

文章编号: 0254-5357(2010)02-0179-03

电子探针和 X 射线衍射仪测定新疆祖母绿宝石

任伟, 汪立今*, 李甲平

(新疆大学地质与勘查工程学院, 新疆 乌鲁木齐 830046)

摘要: 新疆首次发现了质量上佳的祖母绿宝石(绿柱石), 受到了国内外学者的高度关注。文章对新疆祖母绿矿物晶体进行电子探针显微分析(EPMA)和 X 射线衍射(XRD)测试, 获得 EPMA 成分分析结果及 XRD 测试晶胞参数、衍射图谱。结果表明, 新疆祖母绿化学成分中 Cr_2O_3 含量较高, 一般在 0.21% ~ 0.54%; 典型样品晶胞参数测定结果为 $a_0 = 0.9233 \text{ nm}$, $c_0 = 0.9206 \text{ nm}$, $Z = 2$, 主要粉晶谱线为 2.871(100)、3.257(100)、7.996(100)。

关键词: 新疆祖母绿; 电子探针显微分析; X 射线衍射法

中图分类号: P575.5; P619.281 文献标识码: B

Detection of Emerald from Xinjiang by Electron Probe Microanalyzer and X-ray Diffractometer

REN Wei, WANG Li-jin*, LI Jia-ping

(College of Engineering and Geological Prospecting, Xinjiang University, Urumqi 830046, China)

Abstract: The high grade emeralds (beryls) which were first discovered in Xinjiang have attracted attention of domestic and foreign scholars. In this paper, electron probe microanalyzer (EPMA) and X-ray diffractometer (XRD) were used for obtaining the data of chemical components, crystal cell parameters and diffraction patterns of the emeralds. The analytical results showed that the content of Cr_2O_3 in emeralds was higher up to 0.21% to 0.54% and the emerald cell parameters were $a_0 = 0.9233 \text{ nm}$, $c_0 = 0.9206 \text{ nm}$, $Z = 2$ with main powder diffraction spectral lines of 2.871(100), 3.257(100), 7.996(100).

Key words: emerald of Xinjiang; electron probe microanalysis; X-ray diffractometry

祖母绿(Emerald), 属绿柱石(Beryl, $\text{Be}_3^{2+}\text{Al}_2^{3+}\text{Si}_6^{4+}\text{O}_{18}^{2+}$)类矿物^[1], 是绿柱石类矿物中价值最高的一种宝石矿物。祖母绿主要产自哥伦比亚、巴西、俄罗斯等地^[2-5], 我国云南见有报道。新疆首先发现了优质祖母绿, 受到国内外学者的高度关注。本文采用电子探针显微分析仪(EPMA)和 X 射线衍射仪(XRD)对其进行测试分析研究。

1 祖母绿的基本结构特性

祖母绿, 由 Cr 致色, 属环状硅酸盐矿物, 六方晶系, 空间群 $D_{6h}^2 - P6/mcc$, $[\text{SiO}_4]$ 、 $[\text{BeO}_4]$ 和 $[\text{AlO}_6]$ 以 6 : 3 : 2 的比例组成 $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ 。结构中 $[\text{SiO}_4]$ 四面体以两个角顶联结在平面上, 形成封闭的六方环, 垂直 c 轴平行排列。上下两环错动 25° , 环之间由 Al^{3+} 和 Be^{2+} 连接, 铝配位

数为 6, 铍配位数为 4。 $[\text{AlO}_6]$ 八面体和 $[\text{BeO}_4]$ 四面体以共棱的方式连结, 分布在环的外侧^[3-6]。环中心平行于 c 轴, 为连通性较好的结构通道, 可容纳 Na^+ 、 K^+ 、 Cs^+ 等大半径离子和水分子。由于环状结构的离子堆积程度较差, 晶格中部分 Al、Be 可被 Cr、Fe、Mg、Mn、Li 等类质同象替代^[1,3]。

2 新疆祖母绿产地和主要特性

2.1 新疆祖母绿的产地

新疆祖母绿矿区位于西昆仑、喀喇昆仑、帕米尔构造单元的结合处。东北部属塔里木板块南缘活动带格格尔—喀拉塔什中间地块的西北段; 西南部属华南板块羌塘微板块的一部分。

收稿日期: 2009-06-02; 修订日期: 2009-09-02

基金项目: 国家自然科学基金项目资助(40862004); 新疆高校科学研究重点项目资助(XJEDU2007I09)

