

犀牛角及其仿制品的鉴定特征

张 余¹, 何立言¹, 张莉莉², 徐 志¹

(1. 广东省珠宝玉石及贵金属检测中心, 广东 广州 510080; 2. 广东省资源综合利用研究所, 广东 广州 510650)

摘 要:犀牛角是一种珍稀的有机宝石。因其价值高昂, 各种仿制品层出不穷。牛角、驴蹄等是外观上与犀牛角最为相似的仿制品。为了有效地将它们区分开, 从常规仪器测试(密度、折射率和荧光检测)、放大观察、红外光谱分析及扫描电子显微镜观察等测试方法分别对犀牛角、牛角、驴蹄进行了对比研究。结果显示, 放大观察三者在向表面与截面方向的不同特征是有有效鉴别它们的重要测试方法。

关键词:犀牛角; 牛角; 驴蹄; 鉴定特征

中图分类号: TS93

文献标识码: A

文章编号: 2096-9120(2021)01-0048-07

DOI: 10.15964/j.cnki.027jgg.2021.01.006

Identification Characteristic of Rhinoceros Horn and Its Imitation

ZHANG Yu¹, HE Liyan¹, ZHANG Lili², XU Zhi¹

(1. *Guangdong Province Gem & Precious Metal Testing Center, Guangzhou 510080, China;*
2. *Guangdong Institute of Comprehensive Utilization of Resources, Guangzhou 510650, China*)

Abstract: Rhinoceros horn is a scarce organic gem. Because of its high value, various imitations have emerged. Ox horn and donkey hooves are the most similar imitations in appearance to those of rhinoceros horn. In order to distinguish them effectively, samples of rhinoceros horn, ox horn and donkey hooves were compared from the aspects of conventional instrument tests (density, refractive index and fluorescence detection), magnification observation, infrared spectrum analysis and scanning electron microscope analysis. The results show that the magnification observation is an important test method to identify the three kinds of samples, which shows different characteristics in the direction of cross section and longitudinal surface.

Key words: rhinoceros horn; ox horn; donkey hoof; identification characteristic

犀牛角是一种珍贵的有机宝石, 由于其独特的质感和纹理, 一直活跃于珠宝市场中, 尤其是文玩界。在文玩界, 素有“一红二黑三白”之说, 其中“红”为鹤顶红, “黑”即为犀牛角, “白”为象牙。

犀牛主要生活在非洲南部和东南亚地区, 包括非洲犀牛(黑犀和白犀)、苏门答腊犀牛、爪哇犀、印度犀等种类, 其中分布在亚洲的犀牛已经濒临绝种, 现已被列入《濒危野生动植物种国际贸易

收稿日期: 2020-06-15

作者简介: 张余(1982-), 女, 硕士, 主要从事珠宝检测和培训工作。

公约》^[1]。中国境内虽然已经没有了野生的犀牛,但作为该公约签字国,中国始终支持禁止任何犀牛制品交易的禁令。这些措施虽然终结了对犀牛制品的合法交易,但是黑市交易却变得兴旺起来。

市场中各种与犀牛角特征相似的仿制品频繁出现,以假乱真。据前人研究^[2],仿制品主要分为两大类:人工树脂成分的人造品和天然的动物制品,如牛角、驴蹄等。其中人造产品与犀牛角的差异较为明显,容易通过外观特征以及物质成分差异将两者区分开。天然的动物角制品,因为成分与犀牛角相似,外观上通常也具有和犀牛角类似的纹理,易让人混淆。

本文通过介绍犀牛角制品的特征,以及它与牛角、驴蹄等仿制品的区别,旨在为鉴定工作人员提供鉴定意见。

1 犀牛角制品

犀牛角,即犀角,为犀牛鼻子上所长的角。其

中非洲犀牛和苏门答腊犀牛为双角,其余的两个品种都为独角。

因其珍稀性,犀牛角制品历来倍受推崇。古时的宫廷匠人多依据犀牛角的自然形状,雕刻做成酒杯或装饰类用具。如今流存于世的犀角雕器多为我国明清两代所制,被视作稀世之宝^[3]。现代的犀牛角制品常被加工成牌子、珠子或酒杯等形状,用于佩戴或观赏。

