

能量色散型 X 射线荧光分析仪鉴别一种仿制绿松石

EDX-019

摘要: 绿松石是一种含水的铜铝磷酸盐类矿物，化学式为 $\text{CuAl}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ，是深受人们喜爱的传统宝石类型，随着绿松石的市场热度和价格一路走高，市场上出现了多种仿冒绿松石，高仿真度无法从外观区分。本文使用岛津 EDX-7000 仪器分析绿松石成分，发现一种仿制绿松石，成分中有很高的 Ba、S、Sr 元素含量，与绿松石的主要组成元素 Al、Cu、P 存在很大差异性。经过筛查比对分析，发现与重晶石的成分和谱图吻合度高，鉴定该种“绿松石”是以重晶石 BaSO_4 等为主要原料的仿制品。

关键词: 仿制绿松石 能量色散型 X 射线荧光分析仪

绿松石是一种传统宝石，有着悠久的使用和佩戴历史，深受人们喜爱。绿松石是一种含水的铜铝磷酸盐类矿物，化学式为 $\text{CuAl}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ，化学式组成的理论成分 P_2O_5 为 34.12%、 Al_2O_3 为 36.84%、CuO 为 9.57%、 H_2O 为 19.47%。自然界产出的绿松石与理论成分可能存在差别。绿松石质地不很均匀，颜色有深有浅，绿松石可见天蓝色、淡蓝色、绿蓝色、绿色、带绿的苍白色。铜导致了蓝色，铁在化学成分中可以替代部分铝，使绿松石呈现绿色。当铜的含量较多，铁的含量较少时，往往呈现蓝色；当铜的含量较少，铁的含量较多时，往往呈现蓝绿色、浅绿色等。除了铜和铁，绿

松石的化学成分中还有锌的存在。

由于市场热度的持续走高，绿松石的价格也是一路上扬。市场上出现了多种形式的仿制绿松石，仿制品主要有两大类：天然相似玉石和人工仿制品。人工仿制品除了玻璃、陶瓷、塑胶外，最为常见的是用各种矿物粉末压结而成的^[1]。这种仿制品仿真度极高，从外观无法区分，需要借助仪器分析手段来进行鉴定。岛津 EDX 系列仪器预装有定性定量分析条件，不依赖标样的 FP 法，也可以实现样品的快速成分分析，区分和鉴定样品材质的差异性。

实验部分

1.1 仪器

岛津 EDX-7000 能量色散型 X 射线荧光分析仪。

1.2 分析条件

靶材：Rh

滤光片：None

准直器：3 mm

电压：15 kV，50 kV

电流：Auto

分析时间：50 s

1.3 实验样品

实验样品包括：1# 为仿制绿松石样品，外观呈浅蓝色，表面具有不规则黑色条纹。2# 为市售绿松石饰品，表面抛光处理，呈浅蓝色。3# 为有切割面的绿松石原石，呈浅蓝色。4# 为重晶石参照样品。

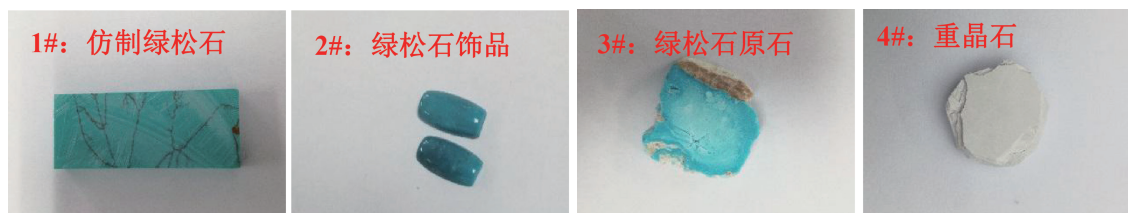


图1 实验样品图片

1.4 样品前处理

样品表面清洁，无需特别处理，样品放在迈拉膜上直接测试。

■ 结果与讨论

2.1 样品测试结果

岛津 EDX-7000 能量色散型 X 射线荧光分析仪，使用绿松石定性定量分析条件分析 1# 样品，分析结果主要含有 Ba、S、Sr 等元素成分，缺少绿松石成分常见含有的 Al、P 元素成分，Cu 成分含量极低，不同于绿松石为铜铝磷酸盐类矿物的元素成分。

