



中华人民共和国国家标准

GB/T 36168—2018

绿松石 鉴定

Turquoise—Testing

佛山市中耀教育科技有限公司

2018-05-14 发布

2018-12-01 实施

国家市场监督管理总局
中国国家标准化管理委员会 发布

目 次

前言	I
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 绿松石鉴定	1
5 绿松石常见优化处理方法及鉴定特征	3
6 再造绿松石鉴定特征	5
附录 A (资料性附录) 绿松石的红外吸收光谱	6
附录 B (资料性附录) 浸蜡绿松石的红外吸收光谱	7
附录 C (资料性附录) 丙烯酸酯类胶粘剂充填绿松石的红外吸收光谱	10
附录 D (资料性附录) 含双酚 A 型环氧树脂的胶粘剂充填绿松石的红外吸收光谱	11
附录 E (资料性附录) $\nu(\text{C}=\text{O})$ 及 $\delta(\text{OH}^-)$ 吸收峰的积分面积测量方法示意	12
附录 F (资料性附录) 质地优化绿松石的鉴定: X 射线荧光光谱成分分析法	13
附录 G (资料性附录) 质地优化绿松石的鉴定: 浸提液 pH 值分析法	14
参考文献	15

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由中华人民共和国自然资源部提出。

本标准由全国珠宝玉石标准化技术委员会(SAC/TC 298)归口。

本标准起草单位：安徽省地质实验研究所(国土资源部合肥矿产资源监督检测中心)、国家珠宝玉石质量监督检验中心、安徽省马鞍山市松源宝石有限公司、深圳赛菲尔珠宝首饰有限公司、国家金银制品质量监督检验中心(上海)、山东蓝天首饰有限公司。

本标准主要起草人：戴慧、柯捷、左锐、张健、刘文长、苏隼、蒋小平、梁述廷、邓谦、张青、戴正之、陈丁滢、陆太进、李道鹤、王卓、赵航、程晓宇、梁铁。

佛山市中耀教育科技有限公司

绿松石 鉴定

1 范围

本标准规定了天然和经优化处理绿松石的鉴定特征及鉴定方法。
本标准适用于绿松石鉴定。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 16552 珠宝玉石 名称

GB/T 16553 珠宝玉石 鉴定

3 术语和定义

GB/T 16552、GB/T 16553 界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

绿松石 turquoise

一种含水铜铝磷酸盐的隐晶质矿物集合体,主要化学成分 $\text{CuAl}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 可含少量高岭石、石英、黄铁矿、云母、磷铝石、铁的氧化物和氢氧化物等。

3.2

充填 filling

将蜡、树脂型胶粘剂、无机胶粘剂等材料填入绿松石的裂隙、孔隙,或灌注绿松石,以改善其耐久性和外观。

3.3

质地优化 texture enhancement

在一定温度、压力和电解质的作用下,不同程度地改善绿松石表层、近表层的质地以及光学、力学性质。又称质地改善或致密度优化。

3.4

染色处理 dyeing

将染料或有色树脂(染料和树脂的混合物)、有色蜡(染料和蜡的混合物)等材料渗入绿松石,以改善或改变其颜色。

3.5

浸提液 leaching solution

将绿松石按一定的质量比浸入蒸馏水中,在常压下沸水浴加热一定时间后获得的溶液。

4 绿松石鉴定

4.1 鉴定特征

4.1.1 化学成分

绿松石矿物的理论化学式为 $\text{CuAl}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 其中 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 可呈完全类质同象替

