

孔雀石的常规宝石学特征分析

杨硕, 苟智楠, 李鹏

天津市产品质量监督检测技术研究院, 国家金银饰品质量监督检验中心 (天津), 天津 300384

摘要: 本文选取 6 件不同花纹不同结构的孔雀石样品, 通过常规宝石学测试、显微观察、紫外—可见光光谱、红外光谱、拉曼光谱及 X 荧光光谱进行研究分析, 可得出其在折射率、相对密度、紫外荧光等方面的特征基本相同。经红外光谱和拉曼光谱测试可见 $[\text{CO}_3]$ 基团引起的晶格振动及 $[\text{OH}]$ 振动, 具有典型的孔雀石特征峰谱图。经 X 荧光光谱无损测试可见明显的 Cu 元素峰, 结合紫外—可见光光谱推测孔雀石的致色元素为 Cu。

关键词: 孔雀石; 宝石学特征; 红外光谱; 拉曼光谱

中图分类号: TS93

文献标识码: A

文章编号: 1002-1442(2021)03-0026-05

Analysis of Conventional Gemological Characteristics of Malachite

YANG Shuo, GOU Zhinan, LI Peng

Tianjin Product Quality Inspection Technology Research Institute, National Testing Center
for Gold and Silver Jewelry, Tianjin 300384

ABSTRACT: In this paper, six Malachite samples with different patterns and structures were selected and analyzed by conventional gemological tests, microscopic observation, ultraviolet visible spectrum, infrared spectrum, Raman spectrum and X-ray fluorescence spectrometer. It can be concluded that the conventional gemological characteristics of Malachite samples in refractive index, relative density and ultraviolet fluorescence are basically same. The lattice vibration and $[\text{OH}]$ vibration caused by $[\text{CO}_3]$ group were detected by infrared spectrum and Raman spectrum. The samples had typical characteristic peaks of malachite. The results of nondestructive testing X-ray fluorescence spectrum showed that only obvious Cu peak could be seen. Combined with UV-Vis Spectrum, it was speculated that the green color of Malachite was mainly due to Cu.

KEY WORDS: malachite; gemological characteristics; infrared spectrum; Raman spectrum

收稿日期: 2021-03-30, 接受日期: 2021-04-29

作者简介: 杨硕 (1986-), 女, 主要从事珠宝玉石鉴定工作, Email: 582402346@qq.com。

前言

孔雀石在我国历史悠久,被称为曾青、绿青、石绿、铜绿、大绿等。《本草纲目》中记载:“石绿生铜坑内,乃铜之祖气也,铜得紫阳之气而绿,绿久则成石,谓之石绿”。可见古人对孔雀石已进行过初步的调查研究。孔雀石在被用作中药及颜料方面的价值也是源远流长,在《神农本草经》《名医别录》等古书中被列为上品,可治风热目疾,耳内恶疮;更有“唐画、凡绿色多用孔雀石粉末画就,故存千年不变也”的记载^[1]。

孔雀石是一种含铜的碳酸盐矿物,化学式为 $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ 。由于颜色酷似孔雀羽毛而得名,其鲜艳的颜色和独特的花纹获得很多人的喜爱,独特的丝绢光泽也是其魅力所在。但因性脆不够坚韧,以往多被制作成观赏石、盆景石^[2]。近些年却由于深受奢侈品大牌青睐而被广大消费者所熟识。前人对其在选矿、入药及用作颜料等方面的用途,以及其

矿床分布、工艺性能等方面的研究已十分深入,但国内近几年在宝石学方面的研究所见较少。

本文利用常规仪器及大型仪器,对其常规宝石学特征、显微结构、谱学特征方面进行研究分析。

1 样品特征描述

本文选取 6 件具典型不同花纹特征的孔雀石弧面形抛光宝石,将其编号为 M1—M6 (图 1)。颜色为绿色至深绿色,微透明至不透明,丝绢光泽。样品序号顺序按照花纹由多到少依次排列,M1—M4 通体具明显的花纹,M5 仅在侧面可见单条花纹,M6 不具花纹。

2 测试与分析

2.1 常规宝石学特征

选取样品抛光弧面进行点测法折射率测试,利用静水称重法测试相对密度,测试结果如表 1 所示。紫外灯下荧光为惰性。



图 1 孔雀石样品
Fig.1 Malachite of samples

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

编号	折射率 (点测)	相对密度
M1	1.67	3.74
M2	1.66	3.87
M3	1.66	3.85
M4	1.66	3.79
M5	1.65	3.83
M6	1.66	3.84

