

岛津能量色散 X 射线荧光在绿松石鉴定中的应用

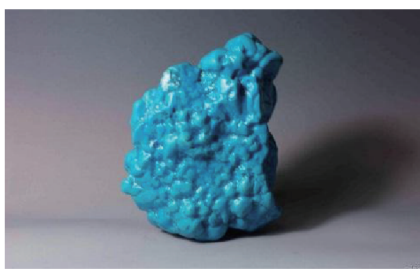
EDX-006

摘要：使用岛津能量色散型 X 射线荧光光谱仪 (EDX) 对绿松石中的钾钙比进行了测试，结合显微镜下的观察，可显著提高异常绿松石的检出效率。

关键词：绿松石能量色散型 X 射线荧光分析仪

绿松石，又称“松石”，因形似松球色近松绿而得名。绿松石属优质玉材，清代称之为天国宝石，视为吉祥幸福的圣物。

经过现代矿物学研究，绿松石是一种含水的铜铝磷酸盐，归类于磷酸盐矿物，化学式为 $\text{CuAl}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 。这是一种水流沉淀生成的矿物。绿松石在液态浸流沉淀生成的过程中颜色从蓝、绿色到浅绿、浅黄色。绿松石在现代宝玉石鉴定分类中被列为半宝石，其中蓝色的为贵重首饰石品种，蓝色及蓝绿色翠绿等色彩纯正，结构致密者皆可为高端艺术雕刻的首选，绿松石因其绝美的色泽是一种东西方传承共赏的宝玉石。用价比黄金来形容绿松石已不贴切。目前，天然绿松石成品的市价是每克 300 元到 1500 元左右，最高品质的已达每克 5000 元或者更高。



为了改善一些品质较差的天然绿松石的外观、颜色，提高耐久度和使之易打磨抛光而不易破碎，ED 通常需要对天然绿松石进行改质。这种做法通常珠宝界是认可

的，毕竟优质的绿松石太少。常用的改质方法之一为注蜡。因为绿松石密度比较低，注蜡可以填补表面的微小气孔，避免遭受污染，这是一种很古老的工艺，过蜡以后绿松石颜色会自然变深，也更具观赏性，色泽纹理变的更清晰漂亮。

另一种主要改质方法为扎克瑞 (Zachery) 处理技术，其受专利保护，工艺未经公开，可以改善绿松石的颜色，显著减少孔隙度。经该方法处理的绿松石在裂隙附近会出现比较深的蓝色富集现象，据文献报道存在存在钾元素的异常升高现象。

经过改善优化工序的绿松石，时间久了会出现老化现象，所以这一类宝石价值较低，没有收藏价值，因此在鉴定工作中需要了解其处理过程。对绿松石的鉴定目前以显微镜下观察为主，当镜下观察判断稍有模糊时，需要其它检测方式的辅助。钙是天然矿物中最常见的元素，绿松石中也含有钙，据文献报道，天然绿松石中钙含量一般高于钾。由于扎克瑞处理会导致钾元素的异常升高，所以测试绿松石中的钾钙比是鉴定扎克瑞处理的一种辅助手段。使用能量色散型 X 射线荧光光谱 (EDX)，可以完成元素的定性定量分析，而且完全无损、方便灵活。本试验中我们尝试使用 EDX 对绿松石中的钾钙比进行了测试，作为显微镜观察的辅助，可以显著提高扎克瑞处理的鉴定成功率。

实验部分

1.1 仪器

EDX-7000 能量色散型 X 射线荧光分析仪



1.2 测试条件

分析条件: easy

分析方法: 定性半定量分析

激发电压: 50 kV/15 kV

测试光阑: 3 mm

滤光片: none

积分时间: 60 s

1.3 样品

经显微镜观察后, 判断为可能有处理的样品。

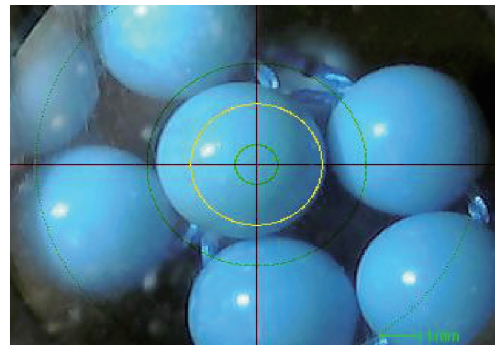
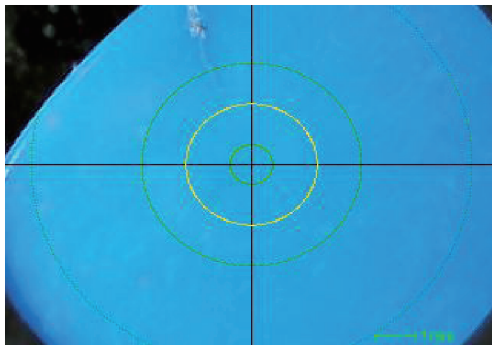


