

俄罗斯翠榴石的化学成分及光谱学表征

裴景成, 黄伟志, 张倩, 翟少华

中国地质大学(武汉)珠宝学院, 湖北 武汉 430074

摘要 翠榴石为石榴石家族中最为贵重的亚种, 以其漂亮的外观和稀有性深受欢迎。尤其是俄罗斯所产翠榴石更是国内外收藏家最为追捧的对象。前人从不同角度对石榴石族矿物研究较多, 但关于翠榴石的研究较少。为了探究俄罗斯翠榴石的化学成分及光谱学特征, 运用 LA-ICP-MS, IR, Raman 和 UV-Vis, 对俄罗斯翠榴石进行系统研究, 旨在获得其化学成分尤其是稀土元素特征、光谱学特征, 分析致色原因, 为其品种鉴定及产地溯源提供重要数据。化学成分研究表明, 俄罗斯翠榴石几乎为纯的钙铁榴石(Andradite > 96.39 Mol. %)。次要成分中, Cr₂O₃ 含量较高, 平均 0.502 Wt%, 除此以外还含少量 Al, Mn, Ti 和 V。其中 Cr 和 V 均为石榴石中致绿色的元素。稀土元素含量总体不高, \sum REE 平均 4.85 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$; 且轻稀土元素明显富集, \sum LREE 平均 4.56 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$; 重稀土元素相对亏损, \sum HREE 平均 0.29 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, \sum LREE/ \sum HREE = 5.35 ~ 100.48。多数样品显示 Eu 正异常。主要拉曼位移为 994.5, 873.5, 841.5, 815, 576, 552, 515, 492, 451, 369, 351, 323, 310.5, 295, 263, 234.5 和 172 cm^{-1} 。拉曼光谱仅可作为翠榴石品种鉴定的手段之一, 对其产地溯源作用不大。红外光谱研究表明, 指纹区红外反射光谱可以有效鉴别翠榴石, 红外光谱官能团区显示结构水的吸收峰, 表明俄罗斯翠榴石含有少量结构水, 这与其形成过程与热液交代作用有关。紫外-可见吸收光谱研究显示, 俄罗斯翠榴石在 384 和 440 nm 处具明显吸收峰, 436 nm 见弱吸收峰, 620 nm 附近出现宽缓吸收带, 从 500 nm 附近至紫外区强烈吸收。分析认为 440 nm 吸收带归于八面体位 Fe³⁺ 的 ⁶A_{1g} → ⁴A_{1g} + ⁴E_g(G) 跃迁所致; 620 nm 吸收带归于八面体位 Cr³⁺ 的 ⁴A_{2g}(F) → ⁴T_{2g}(F) d-d 跃迁所致, Fe 和 Cr 同为致色元素, O-Fe 荷移带及 440 nm 强吸收带使得钙铁榴石产生黄色、黄绿色, Cr³⁺ 的加入, 产生 620 nm 宽缓吸收带, 吸收橙黄色光, 使得宝石颜色向绿色端偏移, 显示纯正的绿色。拉曼光谱、红外光谱指纹区特征可以用于准确鉴定翠榴石; 稀土元素特征及中红外光谱官能团区结构水特征, 可以为其产地溯源提供重要信息。

关键词 翠榴石; 俄罗斯; 稀土元素; 拉曼光谱; 红外光谱; UV-Vis 光谱; 产地溯源

中图分类号: P575.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)12-3849-06

引言

在彩色宝石家族中, 石榴石家族占有重要地位。石榴石品种繁多, 市场价值差别较大, 其中最名贵的品种当属翠榴石。翠榴石为黄绿色、绿色的钙铁榴石, 常含微量的 Cr, 优质宝石级翠榴石外观呈翠绿色, 最著名产地为俄罗斯乌拉尔地区, 其次在马达加斯加、纳米比亚、意大利、巴基斯坦等国均有产出。因宝石质量、历史及稀有性等原因, 不同产地翠榴石市场价格差异巨大。常规宝石学鉴定中, 主要依据包

裹体对宝石产地进行确定, 但在宝石净度较高, 缺乏包裹体的情况下, 确定产地的难度较大。俄罗斯翠榴石因其产量稀少, 市场难觅, 且价格昂贵, 国内尚未有学者对其进行研究。国外关于翠榴石的相关研究报告也较少, 且主要侧重于矿床产出、宝石学性质及包裹体等研究^[1-4], 尚未见到关于俄罗斯翠榴石系统的成分及光谱学研究。