代,其富 Al^{3+} 端员称为绿松石。

4.1.2 结晶习性

通常呈隐晶质集合体。单晶体极少见,三斜晶系,偶见沿 C 轴呈扁平短柱状晶形。

4.1.3 光学性质

4.1.3.1 颜色

浅至中等蓝色、蓝绿色、绿色、黄绿色,常见黑、黄褐、白色网纹或杂质。

4.1.3.2 光泽

蜡状光泽、玻璃光泽、土状光泽。

4.1.3.3 透明度

不透明至微透明。

4.1.3.4 折射率

1.61~1.65。

4.1.3.5 双折射率

集合体不可测。

4.1.3.6 紫外可见吸收光谱

430 nm 吸收带或 430 nm、422 nm 吸收带,600 nm~800 nm 宽大吸收带。

4.1.3.7 光性特征

非均质集合体,单晶体为二轴晶、正光性。

4.1.3.8 荧光观察

长波:无至弱,绿黄或蓝绿、蓝色;短波:无。

4.1.4 力学性质

4.1.4.1 摩氏硬度

3~6。

4.1.4.2 密度

多为 $2.4 \text{ g/cm}^3 \sim 2.9 \text{ g/cm}^3$ 。

4.1.5 放大检查

隐晶质结构为主,次为团粒状、流纹状及网脉状结构。

4.1.6 红外吸收光谱

绿松石的红外吸收光谱由 PO_4^{3-} 、 OH^- 及 H_2O 基团的振动吸收所致,主要表现为 1117 cm^{-1} 附近

PO_4^{3-} 的伸缩振动吸收峰, $3\ 509\ \text{cm}^{-1}$ 、 $3\ 466\ \text{cm}^{-1}$ 附近 OH^- 的伸缩振动吸收峰, $3\ 304\ \text{cm}^{-1}$ 、 $3\ 087\ \text{cm}^{-1}$ 附近 H_2O 的伸缩振动吸收谱, $1\ 649\ \text{cm}^{-1}$ 附近 H_2O 的弯曲振动吸收带, $900\ \text{cm}^{-1} \sim 800\ \text{cm}^{-1}$ 一带 OH^- 的弯曲振动吸收峰, $700\ \text{cm}^{-1} \sim 400\ \text{cm}^{-1}$ 之间 PO_4^{3-} 的弯曲振动吸收峰。参见附录 A。

4.2 鉴定方法

应符合 GB/T 16553 的规定。

5 绿松石常见优化处理方法及鉴定特征

5.1 浸蜡

5.1.1 放大检查

孔隙、裂隙等处可见蜡的残余, 针刺常呈粉状。

5.1.2 荧光观察

长波紫外灯: 中至弱, 蓝白或绿白色; 短波紫外灯: 无。

5.1.3 红外吸收光谱

见 $2\ 920\ \text{cm}^{-1}$ 、 $2\ 850\ \text{cm}^{-1}$ 附近吸收峰, 以及 $2\ 960\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1\ 470\ \text{cm}^{-1}$ 附近弱吸收峰。可出现 $1\ 732\ \text{cm}^{-1}$ 附近羰基的伸缩振动 [$\nu(\text{C}=\text{O})$] 弱吸收峰, 但其积分面积不超过 $2\ 850\ \text{cm}^{-1}$ 附近亚甲基的对称伸缩振动吸收峰 [$\nu_s(\text{CH}_2)$] 积分面积的 $1/2$ 。参见附录 B。测试前应充分清洁样品表面, 以避免油脂等的干扰; 必要时可局部轻微抛光后测试。

5.2 树脂型胶粘剂充填

5.2.1 光泽

常呈蜡状光泽、树脂光泽。

5.2.2 放大检查

较大的裂隙或孔隙中可见胶状充填物, 其光泽弱于绿松石, 针刺出现凹坑, 无粉状物。将暗色染料或围岩加入胶粘剂中、局部充填以模仿天然绿松石网纹者, 有时可见其中的气泡或矿物细碎颗粒等物质。经树脂类胶粘剂充填的绿松石可再浸蜡, 因此观察时要注意剔除裂隙或孔隙表层的蜡。

5.2.3 红外及拉曼光谱

5.2.3.1 丙烯酸酯类胶粘剂充填

红外吸收光谱在 $1\ 732\ \text{cm}^{-1}$ 附近出现较强的吸收峰, 同时出现 $2\ 927\ \text{cm}^{-1}$ 、 $2\ 853\ \text{cm}^{-1}$ 附近吸收峰, 且 $1\ 732\ \text{cm}^{-1}$ 附近 $\nu(\text{C}=\text{O})$ 吸收峰的积分面积大于 $2\ 853\ \text{cm}^{-1}$ 附近 $\nu_s(\text{CH}_2)$ 吸收峰的积分面积。参见附录 C。测试前应充分清洁样品表面, 以避免油脂等的干扰; 必要时局部轻微抛光后测试, 以减轻或消除表面蜡的干扰。

5.2.3.2 含双酚 A 型环氧树脂的胶粘剂充填

红外光谱特征峰为 $1\ 510\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1\ 610\ \text{cm}^{-1}$ 附近吸收峰, 以及酸酐与环氧树脂固化形成的酯基等所

致 $1\,732\text{ cm}^{-1}$ 附近吸收峰, 参见附录 D。在其拉曼光谱中, 见 $1\,610\text{ cm}^{-1}$ 附近特征峰, 以及 $3\,060\text{ cm}^{-1}$ 附近的特征峰。

5.2.3.3 其他树脂型胶粘剂充填

红外或拉曼光谱检测见相应的特征吸收峰。

5.2.4 充填程度及表示方法

5.2.4.1 轻度至一般程度充填时, 其红外吸收光谱中 $1\,732\text{ cm}^{-1}$ 附近 $\nu(\text{C}=\text{O})$ 与 838 cm^{-1} 附近 OH^- 的弯曲振动 [$\delta(\text{OH}^-)$] 吸收峰积分面积的比值 ≤ 1 。按 GB/T 16552 的规定, 表示为优化(应附注说明)。积分面积的测量方法参见附录 E。

5.2.4.2 严重充填时, 其红外吸收光谱中 $1\,732\text{ cm}^{-1}$ 附近 $\nu(\text{C}=\text{O})$ 与 838 cm^{-1} 附近 $\delta(\text{OH}^-)$ 吸收峰积分面积的比值 > 1 。按 GB/T 16552 的规定, 表示为处理。

