

## 压制辰砂的宝石学及谱学鉴定特征

商敬超<sup>1</sup>, 周征宇<sup>1,2,3\*</sup>, 张志伟<sup>4</sup>, 刘亦岑<sup>1</sup>, 王蔚宁<sup>1</sup>, 王亮<sup>5</sup>, 龚柏帆<sup>5</sup>

1. 同济大学海洋与地球科学学院, 上海 200092
2. 上海宝石及材料工艺工程技术研究中心, 上海 200092
3. 同济大学宝石及工艺材料实验室, 上海 200092
4. 国家珠宝玉石质量监督检验中心上海实验室, 上海 200120
5. 贵州黄金珠宝检测中心, 贵阳 550009

**摘要:** 近期市场上出现了一批与天然辰砂相似的压制处理辰砂饰品, 本文利用宝石显微镜、显微激光拉曼光谱仪(Raman)、X射线粉晶衍射仪(XRD)对其进行了宝石学性质测试, 并对其物相组成进行分析。结果显示: 这种经压制处理的辰砂密度一般低于天然辰砂的密度, 紫外荧光下呈惰性, 放大观察可见较为明显的辰砂颗粒界限及压制痕迹。X射线粉晶衍射及拉曼光谱显示此类样品物质组成相对单一, 是由较为纯净的辰砂微粒经环氧树脂粘结压制而成, 并未发现辰砂中常见的伴生矿物及其它外来添加物质。该压制处理辰砂的鉴定特征明显, 较易辨别, 但其是否可以定名为再造辰砂, 还需做进一步的研究探讨。

**关键词:** 压制辰砂; 放大观察; 拉曼光谱; 环氧树脂; XRD; 鉴定特征

**中图分类号:** P578.968

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-1442(2021)03-0013-05

## Gemological and Spectroscopy Identification Characteristics of Compacted Cinnabar

SHANG Jingchao<sup>1</sup>, ZHOU Zhengyu<sup>1,2,3\*</sup>, ZHANG Zhiwei<sup>4</sup>, LIU Yicen<sup>1</sup>, WANG Weining<sup>1</sup>, WANG Liang<sup>5</sup>, GONG Baifan<sup>5</sup>

1. Ocean and Earth Science School, Tongji University, Shanghai 200092
2. Shanghai Gemstones and Materials Engineering & Technology Research Center, Shanghai 200092
3. Laboratory of Gem and Technological Materials, Tongji University, Shanghai 200092
4. National Gemstone Testing Center, Shanghai 200120
5. Guizhou Gold Jewelry Testing Center, Guiyang 550009

**ABSTRACT:** Recently, a number of compacted-processed cinnabar materials that are similar to natural cinnabar jades have appeared in the market. In this paper, in order to explore its gemological identification characteristics,

收稿日期: 2021-04-13, 接受日期: 2021-04-30

作者简介: 商敬超 (1997-), 男, 硕士研究生, 主要从事宝石矿物学研究, Email: 1195540050@qq.com。

通讯作者: 周征宇 (1978-), 男, 副教授, 主要从事宝石矿学方向的教学与科研工作, Email: 06058@tongji.edu.cn。

the compacted-processed cinnabar materials were taken as the research object, and the conventional gemological characteristics, magnification observations, Raman spectra and material composition of the compacted-processed cinnabar samples were analyzed by Gem Microscope, Micro Laser Raman spectrometer (Raman), X-ray powder diffraction (XRD). The results show that the density of the compacted-processed cinnabar is generally lower than that of natural cinnabar, and they are inert under ultraviolet fluorescence. The cinnabar grain boundary and compacting trace can be seen obviously under magnification, and the composition of compacted cinnabar is relatively simple. It is made of pure cinnabar particles bonded and compacted by epoxy resin. No common associated minerals and other foreign substances have been found in them. The compacted-processed cinnabar has obvious identification characteristics and is easy to identify, but whether it can be named as reconstructed cinnabar needs to be further studied.

