

# X射线衍射技术应用于宝石鉴定、合成及晶体结构研究进展

张妮\*, 林春明<sup>2\*</sup>

(1. 金陵科技学院材料工程学院, 江苏 南京 211169;

2. 南京大学内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室, 江苏 南京 210093)

**摘要:** 因宝石检测常附带无损要求、宝石评价具科学性和不确定性等特点, X射线衍射(XRD)在宝石学这门矿物学的分支学科中的应用具有特殊性, 其应用领域主要集中在三个方面。①宝石鉴定领域: 对单晶宝石和多晶宝石进行物相鉴定、宝石产地特征研究以及宝石矿物多型的种类划分等。例如根据XRD图谱, 可将品种繁多的微晶石英隐晶质变种玉髓中不同的SiO<sub>2</sub>质矿物相精确区分; 通过黏土矿物成分及其含量可将鸡血石中“地”的种类进行划分。②宝石矿物的晶体结构研究: 对成分复杂的单晶宝石进行晶体化学分析、获取矿物类质同象替代情况、利用结晶度划分宝石品质。例如晶格参数中的 $c/a$ 比值可将绿柱石的Al八面体类质同象替代和Be四面体类质同象替代进行区分; 软玉中通过XRD数据计算出的结晶度与软玉的品质关系密切。③宝石学研究技术的开发: 对宝石的优化处理过程进行监测, 在宝石合成过程中检验矿物晶形大小、结晶质量及内应力等, 以有机宝石的晶体结构为基础的人工养殖技术研究。例如尖晶石在热处理过程中, Mg离子由四面体中的T位迁移至八面体中的M位, 导致M—O和T—O键长随温度变化, 并反映在尖晶石的色调中; 在托帕石合成过程中, XRD数据显示770~800℃时形成含氟托帕石(与天然托帕石结构相同), 而在950℃和1000℃出现含氟托帕石离解成刚玉和莫来石。目前, 我国在宝石学的XRD应用方面起步较晚, 国外在宝石鉴定、优化与合成方面的应用相对成熟。本文认为, 该技术与扫描电镜、质子探针等分析技术的联用仍有很大发展空间。

**关键词:** X射线衍射法; 宝石鉴定; 宝石合成; 宝石晶体结构

**中图分类号:** P575.5

**文献标识码:** A

根据矿物的成因可将宝石分为天然珠宝玉石和人工宝石, 前者又可分为单晶宝石、多晶宝石和有机宝石, 后者可分为合成宝石、人造宝石等。宝石学的研究范围包括: 宝石鉴定及矿物学特征、宝石生成条件及产地、宝石优化处理及改善、宝石合成等。随着低值宝石和人造宝石以次充好、以假乱真的现象日益严重, 很多外观相似的宝石即使通过常规鉴定仪器也难以区分, 需要借助一些现代大型仪器。X射线衍射(XRD)是利用晶体形成的X射线衍射, 对物质进行内部原子在空间分布状况的结构分析。不同矿物种属的矿物具有不同的晶体结构, 利用XRD技术可敏锐捕捉到矿物的微观结构特征<sup>[1-4]</sup>。X射线衍射法可分为单晶法和粉晶法两种。其中粉晶法主

要通过峰位对图谱和数据分析进行物相鉴定和晶胞参数的计算; 衍射峰的峰高或面积用于物相的含量、结晶度分析; 衍射峰的宽度用来计算晶粒大小和微观应变; 通过峰形的对称性计算位错、层错等。相对粉晶法而言, 单晶法除获得以上信息外, 还可测定单晶的晶体结构, 获得有关键长、键角等大量微观信息。因此, XRD在矿物学中的应用较为广泛。但由于宝石学与经济结合密切、宝石评价具有科学性又具有不确定性, XRD在宝石学的应用具有一定特殊性。例如研究过程中常面临一些问题: 如何避免宝石刻面对XRD数据的影响? 如何将天然宝石与优化、合成宝石的晶胞参数差异应用于宝石优化或合成技术? 如何利用矿物的结晶度和多型研究对宝石

收稿日期: 2015-05-31; 修回日期: 2016-05-05; 接受日期: 2016-05-20

基金情况: 国家自然科学基金资助项目(41402073); 金陵科技学院博士科研启动基金项目(jit-b-201329)

作者简介: 张妮, 博士, 讲师, 从事宝石矿床学、矿物学与沉积学研究。E-mail: znia@sina.com。

通讯作者: 林春明, 博士生导师, 教授, 从事沉积学与储层地质学研究。E-mail: cmlin@nju.edu.cn。

产地进行鉴别?等等。以上这些问题体现了宝石学研究更倾向于市场需求和应用方法的研究,从而与传统的矿物学有所区别。

目前,我国在宝石学的XRD研究方面起步较晚,应用领域主要集中于宝石鉴定方向,例如宝石新品种的矿物学定名、宝石天然品与仿品的鉴别等<sup>[5-7]</sup>。国外利用XRD进行宝石学研究的发展则相对成熟,具体应用领域如下:①利用晶胞参数和晶胞体积等数据,对一些成分复杂的天然单晶宝石品种进行晶体化学分析<sup>[8-11]</sup>;②获取晶体空间群中对称中心及类质同象替代的情况,从而检验宝石的优化处理过程<sup>[12-13]</sup>;③对多晶宝石及其多型进行鉴别,有效识别其产地、品种并利用结晶度划分宝石品质等<sup>[14]</sup>;④通过XRD衍射峰的强度和峰形等,监测合成过程中宝石矿物晶形大小、结晶质量以及内应力等<sup>[15-16]</sup>;⑤对珍珠、贝壳、珊瑚等有机宝石矿物的晶体结构和生长过程进行研究,对人工养殖技术提供科学依据。近年来,还出现一个新的研究方向是关于如何使XRD成为宝石鉴定新方法的辅助手段<sup>[17]</sup>。例如结合XRD测得的矿物晶体结构特征、晶格参数以及主量元素等信息与PIXE测得的矿物中精确的微量元素信息结合,对矿物及其变种矿物进行鉴别<sup>[18-19]</sup>,并结合扫描电镜(SEM)、红外光谱(FTIR)或阴极发光(CL)等技术,将矿物变种予以更精确的区分<sup>[20]</sup>。本文将从X射线衍射应用于宝石矿物的晶体结构研究出发,探讨该技术在宝石鉴定、宝石优化与处理以及宝石合成等技术开发中的研究现状。

## 1 X射线衍射技术应用于宝石定名及种类划分

### 1.1 单晶宝石的物相分析

X射线衍射单晶法可专门对单晶宝石进行无损鉴定,但需保证入射线相对于样品的取向满足一定角度才能使衍射信号被接收,数据解释过程较为复杂。X射线衍射粉晶法可同时进行单晶宝石的无损和有损鉴定,当单晶宝石磨成粉末时,入射X射线的方向只要满足布拉格定律及系统消光法则能通过获得衍射线<sup>[21]</sup>,将测试数据与标准粉晶XRD图谱进行对照以确定宝石矿物种类<sup>[22]</sup>。因此,粉晶X射线衍射应用更为广泛,进行单晶宝石的物相定性时更为简单、快速。若对保留有刻面的单晶宝石进行无损分析时,可能会受到天然晶面或琢磨面的影响而无法获得全套谱线,根据这些刻面是原始晶面还是人为的琢磨面,XRD的研究方法也略有不同。

对保留有天然晶面的原石各晶面经衍射后可得到一系列强度较高的谱线,即每个晶面得到一个晶面族的衍射峰,不同晶面会得到不同的衍射峰,将所有衍射峰与标准粉晶衍射图对比也可判别矿物成分。单晶多晶是由晶核成长决定的,即使单晶体被研磨,由于不会出现其他晶核,单晶粉末和单晶原石的XRD衍射图谱基本一致,只是经过研磨的单晶粉末会由于择优取向而引起XRD峰有一两个非常突出的峰,其他峰则相对很弱。若某种单晶宝石矿物只发育一种单形,那么无论对哪个面进行衍射,都只会出现一组面网的反射。对具有琢磨面的宝石成品而言,因缺乏天然晶面,只能得到少量符合衍射定律的谱线,且强度分配不均匀。这些琢磨面不一定与某个晶面或某组面网平行,就算出现一些谱线,由于其强度较低,缺乏典型性,与相应的粉晶X射线衍射数据并不十分吻合,需借助其他仪器进行鉴别。