注: 当样品的充填程度不均匀时, 可根据样品主体的充填程度给出检测, 并附注说明其充填程度的不均匀情况。

5.3 质地优化

5.3.1 肉眼观察

颜色通常较为鲜艳, 断面颜色不均匀, 通常表层色深、内部色浅, 颜色突变或渐变; 质地较为坚硬, 呈玻璃光泽, 少数样品处理后呈微透明。

5.3.2 放大检查

团粒状、流纹状、网脉状结构, 表面可见细微应力裂纹。

5.3.3 红外吸收光谱

部分质地优化绿松石样品的红外吸收光谱中可见 $1\,440\text{ cm}^{-1}$ 附近的宽缓吸收峰。

注: 个别天然绿松石的红外吸收光谱中亦可出现杂质所致 $1\,440\text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收峰。

5.3.4 化学成分分析

其表层化学成分中钾含量相对较高, 由表层向内钾含量逐渐降低。利用能量色散 X 射线荧光光谱仪鉴别质地优化绿松石的方法参见附录 F。

5.3.5 浸提液的 pH 值

其浸提液 pH 值呈中性至弱碱性。未经优化处理绿松石的浸提液 pH 值呈中性至酸性。测试方法参见附录 G。

5.4 染色处理

5.4.1 放大检查

偶见染色剂沿裂隙分布。

5.4.2 紫外可见吸收光谱

常见 677 nm 吸收带。由于染色剂品种繁多, 若未出现 677 nm 吸收带, 并不能说明未经染色, 应结合其他测试数据进行综合判断。

5.4.3 红外或拉曼光谱

绿松石的染色处理通常伴随充填,红外或拉曼光谱分析可检测到充填物特征峰。

6 再造绿松石鉴定特征

6.1 绿松石碎块胶结

6.1.1 颜色

蓝色、蓝绿色、绿色、黄绿色,碎块之间颜色有差异、不连续过渡,碎块间为黑色或褐色胶结物,呈网状分布。

6.1.2 成分

碎块成分同天然绿松石,胶结物成分为树脂型胶粘剂、黑色染料及其他物质的粉末。

6.1.3 放大检查

可见碎块边界,碎块间结构不一致、无连续性,胶结物中黑色染料浓集、针刺进时出现凹坑。

6.1.4 红外吸收光谱

同树脂型胶粘剂充填绿松石。

6.1.5 发光图像分析

常见不同碎块间荧光颜色、强度有差异。

6.2 绿松石粉末压制

6.2.1 颜色

均匀的蓝色,可有人造黑色网纹。

6.2.2 成分

主要为绿松石粉末、树脂型胶粘剂和黑色染料等。

6.2.3 放大检查

见均匀的尘点状蓝色绿松石,缺失天然绿松石中自然分布的杂质矿物,黑色网纹中见染料浓集。

6.2.4 红外吸收光谱

有时 $3\ 087\ \text{cm}^{-1}$ 附近绿松石结晶水所致吸收峰不完整,其他特征同树脂型胶粘剂充填绿松石。

附录 A
(资料性附录)
绿松石的红外吸收光谱

图 A.1 为反射法测得的绿松石的红外吸收光谱。图谱经过了 K-K 变换。

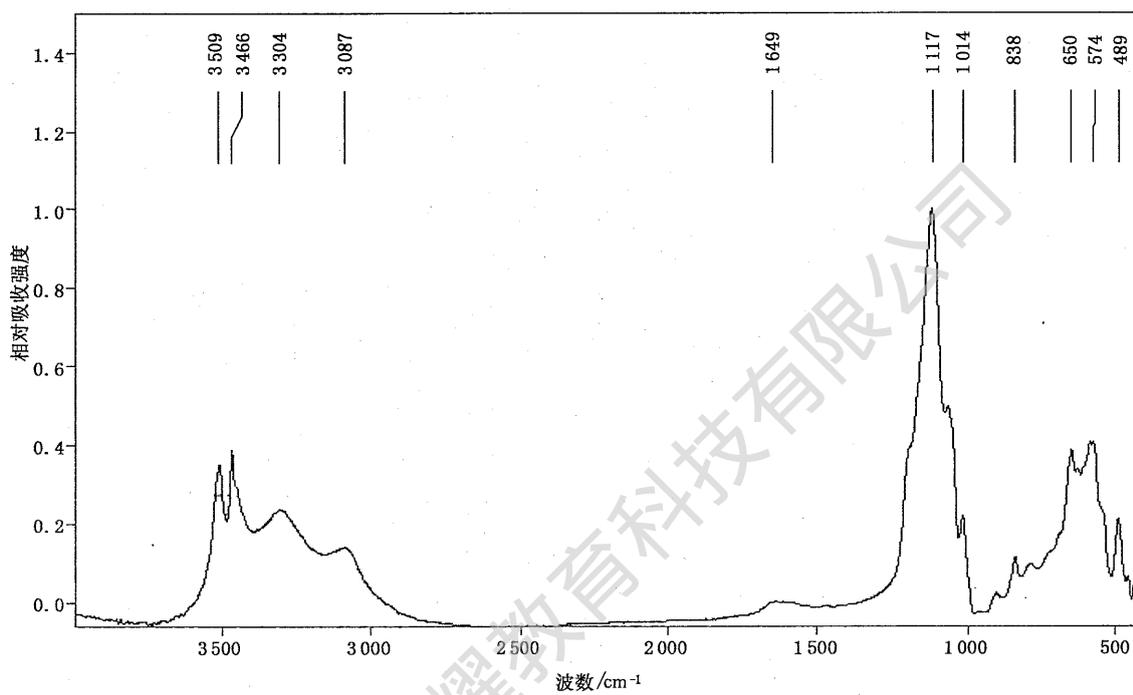


图 A.1 绿松石红外吸收光谱图

附录 B

(资料性附录)

浸蜡绿松石的红外吸收光谱

B.1 概述

浸蜡为绿松石加工过程中的传统工艺,所使用的蜡为固体石蜡或混合蜡。将绿松石浸入熔融的固体石蜡或混合蜡中,可遮掩其表面的微小孔隙或裂隙。石蜡是由石油分馏而来、以十六烷以上的正构烷烃为主要成分的混合物;川蜡又称虫蜡、虫白蜡,主产于四川,为寄生于女贞树上的白蜡虫的分泌物,主要成分是二十六酸二十六酯;混合蜡为石蜡和川蜡的混合物。

