

含蜡翡翠 A 货与 B 货的拉曼光谱鉴别

郑楚生 王 英 张惠芬

(中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640)

郑凯文

(广州质检所, 广州 510640)

鉴别翡翠 A、B 货, 一般都认为综合鉴定法最重要, 不少人则强调红外吸收光谱的客观性。我们通过研究认为, 在综合鉴定的基础上有必要特别强调拉曼光谱法在鉴别翡翠 A、B 货中的重要意义。因为它不仅十分客观方便, 而且比红外光谱法更为准确可靠。

翡翠 B 货, 是翡翠经过强酸漂白和注胶处理的一种产品。由于经过强酸处理, 在去除脏色的同时, 部分翡翠的组成矿物本身也受到溶蚀, 因此结构变得疏松和粗糙, 光泽也暗淡了, 注胶的目的, 就是要将疏松和粗糙的结构胶结起来, 使遭到破坏的痕迹得以一定程度的掩盖, 光泽也得到改善和提高。因此, B 货翡翠, 只要其结构遭到一定程度破坏的部位, 就必然要注胶, 这些部位也就必然或多或少地总会有环氧树脂存在。一些比较客观的鉴定方法, 主要就是检测环氧树脂的存在来确定其为 B 货的。

大家都知道, 翡翠 A 货一般在紫外光下是不发荧光的, 亦不含碳氢化合物。但是我们发现, 一部分翡翠 A 货的局部部位, 在紫外光下亦发荧光, 甚至超过红外光谱检测, 还可检测出一组与环氧树脂非常相似的红外谱带。这就是我们这里所要讨论的含蜡翡翠 A 货。

其实, 按照传统加工工艺, 翡翠的加工过程, 在临近尾声, 有一过蜡工序, 要将翡翠浸渍于熔融的川蜡之中, 因此残留一些川蜡应是翡翠 A 货所常见的, 也是允许的。尤其是有的翡翠 A 货本来就存在一些抛光较差的部位, 表面呈现粗糙不平, 或者在有微裂隙发育的局部部位, 残留量可以达到相当明显的程度。这部分存留较多川蜡的翡翠紫外荧光呈蓝白色, 而且还可以相当强, 其红外光谱特征的确亦与翡翠 B 货的相当相似。因为在这一波段范围内, 环氧树脂与川蜡的红外光谱三个强峰非常相似, 主要区别只是两个不很强的弱峰。但是环氧树脂与川蜡的拉曼光谱却明显不同, 很容易进行准确鉴别。

激光拉曼光谱是一种研究物质分子结构振动特征的有力手段, 具有非破坏性、非接触性检测特点。用其鉴定宝玉石, 根据的是来自矿物分子结构基团的本质信息。翡翠的组成矿物硬玉的拉曼光谱非常特征, 环氧树脂和川蜡的光谱也各不相同, 而且检测灵敏, 因此鉴定翡翠 A、B 货十分准确可靠。

在拉曼光谱的测量过程中, 由于受到波长为 $4880\text{\AA}$ 的蓝色激光的照射, 部分试样还可被激发出荧光, 而且荧光的光谱还同时被测量出来。拉曼光谱基线的突起形态就是试样的激光荧光光谱的特征。激光荧光的特性对于不少物质也具有特征性。

翡翠的组成矿物是硬玉, 化学式为 $\text{NaAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$, 属 C_2/c 型结构, 链状硅酸盐矿物。其 M_{II} 几乎全部为 Na, 有时有少量 Ca, 配位数 8。 M_I 几乎全部为 Al, 有时有少量 Mg 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 和 Ti, 配位数 6, 形成较规则的配位八面体。硅氧四面体链属 O 型扭转, 链轴角 174.7° , 接

近理想直链,链轴平行 c 轴。经测量,硬玉的拉曼光谱见图1。其特征是最强的四条谱带都与具共价链性质的硅氧四面体链有关。它们分别是 1040 cm^{-1} 、 1992 cm^{-1} 属 $[\text{Si}_2\text{O}_6]^{4-}$ 基团的Si—O对称伸缩振动, 702 cm^{-1} 属Si—O—Si的对称弯曲振动和 378 cm^{-1} 属Si—O—Si的不对称弯曲振动。这些谱带的位置较其它类型辉石明显向高频方向移动。较弱的拉曼谱带有 579 cm^{-1} 、 525 cm^{-1} 、 450 cm^{-1} 、 373 cm^{-1} 、 313 cm^{-1} 和 259 cm^{-1} ,则分别属离子链性质的M—O伸缩振动及其与Si—O—Si弯曲振动的耦合振动。

