

Zachery 处理绿松石的探讨

孙丽华¹, 凌爱军², 于方¹, 何志红¹, 马文文¹

(1. 北大宝石鉴定中心, 北京 100871; 2. 北京大学 地球与空间科学学院, 北京 100871)

摘要: 现在市面上所谓的“美国松”其实大多经过一种 Zachery 的处理方法, 本文采用放大观察、紫外-可见光谱仪、扫描电子显微镜、X 荧光光谱仪、红外光谱仪等测试手段, 对 Zachery 处理绿松石进行了宝石学、矿物学、化学成分和谱学特征的研究。结果显示, 由于自然界产出的绿松石的光泽、结构、密度、硬度等变化范围较大, 因此常规宝石学测试无法区分 Zachery 处理绿松石, 紫外-可见光谱仪和红外光谱也无法鉴定 Zachery 处理的绿松石, 只有 X 荧光光谱仪测试结果显示 K⁺ 元素含量高以及扫描电镜显示表面具结晶现象可以作为绿松石经过 Zachery 处理的准确判断依据。

关键词: Zachery 处理; 绿松石; X 荧光光谱; 扫描电子显微镜

中图分类号: P575; P578.92⁺7

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2014)S2-0165-07

A tentative discussion on Zachery-treated turquoise

SUN Li-hua¹, LING Ai-jun², YU Fang¹, HE Zhi-hong¹ and MA Wen-wen¹

(1. Gems Appraisal Center of Peking University, Beijing 100871, China; 2. School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: It is well known that the so-called “American natural turquoises” in the present market are actually mostly treated by Zachery process. By means of enlarged observation, UV-visible spectroscopy, scanning electron microscopy, X-ray fluorescence spectrometer and infrared spectrometer, the authors carried out the study of the gemology, mineralogy, chemical composition and spectral characteristics of Zachery-treated turquoise. The results showed that, due to the wide range of variation in the characteristics such as luster, structure, density and hardness of the natural turquoises, it is impossible to distinguish and identify the Zachery-treated turquoises by the conventional gemological tests and the UV - visible spectroscopy as well as infrared spectroscopy, and only the existence of the high K⁺ element content shown by X-ray fluorescence spectrometer and the observation of the crystalline phenomenon on the turquoise surface by scanning electron microscopy can be used as the accurate judgment basis of Zachery-treated turquoises.

Key words: Zachery-treated; turquoise; XRF; SEM

近几年, 市场上的绿松石消费市场火爆, 其中有一种所谓的“美国松”(图 1), 由于其颜色为艳丽的天蓝色, 几乎无铁线, 而受到消费者的喜爱, 其价格也相对高于国内绿松石。这种“美国松”一般号称来自美国睡美人矿, 实际上, 睡美人绿松石在美国只是中

游等级的绿松石矿, 而且已经在 2012 年封矿了, 市面上都是商户的存货, 高品质的原料是少之又少的, 因此不可能在市面上存在大批量高品质美国睡美人绿松石。这种近于完美的“美国松”大多经过 Zachery 处理, 这种处理方法是因名为 Zachery 的科学家研

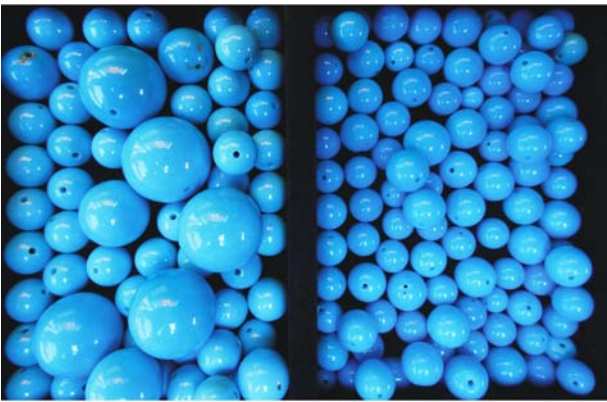


图 1 Zachery 处理绿松石

Fig. 1 Photographs of Zachery-treated turquoise samples

制出的而得名。通过这种未公开过程的 Zachery 方法处理,不仅能提高绿松石的色泽和耐久性,而且不会发生氧化变色等现象(Ki Ran Kwon *et al.*, 2009),其效果远远好于注蜡和注胶的传统处理方法。

