# 黄绿色菱锌矿玉的谱学特征及颜色成因初探

罗 洁1,2,岳素伟1,2\*,郭红瑛1,刘嘉钧3

1. 广州城市理工学院珠宝学院, 广东 广州 510800

2. 广州城市理工学院珠宝研究所, 广东 广州 510800

3. 桂林理工大学地球科学学院, 广西 桂林 541006

**摘 要** 菱锌矿颜色丰富,有黄色、蓝色、粉色、绿色等,矿物学特征及谱学特征的研究较少,对其不同颜 色的成因认识亦不明确。选取黄绿色菱锌矿玉,利用 X 射线粉晶衍射仪、电子探针、激光剥蚀电感耦合等离 子体质谱仪、傅里叶红外变换光谱仪、拉曼光谱仪、紫外-可见分光光度计、电子顺磁共振仪等分析显示,样 品为纯净的菱锌矿,主要成分为 ZnO,其平均含量为 61.3%,次要成分有 CaO, FeO, MnO, CdO 及 PbO。 样品中含有微量过渡金属元素 Fe 和 Mn,平均含量分别为 7 363.5×10<sup>-6</sup> 和 3 558×10<sup>-6</sup>。样品在 740,883 和 1 490 cm<sup>-1</sup>处出现菱锌矿的特征吸收带,740 cm<sup>-1</sup>归属于[CO<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> 的面内弯曲振动单峰,883 cm<sup>-1</sup>属于 [CO<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> 的面外弯曲振动峰,1 490 cm<sup>-1</sup>处的强吸收谱带为[CO<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> 反对称伸缩振动所致。拉曼谱有 300, 728 和 1 091 cm<sup>-1</sup>等方解石族特征峰,300 cm<sup>-1</sup>归属于 ZnO 对称伸缩振动,728 cm<sup>-1</sup>归属于[CO<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> 面内弯 曲振动,1 091 cm<sup>-1</sup>归属于[CO<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> 对称伸缩振动。综合分析认为,Fe<sup>3+</sup>的<sup>6</sup>A<sub>1</sub>→<sup>4</sup>E(D)跃迁、<sup>6</sup>A<sub>1</sub>→<sup>4</sup>T<sub>2</sub>(D) 跃迁、Mn<sup>2+</sup>的 d 电子跃迁产生的紫外-可见光谱 377,395 和 417 nm 附近的吸收带是样品产生黄绿色的原 因。EPR 谱也显示出 g=2.0 左右的 Mn<sup>2+</sup>的特征六重超精细共振谱线和 g=1.98 左右的 Fe<sup>3+</sup>的特征谱线。 结合样品成分和吸收光谱等特征,可以认为菱锌矿玉样品的黄绿色是由 Fe<sup>3+</sup>和 Mn<sup>2+</sup>的 d—d 轨道电子跃迁 共同导致。

关键词 菱锌矿玉;矿物组成;成分分析;谱学特征 中图分类号: P575 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)06-1886-05

# 引 言

菱锌矿(Smithsonit)在矿物学上属方解石族,化学成分为 ZnCO<sub>3</sub>。菱锌矿颜色丰富,常见有绿、蓝、黄、黄绿、淡蓝、棕、粉、白至无色等。根据成因划分为含铁菱锌矿和不含铁菱锌矿,含铁菱锌矿是氧化带中的偏胶体矿物,多为肾状、葡萄状、钟乳状、皮壳状和土状集合体,当其中的铁发生氧化后会形成褐铁矿,从而被褐铁矿浸染。国内外学者对于菱锌矿的研究较少,主要有菱锌矿的拉曼光谱及红外光谱分析<sup>[1-2]</sup>和电子顺磁共振波谱(EPR)分析<sup>[3]</sup>。菱锌矿颜色丰富,但对其颜色的成因研究鲜有报道,仅黄色菱锌矿被推测为镉元素致色<sup>[1]</sup>。

本文选取黄绿色菱锌矿玉,采用常规宝石学,以及X射

收稿日期: 2021-05-14,修订日期: 2021-07-26

线粉晶衍射仪(XRD)、电子探针(EPMA)、激光剥蚀电感耦 合等离子体质谱仪(LA-ICP-MS)、傅里叶红外变换光谱仪 (FTIR)、拉曼光谱仪(Raman)、紫外-可见分光光度计(UV-Vis)、电子顺磁共振仪(EPR)等,对其进行测试研究,分析 其矿物学特征并探究其颜色成因机制。