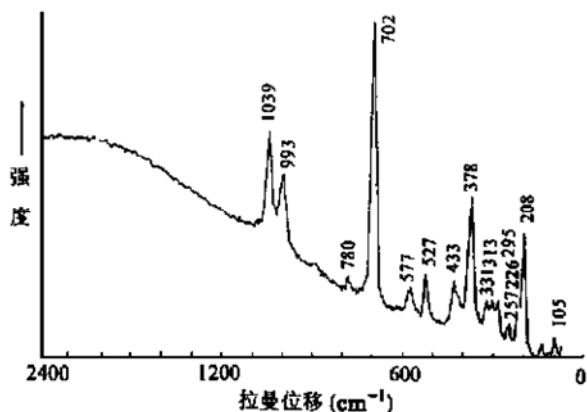


图1 硬玉的拉曼光谱

2848 cm^{-1} ,且与较弱的 2890 cm^{-1} 一起共同连成一个宽谱带,这是 CH_3 和 CH_2 的伸缩振动。此外就是一些属 CH_3 和 CH_2 的弯曲振动和C—O伸缩振动的较弱谱带。由于白蜡中不含苯基,所以没有苯环的特征谱带。

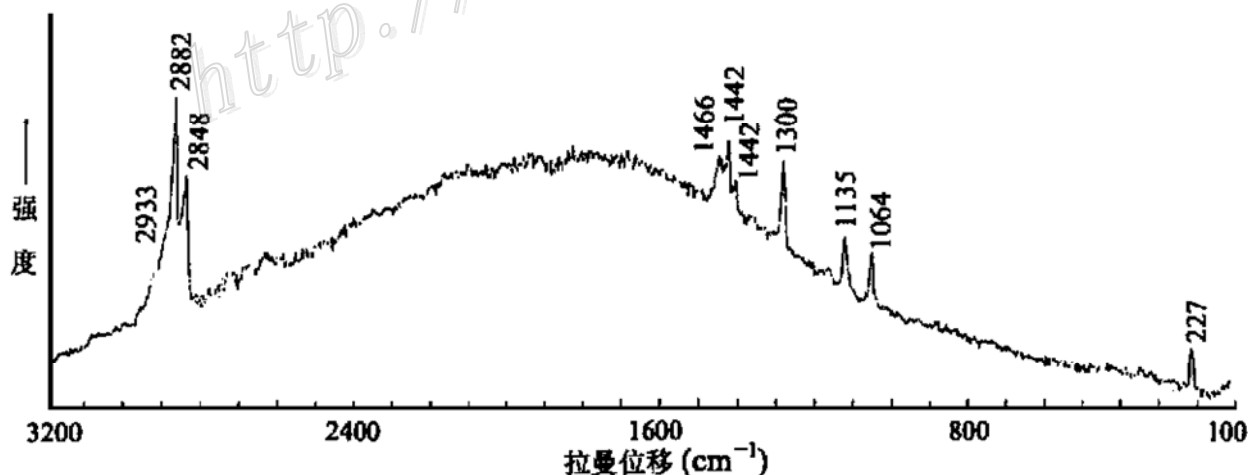


图2 白蜡的拉曼光谱

白蜡也具有较强的激光荧光,拉曼光谱的基线也有明显突起,但较环氧树脂为低,谱峰位于 1800 cm^{-1} ,表明最强激光荧光的波长为 535 nm ,黄绿色光。

一块翡翠制品,如果通过测量,只发现有硬玉,或者还有其它共生矿物的特征拉曼光谱,说明它是天然翡翠,即使还发现有白蜡的特征拉曼谱带存在,仍然还是A货。

硬玉在蓝色激光照射下具荧光性,白色和淡绿色翡翠的荧光比较强,深色者较弱。但是它们的光谱特征基本一致,荧光光谱的谱峰都出现在拉曼位移为 2200 cm^{-1} 附近,表明它们的激光荧光的 最强波长为 548 nm ,黄绿色。

川蜡又称白蜡,是一种虫蜡,我国一种特产,主要成分是蜡酸蜡脂,化学式为 $\text{C}_{25}\text{H}_{51}\text{COOC}_{26}\text{H}_{53}$,它与环氧树脂虽同属碳氢化物,同样含有甲基(CH_3)和亚甲基(CH_2),但与环氧树脂不同的是它不含苯基。经测量,白蜡的最强拉曼谱带只有2条(见图2), 2882 和

