

巴基斯坦橄榄石宝石学及矿物谱学特征研究

阮维迪¹, 周征宇^{1,2,3}, DIETMAR Schwarz⁴, 杨萧亦¹, 陈彦宇¹, 刘奕岑¹

(1. 同济大学海洋与地球科学学院, 上海 200092; 2. 上海宝石及材料工艺工程技术研究中心, 上海 200092;
3. 同济大学宝石及工艺材料实验室, 上海 200092; 4. Bellerophon Gemlab, 泰国 曼谷 10500)

摘要: 采用常规宝石学仪器并结合电子探针、激光剥蚀电感耦合等离子体质谱仪、(显微)红外光谱仪、紫外-可见吸收光谱以及拉曼光谱仪等测试方法, 对巴基斯坦橄榄石进行了常规宝石学、化学成分和谱学特征等研究, 并探讨了其产地鉴别方法和依据。结果表明, 巴基斯坦橄榄石含有针状“硼镁铁矿-硼铁矿”、点状磁铁矿等特征矿物包裹体组合; 与美国、中国、埃塞俄比亚、越南、马达加斯加等地所产的橄榄石相比, 巴基斯坦橄榄石的微量化学元素组成相对富 Li、B、Sc, 贫 Zn、Cu, 同时 V/Sc 值偏低; 巴基斯坦橄榄石红外吸收光谱中普遍存在的 $3\,580\text{ cm}^{-1}$ 附近吸收谱带与 $[\text{Si}] = (4\text{H})_{\text{Si}}^{\text{x}}$ 替代机制有关, 指示其晶体中含有一定量的结构水; 紫外-可见吸收光谱中的 380、450、490、635 nm 附近强吸收峰分别与 $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ 电荷转移带, Fe^{3+} 的 ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{A}_1 + {}^4\text{E}({}^4\text{G})$ 电子跃迁和 Fe^{2+} 的 ${}^5\text{T}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}$ 、 ${}^5\text{T}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}$ 电子跃迁有关。综合分析认为, 包裹体、微量化学成分和结构水致红外吸收谱带特征组合可视为巴基斯坦橄榄石的产地鉴别依据。

关键词: 橄榄石; 包裹体; 化学元素; 吸收光谱; 巴基斯坦; 结构水

中图分类号: P578.94⁺2; P575.4

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2021)03-0593-12

A study of gemology and mineral spectroscopy characteristics of peridot from Pakistan

RUAN Wei-di¹, ZHOU Zheng-yu^{1,2,3}, DIETMAR Schwarz⁴, YANG Xiao-yi¹, CHEN Yan-yu¹ and LIU Yi-cen¹

(1. School of Ocean and Earth Science, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Shanghai Engineering & Technology Research Center of Gem and Materials Technology, Shanghai 200092, China; 3. Laboratory of Gems & Technological Materials, Tongji University, Shanghai 200092, China; 4. Bellerophon Gemlab, Bangkok, Thailand 10500)

Abstract: Microscope, LA-ICP-MS, (Micro)FT-IR, UV-Vis, Raman and other methods were used to analyze conventional gemology, chemical element content and spectral features of Pakistan peridot, so as to discuss its origin characteristics. The result shows that Pakistan peridots contain black Vonsenite-Ludwigite needle and punctiform magnetite. Compared with peridots from the USA, China, Ethiopia, Vietnam and Madagascar, Pakistan peridots have higher Li, B, Sc but lower Zn, Cu, with relatively lower V/Sc ratio. The absorption band around $3\,580\text{ cm}^{-1}$ in the infrared absorption spectrum of peridot in Pakistan is related to the $[\text{Si}] = (4\text{H})_{\text{Si}}^{\text{x}}$ substitution mechanism, indicating that the crystal structure contains a certain amount of structural water. The strong absorption near 380, 450, 490, 635 nm in UV-Vis spectrum is related to $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ transition, ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{A}_1 + {}^4\text{E}({}^4\text{G})$ in d-d transition of Fe^{3+} and ${}^5\text{T}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}$, ${}^5\text{T}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}$ electron transition of Fe^{2+} . It is concluded that inclusion, trace element and structural water-induced infrared absorption band can be used as the origin identification characteristics of peridots

收稿日期: 2020-03-26; 接受日期: 2021-02-01; 编辑: 郝艳丽

基金项目: 上海市科委项目(15DZ2283200, 18DZ2281300)

作者简介: 阮维迪(1996-), 女, 硕士研究生, 主要从事宝石矿物学研究, E-mail: ruanwddd@163.com; 通讯作者: 周征宇(1978-), 男, 汉族, 博士, 副教授, 主要从事岩石矿物学及矿床学研究, E-mail: 06058@tongji.edu.cn。

in Pakistan.

Key words: peridot; inclusion; chemical elements; absorption spectrum; Pakistan; structural water

Fund support: Project of Shanghai Science and Technology Commission (15DZ2283200, 18DZ2281300)

橄榄石开发历史悠久,3 500 年前就在古埃及领土圣·约翰岛被人发现并作为首饰佩戴,因其特征的草绿色而被称为橄榄石,是光明和希望的象征,也被人们称之为“太阳宝石”。目前世界上宝石级橄榄石最为著名的产地为埃及扎巴贾德岛、美国亚利桑那、缅甸抹谷和中国吉林、河北等地(邓燕华,1992;张蓓莉,2012; Nguyen *et al.*, 2016)。其中,中国吉林蛟河、河北大麻坪橄榄石和美国等地橄榄石多产于碱性玄武岩深源包体——尖晶石二辉橄榄岩中(邓燕华,1992),由 Fe 元素致色,紫外荧光呈惰性,内含铬尖晶石、愈合裂隙、睡莲叶状等包裹体(邓燕华,1992; Ilaria and Rosangela, 2009; 徐思佳,2017)。20 世纪 90 年代中期,市场上开始出现一大批高品质的宝石级橄榄石,有学者发现它们来自巴基斯坦 Sapat 地区(Kausar and Khan, 1996),该地区宝石级橄榄石呈脉状产于纯橄岩的蛇形剪切带中(Shen *et al.*, 2011),含有特征深色针状矿物“硼铁矿-硼镁铁矿”包裹体(Peretti and Gübelin, 1996)。

伴随着市场上橄榄石价格的不断攀升,橄榄石的产地鉴别也越来越成为宝石市场急需解决的新问题。对橄榄岩中结构水的研究发现,虽然橄榄石是

名义上的无水矿物,但不同环境下形成的橄榄石均有着不同含量的结构水(汪洋等,2013; 张培培等,2013),因此通过研究橄榄石中的结构水含量来区分橄榄石的不同产地,是一个新的宝石级橄榄石产地鉴定思路。受限于橄榄石在彩色宝石市场的历史定位,目前对巴基斯坦所产橄榄石的宝石学研究很少,为此,本文将运用常规宝石学仪器、宝石显微镜、电子探针、LA-ICP-MS 和紫外-可见分光光度计等,对巴基斯坦橄榄石的化学成分及吸收光谱特征进行分析,以期为其产地鉴定及质量评价提供科学依据。

1 样品情况及分析测试方法

本次实验的代表性巴基斯坦橄榄石样品共 15 颗(图 1),编号为 Pak001~Pak015,均产自于巴基斯坦萨帕特矿区,采购于珠宝市场。用于对比的其他产地橄榄石样品有美国(ARI001~ARI005)、埃塞俄比亚(ETH001~ETH005)、越南(VIE001~VIE005)、中国(CHN002、CHN003)和马达加斯加(MAD001~MAD005)样品,均呈透明状,表面做抛光处理。

