

DOI:10.13745/j.esf.yx.2020.5.51

# 基于气体吸附法和 X 射线 Micro-CT 三维成像技术定量解析天然和电化学处理绿松石孔隙特征

陆太进<sup>1</sup>, 戴 慧<sup>2,\*</sup>, 田庚凡<sup>1</sup>, 李 克<sup>1</sup>, 张 健<sup>1</sup>, 陈 华<sup>1</sup>, 柯 捷<sup>1</sup>

1. 自然资源部珠宝玉石首饰管理中心, 北京 100013

2. 安徽省地质实验研究所, 安徽 合肥 230001

LU Taijin<sup>1</sup>, DAI Hui<sup>2,\*</sup>, TIAN Gengfan<sup>1</sup>, LI Ke<sup>1</sup>, ZHANG Jian<sup>1</sup>, CHEN Hua<sup>1</sup>, KE Jie<sup>1</sup>

1. National Gems & Jewelry Technology Administrative Center, Ministry of Natural Resources, Beijing 100013, China

2. Institute of Geological Experiment of Anhui Province, Hefei 230001, China

LU Taijin, DAI Hui, TIAN Gengfan, et al. Quantitative analysis of pore characteristics of natural and electrochemically treated turquoises based on gas adsorption method and X-ray micro-CT 3D imaging technique. *Earth Science Frontiers*, 2020, 27(5): 247-253

**Abstract:** Turquoise is a porous material, its pore characteristics directly affect its color, luster, hardness, durability and other properties important for its market value. The main purpose of electrochemical treatment for the enhanced turquoise is to reduce pores and change the porous properties to make it durable and colorful. In this paper, we used a specialized fully automated surface analyzer and X-ray micro-CT (Micro-CT) imaging technique to analyze the pore characteristics of turquoise before and after electrochemical treatment. We found that the pore volume and total porosity, average pore size, and specific surface area of turquoise after electrochemical treatment were all reduced to a certain extent. The slope of the adsorption curve became larger for natural turquoise in the high-pressure region and smaller for turquoise under electrochemical treatment. The pore size distribution curve is parabolic for natural and concave for electrochemically treated turquoises. Micro-CT investigation reveals that some large pores that run through the rock are not completely filled by electrochemical treatment. Natural turquoise has a “ruffled” pore structure along the “ripple”, while the “ruffled” structure disappears and pore distribution became disordered in the treated samples. Starting from the perspective of pore characteristics, we found in this study that natural and electrochemically treated turquoises have obvious different pore characteristics, including adsorption and pore distribution curve characteristics, pore filling conditions, and internal features in pore diameters above 50 nm. It is possible to effectively identify natural turquoise from those treated by electrochemical process based on potassium contents and pore characteristics.

**Keywords:** turquoise; gas adsorption; pore characteristics; electrochemical treatment; X-ray micro-CT

**摘 要:** 绿松石是一种多孔材料, 其孔隙特征直接影响其颜色、光泽、硬度、耐久性等性质, 进而影响其市场价值, 电化学处理的主要目的是降低绿松石孔隙度从而使其耐久、保色。采用全自动比表面仪、X 射线显微 CT (Micro-CT) 等测试分析手段, 对电化学处理前后绿松石的孔隙特征进行了对比研究。比表面仪研究发现, 电化学处理后的绿松石总孔隙度、总孔体积、平均孔径及比表面积均有一定程度的变化; 吸附-脱附曲线高压区域天然绿松石吸附曲线斜率变大, 而电化学处理绿松石吸附曲线斜率变小; 天然绿松石孔径分布曲线为类

收稿日期: 2020-03-30; 修回日期: 2020-05-16

基金项目: 2014 国家标准研制项目 (20140711-T-334); NGTC 科研基金项目 (NGTC2019014)

作者简介: 陆太进 (1959—), 男, 博士, 首席科学家, 主要从事宝石学、矿物学、材料学研究。E-mail: lutj@ngtc.com.cn

\* 通信作者简介: 戴 慧 (1965—), 女, 教授级高级工程师, 从事宝石玉石鉴定和研究。E-mail: daihui9809@sina.com

抛物线,而电化学处理绿松石孔径分布曲线呈内凹曲线状。Micro-CT 研究结果表明:天然绿松石中出现的由表面贯穿至内部的大孔洞,经电化学处理后孔洞被不完全充填;天然绿松石存在“流纹状”结构,孔隙沿“流纹”分布,而电化学处理绿松石的“流纹状”结构消失,孔隙分布杂乱无章。本研究首次从孔隙特征角度入手,发现天然绿松石与电化学处理绿松石在高压区域吸附曲线特征、50 nm 孔径以上孔隙分布曲线、孔隙充填情况和内部结构等方面存在明显差异。通过检测绿松石的钾(K)含量,并结合孔隙特征差异,可以有效地对绿松石是否经过电化学处理进行检验判定。

