

# 一种和田玉仿制品——含氟的硅碱钙石微晶化玻璃的初步研究

韩冰<sup>1,2</sup> 夏晓东<sup>3</sup>

(1. 北京大学地球与空间科学学院, 北京 100871; 2. 国家金银制品质量监督检验中心(南京), 江苏南京 210028; 3. 国家首饰质量监督检验中心, 广东深圳 518020)

**摘要:** 针对市场上出现的一种外观酷似和田玉的微晶化玻璃, 利用常规宝石学测试手段、扫描电镜分析、X射线粉末衍射分析以及红外光谱分析等测试方法, 对该材料样品的宝石学特征、表面微观形貌特征、光谱学特征等进行了研究。结果显示, 样品为一种含氟的硅碱钙石微晶化玻璃, 它是由以二氧化硅为主要成分的基础玻璃在特定的温度条件下逐渐析晶而成的, 其微观结构与和田玉的有一定的差异, 可以通过红外光谱和 XRD 对其进行结论性鉴定与区别。

**关键词:** 和田玉仿制品; 硅碱钙石; 微晶化玻璃; 宝石学特征

中图分类号: P619.28<sup>+</sup>3; P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2011)00-0101-04

## A preliminary study of fluorine-bearing canasite microcrystalline glass, a kind of imitation nephrite

HAN Bing<sup>1,2</sup> and XIA Xiao-dong<sup>3</sup>

(1. School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing, 100871, China; 2. National Center of Quality Supervision & Inspection on Gold-Silver Products (Nanjing), Nanjing 210028, China; 3. National Jewelry Quality Supervision and Inspection Center, Shenzhen 518020, China)

**Abstract:** The conventional gemmological methods, scanning electron microscopy, X-ray powder diffraction and infrared spectrometer analysis were used to investigate samples of imitation nephrite sold recently on the market and to analyze their gemological, mineralogical, spectral and surficial characteristics. The results show that the imitation nephrite material is fluorine-bearing canasite microcrystalline glass, a product of gradual crystallization of the main components of silica-based glass under the specific temperature conditions. Infrared spectrometer and XRD can be used to effectively identify fluorine-bearing canasite microcrystalline glass.

**Key words:** imitation nephrite; canasite; microcrystal glass; gemological characteristics

最近在宝玉石鉴定过程中检测到一批白色样品, 据称是所谓的“蒙古玉”, 即产自于蒙古的“和田玉”, 抽取其中一块样品作标本进行初步鉴定, 测得该样品为和田玉的仿制品。对此, 本文较为系统地研究了该样品的宝石学、矿物学和谱学特征, 以利于对此类样品的鉴别。

1a) 在光纤灯强透光下观察, 呈粒状结构, 质地细腻, 颗粒较小, 表面与断口均为蜡状光泽(图 1b)。样品可以刻划玻璃, 用翡翠、小刀则刻划不动样品, 经过测试其摩氏硬度为 6.5, 荧光灯长波、短波下均显惰性; 由于样品表面未经抛光, 折射率无法测得, 静水力学法测得其相对密度为 2.53。

### 1 常规宝石学检测

### 2 偏光显微镜观察

外观特征 样品呈块状, 均匀乳白色, 不透明(图

使用偏光显微镜, 在放大4倍的情况下, 观察

收稿日期: 2011-05-29; 修订日期: 2011-07-05

作者简介: 韩冰(1980-), 女, 在读硕士研究生, 国家注册珠宝玉石质量检验师(CGC), 主要从事贵金属样品检验及测试方法研究及珠宝玉石鉴定与研究工作, E-mail: hanbing@njzj.gov.cn

