

赞比亚、坦桑尼亚和澳大利亚紫红-棕红色石榴石的成分和光谱学对比

仲源, 屈孟雯, 沈锡田*

中国地质大学(武汉)珠宝学院, 湖北 武汉 430074

摘要 紫红-棕红色石榴石是最常见的石榴石品种, 其产地来源较多, 不同产地因色调和净度不同, 价格差异较大, 具有产地鉴别的意义。针对坦桑尼亚, 澳大利亚, 以及新近发现的产地——赞比亚 Magodi 地区三个产地的样品进行了化学成分和光谱学特征的测试和对比研究。通过激光剥蚀电感耦合等离子体质谱技术(LA-ICP-MS)进行主微量成分分析, 发现三个产地的石榴石均为镁铝-铁铝石榴石系列矿物。对17种化学成分进行线性判别分析(LDA), 能以96.7%交叉检验准确率对三个产地进行区分。根据标准化典则判别函数的系数, 发现MgO, FeO, MnO, Co和Sc等成分对于判别的贡献较大。根据稀土元素配分曲线, 发现澳大利亚石榴石在重稀土元素上呈明显上升趋势, 计算各样品的重稀土元素和轻稀土元素总含量的比值, 澳大利亚为191-334, 坦桑尼亚为50-164, 赞比亚为9-175。通过拉曼光谱测试, 发现随着Mg含量的增加和Fe含量的减少, 与Si—O键伸缩振动、Si—O键弯曲振动和硅氧四面体转动有关的拉曼峰向高波数偏移, 偏移量与Mg、Fe含量线性相关, 澳大利亚样品拉曼峰位整体偏向低波数。三个产地的石榴石在色调上有一定区别, 紫外-可见吸收光谱发现这种区别来自于425nm处吸收强度的不同。此外发现, 368和503nm处吸光度的比值具有明显的产地差异, 澳大利亚的比值大于1.3, 赞比亚介于0.8和1.3之间, 坦桑尼亚小于0.8。

关键词 石榴石; LA-ICP-MS; 线性判别分析; 拉曼光谱; 紫外-可见吸收光谱

中图分类号: P575.4 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)01-0184-07

引言

石榴石族矿物中, 镁铝石榴石、铁铝石榴石可以进行完全类质同象替代, 一般呈紫红-棕红色, 世界主要产地有澳大利亚、坦桑尼亚和南非等。不同产地的石榴石往往具有不同的色调和净度, 紫红色调的石榴石的市场价格要高于棕红色调的石榴石, 因此有必要对不同产地、不同色调的石榴石加以区分。赞比亚 Magodi 地区是近期新发现的紫红-棕红色石榴石产地, 也有必要与其他产地进行对比。

目前关于石榴石种类的研究已经比较成熟, Manson等对紫红色石榴石的分类进行探讨^[1], Hanneman研究了镁铝-铁铝石榴石系列成分和折射率、比重以及与可见光吸收谱的关系^[2]。关于不同产地的紫红-棕红色的石榴石的矿物学、宝石学特征的研究也有很多^[3-5], 但是对于不同产地间系统性的

对比研究较少, 在质检站条件下难以对产地来源作出快速有效的判别。

选取了赞比亚、坦桑尼亚和澳大利亚的紫红-棕红色石榴石样品, 通过激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)、拉曼光谱(Raman)、紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)等测试手段, 以及线性判别分析(LDA)、线性回归等统计分析方法, 对不同产地样品的化学成分、光谱学和颜色进行对比研究, 并探索不同测试方法之间的相关性。

1 实验部分

1.1 样品

51颗紫红-棕红色调石榴石样品分别来自赞比亚 Magodi 地区、坦桑尼亚和澳大利亚(图1)。澳大利亚样品偏向棕红色; 坦桑尼亚的样品偏向紫红色; 赞比亚的样品, 可大致分

收稿日期: 2020-11-23, 修订日期: 2021-03-02

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFF0215400), 中国地质大学(武汉)珠宝检测技术创新中心开放基金项目(CIGTXM-S201809, CIGTWZ-2020034)资助

作者简介: 仲源, 1996年生, 中国地质大学(武汉)珠宝学院硕士研究生 e-mail: zhongy1024@qq.com

* 通讯作者 e-mail: ahshen@foxmail.com

为两类, 一类为偏向紫红色的 ZP 组, 一类为偏向棕红色的 ZR 组。

1.2 方法

化学成分测试在武汉上谱分析科技有限公司使用 Agilent7900 型激光剥蚀电感耦合等离子体质谱仪(LA-ICP-MS)完成, 挑选 16 个赞比亚样本、9 个澳大利亚样本和 3 个坦桑尼亚样本(5 个测试点)进行了测试。采用 193 nm 激光, 束斑直径 44 μm , 激光频率 5 Hz, 能量密度 5.5 $\text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$, 采用 SRM 610 进行漂移校正^[6]。用 MgO, Al_2O_3 , CaO, MnO, FeO, Li, Na, P, Sc, Ti, V, Co, Zn, Ga, Y 和 Zr 共 17 种成分对产地进行线性判别分析(LDA)。通过 SPSS 软件“判别式”功能, 得到典则判别函数, 标准化典则判别函数, 判别准确率以及交叉检验准确率。