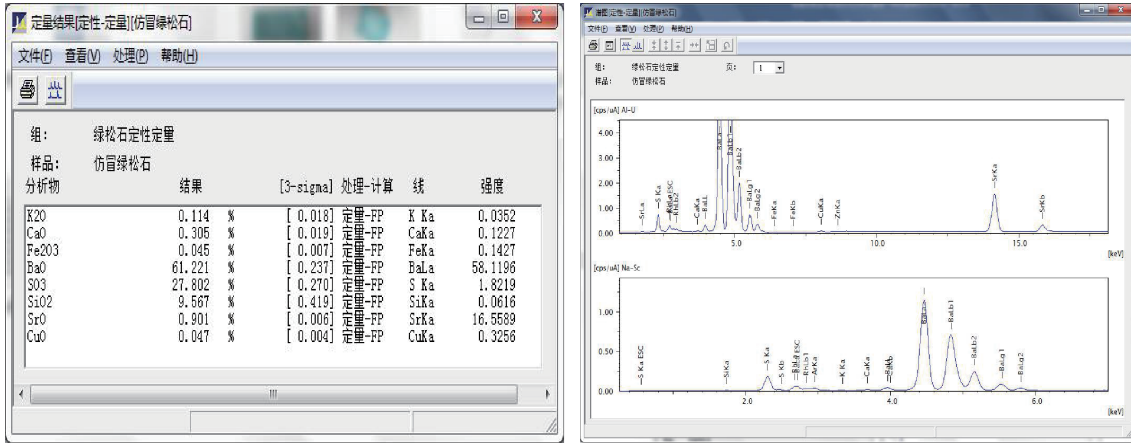


图2 实验样品测试结果和谱图

使用绿松石定性定量分析条件分析 2# 和 3# 样品，分析结果中包都含有 Al、P、Cu 等铜铝磷酸盐的组成元素， Al_2O_3 、 P_2O_5 成分分析结果与铜铝磷酸盐理论含量接近，绿松石原石中包含部分 Zn 的元素成分。

