

俄罗斯富钒型水热法合成祖母绿的紫外-可见-近红外光谱表征

杨燕菱¹, 沈锡田¹, 范玉蓉², 黄伟志¹, 裴景成^{1*}

1. 中国地质大学(武汉)珠宝学院, 湖北 武汉 430074

2. 华中农业大学生命科学技术学院, 湖北 武汉 430072

摘要 祖母绿为绿柱石族中铬(Cr)、钒(V)共同致色的宝石种, 合成历史悠久, 技术不断改进, 新配方产品不时出现。近期市场上出现一种新型水热法合成祖母绿, 颜色亮丽, 外观可与哥伦比亚天然祖母绿媲美, 经初步分析发现其为V致色合成祖母绿。为了探究其特征, 运用激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)、紫外-可见-近红外(UV-Vis-NIR)分光光度计进行详细研究, 旨在获得其化学成分中致色元素含量及UV-Vis-NIR吸收光谱特征, 分析致色原因, 并寻求与天然祖母绿的相区别的方法, 为检测机构提供重要数据信息。化学成分研究表明, 该合成祖母绿为纯V致色, 具有富V贫铁(Fe)的特征, 铜(Cu)在不同批次样品中, 含量差别较大, 而Cr及其他致色元素含量大多低于检测限。作为对比的传统富Fe型水热法合成祖母绿样品, 则具有高Cr高Fe的特征。此外, 含有较高的镍(Ni)及微量钛(Ti), 锰(Mn), Cu, 而V含量则低于检测限。新型合成祖母绿的紫外-可见吸收光谱呈现典型的钒元素的吸收光谱特征, 在紫区430 nm、橙红区617 nm处显示两个宽大的吸收带。此外在约390和680 nm附近分别有一肩峰, 多数样品在756 nm处有一弱吸收峰。430 nm吸收带归属于 V^{3+} 的d电子 $[^3T_{1g}(^3F) \rightarrow ^3T_{1g}(^3P)]$ 自旋允许跃迁, 617 nm吸收带归属于 V^{3+} 的d电子的 $^3T_{1g}(^3F) \rightarrow ^3T_{2g}(^3F)$ 自旋允许跃迁, 756 nm吸收峰为 Cu^{2+} 所致, 该吸收光谱特征与传统富Fe型合成祖母绿明显不同。天然祖母绿大多具 Fe^{3+} , Fe^{2+} 及 Cr^{3+} 的吸收光谱组合特征, 较容易与该合成祖母绿区分; 少数纯V致色天然祖母绿, 虽然同样具有V元素特征的吸收峰, 但由于同时具有在810~830 nm附近 Fe^{2+} 的特征吸收带, 也能与富V型合成祖母绿区别。近红外区, 主要在1 402, 1 467和1 895 nm处显示I型水相关吸收峰, 也可与天然祖母绿区别。紫外-可见-近红外光谱是鉴定天然祖母绿与合成祖母绿的一个有效手段, 但要结合其他鉴定信息, 如包裹体、分子振动光谱等, 避免新合成配方祖母绿的出现而导致错误的鉴定结论。

关键词 富钒型合成祖母绿; LA-ICP-MS; UV-Vis-NIR 光谱

中图分类号: P575.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)04-1199-05

引言

祖母绿的合成历史悠久, 主要来自俄罗斯、日本等公司。合成方法、原料配方和生长工艺都不尽相同。前人有较多的报道, 如贫铁型的桂林水热法合成祖母绿, 富铁型俄罗斯水热法合成祖母绿等。

目前市场上工艺较为成熟的合成祖母绿原料主要来自俄罗斯, 为富铁(Fe)型水热法合成祖母绿, 致色元素为铬(Cr)元素, 颜色饱和度高, 价格低廉。该合成祖母绿常常较为干

