贾玉衡, 钱建平. 电子探针 - 电感耦合等离子体质谱法研究不同种类石榴石的稀土元素配分和矿物学特征[J]. 岩矿测试, 2020,39(6):886-895.

JIA Yu - heng, QIAN Jian - ping. Study on REE Distribution and Mineralogical Characteristics of Different Garnets by Electron Probe and Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2020, 39(6):886-895.

[DOI: 10.15898/j. cnki. 11 – 2131/td. 202005060007]

# 电子探针 - 电感耦合等离子体质谱法研究不同种类石榴石的 稀土元素配分和矿物学特征

贾玉衡,钱建平\*

(桂林理工大学地球科学学院, 广西 桂林 541006)

摘要:石榴子石是变质岩和岩浆岩中一种常见的硅酸盐矿物,其类质同象非常普遍。已有资料表明,不同成 分的石榴子石的颜色颇为不同,但石榴子石的成分和颜色之间相互关系尚未进行系统研究和总结。本文应 用电子探针、电感耦合等离子体质谱、X射线粉晶衍射、拉曼光谱、红外光谱和紫外可见吸收光谱等手段对常 见的红色(G1)、橙色(G2)、绿色(G3)和褐红色(G4)石榴石进行了系统测试,旨在揭示石榴子石成分、结构 和颜色的内在关系和变异规律,以期为不同地质体中产出的石榴子石矿物学特征的总结及地质应用提供依 据。研究结果表明,G1、G4 样品含有较多 Fe 元素(Fe<sup>3+</sup>:0.24%、0.24%;Fe<sup>2+</sup>:1.01%、0.89%);G2 样品含 有较高的 Mn 元素(2.76%);G3 样品含有很高的 Cr、V 元素(3453×10<sup>-6</sup>、1458×10<sup>-6</sup>)。类质同象对石榴石 的晶体结构产生影响,晶胞参数有较大差别,分别是 a = 11.530nm(G1)、11.563nm(G2)、11.849nm(G3)和 11.470nm(G4)。石榴石中的微量元素和稀土元素对于示踪物源及形成过程具有很强的指示意义。石榴石 中的稀土元素总量分布不均匀,LREE/HREE 比值小于1,表现为重稀土元素富集,Eu/Eu\*比值小于1,为Eu 负异常。所有样品的 Ce 异常均不明显。石榴石样品的拉曼光谱呈现出峰强和峰位的明显差异也反映了类 质同象的存在:G1、G4 在 570nm 处出现 Fe3+电子跃迁吸收峰:G2 在 460nm 和 520nm 附近出现 Mn2+电子跃 迁吸收峰;G3 在 690nm 处出现 Cr3+电子跃迁吸收峰。紫外可见吸收光谱特征显示,红色和褐红色样品出现 在 570nm 处的 Fe3+ 电子跃迁吸收峰,与其成分中含有大量 Fe 有关; 橙色样品于 460nm 和 520nm 附近的特 征吸收峰归属于  $Mn^{2+}$ ,对应其主要成分中大量的 Mn;绿色样品 690nm 处出现强的吸收峰,由  $Cr^{3+}$ 跃迁产 生, 是微量元素 Cr 的存在所致。研究结果表明, 石榴石的颜色与其成分和结构具有良好的对应关系。

关键词:石榴石;类质同象替换;稀土元素配分;矿物学特征

## 要点:

(1) 类质同象替换影响石榴石晶体结构,X 射线粉晶衍射分析表明不同颜色的石榴石晶胞参数具有明显差异。(2) 不同颜色石榴石的拉曼光谱、紫外可见吸收光谱特征与其特征元素具有良好的对应关系。

(3) 石榴石的 LREE/HREE 比值小于1,表现出对重稀土元素的晶格优选性。

中图分类号: P574; O657.63 文献标识码: A

石榴石是地质体中一种常见的矿物,其主要化 杂,这与其形成时的地质环境有直接关系。其中,镁 学元素少,晶体结构相对简单,但其类质同象非常复 铝榴石主要产在超基性岩中。我国江苏东海地区的

收稿日期: 2020-04-15;修回日期: 2020-08-06;接受日期: 2020-09-19

基金项目:中国地质科学院地质研究所基本科研业务费项目(J2004);自然资源部中国地质调查局勘测计划(DD201900660, DD20190629)

