

杨春梅, 黄梓芸, 覃静雯, 等. 应用钻石观测仪 – 红外光谱仪 – 激光诱导击穿光谱仪鉴定无机材料充填翡翠[J]. 岩矿测试, 2022, 41(2): 281 – 290.

YANG Chunmei, HUANG Ziyun, QIN Jingwen, et al. Identification of Jadeite Filled with Inorganic Materials Using UV Fluorescence, Infrared Spectroscopy and LIBS Techniques[J]. Rock and Mineral Analysis, 2022, 41(2): 281 – 290.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.202109170123】

应用钻石观测仪 – 红外光谱仪 – 激光诱导击穿光谱仪鉴定无机材料充填翡翠

杨春梅¹, 黄梓芸¹, 覃静雯¹, 陆真平¹, 陆太进^{2*}, 汤紫薇³

(1. 自然资源部珠宝玉石首饰管理中心(国家珠宝玉石质量监督检验中心)广州实验室, 广东 广州 511483;
2. 自然资源部珠宝玉石首饰管理中心北京珠宝研究所, 北京 100013;
3. 广州番禺职业技术学院, 广东 广州 511483)

摘要: 通过走访翡翠市场得知存在无机材料充填的翡翠, 目前与其相关的研究资料较少, 对无机材料充填翡翠缺少鉴定依据。本模拟实验使用水玻璃和硅溶胶这两类无机材料对低档翡翠进行充填以了解其鉴定特征。利用常规宝石学测试、钻石观测仪荧光观察、红外光谱分析(FTIR)、激光诱导击穿光谱分析(LIBS)对无机充填翡翠样品进行测试。结果表明: ①翡翠充填后其透明度、颜色、密度及结构均有所改善。②通过钻石观测仪观察, 样品中的翡翠颗粒显示出绿色荧光, 实验充填材料在裂隙以及颗粒间显示蓝色荧光且颜色分布不均匀。③通过中红外反射光谱测试, 硅溶胶与水玻璃的谱图有微弱差别, 经无机材料充填的样品在 1162cm⁻¹、1070cm⁻¹、949cm⁻¹, 以及 579cm⁻¹、529cm⁻¹、470cm⁻¹ 处的吸收峰逐渐减弱, 峰形逐渐变圆滑或消失, 结合近红外光谱 7062cm⁻¹、5204cm⁻¹、4537cm⁻¹ 范围的波谱形态和吸收峰特征鉴别充填翡翠。④激光诱导击穿光谱测试, 验证了经过硅溶胶或钠钾水玻璃充填的翡翠中硅的含量偏高, 钠钾水玻璃充填的翡翠具有钾含量高的特点。模拟实验充填的样品效果有待提高, 但从中认识到无机材料充填翡翠的鉴定特征, 对理解翡翠的优化处理机理有指导意义。

关键词: 翡翠; 水玻璃; 硅溶胶; 钻石观测仪; 红外光谱; 激光诱导击穿光谱分析

要点:

- (1) 钻石观测仪观察翡翠的发光特征可判断翡翠经过充填后有充填物存在。
- (2) 中红外光谱反射测试与近红外光谱反射测试可作为充填翡翠鉴别的主要方法。
- (3) 激光诱导击穿光谱测试可分析翡翠充填后样品表层的成分差异。

中图分类号: P572 文献标识码: A

充填是最为常见的翡翠处理方法之一, 市场上的充填翡翠大多使用有机聚合物充填, 使用有机聚合物充填翡翠可起到固结和提高其透明度的作用。关于有机材料充填翡翠鉴定在 20 世纪 90 年代早有研究^[1], 如今检测技术较为深入已逐渐趋于成熟, Wenting 等^[2]分析人造有机涂层模仿外壳皮的翡翠原石的鉴定特征; 秦宏宇等^[3]、于爽等^[4]和范建良等^[5]论述了红外光谱、激光拉曼光谱、电子探针等测试技术在翡翠鉴定中的应用, 并分析了充填翡翠的主要充填物石蜡、环氧树脂等有机材料的红外特

收稿日期: 2021 – 06 – 30; 修回日期: 2021 – 09 – 17; 接受日期: 2021 – 11 – 11

基金项目: 自然资源部珠宝玉石首饰管理中心(国家珠宝玉石质量监督检验中心) 科研基金项目(NGTC2019029, NGTC20200911)

第一作者: 杨春梅, 大学, 高级工程师, 从事贵金属首饰及宝玉石检测工作。E – mail: 76602648@qq.com。

通信作者: 陆太进, 博士, 自然资源部珠宝玉石首饰管理中心首席科学家, 主要从事矿物学、珠宝材料等研究工作。
E – mail: tajinlu@hotmail.com。

征峰和激光拉曼光谱特征峰;刘欣蔚等^[6]利用高光谱成像技术可以得到天然翡翠与充胶翡翠图像和光谱的鉴定特征;马平等^[7]通过三维荧光光谱表征快速鉴别天然翡翠、树脂有机染料及金属染剂处理翡翠;王亦帆等^[8]对丙烯酸酯类聚合物在翡翠充填改性中的应用进行初探,指出与传统环氧树脂充填翡翠的区别;亓利剑等^[9]对翡翠中蜡质物和高分子聚合物充填处理的尺度进行判别。然而关于无机材料充填翡翠的研究则尚显不足。吴瑞华等^[10]在2003年出版的专著中提到,用偏铝硅酸钠充填翡翠效果很好,还有用纳米级的铝质物或硅质物充填翡翠。2004年及2005年王以群等^[11]、郭守国等^[12]文献及专著中有关于硅酸钠及硅溶胶作为无机填充材料应用于翡翠的介绍,为模拟实验所用充填材料提供了参考。吕璐^[13]通过溶胶—凝胶法制备无机材料充填翡翠进行了实验探索。目前更多有关于无机充填翡翠的信息也仅通过走访多家翡翠市场获得。