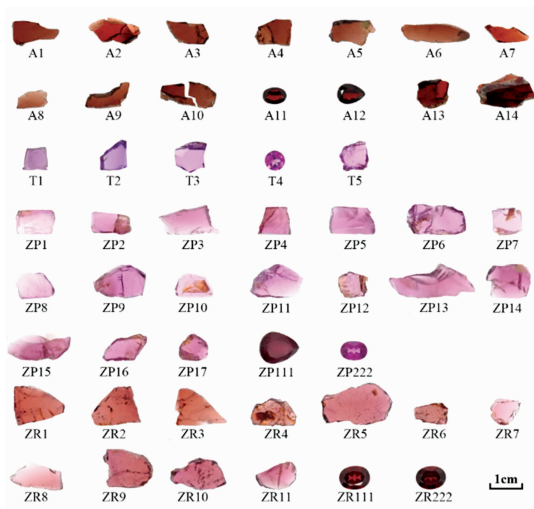


图 1 三个产地的石榴石样品

A1—A14: 澳大利亚样品; T1—T5: 坦桑尼亚样品;
ZP1—ZR222: 赞比亚样品

Fig. 1 Garnet samples from three localities

A1—A14: Samples from Australia; T1—T5: Samples from Tanzania; ZP1—ZR222: Samples from Zambia

拉曼光谱使用 Bruker Sentera R200L 进行测试, 激发光波长 532 nm, 分辨率 3~5 cm^{-1} , 测量范围 45~1 550 cm^{-1} , 积分时间 8 s, 积分次数 5, 激光能量 10 mW。

紫外-可见吸收光谱使用 Jasco MSV-5200 进行测试, 测定范围为 350~780 nm, 数据间隔 0.2 nm, 扫描速度 200 $\text{nm} \cdot \text{min}^{-1}$, 采用透射法进行测试。

三个产地石榴石颜色整体上存在差异, 选用采用拍照取色法获取样品颜色参数($L^* a^* b^*$): 灯箱色温约为 5 000 K, 相机型号为 NIKON D810, 白平衡后, 使用 50% 灰卡校正灰度, 每个样品选择 3 个点取色得到 $L^* a^* b^*$ 值, 像素范围为“5×5 平均”, 并计算平均值作为样品的颜色。

2 结果与讨论

2.1 化学成分测试

石榴石结构式为 $\text{X}_3\text{Y}_2[\text{SiO}_4]_3$ 。X 主要为二价阳离子

Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} 和 Ca^{2+} , Y 主要为三价阳离子 Al^{3+} , Fe^{3+} 和 Cr^{3+} 。

各产地的主微量成分范围见表 1。除了 SiO_2 , 三个产地石榴石的主量成分主要有 MgO, Al_2O_3 和 FeO, 可知这批石榴石均属于镁铝-铁铝榴石系列; 此外还有少量的 CaO 和 MnO, 构成钙铝榴石、锰铝榴石组分; LA-ICP-MS 计算 Fe 含量时全部算作 Fe^{2+} , 因而可能存在少量的 Fe^{3+} , 构成钙铁榴石组分。

表 1 三个产地石榴石样品的化学成分范围
Table 1 Range of chemical components in garnet samples from three localities

	坦桑尼亚	赞比亚	澳大利亚
主量成分/Wt%			
MgO	13.5~14.5	12.9~17.8	10.3~10.7
Al_2O_3	21.6~21.9	21.6~22.4	21.3~21.6
SiO_2	41.5~41.6	40.4~41.9	40~40.7
CaO	0.41~0.87	0.52~1.97	0.86~0.98
MnO	0.08~0.24	0.18~0.91	0.99~1.18
FeO	20.2~21.2	16.2~21.8	24.5~25.1
微量元素/ppmw			
Li	19.5~36.3	4.68~12	2.12~3.79
Na	130~297	70.5~272	165~200
P	598~962	278~759	381~462
Sc	8.06~52.9	16.3~66.4	89.3~101
Ti	16.5~65.3	6.65~218	113~262
V	3.02~32.7	14.7~71.4	22.8~32
Co	11.9~13.3	5.3~28.7	16.6~18.6
Zn	3.76~62.9	24.7~67.7	40.8~49.5
Ga	4.72~8.82	5~10.8	6.95~9.9
Y	20.8~49.6	14.5~146	326~417
Zr	17.1~23.6	12.3~46	21.6~26.5
Hf	0.23~0.4	0.29~0.77	0.22~0.41
$\sum\text{REE}$	15.9~31.8	10.2~88.1	147~229

