

巴基斯坦 Swat 矿区祖母绿的宝石学及谱学特征

曹素巧¹, 戴慧^{1*}, 王朝文², 于露¹, 左锐¹, 王枫¹, 郭连巧¹

1. 安徽省地质实验研究所(国土资源部合肥矿产资源监督检测中心), 安徽 合肥 230001
2. 中国地质大学(武汉)珠宝学院, 湖北 武汉 430074

摘要 巴基斯坦 Swat 矿区祖母绿以饱和绿色和高净度著称, 其价格逐年攀升, 如何有效鉴别 Swat 矿区祖母绿的特征成为当前的研究热点。采用常规宝石学仪器、电感耦合等离子质谱、红外光谱、拉曼光谱和紫外-可见吸收光谱对该矿区祖母绿的宝石学及谱学特征进行研究, 并探讨其颜色成因。结果显示: (1) Swat 矿区祖母绿晶体常为六方柱状, 且净度较高。样品颜色呈明亮的绿色, 具有中等至强的二色性(黄绿/蓝绿色)。折射率偏高, 约 1.588~1.599, 与晶体碱金属含量高有关。(2) 晶体中部分 Al 与 Mg, Fe, Cr 等发生类质同象置换。其中替换最多的是 Mg 元素, 含量达 11 402~12 979 ppma(平均为 12 446 ppma); Fe 和 Cr 元素次之(平均含量分别为 2 390 和 2 199 ppma)。样品中碱金属元素(Na, K, Rb, Cs)含量很高, 总量约 14 201~16 136 ppma, 平均为 15 183 ppma。(3) 红外光谱显示指纹区 1 312, 1 152, 983, 838, 701, 616 和 559 cm^{-1} 处的吸收峰, 由 $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ 等基团振动所致。近红外区可见较强的 II 型水振动相关吸收峰(7 074 cm^{-1}), 说明样品中存在较多 II 型水, 与晶体中碱金属离子含量较高相符。拉曼光谱显示 324, 399, 516, 685 和 1 067 cm^{-1} 等祖母绿的拉曼位移, 并检测到气液包裹体相关的 H_2O (3 595 cm^{-1})、 CO_2 (1 284 和 1 284 cm^{-1}) 和 N_2 (2 327 cm^{-1}) 以及伴生矿物滑石和磁铁矿的拉曼位移。(4) 紫外可见-吸收光谱(UV-Vis)测试结果显示有 Cr^{3+} (688~641 nm), V^{3+} (610 nm), Fe^{2+} (860 nm) 和 Fe^{3+} (375 nm) 相对应的吸收峰。样品中 Fe 元素含量为 1 124~3 561 ppma, Cr 元素含量为 730~3 077 ppma, V 元素含量较少, 为 28.01~263.9 ppma。不同样品中 Cr 元素含量差距较大, V 元素含量差距小, Cr 和 V 离子数比值约 3.43~60.05。随着样品颜色饱和度增加, Cr 元素含量急剧增大, V 元素含量增加极少, Fe 元素含量反而降低。推测 Swat 矿区祖母绿主要致色元素为 Cr, 其次为 V, 其色调和荧光可能受 Fe 元素影响。

关键词 巴基斯坦祖母绿; Swat 矿区; 宝石学; 光谱学; 颜色成因

中图分类号: P575.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)11-3533-08

引言

绿柱石族矿物化学式为 $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$, 空间群为 D_{6h}^{17} -P6/mcc, 晶胞参数为 $a_0 = 0.921 \text{ nm}$, $c_0 = 0.917 \text{ nm}$, $Z = 2$, 属于六方晶系。绿柱石的晶体结构是以 Si—O 四面体组成六元环, 两个六元环上下错动 25° 在 (0001) 面上平行排列, 其间隙由 Al^{3+} (Y 位) 和 Be^{2+} (X 位) 连接。 Al^{3+} 和 Be^{2+} 在六元环的外侧以 Al—O 八面体和 Be—O 四面体的形式连接。六元环的中心形成平行晶体 C 轴的孔道, 该宽阔的孔道可以容纳半径较大的碱金属离子(Na, K, Rb, Cs)以及 H_2O 分子

等。当 Al^{3+} 被 Cr, V 和 Fe 等致色离子替代时, 常形成绿色的祖母绿晶体^[1-2]。

祖母绿是绿色“宝石之王”, 近年来巴基斯坦 Swat 矿区已经成为著名的祖母绿产地。该矿区祖母绿产量稀少, 颜色十分明艳翠绿、晶体净度较高且透明度好, 因此其价格也逐年攀高。Swat 矿区祖母绿常富含在滑石-碳酸盐质片岩中, 或伴生在石英细脉和方解石结构中。当地采矿者认为滑石片岩中出现绿色是寻找祖母绿矿化的良好标志^[3]。研究祖母绿的宝石学和谱学特征是鉴别产地的有效方法, 对该产地颜色成因分析 also 具有重要的指导意义^[4-5]。

针对 Swat 矿区祖母绿的研究主要集中在矿床地质背

收稿日期: 2021-09-03, 修订日期: 2022-02-23

基金项目: 国家自然科学基金项目(42072056), 安徽省地质实验研究所科研基金项目(AHDS-2020K09), 安徽省自然资源科技项目(2022-K-12)资助