环氧树脂有不少型号,但它们都属芳烃类,是含苯的碳氢化合物。经测量,环氧树脂有六条强拉曼谱带(见图3),其中四条最强的谱带都与苯基有关,1611 cm^{-1} 和1116 cm^{-1} 属苯基中具共价键性质的碳碳伸缩振动,3069 cm^{-1} 属苯环的碳氢伸缩振动,1189 cm^{-1} 属苯环的碳氢面内弯曲振动;2905 cm^{-1} 和2869 cm^{-1} 紧密相联,属 CH_3 和 CH_2 的伸缩振动。此外还有一些较弱的拉曼谱带。环氧树脂的激光荧光亦相当强,拉曼光谱的基线呈较高突起,谱峰位于1600 cm^{-1} 附近,表明荧光的最强波长为530 nm,绿色光。

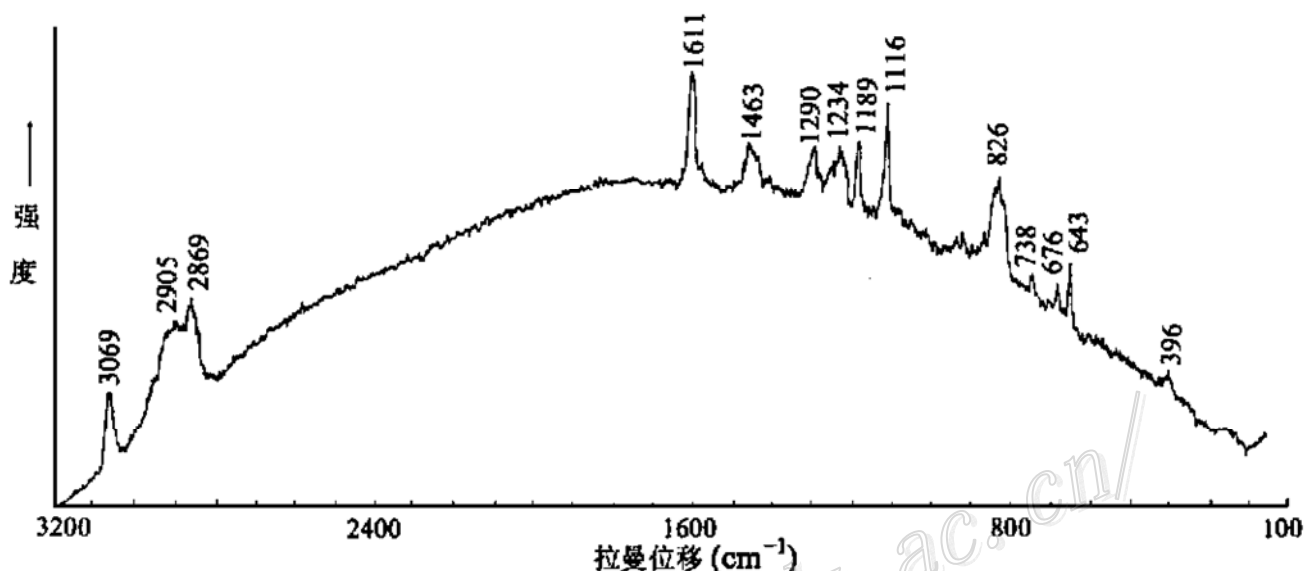


图3 环氧树脂的拉曼光谱

我们认为,白蜡中的2882 cm^{-1} 和2848 cm^{-1} 两条拉曼谱带与环氧树脂中的2905 cm^{-1} 和2868 cm^{-1} 两带强度相当,基本对应,都是与 CH_3 和 CH_2 有关的谱带,只有1611 cm^{-1} 、1116 cm^{-1} 、3069 cm^{-1} 和1189 cm^{-1} 四条拉曼谱带是有别于白蜡而为环氧树脂所特有的谱带,尤其是前两个谱带,不仅相对更强,也最为特征。因此,如果一件翡翠制品的拉曼光谱,除了硬玉或者还有别的其它共生矿物的特征谱带之外,只要发现有这些谱带存在,该试样即可确定为翡翠B货无疑。

应该指出,在翡翠AB货鉴定中,环氧树脂和白蜡这类有机物的拉曼谱带的强度,一般都比硬玉的几个主要谱带要弱得多,即使环氧树脂的最强谱带1611 cm^{-1} 和1116 cm^{-1} 也不例外。本文各图各自的全谱是在同一条件下的测得的,能够正确反映各谱带之间的强弱比例。但是,亦曾见到个别文章所提供的这类谱图,却是用不同放大倍率分段测量的结果人工叠加绘制而成,图中各谱带的强度比例已经严重失真,而作者又未作任何说明。笔者认为有必要提请读者们注意。

