

· 宝玉石矿物学 ·

# 巴基斯坦祖母绿的红外光谱和包裹体特征研究

郭鸿舒, 余晓艳

(中国地质大学 珠宝学院, 北京 100083)

**摘要:** 通过宝石显微镜、显微红外、电子探针和拉曼光谱等测试方法对巴基斯坦祖母绿的孔道水和包裹体进行了研究。红外光谱测试可知, 巴基斯坦祖母绿中存在 I 型和 II 型水, 且 II 型水( $5\ 270, 3\ 600, 1\ 632\ \text{cm}^{-1}$ )吸收强度远大于 I 型水( $1\ 600\ \text{cm}^{-1}$ )。流体包裹体以气液两相包裹体为主, 常呈拉长状或“卡脖子”状形态, 且定向排列, 气相包裹体主要成分为  $\text{CO}_2 + \text{N}_2 + \text{CH}_4$  的混合气体, 液相主要为水溶液; 矿物包裹体主要有菱镁矿、白云石、白云母、石英等。特征包裹体和红外光谱特征有助于鉴定巴基斯坦祖母绿的产地来源。

**关键词:** 祖母绿; 红外光谱; 拉曼光谱; 包裹体; 巴基斯坦

中图分类号: P578.953; P575

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2019)05-0724-09

## Infrared spectra and inclusions of emeralds from Pakistan

GUO Hong-shu and YU Xiao-yan

(School of Gemology, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

**Abstract:** In this paper, the inclusions and the structural water in the microchannel in emeralds from Pakistan were investigated by using optical microscopy, infrared microspectroscopy (FTIR), Raman spectroscopy and electron microprobe analyzer (EPMA). The emeralds from Pakistan contain type I and type II waters. The infrared spectra show that the intensity of water type II ( $5\ 270, 3\ 600, 1\ 632\ \text{cm}^{-1}$ ) is much stronger than water type I ( $1\ 600\ \text{cm}^{-1}$ ). Most of the multiphasic inclusions in these emeralds are of biphasic elongated shape or are “neck-licking” inclusions, which consist of liquid ( $\text{H}_2\text{O}$ ) and gas, including carbon dioxide gas ( $\text{CO}_2$ ) + nitrogen ( $\text{N}_2$ ) + methane ( $\text{CH}_4$ ). The main solid inclusions are magnesite, dolomite, muscovite and quartz. These inclusions and infrared spectra contribute to distinguishing Pakistani emeralds from emeralds of other origins.

**Key words:** emerald; infrared spectra; Raman spectra; inclusions; Pakistan

祖母绿是世界公认的四大珍贵宝石之一, 虽然其产量少, 但在五大洲均有产出。其中, 哥伦比亚、巴西、赞比亚、俄罗斯、津巴布韦、马达加斯加、巴基斯坦和阿富汗是主要的祖母绿产出国 (Giuliani *et al.*, 2016)。

巴基斯坦祖母绿在 20 世纪 60~80 年代的北美市场名噪一时, 但因产量稀少, 被称为“祖母绿中的大熊猫”, 且市场价格高昂, 国内市场上并不常见。

近年来, 随着祖母绿热的兴起, 巴基斯坦祖母绿又逐渐出现在中国市场上。然而, 宝石商家和大众对巴基斯坦祖母绿了解甚少, 国内研究也不多。因此, 通过包裹体和红外光谱特征对比研究, 为巴基斯坦祖母绿的产地鉴别提供研究依据, 具有一定的理论和实际意义。

巴基斯坦有 4 个主要的祖母绿矿床, 其中明格拉 (Mingora)、古加乞力 (Gujar Killi) 和甘道 (Gandao)

收稿日期: 2019-03-18; 接受日期: 2019-08-06; 编辑: 尹淑苹

作者简介: 郭鸿舒 (1996-), 女, 硕士研究生, 主要从事宝石学研究工作; 通讯作者: 余晓艳 (1964-), 女, 教授, 主要从事珠宝教育及宝石学、矿物岩石矿床学等领域的研究工作, E-mail: yuxy@cugb.edu.cn.

祖母绿矿床位于斯瓦特(Swat)山谷, 而卡合特罗(Khaltharo)祖母绿矿床位于卡合特罗山谷东北部。

巴基斯坦斯瓦特祖母绿矿床通常出现在富含菱镁矿的岩石(菱镁矿 ± 滑石 ± 石英 ± 白云石)中, 其主要分布在蛇纹石化超基性岩与变质沉积的(含石墨)碳酸盐岩接触处(Arif *et al.*, 2011), 该产地矿床的形成与变质的构造岩浆型矿床围岩或隐藏的花岗岩侵入相关(Giuliani *et al.*, 2019)。斯瓦特祖母绿常呈浸染状和群集状出现在含少量石英脉的滑石-碳酸岩内的褐铁矿化剪切带中, 并常与铬云母和铬碧玺共存。此外, 祖母绿也出现在石英脉和强破碎含石英菱镁矿的岩石网脉中(Groat *et al.*, 2008)。明格拉祖母绿矿床出现在富Cr的蛇绿混杂岩(滑石-绿泥石-白云石片岩)中(Kazmi *et al.*, 1986); 古加乞力祖母绿矿床与明格拉矿床相似(Gary and Jawaid, 1989); 甘道矿床中的祖母绿则出现在白云岩的石英脉中, 主要以V为致色元素(Grundmann

and Giuliani, 2002), 这与斯瓦特祖母绿主要以Cr、V和Fe元素共同致色不同(郭鸿舒等, 2018); 卡合特罗矿床的祖母绿主要出现在石英和电气石-钠长石脉中, 与变质角闪岩接触(Laurs *et al.*, 1996)。

