

·宝玉石矿物学·

云南麻栗坡祖母绿的矿物学特征研究

黄文清^{1,2}, 倪培², 水汀³, 杨佩¹

(1. 国家金银制品质量监督检验中心(南京), 江苏 南京 210028; 2. 南京大学 地球科学与工程学院, 江苏 南京 210093; 3. 国土资源部 南京地质矿产研究所, 江苏 南京 210016)

摘要: 利用电子探针、X射线衍射等技术对云南麻栗坡祖母绿进行了矿物学研究, 结果表明祖母绿含碱金属和铁镁质两组主要微量元素; V_2O_5 含量明显高于 Cr_2O_3 , 表明主要是 V 致色; 折射率 $N_o = 1.584 \sim 1.586$, $N_e = 1.576 \sim 1.579$, 相对密度 $S.G = 2.70 \pm 0.01$; 类质同像替代以八面体替代为主。麻栗坡祖母绿的矿物学特征可用于作为产地鉴定的依据。

关键词: 电子探针; 微量元素; 云南麻栗坡; 祖母绿

中图分类号: P578.969

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2015)01-0103-07

Mineralogical characteristics of emerald from Malipo, Yunnan Province

HUANG Wen-qing^{1,2}, NI Pei², SHUI Ting³ and YANG Pei¹

(1. National Center of Supervision and Inspection on Quality of Gold and Silver Product (Nanjing), Nanjing 210028, China; 2. School of Earth Sciences and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, China; 3. Nanjing Institute of Geology and Mineral Resources, Nanjing 210016, China)

Abstract: Emerald from Malipo in Yunnan Province was studied in this paper by using electron probe microanalyzer (EPMA), XRD and other technologies and, on such a basis, the characteristic features of Malipo emerald have been established: it contains two sets of trace elements (femic and alkali); the content of V_2O_5 is significantly higher than that of Cr_2O_3 , which shows that V is the main element causing color; the refractive indices are $N_o = 1.584 \sim 1.586$, $N_e = 1.576 \sim 1.579$, and the specific gravity is 2.70 ± 0.01 ; the isomorphous substitutions of Malipo emerald are of "octahedral-type". The mineralogical characteristics of Malipo emerald can be used to determine the origin of the emerald.

Key words: EPMA; trace element; Malipo, Yunnan Province; emerald

绿柱石是一种铍铝硅酸盐矿物, 化学式为 $Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$, 属于六方晶系, 空间群为 $P6/mcc$, 其晶体结构为由 $[SiO_4]$ 四面体组成的六元环垂直 c 轴排列, 相邻的上下两个六元环错动 25° , 并由 Be^{2+} 和 Al^{3+} 连接。Be、Al 配位数分别为 4 和 6, 分布在六元环外侧, 导致环中心平行 c 轴位置有空阔通道。其中 $[BeO_4]$ 四面体中的 Be 主要被 Li 替代, $[AlO_6]$

八面体中的 Al 主要被 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 、 V^{5+} 和 Ti^{4+} 等替代, 由于类质同像替代导致电价不平衡, 大半径离子 K^+ 、 Na^+ 、 Cs^+ 、 Rb^+ 进入通道进行补偿(王濮等, 1982; Aurisicchio *et al.*, 1994)。祖母绿是绿柱石的绿色变种, 其颜色成因是 $[AlO_6]$ 八面体中的 Al 被 $Cr \pm V$ 替代, 从而导致绿柱石吸收可见光中的蓝紫光 and 红橙光(张蓓莉等, 2006)。

祖母绿与钻石、红宝石、蓝宝石、金绿宝石被称为“五大宝石”，优质的祖母绿价格堪比钻石，是财富和权利的象征。祖母绿产地有哥伦比亚、赞比亚、澳大利亚、马达加斯加、加拿大、巴西、巴基斯坦、津巴布韦、坦桑尼亚、埃及、俄罗斯、中国。其中哥伦比亚祖母绿因其颜色鲜艳纯正、透明度高而享誉世界。据估计，仅1986年哥伦比亚就产出1 500万克拉祖母绿，约占世界产量的60%，其次为赞比亚(15%)和巴西(10%)(Giuliani *et al.*, 1998)。中国也有祖母绿产出，分别产于新疆塔什库尔干和云南麻栗坡。