鉴定实践表明,不同厂家出产的翡翠B货,可能是由于所用环氧树脂品牌不同或者固化配方有所差别,激光荧光的特性不完全相同,拉曼光谱基线的峰形可有较大差别,峰值有的在1600 cm^{-1} ,有的在1900 cm^{-1} (见图4),还有的在3100 cm^{-1} (见图5),但是它们都含有苯基,苯环的特征拉曼谱带都固定不变,明显可辨,完全可以准确鉴别。只有图5试样,3000 cm^{-1} 附近的谱带因受荧光高峰的影响没能测出。

此外,我们还用拉曼光谱鉴定出不少与翡翠十分相象的翡翠赝品,其中包括澳洲玉、马来

玉、脱玻化玻璃和钙铝榴石玉(即青海翠玉)等,因为它们又各有自己的特征拉曼光谱,且与翡翠的截然不同。

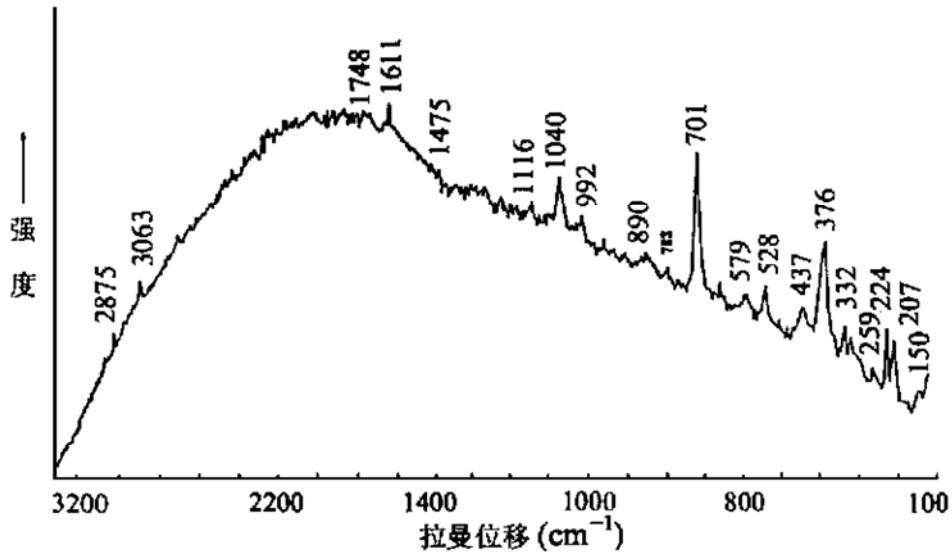


图4 Ch13号翡翠B货的拉曼光谱

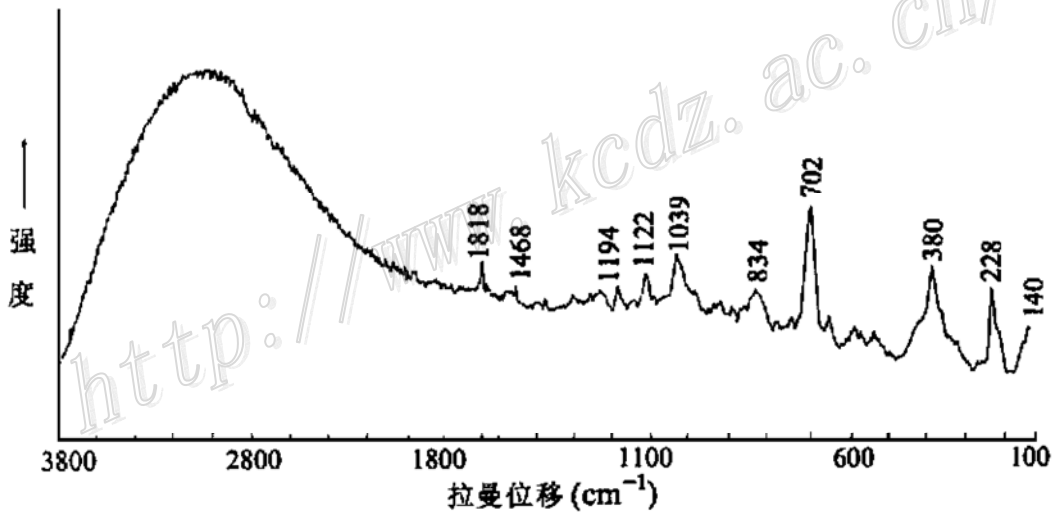


图5 J03号翡翠B货的拉曼光谱