注: bdl 表示低于检出限; 未列出各稀土元素含量, $\sum\text{REE}$ 表示稀土元素含量总和, 包括了 La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 和 Lu 共 14 种稀土元素(不包括 Y 元素)

通过 LDA 得到的产地判别函数各系数如表 2 所示。标准化典则判别是先对各个变量做 Z-score 标准化^[7], 将所有变量的均值变为 0, 标准差变为 1, 在此基础上做线性判别, 这样可以消除变量间不同数量级和单位的影响, 从而可以反映不同变量对判别的影响力。标准化变量的系数绝对值越大, 说明该变量对判别所做的贡献越多。

根据标准化典则判别函数系数, 在 $F1_{\text{std}}$ 系数中, MgO, FeO, Co 和 Sc 对判别的贡献较大(见图 2); 在 $F2_{\text{std}}$ 系数中, CaO, Li, MnO 和 Zn 对判别的贡献较大。MgO-FeO 二元图和 Co-Sc 二元图上, 澳大利亚(黄色虚线圈)被明显地分离出来。在 CaO-MnO 二元图和 Li-Zn 二元图上, 坦桑尼亚(红色虚线圈)被明显地分离出来(图 3)。说明了 $F1_{\text{std}}$ 函数在区分澳大利亚样本上更有优势, 函数 $F2_{\text{std}}$ 在区分坦桑尼亚样本上更有优势。

LDA 的准确率为 100%，交叉检验为 96.7%。后续可以继续补充三个产地的样品，进一步提升模型的准确性并防止过拟合，有望在产地判别中起发挥其快速、自动化的优势。

用各稀土元素含量除以标准球粒陨石稀土元素^[8]含量得到各元素配分值，观察三个产地的稀土元素配分曲线(图 3)，整体表现为轻稀土元素的亏损和重稀土元素的富集。三个产地在 Eu 和 Tm 元素上都出现了负异常。

对轻稀土元素，三个产地呈上升的趋势，坦桑尼亚的 La, Ce 和 Pr 均低于检出限；对重稀土元素，澳大利亚呈现继续上升的趋势，而赞比亚和坦桑尼亚则增长较缓或呈下降的趋势。分别计算三个产地的重稀土元素(Gd-Lu 和 Y)和轻稀土元素(La-Eu)总量的比值 HREE/LREE，坦桑尼亚为 50-164，赞比亚为 9-175，澳大利亚为 191-334，澳大利亚显著高于另外两个产地。

2.2 拉曼光谱

部分样品的拉曼光谱如图 4 所示。800~1 100 cm⁻¹处的峰位归属于硅氧四面体中 Si—O 伸缩振动[(Si—O)_{str}]，400~650 cm⁻¹处的峰位归属于硅氧四面体中 Si—O 弯曲振动[(Si—O)_{bend}]，300~400 cm⁻¹处的峰位归属于硅氧四面体转动(R[SiO₄])，300 cm⁻¹以下的峰位归属于硅氧四面体平动(T[SiO₄])、二价阳离子的平动等^[9]，表 3 列出了各峰位具体归属的振动模式。

表 2 典则判别函数和标准化典则判别函数中各元素变量对应的系数

Table 2 Coefficients of different element variables in canonical discriminant functions and standard canonical discriminant functions

变量	典则判别函数		标准化典则判别函数	
	F1 系数	F2 系数	F1 _{std} 系数	F2 _{std} 系数
MgO	5.386	0.999	7.229	1.341
Al ₂ O ₃	-1.104	2.764	-0.204	0.510
CaO	-6.766	7.477	-2.515	2.779
MnO	3.668	11.889	0.621	2.014
FeO	4.797	0.575	6.890	0.827
Li	-0.142	-0.812	-0.448	-2.562
Na	-0.005	0.014	-0.269	0.842
P	0.001	0.003	0.086	0.463
Sc	0.195	-0.101	2.566	-1.330
Ti	0.011	-0.005	0.737	-0.341
V	-0.010	0.066	-0.146	0.987
Co	-0.679	0.223	-3.215	1.054
Zn	0.006	0.140	0.093	2.013
Ga	-0.585	-0.317	-0.916	-0.497
Y	0.040	-0.006	1.466	-0.223
Zr	-0.179	-0.030	-1.16	-0.192
1(常数项)	-140.973	-99.922	-	-