**KEY WORDS:** compacted cinnabar; magnifying observation; Raman spectroscopy; XRD; identification characteristics

## 前言

辰砂, 古时又名朱砂、丹砂, 开采使用历史悠久, 可追溯至距今约 7000 多年的新石器时期, 被广泛应用于染料、医药、装饰品等行业<sup>[1]</sup>。同时辰砂在中国传统文化中也具有非常重要的地位, 从古至今, 人们普遍认为其具有辟邪纳福、安目养神之功效。在珠宝界, 辰砂不仅有“软红宝石”之称, 而且还是印石三宝之一“鸡血石”中“血”的来源<sup>[2-4]</sup>, 因而辰砂饰品历来备受人们追捧。近期市场上涌现出了一批压制处理的辰砂, 颜色鲜艳美丽, 形态种类多样, 颇受辰砂爱好者的青睐, 但作为一种压制而成的宝石, 其价值与天然辰砂相差甚大。为探究该压制处理辰砂饰品的宝石学鉴定特征, 本文利用宝石显微镜、显微激光拉曼光谱仪 (Raman) 以及 X 射线粉晶衍射仪 (XRD) 对该压制处理辰砂进行了研究分析, 以期能够为消费者及珠宝检测部门提供相关的科学依据。

## 1 样品与研究方法

### 1.1 实验样品

实验所用样品 (图 1) 由贵州珠宝检测中心提供。样品的颜色呈赭红色或朱红色, 光泽为玻璃—金刚光泽。ZS-01 样品是由辰砂微粒压制而成的戒指饰品, 其直径约为 2~3cm, 厚度约为 0.3cm, 肉眼或借助 10 倍放大镜仔细观察可发现其细小粒片状结构较为明显, 反射光下观察可见细小粒片状辰砂微粒的反光现象; ZS-02 样品为圆珠型, 直径约为 1cm, 在其表面局部区域可见细小的孔隙; 样品 ZS-03 呈致密块状, 厚度约为 1cm, 表面具有明显的胶质物 (在后续的实验测试中已抛磨掉该表面的胶质物)。由于辰砂的折射率较高 (大于 1.78), 普通折射仪无法测定其折射率, 故本次实验仅对其密度及紫外荧光反应等常规宝石学特征进行了测试记录。密度测试采用静水称重法, 测试三次取平均值, 其中样品 ZS-01 与 ZS-03 的相对密度均低于天然辰砂 (8.0~8.2)<sup>[5]</sup>, 测试结果见表 1。



图 1 压制处理的辰砂样品

Fig.1 The samples of compacted-processed cinnabar

表 1 压制辰砂样品的常规宝石学特征  
Table.1 Conventional gemological characteristics of compacted-processed cinnabar samples

样品编号	颜色	密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	紫外荧光	样品外观特征
ZS-01	朱红色	3.83	惰性	颜色均匀, 肉眼或 10 倍放大镜下可见辰砂微粒界限, 反射光下辰砂微粒具有较强的反光效应, 不透明, 玻璃光泽。
ZS-02	赭红色	8.11	惰性	颜色相对均匀, 表面局部区域分布有黑色的细小斑块, 不透明, 金刚光泽。
ZS-03	赭红色	7.61	惰性	颜色均匀, 表面附有黑色杂质及胶质物, 抛去表面杂质后具有强烈的金刚光泽, 不透明。

## 1.2 研究方法

(1) 放大观察: 利用法国 Horiba LabRAM HR Evolution 型显微共聚焦激光拉曼光谱仪的视频采集功能及宝石显微镜对压制处理辰砂饰品的表面特征进行显微放大观察。

(2) 拉曼光谱 (Raman) 测试: 使用法国 Horiba LabRAM HR Evolution 型显微共聚焦激光拉曼光谱仪分别对辰砂微粒和其晶粒间隙中的胶结物质进行分析测试。测试条件: 激光波长 785nm, 功率 50mW, 功率衰减 50%, 光栅刻线密度: 600 gr/mm, 累计次数: 2, 物镜 50 $\times$ , 辰砂与胶结物质分开测试, 范围分别为 100~800 $\text{cm}^{-1}$ 、800~4000 $\text{cm}^{-1}$ , 采集时间分别为 5s 与 12s。