净, 偶见裂隙, 多数具有水热法合成宝石典型的水波纹状生长纹理, 较易与天然祖母绿相区别^[1]。

近期在国内市场上出现一种新型水热法合成祖母绿, 颜色鲜艳, 价格是普通富Fe型合成祖母绿的三倍, 其外观色泽与天然哥伦比亚祖母绿的特点非常相似, 厂家称之为“哥伦比亚料”。放大观察, 其内部多含有气-液两相包裹体、愈合裂隙等, 且几乎观察不到水波生长纹理现象, 因而极具迷惑性, 给珠宝鉴定者带来了一定挑战。经初步的化学成分测试, 该合成祖母绿富含V, 而几乎不含Cr, 与市场上Cr致色的富Fe型合成祖母绿具有较大的差别。本工作选取代表性

收稿日期: 2021-03-22, **修订日期:** 2021-05-21

基金项目: 国家重大研发计划项目(2018YFF0215403), 国家自然科学基金项目(41827802)和中国地质大学(武汉)珠宝检测技术创新中心项目(CIGTWZ-2021003)资助

作者简介: 杨燕菱, 女, 1998年生, 中国地质大学(武汉)珠宝学院硕士研究生 e-mail: elliyeung@cug.edu.cn

* 通讯作者 e-mail: peijc@cug.edu.cn

宝石样品, 对其宝石学特征、化学成分、紫外-可见-近红外光谱特征及颜色成因进行深入探究, 并与其他水热法合成祖母绿及含钒的天然祖母绿进行对比, 旨在为检测机构和教学单位快速准确识别该类合成祖母绿提供科学依据。考虑到日常宝石鉴定要求, 实验均采用无损的方法。

1 实验部分

1.1 样品及基础宝石学特征

选取 10 个样品, 包括不同批次的富钒型水热法和传统富铁型水热法合成祖母绿样品(S-EMR2-01, S-EMR2-02 为传统富 Fe 型水热法合成样品, 其余为富钒型水热法合成样品), 如图 1 所示。首先对样品进行了常规的宝石学测试和显微观察包裹体。样品折射率为 1.576~1.583, 双折射率 0.007, 密度为 2.67~2.76 g·cm⁻³, 长短波紫外灯下均无荧光, 查尔斯滤色镜下未见明显变色; 手持棱镜式分光镜观察, 未见红区吸收线; 样品的内部特征也较为特别, 常见愈合裂隙、云雾状气液包裹体, 偶见硅铍石晶体、三角形的金



图 1 合成祖母绿样品

Fig. 1 Synthetic emerald samples

属片及钉状包裹体; 水波纹状生长纹理较难以观察。

1.2 仪器

激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)分析测试在武汉上谱分析科技有限责任公司完成。LA-ICP-MS 激光剥蚀系统为 193 nm 的 ArF 准分子激光器, 与 Agilent 7900 型 ICP-MS 相连, 激光剥蚀过程中使用 He 气作载气, 激光剥蚀孔径 44 μm。采用多外标(BCR-2G, BHVO-2G, BIR-1G), 无内标法分析主量和微量元素, 使用 NIST 610 进行时间漂移校正, Si 作为归一化元素。抛光良好的成品无需处理直接测试, 原石样品经切磨抛光为方形小块。每个样品测试 2 个点取其平均值。

紫外-可见-近红外吸收光谱测试选用中国地质大学(武汉)珠宝学院配备的 JascoMSV-5200 显微型紫外-可见分光光度计, 采用透射法进行测试, 测量范围 200~2 500 nm, 数据间隔 1 nm, 扫描速度 266.75 nm·min⁻¹, 图谱纵坐标以吸光度(A)表示。