**关键词:**绿松石;气体吸附法;孔隙特征;电化学处理;X 射线显微 CT

**中图分类号:**P575;P574;P572 **文献标志码:**A **文章编号:**1005-2321(2020)05-0247-07

的差异以及结构图像上的微细差异<sup>[1,7,11,14-19]</sup>。

## 1 绿松石宝石学、矿物学研究现状

然而人们对绿松石的孔隙特征的认识仍停留在宝石学的定性描述以及实验室试图通过改善孔隙特征提高色彩鲜艳度及净度的实验阶段<sup>[1,15,17]</sup>,对孔隙特征进行定量测量的分析研究几乎缺失。仅有的孔隙观察和测量手段主要为扫描电子显微镜(SEM)观察,代表性和精确性较差,应用较为局限<sup>[10]</sup>。

针对电化学处理绿松石的研究,前人仍处在探索阶段,美国学者通过观察电化学处理绿松石的剖面发现,处理后的绿松石表面都存在一层深色环带,深色环带部位的致密度高于内部,最初这也被认为是电化学处理绿松石的鉴定特征之一<sup>[15]</sup>。但后来经过观察,部分天然绿松石剖面也存在深色环带,深色环带的矿物组成和化学成分与内部相比并无明显差异,深色环带的形成与成矿过程有关,电化学处理过程应当是对该过程进行了重演,但具体原因及方法处于保密状态,无法给出明确结论<sup>[17]</sup>。

Osugi 等<sup>[17]</sup>对天然绿松石及电化学处理绿松石的显微结构研究发现,天然绿松石经过电化学处理后,孔洞内部被绿松石柱状结晶体充满,孔洞越小,充填效果越显著。对于质地疏松的绿松石来说,过大的孔洞导致其无法被柱状晶体充满,因此处理效果不显著<sup>[20]</sup>。这也是电化学处理只选用中档以上的绿松石作为加工对象的原因之一。李建军等<sup>[21]</sup>将天然绿松石与电化学处理绿松石浸泡入水中,发现天然绿松石表面附着气泡较多,说明其孔隙较大,内部气体被排出形成气泡;而电化学处理绿松石表面附着气泡少,说明孔隙较小。事实上,孔隙内部气体排出量与孔隙结构及孔隙体积有关,天然绿松石的孔隙结构千差万别,所以无法将气泡排出多少作为判定依据。

为定量准确地了解天然绿松石以及电化学处理绿松石的孔隙特征变化,本文首次采用气体吸附法、X 射线 Micro-CT 扫描等方法得到样品吸附-脱附曲线、内部孔隙分布特征多角度数据及图像,

绿松石( $\text{CuAl}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )是含水铜铝磷酸盐,多为蓝色、绿色、黄色、灰白色等,且多形成于铜矿床氧化带,作为一种典型的自色次生矿物产出。绿松石因其美丽的颜色及其特殊的艺术形态,自古以来一直作为宝玉石为大众所喜爱,并被列为中国四大古玉之一,在珠宝市场上扮演着十分重要的角色<sup>[1-3]</sup>。随着近年来绿松石市场的升温,人们从宝石学、矿物学、矿床学的角度对其矿床成因、宝石学性质、颜色成因以及改变和改善颜色和净度的实验室优化处理方法等方面进行了较多的研究并取得了不少成果<sup>[4-10]</sup>。宝石学研究表明绿松石的致色因素主要为  $\text{Cu}^{2+}$  决定了其蓝色的基色,铁元素影响其色调的变化<sup>[7,9]</sup>。绿松石的密度和宝石学中的净度与集合体的结构及致密程度密切相关。结构疏松的绿松石多呈块状土状光泽,硬度低,颜色不鲜艳;结构致密的绿松石多呈致密块状,硬度高,颜色和光泽俱佳。绿松石中含有 15%~20% 的水,以结构水、结晶水及吸附水 3 种形式存在,结构水存在于氢键较强的羟基( $\text{Al}-\text{OH}$ )中,结晶水存在于氢键相对较弱的水合离子 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ 中,而集合体状的绿松石晶体间隙及孔隙中的水则为最易脱失的吸附水。绿松石失水后颜色变淡,同时由于绿松石多孔隙,所以绿松石通常经过优化处理改善其品质,常见的优化处理方法有浸蜡、聚合物充填处理、染色处理、电化学处理以及再造等<sup>[11-13]</sup>。近年来绿松石的电化学处理(Zachery process)日趋流行,其基本原理在于通过电化学的方法改善绿松石的表面孔隙特征,处理后绿松石的主要矿物组成及化学成分并未发生明显变化,但光学性质与力学性质发生改变,其孔隙度降低。但孔隙度降低的原因及表征方法仍需要进一步的阐述和研究<sup>[5,14-15]</sup>。天然绿松石与实验室优化处理绿松石的鉴定区分主要依赖于谱学特征