本文的研究样品购买自市场, 根据前期宝石学特征研究, 确定其为巴基斯坦斯瓦特祖母绿(郭鸿舒等, 2018)。

## 1 样品描述及测试方法

本文选用包裹体特征明显的7粒代表性的祖母绿样品(编号分别为YE-1、YE-2、YE-3、YE-5、YE-12、YE-13和YE-18)进行研究(图1)。祖母绿样品为原石, 外观形状为六方柱状晶体或扁平块状, YE-18一侧伴白色围岩, 颜色为翠绿色、黄绿色至深/暗绿色, 玻璃光泽, 半透明至微透明, 大小为4 mm × 3 mm ~ 9 mm × 28 mm不等。



图1 巴基斯坦祖母绿样品

Fig. 1 The samples of emeralds from Pakistan

放大观察在中国地质大学(北京)宝石实验室完成, 所用仪器为ZEISS Stemi 2000-C宝石显微镜。

显微红外光谱测试在中国地质大学(北京)宝石实验室完成, 采用的仪器型号为LUMOS显微红外光谱仪。测试温度为7℃, 相对湿度50%。分别采用透射法和反射法测试, 扫描次数为32次, 分辨率为4 cm<sup>-1</sup>, 激光方向非偏振化。

电子探针测试在中国科学院地质与地球物理研究所完成, 仪器型号为法国CAMECA公司的高精度SX Five场发射电子探针。实验条件为: 加速电压15 kV, 束流30 nA, 束斑直径10 μm, 标准样品为天然矿物或合成氧化物。元素峰位测试时间为10 ~ 60 s。所有数据都经过了φ(ρz)程序校正。

拉曼光谱采用中国地质大学(北京)宝石实验室

的 HR-Evolution 显微拉曼光谱仪进行测试, 激发光源  $\lambda = 532 \text{ nm}$ , 测试功率为  $50 \sim 100 \text{ mW}$ , 扫描波数范围  $50 \sim 4\,000 \text{ cm}^{-1}$ , 采集时间为  $3 \text{ s}$ , 采集次数为 2 次, 常温测试。

## 2 实验结果及分析

### 2.1 内外部包裹体特征

在宝石显微镜下观察, 巴基斯坦祖母绿中具有丰富的固态包裹体。浅色或无色晶体包裹体主要呈矩形、不规则或浑圆状(图 2a、2b); 暗色固体包裹体多呈球状(图 2e)或脉状。也可见具有明显六边形晶形的祖母绿晶体包裹体(图 2b), 样品表面还可见白色矿物和褐色浸染物, 通过电子探针测试可知, 白色矿物为石英和菱镁矿(图 2c)。

巴基斯坦祖母绿中可见丰富的流体包裹体, 流体包裹体主要呈“卡脖子”状和不规则状(图 2d)。在拉曼光谱仪下放大至  $50 \sim 100$  倍, 可见大量清晰的气液两相包裹体(图 2f、2g、2h), 部分包裹体排列具有定向性, 气泡呈圆形或受流体包裹体轮廓的限制。巴基斯坦祖母绿中的气液两相包裹体的形态不同于哥伦比亚和阿富汗祖母绿中常见的锯齿状或不规则三相包裹体(Giuliani *et al.*, 2019)以及赞比亚和巴西祖母绿中常见的立体矩形两相包裹体(Zwaan *et al.*, 2005, 2012)。因此, 其流体包裹体的形态具有一定的产地识别特征。

### 2.2 红外光谱特征

祖母绿中结构水的红外光谱特征是区分不同产地祖母绿的方法之一。通常, 祖母绿在  $7\,000 \sim 4\,000 \text{ cm}^{-1}$  范围内, II 型水吸收谱峰通常较强, 主要特征峰位于  $\sim 7\,095$ 、 $\sim 5\,272 \text{ cm}^{-1}$  处; 而 I 型水吸收峰( $5\,604$ 、 $5\,200 \text{ cm}^{-1}$ )较不明显(Zwaan *et al.*, 2005, 2012; Benjamin *et al.*, 2008; 申柯娅, 2011)。祖母绿在  $4\,000 \sim 3\,400 \text{ cm}^{-1}$  范围内有多个与水有关的吸收峰:  $3\,699 \sim 3\,690 \text{ cm}^{-1}$  I 型水的反对称伸缩振动( $\nu_3$ )、 $3\,670 \sim 3\,660 \text{ cm}^{-1}$  II 型水的反对称伸缩振动( $\nu_3$ )、 $3\,650 \sim 3\,610 \text{ cm}^{-1}$  I 型水的对称伸缩振动( $\nu_2$ )和  $3\,596 \sim 3\,590 \text{ cm}^{-1}$  II 型水对称伸缩振动( $\nu_1$ )(Łodziński *et al.*, 2005; Benjamin *et al.*, 2008)。在  $3\,100 \sim 2\,800 \text{ cm}^{-1}$  范围内常见 2~3 个与祖母绿充填物有关的吸收峰(Zwaan *et al.*, 2005)。 $\sim 2\,360 \text{ cm}^{-1}$  处的吸收为  $\text{CO}_2$  吸收峰,  $1\,600 \sim 1\,500 \text{ cm}^{-1}$  范围内含有水的 2 个吸收峰:  $1\,637 \sim 1\,630$

$\text{cm}^{-1}$  II 型水弯曲振动( $\nu_2$ )和  $1\,602 \sim 1\,550 \text{ cm}^{-1}$  I 型水的弯曲振动( $\nu_2$ )(Łodziński *et al.*, 2005)。

