

X射线能谱仪测定宝石和玉石成分及磁化率测试

刘刚^① 李杰森 吴所建 孙应伦

云南师范大学化学系 昆明 650092

张子雄

云南省地质研究所 昆明 650011

摘要 用X射线能谱仪对一些宝石、玉石样品进行了成分分析,并测试了磁化率。样品中含铁、铬氧化物者磁化率偏大,碧玺、玛瑙、合成刚玉及月光石的磁化率为负,表现出抗磁性。

关键词 X射线能谱仪 宝石 玉石 化学成分 磁化率

1 概述

长期以来,对宝石、玉石已形成了一套传统的鉴定方法,比如鉴别宝石和玉石的颜色、硬度、比重、折射率、重折率、色散、发光性(包括吸收光谱、荧光、磷光)等物理测试方法,这些方法对材料没有损伤(测硬度略有划痕,成品应尽量不作硬度检测);而用化学方法做成分分析将完全破坏受测样品,且操作繁琐。

本文用X射线能谱仪(XREDS)对一些宝石和玉石样品进行了成分分析,并对体积小的样品测试了磁化率。

XREDS为扫描电镜附件,其原理^[1]为入射电子射入样品时,与样品原子发生散射作用,产生二次电子、背散射电子、俄歇电子、特征X射线和连续X射线等。EDS接受X射线时,特征X射线形成峰,连续X射线形成背底。各种元素的特征X射线的波长(由 $E = hc/\lambda$,亦即能量)不同,EDS通过分析特征X射线从而对样品进行定性定量分析。因为入射电子束与样品作用区域很小,所以能谱分析为微区分析。

2 结果与讨论

测试所用扫描电镜为KYKY 1000G型,能谱仪为美国TN II型。磁化率用自制的微

型法拉第磁天平^[2]测试。样品由云南省地质研究所提供。测试结果见表1、表2。因受能谱仪探头窗口限制,该能谱仪不能检测原子序数小于11的元素(但能检测出其氧化物),故测量结果为相对含量。

根据现代宝石学分类^[3],受测样品中翡翠、芙蓉石、玛瑙、硬玉、加州玉为玉石,其余皆为宝石。刚玉类宝石(红宝石、蓝宝石)的主要成分为 Al_2O_3 ,红色与 Cr^{3+} 有关,蓝色与微量Ti(IV)及 Fe^{2+} 有关^[3]。样品中有两个红色样品测到 Cr^{3+} ,蓝色样品没有测到钛和铁。刚玉类宝石为六方晶系,红宝石中的铬离子、蓝宝石中的钛离子和铁离子皆为八面体配位^[4]。由于我们所用的电子束能量不大,难于打到被铝、氧包围的钛、铁和铬;另外,微区作用区内即使打到钛、铁等微量元素,其二次发射太弱,为背底淹没不能形成峰。因此,不易检测到刚玉类宝石中微量的钛、铁和铬。表1中的两个红宝石样品因 Al_2O_3 含量低,而其它杂质太多,故其质量没有表2中的红宝石好。碧玺的矿物化学式为 $(Na, Ca)(Mg, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Li, Al)_3Al_6(Si_6O_{18})(BO_3)_3(OH, F)_4$ ^[3],样品中没有测到钠和微量铁。石榴石有镁铝、铁铝、钙铝、锰铝、钙铁、钙铬等榴石^[3]。从结果看被测样品

① 刘刚 男,讲师,从事扫描电镜工作。李杰森 男,高工,从事磁学和磁工程技术研究,通讯联系人。张子雄 男,高工,从事矿物地质研究。

应为铁铝榴石 $\text{Fe}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ 。硬玉、翡翠为钠铝硅酸盐 $\text{NaAl}(\text{Si}_2\text{O}_6)^{[3]}$, 测试结果基本相符; 黄玉为含水的硅酸盐矿物 $\text{Al}_2(\text{SiO}_4)(\text{F}, \text{OH})^{[3]}$, 水晶为 $\text{SiO}_2^{[3]}$, 测试结果也基本相符。水晶样品杂质含量较多, 不能算优质品。尖晶石有镁尖晶石、铁尖晶石及镁铁尖晶石^[4], 测试结果与镁尖晶石 MgAl_2O_4 接

近, 但含有一些其它杂质。祖母绿的化学组成为 $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}^{[4]}$, 测试结果基本相符。月光石的理论化学式为 KAlSi_3O_8 , 日光石含 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8^{[4]}$, 从结果看, 被测样品为两者的混合体。芙蓉石的化学组成为 $\text{SiO}_2^{[4]}$, 玛瑙为隐晶质的 $\text{SiO}_2^{[4]}$, 这两个样品中的杂质太多, 品质不太好。