常规宝石学测试:采用折射率仪、紫外灯和宝

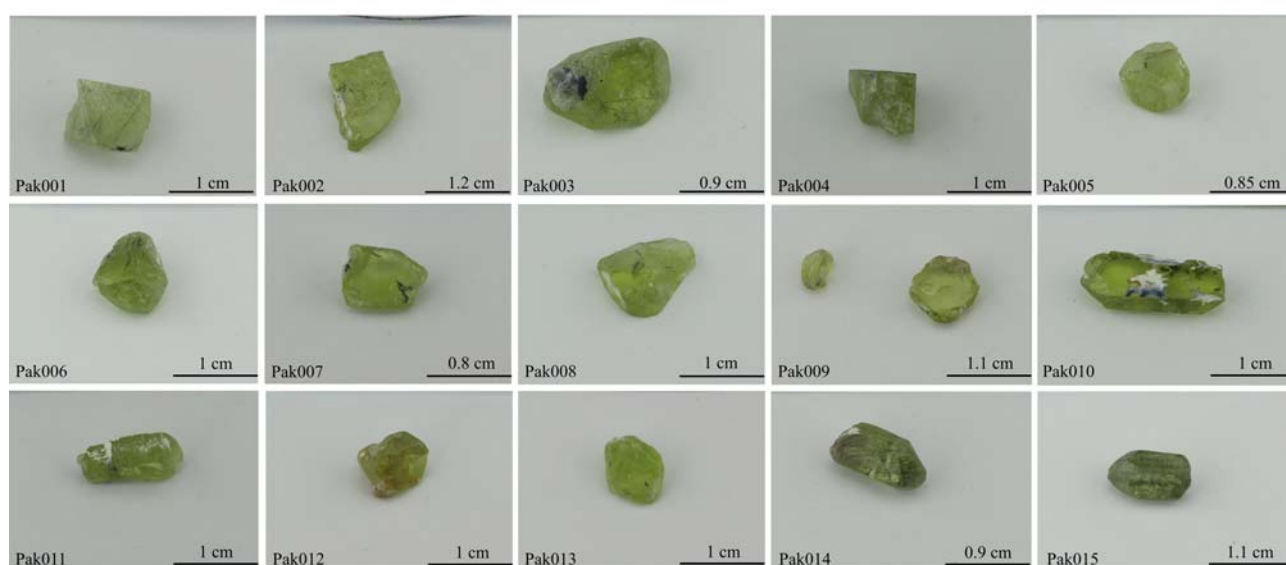


图 1 巴基斯坦橄榄石样品

Fig. 1 Peridots from Pakistan

石显微镜分别对样品的折射率、长短波紫外荧光特征和内部特征进行观测,测试单位为同济大学宝石及工艺材料实验室。

紫外-可见吸收光谱测试:使用 GEM-3000 型紫外-可见光谱仪进行测试,积分时间 180 ms,平均次数 20 次,平滑宽度 2,扫描范围 220~1 000 nm,采用反射法测试,测试单位为同济大学宝石及材料工艺实验室。

红外光谱测试:使用实验仪器为 Bmker BRUKER TENSOR 型 FT-IR 傅里叶变换红外光谱仪,投射扫描范围 800~5 000 cm^{-1} ,扫描次数 32 次,光栅设置为 6,扫描速度 10 Hz,测试单位为同济大学宝玉石工艺材料实验室。

显微红外光谱测试:将样品磨制成厚度为 1 mm 的薄片并抛光后进行显微红外光谱测试,仪器为 BRUKER Lumos 218 显微红外光谱仪,投射扫描范围 800~5 000 cm^{-1} ,扫描次数 32 次,光栅设置为 6,扫描速度 10 Hz,测试单位为同济大学宝玉石工艺材料实验室。

拉曼光谱测试:使用 Horiba 公司的 LabRAM HR Evolution 型高分辨拉曼光谱仪进行测试,激发光源 785 nm,激光功率 2~10 mW,扫描时间 10~50 s,积分次数 10 次,测量范围 200~1 800 cm^{-1} ,光栅 500 μm ,共焦针孔 100,测试样品前使用硅片校正,测试单位为同济大学宝石及工艺材料实验室。

激光剥蚀电感耦合等离子质谱测试:实验仪器

ICP-MS 型号为 Agilent 7900,激光剥蚀系统为 Ceta-cAnalyte HE,激光能量 90 mJ,激光频率 5 Hz,激光束斑直径 32 μm ,微量元素校准样品:BCR-2G、SRM 610、SRM 612,使用外标方法矫正,测试单位为合肥工业大学矿物微区分析实验室。

电子探针分析:选取具有典型矿物包裹体的样品将内部包裹体抛光至表面用于电子探针成分分析测试,使用仪器型号为日本电子 JEOL 公司 JXA-8230 型电子探针,加速电压 15 kV,加速电流 20 A,束斑直径 1~5 μm 。所有测试数据都进行了 ZAF 处理。测试单位为同济大学海洋地质国家重点实验室。

2 测试结果与分析

2.1 常规宝石学特征

本文橄榄石样品均呈草绿色,折射率为 1.654~1.692,双折射率为 0.034~0.039,样品抛光后均呈玻璃光泽,长、短波紫外光下均呈惰性(表 1)。

样品放大观察可见白色团块状和交叉状包裹体(图 2a、2b)、黑色点状包裹体以及针状深色矿物包裹体(图 2c、2d),上述包裹体组合与美国、中国及越南等地橄榄石中常见的铬尖晶石、石墨及方解石等包裹体组合(徐思佳, 2017)有明显区别。

2.2 红外吸收光谱特征

对 15 颗巴基斯坦橄榄石和其他产地橄榄石样

表 1 巴基斯坦橄榄石常规宝石学特征

Table 1 Gemological characteristics of Pakistan peridot

编号	质量/ct	颜色	折射率	双折射率	光泽	透明度	紫外发光性	
							长波	短波
Pak001	1.556	草绿色	1.654~1.691	0.037	玻璃光泽	透明	惰性	惰性
Pak002	1.540	草绿色	1.654~1.690	0.036	玻璃光泽	透明	惰性	惰性
Pak003	4.042	草绿色	1.652~1.691	0.039	玻璃光泽	透明	惰性	惰性
Pak004	3.037	草绿色	1.654~1.688	0.034	玻璃光泽	透明	惰性	惰性
Pak005	1.983	草绿色	1.653~1.689	0.036	玻璃光泽	透明	惰性	惰性
Pak006	4.296	草绿色	1.651~1.688	0.037	玻璃光泽	透明	惰性	惰性
Pak007	2.321	草绿色	1.654~1.690	0.036	玻璃光泽	透明	惰性	惰性
Pak008	4.231	草绿色	1.654~1.692	0.038	玻璃光泽	透明	惰性	惰性
Pak009	4.051	草绿色	1.656~1.693	0.037	玻璃光泽	透明	惰性	惰性
Pak010	3.109	草绿色	1.654~1.693	0.039	玻璃光泽	透明	惰性	惰性
Pak011	3.386	草绿色	1.654~1.690	0.036	玻璃光泽	透明	惰性	惰性
Pak012	2.575	草绿色	1.654~1.691	0.037	玻璃光泽	透明	惰性	惰性
Pak013	2.091	草绿色	1.652~1.688	0.036	玻璃光泽	透明	惰性	惰性
Pak014	2.113	草绿色	1.654~1.691	0.037	玻璃光泽	透明	惰性	惰性
Pak015	3.335	草绿色	1.653~1.692	0.039	玻璃光泽	透明	惰性	惰性

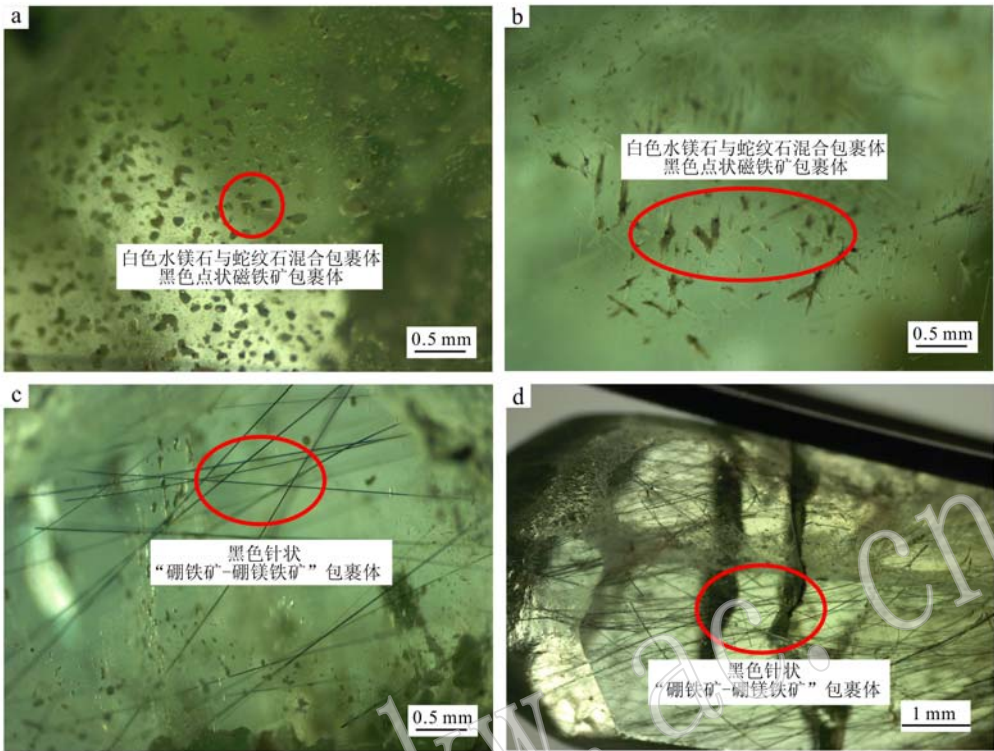


图 2 巴基斯坦橄榄石中的包裹体

Fig. 2 Mineral inclusions in Pakistan peridots

a—团块状蛇纹石、水镁石混合包裹体,黑色点状磁铁矿包裹体; b—十字交叉状蛇纹石、水镁石混合包裹体,黑色点状磁铁矿包裹体;
c、d—深色长针状“硼铁矿-硼镁铁矿”包裹体
a—the crumb mixed inclusion of massive serpentine and brucite, black punctate magnetite inclusions; b—the crossed mixed inclusions of serpentine and brucite, black punctate magnetite inclusions; c, d—dark long “vonsenite-ludwigite” needles