如图 3 所示, 本文研究的 4 个样品平行  $c$  轴方向的红外光谱可见明显的 I 型水和 II 型水的吸收峰,  $\sim 5\,270$  和  $1\,630 \text{ cm}^{-1}$  处有 II 型水吸收峰,  $\sim 5\,270 \text{ cm}^{-1}$  处吸收峰较宽且明显, 部分样品(YE-1 和 YE-13)在  $5\,590 \text{ cm}^{-1}$  处有 I 型水的弱吸收峰,  $4\,000 \sim 3\,000 \text{ cm}^{-1}$  范围内有多个与水有关的吸收峰, 且 I 型水在  $1\,600 \text{ cm}^{-1}$  处有较弱吸收峰。 $\text{CO}_2$  吸收峰的位置和强度稳定, 均在  $2\,359 \text{ cm}^{-1}$  左右。部分样品在  $3\,000 \sim 2\,800 \text{ cm}^{-1}$  处有矿物油的吸收峰, 这与有机物充填有关(Zwaan *et al.*, 2005)。

图 4 是样品 YE-13 分别在平行  $c$  轴和垂直  $c$  轴方向所测得的  $6\,000 \sim 1\,500 \text{ cm}^{-1}$  范围内的显微红外图谱, 最明显的尖峰为  $5\,263 \text{ cm}^{-1}$ ( $\parallel c$ )和  $5\,267$ ( $\perp c$ ) $\text{cm}^{-1}$ (图 4a), 这是由于祖母绿晶体结构通道中的 II 型水分子导致的。由 II 型水产生的  $5\,263 \text{ cm}^{-1}$ ( $\nu_2 + \nu_3$ )吸收峰强且尖锐(图 4a), 这表明巴基斯坦祖母绿孔道中含有相对较多的 II 型水分子。

在  $3\,700 \sim 3\,500 \text{ cm}^{-1}$  范围内 YE-13 样品具有 4 个与水分子有关的特征吸收峰(图 4b)。II 型水对称伸缩振动( $\nu_1$ )引起的  $3\,590 \text{ cm}^{-1}$ ( $\parallel c$ )和  $3\,598 \text{ cm}^{-1}$ ( $\perp c$ )吸收峰最宽且明显, 而 I 型水的对称伸缩振动( $\nu_2$ )吸收峰均在  $3\,621 \text{ cm}^{-1}$  处, II 型水反对称伸缩振动( $\nu_3$ )引起  $3\,677 \text{ cm}^{-1}$ ( $\parallel c$ )和  $3\,679 \text{ cm}^{-1}$ ( $\perp c$ )弱吸收峰, I 型水反对称伸缩振动( $\nu_3$ )在  $3\,691 \text{ cm}^{-1}$ ( $\parallel c$ )和  $3\,695 \text{ cm}^{-1}$ ( $\perp c$ )处可见弱吸收峰。

$\text{CO}_2$  分子引起稳定的特征吸收峰, 在  $2\,359 \text{ cm}^{-1}$  处为较强峰, 而  $2\,343 \text{ cm}^{-1}$  处为弱吸收峰(图 4c)。矿物油引起  $3\,100 \sim 2\,800 \text{ cm}^{-1}$  范围内的若干弱吸收峰:  $3\,020$ 、 $2\,903$ 、 $2\,847 \text{ cm}^{-1}$ ( $\parallel c$ )和  $2\,942$ 、 $2\,863 \text{ cm}^{-1}$ ( $\perp c$ ), 这可能与有机充填物有关(Mary *et al.*, 1999)。

与市场上常见的祖母绿产地(哥伦比亚、赞比亚、巴西)进行对比(表 1), 可知巴基斯坦祖母绿红外光谱  $5\,270$  和  $3\,600 \text{ cm}^{-1}$  处的 II 型水吸收峰明显, 而 I 型水的谱峰不明显或消失。这与巴基斯坦祖母绿中 Na( $0.82\% \sim 2.01\%$ )、Mg( $2.28\% \sim 2.94\%$ )和 Fe( $0.50\% \sim 1.30\%$ )元素含量较高有关(郭鸿舒等, 2018)。而挪威祖母绿因 Na、Mg 和 Fe 含量很低,