使用于翡翠的新型充填材料主要有水玻璃及硅溶胶两大类:一类水玻璃是由碱金属硅酸盐组成,根据碱金属氧化物种类分为钠水玻璃($\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$)、钾水玻璃($\text{K}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$)和钾钠水玻璃、 $[(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{O}) \cdot n\text{SiO}_2]$ ^[14]。水玻璃为无色的固体或黏稠液体,其物理性质随着成品内氧化钠和二氧化硅的比例不同而不同,是建筑业、日用化工的重要原料。水玻璃改性硬化具有较强的黏附性,因而水玻璃有良好的黏结能力^[15],硅酸凝胶能堵住材料毛细孔并在表面形成连续封闭膜具有很好的抗渗性和抗风化能力^[16-17]。水玻璃用于渣化程度低,结构尚可的漂白翡翠起到微裂隙填补的作用,可防止在切磨抛光时崩坏、掉渣。另一类硅溶胶是高分子二氧化硅微粒分散于水中或有机溶剂中的胶体溶液^[18-19],可表述为 $m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。具有较好的耐久性、耐污染性和成膜温度低等特点,被广泛应用于耐火材料、黏结剂^[20]、吸附剂、分散剂、催化剂载体等方面。硅溶胶的制备方法很多,其中溶胶—凝胶法^[21-24]是将金属醇盐或无机盐经过水解、缩合反应形成溶胶或经过解凝形成溶胶。本实验的应用中在硅溶胶内加入一定量的氯化铵溶液作为催化剂,氯化铵能够迅速打破硅溶胶的稳定性,使硅溶胶加快凝胶^[25]。硅溶胶由于交联密度高,强度比较大,凝结后比较脆,在硅溶胶中也可加入适量 KH-570 硅烷偶联剂降低交联密度,可以达到增韧的效果^[26],从而达到黏结填补翡翠空隙的作用。

无机材料充填翡翠极难获得,为进一步了解无机材料充填翡翠,模拟实验选用水玻璃和硅溶胶这

两类无机材料对低档翡翠进行充填,对经充填后的样品进行常规宝石学测试、荧光特征分析、红外反射光谱分析、激光诱导击穿光谱分析,掌握其鉴定特征应用于检测工作中。

1 实验部分

1.1 实验材料及样品

实验材料:漂白翡翠(购于广东四会)、水玻璃(上海西亚化工,硅酸钠含量 18%~19%、硅酸钾含量 4.5%~5.5%、水含量 76%~77%),碱性硅溶胶(广州穗欣牌, JN-30, 二氧化硅含量 30%, 氧化钠含量 0.32%, 比重 1.20, pH 值 10.21, 黏度 3.62, 平均粒径 11.2nm) 氯化铵分析纯(山东优索牌), KH-570 硅烷偶联剂(山东优索牌), 真空设备(东莞昊宝牌), 去离子水。

样品编号:将漂白翡翠切割分成四组,第一组作为原石标记为“AY”保留用于对比,样品以“AY-数字序号”标记;第二组用于水玻璃充填,充填材料以“AF”标记,充填样品以“AF-数字序号”标记;第三组用于硅溶胶充填并添加氯化铵辅助剂,充填材料以“AGL”标记,样品以“AGL-数字序号”标记;第四组用于硅溶胶充填并添加 KH570 辅助剂,充填材料以“AGK”标记,样品以“AGK-数字序号”标记。

1.2 无机材料充填翡翠实验过程和方法

步骤一:将第二组漂白翡翠完全浸泡入水玻璃(AF)中静置两小时,观察冒出的气泡直至完全消失。步骤二:将氯化铵分析纯和去离子水配制成浓度为 10% 的氯化铵溶液作为催化剂与碱性硅溶胶以 6:100 的比例混合(AGL)搅拌至均匀,将第三组漂白翡翠浸入混合溶液静置两小时。步骤三:取 KH-570 硅烷偶联剂与碱性硅溶胶以 2:100 的比例混合(AGK)搅拌至均匀,将第四组漂白翡翠浸入混合溶液静置两小时。步骤四:分别将 AF、AGL、AGK 三组溶液在真空机中充填 72h 后取出烘干。挑选具有代表性的充填样品,与漂白翡翠原石进行测试分析。

1.3 测试仪器及条件

1.3.1 常规宝石学测试

利用折射仪(GI-RZ6 型,南京宝光)测折射率,电子天平(AL204 型,梅特勒公司)测量密度,紫外荧光灯(GI-UVB 型,南京宝光公司)观察发光性,宝石显微镜(Leica S6E 型)观察表面结构特征。

1.3.2 红外光谱分析

对比翡翠充填前后的红外光谱吸收特征,归纳

充填翡翠的鉴定特征。采用 NICOLET IS5 傅里叶变换红外光谱仪(美国尼高力公司)的 PIKETECHNOLOGIES UpIR™ 红外漫反射附件,主要测量参数为:扫描范围 400 ~ 4000cm⁻¹,背景扫描次数 32 次,样品扫描次数 32 次,分辨率 8cm⁻¹; NICOLET 6700 近红外附件 INTEGRATING SPHERE 附件进行测试,波数范围为 4000 ~ 11000cm⁻¹,分辨率 8cm⁻¹,采集次数 32 次。

1.3.3 DiamondView™ 钻石观测仪观察

观察充填材料及样品在超短波紫外光下的荧光特征(英国 De Beers),波长小于 225nm,激发模式:荧光。

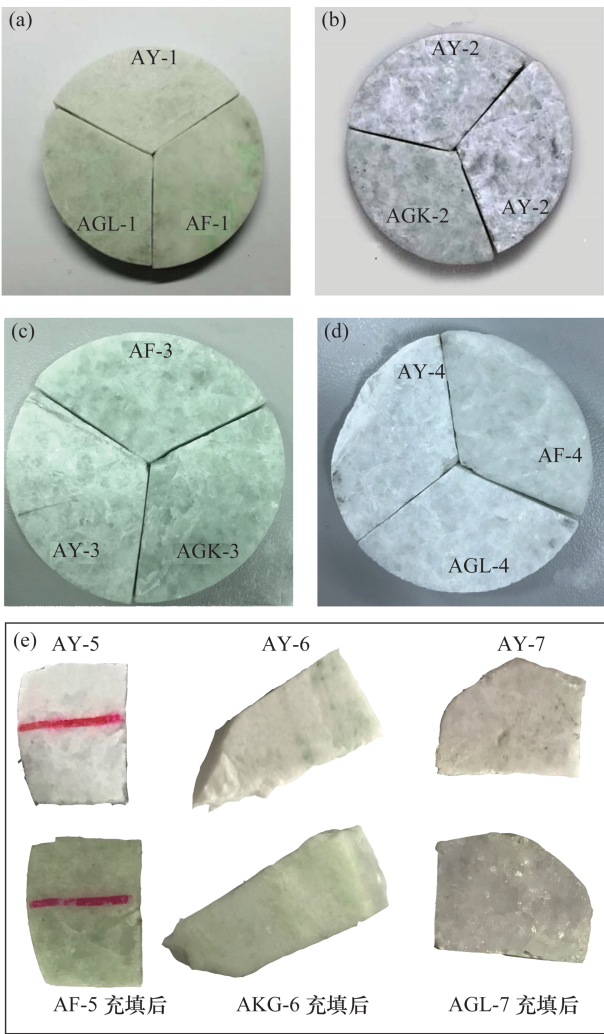
1.3.4 激光诱导击穿光谱分析

对翡翠充填前后的表层元素差异进行对比分析。仪器为美国 TSI 公司 ChemReveal 系列,采用波长 1064 nm 的 Nd: YAG 脉冲激光器,测试硅(288.158nm)、钾(769.896nm)条件为:激光能量 80%,光斑大小 200μm,重复频率 15 次;测试钠(588.995nm)激光能量 20%,光斑大小 200μm,重复频率 15 次。

