

巴基斯坦宝石级榴石谱学研究

任芊芊^{1*}, 袁一钊²

1. 中国地质大学(武汉)珠宝学院, 湖北 武汉 430074
2. 国检中心深圳珠宝检验实验室有限公司, 广东 深圳 518020

摘要 榴石作为一种稀有宝石,具有良好的宝石学特性以及出色火彩,在欧美、日本、印度等国备受欢迎。随着近几年国内外珠宝市场的交流增加,中国某些地区也开始流行这种外观炫目的宝石。但国内有关宝石级榴石研究较少,认知依然停留在折射率、色散等基本矿物学性质上,对其光谱学特征、颜色成因等方面研究依然存在空白。在对巴基斯坦黄绿色榴石进行成分分析基础上,归纳总结其红外光谱,拉曼光谱及紫外-可见光光谱的特征。通过对榴石样品进行激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)测试,发现该批样品主要元素含量稳定,其中 TiO₂ 含量为 35.42 Wt%, MnO 和 Cr₂O₃ 含量非常低(分别为~0.04 Wt%和 0.01 Wt%),因此该批榴石样品颜色主要与含量较高的 Fe 相关。在红外振动的基频波段 400~1 200 cm⁻¹ 范围内可观察由 Si—O 和 Ti—O 振动引起的吸收峰,同时在 6 800 cm⁻¹ 处观察到表明 Fe²⁺ 存在的吸收宽带。拉曼光谱测试结果(45~1 500 cm⁻¹)与前人研究基本一致,3 354 cm⁻¹ 处的弱拉曼峰,推测与 Fe 相关。通过对比定向切割样品 GS-1 在 5 个不同方向上的拉曼光谱结果,可发现不同结晶面上拉曼峰位置基本不变,但部分振动的相对强度存在差异。紫外-可见光光谱分峰拟合结果表明,14 461 cm⁻¹ 处吸收可能由八面体内 Fe²⁺ 的 d—d 禁阻跃迁产生,而 15 887, 16 781 和 17 781 cm⁻¹ 三个吸收峰则与八面体内 Fe³⁺ 的 d—d 禁阻跃迁相关。该研究的创新性主要体现在以下两个方面:(1)系统性总结宝石级榴石红外光谱、拉曼光谱及紫外-可见光光谱特征,并结合成分测试结果进行分析;(2)通过相关软件对榴石样品紫外-可见光光谱测试结果进行分峰拟合,根据各谱峰出现位置,相对强度和峰形特征,结合前人总结规律,对吸收峰进行归属,提出 Fe 可能是导致宝石级黄绿色榴石颜色形成的原因。

关键词 巴基斯坦榴石; 红外光谱; 拉曼光谱; 紫外-可见光光谱

中图分类号: P575.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)07-2263-06

引言

榴石作为一种常见的副矿物广泛存在于中-酸性侵入岩、碱性花岗岩、正长岩及伟晶岩等各类岩石中,颗粒较大、结晶完美者可用作宝石。根据相关研究,富 Al 榴石比富 Ti 榴石具有更低的折射率和双折射率,而富 Fe 的榴石则颜色更暗,一般来说,岩浆成因的榴石颜色较深,呈棕色或深棕色,变质成因的榴石则多呈浅色、无色或浅绿色,形成温度较高时会呈棕色。榴石作为一种稀有宝石,具有良好的宝石学特性及出色火彩,因此在欧美、日本、印度等国备受欢迎,随着近几年国内外珠宝市场交流的增加,中国某些地区也开始流行这种外观炫目的宝石,其中以褐色、黄色、绿色的榴石

为主,偶见玫红色品种,市场上将切割后呈金棕色的榴石,称为“金丝雀”。

榴石的标准化学式为 CaTi[SiO₄]₂O, 岛状硅酸盐,受形成环境影响可存在复杂的类质同象替代, Ca²⁺ 可被 Na⁺, Ba²⁺, Pb²⁺ 以及 REE(Sr²⁺, Y³⁺ 与镧系稀土元素)等元素替代, Ti⁴⁺ 可被 Mg²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺ 和 Al³⁺ 等替代, Si⁴⁺ 可被 Al³⁺, Ti⁴⁺ 或 P⁵⁺ 替代,而结构中不与 Si⁴⁺ 联结的 O²⁻, 作为附加阴离子可被 OH⁻, F⁻ 或 Cl⁻ 替代^[1]。榴石属单斜晶系, Si 位于四面体内, Si—O 键长在 164.1~164.7 pm, Ti 呈 6 配位构成[TiO₆]八面体,以共用角顶 O 的方式沿 a 轴无限延伸,链间以[SiO₄]四面体相接,其中 Ti 在八面体几何中心易沿 a 轴发生位移,形成长(197.4 pm)、短(176.6 pm)交替的 Ti—O 键,其余四个方向的 Ti—O 键距在 198.4~