Zachery 处理绿松石的鉴定一直是一个难题,目前对于这种处理方法,国内还没有相关的研究文章,国外有人做了相关的研究,发表了一些文章,如

Emmanuel Fritsch 等(1999)、Ki Ran Kwon 等(2009),但是对于 Zachery 处理方法都没有破解,鉴定方法也有局限性。本文选取样品,对 Zachery 处理方法和鉴定方法进行探讨性研究。

1 宝石学特征研究

选取具代表性的绿松石原矿、注蜡绿松石、Zachery 处理绿松石、注胶绿松石等样品(图 2),进行颜色、光泽、放大观察、折射率、密度和摩氏硬度等的宝石学特征对比研究。

1.1 颜色

(1) 表面颜色差异

注蜡绿松石以浅蓝色、浅蓝绿色为主,颜色一般较浅;注胶绿松石以蓝绿色为主,颜色最深,而且发绿;早期的 Zachery 处理绿松石几乎都是高品质的天蓝色,颜色最蓝,因此早期颜色的差异(图 3)是一个重要的判断依据。

但现在的 Zachery 处理绿松石可能因为原料的不同,出现了各种深浅不同的蓝色及其他色调(图 4),因此早期凭深蓝色的颜色判断 Zachery 处理绿松

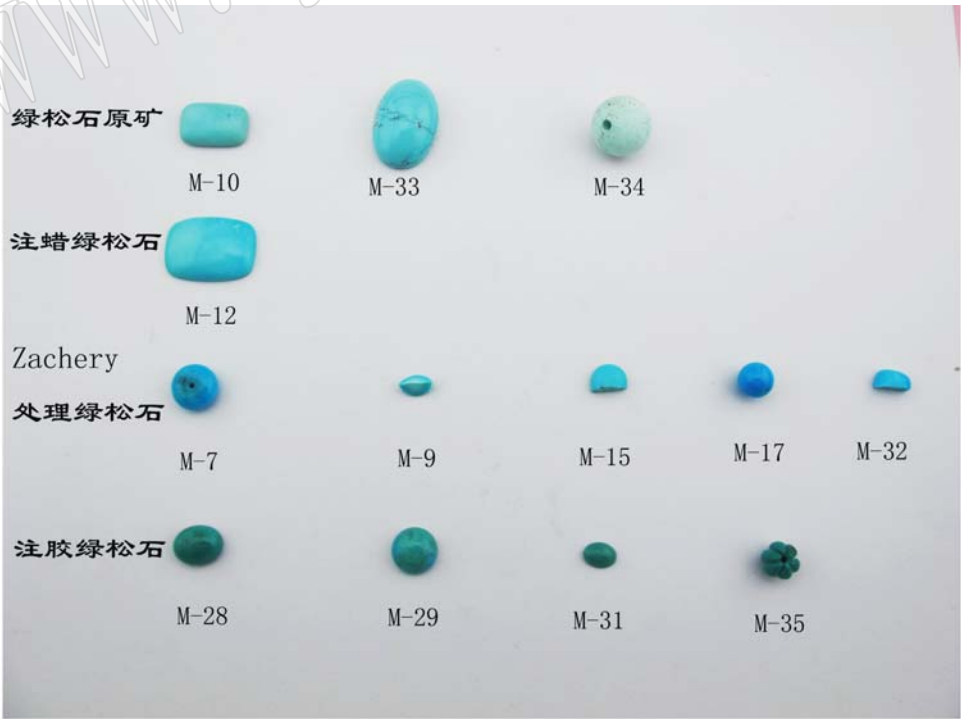


图 2 绿松石样品

Fig. 2 Turquoise samples



图 3 各种类型绿松石样品

Fig. 3 Various types of turquoise samples

石的方法已经不适用,但对于有经验的鉴定者和商家依然可以凭借肉眼观察其与其他绿松石的微妙颜色差异,对 Zachery 处理绿松石做出大致的判断。



图 4 各种颜色的 Zachery 处理绿松石

Fig. 4 Different colors of Zachery-treated turquoises

(2) 内外颜色差异

将一个 Zachery 处理绿松石剖开(图 5),可能会看内外颜色差异:靠近表面部分颜色为深蓝色,靠近芯部分颜色较浅,但个别也可能出现处理层深入到内部使内外颜色一致的情况。因此,内外部颜色的差异可以作为 Zachery 处理绿松石的有损鉴定特征,而内外部颜色一致不能作为未经 Zachery 处理绿松石的判断依据。



