

祖母绿产地鉴别研究综述

郑育宇¹,余晓艳¹,许博¹,郭鸿舒²,闫颖¹,张艺¹,汤峻¹,赵思艺¹

(1. 中国地质大学(北京) 珠宝学院, 北京 100083; 2. 紫金矿业集团股份有限公司, 福建 龙岩 364200)

摘要: 祖母绿是一种名贵彩色宝石, 其产地来源对祖母绿价值的评定具有重要影响。祖母绿的产地鉴别因而成为宝石实验室的重要技术, 也是宝石学领域的研究热点。祖母绿的包裹体、谱学特征和化学成分是常用且关键的产地鉴别信息, 但随着祖母绿产地研究数据的积累, 传统的产地鉴别方法备受挑战。文章系统整理和归纳分析了全球各产地祖母绿的宝石学特征、包裹体信息、谱学特征和主微量成分数据, 在综述前人研究结果的基础上, 系统阐明了目前祖母绿产地鉴别的研究现状, 总结了不同产地祖母绿的宝石学特征和包裹体特征, 划分了紫外-可见光-近红外(UV-VIS-NIR)光谱类型, 揭示了各产地祖母绿的成分指纹信息, 并以案例的形式阐明区分祖母绿常见重要产地的方法。全球尺度的对比虽然表明不同产地祖母绿包裹体种类多数雷同、光谱趋同、成分含量范围重叠明显, 但也从包裹体出现频率、UV-VIS-NIR光谱样式类型、重水吸收样式和成分投图参数的选择上提供了产地鉴别的新思路。综上所述, 文章旨在促进祖母绿鉴别技术的发展, 为祖母绿的产地溯源提供科学依据。

关键词: 祖母绿; 产地鉴别; 包裹体; 谱学; 主微量成分

中图分类号: P578.953

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2024)03-0525-37

A review of research on the emerald origin determination

ZHENG Yu-yu¹, YU Xiao-yan¹, XU Bo¹, GUO Hong-shu², YAN Ying¹, ZHANG Yi¹, TANG Jun¹
and ZHAO Si-ji¹

(School of Gemology, China University of Geoscience Beijing, Beijing 100083, China; 2. Zijin Mining Group Co., Ltd.,
Longyan 364200, China)

Abstract: Emerald is a precious colored gemstone, and its origin has a significant impact on the evaluation of its value. The identification of the origin of emerald has become an important technology in gemstone laboratories and a research hotspot in the field of gemology. The inclusion, spectral characteristics, and chemical composition of emerald are commonly used and critical information for origin determination. However, with the accumulation of research data on the origin of emerald, traditional methods for origin determination are facing challenges. This article systematically summarizes and analyzes the gemological characteristics, inclusion information, spectral features, and major and trace element data of emeralds from various occurrences around the world. Based on a review of previous research results, it systematically elucidates the current research status of emerald origin determination, summarizes the gemological characteristics and inclusion characteristics, reveals the component fingerprint of emeralds from each occurrence, and uses case studies to illustrate the methods of distinguishing common and important origins of emeralds. Although the comparison at a global scale indicates that the inclusion varieties of emerald from different origins are mostly similar, with spectral convergence and significant overlap in component content ranges, novel

收稿日期: 2024-01-31; 接受日期: 2024-03-07; 编辑: 曲丽莉

作者简介: 郑育宇(1996-), 男, 博士, 矿物学、岩石学、矿床学专业, E-mail: 3009210001@email.cugb.edu.cn; 通讯作者: 余晓艳(1964-), 女, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事宝石学、矿物岩石矿床学研究, E-mail: Yuxy@cugb.edu.cn。

approaches for origin determination are proposed based on inclusion frequency, UV-VIS-NIR spectral patterns, absorption patterns of HDO and D₂O, and the parameter selection of compositional diagrams.

Key words: emerald; origin determination; inclusion; spectroscopy; major and trace element

祖母绿的产地鉴别主要指判断祖母绿的地理来源。在宝石贸易中,产地来源可以赋予祖母绿显著的附加价值,相同质量的哥伦比亚祖母绿价格远超其他产地的祖母绿。因此,对祖母绿的产地鉴别能力成为衡量宝石实验室技术水平的重要指标。在宝石学研究中,祖母绿产地溯源的意义还在于比较产地差异、总结产地特征、区分成矿类型以及总结成矿和找矿规律。

祖母绿产地鉴别的基础在于不同成矿背景的祖母绿矿床产出的祖母绿具有显著的常规宝石学性质、包裹体 (Saeseaw *et al.*, 2014)、谱学特征 (Karampelas *et al.*, 2019) 和化学成分 (Aurisicchio *et al.*, 2018; Saeseaw *et al.*, 2019) 差异。因此,鉴定祖母绿的产地来源通常基于经验丰富的宝石学家对祖母绿以上 4 个方面特征的综合判断。

从 20 世纪 50 年代瑞士的 Gübelin 宝石实验室首创彩色宝石的产地鉴别以来,祖母绿的产地鉴别研究日益深入。Zwaan 等 (2005) 系统报道了赞比亚 Kafubu 祖母绿的产地特征并与相似祖母绿进行对比分析。Groat 等 (2008) 对全球祖母绿矿床分布和矿区地质背景做了系统介绍,并基于化学成分和氢氧同位素数据进行了对比投图。Zwaan 等 (2012) 公布了巴西 Fazenda Bonfim 祖母绿的包裹体、谱学和化学成分数据,并将其与其他片岩型矿床进行区分。Saeseaw 等 (2014) 从三相包裹体的角度对赞比亚 Musakashi 和 Kafubu、阿富汗、中国新疆和哥伦比亚祖母绿进行对比分析,揭示了包裹体特征应用于祖母绿产地鉴别的局限性。Cedeño Ochoa 等 (2015) 用 X 射线荧光、红外和拉曼光谱研究了哥伦比亚、阿富汗和巴西的 35 个矿区的 530 个样品。通过 Fe 和 Sc 的含量和 Fe-Cr-V 三元图将哥伦比亚祖母绿与阿富汗、巴西的区分开来,还使用 Cr/V 值区分 Chivor 和 Gachala 等哥伦比亚小产区。Karampelas 等 (2019) 公布了 8 个国家祖母绿样品的紫外-可见光-近红外 (UV-VIS-NIR) 光谱、红外光谱 (IR)、拉曼 (Raman) 光谱和微量成分数据,并进行了产地比较研究。Zheng 等 (2019) 通过成分数据对富钒祖母绿

进行了系统鉴别。Saeseaw 等 (2019) 对目前的产地鉴别手段进行了总结,揭示目前多个产区特征包裹体趋同,并阐明祖母绿产地鉴别的困境,同时给出了新的成分二元鉴别图解和相似产地鉴别流程。

除多产地的综合研究外,随着微量元素测试手段的成熟,近几年来大量新兴产地的祖母绿研究成果逐渐出现,如埃塞俄比亚 (Huang *et al.*, 2023)、马达加斯加 (Pardieu *et al.*, 2020)、瑞士 (Marshall *et al.*, 2017)、乌克兰 (Franz *et al.*, 2020) 和奥地利 (Thomas *et al.*, 2020) 祖母绿;部分传统产区的新数据也接连被更新报道,如埃及 (Khaleal *et al.*, 2022a, 2022b)、巴基斯坦 (Guo *et al.*, 2020)、印度 (Alexandre, 2020; Qin *et al.*, 2022)、巴西 (Araújo Neto *et al.*, 2019; Santiago *et al.*, 2019)、阿富汗 (Krzemnicki *et al.*, 2021a; Chen *et al.*, 2022) 和哥伦比亚祖母绿 (Romero Ordóñez *et al.*, 2021; González Ruiz *et al.*, 2022; Martín-Ravelo and Romero-Ordóñez, 2022)。逐渐丰富的化学成分数据使得传统鉴别图投点大面积重叠,但也使祖母绿化学成分数据更加系统全面,增加了使用成分数据进行产地鉴别的可行性和可靠度。由于传统二元鉴别图无法适应日渐庞大的数据集,部分学者已经在统计学方法方面进行了少量尝试 (Aurisicchio *et al.*, 2018; Pena *et al.*, 2021)。Aurisicchio 等 (2018) 通过主成分分析 (PCA) 方法对祖母绿成分数据进行降维,选择了部分主成分向量多步骤对主要产区的祖母绿进行了区分,也对部分有助于产地鉴别的元素进行了地质学解释。在面对数量级不断跃升的成分数据和日渐复杂的包裹体特征时,祖母绿产地鉴别将面临新的困境。

本文总结了目前已报道的全球各产地祖母绿的常规宝石学、包裹体、谱学和化学成分特征,并结合作者对 11 个产地 214 粒祖母绿样品的测试结果,阐述了不同矿区祖母绿的产地特征和产地鉴别途径,以期阐明不同产地祖母绿的异同,促进祖母绿产地鉴别技术的发展。

1 全球祖母绿矿床分布及产出

1.1 全球祖母绿矿床概述

祖母绿矿床分布在 28 个国家,目前已报道的祖

母绿矿区共 78 个(图 1)。最古老的祖母绿矿床是在太古宙时期(2.97 Ga)形成的南非 Gravelotte 矿床,最年轻的祖母绿矿床是在新生代时期(9 Ma)形成的巴基斯坦 Kaltharo 矿床(Giuliani and Groat, 2019)。根据 2005 年统计的产量数据,祖母绿的主要产出国依

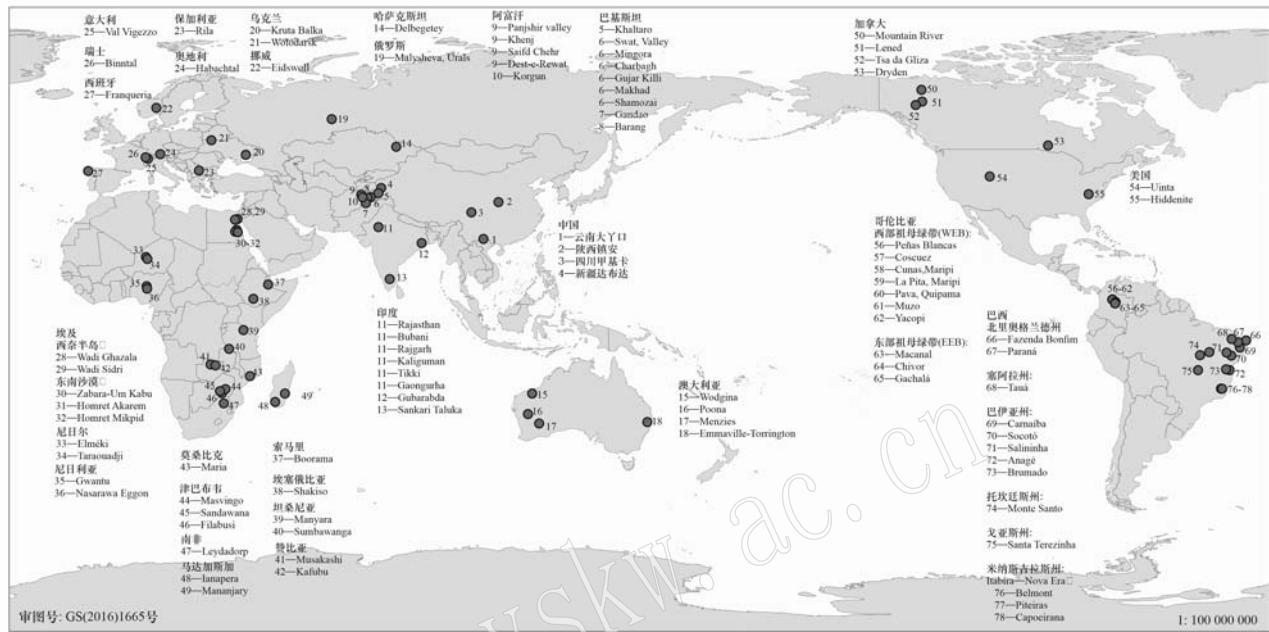


图 1 全球祖母绿矿床分布图
Fig. 1 Distribution of emerald deposits worldwide

次是哥伦比亚、巴西、赞比亚、俄罗斯、津巴布韦、马达加斯加、巴基斯坦、阿富汗和加拿大(Yager et al., 2005)。近年来,哥伦比亚祖母绿市场份额仍位列第一,赞比亚祖母绿升至第二。据 Gemfields 公司公布的 2023 年商业级祖母绿拍卖结果,其八月单场拍卖收入为 2 550 万美元,2009 年来 46 场拍卖总收入 9.894 亿美元。其 2022 年度报告显示,赞比亚 Kagem 矿区占全球市场份额约 25%,全年度祖母绿产量为 7 448.2 kg,优质祖母绿产量为 25.95 万克拉。

巴西是世界第三大祖母绿出产国,2017 年巴西祖母绿出口总产值为 2 380 万美元,其中米纳斯吉拉斯州出产的祖母绿占 74% (Zimmerman, 2018)。近年来,阿富汗 Panjshir 和巴基斯坦 Swat 祖母绿也逐渐被市场接受。2018 年 1 颗 10.11 克拉的 Panjshir 祖母绿价格为 227.6 万美元,克拉单价超过 20 万美元(Sultan and Aria, 2018)。Swat 祖母绿颜色明艳,但尺寸较小,78% 的原石不超过 1 克拉 (Khan, 2018)。根据吉尔德实验室公布的祖母绿收样数据,其深圳实验室所收祖母绿样品中赞比亚祖母绿占

36%,哥伦比亚祖母绿占 21%,其他祖母绿占 43% (Lucas et al., 2018)。

1.2 主要祖母绿出产国矿区简介

哥伦比亚是世界上最重要的祖母绿产出国,其祖母绿矿床分布于境内东科迪勒拉山脉中,根据地理位置可以分为东、西 2 个祖母绿成矿带。东部成矿带(EEB)位于首都波哥大东北部 75 km 处的 Almeida 镇,包括 Chivor、Gachalá、Macanal 和 Santa María de Batá 4 个矿区(Weldon et al., 2016)。西部成矿带(WEB)位于首都波哥大以北 105 km 处的 Rio Itoco 河谷,包括 Muzo、Coscuez、Yacopí、Maripi (Cunas、La Pita)、Quipama、Peñas Blancas 等矿区(Keller, 1981; Jiménez Guevara, 2017; Giuliani and Groat, 2019; Romero Ordóñez et al., 2021; Ramirez Juya et al., 2022)。

赞比亚祖母绿主要产自 2 个地区: Kafubu 和 Musakashi。其中 Kafubu 矿集区提供了赞比亚近一半的祖母绿出产,该地区祖母绿矿床最早发现于 1928 年,目前下辖 19 个祖母绿矿区,包括数个先进

的机械化开采的矿床: Kagem、Grizzly、Chantete 和 Kamakanga 矿床 (Gao *et al.*, 2023; Zhang and Yu, 2023a)。Musakashi 位于赞比亚西北部, 基特韦以西 170 km, 下辖 2 个祖母绿矿点: Musakashi 和 Prince Martin 矿床。Musakashi 祖母绿发现较晚, 首次公开报道于 2014 年 (Saeseaw *et al.*, 2014), 其矿区信息与祖母绿特征随后报道于 2015 年 (Pardieu *et al.*, 2015)。该地区出产的祖母绿与 Kafubu 祖母绿具有显著差异。

巴西的祖母绿矿床最主要分布在 4 个州内, 分别为米纳斯吉拉斯州的 Itabira-Nova Era 区域, 包括 Belmont、Piteiras 和 Capoeirana 矿区 (Hänni, 1987; Epstein, 1989); 巴伊亚州的 Socotó 和 Carnaíba 矿区 (Schwarz *et al.*, 1990); 戈亚斯州的 Santa Terezinha 矿区 (Cassedanne and Sauer, 1984; Aurisiechio *et al.*, 2018); 北里奥格兰德州的 Paraná 和 Fazenda Bonfim 矿区 (Zwaan *et al.*, 2012; Santiago *et al.*, 2018; Araújo Neto *et al.*, 2019)。此外, 巴西东北部的塞阿拉州 Tauá 和托坎廷斯州的 Monte Santo 也报道有祖母绿产出 (Schwarz *et al.*, 2002; Giuliani, 2003)。

阿富汗祖母绿矿床位于 Panjshir 山谷的东南侧, 距离阿富汗首都喀布尔 (Kabul) 东北方向大约 113 km, 海拔为 2 135~4 270 m, 祖母绿矿床的面积约 400 km² (Laurs *et al.*, 1996; Sabot and De Donato, 2001; Schwarz *et al.*, 2002; Bowersox, 2015; Schwarz *et al.*, 2015), 共计 12 个矿区, 主要集中分布在帕尔万省 (Parwan) 和卡比萨省 (Kapisa) 的 3 个村落: Khenj 村 (Takhta、Sia Khulo、Khurs Kanda、Gal-naw、Kamar Safid、Qamar Qaq 祖母绿矿区)、Safid Chehr 村 (Mukni、Zarakhel、Lagi、Chaqmaq、Dan Donawy 祖母绿矿区) 和 Dest-e Rewat 村 (Arew 祖母绿矿区)。Panjshir 祖母绿每年产量约为 20 万克拉, 其中, 约 70% 产自 Khenj 村落, 次之为 Safid Chehr 村落, 约占总产量的 25%, 而 Dest-e Rewat 仅占约 5% (郭鸿舒, 2021)。

巴基斯坦有 4 个主要的祖母绿矿床, 包括 Swat 地区的斯瓦特山谷 (Swat Valley)、Mohmand Agency 的甘道 (Gandao)、Bajaur Agency 的巴朗 (Barang) 以及 Gilgit-Baltistan 地区的 Khaltora 矿床 (Arif *et al.*, 2010, 2011; Krzemnicki *et al.*, 2021a), 其中以 Swat 山谷产出的祖母绿最为著名。目前, Swat 山谷主要包括明格拉 (Mingora)、查巴格 (Charbagh)、古加乞力 (Gujar Killi)、马克哈德 (Makhad) 和 Shamoza 这 5

个祖母绿矿区。Barang 矿床和 Swat 矿床的 Gujar Killi、Mingora 矿是目前巴基斯坦祖母绿的主要产区 (Guo *et al.*, 2020)。

2 祖母绿产地鉴别技术

鉴定祖母绿产地来源的传统方法是比较不同产地祖母绿的常规宝石学性质、包裹体特征、谱学特征和成分特征。其中, 祖母绿的特征包裹体、紫外可见光吸收光谱样式和具有产地特征的成分含量是常用且关键的产地鉴别信息。下面将简单分述获取包裹体、谱学和成分特征的技术手段。

祖母绿晶体内部常含有大量的矿物和流体包裹体, 而部分产地独有的包裹体可以作为产地鉴别的鉴定性证据。因此, 对祖母绿内部包裹体特征的观察通常是进行产地鉴别的第一步骤。包裹体观察通常使用具备不同照明条件的宝石显微镜完成, 主要观察内容为包裹体的颜色、形态、大小和分布, 对于矿物包裹体还需要观察其光泽和晶形以初步判断其种属; 对于流体包裹体, 需要观察其相态、气液比和定向性。在显微观察的基础上, 通常还需要借助拉曼光谱来判定包裹体的成分和种属。

祖母绿的谱学特征通常包括紫外-可见光光谱、红外光谱和拉曼光谱。紫外-可见光-近红外 (UV-VIS-NIR) 光谱可以显示祖母绿中由过渡族金属离子引起的可见光范围内的吸收, 通常用以确定祖母绿的致色元素。鉴于不同产地祖母绿的致色元素含量具有显著差异, 其 UV-VIS-NIR 光谱一般在相同的吸收位置上显示出不同的吸收强度, 从而表现出不同的吸收样式, 这可以作为祖母绿产地鉴别的辅助证据。UV-VIS-NIR 光谱的测试一般使用紫外-可见光分光光度计。

祖母绿的红外光谱和拉曼光谱通常用于鉴定种属, 但由于祖母绿结构通道中常含有水分子, 而水分子的取向和配位状态通常受通道中的碱金属离子控制 (Fukuda and Shinoda, 2008; Mashkovtsev *et al.*, 2016), 因此根据其取向和配位状态通常可以分为多种类型。不同类型的通道水具有明显的红外/拉曼吸收峰位和吸收强度 (Qiao *et al.*, 2019; Zheng *et al.*, 2022)。世界各产地的祖母绿通常呈现出不同的碱金属含量, 因而呈现出不同样式的通道水谱学特征, 可以作为产地鉴别的辅助证据。红外光谱的常用测试仪器为傅里叶变换红外光谱仪, 可以配

备显微镜头及各种光学部件,常用测试方法有反射法、透射法和压片法。拉曼光谱的常用测试仪器为激光(共焦)拉曼光谱仪。

对于不同产地的祖母绿,其类质同象替代程度和微量元素含量具有较大差异。受成矿条件和成矿流体成分控制,不同产地祖母绿的痕量元素常有显著差异,从而具有产地鉴定意义,因此祖母绿的成分特征也常被称为成分指纹。祖母绿的化学成分常用以下几种方法进行分析测定:①X射线荧光能谱仪(ED-XRF),该方法可用于确定样品的主要元素种类和相对丰度,如需定量分析需使用基质校正。其优点在于快速及无损,缺点在于灵敏度较低,检测限较高且无法测定部分轻量元素;②激光诱导击穿光谱仪(LIBS),该方法的优点是仪器轻便、测试快捷、对样品预处理要求较低、测试元素范围广和可以检出祖母绿中的轻量元素Li、Be等,缺点是微损、定量分析受限;③电子探针分析(EMPA),该方法常用于测定矿物的主量成分,分析结果通常以氧化物的含量给出,其优点是无损且精度较高,缺点为分析轻量

元素时准确度较差、样品需制备为光薄片(也可进行原位分析)并进行导电性预处理;④激光剥蚀-电感耦合等离子质谱仪(LA-ICP-MS),该方法是近年来常用的一种测定矿物主微量元素浓度的高精度分析方法,其优点是极高的精度、广泛的元素分析范围和简单的样品处理要求,缺点为测试过程对样品有轻微损伤,会产生直径50 μm左右的剥蚀坑;⑤二次离子质谱仪(SIMS),该方法也是近年来常用的一种微区分析技术,其优点与LA-ICP-MS类似,都具有高精度的特点,但相较之下,SIMS是一种具有更高空间分辨率的表面分析技术。

3 常规宝石学性质与产地鉴别

祖母绿的常规宝石学参数如折射率和比重能用于确定宝石种属,但通常不具备明显的产地鉴别作用,宝石学参数中的折射率、荧光和滤色镜(CCF)下反应对某些产地的祖母绿具有一定的指示意义。全球各产地祖母绿的宝石参数见表1。赞比亚Kafubu

表1 世界各产地祖母绿常规宝石学参数表
Table 1 Gemological parameters of emeralds from various origins worldwide

产地	非常光折射率(N_{e})	常光折射率(N_{o})	双折率(DR)	比重(SG)	荧光	CCF
阿富汗 Panjshir Valley	1.570~1.582	1.577~1.590	0.006~0.010	2.72~2.89	惰性	粉-强红色
阿富汗 Korgun, Laghman	1.580	1.588	0.008	2.74	惰性	-
埃及 Zabara-Um	1.581	1.588	0.007	2.62~2.73	惰性-弱黄绿色	-
埃塞俄比亚 Halo-Shakiso	1.569~1.584	1.580~1.593	0.008	2.68~2.76	惰性	-
奥地利 Habachtal	1.576~1.584	1.582~1.591	0.006~0.007	2.73	-	-
澳大利亚 Poona	1.572~1.573	1.577~1.578	0.005~0.006	2.68~2.71	-	-
巴基斯坦 Mingora, Swat	1.578~1.593	1.584~1.600	0.006~0.011	2.68~2.82	惰性	粉-强粉色
巴西 Anage, Bahia	1.576	1.584	0.008	2.80	-	-
巴西 Brumado, Bahia	1.573	1.579	0.006	2.83	-	-
巴西 Carnaiba, Bahia	1.576~1.583	1.582~1.590	0.005~0.008	2.70~2.72	-	-
巴西 Fazenda Bonfim, Rio Grande do Norte	1.578~1.583	1.587~1.591	0.008~0.009	2.72~2.74	惰性	粉-红色
巴西 Itabira (Capoeirana), Minas Gerais	1.576~1.584	1.582~1.584	0.006	2.71~2.73	惰性	无
巴西 Itabira (Belmont), Minas Gerais	1.574~1.580	1.582~1.590	0.004~0.009	2.72~2.74	-	-