收稿日期: 2020-07-08, 修订日期: 2020-11-12

基金项目: 国家自然科学基金项目(41903015)资助

作者简介: 任芊芊, 女, 1989 年生, 中国地质大学(武汉)珠宝学院博士研究生 e-mail: xiyuxiaofei@126.com

* 通讯作者 e-mail: xiyuxiaofei@126.com

202.5 pm, $[\text{CaO}_7]$ 多面体以共棱的形式填充在八面体和四面体之间,沿 $[101]$ 方向延伸,其Ca—O平均键长245.8 pm,这种特殊结构源于榴石形成时的高压环境,在其他矿物中很少出现。

国内有关宝石级榴石的光谱学特征及颜色成因研究较少,因此在对巴基斯坦黄绿色榴石进行成分分析的基础上,结合红外光谱,拉曼光谱及紫外-可见光光谱测试结果,探讨榴石的颜色成因。

1 实验部分

实验用榴石采自巴基斯坦原岩,共6颗,编号GS-1—6,主要颜色为带黄色调的绿色,折射率不可测,多色性强:绿黄色-浅绿色-浅绿蓝色,平均SG为 $3.56 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,中-浅紫色荧光。为满足红外光谱,拉曼光谱和紫外-可见光光谱测试要求,对原石进行双面抛光。其中,选取晶体形态较为完好的样品GS-1做定向切割(见图1)。榴石的对称型为 L^2PC ,单形只有平行双面和斜方柱两种类型,样品GS1沿对称面P呈镜像对称,并沿 L^2 方向延伸,符合对称面P垂直对称轴的结晶学特征,故平行对称面P切割GS1,其红外和紫外-可见光光谱测试平面//b轴。

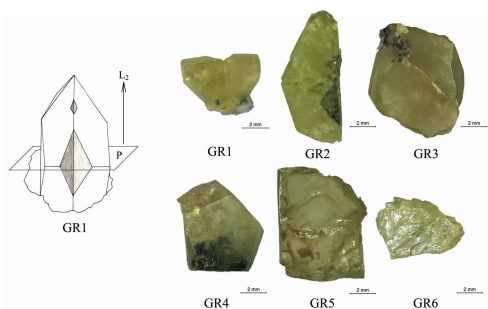


图 1 榴石样品

Fig. 1 The samples of sphe

微区元素含量分析在中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室(GPMR)利用LA-ICP-MS完成,激光剥蚀系统为GeoLas 2005, ICP-MS为Agilent 7500a。激光剥蚀过程中采用氦气作载气、氩气为补偿气以调节灵敏度,每个时间分辨分析数据包括大约20~30 s的空白信号和50 s的样品信号,以USGS参考玻璃(如BCR-2G, BIR-1G和

BHVO-2G)为校正标准,采用多外标、无内标法对元素含量进行定量计算,并对数据采用软件ICPMSDataCal处理。

红外光谱测试由中国地质大学(武汉)珠宝学院提供的VERTEX80完成。近红外测试条件为室温,透射法,分束器InSb,分辨率 4 cm^{-1} ,扫描时间32 s,测量范围 $4\ 000 \sim 12\ 000 \text{ cm}^{-1}$,扫描次数1次,光阑设置2.5 mm,扫描速度10 kHz。中红外测试方法为室温下KBr粉末压片法,分束器为KBr,分辨率 4 cm^{-1} ,扫描时间32 s,测量范围 $400 \sim 4\ 000 \text{ cm}^{-1}$,扫描次数1次,光阑设置8 mm,扫描速度10 kHz。

Raman光谱测试用中国地质大学(武汉)拉曼光谱仪,测试以532 nm激光器为光源,20 X物镜观察, $1\ 200 \text{ l} \cdot \text{mm}^{-1}$ 光栅,曝光时间为5 s,扫描次数为3次,分辨率 $3 \sim 5 \text{ cm}^{-1}$,圆形光斑为 $50 \mu\text{m}$,测试范围为 $50 \sim 3\ 500 \text{ cm}^{-1}$,光谱结果利用rruff软件处理。

