

## شناسایی و تشخیص کوبیک زیرکونیا با استفاده از میکروسکوپ الکترونی (SEM)

### چکیده

امروزه، تنوع سنگ هایی که به عنوان بدل در بازارهای ایران و جهان به فروش می‌رسند تا اندازه‌ایست که حتی گوهرشناسان با تجربه را نیز به اشتباه می‌اندازد. با پیشرفت روزمره علم گوهرشناسی، روش های آزمایشگاهی غیر تخریبی جدیدی به منظور شناخت و تشخیص سنگ‌های گوهری ارائه شده است. میکروسکوپ الکترونی یکی از ابزارهای نوین و دقیق شناسایی در آزمایشگاه‌های معتبر گوهرشناسی در سطح جهان به شمار می‌آید. در این مطالعه برای نخستین بار در ایران به مطالعه کوبیک زیرکونیا با استفاده از میکروسکوپ الکترونی و طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس<sup>۱</sup> پرداخته شده است. نتایج تحقیقات در خصوص نمونه مورد مطالعه نشان می‌دهد که بوسیله طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس می‌توان شناسایی کمی و کیفی ترکیبات در سطوح اصلی و همچنین شناسایی نوع کوبیک زیرکونیا با توجه به نوع تثبیت کننده مربوطه را انجام داد.

### کلید واژه

کوبیک زیرکونیا، ایتیریم، بهسازی شده، میکروسکوپ الکترونی (SEM)

### مقدمه

پس از ورود کوبیک زیرکونیا به بازار سنگ های گوهری در سال ۱۹۷۶، این کانی به دلیل بی رنگ بودن، پاکی و ضریب شکست بالای آن، به سرعت به عنوان یک بدل مناسب برای الماس شناخته شد. امروزه به طور متوسط، سالیانه ۶۰ میلیون قیراط CZ<sup>۲</sup>، رنگی و بی رنگ، تولید و در صنعت جواهرات و زینت آلات مورد استفاده قرار می‌گیرد. زیرکن که در سال ۱۹۳۷، کانی آن در طبیعت یافته شد، برای اولین بار در سال ۱۹۶۹ به عنوان یک کانی گوهری مورد تراش قرار گرفت، زمانی که برای اولین بار امکان رشد بلور زیرکن در آزمایشگاه فراهم آمد. با افزودن عناصر ثانویه نظیر سربیم، کرومیم، نئومیدیم، اربیم و تیتانیوم در حین رشد، امکان تولید CZ رنگی نیز فراهم آمد (شکل ۱). شناسایی نمونه های تراش خورده کوبیک زیرکونیا از الماس، از طریق چگالی آن غالباً کار آسانی به شمار می‌رود، اما در شرایطی که مواد تثبیت کننده مانند ایتیریم با مقدار زیاد در مرحله رشد بلور به محلول اضافه شود، چگالی نمونه را تغییر داده و خود به تنهایی باعث تغییر رنگ نمونه می‌گردد.

در هنگامیکه با استفاده چگالی ویژه، سنگی را با عنوان CZ شناسایی می‌نماییم، فرایند شناسایی سنگ خاتمه نیافته و می‌بایست نسبت به شناسایی نوع CZ اقدام نمود که این امر به روش های گوهرشناسی کلاسیک امکان پذیر نبوده و تنها با روش های آزمایشگاهی میسر می‌گردد. در این مقاله تلاش شده است تا با معرفی یکی از روش‌های نوین گوهرشناسی به تشخیص و شناسایی فرایند رشد بلور در CZ و شناسایی نوع CZ با توجه به تثبیت کننده مورد استفاده با تکیه بر آزمایشهای میکروسکوپ الکترونی پرداخت.