2 结果与讨论

2.1 LA-ICP-MS 测试结果及分析

为了探讨其颜色成因, 选取不同类型合成样品进行微量元素测试, 其过渡族金属元素含量如表 1 所示, 富钒型水热法合成祖母绿以富钒贫铁为特征, 钒含量 2 263~7 256 μg·g⁻¹, 平均 5628 μg·g⁻¹, Fe 含量 2.1~106.4 μg·g⁻¹, 平均 60.6 μg·g⁻¹, 铜含量在不同批次样品中, 差别较大, 为 0~360 μg·g⁻¹, 而 Cr 及其他可作为致色元素的含量大多低于检测限。作为对比的传统富铁型水热法合成祖母绿样品, 则具有高 Cr 高 Fe 为特征, Cr 含量 4 966~5 739 μg·g⁻¹, 平均 5 352 μg·g⁻¹, Fe 含量 21 069~21 175 μg·g⁻¹, 平均 21 122 μg·g⁻¹, 此外, 含有较高的 Ni 及微量 Ti, Mn, Cu, 而 V 含量则低于检测限。

表 1 新型合成祖母绿样品的过渡族金属元素含量(μg·g⁻¹)

Table 1 The contents of transition elements of synthetic emerald samples

样品号	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Mo
S-EMRYS-01	9.0	3 705.9	6.8	1.7	21.4	0.1	3.1	0.1	0.0
S-EMRYS-02	13.9	3 707.3	2.5	1.7	3.0	0.1	1.3	1.0	0.1
S-EMRYS-03	14.6	2 263.3	3.9	0.6	0.0	0.1	1.1	0.7	0.1
S-EMR1-02	16.7	6 956.4	1.0	0.4	2.1	0.0	14.5	98.1	39.3
S-EMR1-03	9.7	5 724.8	1.7	0.2	47.7	0.2	5.9	286.8	43.1
P-EMR-S04	6.8	7 161.2	5.0	0.0	89.1	0.2	1.6	360.8	22.1
P-EMR-S05	10.4	7 256.1	0.3	1.4	85.5	0.2	1.7	361.3	106.3
P-EMR-S06	11.9	7 142.9	10.4	1.0	106.4	0.6	0.4	333.5	24.62
S-EMR2-01	157.6	1.0	5 739.2	168.1	21 069.0	4.3	1 023.0	125.6	0.1
S-EMR2-02	166.7	2.7	4 965.7	240.6	21 175.4	4.9	1 286.8	104.4	0.0

两种不同水热法合成祖母绿样品的碱金属含量如表 2 所示。富钒型水热法合成祖母绿样品以含微量 Li, Na 和 K, 几乎不含 Rb 和 Cs 碱金属为特征, 总体含量在 30.7~313.7 μg·g⁻¹ 范围内浮动, 仅检测到编号为 S-EMR1-02 的富钒型水热法合成祖母绿样品中的碱金属含量较高。

可见, 与传统富铁型水热法合成祖母绿 Cr 致色相比, 富钒型水热法合成祖母绿样品的成分配比以 V 为致色元素, 其他过渡族元素含量甚微, 且在不同批次样品中并无规律性, 应为坍塌污染或原料中微量带入所致。其中, Fe, Cr, Mn, Ti 和 Ni 元素含量远低于传统富铁型水热法合成祖母绿

样品；碱金属含量与传统富铁型合成祖母绿并无规律性差异，但远低于天然祖母绿中碱金属含量^[2]。

表2 新型合成祖母绿样品的碱金属元素含量($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)

Table 2 The contents of alkali elements of synthetic emerald samples

样品号	Li	Na	K	Rb	Cs	Σ 碱金属
S-EMRYS-01	3.0	48.5	29.5	0.0	1.0	82.6
S-EMEYS-02	3.0	48.5	21.5	0.0	0.0	75.1
S-EMRYS-03	1.0	3.0	26.0	0.0	0.0	30.7
S-EMR1-02	864.5	45.0	36.5	0.0	0.0	1 046.1
S-EMR1-03	123.5	8.0	0.0	0.0	0.0	131.9
P-EMR-S04	224.0	8.0	0.0	0.0	0.0	232.6
P-EMR-S05	289.5	15.5	7.5	0.0	0.0	313.71
P-EMR-S06	100.0	6.5	37.5	0.0	0.0	144.3
S-EMR2-01	194.0	5.0	0.5	0.0	33.5	234.1
S-EMR2-02	197.5	13.5	2.0	0.0	0.0	213.37