续表 1
Continued Table 1

产地	非常光折射率(<i>Ne</i>)	常光折射率(<i>No</i>)	双折率(DR)	比重(SG)	荧光	CCF
巴西 Paraná, Rio Grande do Norte	1.580~1.583	1.590	0.007~0.010	2.74	惰性	无反应
巴西 Piteiras, Minas Gerais	1.573~1.580	1.580~1.588	0.006~0.008	2.65~2.78	惰性	-
巴西 Salininha, Pilao Arcado, Bahia	1.583	1.589	0.006	2.70	-	-
巴西 Santa Terezinha, Goiás	1.579~1.587	1.581~1.589	0.008	2.70	-	无反应或粉色
巴西 Socoto, Bahia	1.579~1.582	1.587~1.590	0.007~0.009	2.67~2.72	-	-
俄罗斯 Malyshewa, Ural	1.572~1.590	1.575~1.590	0.006~0.009	2.64~2.75	-	-
哥伦比亚 Chivor, EEB	1.565~1.575	1.571~1.579	0.005~0.007	2.65~2.73	-	-
哥伦比亚 Coscuez, WEB	1.574~1.578	1.580~1.584	0.006	2.61~2.71	-	-
哥伦比亚 Maripi, WEB	1.575	1.585	0.010	2.70	-	-
哥伦比亚 Mucho, WEB	1.564~1.573	1.570~1.580	0.005~0.008	2.70	-	强粉红色
哥伦比亚 Gachala, EEB	1.570	1.576	0.006	2.70	-	-
哥伦比亚 Pacho	1.570	1.576	0.006	2.70	-	-
哥伦比亚 Yacopí, WEB	1.569	1.579	0.010	2.70	-	-
哈萨克斯坦 Delbegetey	1.558~1.562	1.566~1.570	0.008	2.65	惰性-弱红色	-
津巴布韦 Sandawana	1.584~1.587	1.589~1.594	0.006~0.008	2.72~2.77	-	-
马达加斯加 Mananjary	1.582~1.585	1.588~1.592	0.006~0.010	2.68~2.77	-	-
美国 Hiddenite	1.581	1.588	0.007	2.73	-	-
莫桑比克 Maria	1.585	1.593	0.008	2.73	-	-
南非 Leydsdorp	1.583	1.594	0.006~0.007	2.75	-	-
尼日利亚 Gwantu, Kaduna	1.560~1.567	1.570~1.578	0.005~0.011	2.60~2.68	惰性	-
挪威 Byrud, Eidsvoll	1.560~1.583	1.578~1.590	0.007~0.008	2.75~2.76	惰性	-
坦桑尼亚 Lake Manyara	1.576~1.581	1.582~1.590	0.006~0.009	2.69~2.75	-	-
印度 Rajgarh, Rajasthan	1.575~1.585	1.583~1.593	0.005~0.012	2.69~2.75	惰性	无反应
赞比亚 Kafubu	1.578~1.593	1.585~1.602	0.006~0.010	2.71~2.81	惰性	无反应
赞比亚 Musakashi	1.572~1.578	1.580~1.582	0.006~0.008	-	-	粉色
中国 新疆达布达	1.574~1.582	1.580~1.588	0.005~0.008	2.56~2.76	-	无反应-粉色
中国 云南大丫口	1.574~1.582	1.579~1.589	0.004~0.008	2.62~2.71	惰性	无反应

EEB 为哥伦比亚东部祖母绿成矿带; WEB 为哥伦比亚西部祖母绿成矿带; - 表示文献中未公布相关数据; 数据来源同表 2。

祖母绿由于晶格中 Al 替代程度较高,显示出较高的折射率, No 可达 1.602, 比重可达 2.81, 尼日利亚祖母绿 Al 替代程度较低, Ne 可低至 1.560, 比重为 2.60~2.68。此外,阿富汗 Panjshir、巴基斯坦 Swat 和哥伦比亚祖母绿在 CCF 下呈粉色至强粉红色,其他产地祖母绿大部分无变化。

4 祖母绿包裹体与产地鉴别

祖母绿包裹体丰富,既为其品质带来困扰,却也有利于产地溯源。祖母绿产地鉴别的第一步骤通常为包裹体的显微观察,包裹体可以初步分为流体包裹体和矿物包裹体两类,此外,常见的内部特征还有色带、生长纹等。不同产地祖母绿的包裹体特征总结见表 2。祖母绿的包裹体种类与成矿构造环境、成矿流体组分、围岩类型及同世代结晶矿物种类息息相关,因此矿床类型和祖母绿包裹体有密切联系。

祖母绿矿床类型早期被简单分为热液/变质型(哥伦比亚、阿富汗和中国新疆等祖母绿矿床)和片岩型(赞比亚、俄罗斯等祖母绿矿床),以区分哥伦比亚和其他祖母绿,并总结了相应包裹体特征(Sae-seaw *et al.*, 2019)。但随着巴基斯坦 Swat 等新祖母绿矿床的研究深入,部分祖母绿矿床表现出变质型和片岩型的双重特征。Giuliani 等(2019)根据地质环境将祖母绿矿床划分为 I 型(构造-岩浆型)和 II 型(构造-变质型),又进一步根据围岩类型(基性-超基性岩、沉积岩、变质岩)划分了 A、B、C 3 种亚型,新的矿床分类体系显然更有助于理解各产地祖母绿的包裹体特征。总体而言,II 型矿床祖母绿的成矿流体盐度较高,围岩多为页岩、角砾岩、泥岩和大理岩等,包裹体常见碳酸盐矿物、石墨、黄铁矿及含石盐子晶的三相包裹体等;I 型矿床祖母绿的含矿围岩为基性-超基性岩,祖母绿赋存在伟晶岩脉中或与围岩的接触带上,具有明显的矿物分带,祖母绿常见的特征包裹体有云母、电气石、角闪石、石英及矩形或针管状两相流体包裹体等。

除包裹体种类外,包裹体的可见频率对产地鉴别有重要影响。表 2 在描述各产地包裹体时,将包裹体频率初步分为“常见”“偶见”(可见)和“罕见”(少见)。该简单分类基于前人研究观察结果,具有时效性和经验性。“常见”类包裹体代表出现频率较高,如云母、黄铁矿、管状流体包裹体、矩形包裹体

等,但通常不具备产地鉴别意义或者有多种产地来源可能性,也存在少数“常见”的鉴定性包裹体,如哥伦比亚祖母绿中大尺寸($>500 \mu\text{m}$)的三相包裹体;“偶见”类包裹体指示在显微观察中偶尔可以观察到,如透闪石/阳起石、萤石、赤铁矿、钛铁矿、氟碳钙铈矿和带晕彩干涉色的薄膜面等,部分种类具有产地鉴别意义;“罕见”类包裹体通常难以在已抛磨宝石及显微观察的条件下观察并确定种属,通常只能在宝石薄片及高倍数的背散射电子图像中发现,如挪威祖母绿中的磷钪矿、津巴布韦/巴基斯坦祖母绿中的辉砷镍矿和大丫口祖母绿中的毒砂等,这类包裹体很难用作产地鉴别。此外,同一矿物在不同产地祖母绿中的出现频率可能大相径庭,如云母在哥伦比亚祖母绿中罕见而在巴西祖母绿中极常见。下面将简单分述几个重要产地祖母绿的包裹体特征。

4.1 哥伦比亚祖母绿包裹体特征

哥伦比亚祖母绿最典型的包裹体为锯齿状三相包裹体(图 2a),内含 1 个气泡、1 个大的无色立方晶体(多为石盐或钾盐),可能还有较小的碳酸盐子晶,尺寸在 $100 \mu\text{m} \sim 1 \text{ mm}$ 之间,除锯齿状外观外,还可能呈现拉长形、“卡脖子”形及各种不规则外形。在很长一段时间内,哥伦比亚祖母绿的气液固三相包裹体都被认为是其产地独有,直到阿富汗 Panjshir、新疆达布达、赞比亚 Musakashi 等多个产地的祖母绿中观察到大量相似外观的三相包裹体,这一结论才遭受质疑。尽管如此,大尺寸($>500 \mu\text{m}$)的锯齿状三相包裹体在其他产地中仍比较少见,结合其在哥伦比亚祖母绿中的出现频率,依然可以作为产地的鉴定性包裹体(Saesew *et al.*, 2014, 2019)。

近年来,研究表明哥伦比亚东西成矿带的多相包裹体各相组分存在一定差异,EEB 的祖母绿气相成分一般为 $\text{CO}_2 + \text{N}_2$,而 WEB 可能还存在 CH_4 ; EEB 祖母绿固相子晶一般为石盐或碳酸盐矿物,而 WEB 可能出现氟碳钙铈矿和菱铁矿。此外,EEB 祖母绿的盐度、最低封闭温度、 CO_2 均一温度均低于 WEB 祖母绿(Jiménez Guevara, 2017; García Toloza *et al.*, 2021)。

哥伦比亚祖母绿的矿物包裹体也十分丰富,以碳酸盐矿物+黑色页岩碎屑或黄铁矿+黑色页岩碎屑为产地特征矿物包裹体组合(图 2b)。氟碳钙铈矿也是哥伦比亚 Muzo 祖母绿的鉴定性包裹体,具有橙红色的外观(图 2c)。此外,哥伦比亚祖母绿中长

表 2 世界各产地祖母绿包裹体特征表

Table 2 Inclusions in emeralds from various origins

	矿物包裹体	流体包裹体	其他包裹体	文献来源
阿富汗 Panjshir Valley	矿物包裹体较少,有黄铁矿、碳酸盐矿物、长石、褐铁矿、独居石/绿帘石、金红石、锂辉石、绿柱石、块状和片状的褐色赤铁矿、点群分布的黑色矿物、石英、电气石	常见三相流体包裹体,轮廓主要为拉长针状、不规则状、长管状,通常含有多个子晶,可多达8个,气相为CO ₂ ,液相为NaCl-H ₂ O,固相为石盐、钾盐、碳酸盐矿物;锯齿状三相包裹体具有1个圆形气泡和多个子晶,可见长针状三相流体包裹体呈一组平行排列分布;两相流体包裹体, H ₂ O-NaCl-CO ₂ ,轮廓为负晶形和不规则状;平行c轴的生长管或细针	平行c轴的致密的生长线,部分六边形横截面上可见六边形色带或核心,常见黄褐色矿物黄钾铁钒和铁质矿物,呈土状光泽	Bowersx <i>et al.</i> , 1981; Saesew <i>et al.</i> , 2014, 2019; 郭鸿舒, 2021; Krzemnicki <i>et al.</i> , 2021a; Chen <i>et al.</i> , 2022
阿富汗 Korgun, Lagman	可见小型不规则或矩形两相或多相包裹体,中空管道较粗,部分由石墨填充	常见金云母、透闪石	偶见无色六角形区,平行c轴的密集生长线,大量微片垂直于c轴,线状分布的“灰尘”——微粒	Krzemnicki <i>et al.</i> , 2021a
埃及 Zabara-Um	部分愈合的裂缝和气液两相包裹体,平行于c轴的生长管	半透明棕色片状黑云母包裹体,透闪石	Jennings <i>et al.</i> , 1993	
埃塞俄比亚 Halo-Shakis	常见短柱状、不规则和拉长形的两相气液流体,包裹体可见具有两种液相和圆形气泡的三相包裹体,具有颗粒状边缘的两相流体包裹体,生长管道和细针	常见大量褐色板状云母,可见斜绿泥石、磁铁矿、尖晶石、方解石、石英、滑石	偶见钉头状包裹体由流体包裹体和矿物组成,微粒和星形薄膜,卷曲状内部生长纹和平行棱柱面的六边形色带	Ventriest and Wongrawang, 2018; Karampelas <i>et al.</i> , 2019; Saesew <i>et al.</i> , 2019; Huang <i>et al.</i> , 2023
奥地利 Habachtal	平行c轴的三相流体包裹体,固相可能为菱镁矿、锂云母、石英和石墨	偶见黑云母、金云母、白云母、绿泥石、阳起石、滑石、斜长石、绿帘石、黝帘石,罕见石英、钾长石、方解石、硅铍石、鳞灰石、电气石、榍石、金红石、锆石、磁铁矿、黄铁矿、铬铁矿、钛铁矿、黄铜矿、白钨矿、石墨	Gubelin, 1982; Thomas <i>et al.</i> , 2020	
澳大利亚 Poona	黑云母、白云母、磷灰石、萤石、锡石、辉钼矿			Gubelin, 1982
巴基斯坦 Mingra, Swat	常见两相流体包裹体沿部分愈合裂隙分布,通常呈拉长状、“卡脖子”状或不规则状;罕见三相流体包裹体,轮廓呈六边形,气相为CO ₂ +N ₂ ±CH ₄ ,液相为NaCl-H ₂ O,固相为菱镁矿;面纹状愈合裂隙	矿物包裹体丰富,团簇状菱镁矿和磁铁矿、浑圆状白云石、石英和萤石晶体、片状晶体、块状菱铁矿和滑石晶体、片状云母、簇状长石,还可见尖晶石、铬铁矿、石墨、铁白云石、角闪石、方解石、黄铁矿、阳起石、金红石,少见绿泥石、顽火辉石、镍蛇纹石、磁黄铁矿、镍黄铁矿、辉钼矿、辉砷镍矿	可见不同类型的生长色带:六边形或平行底座面的平直色带,带干涉色的超薄膜,阶梯状或之字形生长纹	Gubelin, 1982; 张蓓莉等, 2012; Schwarz <i>et al.</i> , 2015; Khan, 2018; 郭鸿舒等, 2019; 郭鸿舒, 2021

续表 2-1
Continued Table 2-1

矿物包裹体	矿物包裹体	其他包裹体	文献来源
巴西 Carnaíba, Bahia 常见丰富的气液两相流体包裹体,形态主要为絮状、星点状和管状,罕见气液固三相包裹体	常见板状、片状发育良好的云母、绿泥石,可见棱柱自形长石,不透明圆形或六角形轮廓的辉钼矿片,橘红色的红铁矿、透明柱状透闪石、阳起石、极细针状褐帘石,无色透明棱柱状磷灰石、棱柱状石英、黄色金属光泽的黄铁矿	可见平行于晶体柱面生长纹、之字形平行生长条纹,生长阶梯形	Gubelin, 1982; Schwarz and Eich, 1989
巴西 Fazenda Bufim, Rio Grande do Norte 常见愈合裂隙中有大量矩形或逗号状两相流体包裹体,可见含 CO ₂ 大气泡的负晶;平行排列的矩形、长矩形和管状两相流体包裹体,气相为 H ₂ O-CO ₂ ,液相为 H ₂ O;罕见三相流体包裹体,固相为碳酸盐矿物或云母	可见浑圆状斜长石、板片状金云母,薄片状赤铁矿,成群分布的石英微粒	Zwaan <i>et al.</i> , 2012; Santiago <i>et al.</i> , 2018	
巴西 Itabira, (Capoeirana), Minas Gerais 常见细针状生长管,两相、三相流体包裹体,可见与 c 轴平行的短柱状原生负晶	常见透明-半透明的灰褐色板片状云母,可见透明白色近圆形的方解石或白云石,包裹体较 Belmont' 更少	Epstein, 1989	
巴西 Itabira (Belmont), Minas Gerais 常见丰富的两相流体包裹体,形态为管状板块状,矩形外观,平行或垂直 c 轴排列,大量富集形成雨丝效应甚至至猫眼效应,可见含方解石簇的生长管,两种不混溶液相的不规则三相包裹体(L-L-G),三相负晶包裹体(L-L-G),星点状裂隙,罕见三相流体包裹体(S-L-G)	常见同生棕褐色六边形板片状金云母和原生暗褐色圆形拉长形金云母,可见磷灰石、石英、磁铁矿、铬铁矿、尖晶石、方解石、黄铁矿、透闪石、白云石、中长石	Gubelin, 1982; Hänni <i>et al.</i> , 1987; Saesaw <i>et al.</i> , 2019;	
巴西 Paraná, Rio Grande do Norte 常见丰富的气液两相流体包裹体	常见绿色的六边形板状云母	Araújo Neto <i>et al.</i> , 2019	
巴西 Piteiras, Minas Gerais 流体包裹体丰富,常见大量平行于 c 轴的气液两相流体包裹体,呈管状、圆形、拉长形和负晶,形成雨丝状包裹体,流体包裹体的相态组合可以为: L _{H₂O} +G _{H₂O} 、L _{H₂O} +G _{H₂O} +S、L _{CO₂} +G _{CO₂} 、H ₂ O+L _{CO₂} +G _{CO₂} +S	可见六边形同心生长环带	Lynch <i>et al.</i> , 2014	
巴西 Santa Terezinha, Gias 常见长方形、近圆形不规则长条形的两相流体包裹体;可见 S-L-G 三相流体包裹体,固相为碳酸盐、镁铬铁矿和金云母等	矿物包裹体丰富,常见大量自形或圆形黄铁矿、白色丝状滑石片、黑色圆形铬铁矿、菱面体方解石、淡红色的扁平状赤铁矿,还可见云母、角闪石(透闪石和阳起石)、长石、磁黄铁矿、黄铜矿、镍黄铁矿、石英、钛铁矿、金红石、尖晶石、碳酸盐(白云石)、菱镁矿、镁白云石、菱铁矿、霰石)、钛铁矿、针铁矿	Cassedanne and Sauer, 1984; Schwarz <i>et al.</i> , 2015	

续表 2-2
Continued Table 2-2

矿物包裹体	矿物包裹体	其他包裹体	文献来源
巴西 Socoto, Bahia	常见大量的两相流体包裹体、平行 c 轴排列成串状，产生雨丝效应或乳状效应；罕见三相包裹体(S-L-G)；可见极细圆盘状裂隙平行于底座面	矿物包裹体更常见不同形态棕色黑云母·金·云母片·透明滑石片·绿色绿泥石·针状或棍状透闪石/阳起石·棕色棱柱状褐帘石·磷灰石·柱状石英·长石。此外还有不规则形状的碳酸盐(方解石、白云石)、电气石、赤铁矿、辉钼矿、黄铁矿、铬铁矿、绿柱石	可见由矿物(云母、碳酸盐、长石等)富集形成的黑色同心环状核区 Schmetz et al., 1990
俄罗斯 Malysheva, Ural	常见平行 c 轴的生长管、拉长流体包裹体及板状矩形两相流体包裹体；可见极细晕彩针；少见三相包裹体(石盐/二氧化碳·盐水溶液)；偶见带有颤动状同心光环的流体包裹体	常见板状、长条状和不规则状棕色金云母，棍状或针状角闪石；此外可见金红石、滑石·铬铁矿·磷灰石、萤石、硅酸盐·金·绿柱石·电气石·独居石、铬铁矿·榍石·锐钛矿	Schmetz et al., 1991; Burlakvo and Burlakvo, 2018; Karampelas et al., 2019; Palke et al., 2019; Saeseaw et al., 2019
哥伦比亚 Chivor, EEB	常见典型锯齿状三相流体包裹体，尺寸在 100 μm ~1 mm 之间，大于 500 μm 的三相包裹体具有产地鉴别意义	偶见蝶翅效应	Gubelin, 1982; 张岱莉等, 2012; Weldon et al., 2016; Sesaw et al., 2019
哥伦比亚 Coscuez	常见锯齿状多相包裹体，包含 1 个气泡、1 个大的无色立方晶体(比气泡大)，可能还有较小的子晶体群，大于 500 μm 的三相包裹体具有产地鉴别意义，部分愈合裂隙	常见含碳的“煤”状包裹体，可能为黑色页岩残余；偶见方解石·长石·黄铁矿·石英·重晶石·萤石和磷灰石	Ringsmud, 1986; Saeseaw et al., 2014, 2019; Karampelas et al., 2019; Romero Ordóñez et al., 2021
哥伦比亚 Muzo, WEB	常见锯齿状多相包裹体中有 1 个气泡，气泡中有 2 个立方晶体和 1 个微小的深色不透明晶体，大于 500 μm 的三相包裹体具有产地鉴别意义	常见长石·碳酸盐·石英·白云母·萤石·黑色页岩残余·磷酸盐包括：方解石·白云石·铁·白云石·偶见鉴定性的氟碳铈矿，可见石膏·磷灰石·绿柱石·钻铁矿·磁黄铁矿·闪锌矿·有机物	Gubelin, 1982; 张岱莉等, 2012; Saeseaw et al., 2014, 2019; Romero Ordóñez et al., 2021
哈萨克斯坦 Delbegetey	常见平行于 c 轴生长的两相流体包裹体，有时呈负晶形，组成为 $\text{CO}_2\text{-CH}_4\text{-H}_2\text{O}\text{-NaCl}$ ，可见不规则形态的大气泡，常见被破坏的原生流体包裹体，常呈长方形；半愈合裂隙中包含细小的包裹体	可见角闪石·镁铁闪石·钠长石·磷灰石·金云母·方解石·白云石·石英·锆石·金红石·辉砷镍矿	Gavrilenko et al., 2006
津巴布韦 Sandawana	常见富含液态二氧化碳和水的三相包裹体；可见三相包裹体： $\text{H}_2\text{O}\text{-CO}_2\text{-NaCl-Carbonate}$	可见角闪石·碳酸盐·金云母·黑云母·滑石·石英·重晶石	Gubelin, 1982; Kanis et al., 1991; Zwaan et al., 1997；林默青, 2013
马达加斯加 Mananjary	常见矩形两相流体包裹体，可见具有相对较大气泡的不规则两相包裹体，少见气液固三相包裹体	可见棕色云母·透闪石/阳起石·电气石·碳酸盐·长石·滑石·绿柱石·绿泥石·针铁矿·褐铁矿·钛重晶石·赤铁矿·榍石·硼镁铁矿	Vapnrik et al., 2005; Andrianjakayah et al., 2009
		色带；通常为 1 个浅色的核心和 1 个深色的外部区域；可见生长条纹平行于棱柱面	Schwarz and Henn, 1992; Zwaan et al., 1997；林默青, 2013；Karampelas et al., 2019；Pardieu et al., 2020

续表 2-3
Continued Table 2-3

		矿物包裹体	其他包裹体	文献来源
莫桑比克 Maria	常见平面状排列的椭圆形、不规则形气液两相包裹体; 可见包含两种不混溶液相的三相包裹体 $L_{H_2O}-L_{CO_2}$ - G_{CO_2} ;罕见气液固三相包裹体,内含一个较大的苏打 石和一个较小的方解石	常见黑云母、磷灰石和石英,可见赤 铁矿、黄铁矿、磁黄铁矿、皓石、辉钼 矿和方铅矿、白钨矿、重晶石、纤铁 矿、斜绿泥石、硅镁石	薄片或者“书页状”的外观,深棕色或 者微带红色调的富铁黑云母,无色透 明的长石、无色/紫色萤石、黑色片状 金属光泽钛铁矿,无色透明或淡黄色 的独居石包裹体,此外可见石英、电气 石,可见氟钠镁铝石、绿柱石、金红 石、尖晶石(较少)	Gubelin, 1982; Vapnik and Moroz, 2002
南非 Leydsdrp	常见锯齿状、面纱状的半愈合裂隙,非常特征;锯齿 状、管状、钉状,不规则形状两相流体包裹体;可见丰 富的三相包裹体,通常为管状锯齿状和不规则状,可 能包含多个晶体;卡脖子状包裹体	见于六边形色带	Schwarz, 1996; 林默青, 2013	
尼日利亚 Gwantu, Kaduna	常见锯齿状、面纱状的半愈合裂隙,非常特征;锯齿 状、管状、钉状,不规则形状两相流体包裹体;可见丰 富的三相包裹体,通常为管状锯齿状和不规则状,可 能包含多个晶体;卡脖子状包裹体	薄片或者“书页状”的外观,深棕色或 者微带红色调的富铁黑云母,无色透 明的长石、无色/紫色萤石、黑色片状 金属光泽钛铁矿,无色透明或淡黄色 的独居石包裹体,此外可见石英、电气 石,可见氟钠镁铝石、绿柱石、金红 石、尖晶石(较少)	可见六边形色带	Gubelin, 1982; Rondeau <i>et al.</i> , 2008
挪威 Byrad, Eidsvoll	常见多相包裹体,呈破碎矩形、不规则形态,气相: CH_4-H_2O ,液相: H_2O ,固相:石盐、钾盐、方解石/方铅 矿、闪锌矿、磁黄铁矿、锡石、磷灰石	可见黄铁矿	可见黄铁矿	Gubelin, 1982; Rondeau <i>et al.</i> , 2008
坦桑尼亚 Sumbawanga	愈合裂隙中成群分布微小流体包裹体,常见纯液相 CO_2 流体包裹体及 H_2O-CO_2 液相不混溶包裹体,少 见气液固三相包裹体	可见石英、绿柱石、硬石膏、富钙的 铝云母、伊利石、日光榴石、硅铍石、 羟硅铍石	可见镁方解石、菱镁矿、霞石、方解 石、石英、苏打石、金云母、滑石、海绿 石、斜长石和蓝柱石	Moroz <i>et al.</i> , 2001; 林默青, 2013
坦桑尼亚 Lake Manyara	常见气液两相流体包裹体,可见三相包裹体,固相包 含多个子晶,可能为菱镁矿、方解石、文石、白云石、重 碳酸盐、石英和金绿宝石,占比超过50%,液相为 H_2O + CO_2 ,气相为 CO_2	可见镁方解石、菱镁矿、霞石、方解 石、石英、苏打石、金云母、滑石、海绿 石、斜长石和蓝柱石	可见镁方解石、菱镁矿、霞石、方解 石、石英、苏打石、金云母、滑石、海绿 石、斜长石和蓝柱石	Gubelin, 1982; Moroz <i>et al.</i> , 2001; 张蓓莉等, 2012; 林默 青, 2013
印度 Rajgarh, Rajasthan	常见两相流体包裹体,外观为矩形、管状或不规则形 状;可见六边形三相和多相流体包裹体;多相包裹体 液相: H_2O/H_2O+CO_2 ,气相: CO_2/CO_2+CH_4 ,固相: 金云母-菱镁矿-白云石,可见一组平行于 c 轴的管状包 裹体和针状包裹体	可见片状的金云母、钠长石、黑色长 柱状的石英、浑圆状的碳酸盐矿物、 滑石和霞石	可见片状的金云母、钠长石、黑色长 柱状的石英、浑圆状的碳酸盐矿物、 滑石和霞石	Qin <i>et al.</i> , 2022