(3) X 射线粉晶衍射 (XRD) 测试: 将该压

制处理辰砂粉碎至约 200 目以下, 使用 Rigaku D/max2550 VB3+/PC 型号的 X 射线粉晶衍射仪对实验样品进行测试, 测试条件: Cu 靶 ( $\lambda = 1.5406\text{nm}$ ), 管电压 40kV, 管电流 100mA, 扫描范围 (2 $\theta$ ) 15 $^{\circ}$ ~65 $^{\circ}$ , 步长 0.020 $^{\circ}$ , 扫描速度: 2 $^{\circ}$ /min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 放大观察

压制处理辰砂的显微鉴别特征如图 2 所示, 在放大观察下, 所有样品的颗粒感明显, 均可见其明显的晶粒间隙及压制痕迹。其中 ZS-01 样品的辰砂颗粒形态呈尖棱尖角状, 大小不均且形态多不规则, 颗粒间隙明显, 反射光下辰砂微粒表面具有强烈的金刚光泽 (图 2-a), 晶粒之间为胶结物质, 整体结构松散 (图 2-b), 与其密度偏低相对应; ZS-02

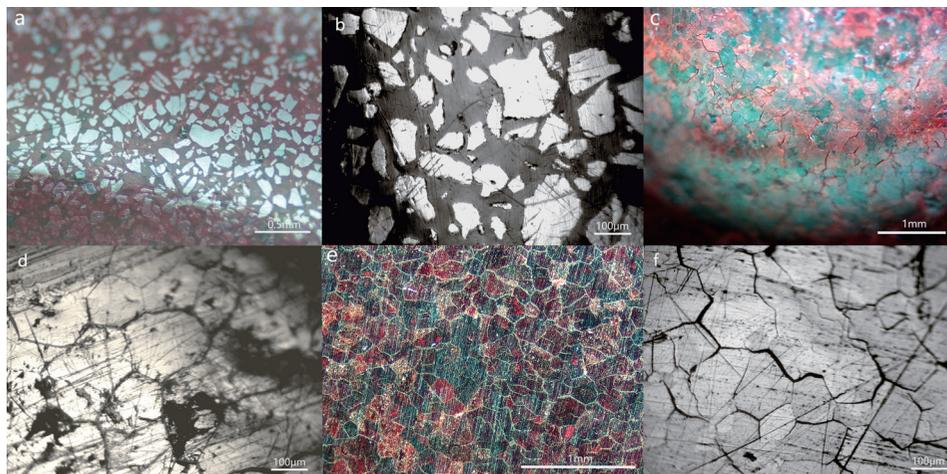


图 2 压制处理辰砂的显微放大照片

Fig.2 Micrograph of compacted and processed cinnabar  
(a, b : ZS-01 样品 ; c, d : ZS-02 样品 ; e, f : ZS-03 样品)

样品的辰砂颗粒呈不规则的多边形结构 (图 2-c), 晶粒与晶粒之间紧密连接, 整体结构致密 (图 2-d), 其密度与天然辰砂晶体较为接近, 有时在饰品表面可观察到许多不规则的黑色斑块, 推测其可能是在压制过程中带入的杂质; ZS-03 样品可见其辰砂晶粒亦呈不规则的多边形结构 (图 2-e), 晶粒间紧密堆积, 结构较为致密 (图 2-f)。在对上述压制处理辰砂进行显微放大观察时, 除辰砂微粒、胶质物和可能带入的黑色杂质外未发现其它物质。

## 2.2 拉曼光谱测试结果及分析

辰砂微粒的拉曼光谱 (图 3) 显示了辰砂所具有的特征拉曼位移, 分别位于  $253\text{cm}^{-1}$ 、 $291\text{cm}^{-1}$  和  $350\text{cm}^{-1}$  处, 其中  $253\text{cm}^{-1}$  的拉曼位移是由辰砂晶体结构中 Hg-S 的伸缩振动所致<sup>[4, 6]</sup>。