### 1.2 多晶宝石鉴定及产地特征研究

多晶宝石矿物成分复杂,折射率和密度等数据常发生重合,因此红外光谱在鉴定含有两种以上矿物集合体的多晶宝石时存在分辨能力不足的问题,表现为谱峰宽化和重叠。玉石是最为重要的多晶宝石,XRD分析在玉石鉴定方面具有突出优势,可较为精确地鉴别出矿物种类及其含量<sup>[2-3,7]</sup>。需要注意的是,研磨成粉末鉴定玉石真伪可万无一失,若是对经过雕刻的制品进行无损测试,需使X光斑能对准2 mm × 5 mm的平整光滑面并调整至正确位置,选择多处微区进行测试,才能获得可靠的分析数据。

翡翠品种主要按硬玉、绿辉石等矿物组份含量来限定命名范围,导致市场上翡翠仿品较多,例如墨玉、绿玉髓、符山石、独山玉和水钙铝榴石等,还有微晶玻璃、具雏晶的天然玻璃以及一些石材等,如富含绢云母的云母岩(雅翠)、钙铝榴石和透辉石等矿物集合体或是矿物组成主要为镁钠闪石的角闪石质岩类<sup>[23-25]</sup>。因此,利用XRD常规的物相定性便可将翡翠与仿品区分,从而达到鉴定目的。但随着优质翡翠资源的日渐枯竭,翡翠市场上出现一些含较多共生矿物的翡翠原料,如水沫子等。业界对于这些翡翠如何命名仍存在争论,以至于同一样品在不同的检测机构会给出不同结论。Hatipoglu等提出利用XRD测得的伴生矿物含量作为翡翠定名的量化标准<sup>[26-27]</sup>,并已在我国翡翠市场的定名方法中发挥一定作用<sup>[28-30]</sup>。

软玉产地可直接影响其定名和市场价格,因此利用XRD技术对软玉主要矿物尤其是次要矿物成

分定性和定量,除对软玉及其仿品(最常见的是蛇纹石玉和石英岩玉)可进行鉴别外<sup>[31-32]</sup>,还主要集中在对软玉的产地进行划分。例如,我国各地软玉的主要矿物均为透闪石,但次要矿物间差异较大<sup>[33-35]</sup>。其中青海玉与新疆和田玉的透闪石含量最高(99%)<sup>[36]</sup>;其次是四川雅安软玉(95%~98%),含少量钙铬榴石、铬铁矿<sup>[37]</sup>;贵州罗甸玉、河北唐河玉、俄罗斯玉的透闪石含量稍低(90%~95%),次要矿物略有不同,主要是透辉石、蛇纹石、方解石等<sup>[38-39]</sup>。除了矿物含量差异,通过对闪石族矿物中类质同象替换导致的晶胞参数变化获取软玉的产地差异。以透闪石-阳起石系列为例,当角闪石族矿物中 $\text{Fe}^{2+}$ 替代 $\text{Mg}^{2+}$ 时 $b$ 轴增长,当 $\text{Al}^{3+}$ 替代 $\text{Mg}^{2+}$ 时 $b$ 轴缩短<sup>[40]</sup>。利用 $b$ 值参数可较好地将对台湾碧玉(1.809~1.816)和加拿大碧玉区分<sup>[41]</sup>。

蔷薇辉石是较为典型的种类丰富的多晶宝石,其化学成分为 $\text{MnSiO}_3$ ,阳离子数量有可能更多,例如 $\text{CaMn}_4\text{Si}_5\text{O}_{15}$ 、 $(\text{Mn}, \text{Ca})\text{SiO}_3$ 、 $(\text{Mn}, \text{Ca}, \text{Fe}, \text{Mg})\text{SiO}_3$ 。一些来自世界各地的富阳离子蔷薇辉石已陆续被报道,如富Mg蔷薇辉石和富Zn蔷薇辉石。然而这些之前发现并报道的蔷薇辉石均具有典型的晶型,一些块状结构的蔷薇辉石没有典型晶型,相关研究极少,常与常规的蔷薇辉石混淆。来自土耳其的粉红色宝石级Anatolian蔷薇辉石集合体形成于脉状高温金矿床断裂带中,属次生热液矿床。XRD数据显示,该矿

物集合体的矿物成分主要为蔷薇辉石单晶和石英,其中富含的石英相使Anatolian蔷薇辉石与蔷薇辉石单晶体有所区别,具有重要的产地特征。结合扫描电镜观察和元素分析,发现宝石级Anatolian蔷薇辉石在阴极发光照射下呈现的色带与外部缺陷(杂质)和内部缺陷(晶格缺陷)有关<sup>[4]</sup>(图1)。

### 1.3 宝石矿物多型的种类划分

中国的寿山石、青天石、昌化石、巴林石统称印章石,在中国传统石文化中具有极其重要的地位。印章石最常见的石质为叶蜡石质,多含高岭石、地开石、绿泥石等黏土矿物。其中地开石、高岭石、珍珠陶土同为地开石多型变体,具有相同的化学成分和结构单元层,XRD分析是研究黏土矿物的重要手段,也是区分多型矿物并进行矿物学研究的主要依据。高岭石族矿物的(001)基面的 $d$ 值都在7.15nm左右,它们衍射峰的差异主要在 $35^\circ \sim 40^\circ$ ( $2\theta$ )区间<sup>[42]</sup>。若图谱中既有高岭石特有的山型峰(3个峰)和地开石的指型峰(4个峰),则为高岭石-地开石过渡矿物,或称为无序高岭石和无序地开石。以鸡血石为例,根据XRD测得的黏土矿物成分及其含量可将“地”分类为“冻地”、“软地”、“刚地”和“硬地”;也可对含少量石英的透绿泥石或是“血”的成分含有辰砂的朱砂玉等仿品进行鉴别<sup>[43-45]</sup>。

玉髓作为珍贵的宝石材料包括所有透明或不透明的微晶石英的隐晶质变种,这些变种具有特定名

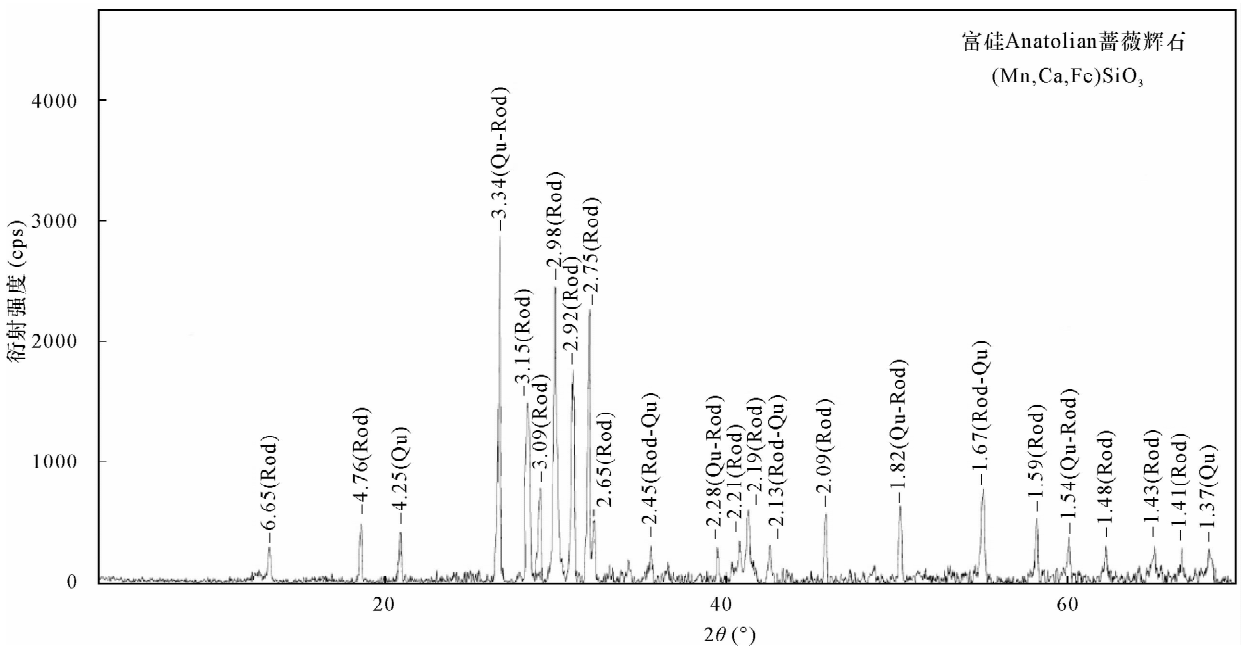


图1 富硅Anatolian蔷薇辉石的XRD图谱(Rod—蔷薇辉石;Qu—石英)