作者简介: 曹素巧, 女, 1989 年生, 安徽省地质实验研究所(国土资源部合肥矿产资源监督检测中心)工程师 e-mail: 903552406@qq.com

* 通讯作者 e-mail: daihui9809@sina.com

景^[6]、包裹体和微量元素特征^[7]，关于该区祖母绿宝石学、谱学特征及颜色成因的系统研究十分有限，尤其缺乏对不同饱和度绿色祖母绿的成因分析。本文选取一批颜色深浅不同的祖母绿样品，采用电感耦合等离子质谱(LA-ICP-MS)测试分析了样品的主微量元素相对含量。结合红外光谱、拉曼光谱和紫外可见光谱对样品的谱学特征进行表征，旨在详细研究 Swat 矿区祖母绿的宝石学及谱学特征。同时对存在明显色带的祖母绿晶体分别测试不同色带部位的化学元素含量，结合紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)谱学特征深入探讨 Swat 矿区祖母绿的颜色成因，丰富了国内外关于祖母绿颜色成因的精准分析方法。

1 实验部分

1.1 样品选择

选取 7 颗巴基斯坦 Swat 矿区的祖母绿样品，分别编号为 PE1, PE2, PE3, PE4, PE5, PE6 和 PE7[图 1(a-i)]。样品晶体大小约 2~4 mm，常发育为六方柱。样品颜色有淡绿、绿、浓绿等，净度较高。对每颗样品分别选取垂直于 C 轴和平行于 C 轴的晶面切磨抛光，便于进行后续实验测试。

1.2 测试方法

化学成分测试在中国科学技术大学完成，采用激光剥蚀

电感耦合等离子质谱仪(LA-ICP-MS)，ICP-MS 型号为 Agilent7700e，配有 GeoLaProArF(193 nm)激光器。样品测试束斑大小为 44 μm ，频率 10 Hz。LA-ICP-MS 实验所用标准物质为标准硅酸盐玻璃 NIST610。测试过程中对颜色均匀的祖母绿晶体，随机选取 3 个不同点位进行测试；对于颜色饱和度不同的祖母绿晶体，则在不同色带部位分别选取 3 个不同点位进行测试。

红外光谱测试在安徽省地质实验研究所完成。所用仪器为德国 BRUKER TENSORII 型傅里叶变换红外光谱仪，分辨率 4 cm^{-1} ，扫描次数 64。反射法测试范围 400~2 000 cm^{-1} 。透射法采用了六倍聚焦附件，测试范围 2 000~8 000 cm^{-1} 。

激光拉曼光谱测试使用英国雷尼绍公司生产的 Invia 激光显微共聚焦拉曼光谱仪。测试过程中采用了两种激光光源进行分析，在安徽省地质实验研究所测试的激光波长为 532 nm，测试范围 200~2 600 cm^{-1} ；在自然资源部珠宝玉石首饰管理中心测试的激光波长为 473 nm，测试范围 200~4 000 cm^{-1} 。曝光时间 20 s，累计次数 5 次。

紫外-可见吸收光谱测试在安徽省地质实验研究所完成。使用广州标旗公司生产的 GEM-3000 紫外-可见吸收光谱仪，积分时间 200 ms，平均次数 20 次，测量范围 250~1 000 nm。



图 1 Swat 矿区祖母绿样品照片

Fig. 1 Photos of emerald samples in Swat valley

2 结果与讨论

2.1 常规宝石学特征

巴基斯坦 Swat 矿区祖母绿晶体除样品 PE4 呈扁平块状,其余 6 颗为六方柱状,且 PE5 为六方柱状双晶[图 1 (f)]。显微镜下观察宝石,晶体两端常发育解理,表面附着白色围岩。内部裂隙较多,可见气液两相包裹体、白色絮状物及黑色点状包裹体。

巴基斯坦 Swat 矿区祖母绿样品的常规宝石学测试结果见表 1。该区祖母绿的折射率为 1.588~1.599,双折射率为 0.005~0.009。其折射率相比其他地区偏高,可能与碱金属

含量高有关(平均为 15 183 ppm)。采用便携光栅式分光镜观察样品,可见红区吸收线、橙-黄区吸收带及紫区吸收截止边。此外,样品在二色镜下具有中等至强的黄绿/蓝绿色二色性。在查尔斯滤色镜下 7 颗祖母绿样品均变红,显示晶体中含有 Cr 元素。采用紫外荧光灯观察,该区祖母绿在长波和短波条件下均呈惰性,与其含 Fe 元素而使得荧光受到抑制有关。

2.2 化学成分分析

LA-ICP-MS 测试对于微量元素分析准确度较高。PE2 号样品具有明显的颜色分区,中间部分为浅绿色,边缘为艳绿色,对其中间和边缘分别进行测试。化学元素测试结果见表 2。

表 1 Swat 矿区祖母绿的常规宝石学性质
Table 1 Conventional gemological properties of emeralds in Swat valley