شکل ۱) تنوع رنگ در کوبیک زیرکونیا

مواد و روشها:

۱. تجهیزات:

Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) -

Cubic Zirconia

تجهیزات مورد استفاده در این تحقیق عبارتند از:

الف- اسپکتروسکوپ دستی مدل GIA

ب- رفرکتومتر مدل GIA

ج- میکروسکوپ آزمایشگاهی مدل GIA<sup>۳</sup>

د- میکروسکوپ الکترونی SEM مدل TScan مجهز به EDS و ساخت کشور چک

۲. نمونه مورد مطالعه:

روزمره، نمونه های سنگ و کانی متفاوتی به منظور شناسایی به آزمایشگاه های دانشگاه تهران ارائه می شود. از جمله نمونه هایی که به منظور شناسایی و تشخیص اصل بودن نمونه به این مرکز فرستاده شد، نمونه زیر (تصویر شماره ۲) به وزن 3.05 قیراط و به رنگ زرد مایل به سبز بود که در این مقاله به بررسی نتایج حاصل از شناسایی این نمونه پرداخته می شود.



تصویر شماره ۲) نمونه ارائه شده به دانشکده معدن دانشگاه تهران جهت شناسایی (ابعاد)

۳. روش ها:

روش های مورد استفاده در این تحقیق عبارتند از:

• روش های گوهرشناسی کلاسیک

بررسی درونگیرها و تخلخل های نمونه زیر میکروسکوپ، استفاده از رفرکتومتر، شناسایی زوناسیون احتمالی و مقایسه ضریب انتقال حرارتی، همگی از روش های کلاسیک شناسایی CZ می باشند. بر اساس مطالعات گوهرشناسی کلاسیک، نمونه ارجاع داده شده به آزمایشگاه دارای ضریب شکست OTL، چگالی 5.9 و فاقد هر گونه تخلخل بود.