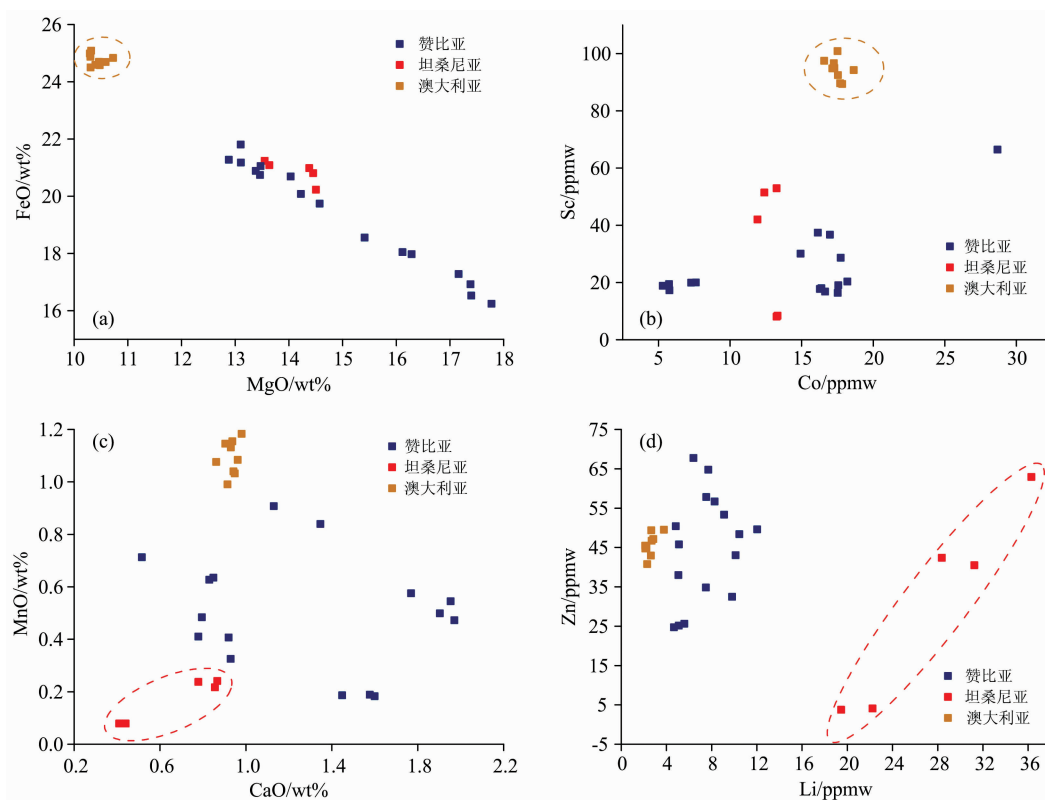


图 2 三个产地样本在不同化学成分上的投图

(a): MgO; (b): Co; (c): CaO; (d): Li

Fig. 2 Samples from three localities plotted according to different pairs of chemical components

(a): MgO; (b): Co; (c): CaO; (d): Li

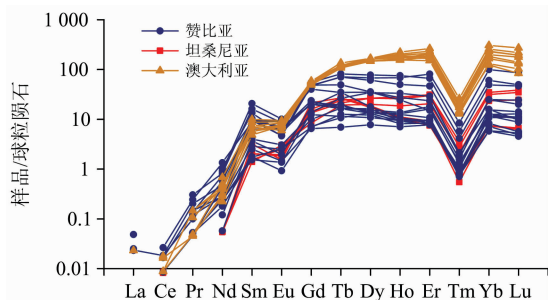


图 3 三个产地的样品的稀土元素配分曲线
(球粒陨石数据引自文献[8])

Fig. 3 Chondrite-normalized REE patterns of garnets from three localities

Chondrite data cited from Ref. [8]

不同产地间的拉曼峰存在一定偏差(表 3)。(Si—O)_{str}, (Si—O)_{bend}和 R[SiO₄]有关的峰位, 坦桑尼亚和赞比亚样品趋向高波数, 澳大利亚偏向低波数。对于 a 峰, 澳大利亚和赞比亚的样品最大偏差 13 cm⁻¹。而与 T[SiO₄]有关的 h 峰, 三个产地差异不明显。