图1 绿松石样品1#及测试状态

图2 绿松石样品2#及测试状态

1.4 样品前处理

将样品放入仪器样品仓中直接进行测试。

■ 结果讨论

2.1 测试部分

2.1.1 绿松石 1# 测试结果

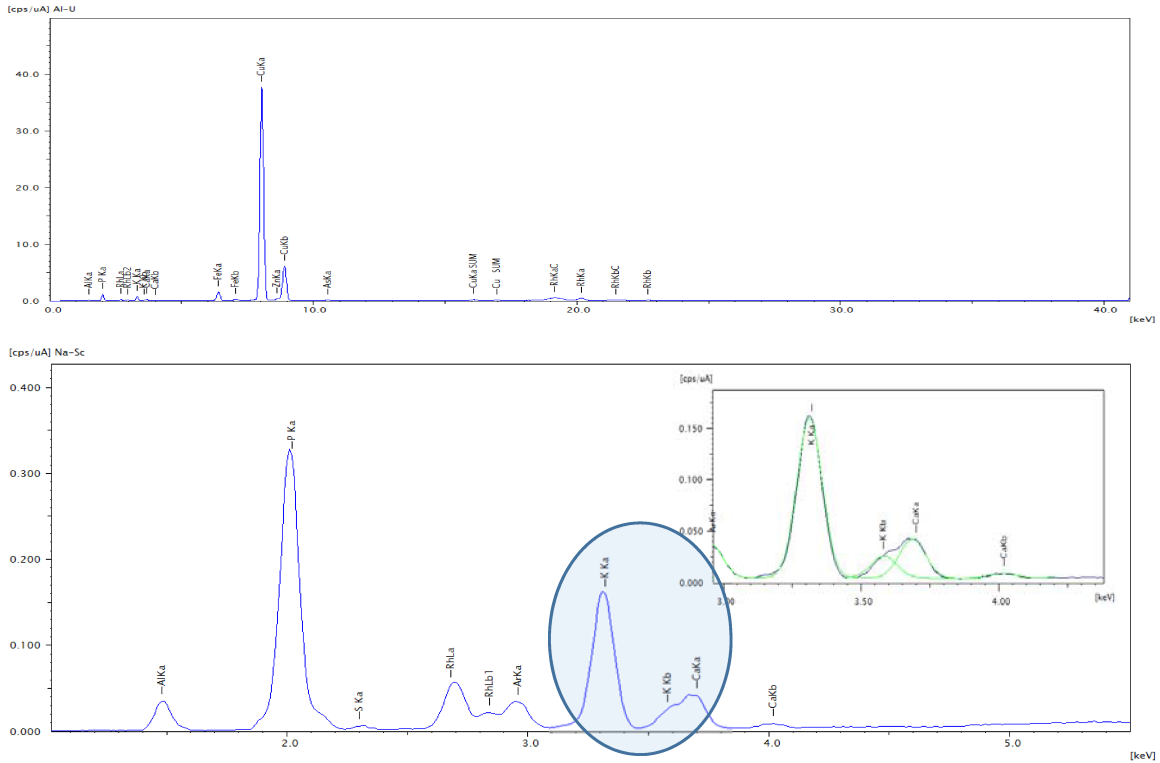


图3 绿松石样品1#测试谱图

绿松石化学式为 $\text{CuAl}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ，谱图中主量元素 Al、P 和 Cu 谱峰明晰。同时出现的 K、Ca、Fe 和 Zn 等元素可能为伴生矿物元素或处理过程引入。鉴定扎克瑞处理的关键指标为钾钙比，绿松石是一种含水的铜铝磷酸盐，化学式为 $\text{CuAl}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 。上图 EDX 测试谱图中，主量元素 Al、P 和 Cu 均得到明晰的谱峰，也观察到 Fe、Zn、K 和 Ca 等元素，可能为伴生矿物或加工处理过程所引入。K 和 Ca 元素的含量比是判断是否有经过扎克瑞处理的一项参考性指标。KK β 峰 (3.59 keV) 与 CaK α 峰 (3.69 keV) 能量相近，相差仅 0.1 keV，在分辨率不足的仪器中两者完全重合，但我们所使用的高分辨 EDX-7000 具有高灵敏度和分辨率，仍可将 KK β 与 CaK α 进行一定的分离，配合软件中的峰剥离技术，得到十分理想的谱峰拟合效果。图 3 中对 K 和 Ca 处谱峰的放大图中，绿色轮廓线即为拟合峰，与黑色的谱峰实际轮廓十分吻合。通过基本参数法 (FP 法) 计算得到该样品中各元素含量如下图：

分析 报告

Report No.