注：每个数据为两个测试点的平均值

Note: Each data is the average of two test-points

2.2 紫外-可见-近红外吸收光谱

为了探讨其颜色成因及寻求鉴定依据，对样品进行紫外-可见-近红外吸收光谱研究，富钒型水热法合成祖母绿测试结果如图2所示。

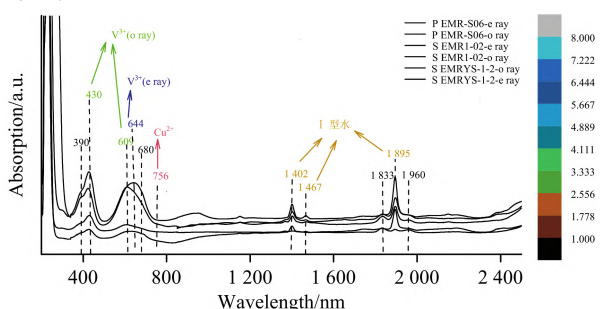


图2 富钒型合成祖母绿的紫外-可见-近红外吸收光谱

Fig 2 UV-Vis-NIR absorption spectra of vanadium-rich synthetic emeralds

富钒型水热法合成祖母绿样品分别在紫区430 nm，橙红区617 nm处显示两个宽大的吸收带，在约390和680 nm附近分别有一肩峰，多数样品在756 nm处有一弱吸收峰。除756 nm弱吸收峰外，该光谱为典型 V^{3+} 的紫外-可见光谱特征^[3]。

其中，430 nm吸收带归属于 V^{3+} 的d电子自旋允许跃迁 $[^3T_{1g} \rightarrow ^3F] \rightarrow ^3T_{1g}(^3P)$ ，617 nm吸收带归属于 V^{3+} 的d电子的自旋允许跃迁 $^3T_{1g}(^3F) \rightarrow ^3T_{2g}(^3F)$ ^[4]。680 nm附近弱肩峰在云南纯钒致色祖母绿中也出现^[5]，可能为非3价的钒离子所致^[4]。

而传统富铁型水热法合成祖母绿主要显示典型 Cr^{3+} 和 Fe^{3+} 的紫外-可见吸收光谱特征(图3)，主要吸收峰位于373，427，600，636和683 nm处，另外在445 nm显示肩峰及756

nm弱吸收带，但未见归属于八面体位结构孔道中 Fe^{2+} 的d电子 $^5T_2 \rightarrow ^5E$ 跃迁所致的810~830 nm吸收带^[6-7]。

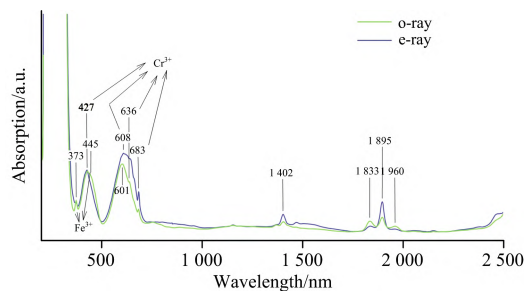


图3 俄罗斯合成富Fe型祖母绿的紫外-可见-近红外吸收光谱

Fig 3 UV-Vis-NIR absorption spectra of synthetic iron-rich emeralds from Russia

合成祖母绿光谱中 Cr^{3+} 和 V^{3+} 吸收光谱特征较为相似，同样具有两个较宽吸收带，中心位置稍有差异，分别位于427和600 nm附近。 Cr^{3+} 在636和683 nm处产生与d—d电子跃迁有关的尖锐吸收峰，该特征与 V^{3+} 的吸收光谱明显不同。此外，在373和445 nm处显示分别由 Fe^{3+} 的 $^6A_1 \rightarrow ^4E(D)$ 和 $^6A_{1g} \rightarrow ^4E_1$ 禁戒能级跃迁所致吸收峰。