研究翠榴石的化学成分特征, 尤其是稀土元素特征, 结合光谱学特征, 可以为翠榴石的产地鉴别、优化处理等提供重要的基础资料。

收稿日期: 2019-03-04, **修订日期:** 2019-07-15

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFF0215403), 国家自然科学基金青年基金项目(41502029), 中央高校基本科研业务费专项资金项目(CUGL170218), 中国地质大学(武汉)珠宝检测技术创新中心项目(CIGTWZ-2019001)资助

作者简介: 裴景成, 1974 年生, 中国地质大学(武汉)珠宝学院讲师 e-mail: peijc@cug.edu.cn

1 实验部分

1.1 样品及基础测试

12 颗研究样品均为切磨抛光良好的高质量翠榴石刻面(图 1), 标准圆钻型切工, 颜色为翠绿色, 均产自俄罗斯乌拉尔地区。对样品进行了部分常规宝石学特征测试和包裹体显微镜观察。偏光镜下显示为均质体, 长短波紫外灯下无荧光, 查尔斯滤色镜下呈明显红色, 因宝石样品较小, 未对其进行折射率及密度测试; 12 颗样品内部均可见俄罗斯翠榴石典型的马尾状包裹体。

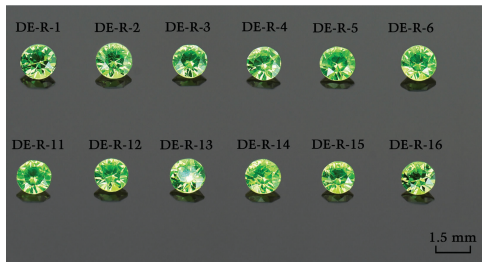


图 1 俄罗斯翠榴石样品

Fig. 1 Demantoid samples from Russia

1.2 仪器与测试条件

LA-ICP-MS 激光剥蚀系统为 193 nm 的 ArF 准分子激光器, 与 Agilent 7500a 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 ; 采用多外标无内标法分析主量和微量元素。选取的 12 颗样品已抛光良好, 无需处理即可直接测试。

拉曼光谱选用中国地质大学(武汉)珠宝学院 Bruker Senterra R200L 激光拉曼光谱仪, 测试条件: 激光波长 532 nm, 分辨率 4 cm^{-1} , 测试范围 50~1 550 cm^{-1} , 积分时间 10 s, 积分次数 5, 激光能量 20 mW。

红外光谱测试选用中国地质大学(武汉)珠宝学院配备的德国布鲁克公司产 Bruker Vertex80+ HYPERION 3000 红外光谱仪完成, 采集信号范围为 350~1 400 和 2 800~4 000 cm^{-1} 光阑直径 6 mm, 扫描次数 64, 分辨率 4 cm^{-1} 。采用反射法测试, 指纹区红外光谱经 K-K 转换。

紫外-可见吸收光谱测试选用中国地质大学(武汉)珠宝学院配备的 PerkinElmer Lambda 650S 型紫外-可见分光光度计完成, 采用透射法进行测试, 测量范围 380~780 nm, 数据间隔 1 nm, 扫描速度 266.75 $\text{nm} \cdot \text{min}^{-1}$, 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

为了探明俄罗斯翠榴石的主量元素和稀土元素, 对 12 颗俄罗斯翠榴石进行化学成分测试, 并进行端元组分及稀土元素配分计算。测试及计算结果见表 1 和表 2。

表 1 俄罗斯翠榴石的化学成分特征(Wt%)

Table 1 Chemical composition characteristics of demantoid from Russia (Wt%)

