

磷酸盐“加瓷”处理绿松石谱学特征研究

赵安迪^{1,3}, 陈全莉^{1,2,3*}, 郑晓华², 李璇^{1,3}, 吴燕茵^{1,3}, 鲍珮瑾^{1,3}

1. 中国地质大学(武汉)珠宝学院, 湖北 武汉 430074

2. 滇西应用技术大学珠宝学院, 云南 腾冲 679118

3. 湖北省珠宝工程技术研究中心, 湖北 武汉 430074

摘要 近几年市场上最新出现了一类“加瓷”绿松石,与绿松石原矿极为相似,这类“加瓷”绿松石是使用无机结合剂磷酸盐或硅酸盐作为添加物,对绿松石进行充填处理从而达到提高绿松石瓷度的目的,故以“加瓷”绿松石而得名。这类“加瓷”绿松石与天然绿松石的外观极为相似,目前对此类型绿松石的研究比较薄弱。使用常规宝石学仪器、红外光谱仪、X射线荧光光谱仪、紫外-可见分光光度计、荧光光谱仪对经磷酸盐“加瓷”处理的绿松石的化学成分组成特征以及振动光谱特征进行了系统的研究和分析。研究结果显示:经磷酸盐“加瓷”处理的绿松石均为隐晶质结构,表面多呈蜡状-玻璃光泽,有黑色或白色团块状色斑,分布有铁线,“加瓷”处理后绿松石的相对密度平均值(2.38)小于具有相似外观的天然绿松石(2.60);荧光整体呈惰性,但部分“加瓷”处理的绿松石在紫外荧光灯下会出现蓝白色荧光沿样品表面微裂隙分布的异常现象;使用X射线荧光(XRF)光谱仪对样品的成分进行测试分析,磷酸盐“加瓷”处理绿松石的主要化学成分偏离天然绿松石理论化学成分值, $\omega(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 在20.91%~39.45%之间, $\omega(\text{P}_2\text{O}_5)$ 在42.32%~53.46%之间, $\omega(\text{CuO})$ 在6.54%~11.38%之间, $\omega(\text{FeO}_T)$ 在0.43%~22.2%之间, $\omega(\text{SiO}_2)$ 在0.28%~4.52%之间, $\omega(\text{K}_2\text{O})$ 在0.05%~0.36%之间;磷酸盐“加瓷”处理绿松石的磷铝比为1.47~2.10,这一数值相比天然绿松石普遍较高;磷酸盐“加瓷”处理绿松石红外吸收光谱主要显示为结晶水、羟基水及磷酸根基团的振动光谱,振动频率与天然绿松石红外光谱基本一致;紫外-可见光谱表明磷酸盐“加瓷”处理绿松石的谱峰的位置相对于天然绿松石图谱稍有偏移但整体趋势一致;三维荧光光谱仪检测结果荧光较微弱,荧光中心强度变化范围较大。

关键词 绿松石;“加瓷”处理;宝石学特征;化学成分;谱学特征

中图分类号: P575.4 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2023)04-1192-07

引言

绿松石作为具有悠久历史的玉石^[1],深受大家的喜爱,在海外市场一向享有盛名。由于近年来过度开采与缺乏管控,导致优质绿松石的产出严重下降。为了满足市场需求,出现了大量优化处理的绿松石。优化处理可以改善疏松绿松石的颜色、光泽和致密度,使之具备优质绿松石外观。绿松石的优化处理通常采用填充的方法,根据充填物类型,可以分为有机物充填和无机物充填两大类^[2]。有机物充填多使用丙烯酸酯类聚合物及环氧树脂结合剂,此类样品一般具有油脂光泽、易老化、密度小、不耐久等不足,且红外吸收光谱

中羰基等吸收峰十分明显,由于近年来无机盐充填技术发展迅速,市场占比不断提高^[3]。目前市场上出现的一种采用无机盐“加瓷”处理绿松石方法,使用的结合剂主要成分为磷酸盐和玻璃胶。经过“加瓷”处理的绿松石常表现出较好的光泽和质地,犹如精美的瓷器外观,处理效果较好;“加瓷”处理绿松石充填物与天然绿松石的红外吸收光谱一致。目前对使用磷酸盐结合剂“加瓷”处理绿松石的谱学研究较为薄弱,因此对此类优化处理的绿松石的谱学特征进行系统测试和研究,具有重要的理论和实际意义。本工作主要选取磷酸盐“加瓷”处理绿松石和部分天然绿松石作为研究对象,通过红外光谱仪、紫外-可见分光光度计、X射线荧光光谱仪、荧光光谱仪,在对样品无损的前提下,对磷酸盐“加瓷”处理的绿