关于新型富钒型合成祖母绿中出现的756 nm弱吸收峰的归属，前人有不同的观点^[1, 4]，结合微量元素数据综合前人成果，笔者认为756 nm吸收峰为 Cu^{2+} 所致。

在800~2 500 nm的中红外区，两种合成祖母绿样品均出现与水的倍频振动相关的1 402 nm尖锐吸收峰，1 467 nm宽缓吸收峰及与水的合频振动有关的1 833，1 895和1 960 nm吸收峰^[1]。此外，两种水热法合成祖母绿样品均未在810~830 nm处出现与 Fe^{2+} 有关的特征吸收峰。

综上，富钒型水热法合成祖母绿的紫外-可见-近红外吸收光谱与传统富铁型合成祖母绿明显不同，较易区别。

天然祖母绿产地众多，成因复杂^[8]。根据致色元素划分为两种类型，Cr致色祖母绿及V和Cr共同致色或纯V致色祖母绿。众多产地中，多数产地的祖母绿为前者，而哥伦比亚、中国云南、巴西部分产地祖母绿含有较多的钒元素^[9-10]。富钒型水热法合成祖母绿在颜色上与哥伦比亚祖母绿较为相似，且也常见流体包体，常规宝石学性质也较为相似。

铬致色天然祖母绿中，多数为云母片岩型祖母绿，因具有较高的铁含量，吸收光谱中以同时具备 Fe^{3+} (373，445 nm)， Fe^{2+} (810~830 nm)相关的吸收带为特征，同时会显示以636，683 nm为代表的 Cr^{3+} 的吸收光谱特征^[7, 10]，可以很容易与富钒型水热法合成祖母绿区分开来。云南麻栗坡产出的祖母绿接近纯钒致色祖母绿，但含较多的Fe元素而具有810~830 nm特征吸收带^[5, 7]，而富钒型水热法合成祖母绿中Fe含量极低，不具有该吸收带，因此也容易将二者区分开来。对于钒为主要致色元素的哥伦比亚天然祖母绿而言，因其常常含有少量铬元素而具有微弱的683 nm吸收峰，并且大多数也具有不同含量的铁元素，同时伴随弱810 nm吸收带，由此也能与富钒型水热法合成祖母绿区分。

传统富铁型水热法合成祖母绿样品虽然具有高的Fe含量，但在合成祖母绿中Fe元素是以 Fe^{3+} 形式取代八面体位

Al³⁺ [11], 因而在 373 和 445 nm 处呈现 Fe³⁺ 的特征吸收带, 同样缺失 810~830 nm 处与 Fe²⁺ 有关的吸收带, 也可与天然祖母绿区别。

另外, 查阅众多天然祖母绿成分特征, 均未发现含有 Cu 元素, 且所有天然祖母绿的紫外-可见吸收光谱, 也均未有 756 nm 弱吸收带相关报道。而富钒型水热法合成祖母绿多数样品含有 Cu 元素而出现 756 nm 吸收带, 该特征也可作为该类合成祖母绿的一个诊断性证据。

在 1 351~1 470 nm(7 400~6 800 cm⁻¹) 水的倍频振动

吸收峰范围内, 富钒型水热法合成祖母绿和传统富铁型水热法合成祖母绿样品均出现 1 402 nm(7 133 cm⁻¹) 吸收峰; 在 1 785~1 960 nm(5 600~5 100cm⁻¹) 水的合频振动吸收峰范围内, 二者均出现 1 833, 1 895 和 1 960 nm 吸收峰。其中, 1 895 和 1 402 nm 两个强吸收峰和 1 467 nm 弱峰被归类为 I 型水 [12], 这与其化学成分中碱金属总量远低于天然祖母绿的特征相对应。综上, 根据 V, Cr 和 Cu 含量、Fe 元素在晶格中的占位以及水的类型的差异, 可将富钒型水热法合成祖母绿与天然祖母绿及其他类型合成祖母绿区分开(表 3)。

表 3 不同类型祖母绿 UV-Vis-NIR 光谱特征
Table 3 UV-Vis-NIR spectral characteristics of different emeralds

