

## کاربرد آنالیز پیشرفته ICP-MS در شناسایی گوهر سنگ زمرد

(مطالعه موردی: زمردهای سوات پاکستان و پنجشیر افغانستان)

خدیجه خلیلی

استادیار، گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران. ۱۹۳۹۵-۴۶۹۷

[khalilikhadijeh@pnu.ac.ir](mailto:khalilikhadijeh@pnu.ac.ir)

### چکیده

زمرد (بریل سبز) به عنوان یکی از گوهرسنگ‌های گرانبهای جهان، همواره مورد توجه گوهرشناسان و زمین‌شناسان بوده است. تعیین خاستگاه جغرافیایی زمردها به دلایل ارزش‌گذاری، اصالت و اخلاقیات در تجارت گوهرسنگ‌ها از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. تعیین خاستگاه زمردها عمدتاً بر پایه مشاهدات گوهرشناسی، بررسی اینکلوزن‌ها استوار بوده است. این مشاهدات بسیار ارزشمند هستند، اما در مواردی که نمونه‌ها فاقد اینکلوزن‌های خاصی هستند یا کانسارهای مختلف دارای اینکلوزن‌های مشابهی می‌باشند، تعیین منشأ بسیار چالش برانگیز می‌شود. این چالش به‌ویژه در مورد کانسارهایی که از نظر جغرافیایی نزدیک اما از نظر زمین‌شناسی متفاوت هستند، آشکارتر است. با توجه به اینکه میزان عناصر کمیاب و ردیابی این عناصر، فاکتورهای مهمی جهت تعیین منشأ جغرافیایی و محیط تکتونیکی تشکیل این گوهرسنگ‌ها می‌باشد، بنابراین استفاده از روش‌های آنالیز پیشرفته از جمله روش ICP-MS روشی مطمئن و مورد اعتماد جهت تعیین و بررسی این نمونه‌ها می‌باشد. بر اساس نتایج حاصل از آنالیز ICP-MS زمردهای سوات پاکستان با دارا بودن محتوای بسیار بالای منیزیم (میانگین ۳۴۲۶۳ ppm)، آهن (میانگین ۹۲۶۵ ppm) و اسکاندیم (میانگین ۶۳۳ ppm) و همچنین اینکلوزن‌های سه فازه، از زمردهای پنجشیر که دارای ترکیب شیمیایی مشابه زمردهای کلمبیایی و اینکلوزن‌های چندفازه پیچیده هستند، به وضوح قابل تشخیص می‌باشند. این مطالعه نشان می‌دهد تلفیق داده‌های حاصل از مطالعات گوهرشناسی و ژئوشیمیایی (ICP-MS)، چارچوبی قدرتمند برای تعیین خاستگاه و شناخت زمردها فراهم می‌نماید.

کلیدواژه‌ها: ICP-MS، اینکلوزن، زمرد، سوات، پاکستان

## Application of Advanced ICP-MS Analysis in Emerald Gemstone Identification, (Case Study: Emeralds from Swat, Pakistan and Panjshir, Afghanistan)

Khadijeh, Khalili

Assistant Professor, Department of Geology, Faculty of Science, Payam Noor University, Tehran, Iran.  
19395-4697 [khalilikhadijeh@pnu.ac.ir](mailto:khalilikhadijeh@pnu.ac.ir)

### Abstract

Emerald (green beryl) as one of the world's precious gemstones has always been of interest to gemologists and geologists. Determining the geographical origin of emeralds is of particular importance in the gemstone trade for reasons of valuation, authenticity and ethics. Determining the origin of emeralds has been mainly based on gemological observations and inclusion studies. These observations are very valuable, but in cases where samples lack specific inclusions or different deposits have similar inclusions, determining the origin becomes very challenging. This challenge is especially evident in the case of deposits that are geographically close but geologically different. Given that the amount of trace elements and their trace elements are important factors in determining the geographical origin and tectonic environment of the formation of these gemstones, the use of advanced analysis methods, including the ICP-MAS method, is a reliable and trustworthy method for determining and examining these samples. Based on the results of ICP-MS analysis, Swat emeralds from Pakistan, with their very high magnesium (average 34,263 ppm), iron (average 9,265 ppm), and scandium (average 633 ppm) contents, as well as three-phase inclusions containing magnesite, are clearly distinguishable from Panjshir emeralds, which have a similar chemical composition to Colombian emeralds and complex multiphase inclusions. This study

shows that combining data from gemological and geochemical studies (ICP-MS) provides a powerful framework for determining the origin and identification of emeralds.