Schwarz 和 Giuliani(2001)根据成矿作用与火成岩有无联系，将祖母绿矿床分为两类：第1类与花岗岩侵入体有关，花岗岩-伟晶岩侵入到富含Cr($\pm$ V)的岩石中(主要是基性、超基性岩)；第2类与花岗岩侵入体无关，其矿化主要受构造控制，例如逆冲断层和剪切带。现有研究表明，麻栗坡祖母绿的形成属于第1类，即与花岗岩侵入体有关，构成祖母绿(绿柱石)的元素Be主要来自于花岗斑岩，而其致色元素Cr和V则主要来自变粒岩和斜长角闪岩等变质岩系(张世涛等, 1999; 张良钜等, 1999)。

近年来，诸多学者对云南祖母绿进行了一系列研究，取得了许多重要成果。有的学者研究了祖母绿的致色元素特征(张良钜等, 1999; 李强, 2001)，结果表明云南祖母绿为Cr、V致色，富V贫Cr。王义昭等(1996)和张世涛等(1999)则从矿床地质特征的角度探讨了赋矿围岩、矿物组成、构造裂隙特征等特征。Moroz 等(2000)和张蓓莉等(2006)分别根据祖母绿中矿物包体和流体包裹体、拉曼和荧光光谱来鉴别祖母绿的产地和成因类型，本次工作拟对麻栗坡祖母绿进行微量元素研究，探讨其微量元素组成特征，并结合流体包裹体、XRD、吸收光谱等矿物学特征，探讨其产地鉴定特征。

1 矿床地质特征

祖母绿矿床位于滇东南地区的老君山变质核杂岩的变质核内，在大地构造上处于特提斯-喜马拉雅构造和滨太平洋构造的复合部位。变质核杂岩核部由花岗岩和中深变质岩系组成，盖层主要是古生代地层。含矿地层经受了强烈的变质变形改造，主要由黑云斜长变粒岩、黑云母片麻岩、云母片岩、二云二长变粒岩、二云母片岩组成，变质程度为高绿片岩相-角闪岩相(王义昭等, 1996)。矿区西北部出露燕

山期酸性侵入岩，岩性为似斑状二云二长花岗岩。此外还可见伟晶岩脉充填于北东向和北北东向张剪裂隙中，此类岩脉是矿区主要赋矿构造。

2 电子探针分析

2.1 分析仪器和条件

绿柱石化学成分分析在南京大学成矿作用国家重点实验室电子探针室完成，所用的电子探针型号为JEOLJXA-8100。定量化学成分分析的工作条件为：加速电压15 kV，加速电流20 nA，束斑直径小于1 μ m，元素的特征峰测量时间为20 s，背景测量时间为10 s。所用标样：石英(Si)、铁橄榄石(Mn)、角闪石(Na, Mg, Fe, Al, Ca, K)和铯沸石(Cs, Rb)、金属钪(Sc)、CaVO₄(V)、红钛锰矿(Ti)、氧化铬(Cr)。绿柱石的晶体化学式以6个硅原子为基础计算，由于电子探针不能对Li和Be进行定量测定，Li₂O和BeO的含量根据Li=Na+K+Rb+Cs和Be=3-Li计算所得(Wang *et al.*, 2009)。

2.2 不同产地、不同成因的祖母绿微量元素对比

将本次分析结果(表1)与其他不同产地、不同成因祖母绿的化学成分进行对比，以揭示它们之间的共性和特性。

祖母绿呈绿色是由致色元素Cr、V引起的，研究结果表明，麻栗坡祖母绿V₂O₃的含量比Cr₂O₃高一个数量级，主要由V致色(图1)。Fe的存在也会影响颜色。从FeO-Cr₂O₃-V₂O₃组成图(图1)看，其他产地祖母绿大多数Cr₂O₃含量比V₂O₃含量高，但麻栗坡祖母绿与哥伦比亚Muzo祖母绿V₂O₃含量明显高于其他产地祖母绿。哥伦比亚Muzo祖母绿矿床在成因上是独特的，祖母绿产于黑色页岩中且成矿流体流经蒸发岩获得高盐度(Ottaway *et al.*, 1994)。其余5个产地的祖母绿以V₂O₃含量低且Cr₂O₃、FeO含量变化较大为特征(图1)。