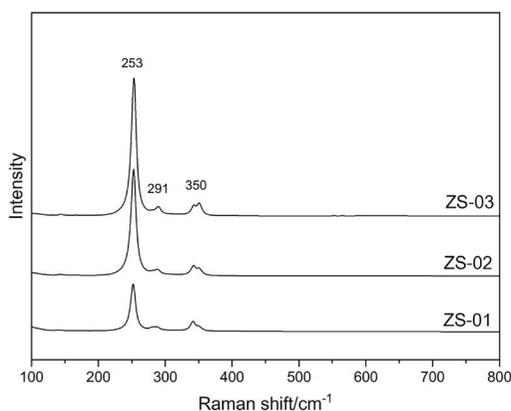


图 3 辰砂微粒的拉曼光谱

Fig.3 Raman spectra of cinnabar particles

压制处理辰砂饰品的拉曼光谱 (图 4) 均具有  $1114\text{cm}^{-1}$ 、 $1186\text{cm}^{-1}$ 、 $1607\text{cm}^{-1}$ 、 $2930\text{cm}^{-1}$  和  $3069\text{cm}^{-1}$  环氧树脂的特征拉曼位移。其中  $1607\text{cm}^{-1}$  和  $1114\text{cm}^{-1}$  处的拉曼位移是由环氧树脂中苯基的碳碳共价键的伸缩振动所致,  $1186\text{cm}^{-1}$  处的拉曼位移是由苯环的碳氢键的面内弯曲振动所致,  $2930\text{cm}^{-1}$  处较宽缓的拉曼位移归属于甲基和亚甲基 C-H 键的伸缩振动,  $3069\text{cm}^{-1}$  处的拉曼位移是由苯环中碳氢键的伸缩振动所致<sup>[7, 8]</sup>。上述测试结果说明, 这种压制处理辰砂饰品所用的胶质物为环氧树脂。

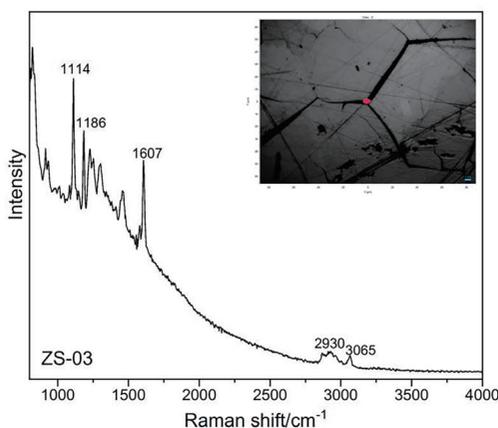
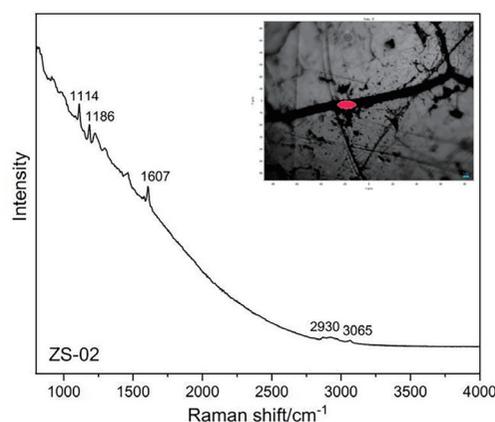
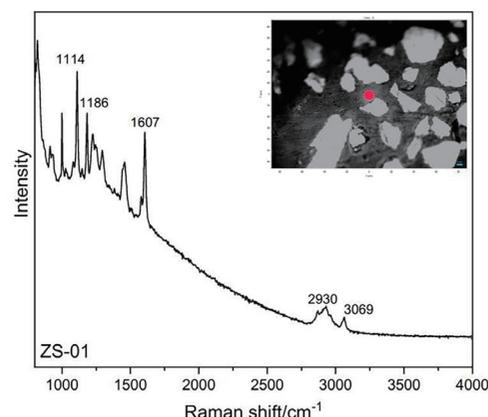


图 4 不同样品中典型的环氧树脂的拉曼光谱图

Fig.4 Raman spectra of typical epoxy resins in different samples

## 2.3 X 射线粉晶衍射测试结果及分析

为进一步精确判定该压制处理辰砂饰品中是否含有天然辰砂中常见的伴生矿物以及是否添加有其它的外来辅助性物质, 使用 X 射线粉晶衍射仪对其物相组成进行了测试分析。实验结果如图 5 所示, XRD 图谱中只显示有辰砂的 d 值为  $3.366\text{Å}$ 、