犀牛角原角呈圆锥形,自底部向上渐细,稍弯曲,长短不等。表面为乌黑色,下部色渐浅,呈灰褐色。它由表皮角质形成,内无骨心,主要成分为角蛋白、胆固醇、磷酸钙、碳酸钙等^[1]。

犀牛角短粗且底盘较大,角壳内充满毛发孔均匀分布的物质。角的外皮折皱,无光泽。内部组织半透明,纵向表面具有细长的纤维状线条(图1a),横截面具有同心环状结构,颜色外部较中心处深,如图1b所示。



图1 犀牛角原角特征

Fig. 1 Features of rhinoceros horn

2 样品及测试方法

笔者从私人收藏者手中借得少量犀牛角制品以及牛角、驴蹄等仿制品,通过常规宝石学测试,对比分析其鉴定特征。

2.1 样品描述

测试样品的颜色、透明度、形状及重量等特征见表1、图2。其中,样品XJ-1、XJ-2、XJ-3、XJ-4、

XJ-5为犀牛角制品,呈桶珠状。犀牛角珠颜色分布不均匀,桶珠深色部分主要呈褐黑色,浅色部分主要呈褐黄色,微透明;样品FXJ-1、FXJ-2为牛角制品,其形状分别为佛头形和圆形串珠,颜色与犀牛角制品相似,浅色样品呈褐黄色,深色样品主要呈褐黑色,微透明;样品FXJ-3、FXJ-4为驴蹄制品,呈不规则块状和椭圆形,不透明,颜色较深,呈褐黑色。犀牛角样品与牛角、驴蹄等样品表面均具角料独特的光泽和纹理。

表1 犀牛角及其仿制品样品的基本特征

Table 1 The basic characteristics of rhinoceros horn and its imitation samples

样品号	样品	颜色	透明度	形状	重量/g
XJ-1	犀牛角	褐色+褐黑色	微透明	桶珠	2.94
XJ-2	犀牛角	褐黄色	微透明	桶珠	2.86
XJ-3	犀牛角	褐黑色	微透明	桶珠	2.69
XJ-4	犀牛角	褐黄色	微透明	桶珠	2.95
XJ-5	犀牛角	褐黄色	微透明	桶珠	2.65
FXJ-1	牛角	褐黄色	微透明	佛头	2.18
FXJ-2	牛角	黑色+褐黄色	微透明	珠串	40.03
FXJ-3	驴蹄	褐黑色	不透明	随形	7.48
FXJ-4	驴蹄	褐黑+棕黄色	不透明	椭圆形	16.08

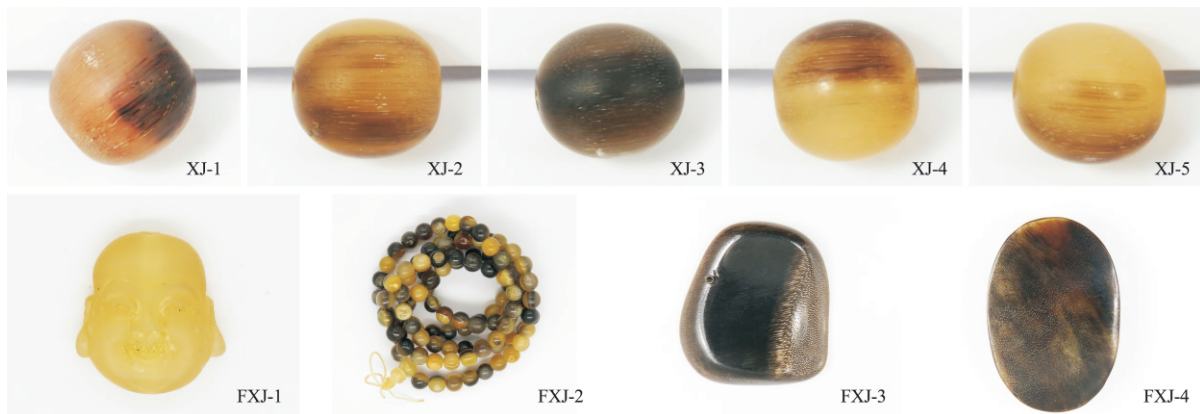


图2 犀牛角及其仿制品样品

Fig. 2 Samples of rhinoceros horn and its imitations

2.2 常规仪器测试

采用静水称重法对样品进行了密度测试,用点测法进行了折射率测试,用紫外荧光灯观察了样品在长短波紫外线下的发光特征。测试结果显示,犀牛角及其仿制品样品的折射率为1.53(点测)或1.54(点测),密度为1.26~1.29 g/cm³,长波紫外线下荧光特征主要呈中一强的黄白色,短