绿柱石结构中的Al常被Mg、Fe、Mn、Cr、V、Sc等离子替代，图2表明单位晶胞内Mg+Fe+Mn+Cr+V+Sc原子数与单位晶胞内Al原子数呈负相关，证明了Mg+Fe+Mn+Cr+V+Sc对Al的替代。图2中麻栗坡祖母绿单位晶胞内Al原子数含量较高，表明Al位的类质同像替代程度较低。麻栗坡祖母绿中Al位类质同像替代程度比哥伦比亚Muzo祖母绿大，并显示不同的变化特征，哥伦比亚Muzo祖母绿不同样品单位晶胞内Al原子数几乎一

表 1 云南麻栗坡祖母绿电子探针成分分析结果

$w_B/\%$

Table 1 Electron microprobe analyses of emerald from Malipo, Yunnan

	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	1-8
SiO ₂	66.13	66.35	66.63	66.39	66.49	66.30	66.22	66.71
Al ₂ O ₃	17.18	17.38	17.26	17.3	17.62	17.32	17.83	17.58
FeO	0.45	0.32	0.38	0.35	0.32	0.37	0.29	0.34
MgO	1.05	0.78	0.93	0.81	0.73	0.79	0.65	0.81
CaO	—	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Sc ₂ O ₃	0.01	—	—	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
TiO ₂	0.06	—	0.04	0.03	—	0.01	—	0.03
V ₂ O ₃	0.30	0.29	0.34	0.42	0.30	0.35	0.29	0.38
Cr ₂ O ₃	0.03	0.06	0.02	0.03	—	0.09	0.03	0.08
MnO	0.03	—	0.02	0.02	—	0.02	0.03	0.02
Na ₂ O	0.14	0.18	0.16	0.14	0.13	0.16	0.17	0.16
K ₂ O	—	0.01	0.02	0.02	0.04	—	0.02	0.03
Rb ₂ O	0.16	0.16	0.12	0.15	0.15	0.14	0.16	0.14
Cs ₂ O	0.11	0.12	0.10	0.12	0.13	0.15	0.11	0.11
BeO	13.58	13.59	13.68	13.63	13.64	13.61	13.57	13.68
Li ₂ O	0.11	0.13	0.11	0.11	0.12	0.11	0.13	0.12
总量	99.34	99.38	99.82	99.54	99.69	99.44	99.52	100.21
Si	6	6	6	6	6	6	6	6
Al	1.837	1.853	1.832	1.843	1.874	1.848	1.905	1.863
Fe	0.034	0.025	0.029	0.027	0.024	0.028	0.022	0.025
Mg	0.142	0.105	0.125	0.109	0.098	0.107	0.088	0.109
Ca	—	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
Sc	0.001	—	—	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
Ti	0.004	—	0.003	0.002	—	0.001	—	0.002
V	0.022	0.021	0.025	0.03	0.022	0.025	0.021	0.027
Cr	0.002	0.004	0.001	0.002	—	0.007	0.002	0.005
Mn	0.002	—	0.001	0.002	—	0.002	0.002	0.002
Na	0.025	0.032	0.028	0.025	0.023	0.028	0.029	0.028
K	—	0.001	0.002	0.002	0.004	—	0.002	0.003
Rb	0.01	0.01	0.006	0.009	0.009	0.008	0.01	0.008
Cs	0.004	0.004	0.004	0.004	0.005	0.005	0.004	0.004
Be	2.961	2.953	2.956	2.96	2.959	2.959	2.954	2.957
Li	0.039	0.047	0.041	0.04	0.041	0.041	0.0046	0.043
	1-9	1-10	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6
SiO ₂	66.54	65.70	67.09	66.45	66.78	66.63	66.60	67.13
Al ₂ O ₃	17.41	17.85	17.75	17.98	18.03	17.93	17.99	17.83
FeO	0.37	0.33	0.33	0.34	0.38	0.31	0.43	0.26
MgO	0.82	0.58	0.66	0.61	0.58	0.84	0.78	0.59
CaO	0.02	—	0.01	—	—	0.02	0.02	0.02
Sc ₂ O ₃	0.01	—	0.01	0.01	—	0.02	0.01	—
TiO ₂	—	—	0.02	—	—	—	0.01	—
V ₂ O ₃	0.44	0.34	0.26	0.21	0.11	0.22	0.17	0.22
Cr ₂ O ₃	0.06	0.06	0.02	—	0.06	0.05	—	0.04
MnO	—	—	—	0.01	0.02	—	0.06	0.02
Na ₂ O	0.16	0.10	0.15	0.19	0.12	0.16	0.16	0.23
K ₂ O	0.03	0.00	0.00	0.02	0.01	—	0.01	0.02
Rb ₂ O	0.16	0.15	0.16	0.17	0.16	0.15	0.14	0.15
Cs ₂ O	0.10	0.07	0.08	0.09	0.13	0.07	0.06	0.08
BeO	13.64	13.54	13.78	3.60	13.73	13.68	13.68	13.72
Li ₂ O	0.12	0.08	0.11	0.14	0.10	0.11	0.11	0.15
总量	99.88	98.80	100.43	99.82	100.21	100.19	100.23	100.46
Si	6	6	6	6	6	6	6	6
Al	1.851	1.922	1.871	1.913	1.909	1.904	1.91	1.879
Fe	0.028	0.025	0.025	0.026	0.029	0.023	0.033	0.019
Mg	0.11	0.079	0.088	0.082	0.078	0.113	0.105	0.078
Ca	0.002	—	0.001	—	—	0.002	0.002	0.002
Sc	0.001	—	0.001	0.001	—	0.001	0.001	—
Ti	—	—	0.002	—	—	0.001	0.001	—
V	0.031	0.025	0.018	0.015	0.008	0.016	0.012	0.016
Cr	0.004	0.004	0.001	—	0.004	0.003	—	0.003
Mn	0.001	—	—	0.001	0.002	0.001	0.004	0.002
Na	0.028	0.018	0.026	0.034	0.021	0.028	0.028	0.04
K	0.003	—	—	0.002	0.001	—	0.001	0.002
Rb	0.01	0.009	0.01	0.01	0.01	0.009	0.008	0.009
Cs	0.004	0.002	0.003	0.003	0.005	0.002	0.002	0.003
Be	2.954	2.971	2.961	2.951	2.963	2.961	2.961	2.946
Li	0.046	0.0029	0.039	0.049	0.037	0.0039	0.039	0.054