2 结果与讨论

2.1 样品常规宝石学特征

翡翠经过充填后,其颜色、透明度、密度、结构与充填前比较均有所改善(图 1),AF 的充填翡翠效果最佳,其次为 AGK 充填翡翠,最后为 AGL 充填翡翠。AF 和 AGK 充填翡翠与同组的原石 AY 颜色比较显得更明亮,主要原因是经充填后改善了翡翠原本的微裂隙和孔隙,当入射光进入矿物集合体的颗粒边缘、孔隙间所发生的折射、散射降低,从而提高了透明度,人眼所感受到颜色的亮度也会增强^[27]。充填翡翠折射率点测为 1.66,紫外荧光灯的长波及短波激发下均无荧光特征与翡翠的折射率、紫外荧光特征基本一致。密度比充填前有所增大但普遍比翡翠的常规密度 3.33 低(表 1),密度存在差异的范



a—1 块料切割为 3 部分:AY - 1 为漂白翡翠原石,AF - 1 为水玻璃充填翡翠,AGL - 1 为硅溶胶充填翡翠; b—1 块料切割为 3 部分:AY - 2 为漂白翡翠原石,AGK - 2 为硅溶胶充填翡翠; c—1 块料切割为 3 部分:AY - 3 为漂白翡翠原石,AF - 3 为水玻璃充填翡翠,AGK - 3 为硅溶胶充填翡翠; d—1 块料切割为 3 部分:AY - 4 为漂白翡翠原石,AF - 4 为水玻璃充填翡翠,AGL - 4 为硅溶胶充填翡翠; e—AY - 5、AY - 6、AY - 7 为漂白翡翠与充填后的对比。

图 1 充填翡翠样品与漂白翡翠原石比较

Fig. 1 Comparison between the filled jadeite samples and the bleached jadeite rough materials

表 1 翡翠充填前与充填后的宝石学特征对比

Table 1 Comparison of gemological characteristics of jadeite samples before and after being filled

样品编号	充填前			样品编号	充填后		
	颜色	密度	放大观察		颜色	密度	放大观察
AY - 1	白	3.26	粒状、结构松散	AGL - 1	浅绿	3.28	粒状结构较致密,有色根
AY - 2	白	3.23	颗粒粗糙、结构松散	AF - 1	浅绿	3.29	粒状结构较致密,有色根
AY - 3	浅绿	3.27	粒状结构	AGK - 2	浅绿	3.25	粒状结构较致密,颜色均匀
AY - 4	白	3.24	颗粒粗糙、结构松散	AF - 3	浅绿	3.29	粒状结构较致密,颜色均匀
				AGK - 3	浅绿	3.29	粒状结构较致密,颜色均匀
				AF - 4	白	3.27	粒状结构较致密
				AGL - 4	白	3.26	粒状结构较致密

围较大^[13],主要与翡翠的渣化程度以及充填程度有关。由于充填未能完全浸入结构内部,其参数有待进一步验证。

2.2 钻石观测仪观察荧光特征

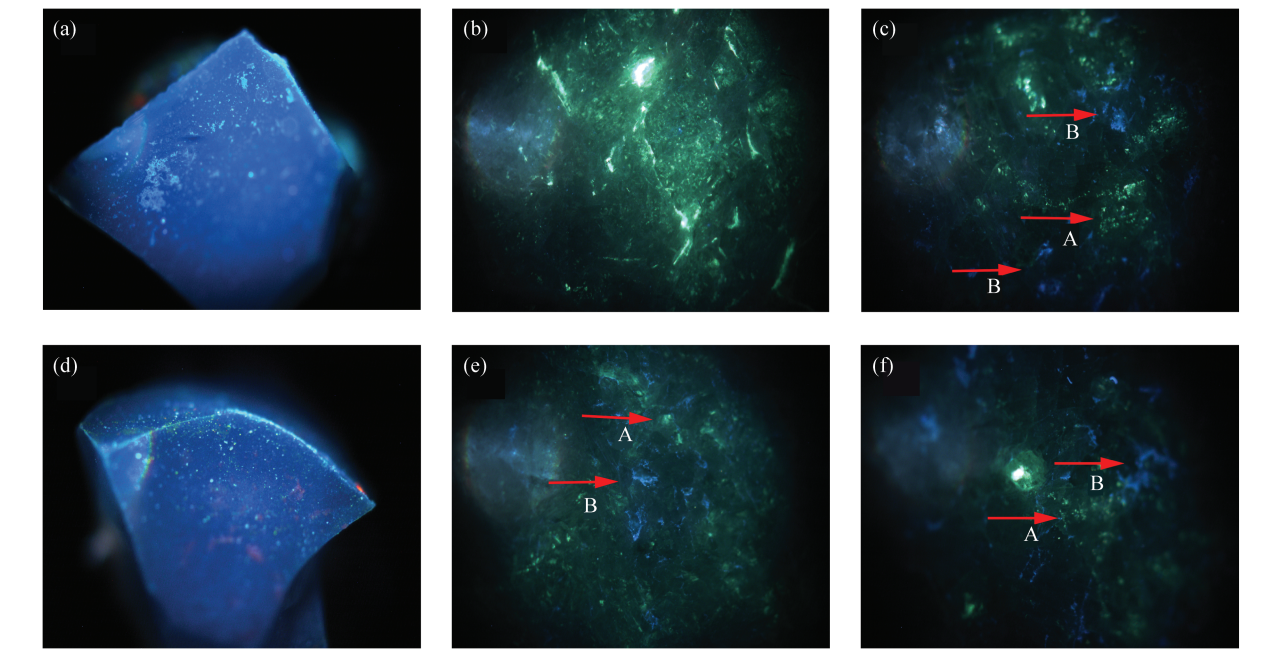
钻石观测仪(DiamondView™)是英国 De Beers 生产的一系列钻石检测仪器之一,主要用来鉴别合成钻石^[28],但由于其辐射源强度远高于传统宝石紫外灯且观察结果直观、清晰,也广泛应用于鉴定其他品种的宝石^[29]。在 DiamondView™ 超短波紫外光激发下观察样品的发光特征,固结的 AF(图 2a)、AGK(图 2d)、AGL 充填材料均显示强的蓝色荧光,漂白翡翠原石(图 2b)则显示出绿色荧光;充填翡翠则显示绿色(图 2 中 c、e、f 箭头指示 A)和在裂隙、颗粒结构中分布不均匀的蓝色荧光(图 2 中 c、e、f 箭头指示 B)。通过荧光的颜色区分不了所充填的材料属性,但能够反映翡翠经历了充填的过程,翡翠的基体与充填物显示不同颜色的荧光特征能够更为直观地进行观察,可作为检测充填翡翠^[30]的辅助手段。