综合分析可从孔隙对绿松石性质的影响方面做出定量研究。

## 2 样品和实验方法

本项目研究的绿松石样品包括天然绿松石样品和电化学处理绿松石样品。天然绿松石样品主要为作者从马鞍山绿松石矿床现场采集和从经营马鞍山绿松石商家的库存样品中挑选,共 200 余件。电化学处理绿松石样品主要来自深圳一家从事马鞍山绿松石处理的工厂以及从市场上购买的称之为“美国松(睡美人)”样品,共 50 件。天然绿松石样品保留一部分作为副样,剩余样品送至深圳某公司做电化学处理实验。对比多组样品发现,电化学处理后的绿松石相比处理前结构更加致密,颜色变深,光泽增强,硬度相对增大,显微镜下观察孔隙数量减少。图 1 为产于安徽马鞍山的天然绿松石样品及经电化学处理的绿松石样品。

为获得与孔隙相关的定量数据,主要采用如下两种方法进行系统研究:

(1)采用气体吸附法对天然绿松石以及电化学处理绿松石的纳米级孔隙特征进行定量分析,通过分析比表面仪测试数据,如样品孔隙度、孔体积、比表面积、吸附-脱附曲线以及孔径分布曲线,探究天然绿松石和电化学处理绿松石在孔隙度与孔径分布特征的差异。气体吸附实验在中国科技大学理化科学实验中心完成,仪器为美国麦克公司的比表面积和介孔分布分析仪,型号为 Micromeritics TristarII 3020M。

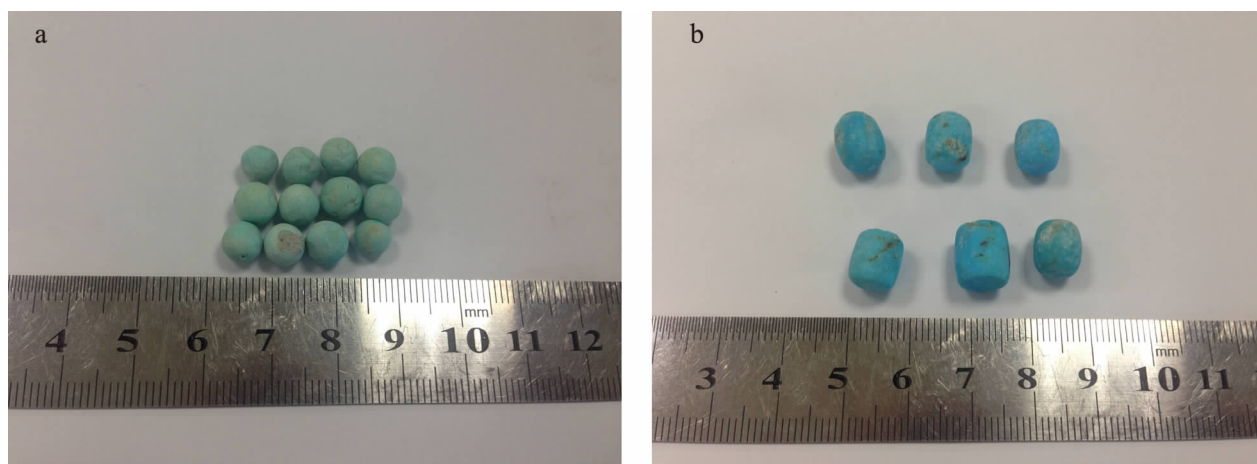
分析时,将 1~2 g 绿松石粉碎,所获取碎屑在分析前于 70 °C 环境下进行 4 h 的脱气预处理,随后将样品试管放置在液氮杜瓦瓶中,改变样品管总氮气压力,使碎屑样品在不同氮气压力下吸附氮气至饱和,用高精密压力传感器测出样品吸附前后样品室内氮气压力的变化,再根据计算模型计算出气体的吸附量,按阶梯顺序测出吸附-脱附等温线,进行比表面积计算和孔径分析。

(2)使用 X 射线 Micro-CT 三维成像技术对电化学处理前后绿松石中微米级以上的孔隙大小、形貌、分布、充填特征等变化情况进行了对比测试。实验使用的中国地质大学(北京)的 Micro-CT 三维成像设备为 SkyScan1276X。