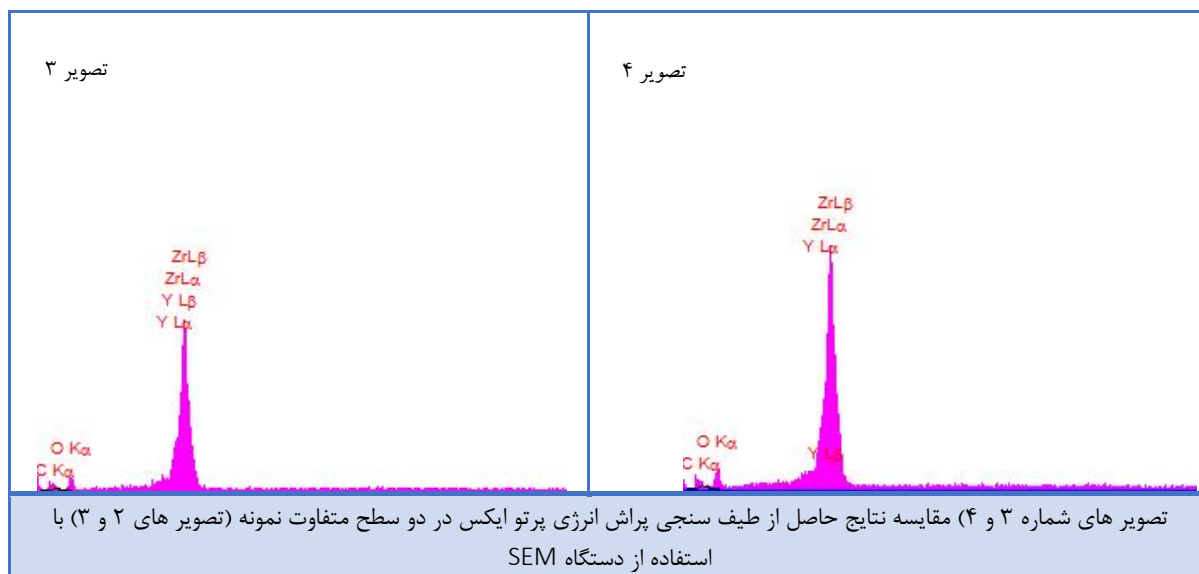
• روش های آزمایشگاهی

میکروسکوپ الکترونی (SEM) از جمله تجهیزات نوین مورد استفاده در علم گوهرشناسی است. این دستگاه به منظور شناسایی هر چه دقیق تر سنگ های گوهری و یا انجام تحقیقات پیشرفته بر روی تخلخل ها و درونگیرهای کانی ها مورد استفاده قرار می گیرند. در شناسایی نمونه، با توجه به نیاز به بررسی بافت نمونه ها در راستای تشخیص نواحی بهسازی شده با بزرگنمایی پایین، میکروسکوپ الکترونی از اهمیت بالایی برخوردار است. میکروسکوپ الکترونی با آنالیز نقطه ای سطح نمونه اطلاعات کاملی درباره عناصر موجود در اختیار قرار می دهد. این روش کاملاً غیر تخریبی بوده و در زمانی کم، اطلاعات کاملی از نمونه ها را فراهم می آورد.

## بحث

از آنجایی که اندازه گیری ضریب شکست CZ با دستگاه رفرکتومتر معمولی امکان پذیر نبوده و نمونه چگالی مخصوصی بالاتر از حد انتظار را نشان می داد، بنا به درخواست مشتری، نمونه به وسیله میکروسکوپ الکترونی مورد مطالعه قرار گرفت. آنالیزهای انجام شده با استفاده از

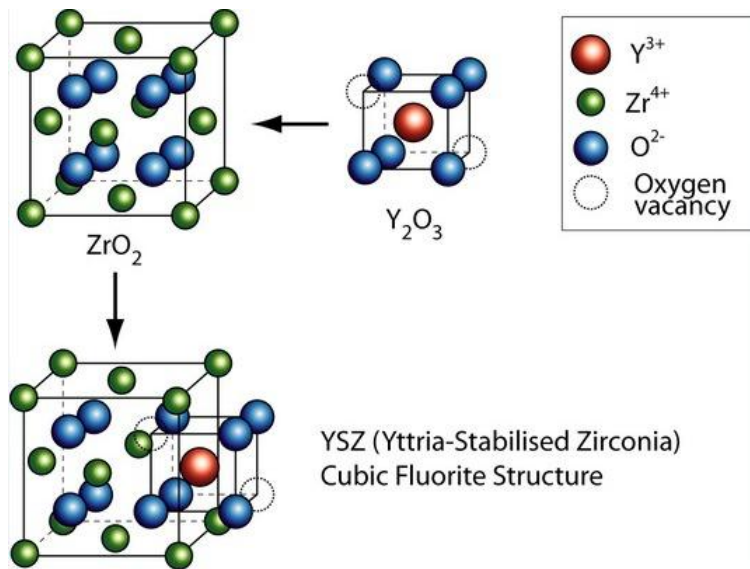
میکروسکوپ الکترونی به صورت کمی و کیفی بوده و طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس اطلاعاتی درباره ترکیب شیمیایی نمونه مورد مطالعه بر اساس ارتفاع پیک‌ها در اختیار قرار می‌دهد. لازم به ذکر است که بزرگ‌نمایی بالا در میکروسکوپ الکترونی به شناسایی هر چه دقیق‌تر ساختار و بافت نمونه‌ها، کمک بسیاری می‌نماید. در زیر به تفسیر نتایج بدست آمده از طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس پرداخته شده است.



عناصر اصلی تشکیل دهنده نمونه مورد مطالعه شامل زیرکن، ایتریم و اکسیژن می‌باشد. بنابر این مشاهدات، نتیجه می‌شود که نمونه ذکر شده، کوبیک زیرکونیا با فرمول شیمیایی  $ZrO_2$  است که رنگ زرد متمایل به سبز آن، ناشی از وجود عنصر ایتریم می‌باشد. ایتریم غالباً به عنوان یک تثبیت کننده در رشد بلور CZ استفاده می‌شود که در این نمونه به دلیل درصد بالایی که دارد، همچنین به عنوان یک عامل رنگ دهنده عمل کرده است.