图 5 Zachery 处理绿松石颜色的内外差异

Fig. 5 Different colors of internal part and external part of Zachery-treated turquoise

(3) 颜色变化

对于大部分的绿松石,由于其孔隙度大,因此这种多孔材料吸收化妆品、汗水、油脂等都容易引起颜色变化。对各种样品进行浸水实验,将样品的一半

浸入水中,比较其浸水后和未浸水的颜色变化,结果如图 6。



图 6 Zachery 处理绿松石浸水后的颜色变化

Fig. 6 Change of the color of Zachery-treated turquoise after flooding

浸水后,绿松石原矿会发生颜色变化,而注胶绿松石和 Zachery 处理绿松石不发生颜色变化。这是由于注胶绿松石和 Zachery 处理绿松石的孔隙经处理后已被填满,所以浸水后水不能进入孔隙而使之发生颜色变化。对于绿松石原矿(除了特别致密的顶级绿松石外)由于孔隙度较大,浸水后,水充填到孔隙中,产生漫反射等作用,从而改变了绿松石的颜色,失去水后则会恢复到原来的颜色。

1.2 放大观察

自然界产出的绿松石常具有铁线,可见高岭石、石英等伴生矿物。可能是因为选料的原因,Zachery 处理的绿松石几乎无铁线(图 1),仅常见石英(如图 7,使用 KEYENCE 超景深三维显微系统 VHX-5000



图 7 Zachery 处理绿松石中的石英

Fig. 7 Quartz in Zachery-treated turquoise

进行观测)和围岩角砾。

1.3 其他物理性质

使用小型仪器等对各种绿松石进行物理性质的测试:通过静水力学法测定密度,使用紫外荧光灯测试荧光特征,摩氏硬度计测试摩氏硬度,结果如表 1 所示。由于自然界产出的绿松石的光泽、结构、密度、硬度等变化范围较大,因此大部分物理性质测试结果具有重合,无法区分 Zachery 处理绿松石。但总体上,Zachery 处理的绿松石的光泽强于注胶绿松石和注蜡绿松石;Zachery 处理绿松石的硬度较高,高于注胶绿松石和注蜡绿松石,小刀一般划不动。

表 1 绿松石样品的其他物理性质参数

Table 1 Physical parameters of turquoise samples

样品 物理性质	绿松石	Zachery 处理绿松石	注胶绿松石
光泽	蜡状光泽- 玻璃光泽	玻璃光泽为主	蜡状光泽为主
相对密度	2.60~2.73	2.57~2.66	2.49~2.68
荧光特征	无至弱	无至中等	无至强
摩氏硬度	3~6	6~8.5	5.5~6

2 紫外-可见光谱仪分析

对各种绿松石样品进行紫外-可见光谱仪测试,实验条件为:分辨率为 1 nm,积分时间为 80 ms,平均次数为 20,平滑度为 1,扫描范围为 200~900 nm。结果(图 8)表明都具有 430 nm 的 $\text{Fe}^{3+} d-d$ 的电子跃迁特征吸收峰(熊燕等, 2008),峰形大致相同,没有明显差异,对于 Zachery 处理绿松石不具有鉴定意义。

3 红外光谱分析

采用德国布鲁克光谱仪器公司生产的 Tensor 27 型傅里叶变换红外光谱仪,对绿松石原矿、Zachery 处理绿松石、注胶绿松石样品做红外光谱分析。采用漫反射法分析方法,分辨率为 4 cm^{-1} ,测量范围分别为 $4\,000\sim400\text{ cm}^{-1}$,扫描信号累加为 32 次。恒温恒湿实验室条件:温度 26°C ,相对湿度 60%。