#### 1 实验部分

选取 3 块黄绿色菱锌矿原石,依次编号为 S-1、S-2 和 S-3(图 1)。

X 射线粉晶衍射与拉曼光谱测试在华南理工大学分析测 试中心。X 射线粉晶衍射采用德国 Bruker X 射线多晶衍射仪 完成,仪器型号为 Bruker D8 ADVANCE,条件:X 射线光源 输出功率 3 kW, 2θ 测量范围为-100°~150°。拉曼光谱采用

基金项目:国家自然科学基金项目(41403032),广东省教育厅特色科研类项目(CQ180002),广州城市理工学院设计艺术学学科建设项目 (60-CQ190025),广州城市理工学院优博项目(YB1700001)资助

**作者简介:**罗 洁,女,1989年生,广州城市理工学院珠宝学院讲师 e-mail: luojie1717@163.com \* 通讯作者 e-mail: yuesuwei@gcu.edu.cn



图 1 黄绿色菱锌矿样品特征 Fig. 1 Characteristic of Smithsonit samples

LabRAM Aramis 型显微拉曼光谱仪。仪器工作温度为-70 ℃,选择532 nm 激发波长,以10 s 为间隔收集数据,范围为 0~4 000 cm<sup>-1</sup>。电子探针测试在武汉微束检测科技有限公司 实验室进行,采用 JEOL JXA-8230 电子探针仪。条件:加速 电压 15 kV, 加速电流 10 nA, 束斑直径 10 µm。激光剥蚀等 离子体质谱仪测试于武汉上谱分析科技有限责任公司完成, 仪器型号为安捷伦电感耦合等离子体质谱仪(Agilent 7900), 使用相干 193 nm 准分子激光剥蚀系统(GeoLas HD),激光 束斑直径44 μm, 激光能量80 mJ, 频率5 Hz。红外光谱与紫 外-可见吸收光谱在广州城市理工学院珠宝实验室完成。红 外光谱采用 BRUKER TENSON 27 型傅里叶变换红外光谱 仪测试,测试环境:工作温度 25 ℃、空气湿度 42%,条件: 扫描次数为 32 次, 分辨率 8 cm<sup>-1</sup>, 使用反射法。紫外-可见 吸收光谱使用的仪器为标旗 GEM-3000, 温度 25 ℃、湿度为 42%,采用反射法,积分时间180 ms,扫描平均次数20次。 电子顺磁共振测试在广东工业大学分析测试中心完成,使用 仪器为德国布鲁克电子顺磁共振波谱仪,型号 Bruker EMXplus-10/12, 仪器灵敏度为弱煤信噪比 2 000:1, 纳摩尔级 氮氧自由基检测限,测试最大磁场为 14 500 G, 功率 200 mW,具有10mG的超高磁场稳定性。测试样品为20mg淡 黄绿色粉末,实验条件为常温常压。

# 2 结果与讨论

#### 2.1 样品常规宝石学特征

菱锌矿玉样品为黄绿色,不透明,形态为肾状集合体, 蜡状至油脂光泽,抛光面呈玻璃光泽。样品折射率为1.60~ 1.62(点测),摩氏硬度4~5,相对密度4.20~4.24;长波紫 外荧光灯下呈惰性,而短波下呈现弱至中等橙红色荧光。

#### 2.2 黄绿色菱锌矿玉的成分分析

#### 2.2.1 物相分析

样品有 3.564 0, 2.761 3, 2.333 3, 2.117 6, 1.952 5 和 1.712 7 Å处的强衍射峰, 与 1.782 4, 1.497 5, 1.416 9 和 1.347 1 Å 中等强度衍射峰(图 2)。参照 PDF 卡片 08-0449, 样品主要衍射谱线与菱锌矿的 X 射线衍射分析数据相吻合, 其中 d=2.761 3 Å 为菱锌矿特征谱线。样品主要 X 射线衍 射谱峰较尖锐,显示样品结晶程度高、颗粒粒径大,与菱锌 矿衍射谱峰的分布角度以及衍射强度拟合,仅个别小峰具细 微差异,无明显杂峰出现,说明样品为纯度较高的菱锌矿。