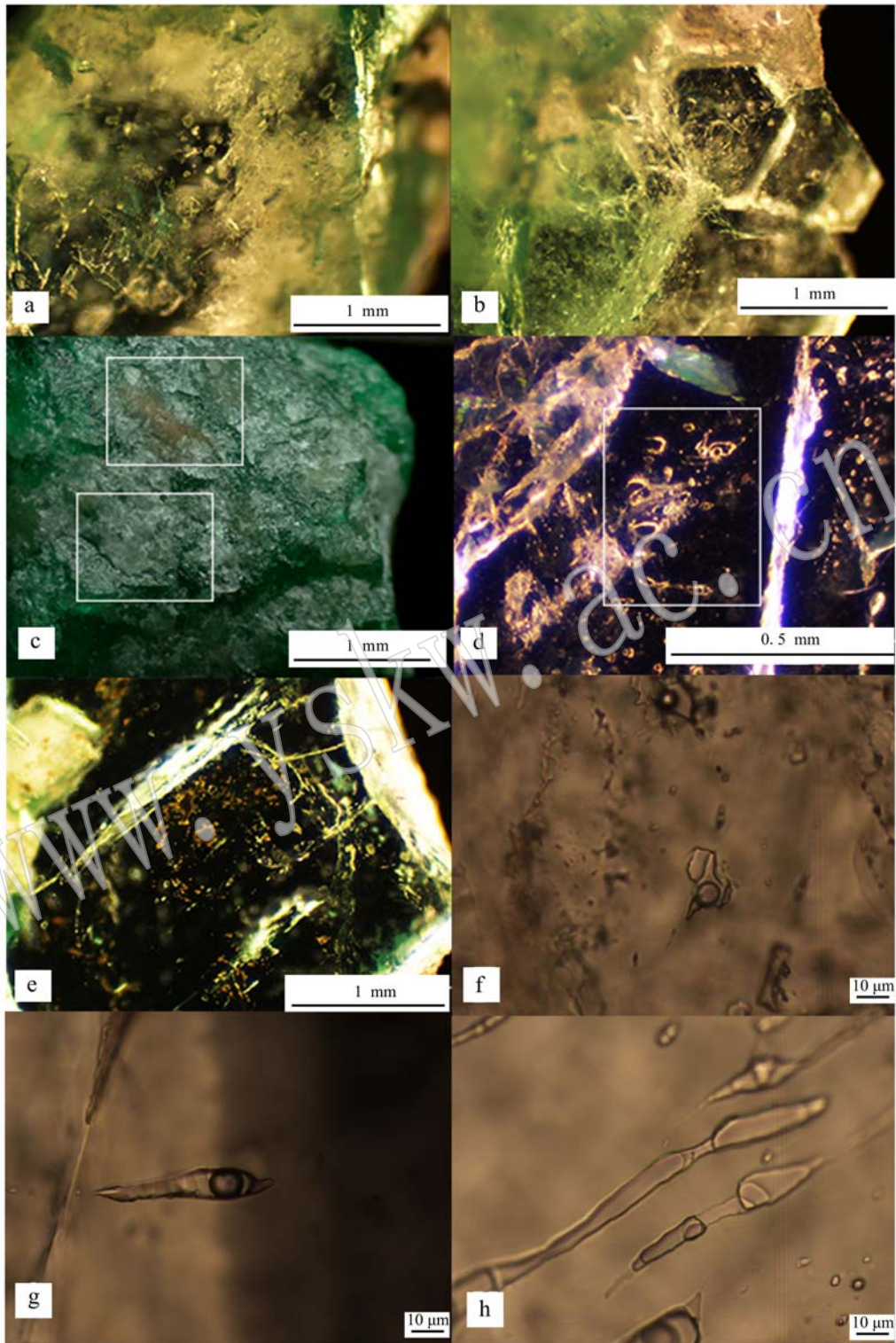


图 2 巴基斯坦祖母绿中的包裹体

Fig. 2 The inclusions in emeralds from Pakistan

a—矩形浅色晶体包裹体；b—浑圆状浅色或无色晶体包裹体以及六边形祖母绿晶体；c—晶体表面的白色矿物和褐色浸染物；d—“卡脖子”状和不规则状气液包裹体；e—点球状褐色固体包裹体集中分布；f、g、h—拉长状或“卡脖子”状气液两相流体包裹体  
 a—rectangular light-color crystal inclusions; b—rounded or irregular light-color or colorless crystal inclusions and hexagonal emerald crystal inclusions; c—white minerals and brownish dip on the sample surface; d—“neck-licking” and irregular fluid inclusions; e—spotted brown solid inclusions concentrated in emeralds; f, g, h—elongated or “necked” gas-liquid two-phases inclusions

表1 巴基斯坦祖母绿红外光谱峰位归属

Table 1 Infrared spectrum peak ascription of emeralds from Pakistan

cm<sup>-1</sup>

样品	I型水	II型水	I型水 反对称伸缩振 动( $\nu_3$ )	II型水 反对称伸缩 振动( $\nu_3$ )	I型水 对称伸缩 振动( $\nu_1$ )	II型水 对称伸缩振 动( $\nu_1$ )	II型水或 OH <sup>-</sup>	CO <sub>2</sub>	II型水弯曲 振动( $\nu_2$ )	I型水 弯曲振动 ( $\nu_2$ )	矿物油	测试方向	备注
YE-1	5 604/5 196	5 254						2 354			2 925/2 385		
YE-2	5 592/5 209	5 272			3 603	3 603		2 356	1 636		2 921/2 845		
YE-5	5 270	5 270		3 673	3 603	3 603		2 364/2 341	1 636	1 603	2 852/2 880	//c	本文测试
YE-13	5 270	5 270	3 691	3 677	3 590	3 590		2 359/2 343		1 542			
YE-18	5 600/5 207	5 270			3 601	3 601		2 357	1 632				
哥伦比亚祖母绿	5 583	5 276		3 942~3 452				2 340			2 923/2 847		申柯娜, 2011
赞比亚祖母绿		5 265/7 097		3 900~3 400				2 357			2 918/2 850		Zwaan <i>et al.</i> , 2005
巴西祖母绿	5 604	5 272/7 095		3 900~3 400			~2 671/2 640	2 357			2 925/2 984/2 955		Zwaan <i>et al.</i> , 2012
挪威祖母绿	5 500/5 200	5 273		3 657	3 700	3 595		2 359			2 818		Benjamin <i>et al.</i> , 2008
标准祖母绿				3 655	3 694	3 592		2 353	1 628				闻榕, 1989
标准绿柱石			3 690~3 699	3 660~3 670	3 610~3 650	3 590~3 596		2 360	1 630~1 637	1 550~1 602			Lodzinski <i>et al.</i> , 2005