B.2 浸石蜡绿松石的红外吸收光谱

图 B.1 为反射法测得的浸石蜡绿松石红外吸收光谱。图谱经过了 K-K 变换。

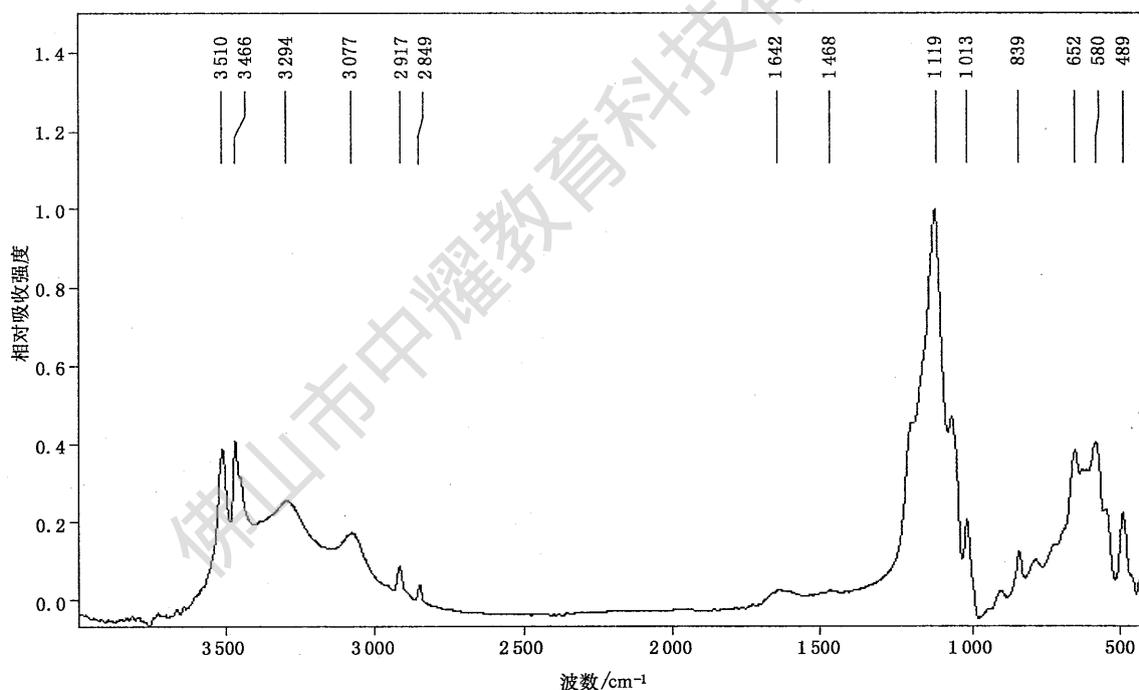


图 B.1 浸石蜡绿松石的红外光谱

B.3 浸混合蜡绿松石的红外吸收光谱

B.3.1 浸混合蜡绿松石的红外吸收光谱特征

图 B.2 为反射法测得的浸混合蜡绿松石的红外吸收光谱,1 732 cm^{-1} 处见明显的 C=O 吸收峰。图谱经过了 K-K 变换。

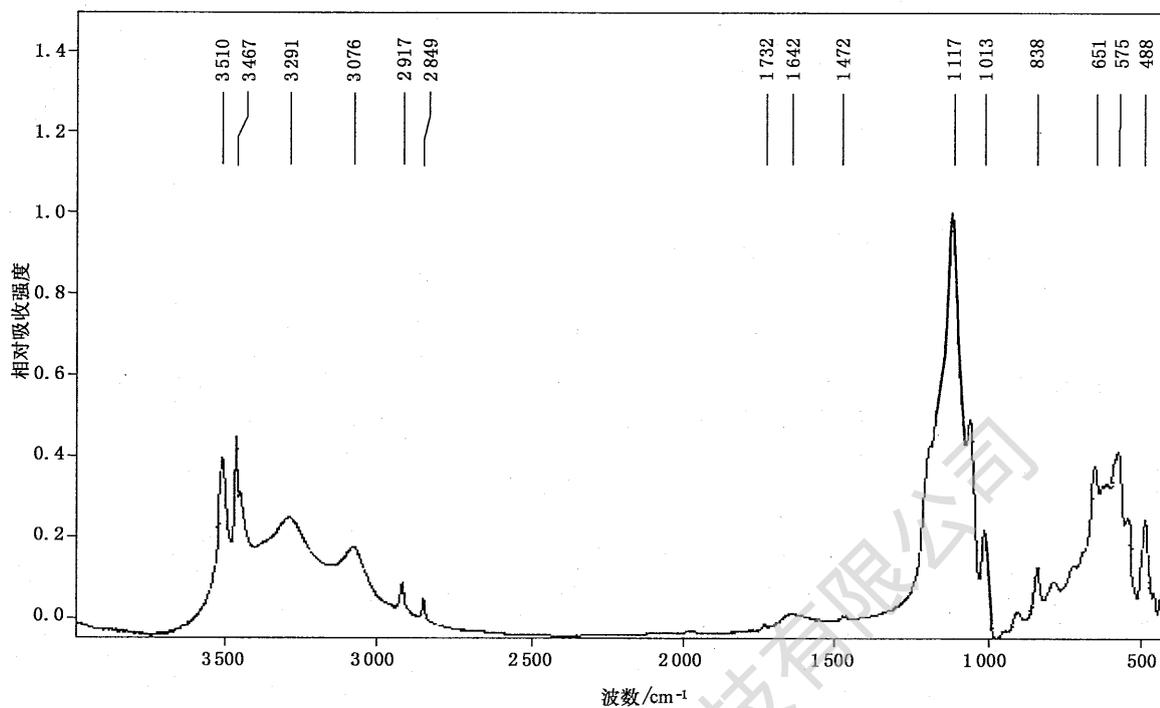


图 B.2 浸混合蜡绿松石的红外光谱

B.3.2 $\nu(\text{C}=\text{O})$ 与 $\nu_s(\text{CH}_2)$ 吸收峰的积分面积测量方式

图 B.3 为图 B.2 中 $\nu(\text{C}=\text{O})$ 与 $\nu_s(\text{CH}_2)$ 吸收峰的积分面积测量方式示意图。