2.3 红外光谱特征

对 AF、AGL、AGK 三组固结填充材料进行中红外光谱检测,AF 为硅酸盐谱图与 AGK、AGL 为二氧化硅的谱图相似。在 Si—O—Si 反对称伸缩振动峰,硅溶胶的 1120cm⁻¹吸收对比水玻璃的 1029cm⁻¹吸

收;在 Si—O 键对称伸缩振动峰,硅溶胶的 778cm⁻¹对比水玻璃的 767cm⁻¹,在 Si—O 键弯曲振动峰,硅溶胶的 476cm⁻¹吸收对比水玻璃的 442cm⁻¹吸收峰,三处均有微弱偏差^[31-32,23](图 3a)。AF 充填翡翠样品显示了不同程度和不同峰位的吸收,充填程度较深的样品 AF-5 在 1446cm⁻¹处呈现强的吸收峰为 C—O 键伸缩振动,推测在自然固化过程,空气中的 CO₂参与了硅酸盐溶液的固化反应^[33]。样品 AF-2、AF-3、AF-4 由少到多的充填量导致翡翠的 1162cm⁻¹、1070cm⁻¹、949cm⁻¹、579cm⁻¹、529cm⁻¹、470cm⁻¹特征吸收峰逐渐减弱,峰形逐渐变圆滑直至消失。经过抛光后的样品 AF-1 中红外反射与翡翠无明显区分(图 3b)。

将样品进行近红外光谱检测,AF、AGL、AGK 三组填充料的近红外吸收图基本一致,未抛光样品 AF-1 表面残余物仍表现为水玻璃的近红外吸收谱图,水玻璃和硅溶胶中水分子的 O—H 键伸缩振动一级倍频 7062cm⁻¹处,表现为短而宽的吸收带^[34-35],而翡翠样品则由于其晶体结构的稳定性表现为无或向左偏移的尖峰。在 O—H 键伸缩—弯曲振动的合频 5204cm⁻¹处,未抛光样品 AF-1 内含有的水玻璃由于为非晶质固化物其表现为短而宽的吸收宽带,与翡翠 AY-1 长而窄吸收带形成明显对比



a—固结水玻璃 AF; b—样品 AY-1; c—样品 AF-1; d—固结硅溶胶 AGK; e—样品 AGK-1; f—样品 AGL-1。

图 2 通过钻石观测仪观察到固结充填材料、漂白翡翠、经充填翡翠的荧光图像

Fig. 2 Fluorescence images of consolidated filling materials, bleached jadeite and filled jadeite observed through the DiamondView™