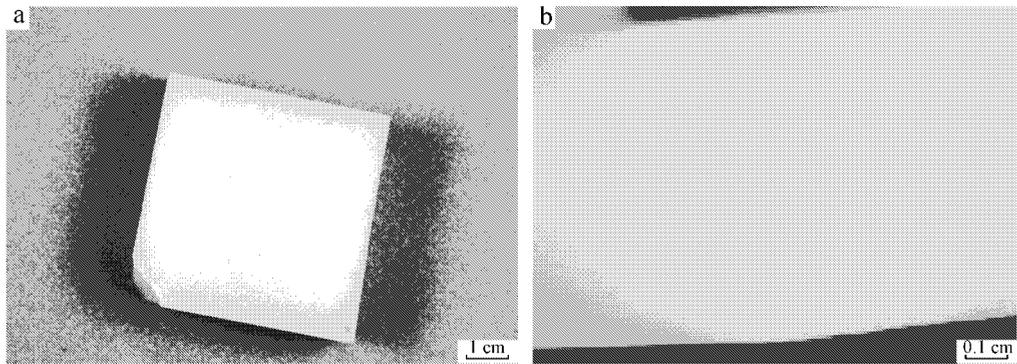


图1 样品照片

Fig. 1 Photographs of sample

a—样品全貌；b—光纤灯强透光下的样品

a—entire image of sample；b—image of sample under strong fiber light

样品的显微特征(图2):样品呈粒状结构,结晶颗粒细小,在正交偏光镜下有四明四暗的消光现象,具有

晶体性质的光性特征。裂隙处的气泡为后期磨片时使用的胶中携带的。

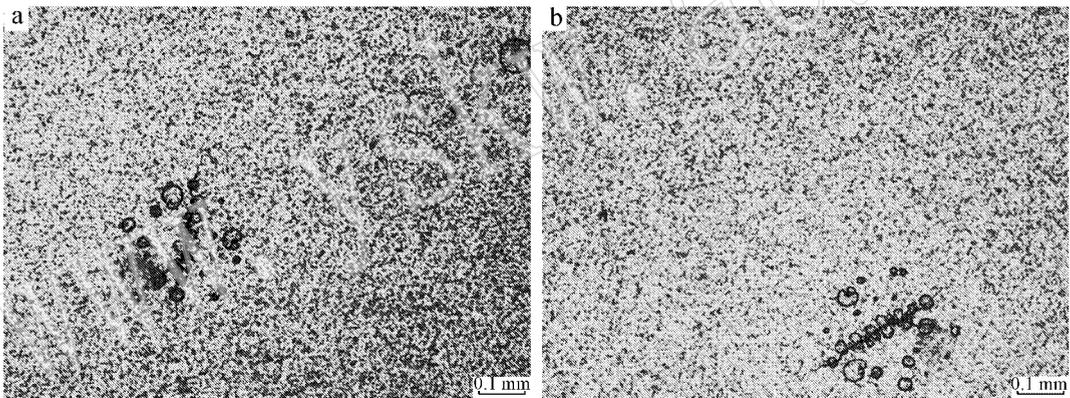


图2 样品的显微特征(a为单偏光,b为正交偏光)

Fig. 2 Microscopic features of sample(a: plainlight, b: crossed nicols)

### 3 扫描电镜分析(SEM)

采用中科院 KYKY-EM3200 型扫描电镜,对样品断面进行显微结构分析。样品在 500 倍和 5 000 倍下的微观形貌特征见图 3。图 3a 中可见样品颗粒比较细微,大小均匀不一,质地细腻,图 3b 中可见样品具有大量随机取向的互锁板条状晶体的特殊微观结构(周曦亚等,2009)。而和田玉主要为致密块状构造,质地细腻,主要结构为毛毡状变晶结构,其次为放射状变晶结构和纤维状、柱状变晶结构(崔文元等,2002)。由此可知,样品与和田玉的微观结构有明显的区别。

### 4 X 射线粉末衍射分析

采用中山大学的 D/Max-III A 型 X 射线(粉末)衍射仪对样品进行了测试。测试条件为  $\text{Cu}$  靶,  $\text{K}\alpha 1$  射线,工作电压 35 kV,电流 25 mA,全角度扫描范围为  $3^\circ \sim 70^\circ$ ,扫描步长为 0.02,积分时间为 0.12 s。

