

X射线吸收谱在宝石学研究中的应用

高静, 巫翔, 秦善

(北京大学地球与空间科学学院, 造山带与地壳演化教育部重点实验室, 北京 100871)

摘要: 许多宝玉石的颜色成因都与致色元素的电子结构和局域环境相关。X射线吸收谱(XAS)是一种探测物质结构的有力工具,能够识别吸收原子的局域结构和化学环境,如价态、配位数、键长等。本文以红宝石、金绿宝石、翡翠和象牙等为例,简要介绍同步辐射XAS技术在宝石研究中的应用和优势。

关键词: X射线吸收谱;红宝石;金绿宝石;翡翠;象牙

中图分类号: P574.1⁺1; P575.4

文章标识码: A

文章编号: 1000-6524(2014)S2-0155-06

The application of X-ray absorption spectroscopy to gemology

GAO Jing, WU Xiang and QIN Shan

(Key Laboratory of Orogenic Belts and Crustal Evolution, MOE, School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: Color origins of many gemstones and jades are related to the electronic structure and local environment of color-causing elements. X-ray absorption spectroscopy (XAS) is a strong tool to detect the local structure and chemical environment of the absorbing atom such as valence state, coordination number and bond length. Based on the effective examples of ruby, chrysoberyl, jadeite and ivory, this paper briefly describes the application of synchrotron radiation XAS to gemology and its advantages.

Key words: X-ray absorption spectroscopy; ruby; chrysoberyl; jadeite; ivory

近年来,许多物理化学表征方法不断应用于宝石学研究领域,如电子探针、X射线衍射、X射线荧光、红外光谱、拉曼光谱、紫外-可见分光光谱和阴极发光等,这些技术为我们认识宝石的矿物学特征提供了丰富的手段。化学成分和晶体结构决定了物质的属性,许多宝玉石晶体中的“杂质”元素是其绚丽颜色的起因,如红宝石中Cr、蓝钻石中B(王久华等, 2014)。因此,致色元素的价态和局域结构一直是宝石学研究领域关注的重点。X射线吸收谱(X-ray absorption spectroscopy, XAS)是一种探测中心吸收原子局域结构和化学环境(价态、配位数、键长、无序度等)的有力工具,研究对象可以是固体、液体和气体等物质,广泛应用于物理、化学、生物、材料和环境

科学等多个科学研究领域(彭明生等, 2005; 郭玉献等, 2007; 梁先庆, 2010)。同时, XAS技术所需样品少、分析速度快,在无损检测等方面也体现出了独特的优越性,非常适用于珠宝玉石这类名贵样品的研究。目前, XAS技术在宝玉石研究中有不少的应用。Prado等(2006)采用XAS技术鉴定了巴西米纳斯吉拉斯(Minas Gerais, Brazil)电气石中的微米级包裹体中含有Fe、Ti和Mn元素。Fe的K边吸收谱信息揭示了莫桑比克(Mozambique)海蓝宝石颜色的成因(Figueiredo *et al.*, 2008)。Bordage等(2012)通过Cr的K边结构特征揭示了金绿宝石多色性的形成机理。本文在国内外有关重要文献和最新成果的基础上,简要介绍XAS技术的原理及其在宝石学研究

收稿日期: 2014-08-29; 修订日期: 2014-09-07

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(U1232204)

作者简介: 高静(1988-), 女, 硕士研究生, 主要从事实验地球化学研究, E-mail: gao.jing@pku.edu.cn; 通信作者: 巫翔, 研究员, 主要从事实验地球化学及矿物物理研究, E-mail: xiang.wu@pku.edu.cn。

中应用。

1 XAS 原理及测试技术

X 射线与物质相互作用时会发生弹性散射、非弹性散射和光电吸收等物理效应。X 射线穿过物质后强度减弱, 减弱规律服从负指数衰减定律: $I = I_0 e^{-\mu x}$, 其中 I_0 为入射光强度, I 为透射光强度, μ 为吸收系数, x 为 X 射线透过样品的厚度。当入射光的能量恰好等于某内层电子的电离能时会被大量吸收, 此时吸收系数发生突变, 产生吸收边。原子中不同电子的吸收边按主量子数命名为 K 边、L 边等。对吸收边附近进行精细能量(E)扫描即为 X 射线吸收谱 $\mu(E)$ 。根据吸收边能量, 可以划分为软 X 射线吸收谱($E \leq 5 \text{ keV}$)和硬 X 射线吸收谱($5.0 \text{ keV} \leq E$); 根据形成机理不同, 划分为 X 射线吸收近边结构(X-ray absorption near-edge structure, XANES)和扩展边 X 射线吸收精细结构(extended X-ray absorption fine structure, EXAFS), 前者实际上包括边前结构(pre-edge)。图 1 是 Fe_2O_3 粉末样品中 Fe 的 K 边结构谱, 示意了吸收谱的各个组成。各种元素的吸收边能量、数据库等可在 <http://www.xafs.org> 网站查阅。