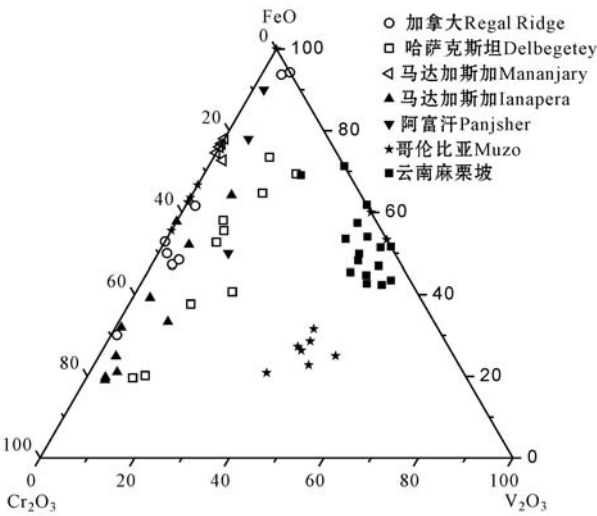


图 1 祖母绿中 FeO-Cr₂O₃-V₂O₃ 组成三元图

Fig. 1 The composition of emerald plotted in terms of FeO-Cr₂O₃-V₂O₃

表 2 不同产地祖母绿成因类型

Table 2 Genetic types of emerald from different producing areas

产地	与花岗岩-伟晶岩 是否有成因联系	成因划分依据
云南麻栗坡	是	张世涛等(1999), 张良钊等(1999), Xue 等(2010)
加拿大 Regal Ridge	是	Groat 等(2002)
哈萨克斯坦 Delbetey	是	Gavrilenko 等(2006)
马达加斯加 Mananjary	是	Vapnik 等(2006)
马达加斯加 Ianapera	否	Vapnik 等(2005)
阿富汗 Panjsher	否	Groat 等(2008)
哥伦比亚 Muzo	否	Ottaway 等(1994), Cheilietz 等(1994)

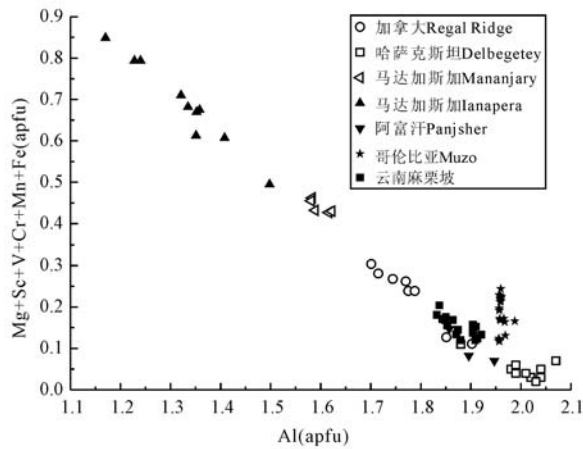


图 2 单位晶胞内 Al 原子数(apfu)与其他 Y 位阳离子数(apfu)关系图

Fig. 2 The Al content versus the sum of other Y-site cations, in atoms per formula unit (apfu)