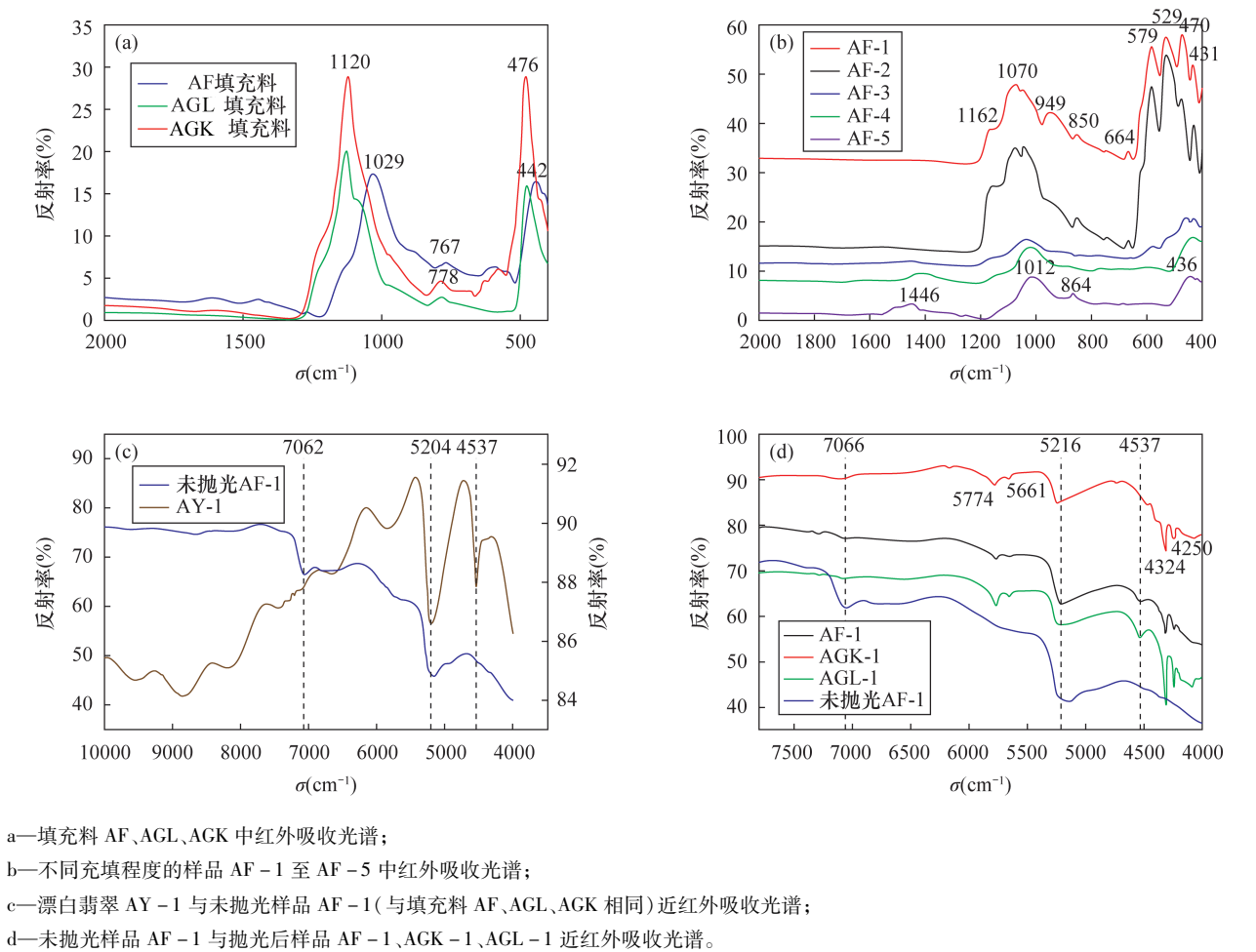


图 3 无机填充料、充填翡翠样品和漂白翡翠的红外反射光谱图

Fig. 3 Infrared reflectance spectra of inorganic filler, filled jadeite samples and bleached jadeite samples

(图 3c)。样品 AY-1 的 M-OH 阳离子-羟基伸缩-弯曲振动的合频谱带位于 4537cm^{-1} 处具有尖锐吸收峰为翡翠的特征吸收^[36],而未抛光样品 AF-1 正好缺少。通常,特征吸收谱带形态的变化反映了结晶度的变化,特征吸收谱带的尖锐程度和强度随结晶度增加而增加^[37],故翡翠 O-H 键特征吸收谱峰窄而尖锐,硅溶胶和水玻璃为非晶结构则显示宽而圆滑。

抛光的样品 AF-1、AGK-1、AGL-1,在 5774cm^{-1} 、 5661cm^{-1} 、 4324cm^{-1} 、 4250cm^{-1} 有机物的吸收峰,推测为翡翠抛光时渗入的油或蜡^[38](图 3d)。翡翠的波谱形态及吸收峰的变化反映了翡翠色种的多样性,经前人文献推敲,结合日常经验和研究对比发现,在近红外翡翠与充填翡翠区别可结合水分子中 O-H 键 7062cm^{-1} 、 5204cm^{-1} 吸收峰,阳离子-羟基(M-OH)的 4537cm^{-1} 吸收峰的波谱形态和吸收峰变化判断。

2.4 激光诱导击穿光谱特征

利用激光诱导击穿光谱仪(LIBS)对同一基体的翡翠原石、充填翡翠样品进行测试。将测试数据运用脉冲强度归一化法处理,即峰面积与总等离子体发射强度的比值。测量的峰面积扣除基线背景^[39],分别用各元素谱线相对强度除以整个等离子体辐射光谱的总强度比值归一化,用以消除脉冲激光间实验条件差异带来的等离子谱线强度变化的影响,同时为了提高实验数据的精确度,在中值周围选择一个数据区间,超过这个区间的数据点将其剔除^[40]。对原石 AY 与经过 AF、AGK、AGL 充填后的样品进行硅、钾、钠元素相对强度分析,以样品 AF-1 为例,计算出元素的归一化值(表 2),为避免因数据量过少造成数据分析的片面性,分析中借助于黎曼积分和 MATLAB 数学软件进行计算,将强度归一化数据在 MATLAB 中进行三次方(Cubic power)拟合,计算出元素在三组样品中的相对强度值。样品 AF-1

表 2 样品 AF-1 的硅、钾强度归一化处理结果

Table 2 Intensity normalization results of elements Si and K in sample AF-1

样品编号 +测试点	Si (288.158nm) 积分面积	K (769.896nm) 积分面积	190~950nm 全谱面积	Si 归一化 处理结果	K 归一化 处理结果
AF-1-1	1200	699.9	673600.00	0.178147268	0.103904394
AF-1-2	1411	577.0	726300.00	0.194272339	0.079443756
AF-1-3	1769	510.9	797600.00	0.221790371	0.064054664
AF-1-4	1480	463.9	772800.00	0.191511387	0.060028468
AF-1-5	1318	409.3	731600.00	0.180153089	0.055945872
AF-1-6	1444	424.2	731800.00	0.197321673	0.057966658
AF-1-7	1297	384.8	701800.00	0.184810487	0.054830436
AF-1-8	1283	371.9	685000.00	0.18729927	0.054291971
AF-1-9	1302	354.9	699500.00	0.186132952	0.05073624
AF-1-10	1465	377.6	725100.00	0.202041098	0.052075576
AF-1-11	1313	365.2	702500.00	0.186903915	0.051985765
AF-1-12	1194	347.1	656200.00	0.181956721	0.052895459
AF-1-13	1218	368.7	671800.00	0.18130396	0.054882405
AF-1-14	1320	372.7	698800.00	0.188895249	0.053334287

中钾的相对强度总和即曲线与坐标轴 $X(1 \leq X \leq 14)$ 围成的面积总和,具体解决思路如下:

假设 AF 曲线的函数表达式为:

$$f(x) = p_1 * x^3 + p_2 * x^2 + p_3 * x + p_4$$

式中: p_1 、 p_2 、 p_3 、 p_4 为系数。那么:

$$S = \int_1^{14} (p_1 * x^3 + p_2 * x^2 + p_3 * x + p_4) d(x)$$

最后根据 MATLAB 计算出钾的相对强度为 $K(AF-1) = 0.7644$, $K(AGL-1) = 0.3668$, $K(AY-1) = 0.2744$ 。依此方法可推算得到硅、钾、钠完整连续的相对强度曲线(图 4 中 a、b、c)。

通过计算得知 AF-1 中钾的相对含量变化较大(图 4a),验证了经过钾钠水玻璃填充后,对 K 元素在翡翠中的含量有较大的影响。样品 AF-1、AGL-1 所含硅相对强度比 AY-1 高(图 4b),一定程度上反映了含硅的充填材料填充入翡翠后对整体硅含量有影响。钠元素由于只具两条共振线,自吸收较强,需要改变测试条件,但仍存在测量相对稳定