XAS 仅与吸收原子的种类和数量有关, 对样品形态没有特殊的要求, 可以是晶体或非晶体, 可以用单一物相, 也可以是混合物。对 XAS 的测量模式有两种: 透射法和荧光法, 详细的原理及数据分析可参

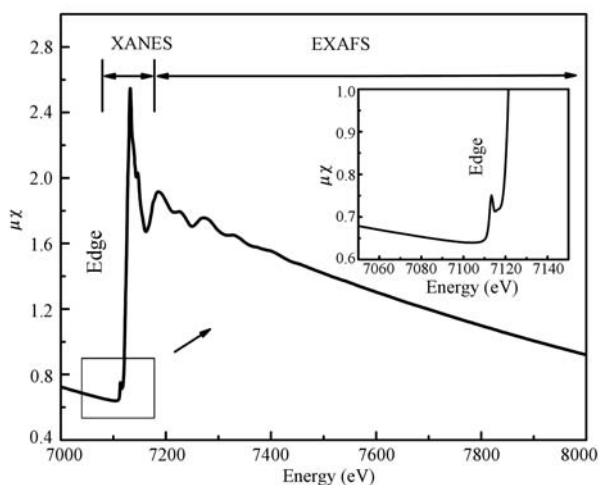


图 1 Fe_2O_3 粉末样品中 Fe 的 K 边结构谱

Fig. 1 Fe K-edge X-ray absorption spectra of a Fe_2O_3 powder sample

考相关文献(徐彭寿等, 2009)。目前, 国内北京同步辐射、上海光源、国家同步辐射实验室(合肥)都有相应的吸收谱实验站。

2 XAS 在宝石学研究中的应用

2.1 致色元素在红蓝宝石和海蓝宝石中的局域结构

红宝石和蓝宝石是两大珍贵彩色宝石, 属于刚玉(Al_2O_3)族矿物。红宝石是由于刚玉中掺杂了微量的 Cr^{3+} 而呈鲜红色, 其他颜色的刚玉宝石统称蓝宝石, 如掺杂 Ti^{3+} 的粉色蓝宝石和掺杂 Fe^{3+} 的黄色蓝宝石, Ti^{3+} 与 Fe^{3+} 共掺的呈蓝色, 称为蓝宝石(Wongkokua *et al.*, 2009)。在刚玉晶体中, Al^{3+} 处于畸变的 $[\text{AlO}_6]$ 八面体偏离中心的位置上, 其空间构型(局部对称型)属于 C_{3v} 三角对称。掺杂离子进入晶格将占据 Al^{3+} 的位置。Gaudry 等人(2005)研究了分别掺杂 Ti^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 的刚玉宝石中杂质离子的 K 边 XANES 谱, 发现杂质离子替代 Al^{3+} 后基本上保持了原有的局域三角对称型, 但沿 C_3 轴方向稍有偏移。由于掺杂离子的半径较大且与 Al^{3+} 电负性的存在差异, 其进入晶格后会局域结构膨胀和键角畸变, 这些变化仅限于其配位壳内。掺杂体系中的 M—O 键键长(M = Ti, Cr, Fe)更接近于 M_2O_3 晶体中 M—O 键键长, 而 M—Al 键键长则与刚玉晶体中 Al—Al 键键长相近。此外, 通过对 Cr 的 K 边结构的研究(图 2)还可以发现掺 Cr^{3+} 量的增加会导致 Cr—O 键长变长, 并使 Cr^{3+} 的局部对称型逐渐向 Cr_2O_3 的结构转化; 同时 Cr—Cr 对的含量升高使 Cr—O 键的共价成分增加, 导致红宝石的光致发光性改变, 加之晶体场分裂能的变化, 宝石晶体的颜色随之改变(Gaudry *et al.*, 2006; Wongkokua *et al.*, 2009)。这为红宝石及其它含 Cr^{3+} 矿物的颜色成因和优化处理提供了理论基础。