Keywords: ICP-MS, Inclusion, Emerald, Swat, Pakistan

#### مقدمه

زمرد (Emerald) که گرانبهاترین گونه از خانواده کانی بریل است، دارای فرمول شیمیایی اصلی  $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{Si}_6\text{O}_{18})$  می‌باشد. رنگ سبز مشخصه این گوهر گرانبها عمدتاً به دلیل حضور ناخالصی‌های عناصر کروم ( $\text{Cr}^{3+}$ ) و یا وانادیوم ( $\text{V}^{3+}$ ) در شبکه بلوری آن است که به عنوان کروموفور عمل می‌کنند. از نظر بلورشناسی، زمرد در سیستم هگزاگونال متبلور می‌شود و سختی آن در مقیاس موهس بین 7.5-8 است که آن را در کنار دوام نسبی، به دلیل رخ ناقص، گوهری حساس به ضربه می‌سازد (Anthony and et al., 2001). چگالی این کانی بین ( $\text{SG}=2.67\text{-}2.78 \text{ g/cm}^3$ ) متغیر است که این تغییر عمدتاً به میزان و نوع عناصر جایگزین شده در ساختار آن بستگی دارد. ویژگی‌های نوری متمایز زمرد شامل ضریب شکست دوگانه ( $\text{RI}=1.565$ ) و  $1.602$  و  $1.558\text{-}1.594$  و پلئوکروئیسم قوی است که در میکروسکوپ، سایه‌های مختلفی از سبز تا سبز-آبی را نمایش می‌دهد. از دیدگاه زمین‌شناسی، زمردها معمولاً در دو محیط اصلی شکل می‌گیرند: محیط‌های هیدروترمال مرتبط با سنگ‌های دگرگونی شیبستی (مانند کانسارهای کلمبیا) و محیط‌های متاسوماتیک مرتبط با توده‌های اولترامافیک سرپانتینی شده (مانند کانسار سوات پاکستان). این تفاوت در شرایط تشکیل، تأثیر مستقیمی بر ترکیب شیمیایی، الگوی عناصر کمیاب و همچنین مجموعه اینکلوزن‌های موجود در زمردها می‌گذارد و ضرورت استفاده از روش‌های تحلیلی پیشرفته مانند طیف‌سنجی جرمی پلاسمای جفت‌شده القایی (ICP-MS) را برای تعیین دقیق خاستگاه جغرافیایی آنها فراهم می‌نماید (Giulian et al., 2019). روش‌های سنتی تعیین زمردهای مناطق مختلف، عمدتاً بر پایه مشاهدات گوهرشناسی و بررسی اینکلوزن‌ها استوار بوده‌اند (Gübelin, 1982). اگرچه این مشاهدات بسیار ارزشمند هستند، اما در مواردی که نمونه‌ها فاقد اینکلوزن‌های خاصی هستند یا کانسارهای مختلف دارای اینکلوزن‌های مشابهی می‌باشند، با محدودیت مواجه می‌شوند. این چالش به‌ویژه در مورد کانسارهایی که از نظر جغرافیایی نزدیک اما از نظر زمین‌شناسی متفاوت هستند، آشکارتر است. در دو دهه اخیر، ظهور تکنیک‌های تحلیلی پیشرفته، به ویژه طیف‌سنجی جرمی پلاسمای جفت‌شده القایی با لیزر (LA-ICP-MS)، انقلابی در عرصه گوهرشناسی تحلیلی ایجاد کرده است. این تکنیک با قابلیت آنالیز مستقیم و همزمان طیف وسیعی از عناصر کمیاب نادر خاکی با حد تشخیصی بسیار پایین، "اثرائگشت شیمیایی" منحصربه‌فردی را برای گوهرهای هر کانسار فراهم می‌آورد (Saeseaw et al., 2019). داده‌های حاصل از این روش، امکان تمایز قطعی بین زمردهای کانسارهای مختلف را فراهم می‌سازد. این پژوهش بر این اساس که تلفیق داده‌های پیشرفته شیمیایی با مشاهدات گوهرشناسی کلاسیک، دقیق‌ترین و قابل اعتمادترین چارچوب را برای ردیابی خاستگاه زمردها ارائه می‌دهند به بررسی نقش آنالیز پیشرفته LA-ICP-MS در تعیین خاستگاه و شناسایی این زمردها بر اساس ترکیب عناصر کمیاب و اینکلوزن‌ها پرداخته است.