Fig. 2 X-ray diffraction pattern of smithsonit sample S-1

2.2.2 化学成分特征

利用电子探针(EPMA)对菱锌矿样品 S-1 和 S-3 进行成 分分析(表 1),显示 ZnO 平均含量为 61.3%,含少量 CaO, FeO, MnO, CdO 及 PbO。CaO 平均含量为 1.50%, FeO 平 均含量为 0.95%, MnO 平均含量为 0.46%; CdO 平均含量 为 0.077%。菱锌矿属碳酸盐类矿物,其化学通式表示为 M [CO<sub>3</sub>],M 位为金属阳离子,通过氧原子法计算得到其矿物 化学式(表 1)。

表1 菱锌矿样品的化学成分分析与计算化学式(Wt%)

 Table 1
 Chemical composition (principal elements) and chemical formula of Smithsonit sample (Wt%)

样品	ZnO	CaO	FeO	MnO	CdO	PbO	Total		
S-1	60.75	1.798	0.762	0.44	0.103	0.045	63.898		
S-3	61.85	1.193	1.135	0.475	0.051	0.067	64.771		
平均	61.3	1.496	0.949	0.458	0.077	0.056	64.335		
计算化学式									
0.1	(7	0 0	м	0.1	DI	)	+++++++++++++++++++++++++++++++++++++++		

S-1	(Zn <sub>0. 937 6</sub> Ca <sub>0. 040 3</sub> )	Fe <sub>0.013 3</sub> Mn <sub>0.007</sub>	8 Cdo. 001 Pbo. 0	$_{00\ 2}$ ) <sub>1.000</sub> CO <sub>3</sub>	菱锌矿
S-3	(Zn <sub>0.944 7</sub> Ca <sub>0.079 4</sub> )	Fe <sub>0.019</sub> 6 Mn <sub>0.008</sub>	3 Cd0. 005 Pb0. 0	00 4) <sub>1.000</sub> CO <sub>3</sub>	菱锌矿

利用 LA-ICP-MS 对样品微量元素进行分析(表 2)显示, 样品过渡族金属元素 Fe 和 Mn 含量较高,平均含量分别为 7 363.5×10<sup>-6</sup>和 3 558×10<sup>-6</sup>。

表 2 菱锌矿样品 LA-ICP-MS 微量元素分析(ω/10<sup>-6</sup>) Table 2 LA-ICP-MS results of the sample  $(\omega/10^{-6})$ 

编号	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Sr	Y	Cd	Pb
S-1	0.53	0.23	0.08	3 419	5 902	10.90	1.95	0.35	97.10	98.90	916	440
S-3	0.00	0.01	0.00	3 697	8 825	13.50	3.20	0.01	21.40	31.80	442	604

#### 2.3 黄绿色菱锌矿玉的谱学特征

2.3.1 红外光谱(FTIR)

FTIR 光谱显示样品在 740, 883 和 1 490 cm<sup>-1</sup> 处出现吸 收谱带(图 3), 其中, 740 cm<sup>-1</sup>归属于[CO<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>的面内弯曲振 动单峰,883 cm<sup>-1</sup>属于[CO<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>的面外弯曲振动峰,1 490  $cm^{-1}$ 处出的强吸收谱带为[CO<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>反对称伸缩振动导致<sup>[5]</sup>, 与菱锌矿红外特征峰相吻合<sup>[6]</sup>。



Fig. 3 Infrared spectra of Smithsonit samples



### 2.3.2 拉曼光谱(Raman)

样品在1091 cm<sup>-1</sup>有最强拉曼峰, 192 和 300 cm<sup>-1</sup>为次 强峰, 728, 1734 和1406 cm<sup>-1</sup>为较弱峰(图4)。192 cm<sup>-1</sup>归 属于[CO<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>晶格振动, 300 cm<sup>-1</sup>归属于 ZnO 对称伸缩振 动,不同样品在该位置处的不同拉曼峰强度可能与阳离子取 代 Zn 的程度有关; 728 cm<sup>-1</sup> 归属于  $[CO_3]^{2-}$  面内弯曲振动 (y<sub>4</sub>),1091和1406 cm<sup>-1</sup>分别归属于[CO<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>对称伸缩振动 (v1)和[CO3]<sup>2-</sup>反对称伸缩振动(v3),1 743 cm<sup>-1</sup>归属于 [CO<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> 面内弯曲振动和[CO<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> 对称伸缩振动的耦合振动 (v<sub>3</sub>+v<sub>4</sub>)。300,728 和 1 091 cm<sup>-1</sup> 为方解石族拉曼特征峰, 与菱锌矿拉曼特征峰一致[7]。