绿松石为一种含铜、铝和水的磷酸盐多晶集合体宝石,故 OH^{-} 、 H_2O 及 PO_4^{3-} 基团振动模式和频率决定了绿松石的红外光谱特征(熊燕, 2011)。结果表明,表现出的红外吸收光谱特征与绿松石的标准图谱(周彦等, 2013)基本相同,不同之处在于:除原矿外的所有样品均具有 $2\,964$ 、 $2\,920$ 和 $2\,856\text{ cm}^{-1}$ 的蜡峰,说明均经过了浸蜡的工艺过程;两块充蜡绿松石无塑化剂引起 $1\,731\text{ cm}^{-1}$ 的有机胶峰,两块注胶绿松石样品均具有 $1\,731\text{ cm}^{-1}$ 峰,3 块 Zachery 处理绿松石部分具有 $1\,731\text{ cm}^{-1}$ 峰。这说明红外光谱无法区分 Zachery 处理绿松石,但 $1\,731\text{ cm}^{-1}$ 吸收峰的存在说明部分 Zachery 处理绿松石可能也经过了注胶处理。

4 X 荧光光谱仪分析

采用美国产 ARL ADVANTXP⁺ 型扫描型波长色散 X 射线荧光光谱仪,对各种绿松石样品的表面进行主要化学成分分析,并对破裂的 Zachery 处理绿松石 M-9 和 M-15 的表面和内部进行对比测试,其结果见表 2。

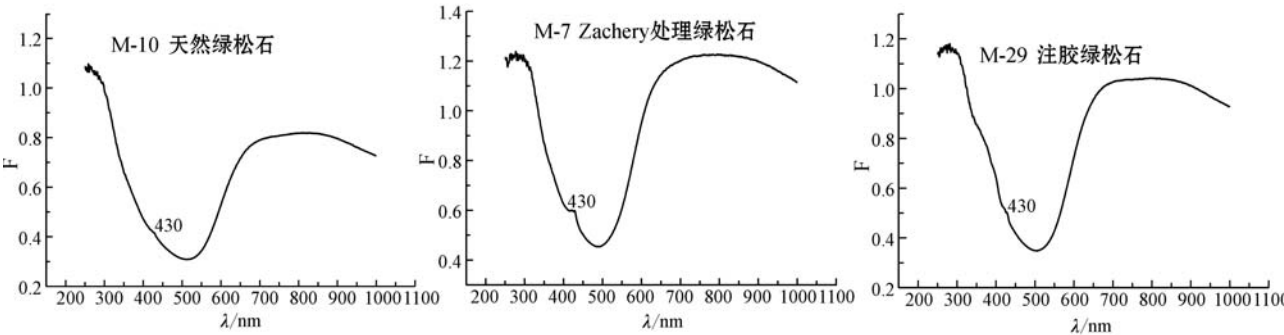


图 8 绿松石样品的紫外-可见吸收光谱

Fig.8 UV-Vis absorption spectra of turquoise samples

表 2 绿松石样品的主要化学成分分析结果

Table 2 Analytical results of main chemical compositions of turquoise samples

$w_B/\%$

		Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	CuO	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	CaO	SO ₃	La ₂ O ₃	Bi ₂ O ₃	ZnO	MnO	V ₂ O ₅	TiO ₂			
Zachery 处理绿松石	M-7	37.76	30.10	25.22	3.78	1.15	0.820	—	0.315	0.313	0.235	0.141	0.115	0.0209	0.0198	—			
	M-9(表面)	13.67	9.02	63.80	3.33	2.48	5.42	—	1.01	—	0.63	—	0.20	—	—	—			
	M-9(剖面)	20.01	13.40	52.68	1.89	2.35	2.50	3.80	0.51	0.343	0.58	—	—	—	—	—			
	M-15(表面)	41.51	37.78	10.17	5.03	0.703	2.18	0.92	1.19	0.242	—	—	—	—	—	—			
	M-15(剖面)	33.25	25.40	17.15	3.23	1.36	11.50	4.54	1.10	—	—	—	—	—	—	0.184			
	M-32	38.12	34.28	15.49	5.69	1.08	2.84	0.53	1.21	0.159	—	—	0.048	0.021	1	—	—		
绿松石原矿	M-10	50.73	34.73	10.73	0.124	0.706	1.46	0.354	0.092	0	0.459	0.024	2	—	—	0.004	4	0.170	
注蜡绿松石	M-12	44.48	27.39	24.76	0.114	1.80	0.500	0.125	0.038	3	0.504	—	0.024	3	0.120	—	—	0.017	3
注胶绿松石	M-31	45.33	37.03	9.72	—	1.73	4.36		0.309	0.808	0.44	—	—	—	—	0.048	—		