收稿日期: 2022-02-18, 修订日期: 2022-05-31

基金项目: 国家自然科学基金项目(41802042), 中国地质大学(武汉)珠宝检测技术创新中心基金项目(CIGTXM-03-202201)资助

作者简介: 赵安迪,女,1997年生,中国地质大学(武汉)珠宝学院硕士研究生 e-mail: zhaoandi@cug.edu.cn

* 通讯作者 e-mail: chenquanli_0302@163.com

松石进行了系统的测试和研究，并与天然绿松石进行综合对比分析，旨在揭示磷酸盐“加瓷”处理的绿松石的谱学特征、化学成分，以此来丰富无机盐“加瓷”处理绿松石的系统研究，为准确识别磷酸盐“加瓷”处理绿松石提供科学依据。

1 实验部分

选取 5 粒天然绿松石和 7 粒经磷酸盐“加瓷”处理的绿松

石进行测试和研究(见图 1)，样品均来自十堰绿松石批发市场。经磷酸盐“加瓷”处理绿松石样品的颜色包括蓝色，蓝绿色，颜色分布不均匀。12 粒样品均显示不同程度的土状—弱玻璃光泽，均不透明，使用磷酸盐“加瓷”处理的绿松石的相对密度为 2.30~2.54，天然绿松石的相对密度为 2.32~2.90。样品表面普遍分布有黑褐色纹理，不同样品的发光性特征略有区别，具体宝石学特征见表 1(文中编号 N 开头指天然绿松石，P 开头指磷酸盐“加瓷”处理的绿松石)。

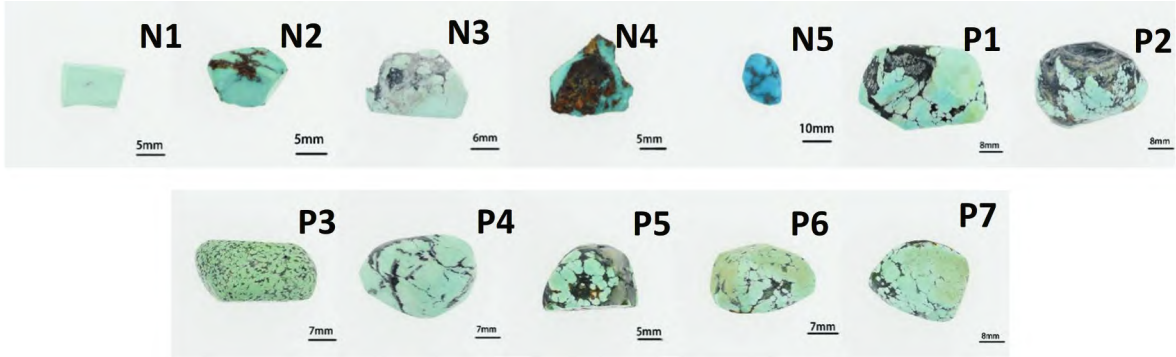


图 1 天然与处理绿松石样品表面特征显微拍照

Fig 1 Micrographs of surface characteristics of natural and treated turquoise samples

表 1 天然与处理的绿松石宝石学特征

Table 1 Gemological characteristics of natural and treated Turquoise

样品	颜色	发光性	相对密度	外观描述
N1	深蓝绿	LW: 无荧光, SW: 无荧光	2.902	蜡状光泽, 致密块状, 隐晶质集合体, 表面有红褐色黑色围岩
N2	浅绿	LW: 弱荧光, SW: 无荧光	2.372	蜡状光泽, 隐晶质集合体
N3	蓝绿	LW: 弱荧光, SW: 无荧光	2.712	蜡状光泽, 致密块状, 有黑色细脉状和斑块状的铁线
N4	浅绿	LW: 弱荧光, SW: 无荧光	2.325	蜡状光泽, 块状, 隐晶质结构。有黑色和白色团块状色斑, 分布黑色铁线
N5	深蓝	LW: 分布不均匀的蓝色弱荧光 SW: 无荧光	2.729	蜡状光泽, 块状, 较致密, 隐晶质结构; 分布有黑色铁线
P1	浅绿	LW: 大体蓝紫色弱荧光, 局部有较强蓝白色荧光, SW: 无荧光	2.452	半玻璃光泽, 致密块状, 隐晶质结构, 表面有细小黑褐色的铁线及色斑
P2	浅绿	LW: 大部分蓝紫弱荧光, 小部分有蓝白色较强荧光, SW: 无荧光	2.312	半玻璃光泽, 致密块状, 隐晶质结构, 表面有大量黑色斑块
P3	翠绿	LW: 分布不均匀浅蓝色弱荧光 SW: 无荧光	2.303	半玻璃光泽, 致密块状, 隐晶质结构, 表面有大量黑色的点及细脉状铁线
P4	浅绿	LW: 分布不均匀浅蓝色弱荧光, SW: 无荧光	2.242	蜡状光泽, 块状, 结构较致密, 表面有丰富黑色铁线和白色的斑状矿物
P5	浅绿	LW: 不均匀浅绿色弱荧光, 有细脉状较强蓝色荧光, SW: 无荧光	2.543	玻璃光泽, 块状, 隐晶质集合体, 结构较致密; 有丰富的细脉状铁线和斑状灰黑色的矿物分布
P6	浅绿, 局部带有黄色调	LW: 弱荧光, SW: 无荧光	2.405	半玻璃光泽, 抛光面有半玻璃光泽, 结构较致密, 隐晶质结构, 分布有黑色铁线
P7	浅绿, 局部带有黄色调	LW: 不均匀弱荧光, SW: 无荧光	2.437	玻璃光泽, 抛光面有半玻璃光泽, 隐晶质结构, 结构致密。表面分布有黑色铁线