品进行了红外光谱测试,结果显示,样品均含有 3 472、3 578、3 592、3 683、3 698 cm^{-1} 附近的结构水红外吸收峰,其中 3 578、3 592 cm^{-1} 附近显示出较强的 O—H 红外吸收双峰,3 472 cm^{-1} 及 3 683 cm^{-1} 附

近吸收峰较弱,3 698 cm^{-1} 附近存在一个次强的吸收峰(图 3a)。而美国、埃塞俄比亚、越南及马达加斯加等多个产地橄榄石的红外光谱分析结果普遍缺失上述位置的结构水吸收峰(图 3b)。

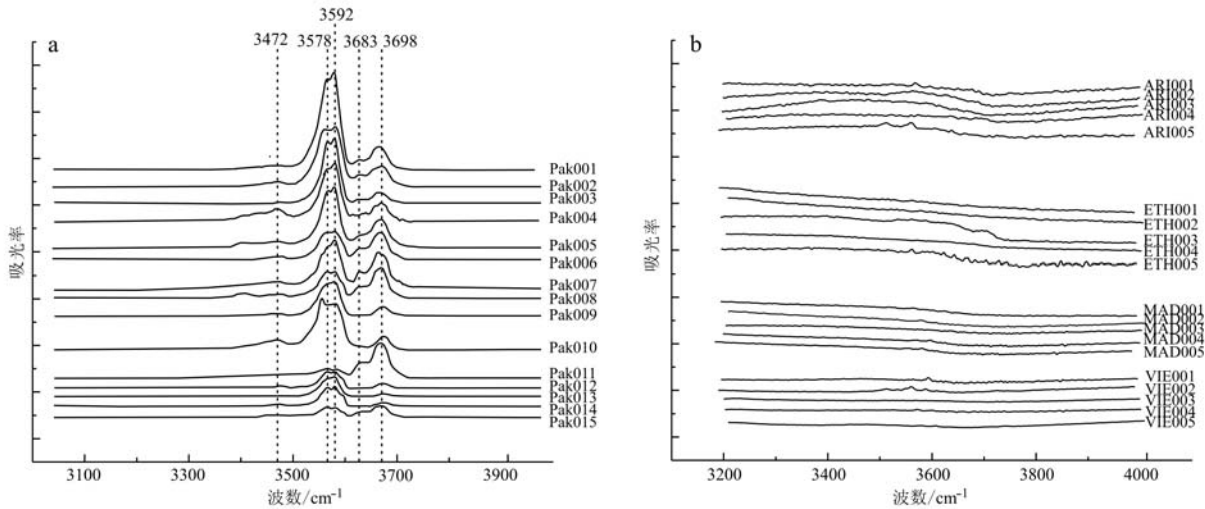


图 3 宝石级橄榄石样品的红外吸收光谱图

Fig. 3 Infrared spectra of all samples

为排除样品矿物包裹体中可能存在的结构水对测试结果产生影响,笔者又挑选了3粒净度相对较高的样品 Pak003、Pak008、Pak010 对其进行显微红外光谱的测试,测试时注意避开矿物包裹体的所在位置,测试结果如图 4a~4c 所示。3 个样品基体红外光谱图与之前样品所测得图谱基本一致。进而又对 Pak010 样品中的团块状水镁石和蛇纹石的混合包裹体进行了显微红外测试,结果(图 4d)显示该包裹体于 3 690、3 700 cm^{-1} 附近的吸收峰强烈,而在 3 595、3 580 cm^{-1} 附近的吸收峰微弱,并缺失 3 400 cm^{-1} 附近的吸收峰。水镁石结构水的红外吸收峰分别位于 3 698、3 420 cm^{-1} 处(范里昶, 2010),蛇纹石

族结构水的红外吸收峰位于 3 600~3 700 cm^{-1} 附近(李幼琴等, 1981)。根据以上红外吸收光谱分析结果,基本可排除包裹体对橄榄石基体含结构水结果的影响,说明巴基斯坦橄榄石结构水红外吸收峰位于 3 580、3 595 cm^{-1} 附近。

前人对橄榄石中结构水的研究认为,H 在橄榄石中有 4 种主要替代机制(Kovács *et al.*, 2010),其中一种是 4 个 H 替代 1 个 Si 空位, $[\text{Si}] = (4\text{H})_{\text{Si}}^x$,生成化学式 $\text{Mg}_2\text{H}_4\text{O}_4$ 的结构,其红外吸收峰在 3 613、3 580、3 567 cm^{-1} 附近(Balan *et al.*, 2011; 汪洋等, 2013)。巴基斯坦橄榄石中 H 的替代机制应属此种。

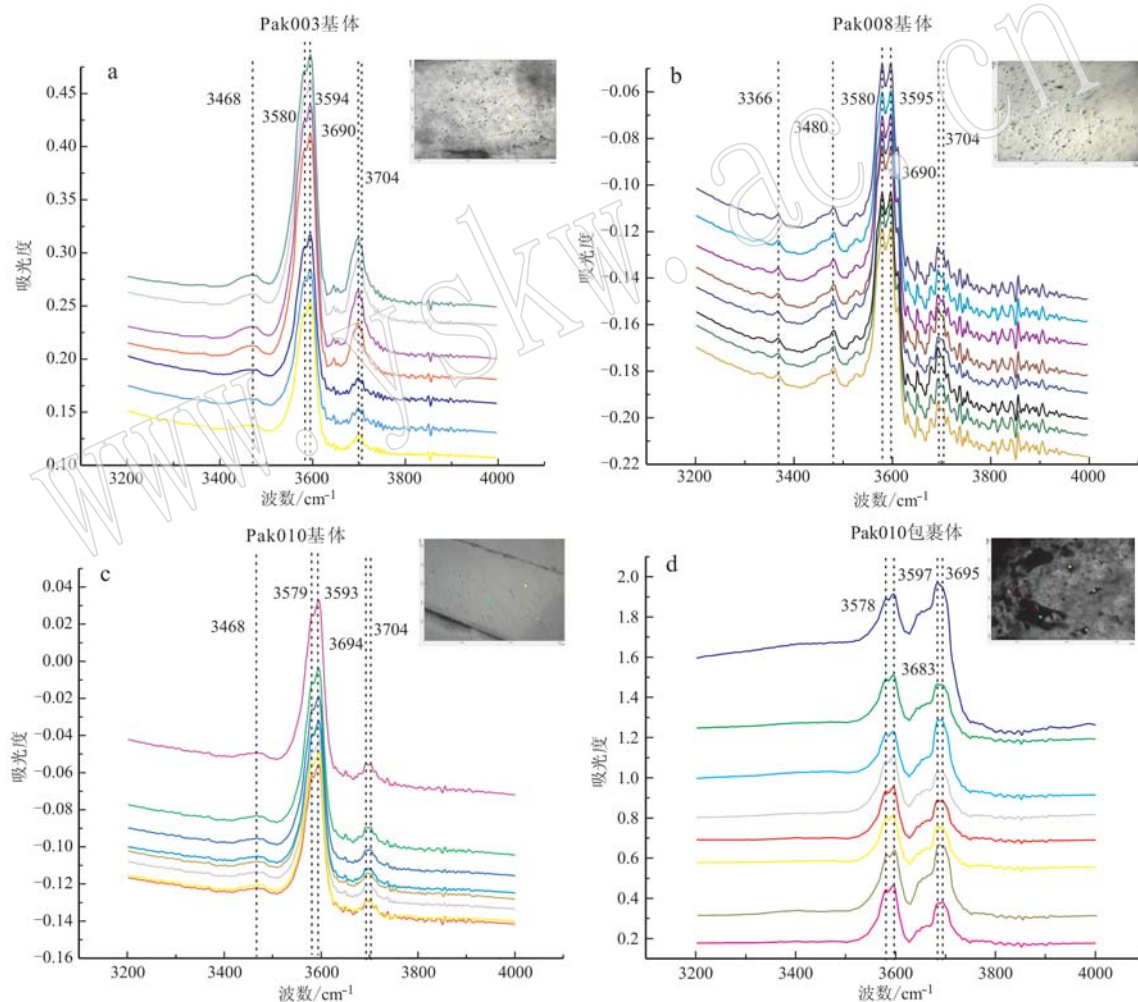


图 4 显微红外光谱特征图
Fig. 4 Micro-infrared spectra of samples

2.3 紫外-可见光吸收光谱特征

紫外-可见光光谱仪测试结果如图 5。从谱图可以看出虽然部分样品由于厚度、透明度等原因,导致吸收强度略有不同,但峰位及不同峰位相对强度大

致相同:巴基斯坦橄榄石显示出 380、450、490、635 nm 处 4 个强吸收峰以及 401、470 nm 处 2 个弱吸收峰。另外,谱图主要显示 Fe 的吸收特征:200~400 nm 吸收宽带和 380 nm 附近吸收峰为 $\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$ 电荷