石榴石中(Si—O)_{str}, (Si—O)_{bend}和 R[SiO₄]产生的拉曼

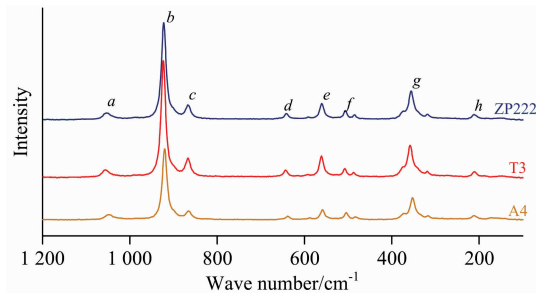


图 4 部分样品的拉曼光谱

ZP222: 赞比亚; T3: 坦桑尼亚; A4: 澳大利亚

Fig. 4 Raman spectra of several samples

ZP222: Zambia; T3: Tansania; A4: Australia

峰位都与晶胞轴长 a_0 有关^[9]。而 a_0 又与成分有关。不同半径的阳离子进入晶格后, a_0 有所区别(钙铝石榴石 $a_0 >$ 锰铝石榴石 $a_0 >$ 铁铝石榴石 $a_0 >$ 镁铝石榴石 a_0), a_0 增大可使 Si—O 共价键键能降低, 从而使振动变易, 拉曼位移变小^[9]。因此, 拉曼位移从小到大依次为钙铝石榴石 $<$ 锰铝石榴石 $<$ 铁铝石榴石 $<$ 镁铝石榴石。而 T[SiO₄]有关的峰位(h 峰)与 a_0 的关系并不明显^[9]。

表 3 各拉曼峰归属的振动模式以及不同产地各拉曼峰的波数范围(峰位与图 4 一致)

Table 3 Vibration modes of different Raman peaks and wavenumber ranges of Raman peaks of samples from different localities(peaks are consistent with Fig. 4)

归属 ^[9]	峰位	振动模式 ^[9]	澳大利亚/cm ⁻¹	坦桑尼亚/cm ⁻¹	赞比亚/cm ⁻¹
Si—O 伸缩振动	a	F _{2g}	1 045~1 050	1 049~1 055	1 050~1 058
	b	A _{1g}	917~920	921~923	920~928
	c	F _{2g}	865~867	866~870	864~871
Si—O 弯曲振动	d	F _{2g}	635~639	638~641	639~647
	e	A _{1g}	556~560	559~561	559~566
	f	F _{2g}	501~505	504~507	505~512
[SiO ₄]转动	g	F _{2g}	349~352	354~355	354~358
[SiO ₄]平动	h	E _g /F _{2g}	207~211	209~212	206~212

对所有样品的化学成分(MgO, FeO, MnO 和 CaO)和拉曼峰位两类变量进行线性相关性分析, 皮尔逊相关系数的正负体现两种变量相关性的正负, 相关系数绝对值体现的两种变量相关性的大小(表 4)。因为 MgO 和 FeO 在样品中占主要成分, a_0 应介于铁铝石榴石和镁铝石榴石之间, 且 MgO 和 FeO 呈负相关(图 2), 因此某个拉曼峰的波数就会随着 MgO 的增多或 FeO 的减小而增大。而 MnO 和 CaO 含量都较少(MnO $<$ 1.2 Wt%, CaO $<$ 2.0 Wt%), 因此对 a_0 影响较小, 对峰位的影响不明显, 与各峰位(a—g)的相关系数均小于 FeO 和 MgO。

350 cm⁻¹左右的 g 峰与 MgO, FeO 含量的相关性最好, 且澳大利亚 g 峰的波数范围与另外两个产地没有重叠, 适合用来区别澳大利亚的样品。而赞比亚样品和坦桑尼亚样品拉曼峰位的范围基本重叠, 很难通过拉曼峰位进行判别, 需要结合其他特征进一步区分。

表 4 拉曼峰波数和化学成分含量的皮尔逊相关系数

Table 4 Pearson correlation coefficients between wavenumber of Raman peaks and content of chemical components

拉曼峰位 (波数)	和不同化学成分(含量)的相关系数			
	MgO	FeO	MnO	CaO
a	0.875	-0.880	-0.637	-0.058
b	0.926	-0.893	-0.685	-0.348
c	0.590	-0.553	-0.424	-0.466
d	0.855	-0.839	-0.658	-0.139
e	0.918	-0.883	-0.698	-0.275
f	0.905	-0.900	-0.753	-0.141
g	0.973	-0.973	-0.785	0.064
h	-0.299	0.268	0.467	-0.072