续表 2-4
Continued Table 2-4

	矿物包裹体	其他包裹体	文献来源
赞比亚 Kagem, Kafubu	常见羽毛状次生裂隙; 常见部分愈合的裂隙, 包含方形、矩形或不规则形状的两相或三相流体包裹体; 常见平行排列的管状或矩形原生两相或三相流体包裹体, 面相为碳酸盐; 常见两相矩形流体包裹体, 组分为气相: $\text{CO}_2 + \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$, 液相: H_2O ; 偶见三相矩形流体包裹体, 组分为气相: CO_2 , 液相: H_2O 固相: 碳酸盐矿物; 偶见三相六边形包裹体, 组分为气相: $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$, 液相: H_2O , 固相: 菱铁矿-菱铁矿; 偶见内含 CO_2 和 CH_4 大气泡的独立负晶; 常见大量平行排列的反光薄片, 内含残余流体	常见各种褐色至深褐色片状金云母、红色点状或片状赤铁矿和黑色不透明磁铁矿; 透明的透闪石/阳起石针; 偶见墨绿色柱状角闪石、柱状或方形电气石、枝状软锰矿/磁铁矿/钛铁矿、自形氟磷灰石、石英、绿泥石、萤石、橙红色铌金红石; 少见, 方解石, 黄铁矿、滑石、重晶石、长石、榍石、绿柱石、锆石、海绿石、金绿宝石、珍珠云母、褐铁矿、纤蛇纹石	Gubelin, 1982; Zwaan <i>et al.</i> , 2005; Saesaw <i>et al.</i> , 2014; Karampelas <i>et al.</i> , 2019; Zhang and Yu, 2023a
赞比亚 Musakashi	常见含多个子晶的三相包裹体, 组分 $\text{CO}_2 + \text{N}_2 + \text{石盐} + \text{方解石}$, 常见平行 <i>c</i> 轴的生长管	矿物包裹体少见, 方解石、假象赤铁矿、冰晶石	Saesaw <i>et al.</i> , 2014
中国 新疆达布达	常见丰富的两相或多相流体包裹体; 锯齿状三相流体包裹体, 包含 1 个透明立方体状晶体和 1 个气泡; 拉长形三相流体包裹体, 内含 1 个方形晶体和 1 个圆形晶体	常见白云石, 可见石英、正长石、少量磷灰石、赤铁矿	Saesaw <i>et al.</i> , 2014; Saesaw <i>et al.</i> , 2019; Cui <i>et al.</i> , 2020
中国 云南麻栗坡大丫口	常见丰富的气液两相流体包裹体, 呈椭圆状、米粒状、长针状、管状、“卡脖子”状、撕扯状、锯齿状及不规则状外貌, 以富液相型为主, 组分液相: $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$, 气相: $\text{CO}_2 - \text{CH}_4 - \text{N}_2$; 可见三相包裹体, 组分液相: $\text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$, 气相: $\text{CO}_2 \pm \text{N}_2 \pm \text{CH}_4$, 固相: 方解石; 可见平行于 <i>c</i> 轴的致密生长管	可见钾长石、钠长石、方解石、萤石、六边形色带及生长环带黑色镁电气石、石英、祖母绿(绿柱石)、黑云母、含钠白云母、白钨矿、磷灰石、榍石、锆石、绿帘石、黄铁矿、毒砂、闪锌矿、方铅矿、透辉石、绿泥石	姜雪等, 2019; 徐镇, 2016; 郑育宁, 2017; Hu and Lu, 2019

S-L-G: 固相-液相-气相。

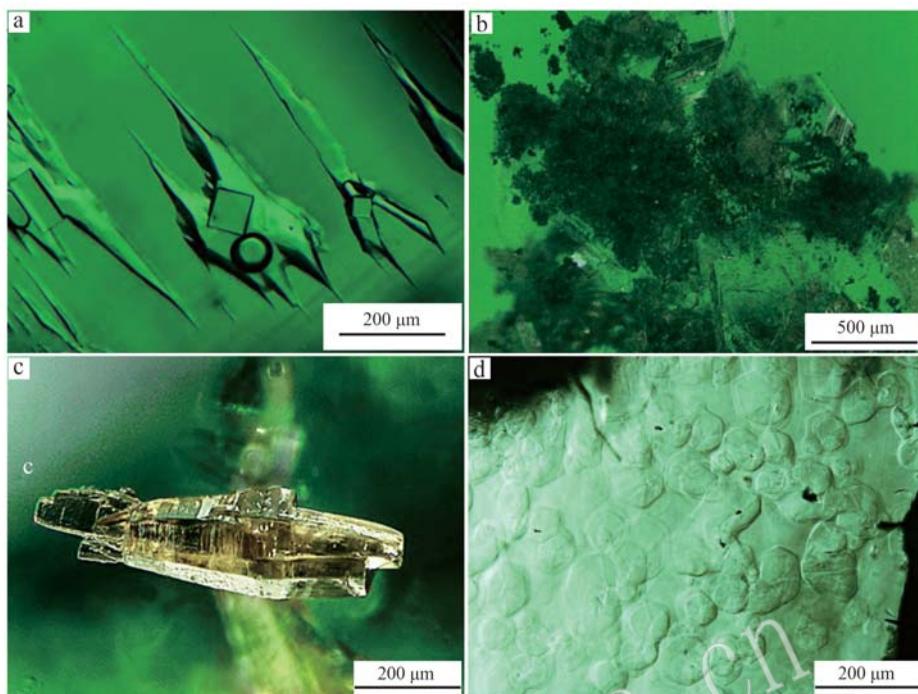


图2 哥伦比亚祖母绿的特征包裹体

Fig. 2 Inclusions of colombian emerald

a—典型锯齿状三相包裹体(据 Weldon *et al.*, 2016); b—特征的碳酸盐+黑色页岩颗粒矿物组合(据张蓓莉等, 2012); c—Muzo 祖母绿中的氟碳铈矿(据 Shigley *et al.*, 2022); d—“蝶翅效应”(据 Saeseaw *et al.*, 2019)

a—typical jagged three-phase inclusion (Weldon *et al.*, 2016); b—typical carbonate + black shale particle mineral assemblage (Zhang Beili *et al.*, 2012); c—parsite in Muzo emerald (Shigley *et al.*, 2022); d—gota de Aceite (Saeseaw *et al.*, 2019)

石、碳酸盐(白云石、方解石、铁白云石)、石英、白云母较常见,还可见磷灰石、石膏、针铁矿、褐铁矿、重晶石、萤石、磁黄铁矿、闪锌矿、有机物(Gubelin, 1982; Ringsrud, 1986; Romero Ordóñez *et al.*, 2021)。

哥伦比亚祖母绿中的“蝶翅效应”(也称为油滴效应, Gota de Aceite)目前也被认为是其产地独有的现象,表现为祖母绿内部搅动状的形貌,高倍放大观察后显示为异于主晶定向的六边形色块(图 2d),可能由生长过程中的不均一性而产生的局部缺陷导致(Ringsrud, 2008; Gao *et al.*, 2017; Sun and Gao, 2022)。“蝶翅效应”微区的不平整外形对光的散射能够使祖母绿颜色更加柔和。

生长纹和色带在哥伦比亚祖母绿中非常常见,方向可能平行于底座面或柱面,呈“之字形”、波浪形或锥形等。哥伦比亚祖母绿的色带通常为六边形环状,表现为无色或浅色核与深色边缘。

4.2 赞比亚祖母绿包裹体特征

赞比亚 Kafubu 祖母绿的典型流体包裹体为矩形两相/三相包裹体(图 3a),气相组分为 $\text{CO}_2 \pm \text{CH}_4 \pm$

H_2O , 液相为 H_2O , 固相为碳酸盐(菱铁矿、菱钴矿)。三相包裹体的外观可能呈矩形或六边形(图 3b、3c、3d)。同时,Kafubu 祖母绿中可见大量管状和不规则形流体包裹体、羽毛状次生裂隙、半愈合裂隙,偶尔可见独立的粒状负晶,内部包含 $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ 大气泡。Kafubu 祖母绿中还常见大量平行排列的反光薄片(图 3e),内含残余流体(Zwaan *et al.*, 2005; Gao *et al.*, 2023; Zhang and Yu, 2023a)。

Kafubu 祖母绿最常见的矿物包裹体为棕色板片状金云母(图 3f)。红色点状或片状赤铁矿及透明的透闪石/阳起石针也易观察到。尽管赤铁矿是一种多产地祖母绿中都可见的矿物,但其在 Kafubu 祖母绿中出现的频率相对较高(图 3g),具备一定产地鉴别意义。此外,还可见柱状或方形电气石、枝状氧化物(图 3h, 磁铁矿、钛铁矿、软锰矿)、自形氟磷灰石、石英、绿泥石、萤石和橙红色铌金红石。方解石、黄铁矿、滑石、重晶石、长石、榍石、锆石、海绿石、金绿宝石、珍珠云母、褐铁矿、纤蛇纹石都被报道过存在于赞比亚祖母绿中,但较少见。

Kafubu 祖母绿的颜色通常较均一,但也可能存

在平行棱柱面的色带。

赞比亚 Musakashi 祖母绿中常见三相包裹体(图 4a、4b),含多个立方石盐子晶及微小透明或暗色晶体,组分为 $\text{CO}_2+\text{N}_2+\text{石盐}+\text{方解石}$,外观常呈锯齿状、拉长形、“卡脖子”状和不规则状,与哥伦比亚祖母绿

的三相包裹体极为相似。此外,平行 c 轴的生长管也极常见(图 4c)。Musakashi 祖母绿中的矿物包裹体较为少见,以无色透明的方解石晶体为主(图 4d),还可见假像赤铁矿、冰晶石(Saesew *et al.*, 2014)。

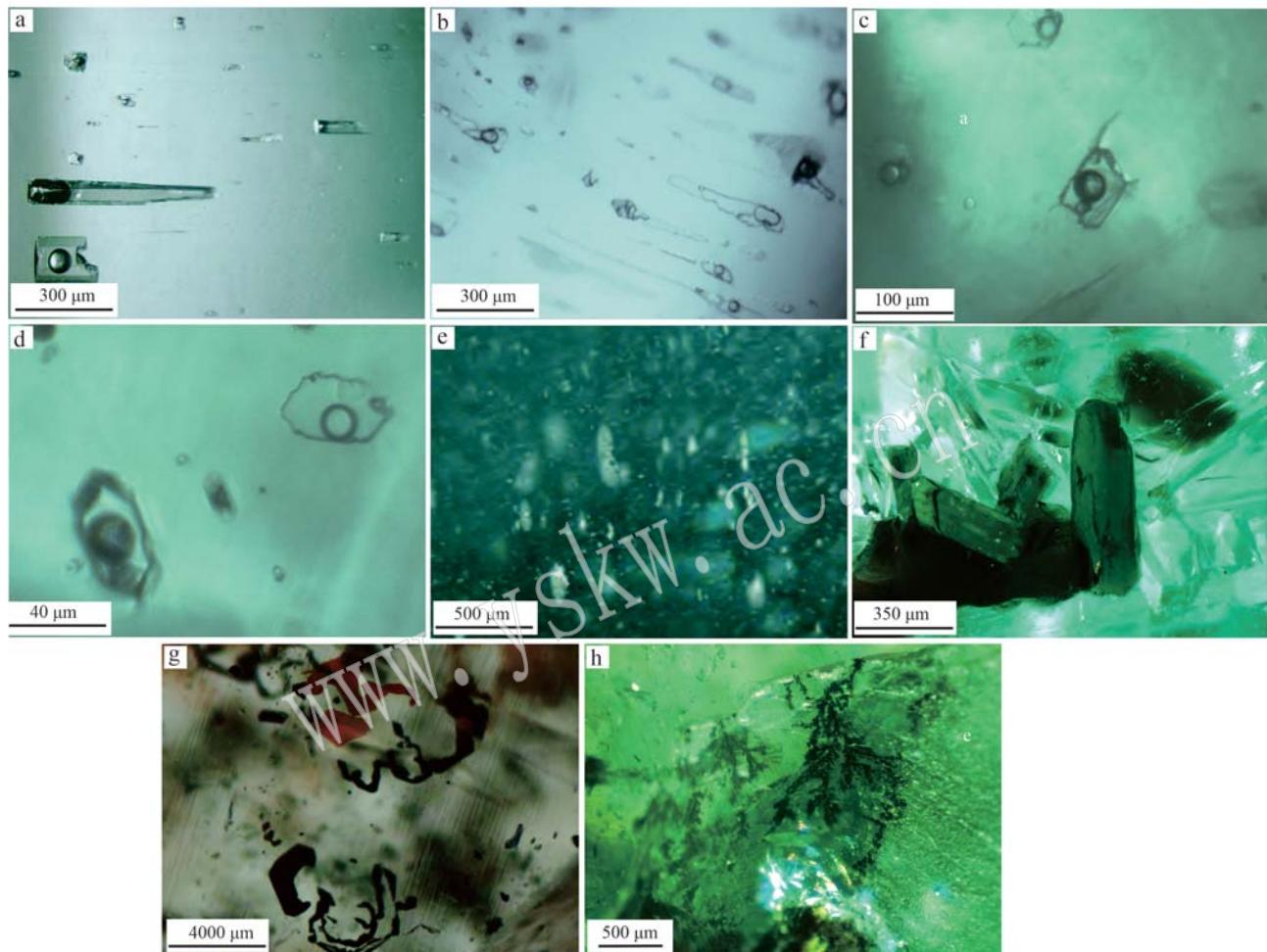


图 3 赞比亚 Kafubu 祖母绿中常见的包裹体

Fig. 3 Common inclusions in Zambian Kafubu emeralds

a—矩形和短管状两相流体包裹体(据 Zwaan *et al.*, 2005); b—不规则多相流体包裹体(据 Saesew *et al.*, 2014); c、d—矩形和六边形三相流体包裹体(据 Zhang and Yu, 2023a); e—平行排列的反光薄片(据 Zwaan *et al.*, 2005); f—板片状金云母和绿泥石(据 Zwaan *et al.*, 2005);

g—红色赤铁矿片和黑色磁铁矿片(据 Zwaan *et al.*, 2005); h—枝状氧化物包裹体(Zhang and Yu, 2023a)

a—rectangular and short-tubular two-phase fluid inclusions (Zwaan *et al.*, 2005); b—irregular multiphase fluid inclusions (Saesew *et al.*, 2014);

c, d—rectangular and hexagonal three-phase fluid inclusions (Zhang and Yu, 2023a); e—parallel-oriented flakes (Zwaan *et al.*, 2005); f—plate-

like phlogopite and chlorite (Zwaan *et al.*, 2005); g—red hematite platelets and black magnetite platelets (Zwaan *et al.*, 2005); h—dendritic oxide

inclusions (Zhang and Yu, 2023a)

4.3 巴西祖母绿包裹体特征

除戈亚斯州 Santa Terezinha 祖母绿矿床外,巴西其他祖母绿矿床都为典型的 I 型矿床,具有相似的地质环境,因而巴西祖母绿具有相似的矿物包裹体种类。米拉斯吉拉斯州的 Itabira 祖母绿的包裹体特

征与其他矿区有一定差异,其内部包裹体以流体包裹体为主,常见丰富的两相流体包裹体,形态为短针状、丝状、管状、板块状或矩形,平行或垂直 c 轴定向排列,大量富集时形成雨丝效应(图 5a、5b),甚至存在两组互相垂直的针状包裹体形成猫眼效应;可见

由两种不混溶液相组成的液-液-气三相包裹体(图5e),少见气-液-固三相包裹体;其矿物包裹体较少,常见棕褐色六边形板片状金云母和原生暗褐色圆形或拉长形金云母(图5d),可见矿物种类

有磷灰石、石英、磁铁矿、铬铁矿、尖晶石、方解石、黄铁矿、透闪石、白云石和中长石(Hänni, 1987; Epstein, 1989; Lynch *et al.*, 2014; Saeseaw *et al.*, 2019)。

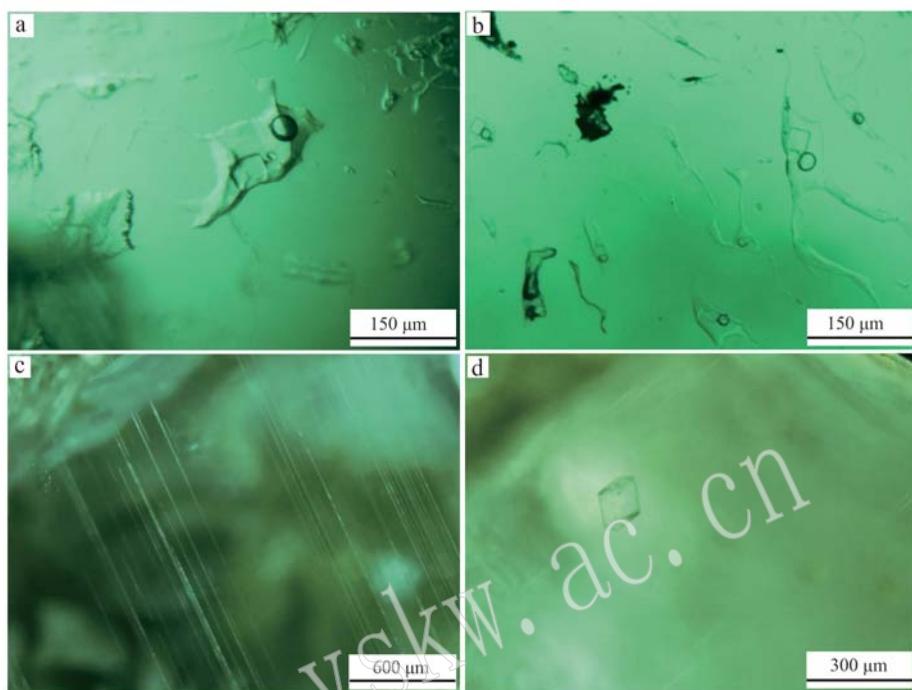


图4 赞比亚 Musakashi 祖母绿中的包裹体

Fig. 4 Inclusions in Zambian Musakashi emeralds

a, b—三相包裹体,内含多个子晶(据 Pardieu *et al.*, 2015); c—平行c轴的生长管(据 Saeseaw *et al.*, 2014); d—方解石包裹体
(据 Saeseaw *et al.*, 2014)

a, b—tree-phase inclusions with multiple daughter crystals (Pardieu *et al.*, 2015); c—parallel growth tubes along the c-axis (Saeseaw *et al.*, 2014); d—calcite inclusion (Saeseaw *et al.*, 2014)

巴伊亚州的Carnaiba和Socoto矿床也常见大量的两相流体包裹体,形态主要为絮状、星点状和管状,或平行c轴排列成串状,产生雨丝效应或乳状效应;可见极细圆盘状裂隙平行于底座面;少见气-液-固三相包裹体;其内部矿物包裹体极常见,包括不同形态暗棕色黑云母/金云母片、透明滑石片、绿色绿泥石、针状或棍状透闪石/阳起石、棕色柱状/针状褐帘石、磷灰石、柱状石英和长石;可见不透明圆形或六角形轮廓的辉钼矿片、橘红色的纤铁矿、黄色金属光泽的黄铁矿。Socoto祖母绿还可见由矿物(云母、碳酸盐、长石等)富集形成的黑色同心环状核区(图5f),具有产地鉴定意义(Schwarz and Eidt, 1989; Schwarz *et al.*, 1990)。

戈亚斯州的Santa Terezinha祖母绿常见长方形、近圆形、不规则长条形的两相流体包裹体;可见气-

液-固三相流体包裹体,固相为碳酸盐、镁铬铁矿和金云母等。其矿物包裹体极其丰富且种类与其他矿区有明显差异,常见大量自形或圆形黄铁矿、白色丝状滑石片、黑色圆形八面体形铬铁矿或尖晶石(图5e)、菱面体方解石、淡红色的扁平状赤铁矿;可见云母、角闪石(透闪石和阳起石)、长石、磁黄铁矿、黄铜矿、镍黄铁矿、石英、钛铁矿、金红石、尖晶石、其他碳酸盐(白云石、菱镁矿、铁白云石、菱铁矿、霰石)、钛铁矿和针铁矿(Cassedanne and Sauer, 1984; Schwarz *et al.*, 2015)。

北里奥格兰德州的Fazenda Bonfim祖母绿常见愈合裂隙中有大量矩形或逗号状两相流体包裹体(图5g)、含CO₂大气泡的负晶(图5h)、平行排列的矩形、长矩形和管状两相流体包裹体,气相为H₂O/CO₂,液相为H₂O;少见三相流体包裹体,固相为碳

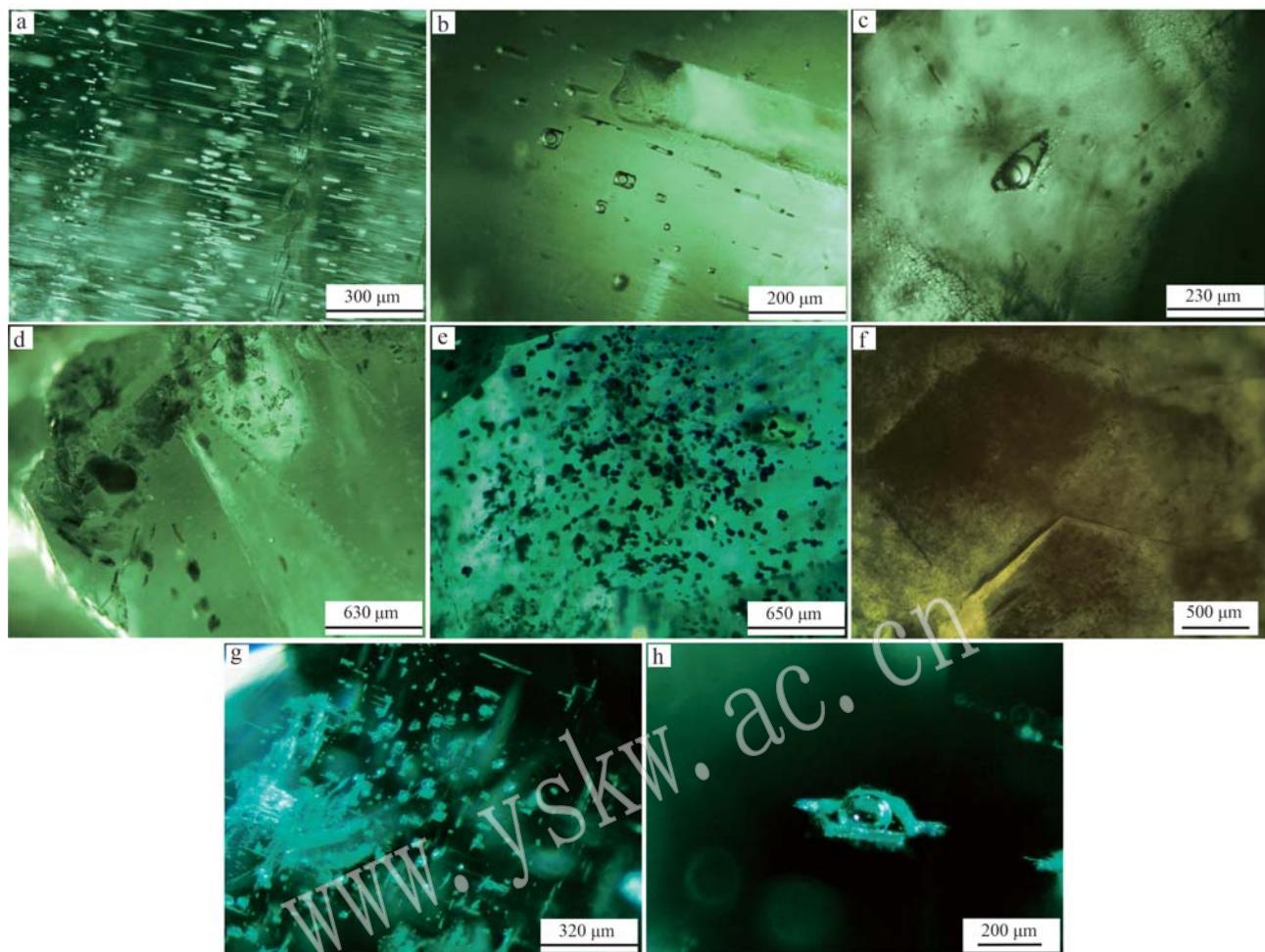


图 5 巴西祖母绿的包裹体

Fig. 5 Inclusions in Brazilian emeralds

a—雨丝状包裹体(据 Saeseaw *et al.*, 2019); b—平行排列的矩形流体包裹体(据 Saeseaw *et al.*, 2019); c—含两种不混溶液相的液-液-气三相包裹体(据 Saeseaw *et al.*, 2019); d—云母包裹体(据 Saeseaw *et al.*, 2019); e—Santa Terezinha 祖母绿中特征的黑色八面体铬铁矿或尖晶石(张蓓莉等, 2012); f—Socoto 祖母绿中同心环状的密集暗色矿物核; g—Fazenda Bonfim 祖母绿中常见的大量矩形或逗号状两相流体包裹体; h—Fazenda Bonfim 祖母绿中含 CO₂ 大气泡的负晶(据 Zwaan *et al.*, 2012)

a—rain-like inclusions (Saeseaw *et al.*, 2019); b—rectangular fluid inclusions arranged in parallel (Saeseaw *et al.*, 2019); c—liquid-liquid-gas three-phase inclusions with two immiscible solution phases (Saeseaw *et al.*, 2019); d—mica inclusions (Saeseaw *et al.*, 2019); e—back octahedral chromite or spinel in Santa Terezinha emerald (Zhang Beili *et al.*, 2012); f—Enrichment of mineral substance in concentric growth-rings in Socoto emerald; g—numerous rectangular or comma-shaped two-phase fluid inclusions in Fazenda Bonfim emerald; h—negative crystals with CO₂ bubbles (Zwaan *et al.*, 2012)