除了红蓝宝石, XAS 技术对海蓝宝石的致色元素及其局域结构的研究也取得了一定的进展。海蓝宝石属于绿柱石类($\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$)矿物, 其中的 $[\text{SiO}_4]$ 四面体组成六方环, 环面平行 Z 轴平行排列, 上下两个环面错动 25° , 由 $[\text{AlO}_6]$ 八面体和 $[\text{BeO}_4]$ 四面体连接, 形成平行 Z 轴的长六方柱状孔道。成分中的 Be 和 Al 可被不同元素替代, 替代之后分别称为“四面体型”绿柱石和“八面体型”绿柱石。海蓝宝石以其淡雅、优美的天蓝色广受人们喜爱, 但与蓝

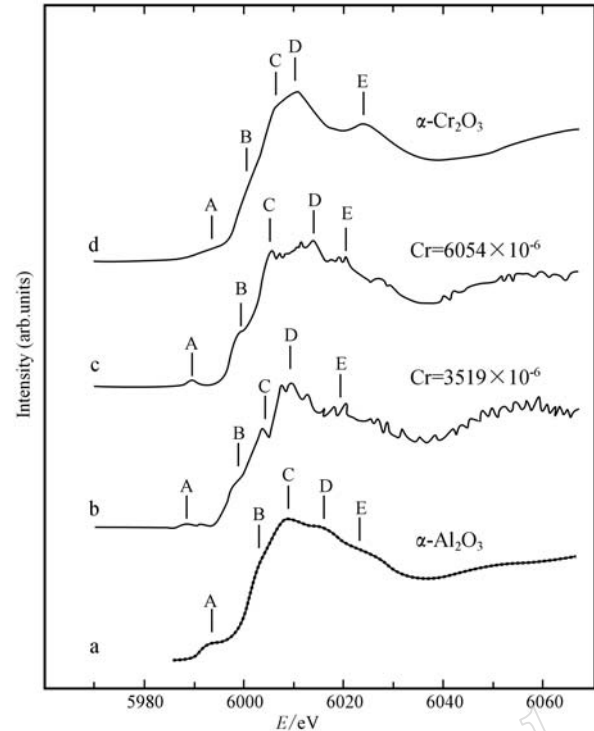


图 2 Cr^{3+} 的 K 边近边吸收谱(Wongkokua *et al.*, 2009)
Fig. 2 Calculated XANES spectra of Cr K-edge in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
(after Wongkokua *et al.*, 2009)
a—第一性原理计模拟获得 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中 Cr^{3+} 的 K 边吸收谱; b、c—合成 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中 Cr^{3+} 的 K 边吸收谱, 掺 Cr^{3+} 量分别为 $3\,519 \times 10^{-6}$ 和 $6\,054 \times 10^{-6}$; d—实验测得的 $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 的谱。4 条谱线均有 A、B、C、D、E 5 个谱峰。谱线 a 的峰位与其它三者有所不同。谱线 b、c、d 的结构相近, 随着掺 Cr^{3+} 量的增加, 峰 A、B、C、E 均向高能方向漂移, 峰 D 先向高能方向漂移, 之后返回低能位置, 这是由于 Cr^{3+} 含量达到了一定程度, Cr—Cr 对的作用变得明显导致的。同时, 峰 A、B、C 的强度随 Cr^{3+} 含量的增加逐渐减弱, 而峰 D、E 的强度持续增加。这些变化表明, 在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶体中, 当掺 Cr^{3+} 量很低时, 其化学环境主要受刚玉本身晶体结构的约束, 而随着掺 Cr^{3+} 量的增加, 其局域环境逐渐向 $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 的结构变化; Cr^{3+} 含量不同, 其局域结构也不相同
(a), from experiments on synthetic samples (b, c) and pure $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ (d). The Cr values of synthetic samples are $3\,519 \times 10^{-6}$ (b) and $6\,054 \times 10^{-6}$ (c), respectively. With Cr concentration increasing, features A, B, C, and E slightly shifted to higher energy whereas Feature D first shifted to higher energy then back to lower energy, suggesting Cr-Cr coupling. Different values of Cr are subjected to different local environments

