

DZ

中华人民共和国地质矿产行业标准

DZ/T XXXXX—20XX

海水珍珠与淡水珍珠的鉴别
X 射线荧光光谱法

Identification of saltwater cultured pearl and freshwater cultured pearl by X-ray
fluorescence spectroscopy

(报批稿)

在提交反馈意见时，请将您知道的相关专利连同支持性文件一并附上。

XXXX - XX - XX 发布

XXXX - XX - XX 实施

中华人民共和国自然资源部 发布

目 次

前言	II
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 原理	2
5 仪器和设备	2
6 参考样品选择	2
7 测试分析	2
8 影响测量结果的因素	3
9 鉴定方法说明	3
10 鉴定结果的表示	4
附录 A（资料性） 能量色散 X 射线荧光光谱法鉴别海水珍珠和淡水珍珠的分析方法示例	5

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件由中华人民共和国自然资源部提出。

本文件由全国珠宝玉石标准化技术委员会（SAC/TC298）归口。

本文件起草单位：自然资源部珠宝玉石首饰管理中心深圳珠宝研究所、成都产品质量检验研究院有限责任公司、江苏天瑞仪器股份有限公司、国家珠宝玉石质量监督检验中心实验室有限公司上海分公司、深圳龙之珍珠有限公司。

本文件主要起草人：梁榕、李国贵、韩冬、刘辉、徐振华、曲蔚、蔡文江、张小虎、高孔、王小清、陈慕雨、梁圣文、马瑛、李瑾珺、王泽玮、兰延。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

海水珍珠与淡水珍珠的鉴别

X 射线荧光光谱法

1 范围

本文件规定了应用能量色散型X射线荧光光谱鉴别海水珍珠与淡水珍珠的方法和要求。
本文件适用于能量色散型X射线荧光光谱仪对海水珍珠和淡水珍珠进行的检测。
本文件适用于珠层厚度不低于0.3 mm的珍珠和珍珠饰品，天然珍珠和天然珍珠饰品可参照使用。
本文件不适用于经染色、充填等处理方法改变珍珠层成分的珍珠和珍珠饰品。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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
GB/T 16597 冶金产品分析方法 X射线荧光光谱法通则
GB/T 18781 珍珠分级
GB/T 31364 能量色散X射线荧光光谱仪主要性能测试方法
GB/T 35940 海水育珠品种及其珍珠分类

3 术语和定义

GB/T 18781和GB/T 31364界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

海水珍珠 saltwater cultured pearl

在海水中贝类生物体内形成的养殖珍珠。

根据贝种类别不同可划分为不同的子类型：马氏珠母贝海水养殖珍珠、白蝶贝海水养殖珍珠、黑蝶贝海水养殖珍珠和企鹅贝海水养殖珍珠等。

[来源：GB/T 18781-2008, 3.2.1]

3.2

淡水珍珠 freshwater cultured pearl

在淡水中蚌类生物体内形成的养殖珍珠。

根据蚌种类别不同可划分为不同的子类型：三角帆蚌淡水养殖珍珠、褶纹冠蚌淡水养殖珍珠和背角无齿蚌淡水养殖珍珠等。

[来源：GB/T 18781-2008, 3.2.2]

3.3

X 射线荧光光谱仪 X-ray fluorescence spectrometer

以较高能量的射线束或离子流激发试样中元素的特征X射线，将各元素特征谱线分辨并对其强度进行测量，实现定性、定量分析的仪器。

[来源：GB/T 31364-2015, 3.1]

3.4

能量色散 X 射线荧光光谱仪 energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer

用能量探测器直接分辨试样中元素的特征谱线的X射线荧光光谱仪。

[来源：GB/T 31364-2015, 3.2]

3.5

分析线 analytical line

需要对其强度进行测量并依据此判定被分析元素含量的特征谱线。

注：X射线荧光光谱分析中一般选择强度大、干扰少、背景低的特征谱线作为分析线。

[来源：GB/T 16597-2019, 3.4]

3.6

峰面积 peak area

谱峰构成的分布区间的总计数。

[来源：GB/T 31364-2015, 3.13]

