

有機硅充填綠松石的鑑定特徵研究

Research on the Identification Characteristics of Organic Silicon Filling in Turquoise

蘇雋¹，陸太進²，戴慧³，鄧謙¹，張健²

SU Jun¹, LU Taijin², DAI Hui³, DENG Qian¹, ZHANG Jian²

1. 國家珠寶玉石質量監督檢驗中心，北京100013

National Gemstone Testing Center

2. 國土資源部珠寶首飾管理中心北京珠寶研究所，北京100013

National Gems & Jewelry Technology Administrative Center

3. 安徽省地質實驗研究所，安徽合肥230001

Institute of Geological Experiment of Anhui Province, Hefei

kaximaya@hotmail.com

Abstract: Turquoise is an intrinsically porous material. As a result, it is common practice in the trade to enhance its appearance and durability using fillings, something that has long posed a problem to gemmologists. Recently, the National Gemstone Testing Center (NGTC) Beijing laboratory was asked to test a new type of material used for filling turquoise in samples submitted by clients. The author conducted systematic gemmological measurements and analyses such as observation under magnification, FTIR spectra testing, UV-Vis spectra testing, component analysis and Raman spectra testing, aiming to establish the optimum identification features. It was found that turquoise filled with organic silicon resin can be identified through such combined features as a dense, gelatinous appearance, an abnormal concentration of silicon in the component analysis and FTIR spectra showing characteristic peaks at 1260cm^{-1} and 1410cm^{-1} . The article also discusses the industry prospects for the application of organic silicon resin filler in the treatment of turquoise.

Keywords: Turquoise; Silicon; Filling; FTIR

摘要：由於絕大多數綠松石的疏鬆多孔天然特性，人們一直致力於通過充填等方式改善綠松石的孔隙度進而改善綠松石光澤、顏色等外觀及其耐久性，這也是一直以來綠松石鑑定的重點和難處。近期NGTC北京實驗室在送檢樣品中檢測出一種新的綠松石充填物質，本文就收集到的樣品進行了放大觀察、紅外光譜、紫外可見光譜、成分分析、拉曼光譜等系統性寶石學特徵測試分析，旨在通過研究找出最佳的實驗室鑑定特徵：這種有機硅樹脂充填的綠

松石可通過果凍狀外觀、紅外光譜特徵峰的 1260cm^{-1} 和 1410cm^{-1} 峰的出現，以及成分分析Si含量異常來綜合確定，本文同時對綠松石充填物有機硅樹脂引入的應用前景進行了分析討論。

關鍵詞：綠松石，有機硅，充填，紅外光譜

綠松石是一種具有悠久歷史及豐富文化內涵的重要玉石品種，其美麗的顏色再加上獨特的紋理一直深受人們喜愛。近年來，國內外綠松石市場持續升溫，但高品質綠松石原料比較稀缺，絕大多數的綠松石原料相對疏鬆多孔。通過充填或改善其孔隙度可以大大改善綠松石的顏色、光澤等外觀以及耐久性和可用性。目前市場上最常見的處理方式有浸蠟、丙烯酸脂類及環氧樹脂充填、緻密度改善（美國Zachery及國內類似方法）等。

近年來隨人工合成樹脂及綠松石優化處理技術的發展，各種改性或新的合成樹脂材料被越來越多的應用於綠松石的充填處理。近期我們在綠松石送檢樣品中檢測出了一種新的綠松石充填物質，經過紅外光譜等測試分析，確認該種充填物屬於有機硅。繼後在日常送檢樣品中我們又陸續檢測出有機硅充填的綠松石和有機硅改性的聚丙烯酸或環氧樹脂混合充填處理的綠松石。現就收集到的有機硅充填綠松石進行系統性的寶石學特徵測試，旨在通過研究找出最佳的實驗室鑑定特徵，並對充填物中有機硅材料的引入的可能性及前景進行分析討論。

一、樣品及測試方法

本次研究的樣品主要包括2塊原石，表面殘留充填物，4件有機硅充填成品，個別成品表面

殘留充填物。據客戶稱樣品來自美國，客戶送檢時並不清楚其處理方式。



圖1 測試樣品（2件原石、4件成品）
Photo of the samples (2 pieces of rough and 4 polished stones)