酸盐矿物或云母。其矿物包裹体少见,种类有浑圆状斜长石、板片状金云母,薄片状赤铁矿和成群分布的石英微粒(Zwaan *et al.*, 2012; Santiago *et al.*, 2018)。Paraná 祖母绿常见丰富的气液两相包裹体和褐绿色的六边形板状云母,可见六边形同心生长带(Araujo Neto *et al.*, 2021)。

4.4 阿富汗祖母绿包裹体特征

阿富汗 Panjshir 祖母绿中具有丰富的三相流体

包裹体,形态主要为拉长针状(图 6a)、不规则状、长管状和锯齿状(图 6b),且通常含有多个子晶,数量可达 8 个,具有产地鉴定意义,三相流体包裹体气相为 CO₂,液相为 NaCl-H₂O,固相为石盐、钾盐、碳酸盐(白云石、铁白云石)。Panjshir 祖母绿中两相流体包裹体较为少见,形状为管状、负晶形和不规则状,还可见三角形生长纹。Panjshir 祖母绿中的矿物包裹体也较少见,可见种类有黄铁矿、碳酸盐矿物、长石、

褐铁矿、独居石/绿帘石、金红石、锂辉石、绿柱石、块状和片状的褐色赤铁矿、点群分布的黑色石墨、石

英、电气石(郭鸿舒,2020; Krzemnicki *et al.*, 2021a; Chen *et al.*, 2022)。

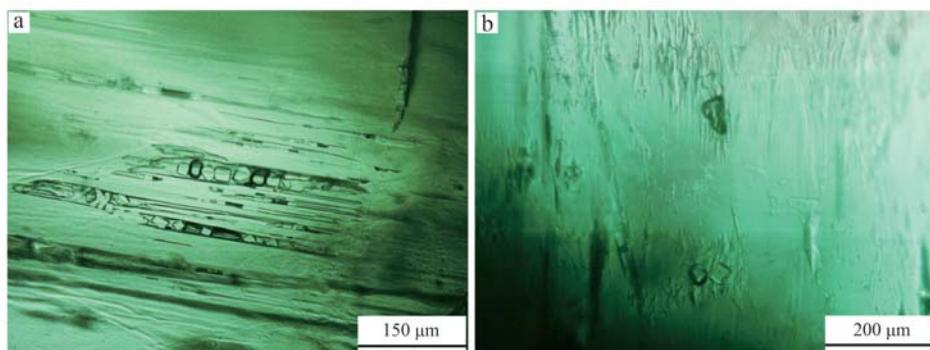


图 6 阿富汗 Panjshir 祖母绿中的包裹体

Fig. 6 Inclusions in Panjshir emeralds from Afghanistan

a—鉴定性的针状多子晶三相包裹体(据 Saeseaw *et al.*, 2019); b—锯齿状三相包裹体(据郭鸿舒, 2020)

a—diagnostic needle-like multiphase inclusions with multiple daughter crystals (Saeseaw *et al.*, 2019); b—jagged three-phase inclusions (Guo Hongshu, 2020)

4.5 巴基斯坦祖母绿包裹体特征

巴基斯坦 Swat 祖母绿的包裹体特征与阿富汗 Panjshir 祖母绿具有显著区别,其内部流体包裹体以两相包裹体为主,沿部分愈合裂隙分布,通常呈拉长

状、“卡脖子”状或不规则状(图 7a、7b),可见负晶形独立包裹体(图7c)、面纱状愈合裂隙和带干涉色的薄膜,罕见三相流体包裹体,轮廓呈六边形,气相为 $\text{CO}_2+\text{N}_2\pm\text{CH}_4$,液相为 $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$,固相为菱镁矿。

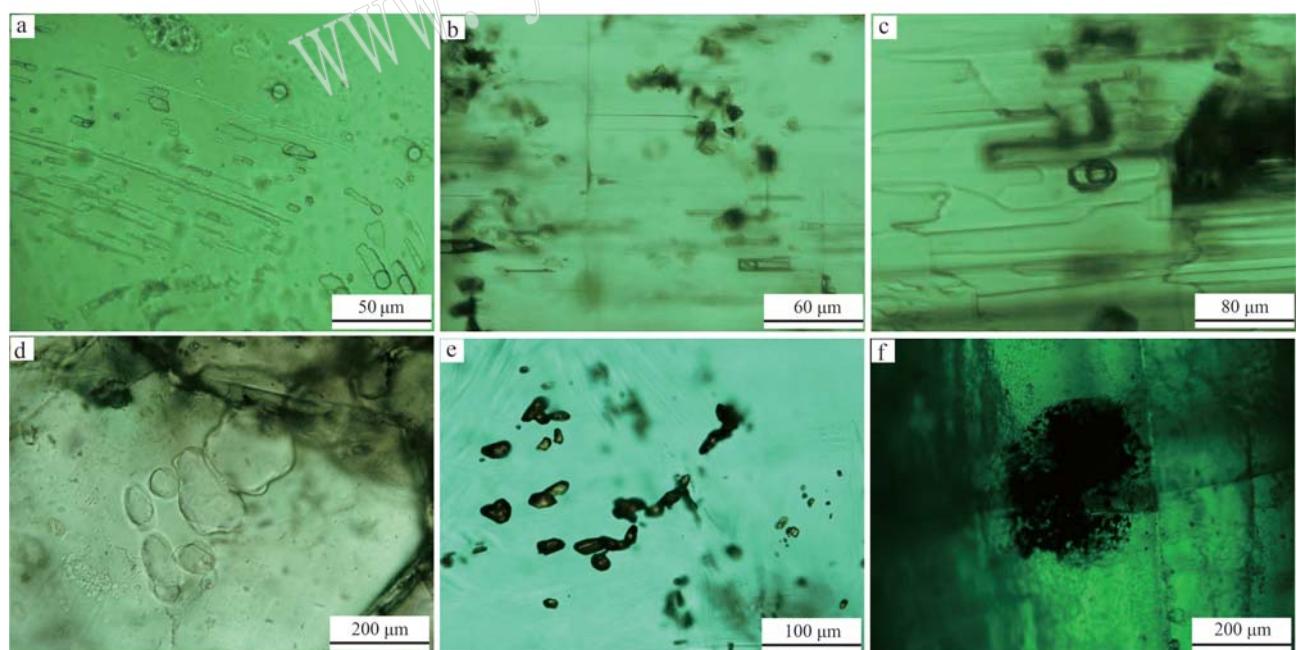


图 7 巴基斯坦祖母绿中的包裹体

Fig. 7 Inclusions in Pakistani emeralds

a—愈合裂隙中的两相流体包裹体; b—矩形两相流体包裹体和云母片; c—负晶形包裹体; d—浑圆状的白云石; e—黄褐色金红石; f—黑色石墨和磁铁矿(郭 *et al.*, 2020)

a—two-phase fluid inclusions in healed fractures; b—rectangular two-phase fluid inclusions and mica flakes; c—negative crystal-shaped inclusions; d—rounded calcite; e—yellow-brown rutile; f—black graphite and magnetite (Guo *et al.*, 2020)

Swat 祖母绿的矿物包裹体丰富,常见团簇状菱镁矿和磁铁矿(图 7f)、浑圆状白云石(图 7d)、石英和萤石、块状菱铁矿、方解石、黄铁矿、滑石、片状云母和较自形长石;可见尖晶石、阳起石、铬铁矿、金红石(图 7e)、石墨、绿泥石、顽火辉石、镍蛇纹石、磁黄铁矿、镍黄铁矿、辉钼矿、辉砷镍矿。Swat 祖母绿内部还可见六边形或平行底座面的平直色带、阶梯状或之字形生长纹(Gubelin, 1982; Guo *et al.*, 2020; 郭鸿舒, 2020)。

4.6 俄罗斯祖母绿包裹体特征

俄罗斯 Malysheva 祖母绿中常见丰富的流体包裹体和矿物包裹体,流体包裹体常见拉长流体包裹体、板状矩形两相流体包裹体(图 8a)及平行 c 轴的

生长管(图 8c),可见不同长度的极细晕彩针(图 8d)和带有颗粒状光晕的流体包裹体(图 8b),少见三相包裹体(气相为 CO₂, 液相为 NaCl-H₂O, 固相为石盐)。Malysheva 祖母绿中偶尔可见的一种具有产地鉴定意义的包裹体为平行底座面排列的薄膜群,在光纤照明下呈现不同颜色的干涉晕彩(图 8g、8h)。Malysheva 祖母绿的常见矿物包裹体是板状、长条状和不规则状棕色金云母(图 8e)、棍状或针状角闪石(图 8f)和氟磷灰石,此外可见金红石、滑石、铬铁矿、萤石、硅铍石、金绿柱石、电气石、独居石、铬钛铁矿、榍石、锐钛矿(Schmetzer *et al.*, 1991; Burlakov and Burlakov, 2018; Palke *et al.*, 2019)。

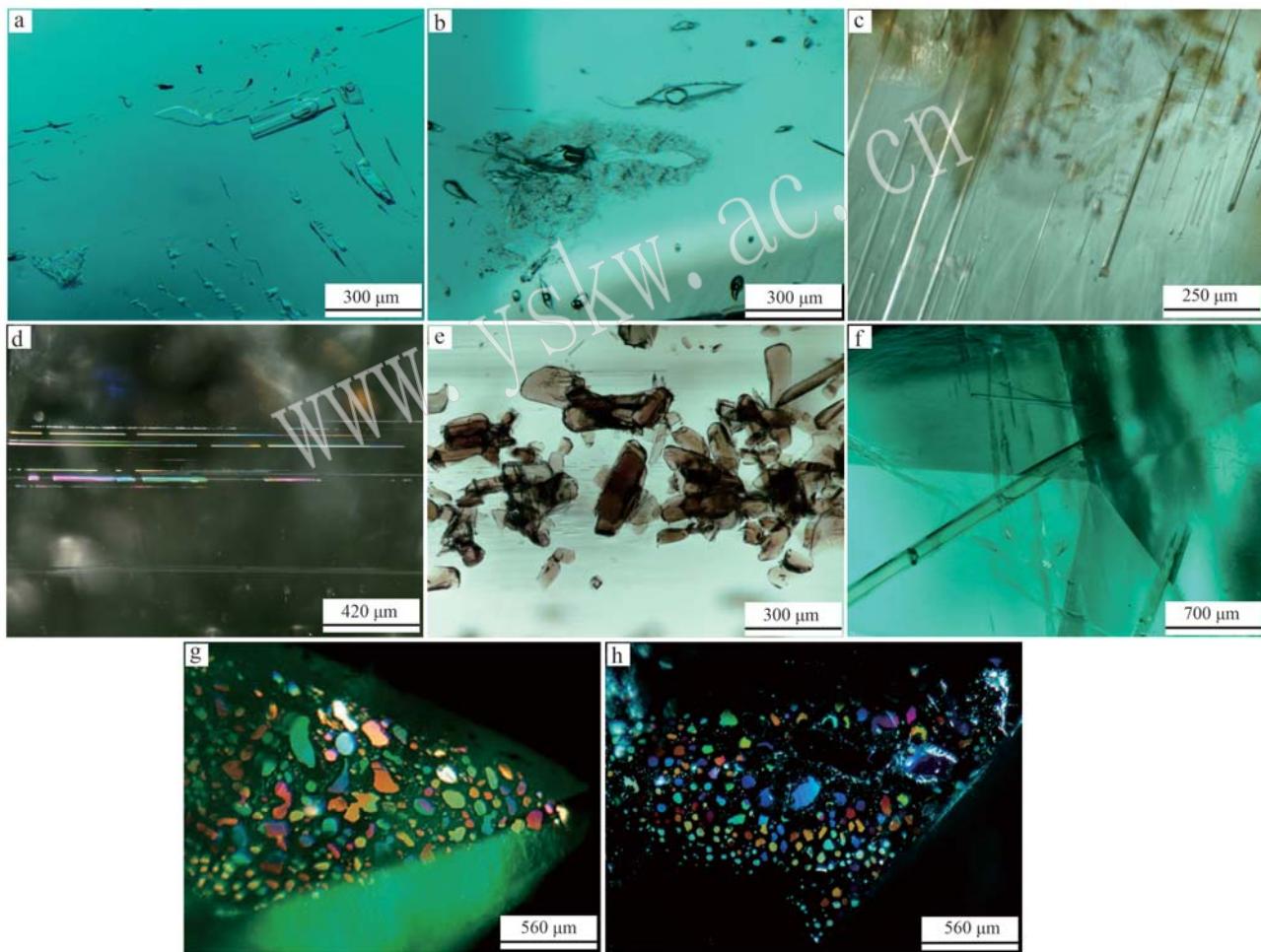


图 8 俄罗斯 Malysheva 祖母绿的包裹体

Fig. 8 Inclusions in Russian Malysheva emeralds

a—矩形和不规则流体包裹体(据 Palke *et al.*, 2019); b—颗粒状边缘的流体包裹体(据 Palke *et al.*, 2019); c—平行 c 轴的长管(据 Saesew *et al.*, 2019); d—极细晕彩针(据 Palke *et al.*, 2019); e—棕色云母(据 Saesew *et al.*, 2019); f—长柱状透闪石/阳起石(据 Palke *et al.*, 2019); g, h—鉴定性的平行底座面的晕彩薄膜(据 Palke *et al.*, 2019)

a—rectangular and irregular fluid inclusions; b—granular-edged fluid inclusions; c—long tubes parallel to the c-axis; d—extremely fine iridescent needles; e—brown mica; f—elongated prismatic tremolite/actinite; g, h—diagnostic iridescent thin films that lie parallel to the basal pinacoid (Palke *et al.*, 2019)

5 祖母绿光谱学特征与产地鉴别

5.1 UV-VIS-NIR 光谱与产地鉴别

祖母绿的UV-VIS-NIR光谱的测试范围一般为300~900 nm,常见5个吸收峰P1~P5(表3),分别对应 Fe^{3+} 、 $\text{Cr}^{3+}/\text{V}^{3+}$ 、 Fe^{2+} 的吸收(Rondeau *et al.*, 2008; Karampelas *et al.*, 2019; 郑育宇, 2017)。使用偏振光对祖母绿不同方向进行测试时,P2和P3吸收峰

会发生位置偏移, $E \perp c$ 轴的UV-VIS-NIR吸收光谱较 $E//c$ 轴时P2峰红移而P3峰蓝移(图9c),而且 $E//c$ 轴时常观察到P1峰缺失,因此通常使用 $E \perp c$ 轴时(常光方向)所测得的光谱结果进行讨论。

祖母绿的P2和P3峰在所有祖母绿中都可观察到,因为其与祖母绿必备的致色元素Cr和V有关,由二者共同作用导致,无法具体区分 Cr^{3+} 和 V^{3+} 的吸收差异。P5吸收峰也是祖母绿常见的吸收峰,因为祖母绿晶格中八面体位的 Al^{3+} 常被 Fe^{2+} 替代,因而

表3 祖母绿UV-VIS-NIR吸收光谱峰位分布及归属
Table 3 UV-VIS-NIR absorptions of emerald and their attribution

	P1/nm	P2/nm	P3/nm	P4/nm	P5/nm
峰位($\perp c$)	372/386	~430	~610	~637/660/682	~810/837
峰位($//c$)	372/386	~425	~630	~637/660/682	~810/837
峰位归属	Fe^{3+}	Cr^{3+} 和 V^{3+} 共同作用	Cr^{3+} 和 V^{3+} 共同作用	Cr^{3+}	Fe^{2+}

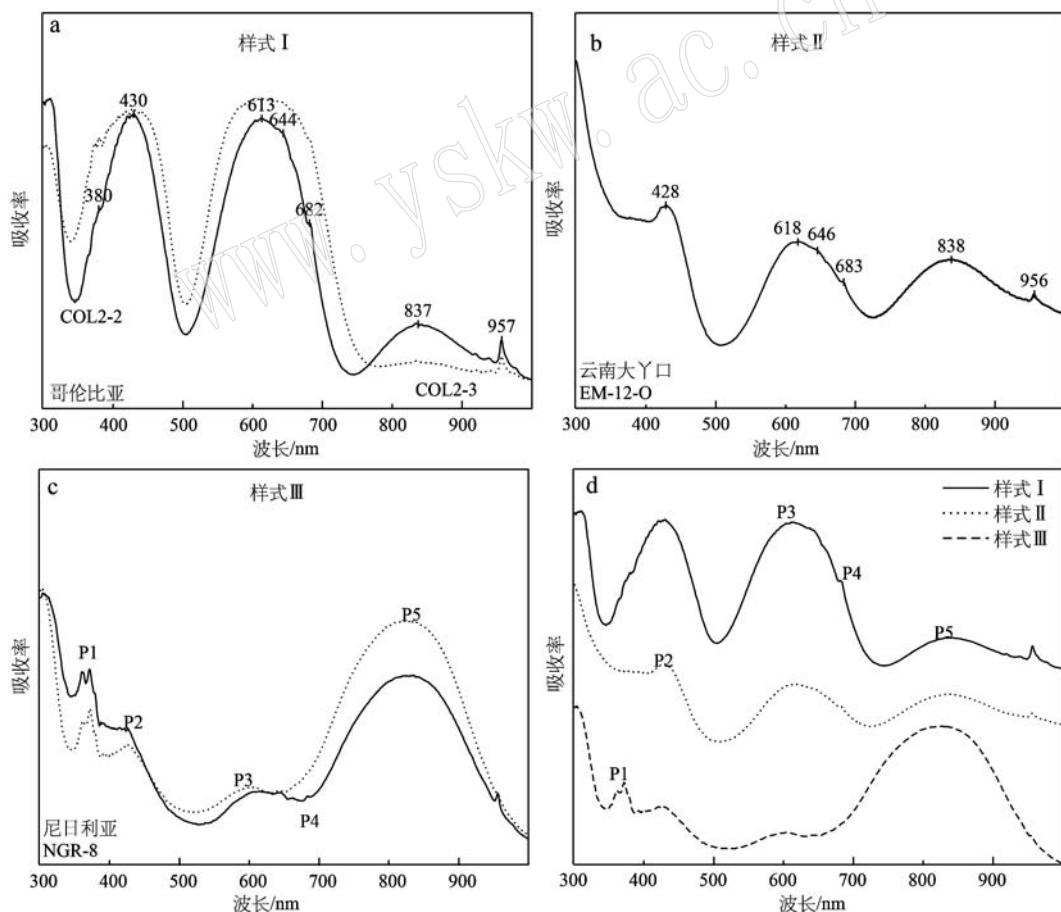


图9 不同样式的祖母绿UV-VIS-NIR光谱
Fig. 9 Different styles of UV-VIS-NIR spectra in emeralds

a—哥伦比亚祖母绿的I型UV-VIS-NIR吸收光谱样式,可能观察到Fe的P5吸收峰;b—云南大丫口祖母绿的II型UV-VIS-NIR吸收光谱;c—尼日利亚祖母绿不同定向的III型UV-VIS-NIR吸收光谱,紫色: $E \perp c$,黑色: $E//c$;d—祖母绿中的3种UV-VIS-NIR吸收光谱样式对比
a—type I UV-VIS-NIR spectrum of Colombian emerald, showing possible observation of P5 peak; b—type II UV-VIS-NIR spectrum of emerald from Dayakou, Yunnan; c—type III UV-VIS-NIR absorption spectra of Nigerian emerald with different orientations, purple: $E \perp c$, black: $E//c$; d—comparison of three UV-VIS-NIR spectrum styles in emeralds

出现明显的 Fe^{2+} 的吸收,只有在哥伦比亚和阿富汗的部分样品中可能缺失P5吸收峰。P1和P4吸收峰常缺失,并非在所有祖母绿样品中都能观察到。其中P1吸收峰与 Fe^{3+} 有关,但祖母绿中的Fe元素大部分以二价的形式出现, Fe^{3+} 的含量很低。P4吸收峰与 Cr^{3+} 密切相关,但测试发现,在Cr含量普遍较低的富钒云南祖母绿中也能发现具有P4吸收峰的UV-VIS光谱(图9b)。经过大量测试与分析发现,P1和P4峰的存在与否并不能作为产地鉴别的依据,因为在同一产地的不同祖母绿样品中既可能缺失P1和/或P4,也可能出现(图9d),主要取决于样品的个体差异。

基于系统的文献数据整理与多产地样品的大量测试,本文发现尽管不同产地样品的吸收峰位置相似,但其主要的3个吸收峰(P2、P3和P5)的相对强度具有明显的产地差异(图9d),因此可以划分为3种光谱样式,从而帮助产地鉴别。

样式I(图9a): Fe^{2+} 的P5吸收峰强度(I_{p5})明显低于P2(I_{p2})和P3(I_{p3})的 $\text{Cr}^{3+}/\text{V}^{3+}$ 吸收峰,甚至缺失P5,P1和P4吸收峰可能存在或缺失,典型例子为哥伦比亚、阿富汗祖母绿(Karampelas *et al.*,

2019; Saeseaw *et al.*, 2019);

样式II(图9b): I_{p5} 与 I_{p2}/I_{p3} 相似,P1和P4吸收峰可能存在或缺失,典型例子为中国云南(郑育宇,2017)、挪威Byrud祖母绿(Rondeau *et al.*, 2008);

样式III(图9c): I_{p5} 明显高于 I_{p2}/I_{p3} ,P1和P4吸收峰可能存在或缺失,典型例子为尼日利亚Gwantu(林默青,2013)、俄罗斯Malysheva(Schmetzer *et al.*, 1991)、赞比亚Kafubu祖母绿(Zwaan *et al.*, 2005)。

值得注意的是, Fe^{2+} 的P5吸收峰强度并不能指示Fe的绝对含量,如尼日利亚(平均 3.927×10^{-6} ,Vertriest and Wongrawang, 2018)和俄罗斯祖母绿(平均 2.665×10^{-6} ,Palke *et al.*, 2019)与世界其他产地相比Fe含量较低(赞比亚平均 8.556×10^{-6} ,Zhang and Yu, 2023b),但其相对Cr、V含量(低于 1.000×10^{-6})较高,因此仍然显示样式III的吸收光谱。此外,尽管每个产地的祖母绿样品大部分都表现出相同的光谱样式,但并不唯一,在少量样品上也可以观察到其他样式,因此更严谨的做法是在样式划分的同时标记同一产地各样式出现的频率。全球各产地祖母绿的UV-VIS-NIR吸收光谱样式总结见表4。

表4 全球各产地祖母绿的UV-VIS-NIR光谱样式
Table 4 UV-VIS-NIR spectrum styles in emeralds from various origins

祖母绿产地	样式I $I_{p5} << I_{p2}/I_{p3}$	样式II $I_{p5} \approx I_{p2}/I_{p3}$	样式III $I_{p5} >> I_{p2}/I_{p3}$	文献来源
哥伦比亚 Muzo	✓✓			Jiménez Guevara, 2017
哥伦比亚 Coscuez	✓✓	✓		Saeseaw <i>et al.</i> , 2014; Karampelas <i>et al.</i> , 2019
哥伦比亚 Cunias	✓✓			Jiménez Guevara, 2017; Romero Ordóñez <i>et al.</i> , 2021
哥伦比亚 Chivor	✓✓	✓		Jiménez Guevara, 2017
赞比亚 Kafubu		✓	✓✓	Zwaan <i>et al.</i> , 2005; Saeseaw <i>et al.</i> , 2014, 2019; Zhang and Yu, 2023b
赞比亚 Musakashi	✓✓			Saeseaw <i>et al.</i> , 2014; Saeseaw <i>et al.</i> , 2019
巴西 Belmont			✓✓	Saeseaw <i>et al.</i> , 2019
巴西 Fazenda Bonfim			✓✓	Zwaan <i>et al.</i> , 2012
巴西 Paraná			✓✓	Araújo Neto <i>et al.</i> , 2019
阿富汗 Panjshir	✓✓	✓		Saeseaw <i>et al.</i> , 2019; Krzennicki <i>et al.</i> , 2021a; Chen <i>et al.</i> , 2022
巴基斯坦 Swat	✓✓	✓✓		Guo <i>et al.</i> , 2020
埃塞俄比亚 Shakiso			✓✓	Vertriest and Wongrawang, 2018; Karampelas <i>et al.</i> , 2019; Saeseaw <i>et al.</i> , 2019; Huang <i>et al.</i> , 2023
马达加斯加 Mananjary			✓✓	Karampelas <i>et al.</i> , 2019; Saeseaw <i>et al.</i> , 2019; Pardieu <i>et al.</i> , 2020
俄罗斯 Malysheva			✓✓	Schmetzer <i>et al.</i> , 1991; Karampelas <i>et al.</i> , 2019; Saeseaw <i>et al.</i> , 2019
印度 Rajgarh			✓✓	Qin <i>et al.</i> , 2022
中国云南大丫口			✓✓	郑育宇, 2017
中国新疆达布达	✓✓	✓✓		Saeseaw <i>et al.</i> , 2019; Cui <i>et al.</i> , 2020
尼日利亚 Gwantu			✓✓	林默青, 2013
津巴布韦 Sandawana			✓✓	Karampelas <i>et al.</i> , 2019
哈萨克斯坦 Delbegetey			✓✓	Gavrilenko <i>et al.</i> , 2006
挪威 Byrud		✓✓		Rondeau <i>et al.</i> , 2008