所有样品测试均在中国地质大学(武汉)珠宝学院实验室完成。实验使用 X 射线荧光光谱仪对样品的主量元素进行测试,使用的是 EDX-7000 能量色散型 X 射线荧光色散型光谱仪,配置铑(rh)靶 X-射线管和 mypcdM 荧光探测器,准直器

3~5 mm,使用准直器 mylar 迈拉膜。测试前对使用的仪器进行能量校正,真空条件,测试使用珠宝学院实验室自荐方法,主量氧化物的含量总和近 100%。

红外光谱测试分析实验使用的仪器型号为 VERTEX80

型红外光谱仪, 测试样品方法采用的是反射法; 进行分段测试, 扫描范围分别为: $4\,000\sim2\,000$ 和 $2\,000\sim400\text{ cm}^{-1}$, 检测器为 DTGS, 扫描次数为 64 次, 分辨率为 4 cm^{-1} , 基于测试结果进行 KK 转换及基线调整^[4], 归纳出相应红外吸收光谱图。

紫外-可见分光光度计测试实验使用的仪器型号为日本岛津 UV-3000 紫外-可见分光光度计, 测试范围 $200\sim1\,200\text{ nm}$, 采用反射配件, 测定方式为反射率, 扫描速度为高速, 将所测数据整理画图并进行分析。

本实验采用 FP-6500 型荧光光谱仪测试了绿松石样品的荧光, 测试样品三维荧光光谱并进行分析^[5]。

2 结果与讨论

2.1 磷酸盐“加瓷”处理的绿松石的基本宝石学特征

磷酸盐“加瓷”处理的绿松石样品颜色为蓝色、绿色、蓝绿色等, 经抛光打磨后的样品表面可呈现出亚玻璃光泽, 样品均为不透明。样品表面可见一些黑色斑点状的矿物以及细小黑褐色的细脉状铁线(图 1), 部分磷酸盐“加瓷”处理的绿松石表面有沿着铁线缝聚集的白色胶状物[图 2(a, b)], 偶有颜色分布不均匀现象[图 2(c)], 颜色沿着裂隙会比较浅[图 2(d)], 在未抛磨好的样品中可见白色团块状的残留物[图 2(e)]。

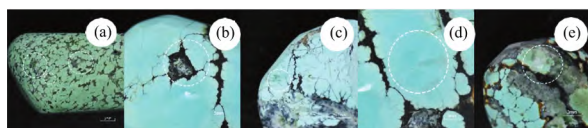


图 2 部分处理绿松石表面特征

Fig 2 Surface characteristics of partially treated Turquoise

采用入水 3 s 后立即读数的方法对样品的相对密度进行了测试, 结果表明: 天然绿松石样品中致密度较差的样品相对密度较小, 一般在 2.37 以下, 而致密度高的样品相对密度较大, 在 2.70 以上; 磷酸盐“加瓷”处理的绿松石的相对密度平均值为 2.38 低于天然绿松石的相对密度的平均值(2.61)。将天然绿松石和磷酸盐“加瓷”处理的绿松石样品置于紫外荧光灯下, 天然绿松石样品在长波(365 nm)及短波(254 nm)下均表现为惰性; 磷酸盐“加瓷”处理的绿松石样品在短波下荧光呈惰性, 在长波下呈现出较弱的荧光, 并且部分样品(图 3)表面出现蓝白色荧光沿微裂隙分布的现象。

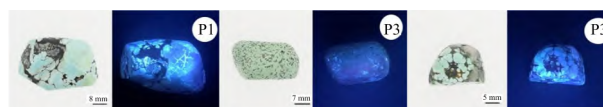


图 3 部分处理样品的长波紫外发光对比图

Fig 3 Comparison of long wavelength ultraviolet luminescence of partially treated samples

2.2 化学成分测试

使用 X 射线荧光光谱仪对样品的化学组成成分(每粒样品至少选三个测试点位)进行测试分析, 结果显示: 经磷酸盐“加瓷”处理绿松石的主要化学成分与天然绿松石类似, 以 CuO , Al_2O_3 和 P_2O_5 为主, 并含有一定量的 FeO , ZnO , K_2O 和 CaO (见表 2)。磷酸盐“加瓷”处理的绿松石样品 Al_2O_3 的含量基本在 35% 以下, 略低于天然绿松石中 Al_2O_3 含量(34.49%~39.91%), 而 P_2O_5 的含量在 42.32%~53.46%, 整体略高于天然绿松石的含量(41.75%~44.05%), 见图 4(a, b)。通过计算成分中磷和铝的比值, 得出磷酸盐“加瓷”处理绿松石的磷铝比为 1.47~2.10, 普遍高于 1.45; 天然绿松石的磷铝比为 1.16~1.48, 较磷酸盐“加瓷”处理绿松石低, 见图 5。