性较差的情况,其分析结果容易产生偏差,不能反映成分的变化规律(图 4c)。其余样品经过相同方法测试后,除钠元素以外,硅、钾元素的分析结果比较稳定。利用激光诱导击穿光谱测试可避免样品严重损坏,通过建立适合的计算函数可对测试同一基体翡翠样品充填前后的硅、钾成分进行相对定量分析鉴别。

3 结论

本模拟实验使用无机充填材料对漂白翡翠样品进行充填后,充填翡翠的透明度、颜色、密度、结构均有所改善,钾钠水玻璃溶液作为充填剂的充填效果最佳。翡翠与充填材料在超短波紫外光激发的荧光颜色特征不同,能够初步判断翡翠是否经充填。在中红外区域,硅溶胶与水玻璃的红外光谱图有微弱偏差。充填后翡翠的吸收峰逐渐减弱,峰形逐渐变圆滑直至消失,结合近红外的波谱形态变化和吸收

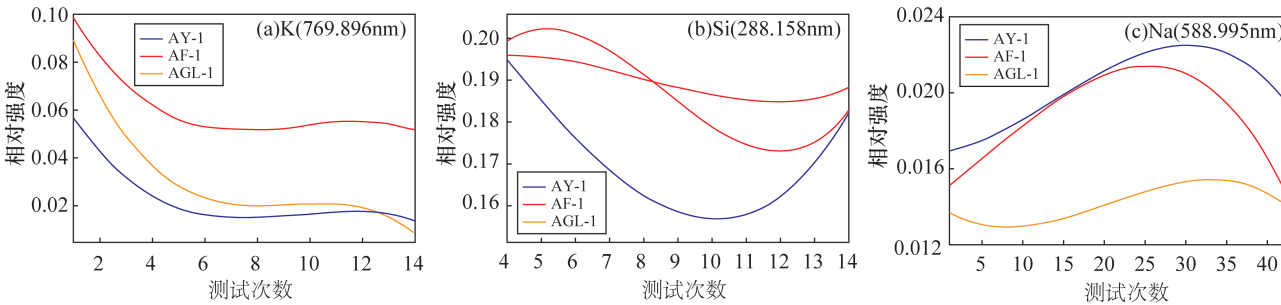


图 4 样品 AY-1、AF-1、AGL-1 的(a)钾、(b)硅、(c)钠元素相对强度函数曲线

Fig.4 Relative intensity function curves of elements (a) K, (b) Si and (c) Na in sample AY-1, AF-1 and AGL-1

峰特征鉴别充填翡翠。经过硅溶胶或钠钾水玻璃充填翡翠中硅的含量偏高,钠钾水玻璃充填的翡翠具有钾含量高的特点。

本次模拟实验过程因受到充填的压强、时间、工艺特点等因素的影响,充填剂未完全进入翡翠内部,样品填充效果有待提高,但认识到无机材料充填翡翠的鉴定特征,对实验室鉴别无机充填翡翠的思路、理解翡翠的优化处理机理有指导意义。

致谢:梧州市五洲宝石职业培训学校覃斌荣校长、广州番禺职业技术学院陈绍兴老师、深圳市福缘达工艺品有限公司林晓冬总经理为充填实验提供设备及技术指导,广州番禺职业技术学院陈磊老师、致真精密仪器公司尹晟工程师为数据处理给予了宝贵建议,在此一并表示衷心的感谢!

4 参考文献

- [1] Emmanuel F, Shun-Tien T W, Thomas M, et al. Identification of bleached and polymer-impregnated jadeite[J]. *Gems & Gemology*, 1992, 28(3): 176-187.
- [2] Wenting L, Lei Z, Qiusheng Z. Rough jadeite with an artificial coating to imitate a weathered crust[J]. *The Journal of Gemmology*, 2021, 37(5): 472-473.
- [3] 秦宏宇, 刘瑞. 激光拉曼技术的珠宝成分检测[J]. *激光杂志*, 2017, 38(7): 40-43.
Qing H Y, Liu R. Laser Raman technique in jewelry component testing[J]. *Laser Journal*, 2017, 38(7): 40-43.
- [4] 于爽, 夏婧竹. 便携式差分喇曼光谱技术在翡翠鉴定中的研究[J]. *激光技术*, 2021, 45(4): 511-515.
Yu S, Xia J Z. Study on shifted-excitation Raman difference spectroscopy in the identification of jades[J]. *Laser Technology*, 2021, 45(4): 511-515.
- [5] 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, 37(8): 769-772.
Fan J L, Guo S G, Liu X L, et al. Study on spectroscopy of natural and treated jadeite[J]. *Laser & Infrared*, 2007, 37(8): 769-772.
- [6] 刘欣蔚, 陈美华, 刘媛. 高光谱成像技术在充胶处理宝石鉴定中的应用——以翡翠和绿松为例[J]. *宝石和宝石学杂志*, 2019, 21(1): 1-11.
Liu X W, Chen M H, Liu Y. Application of hyperspectral imaging technique in identification of polymer-impregnated gemstone: Taking jadeite and turquoise as example[J]. *Journal of Gems and Gemmology*, 2019, 21(1): 1-11.
- [7] 马平, 沈锡田, 邵天, 等. 常见翡翠的三维荧光光谱特征研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2021, 41(3): 961-966.
Ma P, Shen X T, Shao T, et al. Study on three-dimensional fluorescence spectrum characteristics of common jadeite jade[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2021, 41(3): 961-966.
- [8] 王亦帆, 邢莹莹, 赵军博, 等. 丙烯酸酯类聚合物在翡翠充填改性中的应用初探[J]. *当代化工*, 2020, 49(6): 1047-1050, 1055.
Wang Y F, Xing Y Y, Zhao J B, et al. Preliminary study on the application of acrylic polymer in jade filling modification[J]. *Contemporary Chemical Industry*, 2020, 49(6): 1047-1050, 1055.
- [9] 亓利剑, 袁心强, 彭国桢, 等. 翡翠中蜡质物和高分子聚合物充填处理尺度的判别[J]. *宝石和宝石学杂志*, 2005, 7(3): 1-6.
Qi L J, Yuan X Q, Peng G Z, et al. Scale determination of wax and macro molecule polymer filled jadeite jade[J]. *Journal of Gems and Gemmology*, 2005, 7(3): 1-6.
- [10] 吴瑞华, 王鸿雁, 张晓辉. 缅甸翡翠研究最新成果[M]. 武汉: 中国地质大学出版社, 2003: 5.
Wu R H, Wang H Y, Zhang X H. The latest achievements of jade research in Myanmar[M]. Wuhan: China University of Geosciences Press, 2003: 5.
- [11] 王以群, 郭守国, 王学良. 最新翡翠充填改善工艺技术原理与特征[J]. *中国宝石*, 2004, 13(4): 80-81.
Wang Y Q, Guo S G, Wang X L. Principle and characteristics of the latest improvement technology of jadeite filling[J]. *China Gems*, 2004, 13(4): 80-81.
- [12] 郭守国, 王以群. 宝玉石学[M]. 上海: 学林出版社, 2005: 161.
Guo S G, Wang Y Q. *Gemmology* [M]. Shanghai: Academia Press, 2005: 161.
- [13] 吕璐. 翡翠无机材料充填实验探索[D]. 武汉: 中国地质大学(武汉), 2009.
Lyu L. Exploration filling experiment of jadeite with inorganic material [D]. Wuhan: China University of Geosciences (Wuhan), 2009.
- [14] 胡嗣卓, 付雪松, 黄鹏, 等. 硅酸盐黏结剂制备摩擦材料的性能研究[J]. *无机盐工业*, 2019, 51(12): 39-43.
Hu S Z, Fu X S, Huang P, et al. Study on performance of friction material combined by silicate inorganic binder[J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2019, 51(12): 39-43.
- [15] 宋来, 张宏奎, 王成刚, 等. 复合硬化改性水玻璃粘结剂的研究[J]. *铸造*, 2018, 67(10): 871-874.