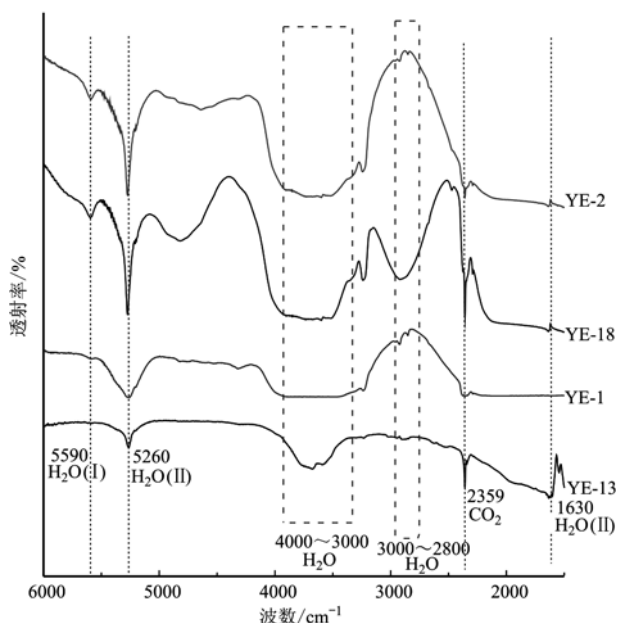


图3 祖母绿样品平行  $c$  轴方向  $6\ 000 \sim 1\ 500\ \text{cm}^{-1}$  显微红外测试图谱

Fig. 3 The infrared spectra of the  $6\ 000 \sim 1\ 500\ \text{cm}^{-1}$  range of emerald samples ( $//c$ )

其红外光谱在  $5\ 500$ 、 $5\ 200$ 、 $3\ 700$  和  $3\ 607\ \text{cm}^{-1}$  处的 I 型水吸收峰明显, 而  $5\ 270\ \text{cm}^{-1}$  处的 II 型水吸收峰较弱 (Benjamin *et al.*, 2008), 这与巴基斯坦祖母绿的红外光谱正好相反。

### 2.3 电子探针分析

通过背散射图像 (图 5) 和电子探针测试数据 (表 2) 可知, YE-12 祖母绿与菱镁矿、石英等矿物共存 (白色框为测试范围), 这与巴基斯坦祖母绿在菱镁矿 ± 滑石 ± 石英 ± 白云石的岩石中形成有关。

### 2.4 拉曼光谱特征

先选择祖母绿样品中不含包裹体的位置进行拉曼光谱分析, 将分析结果与 Inessa 等 (2000) 的标准祖母绿光谱特征峰对照, 两者峰位基本相同。本文以图 6 作为祖母绿激光拉曼透射光谱测试背景, 以排除主晶谱峰对包裹体光谱的干扰。

选取 YE-12 中两种形态不同的流体包裹体 (“卡脖子”状和拉长状) 进行测试, 如图 7a 所示, “卡脖子”状流体包裹体为气液两相包裹体, 其中气相成分为  $\text{CO}_2 + \text{N}_2 + \text{CH}_4$  混合气体,  $\text{CO}_2$  在  $1\ 283$  和  $1\ 388\ \text{cm}^{-1}$  处有明显的吸收峰, 在  $2\ 329\ \text{cm}^{-1}$  处有  $\text{N}_2$  吸收峰,  $2\ 916\ \text{cm}^{-1}$  处为  $\text{CH}_4$  强吸收峰。液相中间可见明显的边界, 在  $3\ 595\ \text{cm}^{-1}$  处有水的吸收峰。由图 7b

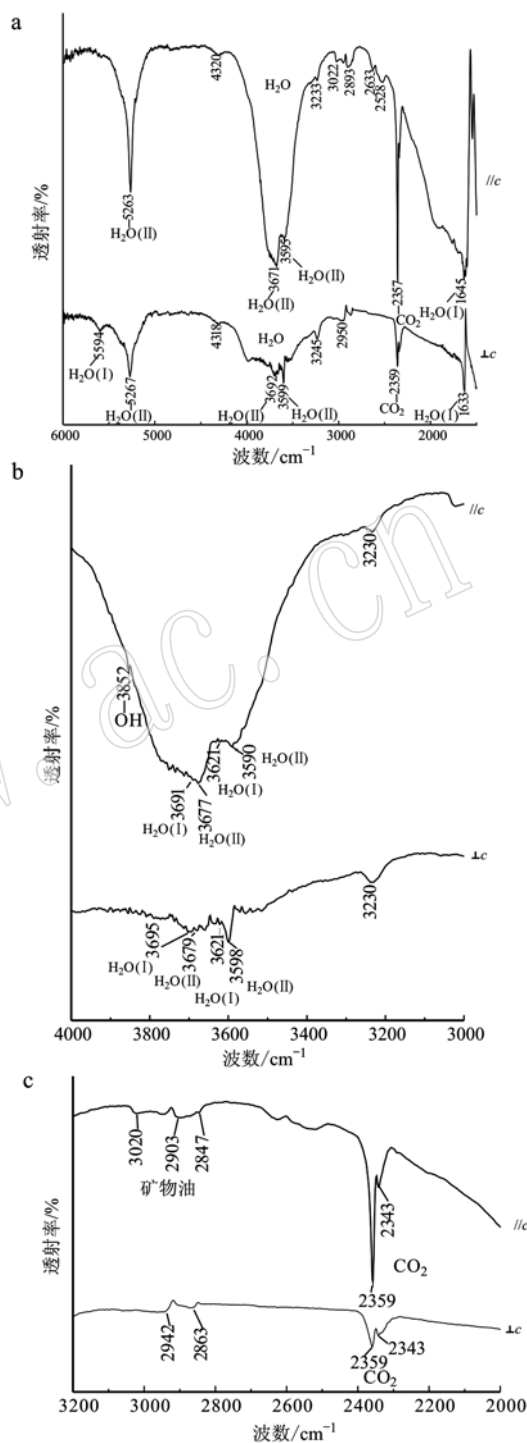


图4 YE-13 祖母绿样品平行  $c$  和垂直  $c$  轴方向的显微红外吸收图谱

Fig. 4 The IR spectra of emerald sample YE-13 ( $//c$  and  $\perp c$ )