本次研究使用的鑑定方法有：

1) 放大檢查：借助寶石顯微鏡和超景深高倍顯微鏡放大觀察綠松石的結構特徵，對比不同充填物質充填的綠松石與天然綠松石的顯微特徵差別。

2) 紅外光譜儀：分別測試充填物以及綠松石充填部位的紅外光譜，通過對比分析找到有機硅充填綠松石的特徵紅外吸收峰。使用儀器型號為Nicolet 6700中紅外傅立葉變換光譜儀，主要採取衰減全反射(ATR)法，掃描範圍 $400\sim 6000\text{cm}^{-1}$ ，分辨率 4cm^{-1} ，掃描次數128次。

3) 紫外-可見光譜分析：分析樣品在紫外可見光區的吸收特徵，檢驗綠松石是否經過染色處理。使用儀器Gem3000型紫外-可見光分光光度計，測試範圍 $200\sim 1000\text{nm}$ 。

4) 成分分析：使用Thermo Scientific QUANT' X型X射線熒光能譜儀，分析樣品的元素組成，電壓為 4kV ，電流為 1.98mA ，測試時間 100s 。

二、測試結果與討論

1. 放大觀察

天然綠松石一般具有礦物顆粒感，放大觀察粒狀結構，晶粒間邊界清晰、形狀大小不同，分佈自然，晶粒間顏色有差異，綠松石原石表面白色物質大多為高嶺土、長石或石英等雜質或伴生礦物（圖2）。有機硅充填綠松石原石表面殘留物質軟半透明（圖3），亦不同於環氧樹脂充填綠松石原石表面常見的的渣絮狀殘留物。個別有機硅充填成品樣品表面仍殘留有凝膠狀充填物（圖4），充填樣品透明度提高，顯微放大無顆粒感，透明感好像果凍狀，看不到晶粒分佈以及晶粒間的縫隙，顏色分佈均勻（圖5）。

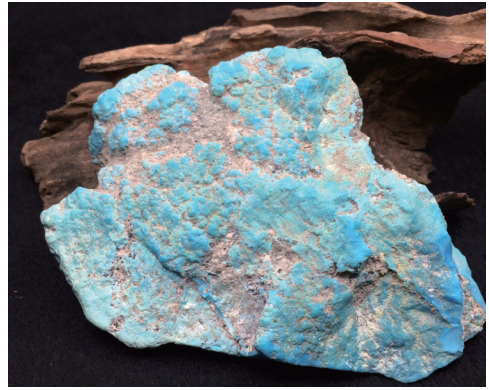


圖2 天然綠松石原石 Natural turquoise rough



圖3 有機硅充填綠松石原石表面殘留充填物
Surface residue on the organic silicon filled turquoise

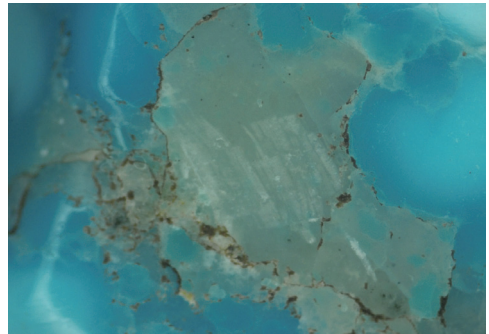


圖4 有機硅充填綠松石成品及表面殘留充填物
Organic silicon filler in turquoise

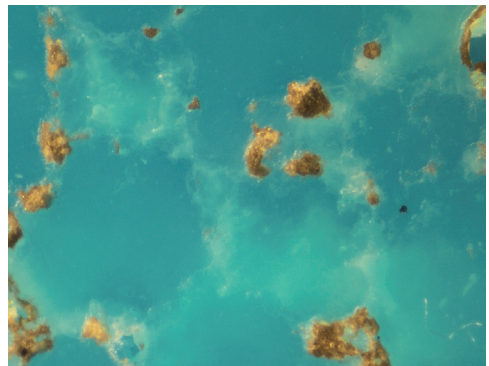


圖5 有機硅充填綠松石顯微觀察下的果凍狀外觀
Jelly-like surface appearance of the organic silicon filled samples under magnification