紫外-可见光光谱测试由中国地质大学(武汉)珠宝学院提供的PerkinElmer LambdaS650分光光度计完成,测试方法为透射法,以吸光度为纵坐标,测试条件室温,测量范围 $12\ 000 \sim 25\ 000 \text{ cm}^{-1}$,分辨率2 nm,采集次数1次。为具体分析颜色成因,对样品GS-5进行分峰拟合,采用peakfit 4.0软件中直线法扣除背景噪音,将对原始光谱的影响降低至最小,选择Gaussian-Lorentzian Area函数模型对 $14\ 000 \sim 19\ 000 \text{ cm}^{-1}$ 范围内光谱进行分峰拟合,固定半高宽比例,迭代次数为8,平均拟合率0.999,拟合误差0.0006。

2 结果与讨论

2.1 化学成分分析

对样品GS-1—6进行LA-ICP-MS测试,研究重点是主要元素和微量致色元素(见表1),暂不讨论放射性元素对光谱结果的影响。样品中主要元素含量基本稳定,CaO和 SiO_2 平均含量分别为29.09, 33.32 Wt%,属于正常范围(CaO约28.89 Wt%, SiO_2 约30.48 Wt%), TiO_2 含量 $\sim 35.44 \text{ Wt}\%$,略低于前人测试结果,这或与成分中类质同象替代Ti有关。已有记录中天然榴石 TiO_2 最低含量为20.9 Wt%,当 OH^- , F^- 或 Cl^- 取代相邻八面体共角顶 O^{2-} 形成缺陷时, Ti^{4+} 的取代率可高达50%。虽然 Al_2O_3 含量在样品GS2—4中较高,但相对于总含量其影响并不明显。

表 1 样品 LA-ICP-MS 测试结果

Table 1 The LA-ICP-MS results of samples

样品编号	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Wt}\%$	$\text{SiO}_2/\text{Wt}\%$	$\text{CaO}/\text{Wt}\%$	$\text{TiO}_2/\text{Wt}\%$	$\text{V}_2\text{O}_5/\text{Wt}\%$	$\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Wt}\%$	$\text{MnO}/\text{Wt}\%$	$\text{FeO}/\text{Wt}\%$
GS-1	1.03	33.06	28.62	36.31	0.44	0.00	0.02	0.47
GS-2	1.12	33.32	29.28	35.35	0.54	0.03	0.03	0.63
GS-3	1.14	32.89	29.62	35.29	0.66	0.01	0.05	0.74
GS-4	1.54	33.64	28.96	34.99	0.39	0.00	0.02	0.79
GS-5	1.07	33.97	29.07	34.83	0.68	0.01	0.05	0.71
GS-6	1.16	33.05	29.00	35.84	0.51	0.01	0.05	0.66

注:(1):稀有元素对榴石的影响在文中未讨论,因此这里不再列出;(2):V和Cr以三价氧化物计算,Mn和Fe以二价氧化物计算

Note:(1) rare elements are not discussed in this paper;(2) V and Cr are calculated for V_2O_5 and Cr_2O_3 , Mn and Fe are calculated for dioxides

测试中出现的致色元素分别为 V, Cr, Mn 和 Fe, Cr 常以 3 价取代 Ti^{4+} 占据八面体位置, 但本批样品中 Cr 元素含量普遍偏低, 其总量变化对榴石颜色并无明显影响, 因此 Cr 可能不是构成样品致色的主要原因。对比 Fe, V 和 Mn 三者相对含量可发现, Fe 含量最高, 平均为 0.67 Wt%。一般认为天然榴石中 Fe 主要以 3 价存在, 同 Al^{3+} 取代 Ti^{4+} 的过程相似, Fe^{3+} 也占据八面体位置, 但对 Fe^{2+} 的存在及进入晶格的方式依然存在争议。天然榴石中 V 替代 Ti 是十分复杂的过程, V 可能存在的形式有 V^{3+} , V^{4+} 和 V^{5+} , 其中 V^{4+} 在进入晶格后状态并不稳定, 同时在晶体生长过程中 V^{3+} 会优先进入石榴石及单斜辉石结构, 因此榴石中的 V 一般以 5 价为主。关于 Mn 在榴石中存在形式及价态的研究较少, 有学者曾提出 Mn 可能以 2 价取代 Ca^{2+} 存在于多面体内, Mn 含量在样品中波动较大, 但从外观上各榴石颜色并无明显差异, 所以 Mn 可能不是主要致色元素。

综合考虑, 样品中 Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} 和 V^{5+} 以取代八面体中 Ti^{4+} 的位置进入晶格, 造成成分中 Ti 含量相对较低, 过渡金属元素 Cr 含量较少, Mn 未对颜色产生影响, 且 V^{3+} 核外无自由移动电子, 故该批榴石的颜色可能由 Fe 元素引起。