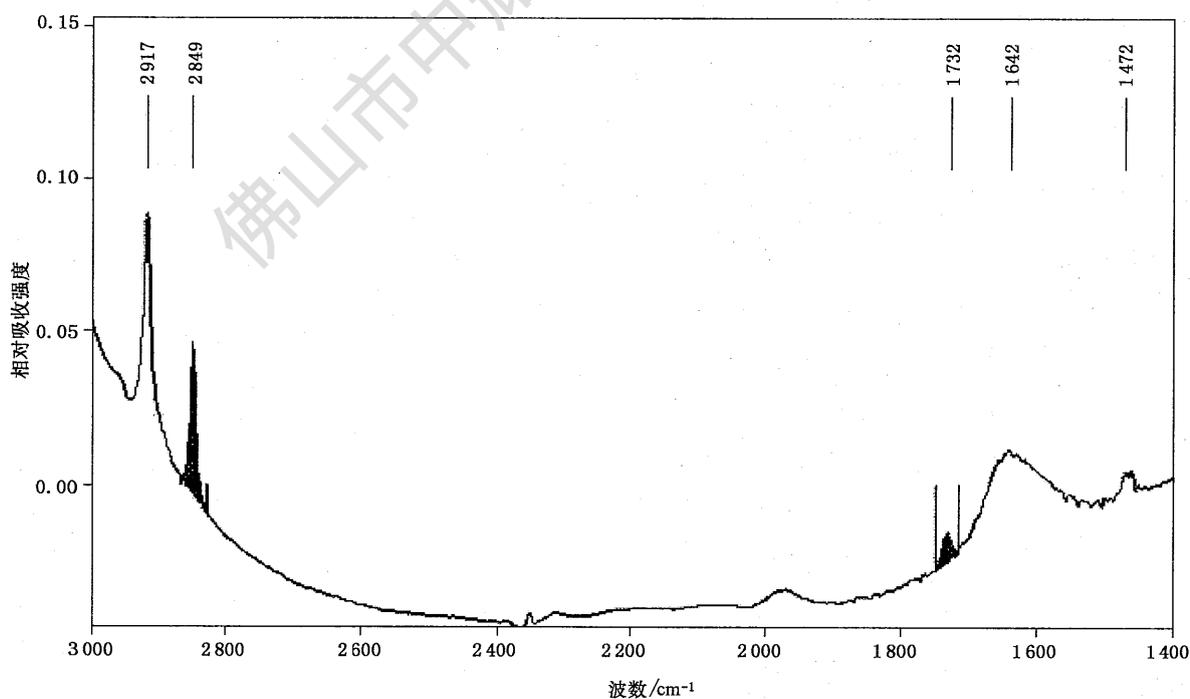


图 B.3 $\nu(\text{C}=\text{O})$ 与 $\nu_s(\text{CH}_2)$ 吸收峰的积分面积测量方式示意图

B.3.3 $\nu(\text{C}=\text{O})$ 与 $\nu_s(\text{CH}_2)$ 吸收峰的积分报告

表 B.1 为图 B.2 中 $\nu(\text{C}=\text{O})$ 与 $\nu_s(\text{CH}_2)$ 吸收峰的积分报告。

表 B.1 $\nu(\text{C}=\text{O})$ 与 $\nu_s(\text{CH}_2)$ 吸收峰的积分报告

振动模式	峰位 cm^{-1}	积分面积	频率范围 cm^{-1}
$\nu_s(\text{CH}_2)$	2 849	0.509	2 867~2 827
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1 732	0.153	1 750~1 717