2.3.3 紫外-可见光谱(UV-Vis)

样品在 264, 377, 395 和 417 nm 处存在明显吸收峰(图 5),前三者位于紫外区,后者位于可见光范围内。另外,可 见光范围内有 520 nm 向蓝紫区的吸收陡然增强, 650 nm 向 红光区缓慢增强,延伸至红外区(图5)。



菱锌矿玉样品的紫外-可见吸收光谱特征 图 5

Fig. 5 UV-Vis absorption spectra of Smithsonit sample



2.3.4 电子顺磁共振波谱(EPR)

样品 S-1 在 2 000~5 000 G 内显示 6 条谱线(图 6), g 分 别为 2.148 7(H=3 300 G 左右)、2.092 1(H=3 400 G 左 右)、2.0371(H=3500G左右)、1.9840(H=3600G左 右)、1.9321(H=3600G左右)、1.8816(H=3700G左 右),6条谱线彼此的劈裂距离呈现小幅度增大,彼此的劈裂 强度近乎相等。其中,在H=3500G处的中心谱线g=2.0

左右为 $Mn^{2+}$ 的特征六重超精细共振谱线,在H=3600G处的g=1.98左右为 $Fe^{3+}$ 的特征谱线,常温常压下无法检测 $Fe^{2+}$ 谱线,样品中亦无 $Mn^{3+}$ 特征谱线出现<sup>[8]</sup>。理论上 $Fe^{3+}$ 为五重精细共振谱,因在 $3100\sim3500$ G范围内 $Mn^{2+}$ 吸收较强,导致 $Fe^{3+}$ 吸收被掩盖,因而样品仅出现一条 $Fe^{3+}$ 共振谱线。

#### 2.4 样品颜色成因探讨

矿物的颜色主要因其对可见光的选择性吸收所致,少部 分是物理光学效应引起。宝石对可见光的选择性吸收可以用 晶体场理论、分子轨道理论、能带理论、色心理论和物理光 学致色等理论<sup>[9]</sup>进行有效阐释。晶体场理论认为,天然宝石 常含有 Fe, Co, Ni, Cu, V, Ti, Cr 和 Mn 等过渡金属离子, 这些金属离子在配位多面体中(八面体、四面体),因配位多 面体变形而引发金属离子外层电子的d轨道产生撕裂,而导 致对可见光选择性吸收引发 *d*—*d*轨道电子跃迁,使得宝石 产生了吸收光的补色或未吸收光的混合色。除上述常见的过 渡金属离子外,还有镧系、锕系元素离子替换而产生的*f*—*f* 轨道电子跃迁,如锆石<sup>[10]</sup>。

常见碳酸盐矿物有方解石、菱镁矿、菱锰矿、菱锌矿、 菱铁矿等。方解石多为辐照色心致色,黄色是由 CO<sup>3-</sup>心和 CO<sup>2-</sup>心导致,浅玫瑰红色与 Pb<sup>2+</sup>的电离及 CO<sup>3-</sup> 心的形成 有关,紫色是由于其中与稀土杂质元素有关的 CO<sup>3-</sup> 心和 O<sup>-</sup>心引起的<sup>[11]</sup>。菱锰矿多呈淡玫瑰红色,为 Mn<sup>2+</sup>的 *d*--*d* 轨道跃迁所致<sup>[12]</sup>。