a— $6\ 000 \sim 1\ 500\ \text{cm}^{-1}$  范围 YE-13 样品; b— $4\ 000 \sim 3\ 000\ \text{cm}^{-1}$  范围祖母绿中水的吸收峰; c— $3\ 200 \sim 2\ 000\ \text{cm}^{-1}$  范围与矿物油和  $\text{CO}_2$  相关的吸收峰

a—the range of  $6\ 000 \sim 1\ 500\ \text{cm}^{-1}$  about the YE-13 emerald; b—the range of  $4\ 000 \sim 3\ 000\ \text{cm}^{-1}$  showing the details of  $\text{H}_2\text{O}$  transmission in samples; c—the range of  $3\ 200 \sim 2\ 000\ \text{cm}^{-1}$  showing the details of the mineral oil and  $\text{CO}_2$ -related transmission

表2 巴基斯坦祖母绿及共生矿物的电子探针测试数据

 $w_B/\%$ 

Table 2 Electron microprobe analyses of Pakistani emeralds and associated minerals

项目	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	FeO	CaO	MnO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Total
菱镁矿 1	0.01	0.01	0.01	44.87	8.28	0.14	0.14	0.01	0.00	53.48
菱镁矿 2	0.15	0.00	0.01	46.88	3.19	0.19	0.02	0.01	0.00	50.45
祖母绿	64.80	0.00	13.70	2.23	1.16	0.01	0.02	1.63	0.01	83.56
石英	98.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	98.04

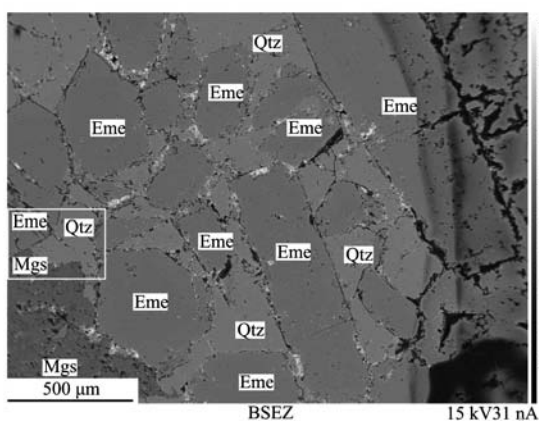


图5 YE-12 祖母绿及其围岩的背散射图像

Fig. 5 Backscattering image of the YE-12 emerald and surrounding rocks

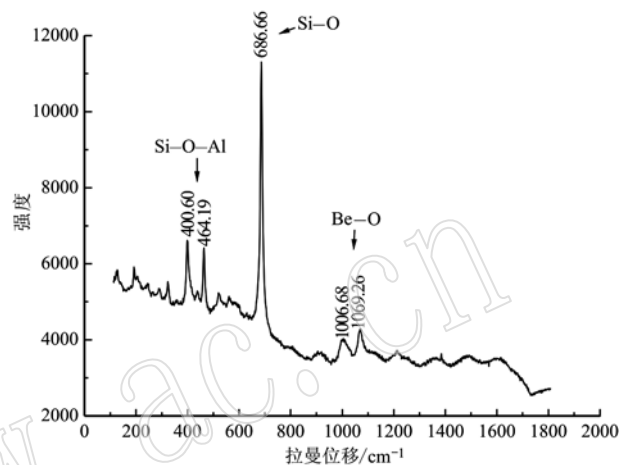


图6 巴基斯坦祖母绿的拉曼光谱

Fig. 6 Raman spectrum of emerald from Pakistan

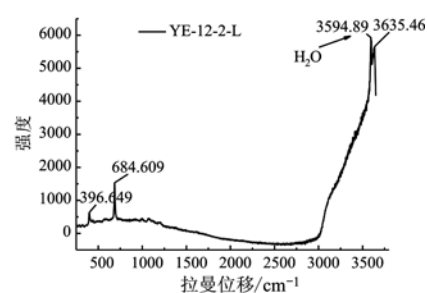
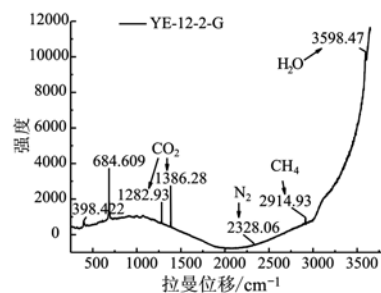
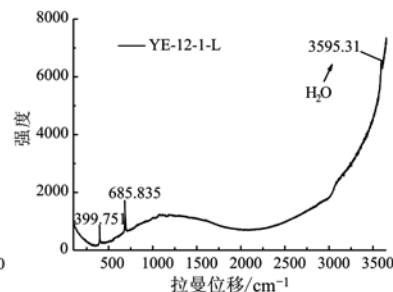
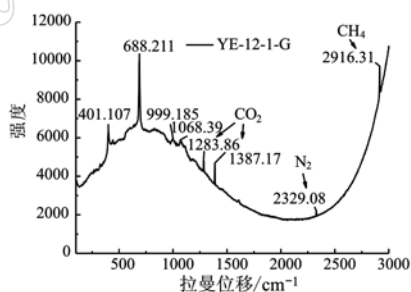
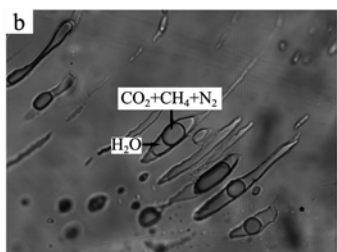
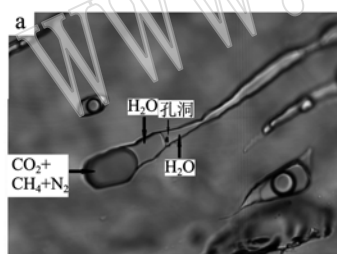