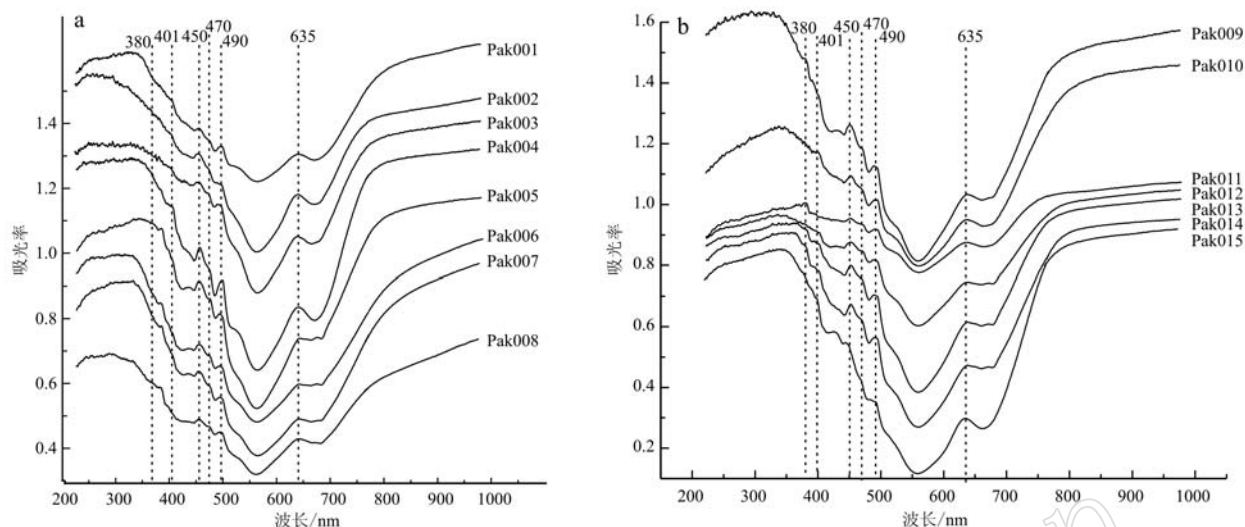


图5 巴基斯坦橄榄石紫外-可见光光谱

Fig. 5 UV-VIS spectra of Pakistan peridot

转移带,并随着 Fe 元素的增加而产生谱系红移; 401、450 nm 分别为 Fe^{3+} 的 ${}^6\text{A}_1\text{g} \rightarrow {}^4\text{E}_\text{g}({}^4\text{D})$ 、 ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{A}_1 + {}^4\text{E}({}^4\text{G})$ (孔蓓等, 1998) 的电子跃迁, 470、490 nm 吸收峰分别为 Fe^{2+} 的 ${}^5\text{T}_2\text{g} \rightarrow {}^3\text{T}_1\text{g}$ 、 ${}^5\text{T}_2\text{g} \rightarrow {}^3\text{T}_2\text{g}$ 电子跃迁, 635 nm 吸收峰为 Fe^{2+} 的 ${}^5\text{T}_2\text{g} \rightarrow {}^3\text{T}_1\text{g}$ 的电子跃迁 (Marfunin, 1979)。据此可以认为橄榄石的草绿色为 Fe 元素所致。

2.4 拉曼光谱特征

2.4.1 橄榄石基体拉曼光谱特征

对 15 颗巴基斯坦橄榄石进行了拉曼光谱测试, 结果显示, 橄榄石基体指纹区出现分别由 Si—O 的弯曲振动所引起的 437、544、588、606 cm^{-1} 处弱拉曼位移以及橄榄石硅氧四面体 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 中 Si—O 的对称性伸缩振动和反对称性伸缩振动所引起的 823、854、960 cm^{-1} 处强拉曼位移 (图 6a) (范建良等, 2007)。这几处拉曼位移可将样品定性为天然橄榄石。

2.4.2 橄榄石包裹体拉曼光谱特征

根据包裹体具体情况, 将其磨至出露样品表面, 进行拉曼光谱测试, 结果显示, 白色团块状及交叉状包裹体 (图 6b) 指纹区出现的 130、234、390、691 cm^{-1} 处强拉曼谱峰和 1 105 cm^{-1} 处中等拉曼谱峰为蛇纹石的拉曼谱峰 (图 6b、6d), 其中 130、234、390 和 691 cm^{-1} 处拉曼谱峰分别由 $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]$ 的振动和 Si—O_{mb}—Si 的弯曲振动所致, 1 105 cm^{-1} 处拉曼位移由 Si—O_{mb} 四面体的伸缩振动所致 (杜广鹏等, 2018)。此外,

指纹区在 278、444 cm^{-1} 处出现的强拉曼谱峰 (图 6b、6c) 为 Mg—OH 对称平动所致, 指示样品为水镁石, 得出该包裹体为水镁石与蛇纹石组成的混合物。黑色点状包裹体 (图 6e) 指纹区出现的 220、285、661 cm^{-1} 处强拉曼吸收峰为磁铁矿的特征峰 (赵振民等, 2013; 孙浅, 2013; 韩孝朕等, 2016), 表明该包裹体为磁铁矿。

2.5 化学成分特征

2.5.1 主要化学成分特征

采用 EPMA 测试了橄榄石样品 (Pak003、Pak008、Pak010) 的常量元素含量特征, 测试结果见表 2 (点 1~5)。结果显示样品 MgO 含量为 47.97%~50.67%, SiO_2 含量为 40.57%~41.48%, FeO 含量为 7.30%~9.23%。根据橄榄石化学式计算, Mg_2SiO_4 含量介于 70%~90% 之间。根据文契尔橄榄石亚种分类 (徐思佳, 2017) 可知巴基斯坦宝石级橄榄石属贵橄榄石。

采用 EPMA 对巴基斯坦橄榄石中被磨制表面的包裹体进行分析, 结果见表 2 (点 6~18)。其中, 白色团块状物质 (点 6~13, 图 7) SiO_2 含量为 40.33%~44.26%, MgO 含量为 36.02%~39.78%, NiO 含量为 0.00%~0.27%, FeO 含量为 1.27%~4.32%, 结合拉曼光谱测试结果推测其为蛇纹石。白色团块状混合物中另一种矿物 (点 14、15, 图 7) 测得 SiO_2 含量分别为 0.66% 和 0.48%, MgO 含量分别为 64.73% 和 66.34%, FeO 含量分别为 2.53% 和 3.69%, 结