2. 紅外光譜測試分析

紅外光譜測試分析可為有機物充填綠松石的鑑別提供重要診斷性依據，由於測試樣品原石及成品表面都殘留有充填物，為本文研究提供了非常有利的測試條件，徵得客戶同意後分別刮取充填物及充填綠松石部位的微量粉末進行衰減全反射紅外光譜測試，並對比天然未充填綠松石紅外圖譜（圖6）。

天然綠松石的紅外吸收光譜（圖6中圖）主要是 PO_4^{3-} 、OH及 H_2O 基團的振動所致；圖6上圖 3625cm^{-1} 處的吸收峰為與—OH有關的吸收峰， 2960cm^{-1} 處的吸收峰為 $\text{CH}_3\text{—Si}$ 中C-H伸縮振動峰， 1260cm^{-1} 和 1410cm^{-1} 處產生的尖銳吸收峰歸屬— $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ 的— CH_3 對稱變形振動和平面搖擺振動特徵吸收峰， 1000cm^{-1} 左右寬而強的吸收帶為 Si—O—Si 的反對稱伸縮振動，這是有機硅樹脂的特徵吸收峰， 792cm^{-1} 屬於— CH_3 面內搖擺吸收峰。圖6下圖為有機硅充填綠松石的紅外圖譜同時具有有機硅和天然綠松石的特徵吸收峰，但部分特徵峰重疊或被掩蓋， 1260cm^{-1} 和 1410cm^{-1} 處的特徵吸收峰可作為甲基有機硅充填綠松石鑑定的重要依據。

3. 成分分析測試

綠松石是一種含水的銅鋁磷酸鹽，化學分子式為 $\text{CuAl}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ，有機硅是分子結構含有元素硅的有機高分子合成材料，本次研究對有機硅充填綠松石和充填物富集處不同部位進行成分分析測試，同時對比了天然綠松石中硅Si元素的含量，結果顯示有機硅充填綠松石硅Si含量異常（圖7），這裡需要特別提醒的是分析時應排除天然綠松石中雜質礦物對結果的影響。

4. 紫外-可見吸收光譜測試

天然綠松石的紫外可見光譜通常表現為 Fe^{3+} 離子吸收導致的 429nm 吸收譜帶或 429nm 、 422nm 雙峰以及紅外區由 Cu^{2+} 所致的 $600\text{--}800\text{nm}$ 的寬大吸收帶。綠松石的染色處理通常會與充填處理同步完成並出現 677nm 吸收帶。測試樣品紫外可見光譜測試未見異常（圖8），通過放大檢查充填物質為無色半透明物質，綜合判斷測試樣品未經染色處理。

鑑定有機硅化合物方面，紫外光譜的價值比紅外光譜少得多，烷基硅烷和烷基硅氧烷並非紫外線吸收體，但在鑑定有機硅化合物中的微量芳香組分（如苯環）方面在 248 、 254 、 260 、 264 、 266 、 271nm 波長位置出現的一系列吸收強峰非常有效，本次測試中並未出現該組特徵峰。

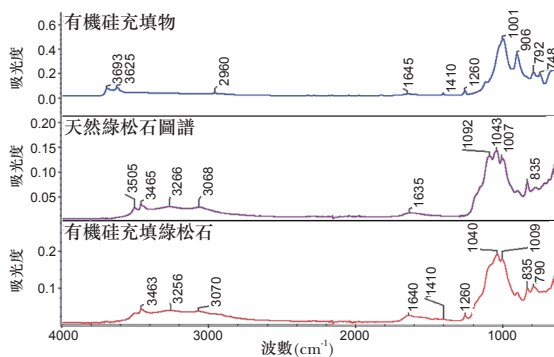


圖6 從上至下分別為有機硅充填物、天然綠松石和有機硅充填綠松石紅外圖譜

(Top to bottom): IR spectra of the organic silicon filler, turquoise and the samples

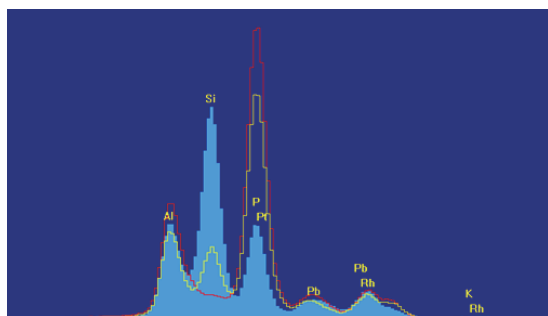


圖7 硅Si元素測試對比圖（—天然綠松石、—有機硅充填綠松石、—充填物富集處）

Comparison of Si contents in natural turquoise —, organic silicon filled samples — and a concentrated area of filling —