图7 YE-12 巴基斯坦祖母绿样品中气液两相包裹体的拉曼光谱

Fig. 7 Raman spectra of two phase inclusions in YE-12 Pakistan emerald

a—“卡脖子”状流体包裹体的气相和液相部分；b—拉长状流体包裹体的气相和液相部分

a—gas and liquid phase in the “neck-licking” fluid inclusion; b—gas and liquid phase in the elongated fluid inclusions

可见一组平行排列的拉长状的气液两相包裹体，由拉曼测试分析可知，气相为  $\text{CO}_2$  ( $1\ 283$  和  $1\ 386\ \text{cm}^{-1}$ ) +  $\text{N}_2$  ( $2\ 328\ \text{cm}^{-1}$ ) +  $\text{CH}_4$  ( $2\ 914\ \text{cm}^{-1}$ ) 的混合气体，在气相和液相部分均发现有水的吸收峰 ( $3\ 598$  和  $3\ 595\ \text{cm}^{-1}$ )。

各产地祖母绿中流体包裹体的气相成分有所不同，巴基斯坦祖母绿与哥伦比亚祖母绿三相包裹体

的气相主要成分  $\text{CO}_2 + \text{N}_2 + \text{CH}_4$  (Ottaway *et al.*, 1994) 相似，但部分巴基斯坦流体包裹体的气体成分含有水。这与赞比亚、巴西和阿富汗祖母绿中气相 (主要为  $\text{CO}_2$ ) (Gary *et al.*, 1991; Zwaan *et al.*, 2005, 2012) 以及挪威祖母绿中流体包裹体的气相 (主要为水和  $\text{CH}_4$ ) (Benjamin *et al.*, 2008) 有不同之处。

结合拉曼光谱测试图谱 (图8)，可知晶质无色

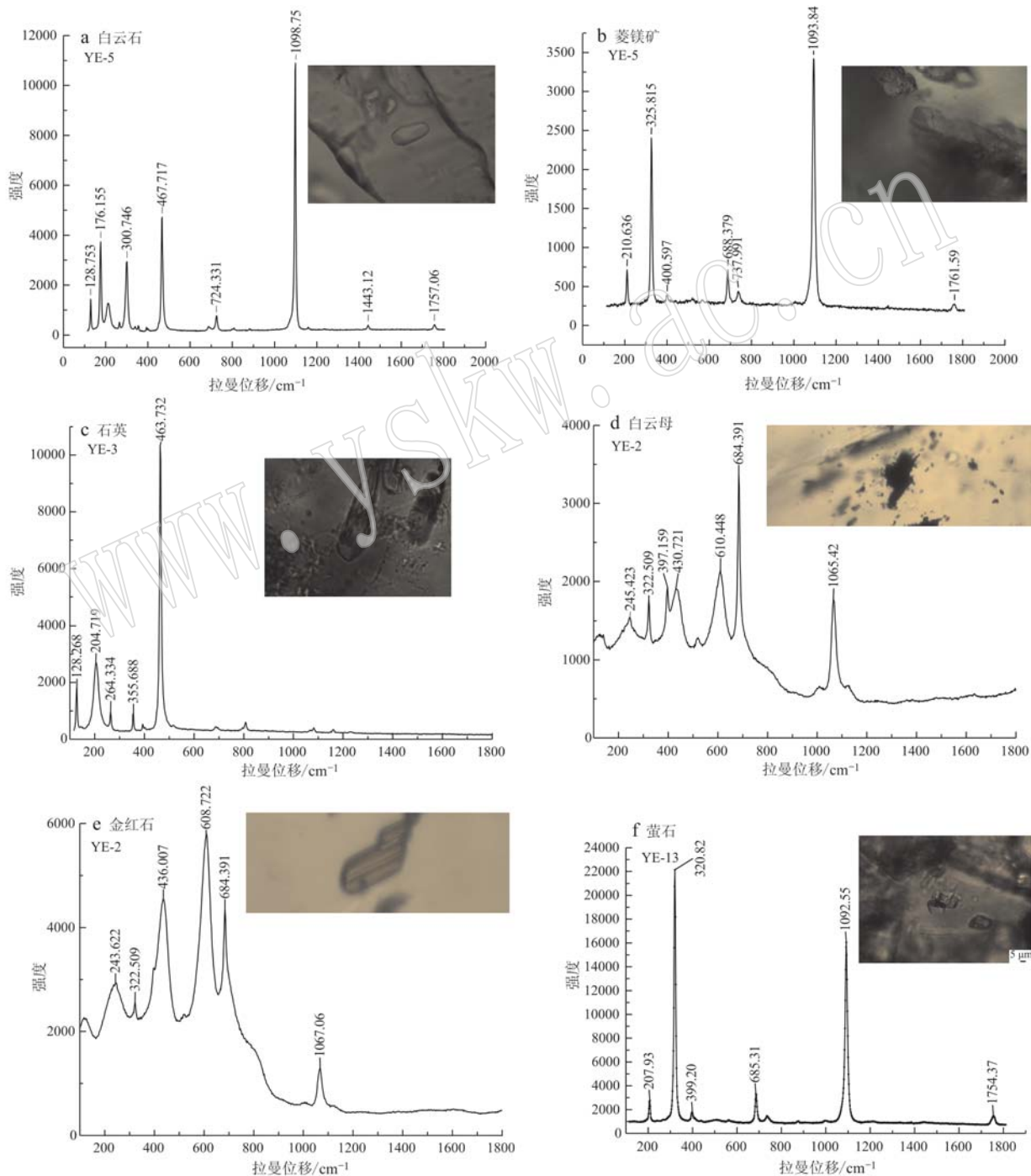


图 8 巴基斯坦祖母绿样品中矿物包裹体的拉曼图谱  
Fig. 8 The Raman spectra of mineral inclusions in emerald from Pakistan