2.2 红外光谱分析

根据前人对榴石红外光谱研究结果, 可知天然结晶度高的榴石在 $200\sim 2\,000\text{ cm}^{-1}$ 范围内主要存在 334, 432, 561, 714 及 861 cm^{-1} 红外吸收峰, 某些天然榴石中 500 cm^{-1} 处吸收锐峰会呈现宽而缓的特征, 这可能与局部结构紊乱有关。Panti^[2] 认为天然结晶度高的榴石在 $2\,000\sim 4\,500\text{ cm}^{-1}$ 范围内至少存在五个与 O—H 伸缩振动有关的红外吸收, 其中 $3\,485\text{ cm}^{-1}$ 处峰形最尖锐, $4\,147$ 和 $4\,419\text{ cm}^{-1}$ 吸收虽弱但具有明显方向性, 且在蛻晶质的榴石样品中可观察到 $2\,500\sim 3\,700\text{ cm}^{-1}$ 红外宽峰。

分析样品 GS-1~6 中红外和近红外测试结果, 可发现如下特征:

(1) $400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 范围内(见图 2), 428 , 565 , 688 和 895 cm^{-1} 处出现红外吸收, 其中 565 cm^{-1} 由 $[SiO_4]$ 四面体内 O—Si—O 弯曲振动造成, 688 cm^{-1} 处吸收峰与 Ti—O 八面体内伸缩振动有关, 895 cm^{-1} 则由 Si—O 对称伸缩振动引起; 同时在样品 GS-2—3 和 GS-5—6 中出现以 $3\,500\text{ cm}^{-1}$ 为中心吸收宽带并伴随 $1\,624\text{ cm}^{-1}$ 弱吸收峰, 前者由 OH 伸缩

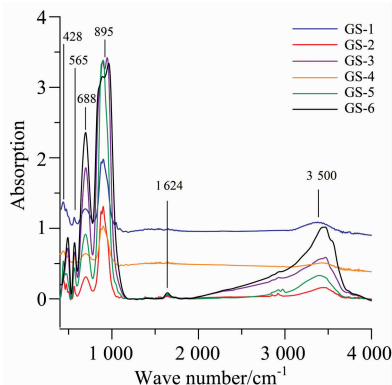


图 2 样品中红外光谱图

Fig. 2 The mid-infrared absorption spectra of samples

振产生, 后者可能与 H_2O 弯曲振动有关^[3];

(2) $4\,000\sim 12\,000\text{ cm}^{-1}$ 范围内[见图 3(a)], 样品出现较明显的红外吸收峰有 $4\,160$, $4\,350$, $4\,416$, $4\,520$ 及 $4\,545\text{ cm}^{-1}$, 通过对比样品 GS-1, GS-2 和 GS-3, 发现 GS-1 中 $4\,160\text{ cm}^{-1}$ 吸收强度与其他四组吸收峰基本持平, GS-2 和 GS-3 中尽管样品厚度不同引起红外吸收强度有异, 但二者共同表现出 $4\,160\text{ cm}^{-1}$ 处吸收明显的特征[见图 3(b)]; 同时在 $6\,800\text{ cm}^{-1}$ 处出现吸收宽带, Taran^[4] 研究橄榄石近红外光谱特征, 将 $5\,000\sim 12\,000\text{ cm}^{-1}$ 范围吸收峰归属于占据畸变八面体 M1 和 M2 位置 Fe^{2+} 的 $d-d$ 允许跃迁 ${}^5T_{2g} \rightarrow E_g$; Fregola^[5] 则认为尖晶石中 $5\,000\text{ cm}^{-1}$ 吸收宽带由四面体内 Fe^{2+} 允许跃迁产生; 尽管对 Fe^{2+} 的具体占位存在争议, 但 $5\,000\sim 12\,000\text{ cm}^{-1}$ 范围内出现的吸收宽带可能与 Fe^{2+} 的存在相关^[6-7]。