表 2 样品绿松石主量元素的化学成分

Table 2 Chemical composition of major elements in turquoise

主要元素	$\text{Al}_2\text{O}_3/\%$	$\text{P}_2\text{O}_5/\%$	$\text{CuO}/\%$	$\text{FeO}_T/\%$	$\text{SiO}_2/\%$	$\text{K}_2\text{O}/\%$
加瓷绿松石	20.91~39.45	42.32~53.46	6.54~11.38	0.43~22.2	0.28~4.52	0.05~0.36
天然绿松石	23.04~39.56	37.95~46.45	0.79~14.35	1.04~17.52	0.51~6.25	0.06~0.25

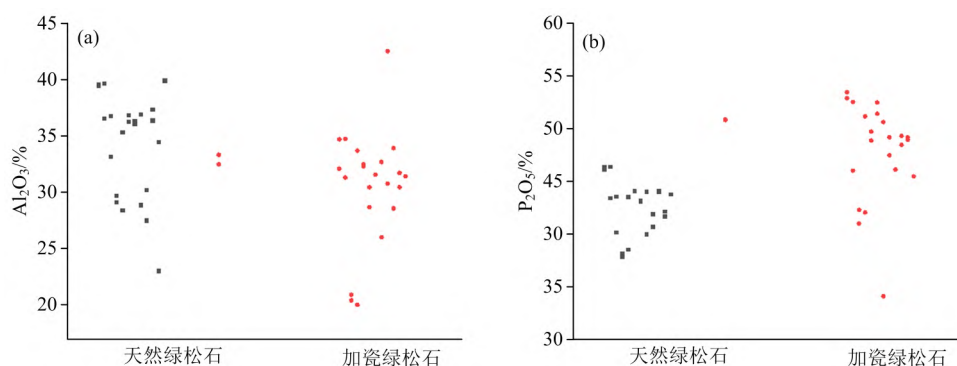


图 4 绿松石样本的 XRF 数据散点图

(a): Al_2O_3 含量; (b): P_2O_5 含量

Fig 4 Scatter plot of XRF data of turquoise samples before and after treatment (a) is the content of Al_2O_3

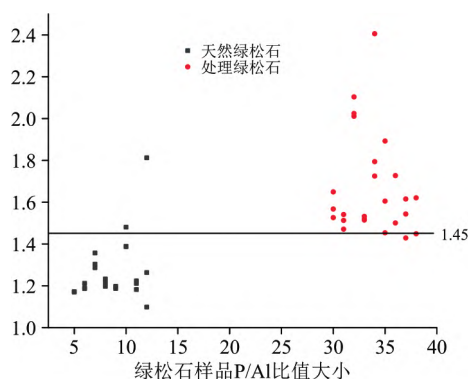


图5 绿松石样本 P/AI 对比图

Fig 5 P/AI comparison diagram of turquoise samples

2.3 红外吸收光谱特征

天然绿松石的红外吸收光谱见图 6(a, b), 在 $3\ 500 \sim 3\ 400\text{ cm}^{-1}$ 的区域出现由氢键较强的羟基(OH)伸缩振动所导致的相对尖锐的吸收峰, 而 OH 面外弯曲振动位于 840 和 790 cm^{-1} 附近, 在 $3\ 300 \sim 3\ 000\text{ cm}^{-1}$ 区域产生的吸收峰是由 H_2O 伸缩振动所致, 大致位于 $3\ 309$ 和 $3\ 089\text{ cm}^{-1}$ 附近, 并且吸收峰较平缓, 由 H_2O 所致的弯曲振动峰位于 $1\ 643\text{ cm}^{-1}$ 附近, 吸收峰强度较弱, 同时也证明了绿松石内存在吸附水、结晶水和结构水。