## 3 实验结果和讨论

### 3.1 总孔隙特征

根据 GB/T 21650.3—2011《压汞法和气体吸附法测定固体材料孔径分布和孔隙度》对孔隙的分类,2 nm 以下为微孔,2~50 nm 为介孔,50 nm 以上为大孔<sup>[22]</sup>。气体吸附法孔径测量范围为 2~100 nm,气体吸附法通过用高精密压力传感器测出样品吸附前后样品室内氮气压力的变化,再根据计算模型计算出气体的吸附量,可以按阶梯顺序测出吸附-脱附等温线,进行比表面积计算和孔径分析。最终可以得到绿松石总孔隙特征、吸附-脱附曲线特征的实验结果。表 1 为天然绿松石与电化学处理绿松石总孔隙特征。



a—天然绿松石;b—电化学处理绿松石。

图 1 天然绿松石(a)与电化学处理绿松石(b)

Fig.1 Natural (a) and electrochemically treated (b) turquoises

表 1 天然绿松石与电化学处理绿松石总孔隙特征对比  
Table 1 Pore properties comparison of natural turquoise and electrochemically treated turquoise

样品	孔容/ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	平均孔径/ nm	80 nm 以下 总孔隙度/%	比表面积/ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )
天然绿松石	0.03	10	0.969	10.70
电化学处理 绿松石	0.01	7	0.978	5.45

通过对比绿松石天然样品与电化学处理样品的总孔隙特征发现,处理后绿松石孔容明显减小(从  $0.03 \text{ cm}^3/\text{g}$  降低至  $0.01 \text{ cm}^3/\text{g}$ ),平均孔径明显减小(从  $10 \text{ nm}$  降低至  $7 \text{ nm}$ )。发现总孔隙度具有反常变化特征,天然绿松石  $80 \text{ nm}$  以下总孔隙度小于处理绿松石  $80 \text{ nm}$  以下总孔隙度,这与测试和计算方法有关,仪器计算时并未计入  $80 \text{ nm}$  以上的大孔,而大孔经过处理后被部分充填成为小孔,且绿松石经电化学处理后体积减小,故导致小孔总孔隙度增加。但同时孔隙的减小合并导致孔隙表面积同样减小,故天然绿松石经过处理后比表面积降低,说明处理后绿松石结构更为致密。

3.2 吸附-脱附曲线

国际纯粹与化学应用联合会 (International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC, [www.iupac.org](http://www.iupac.org))对标准物理吸附等温线进行了分类,每类等温线特点可以用来表征不同的孔隙结构类型。共分为 I ~ VI 6 个类型,其中 IV 型等温线为介孔固体产生的类型,其典型特征为等温线的吸附分支与等

温线的脱附分支不一致,可以观察到迟滞回线,在相对压力较高区域可以观察到一个平台,有时呈等温线最终转而向上结束的形态。同样迟滞回线的形态分为 4 种(H1—H4)特征类型,每种特征类型表征不同的孔隙特征。其中 H2 型迟滞回线表征其孔隙分布和孔形态多样,具有较宽的孔径分布区域,H3 型迟滞回线表征通常为片状颗粒材料(如黏土矿物)或含有狭窄缝隙的孔隙材料特征<sup>[23]</sup>。将天然绿松石以及电化学处理绿松石的吸附-脱附等温线类型与标准物理吸附等温线对比发现:天然绿松石吸附-脱附曲线类型为 IV 型等温线,IV 型等温线由介孔固体产生,其典型特征为等温线的吸附分支与脱附分支不一致,可观察到迟滞回线,在相对压力较高区域可以观察到一个平台,有时以等温线最终转而向上结束(图 2)。迟滞回线类型为 H3 型,通常由片状颗粒材料(如黏土矿物)给出,在相对压力较高区域没有表现出任何吸附限制,说明孔隙度较大,孔径较宽,在高气压环境下,仍能吸附气体,测试结果与样品情况相符。电化学处理绿松石吸附-脱附曲线类型为 IV 型等温线,迟滞回线类型为 H2 型(图 3)。H2 型迟滞回线通常由固体如某些凝胶态物质给出,其孔径分布和孔形状类型多样。绿松石经电化学处理后结构变得更加致密,大孔孔径减小成为小孔径孔隙,在低压区域孔隙吸附能力增强,与测试结果相符。经 25 组样品测试验证,得到相同结论,所以此点可以作为天然绿松石与电化学处理绿松石的鉴别特征之一。