编号	颜色	质量/ct	尺寸/mm	折射率	双折率	分光镜	外观描述
PE1	淡绿-绿	0.13	4.0×2.0	/	/	晶体小,光谱模糊	六方柱状,晶形笔直完好,一端见底面解理;内部见黑色点状包体和浅色裂隙面
PE2	淡绿-绿	0.19	3.5×2.5	1.592~1.597	0.005	红区吸收线,黄区弱吸收,紫区强吸收	六方柱状晶体,晶面纵纹明显;内部见大量浅色气液包裹体
PE3	绿	0.28	4.0×3.0	1.588~1.597	0.009	红区吸收线,黄区弱吸收,紫区强吸收	六方柱状晶体,一端断裂,表面附着白色围岩;内部裂隙发育,见拉长状气液包体
PE4	绿	0.24	3.0×3.0	1.591~1.599	0.008	红区多条吸收线,橙黄区弱吸收,紫区强吸收	扁平块状,底面解理明显;内部裂隙十分发育
PE5	浓绿	0.33	4.5×2.0	/	/	红区多条吸收线,橙黄区吸收带,紫区强吸收	六方柱状双晶,一端见底面解理,表面附着黑色固体
PE6	艳绿	0.26	3.5×3.0	1.588~1.595	0.007	红区多条吸收线,橙黄区吸收带,紫区强吸收	六方柱状晶体,一个晶面发育较大;内部见色块及大量黑色包裹体
PE7	深绿	0.58	4.0×3.0	1.589~1.598	0.009	红区多条吸收线,橙黄区吸收带,紫区强吸收	六方柱状晶体,两个晶面发育较大;内部见大量白色絮状物及暗色固体包裹体

表 2 巴基斯坦 Swat 矿区祖母绿样品的化学元素相对含量
Table 2 Major- and trace-element concentrations of Pakistan emeralds

样品点	PE1	PE2-core	PE2-rim	PE3	PE4	PE5	PE6	PE7
颜色	绿	淡绿	艳绿	绿	绿	浓绿	艳绿	绿
	单位: Wt%							
Al ₂ O ₃	14.84	14.58	14.49	14.34	13.25	13.74	14.59	13.49
MgO	2.57	2.84	2.49	3.26	2.57	2.70	2.58	2.76
FeO _t	0.44	1.03	0.86	0.46	1.60	1.38	0.54	1.10
Cr ₂ O ₃	1.08	0.30	0.98	0.69	1.11	0.81	1.26	0.99
V ₂ O ₃	0.087	0.086	0.087	0.011	0.030	0.059	0.079	0.107
	单位: ppm							
Al	53 942	52 966	52 686	52 145	48 173	49 966	53 027	49 030
Na	14 303	15 856	14 495	16 031	14 686	15 738	14 135	15 449
K	54.74	76.04	53.29	84.62	55.34	72.75	50.58	73.34
Rb	1.94	3.90	2.21	2.68	1.60	2.84	2.21	2.91
Cs	13.81	113.2	13.01	17.56	30.97	14.77	12.78	14.10
Cr	2 623	730.0	2 386	1 682	2 703	1 966	3 077	2 424
Fe _t	1 124	2 648	2 231	1 179	4 140	3 561	1 390	2 847
V	215.5	212.7	215.2	28.01	73.52	145.9	190.1	263.9

续表 2

Mg	11 741	12 979	11 402	14 914	11 754	12 345	11 817	12 615
Sc	495.7	344.4	611.1	33.40	1 904.4	858.2	390.5	949.3
Ti	5.28	35.27	43.48	9.38	4.28	10.80	22.46	4.84
Mn	0.87	2.06	1.21	0.70	0.71	4.32	0.09	3.35
Ni	0.84	3.75	2.41	2.23	0.48	1.12	1.83	2.94

测试地点：中国科学技术大学壳幔物质与环境重点实验室测试人：侯振辉，李星

注：ppma 表示按物质的量计算的百万分之一，其转换公式为： $\text{ppma} = \frac{\text{祖母绿的分子量}}{29 \times \text{元素的原子量}} \times \text{ppmw}$

研究表明，绿柱石晶体结构中 Y 位阳离子以 Al^{3+} 为主，而 Al^{3+} 常与周围成矿溶液中的 Mg, Fe 和 Cr 等元素发生类质同象置换^[7]。将巴基斯坦 Swat 矿区祖母绿中的 Y 位类质同象阳离子(Mg, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe 和 Ni)的含量之和(apfu)，相对于 Al 元素含量(apfu)进行投图。由图 2(a)可见 Swat 矿区祖母绿中 Y 位类质同象阳离子与 Al 呈负相关关系，相关系数 R 为 -0.970 ，表明该区祖母绿中 Y 位类质同象阳离子与 Al 存在较好的替代关系。