波紫外线下荧光特征多为无。样品的常规宝石学特征测试结果见表2。

天然角料的密度为1.29 g/cm³,折射率为1.54(点测)^[4]。由测试结果可知,犀牛角与牛角、驴蹄的密度、折射率等特征基本一致。常规的宝石学仪器测试无法区分犀牛角与这两类仿制品。

表2 犀牛角及其仿制品样品的常规宝石学特征

Table 2 Gemmological characteristics of rhinoceros horn and its imitation samples

样品号	折射率(点测)	密度/g·cm ⁻³	荧光特征(LW)	荧光特征(SW)
XJ-1	1.53	1.26	中黄白色	无
XJ-2	1.53	1.27	中黄白色	无
XJ-3	1.54	1.28	中黄白色	无
XJ-4	1.53	1.29	中黄白色	无
XJ-5	1.53	1.27	中黄白色	无
FXJ-1	1.54	1.26	强蓝白色	弱黄色
FXJ-2	1.53	因串未测	强黄白色	弱黄色
FXJ-3	1.54	1.27	中黄白色	无
FXJ-4	1.54	1.28	中黄白色	无

2.3 放大观察

犀牛角的角质坚硬,制成成品后,仍然会保留其原角特征,气味略带清香。纵向表面有明显的纹理,俗称“甘蔗纹”或“竹丝纹”,横截面呈现特殊的鱼卵状纹理,中间往往可见突起的髓腔,称为“鱼籽纹”^[2,5]。

利用 20 倍到 30 倍显微镜对样品进行放大,结果显示,犀牛角样品纵向表面均可见竹丝纹,纹理平行但不连续(图 3a),横截面可见鱼籽纹,形状不规则、呈扁平拉长状或近圆形,大小不均匀,部分中间有突起髓腔(图 3b)。鱼籽纹在犀牛角样品颜色深的地方较浅的地方明显,如图 3c 和图 3d。