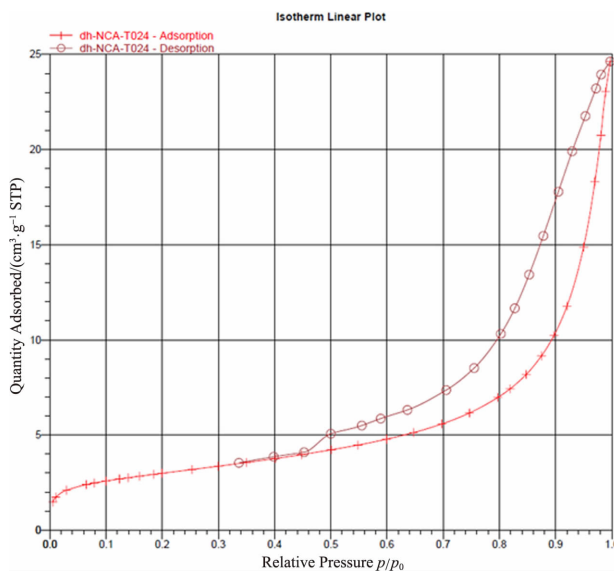


图 2 天然绿松石气体吸附-脱附曲线  
Fig.2 Gas adsorption-desorption curve of natural turquoise

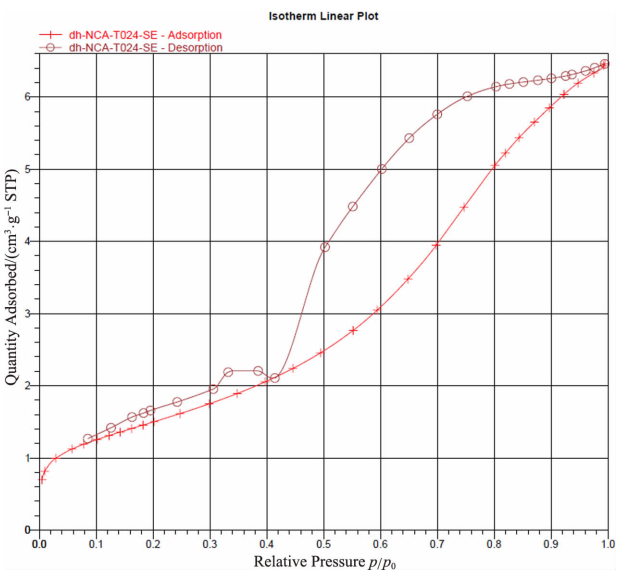


图 3 电化学处理绿松石气体吸附-脱附曲线  
Fig.3 Gas adsorption-desorption curve of electrochemically treated turquoise

3.3 孔径分布特征曲线

孔径分布测试是指将绿松石中存在的各级孔径按数量或体积计算百分率,具体方法为测试分压及对应各级孔吸附量表征绿松石孔径分布特征,以各级孔隙体积与对应分压绘制出曲线图,或以孔径孔容(孔体积)为纵坐标,以孔隙孔径为横坐标,直观清晰的表征绿松石孔径分布情况。图 4 为天然绿松石孔径分布特征曲线,图 5 为电化学处理绿松石孔径分布特征曲线。

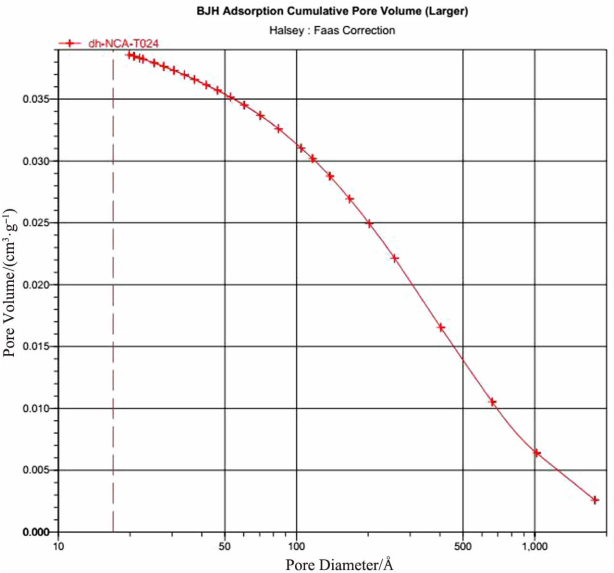


图 4 天然绿松石孔径分布特征曲线  
Fig.4 Natural turquoise pore size distribution characteristic curve