祖母绿中 Al^{3+} 与 Y 位二价阳离子发生类质同象置换时，一价碱金属离子会等量地占据通道中的空位以维持系统电荷

平衡，单位晶胞内一价碱金属离子与 Y 位二价阳离子的个数比为 $1:1$ ^[8]。由表 2 可知，样品中碱金属离子(Na, K, Rb, Cs)离子含量很高，约为 $14\ 201 \sim 16\ 136$ ppma，平均为 $15\ 183$ ppma。将巴基斯坦 Swat 矿区祖母绿中一价碱金属离子(Na, K, Rb, Cs)，相对于 Y 位二价阳离子(Mg, Mn, Fe 等)之和进行投图，发现 Swat 矿区祖母绿落在 $1:1$ 线附近[图 2(b)]，表明 Swat 矿区祖母绿中碱金属离子与 Mg, Mn, Fe 等主要 Y 位二价氧离子数量相当，证实了巴基斯坦 Swat 矿区祖母绿中碱金属离子的存在是由于二价阳离子的类质同象替代为维持电价平衡而带入。

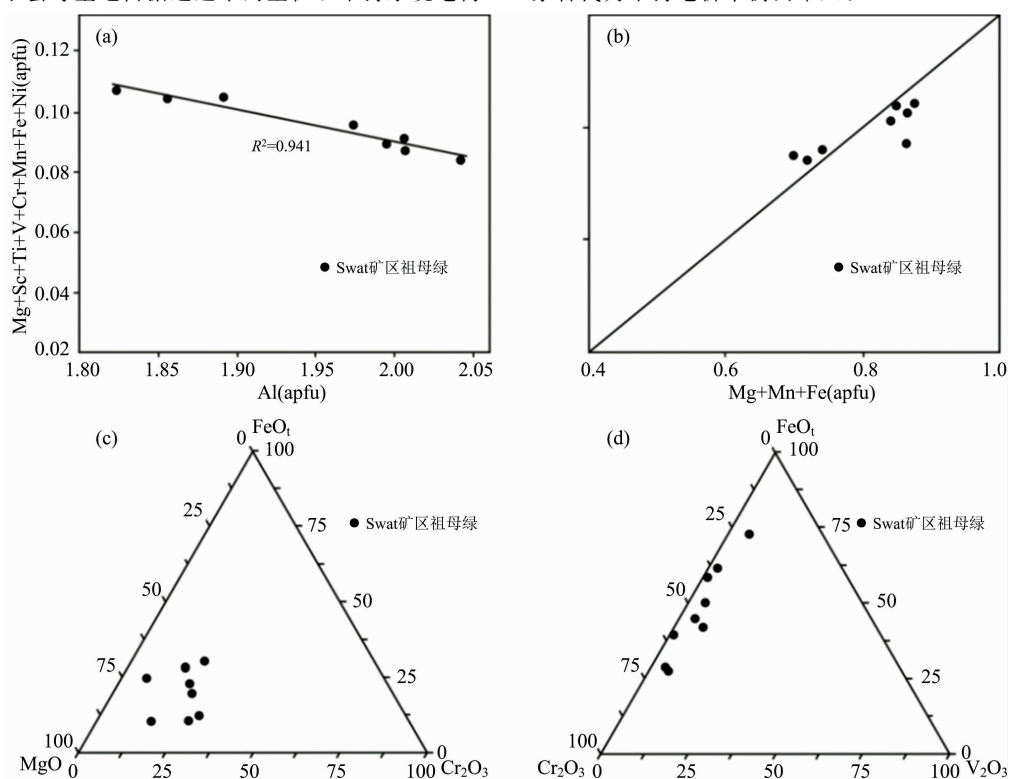


图 2 Swat 矿区祖母绿元素相对含量对比图(apfu 表示单位晶胞内的原子个数)

(a): 类质同象阳离子与 Al 元素含量关系图; (b): 碱金属离子与 Mg+Mn+Fe 的含量关系;

(c): 祖母绿样品的 FeO_1 , MgO , Cr_2O_3 含量(Wt%) 投图; (d): 祖母绿样品的 FeO_1 , Cr_2O_3 , V_2O_3 含量(Wt%) 投图

Fig. 2 Comparison of elements content in emeralds from Swat valley (in atoms per formula unit)

(a): Relationship between isomorphous cations and Al; (b): Relationship between monovalent alkali and Mg+Mn+Fe;

(c): Triangle plots of FeO_1 , MgO , Cr_2O_3 content (Wt%); (d): Triangle plots of FeO_1 , Cr_2O_3 , V_2O_3 content (Wt%)

由表 2 可知，巴基斯坦 Swat 矿区祖母绿中 Y 位类质同象替代元素最多的是 Mg, Fe 和 Cr。Mg 元素含量为

$11\ 402 \sim 12\ 979$ ppma(平均为 $12\ 446$ ppma); Cr 元素含量为 $730 \sim 3\ 077$ ppma(平均为 $2\ 199$ ppma); Fe 元素含量为 $1\ 124$

~3 561 ppm(平均为 2 390 ppm)。将其换算成氧化物的质量百分比并投图,可见巴基斯坦 Swat 矿区样品中 MgO 含量明显高于 FeO₁, Cr₂O₃ 和 V₂O₅ 的含量[图 2(c, d)]。表明该矿区 Mg 与 Al 的类质同象置换程度较高, Fe, Cr 和 V 元素置换程度次之。