本文样品 377, 395 和 417 nm 的吸收峰导致紫外光区和 紫光区的强吸收及延伸至 520 nm 左右的拖尾,同时近红外 光区 1 000 nm 存在一个宽缓的吸收带,在可见光区域的吸 收带在黄绿色区形成透过窗,从而使样品产生黄绿色。因 此,样品主要因 520 nm 左右向紫区增强和 650 nm 吸收向红 外区吸收增强所致。 样品富含 Mn, Fe, Cd, Pb, Co 和 Ni 等微量元素, 而 Fe 和 Mn 含量很高, 推测样品的颜色与 Fe 和 Mn 元素密切相 关。EPR 显示 g=1.98 左右 Fe<sup>3+</sup>的特征谱线和中心谱线 g=2.0 左右的 Mn<sup>2+</sup>的特征六重超精细共振谱线, 表明 Fe 和 Mn 分别以 Fe<sup>3+</sup>和 Mn<sup>2+</sup>形式存在。根据吸收峰特点和前人 研究, 264 nm 处吸收峰由 Fe<sup>3+</sup>中<sup>6</sup>A<sub>1</sub>→<sup>4</sup>A<sub>2</sub>(F)能级跃迁所 致, 377 nm 由 Fe<sup>3+</sup>产生的<sup>6</sup>A<sub>1</sub>→<sup>4</sup>E(D)跃迁引起, 395 nm 处 为 Fe<sup>3+</sup>的<sup>6</sup>A<sub>1</sub>→<sup>4</sup>T<sub>2</sub>(D)跃迁产生, 417 nm 吸收归因于 Fe<sup>3+</sup> 的<sup>6</sup>A<sub>1</sub>→<sup>4</sup>T<sub>2</sub>(D)跃迁或叠加了 Mn<sup>2+</sup>的 d-d 电子跃迁<sup>[13]</sup>。

综上所述, 菱锌矿样品的黄绿色是由 Fe<sup>3+</sup> 和 Mn<sup>2+</sup> 的 *d*-*d* 轨道电子跃迁所致。

## 4 结 论

(1)样品为较纯净的菱锌矿,具有因 $[CO_3]^{2-}$ 的面内弯曲振动、 $[CO_3]^{2-}$ 的面外弯曲振动和 $[CO_3]^{2-}$ 反对称伸缩振动所致的 740,883 和 1 490 cm<sup>-1</sup> 红外特征吸收峰和 ZnO 对称伸缩振动、 $[CO_3]^{2-}$  面内弯曲振动和 $[CO_3]^{2-}$  对称伸缩振动所致的 300,728 和 1 091 cm<sup>-1</sup> 拉曼特征峰。

(2)LA-ICP-MS 测试结果显示,黄绿色菱锌矿样品含有 Fe, Mn, CO, Ni, Cd, Pb, Sr, Y 等微量元素,过渡族元素 Fe 及 Mn 元素的含量较高,且 EPR 谱显示 Fe 和 Mn 分别为 Fe<sup>3+</sup>和 Mn<sup>2+</sup>的特征谱线。

(3)UV-Vis 光谱测试表明,样品在可见光区域有黄绿色 光透过窗,是样品呈现黄绿色的原因,其 264,377,395 和 417 nm 分别为  $Fe^{3+}$  的 $^{6}A_{1} \rightarrow {}^{4}A_{2}(F)$ 跃迁、 $^{6}A_{1} \rightarrow {}^{4}E(D)$ 跃迁、  $^{6}A_{1} \rightarrow {}^{4}T_{2}(D)$ 跃迁及  $Mn^{2+}$  的 d-d 电子跃迁所致。因此,菱 锌矿的黄绿色主要是由  $Fe^{3+}$  和  $Mn^{2+}$  的 d-d 轨道电子跃迁 共同导致。

#### References

- [1] Frost R L, Hales M C, Wain D L. Journal of Raman Spectroscopy, 2008, 39(1): 108.
- [2] Frost R L, Martens W N, Wain D L, et al. Spectrochimica Acta Part A, 2008, 70(5): 1120.
- [3] Reddy B J, Yamauchi J, Ravikumar R V S S N, et al. Radiation Effects and Defects in Solids, 2004, 159(3): 141.
- [4] LIAO Bao-li, LU Yuan-jie, LI Dong-sheng, et al(廖宝丽,卢媛杰,李东升,等). World Nonferrous Metals(世界有色金属), 2017, (21): 232.
- [5] LIU Jia-jun, LUO Jie, YUE Su-wei, et al(刘嘉钧,罗 洁,岳素伟,等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2021, 41(6): 1936.
- [6] YANG Nian, KUANG Shou-ying, YUE Yun-hui(杨 念,况守英,岳蕴辉). Journal of Mineralogy and Petrology(矿物岩石), 2015, 35 (4): 37.
- [7] DU Guang-peng, FAN Jian-liang(杜广鹏, 范建良). Journal of Mineralogy and Petrology(矿物岩石), 2010, 30(4): 32.
- [8] WANG Kai, GAN Fu-xi, ZHAO Hong-xia(王 凯, 干福熹, 赵虹霞). Journal of the Chinese Ceramic Society(硅酸盐学报), 2015, 43 (2): 205.
- [9] WU Rui-hua, WANG Chun-sheng, YUAN Xiao-jiang, et al(吴瑞华, 王春生, 袁晓江, 等). Improvement and Identification of Natural Gemstones(天然宝石的改善及鉴定方法). Beijing: Geological Publishing Press(北京: 地质出版社), 1994. 67.
- [10] CAO Jun-chen, WEN Gui-lan, WANG Fu-quan, et al(曹俊臣,温桂兰,王福泉,等). Acta Mineralogica Sinica(矿物学报), 1988, (2):
   111.
- [11] MIN Mao-zhong(闵茂中). Foreign Uranium and Gold Geology(国外铀金地质), 1990, (1): 11.
- [12] YUE Su-wei(岳素伟). Gems Deposit and Resources(宝玉石矿床与资源). Guangzhou: South China University of Technology Press(广