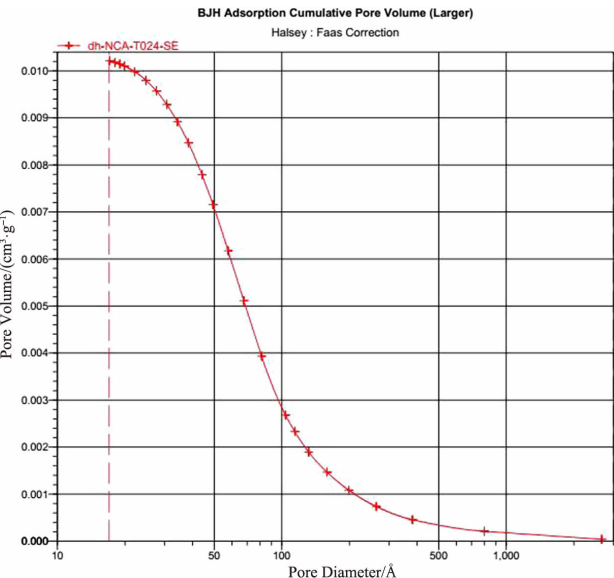


图 5 电化学处理绿松石孔径分布特征曲线  
Fig.5 Pore size distribution characteristic curve of electrochemically treated turquoise

对比发现,天然绿松石孔隙孔径范围主要分布在 3~10 nm,电化学处理后,绿松石孔径分布范围变窄,集中在 3~5 nm,较大孔径的孔隙被部分充填。电化学处理主要以充填较大孔径孔隙为主,处理后大孔径孔隙成为小孔隙。

3.4 Micro-CT 图像特征

X 射线 Micro-CT 的原理是采用 X 射线束对物体一定厚度的层面进行逐层扫描,由探测器接受透过 X 射线,经光电转化器转化为电信号,最后经模拟/数字转化器转化为数字输入计算机处理形成图像。通过 Micro-CT 图像解析和数字统计模块分析可以得到测试样品的内部结构、孔径、孔深度、孔体积、孔隙度及孔隙分布特征等<sup>[24]</sup>。

表 2 为根据 Micro-CT 图像分析得到的天然绿松石和电化学处理绿松石的孔隙体积、孔隙度对比。从表 2 及其与此相对应的图像(图 6,7)可以看出,在天然绿松石中存在由表面贯穿至内部的大孔洞、

表 2 Micro-CT 图像分析得到的天然绿松石和  
电化学处理绿松石的孔隙特征对比

Table 2 Pore characteristics comparison of natural turquoise and electrochemically treated turquoise by X-ray Micro-CT observation

样品	样品体积/ mm <sup>3</sup>	孔隙体积/ mm <sup>3</sup>	孔隙度/ %	孔隙特征
天然绿松石	787.22	15.41	1.9	含有表面贯穿至内部孔洞
电化学处理绿松石	812.53	13.00	1.6	孔隙被不完全充填

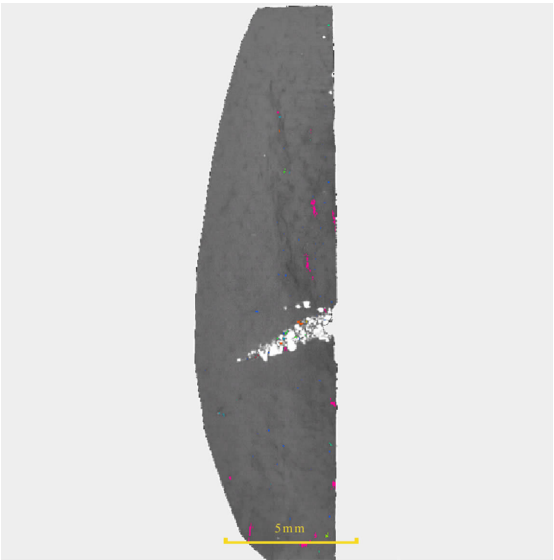


图 6 天然绿松石的 Micro-CT 图像  
Fig.6 Micro-CT image of a natural turquoise specimen



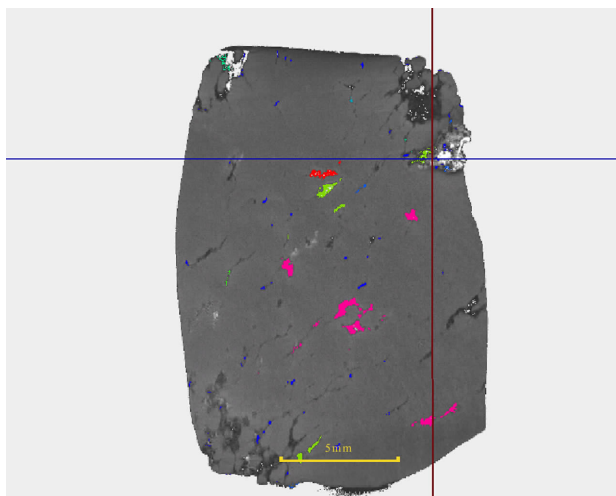


图7 电化学处理绿松石的 Micro-CT 图像  
Fig.7 Micro-CT image of an electrochemically treated turquoise specimen