宝石中的 Fe^{3+} 不同, 海蓝宝石的致色离子是 Fe^{2+} (Figueiredo *et al.*, 2008)。由 Fe 的 K 边 XANES 谱证实, 致色离子 Fe^{2+} 是替代 Al^{3+} 而位于由 O^{2-} 组成的八面体中, 即属于“八面体型”绿柱石, 这与蓝宝石中杂质 Fe 的局域结构类似。

2.2 金绿宝石多色性的形成机理

金绿宝石(BeAl_2O_4)是世界五大名贵宝石之一, 根据光学效应可以分为金绿宝石、猫眼、变石和变石

猫眼四个亚种。其中变石具有很强的多色性特征, 即在不同方向上观察呈现绿色、橙黄和紫红 3 种颜色。Bordage 等人(2012)的实验证明不同方向上变石中 Cr^{3+} 的 K-边 XANES 谱结构均不相同(图 3), 表明变石的多色性源于其各向异性的晶体结构及其其中掺杂的微量 Cr^{3+} 。图 3 中, (1)、(2)、(3)分别为 X 光从晶体的 c、b、a 轴入射时测得的结构谱, (4)为将(1)、(2)、(3)“平均”之后得到的“各向同性”的结构谱, (5)为实测的金绿宝石粉末样品中 Cr^{3+} 的 K 边谱。5 条谱线均有 A、B、C、D、E 五个谱峰以及边前峰 P。谱线(1)、(2)、(3)中标号相同的峰其峰位也基本相同, 但相对强度有所差异: B 是最强峰且 E 的强度明显; B 是最强峰但 E 的强度减弱; B、C 的强度增加同时 C 变为最强峰。这些变化表明金绿宝石的结构具明显各向异性。谱线(4)和(5)的形态特征基本一致。

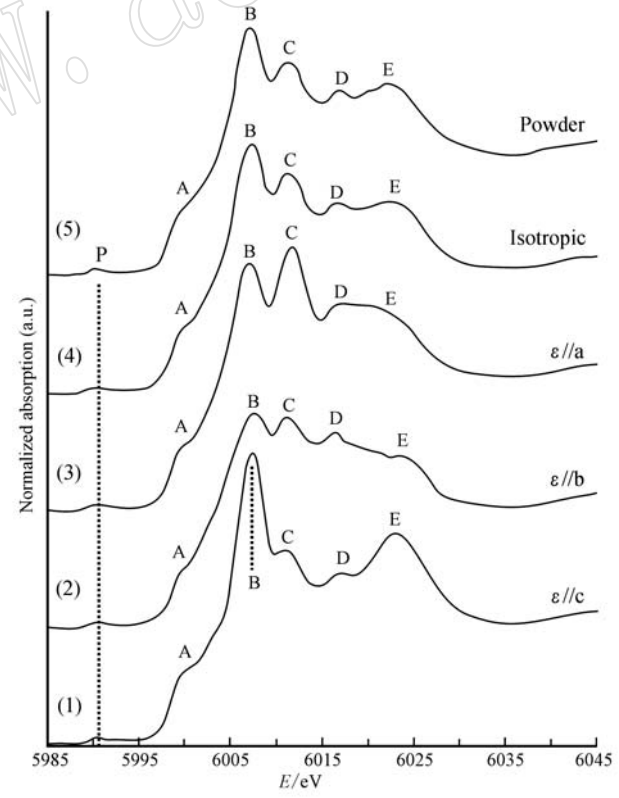


图 3 金绿宝石中 Cr^{3+} 的 K 边 XANES 谱
(Bordage *et al.*, 2012)
Fig. 3 XANES spectra of Cr^{3+} K-edge in chrysoberyl

Cr^{3+} 进入金绿宝石(变石)晶体后将替代 Al^{3+} 的位置。结构中 Al^{3+} 有两种不同的占位, 一种属于对称型 Cs 点群, 处于对称面上; 另一种属于反对称型

Ci 点群,处于对称中心。 Cr^{3+} 替代不同位置的 Al^{3+} 将对宝石的颜色产生不同的影响。通过研究 Cr^{3+} 在 Cs 和 Ci 不同占位度的 K 边 XANES 谱可以发现进入变石晶格中的 Cr^{3+} 优先占据 Cs 位置(2012)。这一结论与 Newnham 等(1964)、Yeom 和 Choh(2001)的结论相符。虽然 Cr^{3+} 替代不同位置的 Al^{3+} 均会引起局域结构疏松,但占据 Cs 位置引起的疏松程度更大,与 Al—O 键键长相比,Cr—O 键键长(1.963 Å)增加了 3.9%;而 Cr^{3+} 占据 Ci 位置引起键长增加 3.1%。此外, Cr^{3+} 的掺入还会引起近邻的 Be—O 键键长有微弱的减小,而 Be—Al(Cr)键键长并没有明显变化。金绿宝石的研究实例表明,XANES 在揭示宝石的多色性的形成机理以及掺杂离子的优先择位等方面具有独特的优势。