3.7

锶钙比 strontium to calcium ratio

在特征X射线荧光光谱上，特征峰中Sr元素的K α 线计数与Ca元素的K α 线计数之比，用Sr/Ca表示。

注：本文件中的Sr/Ca可为Sr与Ca的峰面积的计数比或峰强度的计数比。

3.8

锰钙比 manganese to calcium ratio

在特征X射线荧光光谱上，特征峰中Mn元素的K α 线计数与Ca元素的K α 线计数之比，用Mn/Ca表示。

注：本文件中的Mn/Ca可为Mn与Ca的峰面积的计数比或峰强度的计数比。

3.9

锰锶比 manganese to strontium ratio

在特征X射线荧光光谱上，特征峰中Mn元素的K α 线计数与元素Sr的K α 线计数之比，用Mn/Sr表示。

注：本文件中的Mn/Sr可为Mn与Sr的峰面积的计数比或峰强度的计数比。Mn/Sr也可由样品的锰钙比与锶钙比的比值得到。

4 原理

珍珠表层元素经X射线激发，发射出各元素的特征X射线，元素特征谱线的强度与该元素的含量相关，根据其特征谱线的能量和强度可进行元素的定性和定量分析。利用海水珍珠和淡水珍珠在微量元素Sr和Mn的含量上存在明显差异的特性，用X射线荧光光谱法测试主元素Ca和微量元素Sr、Mn的锶钙比（Sr/Ca）、锰钙比（Mn/Ca）和锰锶比（Mn/Sr），通过两者或三者的组合关系，投影到现有已知参考样品关系散点图中，依据参考样品的判定规则，可区分海水珍珠和淡水珍珠。

5 仪器和设备

能量色散型X射线荧光光谱仪：可参照GB/T 16597的规定；锰元素在5.89 keV能量位置的能量分辨率优于170 eV。

6 参考样品选择

选取已知不同产地来源的海水珍珠和淡水珍珠，至少各50粒（以70~100粒为宜，包含不同颜色，不同贝类、蚌类等），样品粒径宜大于5.5 mm，珠层厚度不低于0.3 mm，表面微瑕疵或无瑕疵。

7 测试分析

7.1 X射线荧光光谱测定

遵照制造商的说明操作X射线荧光光谱仪。将已知来源的海水珍珠和淡水珍珠参考样品放置在测试窗口上，设置电流、电压、滤光片和图谱范围等实验条件，在相同条件下采集试样的X射线荧光光谱。

7.2 分析方法建立

7.2.1 定性分析参考样品的 X 射线荧光光谱，确定其中的元素特征。海水珍珠通常检测不到 Mn（Mn 含量通常低于检出限），具有 Ca+Sr 的组合关系；淡水珍珠通常具有 Ca+Sr+Mn 的组合关系，少数淡水珍珠检测不到 Mn 元素。

7.2.2 根据定性分析结果，选定分析线。分别选取参考样品中 Ca、Sr 和 Mn 的 $K\alpha$ 线作为分析线，读取峰强度计数量或峰面积计数量。

7.2.3 计算峰面积计数或峰强度计数的锶钙比（Sr/Ca）、锰钙比（Mn/Ca），以及锰锶比（Mn/Sr）。

7.2.4 统计分析绘制 Sr/Ca 和 Mn/Sr 的关系散点图，参见附录 A。海水珍珠以较高的 Sr/Ca 为特征，淡水珍珠以较低的 Sr/Ca、较高的 Mn/Sr 为特征。

7.2.5 划分出 Sr/Ca 和 Mn/Sr 的关系散点图中海水珍珠和淡水珍珠的 Sr/Ca 和 Mn/Sr 无重叠的区域，作为海水珍珠和淡水珍珠的判定范围。

——将无重叠区域中，海水珍珠 Sr/Ca 和 Mn/Sr 所分布的范围作为海水珍珠的判定范围。

——将无重叠区域中，淡水珍珠 Sr/Ca 和 Mn/Sr 所分布的范围作为淡水珍珠的判定范围。

——海水珍珠与淡水珍珠的 Sr/Ca 和 Mn/Sr 重叠或相接近的区域范围，暂作为无法判定处理，结合仪器的实际分析情况，以及放大观察等其它测试手段进一步谨慎判断。相关示例参见附录 A。

7.2.6 在未告知测试分析人员所选试样的分类属性和该设备的分类范围界限值的情况下，对参考样品按照 7.1 和 7.2 规定的测试分析程序进行实验，对 Sr/Ca 和 Mn/Sr 的关系以及海水珍珠和淡水珍珠的判定范围进行验证，若结果漂移较大应重新建立方法。