作者简介: 任伟(1983-), 男, 安徽宿州人, 在读研究生, 从事环境、材料及成因矿物学研究。E-mail: renwei260@163.com。

通讯作者: 汪立今(1958-), 辽宁沈阳人, 教授, 从事矿物学、地质学教学及科研工作。E-mail: lw668w@yahoo.com.cn。

该区域祖母绿多产于碳酸盐岩脉中,碳酸盐岩脉主要以斜交脉、顺层脉产于片岩、片麻岩、炭质页岩中,以脉状、透镜状、雁行状为主,走向以北西向为主^[7-9]。

2.2 新疆祖母绿的主要特性

新疆祖母绿晶体多呈绿色、翠绿色;半透明—透明;短柱状或长柱状,长1~8 cm,对径0.5~3 cm,玻璃光泽,摩氏硬度为7.5,密度2.70 g/cm³;多为非均质体,具一轴晶,有负光性;折射率1.574~1.576,双折射率0.005~0.009。

3 新疆祖母绿测试分析

采用EPMA和XRD测试技术,对新疆祖母绿成分及结构的研究非常重要。为此,作者利用XRD对新疆祖母绿典型样品进行测试分析,从而获取一些初步研究结果,对进一步深入研究新疆祖母绿具有重要的矿物学研究意义。

3.1 电子探针分析

3.1.1 化学成分分析

本次EPMA测试分析样品,采用产于新疆的天然祖母绿典型样品,粗粒状,翠绿色。利用日本电子公司JXA-733探针—扫描电子显微镜,测定新疆天然祖母绿的化学成分,结果见表1^[9]。

表1 新疆祖母绿电子探针显微成分分析^[9]

Table 1 Analytical results of components in emeralds from Xinjiang by EPMA

原编号	样品名称	w _B /%										
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	FeO	CaO	MgO	Cr ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	Na ₂ O	总计
08TY-1	祖母绿	66.21	16.39	0.03	1.13	0.13	1.33	0.32	0.01	0.00	1.02	86.57
08TY-2	祖母绿	67.66	15.04	0.02	0.86	0.06	1.57	0.21	0.03	0.04	0.71	86.20
08TY-3	祖母绿	65.78	16.28	0.09	1.50	0.12	1.61	0.54	0.03	0.03	0.88	86.86

由表1可见,样品主要成分为:SiO₂(65.78%~67.66%)、Al₂O₃(15.04%~16.39%)、K₂O(0.02%~0.09%)、FeO(0.86%~1.50%)、CaO(0.06%~0.13%)、MgO(1.33%~1.61%)、Cr₂O₃(0.21%~0.54%)、TiO₂(0.01%~0.03%)、MnO(0.00%~0.04%)、Na₂O(0.71%~1.02%)等。

祖母绿晶体中Cr₂O₃含量一般为0.15%~0.20%,深绿色晶体可达0.50%~0.60%;绿柱石中SiO₂含量为66.90%,Al₂O₃含量为19.0%^[1,10]。

新疆祖母绿较之绿柱石, SiO₂和Al₂O₃均有大量类质同像替代存在。较之祖母绿理论含量,新疆祖母绿中Cr₂O₃含量较高,所呈颜色多在翠绿至深绿之间。

3.1.2 环带成分差异

新疆祖母绿样品存在同心圆状颜色环带,环带间颜色有明显差异,特征如下(见表2):①外环颜色显深绿色,内环颜色明显较浅。从成分上分析,祖母绿(外环)Cr₂O₃含量明显高于祖母绿(内环)^[9]。②祖母绿(外环)FeO含量明显高于祖母绿(内环)。③外环K₂O+Na₂O总量明显低于内环;且碱(Na₂O+K₂O)含量有较宽的变化范围(0.36%~1.17%)。

表2 新疆祖母绿电子探针成分分析

Table 2 Analytical results of components in emeralds from Xinjiang by EPMA

样品名称	w _B /%										
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	FeO	CaO	MgO	Cr ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	Na ₂ O	总计
祖母绿(内环)	65.30	16.36	0.15	1.26	0.18	1.72	0.43	0.02	0.02	0.95	86.39
祖母绿(外环)	66.25	16.20	0.04	1.74	0.06	1.50	0.65	0.05	0.03	0.81	87.33

3.2 X射线衍射分析

选择具有典型代表性的新疆祖母绿(绿柱石),利用D/MAX-3A X射线衍射仪(日本理学公司)对粉末样品进行分析。所得祖母绿样品的晶胞参数为:a₀=0.9233 nm, c₀=0.9206 nm, Z=2,主要粉晶谱线为2.871(100)、3.257(100)、7.996(100),详见图1和表3。