成分	DE-1	DE-2	DE-3	DE-4	DE-5	DE-6	DE-11	DE-12	DE-13	DE-14	DE-15	DE-16	平均
Al ₂ O ₃	0.048	0.044	0.051	0.071	0.078	0.040	0.043	0.038	0.048	0.065	0.079	0.124	0.061
SiO ₂	35.016	34.749	34.843	34.277	34.436	34.161	34.222	34.039	34.133	34.109	34.108	34.187	34.357
CaO	33.622	33.630	33.521	33.839	33.743	33.563	33.752	33.788	33.759	33.975	33.774	33.748	33.726
Fe ₂ O ₃ *	30.803	30.986	30.411	31.155	30.772	31.483	31.202	31.169	31.267	30.962	31.046	30.833	31.007
MgO	0.089	0.060	0.049	0.092	0.110	0.082	0.055	0.106	0.092	0.075	0.061	0.137	0.084
MnO	0.010	0.015	0.010	0.009	0.010	0.012	0.015	0.007	0.022	0.012	0.011	0.010	0.012
TiO ₂	0.035	0.024	0.019	0.018	0.092	0.022	0.023	0.044	0.061	0.027	0.029	0.195	0.049
Cr ₂ O ₃	0.208	0.313	0.893	0.351	0.542	0.429	0.485	0.608	0.481	0.547	0.647	0.519	0.502
V ₂ O ₃	0.028	0.020	0.028	0.025	0.028	0.015	0.024	0.034	0.019	0.040	0.046	0.069	0.031
Total	99.859	99.841	99.825	99.837	99.811	99.807	99.821	99.833	99.882	99.812	99.801	99.822	99.829
Ions per 12 oxygens													
Si	2.971	2.954	2.960	2.922	2.932	2.916	2.919	2.906	2.912	2.912	2.911	2.913	2.928
Al	0.005	0.004	0.005	0.007	0.008	0.004	0.004	0.004	0.005	0.007	0.008	0.012	0.006
Cr	0.014	0.021	0.060	0.024	0.036	0.029	0.033	0.041	0.032	0.037	0.044	0.035	0.034
Fe ³⁺	1.967	1.983	1.944	1.999	1.972	2.022	2.003	2.003	2.007	1.989	1.944	1.977	1.988
V ³⁺	0.003	0.002	0.003	0.003	0.003	0.002	0.003	0.004	0.002	0.005	0.005	0.008	0.004
Ca	3.057	3.064	3.051	3.091	3.079	3.069	3.085	3.091	3.086	3.107	3.089	3.081	3.079
Mg	0.011	0.008	0.006	0.012	0.014	0.010	0.007	0.013	0.012	0.010	0.008	0.017	0.011
Mn	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001
Ti	0.002	0.002	0.001	0.001	0.006	0.001	0.002	0.003	0.004	0.002	0.002	0.012	0.003
Mol. % end members													
Andradite	98.51	98.34	96.39	97.96	97.18	97.95	97.79	97.19	97.65	97.31	96.96	96.71	97.49
Others	1.49	1.66	3.61	2.04	2.82	2.05	2.21	2.81	2.35	2.69	3.04	3.29	2.51

注: * Fe 离子全部以 Fe₂O₃ 表示

Note: * Total ion is calculated as Fe₂O₃

表 2 俄罗斯翠榴石的稀土元素含量 ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)
 Table 2 The rare earth elements of demantoid from Russia ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)

元素	DE-1	DE-2	DE-3	DE-4	DE-5	DE-6	DE-11	DE-12	DE-13	DE-14	DE-15	DE-16	Average
La	0.51	0.48	1.05	0.80	1.60	0.93	0.43	0.74	0.56	0.75	0.58	1.10	0.80
Ce	1.92	1.07	3.23	1.89	5.50	2.29	1.21	2.59	1.18	1.80	1.38	8.41	2.71
Pr	0.24	0.12	0.32	0.24	0.58	0.19	0.09	0.14	0.08	0.13	0.11	0.55	0.23
Nd	1.05	0.38	0.54	0.85	2.40	0.51	0.26	0.28	0.37	0.27	0.37	0.67	0.66
Sm	0.14	0.08	0.07	0.23	0.53	0.00	0.09	0.00	0.10	0.00	0.09	0.01	0.11
Eu	0.07	0.03	0.08	0.08	0.21	0.03	0.02	0.00	0.06	0.01	0.02	0.02	0.05
Gd	0.05	0.09	0.05	0.22	0.25	0.02	0.03	0.00	0.07	0.00	0.06	0.05	0.07
Tb	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	0.02	0.01	0.01	0.00	0.01
Dy	0.12	0.01	0.00	0.14	0.17	0.02	0.02	0.01	0.08	0.02	0.08	0.00	0.06
Ho	0.03	0.01	0.00	0.02	0.01	0.00	0.01	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00	0.01
Er	0.09	0.04	0.03	0.04	0.06	0.01	0.03	0.00	0.06	0.03	0.03	0.00	0.03
Tm	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01
Yb	0.16	0.05	0.07	0.03	0.23	0.01	0.16	0.01	0.16	0.04	0.02	0.04	0.08
Lu	0.03	0.01	0.01	0.01	0.03	0.00	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	0.00	0.01
\sum REE	4.46	2.39	5.47	4.57	11.60	4.02	2.37	3.80	2.79	3.07	2.78	10.86	4.85
\sum LREE	3.94	2.17	5.29	4.09	10.82	3.96	2.09	3.75	2.35	2.96	2.55	10.76	4.56
\sum HREE	0.53	0.22	0.18	0.47	0.78	0.07	0.28	0.05	0.44	0.11	0.23	0.11	0.29
\sum LREE/ \sum HREE	7.48	9.82	29.45	8.63	13.82	59.72	7.48	80.53	5.35	27.72	10.85	100.48	30.11
δ Eu	2.07	0.97	3.78	0.99	1.56	10.41	1.02	...	2.17	...	0.94	1.86	1.64