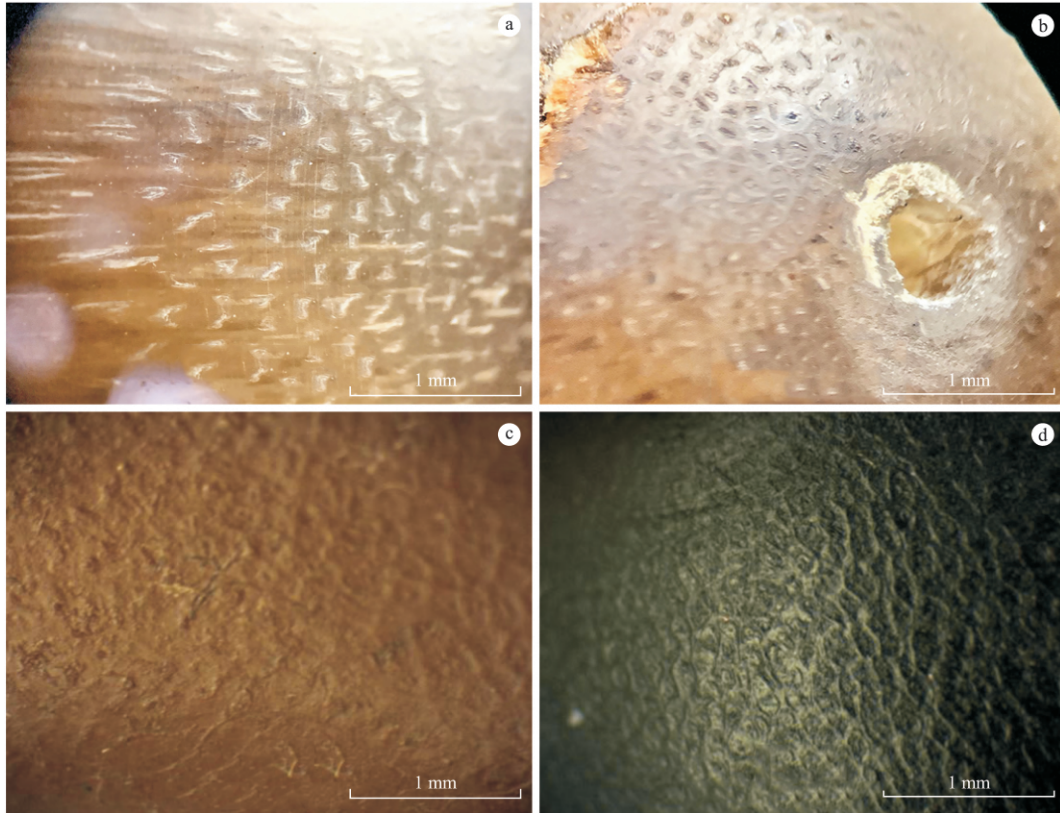


图 3 犀牛角样品的显微特征

Fig. 3 Microscopic characteristics of rhinoceros horn samples

a. 样品 XJ-1 侧面; b. 样品 XJ-2 横截面; c. 样品 XJ-4 浅色部分; d. 样品 XJ-3 深色部分

对仿制品样品 FXJ-1、FXJ-2 进行放大观察,可见其具有角制品的管状结构,平行排列,较犀牛角表面竹丝纹更连续(图 4a 和图 4b)。横截面可见管道孔洞,大小形状较为均匀,中间空心,与鱼籽纹差异明显(图 4c)。

对仿制品样品 FXJ-3 进行镜下观察,可见具有与仿制品样品 FXJ-1、FXJ-2 相同的特征。横截面可见与管状结构相连的孔洞,孔洞大小均匀(图 4d),纵向表面可见连续分布的管状结构(图 4e)。因样品

FXJ-4 侧面有雕刻花纹,故其表面管状结构不明显,只可见横截面上的孔洞,整体外观与犀牛角更为相似。但仔细观察,这些孔洞大小均匀,密集排列,似一个个等大的汗毛孔,中空,具有与鱼籽纹大小不一、中间有突起髓腔不一样的特征,见图 4f。