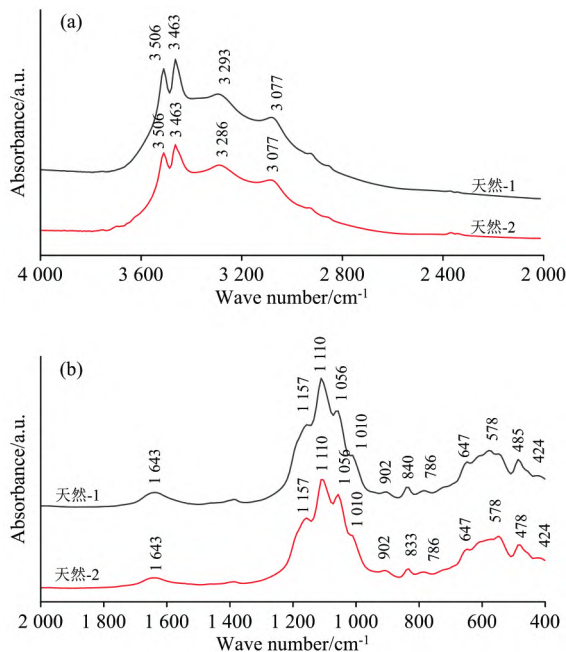


图6 天然绿松石红外光谱图

(a): $4\ 000 \sim 2\ 000\text{ cm}^{-1}$; (b): $2\ 000 \sim 400\text{ cm}^{-1}$

Fig 6 Infrared spectra of natural turquoise

(a): $4\ 000 \sim 2\ 000\text{ cm}^{-1}$; (b): $2\ 000 \sim 400\text{ cm}^{-1}$

$1\ 500 \sim 400\text{ cm}^{-1}$ 指纹区的吸收峰是由 $[\text{PO}_4]$ 基团的振动所致的, 900 cm^{-1} 附近的 ν_1 对称伸缩振动吸收带相对较弱, 有时不可见。 ν_2 弯曲(面内)振动的吸收带也较弱, 但相对较宽, 出现在 430 cm^{-1} 附近。 ν_3 的吸收带分裂为 $1\ 110$ 和 $1\ 056$

cm^{-1} 非对称伸缩振动附近吸收较强, 并且旁边常出现一些吸收较弱的峰如 $1\ 157$ 和 $1\ 010\text{ cm}^{-1}$, 在 $400 \sim 800\text{ cm}^{-1}$ 的区域 485 , 578 和 647 cm^{-1} 附近的峰为 ν_4 的吸收带分裂形成。

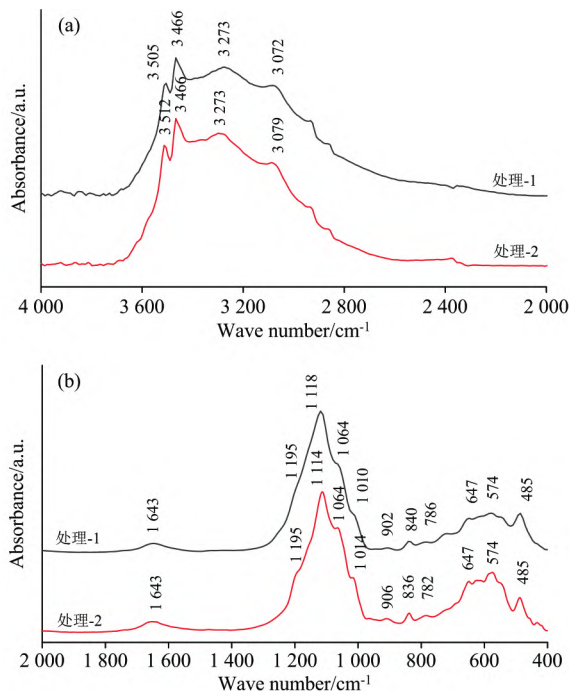


图7 部分处理的绿松石红外光谱

(a): $4\ 000 \sim 2\ 000\text{ cm}^{-1}$; (b): $2\ 000 \sim 400\text{ cm}^{-1}$

Fig 7 Infrared spectra of partially treated Turquoise

(a): $4\ 000 \sim 2\ 000\text{ cm}^{-1}$; (b): $2\ 000 \sim 400\text{ cm}^{-1}$

经磷酸盐“加瓷”处理绿松石的红外吸收光谱如图 7(a, b)及图 8(a, b), 结果所示, 磷酸盐“加瓷”处理绿松石的红外吸收光谱主要表现为 OH、 H_2O 及 $[\text{PO}_4]$ 的基团振动峰, 整体与天然绿松石的红外吸收光谱特征一致。

2.4 紫外-可见光谱特征

为了进一步研究磷酸盐“加瓷”处理绿松石的致色离子, 对天然及磷酸盐“加瓷”处理绿松石的样品分别进行紫外-可见分光光度计测试分析。

绿松石的化学式为 $\text{CuAl}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 其成分中的 Al^{3+} 可以被 Fe^{3+} 完全类质同象替代而形成磷铜铁矿^[6]。天然绿松石样品的紫外-可见光谱如图 9, 天然绿松石样品在 430 nm 附近均有较强的吸收峰, 主要由 Fe^{3+} 的 $d-d$ 电子跃迁所致; $600 \sim 800\text{ nm}$ 附近的宽缓吸收带归因于 Cu^{2+} 的 $d-d$ 电子跃迁。左锐等研究表明^[7], 绿松石基色的蓝色是由于 Cu^{2+} 导致了其吸收光谱中从黄绿区附近开始直至近红外区的宽大吸收带产生, 而绿松石由蓝色变为绿色, 或是蓝绿色的过渡色是由于成分中的 Fe^{3+} 含量的增加, 对应的紫外-可见吸收光谱在 $421 \sim 429\text{ nm}$ 附近, 并且随着颜色的过度吸收峰的强度会随之增大, 峰的宽度逐渐增宽。