透明的固态包裹体主要是白云石和菱镁矿(图 8a、8b),且菱镁矿主要为半自形的晶体群;石英呈透明的浑圆状(图 8c);还可见白云母包裹体(图 8d),这些包裹体与该产地祖母绿的成矿环境和蛇绿混杂围岩(菱镁矿 ± 滑石 ± 石英 ± 白云石)有关。此外,还发现少量金红石(图 8e)、萤石(图 8f)等矿物包裹体。

### 3 结论

(1) 巴基斯坦祖母绿中的水有 I 型水和 II 型水, II 型水吸收峰明显( $5\ 270$  和  $3\ 590\ \text{cm}^{-1}$ ),而 I 型水的谱峰不明显或消失, $2\ 359\ \text{cm}^{-1}$  和  $2\ 343\ \text{cm}^{-1}$  处的吸收峰与  $\text{CO}_2$  有关;

(2) 巴基斯坦祖母绿中固态包裹体主要是白云石和菱镁矿晶体群、浑圆状的石英、白云母,偶尔可见金红石和萤石;

(3) 巴基斯坦祖母绿具有特征的“卡脖子”状和拉长状的气液两相包裹体,且这些包裹体平行排列,气相包裹体的成分为  $\text{CO}_2 + \text{N}_2 + \text{CH}_4$  混合气体,且部分含有水;液相成分为水溶液。这些包裹体特征为鉴别祖母绿的产地提供了可靠的依据。

### References

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): 1~20.

Benjamin R, Emmanuel F, Jean J P, *et al.* 2008. Characterization of emeralds from a historical deposit: Byrud (Eidsvoll), Norway[J]. *Gems & Gemology*, 44(2): 108~122.

Gary B, Lawrence W S, Eugene E F, *et al.* 1991. Emeralds of the Panjshir Valley, Afghanistan[J]. *Gems & Gemology*, Spring, 27(1): 26~39.

Gary W B and Jawaid A. 1989. The Gujar Killi emerald deposit, Nfrontier Province, Pakistan[J]. *Gems & Gemology*, 25(1): 16~24.

Giuliani G, Branquet Y, Anthony E F, *et al.* 2016. Emerald deposits around the world, their similarities and differences[J]. *InColor. Special Issue*, 55~66.

Giuliani G, Groat L A, Dan M, *et al.* 2019. Emerald deposits: A review and enhanced classification[J]. *Minerals*, 9(2): 105.

Groat L A, Giuliani G, Marshall D D, *et al.* 2008. Emerald deposits and occurrences: A review[J]. *Ore Geology Reviews*, 34(1): 87~112.

Grundmann G and Giuliani G. 2002. Emeralds of the world[J]. *Extra Lapis*, 2: 24~35.

Guo Hongshu, Yu Xiaoyan and Han Haoyu. 2018. Gemmological characteristic of Pakistan emerald[J]. *Journal of Gems and Geomology*, 20(S1): 1~10(in Chinese with English abstract).

Inessa M, Michael R, Micheline B, *et al.* 2000. Raman micro spectroscopy and fluorescence of emeralds from various deposits[J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 31(6): 485~490.

Kazmi A H, Lawrence R D, Anwar J, *et al.* 1986. Mingora emerald deposits (Pakistan): suture associated mineralization[J]. *Economic Geology*, 81(8): 2 022~2 028.

Laurs B M, Dilles J H and Snee L W. 1996. Emerald mineralization and metasomatism of amphibolite, Khaltaro granitic pegmatite hydrothermal vein system, Haramosh mountains, northern Pakistan[J]. *Canadian Mineralogist*, 34: 1 253~1 286.

Lodziński 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.

Mary L J, Shane E and Sam M. 1999. On the identification of various emerald filling substances[J]. *Gems & Gemology*, 35(2): 82~107.

Ottaway T L, Wicks F J, Bryndzia L T, *et al.* 1994. Formation of the Muzo hydrothermal emerald deposit in Colombia[J]. *Nature*, 369(6 481): 552~554.

Shen Keya. 2011. Composition and infrared absorption spectra of natural emerald and synthetic emerald[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 30(2): 233~237(in Chinese).

Wen Lu. 1989. *Mineral Infrared Spectroscopy* [M]. Chongqing: Chongqing Publishing House, 1~190(in Chinese).

Zwaan (Hanco) J C, Antonín V S, Stanislav V, *et al.* 2005. Emeralds from the Kafubu Area, Zambia[J]. *Gems & Gemology*, 41(2): 117~148.

Zwaan (Hanco) J C, Dorrit E J, Tobias H, *et al.* 2012. Emeralds from the Fazenda Bonfim Region, Rio Grande do Norte, Brazil[J]. *Gems & Gemology*, 48(1): 3~17.

### 附中文参考文献

郭鸿舒, 余晓艳, 韩浩宇. 2018. 巴基斯坦祖母绿的宝石学特征[J]. *宝石和宝石学杂志*, 20(S1): 1~10.

申柯娅. 2011. 天然祖母绿与合成祖母绿的成分及红外吸收光谱研究[J]. *岩矿测试*, 30(2): 233~237.

闻 轲. 1989. *矿物红外光谱学*[M]. 重庆: 重庆出版社, 1~190.