, 向高频区偏移了一小段, 且在 $600\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ 区间有 4 个中等强度的吸收峰(667 cm^{-1} 、 789 cm^{-1} 、 903 cm^{-1} 、 1381 cm^{-1}), 分裂程度较天然的 HYS-1 样品高。天然黑曜石是超高温岩浆由地下喷出地表快速冷凝的产物, 因来不及结晶, 其结晶度和有序化程度低于人造黑曜石, 内部结构基团趋于不规则排列, 基团振动模式从若干固定的强锐吸收带变为彼此相连而合并的趋于无分裂的宽缓弱吸收带。此外, 两者在 466 cm^{-1} 处有强而锐的吸收峰, 由 Si-O-Si 的弯曲振动所致^[11]。

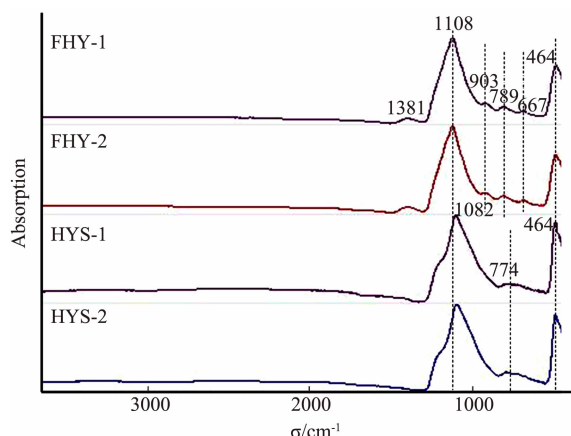


图 3 天然黑曜石与人造黑曜石的红外反射光谱

红外透过光谱测试结果如图 4 所示。天然黑曜石 HYS-1、HYS-3(仅此两样品能透过红外光, 获得红外信号)在 $2600\sim 3700\text{ cm}^{-1}$ 范围内有强而宽的吸收带, 由 OH^- 或 H_2O 的伸缩

振动所致^[9-12]。而人造黑曜石对应的吸收带位于 $3100\sim 3700\text{ cm}^{-1}$ 。与天然黑曜石相比, 其吸收带窄, 且强度弱很多, 这表明人造黑曜石中“水”(结构水、吸收水)的含量明显低于天然黑曜石。天然黑曜石是由包含多种挥发性组分的高温熔融岩浆冷凝而成。其挥发组分中, 除少量的 CO_2 、硫化物、 HCl 、 NH_3 、 NH_4Cl 外, 大部分为水蒸气, 随着岩浆冷凝收缩而形成气孔, 液态或气体水不可避免地残留在天然黑曜石内部, 显微镜下表现为可见的拉长状、钉头状等异形气泡或流体包体, 因此黑曜石含有一定量的“水”。而人造黑曜石即玻璃材料, 是人工控制下熔融状态冷却未结晶的过冷液体, 极少有“水”的参与。

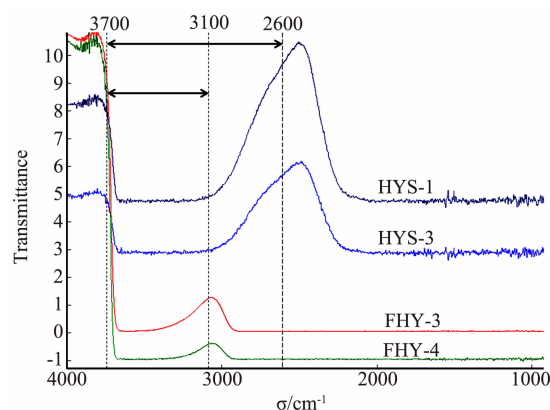


图 4 天然黑曜石与人造黑曜石的红外透射光谱

3 结果与讨论

综合测试表明, 市面上出现的人造黑曜石与天然黑曜石均属于“非晶态 SiO_2 类”物质, 用这两种材料制成的饰品及工艺品在外观、物性参数、工艺上均十分接近。例如, 两者的折射率范围重叠, 均在 $1.47\sim 1.52$ 之间, 透明度变化较大, 从亚透明变化至不透明, 黑色至深灰褐色体色使其难以通过观察内含物来分辨。另外, 一般在人造黑曜石雕件上难以观察到类似圆珠钻孔的隆起铸模痕, 仅部分天然黑曜石呈现晕彩效应。若采用静水称重法测试密度, 至少需 $5\sim 10\text{ min}$, 耗时太长, 操作性不强, 且测试结果仅能作为鉴别参考。因此, 黑曜石的真伪鉴定仅通过常规宝石学测试无法完成。