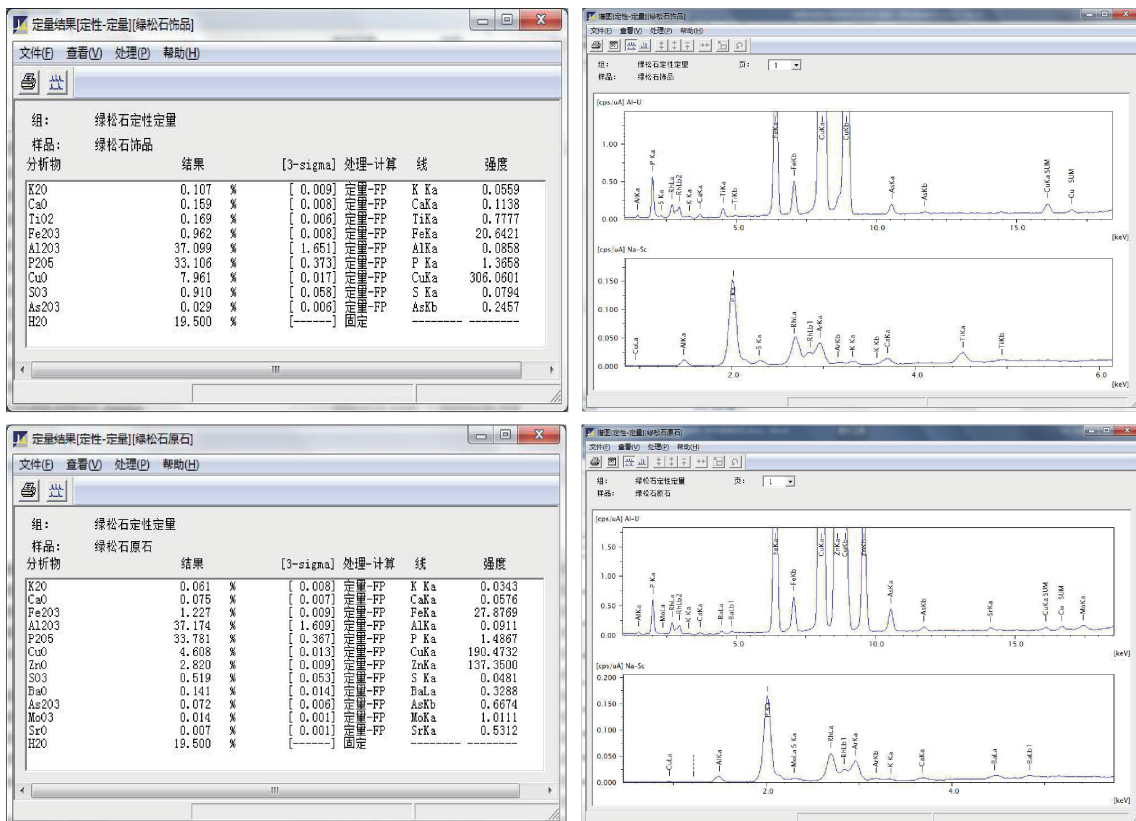


图3 实验样品测试结果和谱图

文献报道，珠宝市场有一种以矿物重晶石粉末为主要原料的仿制绿松石^[1]。矿物重晶石主要含有 BaSO₄，可伴生含有 Sr、Si、Ca 等成分。取 4# 重晶石样品采用相同的分析条件，分析结果中可见 Ba、S、Sr、Si 的元素成分，和 1# 仿制绿松石元素组成具有一致性。