由测得的 XRD 图谱(图 4)可以看出,样品的衍射图谱毛刺很多,证明结晶度不好,这与正交偏光显微镜下观察结晶颗粒细小这一点是一致的。测试数据经过 MDI Jade5.0 软件分析,使用 2004 版 PDF 卡片,证明该样品主要成分为 Frankamenite(一种含氟的硅碱钙石)。样品的衍射数据见表 1。

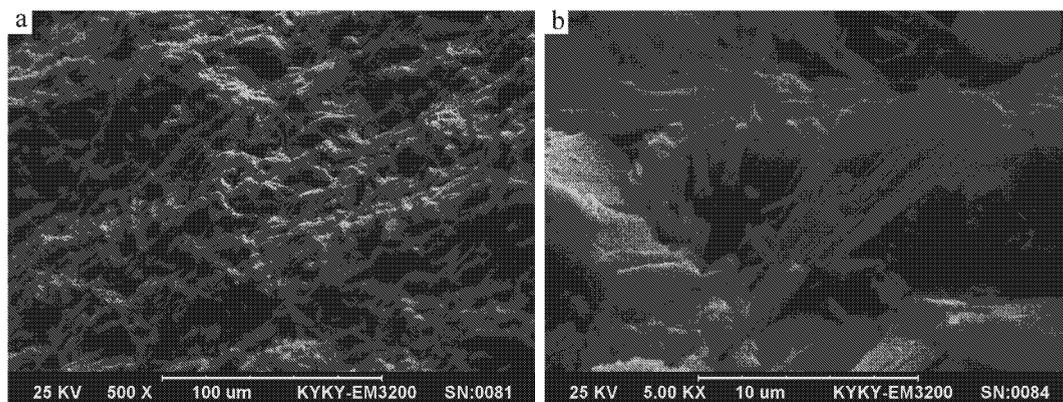


图3 样品断口微观形貌特征

Fig. 3 Appearance characteristics of sample

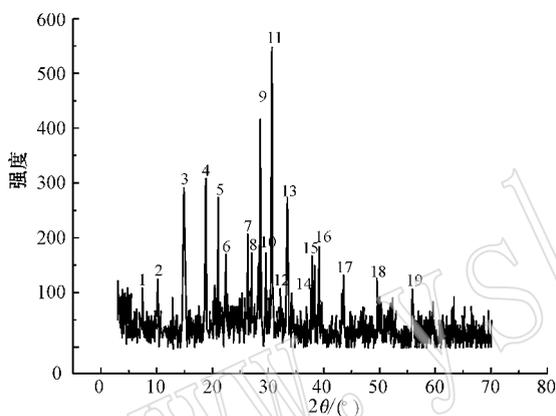


图4 样品的X射线粉末衍射图

Fig. 4 XRD pattern of sample

表1 样品的X射线粉末衍射分析数据

Table 1 XRD data of sample

衍射峰序号	样品		标准 Frankamenite	
	$d/nm$	$I/I_0$	$d/nm$	$I/I_0$
1	11.840 1	15	—	—
2	8.750 4	17	8.753 9	41
3	5.909 0	37	5.895 4	30.6
4	4.711 1	41	4.711 1	38.9
5	4.222 7	39	4.219 9	29.6
6	3.969 1	27	—	—
7	3.395 9	27	3.345 3	20.9
8	3.294 7	15	—	—
9	3.124 9	65	3.084 9	100.0
10	3.019 3	28	3.015 9	14.8
11	2.915 3	100	2.915 1	55.5
12	2.774 2	16	2.746 2	16.5
13	2.688 3	37	2.662 6	28.9
14	2.610 7	11	2.615 8	9.7
15	2.350 4	24	2.355 6	27.0
16	2.305 2	32	2.310 5	12.0
17	2.085 0	20	2.070 1	12.4
18	1.841 2	18	1.810 0	28.0
19	1.645 5	22	—	—