Fig. 1 XRD pattern of the silica-rich massive Anatolian rhodonite sample (Rod for rhodonite and Qu for alpha quartz)

称,如玛瑙、绿玉髓、缟玛瑙等。岩相学外观呈不同的SiO<sub>2</sub>多晶质结构,例如纤维状或放射状石英(玉髓),均称为玉髓,其中与正玉髓形态相同的矿物还有个新的学术名称为 moganite 或称 lutcite<sup>[46]</sup>。XRD 图谱可很好地指示不同 SiO<sub>2</sub>多型的石英族矿物,例如玉髓质石英(玉髓)、蛋白石质石英(欧珀-CT 和欧珀-C)、以及 SiO<sub>2</sub>包裹体(moganite 和  $\alpha$  石英)<sup>[47]</sup>。因此,在根据结构特征对石英类矿物进行命名时,除详细的外观描述外,XRD 图谱是用来对玉髓进行分类定名最可靠的途径。所有玉髓均具有微晶 SiO<sub>2</sub>结构中的纤维状隐晶质结构,主要成分为具有玉髓质二氧化硅相的玉髓矿物。蓝玉髓因其具有特殊的外观而成为玉髓家族中最珍贵且价值最高的品种。根据 XRD 图谱,蓝玉髓的叠加衍射峰有纤维质玉髓(Ch)和 moganite (Mo)这两种 SiO<sub>2</sub>质矿物相的特征峰匹配,其中玉髓矿物为构成基质的主要矿物相,moganite 以微晶包裹体形式存在于玉髓基质中<sup>[48]</sup>(图2)。

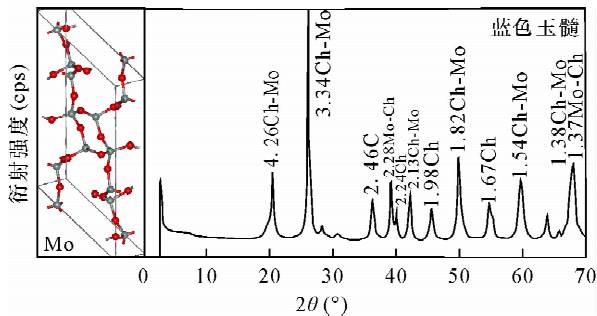


图2 Moganite 矿物(Mo)的晶体结构和蓝色玉髓的 XRD 图谱  
Fig.2 Crystal structure of the Moganite and XRD pattern of blue chalcedony

## 2 X 射线衍射技术应用于研究宝石矿物晶体结构特征

### 2.1 单晶宝石矿物的晶体化学分析

单晶宝石的晶体化学分析属于宝石学研究的基础理论范畴,其中类质同象是宝石矿物中一种极为普遍的现象,它是引起宝石化学成分变化的主要原因之一。宝石矿物的类质同象研究有助于阐明矿床中元素赋存状态,进行宝石矿床的综合评价,也会对宝石种类的划分提供重要的理论依据。由于单晶 X 射线衍射仪可准确获得宝石单晶的晶胞参数和晶胞体积等参数,因此,与电性实验相结合,还可进一步检测晶体空间群中对称中心和类质同象替代的情况<sup>[49-50]</sup>。草莓红绿柱石曾被认为属于绿柱石矿物,

晶胞参数和晶胞体积显示其晶体结构虽与绿柱石相似,但由于 LiO<sub>4</sub>四面体在晶格中有序替代 BeO<sub>4</sub>四面体,大量 Cs 离子有序充填于大直径孔道中,导致晶体内部的对称性由六方晶系变成三方晶系,形成一种新的绿柱石超结构,而不能被归类为含高锂-铯绿柱石<sup>[5,10-11]</sup>。绿柱石晶胞参数受类质同象替换的影响较大<sup>[51]</sup>,其晶格中的 Al、Be 常被 Cr、Fe、Mg、Mn 等类质同象替代,导致色调和晶胞参数(*a* 和 *c* 值)均受到影响<sup>[52]</sup>。因此,根据晶格参数中的 *c/a* 比值可将绿柱石的 Al 八面体类质同象替代和 Be 四面体类质同象替代进行区分<sup>[53]</sup>。

### 2.2 利用结晶度评估多晶宝石的品质

XRD 法在矿物结晶度的计算中属于绝对法,因此优于红外法和核磁共振法等相对法。结晶度可决定软玉的物理性质如光泽、透明度等。结晶度高说明晶体的生长趋于理想状态,表现为透闪石晶体透明度和晶体的单位透光度都高,导致其反射、散射等减弱,玉性的油润度降低。不同类型软玉中透闪石结晶程度和结晶粒度的差异可反映在衍射峰中,即峰的尖锐程度、峰强度、峰形的对称和弥散等。如 XRD 衍射峰相对强度高、峰形尖锐、对称性好,且不含杂质矿物的谱线,说明矿物组成纯、粒度大、结晶程度好<sup>[54-55]</sup>。该特征也会出现在经过注胶等处理的多晶宝石中,显示其晶体结构经处理后结构更为致密。通过 XRD 分析软件对透闪石的结晶程度量化。例如,罗甸玉中透闪石的结晶程度(97%)高于和田玉(84%)、梅玲玉(95%)以及青海玉(96%),是造成罗甸玉的玉质油性普遍较新疆、青海等地软玉低的主要原因<sup>[36,38]</sup>。结晶度高可反映出软玉的生长环境趋于理想状态,也与晶体所受动力改造有关。结晶度指数可将高岭石或地开石的有序度数字化。巴林石中矿物的结晶指数变化范围较大(0.72~1.83),当矿物组成为较纯的高岭石或地开石时,有序度较高,分别为 1.50 和 1.83,矿物组成为高岭石-地开石过渡矿物时,有序度降低,介于 0.72~0.93 之间<sup>[56]</sup>。结晶指数高决定了巴林石的透明度高、有序度高,否则相反。地开石的相对含量越高,结构有序度越好,其“地”的质量就越好,随着明矾石、高岭石、石英等加入,“地”的质量越差<sup>[57]</sup>。

## 3 X 射线衍射技术应用于宝石学研究技术开发

### 3.1 对宝石的优化处理过程进行监测

有些宝石在加热过程中,晶胞参数增大,从而发

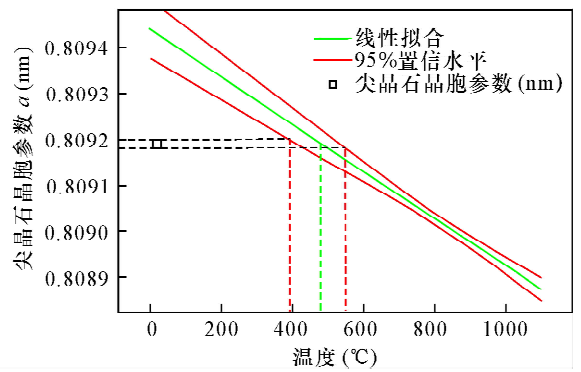
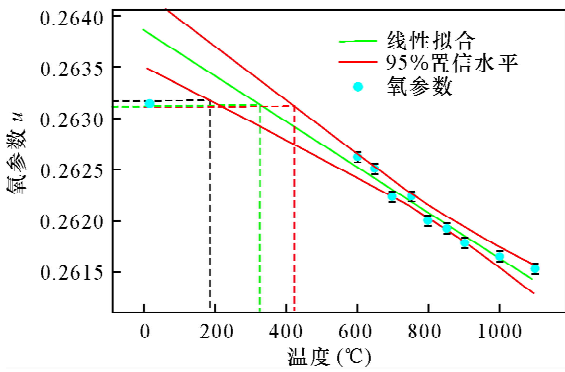