2.3 红外光谱

祖母绿晶体通道中含有水分子,分为 I 型水(H-H 方向 //C 轴)和 II 型水(H-H 方向 ⊥C 轴),水的存在形式是鉴别祖母绿产地的方法之一^[9]。红外光谱指纹区吸收主要由 [Si₆O₁₈] 等基团振动引起。以样品 PE5 为例(测面 //C 轴方向), 1 312, 1 152, 983, 838 和 701 cm⁻¹ 附近吸收峰由 Si—O—Si 伸缩振动所致。616, 559 cm⁻¹ 处吸收峰与 Si—O 弯曲振动、M—O(金属阳离子)伸缩振动及其耦合振动有关(图 3)。

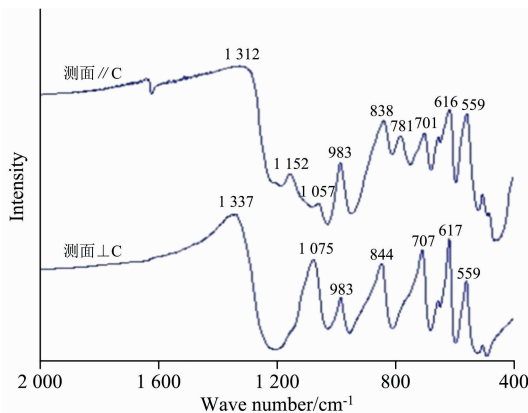


图 3 样品(PE5)的红外吸收图谱(反射法)

Fig. 3 FTIR spectra of sample (in reflection method)

表 3 Swat 矿区祖母绿红外光谱水相关峰位归属

Table 3 Infrared spectrum peak ascription of H₂O in emeralds from Swat valley

祖母绿峰位/cm ⁻¹	振动归属
7 268	ν 倍频
7 139	ν I 倍频
7 074	ν II 倍频
5 592	ν
5 275	ν I / II 合频
3 400~3 900	ν _{1,3} (I / II 型水)

注: 本表为测面平行 C 轴的透射测试结果; ν₁ 表示对称伸缩振动, ν₃ 表示非对称伸缩振动; ν 表示倍频或合频, 但具体指认不详

如表 3 所示, 3 400~3 900 cm⁻¹ 波段接近饱和的强吸收带, 系由 I 型水和 II 型水的伸缩振动共同作用引起。近红外区可见较强的 5 275 cm⁻¹ 处吸收峰, 由 I 型水和 II 型水合频振动所致。7 074 cm⁻¹ 处吸收峰由 II 型水伸缩振动的倍频所致, 7 139 cm⁻¹ 处吸收峰为 I 型水伸缩振动的倍频所致。由图 4 可见 II 型水的吸收峰明显较强, 表明 Swat 矿区祖母绿晶体中存在较多 II 型水。Giuliani 等指出, 祖母绿晶体中碱金属离子会产生一定的电场, 使通道中的自由水分子(即 I 型水)旋转 90°, 转化成 II 型水, 因此 II 型水的增多可能与晶体通道中的碱金属离子有关^[10]。红外显示样品中存在较多

II 型水, 与晶体中碱金属离子(Na, K, Rb 和 Cs)含量较高结果一致。此外, 所有样品均检测到 2 357 cm⁻¹ 附近吸收峰, 可能与流体包裹体中 CO₂ 分子不对称伸缩振动有关。

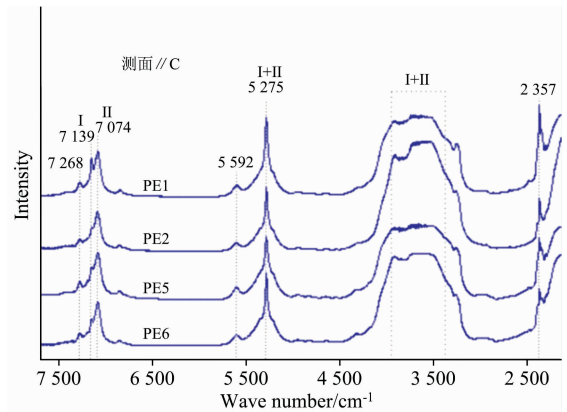


图 4 样品的红外吸收图谱(透射法)

Fig. 4 FTIR spectra of samples (in transmission method)

2.4 激光拉曼光谱

使用激光拉曼光谱仪对 Swat 矿区祖母绿及其包裹体进行测试, 可见样品具有 324, 399, 516, 685 和 1 067 cm⁻¹ 等特征拉曼位移[图 5(a)]。685 cm⁻¹ 系由 Si—O—Si 变形内振动所致, 1 067 cm⁻¹ 由 Si—O(非桥氧)伸缩振动引起, 这两个特征峰是祖母绿的主要拉曼位移。祖母绿中 H₂O 的拉曼位移在 3 595 cm⁻¹ 附近。对样品中气液包裹体进行测试, 检测到 1 284 和 1 388 cm⁻¹ 附近与 CO₂ 有关的拉曼位移, 这与红外光谱测试到 2 357 cm⁻¹ 附近 CO₂ 吸收峰相一致(图 4)。同时, 包裹体中还检测到 2327 cm⁻¹ 附近与 N₂ 相关的拉曼位移^[10][图 5(b)]。对祖母绿晶体的伴生矿物进行拉曼光谱测试, 将结果与 RRUFF 数据库进行对比分析, 发现伴生矿物中常见滑石和磁铁矿。滑石的拉曼位移在 111, 194, 361, 675 和 791 cm⁻¹ 处[图 5(c)]; 磁铁矿的拉曼位移在 122, 544, 670 和 1 058 cm⁻¹ 附近[图 5(d)]^[5]。