2.2 显微放大观察

将样品在宝石显微镜下放大 45 倍观察, 因样品透明度极低, 仅能通过反射光观察表面及近表面。M1 具孔雀石典型的条带花纹, 且条带极细密, 条带粗细不同、间隔不同, 条带为黑色, 基底为浅绿色, 且结构致密, 抛光较好。M2 到 M5 的结构呈现由较致密到粗糙的排列, 质地由细到粗, 具明显颗粒感, 故抛光效果也越来越差, 样品光泽依次减弱。M6 不具明显的条带花纹而呈现典型的放射状结构, 结构同样较为致密, 抛光良好。

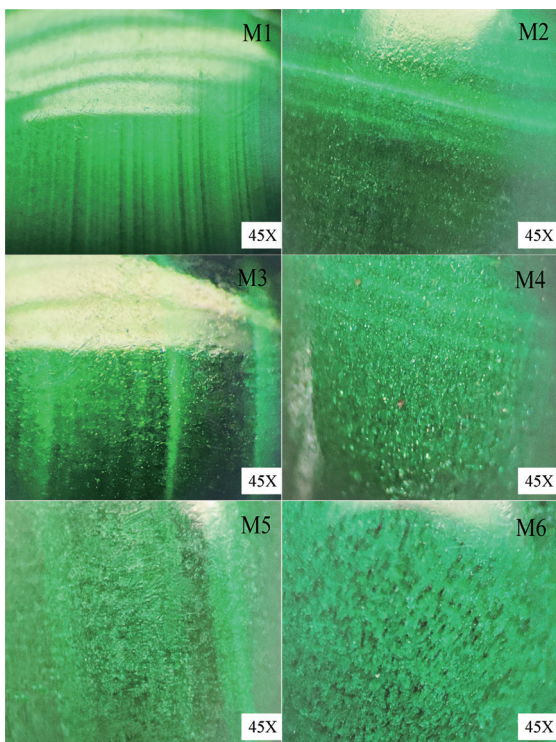


图 2 样品显微放大图

Fig.2 Microscopic magnification of the samples

2.3 红外光谱分析

实验采用 NICOLET 760ESP 型傅立叶红外光谱仪, 测试方法: 粉末压片法, 扫描次数 64 次, 扫描范围 $4000\sim 400\text{cm}^{-1}$, 分辨率 4cm^{-1} 。所选样品经过多个点测试, 最终选取具有代表性的图谱 (图 3)。

孔雀石红外吸收光谱的主要振动类型包括: [OH] 振动、 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 振动和 Cu-OH 振动。其中 3408cm^{-1} 和

3323cm^{-1} 的峰归属于 [OH] 对称伸缩振动; 1489cm^{-1} 和 1387cm^{-1} 的峰归属于 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 非对称伸缩振动; 1047cm^{-1} 和 877cm^{-1} 的峰归属于 [OH] 弯曲振动; $800\sim 600\text{cm}^{-1}$ 范围内的几个弱吸收峰归属于 $[\text{CO}_3]^{2-}$

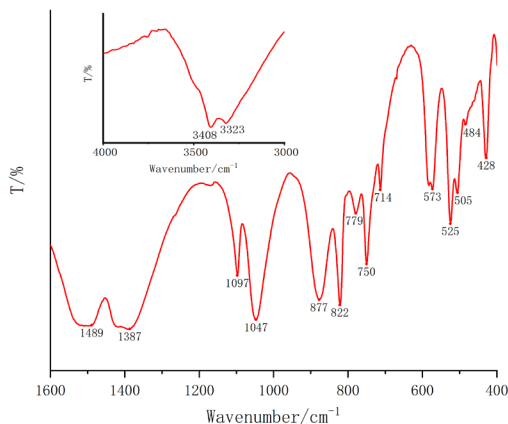


图 3 样品红外光谱 (粉末压片法)

Fig.3 Infrared spectrum of sample (Powder compression method)

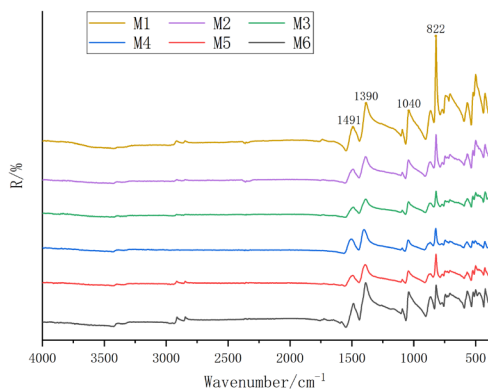


图 4 样品红外光谱 (反射)