绿松石的化学式为 $\text{CuAl}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 理论成分为 PO_5 34.12%, Al_2O_3 36.84%, CuO 9.57%, H_2O 19.47%, 但自然界产出的绿松石与理论成分有很大差别。结果表明, 不同的绿松石样品成分差异很大, 但所有 Zachery 处理绿松石中的 K^+ 元素含量明显高于其他绿松石样品, 因此可以作为鉴定的特征; Zachery 处理绿松石中的 CaO 含量也较高, 表明其处理过程中可能有 Ca 的加入。鉴于绿松石化学成分的变化范围较大, 对破裂的 Zachery 处理绿松石 M-9、M-15 的表面和剖面进行对比测试, 结果表明表面比剖面等只有 K^+ 含量明显升高, 其他元素含量变化没有规律性。

5 场发射扫描电子显微镜分析

采用 SEM-EBSD-EDS-CL 联合分析系统(FEI

Quanta 650 FEG 场发射扫描电子显微镜)场发射环境扫描电子显微镜系统观测绿松石样品的表面微观形貌图像, 同时在微观形貌分析过程中即时进行能谱扫描分析。

5.1 表面形貌特征

未处理绿松石和 Zachery 处理绿松石表面有很大差异(图 9)。Zachery 处理绿松石表面有结晶体, 这种结晶体的存在很好地改善了绿松石的微晶结构, 使其孔隙度降低, 从而改善了其颜色和光泽等。

5.2 能谱特征

使用能谱附件对化学成分进行研究。相对误差范围: 主元素含量 $>20\%$, 相对误差 $\leq 5\%$; $3\% \leq$ 含量 $\leq 20\%$, 相对误差 $\leq 10\%$; $1\% \leq$ 含量 $\leq 3\%$, 相对误差 $\leq 30\%$; $0.5\% \leq$ 含量 $\leq 1\%$, 相对误差 $\leq 50\%$ 。