注：稀土元素球粒陨石标准引自 W. V. Boynton (1984)，Eu 异常采用 $\delta\text{Eu} = 2\text{Eu}_N / (\text{Sm}_N + \text{Gd}_N)$

Note: The data of chondrite-normalized rare-earth element is from the book: Geochemistry of the rare earth elements (W. V. Boynton, 1984), Eu anomalies are equal to $\delta\text{Eu} = 2\text{Eu}_N / (\text{Sm}_N + \text{Gd}_N)$

由表 1 可知，俄罗斯翠榴石几乎为纯的钙铁榴石 (Andradite > 96.39 Mol. %)。次要成分中， Cr_2O_3 含量较高，为 0.208~0.893 Wt%，平均 0.502 Wt%，除此以外还含少量 Al, Mn, Ti 和 V。Cr 和 V 均为石榴石中致绿色的元素。

俄罗斯翠榴石稀土元素含量总体不高， $\sum \text{REE} = 2.37 \sim 11.60 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ，平均 $4.85 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ；且轻稀土元素明显富集， $\sum \text{LREE} = 2.09 \sim 10.82 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ，平均 $4.56 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ；重稀土元素相对亏损， $\sum \text{HREE} = 0.05 \sim 0.78 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ，平均 $0.29 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ， $\sum \text{LREE} / \sum \text{HREE} = 5.35 \sim 100.48$ 。多数样品显示 Eu 正异常。

稀土元素在矿物中的含量及分馏效应受稀土元素分配系数和成矿时的地质-地化条件两方面影响。一般来说，稀土元素总量 $\sum \text{REE}$ 在超基性岩中最低，随岩石酸性增加，总量逐渐增加。俄罗斯翠榴石较低的 $\sum \text{REE}$ ，与巴基斯坦和意大利翠榴石较为接近^[3,5]，这与其蛇纹岩成因相吻合（超基型岩经热液作用蚀变形成），而明显低于矽卡岩型翠榴石，如马达加斯加和纳米比亚翠榴石^[5]。另外，俄罗斯翠榴石明显富集轻稀土元素，亏损重稀土元素，该特征与大多数产地的翠榴石相似^[5]。这可能与轻稀土元素的离子半径与 Ca^{2+} 接近，较易进入钙铁榴石中替代 Ca^{2+} 有关。Eu 在自然界中具有 Eu^{2+} 和 Eu^{3+} 两种形式，不同价态的 Eu 离子具有不同

的离子半径， Eu^{2+} 与 Ca^{2+} 类似，容易替换 Ca，所以在富 Ca 的矿物中，常富集 Eu^{2+} ，从而产生 Eu 正异常。

不同产地的翠榴石形成于不同的成因类型和成矿条件（成矿温度、压力、氧逸度、成矿流体成分等），其化学组成及稀土元素配分模式或多或少存在差异。因此，化学成分研究必然会对翠榴石的产地溯源提供重要信息。目前关于翠榴石稀土元素数据资料还较少，尚需要更多数据来验证。