#### روش پژوهش:

این پژوهش به روش توصیفی-تحلیلی و با مرور سیستماتیک داده‌های منتشرشده انجام شد. داده‌های شیمیایی عناصر کمیاب زمردهای سوات (پاکستان) و پنجشیر (افغانستان) از مقالات معتبر استخراج گردید. در این راستا، داده‌های زمردهای سوات عمدتاً از Guo et al. (2020) و داده‌های پنجشیر از Bowersox et al. (1991) و Saeseaw et al. (2019) استخراج

شد. تحلیل داده‌ها با استفاده از آمار توصیفی و نمودارهای باینری انجام پذیرفت. در نهایت، الگوهای شیمیایی به دست آمده در چارچوب زمین‌شناسی کانسارها تفسیر شدند تا شاخص‌های تشخیصی برای تعیین منشأ استخراج شوند

### بحث و نتیجه‌گیری

زمرد (بریل سبز) به عنوان گران‌بهارترین عضو خانواده بریل، از دیرباز به دلیل رنگ سبز سیر و درخشندگی استثنایی، جایگاهی منحصر به فرد در میان گوهرسنگ‌های رنگی داشته است. اهمیت این گوهر تنها به ویژگی‌های زیبایی‌شناختی محدود نمی‌شود؛ بلکه خاستگاه جغرافیایی آن به عنوان یکی از تعیین‌کننده‌ترین عوامل در ارزش‌گذاری علمی و تجاری محسوب می‌شود (Giuliani et al., 2019) به طوری که زمردهای کانسارهایی همچون موزو (Muza) و چیور (Chivor) در کلمبیا به دلیل کیفیت استثنایی رنگ و خلوص، همواره جایگاه ممتازی در بازارهای جهانی داشته‌اند. (Kazmi & O'Donoghue, 1990) این تمایز ارزشی، ریشه در تفاوت‌های زمین‌شناسی و ژئوشیمیایی ذاتی کانسارها دارد که بر خواص نوری، میزان خلوص و حتی پایداری رنگ زمرد تأثیر مستقیم می‌گذارند (Saeseaw et al., 2019).

تعیین خاستگاه زمردها امروزه فراتر از یک نیاز بازاریابی، به ضرورتی علمی در حوزه‌های گوهرشناسی تحلیلی، باستان‌شناسی مواد و تجارت اخلاقی گوهرها تبدیل شده است، چرا که کانسارهای زمرد، با توجه به شرایط خاص فشار، دما، ترکیب سیالات کانساری و سنگ میزبان، ترکیب شیمیایی منحصر به فردی را دارا هستند (Groat et al., 2014). این ویژگی، به ویژه در مورد کانسارهایی که از نظر جغرافیایی نزدیک اما از نظر زمین‌شناسی متفاوت هستند - مانند زمردهای سوات پاکستان و پنجشیر افغانستان در کمربند هیمالیا - اهمیت بالایی دارد (Guo et al., 2020; Bowersox et al., 1991). روش‌های سنتی تعیین خاستگاه، عمدتاً بر پایه مشاهدات گوهرشناسی کلاسیک (نظیر رنگ، ضریب شکست و چگالی) و بررسی اینکلوژن‌های شاخص استوار هستند (Gübelin & Koivula, 2008). گرچه این مشاهدات در شناخت این گوهر سنگ‌ها تأثیر گذار می‌باشد، اما در مواردی که نمونه‌ها فاقد اینکلوژن‌های شاخص می‌باشند یا کانسارهای متفاوت دارای اینکلوژن‌های مشابهی هستند استفاده از این روش با محدودیت‌های جدی مواجه می‌شود (Saeseaw et al., 2019).