表3 新疆祖母绿X射线衍射数据

Table 3 X-ray diffractometric data of emeralds from Xinjiang

序 号	d				hkl	序 号	d				hkl
	第一次	第二次	第三次	平均值			第一次	第二次	第三次	平均值	
1	7.993	7.997	7.997	7.996	100	13	1.797	1.797	1.797	1.797	321,313
2	4.594	4.594	4.594	4.594	110,002	14	1.741	1.741	1.741	1.741	304
3	3.984	3.984	3.984	3.984	200,102	15	1.715	1.715	1.715	1.715	411
4	3.257	3.257	3.257	3.257	112	16	1.629	1.628	1.629	1.629	412,224
5	3.017	3.018	3.018	3.018	210,202	17	1.600	1.600	1.600	1.600	500,314
6	2.871	2.871	2.871	2.871	211	18	1.571	1.571	1.571	1.571	323
7	2.525	2.526	2.526	2.526	212	19	1.532	1.532	1.532	1.532	006
8	2.297	2.297	2.297	2.297	220,302	20	1.517	1.517	1.517	1.517	413
9	2.208	2.207	2.207	2.207	104	21	1.460	1.460	1.460	1.460	116
10	2.155	2.155	2.155	2.155	311	22	1.436	1.434	1.436	1.435	510,422
11	1.992	1.992	1.992	1.992	312,204	23	1.371	1.371	1.371	1.371	512
12		1.835	1.835	1.835	320,402						

祖母绿晶体发生类质同象替代,会对祖母绿的晶胞参数产生影响。如Me类质同象代替Al,导致Me—O键长变长,八面体体积增大,由此挤压c轴方向致使八面体发生形变。a轴方向键长变长也会影响晶胞参数a的值。四面体配位中Li⁺代替Be²⁺,使Me—O键长增加,伴随着c值的增加。绿柱石理论晶胞参数为a=0.9188 nm, c=0.9189 nm, c/a为0.997~0.998,据c/a比值可将绿柱石分为以下两种类型^[11-13]。

(1)以Al³⁺的八面体类质同象替代为主的绿柱石。c/a为0.991~0.998,随替代量增加,其a值增加,c值保持稳定。

(2)以Li⁺→Be²⁺的四面体替代为主的绿柱石。c/a为0.999~1.003,随替代量增加,a值保持稳定,c值增加。

由图1和表2可见,新疆祖母绿样品的X射线衍射线的主要峰位置与强度几乎吻合,a₀=0.9233 nm, c₀=0.9206 nm, Z=2。样品晶胞参数a、c值(c/a=0.997)与标准绿柱石相比,表明新疆祖母绿晶体晶格中存在大量Al的类质同相替代,这与本文化学成分分析结果一致。测定的c/a值表明新疆祖母绿以[AlO₆]八面体类质同象替代为主。