7.3 海水珍珠和淡水珍珠鉴别

7.3.1 按照 GB/T 16553 给出的方法对未知来源的珍珠样品进行鉴定，确定其为未经人工处理的珍珠。

7.3.2 对珍珠样品进行 X 射线荧光光谱测试分析，获取样品的 Sr/Ca、Mn/Sr，将其导入 7.2.4 得到的 Sr/Ca 和 Mn/Sr 关系散点图中，根据 7.2.5 划分出的海水珍珠与淡水珍珠不同的比率值范围，进行判定。

——在海水珍珠 Sr/Ca 和 Mn/Sr 界限值范围内的样品判定为海水珍珠。

——在淡水珍珠 Sr/Ca 和 Mn/Sr 界限值范围内的样品判定为淡水珍珠。

——在界限值范围之外的样品，暂作为无法判定处理，对其进行进一步检验。

7.4 要求

7.4.1 测量时宜尽量选择光滑面。

7.4.2 当获得的测试结果无法进行判定时，宜适当增加测量次数。

7.4.3 每件样品应至少选取三个不同位置的测试点，通过重复测量计算其平均值，计算结果保留到小数点后两位。

8 影响测量结果的因素

受方法原理的限制，在使用本方法时检测人员应了解和熟悉以下影响测量结果的因素（这些影响因素在不同情况下将对特征谱线强度的采集产生很大的影响，甚至造成误判）：

——仪器分辨力；

——测试电压、电流、时间和滤光片；

——样品测试的面积；

——样品表面经过人工化学处理；

——样品不规则形状、表面严重缺陷。

9 鉴定方法说明

X 射线荧光光谱仪的型号不同，测试的工作条件不同，将对试样的 Sr/Ca、Mn/Ca 和 Mn/Sr 产生影响，从而改变计数比率范围的界限值，因此每台用于测试珍珠的 X 射线荧光光谱仪都应用参考样品建立分析方法，对 Sr/Ca 和 Mn/Sr 的范围界限值进行确定。

10 鉴定结果的表示

10.1 确定为海水珍珠，鉴定结果可表示为“海水珍珠”；确定为淡水珍珠，鉴定结果可表示为“淡水珍珠”。

10.2 未能确定的样品，不宜出具鉴定结果，或可依据 GB/T 16552 的规定表示为“珍珠”。

附录 A

(资料性)

能量色散 X 射线荧光光谱法鉴别海水珍珠和淡水珍珠的分析方法示例

A.1 具 Si (Li) 检测器的能量色散 X 射线荧光光谱仪

A.1.1 参考样品选择

选取已知不同产地来源的海水珍珠和淡水珍珠，各50粒，样品粒径大于5.5 mm，珠层厚度不低于0.3 mm，表面微瑕疵或无瑕疵。

A.1.2 测试条件

A.1.2.1 采用某个具 Si (Li) 检测器的能量色散 X 射线荧光光谱仪。

A.1.2.2 Sr 的测试条件：电压 30~35 kV，电流 0.80 mA，滤光片 Pd Thick，元素的能量色散图谱范围 0 keV~20 keV。

A.1.2.3 Mn 的测试条件：电压 25 kV，电流 0.80 mA，滤光片 Aluminum，元素的能量色散图谱范围 0 keV~20 keV。

A.1.3 X射线荧光光谱分析

A.1.3.1 根据 Ca 的 $K\alpha$ 线选择 3.46 keV~3.88 keV 范围确定 Ca 的峰面积计数量；根据 Sr 的 $K\alpha$ 线选择 13.78 keV~14.42 keV 范围确定 Sr 的峰面积计数量；根据 Mn 的 $K\alpha$ 线选择 5.80 keV~6.10 keV 范围确定 Mn 的峰面积计数量。分别计算 Sr/Ca、Mn/Ca 以及 Mn/Sr。