2.3 天然翡翠及其替代品的鉴别

除了单晶宝石,XAS 同样适用于多晶集合体及玻璃态物质的研究。翡翠是一种以硬玉($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$)为主的由多种细小矿物组成的多晶集合体。随着翡翠资源日渐枯竭,人们开始寻找翡翠的相似品,同时探索并不断改进合成翡翠的工艺技术。合成翡翠不仅在外观上与天然翡翠类似,而且其硬度、相对密度及折射率等常规宝石学参数也与天然翡翠的十分接近(李慧等,2009)。基于结构的不同,XAS 成为研究翡翠及其替代品的有力工具。

市场上翡翠的相似品有绿玉髓、符山石、石英岩、独山玉和水钙铝榴石等。其中,水沫子在外观上与高档翡翠最为接近,水沫子的主要组成矿物是钠长石($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$)。Weigel 等(2008)研究了天然翡翠和钠长石中 Al 的 L 边结构(图 4),发现天然翡翠 Al 的 L 边在 ~ 78.5 eV,而钠长石中 Al 的 L 边能量在 ~ 77 eV,表明二者的配位结构不同。IV、V 和 VI 分别表示四次配位(Al^{IV})、五次配位(Al^{V})和六次配位(Al^{VI})的 Al。刚玉($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)和硬玉($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$)是典型的含有 Al^{VI} 的宝石; Al_2SiO_5 有 3 种多型矿物,分别为蓝晶石(k)、红柱石(a)和夕线石(s),蓝晶石中的 Al 全部为 Al^{VI} ,红柱石中 Al^{VI} 和 Al^{V} 各半,夕线石中 Al^{VI} 和 Al^{IV} 各半。磷酸铝(AlPO_4)、霞石($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$)和钠长石($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$)中的 Al 为 Al^{IV} 。 $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6(\text{g})$ 代表合成的翡翠玻璃而 $\text{NaAl}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Si}_2\text{O}_6(\text{g})$ 表示含 Fe 的玻璃样品。由图可知, Al^{VI} 的 L 边能量比 Al^{IV} 的高 ~ 1.5 eV。翡翠玻璃的谱与钠长石中 Al^{IV} 的 L 边结构十分相似,表明翡翠玻璃中的 Al 为

Al^{IV} ,局域结构也与钠长石中 Al 的类似。含 Fe 的翡翠玻璃的 L 边峰弱而宽,说明该样品不具有天然硬玉晶体的长程有序结构。天然翡翠中的 Al 全部为八面体配位,而钠长石中的 Al 则为四面体配位。由于八面体配位 Al 的 Al—O 间距较大,Al 原子的有效正电荷高,所以与四面体配位的 Al 相比,八面体配位的 Al 的 L 边向高能方向平移 ~ 1.5 eV,这 ~ 1.5 eV 的位移即可作为探究其它含 Al 物质中 Al 的配位特征的指纹识别依据。此外,彭明生等(1998)用 Al 的 K 边 XANES 谱研究了钠长石、天然翡翠和合成翡翠的结构,发现钠长石晶体和玻璃中 Al 的 K 边均在 1566.5 eV,光谱其它特征也十分相似,表明合成翡翠中的 Al 为四面体配位,局域结构也与钠长石晶体中 Al 的类似。但是玻璃样品 Al 的 K 边后峰的强度明显减弱而且稍宽,证明合成翡翠不具有天然硬玉晶体的长程有序结构。