致,而单位晶胞内 Mg + Fe + Mn + Cr + V + Sc 原子数却变化较大,两者不呈负相关关系。最富 Al 的是哈萨克斯坦的 Delgetetey 祖母绿,产于花岗岩与角页岩化砂岩接触带(Gavrilenko *et al.*, 2006)。

Al³⁺ 被 Fe²⁺、Mn²⁺、Mg²⁺、Fe³⁺、Cr³⁺ 类质同像替代所导致的电价不平衡,将由碱金属离子 Na⁺、K⁺、Rb⁺、Cs⁺ 进入通道进行补偿(Aurisicchio *et al.*, 1994)。Na + K + Rb + Cs 和 Mg + Mn + Fe 的关系图(图 3)表明,Na + K + Rb + Cs(apfu)与 Mg + Mn + Fe(apfu)呈正相关,证明了两组离子的替代补偿关系。尽管麻栗坡祖母绿和哥伦比亚 Muzo 祖母绿单位晶胞内 Mg + Mn + Fe(apfu)原子数范围相当,但其 Na + K + Rb + Cs(apfu)比 Muzo 祖母绿低,且呈现不同的变化趋势。

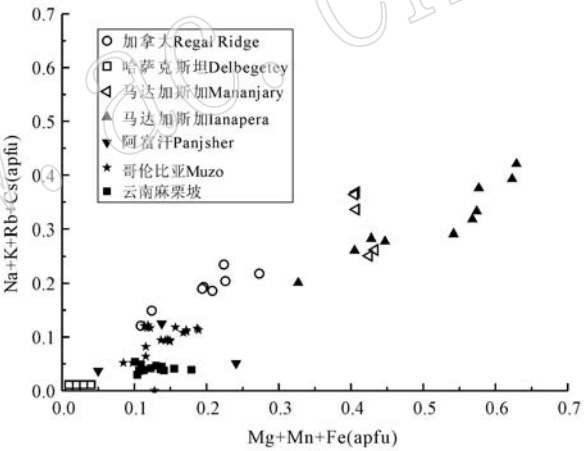


图 3 单位晶胞内 Na + K + Rb + Cs 离子数(apfu)与 Mg + Mn + Fe 离子数(apfu)关系图

Fig. 3 The channel-site cations content versus Mg + Mn + Fe, in atoms per formula unit (apfu)

3 XRD 研究

XRD(X-Ray Diffraction)分析采用 Rigaku D/Max 2500 型 X 射线粉晶衍射仪(日本理学),测试条件如下:Cu-K α 辐射($\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$),工作电压 40 kV,工作电流 200 mA,扫描范围 5~100°,扫描速度 5°/min。

分析结果显示,浅绿色祖母绿(图 4b)的 d 值(主要谱线)为 8.007 6(100)、3.257 3(112)、2.871 4(211);深绿色祖母绿(图 4c)的 d 值(主要谱线)为 8.009 3(100)、3.259 5(112)、2.873 4(211)。从图 4 可以看出,所测试祖母绿的衍射峰位和强度均与标

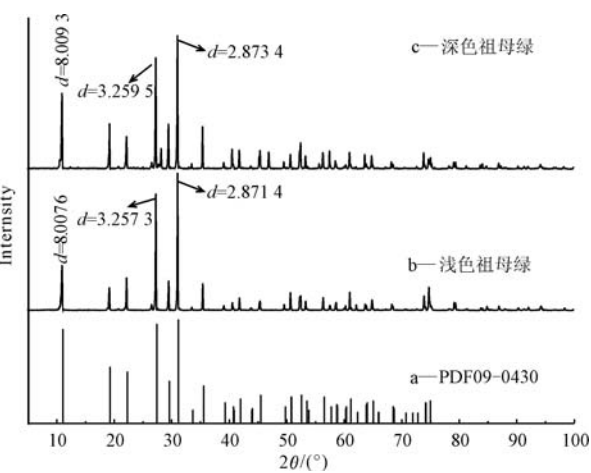


图 4 麻栗坡祖母绿 XRD 谱线
Fig. 4 XRD spectral lines of emerald from Malipo

准卡片中的绿柱石(图 4a)吻合,表明其矿物组成是绿柱石。用 Jade 软件对所测试样品的衍射数据进行了晶胞参数计算,浅绿色祖母绿 $a=0.922\ 9\ \text{nm}$, $c=0.919\ 7\ \text{nm}$; 深绿色祖母绿 $a=0.924\ 0\ \text{nm}$, $c=0.917\ 1$