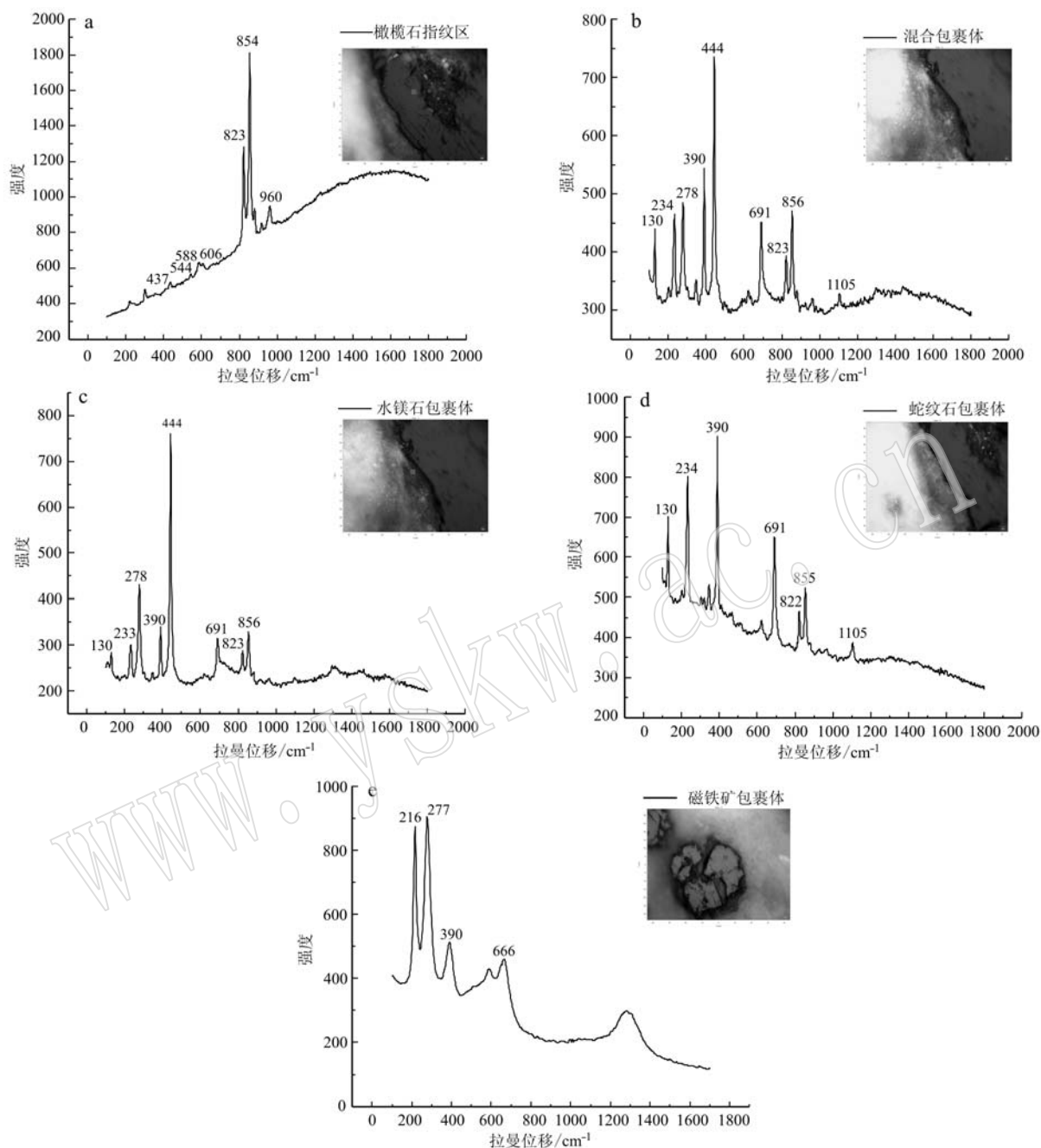


图6 拉曼光谱特征图

Fig. 6 Raman spectra of samples

合拉曼光谱测试结果推测其为水镁石。黑色点状物质(点16,图7)测得该矿物几乎为全铁矿物,FeO含量达94.27%,显微镜下呈黑色,而该矿区橄榄石常与蛇纹石、磁铁矿等共生(Pierre *et al.*, 2012),结合拉曼光谱测试结果推测其应为磁铁矿;黑色针状物质(点17、18,图7),探针测得其也属于铁质矿物,FeO含量达49.55%~48.61%,显微镜下为黑色针

状,与在巴基斯坦橄榄石中发现的硼铁矿-硼镁铁矿包裹体(Peretti and Gübelin, 1996)较为一致,故推测该包裹体为“硼铁矿-硼镁铁矿”。这也与下文LA-ICP-MS测得巴基斯坦橄榄石中B含量普遍偏高的特征相一致。

2.5.2 LA-ICP-MS 微量元素特征

对巴基斯坦橄榄石样品(Pak002、Pak007、

表 2 巴基斯坦橄榄石部分包裹体及基体化学成分
Table 2 Chemical composition of Pakistan peridot inclusions and matrix

$w_B/\%$

元素种类点位	SiO ₂	MgO	CaO	CuO	NiO	FeO	MnO	Cr ₂ O ₃	V ₂ O ₃	Na ₂ O	Total	矿物
1	41.46	50.59	0.00	0.00	0.23	7.53	0.15	0.00	0.00	0.00	100.17	橄榄石
2	41.48	50.67	0.00	0.04	0.30	7.30	0.14	0.00	0.00	0.02	100.16	橄榄石
3	41.33	49.54	0.00	0.00	0.39	9.10	0.14	0.00	0.00	0.00	100.57	橄榄石
4	40.97	49.54	0.00	0.00	0.34	8.90	0.14	0.01	0.00	0.00	99.97	橄榄石
5	40.57	47.97	0.02	0.00	0.26	9.23	0.12	0.04	0.05	0.01	98.35	橄榄石
6	40.33	37.78	0.15	0.14	0.00	2.01	0.05	0.00	0.00	0.49	82.40	蛇纹石
7	41.75	39.54	0.03	0.07	0.09	1.27	0.05	0.03	0.00	0.37	83.44	蛇纹石
8	41.07	36.02	0.11	0.12	0.04	2.90	0.00	0.02	0.00	0.06	80.61	蛇纹石
9	40.69	38.22	0.04	0.04	0.22	4.32	0.09	0.00	0.00	0.06	84.71	蛇纹石
10	44.26	39.78	0.00	0.00	0.27	2.04	0.03	0.11	0.04	0.04	86.95	蛇纹石
11	44.15	38.99	0.00	0.02	0.24	2.59	0.03	0.03	0.00	0.00	86.44	蛇纹石
12	43.81	39.66	0.00	0.00	0.14	1.52	0.01	0.00	0.00	0.07	85.92	蛇纹石
13	43.49	37.43	0.05	0.14	0.06	2.60	0.04	0.02	0.02	0.09	84.13	蛇纹石
14	0.66	64.73	0.00	0.00	0.20	2.53	0.51	0.10	0.03	0.01	68.87	水镁石
15	0.48	66.34	0.00	0.12	0.12	3.69	0.64	0.00	0.01	0.02	71.49	水镁石
16	0.37	0.64	0.00	0.02	0.43	94.27	0.00	0.62	0.03	0.06	96.62	铁质矿物
17	0.06	19.68	0.00	0.00	0.34	49.55	0.04	8.02	0.01	0.00	78.51	铁质矿物
18	0.10	19.84	0.00	0.05	0.44	48.61	0.06	8.74	0.09	0.00	79.63	铁质矿物