3.167Å、2.868Å 和 2.064Å 的特征衍射峰, 与标准的 PCPDF 卡片 06-0256 基本一致。在自然界中, 辰砂多与石英、方解石、雄黄、雌黄等矿物共生在一起<sup>[4, 9-11]</sup>, 而在 XRD 图谱中却并没有发现辰砂中常见伴生矿物及其它物质的衍射峰, 表明该压制处理辰砂饰品是由较为纯净的辰砂微粒经环氧树脂粘结压制而成, 几乎未有其它的外来物质混入, 这也与放大观察下所观测到的结果相一致。但同时也说明这种用于压制处理的较为纯净的辰砂微粒极有可能是人工合成的或者是经人工提纯处理后才被使用的<sup>[9]</sup>, 根据 GB/T 16552-2017<sup>[12]</sup> 国家标准中对再造宝石的定义, 该压制处理辰砂饰品是否可以定名为再造辰砂还需做深入的研究分析, 因此相关检测部门不可将这种压制处理的辰砂饰品粗略定名为再造辰砂。

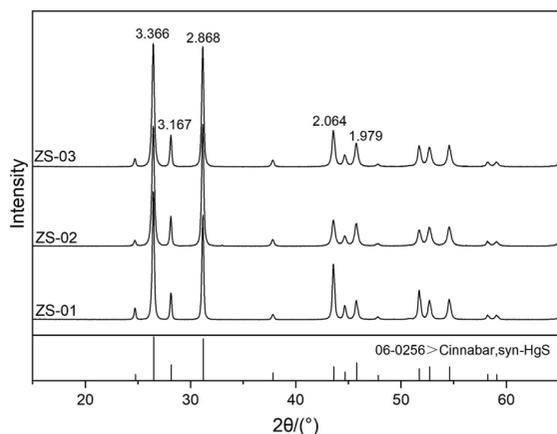


图 5 压制处理辰砂的 XRD 谱图

Fig.5 XRD patterns of compacted-processed cinnabar

### 3 结论

针对市场上新出现的一种压制处理辰砂饰品, 利用常规宝石学测试、放大观察和拉曼光谱等检测方法可以发现其压制处理的痕迹及证据, 具体鉴别特征如下:

(1) 压制处理辰砂的密度与天然辰砂相比普遍偏低, 部分样品在反射光下可见不规则粒片状辰砂微粒所具有的强金刚光泽及胶的光泽。

(2) 放大观察可见辰砂晶粒之间的不规则间隙, 部分样品晶粒间隙明显且结构疏松, 结构致密的样品晶粒间隙窄小。

(3) 拉曼光谱的测试结果说明, 粘结辰砂微粒的胶质物为环氧树脂。

(4) XRD 图谱说明这种被用于压制处理的辰砂微粒十分纯净, 其极有可能是由人工合成的物质, 也有可能是天然辰砂经过人工提纯处理后得到的较为纯净的微粒, 故该压制处理辰砂饰品是否可以定名为再造辰砂还需做进一步的研究探讨。

### 参考文献 / REFERENCE

- [1] 周国信. 中国的辰砂及其发展史 [J]. 敦煌研究, 2010, (02): 51-59.
- [2] 胡安徽. 20 世纪以来朱砂史研究述略 [J]. 湖北中医药大学学报, 2013, 15(05): 40-41.
- [3] 周祺芬. 对贵州万山朱砂文化特质的挖掘 [J]. 现代装饰(理论), 2017, (02): 169.
- [4] 陈倩, 陈涛, 严雪俊, 等. 鸡血石相似品种的矿物学及谱学研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2020, 40(10): 3179-3184.
- [5] 王濮. 系统矿物学·上册 [M]. 北京: 地质出版社, 1984: 365-366.
- [6] Vandenabeele P, Bodé S, Alonso A, et al. Raman spectroscopic analysis of the Maya wall paintings in Ek'Balam, Mexico [J]. Spectrochimica Acta Part A Molecular & Biomolecular Spectroscopy, 2005, 61(10): 2349-2356.
- [7] 范建良, 郭守国, 刘学良, 等. 天然与处理翡翠的光谱学研究 [J]. 激光与红外, 2007, (08): 769-772.
- [8] 祖恩东, 陈大鹏, 张鹏翔. 翡翠 B 货的拉曼光谱鉴别 [J]. 光谱学与光谱分析, 2003, (01): 64-66.

(下转第 37 页)