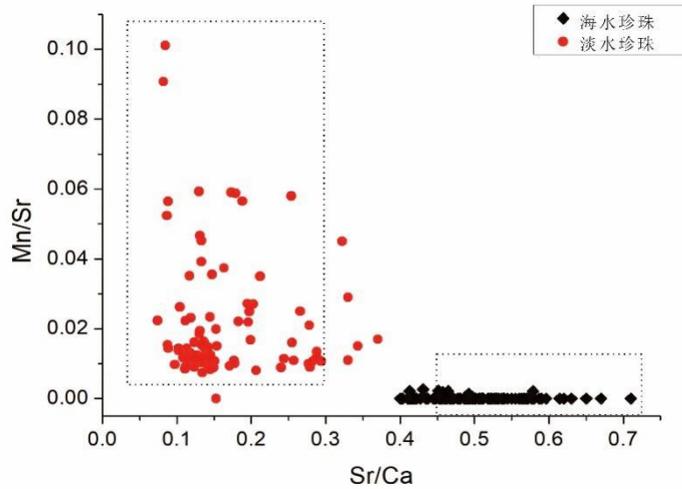
A.1.3.2 统计分析 Sr/Ca 和 Mn/Sr 的关系散点图，参见图 A.1。其中 90%以上海水珍珠 Sr/Ca 介于 0.47~0.70，其中南太平洋海域的珍珠样品（金色、黑色、白色）的 Sr/Ca \geq 0.50，珠层较薄的海水珍珠样品 Sr/Ca 较低。90%以上淡水珍珠 Sr/Ca 介于 0.10~0.30 之间，大部分样品的 Sr/Ca \leq 0.25；通常 Mn/Sr $>$ 0.007。

A.1.4 结果判定

A.1.4.1 未经人工化学处理的样品，检测结果为 Ca+Sr 的组合关系，Sr/Ca 在 0.47~0.70 之间，且没有检测到 Mn，可判定为海水珍珠。

A.1.4.2 未经人工化学处理的样品，检测结果为 Ca+Sr+Mn 的组合关系，Sr/Ca \leq 0.30，且 Mn/Sr \geq 0.01，可判定为淡水珍珠。

A.1.4.3 其他结果无法直接判定。可结合仪器的实际分析情况，以及放大观察等其它测试手段进一步谨慎判断。例如，当 Mn/Sr $>$ 0.01 且放大观察生长纹为淡水珍珠特征时，即便 Sr/Ca 较高也倾向认为其可能为淡水珍珠。



图A.1 海水珍珠和淡水珍珠的 Sr/Ca 与 Mn/Sr 的关系散点图
(具 Si (Li) 检测器的能量色散 X 射线荧光光谱仪进行测试)

A.2 具 SDD 硅漂移探测器的能量色散 X 射线荧光光谱仪

A.2.1 参考样品选择

选取已知不同产地来源的海水珍珠和淡水珍珠，各50粒，样品粒径大于5.5 mm，珠层厚度不低于0.3 mm，表面微瑕疵或无瑕疵。

A.2.2 测试条件

采用某个具SDD硅漂移探测器的能量色散X射线荧光光谱仪，电压50 kV，电流0.80 mA，滤光片 Mo-Al，元素的能量色散图谱范围0 keV~20 keV。

A.2.3 X射线荧光光谱分析

A.2.3.1 分别选取样品的 Ca、Sr 和 Mn 的 $K\alpha$ 线确定峰面积计数量，参照 A.1.3.1 给出的方法，分别计算 Sr/Ca、Mn/Ca 以及 Mn/Sr。

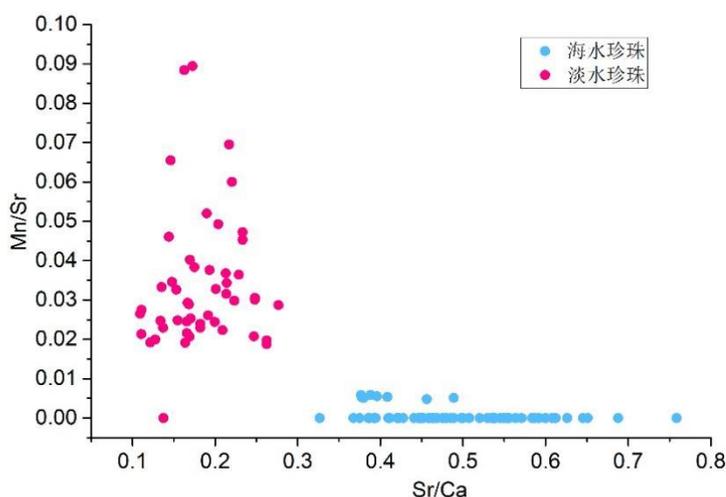
A.2.3.2 统计分析 Sr/Ca 和 Mn/Sr 的关系散点图，参见图 A.2。其中 90%以上海水珍珠 Sr/Ca 介于 0.40~0.70 之间。90%以上淡水珍珠 Sr/Ca 介于 0.10~0.25 之间；通常 Mn/Sr > 0.01。