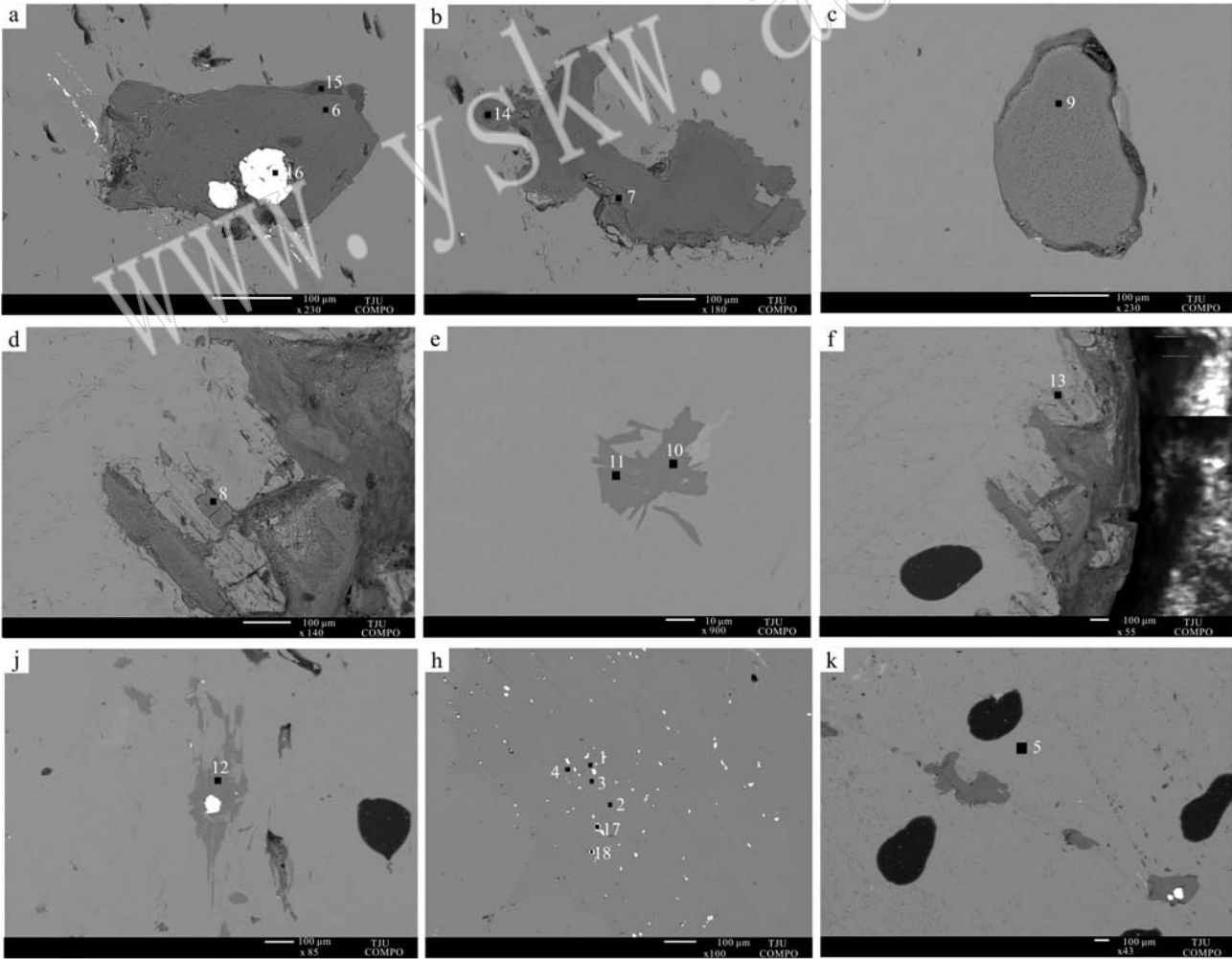


图 7 电子探针点位 COMPO 图像
Fig. 7 COMPO images of test position in EPMA

Pak008、Pak009、Pak011、Pak013)、美国(USA001、USA002)、中国(CHN002、CHN003)、埃塞俄比亚(ETH002、ETH004)、越南(VIE002、VIE003)、马达加斯加(MAD002、MAD005)橄榄石样品分别进行了

LA-ICP-MS 微量元素含量分析和对比。每个样品均呈透明至半透明状,测试前进行表面抛光处理且均选择 3~4 个测试点,测试结果见表 3。

对表3所测数据进行对比发现,相对于其他产

表 3 巴基斯坦和其他产地橄榄石样品部分微量元素含量

$w_B/10^{-6}$

Table 3 The partial trace elements content of peridots from Pakistan and other areas

序号	颜色	Li	B	Sc	Zn	Cu	V	Mg	V/Sc
Pak002-1	草绿色	23.742	19.773	18.852	20.931	0.215	1.560	49.450	0.081
Pak002-2	草绿色	8.798	15.214	25.286	23.128	0.244	0.065	50.576	0.003
Pak002-3	草绿色	21.593	19.520	21.212	22.002	1.049	1.720	49.730	0.082
Pak007-1	草绿色	21.057	37.241	13.643	9.817	0.070	1.795	49.697	0.132
Pak007-2	草绿色	4.576	29.897	3.959	11.548	0.593	0.573	49.976	0.145
Pak007-3	草绿色	28.047	36.254	14.961	9.744	0.099	1.906	49.697	0.127
Pak008-1	草绿色	18.348	33.641	21.789	16.121	0.071	1.899	49.626	0.087
Pak008-2	草绿色	21.092	35.972	15.096	16.175	0.248	1.658	50.317	0.110
Pak008-3	草绿色	21.276	44.387	17.988	15.273	0.534	1.537	50.275	0.085
Pak009-1	草绿色	8.924	50.292	17.220	16.447	0.199	1.006	50.829	0.058
Pak009-2	草绿色	15.550	52.569	17.252	17.284	0.242	1.063	50.369	0.061
Pak009-3	草绿色	16.692	51.924	17.564	16.385	0.163	1.153	50.712	0.066
Pak009-4	草绿色	19.550	38.327	16.718	18.491	0.000	2.129	50.300	0.127
Pak011-1	草绿色	17.706	57.916	14.317	11.844	0.727	0.782	50.447	0.055
Pak011-2	草绿色	18.057	52.141	13.804	12.760	0.069	1.451	50.331	0.105
Pak011-3	草绿色	18.377	45.850	13.539	13.025	0.093	1.570	50.173	0.116
Pak013-1	草绿色	15.351	17.072	20.829	24.963	0.112	0.344	49.438	0.016
Pak013-2	草绿色	14.226	22.938	33.086	27.840	0.125	0.229	48.806	0.007
Pak013-3	草绿色	14.196	23.417	34.203	26.848	0.347	0.226	49.858	0.007
Pak013-4	草绿色	14.007	15.024	29.124	26.652	0.055	0.287	50.104	0.010
ETH002-1	草绿色	1.241	1.315	2.946	43.718	2.272	3.687	49.598	1.252
ETH002-2	草绿色	1.518	1.213	2.927	45.245	2.184	3.389	49.213	1.158
ETH002-3	草绿色	1.409	1.525	2.983	43.800	2.986	3.421	49.634	1.147
ETH004-1	草绿色	1.258	0.690	2.319	42.701	1.180	2.439	50.192	1.052
ETH004-2	草绿色	1.380	1.091	2.337	44.439	2.778	2.436	50.249	1.042
ETH004-3	草绿色	1.330	0.770	2.412	43.886	0.856	2.353	50.019	0.975
MAD002-1	草绿色	1.204	1.522	2.504	49.463	1.303	2.523	49.894	1.007
MAD002-2	草绿色	1.269	0.871	2.602	48.306	1.814	2.696	49.938	1.036
MAD002-3	草绿色	1.341	0.790	2.488	51.154	1.173	2.771	50.125	1.113
MAD005-1	草绿色	1.492	2.423	2.584	44.255	0.901	2.560	51.483	0.991
MAD005-2	草绿色	1.537	1.938	2.528	44.089	0.948	2.646	51.233	1.046
MAD005-3	草绿色	1.356	1.855	2.365	44.742	0.935	2.471	51.287	1.044
USA001-1	草绿色	1.556	1.151	2.957	48.079	1.299	4.634	50.746	1.567
USA001-2	草绿色	1.295	0.942	3.169	50.840	1.667	4.250	50.562	1.341
USA001-3	草绿色	1.480	0.964	3.314	48.956	2.018	4.875	50.801	1.471
USA002-1	草绿色	2.532	0.913	2.170	50.974	1.527	2.734	50.837	1.260
USA002-2	草绿色	2.325	0.718	2.199	47.206	3.354	2.867	50.145	1.303
USA002-3	草绿色	1.386	1.000	2.462	47.257	0.593	2.500	50.774	1.015
CHN002-1	草绿色	1.581	1.301	2.526	41.074	0.987	2.981	50.788	1.180
CHN002-2	草绿色	1.578	0.988	2.370	39.271	0.909	3.079	50.827	1.299
CHN002-3	草绿色	1.627	1.020	2.437	44.599	1.516	2.949	51.209	1.210
CHN003-1	草绿色	1.274	1.071	3.055	43.696	1.616	3.280	50.786	1.073
CHN003-2	草绿色	1.365	0.932	2.954	46.664	1.897	3.490	50.628	1.181
CHN003-3	草绿色	1.309	1.414	2.904	50.267	1.192	3.551	49.693	1.223
VIE002-1	草绿色	1.100	1.124	2.398	41.074	3.144	2.190	47.390	0.913
VIE002-2	草绿色	1.115	1.368	2.280	39.271	2.135	2.530	49.651	1.109
VIE002-3	草绿色	1.090	1.162	2.665	44.599	1.429	2.710	49.169	1.016
VIE003-1	草绿色	1.329	1.456	2.722	44.216	1.496	2.435	49.728	0.867
VIE003-2	草绿色	1.371	1.329	2.609	43.388	3.059	2.678	49.958	1.013
VIE003-3	草绿色	1.347	1.259	2.810	43.654	4.229	2.668	50.124	1.094

地橄榄石,巴基斯坦橄榄石 Sc、Li、B 元素含量明显偏高,而 Zn 和 Cu 元素含量明显偏低,同时发现,元素二元图(图 8)及元素含量箱状图(图 9)对区分巴

基斯坦橄榄石与其他产地效果较好。巴基斯坦橄榄石特征的“硼铁矿-硼镁铁矿”包裹体是介于硼矿与硼镁铁矿之间的一种矿物(Peretti and Gübelin, 1996),