2.3 紫外-可见吸收光谱

三个产地的石榴石在颜色上有比较明显的差别。对样品的照片(图 1)进行 L* a* b* 值的取色, 并投图(图 5; 不比较

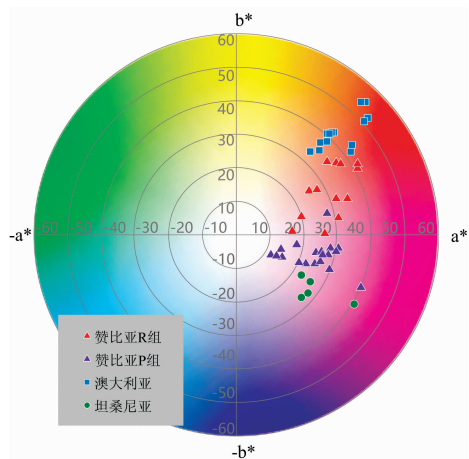


图 5 三个产地的石榴石颜色在 $L^* a^* b^*$ 颜色空间中的分布 (仅画出 a^* 和 b^* 坐标)

Fig. 5 Colors of garnets from three localities distributed in $L^* a^* b^*$ color space (only a^* , b^* coordinates were drawn)

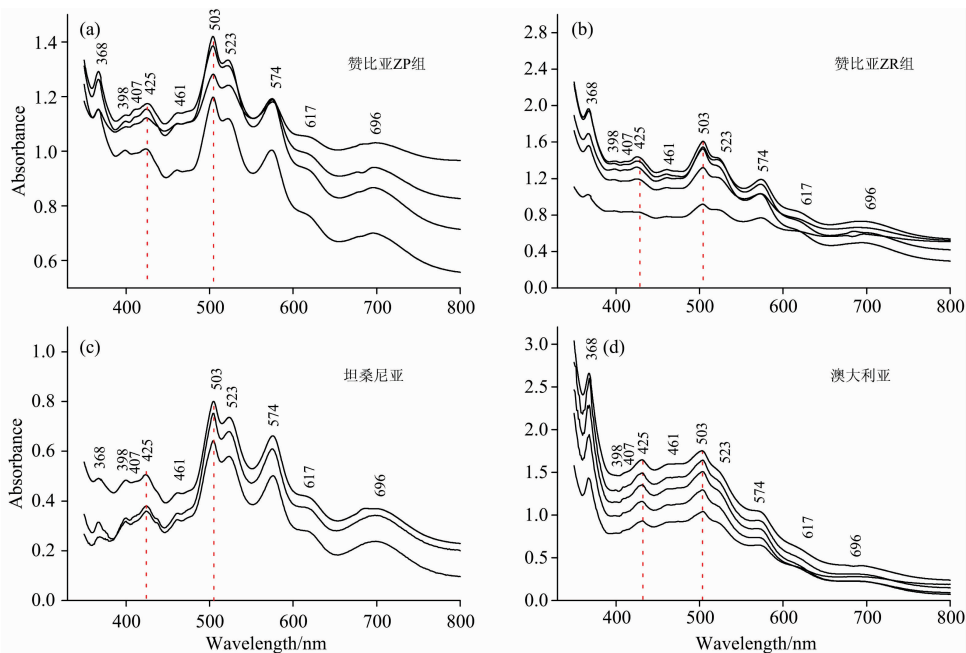


图 6 三个产地石榴石的紫外-可见吸收光谱

(a): 赞比亚 ZP 组; (b): 赞比亚 ZR 组; (c): 坦桑尼亚组; (d): 澳大利亚组

Fig. 6 UV-Vis spectrum of garnets from three localities

(a): Group ZP from Zambia; (b): Group ZR from Zambia; (c): Group from Tanzania; (d): Group from Australia

表 5 紫外-可见吸收峰对应的致色离子和能级跃迁
Table 5 UV-Vis absorption bands and their color-causing ions and energy level transitions

波长/nm	致色离子	能级跃迁 ^[10]
368	Fe ³⁺	⁶ A _{1g} → ⁴ E _g (D)
398	Fe ²⁺	⁵ E _g → ³ A _{1g} (³ G)
407	Mn ²⁺	⁶ A _{1g} → ⁴ A _{1g} + ⁴ E _g (⁴ G)
425	Fe ³⁺	⁶ A _{1g} → ⁴ A _{1g} + ⁴ E _g (⁴ G)
461, 503, 523	Fe ²⁺	⁵ E _g → ³ E _{1g} (³ H)
574, 617, 696	Fe ²⁺	⁵ E _g → ³ T _{1g} (³ H)

表示明度的 L^* 值), 可以发现三个产地石榴石的颜色均位于 a^* 轴(表示品红-绿色调变化)正值即偏向品红色的一端, 而在 b^* 轴(表示蓝-黄色调变化)上的差异很大。澳大利亚的 a^* 和 b^* 值都较大, 整体上呈现出棕红的色调; 赞比亚的 b^* 值变化范围较大, 从正值变化到了负值, 从棕红色调变化到紫红色调, 在收集样品的阶段通过肉眼将赞比亚石榴石分成了棕红色的 ZR 组和紫红色的 ZP 组, 与取色的结果大致吻合; 坦桑尼亚的石榴石 b^* 值均为负数, 呈现紫红色调。