زمردهای سوات پاکستان و زمرد پنجشیر افغانستان، از جمله کانسارهای مهم و گاهی چالش‌برانگیز در کمربند کوهزایی هیمالیا، هستند. کانسار زمرد سوات پاکستان و پنجشیر افغانستان هر دو در کمربند کوهزایی هیمالیا واقع شده‌اند و تشکیل آنها با فرآیندهای تکتونیکی برخورد قاره‌ای مرتبط است (Giuliani et al., 2019). علیرغم موقعیت جغرافیایی نسبتاً نزدیک، از منظر شرایط زمین‌شناسی، ژنز و شیمی سیالات کانساری تفاوت‌های بنیادینی را نشان می‌دهند که مستقیماً بر الگوی عناصر کمیاب و نوع اینکلوژن‌ها در زمردهای حاصل تأثیر گذاشته است (Bowersox et al., 1991; Giuliani et al., 2019). زمردهای سوات در یک محیط اولترامافیک-کربناتی تشکیل شده‌اند که ارتباط آن با توده‌های سرپانتینی شده، سبب غنی‌شدگی زیاد در عناصری از جمله: منیزیم (Mg)، آهن (Fe) و اسکندیم (Sc) گردیده است (Guo et al., 2020). این در حالی است که زمردهای پنجشیر در یک محیط هیدروترمال مرتبط با دگرگونی و در مجاورت رگه‌های کوارتز-آنکريت تشکیل شده و از نظر شیمیایی، شباهت قابل توجهی به زمردهای کلمبیا از خود نشان می‌دهند (Bowersox et al., 1991). چنین تفاوت‌های ساختاری در منشأ و محیط تشکیل، نه تنها در ویژگی‌های میکروسکوپی، بلکه به طور دقیق‌تری در ترکیب شیمیایی نیز تأثیر گذار می‌باشد. بنابراین، تنها با بررسی میکروسکوپی این نمونه‌ها و مطالعات گوهرشناسی ساده تشخیص و تمایز قطعی بین چنین کانسارهایی با چالش مواجه است (Saeseaw et al., 2019).



### ویژگی های گوهر شناسی زمرد های سوات و پنجشیر

بررسی ویژگی نوری این زمرد ها نشان داده است که زمرد های سوات با رنگ سبز متمایل به آبی تا سبز خاکستری و همچنین میزان ضریب شکست ( $RI=1.580-1.600$ ) و چگالی ( $SG=2.70-2.82$ ) می باشند. این نوع زمرد ها نسبت به زمرد های پنجشیر که اغلب دارای رنگ سبز زنده (Vivid Green) و خالص تر و دارای چگالی ( $SG=2.68-2.74$ ) و ضریب شکست ( $RI=1.588-1.574$ ) می باشند دارای ساختمان اتمی فشرده تر و میزان عناصر چگال بالاتری مانند آهن هستند (Bowersox et al., 1991; Guo et al., 2020). هر دوی این نوع زمرد ها پلی کروئیسیم قوی (سبز مایل به آبی / سبز مایل به زرد)، از خود نشان می دهند. اما شدت آن می تواند متفاوت باشد.

بررسی و مطالعه این نوع زمرد ها با میکروسکوپ های گوهر شناسی نشان داده است که نوع اینکلوزن های موجود در این زمرد ها فاکتور مهمی در شناسایی آنها محسوب می شود. بررسی زمرد های سوات در زیر میکروسکوپ نشان می دهد که این زمرد ها دارای اینکلوزن های سه فازه با اشکال منظم و شامل فاز مایع (آب شور)، فاز گازی (مخلوطی از  $CH_4, N_2, CO_2$ )، و فاز جامد (کانی مکعبی شفاف، عمدتاً منیزیت  $MgCO_3$ ) می باشد. معمولی ترین اینکلوزن های جامد در این زمرد ها هماتیت، مگنتیت، گرافیت، سیدریت و گاهی روتیل های سوزنی شکل می باشند (Guo et al., 2020). این در حالی است که در زمرد های پنجشیر افغانستان اینکلوزن های سیال از دو فاز (گاز+مایع) که گاز موجود از نوع  $CO_2$  خالص می باشد تشکیل شده است.

**ویژگی های طیف سنجی:** طیف جذبی مرئی (VS) زمرد پنجشیر، معمولاً الگوی جذبی قوی مرتبط با کروم ( $Cr^{3+}$ ) را نشان می دهد (خطوط جذب در  $\sim 683$  نانومتر و  $\sim 680$  نانومتر). در حالیکه زمرد سوات: ممکن است علاوه بر باندهای کروم (در صورت وجود)، باندهای جذبی مرتبط با آهن ( $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ ) نیز آشکار باشند.