2.2 拉曼光谱特征

石榴石族类质同象替代普遍，不同亚种的拉曼光谱必然存在差异。较多学者对钙系列石榴石的拉曼光谱进行过较为

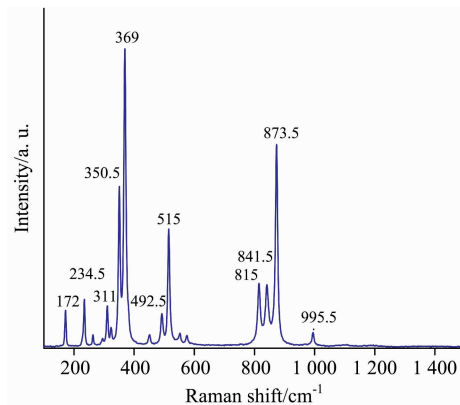


图 2 俄罗斯翠榴石的拉曼光谱
 Fig. 2 Raman spectrum of demantoid from Russia

详细的研究^[6-7]。因此拉曼光谱有助于对石榴石进行亚种的鉴别。

对 12 颗俄罗斯翠榴石样品的抛光表面进行了拉曼光谱原位测试,测试结果完全一致,其拉曼光谱如图 2 所示,主要拉曼位移见表 3。其中 800~1 000 cm^{-1} 之间的 4 个拉曼峰(994.5, 873.5, 841.5 和 815 cm^{-1})由 $[\text{SiO}_4]^{4+}$ 伸缩振动产生;400~600 cm^{-1} 之间的 5 个拉曼峰(576, 552, 515, 492

和 451 cm^{-1})由 $[\text{SiO}_4]^{4+}$ 的弯曲振动产生;300~400 cm^{-1} 之间为 $[\text{SiO}_4]^{4+}$ 的旋转振动引起,150~300 cm^{-1} 之间的拉曼峰为石榴石中的 Ca^{2+} 及 $[\text{SiO}_4]^{4+}$ 四面体平移振动引起^[6]。

俄罗斯翠榴石的拉曼光谱与马达加斯加翠榴石拉曼光谱完全一致^[4],因此,拉曼光谱仅能作为品种鉴别的手段,而在区分翠榴石产地方面用处不大。

表 3 俄罗斯翠榴石的拉曼位移及其归属
Table 3 Raman shifts of demantoid from Russia

峰位归属 ^[6]	SiO_4 伸缩振动				SiO_4 弯曲振动					$[\text{SiO}_4]$ 旋转振动			Ca^{2+} 及 $[\text{SiO}_4]$ 平移振动				
	ν_3	ν_1	ν_3	ν_3	ν_4	ν_4	ν_4	ν_4	ν_2								
本文样品	994.5	873.5	841.5	815	576	552	515	492	451	369	351	323	310.5	295	263	234.5	172
马达加斯加 ^[4]	996	874	841	815	576	555	515	493	454	371	352	324	312	304	266	236	174

2.3 红外光谱特征

俄罗斯翠榴石的指纹区和官能团区红外光谱如图 3 所示。

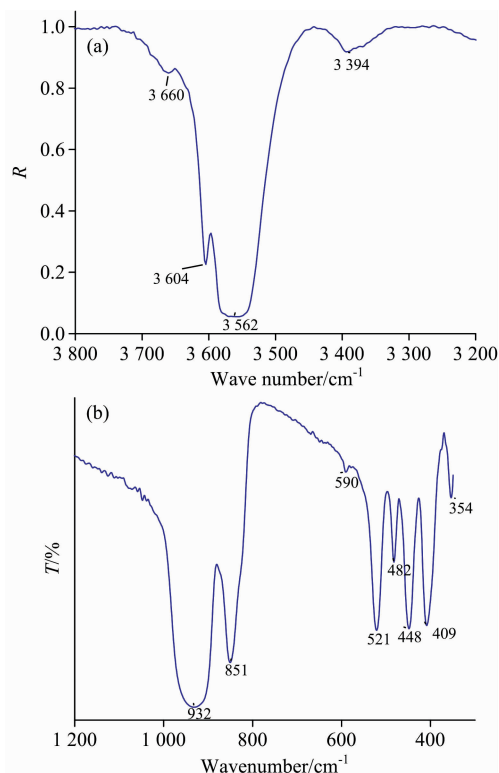


图 3 俄罗斯翠榴石的红外光谱

(a): 指纹区 300~1 200 cm^{-1} ; (b): 官能团区 3 200~3 800 cm^{-1}

Fig. 3 Infrared spectrum of demantoid from Russia

(a): Fingerprint region 300~1 200 cm^{-1} ;