佛山市中耀教育科技有限公司

附录 C
(资料性附录)

丙烯酸酯类胶粘剂充填绿松石的红外吸收光谱

C.1 概述

丙烯酸酯类胶粘剂品种繁多、使用方便、黏结强度高、耐久性好,并且无毒、无臭、环保,应用非常广泛,为绿松石充填常用的胶粘剂之一。

C.2 红外吸收光谱

图 C.1 为反射法测得的丙烯酸酯类胶粘剂充填绿松石红外吸收光谱。图谱经过了 K-K 变换。

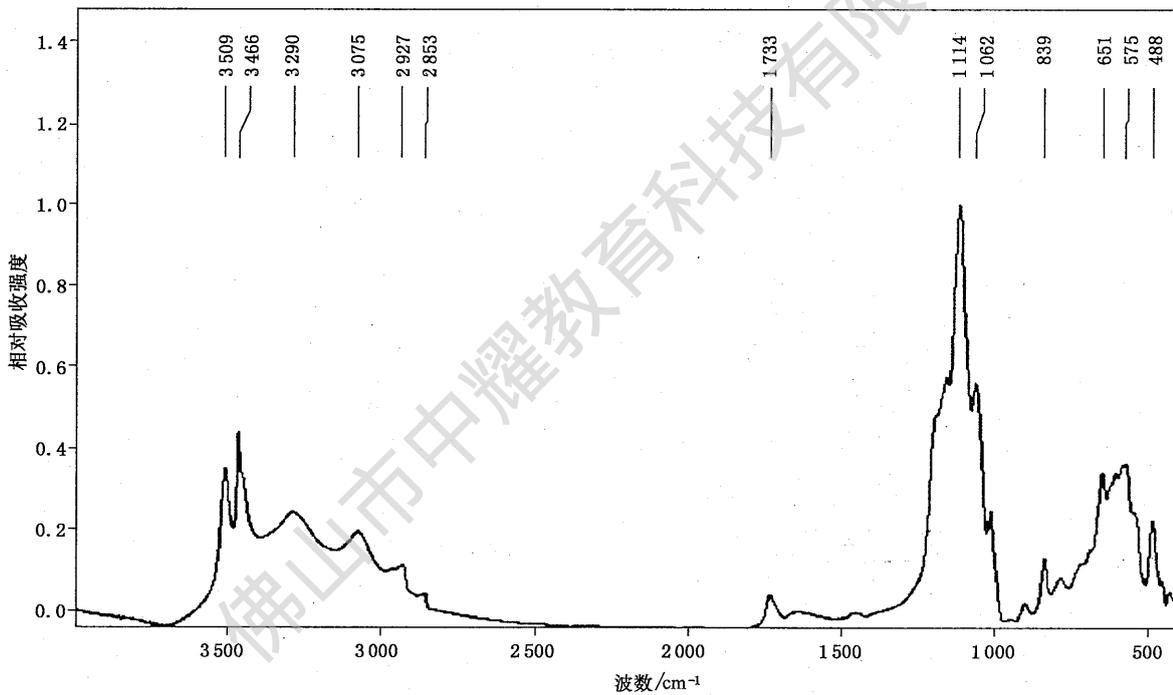


图 C.1 丙烯酸酯类胶粘剂充填绿松石的红外吸收光谱

附录 D

(资料性附录)

含双酚 A 型环氧树脂的胶粘剂充填绿松石的红外吸收光谱

D.1 概述

双酚 A 型环氧树脂是环氧树脂中产量最大、使用最广泛的品种,为充填绿松石常用的胶粘剂之一。双酚 A 型环氧树脂能与多种固化剂、催化剂及添加剂形成多种性能优异的固化物,并且具有很高的透明度,粘接强度高,耐腐蚀,为宝玉石充填中使用最广泛的胶粘剂。在绿松石行业中,常使用经过丙烯酸酯改性的环氧树脂。