	富钒型合成祖母绿	富铬型合成祖母绿	富铬型天然祖母绿	富钒型天然祖母绿
钒谱	390, 430, 617, 680 nm ^[4]	—	—	390, 430, 617, 680 nm ^[5]
铬谱	—	636, 683 nm ^[6-7]	427, 608, 636, 683 nm ^[7, 10]	683 nm ^[5]
铁谱	—	373, 445 nm ^[6-7]	373, 445, 810~830 nm ^[7, 10]	810~830 nm ^[5]
铜谱	756 nm ^[1, 4]	756 nm ^[1, 4]	—	—
水的类型	I 型水	同左	I 型水	同左
	1 402 nm(7 133 cm ⁻¹);		1 789 nm(5 109 cm ⁻¹);	
	1 467 nm(6 816 cm ⁻¹);		1 957 nm(5 109 cm ⁻¹) ^[13]	
	1 895 (5 277cm ⁻¹) ^[12]		II 型水	
			1 716 nm(5 827 cm ⁻¹),	
			以 II 型水为主 ^[13]	

必须指出的是, 合成祖母绿由人工控制生长, 其原料配比也不可能一成不变, 在使用紫外-可见-近红外吸收光谱鉴别时, 也必须结合其他宝石学方法, 如显微观察内含物、红外光谱技术、测试微量元素等方法综合判断。

3 结 论

(1)实验测试的富钒型水热法合成祖母绿样品, 其致色元素为钒(V), 其含量为 2 263~7 256 μg · g⁻¹, 平均 5 628 μg · g⁻¹, 而铬(Cr)含量几乎低于检测限, 为典型的纯 V 无 Cr 型合成祖母绿, 多数样品含有一定量的铜(Cu), 其他过渡族元素及碱金属元素含量也较低。

(2)富钒型水热法合成祖母绿的紫外-可见吸收光谱呈现典型 V³⁺ 的吸收光谱特征, 有时可见 756 nm 处 Cu²⁺ 吸收光谱特征, 缺失 Cr 和 Fe 元素的相关吸收光谱特征, 据此特征可很容易将其与其他合成祖母绿及天然祖母绿区分开来。

(3)在近红外 900~2 500 nm 吸收区段中, 富钒型水热法合成祖母绿与传统富铁型合成祖母绿相似, 均显示 I 型水的相关吸收峰, 与天然祖母绿也明显不同。

(4)紫外-可见-近红外光谱是祖母绿的鉴定的一个有效手段, 但要结合其他鉴定证据, 如包裹体、分子振动光谱技术等, 避免新配方合成祖母绿的出现而导致错误的鉴定结论。

References

- [1] SHAO Hui-juan, QI Li-jian, ZHONG Qian(邵慧娟, 元利剑, 钟 倩). Journal of Gems & Gemmology(宝石和宝石学杂志), 2014, 16 (1): 26.
- [2] SUN Zhu, LI Ya-li(孙 主, 李娅莉). Journal of Gems & Gemmology(宝石和宝石学杂志), 2010, 12(1): 12.
- [3] Choi N H, Kwon S K, Kim H. Journal of The Electrochemical Society, 2013, 160(6): A973.
- [4] Karl Schmetzer D S, Heinz-Jürgen Bernhardt. The Journal of Gemmology, 2006, 30(1/2): 59.
- [5] Hu Y, Lu R. Gems & Gemology, 2019, 55(3).
- [6] José Ferreira de Araújo Neto, Sandra de Brito Barreto, Axel Müller. Brazilian Journal of Geology, 2019, 49(3).
- [7] Sudarat Saeseaw, Nathan D Renfro, Aaron C Palke . Gems & Gemology, 2019, 55(4).
- [8] Gaston Giuliani, Lee A Groat, Dan Marshall Minerals, 2019, 9(2).
- [9] Bai Feng, Pan Haihua, Li Xuemei. Arabian Journal of Geosciences, 2019, 12(12).
- [10] Stefanos Karampelas, Bader Al-Shaybani, Fatima Mohamed. Minerals, 2019, 9(9).
- [11] Schwarz D. Revista Brasileira de Geociencias, 1987, 19: 267.
- [12] Wood D L, Nassau K. The Journal of Chemical Physics, 1967, 47(7): 2220.