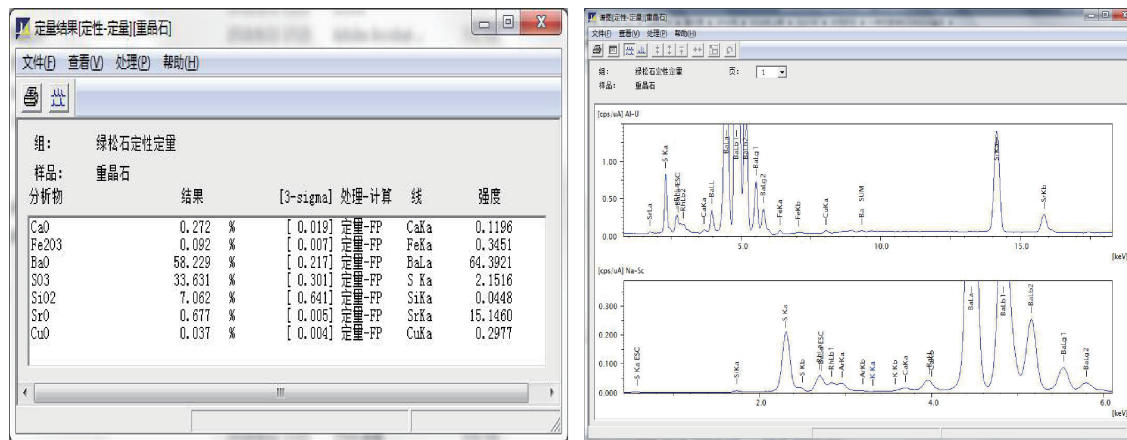


图4 实验样品测试结果和谱图

2.2 样品测试图谱分析

绿松石饰品和绿松石仿制品成分分析结果存在较大差异，仿制绿松石中缺少绿松石特征的 Al、P 谱峰，Cu 特征峰不足，两者的谱图多处存在较大的差异性。

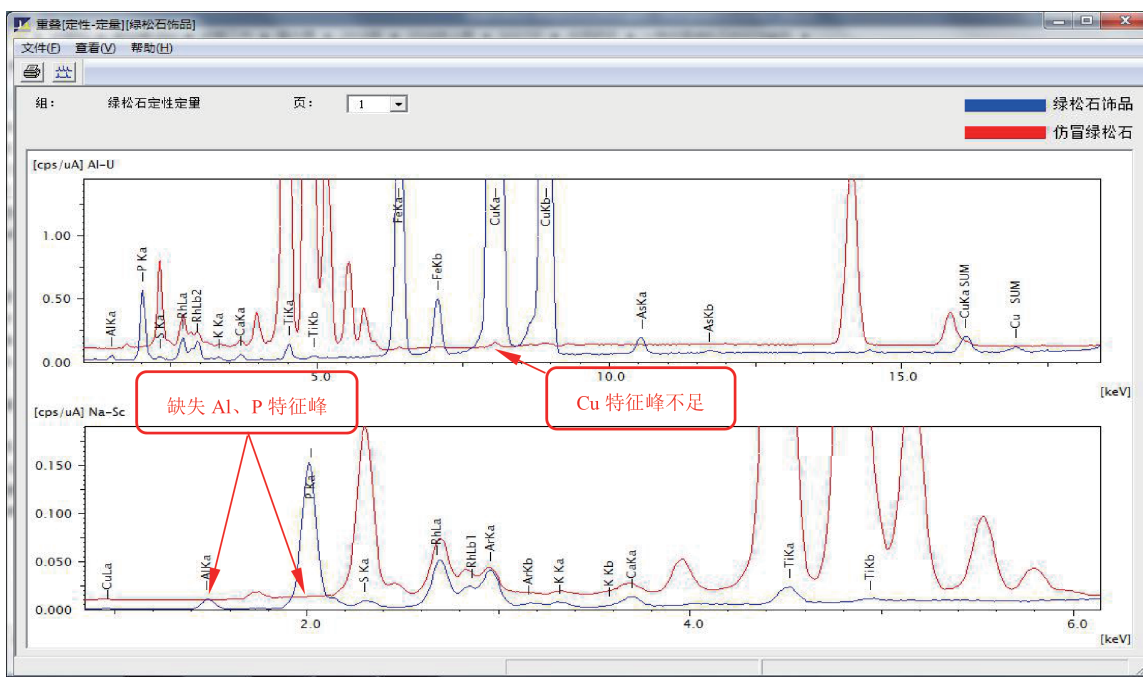


图5 绿松石饰品和仿冒绿松石的比较图谱

绿松石饰品和绿松石原石组成元素基本一致，绿松石原石另外含有 Zn 元素。两种样品的谱图中，绿松石的 Al、P、Cu 特征谱峰明显，谱图吻合度高。

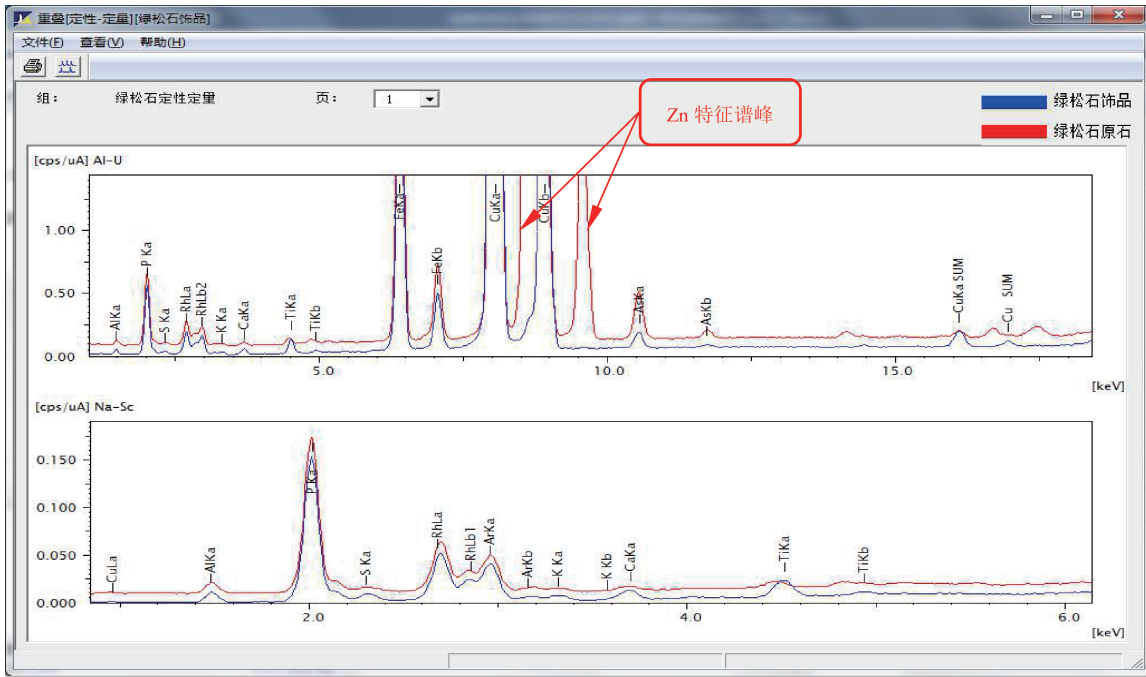


图6 绿松石饰品和绿松石原石的比较图谱

仿制绿松石和重晶石成分分析结果一致，谱图中明显可见 Ba、S、Sr 等元素特征谱峰，仿制绿松石和重晶石的谱图呈现很高的一致性。

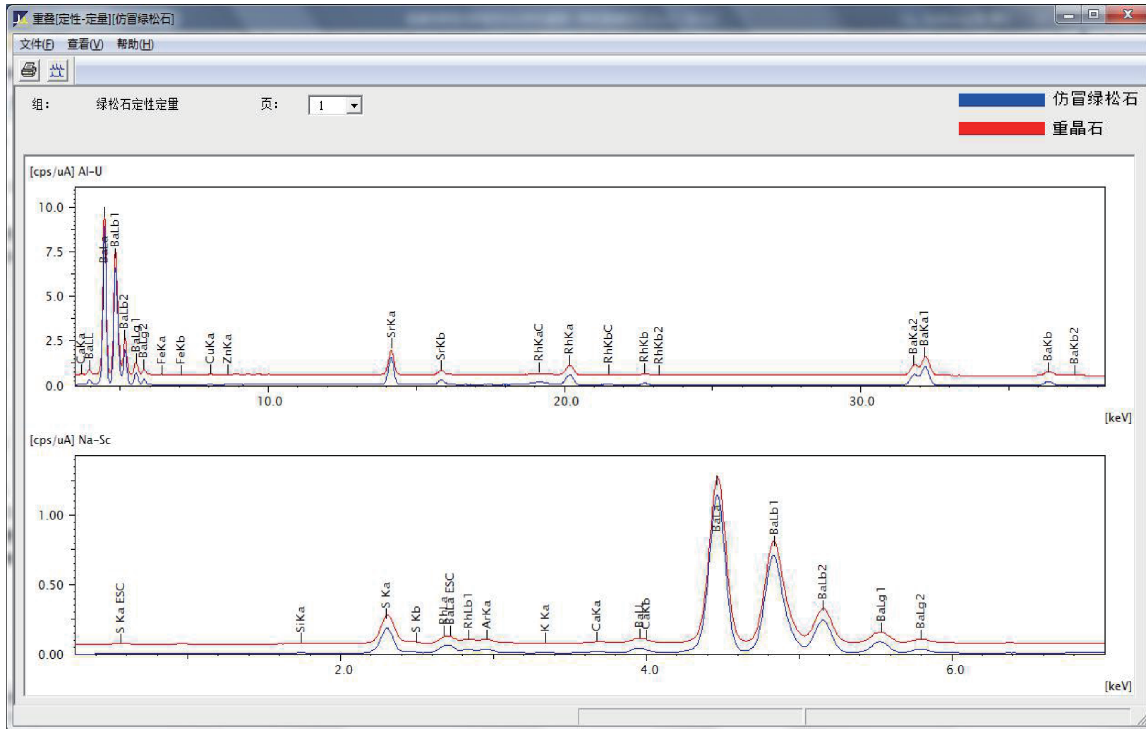


图7 绿松石仿制品和重晶石的比较图谱