2.5 紫外吸收光谱及颜色成因探讨

Cr, V 和 Fe 是祖母绿中的主要致色元素^[4]。采用紫外-可见吸收光谱仪测试定性分析祖母绿的颜色成因。由图 6 可知, Swat 矿区祖母绿在 //C 轴和 ⊥C 轴方向的紫外-可见光谱均显示了 860, 688~641 nm 之间、610 和 435 nm 附近以及 375 nm 附近明显的特征吸收, 分别归因于 Fe²⁺, Cr³⁺, V³⁺ 和 Fe³⁺ 掺入的晶体场作用^[7]。

LA-ICP-MS 测试表明样品中 Fe 元素含量为 1 124~3 561 ppm(平均为 2 390 ppm), Cr 元素含量为 730~3 077 ppm(平均为 2 199 ppm), V 元素含量为 28.01~263.9 ppm(平均为 168.0 ppm)。将其换算成质量百分含量并投图[图 2(d)], 可见 Swat 矿区祖母绿晶体中 FeO₁ 和 Cr₂O₃ 的相对含量很高, V₂O₅ 含量远远小于它们, Cr 和 V 离子数比值范围约 3.43~60.05。不同样品, 颜色从淡绿-绿到艳绿, Cr 元素含量逐渐增大, V 元素含量变化较小, Fe 元素含量未见规律性变化。PE2 号样品具有明显的颜色分区: 中间部分为淡绿色, 边缘呈艳绿色。从淡绿到艳绿色区域随着颜色饱

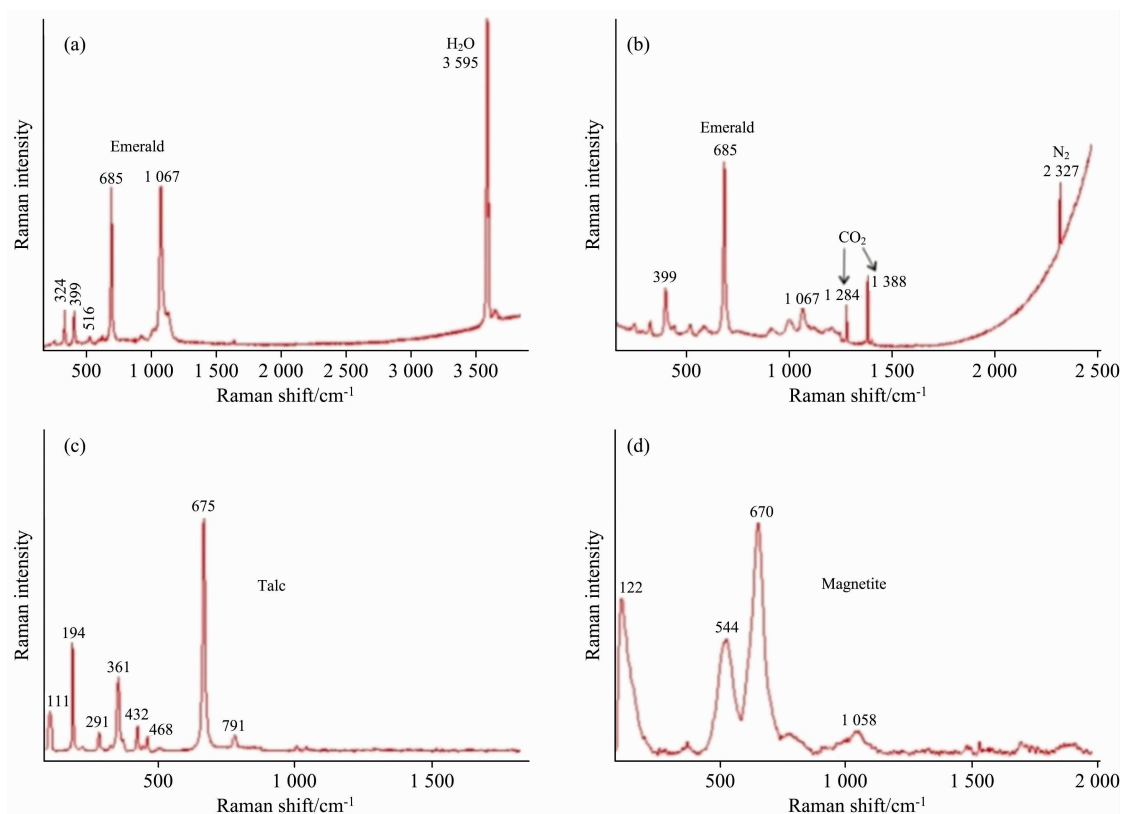


图 5 样品的拉曼光谱图

(a): 祖母绿中的水; (b): 祖母绿中的 CO₂ 和 N₂; (c): 滑石的拉曼光谱; (d): 磁铁矿的拉曼光谱

Fig. 5 Raman spectra of samples

(a): Raman spectra of H₂O in emerald; (b): Raman spectra of CO₂ and N₂ in emerald;
(c): Raman spectra of talc; (d): Raman spectra of magnetite