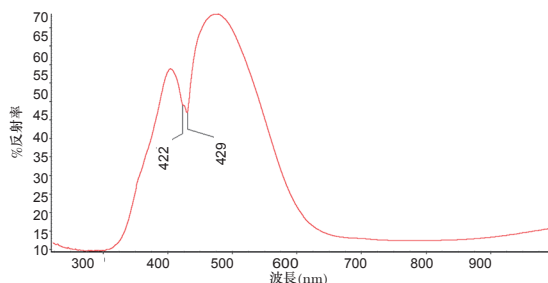


圖8 有機硅充填綠松石紫外-可見吸收光譜

UV-Vis spectra of organic silicon filled turquoise

5. 拉曼光譜分析

一般來說，從一種物質的拉曼光譜可以得到與紅外光譜相同的分析結果，因此拉曼光譜也可應用於有機化合物的鑑定，尤其是Si-Br和Si-I類化合物的測定。本次研究中分別對充填物和充填綠松石部位進行拉曼測試，但並未發現有鑑定意義的充填物特徵吸收峰。

綜合以上，甲基有機硅樹脂充填綠松石的鑑定可通過果凍凝狀外觀、紅外光譜測試特徵峰的 1410cm^{-1} 和 1260cm^{-1} 峰的出現以及成分分析Si

含量異常綜合確定。將有機硅引入有機合成樹脂中，可使改性合成樹脂充填物的性能更加完善。例如丙烯酸酯具有優良的黏附性和化學穩定性，但對溫度極為敏感而且耐水性和耐污性差；有機硅聚合物則具有優異的耐污性和耐高低溫性，因此利用有機硅改性，可以大大改善丙烯酸樹脂的性能。有機硅改性環氧樹脂、有機硅改性聚丙烯酸酯或幾種樹脂混合物的充填物充填綠松石，有可能成為未來綠松石充填的趨勢。

寶石飾品的充填處理傳統且相對成熟，但充填物性能有很大的優化空間，若根據每種寶石特性，通過更改傳統充填物質的性質以達到最佳的充填效果，應該是寶石充填技術發展的趨勢。

參考文獻：

[1] 戴惠等·綠松石鑑定流程綜述·2017·中國國際珠寶首飾學術交流會論文集

[2] 張勝男·國內綠松石寶石礦物學特徵研究評述·玉石學國際學術研討會論文集

[3] 周寧琳編·有機硅聚合物導論·2000·科學出版社

[4] 龐玉寧·有機硅改性環氧樹脂塗料製備及性能研究·2016·瀋陽工業大學碩士學位論文

[5] 高潔·綠松石呈色機理實驗與論證·2008·超硬材料工程

[6] 樂麗君等·綠松石呈色機理初探·2004·西北地質

[7] 陳全莉等·綠松石的激光拉曼光譜研究·2009·光譜學與光譜分析

[8] 黎艷等·有機硅改性雙酚A型環氧樹脂研究·2005·高分子學報

[9] 李宏靜等·有機硅增韌改性雙酚A型環氧樹脂·2010·石油化工

[10] 楊玉瑋等·有機硅改性丙烯酸酯的研究·2007·西北大學碩士學位論文

[11] 吳宏博等·有機硅樹脂的種類、性能及應用·2006·纖維複合材料

SUPREME MOISSANITE

至尚莫桑寶石



by

AARON SHUM

JEWELRY

www.aaronshum.com

DIAMOND
鑽石

CUBIC ZIRCONIA
方晶鋯石



SUPREME MOISSANITE
至尚莫桑寶石

	明亮度		火彩	摩士
	折射指數	光澤率	色散指數	硬度
至尚莫桑寶石	2.65	20.4%	0.104	9.25
鑽石	2.42	17.2%	0.044	10.00
方晶鋯石	2.17	13.6%	0.060	8.50