样品信息		
样品名称	text-1-oxide	
测定日時	2017/03/30 11:34:44	
注释	Quick&easy Air-Metal	
分析组	easy-30s	
操作者		
定量结果		
元素	结果	3*标准偏差 处理-计算 线 强度
P2O5	55.542 %	[0.547] 定量分析-FP P Ka 3.083
Al2O3	27.084 %	[0.855] 定量分析-FP AlKa 0.289
CuO	10.813 %	[0.031] 定量分析-FP CuKa 303.925
K2O	4.590 %	[0.059] 定量分析-FP K Ka 1.759
CaO	0.890 %	[0.019] 定量分析-FP CaKa 0.446
Fe2O3	0.647 %	[0.009] 定量分析-FP FeKa 9.861
SO3	0.433 %	[0.053] 定量分析-FP S Ka 0.038

图4 绿松石样品1#定性半定量结果

在绿松石中各元素均以化合物形态存在，按化学式中各元素的价态设置化合物形态，以FP法得到以上数据结果。由于判定指标为K和Ca元素的含量比例，通过元素在化合物中的质量分数计算得到K和Ca元素的含量及比例如表1。EDX软件中可以设置表1中的计算过程直接得到K/Ca比值。下表中，KCa比值高达5.99，综合文献报道和鉴定行业用户的判定经验(图4为相关文献截图)，未经过扎克瑞处理的天然绿松石KCa比值一般在3以内，1#样品中明显偏高的KCa比值验证了鉴定者在显微镜下观察时的怀疑，该样品确定已经过扎克瑞处理。

表1 绿松石样品1#K/Ca比值计算

K ₂ O(%)	CaO(%)	K(%)	Ca(%)	K/Ca ratio
4.59	0.89	3.81	0.64	5.99

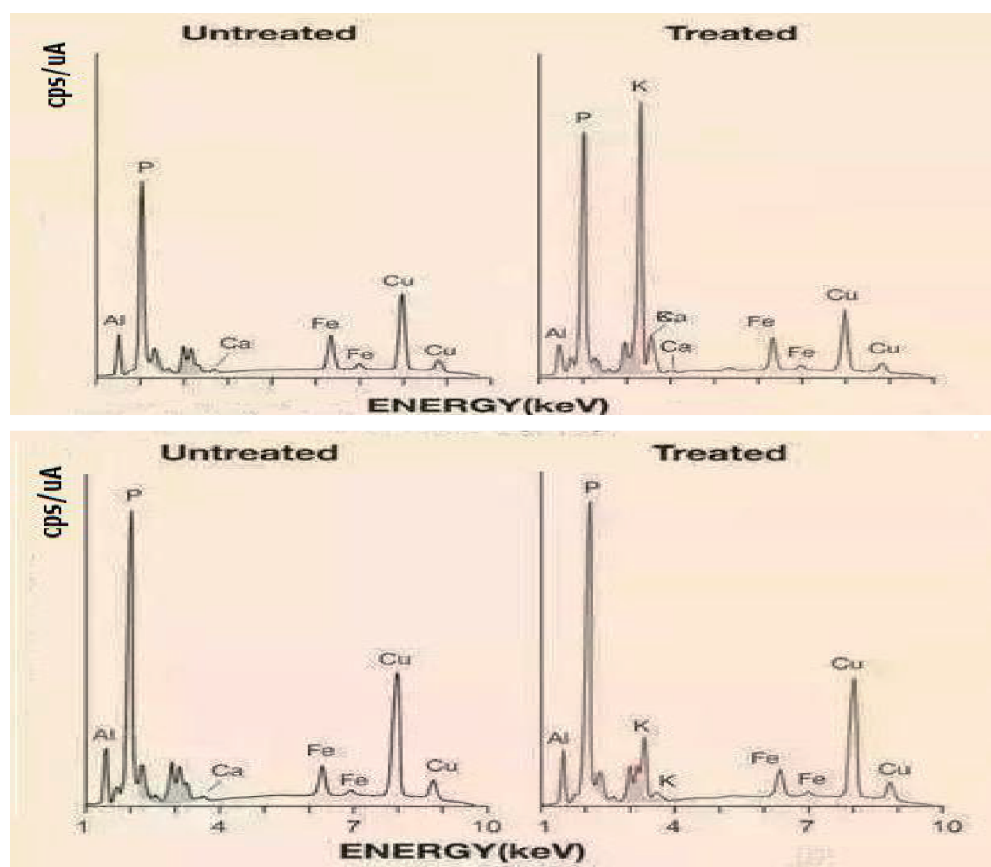


图5 文献中天然和经扎克瑞处理的绿松石测试谱图

2.1.2 绿松石 2# 测试结果

使用相同条件测试绿松石 2#。将所得谱图与 1# 重叠，如图 5。由于绿松石 2# 为项链，测试时使用了迈拉膜垫板，Al 和 P 两个轻元素强度被迈拉膜吸收，但 K 和 Ca 强度较 1# 更高。各成分含量如图 6。