图3 氧参数  $u$  和尖晶石晶胞参数在热处理过程中随温度发生变化

Fig. 3 Temperature dependence of oxygen parameter  $u$  and spinel cell dimensions upon heat treatment

生颜色改变,但如何在热处理过程中精确控制颜色是研究难点。XRD 技术可帮助确定宝石在热处理过程中晶胞参数的变化<sup>[58]</sup>。在对缅甸 mogok 红宝石矿区中的尖晶石进行淬火实验中,利用单晶 X 射线衍射仪可监测优化处理过程中尖晶石晶胞参数的变化<sup>[13]</sup>。当温度逐渐升高至 1100℃ 时,尖晶石的晶胞参数  $a$  值和氧参数  $u$  值均随温度上升线性降低(图 3),同时 Mg 离子由四面体中的 T 位迁移至八面体中的 M 位,导致 M—O 键长升高,T—O 键长降低,当温度回到 650℃ 时,M—O 和 T—O 键长相等, Mg 离子的迁移趋于停止,  $U_{eq}(O)$  作为最敏感的原子替换参数,也显示了总体上随温度增加而升高的趋势(图 4),该变化在红宝石与蓝宝石等单晶宝石的加热处理中也可见。正是由于单晶宝石在热处理过程中发生了上述晶胞参数和键长的变化,导致致色离子吸收带的能量受到影响而形成不同色调,从而为单晶宝石的热处理技术提供了重要的理论依据。

除了热处理宝石,XRD 也可在宝石辐照处理过程中发挥监测作用。单斜晶系锂辉石 ( $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ ) 在辐照处理过程中的晶体结构发生较多变化<sup>[12]</sup>。经电子束照射,锂辉石的颜色从粉色变为绿色,无色变为粉-紫色,绿色变为暗绿色,说明辐照处理可对粉色和无色锂辉石进行改色,但不能改善绿色品种。研究表明,随辐射剂量和温度的增加,粉色和绿色锂辉石中的晶体含量降低,而无色锂辉石的晶体含量明显提高,即辐射剂量越大,对锂辉石的褪色效果越明显。宝石热处理的褪色效果可利用 XRD 对其过程进行监控。

### 3.2 合成宝石技术开发和检验

在合成宝石过程中,可通过 XRD 衍射峰的强度和峰形监测合成矿物中的晶形大小、结晶质量以及

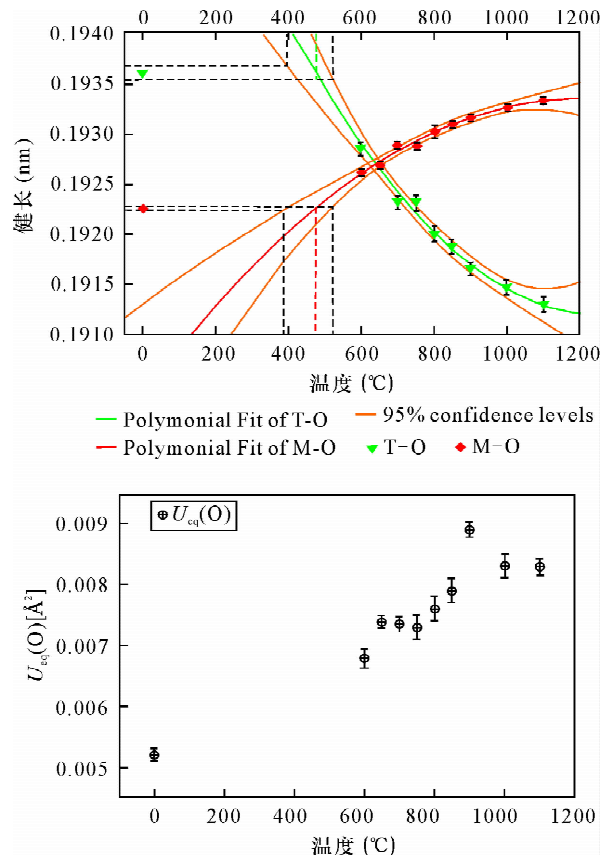


图4 尖晶石的热处理过程中温度与氧替换参数以及温度与 M—O 和 T—O 键长之间的关系

Fig. 4 Temperature dependence of spinel isotropic oxygen displacement parameters of spinel and spinel M—O and T—O bond lengths upon heat treatment

内应力的影响等。尤其是在合成过程中通过衍射花样特征的变化作为应变的量度来测定晶体生长的应力<sup>[59]</sup>。若宏观应力均匀分布在物体中较大范围内,产生的均匀应变导致衍射线向某方向位移;微观应力在各晶粒间甚至一个晶粒内各部分间彼此不同,使衍射线向不同方向位移,衍射线漫散宽化;超微观

应力在应变区内使原子偏离平衡位置,导致衍射线强度减弱。另一方面,矿物集合体中的矿物组成纯度高时,其 XRD 衍射峰高、半高宽窄且峰形尖锐。XRD 技术可通过谱线的形状和宽度,分析试样的平均晶粒尺寸、尺寸分布以及晶体点阵中的主要缺陷。试样的平均晶粒尺寸、分布以及晶体点阵中的主要缺陷,分析方法有线形方差法和积分宽度法。目前, XRD 技术在合成宝石领域的应用集中于金刚石、托帕石、尖晶石等单晶宝石,研究内容主要为宝石合成新技术的开发,而在多晶宝石中的应用较为局限,主要集中在对合成宝石晶胞参数的测定<sup>[60-62]</sup>。

托帕石形成于火山作用中的高温气液阶段,是云英岩中常见的矿物组成,曾受到氟的交代作用。与托帕石相伴生的矿物包括石英、萤石、电气石、绿柱石、锡石、云母和含锂矿物。托帕石的合成有不同方法,最近研发出一种新的方法,是将硅铝氧化物(以刚玉和石英的形式)与氟化铵放在开放的铂坩埚和同时具有 DTA/TG 热分析装置的密闭炉中进行烧结<sup>[16]</sup>。770~800℃ 时出现的以宽吸热峰为代表的宽或尖锐的吸热峰代表了含氟托帕石的形成,在 950℃ 和 1000℃ 出现含氟托帕石分解成刚玉和莫来石。这些吸收峰的峰宽很窄、峰形尖锐、强度较高,说明结晶度很好。XRD 数据显示,合成含氟托帕石与美国材料学会公布的天然托帕石数据吻合(图 5)。因此, XRD 可在合成技术的开发过程中起到监测和检验的作用。

XRD 技术可为 CVD 合成金刚石的晶格缺陷研究提供重要信息。较高沉积压力下生长的样品应力比较低沉积压力下生长的样品高出 5 倍,观察到的应力与压力的增加呈正比<sup>[15]</sup>。结合显微拉曼光谱等技术, XRD 可研究 CVD 合成钻石质量和颗粒大小在合成过程中受工作气体的影响,尤其是一些较为先进的合成技术,如热丝化学气相沉积法(HFCVD)<sup>[45]</sup>。研究表明,随压力和甲醇浓度的增加,金刚石晶粒尺寸减小,非金刚石混合相的含量逐渐增加。目前,合成宝石的鉴定特征主要依靠高灵敏度的光谱技术与仪器(如光致发光光谱、紫外-可见光吸收光谱、红外吸收光谱等),并结合各类图像学方法方能获得<sup>[63]</sup>。XRD 技术在合成宝石鉴定中的功能还有较多的发展空间。