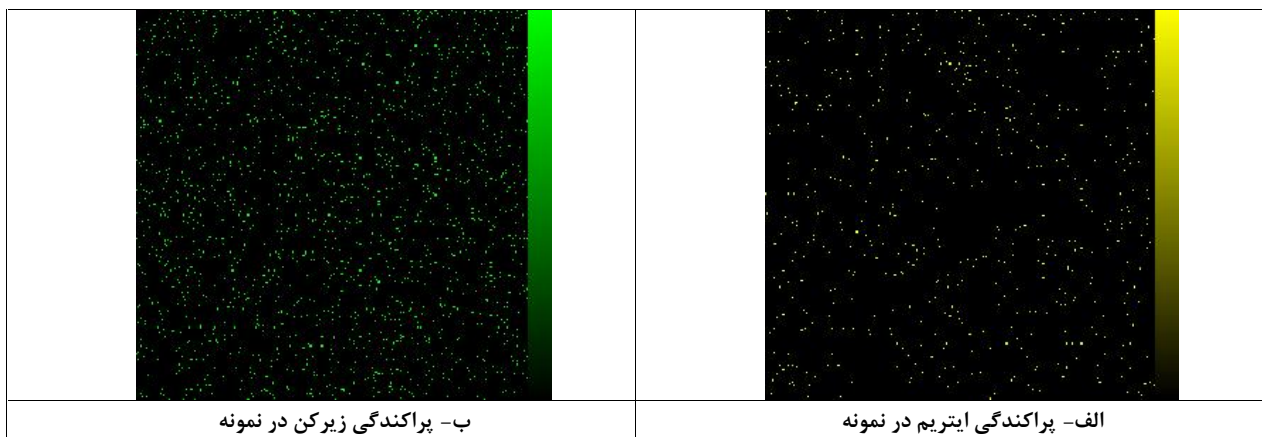
در رشد بلور زیرکن، تثبیت کننده‌ها نقش اساسی را در پایدار نگه داشتن پیوند های  $Zr^{4+}$  دارند. تثبیت کننده های اکسید زیرکن به ۵ دسته کلی تقسیم می‌شوند: ایتریا، کلسیا، مگنزیا، سریا و آلومینا. شناسایی این اکسید های تثبیت کننده به روش های گوه‌شناسی کلاسیک امکان پذیر نبوده و تنها با روش های آزمایشگاهی میسر می‌گردد.

از مقایسه تصاویر ۳ و ۴، طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس در دو نمونه نشان می‌دهد که درصد ایتریم در ترکیبات نمونه بیشتر از آن است که بتوان نمونه را صرفاً تحت نام "کوبیک زیرکونیا" شناسایی و معرفی کرد. به عبارت دیگر، حضور بارز ترکیب ایتریا در نتایج آنالیز قابل انکار نبوده، از این رو نمونه می‌بایست به عنوان YSZ (زیرکونیا تثبیت شده با ایتریم) شناسایی می‌گردد.



تصویر شماره ۵- نحوه پایدارسازی زیرکونیا به وسیله ایتربا

تصویر شماره ۶، نقشه پراکندگی عناصر اصلی می باشد که پراکنش همگن عناصر زیرکن و ایتربیم را به وضوح نمایش می دهد چنین پراکنش همگن عنصر ایتربیم در زیرکن تنها در محیط آزمایشگاهی و ناشی از واکنش ترکیبات اکسید زیرکن با اکسید ایتربیم می باشد. کوبیک زیرکونیا بی رنگ بوده و به منظور ایجاد رنگ زرد در آن غالبا از عناصر سریم و یا کرمیم استفاده می شود که در هیچ یک از نتایج حاصل از طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس، اثری از آنها مشاهده نشد. بنابر مطالعات انجام شده چنین برآورد می شود که درصد بالای عنصر ایتربیم باعث تغییر رنگ نمونه و تمایل آن به رنگ زرد متمایل به سبز شده است.