磷酸盐“加瓷”处理绿松石的紫外-可见光谱如图 10, 测试结果表明, 磷酸盐“加瓷”处理绿松石的紫外-可见光谱主要表现为 $600 \sim 800\text{ nm}$ 附近宽缓的吸收峰以及 425 nm 附近较为锐利的吸收峰, 总体与天然绿松石的紫外-可见光谱特征

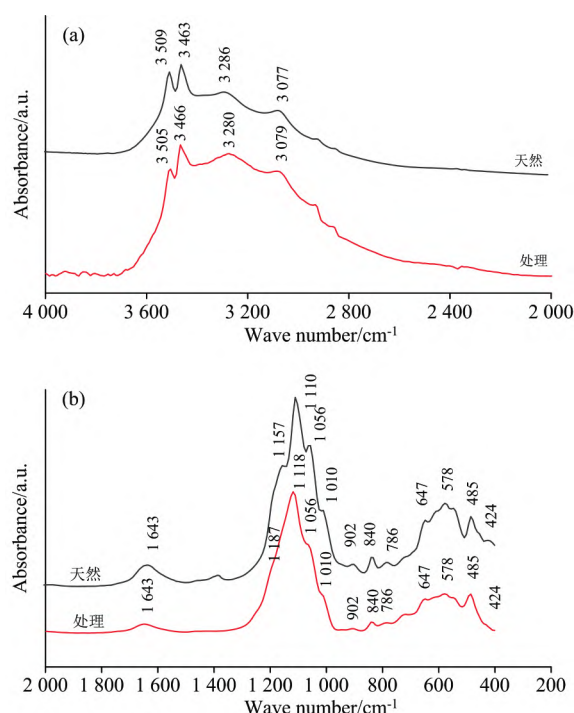


图 8 天然和磷酸盐“加瓷”处理的绿松石红外光谱对比图

(a): 4 000 ~ 2 000 cm^{-1} ; (b): 2 000 ~ 400 cm^{-1}

Fig 8 Comparison of infrared spectra of turquoise treated with natural and phosphate binders

(a): 4 000 ~ 2 000 cm^{-1} ; (b): 2 000 ~ 400 cm^{-1}

一致。说明磷酸盐“加瓷”处理绿松石的主要致色元素为 Cu 和 Fe, 以此说明无机盐“加瓷”处理的绿松石在处理的过程中并未添加染色剂, 与天然绿松石紫外-可见光谱保持一致。

2.5 三维荧光光谱特征

荧光光谱对区分天然及有机充填处理绿松石具有重要的作用和意义^[8]。本研究选取天然绿松石和磷酸盐“加瓷”处理绿松石进行测试分析, 通过对比两者的差异, 进一步探究磷

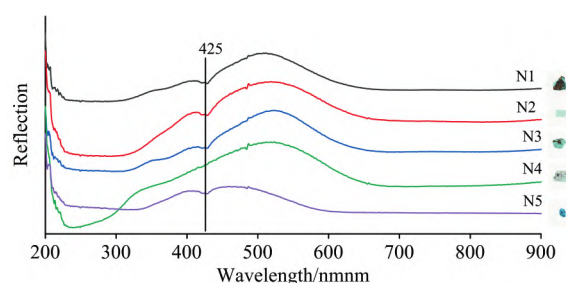


图 9 天然绿松石紫外-可见光谱图

Fig 9 UV-Vis spectra of natural turquoise

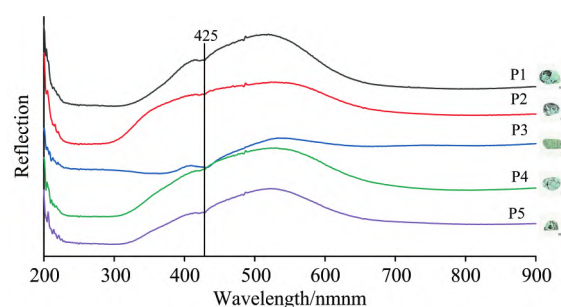


图 10 磷酸盐“加瓷”处理的绿松石紫外-可见光谱图

Fig 10 UV-Vis Spectra of turquoise treated with phosphate bond

酸盐“加瓷”处理的绿松石的三维荧光光谱特征。测试结果表明: 天然和磷酸盐“加瓷”处理的绿松石分别都有单峰和双峰这两种三维荧光光谱, 如图 11。天然绿松石和磷酸盐“加瓷”处理绿松石的最佳激发光源波长为 366 ~ 384 nm, 对应的发射光谱荧光中心波长 410 ~ 468 nm, 经“加瓷”处理前后的绿松石, 最佳激发光源 Ex 与最强发射峰波长 Em 基本一致, 但部分样品稍有偏移, 荧光中心的相对强度也有所不同。天然绿松石荧光中心相对强度为 278 ~ 862, 磷酸盐“加瓷”处理绿松石约为 105 ~ 509, 变化范围较大见图 12, 由此可见天然及磷酸盐“加瓷”处理绿松石在三维荧光光谱中没有显著的规律性的差异。