### 3.3 有机宝石养殖技术研究

有机宝石的 XRD 分析主要集中于珍珠、贝壳、珊瑚等,应用领域集中在三个方面。第一,是通过有机宝石矿物中晶体结构和生长过程的研究对人工养

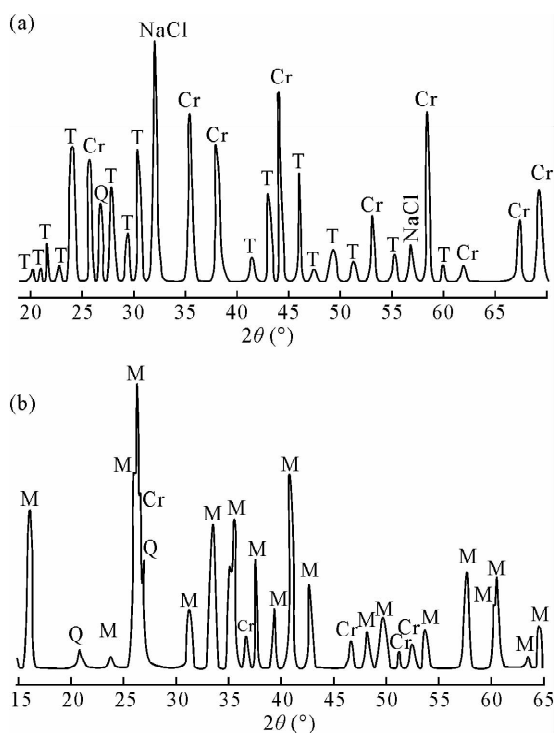


图 5 刚玉-石英-氟化铵 1:1:5 的混合摩尔比在(A) 770℃和(B) 1000℃条件下合成氟托帕石的 XRD 图谱(T—托帕石, M—莫来石, Cr—刚玉, Q—石英)

Fig. 5 X-ray diffraction patterns of the products of synthesis of fluoro-topaz using corundum-quartz-ammonium fluoride mix of molar ratio 1:1:5 at temperature (A) 770℃ and (B) 1000℃ (T—topaz, M—mullite, Cr—corundum, Q—quartz)

殖技术等提供科学依据。例如,珊瑚中从钙化的骨片中分离出的基质蛋白可控制碳酸钙晶体的形态和可能参与的生物钙化过程<sup>[64-65]</sup>。同样,珍珠层微结构特别是其中文石晶体的结晶学定向是使珍珠层具有珍珠光泽及力学上具有优越性能的重要原因之一。海水壳珍珠层的晶体择优取向现象强烈是造成海水珍珠的光泽比淡水珍珠强的主要原因<sup>[66]</sup>。文石珍珠和球霰石珍珠中的酸不溶性基质中均具有 $\alpha$ 螺旋的有序结构,这两种珍珠的酸溶性基质和水溶性基质的结构则有所不同<sup>[67]</sup>。第二,对古海洋环境的恢复,结合拉曼光谱、扫描电镜等其他手段,通过对珊瑚的矿物组分和元素分析来研究古海洋中主要离子和同位素组成变化、海平面变化与全球性地质作用或气候间的关系<sup>[68-69]</sup>。第三,利用 XRD 衍射峰宽对 $\{110\}$ 生物文石双密度进行定量估算。Suzuki 等(2012)提出文石晶体中的三相交叠状微观结构中含有高的双密度。使用 DIFFaX 程序模拟可在定量过程中利用(111)和(021)晶面间的峰宽差

异或(221)和(211)间的反射进行计算。生物文石双密度的这种变化可反映在生物矿化晶体生长的不同方案中<sup>[70]</sup>。

#### 4 X射线衍射技术在宝石学中的应用前景和存在问题

自20世纪初,XRD技术首次出现后,得到了突飞猛进的发展。目前,该技术在矿物学、岩石学中的应用研究日臻成熟,但宝石学作为矿物学的一门特殊分支,其研究起步较晚。世界上的宝石种类有几百种,常见宝石也有30余种,种类繁多,但国内外宝石学的XRD应用研究种类并不多。在单晶宝石中的应用主要集中于一些成分复杂、同质多象替换普遍的矿物,如绿柱石系列等;多晶宝石研究则以翡翠、软玉和印章石居多;有机宝石主要针对珍珠、贝壳、珊瑚等。因此,XRD的研究对象范围仍有较大扩展空间,尤其是在我国宝石市场较受欢迎的玉石类多晶宝石。结合红外光谱、拉曼光谱、扫描电镜等技术,可提高XRD技术在多晶宝石研究中的应用水平。例如,以人工重砂分析为基础,确定硬玉岩的主要矿物及其质量分数,统计分析硬玉质量分数与硬玉岩相对密度的线性关系,探索硬玉岩相对密度对玉石质量等级的鉴定方法<sup>[19]</sup>。

从XRD技术的发展趋势来看,该技术在最初引入宝石学时主要集中在对宝石矿物内部原子空间分布状况的结构分析,具体包括晶胞参数的计算、类质同象替代、结晶度等基础理论研究,XRD在宝石学的应用研究中则主要集中在物相鉴定方面,相关研究已较为成熟和普及。由于天然宝石资源是有限的,而宝石的市场需求在增长,从而促进了宝石优化处理及合成宝石技术的发展。目前,XRD技术的研究进展相对集中在对宝石优化处理过程和合成宝石的生长过程进行监测和相关技术开发等方面。例如在宝石优化处理过程中,通过监测宝石热处理过程中晶胞参数的变化来控制宝石的颜色,以及通过晶体结构的变化研究宝石辐照处理过程中辐射剂量对宝石外观的影响<sup>[12,14,58-59]</sup>;在合成宝石技术研究中,通过监测合成矿物的晶型、结晶质量、内应力及晶格缺陷等对宝石的合成技术进行检验和调整<sup>[10,11,66-69]</sup>。随着宝石优化处理技术的提高,宝石鉴定技术也在随着发展,有些很少甚至从未在宝石学中应用到的技术方法被尝试用于宝石鉴定中。由于XRD可精确获得宝石内部信息,因而常被作为宝石鉴定新技术探讨中重要的辅助手段。例如,利用

质子探针(PIXE)和XRD技术可较为全面地解释月光石矿物中基质形成时的地球化学环境和成因。结合XRD测得的矿物晶体结构特征、晶格参数以及主量元素等信息与PIXE测得的矿物中精确的微量元素信息,可对月光石及其变种矿物进行很好的鉴别,具体鉴别内容包括它们的矿物学和宝石学特征、地球化学特征和物源推断<sup>[16]</sup>。同样,结合扫描电镜(SEM)或阴极发光(CL)技术,XRD可更为精确地将矿物变种予以区分<sup>[17]</sup>。

总体而言,宝石学的XRD应用相对于矿物学而言发展较慢且存在一定特殊性。目前宝石学的XRD应用存在以下几个问题:①宝石矿物的物相分析过于单一。由于宝石矿物的特殊性,其内部包裹体、位错、缺陷等将影响晶胞参数、结晶度等一系列XRD数据,甚至影响到其市场定位,因此仅对宝石矿物进行物相定性是不够的,需更多地考虑到宝石产地、物理性质、品质等对内部原子结构分布的影响,充分发挥XRD的物相鉴定功能;②XRD在优化处理和宝石合成过程中均能较好地监测到矿物内部由于色心被破坏、杂质扩散、结晶构型变化等导致的宏观应力变化,但X射线源的形状大小受限可能无法完全聚焦,试样安放时易发生轴偏离等原因,导致XRD对微观应力的接收不够灵敏和准确,仅表现在衍射线的漫散宽化。因此,如何使XRD能更准确地对宝石优化和合成过程进行监测是目前亟待解决的问题;③随着现代仪器的快速发展,质子探针、扫描电镜或阴极发光等与XRD技术的联用是今后宝石学发展的趋势。因此,如何将更多的现代仪器,如红外光谱、X射线荧光光谱、拉曼光谱等应用于宝石学的XRD研究中,也是目前应该探讨的问题。