✓✓—常见; ✓—偶见; UV-VIS-NIR吸收光谱以 $E \perp c$ 轴(常光方向)所测光谱为基准划分样式。

5.2 红外光谱与产地鉴别

祖母绿的红外光谱主要可分为指纹区($400\sim2000\text{ cm}^{-1}$)和官能团区($2000\sim4000\text{ cm}^{-1}$)吸收,指纹区吸收一般用于鉴定矿物种属,而官能团区主要存在 H_2O 、 CO_2 和充填物的吸收。祖母绿通道中水分子的存在已被广泛认可,通道水的基本特征、配位类型、红外光谱特征也已被广泛研究(Wood and Nassau, 1967; Aurisicchio *et al.*, 1994; Łodziński

et al., 2005; Fukuda and Shinoda, 2008; Fridrichová *et al.*, 2016)。在祖母绿通道内存在大小不同的2种位置(图10),分别是环腔处的2a($0,0,0.25$)位和环颈处的2b($0,0,0$)位。通常认为,半径更小的 $\text{Na}^+(\text{Li}^+)$ 位于2b位,而半径更大的 Cs^+ 、 Rb^+ 和 K^+ (偶尔有 Fe^{2+} 、 Fe^{3+})位于2a位(Kolesov and Geiger, 2000; Fukuda and Shinoda, 2008; Zheng *et al.*, 2022)。

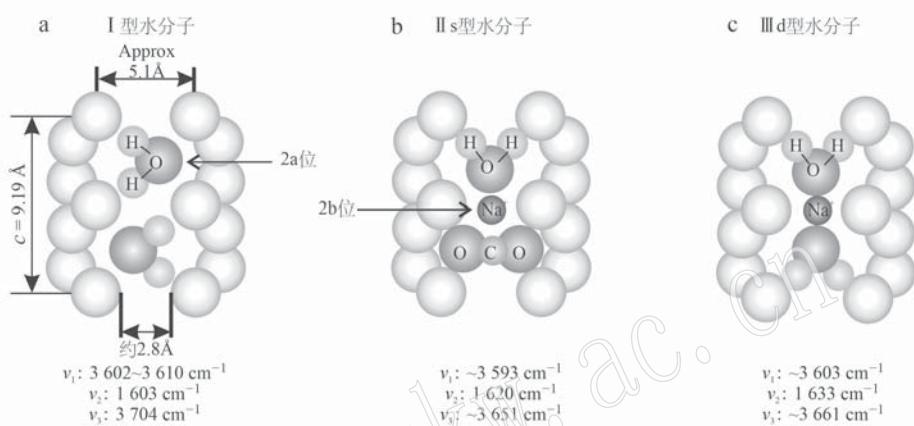


图10 祖母绿通道水占位(据Zheng *et al.*, 2022)

Fig. 10 Water occupancy in emerald channels (Zheng *et al.*, 2022)

v_1 —对称伸缩振动; v_2 —弯曲振动; v_3 —反对称伸缩振动

v_1 —symmetric stretching vibration; v_2 —bending vibration; v_3 —antisymmetric stretching vibration

通道水分子常位于2a位,但是通常有2种取向,取决于其和阳离子的距离。当水分子周围没有阳离子时,由于通道中的结构氧和氢键作用,水分子定向表现为I型水,其分子二次轴垂直于晶体c轴(图10a),当周围存在阳离子时,由于阳离子和氧原子之间的静电相互作用,水分子改变其定向表现为II型水,其对称轴平行于晶体的c轴(图10b、10c)。Fukuda and Shinoda(2008)和Kolesov(2008)发现 Na 配位型的II型水可以呈现2种配位形式,即单水型和双水型(图10b、10c)。Fridrichová等(2016)将其分别命名为II s和II d型。Zheng等(2022)归属了与 Li 、 Cs 有关的通道水吸收。

由于通道水的类型受通道碱金属阳离子控制,且显示出不同位置和不同强度的红外光谱吸收(表5)。因此可以通过红外光谱中 $3500\sim3800\text{ cm}^{-1}$ 范围内水的吸收样式来反应不同产地祖母绿中碱金属的含量差异。在祖母绿的非偏振红外光谱测试中,通常能观察到较强的I型水 v_3 振动($\sim3700\text{ cm}^{-1}$)

和II型水 v_1 振动($\text{II}_{v_1}: \sim3603\text{ cm}^{-1}/\text{II}_{s_{v_1}}: \sim3593\text{ cm}^{-1}$)。在以往的祖母绿谱学特征研究中,往往忽略了II d型和II s型水分子的区分。当通道内 Na 离子贫乏时,通道内以双配位的II d型水分子为主; Na 离子较充足时,以单配位的II s型水分子为主(Fukuda and Shinoda, 2008; Della Ventura *et al.*, 2015, Fridrichová *et al.*, 2016; Zheng *et al.*, 2022)。因此,可以将祖母绿 $3500\sim3800\text{ cm}^{-1}$ 的红外吸收样式分为3种:
①低碱型, I_{v_3} 的强度高于 II_{v_1} (图11a);②中碱型, II_{v_1} 的强度高于 I_{v_3} ,且以II d的吸收为主(图11b);③高碱型,祖母绿中 II_{v_1} 的强度远高于 I_{v_3} (可能缺失),且以II s吸收为主(图11c)。

由于样品厚度等因素的影响,实验室鉴定过程中获取的祖母绿红外光谱在 $3500\sim3800\text{ cm}^{-1}$ 范围内常显示出水的饱和吸收(图11d),因此常观察 5275 cm^{-1} 附近的II型水的 $\nu_2+\nu_3$ 合频峰。该峰强度与碱金属含量密切相关(图12a),但受样品个体成

表5 祖母绿通道水红外光谱峰位归属表
Table 5 Infrared peaks of emerald channel water and their attributions

红外吸收峰/cm ⁻¹	峰位归属	晶体定向(E和c轴)
7 143/7 144	I H ₂ O/HDO(ν ₁ +ν ₃)	//
7 094/7 096/7 097	II H ₂ O/HDO(ν ₁ +ν ₃)	//
6 826	I H ₂ O	-
5 590	I H ₂ O	-
5 297	I D ₂ O(ν ₁ +ν ₃)	//
5 276	II H ₂ O(ν ₂ +ν ₃)	//
5 038	I HDO(d+ν _{OH})	//
4 076	I HDO(d+ν _{OD})	//
3 979/4 057	I H ₂ O(ν ³ +ν _{摆动})	//
3 914	I D ₂ O(ν ² +ν ₃)	//
3 850	II H ₂ O(ν ³ +ν _{摆动})	⊥
3 697/3 690	I H ₂ O(ν ₃)(强)	//
3 675	III H ₂ O	⊥
3 660~3 665	II d H ₂ O(ν ₃)	⊥
3 643/3 651	II s H ₂ O(ν ₃)	⊥
3 655	I HDO(ν _{OH})	//
3 636	II HDO(ν _{OH})	//
3 633/3 643	II -Li H ₂ O(ν ₃)	⊥
3 606/3 610	I H ₂ O(ν ₁)	⊥
3 598/3 603	II s H ₂ O(ν ₁)(强)	//
3 590/3 593	II d H ₂ O(ν ₁)(强)	//
3 236/3 222	II H ₂ O(2ν ₂)	//
3 019/2 956	I D ₂ O(ν ³ +ν _{摆动})	//
2 876	II D ₂ O(ν ³ +ν _{摆动})	⊥
2 745/2 750	I D ₂ O(ν ₃)	//
2 728	II D ₂ O(ν ₃)	//
2 687	I HDO(ν _{OD})	//
2 673/2 675	II HDO(ν _{OD})	//
2 635/2 640	I D ₂ O(ν ₁)	⊥
2 629/2 631	II D ₂ O(ν ₁)	//
2 360	CO ₂	⊥
1 633/1 637/1 630	II s H ₂ O(ν ₂)	//
1 619/1 620	II d H ₂ O(ν ₂)	//
1 600/1 602	I H ₂ O(ν ₂)	⊥

数据来源: Wood and Nassau, 1967; Safford et al., 1968; Wood and Nassau, 1968; Schwarz and Henn, 1992; Aurisicchio et al., 1994; Charoy et al., 1996; Lisy, 1997; Kolesov and Geiger, 2000; Mashkovtsev and Solntsev, 2002; Wang et al., 2003; de Donato et al., 2004; Łodziński et al., 2005; Bellatrecchia et al., 2008; Fukuda and Shinoda, 2008; Kolesov, 2008; Fukuda et al., 2009; Makreski and Jovanovski, 2009; Masaki et al., 2010; Starkulla et al., 2011; Fukuda, 2012; Gorshunov et al., 2013; Fridrichová et al., 2014; Zhukova et al., 2014; Della Ventura et al., 2015; Fridrichová et al., 2016; Kolesnikov et al., 2016; Mashkovtsev et al., 2016; Taran et al., 2017; Yu et al., 2017; Qiao et al., 2019; Zheng et al., 2022。

分差异影响较大,不适用于产地鉴别。

巴西和哥伦比亚祖母绿中2 600~2 800 cm⁻¹范围内与OD振动相关的红外吸收峰近年来已多次被报道(De Donato et al., 2004; Zwaan et al., 2012; Qiao et al., 2019; Zheng et al., 2022)并被系统归属

(图13,表5,Mashkovtsev et al., 2016; Zheng et al., 2022)。哥伦比亚祖母绿的HDO和D₂O吸收较为明显(图12b),其他产地祖母绿的重水吸收也可在聚焦目标范围测量后显示出来,而且不同产地的重水吸收样式不一,主要体现在HDO和D₂O的相对吸收强度差异,因此范围内的吸收具有一定的产地鉴别意义。目前,由于2 600~2 800 cm⁻¹范围内的重水吸收较微弱,其系统的样式划分仍有待研究。

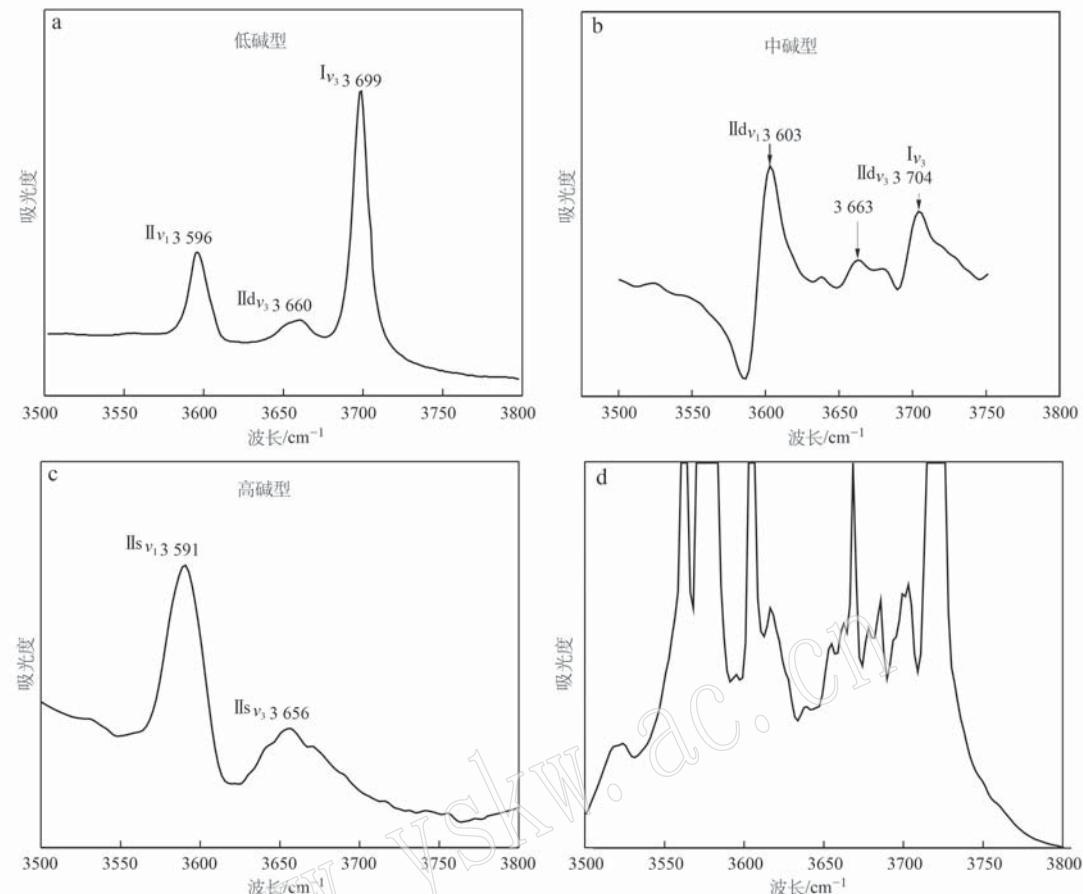
5.3 拉曼光谱与产地鉴别

祖母绿的拉曼光谱指纹区常用以确定矿物种类,Huong等(2014)还发现1 068 cm⁻¹及1 200 cm⁻¹附近的吸收峰可用于区分天然与合成祖母绿。官能团区的祖母绿通道水拉曼峰与红外吸收类似,但比红外吸收峰更易测得,相关峰位分布和归属见表6。I型和II型水的ν₁振动相关峰最为常见,分别位于3 608和3 595 cm⁻¹附近,受碱金属含量控制,也显示出不同的光谱样式(图14)。但祖母绿的拉曼光谱样式同样受到个体成分差异的严重影响,图14表明,同为云南大丫口出产的祖母绿,不同样品可以显示出3种光谱样式,因此,通道水的拉曼光谱也不具备产地鉴别意义。

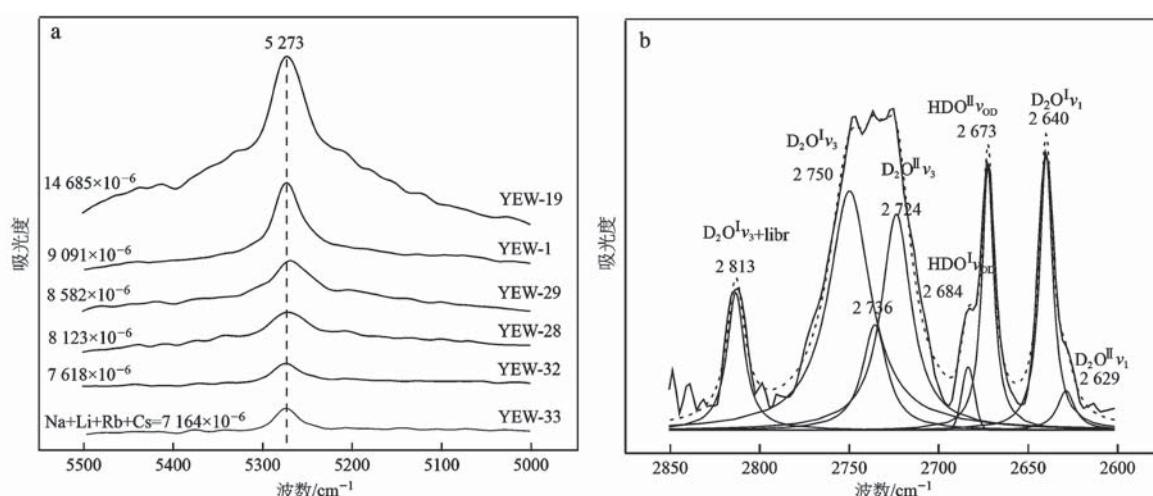
6 祖母绿化学成分与产地鉴别

祖母绿属环状硅酸盐绿柱石族矿物,化学式为Be₃Al₂Si₆O₁₈,由于成矿条件的影响,在结晶过程中晶格内常发生类质同象替代。晶格中Si(T1)和Be(T2)位于四面体位,而Al(O)位于八面体位。其中类质同象替代常出现在O和T2位。在八面体位(O),Al³⁺常被Ti⁴⁺、Fe³⁺、Cr³⁺、V³⁺、Sc³⁺、Fe²⁺、Mg²⁺和Mn²⁺替代,其中二价离子取代三价铝离子所产生的电价不足由通道的碱金属离子来补偿,在四面体T2位,Be还可能被Li⁺、B²⁺和Fe²⁺替代(Aurisicchio et al., 1988; Aurisicchio et al., 1994; Łodziński et al., 2005; Groat et al., 2010; Aurisicchio et al., 2012; Baćík et al., 2021)。

鉴于祖母绿八面体位类质同象替代的丰富性,前人常使用Al³⁺对其他O位离子之和二元图来显示不同产地祖母绿的Al替代程度。在Al的替代物中,Mg、Fe、Cr是最主要的替代元素,Cr、V、Fe是祖母绿的致色元素,因此,FeO-MgO-Cr₂O₃和FeO-Cr₂O₃-V₂O₃三元图能够显示不同产地祖母绿主要

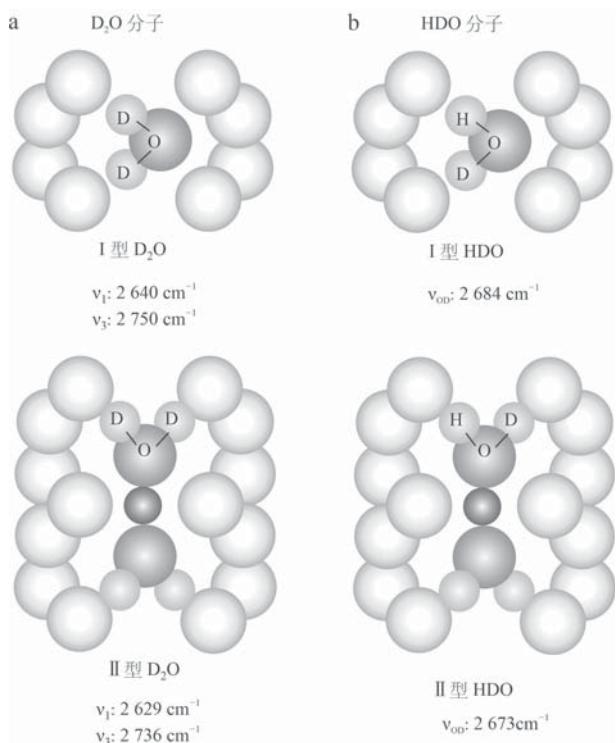
图 11 不同碱金属含量祖母绿的红外光谱 $3\ 500\text{--}3\ 800\ \text{cm}^{-1}$ 吸收样式Fig. 11 Infrared spectra ($3\ 500\text{--}3\ 800\ \text{cm}^{-1}$) of emeralds with different alkali contents

a—低碱型(据Łodziński *et al.*, 2005); b—中碱型(据Zheng *et al.*, 2022); c—高碱型(据Zhang and Yu, 2023b); d—常见该范围内水饱和吸收
a—Low-alkali type (Łodziński *et al.*, 2005); b—Medium-alkali type (Zheng *et al.*, 2022); c—High-alkali type (Zhang and Yu, 2023b);
d—Common water-saturated absorption in this range

图 12 $5\ 000\text{--}5\ 500\ \text{cm}^{-1}$ 和 $2\ 600\text{--}2\ 800\ \text{cm}^{-1}$ 范围内的祖母绿红外吸收Fig. 12 IR absorption of emerald in the range of $5\ 000\text{--}5\ 500\ \text{cm}^{-1}$ and $2\ 600\text{--}2\ 800\ \text{cm}^{-1}$

a—祖母绿 $5\ 275\ \text{cm}^{-1}$ 处Ⅱ型水吸收峰与碱金属含量的关系; b—哥伦比亚祖母绿红外光谱 $2\ 600\text{--}2\ 800\ \text{cm}^{-1}$ 范围内的重水吸收
(据Zheng *et al.*, 2022)

a—relationship between type II water absorption peak at $5\ 275\ \text{cm}^{-1}$ in emeralds and alkali content; b—deuterium absorption of Colombian emerald in the range of $2\ 600\text{--}2\ 800\ \text{cm}^{-1}$ (Zheng *et al.*, 2022)

图 13 祖母绿中 I 型和 II 型 HDO 和 D_2O 分子

占位及红外吸收(据 Zheng et al., 2022)

Fig. 13 Molecular occupancy and infrared absorption of type I and type II HDO and D_2O in emeralds
(Zheng et al., 2022)

微量元素的差异。此外, O 位二价阳离子对通道单价离子二元图可以显示八面体位二价阳离子与通道碱金属离子的电价补偿关系。以上 4 种投图是基于祖母绿主微量元素氧化物含量的经典图解, 广泛应用于各产地祖母绿成分分析中, 因此也具有一定的产地鉴别意义 (Hänni, 1987; Aurisicchio et al., 1988; Groat et al., 2008; Andrianjakawah et al., 2009; Groat et al., 2010; Aurisicchio et al., 2012; Příkryl et al., 2014; Marshall et al., 2016; Aurisicchio et al., 2018; Santiago et al., 2018; Bačík et al., 2019; Giuliani et al., 2019)。

祖母绿的微量和痕量元素特征随 LA-ICP-MS 技术的成熟而被广泛测试, 并由于其对成矿环境的高度敏感性而成为产地鉴别的最可靠手段。对于构造-岩浆型矿床(I型)的祖母绿, 其成矿母流体通常为伟晶岩热液流体, 因而具有较高的 Li、Rb 和 Cs 含量, 而构造-变质型(II型)矿床的祖母绿截然相反。此外, 每种祖母绿矿床都存在其独特的结晶环境, 成矿流体中元素种类和丰度的差异也体现在祖母绿的痕量

元素中, 如云南大丫口祖母绿的成矿流体中富含 W、Sn, 祖母绿结晶于洒西钨矿床中, 因而祖母绿中的 W 和 Sn 含量较高; 巴基斯坦祖母绿的赋矿角闪岩中 Sc 含量较高, 从而体现在祖母绿的痕量成分中。综上所述, 祖母绿的痕量元素是产地鉴别的有力工具, 因此近期的祖母绿研究着力于探索各产地祖母绿中的特征元素, 并使用微量/痕量元素二元投图来区分产地, 常用的图解有 V-Cr (Aurisicchio et al., 2018, Zheng et al., 2019)、Fe-Cr-V (Ramirez Juya et al., 2022)、Li-Cs、Li-Sc、Fe-K、Sc-Cs、Fe-Rb、Fe-Ga、Cs/Ga-Na/Li 等 (Saeseaw et al., 2014; Schwarz et al., 2015; Karampelas et al., 2019)。

6.1 经典成分图解

使用搜集和测试的 528 个全球各产地祖母绿主量成分数据绘制祖母绿经典图解如图 15~图 18。图 15 中显示出 Al^{3+} 和取代物原子数之和的明显反比关系, 投点均匀分布于以 $Al^{3+} = 2$ apfu (单位原子数) 和 Σ 取代物 = 1 apfu 为端点的理想线 (IL) 附近。R 区为 O 位中 Al 占比大于 75% 区域, 各产地的投点集中在此区域, 只有马达加斯加祖母绿投点接近 IL 上端, Al 替代程度接近 50%, 巴西、埃及和巴基斯坦祖母绿投点位于 IL 中部附近, Al 替代程度约为 75%。澳大利亚、尼日利亚、挪威和哈萨克斯坦祖母绿投点接近 IL 下端, Al 替代程度非常低。

祖母绿中 O 位的 Al 最主要的替代元素一般为 Mg、Fe 和 Cr, 含量通常为 $Mg > Fe > Cr$ 。对其氧化物 $FeO-MgO-Cr_2O_3$ 进行三元投图 (图 16)。图 16 中显示大多数投点都靠近 MgO 端员, 说明大多数祖母绿中 Mg 是 O 位 Al 最主要的替代物, 尤其以 Muzo 祖母绿最为特征, 只有澳大利亚 (除 Poona 外)、挪威 Eidsvoll 和尼日利亚的祖母绿样品显示出相对较低的 MgO 含量, 尼日利亚祖母绿更显示出 $FeO > MgO/Cr_2O_3$ 的含量关系。含铁量最低的祖母绿是津巴布韦、哥伦比亚 Muzo 和中国新疆达布达祖母绿, O 位主要替代物的含量依次是 $Mg > Cr > Fe$ 。