D.2 红外吸收光谱

图 D.1 为反射法测得的含双酚 A 型环氧树脂(酸酐固化)的胶粘剂充填绿松石的红外吸收光谱。图谱经过了 K-K 变换。

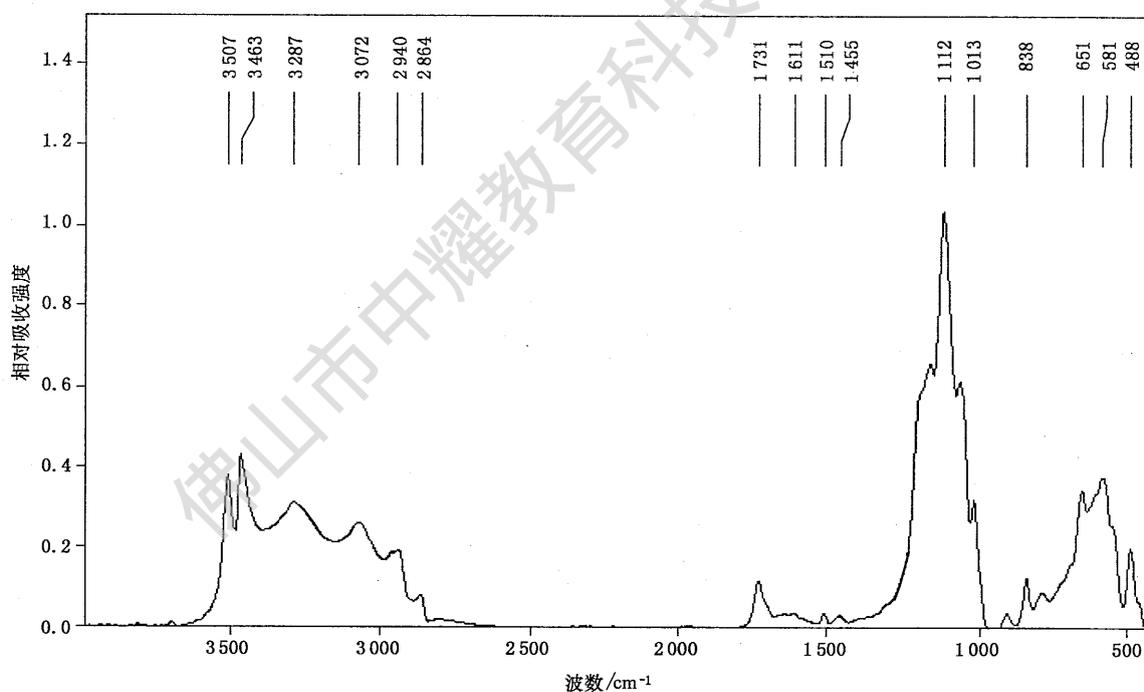


图 D.1 含双酚 A 型环氧树脂的胶粘剂充填绿松石的红外吸收光谱

附录 E
(资料性附录)

$\nu(\text{C}=\text{O})$ 及 $\delta(\text{OH}^-)$ 吸收峰的积分面积测量方法示意

图 E.1 为 $\nu(\text{C}=\text{O})$ 、 $\delta(\text{OH}^-)$ 吸收峰的积分面积示意图,表 E.1 为 $\nu(\text{C}=\text{O})$ 、 $\delta(\text{OH}^-)$ 吸收峰的积分报告。