表1 宝石、玉石的测试结果及磁化率^①

名称	颜色	组分含量 $w_B/10^{-2}$											磁化率 ^② $\times 10^{-8}$	
		Al_2O_3	SiO_2	CaO	Cl^-	Cr_2O_3	MgO	SO_3	FeO	K_2O	TiO_2	Na_2O	ZnO	m^3/kg
元江红宝石	红色	77.75	16.91	0.75	1.00	1.68			1.21	0.70				38.58*
缅甸红宝石	红色	70.39		0.48		1.43	26.33	1.37						18.97*
缅甸蓝宝石	蓝黑	100												2.71
碧玺	墨绿	42.42	43.76	1.37			12.45							- 0.35
碧玺	棕色	36.55	45.24	3.36			14.31				0.54			- 1.78
石榴石	紫红	26.51	46.99	0.84	0.29		3.60	0.75	17.79	3.23				
祖母绿	绿色	19.01	77.20	1.4						0.39		2.00		4.34
水晶	白色	3.05	93.78		0.53				2.12	0.52				
缅甸硬玉	白绿	22.01	57.01	2.35	0.35				0.98			17.31		
黄玉	白色	58.64	41.36											
加州玉	黄绿	23.10	45.55	28.3	0.37		1.60		1.08					30.79*
玛瑙	淡红		88.41		2.84					1.50		7.25		- 6.43*
尖晶石	淡红	61.33	6.74	0.96			16.60		1.09			7.25	6.03	18.60

① 测试条件: 加速电压 15 kV, 计数范围 1 700~ 2 100, 采谱时间 79~ 100 s。② 为质量磁化率, * 为样品体积较大, 磁化率结果误差可能大。

表2 宝石、玉石的测试结果及磁化率^①

名称	颜色	组分含量 $w_B/10^{-2}$								磁化率 ^② $\times 10^{-8}$	
		Al_2O_3	SiO_2	CaO	MgO	TiO_2	FeO	K_2O	Na_2O	m^3/kg	
越南红宝石	深红	100								- 0.25	
缅甸星光红宝石	淡红	98.88				1.12				- 0.96	
缅甸星光蓝宝石	蓝色	100								0.16	
澳大利亚蓝宝石	蓝色	95.91	4.09							6.74	
合成红刚玉	鲜红	100								- 2.21*	
合成蓝刚玉	蓝色	100								- 2.29	
月光石	乳白	20.19	65.29					6.84	7.68	- 3.30*	
芙蓉石	白中带微红	45.64	47.76	0.49					6.11	6.13*	
缅甸翡翠(圆形)	翠绿	19.32	60.81	2.77			0.81		16.29	6.69	
缅甸翡翠(长形)	绿色	13.19	56.24	7.79	7.76		1.07		13.95	9.94	

① 测试条件: 加速电压 15 kV, 计数范围 1 900~ 2 200, 采谱时间 50~ 70 s。② 为质量磁化率, * 为样品体积较大, 磁化率结果误差可能较大。

从磁化率来看, 含铁、铬氧化物的样品的磁化率大; 碧玺、玛瑙、合成刚玉、月光石的磁化率为负值, 表现出抗磁性, 有两个天然红宝石样品亦表现出微弱抗磁性。物质的磁性不仅与组成物质的成分有关, 而且与形成的结构有关。是否碧玺类、玛瑙、月光石及合成刚玉均表现出抗磁性, 有待进一步的工作。

3 结语

能谱仪对合金、矿样的分析具有快速方便之优点, 由于入射电子束能量不大, 故对宝石、玉石样品几乎没有损伤, 可对体积小的宝玉石成品进行分析。根据测试结果中主要成分的多少可以初步判断样品之优劣。EDS为微区分析, 所需样品很少, 可以在原料上取少许分析, 样品小也有利于磁化率测试。因为微区分析, 故对非均匀样品(多数天然样

品皆是)各个部位的能谱结果可能有一定出入, 但主要成分出入不大。如果经过大量样品磁化率测试表明, 合成刚玉类表现出不弱的抗磁性, 那么由磁化率就可鉴别刚玉类宝石之真伪。总之, EDS分析和磁化率测试可为传统宝石鉴定提供有益的参考。

4 参考文献

- 1 戈尔茨坦 J I, 等著, 张大同 译. 扫描电子显微技术与 X 射线显微分析. 北京: 科学出版社, 1988. 34~ 80.
- 2 李杰森, 李云德, 刘刚, 等. 用于法拉第式磁天平的微型磁体. 分析仪器. 1992(1): 35.
- 3 栾秉璵. 中国宝石和玉石. 乌鲁木齐: 新疆人民出版社, 1989. 34~ 139.
- 4 李兆聪. 宝石鉴定法. 北京: 地质出版社, 1993. 18, 93~ 139.

(收稿日期: 1995-02-24, 修回日期: 1995-10-04)

Composition Analysis by X-ray EDS and Magnetic Susceptibility Test of Gems and Jades

Liu Gang, Li Jieshen, Wu Suojian, Sun Yinglun

(Department of Chemistry, Yunnan Normal University, Kunming, 650092)

Zhang Zixiong

(Yunnan Institute of Geological Sciences, Kunming, 650011)

Composition analysis by X-ray EDS and magnetic susceptibility test for different kinds of gems and jades are carried out. The results show that specimens containing ferro-chromic oxide are with higher susceptibility, while tourmaline, agate, synthetic corundum and moonstone are negative in susceptibility and present antimagnetism.

Key words: X-ray energy dispersive spectrometer(X-ray EDS), gems, jades, elemental composition, magnetic susceptibility