图 17 为祖母绿 3 种致色元素氧化物 $FeO-Cr_2O_3-V_2O_3$ 三元图, 图中显示大部分投点的分布远离 $Cr_2O_3-V_2O_3$ 边界, 指示在 3 种致色元素中, 大多数祖母绿的 Fe 含量相对 Cr 和 V 更高, 尤其以尼日利亚祖母绿最为特征, 投点基本分布在 FeO 端员, 只有中国新疆和挪威 Eidsvoll 的部分样品显示出相对较低的 FeO 含量。大部分投点分布于靠近 $FeO-Cr_2O_3$ 的左侧白色区域内, 说明大多数样品的测试结果表

表6 祖母绿的拉曼峰位分布及归属
Table 6 Raman peaks of emerald and related attributions

祖母绿的拉曼峰位/ cm^{-1}	峰位归属	祖母绿的拉曼峰位/ cm^{-1}	峰位归属
140/145	E_{1g}	830	$\nu_{(\text{Be}-\text{O})} E_{1u}$
144/146	E_{2g}	914/918	$\nu_{(\text{Si}-\text{O})} E_{2g} + E_{1g}$
184/187	E_{2g}	1 001/1 005	$\nu_{(\text{Si}-\text{O})} E_{2g}$
188/192	E_{1g}	1 008/1 012	$\nu_{(\text{Si}-\text{O})} E_{1g}$
214/240	A_{1g} 环转动	1 066/1 068	$\nu_{(\text{Si}-\text{O})} A_{1g}$
254	E_{1g}	1 225/1 229/1 243	$\nu_{(\text{Si}-\text{O})} E_{2g}$
289/291/297	E_{2g}	1 385/1 387	$2\nu_2 \text{CO}_2 \text{ Fermi doublet}$
315/318/324/326	$\nu_{\text{satellite}} \text{ 环}/E_{2g} + A_{1g}$ 重叠	1 628/1 634	II型 $\text{H}_2\text{O} \nu_2$
381/383/394/395/400	$\nu_{\text{satellite}} \text{ 环}/A_{1g} + E_{2g}$ 重叠	2 360	$\text{CO}_2 \nu_3$
420/451/424	E_{2g}	3 230	$2\nu_2 \text{H}_2\text{O II}$
442/443/444/449/450	$E_{2g} (\text{O}-\text{Si}-\text{O})$	3 520	$\nu_1 - \nu_{\text{平动}} \text{H}_2\text{O I}$
526/527/529	$\nu_{(\text{Al}-\text{O})} E_{1g}$	3 560	$\nu_1 - \nu_{\text{平动}} \text{H}_2\text{O I}$
562/563/565	E_{2g}	3 594/3 597	$\nu_1 \text{H}_2\text{O II}$
581/580/583	E_{2g} (环特征振动)	3 606~3 609	$\nu_1 \text{H}_2\text{O I}$
621/626	A_{1g} (环特征振动)	3 651/3 657	$\nu_3 \text{H}_2\text{O II}$
683/686	$\nu_{(\text{Be}-\text{O})} E_{1g}$	3 692/3 696	$\nu_3 \text{H}_2\text{O I}$
769/770/772	$\nu_{(\text{Be}-\text{O})} E_{1g} + E_{2g}$	3 880	$\nu_1 + \nu_{\text{平动}} \text{H}_2\text{O I}$

文献来源: Adams and Gardnet, 1974; Hagemann et al., 1990; Kim et al., 1995; Łodziński et al., 2005; Huang, 2008; Huang et al., 2014; Taran et al., 2017; Kozlovskaya et al., 2018; Zheng et al., 2022。

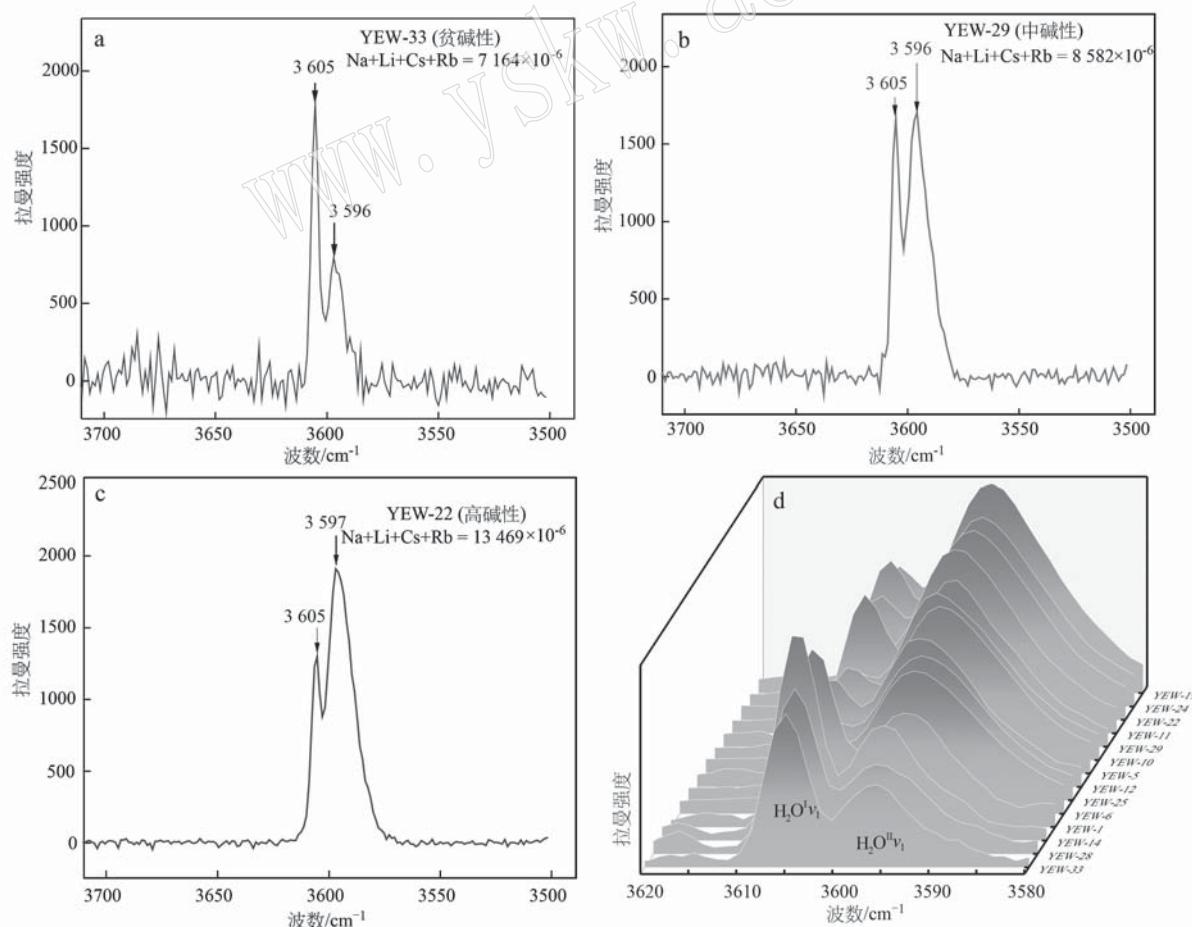


图14 不同碱金属含量云南祖母绿的拉曼光谱样式(据Zheng et al., 2022)

Fig. 14 Raman spectra styles of Yunnan emeralds with different alkali contents (after Zheng et al., 2022)

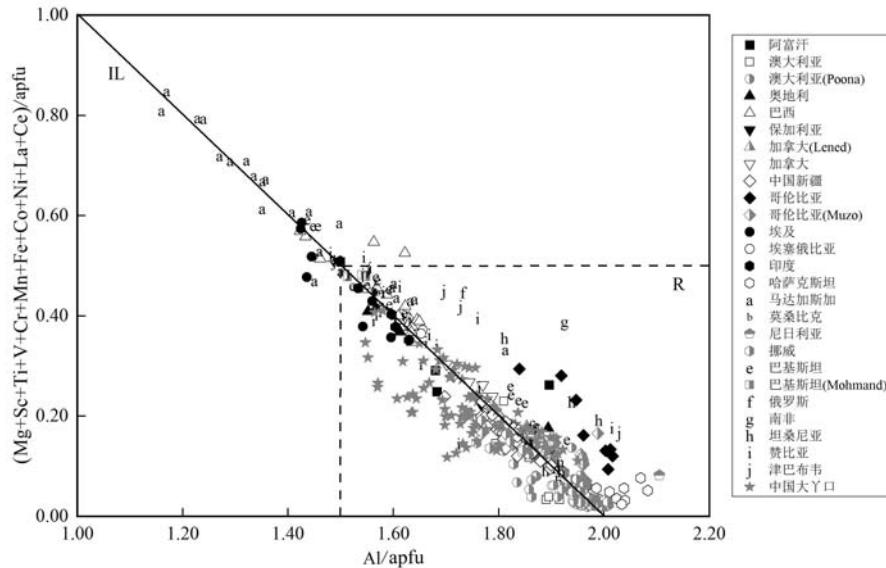


图 15 世界各产区祖母绿 Al 和其他 O 位取代物之和关系图

Fig. 15 Relationship between Al and other O-site substitutes in emeralds from various origins worldwide

虚线长方形(R)内的投点指示 Al 的替代程度不高于 25%; IL: Al + Σ 替代元素 = 2 apfu 的理想线, 数据来源见郑育宇(2020)附录 6

Data points within the dashed rectangular region (R) indicate Al substitution levels not exceeding 25%; IL: Ideal line where Al+Σ substitute

elements=2 apfu; Data sources are detailed in the appendix 6 of Zheng Yuyu (2020)

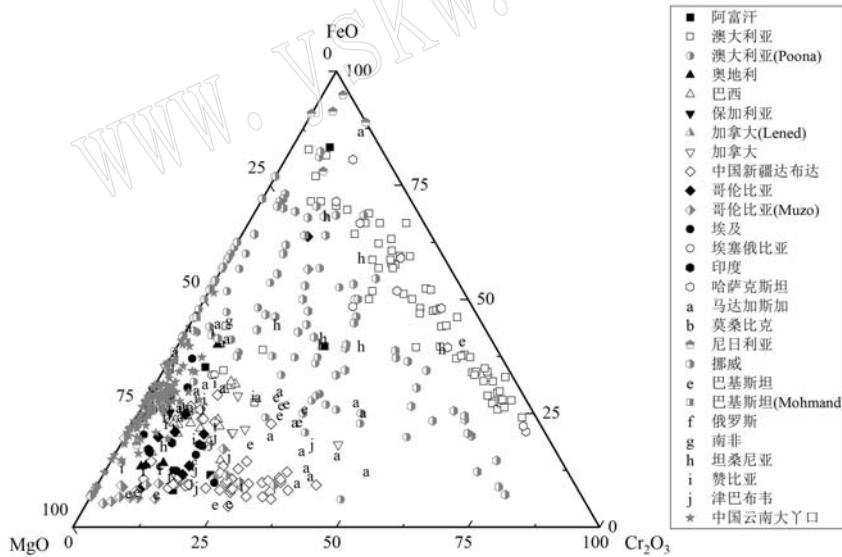
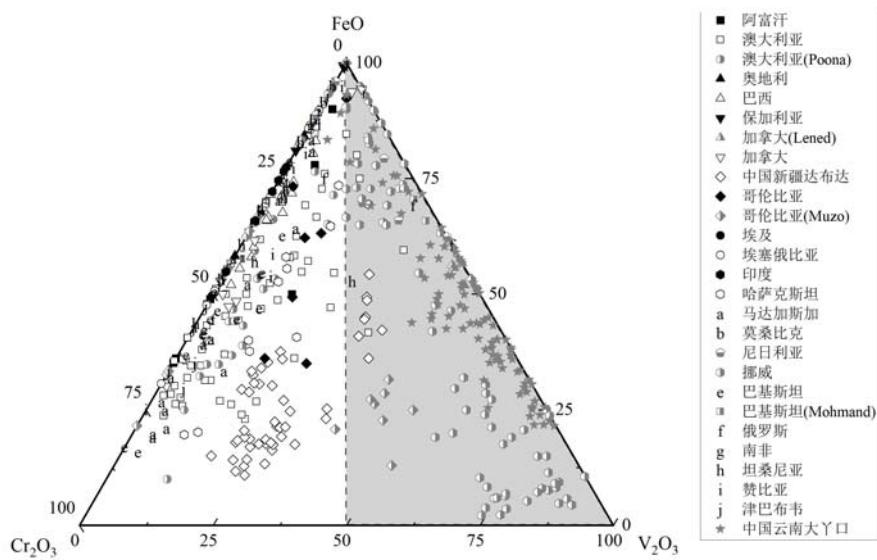
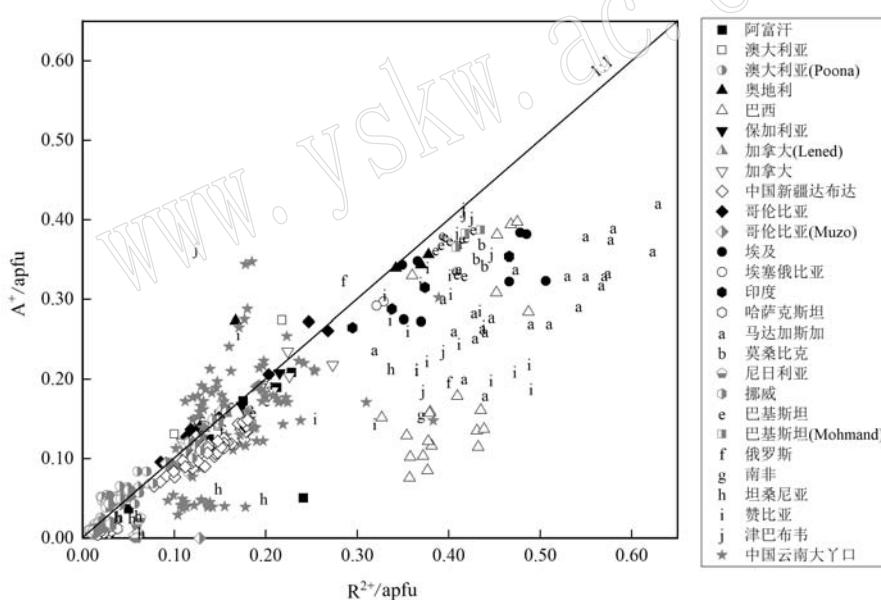
图 16 O 位主要替代物氧化物 FeO-MgO-Cr₂O₃ 三元图(据郑育宇,2020)

Fig. 16 Ternary diagram of major substitutes in O site (Zheng Yuyu, 2020)

现出相对高 FeO 和 Cr₂O₃ 而低 V₂O₃ 的特征。图中灰色区域代表 V₂O₃ 含量高于 Cr₂O₃, 可以定义该区域为富钒祖母绿区。分析灰色区域的落点可以发现, 加拿大 Lened、挪威 Eidsvoll、中国大丫口和巴基斯坦 Mohmand 的所有投点都位于灰色区域内, 哥伦比亚 Muzo、澳大利亚 Poona、尼日利亚以及阿富汗 Panjshir Valley 的部分投点落入富钒区。

O 位二价阳离子和通道单价阳离子之和理想状态应当呈正比关系且斜率为 1。图 18 中各产地祖母绿投点普遍富集在 1:1 的理想线附近, 少量位于线下方的数据说明晶格中部分 Fe 以三价铁的形式存在, 典型如巴西、马达加斯加和埃及祖母绿, 而极少数位于线上方的数据说明四面体 T1 位中存在一定量的 Li 替代 Be, 指示该祖母绿可能为四面体型祖母绿。

图 17 祖母绿中 $\text{FeO}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_3$ 含量三元图(据郑育宇, 2020)Fig. 17 Ternary diagram of $\text{FeO}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_3$ content in emeralds (Zheng Yuyu, 2020)图 18 O 位二价阳离子 (R^{2+}) 和通道单价离子 (A^+) 关系图(据郑育宇, 2020)Fig. 18 Relationship between divalent cations at the O site (R^{2+}) and monovalent channel ions (A^+) in emeralds (Zheng Yuyu, 2020)

6.2 微量元素图解

本文搜集世界各产地祖母绿微量元素数据共 1 809 个,重要元素的含量范围及均值见表 7。通过不同产地祖母绿同种元素含量的横向比较(图 19),可以快速获取具有产地鉴别意义的元素并了解各产地祖母绿的成分特征。 V 、 Cr 和 V/Cr 值表明哥伦比亚西部成矿带(WEB)、云南、新疆、尼日利亚和尼日

尔祖母绿为富钒型祖母绿; Sc 元素对巴基斯坦、阿富汗、中国新疆和哥伦比亚祖母绿具有指示意义; Cs 元素可以区分出赞比亚、中国云南和巴西 Parana 祖母绿; Mg 元素可用以判别尼日利亚祖母绿; Li 、 Na 、 Mg 、 Fe 、 Cs 元素对巴西 3 个不同州的祖母绿显示出良好的区分性。综合多种元素的对比结果,可以初步总结各产地祖母绿的微量元素指纹信息。

表7 全球各地祖母绿重要微量元素含量表
Table 7 Trace element contents in emeralds from various origins

产地	数据量	Li	Na	Mg	K	Sc	V	Cr	Fe	Ga	Rb	Cs	V/Gr
阿富汗													
Korgun, Laghman	3	217~372 (301)	10 920~13 340 (12 313)	12 960~15 050 (14 103)	526~770 (650)	36.2~111 (82.5)	118~188 (161)	1 710~5 317 (3 899)	1 925~2 317 (2 119)	7.7~8.9 (8.2)	33.5~46.8 (39.4)	612~1334 (905)	0.04~0.07 (0.05)
Panjshir Valley	101	74.7~276 (126)	2 337~18 612 (6 552)	1 790~29 895 (8 150)	51.7~1 590 (694)	32.7~3 889 (651)	142~4 052 (1 237)	57.5~11 624 (2 291)	781~21 016 (2 851)	7.8~58.9 (19.1)	3.6~286 (39.2)	8.1~167 (40.0)	0.09~3.6 (0.83)
澳大利亚													
Torrington	1	20.2~20.2 (20.2)	-	-	-	772~772 (772)	1 067 (1 067)	868~868 (868)	-	33.8~33.8 (33.8)	15.3~15.3 (15.3)	591~591 (591)	1.2~1.2 (1.2)
Poona	3	392~340 (328)	-	-	-	133~165 (147)	223~244 (234)	149~217 (180)	-	64.3~77.8 (70.7)	276~319 (293)	1.1~1.6 (1.3)	
奥地利													
Habachtal	4	113~364 (242)	-	-	-	46.0~99.0 (72.5)	95.0~180 (135)	654~2 211 (1 262)	-	7.2~7.2 (7.2)	5.0~13.9 (8.0)	79.0~157 (121)	0.05~0.21 (0.13)
巴西													
St. Terezinha, Goiás	3	142~155 (147)	-	-	-	203~238 (217)	507~593 (550)	3 136~3 332 (3 247)	-	-	9.0~11.0 (10.3)	907~980 (938)	0.15~0.18 (0.17)
Itabira (Belmont), Minas Gerais	317	30.3~359 (57.9)	3 598~6 306 (4 912)	6 814~12 423 (9 214)	33.2~1 150 (258)	52.5~153 (60.3)	52.5~177 (117)	997~5 700 (2 508)	2 460~9 120 (5 226)	6.7~13.8 (11.4)	7.4~91.8 (33.2)	16.8~1 130 (94.0)	0.03~0.12 (0.05)
Fazenda Bonfim, Rio Grande do Norte	4	63.0~221 (130)	-	-	398~1 306 (823)	22.0~170 (92.0)	60.0~180 (136)	887~4 976 (2 543)	-	14.0~49.0 (26.3)	52.0~101 (79.3)	213~657 (443)	0.04~0.09 (0.06)
Paraná, Rio Grande do Norte	42	86.5~1 004 (493)	3 900~14 718 (8 655)	2 971~19 965 (9 580)	0.00~10 967 (840)	0.00~342 (33.9)	17.7~41.9 (102)	12.5~3 789 (1 408)	3 790~14 608 (7 777)	0.00~33.5 (10.9)	13.0~370 (65.6)	15.5~5970 (1 536)	0.02~1.4 (0.15)
中国													
新疆达布达	7	68.6~332 (163)	4 200~12 500 (8 352)	3 420~11 700 (7 495)	91.8~1 320 (440)	54.0~916 (437)	657~6 960 (3 495)	1 446~5 630 (2 370)	1 170~6 430 (2 972)	10.0~43.0 (25.3)	3.0~31.5 (16.0)	6.0~41.2 (19.9)	1.2~4.5 (2.6)
云南大口岸	127	160~654 (346)	4 590~15 442 (8 323)	2 634~10 149 (5 883)	0.00~1 761 (162)	7.1~163 (63.2)	598~11 789 (3 635)	0.00~1 053 (102)	1 267~12 964 (3 302)	0.00~35.9 (10.8)	0.00~73.1 (22.7)	535~5 034 (1 731)	2.1~5 578 (267)
哥伦比亚													
Chivor, EEB ^b	6	40.0~113 (71.5)	1 340~6 090 (3 626)	1 100~5 280 (3 080)	0.00~30.0 (14.7)	6.0~173 (92.1)	218~2 020 (863)	353~2 880 (1 305)	117~862 (448)	7.0~40.0 (17.1)	0.50~3.0 (1.5)	6.0~16.0 (11.0)	0.32~1.1 (0.66)
Cocuez, WEB ^c	27	52.0~163 (87.7)	1 484~6 500 (2 503)	2 100~6 272 (4047)	6.0~46.0 (22.0)	2.0~441 (118)	656~6 340 (2 586)	177~6 330 (995)	285~1 860 (879)	13.0~58.5 (38.5)	0.70~3.0 (1.4)	4.8~19.0 (9.0)	0.98~8.5 (3.6)
Maripí, WEB	28	24.0~80.0 (49.3)	1 980~7 000 (4 552)	1 840~6 830 (4382)	0.00~40.0 (21.3)	65.0~1 093 (682)	730~13 190 (1 8 556)	246~10 700 (6 458)	200~5 001 (958)	32.0~78.0 (57.8)	0.00~13.0 (7.3)	5.0~56.0 (20.3)	0.90~3.1 (1.5)
Muzo, WEB	21	24.2~139 (58.7)	4 527~9 860 (6 426)	1 720~6 590 (4 060)	0.00~359 (67.6)	3.6~706 (237)	516~6 920 (2 058)	208~4 890 (1 999)	117~2030 (846)	9.7~44.0 (23.4)	0.00~5.0 (2.1)	2.2~19.0 (10.8)	0.27~3.7 (1.3)
Perlas Blancas, WEB	3	30.0~65.0 (47.7)	2 390~4 100 (3 239)	2 280~3 740 (2 969)	8.0~11.0 (9.7)	36.0~82.0 (58.3)	317~3 960 (2 092)	1 810~2 540 (2 178)	164~656 (407)	12.0~30.0 (20.7)	0.60~1.00 (0.87)	3.0~10.0 (6.3)	0.18~1.6 (0.88)
埃及													
Sikait-Zahara	6	64.0~145 (95.8)	-	-	-	166~689 (485)	193~673 (327)	2 738~4 164 (3366)	-	6.3~9.5 (7.9)	4.0~24.5 (13.5)	58.7~119 (86.8)	0.05~0.19 (0.10)