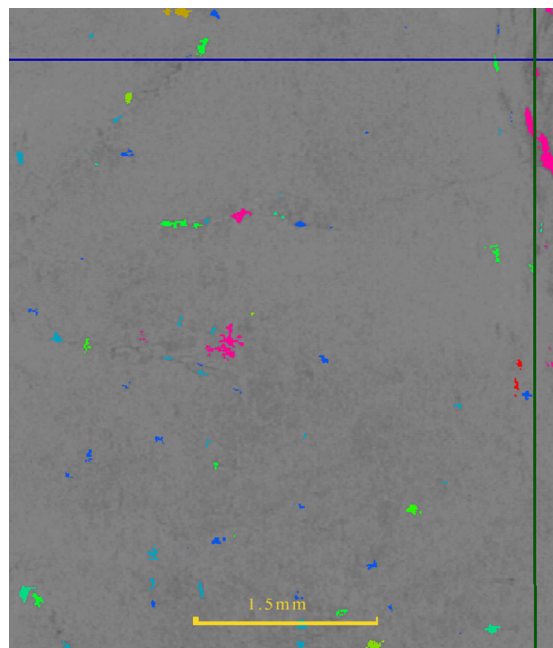


图9 电化学处理样品中流纹状结构不明显  
Fig.9 Ripple structure is not obvious in electrochemically treated samples

裂缝,电化学处理的绿松石,大孔洞裂缝被部分充填,内部孔隙空间明显减少,孔洞表面变化程度大,内部变化特征不显著,说明对于疏松结构的绿松石来说,电化学处理效果并不理想。总体来看,电化学处理绿松石样品的孔隙度(1.6%)低于天然绿松石(1.9%),佐证了电化学处理的目的是减少且改善孔隙度和孔隙特征。

对 Micro-CT 图像放大观察,我们发现天然绿松石样品内部具有“流纹状结构”,孔隙沿“流纹”方向分布。而电化学处理后的绿松石“流纹状结构”不明显,孔隙分布杂乱无明显特征规律(图 8,9)。表明电化学处理使绿松石的内部微细结构发生了变化。

#### 4 结论

本文首次使用比表面仪、X 射线 Micro-CT 对天然绿松石及电化学处理绿松石的孔隙特征进行了对比分析,发现天然绿松石与电化学处理绿松石在总孔隙特征、吸附-脱附曲线特征、孔径分布曲线特征、孔隙充填及分布情况等方面存在明显差异:

(1)天然绿松石经过电化学处理后,总孔隙度、平均孔径、比表面积降低,说明绿松石总孔隙体积减小。在 Micro-CT 图像上发现孔隙、孔洞、裂缝被不完全充填。这说明电化学处理以减少孔隙作为主要目的。

(2)天然绿松石与电化学处理绿松石的吸附-脱附曲线类型存在差异,具体表现在迟滞回线类型不同。天然绿松石的迟滞回线类型为 H3 型,特征是在高压区域曲线斜率不断增大,表征随着气压增大,天然绿松石的吸附能力越强。电化学处理绿松石的迟滞回线类型为 H2 型,特征是在高压区域曲线斜率不断降低,表征随着气压增大,电化学处理绿松石的吸附能力反而降低。

(3)天然绿松石与电化学处理绿松石的孔径分布曲线存在差异,天然绿松石孔径分布曲线为平滑的抛物线型。经过电化学处理后,50 nm 孔径以上孔径分布曲线发生明显变化,呈内凹曲线型,50 nm 以上孔径孔隙体积迅速降低,表征电化学处理以改

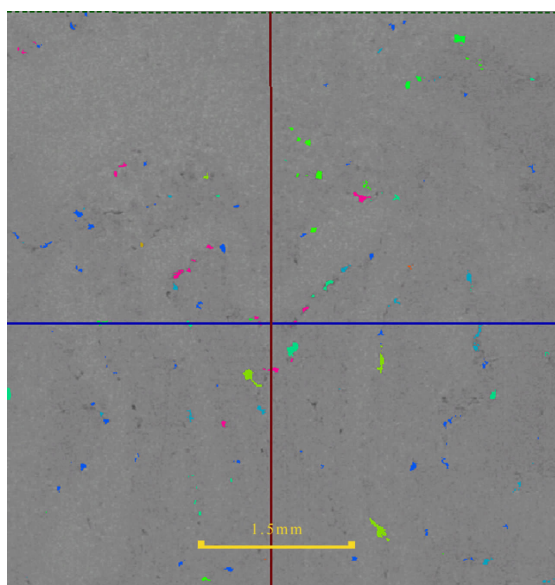


图8 天然样品中有流纹状结构  
Fig.8 Ripple structure in natural samples

善充填 50 nm 以上孔径孔隙为主。

系统对比实验证明,珠宝检测机构可通过检测绿松石的钾元素含量并分析孔隙特征差异有效地对绿松石是否经过电化学处理进行检验判定。

感谢中国地质大学(北京)何明跃教授参与讨论;感谢中国地质大学(北京)显微结构分析实验室的方勤方老师在 Micro-CT 测试分析方面给予大力的支持和帮助;感谢中国科技大学理化中心丁延伟博士在实验过程中提供的帮助。