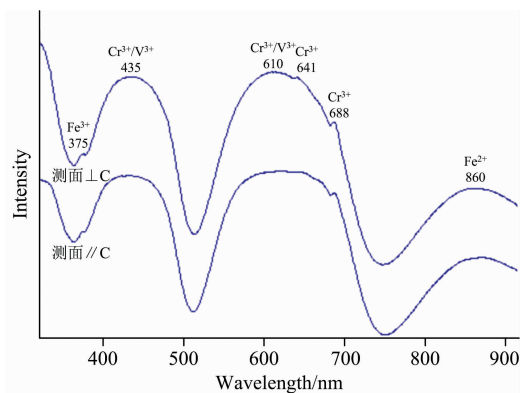


图 6 样品 PE3 的紫外-可见吸收光谱图

Fig. 6 UV-Vis absorption spectra of PE3

和度的增加, Cr 元素含量急剧增大(分别为 730.0 和 2 386 ppm), V 元素含量增加极少(分别为 212.7 和 215.2 ppm), Fe 元素含量反而降低(分别为 2 684 和 2 231 ppm)[图 7(a,b)]. 由此可见, Cr 元素是该区祖母绿颜色的主要影响因素。Cr 为过渡金属元素, *d-d* 电子跃迁可以引起祖母绿颜色变化^[11]。在[AlO₆]八面体晶体场中, Cr 元素的基谱项分裂

为⁴A₂, ⁴T₂ 和 ⁴T₁ 三个能级, *d* 电子在⁴A₂→⁴T₂, ⁴A₂→⁴T₁ 能级间跃迁的过程中, 分别吸收 2.04 和 2.92 eV 能量。吸收后的残余能量在可见光区域内, 分别呈现橙黄光和蓝紫光两个强而宽的吸收带, 即组合成为祖母绿的颜色。

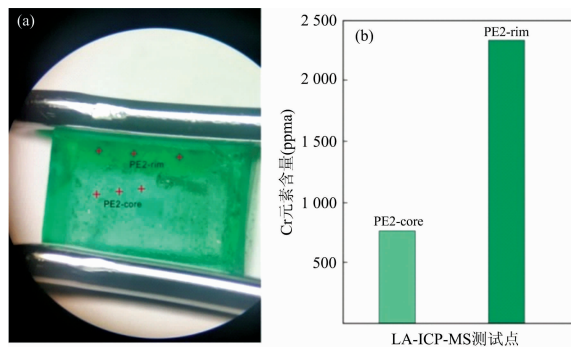


图 7 样品 PE2 的颜色分区(a)和 Cr 元素含量对比(b)图

Fig. 7 Color division (a) and comparison of Cr content in PE2 (b)

综上所述, Swat 矿区祖母绿主要致色元素为 Cr, 其次为 V, 其色调和荧光可能受 Fe 元素影响。

3 结 论

(1) Swat 矿区祖母绿颜色翠绿, 透明度高, 常发育六方柱。化学元素分析显示了高 Mg 和 Na, 中 Fe 和 Cr, 低 V 含量的特征。本区祖母绿 RI 偏高(1.588~1.599)及红外光谱显示存在较多 II 型水($7\ 074\ \text{cm}^{-1}$ 处吸收峰), 均与碱金属离子(Na, K, Rb 和 Cs)含量很高有关。拉曼光谱显示滑石和磁铁矿等伴生矿物, 气液包裹体成分为 H_2O , CO_2 和 N_2 。这些典型的宝石学及谱学特征可将 Swat 矿区祖母绿与其他产地祖母绿有效区分开。

(2) UV-Vis 显示了 Cr^{3+} , V^{3+} , Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 的特征吸

收。不同样品中 Cr 元素(平均为 2 390 ppma)和 Fe 元素(平均为 2 199 ppma)含量均远远高于 V 元素(平均为 168.0 ppma)。此外, 从浅绿到艳绿随颜色饱和度增加, Cr 元素含量急剧增大, V 元素含量增加极少。推测 Swat 矿区祖母绿的主要致色元素为 Cr, 其次为 V, 其色调和荧光可能受 Fe 元素影响。结合 UV-Vis 和 LA-ICP-MS 探讨祖母绿颜色成因可能为一种较精准的分析方法。

致谢: 感谢深圳精切工坊有限公司马国城先生提供样品! 感谢自然资源部珠宝玉石首饰管理中心张健老师、中国科学院广州地球化学研究所王鑫玉老师在实验测试中给予的帮助!