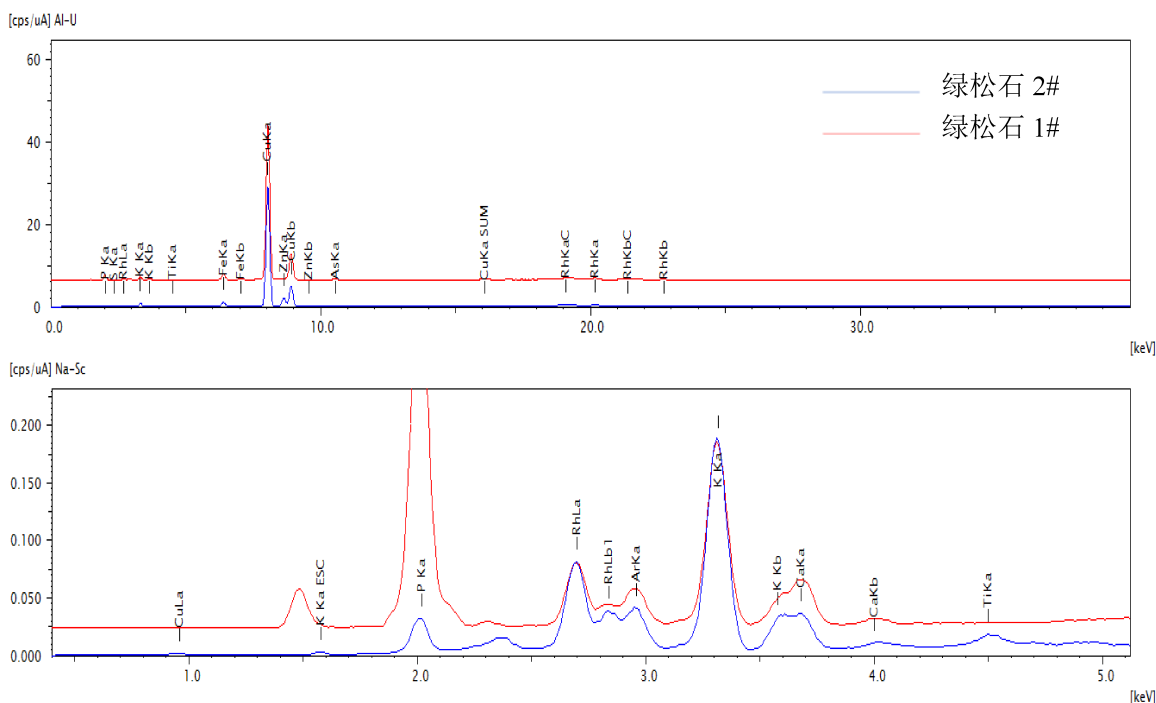


图6 绿松石样品2#测试谱图

分析 报告

Report No.

样品信息	
样品名称	H-ABP108130-oxide
测定日時	2017/03/29 14:24:14
注释	Quick&easy Air-Metal
分析组	easy-30s
操作者	

元素	结果	3σ标准偏差	处理-计算	线	强度
CuO	42.115 %	[0.128]	定量分析-FP	CuKa	239.123
P2O5	28.330 %	[0.884]	定量分析-FP	P Ka	0.263
K2O	17.613 %	[0.211]	定量分析-FP	K Ka	2.036
SO3	4.711 %	[0.898]	定量分析-FP	S Ka	0.198
CaO	2.611 %	[0.057]	定量分析-FP	CaKa	0.327
ZnO	2.444 %	[0.025]	定量分析-FP	ZnKa	16.300
Fe2O3	1.729 %	[0.028]	定量分析-FP	FeKa	7.244
TiO2	0.448 %	[0.052]	定量分析-FP	TiKa	0.365

图7 绿松石样品2#定性半定量结果

同绿松石 1#, 计算得到绿松石 2# 的 K/Ca 比值为 7.84, 远远超出未经处理的天然绿松石钾钙比, 证实了鉴定者在显微镜下观察时的怀疑, 该样品确定经过了扎克瑞处理。

表2 绿松石样品2#K/Ca比值计算

K ₂ O(%)	CaO(%)	K(%)	Ca(%)	K/Ca ratio
17.61	2.61	14.62	1.87	7.84

结论

本文使用能量色散型 X 射线荧光分析仪 (EDX), 对显微镜下鉴定怀疑为扎克瑞处理的绿松石进行测试, 检测到钾钙比这一指标远远超出未经处理的天然绿松石, 与显微镜的鉴定得到互相验证。因 EDX 完全无损、方便快捷的使用特点, 与显微镜结合可以明显增加扎克瑞处理绿松石的鉴定成功率。