(b): Functional group region 3 200~3 800 cm^{-1}

不同亚类的石榴石,其指纹区红外光谱会有明显不同,因此可以根据指纹区红外光谱吸收峰特征对石榴石进行品种鉴定。本文中指纹区红外光谱采用原位镜面反射法测试,12 颗样品测试结果完全一致。主要吸收峰位于 932, 851, 590, 521, 482, 448, 409 及 354 cm^{-1} , 其中, 932 和 851 cm^{-1} 为

$[\text{SiO}_4]^{4+}$ 的非对称伸缩振动带, 482, 521 和 590 cm^{-1} 为 $[\text{SiO}_4]^{4+}$ 的弯曲振动产生, 448, 409 及 354 cm^{-1} 为与 Ca^{2+} 的振动有关的吸收带^[8]。镜面反射法测试结果虽然与前人溴化钾压片法略有偏差,但更适合应用于宝石的无损检测中^[9]。

俄罗斯翠榴石红外光谱官能团区显示以 3 562 cm^{-1} 为中心的强吸收峰,伴随 3 604 cm^{-1} 弱吸收带及 3 660 和 3 394 cm^{-1} 极弱吸收带。3 562 及 3 604 cm^{-1} 吸收带为典型的 OH^- 伸缩振动带,表明俄罗斯钙铁榴石中含有结构水,这与其形成过程与热液交代作用有关,与同属交代蛇纹岩成因的意大利翠榴石一致^[2],而与矽卡岩型钙铁榴石有一定的区别^[10]。石榴石属于名义上无水矿物(NAMs),但实际上仍可能以缺陷形式存在微量的结构水,对这类矿物的结构水研究有重要的地质学意义^[11]。前人研究认为,在石榴石中存在 $(\text{SiO}_4)^{4-} \leftrightarrow (\text{H}_4\text{O}_4)^{4-}$, 甚至可以形成非硅酸盐的石榴石矿物(石榴石 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}\text{H}_{12}$),主要吸收带 3 562 cm^{-1} 与该替代有关,而 3 604 cm^{-1} 可能与 OH^- 替代四面体位或者八面体位金属离子有关,而极弱的 3 660 cm^{-1} 与温石棉的 OH^- 伸缩振动频率吻合^[12],应是内部含有的温石棉包体产生。3 394 cm^{-1} 可能与非结构的 H_2O 有关^[10]。不同成因类型的石榴石中,其含水量会不尽相同^[13],在宝石学中或许可以为翠榴石的产地溯源提供有用信息,后续拟选用不同产地的翠榴石样品,进行红外光谱的详细对比研究。

2.4 紫外-可见光吸收光谱特征

样品的紫外-可见光吸收光谱基本一致,如图 4 所示。俄罗斯翠榴石在 384 和 440 nm 处具明显吸收峰,436 nm 见弱吸收峰,620 nm 附近出现宽缓吸收带,从 500 nm 附近至紫外区强烈吸收。

俄罗斯翠榴石的紫外-可见吸收光谱可分为两种类型:即以 500 nm 至紫外区强烈吸收的 O-Fe 电荷转移带和 384, 436, 440 及 620 nm 与晶体场有关的吸收带。

目前对部分晶体场带的解释和归属还存在争议,部分学者将 440 和 620 nm 附近吸收峰分别归属为八面体位 Cr^{3+} 的 ${}^4\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{F})$, ${}^4\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}(\text{F})$ $d-d$ 跃迁产生的吸收峰^[14]。而有学者研究马达加斯加和意大利翠榴石的吸收

光谱,在几乎不含 Cr 的翠榴石样品中,仍然具有较强的 440 nm 吸收带,而在含 Cr 的样品中才出现 620 nm 吸收带,据此认为 440 nm 吸收带与 Fe^{3+} 有关,620 nm 吸收带与 Cr^{3+} 有关^[1-2]。