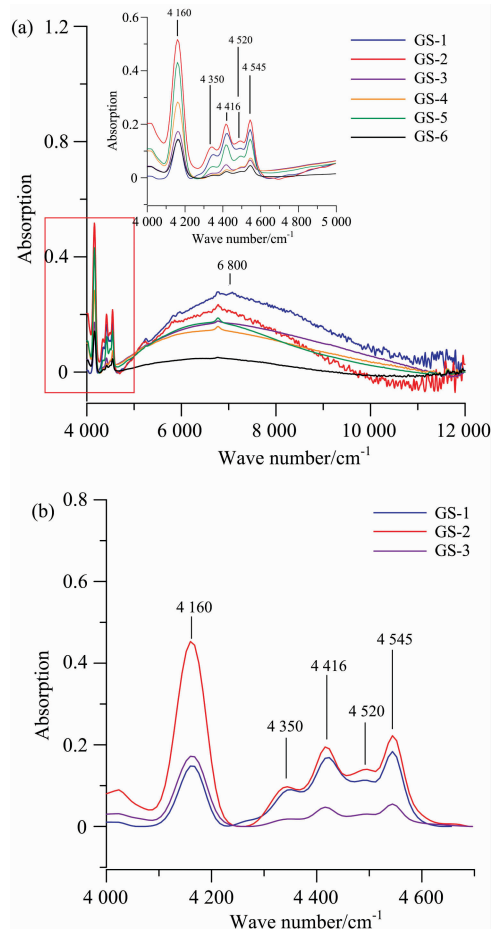


图 3 样品近红外光谱图

Fig. 3 The near-infrared absorption spectra of samples

2.3 拉曼光谱分析

榴石样品 GS1—GS6 的拉曼测试结果表明: (1) 在 $45\sim 1\,500\text{ cm}^{-1}$ 范围内(见图 4), 77 , 163 , 253 , 288 , 468 和 546 cm^{-1} 处出现的拉曼位移均由 $[SiO_4]$ 四面体内 O—Si—O 弯曲振动造成, 605 cm^{-1} 处拉曼峰与 Ti—O 对称伸缩振动有关, 858 和 873 cm^{-1} 由 Si—O 对称伸缩振动造成, 测试结果前人研究^[8] 相符合。但对 334 cm^{-1} 处拉曼位移尚未找到准确的归

属依据,同时 910 cm^{-1} 处拉曼振动的成因在学术界仍存在争议, Zhang^[9] 等认为是由于 Si—O 对称伸缩振动产生。

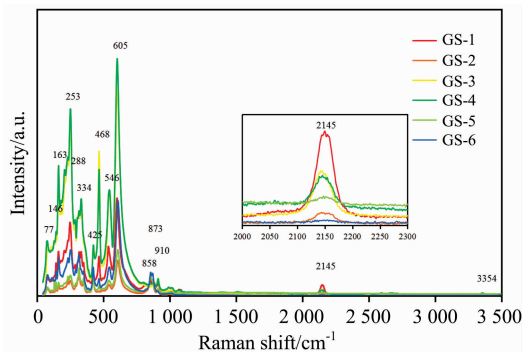


图 4 样品拉曼光谱图

Fig. 4 The Raman spectra of samples

(2) 在 $1500\sim 3200\text{ cm}^{-1}$ 范围内, 样品在 2145 cm^{-1} 处出现新的拉曼位移, 同时发现 3354 cm^{-1} 处存在弱拉曼振动, 合成榍石 Cr—O 的伸缩振动在 2370 cm^{-1} 处产生拉曼位移, 但本批次样品中 Cr 含量过少且 2145 cm^{-1} 峰位较 2370 cm^{-1} 处偏差较大, 故推测 2145 cm^{-1} 处的峰可能与样品所含过渡金属如 V 或 Mn 有关, 具体成因有待考证。在测试过程中, 发现不同编号的榍石样品其拉曼光谱存在明显差异, 这种现象可能与晶体不同方向上的偏振性有关, 因此对具有天然完整结晶面的 GS1 样品在不同晶面上分别进行拉曼光谱测试。

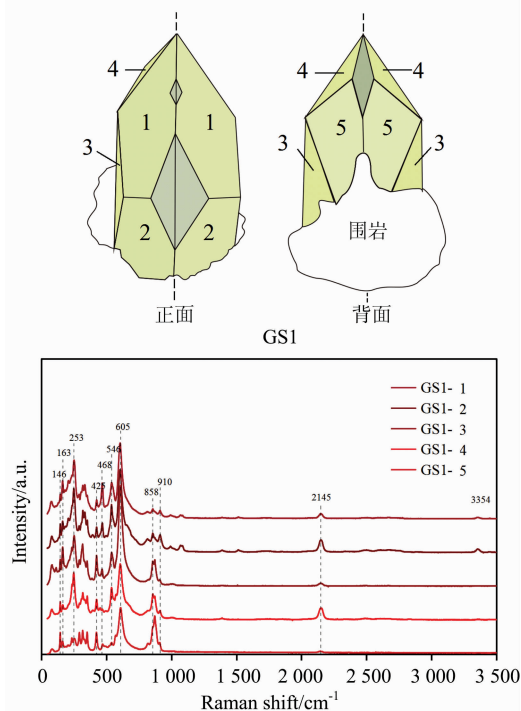


图 5 样品 GS1 拉曼光谱图

Fig. 5 The Raman spectra of samples GS1

选取 GS1 样品中 5 个不同结晶面分别进行拉曼测试, 编号分别为 GS1-1, GS1-2, GS1-3, GS1-4 和 GS1-5 (见图 5),

测试结果发现, 不同晶面上拉曼峰位基本不变, 但部分振动的相对强度存在差异, 具体分析如下:

(1) 在 $45\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ 范围内, 代表榍石晶体结构单元的特征拉曼峰如 Si—O 弯曲振动 ($163, 253$ 和 468 cm^{-1} 等)、Ti—O 伸缩振动 (605 cm^{-1}) 和 Si—O 伸缩振动 (858 和 869 cm^{-1} 等) 在 5 个光谱测试结果中均出现, 且位置基本不变;

(2) 由 $[\text{SiO}_4]$ 四面体内部振动产生的拉曼位移随测试晶面的不同而发生规律性变化, 对比测试点 GS1-1—5 的光谱结果, 发现 146 和 163 cm^{-1} 拉曼相对强度值呈递增趋势, 且 425 cm^{-1} 处拉曼相对强度与 468 cm^{-1} 比, 也出现此消彼长的现象, 同时 870 cm^{-1} 拉曼峰分裂逐渐明显, 振动强度也随之增加;

(3) 在 $1500\sim 3200\text{ cm}^{-1}$ 范围内, 2145 cm^{-1} 处振动强度虽然也出现变化, 但无明显规律。

2.4 紫外-可见光光谱分析

通过对比各样品紫外-可见光光谱测试结果, 发现在 25000 cm^{-1} 处出现由 $\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$ 间电荷转移引起的强吸收边, 以及 $14000\sim 19000\text{ cm}^{-1}$ 范围的吸收宽带 [见图 6(a)], 在样品 GS-2, GS-3 和 GS-5 中该吸收带较为明显, 因此以 GS-5 为例对 $14000\sim 19000\text{ cm}^{-1}$ 吸收带进行分峰拟合 [见表 2 和图 6(b)], 分析结果如下:

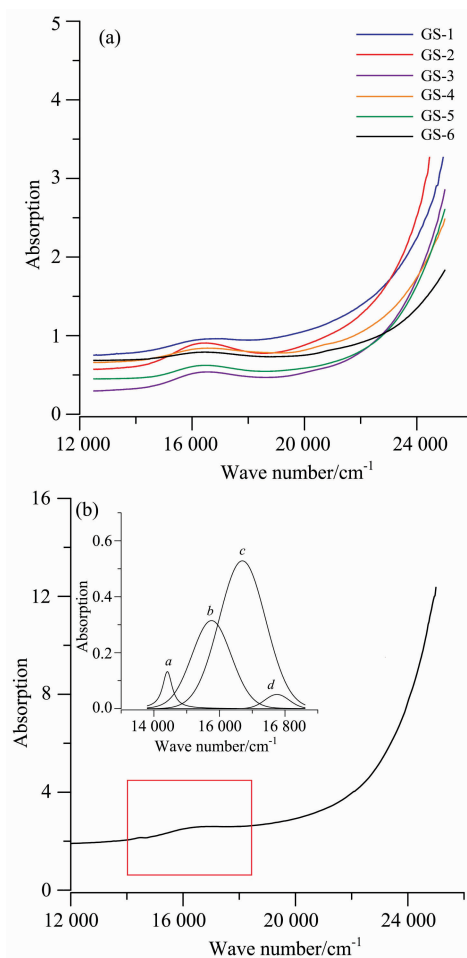


图 6 样品 UV-Vis 光谱图

Fig. 6 The UV-Vis absorption spectra of samples

(1) 该范围共拟合出四个吸收带, 位置分别为 14 410 (*a*), 15 757 (*b*), 16 698 (*c*) 和 17 753 (*d*) cm^{-1} , 其中 *c* 带相对强度最大, 比吸收强度最弱的 *d* 带高出约 5 倍; 通过计算线性吸收面积可知, *c* 带吸收面积为 933.51 cm^{-2} , 约是 *b* 吸收带的 2 倍, 相比之下, *a* 带和 *d* 带吸收面积可以忽略不计, 因此该批榴石颜色主要由 *c* 吸收带引起, 对应吸收可见光波长约为 598 nm, 样品呈黄绿色;

(2) 总结前人文献可知, 由 $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$ 和 $\text{Fe}^{2+} - \text{Ti}^{4+}$ 间电荷转移引起的吸收峰虽然位于 $15\ 000 \sim 22\ 000 \text{ cm}^{-1}$ 范围^[10-12], 但其吸收半高宽(FWHM)约为 $5\ 000 \sim 7\ 000 \text{ cm}^{-1}$, 对比实际测试结果, 吸收带 *a-d* 的整体吸收强度较低, 半高宽较窄 ($354 \sim 1\ 666 \text{ cm}^{-1}$), 因此不符合电荷转移的特征;