## 参考文献

- [1] 张蓓莉. 系统宝石学[M]. 2 版. 北京: 地质出版社, 2006: 390.
- [2] 王濮, 潘兆橹, 翁玲宝, 等. 系统矿物学(下册)[M]. 北京: 地质出版社, 1987: 147-148.
- [3] 李延祥, 先怡衡. 美国古代绿松石示踪研究[J]. 文物保护与考古科学, 2015(2): 104-111.
- [4] 薛鸿庆, 陈沛然, 李清华. 含铁绿松石的电子顺磁共振和电子探针研究[J]. 硅酸盐学报, 1985, 13(2): 234-238.
- [5] 陈全莉, 袁心强, 陈敬中, 等. 磷酸铝结合剂改性绿松石的结构特征[J]. 地球科学: 中国地质大学学报, 2010, 35(6): 1023-1028.
- [6] KWON K R, BANG S Y, PARK J W, et al. Structural characteristics of Zachery treated turquoise[J]. Journal of the Korean Crystal Growth & Crystal Technology, 2009, 19(2): 95-101.
- [7] 陈全莉, 亓利剑, 张琰. 绿松石及其处理品与仿制品的红外吸收光谱表征[J]. 宝石和宝石学杂志, 2006, 8(1): 9-12.
- [8] YANG X Y, ZHENG Y F, YANG X M, et al. Mineralogical and geochemical studies on the different types of turquoise from Maanshan area, East China[J]. Neues Jahrbuch für Mineralogie-Monatshefte, 2003(3): 97-112.
- [9] HAN Y F, YE X H, HONG Z, et al. New oxygen-deficient cationic-ordered perovskites containing turquoise-coloring  $Mn^{5+}O_4$  tetrahedral layers[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2017, 247: 20-23.
- [10] 周彦, 亓利剑, 戴慧, 等. 安徽黟庵山绿松石的宝石学特征研究[J]. 宝石和宝石学杂志, 2013, 15(4): 37-45.
- [11] 张胜男. 湖北竹山天然绿松石与优化处理绿松石的对比研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2012.
- [12] 陈全莉, 亓利剑, 袁心强, 等. 具磷灰石假象绿松石的热性能[J]. 地球科学: 中国地质大学学报, 2008(3): 416-422.
- [13] 陈全莉, 亓利剑. 马鞍山绿松石中水的振动光谱表征及其意义[J]. 矿物岩石, 2007(1): 32-37.
- [14] 陈全莉, 袁心强, 陈敬中, 等. 拉曼光谱在优化处理绿松石中的应用研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2010, 30(7): 1789-1792.
- [15] EMMANUEL F. The identification of Zachery-treated turquoise[J]. Gems & Gemology, 1999, 35(1): 4-16.
- [16] 陈全莉, 艾苏洁, 王谦翔, 等. 一类绿松石仿制品的宝石学特征研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2016, 36(8): 2629-2633.
- [17] OSUGI M E, CARNEIRO P A, ZANONI M V B. Determination of the phthalocyanine textile dye, reactive turquoise blue, by electrochemical techniques[J]. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2003, 14(4): 660-665.
- [18] 陈全莉, 袁心强. 利用磷酸二氢铝结合剂再造绿松石的矿物学研究[J]. 宝石和宝石学杂志, 2010, 12(2): 1-6.
- [19] 陈全莉. 绿松石的再生利用工艺和机理研究[D]. 武汉: 中国地质大学(武汉), 2009.
- [20] INA R, COLETTE V, BERNARD C, et al. The origin of turquoise color in odontolite[J]. American Mineralogist, 2015, 86(11/12): 1519-1524.
- [21] 李建军, 杨晓丹, 李桂华, 等. 未处理绿松石与扎克瑞(Zachery)绿松石孔隙度差异的某些表现[C]. 北京: 自然资源部珠宝玉石首饰管理中心, 2015: 259-266.
- [22] 压泵法和气体吸附法测定固体材料孔径分布和孔隙度: GB/T 21650.3—2011[S]. 北京: 中国标准出版社, 2011.
- [23] 杨峰, 宁正福, 孔海涛, 等. 高压压泵法和氮气吸附法分析页岩孔隙结构[J]. 天然气地球科学, 2013(3): 450-455.
- [24] 林修燧. Micro-CT 成像系统及其应用研究[D]. 西安: 西安电子科技大学, 2012.