州:华南理工大学出版社),2018.272.

[13] LI He, ZU En-dong, YU Jie, et al(李 贺,祖恩东,于 杰,等). Guangxi Light Industry(广西轻工业), 2009, 25(11): 12.

# Spectroscopic Characteristics and Coloring Mechanism of Smithsonite Jade

LUO Jie<sup>1, 2</sup>, YUE Su-wei<sup>1, 2\*</sup>, GUO Hong-ying<sup>1</sup>, LIU Jia-jun<sup>3</sup>

1. School of Jewelry, Guangzhou City University of Technology, Guangzhou 510800, China

2. Institute of Jewelry, Guangzhou City University of Technology, Guangzhou 510800, China

3. College of Earth Sciences, Guilin University of Technology, Guilin 541006, China

Abstract There are few studies on the mineralogical characteristics, spectral characteristics and the cause of color of the Smithsonite jade which appears to take on various hues, such as yellow, blue, pink, green, etc. In this paper, yellow-green smithsonite samples were selected and determined by X-ray powder diffractometer (XRD), electron probe (EPMA), laser denudation inductively coupled plasma mass spectrometer (LA-ICP-MS), Fourier infrared transform spectrometer (FTIR), Raman spectrometer (Raman), UV-Vis spectrophotometer (UV-Vis), electron paramagnetic resonance spectrometer (EPR). XRD test results show that the main component of the sample is smithsonite. EPMA test result shows that the main composition of smithsonite is ZnO, with an average content of 61.3%, and the secondary components are CaO, FeO, MnO, CdO and PbO. LA-ICP-MS test result shows that the content of transition elements Fe and Mn in the samples was relatively high, with an average content of 7  $363 \times 10^{-6}$  and 3  $558 \times 10^{-6}$ , respectively. FTIR spectroscopy analysis showed that there are characteristic peaks of smithsonite, namely 740, 883, 1 490 cm<sup>-1</sup>, which are caused by in-plane bending vibration, out-of-plane bending vibration and antisymmetric stretching vibration  $CO_3^{2-}$ . The calcite Raman characteristic shifts of 300, 728, 1 091 cm<sup>-1</sup> were shown in every sample caused by the symmetric stretching vibration of ZnO, in-plane bending vibration and symmetric stretching vibration of CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. UV-Vis tests show that the absorption bands around 377, 395 and 417 nm are caused by the  ${}^{6}A_{1} \rightarrow {}^{4}E(D)$ ,  ${}^{6}A_{1} \rightarrow {}^{4}T_{2}(D)$  transition of Fe<sup>3+</sup>, and d-d transition Mn<sup>2+</sup> were responsible for the yellow-green color of the samples. The EPR spectrum also shows the characteristic six-fold hyper-fine resonance lines of Mn<sup>2+</sup> at g = 2.0 and Fe<sup>3+</sup> at g = 1.98. Combined with the results above, it is believed that the yellow-green color of the diamond is caused by the electron transition of Fe<sup>3+</sup> and Mn<sup>2+</sup> d-d orbitals.

Keywords Smithsonite jade; Mineral composition; Component analysis; Spectroscopic characteristics

(Received May 14, 2021; accepted Jul. 26, 2021)

\* Corresponding author