对 Zachery 处理绿松石样品 M-9 的绿松石进行能谱测试, 由外至内测试点 20~51, 结果(表 3)表明

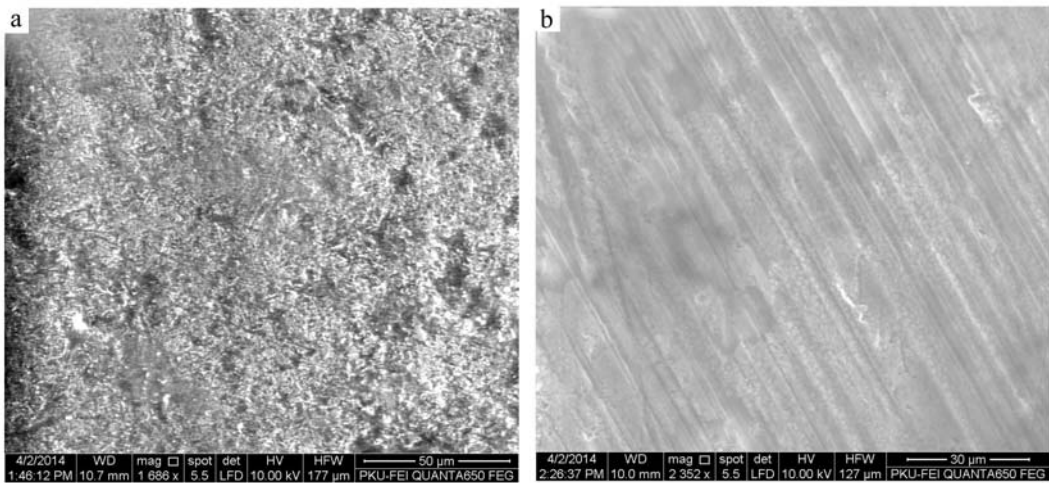


图 9 绿松石的孔隙度扫描电子显微镜图
Fig. 9 SEM image of pores present in turquoise
a—天然; b—Zachery 处理
a—natural; b—Zachery-treated

从外部到内部 K^+ 的含量显著降低,从测试点 20~30,对应 Zachery 处理珠子剖面颜色较深部分, K^+ 的含量约为 3% 左右,而测试点 39~51,对应内部颜色较浅的部分, K^+ 的含量低于 1%。此外,测试点 20

~30 与测试点 39~51 相比,Na、Cl 的含量降低,Cu 的含量增多,应与 Zachery 处理相关,其原因有待于进一步研究。

表 3 Zachery 处理绿松石珠子由外部至芯部的能谱分析结果
Table 3 EDX analyses of Zachery-treated turquoise from external part to internal part

点号	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	39	40	51
C	4.58	5.05	5.13	7.84	11.07	6.56	5.39	5.48	4.2	4.27	4.49	—	—	—
O	54.97	54.92	54.24	49.82	48.24	52.83	53.47	54.82	55.66	56.38	55.07	59.09	60.17	59.98
Na	0.57	0.9	0.95	2.42	1.85	1.6	1.05	0.97	0.53	0.6	0.61	—	—	—
Al	15.05	14.6	14.7	14.32	13.97	14.22	15.09	14.13	15.14	15.06	14.87	16.46	16.65	16.76
P	14.79	14.27	13.64	14.15	13.91	13.6	14.44	14.09	13.94	14.49	13.78	14.32	14.60	14.93
Cl	0.24	0.36	0.41	1.47	0.86	0.9	0.48	0.23	0.21	—	—	—	—	—
K	3.27	3.35	3.01	3.82	3.87	3.4	3.18	3.46	2.56	2.65	3.11	0.62	0.72	0.33
Cu	6.55	6.56	—	6.16	6.23	6.9	6.89	6.82	—	6.54	6.96	8.04	7.85	8.00
Fe	—	—	—	—	—	—	—	—	0.85	—	1.11	1.47	—	—

6 讨论

Zachery 处理绿松石为个人专利,因此关于其工艺方法方面的信息极少。市场上的 Zachery 处理绿松石一般都宣称在美国睡美人矿的绿松石,而美国睡美人矿把原料分为 4 个级别:一级呈土状,必须加入聚合物才能进行加工;二级呈粉笔状,但结构较松散,硬度低;三级结构较致密,硬度较高;四级结构致密,硬度高,可直接切割。Zachery 处理大部分采用二级绿松石原料。

据 Zachery 处理的发明者 Zachery 先生描述,Zachery 处理是通过严格的科学手段,尝试复制著名的金曼高档绿松石在沉积岩钾长石矿床的环境演变,可以改善几乎所有样品的微晶结构,没有使用任何的有机或无机染料种类,没有添加金属离子铜或铁,未浸任何天然或合成的塑料、蜡、油或清漆(Emmanuel Fritsch *et al.*, 1999)。

由于 FEI Quanta 650 FEG 场发射扫描电子显微镜中显示 Zachery 处理的绿松石表面具有结晶体,与改善绿松石的微晶结构的说法相一致,其孔隙被充满从而使颜色改善,光泽变强,硬度变高。

扫描电镜能谱附件测试结果与 X 荧光光谱仪测试的结果相符,都显示 Zachery 处理后 K^+ 元素含量明显高,可能因为含量太低 X 荧光光谱仪测试中无法检测出 Na 和 Cl。对 Zachery 处理绿松石样品 M-9 由外至内进行能谱测试,结果表明从外部到内部