در نهایت، بررسی طیفی پیشرفته (مانند طیف سنجی رامان یا مادون قرمز) نیز می تواند در شناسایی کانی های اینکلوزن شده (مانند تشخیص مگنیزیت در سوات در مقابل کلسیت در پنجشیر) و مطالعه ترکیب سیالات درگیر مفید واقع شود. بنابراین، تلفیق مشاهدات گوهرشناسی کلاسیک (رنگ، چگالی، ضریب شکست) با تحلیل اینکلوزن ها و در نهایت داده های کمی-ICP-MS، یک رویکرد چندلایه و مستحکم برای تعیین خاستگاه فراهم می آورد که در آن هر روش، یافته های روش دیگر را اعتبارسنجی و تکمیل می نماید.

### نتایج آنالیز LA-ICP-MS

بررسی و تحلیل های نتایج حاصل از آنالیز LA-ICP-MS در زمرد های سوات پاکستان و زمرد های پنجشیر افغانستان نشان می دهد که زمرد های سوات دارای محتوای بسیار بالای منیزیم (میانگین  $34263 \text{ ppm}$ )، آهن (میانگین  $9265 \text{ ppm}$ ) و اسکاندیم (میانگین  $633 \text{ ppm}$ ) هستند (جدول ۱) (Guo et al., 2020). همچنین این زمرد ها غنی از فلزات قلیایی از جمله لیتیم، روبیدیم و سزیم می باشند. در مقابل، زمرد های پنجشیر دارای مقادیر پایین تری از این عناصر بوده و از نظر ترکیب شیمیایی بیشتر شبیه به زمرد های کلمبیا می باشند (Bowersox et al., 1991).

جدول ۱. مقایسه عناصر کمیاب و شاخص‌های تشخیصی در زمردهای منطقه سوات پاکستان و پنجشیر افغانستان

ویژگی	زمردهای سوات (پاکستان)	زمردهای پنجشیر (افغانستان)
محیط زمین شناسی	اولترامافیک کربناتی (سربانتینیتی)	متاسوماتیک - هیدروترمال (دگرگونی - شیبستی)
عناصر اصلی (میانگین ppm)		
Mg منیزیم	۳۴.۲۶۳ppm	پایین (معمولا زیر ۱۰۰۰ ppm)
Fe آهن	۹.۲۶۵ppm	پایین تر (مقادیر معمول بریل)
Sc اسکاندیم	۶۳۳ppm (بسیار بالا)	بسیار پایین (اغلب < ۱۰ ppm)
Cr کروم	۷.۴۷۱ ppm (متغیر)	معمولا غلظت بالا (رنگ زایی غالب)
V وانادیوم	مقادیر متوسط	معمولا غلظت بالا (رنگزایی مکمل)
نسبت های تشخیصی	Mg/Sc بسیار بالا	Mg/Sc بسیار پایین

### نتیجه‌گیری

تلفیق داده‌های حاصل از مطالعات زمین‌شناسی، گوهرشناسی و ژئوشیمیایی امکان ایجاد یک مدل تشخیصی جامع برای تعیین خاستگاه زمردها را فراهم می‌کند. ظهور تکنیک‌های تحلیلی پیشرفته، به ویژه طیف‌سنجی جرمی پلاسمای جفت شده القایی با لیزر (LA-ICP-MS)، انقلابی در عرصه گوهرشناسی تحلیلی ایجاد کرده است. این تکنیک با قابلیت آنالیز مستقیم و همزمان طیف وسیعی از عناصر کمیاب نادر خاکی با حد تشخیصی بسیار پایین، "اثر انگشت شیمیایی" منحصر به فردی را برای گوهرهای هر کانسار فراهم می‌آورد و داده‌های حاصل از این روش، امکان تمایز قطعی بین زمردهای مناطق سوات پاکستان و پنجشیر افغانستان را فراهم می‌آورد.

### Refrence:

- Saeseaw et al., (2019) Bowersox, G. W., et al. (1991). *Gems & Gemology*, 27(1), 26-39.
- Giuliani, G., et al. (2019). *Mineralium Deposita*, 54, 631-644.
- Groat, L. A., et al. (2014). *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 79, 89-123.
- Gübelin, E. J., & Koivula, J. I. (2008). *Photoatlas of Inclusions in Gemstones (Vol. 3)*. Opinio Publish
- Guo, J., et al. (2020). *Ore Geology Reviews*, 124, 103526.
- Kazmi, A. H., & O'Donoghue, M. J. (1990). *The Emerald*. Butterworth-Heinemann.
- Saeseaw, S., et al. (2019). *Gems & Gemology*, 55(2), 152-169.
- Schwarz, D., et al. (2016). *Gems & Gemology*, 52(2), 174-191.