nm。

4 物理性质

麻栗坡祖母绿的折射率、双折射率、相对密度和紫外荧光特征见表 3。在长波紫外灯下,祖母绿一般呈惰性,近少数发弱浅红色荧光,短波下呈荧光惰性。

5 流体包裹体特征

麻栗坡祖母绿中发育有大量的流体包裹体。按成因可分为原生包裹体、次生包裹体、假次生包裹体 3 种类型。从岩相学特征看,共存于同一流体包裹体组合中的富液相的气液两相包裹体与富气相的气液两相包裹体(图 5a)以及含随机捕获的暗色(黑色)物质小点的流体包裹体(图 5b)具有一定的产地鉴定意义。

表 3 麻栗坡祖母绿的物理性质

Table 3 Physical properties of emerald from Malipo

物理参数	紫外荧光		折射率		双折射率	相对密度
	365 nm	254 nm	N_o	N_e		
特征	无(少数浅红色)	无	1.584~1.586	1.576~1.579	0.006~0.008	2.70±0.01

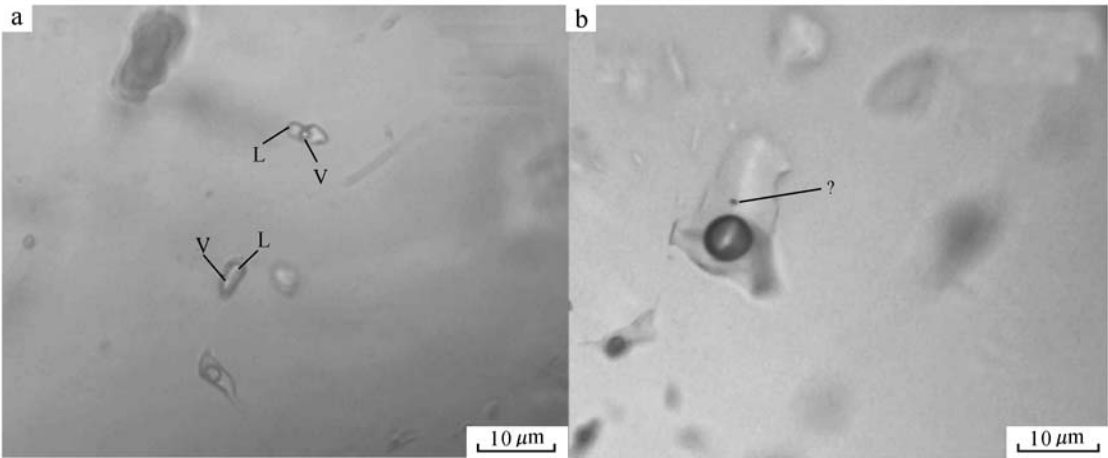


图 5 麻栗坡祖母绿中具有产地意义的流体包裹体

Fig. 5 Typical fluid inclusions of emerald from Malipo

L—液体; V—气体; ? —未知物
L—liquid; V—vapor; ? —unidentified matter

6 讨论与结论

电子探针成分分析表明,麻栗坡祖母绿主要含有两组微量元素:碱金属(Na、K、Rb、Cs)和铁镁质(Mg、Fe、V、Cr、Mn、Ti)。其微量元素组成特征如下:

(1) 含少量的 Mg、Fe、V、Cr。MgO、FeO、V₂O₅ 最高含量分别为 1.05%、0.45% 和 0.44%, Cr₂O₃、MnO、TiO₂ 最高含量分别低于 0.10%、0.06% 和 0.06%。