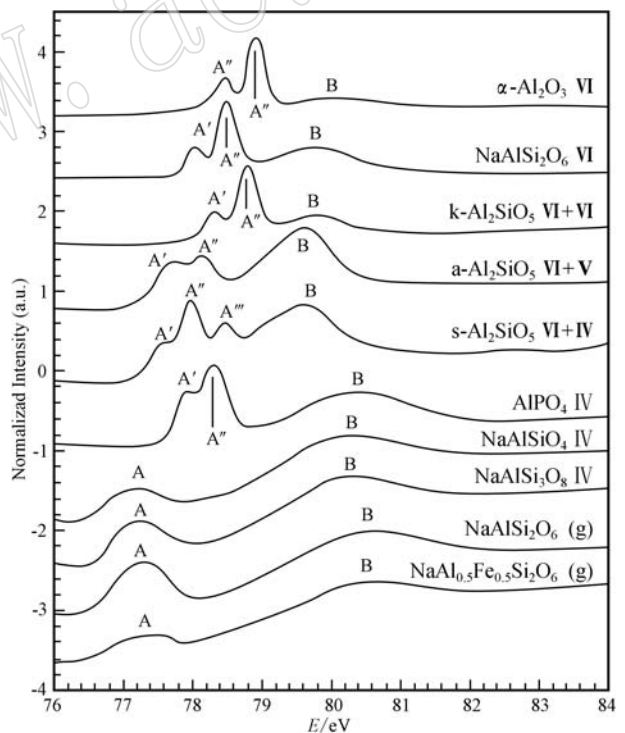


图 4 不同宝石矿物中 Al 的 L 边 XANES 谱(Weigel *et al.*, 2008)

Fig. 4 Al L-edge XANES spectra of crystals and glasses (after Weigel *et al.*, 2008)

2.4 青绿色象牙的呈色机理

象牙是一种由磷酸盐(氟磷灰石)和有机质两部分组成的高档有机饰品,新鲜时呈白色、乳白色或瓷白色等,加热后变成蓝绿色,从外观上看与绿松石相

近。对于象牙颜色的变化机制,不同学者给出了不同的假设,多数认为是由蓝铁矿($\text{Fe}_3[\text{PO}_4]_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$)或铜盐进入象牙骨质导致的,直到 Reiche 等(2001, 2002)借助 XAS 等测试手段才确定出象牙的青绿色与成分中微量的 Mn 的价态和含量有关(图 5)。图 5 中,谱线 a 的结构与其它不同,显示六次配位 Mn^{2+} 的特征。谱线 b、c、d、e 的形态相似,表明 Mn 的化学环境类似,均为四次配位的 Mn^{5+} 。由此说明,象牙加热之后, Mn^{2+} 变为 Mn^{5+} , 伴随局域结构由八面体配位变为四面体配位。插图描绘 Mn^{5+} 的 K 边结构

的放大图,更清楚地表明谱线 b、c、d、e 的结构相似,其中的 Mn 均为 Mn^{5+} 。 BaMnO_4 和 KMnO_4 分别作为 Mn^{6+} 和 Mn^{7+} 的标样物质。对比结果显示,随着 Mn 化合价的升高,其 K 边能量增加。在 Reiche 等(2001)的研究中, Mn 的 K 边 NEXAS 谱结构揭示象牙的颜色变化经历了两个阶段。第 1 阶段,象牙在石化过程中摄取了环境中的 Mn^{2+} , Mn^{2+} 沿颗粒边界不断扩散,最终附着在磷灰石晶体表面或是进入其结构内部,结构内部的 Mn^{2+} 位于畸变的 $[\text{MnO}_6]$ 八面体中。此时,象牙的颜色以白色为主。在第 2 阶段,象牙被加热至 600°C 以上, Mn^{2+} 被氧化成 Mn^{5+} , Mn 离子的配位结构由最初的 $[\text{MnO}_6]$ 八面体转变为 $[\text{MnO}_4]$ 四面体,同时磷灰石晶体长大。此时,象牙的颜色已经变成了青绿色。接着, Reiche 等(2002)根据 Mn 的 K 边 EXAFS 谱特征进一步分析了象牙变色前后 Mn 的局域结构。结果发现:在加热之前, Mn 的 K 边结构非常复杂,显示多种不同价态的 $\text{Mn}^{2+/3+/4+}$ 共存的特点,其中最主要的是 Mn^{2+} ; Mn—O 键键长有 $1.86(3) \text{ \AA}$ 和 $2.16(3) \text{ \AA}$ 两种,二者不规则分布。即在结晶程度较低的象牙基质中存在多种 $\text{Mn}^{2+/3+/4+}$ 的局域结构混合的局面。加热之后, $\text{Mn}^{2+/3+/4+}$ 全部被氧化成 Mn^{5+} , Mn^{5+} 替代 P^{5+} 而位于由 O^{2-} 围成的正四面体的中心, Mn—O 键键长缩短为 $1.69(3) \text{ \AA}$ 。由此可见, XAS 在确定宝石致色元素的价态和局域结构方面具有无可替代的优越性。