#### 5 结语

XRD技术在宝石学这样一门矿物学的分支学科中的应用具有一定特殊性,其应用目的更为明确并与市场需求相结合,且常由于对样品的无损要求,其应用领域也较为局限,主要体现在:①在宝石鉴定中,对单晶宝石进行物相分析,对多晶宝石进行鉴定和产地特征研究,探讨宝石矿物多型的种类;②研究宝石矿物的晶体结构特征,包括对单晶宝石矿物进行晶体化学分析,利用结晶度对宝石品质进行评估,对宝石的优化处理过程进行检测,通过有机宝石晶体结构和生长过程的研究对人工养殖技术提供科学依据;③合成宝石研究方面主要集中在金刚石、托帕石、尖晶石等合成宝石新技术的开发,以及通过对多

晶合成宝石矿物晶体的结构参数进行测定并探讨其合成质量。本文认为,将XRD技术应用到宝石学研究中,不仅可解决天然与合成宝石的结构类型鉴别及晶格参数测量等基本的科学问题,该技术与扫描电镜、离子探针、质子探针等分析技术的联用,仍有很大发展空间,将为宝石鉴定以及宝石优化、合成技术相关的理论研究提供强有力的技术支撑。

**致谢:**在本文完成过程中,得到了国土资源部珠宝玉石首饰管理中心陆太进研究员的指导,在此表示诚挚的感谢。

## 6 参考文献

- [1] Robert W. Gems, Their Sources, Descriptions and Identification [M]. London: Butterworths, 1983.
- [2] 严俊,刘晓波,王巨安,等.应用FTIR-XRD-XRF分析测试技术研究新型仿制绿松石的矿物学特征[J].岩矿测试,2015,34(5):544-549.  
Yan J, Liu X B, Wang J A, et al. Determination of Mineral Compositions of New Imitated Turquoise by FTIR-XRD-XRF[J]. Rock and Mineral Analysis, 2015, 34(5):544-549.
- [3] Harlow G E, Sorensen S S. Jade (Nephrite and Jadeitite) and Serpentinite: Metasomatic Connections [J]. International Geology Review, 2005, 47:113-146.
- [4] Htiptoglu M. Spectral, Electron Microscopical and Chemical Characteristics of the Gem-quality Silica-rich Rhodonite [J]. Asian Journal of Chemistry, 2012, 24(2):733-741.
- [5] 廖尚宜,李国武,彭明生.草莓红绿柱石(Pezzottaite)的晶体结构测定及其意义[J].矿物学报,2008,28(4):350-356.  
Liao S Y, Li G W, Peng M S. Crystal Structure Analysis of Pezzottaite and Its Implication [J]. Acta Mineralogica Sinica, 2008, 28(4):350-356.
- [6] 任伟,汪立今,李甲平.电子探针和X射线衍射仪测定新疆祖母绿宝石[J].岩矿测试,2010,29(2):179-181.  
Ren W, Wang L J, Li J P. Detection of Emerald from Xinjiang by Electron Probe Microanalyzer and X-ray Diffractometer [J]. Rock and Mineral Analysis, 2010, 29(2):179-181.
- [7] 孙访策,赵虹霞,干福熹.翡翠成分、结构和矿物组成的无损分析[J].光谱学与光谱分析,2011,31(11):3134-3139.  
Sun F C, Zhao H X, Gan F X. Nondestructive Analysis of Chemical Composition, Structure and Mineral Constitution of Jadeite Jade [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2011, 31(11):3134-3139.
- [8] Kati M I, Turemis M, Keskin I C, et al. Luminescence Behavior of Beryl (Aquamarine Variety) from Turkey [J]. Journal of Luminescence, 2012, 132:2599-2602.
- [9] Anghelina F L, Bratu V, Rusanescu C O, et al. Mathematical Model of Horizontal Divergence Contribution to the Integrated Intensity of Single Crystal Diffraction in XRD Analysis of Materials [J]. Computational Materials Science, 2014, 94:142-149.
- [10] Fabisiak K, Piotrowska R T, Staryga E, et al. The Influence of Working Gas on CVD Diamond Quality [J]. Materials Science and Engineering, 2012, B177(15):1352-1357.
- [11] Abdel-Rehim A M. Thermal and XRD Analysis of Synthesis of Fluoro-Topaz [J]. Thermochemica Acta, 2012, 538:29-35.
- [12] Noithong P, Pakkong P, Naemchanthara K. Color Change of Spodumene Gemstone by Electron Beam Irradiation [J]. Advanced Materials Research, 2013, 770:370-373.
- [13] Lambruschi E, Gatta G D, Adamo D, et al. Raman and Structural Comparison between the New Gemstone Pezzottaite Cs (Be<sub>2</sub>Li)Al<sub>2</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub> and Cs-beryl [J]. Journal of Raman Spectroscopy, 2014, 45:993-999.
- [14] Widmer R, Malsy A K, Armbruster T. Effects of Heat Treatment on Red Gemstone Spinel: Single-crystal X-ray, Raman, and Photoluminescence Study [J]. Physics and Chemistry of Minerals, 2015, 42(4):251-260.
- [15] Gatta G D, Adamo I, Meven M, et al. A Single-crystal Neutron and X-ray Diffraction Study of Pezzottaite, Cs (Be<sub>2</sub>Li)Al<sub>2</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub> [J]. Physics and Chemistry of Minerals, 2012, 39:829-840.
- [16] Venkateswara R R, Venkateswarulu P, Kasipathi C, et al. Trace Elemental Analysis of Indian Natural Moonstone Gems by PIXE and XRD Techniques [J]. Applied Radiation and Isotopes, 2013, 82:211-222.
- [17] 王永亚,干福熹.广西陆川蛟龙纹石玉的岩相结构及成矿机理[J].岩矿测试,2012,31(5):788-793.  
Wang Y Y, Gan F X. Mineral Structure and Mineralization Mechanism of Serpentine Jade from Luchuan, Guangxi Province [J]. Rock and Mineral Analysis, 2012, 31(5):788-793.
- [18] Venkateswarulu P, Srinivasa R K, Kasipathi C, et al. Multielemental Analyses of Isomorphous Indian Garnet Gemstones by XRD and External PIXE Techniques [J]. Applied Radiation and Isotopes, 2012, 70:2746-2754.
- [19] 兰延,陆太进,陈伟明,等.基于相对密度和X射线粉