据文献报道一种绿松石仿制品主要以重晶石粉末为主，混合有机物为粘结剂，经过固化成型而制得^[2]，可以根据需要添加不同颜料调整仿制品颜色。以上分析结果表明，绿松石仿制品和重晶石成分谱图具有一致性，该“绿松石”属于以重晶石为主要原料制造的仿制品。重晶石含有杂质时多为灰白色，该绿松石仿制品经过了染色处理为浅蓝色调。天然绿松石含无机 Cu 元素呈现蓝色色调，绿松石仿制品中 Cu 元素缺少（不足），不是蓝色色调形成的原因，分析数据中未见其他突出的致色无机元素，推测该绿松石仿制品是添加了有机颜料形成的蓝色。

■ 结论

岛津 X 射线荧光分析仪 EDX-7000，使用无标样 FP 法条件分析绿松石的成分，发现一种绿松石样品的元素组成与绿松石理论化学式差异很大。经与重晶石参照样品的比对分析，鉴定该样品是以重晶石粉末为主要原料的仿制品。EDX 系列能量色散型 X 射线荧光分析仪具有分析速度快、无损，经济、环境友好的特点，适用于绿松石等珠宝类样品的成分鉴定分析。

■ 参考文献

[1] 邓谦, 陈岩. 绿松石仿制品—充填处理重晶石. 珠宝与科技 -- 中国国际珠宝首饰学术交流会论文集 (2017), 375-377.

[2] 祝琳, 何翀, 杨明星, 狄敬如, 卢勒, 沈锡田. 一种仿绿松石材料的宝石学特征. 宝石和宝石学杂志, 2017,15 (6) : 15-20.