续表7
Continued Table 7

矿区	数据量	Li	Na	Mg	K	Sc	V	Cr	Fe	Ga	Rb	Cs	V/Gr	
埃塞俄比亚														
Halo-Shakiso	192	178~531 (305)	6 343~15 000 (9 716)	8 750~15 378 (13 684)	98.6~889 (366)	30.5~150 (86.0)	85.0~129 (106)	734~5 010 (2 811)	1 961~5 390 (4 021)	14.7~166 (61.2)	151~675 (372)	0.02~0.12 (0.05)		
印度														
Rajghar, Rajasthan	25	229~766 (369)	4 999~15 875 9 570~114 711 0.00~11 762 (12 571) (17 447)	17.3~164 (72.1)	36.9~346 (129)	106~6 310 (1 307)	2 451~35 910 (5 013)	13.9~44.0 (20.7)	30.0~763 (81.5)	222~692 (140)	0.02~0.39 (0.16)			
马达加斯加														
Mananjary	166	35.0~712 (134)	2 003~8 939 5 608~18 996 (7 141) (15 364)	107~3 150 (1 473)	19.0~309 (74.2)	52.0~386 (178)	232~3 770 (1 852)	3 320~1 5870 (9 315)	6.1~13.1 (8.8)	12.7~407 (140)	97.0~1 945 (548)	0.04~0.22 (0.11)		
莫桑比克														
Maria, Alto Ligonha	3	113~120 (117)	-	-	-	15.0~37.0 (23.7)	37.0~59.0 (47.3)	248~361 (318)	-	-	220~223 (221)	219~228 (223)	0.11~0.19 (0.15)	
尼日尔														
Elmeki, Air area	47	9.2~94.5 (28.9)	607~3 710 (1 061)	33.1~507 (293)	36.2~572 (215)	23.0~361 (92.1)	9.0~4 570 (511)	1 890~6 640 (1 390)	15.2~46.7 (26.7)	13.4~76.6 (39.1)	7.1~136 (59.8)	0.05~31.8 (2.7)		
Taraoudjil, Air area	16	36.2~80.3 (49.8)	491~996 (714)	240~443 (350)	12.1~75.4 (45.0)	14.1~61.1 (36.9)	15.0~177 (83.8)	33.6~117 (64.8)	7.8~27.3 (2 255)	1.2~13.3 (17.6)	45.0~167 (6.3)	0.13~3.9 (104)	0.13~3.9 (1.6)	
尼日利亚														
Gwantu, Kaduna	4	49.3~64.9 (54.3)	-	-	-	44.3~56.4 (52.4)	435~603 (540)	296~429 (372)	-	21.3~21.3 (21.3)	16.0~29.0 (23.5)	184~264 (215)	1.0~1.9 (1.5)	
巴基斯坦														
Swat	60	83.2~677 (386)	6 072~9 202 9 136~136 526 (7 794)	-	143~2 752 (819)	215~1 025 (556)	459~23 041 (6 159)	1 932~46 279 (5 084)	1.1~15.2 (5.4)	0.00~70.6 (16.8)	61.0~1 330 (292)	0.02~1.3 (0.18)		
俄罗斯														
Malysheva, Urals	199	298~1 642 (748)	2 597~4 562 2 834~6 272 0.00~8 830 (3 388)	19.5~148 (1 271)	29.8~190 (58.9)	318~1 700 (98.1)	864~8 800 (820)	6.3~19.5 (2 498)	7.9~361 (13.7)	107~2 180 (45.7)	0.06~0.48 (504)	0.06~0.48 (0.16)		
南非														
Leydsdorp	6	70.6~392 (214)	-	-	-	30.2~2691 (545)	130~669 (276)	60.3~3 091 (1 380)	-	5.7~15.1 (9.0)	9.6~20.9 (16.1)	538~1 705 (955)	0.10~0.30 (0.21)	
坦桑尼亚														
Sumlawanga	3	20.0~22.0 (20.7)	-	-	-	3.1~3.5 (3.3)	79.7~83.7 (81.4)	1 452~1 469 (1 463)	-	-	15.5~17.2 (16.1)	40.7~48.9 (45.2)	0.05~0.06 (0.06)	
美国														
Rist (Hiddenite), North Carolina	1	2 476 (2 476)	-	-	-	25.3~25.3 (25.3)	74.8~74.8 (74.8)	703~703 (703)	-	4.3~4.3 (4.3)	8.6~8.6 (8.6)	201~201 (201)	0.11~0.11 (0.11)	
赞比亚														
Kafubu	360	84.0~1 140 (575)	7 233~23 700 11 426~23 900 30.0~2 728 (15 211)	2.7~1 534 (567)	34.0~778 (84.5)	76.5~10 800 4 620~22 000 (170)	2.9~50.5 (2 377)	9.4~494 (9 005)	128~2 770 (14.2)	0.01~1.4 (78.0)				
Musakashi	3	55.0~97.0 (75.0)	1 150~5 900 (3 720)	928~5 740 (3 440)	25.0~1.02 (62.0)	40.0~240 (133)	588~2 100 (1 284)	1 340~6 170 (3 907)	13.0~29.0 (1 131)	1.00~5.0 (20.7)	3.0~10.0 (3.0)	0.28~0.44 (6.3)	0.28~0.44 (0.35)	
津巴布韦														
Sandawana	21	225~1 060 (795)	7 790~10 201 13 086~16 885 (9 202)	13.0~434 (15 558)	13.0~109 (342)	1 363~7 821 4 320~7 050 (25.7)	2.9~50.5 (2 412)	9.4~494 (6 063)	120~328 (28.7)	251~1 315 (647)	0.05~0.14 (0.11)			

-: 文献中该数据缺失; WEB: 哥伦比亚西部成矿带; EEB: 哥伦比亚东部成矿带; 括号内数值指平均值; 数据来源: Zwaan *et al.*, 2005; Zwaan *et al.*, 2012; Saesew *et al.*, 2014; Anisichio *et al.*, 2018; Verstret and Wongrawang, 2018; Araújo Neto *et al.*, 2019; Bai *et al.*, 2019; Karampelas *et al.*, 2019; Saesew *et al.*, 2019; Zheng *et al.*, 2019; Guo *et al.*, 2020; Pardieu *et al.*, 2020; Alonso-Pérez and Day, 2021; Chen *et al.*, 2022; Romero Ordóñez *et al.*, 2021a; Romero Ordóñez *et al.*, 2021b; Zhang and Yu, 2023b。

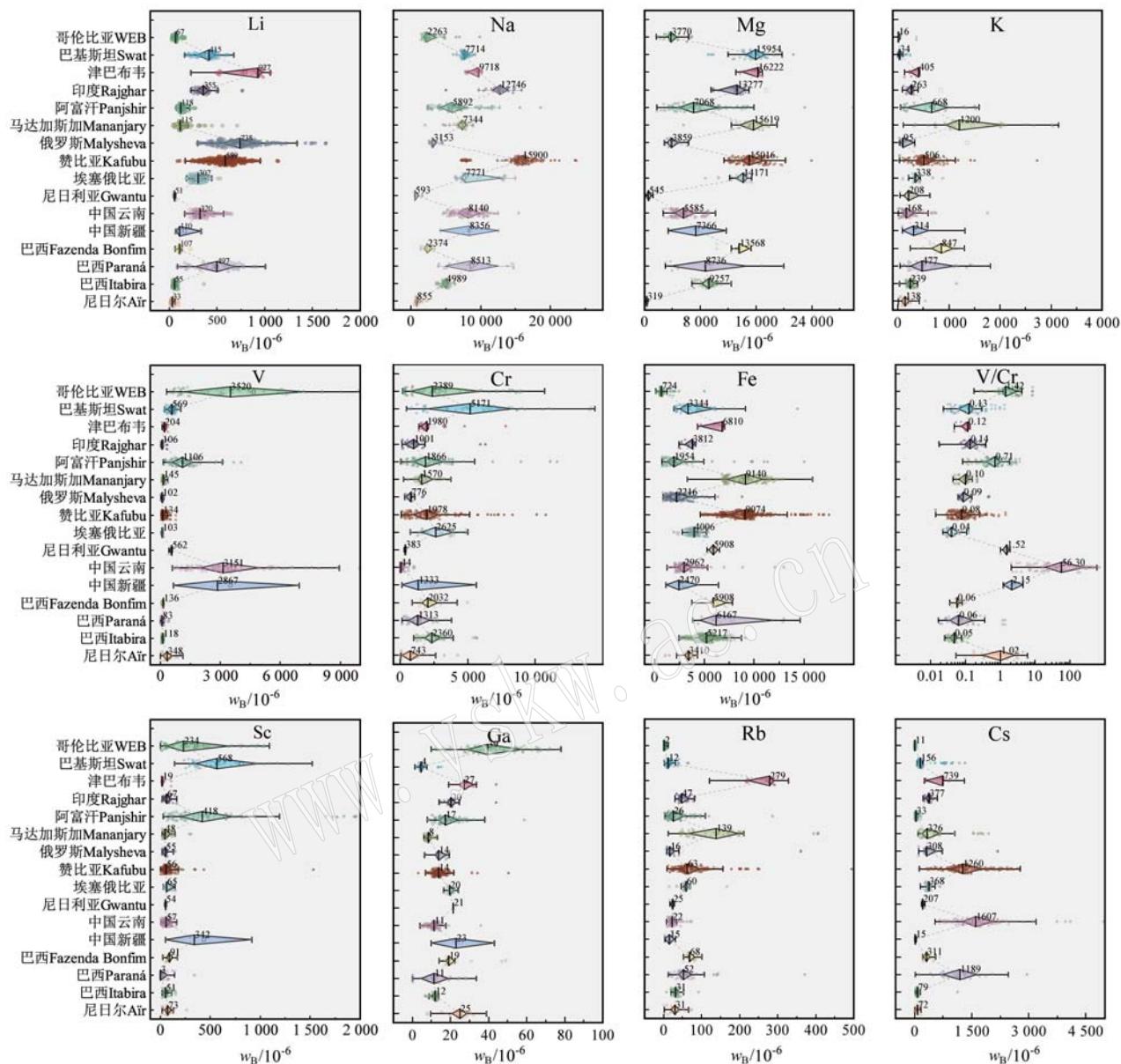


图 19 世界各产地祖母绿重要微量元素含量箱形图

Fig. 19 Boxplot of trace element contents in emeralds from various origins worldwide

箱体包括 50% 数据, 左右边界分别为上四分位线(25%)和下四分位线(75%), 左右须线分别为下限和上限, 箱体中间的竖线为中位数, 须线外的圆圈为异常值

The box represents 50% of the data, with the left and right boundaries corresponding to the lower quartile (25%) and upper quartile (75%), respectively; Whiskers indicate the lower and upper limits, and the vertical line within the box represents the median; Circles outside the whiskers indicate outliers

哥伦比亚 WEB 祖母绿的特征为极低的 Li+Rb+Cs 含量, 同时具有低 Na、Mg、Fe, 高 V、Cr、Sc、Ga 的特征; 巴基斯坦 Swat、阿富汗 Panjshir 和新疆达布达祖母绿通常以较高的 Sc 含量区别于其他产地, 其中 Swat 祖母绿具有相对较高的 Li、Mg、Fe、Cr 含量, 新疆祖母绿具有较高的 V/Cr 值; 尼日利亚和尼日尔祖母绿成分特征极为相似, 尤以极低的 Mg、Na 含量

明显区别于其他产地, 二者的 Fe、Cs 含量存在一定差别; 中国云南祖母绿是典型的富 V 祖母绿, 具有极高的 V/Cr 值以及特征的高 Cs 含量; 马达加斯加祖母绿的 K 含量较为特征; 赞比亚 Kafubu 祖母绿中 Na、Mg、Fe、Cs 元素十分富集; 巴西 Itabira(Belomot)祖母绿以极低的 Li 含量为特征, Parana 祖母绿具有较高的 Na 含量, Fazenda Bonfim 祖母绿 Mg 含量较

高;其他构造岩浆型矿床(印度 Rajghar、埃塞俄比亚 Halo-Shakiso、俄罗斯 Malysheva 等)祖母绿都具有相似的微量成分特征,无法直接找到某种效果显著的产地鉴别元素,但通过多种元素组合投图仍能进一步进行区别。因此,目前大多数祖母绿产地鉴别研究都在探索有效的元素或比值二元投图(Saeseaw *et al.*, 2014; Aurisicchio *et al.*, 2018; Chen *et al.*, 2022; Qin *et al.*, 2022; Gao *et al.*, 2023),但结果各异,使用元素五花八门,甚至于每个产地都提出新的鉴别图解,这无疑减弱了实践操作的可用性。而如果基于对世界各产地祖母绿微量成分特征的概览,从实践角度出发,划分最具产地鉴别需求或最具相似性的祖母绿产地组,选取鉴定性元素对进行投图,将更高效得到产地鉴别结果。下面将给出几个产地鉴别案例。

6.2.1 案例一: 最常见祖母绿产区的鉴别

哥伦比亚、赞比亚、巴西、阿富汗和巴基斯坦是目前最常见、最重要的祖母绿出产国,也是祖母绿产地鉴别技术的基础与核心。图 20 通过 $(\text{Li}+\text{Rb}+\text{Cs}) - (\text{Li}/\text{Sc})$ 投图较好地区分了这 5 个产地的代表性矿区, Li/Sc 值放大了赞比亚 Kafubu 祖母绿贫 Sc 的特点,而 $\text{Li}+\text{Rb}+\text{Cs}$ 含量可以快速将这 5 个产地分为 4 个区域,哥伦比亚 WEB 祖母绿最显著的特点就是 $\text{Li}+\text{Rb}+\text{Cs}$ 含量通常小于 100×10^{-6} 。巴西 Itabira 和阿富汗 Panjshir 的 Li/Sc 值存在重叠,但二者的 Li/Sc 绝对含量存在显著差异。该图通过 4 种元素提供了快速鉴别 5 大常见产区,若再配合 Fe 含量信息,产地溯源将更加准确。

6.2.2 案例二: I 型矿床祖母绿的鉴别

I 型矿床(如俄罗斯 Malysheva、马达加斯加 Mananjary、埃塞俄比亚 Shikiso、巴西 Itabira、赞比亚 Kafubu 等)产出的祖母绿由于成矿机制和围岩具有相似性,其微量成分具有较大的重叠区,常见包裹体和谱学特征也类似,因此具有一定的鉴别难度。Fe 和 Li 元素在区分以上 5 个产地祖母绿时显示出良好的效果(图 21a),投点边界较为清晰。赞比亚 Kafubu 祖母绿显示高 Fe、高 Li 的特征,俄罗斯 Malysheva

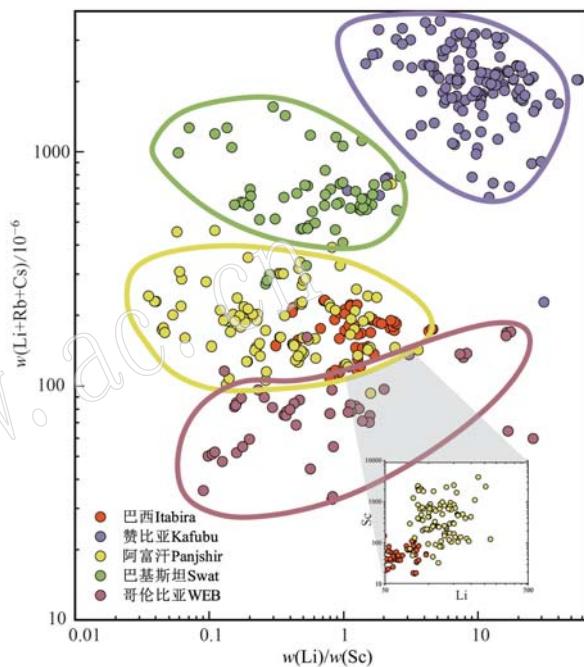


图 20 5 个重要祖母绿产地的 $(\text{Li}+\text{Rb}+\text{Cs})$ 对 (Li/Sc) 图
Fig. 20 Plot of $(\text{Li}+\text{Rb}+\text{Cs})$ versus (Li/Sc) in emeralds from five major origins

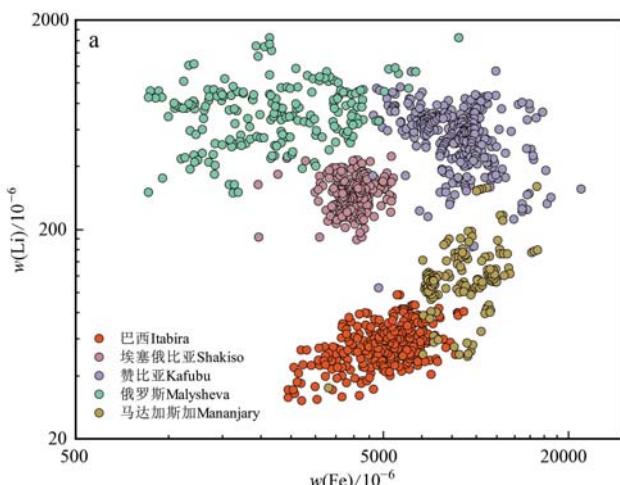
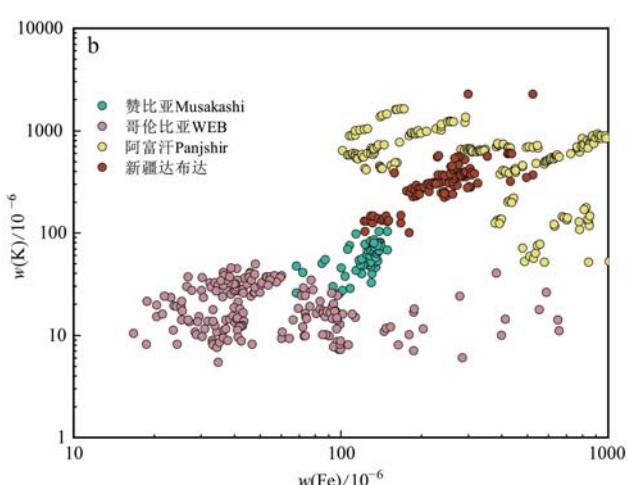


图 21 Li-Fe(a, 据 Palke *et al.*, 2019) 和 K-Fe(b, 据 Saeseaw *et al.*, 2014) 产地鉴别图解
Fig. 21 Plots of Li-Fe(a, Palke *et al.*, 2019) and K-Fe(b, Saeseaw *et al.*, 2014) for emerald origin determination



祖母绿位于高 Li 低 Fe 区, 埃塞俄比亚祖母绿位于中 Li 中 Fe 区, 马达加斯加 Mananjary 祖母绿位于中 Li 高 Fe 区, 巴西 Itabira 位于低 Li 低 Fe 区。这也指示了不同矿床的岩浆/伟晶岩流体(Li 的来源)和围岩(通常为 Fe 的来源)的差异。

6.2.3 案例三: 赞比亚 Musakashi 和阿富汗 Pan-jshir 祖母绿的鉴别

赞比亚 Musakashi 祖母绿因常见锯齿状及各种形态的三相包裹体而常与哥伦比亚、阿富汗 Pan-jshir、中国新疆祖母绿类比讨论(Saesew *et al.*, 2014; Pardieu *et al.*, 2015; Saesew *et al.*, 2019)。甚至于瑞士 SSEF 实验室将其误作为新型阿富汗祖母绿进行研究报道(Krzemnicki *et al.*, 2021a), 随后

又声明其来源可能为赞比亚 Musakashi (Krzemnicki *et al.*, 2021b)。基于本文搜集的数据, K-Fe 二元图(图 21b)可用以较好地鉴别以上几个Ⅱ型矿床祖母绿(Saesew *et al.*, 2014)。

7 局限与展望

目前为止, 对未知来源祖母绿的产地鉴别仍是基于包裹体、谱学和化学成分特征所得到的综合判断, 这一过程还依赖于检测者丰富的产地知识及实践经验。根据以上综述的祖母绿产地信息及实验室产地鉴别常规流程, 本文初步提出祖母绿产地鉴别的基本流程(图 22), 以期帮助实践。

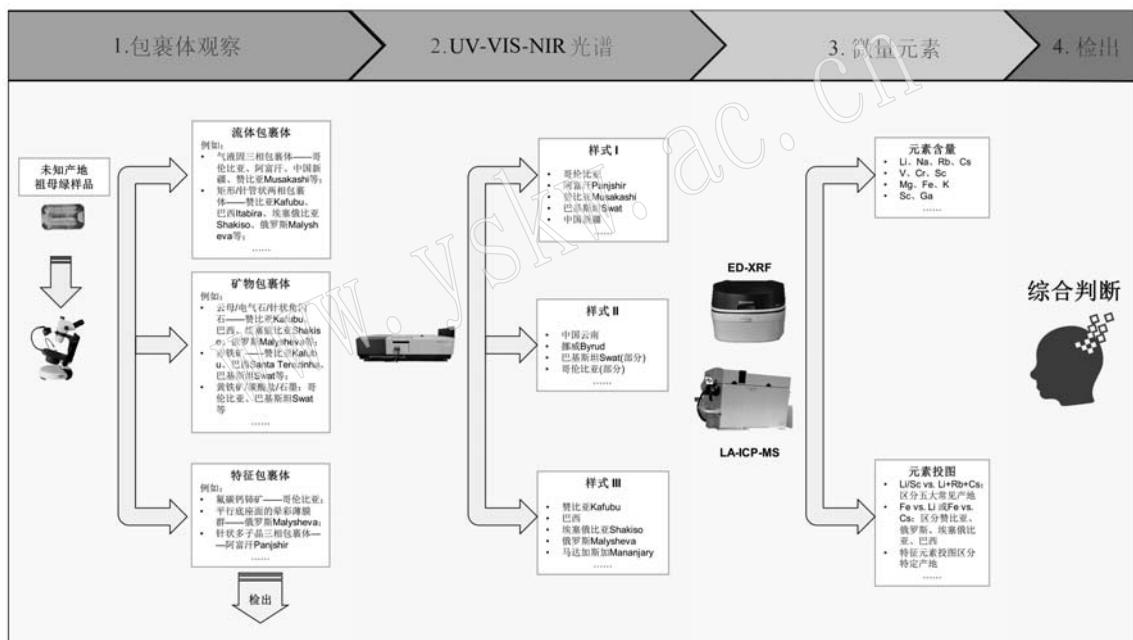


图 22 祖母绿产地鉴别基本流程

Fig. 22 The workflow of emerald origin determination

随着现有矿区的老化和未知矿区的探明, 祖母绿的产地研究必将是动态更新的。即使目前, 随着祖母绿研究的积累和技术手段的发展, 不少以往有关产地鉴别的认识备受挑战甚至被推翻, 不同产地祖母绿的包裹体种类大量重复、谱学样式趋同、化学成分含量范围大面积重叠。这要求祖母绿产地研究者聚焦更加微观领域的探索和小尺度的差异, 并发掘新的产地鉴别技术手段。

研究者还应注意因研究背景变化而导致的以下问题: ① 随着矿区数量不断增加, 仅使用国家来命

名祖母绿产地来源显然并不恰当。图 1 中标明全球已报道的祖母绿矿区已经超过 78 个, 同一国家不同矿区出产的祖母绿特征可能迥然不同, 如赞比亚的 Kafubu 和 Musakashi 祖母绿、巴西的 Itabira 和 Santa Terezinha 祖母绿、中国的新疆和云南祖母绿等等, 显然只使用国家来命名祖母绿有失严谨并易产生误导; ② 对一切经验性的结论保有怀疑之心, 三相流体包裹体已被证明在任何产地祖母绿中都可能出现, 达碧兹祖母绿也可以产出于巴基斯坦祖母绿矿床中, 研究者应不局限于现象本身, 而是探索其形成

机理后探讨其普适性,祖母绿产地鉴别研究的意义也绝不仅限于判断未知样品的地理位置来源,更在于探索不同矿区的异同及其潜在的成矿机制差异。

References

- Adams D M and Gardnet I R. 1974. Single-crystal vibrational spectra of beryl and dioptase [J]. *J. Chem. Soc.*, 1(14): 1 502~1 505.
- Alexandre P. 2020. Mineral chemistry and geochronology of the Rajasthan emerald deposits, NW India [J]. *The Canadian Mineralogist*, 58 (3): 335~346.
- Alonso-Perez R and Day J M D. 2021. Rare earth element and incompatible trace element abundances in emeralds reveal their formation environments [J]. *Minerals*, 11(5): 513~533.
- Andrianjakavah P R, Salvi S, Bézat D, et al. 2009. Proximal and distal styles of pegmatite-related metasomatic emerald mineralization at Ianapera, southern Madagascar [J]. *Mineralium Deposita*, 44(7): 817~835.
- Araújo Neto J F, Barreto B S, Carrino T A, et al. 2019. Mineralogical and gemological characterization of emerald crystals from Paraná deposit, NE Brazil: A study of mineral chemistry, absorption and reflectance spectroscopy and thermal analysis [J]. *Brazilian Journal of Geology*, 49(3): 1~15.
- Araujo Neto J F, Barreto S B, Carrino T A, et al. 2021. Geochemical and reflectance spectroscopy data integration to characterize emerald deposits: The case of the Parana deposit, Brazil [J]. *An Acad Bras Cienc*, 93(1): 20200236.
- Arif M, Henry D J and Moon C J. 2010. Cr-bearing tourmaline associated with emerald deposits from Swat, NW Pakistan: Genesis and its exploration significance [J]. *American Mineralogist*, 95: 799~809.
- Arif M, Henry D J and Moon C J. 2011. Host rock characteristics and source of chromium and beryllium for emerald mineralization in the ophiolitic rocks of the Indus Suture Zone in Swat, NW Pakistan [J]. *Ore Geology Reviews*, 39: 1~20.
- Aurisicchio C, Conte A M, De Vito C, et al. 2012. Beryl from miarolitic pockets of granitic pegmatites, Elba, Italy: Characterization of crystal chemistry by means of EMP and SIMS analyses [J]. *The Canadian Mineralogist*, 50(6): 1 467~1 488.
- Aurisicchio C, Conte A M, Medeghini L, et al. 2018. Major and trace element geochemistry of emerald from several deposits: Implications for genetic models and classification schemes [J]. *Ore Geology Reviews*, 94: 351~366.
- Aurisicchio C, Fioravanti G, Grubessi O, et al. 1988. Reappraisal of the crystal chemistry of beryl [J]. *American Mineralogist*, 73(7~8): 826~837.
- Aurisicchio C, Grubessi O and Zecchini P. 1994. Infrared-spectroscopy and crystal-chemistry of the beryl group [J]. *Canadian Mineralogist*, 32: 55~68.
- Bačík P, Fridrichová J, Uher P, et al. 2019. Octahedral substitution in beryl from weakly fractionated intragranitic pegmatite Predné Solisko, Tatry Mountains (Slovakia): The indicator of genetic conditions [J]. *Journal of Geosciences*, 64: 1~14.
- Bačík P, Fridrichová J, Uher P, et al. 2021. Beryl crystal chemistry and trace elements: Indicators of pegmatite development and fractionation (Damara Belt, Namibia) [J]. *Lithos*, 404~405: 106441.
- Bai F, Pan H H and Li X M. 2019. Replacement degree of Al³⁺ and Cr/V ratio in high-V emeralds from Malipo, Yunnan, China [J]. *Arabian Journal of Geosciences*, 12: 377~385.
- Bellatreccia F, Della Ventura G, Piccinini M, et al. 2008. Single-crystal polarised-light FTIR study of an historical synthetic water-poor emerald [J]. *Neues Jahrbuch Für Mineralogie-Abhandlungen*, 185(1): 11~16.
- Bowersox G. 2015. The emerald mines of the Panjshir Valley, Afghanistan [J]. *InColor*, (30): 70~77.
- Bowersox G, Snee L W, Foord E E, et al. 1981. Emeralds of the Panjshir Valley, Afghanistan [J]. *Gems & Gemology*, 27(1): 26~39.
- Burlakov A and Burlakov E. 2018. Emeralds of the Urals [J]. *InColor*, (40): 88~97.
- Cassedanne J P and Sauer D A. 1984. The Santa Terezinha de Goiás Emerald Deposit [J]. *Gems & Gemology*, 20(1): 4~13.
- Cedeño Ochoa C J, Herreño Daza M J, Fortaleche D, et al. 2015. Progress on the study of parameters related to the origin of Colombian emeralds [J]. *InColor*, (30): 88~97.
- Charoy B, De Donato P, Barres O, et al. 1996. Channel occupancy in an alkali-poor beryl from Serra Branca (Goiás, Brazil): Spectroscopic characterization [J]. *American Mineralogist*, 81(3~4): 395~403.
- Chen Q, Bao P, Li Y, et al. 2022. A research of emeralds from Panjshir Valley, Afghanistan [J]. *Minerals*, 13(1): 63~81.
- Cui D, Liao Z, Qi L, et al. 2020. A study of emeralds from Davdar, North-Western China [J]. *The Journal of Gemmology*, 37(4): 374~392.
- De Donato P, Cheillett A, Barres O, et al. 2004. Infrared spectroscopy of OD vibrators in minerals at natural dilution: Hydroxyl groups in talc and kaolinite, and structural water in beryl and emerald [J]. *Applied Spectroscopy*, 58(5): 521~527.
- Della Ventura G, Radica F, Bellatreccia F, et al. 2015. Speciation and