- Song L, Zhang H K, Wang C G, et al. Research on modified and compound hardened water glass binder[J]. Foundry, 2018, 67(10): 871–874.
- [16] 杨宏波, 刘朝辉, 班国东, 等. 无机硅酸盐涂料耐水性提高途径分析[J]. 涂料工业, 2017, 47(8): 9–14.
Yang H B, Liu C H, Ban G D, et al. Analysis on improvement of water resistance of inorganic silicate coatings[J]. Paint & Coatings Industry, 2017, 47(8): 9–14.
- [17] 忻方海, 刘伟华, 宋来, 等. 一种铸造用抗吸湿型无机粘结剂的研究[J]. 现代铸铁, 2020, 40(6): 53–55, 64.
Xin F H, Liu W H, Song L, et al. Study on an foundry – used anti – moisture absorption inorganic binder [J]. Modern Cast Iron, 2020, 40(6): 53–55, 64.
- [18] 段晓娜, 孙羊羊, 张海红, 等. 硅溶胶的研究进展及应用[J]. 硅酸盐通报, 2014, 33(4): 836–840.
Duan X N, Sun Y Y, Zhang H H, et al. Research progress and application of silica sol[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2014, 33(4): 836–840.
- [19] 杨丽静, 田辉平, 龙军, 等. 碱性硅溶胶稳定性的研究[J]. 石油炼制与化工, 2010, 41(6): 12–16.
Yang L J, Tian H P, Long J, et al. Study on the stability or alkaline silica sol [J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 2010, 41(6): 12–16.
- [20] 王峰, 陈平安, 朱伯铨, 等. 硅溶胶对铝酸盐水泥结合刚玉质浇注料微观结构和性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(3): 427–433.
Wang F, Chen P A, Zhu B Q, et al. Effect of silica sol on microstructure and properties of corundum castables bonded with aluminate cement [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2018, 46(3): 427–433.
- [21] Norazmi F S, Chaudhary K T, Mazalan E, et al. Effect of various amount of ammonium hydroxide on morphology of silica nanoparticles grown by sol – gel [J]. Malaysian Journal of Fundamental and Applied Sciences, 2018, 14: 482–484.
- [22] Owioye S S, Abegunde S M, Babatunde O. Effects of process variable on synthesis and characterization of amorphous silica nanoparticles using sodium silicate solutions as precursor by sol – gel method [J]. Nano – Structures & Nano – Objects, 2021, 25: 1–8.
- [23] 陈玉娴, 张定军, 白雪, 等. 溶胶 – 凝胶法制备纳米二氧化硅微球的研究 [J]. 应用化工, 2018, 47(6): 1123–1126.
Chen Y X, Zhang D J, Bai X, et al. Preparation of nanometer silica spheres by sol – gel method [J]. Applied Chemical Industry, 2018, 47(6): 1123–1126.
- [24] 解志益, 周涵, 李庆超, 等. 纳米硅溶胶的制备及在水泥基材料中的应用研究进展 [J]. 材料导报, 2020, 34(S2): 1160–1163.
Xie Z Y, Zhou H, Li Q C, et al. Preparation, application of colloidal nano – silica and its research progress in cement – based materials [J]. Materials Reports, 2020, 34(S2): 1160–1163.
- [25] 刘浩, 王周福, 王玺堂, 等. Al_2O_3 – 硅溶胶体系胶凝特征及流变行为研究 [J]. 人工晶体学报, 2015, 44(11): 3319–3323.
Liu H, Wang Z F, Wang X T, et al. Gelation process and rheological properties of silica sol with alumina micropowder [J]. Journal of Synthetic Crystals, 2015, 44(11): 3319–3323.
- [26] 周楠, 戴雷, 史述宾, 等. 改性硅溶胶的研究现状及进展 [J]. 中国胶粘剂, 2016, 25(11): 54–59.
Zhou N, Dai L, Shi S B, et al. Research status and progress of modified ludox [J]. China Adhesives, 2016, 25(11): 54–59.
- [27] 张蓓莉, 系统宝石学 [M]. 北京: 地质大学出版社, 2006: 52–53, 62.
Zhang B L. Systematic gemmology [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2006: 52–53, 62.
- [28] 杨池玉, 陆太进, 张健, 等. 河南产宝石级高温高压合成钻石的谱学特征及电磁性研究 [J]. 岩矿测试, 2021, 40(2): 217–226.
Yang C Y, Lu T J, Zhang J, et al. Spectral characteristics and electrical & magnetic properties of gem – quality high pressure high temperature grown synthetic diamonds [J]. Rock and Mineral Analysis, 2021, 40(2): 217–226.
- [29] 涂彩, 汤红云, 陆晓颖. DiamondView™ 在宝石检测中的应用 [J]. 上海计量测试, 2014, 41(3): 16–17, 20.
Tu C, Tang H Y, Lu X Y. On the application of DiamondView™ in gem identification [J]. Shanghai Measurement and Testing, 2014, 41(3): 16–17, 20.
- [30] Lai T A. Application of the DiamondView in separating impregnated jadeite [J]. Gems & Gemology, 2016: 327–328.
- [31] 陈和生, 孙振亚, 邵景昌. 八种不同来源二氧化硅的红外光谱特征研究 [J]. 硅酸盐通报, 2011, 30(4): 934–937.
Chen H S, Sun Z Y, Shao J C. Investigation on FT – IR spectroscopy for eight different sources of SiO_2 [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2011, 30(4): 934–937.
- [32] 姜广明, 马海旭, 梁杨, 等. 硅溶胶及含硅溶胶无机建筑涂料的性能分析 [J]. 工程质量, 2019, 37(4):

68 – 70, 74.