3 结语

XAS 作为一种强有力的结构探针已经在宝石研究领域得到了一定的应用。在结构探测方面, XAS 能够提供其他常规手段难以得到的信息,如对硬玉玻璃、象牙等这类非晶质材料的分析。 XAS 对宝石中特定原子的局域结构和化学环境等方面提供的信息可以为我们更好的理解宝石的相关物理性质、鉴别真伪和优化处理等提供理论依据。作为一项成熟的技术, XAS 定会在宝石研究领域发挥越来越重要的作用。

References

Bordage A, Rossano S, Horn A H, et al. 2012. Site partitioning of Cr^{3+} in the trichroic alexandrite BeAl_2O_4 : Cr^{3+} crystal: contribution

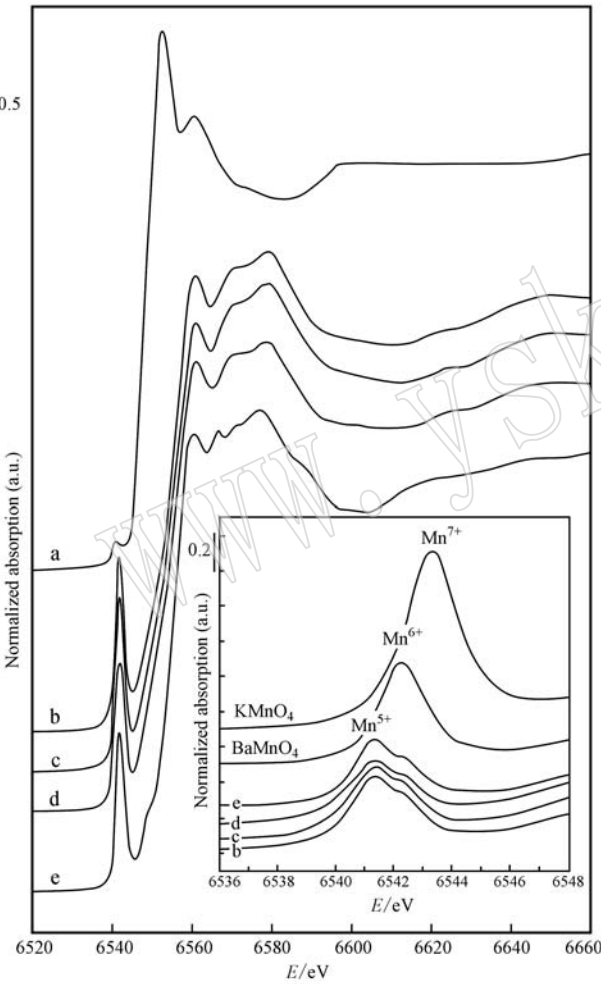


图 5 Mn 的 K 边 XANES 谱(Reiche *et al.*, 2001)
Fig. 5 Mn K-edge XANES spectra (Reiche *et al.*, 2001)
a—未处理的象牙; b—加热 600°C 后的象牙; c、d—天然蓝绿色象牙; e—合成的磷灰石 $\text{Ba}_5(\text{PO}_4)_2.5(\text{MnO}_4)_{0.5}\text{Cl}$ 粉末样品,其中的 Mn^{5+} 为四面体配位
a—fossilized ivory; b— 600°C heated fossilized ivory; c, d—turquoise-blue collection odontolites; e—synthetic apatite $\text{Ba}_5(\text{PO}_4)_2.5(\text{MnO}_4)_{0.5}\text{Cl}$ taken as reference mineral with Mn^{5+} in tetrahedral coordination