Fig.4 Infrared spectrum of samples (Reflection)

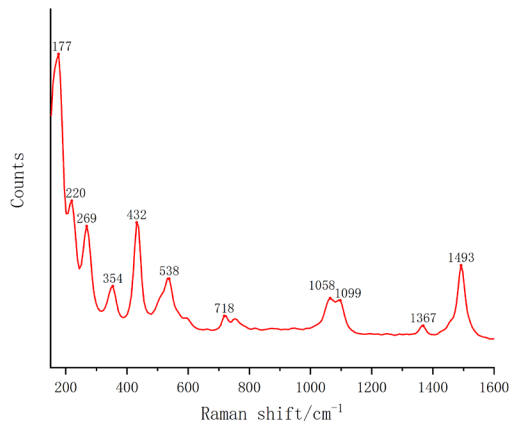


图 5 样品的拉曼光谱

Fig.5 Raman spectra of sample

弯曲振动, 其中 822cm^{-1} 附近的吸收峰属于面内的 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 振动, 750cm^{-1} 和 714cm^{-1} 附近的吸收峰属于面外的 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 振动; 而在 484cm^{-1} 附近的吸收峰, 是由 Cu-OH 伸缩振动所致^[3-5]。

为将 6 件不同花纹不同结构的样品进行红外光谱图比对, 采用 BRUKER ALPHA 型傅立叶红外光谱仪将 6 件样品同样采用多点分别测试其反射谱图, 选取有代表性的图谱进行比对, 测试方法: 反射法, 扫描次数 64 次, 扫描范围 $4000\sim 400\text{cm}^{-1}$, 分辨率 4cm^{-1} , 测试结果见图 4, 6 件样品红外谱图基本一致。

孔雀石因具有特征的孔雀绿色、美丽的花纹和条带等特点, 一般不与其他珠宝相混, 非常好识别。外形与其相似可能造成混淆的宝石通常只有硅孔雀石。而硅孔雀石的特征红外吸收峰主要出现在 3405cm^{-1} 、 1000cm^{-1} 、 800cm^{-1} 、 663cm^{-1} 附近, 与孔雀石的特征红外谱图明显不同, 可轻易区分^[6]。

2.4 拉曼光谱分析

实验采用广州标旗公司的 Smart-Raman 型便携拉曼光谱仪, 测试条件: 激光波长 532nm , 扫描时间 3s, 扫描次数 6 次, 扫描范围 $150\sim 1800\text{cm}^{-1}$ 。选取样品不同的部位进行测试, 测试图谱基本相同, 测试结果见图 5: 可见 177cm^{-1} 、 220cm^{-1} 、 269cm^{-1} 、 354cm^{-1} 、 432cm^{-1} 、

538cm^{-1} 、 718cm^{-1} 、 1058cm^{-1} 、 1099cm^{-1} 、 1367cm^{-1} 、 1493cm^{-1} 为孔雀石特征拉曼峰。其中 177cm^{-1} 、 220cm^{-1} 、 269cm^{-1} 为 $[\text{CO}_3]$ 基团的晶格振动引起, 718cm^{-1} 表征 $[\text{CO}_3]$ 基团的弯曲振动, 1058cm^{-1} 、 1099cm^{-1} 表征 $[\text{CO}_3]$ 基团中 C-O 对称伸缩振动, 1493cm^{-1} 表征 $[\text{CO}_3]$ 基团的反对称伸缩振动^[7]。

孔雀石的相似品硅孔雀石的特征拉曼峰位显示为在 680cm^{-1} 、 641cm^{-1} 、 200cm^{-1} 处有较强的谱峰, 在 1050cm^{-1} 、 800cm^{-1} 、 490cm^{-1} 、 340cm^{-1} 处有较弱的谱峰, 与孔雀石的特征拉曼谱图也具有明显区别^[6]。

2.5 X 射线荧光光谱仪分析

实验采用美国 JVAR 公司的 EX-3600 型能量色散 X 荧光光谱仪, 测试条件: 大气氛围, 无滤光片, 电压 15kV , 电流 15A , 焦斑直径 5mm 。分别对 6 件样品进行无损测试, 测试结果基本一致, 选取典型图谱如图 6。可见明显的 Cu 元素峰及微量的 Ca 元素峰, Cu 为样品的致色元素, 未测试到其他杂质元素。推测该 6 件样品主要成分都较为单一。