- diffusion profiles of H₂O in water-poor beryl: Comparison with cordierite [J]. Physics and Chemistry of Minerals, 42(9): 735~745.
- Epstein D S. 1989. The Capoeirana emerald deposit near Nova Era, Minas Gerais, Brazil [J]. Gems & Gemology, 25(3): 150~158.
- Franz G, Vyshnevskyi O, Taran M, et al. 2020. A new emerald occurrence from Kruta Balka, Western Peri-Azovian region, Ukraine: Implications for understanding the crystal chemistry of emerald [J]. American Mineralogist, 105(2): 162~181.
- Fridrichová J, Bačík P, Rusinová P, et al. 2014. Optical and crystal-chemical changes in aquamarines and yellow beryls from Thanh Hoa province, Vietnam induced by heat treatment [J]. Physics and Chemistry of Minerals, 42(4): 287~302.
- Fridrichová J, Bačík P, Bizovská V, et al. 2016. Spectroscopic and bond-topological investigation of interstitial volatiles in beryl from Slovakia [J]. Physics and Chemistry of Minerals, 43(6): 419~437.
- Fukuda J I. 2012. Water in rocks and minerals-species, distributions, and temperature dependences [C]//Infrared Spectroscopy-Materials Science, Engineering and Technology.
- Fukuda J and Shinoda K. 2008. Coordination of water molecules with Na⁺ cations in a beryl channel as determined by polarized IR spectroscopy [J]. Physics and Chemistry of Minerals, 35(6): 347~357.
- Fukuda J, Shinoda K, Nakashima S, et al. 2009. Polarized infrared spectroscopic study of diffusion of water molecules along structure channels in beryl [J]. American Mineralogist, 94(7): 981~985.
- Gao R, Chen Q, Li Y, et al. 2023. Update on Emeralds from Kagem Mine, Kafubu Area, Zambia [J]. Minerals, 13: 1 260~1 276.
- Gao Y J, Miro N, Charles C, et al. 2017. "Gota de Aceite" effect in emerald: Observation and cause [C]//Gems & Technology. Beijing, China.
- García Toloza J, Duran A F G, Mendoza J C M, et al. 2021. Similarities and differences between fluid inclusions hosted by colombian emeralds [C]//15th Quadrennial IAGOD International Association on the Genesis of Ore Deposits Symposium. Salta, Argentina.
- Gavrilenko E V, Pe Rez 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. 2003. Geological, geochemical and isotopic characteristics of the Monte Santo emerald deposit, Tocantins, Brazil [C]//GAC-MAC-SEG Joint Annual Meeting. Vancouver, Canada.
- Giuliani G and Groat L A. 2019. Geology of corundum and emerald gem deposits: A review [J]. Gems & Gemology, 55(4): 464~489.
- Giuliani G, Groat L A, Marshall D, et al. 2019. Emerald deposits: A review and enhanced classification [J]. Minerals, 9(2): 105~167.
- Gonzalez Ruiz V, García Toloza J, Agreda Bastidas J A, et al. 2022. Evaluation of emeralds by their origin: Multivariate analysis-Infrared spectra [J]. Revista Colombiana de Química, 50(3): 24~31.
- Gorshunov B P, Zhukova E S, Torgashev V I, et al. 2013. Quantum behavior of water molecules confined to nanocavities in gemstones [J]. J. Phys. Chem. Lett., 4(12): 2 015~2 020.
- Groat L A, Giuliani G, Marshall D D, et al. 2008. Emerald deposits and occurrences: A review [J]. Ore Geology Reviews, 34(1~2): 87~112.
- Groat L A, Rossman G R, Dyar M D, et al. 2010. Crystal chemistry of dark blue aquamarine from the true blue showing, Yukon Territory, Canada [J]. The Canadian Mineralogist, 48(3): 597~613.
- Gubelin E J. 1982. Gemstones of Pakistan: Emerald, ruby and spinel [J]. Gems & Gemology, 18(3): 123~139.
- Guo Hongshu. 2021. Comparison of the Characteristics of Emeralds between Pakistan and Afghanistan [D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing) (in Chinese with English abstract).
- Guo Hongshu and Yu Xiaoyan. 2019. Infrared spectra and inclusions of emeralds from Pakistan [J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 38(5): 724~732 (in Chinese with English abstract).
- Guo H S, Yu X Y, Zheng Y Y, et al. 2020. Inclusion and trace element Characteristics of emeralds from Swat Valley, Pakistan [J]. Gems & Gemology, 56(3): 336~355.
- Hagemann H, Lucken A, Bill H, et al. 1990. Polarized Raman spectra of beryl and bazzite [J]. Physics and Chemistry of Minerals, 17: 395~401.
- Hänni H A. 1987. The emeralds of the Belmont Mine, Minas Gerais, Brazil [J]. The Journal of Gemmology, 20(7): 446~456.
- Hu Y and Lu R. 2019. Unique vanadium-rich emerald from Malipo, China [J]. Gems & Gemology, 55(3): 338~352.
- Huang Z, Li G, Weng L, et al. 2023. Gemological and mineralogical characteristics of emerald from Ethiopia [J]. Crystals, 13(2): 233~249.
- Huang L T T. 2008. Microscopic, Chemical and Spectroscopic Investigations on Emeralds of Various Origins [D]. der Johannes Gutenberg-Universität Mainz.
- Huang L T T, Wolfgang H, Tobias H, et al. 2014. A preliminary study on the separation of natural and synthetic emeralds using vibrational spectroscopy [J]. Gems & Gemology, 50(4): 287~292.
- Jennings R H, Karnmerling R C, Kovatchouk A, et al. 1993. Emeralds and green beryls of upper egypt [J]. Gems & Gemology, 29(2): 100~115.
- Jiang Xue, Yu Xiaoyan, Guo Bijun, et al. 2019. A study of mineral inclusions in emeralds from Malipo, Yunnan Province, China [J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 38(2): 279~286 (in Chinese)

- with English abstract).
- Jiménez Guevara J F. 2017. Estudio químico, mineralógico y espectroscópico de esmeraldas colombianas de los distritos mineros de Chivor, Muzo y Coscuez y su aplicación en la determinación de origen geográfico [D]. Universidad Nacional de Colombia.
- Kains J, Arps C E S and Zwaan P C. 1991. ‘Machingwe’: A new emerald deposit in Zimbabwe [J]. *Journal of Gemmology*, 22(5): 264~272.
- Karampelas S, Al-Shaybani B, Mohamed F, et al. 2019. Emeralds from the most important occurrences: Chemical and spectroscopic data [J]. *Minerals*, 9(9): 561~589.
- Keller P C. 1981. Emeralds of Colombia [J]. *Gems & Gemology*, 17(2): 80~92.
- Khaleal F M, Lentz D R and Hall D C. 2022a. Mineral chemistry and genesis of emerald and beryl mineralization in the south eastern desert of Egypt [J]. *Egyptian Journal of Chemistry*, 65(8): 601~623.
- Khaleal F M, Saleh G M, Lasheen E S R, et al. 2022b. Occurrences and genesis of emerald and other beryls mineralization in Egypt: A review [J]. *Physics and Chemistry of the Earth*, 128.
- Khan B. 2018. Emerald occurrences in Pakistan [J]. *InColor*, (40): 80~84.
- Kim C C, Bell M I and McKeown D A. 1995. Vibrational analysis of beryl ($\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$) and its constituent ring (Si_6O_{18}) [J]. *Physica B*, 205: 193~208.
- Kolesnikov A I, Reiter G F, Choudhury N, et al. 2016. Quantum tunneling of water in beryl: A new state of the water molecule [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 116(16): 167802.
- Kolesov B. 2008. Vibrational states of H_2O in beryl: Physical aspects [J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 35(5): 271~278.
- Kolesov B A and Geiger C A. 2000. The orientation and vibrational states of H_2O in synthetic alkali-free beryl [J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 27(8): 557~564.
- Kozlovskaya E N, Pitsevich G A, Malevich A E, et al. 2018. Raman spectroscopic and theoretical study of liquid and solid water within the spectral region $1\ 600\sim2\ 300\ \text{cm}^{-1}$ [J]. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, 196: 406~412.
- Krzemnicki M S, Wang H O and Büche S. 2021a. A new type of emerald from Afghanistan’s Panjshir Valley [J]. *The Journal of Gemmology*, 37(5): 474~495.
- Krzemnicki M S, Wang H O and Cartier L E. 2021b. New emeralds from Musakashi, Zambia, appear on the market [J]. *The Journal of Gemmology*, 37(8): 769~771.
- Laurs B M, Dilles J H and Snee L W. 1996. Emerald mineralization and metasomatism of amphibolite, Khaltaro granitic pegmatite hydrother-
- mal vein system, Haramosh mountains, northern Pakistan [J]. *The Canadian Mineralogist*, 34: 1 253~1 286.
- Lin Moqing. 2013. The Study on Gemological and Mineralogical Characteristics of Nigerian Emerald [D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing) (in Chinese with English abstract).
- Lisy J M. 1997. Spectroscopy and structure of solvated alkali-metal ions [J]. *International Reviews in Physical Chemistry*, 16(3): 267~289.
- Lucas A, Liu R and Ng M. 2018. Education-gateway to the China market [J]. *InColor*, (40): 120~126.
- Lum J E, Viljoen K S and Cairncross B. 2016. Mineralogical and geochemical characteristics of emeralds from the Leydsdorp area, South Africa [J]. *South African Journal of Geology*, 119(2): 359~378.
- Lynch E P and Costanzo A, Feely M, et al. 2014. The Piteiras emerald mine, Minas Gerais, Brazil: Fluid-inclusion and gemmological perspectives [J]. *Mineralogical Magazine*, 78(7): 1 571~1 587.
- Łodziński M, Sitarz M, Stec K, et al. 2005. ICP, IR, Raman, NMR investigations of beryls from pegmatites of the Sudety Mts [J]. *Journal of Molecular Structure*, 744~747: 1 005~1 015.
- Makreski P and Jovanovski G. 2009. Minerals from Macedonia XXIII. Spectroscopic and structural characterization of schorl and beryl cyclosilicates [J]. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, 73(3): 460~467.
- Marshall D, Downes P, Ellis S, et al. 2016. Pressure-temperature-fluid constraints for the Poona emerald deposits, western Australia: Fluid inclusion and stable isotope studies [J]. *Minerals*, 6(4): 130~151.
- Marshall D, Meisser N, Ellis S, et al. 2017. Formational conditions for the binatal emerald occurrence, Valais, Switzerland: Fluid inclusion, chemical composition, and stable isotope studies [J]. *The Canadian Mineralogist*, 55(4): 725~741.
- Martín-Ravelo A S and Romero-Ordóñez F E. 2022. Petrografía de las rocas de Consorcio en la mina de esmeraldas de Cunas (Mariquita, Boyacá). Relación estratigráfica con rocas del Valle Medio del Magdalena (Colombia) [J]. *Boletín de Geología*, 44(2): 125~143.
- Masaki T, Nishikawa K and Shirota H. 2010. Microscopic study of ionic liquid- H_2O systems: Alkyl-group dependence of 1-Alkyl-3-Methylimidazolium cation [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 114(19): 6 323~6 331.
- Mashkovtsev R I and Solntsev V P. 2002. Channel constituents in synthetic beryl: ammonium [J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 29(1): 65~71.
- Mashkovtsev R I, Thomas V G, Fursenko D A, et al. 2016. FTIR spectroscopy of D_2O and HDO molecules in the c-axis channels of synthetic beryl [J]. *American Mineralogist*, 101(1): 175~180.

- Moroz I, Vapnik Y, Eliezri I, et al. 2001. Mineral and fluid inclusion study of emeralds from the Lake Manyara and Sumbawanga deposits, Tanzania [J]. *Journal of African Earth Sciences*, 33(2): 377~390.
- Palke A C, Lawley F J, Verstret W, et al. 2019. The Russian Emerald Saga: The Mariinsky Priisk Mine [J]. *InColor*, (40): 36~46.
- Pardieu V, Detroyat S, Sangsawong S, et al. 2015. In search of emeralds from the Musakashi Area of Zambia [J]. *InColor*, (28): 6~12.
- Pardieu V, Sangsawong S, Cornuz L, et al. 2020. Update on Emeralds from the Mananjary-Irondro Area, Madagascar [J]. *The Journal of Gemmology*, 37(4): 416~425.
- Pardieu V, Sangsawong S and Raynaud V. 2022. Emeralds from Air Mountains (Niger) [J]. *The ICA GemLab Journal*, 2(2): 17~27.
- Pena F B, Crabi D, Izidoro S C, et al. 2021. Machine learning applied to emerald gemstone grading: Framework proposal and creation of a public dataset [J]. *Pattern Analysis and Applications*, 25(1): 241~251.
- Příkryl J, Novák M, Filip J, et al. 2014. Iron+magnesium-bearing beryl from granitic pegmatites: An EMPA, LA-ICP-MS, Mössbauer spectroscopy, and powder XRD study [J]. *The Canadian Mineralogist*, 52(2): 271~284.
- Qiao X, Zhou Z, Schwarz D T, et al. 2019. Study of the differences in infrared spectra of emerald from different mining areas and the controlling factors [J]. *The Canadian Mineralogist*, 57(1): 65~79.
- Qin L J, Yu X Y and Guo H S. 2022. Fluid Inclusion and Chemical Composition Characteristics of Emeralds from Rajasthan Area, India [J]. *Minerals*, 12(5): 641~660.
- Ramirez Juya V, García Toloza J, Gonzalez Ruiz V, et al. 2022. Geochemical and mineralogical characterization of emeralds from La Aradia mine, Colombia [C]//16 th Biennial Meeting SGA 2022. Rotorua, New Zealand.
- Ringsrud R. 1986. The Coscuez Mine: A major source of Colombian emeralds [J]. *Gems & Gemology*: 67~79.
- Ringsrud R. 2008. Gota de Aceite: Nomenclature for the finest Colombian emeralds [J]. *Gems & Gemology*, 44(3): 242~245.
- Romero Ordóñez F H R, González-Durán A F, García-Toloza J, et al. 2021. Mineralogy and fluid inclusions of the Cunas emerald mine, Maripí -Boyacá, Colombia [J]. *Earth Sciences Research Journal*, 25(2): 18.
- Rondeau B, Fritsch E, Peucat J J, et al. 2008. Characterization of emeralds from a historical deposit: Byrud (Eidsvoll), Norway [J]. *Gems & Gemology*, 44(2): 108~122.
- Sabot B C A and De Donato P. 2001. The Panjshir-Afghanistan emerald deposit: New field and geochemical evidence for Colombian style mineralization [C]//In Proceedings of the European Union Geoscience XI. Strasbourg, France, Year.
- Saeseaw S, Pardieu V and Sangsawong S. 2014. Three-phase inclusions in emerald and their impact on origin determination [J]. *Gems & Gemology*, 50(2): 114~132.
- Saeseaw S, Renfro N D, Palke A C, et al. 2019. Geographic origin determination of emerald [J]. *Gems & Gemology*, 55(4): 614~646.
- Safford G J, Naumann A W and Hallowell A L. 1968. Low-frequency vibrations of water molecules in beryl [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 48(12): 5 503~5 508.
- Santiago J S, Souza V D S, Dantas E L, et al. 2019. Ediacaran emerald mineralization in Northeastern Brazil: The case of the Fazenda Bonfim Deposit [J]. *Brazilian Journal of Geology*, 49(4): e20190081.
- Santiago J S, Souza V D S, Filgueiras B D C, et al. 2018. Emerald from the Fazenda Bonfim Deposit, northeastern Brazil: Chemical, fluid inclusions and oxygen isotope data [J]. *Brazilian Journal of Geology*, 48(3): 457~472.
- Schmetzter K, Bernhardt H J and Biebler R. 1991. Emeralds from the Urals Mountains, USSR [J]. *Gems & Gemology*, 27(2): 86~99.
- Schwarz D and Eidl T. 1989. The Brazilian emeralds and their occurrences: Carnaíba, Bahia [J]. *The Journal of Gemmology*, 21(8): 474~486.
- Schwarz D, Eidl T and Couto P A. 1990. The Brazilian emeralds and their occurrences: Socoto, Bahia [J]. *The Journal of Gemmology*, 22(3): 147~163.
- Schwarz D, Giuliani G and Grundmann G. 2002. The origin of emerald—A controversial topic [J]. *ExtraLapis Engl*, (2): 18~21.
- Schwarz D, Giuliani G and Grundmann G. 2015. The geographic origin determination of emeralds [J]. *In Color*, (30): 98~105.
- Schwarz D and Henn U. 1992. Emerald from Madagascar [J]. *Journal of Gemmology*, 23(3): 140~149.
- Schwarz D, Kanis J and Kinnaid J A. 1996. Emerald and green beryl from Central Nigeria [J]. *The Journal of Gemmology*, 25(2): 117~141.
- Shigley J E, Palke A C, Koivula J I, et al. 2022. Inclusions in gemstones [J]. *Gems & Gemology*, 58(2): 234~242.
- Starkulla G, Kaller M, Frey W, et al. 2011. Liquid crystalline imidazolium salts bearing 5-phenylpyrimidine: Dependence of mesomorphic properties on spacer lengths, terminal N-alkyl group and counterions [J]. *Liquid Crystals*, 38(11~12): 1 515~1 529.
- Sultan M and Aria T. 2018. Afghanistan's Emeralds: Hidden Treasures [J]. *InColor*, (40): 85~87.
- Sun X Y and Gao Y J. 2022. Hexagonal growth structures displaying Gota de aceite effect in Colombian emerald [J]. *The Journal of Gemmology*, 38(1): 11~12.
- Taran M N, Dyar M D and Khomenko V M. 2017. Spectroscopic study of synthetic hydrothermal Fe³⁺-bearing beryl [J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 45(5): 489~496.
- Thomas R, Davidson P and Rericha A. 2020. Emerald from the Habachtal: new observations [J]. *Mineralogy and Petrology*, 114(3): 161~173.

- Vapnik Y and Moroz I. 2002. Compositions and formation conditions of fluid inclusions in emerald from the Maria deposit (Mozambique) [J]. Mineralogical Magazine, 66(1): 201~213.
- Vapnik Y, Sabot B and Moroz I. 2005. Fluid inclusions in Ianapera emerald, southern Madagascar [J]. International Geology Review, 47(6): 647~662.
- Verriest W and Wongrawang P. 2018. A gemological description of ethopian emeralds [J]. In Color, (40): 73~75.
- Wang Z, Pakoulev A, Pang Y, et al. 2003. Vibrational substructure in the OH stretching band of water [J]. Chemical Physics Letters, 378(3~4): 281~288.
- Weldon R, Ortiz J G and Ottaway T. 2016. In Rainier's Footsteps: Journey to the Chivor Emerald Mine [J]. Gems & Gemology, 52(2): 168~187.
- Wood D L and Nassau K. 1967. Infrared spectra of foreign molecules in beryl [J]. Journal of Chemical Physics, 47(7): 2220~2228.
- Wood D L and Nassau K. 1968. Characterization of beryl and emerald by visible and infrared absorption spectroscopy [J]. American Mineralogist, 53(5~6): 777~800.
- Xu Chun. 2016. Study on the Gemological and Mineralogical Characteristic of Vanadium Rich Emeralds from Malipo, Yunnan [D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing) (in Chinese with English abstract).
- Yager T R, Menzie W D and Olson D W. 2005. Weight of Production of Emeralds, Rubies [M]. Reston Virginia: U. S. Geological Survey.
- Yu X Y, Hu D Y, Niu X W, et al. 2017. Infrared spectroscopic characteristics and Ionic occupations in crystalline tunneling system of yellow beryl [J]. Jom, 69(4): 704~712.
- Zhang Beili, Schwarz D and Lu Taijin. 2012. Research on Major Colored Gemstone Deposits Worldwide [M]. Beijing: Geological Publishing House, 29~102 (in Chinese).
- Zhang Y and Yu X Y. 2023a. Inclusions and gemological characteristics of emeralds from Kamakanga, Zambia [J]. Minerals, 13(3): 341~357.
- Zhang Y and Yu X. 2023b. Spectroscopy and trace-element characteristics of emeralds from Kamakanga, Zambia [J]. Crystals, 13(11): 1605~1616.
- Zheng Yuyu. 2017. Gemological and Fluid Inclusion Characteristics of Yunnan Emeralds [D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing) (in Chinese with English abstract).
- Zheng Y Y, Yu X Y and Guo H S. 2019. Major and trace element geochemistry of dayakou vanadium-dominant emerald from malipo (Yunnan, China): Genetic model and geographic origin determination [J]. Minerals, 9(12): 777~806.
- Zheng Yuyu. 2020. Spectroscopy Charateristic of Channel Water and Origin Tracing of Dayakou Emerald from Yunnan Province [D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing) (in Chinese with English abstract).
- Zheng Y Y, Yu X Y, Xu B, et al. 2022. Water molecules in channels of natural emeralds from Dayakou (China) and Colombia: Spectroscopic, chemical and crystal structural investigations [J]. Crystals, 12(3): 331~347.
- Zhukova E S, Torgashev V I, Gorshunov B P, et al. 2014. Vibrational states of a water molecule in a nano-cavity of beryl crystal lattice [J]. J. Chem. Phys., 140(22): 224317.
- Zimmerman D S. 2018. Overview of Brazil's emerald production [J]. In Color, (40): 79.
- Zwaan J C, Kanis J, Neto M T O C, et al. 2012. Emeralds from the Fazenda Bonfim Region, Rio Grande do Norte, Brazil [J]. Gems & Gemology, 48(1): 2~17.
- Zwaan J C, Kanis J and Petsch E J. 1997. Update on emeralds from Sandawana mines [J]. Gems & Gemology, 33(2): 80~100.
- Zwaan J C, Seifert A V, Vrúna S, et al. 2005. Emeralds from the Kafubu area, Zambia [J]. Gems & Gemology, 41(2): 116~148.
- ## 附中文参考文献
- 郭鸿舒. 2021. 阿富汗和巴基斯坦祖母绿的产地特征对比研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京).
- 郭鸿舒, 余晓艳. 2019. 巴基斯坦祖母绿的红外光谱和包裹体特征研究[J]. 岩石矿物学杂志, 38(5): 724~732.
- 姜雪, 余晓艳, 郭碧君, 徐 钊. 2019. 云南麻栗坡祖母绿的矿物包裹体特征研究[J]. 岩石矿物学杂志, 38(2): 279~286.
- 林默青. 2013. 尼日利亚祖母绿的宝石学和矿物学研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京).
- 徐 钊. 2016. 云南麻栗坡高钒祖母绿的宝石矿物学特征研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京).
- 张蓓莉, Schwarz D, 陆太进. 2012. 世界主要彩色宝石产地研究 [M]. 北京: 地质出版社. 29~102.
- 郑育宇. 2017. 云南祖母绿的宝石矿物学特征及流体包裹体[D]. 北京: 中国地质大学(北京).
- 郑育宇. 2020. 云南大丫口祖母绿的通道水谱学特征和产地溯源 [D]. 北京: 中国地质大学(北京).