综上,放大观察是区别犀牛角与牛角、驴蹄等仿制品的重要鉴定方法。但因为大多数角制品都具有管状结构及横截面的孔洞,要注意和犀牛角的竹丝纹、鱼籽纹仔细区分。

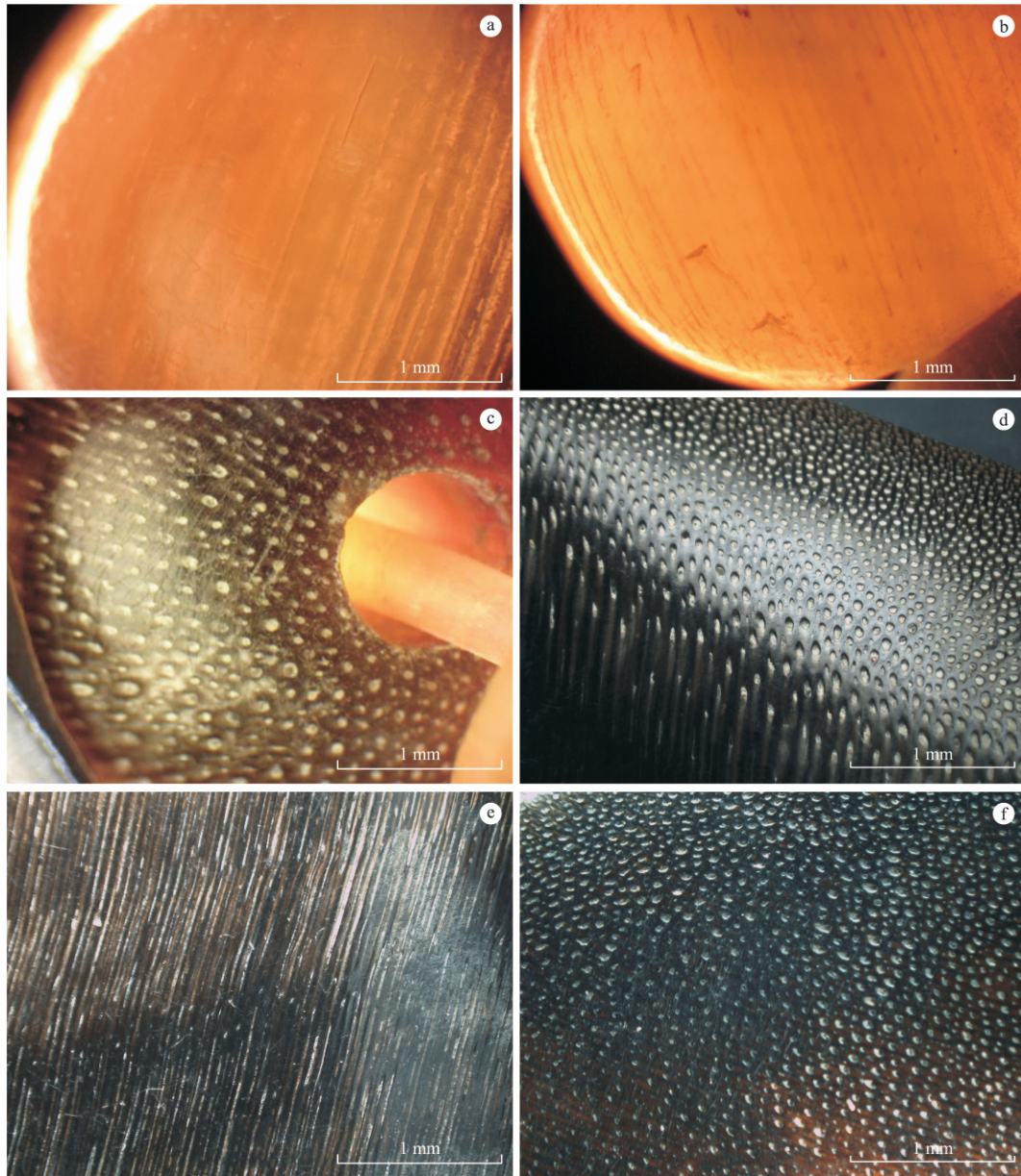


图4 犀牛角仿制品样品的显微特征

Fig. 4 Microscopic characteristics of rhinoceros horn imitation samples

a. 样品 FXJ-1 侧面; b. 样品 FXJ-2 侧面; c. 样品 FXJ-2 横截面; d. 样品 FXJ-3 横截面; e. 样品 FXJ-3 侧面; f. 样品 FXJ-4 横截面

2.4 红外光谱分析

为进一步确定犀牛角与仿制品在物质成分上的差别,笔者对样品进行了红外光谱测试。采用 Nicolet is10 型傅里叶变换红外光谱仪进行测试,测试条件: ATR (iD7) 衰减全反射法,分辨率 8 cm^{-1} ,扫描次数 32 次,测试范围 $4\ 000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 。

红外光谱测试结果(图 5)显示,犀牛角样品与牛角、驴蹄等仿制品样品具有相同的红外光谱特征,在 $3\ 267$ 、 $2\ 925$ 、 $2\ 854$ 、 $1\ 651$ 、 $1\ 541$ 、 $1\ 466$ 、

$1\ 391\text{ cm}^{-1}$ 等处有吸收峰。其中 $3\ 267\text{ cm}^{-1}$ 为 O—H 伸缩振动所致, $2\ 925\text{ cm}^{-1}$ 为 C—H 不对称伸缩振动所致, $2\ 854\text{ cm}^{-1}$ 为 C—H 对称伸缩振动所致, $1\ 651\text{ cm}^{-1}$ 为蛋白质酰胺 I 带 C=O 伸缩振动吸收峰, $1\ 541\text{ cm}^{-1}$ 为蛋白质酰胺 II 带 N—H 弯曲振动和 C—N 伸缩振动偶合峰所致, $1\ 541$ 、 $1\ 466$ 、 $1\ 391\text{ cm}^{-1}$ 等为蛋白质酰胺 II 带 C—N 伸缩/N—H 弯曲振动峰所致^[6-7]。