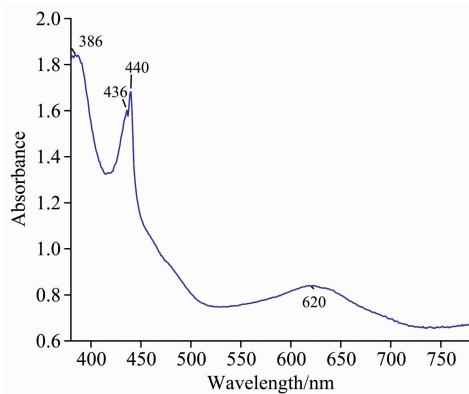


图 4 俄罗斯翠榴石的紫外-可见光吸收光谱

Fig. 4 UV-Vis absorption spectrum of demantoid from Russia

综合前人观点及样品成分数据,笔者认为 440 nm 吸收带为八面体位 Fe^{3+} 的 ${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_{1g} + {}^4E_g(G)$ 跃迁所致,384 nm 吸收带为八面体位 Fe^{3+} 的 ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2(D)$ 跃迁所致,620 nm 为中心的宽缓吸收带为八面体位 Cr^{3+} 的 ${}^4A_{2g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$ $d-d$ 电子自旋允许跃迁所致,436 nm 弱吸收带可能与 Cr^{3+} 的 ${}^4A_{2g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(F)$ $d-d$ 电子自旋允许跃迁有关。O-Fe 荷移带及 440 nm 强吸收带使得钙铁榴石产生黄色、黄绿色, Cr^{3+} 的加入,产生 620 nm 为中心的宽缓吸收带,吸收橙黄色光,使得宝石颜色向绿色端偏移,显示纯正的绿色,这能

很好解释大多数钙铁榴石为棕黄色、黄绿色,极少部分钙铁榴石(如俄罗斯翠榴石)因含 Cr 而呈现翠绿色的现象。

3 结 论

(1)俄罗斯翠榴石为较纯的钙铁榴石端元(Andradite > 96.39 Mol. %),含少量 Cr(平均 0.502 Wt%)及微量 Al, Mn, Ti 和 V。其中 Cr 和 V 均为石榴石中致绿色的元素。

(2)俄罗斯翠榴石含有较低的稀土元素总量, $\sum \text{REE}$ 平均为 $4.85 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$,其中轻稀土元素含量明显高于重稀土元素含量, $\sum \text{LREE} / \sum \text{HREE} = 5.35 \sim 100.48$ 。多数样品显示 Eu 正异常。

(3)翠榴石拉曼光谱可以作为鉴定品种的手段,但在产地来源鉴别方面作用有限。

(4)红外光谱研究表明,俄罗斯翠榴石内部含有一定量结构水,这与其形成时的热液交代作用有关。

(5)紫外-可见光吸收光谱中,440 nm 吸收带归于八面体位 Fe^{3+} 的 ${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_{1g} + {}^4E_g(G)$ 跃迁所致;620 nm 吸收带归于八面体位 Cr^{3+} 的 ${}^4A_{2g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$ $d-d$ 跃迁所致,Fe 和 Cr 同为致色元素,其中 Fe^{3+} 产生黄绿、黄色,而 Cr^{3+} 的加入使得俄罗斯翠榴石颜色更为纯正、鲜亮。