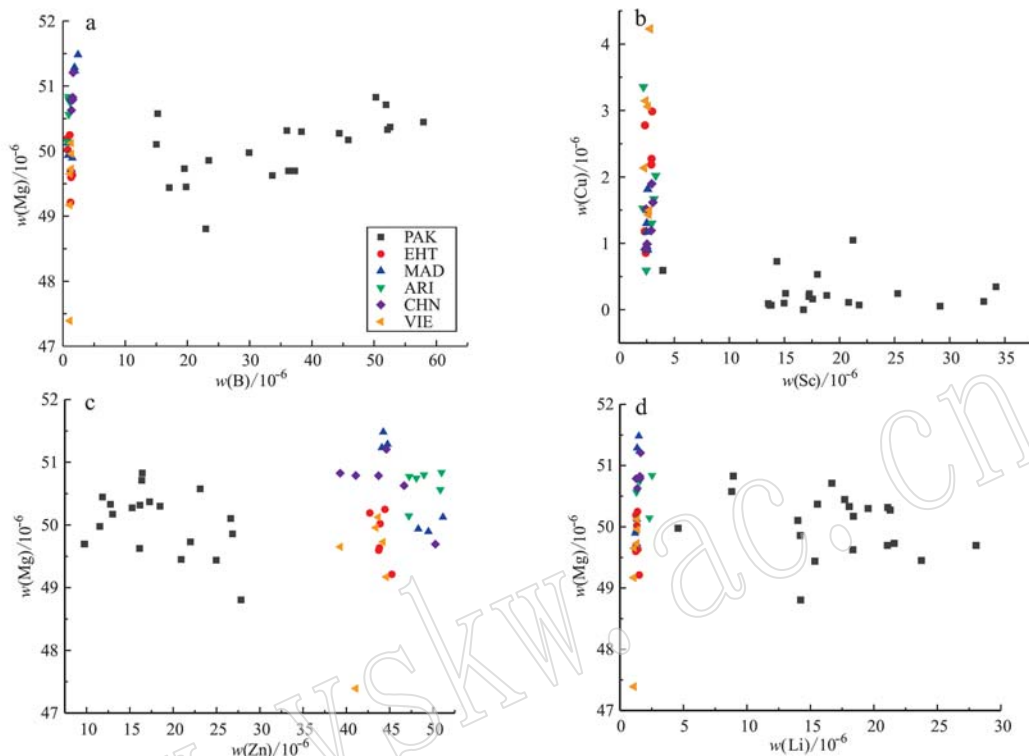


图 8 橄榄石 Mg-B、Cu-Sc、Mg-Zn、Mg-Li 二元图

Fig. 8 Mg-B, Cu-Sc, Mg-Zn, Mg-Li diagrams of peridot

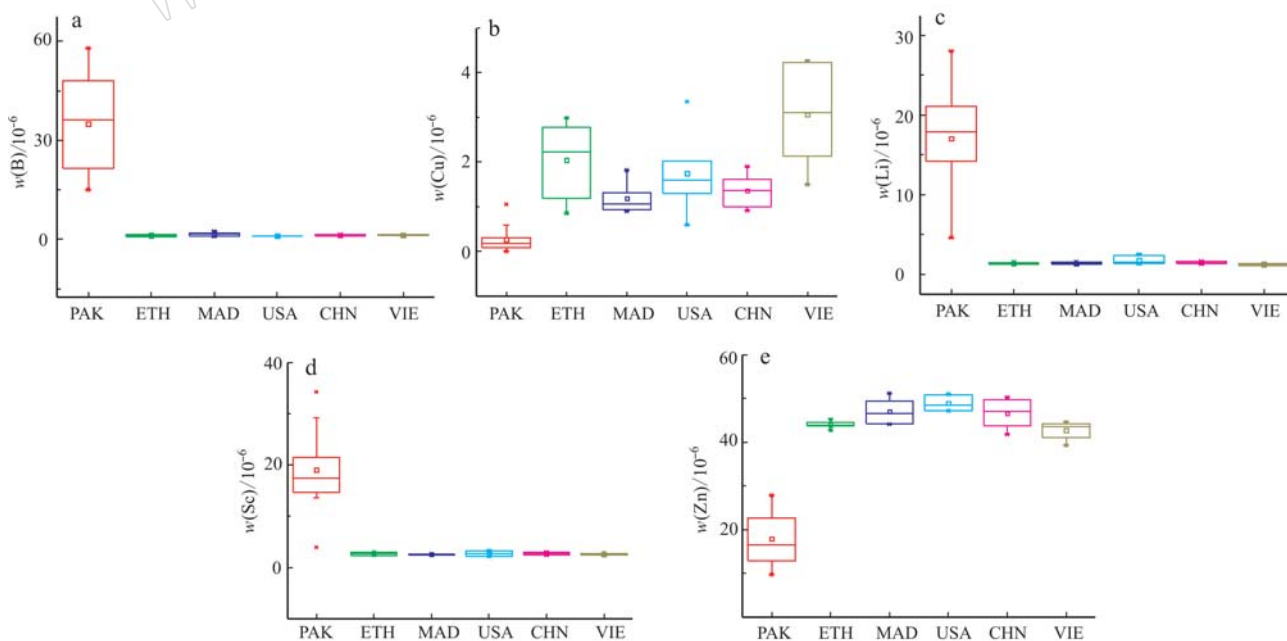


图 9 Li、Sc、B、Zn、Cu 元素含量箱状图

Fig. 9 Box diagrams of Li, Sc, B, Zn and Cu content

推断它是导致巴基斯坦橄榄石 B 含量显著高于其他产地的根本原因。

该矿区橄榄石被发现呈脉状形成于辉绿岩的蛇形剪切带中(Pierre *et al.*, 2012),其矿化作用被认为与构造期后热液活动有关(Jan & Khan, 1996; Kausar & Khan, 1996)。V 含量被认为是反映岩浆氧化状态的重要指标(Canil, 1997, 2002; Shearer *et al.*, 2006),因此,常利用 V/Sc 值来判别岩浆的氧化状态(Foley *et al.*, 2013)。测试结果显示巴基斯坦橄榄石 V/Sc 值(0.003~0.145)远较其他产地橄榄石(0.867~1.567)低。Li 是亲石元素主要富集在大陆地壳中(Rudnick and Gao, 2003),全球范围的地幔橄榄岩中橄榄石的 Li 含量通常小于 3×10^{-6} (Seitz and Woodland, 2000),大洋中脊玄武岩、洋岛玄武岩和俯冲带岛弧玄武岩中橄榄石的 Li 量也均较低,主要介于 $1 \times 10^{-6} \sim 3 \times 10^{-6}$ 之间(Jeffcoate *et al.*, 2007; Ionov and Seitz, 2008)。而巴基斯坦橄榄石 Li 元素含量($4.576 \times 10^{-6} \sim 28.047 \times 10^{-6}$, 平均值为 17.058×10^{-6})远高于上述数值,更远高于中国、美国等其他常见产地的橄榄石($1.090 \times 10^{-6} \sim 2.532 \times 10^{-6}$),可视为其产地化学指纹之一,但究其原因尚需更多矿区地质工作的开展。

3 结论

(1) 巴基斯坦橄榄石常规宝石学性质与其他产地橄榄石无明显区别,常规宝石学特征无法有效区分橄榄石的产地。

(2) 白色团块状蛇纹石与水镁石组成的混合包裹体、深色针状“硼铁矿-硼镁铁矿”包裹体及黑色点状磁铁矿包裹体是巴基斯坦橄榄石区别于其他产地橄榄石的重要包裹体组合特征。

(3) 紫外-可见光光谱学特征与其他产地橄榄石无明显区别,具有 Fe 元素的吸收特征,表明橄榄石特征的草绿色主要为 Fe 致色。

(4) 巴基斯坦橄榄石红外光谱在 3 580、3 595 cm^{-1} 附近有结构水的吸收峰,为 4 个 H 替代 1 个 Si 空位, $[\text{Si}] = (4\text{H})_{\text{Si}}^{\times}$,生成化学式 $\text{Mg}_2\text{H}_4\text{O}_4$ 的结构,并与其他主要产地橄榄石显示出明显的不同,可视为区分巴基斯坦与其他产地橄榄石较为有效的无损检测方法。

(5) 电子探针分析结果揭示巴基斯坦橄榄石为贵橄榄石;相比起美国、中国、埃塞俄比亚、越南等地

橄榄石,巴基斯坦橄榄石中 Zn、Cu 元素含量以及 V/Sc 数值低较低, Li、B、Sc 元素含量相对较高,采用 Mg-B、Cu-Sc、Mg-Zn、Mg-Li 二元图投影及 Li、Sc、B、Zn、Cu 元素含量箱状图是较为有效的产地判别方法。