由表1中样品与标准 Frankamenite 的X射线衍射数据对比发现：标准 Frankamenite 峰值的前三强（即  $d=3.0849$ 、 $2.9151$ 、 $4.7111$  nm）在样品的衍射数据中都可以找到（即图4中的9、11、4号峰），而且强度基本是一致的，除了最强峰和次强峰的顺序不同，这可能是由于本样品为混合物，所以峰值强度的大小还受其他矿物的影响所致。另外，除了前三强峰，图4中的2、3、5、7、10、12、13、14、15、16、17、18号峰在标准 Frankamenite 的谱图中也都有。这充分说明了样品的主要成分就是 Frankamenite，是一种富含氟的硅碱钙石。

## 5 红外光谱分析

在国家金银制品质量监督检验中心（南京）采用德国布鲁克光谱仪器公司生产的 TENSOR27 型傅里叶变换红外光谱仪的漫反射附件对该样品进行了

多点检测。测试条件：室温  $24^{\circ}\text{C}$ ，湿度 60%，电压 220 V，测试范围  $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ ，分辨率  $4\text{ cm}^{-1}$ ，扫描时间 40 s。

样品的红外反射光谱结果（图5a）显示，谱带分布与熔融氧化硅的一致，在  $1200\sim 400\text{ cm}^{-1}$  范围内出现了  $1062$ 、 $467\text{ cm}^{-1}$  附近的两个宽吸收峰以及  $770\text{ cm}^{-1}$  处的弱吸收峰，其中  $1062\text{ cm}^{-1}$  归属于  $\text{Si}(\text{Al})-\text{O}$  伸缩振动， $467\text{ cm}^{-1}$  归属于  $\text{Si}(\text{Al})-\text{O}$  弯曲振动。根据X射线粉末衍射的结果，样品的主要成分为 Frankamenite，而 Frankamenite 的主要成分为  $\text{SiO}_2$ （周曦亚等，2009），其化学式为  $\text{K}_3\text{Na}_3\text{Ca}_5(\text{Si}_{12}\text{O}_{30})_x(\text{F},\text{OH})_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ ，这样红外光谱和 XRD 的结

论就得到了相互验证。

和田玉的主要矿物组成为透闪石(张蓓莉等, 2008),其红外反射光谱见图5b。在 $1\ 200\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 范围内分裂较好,以 $1\ 142$ 、 $1\ 090$ 、 $1\ 037$ 、 $997$ 、 $919$ 、 $758$ 、 $681$ 、 $540$ 、 $512$ 、 $458$ 、 $416\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为特征。其中 $1\ 150\sim 850\text{ cm}^{-1}$ 处的强吸收区归属于 $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$ 与 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 反对称伸缩振动和 $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$ 对称伸缩振动,以 $997\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收最

强,在 $800\sim 600\text{ cm}^{-1}$ 范围内, $758\text{ cm}^{-1}$ 处较强谱带和 $681\text{ cm}^{-1}$ 处较弱谱带分别归属 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 对称伸缩振动;在 $600\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 范围内的 $540$ 、 $512$ 、 $458$ 、 $416\text{ cm}^{-1}$ 归属 $\text{Si}-\text{O}$ 弯曲振动、 $\text{M}-\text{O}$ 伸缩振动和 $\text{OH}^-$ 平动的偶和振动,以 $458\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收带最强(范桂珍等,2009)。和田玉的上述红外光谱特征与本文样品差别较大。