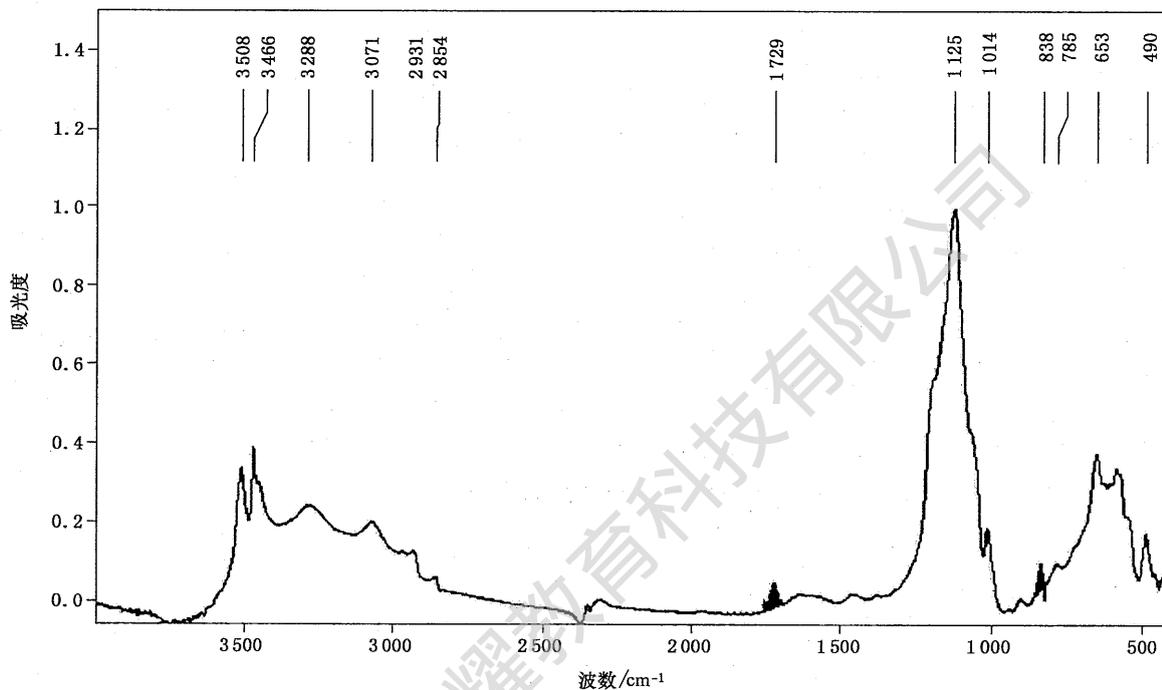


图 E.1 $\nu(\text{C}=\text{O})$ 、 $\delta(\text{OH}^-)$ 吸收峰的积分面积示意图

表 E.1 $\nu(\text{C}=\text{O})$ 、 $\delta(\text{OH}^-)$ 吸收峰的积分报告

振动模式	峰位 cm^{-1}	积分面积	频率范围 cm^{-1}
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1 729	1.841	1 764~1 701
$\delta(\text{OH}^-)$	838	1.280	867~822

附录 F
(资料性附录)

质地优化绿松石的鉴定: X 射线荧光光谱成分分析法

F.1 概述

绿松石的质地优化过程中有钾盐的参与, X 射线荧光光谱仪测试时显示其钾的含量异常偏高, 主要集中在样品表面且分布相对均匀。天然绿松石不含钾或由杂质带入少量的钾, 钾的分布不均匀。据此, 可利用能量色散 X 射线荧光光谱仪识别经质地优化的绿松石。波长色散 X 射线荧光光谱仪检测极易导致绿松石变色, 慎用。

F.2 测试方法

利用 X 射线荧光光谱仪测试绿松石中的钾含量时, 需要配置相应钾含量的标准物质, 建立工作曲线, 方可得到较为准确的测试结果。必要时采用微区分析 X 射线荧光光谱仪测试。

F.3 测试结果分析

F.3.1 K_2O 含量 $< 0.2\%$ 时, 样品未经质地优化。

F.3.2 K_2O 含量 $> 1\%$ 时(测试时应避开明显的杂质), 样品经过了质地优化。

F.3.3 K_2O 的含量在 $0.2\% \sim 1\%$ 之间时, 进行微区多点测试。若仅个别测试点 K_2O 的含量 $> 0.2\%$, 其他测试点 K_2O 的含量 $< 0.2\%$, 样品未经质地优化; 若各测试点 K_2O 的含量均在 $0.2\% \sim 1\%$ 之间, 需结合其他测试综合分析。

附 录 G
(资料性附录)

质地优化绿松石的鉴定:浸提液 pH 值分析法

G.1 测试方法

将待测绿松石与蒸馏水按 1 : 5 的质量比混合后放入玻璃烧杯中,水浴加热 30 min 后,利用 pH 计或离子计测试浸提液的 pH 值。

G.2 测试结果分析

- G.2.1 当 pH 值 < 5.5 时,样品未经质地优化。
- G.2.2 当 pH 值 > 7.5 时,样品很可能经过了质地优化。
- G.2.3 $5.5 \leq \text{pH 值} \leq 7.5$ 时,需结合其他测试综合分析。

佛山市中耀教育科技有限公司

参 考 文 献

- [1] GB/T 2943—2008 胶粘剂术语
 - [2] GB/T 13553—1996 胶粘剂分类
 - [3] DB34/T 2041—2014 绿松石鉴定与分级
-

佛山市中耀教育科技有限公司

佛山市中耀教育科技有限公司

中华人民共和国
国家标准
绿松石 鉴定
GB/T 36168—2018

*

中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100029)
北京市西城区三里河北街16号(100045)

网址 www.spc.net.cn

总编室:(010)68533533 发行中心:(010)51780238
读者服务部:(010)68523946

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

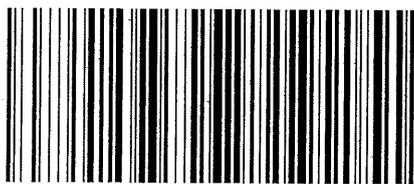
*

开本 880×1230 1/16 印张 1.25 字数 32 千字
2018年5月第一版 2018年5月第一次印刷

*

书号: 155066·1-60598 定价 21.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68510107



GB/T 36168—2018