三个产地的 UV-Vis 吸收光谱[图 6(a—d)]在谱形上基本相同, 为典型的镁铝-铁铝石榴石的吸收谱, 各谱峰的归属在表 5 中列出。

赞比亚石榴石在 480~600 nm 的黄绿光区产生了主要的吸收, 使得光主要从红区(600~700 nm)和蓝紫区(400~480 nm)透过, 而 ZP 组和 ZR 组的颜色差异主要和 425 和 503 nm 两处峰位相对强弱有关。棕红色的 ZR 组在 425 nm 处有更强的吸收, 削弱了蓝紫光的透过, 导致其色调偏向棕红色; 而 ZP 组 425 nm 处的吸收相对较弱, 透过了更多的蓝紫光, 则呈现出紫红色。

坦桑尼亚和澳大利亚的样品具有类似的规律。澳大利亚样品在 425 nm 处的吸收强度和 503 nm 处的非常接近, 大大减弱了蓝紫光的透过, 呈现出比 ZR 组更偏橙黄色调的棕红色; 坦桑尼亚样品 425 nm 的吸收比 503 nm 的弱很多, 呈现出比 ZP 组更偏向蓝紫色调的紫红色。503 nm 处的吸收与 Fe²⁺ 有关, 而 425 和 368 nm 处的吸收和 Fe³⁺ 有关, 推测澳大利亚样品具有较高的 Fe³⁺/Fe 占比, 赞比亚次之, 坦桑尼亚最小。

368 和 503 nm 处吸光度的比值 $Abs(368)/Abs(503)$,

以及 425 和 503 nm 处吸光度的比值 $Abs(425)/Abs(503)$, 分别与 b^* 值进行线性拟合[图 7(a, b)]。皮尔逊相关系数分别为 0.932 和 0.753, 说明样品的颜色差异和 368 和 425 nm 处的吸收均存在一定相关性。此外, 可以发现澳大利亚样品

的 $Abs(368)/Abs(503)$ 大于 1.3, 赞比亚样品为 0.8~1.3, 而坦桑尼亚的样品小于 0.8。因此 $Abs(368)/Abs(503)$ 可以作为一种区分产地的参考值。

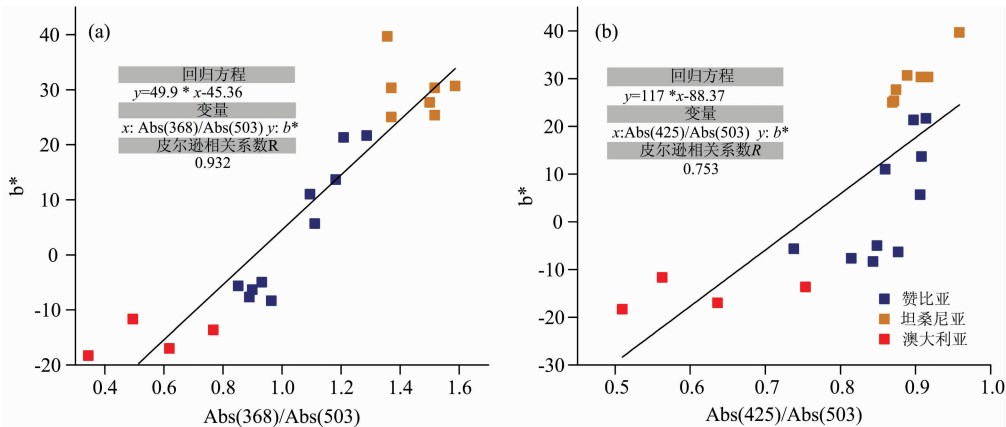


图 7 368 和 503 nm 的吸光度比值和颜色 b^* 值的线性拟合 (a), 以及 425 和 503 nm 的吸光度比值和颜色 b^* 值的线性拟合 (b)

Fig. 7 Linear Regression of ratio between absorbance at 368 and 503 nm (a) and b^* , and linear Regression of ratio between absorbance at 425 and 503 nm and b^* (b)

3 结 论

(1) 赞比亚、澳大利亚和坦桑尼亚的紫红-棕红色石榴石均为镁铝-铁铝石榴石系列。使用 MgO, Al_2O_3 , CaO, MnO, FeO, Li, Na, P, Sc, Ti, V, Co, Zn, Ga, Y 和 Zr 共 17 种成分对三个产地进行线性判别, 交叉检验的结果为 96.7%。根据标准化典则判别函数, 可知 MgO, FeO, Co 和 Sc 对于区别坦桑尼亚产地样品作用较大, 而 CaO, Li, MnO 和 Zn 对于区别澳大利亚产地样品作用较大。