红外光谱技术可以测定物质中分子振动、转动光谱,获取吸收谱带的数目、谱形、谱带强度、谱带分裂状态等信息,能为鉴定黑曜石提供有力证据。

本项研究是红外反射光谱法与透射光谱法测试相结合的运用。红外反射光谱法主要用于获取两种材料指纹区的谱峰信息,据此对特定分子的振动模式进行归属指认,与标准图谱比对,确定其分子基团结构类型。结果表明,天然黑曜石和人工黑曜石均为“非晶态 SiO_2 ”类物质。据相似谱带分裂状态的细微区别可看出二者物质结晶度及有序性的差异。在 $400\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ 范围内,人造黑曜石的谱峰比天然黑曜石多,其分裂程度更高,组成物质的有序度更好。用红外透射光谱法获取特征频率区 $1500\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 范围内的特定官能团 H_2O 、 O-H 的振动信息。根据吸收带的位置、强度,可判定两种黑曜石中“水”(结构水、吸收水)的相对含量也存在一定差异。

4 结论

采用红外光谱法可以快速、无损地鉴别天然黑曜石与人工黑曜石。与传统鉴定方法相比,该方法更准确有效。

天然黑曜石与人工黑曜石的红外反射光谱中,在指纹区($400\sim 1500\text{ cm}^{-1}$)均存在聚合多面体 $[\text{SiO}_4]$ 的伸缩振动、 Si-Si 伸缩振动及 Si-O-Si 弯曲振动的红外特征谱带。这些谱带具有重要鉴定意义,表明两种黑曜石均为“非晶质 SiO_2 类”物质,即玻璃态物质。

两种黑曜石的红外反射光谱中,在 $600\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ 范围内,谱带的分裂程度不同。红外透射光谱中 $2600\sim 3700\text{ cm}^{-1}$ 范围内, H_2O 、 O-H 振动模式的谱带位置及强度均存在差异,是红外光谱法鉴定的关键依据。

参考文献

- [1] 王长秋,张丽葵. 珠宝玉石学(1 版) [M]. 北京:地质出版社,2017.
- [2] 张蓓莉. 系统宝石学(2 版) [M]. 北京:地质出版社,2006.
- [3] Alvarez L W ,Alvarez W,Asaro F ,et al. Extra-terrestrial Cause for the Cretaceous-Tertiary Extinction [J]. *Science*, 1980, **208** (4448): 1095–1108.
- [4] 王玲,朱德茂,孙静昱,等. 宝石级天然玻璃的鉴别特征 [J]. 宝石和宝石学杂志,2015, **17**(3): 43–47.
- [5] 陈征,李志刚,曹姝旻,等. 天然玻璃与玻璃的鉴别 [J]. 宝石和宝石学杂志,2007, **9**(1): 19–22.
- [6] French B M. Traces of Catastrophe: A Handbook of Shock-metamorphic Effects in Terrestrial Meteorite Impact Craters [D]. Houston: Lunar and Planetary Institute,1998.
- [7] McCall G J H. Tektites in the Geological Record: Showers of Glass from the Sky [M]. London: the Geological Society Publishing House, 2001.
- [8] Montanari A, Koeberl C. Impact Stratigraphy: the Italian Record [M]. New York: Springer-Verlag, 2001.
- [9] 吴瑾光,许振华,李琼瑶,等. 近代傅里叶变换红外光谱技术及应用 [M]. 北京:科学技术文献出版社,1994.
- [10] Williams O, Jeanloz R. Spectroscopic Evidence for Pressure Induced Coordination Changes in Glasses Melt [J]. *Science*, 1988, **239**(4842): 902–905.
- [11] 翁诗甫. 傅里叶变换红外光谱分析 [M]. 北京:化学工业出版社,2010.
- [12] 李建军,刘晓伟,王岳,等. 不同结晶程度 SiO_2 的红外光谱特征及其意义 [J]. 红外,2010, **31** (12): 31–35.