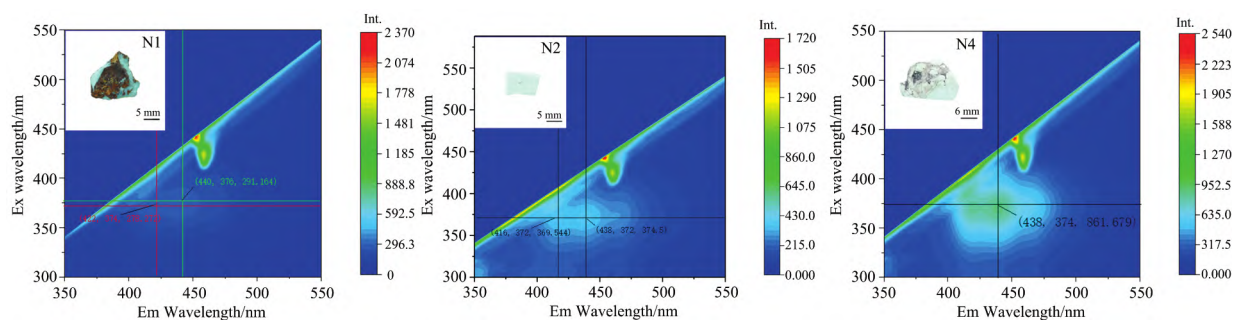


图 11 部分天然绿松石(N1, N2, N4)三维荧光光谱图

Fig 11 3D fluorescence patterns of some natural turquoise (N1, N2, N4)

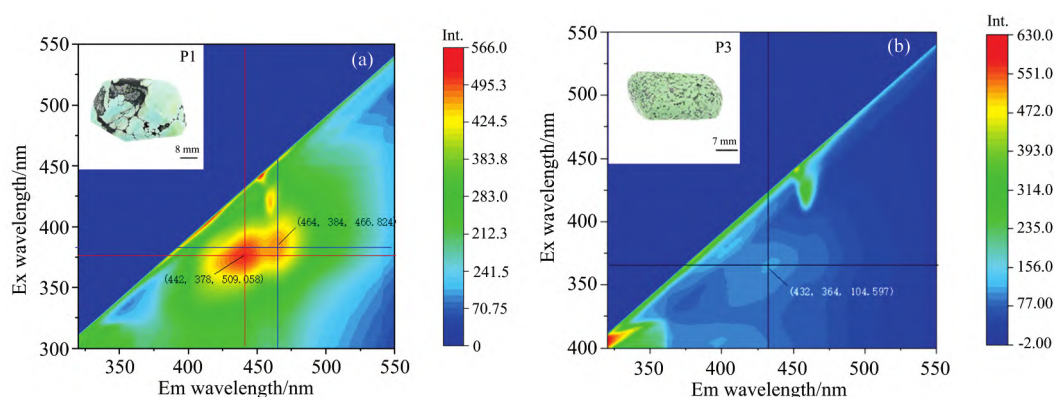


图 12 部分“加瓷”处理绿松石三维荧光光谱图

(a): P1; (b): P3

Fig. 12 3D fluorescence patterns of partially treated Turquoise

(a): P1; (b): P3

3 结 论

(1) 磷酸盐“加瓷”处理的绿松石为隐晶质结构, 蜡状玻璃光泽, 分布有铁线; 相对密度在 2.30~2.54 之间小于天然绿松石; 紫外荧光灯长波下磷酸盐“加瓷”处理的绿松石部分可显示沿着表面微裂隙分布的蓝白色荧光, 此现象是磷酸盐“加瓷”处理绿松石与天然绿松石显著差异之一。

(2) 磷酸盐“加瓷”处理绿松石的主要化学成分偏离天然绿松石理论化学成分值, $\omega(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 在 20.91%~39.45%, $\omega(\text{P}_2\text{O}_5)$ 在 42.32%~53.46%, $\omega(\text{CuO})$ 在 6.54%~11.38%, $\omega(\text{FeO}_T)$ 在 0.43%~22.2%, $\omega(\text{SiO}_2)$ 在 0.28%~

4.52%, $\omega(\text{K}_2\text{O})$ 在 0.05%~0.36% 之间; 通过计算成分中磷和铝的质量比值, 天然绿松石的磷铝比为 1.16~1.48, 磷酸盐“加瓷”处理绿松石的磷铝比为 1.47~2.10, 相比天然绿松石普遍较高。

(3) 磷酸盐“加瓷”处理绿松石的红外光谱以及紫外-可见光谱测试结果表明: 红外吸收光谱主要显示为 OH, H_2O 及 $[\text{PO}_4]$ 基团振动峰基团的振动光谱, 振动频率和天然绿松石红外光谱基本一致; 紫外-可见光谱表明磷酸盐“加瓷”处理绿松石的谱峰位置相对于天然绿松石图谱稍有偏移但整体趋势一致, 主要致色元素与天然绿松石一致为 Cu 和 Fe。