(3) Fe 在榴石中常以三价存在, 吸收带出现范围 $15\ 000 \sim 22\ 000 \text{ cm}^{-1}$, 综合考虑 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的 *d-d* 禁阻跃迁产生吸收峰的位置、半高宽及线性吸收度等特征^[13-15], 将吸收强度相对较高的 $15\ 757 \text{ cm}^{-1}$ (*b*), $16\ 698 \text{ cm}^{-1}$ (*c*) 和 $17\ 753 \text{ cm}^{-1}$ (*d*) 归属于八面体内 Fe^{3+} 的禁阻跃迁, 其吸收峰位置较其他 Fe^{3+} 致色他矿物出现偏移, 这可能与榴石结构中八面体

内阴、阳离子间距有关; 将 $14\ 410 \text{ cm}^{-1}$ (*a*) 的吸收峰归属为八面体 Fe^{2+} 禁阻跃迁引起。

3 结 论

(1) 榴石样品中主要元素含量稳定, 但 TiO_2 含量较低, 这可能与成分中类质同象替代有关, 过渡金属元素 Fe^{3+} , Fe^{2+} , V^{5+} 取代 Ti^{4+} 进入八面体位置, 因 V^{5+} 核外无自由移动的电子, 且 Mn 和 Cr 含量偏低, 其含量波动对样品外观并无明显影响, 因此该批榴石颜色成因主要由 Fe 引起。

(2) 观察样品的中、近红外测试结果, 在 $400 \sim 1\ 200 \text{ cm}^{-1}$ 范围内有 Si—O 振动引起的 565 和 895 cm^{-1} 及 Ti—O 振动引起的 688 cm^{-1} ; 在 $4\ 000 \sim 5\ 000 \text{ cm}^{-1}$ 范围内出现五组较明显的红外吸收峰, $4\ 160$, $4\ 350$, $4\ 416$, $4\ 520$ 和 $4\ 545 \text{ cm}^{-1}$, 在 $6\ 800 \text{ cm}^{-1}$ 处观察到 Fe^{2+} 可能存在的吸收宽带。

(3) 拉曼光谱测试结果 ($45 \sim 1\ 500 \text{ cm}^{-1}$) 与前人研究基本一致, 但在 $2\ 145 \text{ cm}^{-1}$ 处出现新拉曼振动, 同时发现 $3\ 354 \text{ cm}^{-1}$ 处存在弱拉曼峰, 前者形成原因待考证, 后者推测为由 Fe 造成。在测试过程中, 发现不同结晶面上拉曼峰位置基本不变, 但部分振动的相对强度存在差异。

(4) 结合前人文献, 对 $14\ 000 \sim 19\ 000 \text{ cm}^{-1}$ 范围吸收宽带进行分析, 将样品 $14\ 461 \text{ cm}^{-1}$ (*a*) 归于八面体内 Fe^{2+} 的 *d-d* 禁阻跃迁, 将 $15\ 757 \text{ cm}^{-1}$ (*b*), $16\ 698 \text{ cm}^{-1}$ (*c*) 和 $17\ 753 \text{ cm}^{-1}$ (*d*) 归于八面体内 Fe^{3+} 的 *d-d* 禁阻跃迁, 其谱带位置略高于其他矿物中的测试结果, 这可能与榴石中 Fe^{3+} 所在八面体与周围配位阴离子间距有关。

表 2 样品 GS-5 紫外-可见光光谱分峰拟合结果

Table 2 UV-Vis spectral analysis of sample GS-5

吸收带 编号	吸收峰 位置/ cm^{-1}	吸收度 / cm^{-1}	积分面积 / cm^{-2}	半高宽 / cm^{-1}
a	14 410	0.13	66.20	354
b	15 757	0.31	477.81	1 415
c	16 698	0.53	933.51	1 666
d	17 753	0.05	46.53	868