Jiang G M, Ma H X, Liang Y, et al. Performance analysis of silica sol and containing silica solinorganic building coating[J]. Construction Quality, 2019, 37(4): 68 – 70, 74.

[33] 许进. 改性水玻璃的红外光谱分析[J]. 铸造, 2008(8): 834 – 837.

Xu J. Infrared spectroscopy analysis of modified sodium silicate[J]. Foundry, 2008(8): 834 – 837.

[34] 李晓静, 虞澜, 祖恩东. 近红外光谱分析技术在宝石研究中的应用[J]. 光谱学与光谱分析, 2018, 38(1): 54 – 57.

Li X J, Yu L, Zu E D. Application of near infrared spectroscopy in the study of gems[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2018, 38(1): 54 – 57.

[35] 陆婉珍. 现代近红外光谱分析技术[M]. 北京: 中国石化出版社, 2007: 29 – 31.

Lu W Z. Modern near – infrared spectroscopic analysis techniques [M]. Beijing: China Petrochemical Press, 2007: 29 – 31.

[36] 胡爱萍, 孙静昱, 韩晓岚, 等. 采用便携式近红外矿物分析仪鉴别注胶翡翠[J]. 宝石和宝石学杂志, 2009, 11(1): 35 – 38.

Hu A P, Sun J Y, Han X L, et al. Identification of injection – plastic jadeite jade by portable near – infrared mineral analyser[J]. Journal of Gems and Gemmology, 2009, 11(1): 35 – 38.

[37] 严衍禄, 赵龙莲, 韩东海, 等. 近红外光谱分析基础与应用[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2005: 499 – 502.

Yan Y L, Zhao L L, Han D H, et al. Fundamentals and applications of near infrared spectroscopy[M]. Beijing: China Light Industry Press, 2005: 499 – 502.

[38] 孙海涛, 吕淑红. BJKF – 1 型便携式近红外矿物分析仪在宝玉石鉴定中的应用[J]. 岩矿测试, 2008, 27(6): 418 – 422.

Sun H T, Lyu S H. Application of BJKF – 1 portable near – infrared mineral analyzer in identification of gemstones and jades[J]. Rock and Mineral Analysis, 2008, 27(6): 418 – 422.

[39] 张蕊, 孙兰香, 陈彤, 等. 基于激光诱导击穿光谱技术的岩石表面指纹图谱分析及分类方法[J]. 地质学报, 2020, 94(3): 991 – 998.

Zhang R, Sun L X, Chen T, et al. Fingerprint analysis and classification of rock surface based on laser – induced breakdown spectroscopy [J]. Acta Geologica Sinica, 2020, 94(3): 991 – 998.

[40] Body D, Chadwick B L. Optimization of the spectral data processing in a LIBS simultaneous elemental analysis system [J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2001, 56(6): 725 – 736.

Identification of Jadeite Filled with Inorganic Materials Using UV Fluorescence, Infrared Spectroscopy and LIBS Techniques

YANG Chunmei¹, HUANG Ziyun¹, QIN Jingwen¹, LU Zhenping¹, LU Taijin², TANG Ziwei³

- (1. Guangzhou Laboratory, National Gems & Jewelry Technology Administrative Center (National Gemstone Testing Center), Guangdong 511483, China;
2. Beijing Research Institute, National Gems & Jewelry Technology Administrative Center, Beijing 100013, China;
3. Guangzhou Panyu Polytechnic, Guangzhou 511483, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The luminescence characteristics of filled jadeite can be observed by the DiamondViewTM.
- (2) Mid – infrared reflectance and near – infrared reflectance tests can be used as the main methods for identification of filled jadeite.
- (3) Laser – induced breakdown spectroscopy can be used to analyze the compositional differences of the jadeite before and after being filled.

ABSTRACT

BACKGROUND: Through visiting the jadeite market, the existence of inorganic material – filled jadeite is known, but there is a lack of identification basis due to rare references.

OBJECTIVES: To understand the identification characteristics of inorganic material – filled jadeite.

METHODS: Two types of inorganic materials, water glass and silica sol, were used to fill low – grade jadeite in the simulation experiment. Conventional gemological tests, fluorescence image observation with DiamondView™, Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, and laser – induced breakdown spectroscopy (LIBS) were used to test the inorganic filled jadeite samples.

RESULTS: The transparency, color, density and structure of jadeite were improved after filling. Under the DiamondView™, the jadeite particles in the sample showed green fluorescence, and the filling around the cracks and between the particles displayed blue fluorescence with non – uniform distribution. Mid – infrared reflectance spectrum analysis showed that the spectra of silica sol and water – glass were slightly different from each other. The absorption peaks of the samples filled with inorganic materials at 1162cm⁻¹, 1070cm⁻¹, 949cm⁻¹, 579cm⁻¹, 529cm⁻¹ and 470cm⁻¹ gradually weakened, and the peak shape gradually became smooth or disappeared. In addition, the differences between the jadeite and inorganic filled jadeite can be determined by the near – infrared spectral morphology and the shape of the absorption peak changed in the range of 7062cm⁻¹, 5204cm⁻¹ and 4537cm⁻¹. The laser – induced breakdown spectroscopy demonstrated that the content of the silicon in the jadeite filled with silicon sol or sodium and potassium water – glass was higher. The high potassium content was an important feature for the jadeite filled by sodium and potassium water – glass.

CONCLUSIONS: The samples effect of the simulation experiment needs to be improved, but the identification characteristics of the filled jadeite with inorganic materials are recognized, which has caused a further breakthrough in the enhancement and treatment of jadeite identification.

KEY WORDS: jadeite; water – glass; silica sol; DiamondView™; infrared spectroscopy; laser – induced breakdown spectroscopy