2.6 紫外—可见光光谱分析

采用紫外—可见光光谱进行分析研究, 测试仪器的型号为 GEM-3000 珠宝检测仪。实验条件: 积分时间: 70 毫秒; 平均次数: 22; 平滑宽度: 3;



图 6 样品的 X 荧光光谱图
Fig.6 X-ray fluorescence spectrum of sample

波段: 225~1000nm。样品测试图谱基本一致, 选取特征谱图, 如图 7。

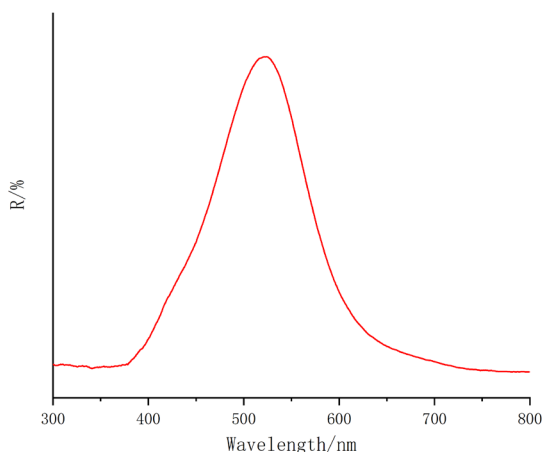


图 7 样品的紫外—可见光吸收光谱
Fig.7 UV absorption spectra of the sample

在国家标准 GB/T16553-2017《珠宝玉石鉴定》中孔雀石的紫外—可见光谱为不特征, 而据罗彬等^[7]研究, 孔雀石具有以 377nm 为中心的吸收带, 600~1000nm 区域内普遍吸收。故笔者经紫外—可见光吸收光谱实际检测显示, 样品在紫外区和近红外区有较宽的明显的吸收带, 但在可见光区并无明显吸收, 样品在 500~550nm 处有着最强的反射, 因而呈现出纯正的绿色调。结合 X 射线荧光光谱仪扫描结果, 样品中含有较高的 Cu 元素, 而蓝色或绿色一般与 Cu 元素相关, 推测该样品的致色元素为 Cu。

3 结论

(1) 本文选取的 6 件具明显不同花纹不同结构的孔雀石样品在折射率、相对密度、紫外荧光等方面的常规宝石学特征基本相同。

(2) 经粉末压片法测试样品红外光谱, 可见 1489 cm^{-1} 、1387 cm^{-1} 、1047 cm^{-1} 和 822 cm^{-1} 为孔雀石特征峰, 该四处峰位均位于指纹区, 具典型鉴定意义。6 件样品的红外反射及透射谱图都基本一致。

(3) 利用便携拉曼光谱仪测试样品拉曼光谱, 可见 177 cm^{-1} 、220 cm^{-1} 、269 cm^{-1} 、354 cm^{-1} 、432 cm^{-1} 、538 cm^{-1} 、718 cm^{-1} 、1058 cm^{-1} 、1099 cm^{-1} 、1367 cm^{-1} 、1493 cm^{-1} 为孔雀石特征拉曼峰, 具典型鉴定意义。

(4) 经 X 荧光光谱无损测试可见明显的 Cu 元素峰, 结合紫外—可见光谱显示样品在 500~550nm 处有着最强的反射, 推测孔雀石的绿色体色主要是 Cu 导致的。

参考文献 / REFERENCE

- [1] 钟华邦. 趣谈孔雀石 [J]. 珠宝科技, 1997, 4: 10-12.
- [2] 张蓓莉. 系统宝石学 [M]. 北京: 地质出版社, 2006: 404-408.
- [3] V.C. 法默. 矿物的红外光谱 [M]. 北京: 科学出版社, 1982: 262-288.
- [4] 闻轲, 梁婉雪, 张正刚, 等. 矿物红外光谱学 [M]. 重庆: 重庆大学出版社, 1988: 89-97.
- [5] 彭文世, 刘高魁. 近代矿物学第七讲——矿物红外光谱研究 [J]. 地质地球化学, 1982: 154-155.
- [6] 沈净璇, 卢雯婷, 吕锋, 等. 硅孔雀石的宝石学特征及颜色成因 [C] // 2017 中国国际珠宝首饰学术交流会. 2017: 276-279.
- [7] 罗彬, 喻云峰, 廖佳, 等. 珠宝玉石无损检测光谱图及解析 [M]. 武汉: 中国地质大学出版社, 2019: 207-208.