(6)除常规的宝石学性质外,拉曼光谱、指纹区红外光谱可以用于准确鉴定翠榴石。翠榴石微量元素特征及中红外光谱官能团区结构水特征,可为翠榴石的产地溯源提供信息。

致谢:感谢邵天在显微红外测试中提供的帮助。

References

- [1] Pezzotta F, Adamo I, Diella V. *Gems & Gemology*, 2011, 47(1): 2.
- [2] Adamo I, Bocchio R, Diella V, et al. *Gems & Gemology*, 2009, 45(4): 280.
- [3] Adamo I, Bocchio R, Diella V, et al. *The Journal of Gemmology*, 2015, 34(5): 428.
- [4] Gaston G, Marie-Christine B, Christophe M, et al. *Gems & Gemology*, 2015, 51(4): 446.
- [5] Bocchio R, Adamo I, Diella V. *The Canadian Mineralogist*, 2010, 48(5): 1205.
- [6] Makreski P, Tomce R, Gligor J. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2011, 42(1): 72.
- [7] Maschio L, emichelis R, Orlando R. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2014, 45(8): 710.
- [8] De La Pierre M, Noel Y, Mustapha S, et al. *American Mineralogist*, 2013, 98(5-6): 966.
- [9] QI Li-jian, YUAN Xin-qiang, CAO Shu-min(亓利剑,袁心强,曹殊旻). *Journal of Gems & Gemmology(宝石与宝石学杂志)*, 2005, 7(4): 21.
- [10] Amthauer G, Rossman G R. *American Mineralogist*, 1998, 83: 835.
- [11] YANG Yan, XIA Qun-ke, FENG Min(杨燕,夏群科,冯敏). *Acta Petrologica Sinica(岩石学报)*, 2011, 27(2): 566.
- [12] Grazia A, Raffaele C, Francesco C, et al. *Materials*, 2014, 7: 457.
- [13] Geiger C A, Rossman G R. *American Mineralogist*, 2018, 103: 384.
- [14] LIU Jia, YANG Ming-xing, DI Jing-ru, et al(刘佳,杨明星,狄敬如,等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2018, 38(6): 1758.

Chemical Constituents and Spectra Characterization of Demantoid from Russia

PEI Jing-cheng, HUANG Wei-zhi, ZHANG Qian, ZHAI Shao-hua

Gemological Institute, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

Abstract Garnet is the most valuable subspecies in garnet family, and is popular for its beautiful appearance and rarity. In particular, demantoid from Russia is the most sought after object of domestic and foreign collectors. Previous studies were more on garnet minerals from different perspectives, but there are few studies on the demantoid. To study the chemical composition and spectroscopic characteristics of the Russian demantoid, the systematic research is conducted by using LA-ICP-MS, IR spectrum, Raman spectrum, UV-Vis absorption spectrum, so as to obtain the chemical components, especially rare earth elements and spectroscopic characteristics, and to analyze the causes of colour, and provide important data for its variety identification and traceability of origin. Chemical research shows that the demantoid is almost pure Andradite (Andradite > 96.39 Mol. %). Among the secondary components, Cr₂O₃ content is relatively high, with an average of 0.502 Wt%. Cr and V are chromophore which causes the green color in garnet. Content of rare earth elements generally is low, \sum REE with an average of 4.85 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$; And the light rare earth elements are significantly enriched, \sum LREE with an average of 4.56 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$; Heavy rare earth elements relative loss, \sum HREE with an average of 0.29 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, \sum LREE/ \sum HREE = 5.35 ~ 100.48. Most samples show Eu positive anomaly. The main Raman shifts are 995, 874, 841, 815, 576, 552, 515, 492, 451, 369, 351, 323, 311, 295, 263, 235, and 172 cm^{-1} . Raman spectra can only be used as one of the methods for the identification of variety, and have little effect on determination of its origin. The infrared spectroscopy studies show that the infrared spectra of the fingerprint region can be used to identify the demantoid, and the functional region shows the absorption peak of the structure water, which indicates that the Russian garnet contains a small amount of structural water, which is relate to its formation with hydrothermal process. Studies on UV-Vis absorption spectra show that Russian demantoid has an obvious absorption peak at 384 and 440 nm, a weak absorption peak at 436 nm, a wide absorption band near 620 nm, and a strong absorption from 500 nm to the ultraviolet region. The 440 nm absorption band was attributed to the 6A_1 to ${}^4A_{1g} + {}^4E_g(G)$ $d-d$ transition of Fe³⁺ in octahedral site. The 620 nm absorption band was attributed to the ${}^4A_{2g}(F)$ to ${}^4T_{2g}(F)$ $d-d$ inhibiting transition of Cr³⁺ in octahedral site. Fe and Cr are both chromogenic elements, and the O-Fe Charge transfer band and the 440 nm strong absorption band produce yellow and yellow-green garnet. The addition of Cr³⁺ produce a 620 nm wide absorption band, which absorbs orange light and makes the gem color shift to the green, producing the pure green demantoid. The fingerprint characteristics of Raman spectrum and infrared spectrum can be used for the accurate identification of demantoid. The characteristics of rare earth elements and the structural water features of functional groups in the middle infrared spectrum can provide important information for its origin determination.

Keywords Demantoid; Russia; REE; Raman spectrum; Infrared spectrum; UV-Vis spectrum; Origin traceability

(Received Mar. 4, 2019; accepted Jul. 15, 2019)