- 晶衍射技术测定硬玉岩中硬玉的含量,岩矿测试,2015,34(2):207-212.
- Lan Y, Lu T J, Chen W M, et al. A Non-destructive Measurement Method of Gem Jadeite Content in Jadeite Based on Specific Gravity and X-ray Powder Diffraction [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2015, 34(2):207-212.
- [20] Olabanji, S O, Ige O A, Mazzoli C, et al. Accelerator-based Analytical Technique in the Evaluation of Some Nigeria's Natural Minerals: Fluorite, Tourmaline and Topaz [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, 2005, 240:350-355.
- [21] 于吉顺,雷新荣,张锦化编著. 矿物X射线粉晶鉴定手册[M]. 武汉:华中科技大学出版社,2011.
- Yu J S, Lei X R, Zhang J H. X-ray Powder Identification Manual of Minerals [M]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology Press, 2011.
- [22] 曹杰,李立平,王莎. 翡翠仿制品——微晶玻璃的制备工艺初探[J]. 宝石和宝石学杂志,2008,11(1):46-49.
- Cao J, Li L P, Wang S. Preliminary Study on Process of Producing Jadeite Jade's Imitation—Glass-Ceramic [J]. *Journal of Gems and Gemmology*, 2008, 11(1):46-49.
- [23] 周川杰,胡瑶,郝爽,等. 四川“雅翠”的宝石学特征及命名探讨[J]. 宝石和宝石学杂志,2013,15(3):43-49.
- Zhou C J, Hu Y, Hao S, et al. Gemmological Characteristics of 'Yacui' from Sichuan Province and Discussion of Nanjing [J]. *Journal of Gems and Gemmology*, 2013, 15(3):43-49.
- [24] 刘杰,李锐,谢敏,等. 钙铝榴石玉仿翡翠的宝石学特征[J]. 宝石和宝石学杂志,2014,16(6):47-50.
- Liu J, Li R, Xie M, et al. Gemmological Characteristics of Grossular Jade as Jadeite Imitation [J]. *Journal of Gems and Gemmology*, 2014, 16(6):47-50.
- [25] Hatipoglu M, Tuncer Y, Kibar R, et al. Thermal Properties of Gem-quality Moganite-rich Blue Chalcedony [J]. *Physica B*, 2010, 405:4627-4633.
- [26] Hatipoglu M, Basevirgen Y, Chamberlain S C. Gem-quality Turkish Purple Jade: Geological and Mineralogical Characteristics [J]. *Journal of African Earth Sciences*, 2012, 63:48-61.
- [27] 韩辰婧,王雅玫,刘洋. 翡翠中共生矿物含量对翡翠定名的影响[J]. 宝石和宝石学杂志,2013,15(1):28-36.
- Han C J, Wang Y M, Liu Y. Influence of Associated Minerals on Jadeite Naming [J]. *Journal of Gems and Gemmology*, 2013, 15(1):28-36.
- [28] 王铎,莫祖荣,李雪明,等. 蓝色翡翠的呈色机制探讨[J]. 宝石和宝石学杂志,2013,15(2):14-17.
- Wang Y, Mo Z R, Li X M, et al. Study on Colouring Mechanisms of Blue Jadeite [J]. *Journal of Gems and Gemmology*, 2013, 15(2):14-17.
- [29] 徐泽彬,徐志,邓常勛,等. “永楚料”翡翠的宝石学研究[J]. 宝石和宝石学杂志,2014,16(6):43-46.
- Xu Z B, Xu Z, Deng C J, et al. Gemmological Study on Jadeite Called 'Yongchuliao' in Jewelry Trade [J]. *Journal of Gems and Gemmology*, 2014, 16(6):43-46.
- [30] 王时麒,员雪梅,李世波. 辽宁富铁蛇纹石玉的宝石学特征及开发利用[J]. 宝石和宝石学杂志,2007,9(4):1-6.
- Wang S Q, Yuan X M, Li S B. Gemmological Characteristics and Developing Prospect of Fe-rich Serpentine Jade from Liaoning Province [J]. *Journal of Gems and Gemmology*, 2007, 9(4):1-6.
- [31] 戴慧,刘瑛,张青,等. 大别山区石英质玉宝石矿物学特征研究[J]. 宝石和宝石学杂志,2011,13(3):32-37.
- Dai H, Liu Z, Zhang Q, et al. Gemmological and Mineralogical Characteristics of Quartz Jade from Dabie Mountain [J]. *Journal of Gems and Gemmology*, 2011, 13(3):32-37.
- [32] 韩磊,洪汉烈. 中国三地软玉的矿物组成和成矿地质背景研究[J]. 宝石和宝石学杂志,2009,11(3):6-10.
- Han L, Hong H L. Study on Mineral Components and Geological Background of Nephrites from Three Localities in China [J]. *Journal of Gems and Gemmology*, 2009, 11(3):6-10.
- [33] 周征宇,廖宗廷,廖冠琳. 中国两个主要产地软玉的矿物学特征对比[J]. 矿物学报,2010(增刊):35-36.
- Zhou Z Y, Liao Z T, Liao G L. Comparison of Mineralogical Characteristics of Two Main Origin of Nephrite [J]. *Chinese Acta Mineralogica Sinica*, 2010 (Supplement):35-36.
- [34] 汤红云,钱伟吉,陆晓颖,等. 青海软玉产出的地质特征及物质成分特征[J]. 宝石和宝石学杂志,2012,14(1):24-31.
- Tang H Y, Qian W J, Lu X Y, et al. Geological and Composition Features of Nephrite from Qinghai Province [J]. *Journal of Gems and Gemmology*, 2012, 14(1):24-31.
- [35] 金晓婷,丘志力,戴芬兰,等. 四川雅安绿色软玉的宝石矿物学特征[J]. 宝石和宝石学杂志,2014,16(5):1-8.

- Jin X T, Qiu Z L, Dai S L, et al. Gemmological and Mineralogical Characteristics of Nephrite from Ya'an, Sichuan Province[J]. *Journal of Gems and Gemmology*, 2014, 16(5): 1-8.
- [36] 侯弘, 王轶, 刘亚非. 韩国软玉的宝石学特征研究[J]. *西北地质*, 2010, 43(3): 147-153.  
Hou H, Wang Y, Liu Y F. Study of Gemmological Characteristics of Korea Nephrite Jade[J]. *Northwestern Geology*, 2010, 43(3): 147-153.
- [37] 廖冠琳, 周征宇, 廖宗廷. 台湾碧玉的 X 射线粉末衍射和红外吸收光谱特征[J]. *宝石和宝石学杂志*, 2012, 14(4): 23-29.  
Liao G L, Zhou Z Y, Liao Z T. XRD and IR Spectra Study on Green Nephrite from Taiwan[J]. *Journal of Gems and Gemmology*, 2012, 14(4): 23-29.
- [38] 杨林. 贵州罗甸玉矿物岩石学特征及成因机理研究[D]. 成都: 成都理工大学, 2013.  
Yang L. Study on Petro-mineral Features and Genetic Mechanism of Luodian Jade, Guizhou Province [D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2013.
- [39] 陈呈, 於晓晋, 王时麒. 河北唐河透闪石玉的宝石学特征及矿床成因[J]. *宝石和宝石学杂志*, 2014, 16(3): 1-11.  
Chen C, Yu X J, Wang S Q. Study on Gemmological Characteristics and Ore Genesis of Nephrite from Tanghe, Hebei Province [J]. *Journal of Gems and Gemmology*, 2014, 16(3): 1-11.
- [40] 赵茸珊编著. 结晶学及矿物学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2012.  
Zhao R S. Crystallography and Mineralogy[M]. Beijing: Higher Education Press, 2012.
- [41] Gatta G D, Nert G, Guastella G, et al. A Single-crystal Neutron and X-ray Diffraction Study of a Li, Be-bearing Brittle Mica[J]. *Mineralogical Magazine*, 2014, 78(1): 55-72.
- [42] Hatipoglu M. Spectral Electron Microscopical and Chemical Characteristics of the Gem-quality Silica-rich Rhodonite[J]. *Asian Journal of Chemistry*, 2012, 24(2): 733-741.
- [43] Zbik M S, Raftery N A, Smart R, et al. Kaolinite Platelet Orientation for XRD and AFM Applications[J]. *Applied Clay Science*, 2010, 50(3): 299-304.
- [44] Ehrlich S N, Hanson J C, Camara A L, et al. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment [J]. *National Synchrotron Radiation Instrumentation Conference*, 2011, 649(1): 213-215.
- [45] 王轶, 常娜, 刘亚非, 等. 应用 X 射线衍射-激光拉曼光谱-电子探针等分析测试技术研究旬阳朱砂玉的矿物学特征[J]. *岩矿测试*, 2014, 33(6): 802-807.  
Wang Y, Chang N, Liu Y F, et al. Study on the Mineralogical Characteristics of Cinnabar Jade by X-ray Power Diffraction-Laser Raman Spectroscopy-Electron Probe from Xunyang, Shanxi Province [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2014, 33(6): 802-807.
- [46] 陈涛, 严雪俊, 鲁纬, 等. 昌化鸡血石的宝石学研究[J]. *宝石和宝石学杂志*, 2009, 11(2): 7-10.  
Chen T, Yan X J, Lu W, et al. Gemmological Study on Chicken-blood Stone from Changhua[J]. *Journal of Gems and Gemmology*, 2009, 11(2): 7-10.
- [47] 周丹怡, 陈华, 陆太进, 等. 基于拉曼光谱-红外光谱-X 射线衍射技术研究斜硅石的相对含量与石英质玉石结晶度的关系[J]. *岩矿测试*, 2015, 34(6): 652-658.  
Zhou D Y, Chen H, Lu T J, et al. Study on the Relationship between the Relative Content of Moganite and the Crystallinity of Quartzite Jade by Raman Scattering Spectroscopy, Infrared Absorption Spectroscopy and X-ray Diffraction Techniques [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2015, 34(6): 652-658.
- [48] Moxon T, Carpenter M A. Crystallite Growth Kinetics in Nanocrystalline Quartz (Agate and Chalcedony) [J]. *Mineralogical Magazine*, 2009, 73(4): 551-568.
- [49] Ralph, Jolyon, Ida Ralph. Moganite: Moganite Mineral Information and Data[M]. London: MinDat, 2007.
- [50] Sen S K, Chakraborty K R. Magnesium Iron Exchange Equilibrium in Garnet-biotite and Metamorphic Grade [J]. *Neues Jahrb. Mineral*, 1968, 108: 181-207.
- [51] 张蓓莉编著. 系统宝石学(第二版)[M]. 北京: 地质出版社, 2006.  
Zhang B L. Systematic Gemmology (The Second Edition) [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2006.
- [52] Groat L A, Giuliani G, Marshall D D, et al. Emerald Deposits and Occurrences: A Review [J]. *Ore Geology Reviews*, 2008, 34: 87-112.
- [53] Viana R R, Evangelista H J, da Costa G M, et al. Characterization of Beryl (Aquamarine Variety) from Pegmatites of Minas Gerais, Brazil [J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 2002, 29(10): 668-679.
- [54] Yakubovich O V, Pekov I V, Steele I M, et al. Alkali Metals in Beryl and Their Role in the Formation of Derivative Structural Motifs: Comparative Crystal Chemistry of Vorobyevite and Pezzottaite [J]. *Crystallography Reports*, 2009, 54: 399-412.
- [55] Chanda S C, Manna A, Vijayan V, et al. PIXE & XRD Analysis of Nanocrystals of Fe, Ni and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [J].