据此可确定犀牛角与牛角、驴蹄等仿制品的主要成分为蛋白质等物质。

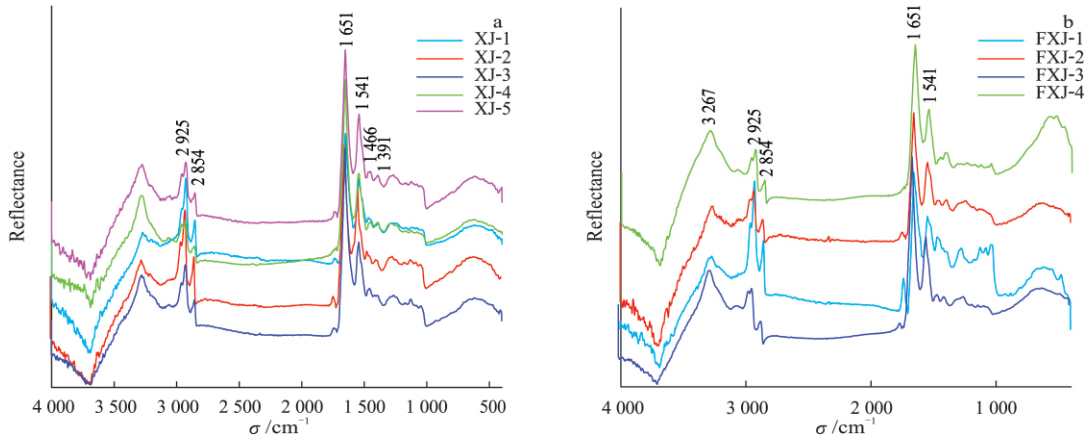


图 5 犀牛角(a)及其仿制品(b)样品的红外光谱

Fig. 5 FTIR spectra of rhinoceros horn (a) and its imitation samples (b)

2.5 扫描电子显微镜分析

利用扫描电子显微镜对样品进行了微观形貌分析。测试仪器为扫描电子显微镜 FEI Quanta200、能谱仪 EDAX GENESIS XM 2i。测试条件:高压 HV 20 kV,工作距离 10 mm,探头 det

ETC。

测试样品为 XJ-3、XJ-4、FXJ-3,其中观察了样品 XJ-4(图 6a)浅色部位的鱼籽纹特征,观察了样品 XJ-3 深色部位的鱼籽纹特征(图 6b,图 6c)。通过对比可知,犀牛角浅色和深色部位都可具有