K^+ 的含量显著降低, Na、Cl 的含量降低,Cu 的含量增多,应与 Zachery 处理相关,其原因有待于进一步研究。

红外光谱中部分 Zachery 处理的绿松石较小 $1\,731\text{ cm}^{-1}$ 吸收峰的存在,说明经过了轻微注塑处理,推测其原因,可能是因为随着市场需求的增大,Zachery 处理绿松石的原料范围增大,有的样品经 Zachery 处理后需再进行注塑处理,也有可能是在加工过程中为防止破裂,需要在胶中浸一下。

7 结论

(1) 颜色对于 Zachery 处理的绿松石具有一定的鉴定意义。总体上,注蜡绿松石颜色一般较浅,注胶绿松石颜色发绿,早期的 Zachery 处理绿松石颜色最蓝,因此有经验的鉴定者和商家可以凭借其与其他绿松石的微妙颜色差异对 Zachery 处理绿松石做出大致的判断;除极个别的情况下,将 Zachery 处理绿松石剖开,会看到内外颜色差异,靠近表面部分颜色为深蓝色,靠近芯部分颜色较浅;浸水后,除质地特别致密的顶级原料外,绿松石原矿会发生颜色变化,而注胶绿松石和 Zachery 处理绿松石一般不发生颜色变化。排除一些特殊的情况,颜色对于 Zachery 处理的绿松石具有重要的鉴定意义。

(2) 由于自然界产出的绿松石的光泽、结构、密度、硬度等变化范围较大,因此大部分物理性质测试结果重合,无法区分 Zachery 处理绿松石。但总体

上,Zachery 处理的绿松石与充蜡、注胶绿松石相比,特征为几乎无铁线,光泽较强,硬度较高,小刀一般划不动。这些特征可以作为鉴定 Zachery 处理的有力辅助手段。

(3) 紫外可见光谱仪测试结果显示,Zachery 处理的绿松石、充蜡、注胶绿松石都具有 430 nm 左右的 Fe^{3+} $d-d$ 的电子跃迁特征吸收峰,峰形大致相同,没有明显差异;红外光谱分析对鉴定充蜡和注胶的绿松石有效,但无法鉴定 Zachery 处理的绿松石。

(4) X 荧光光谱仪测试中的 K^+ 元素含量明显高以及扫描电镜中的表面具结晶体现象可以作为绿松石经过 Zachery 处理的判断依据。

References

- Emmanuel Fritsch, Shane F McClure, Mikhail Ostrooumov, *et al.* 1999. The Identification of Zachery-treated Turquoise[J]. *Gems & Gemology*, 35(1): 4~16.
- Ki Ran Kwon, Sin Young Bang, Jong Wan Park, *et al.* 2009. Struc-

tural characteristics of Zachery treated turquoise[J]. *Journal of Korean Crystal growth and Crystal Technology*, 19(2): 95~101.

Xiong Yan and Chen Quanli. 2008. Visible absorption spectrum characteristics of Qingu turquoise from Hubei Province[J]. *Journal of Gems and Gemmology*, 10(2): 34~37(in Chinese).

Xiong Yan, Chen Quanli, Qi Lijian, *et al.* 2011. IR absorption spectrum representation of Qingu turquoise in Hubei Province[J]. *Infrared Technology*, 33(10): 610~613(in Chinese).

Zhou Yan, Qi Lijian, Dai Hui, *et al.* 2013. Study on gemmological characteristics of Turquoise from Dian'an Shan, Anhui Province[J]. *Journal of Gems and Gemmology*, 15(4): 37~45(in Chinese).

附中文参考文献

- 熊燕, 陈全莉. 2008. 湖北秦古绿松石的可见吸收光谱特征[J]. *宝石和宝石学杂志*, 10(2): 34~37.
- 熊燕, 陈全莉, 元利剑, 等. 2011. 湖北秦古绿松石的红外吸收光谱特征[J]. *红外技术*, 33(10): 610~613.
- 周彦, 元利剑, 戴慧, 等. 2013. 安徽殿庵山绿松石的宝石学特征研究[J]. *宝石和宝石学杂志*, 15(4): 37~45.