- Materials Letters,2007,61:5059-5062.
- [56] Hinckley D N. Variability in 'Crystallinity' Values among the Kaolin Deposits of the Coastal Plain of Georgia and South Carolina[J]. Clays and Clay Minerals,1963,11:229-235.
- [57] 王妍. 巴林石透明度的影响因素及颜色成因探讨[D]. 北京:中国地质大学(北京),2012.  
Wang Y. Study on the Influencing Factors of Transparency and Color Genesis of Balin Stone [D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2012.
- [58] Arasuna A, Okuno M, Okudera H, et al. Structural Changes of Synthetic Opal by Heat Treatment [J]. Physics and Chemistry of Minerals,2012,40(9):747-755.
- [59] 陈全莉,周冠敏,尹作为. 珊瑚化石的红外光谱及XRD研究[J]. 光谱学与光谱分析,2012,32(8):2246-2249.  
Chen Q L, Zhou G M, Yin Z W. Infrared Spectroscopy and XRD Studies of Coral Fossils [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis,2012,32(8):2246-2249.
- [60] Rahman M A, Oomori T. Structure, Crystallization and Mineral Composition of Sclerites in the Alcyonarian coral [J]. Journal of Crystal Growth,2008,310(15):3528-3534.
- [61] 谢先德,张刚生. 珍珠层中文石晶体择优取向的XRD极图分析[J]. 矿物学报,2001,21(3):299-302.  
Xie X D, Zhang G S. XRD Pole Figure Analysis of the Preferential Orientations of Aragonite in Nacre [J]. Acta Mineralogica Sinica,2001,21(3):299-302.
- [62] Ma Y F, Gao Y H, Feng Q L. Characterization of Organic Matrix Extracted from Fresh Water Pearls [J]. Materials Science and Engineering C,2011,31(7):1338-1342.
- [63] Inoue M, Yokoyama Y, Harada M, et al. Trace Element Variations in Fossil Corals from Tahiti Collected by IODP Expedition 310: Reconstruction of Marine Environments during the Last Deglaciation (15 to 9ka) [J]. Marine Geology,2010,271(15):303-306.
- [64] Gothmann A N, Stolarski J, Adkins J F, et al. Fossil Corals as an Archive of Secular Variations in Seawater Chemistry Since the Mesozoic [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta,2015,160(1):188-208.
- [65] Suzuki M, Kim H, Mukai H, et al. Quantitative XRD Analysis of {110} Twin Density in Biotic Aragonites [J]. Journal of Structural Biology,2012,180(3):458-468.
- [66] Pandey M, Cunha R D, Tyagi A K. Defects in CVD Diamond: Raman and XRD Studies [J]. Journal of Alloys and Compounds,2002,333(1-2):260-265.
- [67] Heiman, Lakin E, Zolotoyabko E, et al. Microstructure and Stress in Nano-crystalline Diamond Films Deposited by DC Glow Discharge CVD [J]. Diamond and Related Materials,2002,11(3-6):601-607.
- [68] Fishers D. Brown Diamond and High Pressure High Temperature Treatment [J]. Lithos,2009,112(12):619-624.
- [69] Phillips W R, Griffen D T. Optical Mineralogy, the Nonopaque Minerals [J]. Geojournal,1981(6):595-596.
- [70] 陆太进. 钻石鉴定和研究的进展[J]. 宝石和宝石学杂志,2010,12(4):1-6.  
Lu T J. Development on Identification and Research of Diamond [J]. Journal of Gems and Gemmology,2010,12(4):1-6.

# Review on the Application of X-ray Diffraction in Gem Identification, Synthesis and Crystal Structure Research

ZHANG Ni<sup>1</sup>, LIN Chun-ming<sup>2\*</sup>

(1. College of Material Engineering, Jinling Institute of Technology, Nanjing 211169, China;

2. National Key Laboratory of Mineralization Mechanism Research on Endogenous Metal Deposits, Nanjing University, Nanjing 210023, China)

**Abstract:** Due to the nondestructive requirements of gem testing, evaluation of precious stones shows characteristics of scientific and uncertainty. Gemmological application of X-ray diffraction (XRD) is special, with its application mainly concentrated in three aspects: ① Gemstone identification: phase identification of the monocrystalline gemstones and polycrystalline gemstones; characteristics of the gemstones origin; classification of the pleomorphic gem minerals etc. For example, according to the XRD patterns of microcrystalline cryptocrystalline quartz variants, different silica mineral phases of the chalcedony can be distinguished accurately; types of Di in bloodstone can be distinguished through the clay mineral composition and content. ② Study in crystal structure of the gem minerals; analysis of crystal chemistry of the monocrystalline gems with complex composition; situation of the substitution of mineral isomorphism; quality of the gem by using the degree of crystallinity. For example, through  $c/a$  ratio in lattice parameters of beryl, alternations of the aluminium octahedral isomorphism and the beryllium tetrahedral isomorphism can be distinguished. Relationship of the crystallinity calculated from XRD data and the quality of nephrite is close. ③ Development of gemological research technology: to monitor process of gemstone optimization; to inspect the mineral crystal size, crystalline quality and internal stress in the synthetic process of gemstones; to research the artificial breeding technology based on the crystal structure of organic gemstones. Take the heat treatment process of spinel as example, magnesium ions moved from octahedral M-O to tetrahedral T-O, resulting in the bond length of M-O and T-O changing upon temperature and being reflected in the spinel color. In synthesis process of topaz, XRD data shows that the structure of the formed fluorine topaz is similar to the natural topaz at 770-800°C. At 950°C and 1000°C, the fluorine topaz is decomposed to corundum and mullite. At present in China, XRD research in the gemological application started late. In other countries, application in gem identification, optimization and synthesis are characterized relatively mature. This paper argues that there is still much room for development of XRD when combined with other technologies such as the scanning electron microscope and proton microprobe, etc.

**Key words:** X ray diffraction; gem identification; crystal structure of gem mineral; technology of gemological research