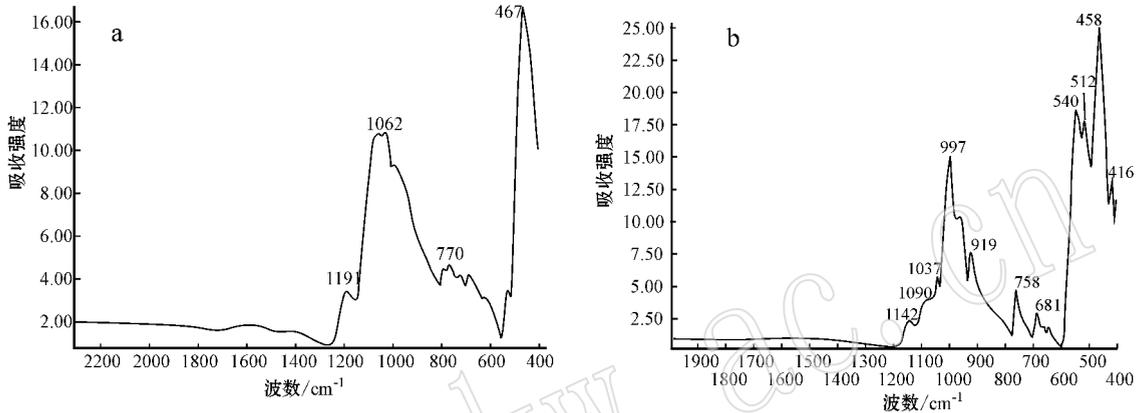


图5 样品(a)与和田玉(b)的红外图谱

Fig. 5 Infrared absorption spectra of sample (a) and Hetian Jade (b)

## 6 结论

(1)通过对样品进行的一系列测试与研究,得知其主要成分为Frankamenite,是一种富含氟的硅碱钙石微晶化玻璃,它是由以二氧化硅为主要成分的基础玻璃在特定的温度条件下逐渐析晶而成的,并非所谓产于蒙古的和田玉。此类样品由于具有相对较高的理论断裂强度和断裂韧性而位居目前高性能微晶化玻璃系统的前列(王双华等,2007)。

(2)样品表面呈蜡状光泽,参差状断口,粒状交织结构,相对密度约为2.53;和田玉表面呈油脂光泽,主要结构为毛毡状变晶结构,其次为放射状变晶结构和纤维状、柱状变晶结构,密度约为 $2.90\sim 3.10\text{ g/cm}^3$ ,可以通过观察其外观特征与晶体结构、测定基本物理参数对两者进行初步区分。由于其组成成分的不同,采用红外反射光谱和X射线粉末衍射,可以进行结论性的鉴别。

## References

Cui Wenyuan and Yang Fuxu. 2002. Study on Hetian jade (tremolite

jade [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 21(Supp.): 26~33 (in Chinese).

Fan Guizhen and Wang Shiqi. 2009. Characteristics and identification of glass imitation of green nephrite [J]. *Journal of Gems and Gemmology*, 11(4): 20~23 (in Chinese).

Wang Shuanghua, Yang Zhifang, Yang Zhihong, et al. 2007. Preparation and machinable properties of the In-situ fluorcanasite micro glass-ceramic composite [J]. *Material Rehbar*, 21(9): 96~97 (in Chinese).

Zhang Beili and Wang Manjun. 2008. Systematical Gemology (The Second Edition) [M]. Beijing: Geological Publishing House, 365 (in Chinese).

Zhou Xiya, Hu Jun, Zhou Binyang, et al. 2009. Research on the phase evolution of canasite glass-ceramics [J]. *China Ceramics*, 45(8): 34~36 (in Chinese).

## 附中文参考文献

崔文元, 杨富绪. 2002. 和田玉(透闪石玉)的研究 [J]. *岩石矿物学杂志*, 21(增刊): 26~33.

范桂珍, 王时麒. 2009. 仿碧玉玻璃制品的特征和鉴别 [J]. *宝石和宝石学杂志*, 11(4): 20~23.

王双华, 杨志方, 杨志宏, 等. 2007. 氟硅碱钙石微晶/玻璃自生复合材料的制备及其可加工性能研究 [J]. *材料导报*, 21(9): 96~97.

张蓓莉, 王曼君. 2008. 系统宝石学(第二版). [M]. 北京: 地质出版社, 365.

周曦亚, 胡俊, 周斌扬, 等. 2009. 硅碱钙石微晶玻璃中析晶过程的研究 [J]. *中国陶瓷*, 45(8): 34~36.