(2) 碱金属离子以 Na、Rb、Cs 为主, K 含量很低。

(3) 其余氧化物如 Sc₂O₃、CaO 含量很低,一般低于检出限。

Aurisicchio 等(1988)根据类质同像置换对晶格参数的影响将绿柱石分为 3 种类质同像系列:“八面体”置换型绿柱石($c/a = 0.991 \sim 0.996$)、“正常”绿柱石($c/a = 0.997 \sim 0.998$)和“四面体”置换型绿柱石($c/a = 0.999 \sim 1.003$)。麻栗坡浅绿色和深绿色祖母绿 c/a 值分别为 0.996 45 和 0.992 49, 可见其类质同像类型主要为八面体替代型, 即主要为 Me²⁺ 替代 Al。

绿柱石(祖母绿)的折射率、相对密度随 Mg + Fe + Mn + Cr + V + Sc 离子数量的增加而增大。麻栗坡祖母绿折射率、相对密度明显比哈萨克斯坦 Delbegetey 祖母绿大(Gavrilenco *et al.*, 2006), 表明麻栗坡祖母绿中 Mg + Fe + Mn + Cr + V + Sc 离子数量较哈萨克斯坦 Delbegetey 祖母绿多, 即 Al 位类质同像程度较哈萨克斯坦 Delbegetey 祖母绿高, 这与电子探针研究结果一致(图 2)。

研究表明,麻栗坡祖母绿紫外-可见吸收光谱可见 V³⁺、Cr³⁺、Fe²⁺、Fe³⁺ 引起的几个吸收峰,其特征是 V³⁺ 吸收峰占主导地位(黄文清, 2014), 明显不同于 Cr 致色的祖母绿, 如哈萨克斯坦 Delbegetey 祖母绿(Gavrilenco *et al.*, 2006)。

祖母绿中原生和假次生的富气相流体包裹体的存在是值得注意的, 并且是独特的。来自其他矿床的祖母绿中的包裹体一般都是富液相的(Groat *et al.*, 2002; Cheilietz *et al.*, 1994; Marshall *et al.*, 2003, 2004)。Gavrilenco 等(2006)报道了哈萨克斯坦 Delbegetey 祖母绿中含富气相的原生/假次生包裹体。与 Delbegetey 祖母绿相比, 麻栗坡祖母绿中

富液相流体包裹体与富气相流体包裹体共生于同一流体包裹体组合中, 而 Delbegetey 祖母绿中不含富液相流体包裹体。

宝石产地的追踪在珠宝鉴定领域是困难的, 需要综合多方面的特征进行判断。麻栗坡祖母绿中微量元素特征、XRD 特征等矿物学特征与其他产地祖母绿存在一定差异, 这些特征可用于追溯祖母绿产地。

致谢 衷心感谢匿名审稿人提出的宝贵意见及编辑部老师的辛苦付出!

References

- Aurisicchio C, Fioravanti G, Grubessi O, *et al.* 1988. Reappraisal of the crystal chemistry of beryl[J]. *American Mineralogist*, 73: 826 ~ 837.
- Aurisicchio C, Grubessi O and Zecchini P. 1994. Infrared spectroscopy and crystal chemistry of the beryl group[J]. *The Canadian Mineralogist*, 32(1): 55 ~ 68.
- Cheilietz A, Féraud G, Giuliani G, *et al.* 1994. Time-pressure and temperature constraints on the formation of Colombian emeralds: An ⁴⁰Ar/³⁹Ar laser microprobe and fluid inclusion study[J]. *Economic Geology*, 89: 361 ~ 380.
- Gavrilenco E, Pérez B C, Bolibar R C, *et al.* 2006. Emeralds from the Delbegetey deposit (Kazakhstan): mineralogical characteristics and fluid-inclusion study[J]. *Mineralogical Magazine*, 70(2): 159 ~ 173.
- Giuliani G, France-Lanord C, Coget P, *et al.* 1998. Oxygen isotope systematics of emerald: relevance for its origin and geological significance[J]. *Mineralium Deposita*, 33: 513 ~ 519.
- Groat L A, Giuliani G, Marshall D D, *et al.* 2008. Emerald deposits and occurrences: A review[J]. *Ore Geology Reviews*, 34: 87 ~ 112.
- Groat L A, Marshall D D, Giuliani G, *et al.* 2002. Mineralogical and geochemical study of the Regal Ridge emerald showing, southeastern Yukon[J]. *The Canadian Mineralogist*, 40: 1 313 ~ 1 338.
- Huang Wenqing. 2014. Mineralogical and Fluid Inclusion Study on the Malipo Emerald Deposit in Yunnan Province, China[D]. Nanjing University(in Chinese with English abstract).
- Li Qiang. 2001. Gemological characters of Malipo emerald from Yunnan Province[J]. *Journal of Gems and Gemmology*, 3(2): 11 ~ 14(in Chinese with English abstract).
- Marshall D, Groat L A, Giuliani G, *et al.* 2003. Pressure, temperature