- [13] CHEN Zhen-qiang, ZHANG Ben-hong, CAI Li(陈振强, 张本宏, 蔡 丽). Journal of Gems & Gemmology(宝石和宝石学杂志), 2000, (4): 22.

UV-Vis-NIR Spectroscopic Characteristics of Vanadium-Rich Hydrothermal Synthetic Emeralds From Russia

YANG Yan-ling¹, Andy Hsitiesh Shen¹, FAN Yu-rong², HUANG Wei-zhi¹, PEI Jing-cheng^{1*}

1. Gemmological Institute, China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan 430074, China

2. College of Life Science and Technology, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430072, China

Abstract Emerald is a species of beryl in which chromium (Cr) and vanadium (V) are co-colored, with a long history of synthesis, continuous technological improvements and the emergence of new formulations. Recently, a new type of synthetic hydrothermal emerald with a bright color whose appearance is comparable to natural emeralds from Colombia has shown up in the market. After initially analyzing the emerald, it was a vanadium color-causing synthetic emerald. In order to investigate its characteristics, a detailed study was carried out using LA-ICP-MS and UV-Vis-NIR spectrophotometer, aiming to obtain the content of chromogenic elements and analyze the chromogenic reason in its chemical composition and UV-Vis-NIR absorption spectra. Digging differentiation from natural emeralds, we could provide vital data for testing institutions. The chemical composition showed that these synthetic emeralds were pure vanadium-colored, characterized by vanadium-rich and iron-poor, with copper (Cu) varying widely among the different batches, while Cr and other color-causing elements were mostly below the detection limit. The conventional iron-rich hydrothermal synthesized emerald samples used for comparison were characterized by chromium-rich and iron-rich. In addition, it contained high nickel (Ni) and traces of titanium (Ti), manganese (Mg) and Cu, while the vanadium content was below the detection limit. The UV-Vis absorption spectra of the new synthetic emeralds revealed typical absorption spectral features of vanadium, with two broad absorption bands centered at 430 nm in the violet region and 617 nm in the orange-red region, in addition to a shoulder peak near about 390 and 680 nm respectively, and a weak absorption peak at 756 nm for most samples. 430 nm absorption band was attributed to the d electrons spin-allowed transition [$^3T_{1g}(^3F) \rightarrow ^3T_{1g}(^3P)$] of V^{3+} , the 617 nm absorption band was attributed to d electrons spin-allowed leap [$^3T_{1g}(^3F) \rightarrow ^3T_{2g}(^3F)$] of V^{3+} , and the 756 nm absorption peak was due to Cu^{2+} , and this spectral absorption feature was different from that of the conventional iron-rich synthetic emerald. Most natural emeralds have a combination of Fe^{3+} , Fe^{2+} and Cr^{3+} absorption spectra, which can be easily distinguished from these synthetic emeralds. A small amount of the pure vanadium-colored natural emeralds also have the characteristic absorption peaks of vanadium, but they can be separated from the vanadium-rich synthetic emeralds because they also have the characteristic absorption band of Fe^{2+} around 810~830 nm. The NIR region, mainly showing type I water-related absorption peaks at 1 402, 1 467 and 1 895 nm, can also be differed from natural emeralds. UV-Vis-NIR spectroscopy is an effective means of identifying natural emeralds from synthetic emeralds. However, it should be combined with other identification evidence, such as inclusions and molecular vibration spectroscopy techniques, avoiding the appearance of new synthetic formulations of emeralds that could lead to erroneous identification conclusions.

Keywords Vanadium-rich synthetic emeralds; LA-ICP-MS; UV-Vis-NIR spectroscopy

(Received Mar. 22, 2021; accepted May 21, 2021)

* Corresponding author