A.2.4 结果判定

A.2.4.1 未经人工化学处理的样品，检测结果为 Ca+Sr 的组合关系，Sr/Ca 在 0.4~0.70 之间，且没有检测到 Mn，可判定为海水珍珠。

A.2.4.2 未经人工化学处理的样品，检测结果为 Ca+Sr+Mn 的组合关系，Sr/Ca ≤ 0.25，且 Mn/Sr ≥ 0.01，可判定为淡水珍珠。

A.2.4.3 其他结果无法直接判定。可结合仪器的实际分析情况，以及放大观察等其它测试手段进一步谨慎判断。例如，当 Mn/Sr > 0.01 且放大观察生长纹为淡水珍珠特征时，即便 Sr/Ca 较高也倾向认为其可能为淡水珍珠。



图A.2 海水珍珠和淡水珍珠的 Sr/Ca 与 Mn/Sr 的关系散点图
(具 SDD 探测器的能量色散 X 射线荧光光谱仪进行测试)

A.3 具 Si-PIN 探测器的能量色散 X 射线荧光光谱仪

A.3.1 参考样品选择

选取已知不同产地来源的海水珍珠和淡水珍珠，各50粒，样品粒径大于5.5 mm，珠层厚度不低于0.3 mm，表面微瑕疵或无瑕疵。

A.3.2 测试条件

采用某个具Si-PIN探测器的能量色散X射线荧光光谱仪，电压50 kV，电流0.40 mA，元素的能量色散图谱范围0 keV~40 keV。

A.3.3 X射线荧光光谱分析

A.3.3.1 选取样品的 Ca、Sr、Mn 元素的 $K\alpha$ 线分别位于约 3.68 keV、14.15 keV、5.89 keV，确定峰强度计数量，并分别计算 Sr/Ca 值、Mn/Ca 值以及 Mn/Sr 值。

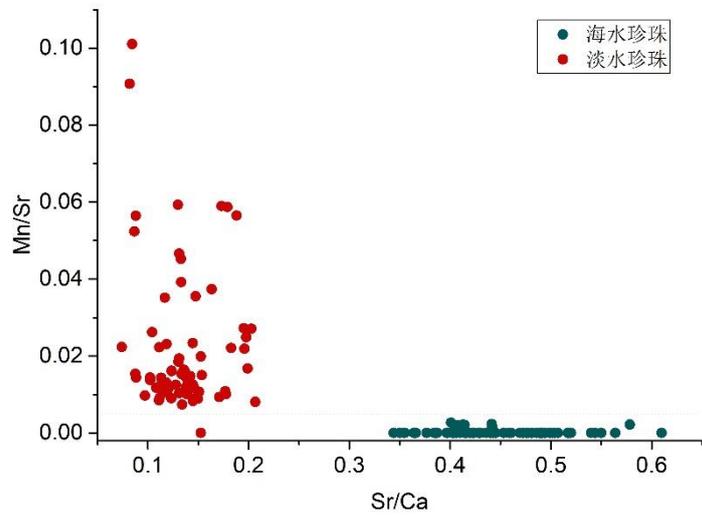
A.3.3.2 统计分析 Sr/Ca 和 Mn/Sr 的关系散点图，参见图 A.3。其中 90%以上海水珍珠 Sr/Ca 值介于 0.38~0.60 之间。90%以上淡水珍珠 Sr/Ca 值介于 0.08~0.20 之间；通常 Mn/Sr > 0.008。

A.3.4 结果判定

A.3.4.1 未经人工化学处理的样品，检测结果为 Ca+Sr 的组合关系，Sr/Ca 值在 0.38~0.60 之间，且没有检测到 Mn，可判定为海水珍珠。

A.3.4.2 未经人工化学处理的样品，检测结果为 Ca+Sr+Mn 的组合关系，Sr/Ca 值 ≤ 0.20 ，且 Mn/Sr ≥ 0.008 ，可判定为淡水珍珠。

A.3.4.3 其他结果无法直接判定。可结合仪器的实际分析情况，以及放大观察等其它测试手段进一步谨慎判断。例如，当 Mn/Sr > 0.008 且放大观察生长纹为淡水珍珠特征时，即便 Sr/Ca 较高也倾向认为其可能为淡水珍珠。



图A.3 海水珍珠和淡水珍珠的 Sr/Ca 与 Mn/Sr 的关系散点图
(具 Si-PIN 探测器的能量色散 X 射线荧光光谱仪进行测试)