(4) 三维荧光光谱检测, 磷酸盐“加瓷”处理绿松石和天然绿松石的荧光都比较微弱, 荧光中心强度差异范围较大。

References

- [1] Federico C, Deborah S, Louisa S, et al. Journal of Archaeological Science: Reports, 2021, 36: 102893.
- [2] Liu L, Yang M X, Li Y, et al. GEMS & GEMOLOGY, 2021, 57(1): 22.
- [3] LIU Jia, YANG Ming-xing, HE Chong, et al(刘佳, 杨明星, 何冲, 等). Journal of Gems & Gemmology(宝石和宝石学杂志), 2019, 21(5): 56.
- [4] ZUO Rui, DAI Hui, JIANG Xiao-ping, et al(左锐, 戴慧, 蒋小平, 等). Geology of Anhui(安徽地质), 2017, 27(3): 222.
- [5] XU Jin-gou, WANG Zun-ben(许金钩, 王尊本). Fluorophotometric Analysis(荧光分析法). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 2016.
- [6] XU Ya-fen, DI Jing-ru(徐娅芬, 狄敬如). Acta Petrologica Et Mineralogica(岩石矿物学杂志), 2018, 37(4): 646.
- [7] ZUO Rui, DAI Hui, HUANG Wen-qing, et al(左锐, 戴慧, 黄文清, 等). Journal of Gems & Gemmology(宝石和宝石学杂志), 2020, 22(1): 13.
- [8] XU Feng-shun, CHEN Quan-li, DING Wei, et al(徐丰舜, 陈全莉, 丁薇, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2021, 41(9): 2918.

Study on Spectroscopic Characteristics of Turquoise Treated With Phosphate and Porcelain

ZHAO An-di^{1,3}, CHEN Quan-li^{1,2,3*}, ZHENG Xiao-hua², LI Xuan^{1,3}, WU Yan-han^{1,3}, BAO Pei-jin^{1,3}

1. Jewelry College of China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan 430074, China

2. Jewelry College of Western Yunnan University of Applied Technology, Tengchong 679118, China

3. Hubei Gems and Jewelry Engineering Technology Research Centre, Wuhan 430074, China

Abstract In recent years, a new kind of “porcelain-added” turquoise has appeared in the market, which is very similar to the raw ore of turquoise. This kind of “porcelain-added” Turquoise uses inorganic binder phosphate or silicate as additives to fill the turquoise, to improve the porcelain degree of turquoise. Therefore, it is named after “porcelain-added” turquoise. The appearance of this kind of “porcelain-added” turquoise is very similar to that of natural turquoise. At present, the research on this type of turquoise is relatively weak. In this paper, the chemical composition characteristics and vibration spectrum characteristics of turquoise treated with phosphate “porcelain” were systematically studied and analyzed using conventional gemological instruments, infrared spectrometer, X-ray fluorescence spectrometer, UV-Vis spectrophotometer and fluorescence spectrometer. The results show that the turquoise treated with phosphate “porcelain” is an aphanitic structure, and its surface is mostly waxy glassy luster, with black or white lumpy color spots and iron wires. The average relative density (2.38) of turquoise treated with “porcelain” is less than that of natural turquoise with a similar appearance (2.60); The fluorescence is inert as a whole, but some Turquoise treated with “porcelain” will have blue and white fluorescence distributed along the micro cracks on the surface of the sample under the UV fluorescent lamp; X-ray fluorescence (XRF) spectrometer was used to test and analyze the composition of the sample. The main chemical composition of turquoise treated with phosphate “porcelain” deviated from the theoretical chemical composition value of natural turquoise, $\omega(\text{Al}_2\text{O}_3)$ is between 20.91% and 39.45%, $\omega(\text{P}_2\text{O}_5)$ is between 42.32% and 53.46%, $\omega(\text{CuO})$ is between 6.54% and 11.38%, $\omega(\text{FeO})$ between 0.43% and 22.2%, $\omega(\text{SiO}_2)$ is between 0.28% and 4.52%, $\omega(\text{K}_2\text{O})$ between 0.05% ~ 0.36%; The P/Al ratio of turquoise treated with phosphate and porcelain is 1.47~2.10, which is generally higher than that of natural turquoise; The infrared absorption spectra of turquoise treated with phosphate “porcelain” mainly show the vibration spectra of crystal water, hydroxyl water and phosphate groups, and the vibration frequency is basically the same as that of natural turquoise; The UV-Vis spectra showed that the spectral peak position of phosphate treated Turquoise was slightly offset from that of natural turquoise, but the overall trend was the same; The fluorescence of the three-dimensional fluorescence spectrometer is weak, and the intensity of the fluorescence center varies widely.

Keywords Turquoise; “Porcelain-added” treatment; Gemological characteristics; Chemical composition; Spectral characteristics

(Received Feb. 18, 2022; accepted May 31, 2022)

* Corresponding author