- and fluid conditions during emerald precipitation, southeastern Yukon, Canada: fluid inclusion and stable isotope evidence[J]. *Chemical Geology*, 194: 187~199.
- Marshall D, Groat L A, Giuliani G, *et al.* 2004. The Lened Emerald prospect, Northwest Territories, Canada: Insights from fluid inclusions and stable isotopes, with implicatons for northern Cordilleran Emerald[J]. *The Canadian Mineralogist*, 42(5): 1 523~1 539.
- Moroz I, Roth M, Boudelle M, *et al.* 2000. Raman microspectroscopy and fluorescence of emeralds from various deposits[J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 31: 485~490.
- Ottaway T L, Wicks F J, Bryndzia L T, *et al.* 1994. Formation of the Muzo hydrothermal emerald deposit in Colombia[J]. *Nature*, 369: 552~554.
- Schwartz D and Giuliani G. 2001. Emerald deposits: a review[J]. *Australian Gemmologist*, 21: 17~23.
- Vapnik Y, Sabot B and Moroz I. 2005. Fluid inclusions in Ianapera emerald, Southern Madagascar[J]. *International Geology Review*, 47: 647~662.
- Vapnik Y, Moroz I, Roth M, *et al.* 2006. Formation of emeralds at pegmatite-ultramafic c-ontacts based on fluid inclusions in Kianjavato emerald, Mananjary deposits, Madagascar[J]. *Mineralogical Magazine*, 70(2): 141~158.
- Wang Pu, Pan Zhaolu, Weng lingbao, *et al.* 1982. *Systematic Mineralogy*(Volume 2)[M]. Beijing: Geological Publishing House, 155~156(in Chinese).
- Wang R C, Che X D, Zhang W L, *et al.* 2009. Geochemical evolution and late re-equilibration of Na-Cs-rich beryl from the Koktokay# 3 pegmatite (Altai, NW China)[J]. *European Journal of Mineralogy*, 21: 795~809.
- Wang Yizhao and Wang Houqiang. 1996. Deposit geological characteristics of Yunnan emerald[J]. *Mineral Deposits*, 15: 117~121(in Chinese).
- Xue G, Marshall D D, Zhang S T, *et al.* 2010. Conditions for Early Cretaceous emerald formation at Dyakou, China: Fluid inclusion, Ar-Ar, and stable isotope studies[J]. *Economic Geology*, 105: 339~349.
- Zhang Beili, Wang Manjun and Li Jingzhi. 2006. *Systematic Gemology* (2ed)[M]. Beijing: Geological Publishing House, 233~251(in Chinese).
- Zhang Liangju and Lan Yan. 1999. Gemological characteristics and deposit geology of Yunnan emerald[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 19(2): 189~196(in Chinese with English abstract).
- Zhang Shitao, Feng Minggang, Wang Houqiang, *et al.* 1999. Geological features and genesis of emerald deposit in Malipo county, Yunnan Province, China[J]. *Geological Science and Technology Information*, 18(1): 51~54(in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 黄文清. 2014. 云南麻栗坡祖母绿矿床的矿物学与流体包裹体研究[D]. 南京大学.
- 李 强. 2001. 云南麻栗坡祖母绿的宝石学特征[J]. *宝石和宝石学杂志*, 3(2): 11~14.
- 王 濮, 潘兆槽, 翁玲宝, 等. 1982. *系统矿物学*(中册)[M]. 北京: 地质出版社, 155~156.
- 王义昭, 王厚强. 1996. 滇南祖母绿矿床地质特征[J]. *矿床地质*, 15: 117~121.
- 张蓓莉, 王曼君, 李景芝. 2006. *系统宝石学*(第二版)[M]. 北京: 地质出版社, 233~251.
- 张良钊, 兰 延. 1999. 云南祖母绿的矿床地质及宝石学特征[J]. *矿物学报*, 19(2): 189~196.
- 张世涛, 冯明刚, 王厚强, 等. 1999. 云南省麻栗坡县祖母绿矿区的地质特征及成因初探[J]. *地质科技情报*, 18(1): 51~54.