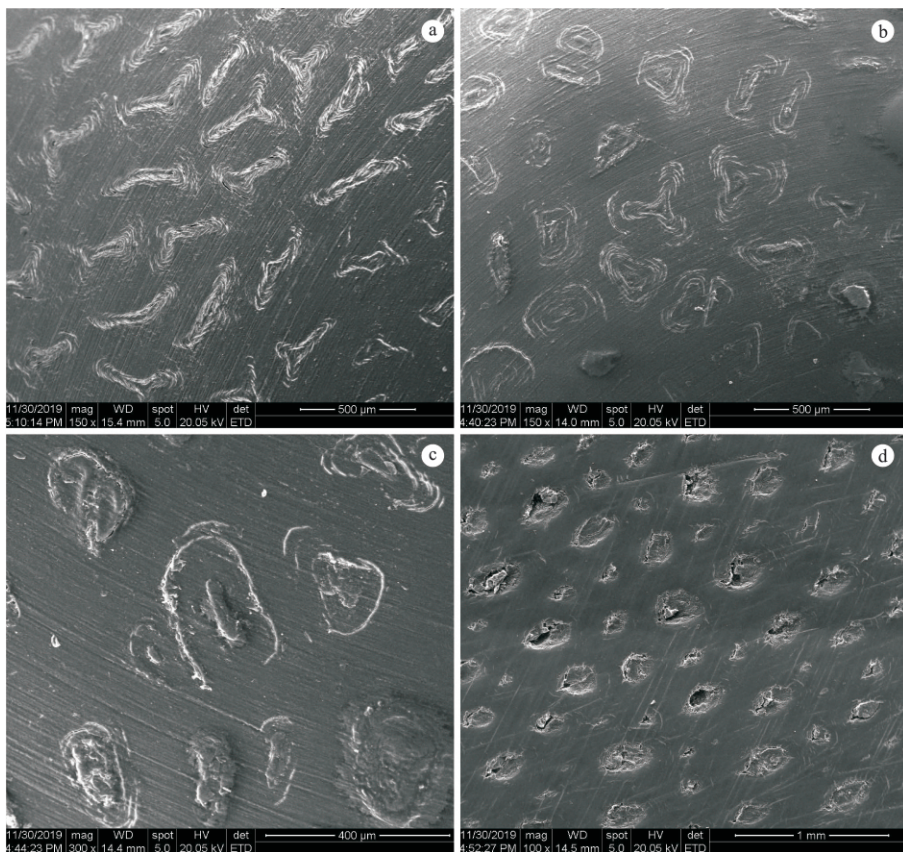


图 6 犀牛角及其仿制品样品的扫描电子显微镜

Fig. 6 SEM of rhinoceros horn and its imitation samples

a. 样品 XJ-4 浅色部分; b, c. 样品 XJ-3 深色部分; d. 样品 FXJ-3 横截面

鱼籽纹,但两者特征不同。浅色部位鱼籽纹形状、大小更为规则一些,大部分呈细窄的拉长状,突起髓腔少见(图 6a)。而深色部位的鱼籽纹形状大多呈散开的椭圆形、不规则圆形、近圆形等(图 6b),中间偶尔可见突起髓腔(图 6c)。这样的特征,如果在电子显微镜下,表现为犀牛角深色部位比浅色部位的鱼籽纹更容易观察,这与显微镜放大观察到的特征一致。

扫描电子显微镜下观察,可见仿犀牛角制品驴蹄样品 FXJ-3 表面,其外观与鱼籽纹相似的部分是大小、形状较为规则的圆形孔洞,中间没有突起髓腔(图 6d),部分孔洞内部中空。

3 结论

通过常规仪器测试、放大观察、红外光谱以及扫描电子显微镜等检测方法对犀牛角与仿制品样品(牛角、驴蹄等)进行了对比分析,得出如下结论。

(1)犀牛角与两种仿制品的密度、折射率范围一致,长短波紫外光照射下荧光特征相似,无法用常规检测仪器将它们区分开。

(2)显微镜放大观察显示,犀牛角纵向表面可见竹丝纹,纹理平行但不连续。横截面可见鱼籽纹,表现为形状不规则,大小不均匀,部分中间可见突起髓腔的特征。且犀牛角深色部位其鱼籽纹较浅色部位更加明显,更易于观察。牛角、驴蹄等仿制品表面可见连续分布的管状结构,横截面可见与管状结构相连的孔洞,孔洞大小均匀,中间没有突起髓腔。因此,放大观察是区分三者的重要

检测手段。

(3)红外光谱测试结果显示,犀牛角与牛角、驴蹄等仿制品的主要成分为蛋白质等物质。

(4)扫描电子显微镜观察,犀牛角浅色及深色部位都可具有鱼籽纹。其中浅色部位鱼籽纹形状、大小更为规则,多呈拉长状,而深色部位的鱼籽纹形状则大多呈椭圆形、不规则圆形、近圆形等,中间偶尔可见突起髓腔。驴蹄的表面具有外观与鱼籽纹相似的孔洞,但其大小、形状较为规则,主要呈现圆形空洞,无突起髓腔。

综上,基础数据检测以及物质成分分析均无法将犀牛角与牛角、驴蹄等仿制品进行区分。显微放大观察是目前鉴定它们的有效方法。值得注意的是,犀牛角与这两类仿制品在表面都具有类似的特征,因此需要重点关注它们的区别,进行对比分析,谨慎得出结论。

参考文献:

- [1] 李圣清. 犀牛角及其仿制品的研究[D]. 昆明:昆明理工大学, 2011.
- [2] 陈能香,梁思柳,王怡梦. 一种仿犀牛角制品的鉴别特征研究[J]. 超硬材料工程, 2018, 30(2): 59-62.
- [3] 张正义. 沈阳故宫藏牙角雕器鉴赏(下)[J]. 亮鉴, 2015, 60(2): 28-35.
- [4] 周佩玲,王永录. 角料的宝石学特征及优化处理[J]. 桂林工学院学报, 1996, 16(4): 378.
- [5] 周晶梅,金煜,胡红. 犀牛角及其制品的快速鉴定方法[J]. 东北林业大学学报, 2010, 38(5): 140-141.
- [6] 李圣清,祖恩东,孙一丹,等. 犀牛角及其替代品的红外光谱分析[J]. 光谱实验室, 2011, 28(6): 3 186-3 188.
- [7] 敖艳霖. 犀牛角及其制品鉴定方法标准化的研究[D]. 哈尔滨:东北林业大学, 2018.