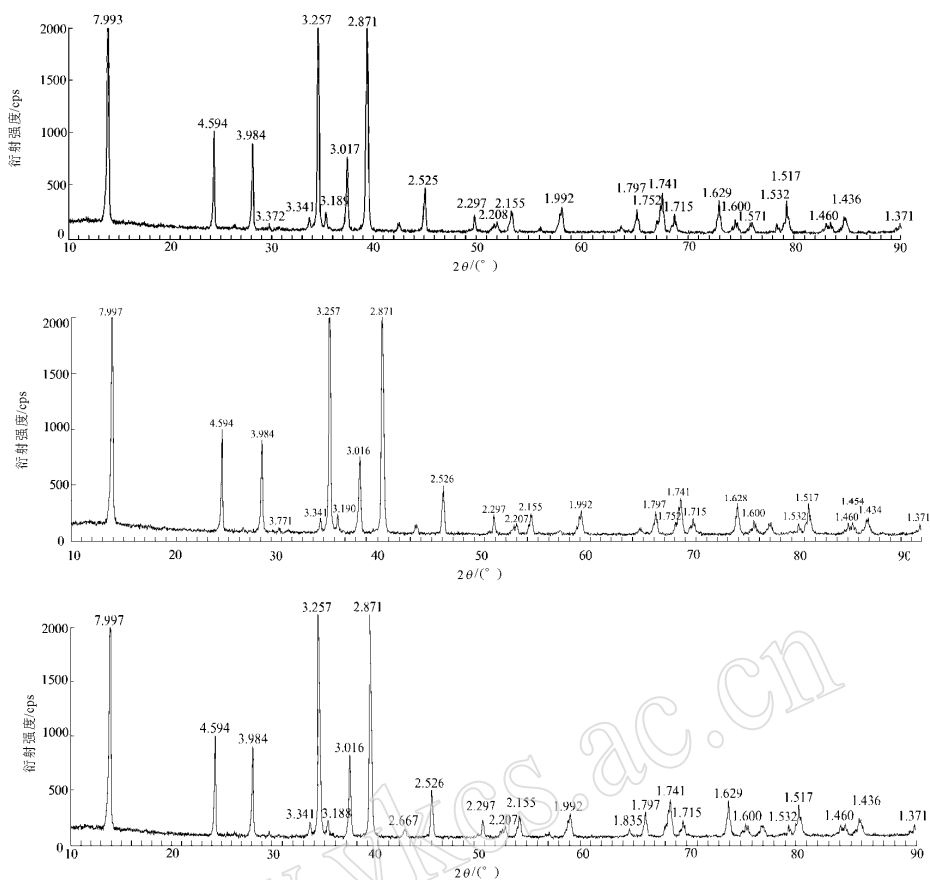


图1 新疆祖母绿X射线衍射谱图

Fig.1 XRD spectrograms of emeralds from Xinjiang

4 结语

(1) 新疆祖母绿化学成分中 Cr_2O_3 含量较高,一般为 0.21% ~ 0.54%。测得样品晶胞参数为: $a_0 = 0.9233 \text{ nm}$, $c_0 = 0.9206 \text{ nm}$, $Z = 2$, 主要粉晶谱线为 2.871(100)、3.257(100)、7.996(100)。

(2) 新疆祖母绿较之标准绿柱石,其 SiO_2 和 Al_2O_3 均有大量类质同象替代存在。

(3) 测定的 c/a 值表明,新疆祖母绿属于以 $[\text{AlO}_6]$ 八面体类质同象替代为主的绿柱石。

新疆祖母绿是我国的又一种高档宝石,在一定程度上填补了我国优质祖母绿宝石的空白。多项测试数据表明,新疆祖母绿具有高品质祖母绿宝石的特征,对其研究工作需要多角度、全方面深入。本文仅从电子探针显微分析(EPMA)和X射线衍射(XRD)测试结果与晶体结构的角度进行了分析,对新疆祖母绿晶体化学特征进行了初探,以供进一步工作参考。

5 参考文献

[1] Kim I G, Yeoma T H, Chohb S H, Hong K S, Yu Y M, Choi E S. ^{27}Al NMR relaxation studies of an emerald single crystal[J]. *Solid State Communications*, 2000, 114: 311.

[2] John S. Emerald and Other Beryl[M]. Pennsylvania: Chilton Book Company, 1981: 157 - 160.

[3] 潘兆楙. 结晶学及矿物学(下册)[M]. 北京:地质出版社, 1993: 133 - 134, 222 - 223.

[4] 唐延龄, 梅厚钧, 潘克跃. 中国新疆非金属矿床[M]. 北京:地质出版社, 2005: 198 - 199.

[5] 栾秉璈. 宝石[M]. 北京:冶金工业出版社, 1985: 90.

[6] 王福泉. 宝石通论[M]. 北京:科学出版社, 1985: 103.

[7] 邓燕华. 宝(玉)石矿床[M]. 北京:北京工业大学出版社, 1992: 45.

[8] 周国平. 宝石学[M]. 北京:中国地质大学出版社, 1989: 370 - 377.

[9] 汪立今, 任伟, 陈勇, 陈俊华, 申晓萍, 李甲平. 新疆祖母绿宝石矿物学特征初探[J]. *矿物学报*, 2009, 29(2): 225 - 228.

[10] Groat L A, Giuliani G, Marshall D D, Turner D. Emerald deposits and occurrences: A review[J]. *Ore Geology Reviews*, 2008, 34: 87 - 112.

[11] 曲刚. 云南祖母绿的矿物学及改善研究[D]. 北京:中国地质大学, 2007.

[12] 房俊卓, 张霞, 徐崇福. 实验条件对X射线衍射物相定量分析结果的影响[J]. *岩矿测试*, 2008, 27(1): 60 - 62.

[13] 刘粤惠, 刘平安. X射线衍射分析原理与应用[M]. 北京:化学工业出版社, 2003: 128.