- from x-ray absorption spectroscopy[J]. *J. Phys: Condens. Mat.*, 24: 225401.
- Figueiredo M O, Pereira Da Silva T, Veiga J P, *et al.* 2008. The blue colouring of beryls from Licungo, Mozambique: an X-ray absorption spectroscopy study at the iron K-edge[J]. *Mineral. Mag.*, 72(1): 175~178.
- Gaudry E, Cabaret D, Saintavit P, *et al.* 2005. Structural relaxations around Ti, Cr and Fe impurities in α - Al_2O_3 probed by x-ray absorption near-edge structure combined with first-principles calculations[J]. *J. Phys: Condens. Mat.*, 17: 5 467~5 480.
- Gaudry E, Saintavit P, Juillot F, *et al.* 2006. From the green color of eskolaite to the red color of ruby: an X-ray absorption spectroscopy study[J]. *Physics and Chemistry of Miner.*, 32: 710~720.
- Guo Yuxian, Wang Jie, Li Honghong, *et al.* 2007. The variation of X-ray absorption spectra intensity caused by external magnetic field in drain current mode[J]. *Acta Physica Sinica*, 56(1): 561~568(in Chinese with English abstract).
- Li Hui and Chen Meihua. 2009. Experiment Study on Synthetic Jadeite Jade[J]. *Journal of Gems and Gemmology*, 11(2): 34~36(in Chinese with English abstract).
- Liang Xianqing. 2010. Carbon-based Nano-materials Studies by X-ray Absorption Spectroscopy[D]. University of Science and Technology of China(in Chinese with English abstract).
- Newnham R, Santoro R, Pearson J, *et al.* 1964. Ordering of Fe and Cr in chrysoberyl[J]. *Am. Mineral.*, 49: 427~30.
- Peng Mingsheng, Li Endi, Zhang En, *et al.* Coordination and local structure of aluminum in aluminosilicate minerals and glasses[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 18(4): 426~430(in Chinese with English abstract).
- Peng Mingsheng and Xu Huanyan. 2005. Application of synchrotron radiation X-ray absorption spectroscopy in environmental mineralogy[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 24(3): 217~221(in Chinese with English abstract).
- Prado R J, França L A, Batista A C, *et al.* 2006. XANES study of micro-inclusions in Brazilian gems[R]. *Activity Report*.
- Reiche I, Guillaume M, Brouder C, *et al.* 2002. Manganese accommodation in fossilised mastodon ivory and heat-induced colour transformation: Evidence by EXAFS[J]. *Eur. J. Miner.*, 14: 1 069~1 073.
- Reiche I, Vignaud C, Champagnon B, *et al.* 2001. From mastodon ivory to gemstone: The origin of turquoise color in odontolite[J]. *Am. Mineral.*, 86: 1 519~1 524.
- Wang Jiu Hua, Yin Shiyong and Wang Yangming. 2014. The discussion on colored diamonds[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 33(S1): 162~166(in Chinese).
- Weigel C, Calas G, Cormier L, *et al.* 2008. High-resolution $\text{Al}_{\text{L}_{2,3}}$ -edge x-ray absorption near edge structure spectra of Al-containing crystals and glasses: coordination number and bonding information from edge components[J]. *J. Phys: Condens. Mat.*, 20: 135~219.
- Wongkoku W, Pongkrapan S, Dararutana P, *et al.* 2009. X-ray absorption near-edge structure of chromium ions in α - Al_2O_3 [J]. *J. Phys: Condens. Mat.*, 185: 012054.
- Xu Pengshou and Pan Guoqiang. 2009. The Application Synchrotron Radiation[M]. Press of University of Science and Technology of China(in Chinese).
- Yeom T H and Choh S H. 2001. $\text{Cr}^{3+}(\text{I})$ and $\text{Cr}^{3+}(\text{II})$ centers in alexandrite single crystal[J]. *J. Appl. Phys.*, 90: 5 946~5 950.

附中文参考文献

- 郭玉献, 王 劫, 李红红, 等. 2007. 样品电流模式下外磁场引起的 X 射线吸收谱强度变化[J]. *物理学报*, 56(1): 561~568.
- 李 慧, 陈美华. 2009. 合成翡翠的实验探索[J]. *宝石和宝石学杂志*, 11(2): 34~36.
- 梁先庆. 2010. 碳纳米材料的 X 射线吸收谱学研究[D]. 中国科学技术大学博士学位论文.
- 彭明生, 李恩迪, 张 恩, 等. 1998. 铝硅酸盐矿物和玻璃中 Al 的配位与局部结构[J]. *矿物学报*, 18(4): 426~430.
- 彭明生, 胥焕岩. 2005. 同步辐射 X 射线吸收光谱在环境矿物学中的应用[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 24(3): 217~221.
- 王久华, 殷世勇, 王阳明. 2014. 论彩色钻石[J]. *岩石矿物学杂志*, 33(增刊): 162~166.
- 徐彭寿, 潘国强. 2009. 同步辐射应用基础[M]. 中国科学技术大学出版社.