References

- [1] ZHAO Shan-rong, BIAN Qiu-juan, WANG Qin-yan(赵珊茸, 边秋娟, 王勤燕). Crystallography and Mineralogy(结晶学与矿物学). Beijing: Higher Education Publishing House(北京: 高等教育出版社), 2011.
- [2] LIANG Ting(梁 婷). Journal of Chang'an University • Earth Science Edition(长安大学学报 • 地球科学版), 2003, 25(2): 10.
- [3] Kazmi A H, Lawrence R D, Anwar J, et al. Economic Geology, 1986, 81(8): 2022.
- [4] ZHANG Bei-li, Dietmar Schwarz, LU Tai-jin(张蓓莉, Dietmar Schwarz, 陆太进). Geographic OriginDetermination of Colored Gemstones(世界主要彩色宝石产地研究). Beijing: Geological Publishing House(北京: 地质出版社), 2012.
- [5] Sudarat Saeseaw, Nathan D Renfro, Aaron C Palke, et al. Gems & Gemology, 2019, 55(4): 614.
- [6] Arif M, Henry D J, Moon C J. Ore Geology Reviews, 2010, 39(1): 1.
- [7] Guo Hongshu, Yu Xiaoyan, Zheng Yuyu, et al. Gems & Gemology, 2020, 56(3): 336.
- [8] Groat L A, Giuliani G, Marshall D D, et al. Ore Geology Reviews, 2008, 34(1): 87.
- [9] Qiao Xin, Zhou Zhengyu, Schwarz D T, et al. The Canadian Mineralogist, 2019, 57(1): 65.
- [10] Giuliani G, France-Lanord C, Zimmermann J L, et al. International Geology Review, 1997, 39: 400.
- [11] XIE Xian-de(谢先德). Chinese Mineral Physics of Gems and Jade(中国宝玉石矿物物理学). Guangzhou: Guangdong Science & Technology Press(广州: 广东科技出版社), 1999.

Gemological and Spectral Characteristics of Emeralds From Swat Valley, Pakistan

CAO Su-qiao¹, DAI Hui^{1*}, WANG Chao-wen², YU Lu¹, ZUO Rui¹, WANG Feng¹, GUO Lian-qiao¹

1. Anhui Geological Experiment Institute(Hefei Mineral Resources Supervision & Testing Center of the Ministry of Land & Resources), Hefei 230001, China

2. Gemmological Institute, China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan 430074, China

Abstract Emeralds from Swat in Pakistan are well known for their vivid greenish color and high clarity. How identify the characteristics of emeralds from Swat valley has becomes a hot topic since their prices have increased every year. Therefore, in this paper, we investigated the gemological and spectral characteristics of emeralds by using conventional gemological tests, LA-ICP-MS, infrared spectroscopy, Raman spectrometer and UV-Vis spectroscopy. Meantime, we also discussed the color origin of emeralds from Swat. The results show: (1) Most of the rough emeralds from Swat valley are hexagonal-prisms forms. These crystals normally show brightly green and high transparency. There is also a moderate to strong (yellow-green/blue-green) dichroism effect. Most emeralds have a higher refractive index of $1.588 \sim 1.599$. (2) In the crystals, a part of Al has been replaced by Mg, Fe or Cr. The most substituted element is Mg, with a content of $11\,402 \sim 12\,979$ ppma (avg. $12\,446$ ppma). The second most substituted elements are Fe and Cr (their average contents are $2\,390$ and $2\,199$ ppma respectively). Concentrations of alkaline cations (Na, K, Rb, Cs) are very high, ranging from $14\,201$ to $16\,136$ ppma (avg. $15\,183$ ppma). (3) FTIR spectra show the fingerprint's absorption peaks at $1\,312$, $1\,152$, 983 , 838 , 701 , 616 and 559 cm^{-1} , caused by the vibration of $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ groups. The peak at $7\,074$ cm^{-1} is significantly strong, indicating a significantly high quantity of type II H_2O in the crystals. It is related to the higher content of alkaline cations (Na, K, Rb, Cs). Raman shifts at 324 , 399 , 516 , 685 and $1\,067$ cm^{-1} are all related to the vibration of emerald. Raman shifts related to H_2O ($3\,595$ cm^{-1}), CO_2 ($1\,284$ and $1\,388$ cm^{-1}) and N_2 ($2\,327$ cm^{-1}) are also detected in the gas-liquid inclusions. The associated minerals on crystals are talc and magnetite. (4) UV-Vis spectra show absorption peaks corresponding to Cr^{3+} ($688 \sim 641$ nm), V^{3+} (610 nm), Fe^{2+} (860 nm) and Fe^{3+} (375 nm). In the samples, the content of Fe is $1\,124 \sim 3\,561$ ppma, the content of Cr is $730 \sim 3\,077$ ppma, while the content of V is less, which is $28.01 \sim 263.9$ ppma. In addition, the content of Cr in different samples changes greatly, the content of V changes little, and the ratio of Cr and V ions is about $3.43 \sim 60.05$. With the increase of color saturation, the content of Cr increases sharply, the content of V changes very little, and the content of Fe decreases. We can infer that the main chromogenic element of emeralds from Swat valley is Cr, followed by V, while the hue and fluorescence may be affected by Fe.

Keywords Pakistan emeralds; Swat Valley; Gemology; Spectroscopy; Color origin

(Received Sep. 3, 2021; accepted Feb. 23, 2022)

* Corresponding author