References

- [1] PAN Hui-bin, KANG Zhi-qiang, YANG Feng, et al(潘会彬, 康志强, 杨 锋, 等). Geological Science and Technology Information(地质科技情报), 2014, (3): 44.
- [2] Panti J, Kahlenberg V, Poharlogar V, et al. Processing & Application of Ceramics, 2011, 5(2): 79.
- [3] CHEN Qian-li, QI Li-jian(陈全莉, 亓利剑). Journal of Mineralogy and Petrology(矿物岩石), 2007, (3): 30.
- [4] Taran M, Matsyuk S. Physics & Chemistry of Minerals, 2013, 40(4): 309.
- [5] Fregola R, Skogby H, Bosi F, et al. American Mineralogist, 2014, 99(11-12): 2187.
- [6] Kohn M. Mineralogical Society of America, 2017, 83: 419.
- [7] Marc B, Jannick I, Etienne B, et al. American Mineralogist, 2017, 102: 302.
- [8] Jelena P, Vladimir U, et al. Phys. Chem. Minerals, 2014, 41: 775.
- [9] Zhang M, Salje K, Redfern A, et al. Journal of Physics Condensed Matter, 2013, 25(11): 115.
- [10] LIAO Qin-jing, HUANG Wei-zhi, ZHANG Qian, et al(廖秦静, 黄伟志, 张 倩, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2019, 39(12): 3944.
- [11] HAN Xiao-zhen, KANG Yan, FENG Xi-qi, et al(韩孝朕, 康 燕, 冯锡淇, 等). Journal of the Chinese Ceramic Society(硅酸盐学报), 2019, 47(7): 990.
- [12] HAN Xiao-zhen, GUO Shou-guo, KANG Yan, et al(韩孝朕, 郭守国, 康 燕, 等). Journal of the Chinese Ceramic Society(硅酸盐学报), 2018, 46(10): 1483.
- [13] Taran M, Koch-Müller M. Physics & Chemistry of Minerals, 2011, 38(3): 215.
- [14] Taran M, Dyar M, Matsyuk S. American Mineralogist, 2007, 92(5-6): 753.
- [15] Taran M, Oleksii V. Physics and Chemistry of Minerals, 2019, 46(8): 795.

Study on Spectroscopy of Sphene From Pakistan

REN Qian-qian^{1*}, YUAN Yi-chai²

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

2. National Gemstone Testing Center, Shenzhen 518020, China

Abstract As a precious gem, sphene features sound characteristics of gemology and outstanding brilliance, enjoying great popularity in Europe, United State, Japan and India. As the communication between domestic and overseas jewelry market has been increasing in recent years, some Chinese regions are also witnessing increased popularity of such a gem with a brilliant appearance. However, domestic research on gem-level sphene is quite a few, with relevant recognition being limited to refractive index, chromatic dispersion and other basic properties of mineralogy. There is a big gap in terms of the study on its spectroscopy feature and color formation reasons. On the basis of analyzing the constituent analysis of yellow-green sphene, this paper summarizes characteristics of its infrared spectroscopy, Raman spectrum and ultraviolet-visible spectrum. According to the LA-ICP-MS test on sphene samples, it finds that the major element content of samples of this batch is stable. Among them, the content of TiO_2 is 35.42 Wt%, and the content of MnO and Cr_2O_3 is quite low (~ 0.04 Wt% and 0.01 Wt% respectively). Therefore, this batch's color of sphene sample is mainly related with Fe, the element of high content. The scope of fundamental frequency $400\sim 1\ 200\ \text{cm}^{-1}$ of infrared vibration could witness the absorption peak resulting from Si—O and Ti—O vibration. Meanwhile, the absorption width that existed in Fe^{2+} could be found at $6\ 800\ \text{cm}^{-1}$. The test result of the Raman spectrum ($45\sim 1\ 500\ \text{cm}^{-1}$) is basically in line with previous studies. It is speculated that the weak Raman spectrum is related to Fe. On the basis of the comparison of Raman spectrum results of cutting sample GS-1 in 5 different directions, it finds that the location of Raman spectrum in different crystal faces keeps unchanged, but the relative strength of some vibrations varies. As shown by the ultraviolet-visible spectrum peak-differentiating and imitating, the absorption at $14\ 461\ \text{cm}^{-1}$ might be derived from the $d-d$ forbidden transition of Fe^{2+} within octahedron, but the three absorption peaks of $15\ 887$, $16\ 781$ and $17\ 781\ \text{cm}^{-1}$ have resulted from the $d-d$ forbidden transition of Fe^{3+} within octahedron. Innovations of this research can be summarized into two aspects as below: (1) it systematically summarizes characteristics of infrared spectroscopy, Raman spectrum and ultraviolet-visible spectrum of gem-grade sphene and makes analyzes based on the constituent test result; (2) Relevant software is applied to make peak-differentiating and imitating on the ultraviolet-visible spectrum of sphene samples. Absorption peaks are assigned in accordance with locations of spectrum peaks, relative strength, peak shape characteristics and principles summarized by previous researchers. In the end, it raises that Fe might be the cause for the color development of gem-grade yellow-green sphene.

Keywords Pakistan titanites; IR; Raman; UV-Vis

(Received Jul. 8, 2020; accepted Nov. 12, 2020)

* Corresponding author