References

- Balan E, Ingrin J, Delattre S, *et al.* 2011. Theoretical infrared spectrum of OH-defects in forsterite[J]. *European Journal of Mineralogy*, 23 (3): 285~292.
- Canil D. 1997. Vanadium partitioning and the oxidation state of Archaean komatiite magmas[J]. *Nature*, 389(6 653): 842~845.
- Canil D. 2002. Vanadium in peridotites, mantle redox and tectonic environments: Archaean to present[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 195(1~2): 75~90.
- Deng Yanhua. 1992. Gem(jade) Deposits [M]. Beijing: Beijing University of Technology House, 80~81 (in Chinese).
- Du Guangpeng, Lu Baoqi, Peng Jing, *et al.* 2018. Correlation of Raman spectroscopy and coloration of serpentine Cat's Eye from Sichuan Province[J]. *Journal of East China University of Science and Technology (Natural Science Edition)*, 44(1): 70~74 (in Chinese with English abstract).
- Fan Jianliang, Guo Shouguo, Mao Jian, *et al.* 2007. Study on Raman spectra of zoisite and its similar gemstones[J]. *Applied Laser*, 27 (3): 209~212 (in Chinese with English abstract).
- Fan Lichang. 2010. Test and analysis of brucite in high-grade jade identification[J]. *Fortune World*, 22: 182 (in Chinese).
- Foley S F, Prelevic D, Rehfeldt T, *et al.* 2013. Minor and trace elements in olivines as probes into early igneous and mantle melting processes [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 363: 181~191.
- Han Xiaozhen, Wuxiao, Kang Yan, *et al.* 2016. Application of Raman Spectroscopy in Sapphire Inclusion Research[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 53(3): 257~261 (in Chinese with English abstract).
- Ilaria A and Rosangela B. 2009. Characterization of peridot from Sardinia, Italy[J]. *Gems & Gemology*, 45(2): 130~133.
- Ionov D A and Seitz H M. 2008. Lithium abundances and isotopic compositions in mantle xenoliths from subduction and intra-plate settings: Mantle sources vs. eruption histories [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 266(3~4): 316~331.
- Jan M Q & Khan A. 1996. Petrology of gem peridot from Sapat mafic-Ultramafic complex, Kohistan, NW Himalaya[J]. *Geological Bulletin of the University of Peshawar*, 29: 17~26.

- Jeffcoate A B, Elliott T, Kasemann S A, *et al.* 2007. Li isotope fractionation in peridotites and mafic melts[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(1): 202~218.
- Kausar A B & Khan T. 1996. Peridot mineralisation in the Sapat ultramafic sequence, Naran-Kohistan, Pakistan[J]. *Geologica*, 2: 69~75.
- Kong Bei and Zhou Jinfu. 1998. Absorption spectrum and color changing mechanism of sapphire [J]. *Journal of Guilin Institute of Technology*, 18(4): 343~345 (in Chinese).
- Kovács I, O'Neill H S C, Hermann J, *et al.* 2010. Sitespecific infrared OH absorption coefficients for water substitution into olivine [J]. *American Mineralogist*, 95(2~3): 292~299.
- Marfunin A S. 1979. *Physics of Minerals and Inorganic Materials* [M]. Beijing: Geological Publishing House, 170~177 (in Chinese).
- Li Youqin, Jiang Shaoying and Fan Wenwei. 1981. Study on the infrared spectra of chrysotiles in China [J]. *Chinese Journal of Geology*, 3: 247~253 (in Chinese with English abstract).
- Nguyen T M T, Christoph H, Nguyen N K, *et al.* 2016. Peridot from the Central Highlands of Vietnam: Properties, Origin, and Formation [J]. *Gem & Gemology*, 52(3): 276~287.
- Peretti A and Gübelin E. 1996. New inclusions in Pakistani Peridot: Vonsenite-Ludwigite Needles [J]. *Jewel Siam.*, 6(6): 68~69.
- Pierre B, Jean-P B, Jean-Louis B, *et al.* 2012. Gem olivine and calcite mineralization precipitated from subduction-derived fluids in the Kohistan arc-mantle (Pakistan) [J]. *The Canadian Mineralogist*, 50: 1 291~1 304.
- Rudnick R L and Gao S. 2003. Composition of the continental crust [J]. *Treatise on Geochemistry*, 3: 1~64.
- Seitz H M and Woodland A B. 2000. The distribution of lithium in peridotitic and pyroxenitic mantle lithologies: An indicator of magmatic and metasomatic processes [J]. *Chemical Geology*, 166(1~2): 47~64.
- Shearer C K, Mckay G, Papike J J, *et al.* 2006. Valence state partitioning of vanadium between olivine-liquid: Estimates of the oxygen fugacity of Y980495 and application to other olivine-phyric martian basalts [J]. *American Mineralogist*, 91(10): 1 657~1 663.
- Shen A H, Koivula J I and Shigley J E. 2011. Identification of extraterrestrial peridot by trace elements [J]. *G & G*, 47(3): 208~213.
- Sun Qian. 2013. Study on the Mineralogical Characteristics of Borate in Skarn Type Boron Deposit in Yishan, Jiangsu Province [D]. Nanjing: Nanjing University (in Chinese with English abstract).
- Wang Yang, Jin Zhenmin and Shi Feng. 2013. Characteristics of hydroxyl in lherzolite from different geological setting [J]. *Journal of China University of Geosciences*, 38(3): 489~500 (in Chinese with English abstract).
- Xu Sijia. 2017. Petrology and Gemological Characteristics of Peridot in Jilin Jiaohe [D]. Chengdu: Chengdu University of Technology (in Chinese with English abstract).
- Zhang Beili. 2012. *Systematic Gemology* [M]. Beijing: Geological Publishing House, 319~320 (in Chinese).
- Zhang Peipei and Liu Jia. 2013. The incorporation mechanisms and diffusion kinetics of hydrogen in olivine [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 32(5): 708~732 (in Chinese with English abstract).
- Zhao Zhenmin, Chen Shoujian, Ji Wenhua, *et al.* 2013. Discovery of sedimentary tuff with iron mineralization in the Permian strata of the Kaixinling area and its ore-search implications [J]. *Geology and Exploration*, 49(3): 417~428 (in Chinese).

附中文参考文献

- 邓燕华. 1992. 宝(玉)石矿床 [M]. 北京: 北京工业大学出版社, 80~81.
- 杜广鹏, 卢宝奇, 彭景, 等. 2018. 四川蛇纹石猫眼的拉曼光谱及其颜色相关性 [J]. *华东理工大学学报*, 44(1): 70~74.
- 范建良, 郭守国, 毛荐, 等. 2007. 坦桑石于其相似宝石的拉曼光谱研究 [J]. *应用激光*, 27(3): 209~212.
- 范里昶. 2010. 高档玉石鉴定中水镁石测试与分析 [J]. *中国科技财富*, 22: 182.
- 韩孝朕, 吴晓, 康燕, 等. 2016. 拉曼光谱在蓝宝石包体研究中的应用 [J]. *激光与电子学进展*, 53(3): 257~261.
- 孔蓓, 邹进福. 1998. 蓝宝石的吸收光谱及改色机理 [J]. *桂林工学院学报*, 18(4): 343~345.
- 李幼琴, 江绍英, 范文伟. 1981. 蛇纹石族矿物的红外光谱特征及其研究 [J]. *地质科学*, 3: 247~253.
- Marfunin A S. 1979. *矿物物理学导论* [M]. 北京: 地质出版社, 170~177.
- 孙浅. 2013. 江苏冶山矽卡岩型硼矿床中硼酸盐矿物学特征研究 [D]. 南京: 南京大学.
- 汪洋, 金振民, 史峰. 2013. 不同大地构造背景橄榄岩结构水特征 [J]. *中国地质大学学报*, 38(3): 489~500.
- 徐思佳. 2017. 吉林蛟河橄榄石的岩石学及宝石学特征 [D]. 成都: 成都理工大学.
- 张蓓莉. 2012. *系统宝石学* [M]. 北京: 地质出版社, 319~320.
- 张培培, 刘佳. 2013. 橄榄石中H的结合机制及扩散行为 [J]. *岩石矿物学杂志*, 32(5): 708~732.
- 赵振民, 陈守建, 计文化, 等. 2013. 开心岭二叠纪地层中铁矿化沉积凝灰岩的发现及找矿意义 [J]. *地质与勘探*, 49(3): 417~428.