

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 $a_0 = 0.9233$ nm, $c_0 = 0.9206$ 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 $a_0 = 0.9233$ nm, $c_0 = 0.9206$ 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, $Be_3^{2+} Al_2^{3+} Si_6^{4+} O_{18}^{2-}$)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 $D_{6h}^2 - P6/mcc$, $[SiO_4]$ 、 $[BeO_4]$ 和 $[AlO_6]$ 以 6 : 3 : 2 的比例组成 $Be_3 Al_2 [Si_6 O_{18}]$ 。结构中 $[SiO_4]$ 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。 $[AlO_6]$ 八面体和 $[BeO_4]$ 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。

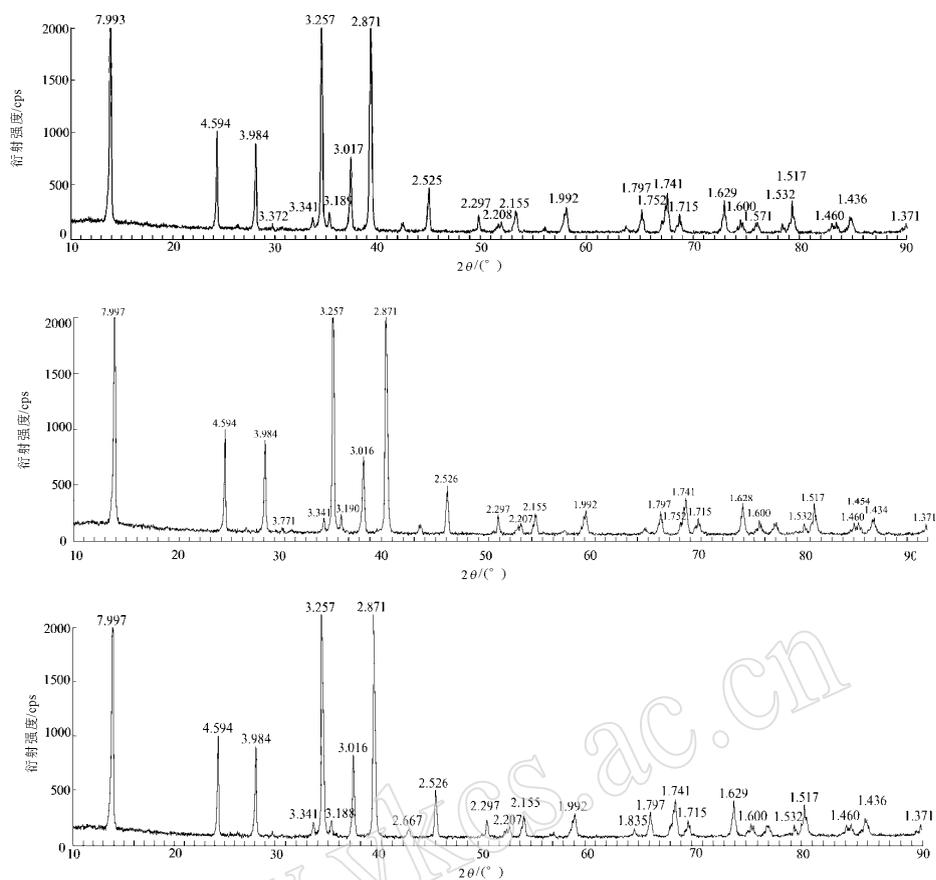


图 1 新疆祖母绿 X 射线衍射谱图

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.