(2) 三个产地的稀土元素配分曲线走势相似, 但是澳大利亚的重稀土元素相较另外两个产地呈明显的上升趋势。计算重稀土元素总含量和轻稀土元素总含量的比值, 三个产地分别为 9-175(赞比亚)、50-164(坦桑尼亚)、191-334(澳大利

亚)。

(3) 拉曼光谱中与 Si—O 伸缩振动、Si—O 弯曲振动和硅氧四面体转动相关的峰位波数与 MgO 含量呈线性正相关, 与 FeO 呈线性负相关; 与 MnO、CaO 相关性不显著。可以通过 350 cm^{-1} 附近的峰位波数区分澳大利亚与另外两个产地的样品。

(4) $L^* a^* b^*$ 颜色空间中, 澳大利亚 b^* 值较大, 整体上呈现出明显的棕红色调; 赞比亚的 b^* 值范围从正到负, 颜色范围从棕红到紫红; 坦桑尼亚 b^* 值均为负, 呈现明显的紫红色。色调与 425 nm 光的吸收强度有关。通过计算三个产地样品 368 nm 的吸光度和 503 nm 吸光度的比值, 可以发现澳大利亚的比值大于 1.3, 赞比亚介于 0.8 和 1.3 之间, 坦桑尼亚小于 0.8。

References

- [1] Manson D V, Stockton C M. *Gems & Gemology*, 1981, 17(4): 191.
- [2] Hanneman W W. *Gems & Gemology*, 1983, 19(1): 37.
- [3] TANG De-ping, LUO Wei-ying(汤德平, 罗维英). *Journal of Gems and Gemmology(宝石和宝石学杂志)*, 2000, 2(4): 8.
- [4] Williams C, Williams B, Rossman G R. *The Journal of Gemmology*, 2015, 34(8): 9.
- [5] Sangsawong S, Raynaud V, Pardieu V. *Gems & Gemology*, 2016, 52(3): 321.
- [6] Liu Y, Hu Z, Gao S, et al. *Chemical Geology*, 2008, 257(1): 34.
- [7] Kreyszig E O. *Advanced Engineering Mathematics (10th Ed.)*. Wiley, 2010, 1014.
- [8] Boynton W V. *Developments in Geochemistry*. Elsevier, 1984, 63.
- [9] Kolesov B A, Geiger C A. *Physics and Chemistry of Minerals*, 1998, 25(2): 142.
- [10] Moore R K, White W B. *The Canadian Mineralogist*, 1972, 11(4): 791.

Comparison of Chemical Composition and Spectroscopy of Purple-Brownish Red Garnet From Zambia, Tanzania and Australia

ZHONG Yuan, QU Meng-wen, Andy Hsitién Shen*

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

Abstract Purple-brownish red garnet is the best-selling garnet variety, that from different origins often have various prices owing to particular hues and clarity, so it is necessary to determine the origins. Tanzania and Australia are two main provenances of purple-brownish red garnets, while Magodi, Zambia, is a newly discovered locality. We compared the chemical composition and spectroscopic characteristics of samples from these localities. LA-ICP-MS testing shows that all samples belong to the pyrope-almandine series. The linear discriminant analysis based on 17 chemical components can distinguish different localities with 96.7% cross-validation accuracy. MgO, FeO, MnO, Co, etc., have larger weights in discrimination than other components based on standardized canonical discriminant function coefficients. According to the distribution curve of rare earth elements, Australian garnets perform an obvious upward trend in heavy rare earth elements. The ratio between the total content of heavy rare earth elements and light rare earth elements was various among localities, 9-175 in Zambia, 50-164 in Tanzania and 191-334 in Australia. With the increase of MgO and the decrease of FeO, Raman peaks related to Si-O stretching vibration, Si-O bending vibration and $[\text{SiO}_4]$ rotation shift to the direction of high wavenumber. The offset of wavenumber is linearly correlated to the content of Mg and Fe. Thus, the Australian samples can be roughly distinguished by Raman peaks due to lower MgO content. Garnets from three origins also have a difference in hue. Ultraviolet-visible absorption spectra show that the hues are mainly affected by the absorption strength at 425 nm. The ratio between the absorbance at 368 and 503 nm can be used to distinguish three localities, of which Australia is more significant than 1.3, Zambia is between 0.8 and 1.3, and Tanzania is less than 0.8.

Keywords Garnet; LA-ICP-MS; Linear discriminant analysis; Raman spectrum; UV-Vis absorption

(Received Nov. 23, 2020; accepted Mar. 2, 2021)

* Corresponding author