تصویر شماره ۶) نقشه پراکندگی عناصر ایتربیم و زیرکن در نمونه

### نتیجه گیری

در تحقیقات حاضر؛ با هدف تمایز زیرکونیوم و کوبیک زیرکونیا از الماس، از چگالی ویژه ترکیبات فوق و سپس، برای شناسایی نوع کوبیک زیرکونیا، از آزمایشهای میکروسکوپ الکترونی استفاده شده است. در این راستا، میکروسکوپ الکترونی، به دلیل دقت بالا در

اندازه گیری ویژگی های کمی و کیفی نمونه های گوهری و آنالیز غیر تخریبی آن، دستگاه مناسبی برای شناسایی کوبیک زیرکونیا به شرح ذیل می باشد:

- (۱) بوسیله طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس شناسایی کمی و کیفی ترکیبات سنگ زیرکونیوم بویژه در کوبیک زیرکونیا با دقت بالا امکان پذیر می باشد.
- (۲) اگرچه با استفاده چگالی ویژه، تمایز CZ از الماس امکان پذیر می باشد ولی با توجه به مقدار کمی تثبیت کننده های مصرفی در CZ ها، ضروری است تا نسبت به شناسایی نوع CZ و شرایط رشد بلور آن اقدام نمود که این امر به روش های گوهرشناسی کلاسیک امکان پذیر نبوده و تنها با روش های آزمایشگاهی بویژه با تکیه بر آزمایشهای میکروسکوپ الکترونی میسر می گردد.
- (۳) با استفاده از تهیه نقشه پراکندگی سطوح اصلی، همگن بودن نمونه به خوبی قابل تشخیص می باشد.

### سپاسگزاری

بدینوسیله از کلیه ی اساتید و کارشناسان عزیز دانشگاههای تهران و علم و صنعت که در محقق کردن این پژوهش حاضر ما را یاری نمودند، سپاسگزاری و تقدیر می نمایم.

### منابع

شیردم. ب، اصلانی.س، (۱۳۹۲)، "شناسایی و تشخیص فیروزه با استفاده از میکروسکوپ الکترونی (SEM)"، سی و دومین گردهمایی و نخستین کنگره بین المللی علوم زمین، تهران.

شیردم. ب، اصلانی.س، (۱۳۹۳)، "شناسایی و تشخیص یاقوت بهسازی شده به روش حرارتی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی (SEM)"، اولین همایش ملی گوهرشناسی-بلورشناسی ایران، کرمان.

Bariand.P, Poirot J.P., (1985)."Larousse des pierres précieuses", Larousse. p.292-298.

Nassau.K, (1981). "Cubic Zirconia: An Update", Gem & Gemology. p.9-19.

Seiichiro L.,AG, (2012) " Nanoscale Chemical Analysis in Various Interfaces with Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy and Transmission Electron Microscopy", X-Ray Spectroscopy. p.265-280.

Nassau K, (1976) "A new diamond imitation: cubic zirconia", Gem & Gemology, Vol. 15, p. 143-144.

Nassau K, (1977) "Cubic zil.conia, the latest diamond imitation and skull melting", Lapidary Journal, Vol. 31, p. 900-904, 922-926.

Nassau K, (1978-79b) "Distinguishing diamond from cubic zirconia: old and new tests for the identification of diamond",Gems & Gemology, Vol. 16, p. 111-117.

Bosshart G, (1978) "Cubic stabilized zirconias". Journal of Gemmology, Vol. 16, No. 4, p. 244-256.  
[http://en.wikipedia.org/wiki/Yttria-stabilized\\_zirconia](http://en.wikipedia.org/wiki/Yttria-stabilized_zirconia)