作者简介: 贾玉衡,博士研究生,地质资源与地质工程专业。E-mail: yuhengjia@ glut. edu. cn。

通讯作者: 钱建平,博士生导师,主要从事矿床和地球化学研究。E-mail: jpjian@163.com。

镁铝榴石呈斑晶产于蛇纹石化超基性岩体中,如镁 铝榴石含有足够铁铝榴石分子,当只有 Fe 起致色作 用时,则呈现一种漂亮的淡紫-红。钙铝榴石仅产 于钙质砂卡岩中,是砂卡岩及有关矿床中的其中一 种标型造岩矿物,主要产于东非的肯尼亚、坦桑尼亚 和马达加斯加,我国安徽铜山、湖南柿竹园、西藏冈 底斯等地均有产出;同时钙铝榴石也作为软玉中的 次要矿物出现,在玛纳斯、台湾、加拿大等地出产的 碧玉中常见,但在其他品种的软玉中极少见<sup>[1-6]</sup>。 钙铝榴石因含 Cr<sup>3+</sup>、V<sup>3+</sup>类质同象替代 Al<sup>3+</sup>时而呈 现绿色。锰铝榴石是泥质岩层经低级区域变质作用 的产物,主要限于绿片岩相中。锰铝榴石有橙色、褐 橙色和橙红色,其橙色是由于含有致色元素 Mn。铁 铝榴石和锰铝榴石产于伟晶岩中。如美国加利福尼 亚州拉莫地区锂云母型伟晶岩中的锰铝榴石。类似 情况还见于马达加斯加、印度等<sup>[3-6]</sup>。

石榴石属等轴晶系岛状硅酸盐矿物,晶体结构 中岛状分布的硅氧四面体之间由以三价阳离子为中 心的八面体及以二价阳离子为中心的十二面体相互 连接。这一族矿物存在着广泛的类质同象替代,在 矿物学中,根据进入晶格离子的类型,将石榴石的类 质同象替换分为两大系列:铝质系列和钙质系列。 铝质系列,常见品种有镁铝榴石、铁铝榴石、锰铝榴 石;钙质系列,常见品种有钙铝榴石、钙铁榴石、钙铬 榴石<sup>[2-3]</sup>。铝质系列和钙质系列矿物组成了石榴石 族,其间有类质同象产生的过渡型矿物<sup>[6-7]</sup>。在实 际情形中,石榴石不是纯的端元组分,常常含有两种 或以上端元组分。此外,一些石榴石晶格中还附加 有 OH<sup>-</sup>离子,形成含水的亚种,如水钙铝榴石<sup>[8-9]</sup>。 类质同象的普遍替代,使得石榴石颜色非常丰富,而 在研究石榴石的种属时,常规手段存在很强的局限 性,一方面是因为不同石榴石品种在矿物学和谱学 数值上重叠很多,另一方面是因为研究测试手段本 身的局限性。例如,用X射线荧光光谱法对石榴石 进行研究,仅能给出半定量分析,必须结合其他手段 予以定名<sup>[10]</sup>。另外,以往大多数矿物学研究采用常 规的电子探针等微区微量测试手段,分析矿物主量 元素差异<sup>[11]</sup>,但是石榴石类质同象复杂,除主量元 素外,微量元素含量变化亦很大,要借助微量元素分 析手段,如电感耦合等离子体质谱法等,对石榴石进 行全岩微量元素测试。随着研究手段的发展,多种 光谱学分析方法被广泛应用于矿物学研究,以补充 单纯成分研究的不足<sup>[12-15]</sup>。例如,利用拉曼光谱特 征峰的偏移研究石榴石的类质同象替换产生现 象<sup>[16-18]</sup>;利用红外吸收光谱特征确定石榴石种 属<sup>[19]</sup>;利用紫外可见吸收光谱确定石榴石中特征致 色离子<sup>[20]</sup>。但是前人关于石榴石的研究,多局限于 个别测试手段的应用,难以获取全面系统的分析数 据,不能就常见不同品种石榴石的成分和结构变异 特征给出可靠的矿物学研究结论。

基于以上分析,本次工作借助多种仪器测试手 段和全面的谱学分析方法,对目前常见的石榴石品 种进行综合系统的研究。本文以红色、橙色、绿色和 褐红色不同颜色种类的石榴石品种为研究对象,通 过电子探针、电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)、 X射线粉晶衍射(XRD)、拉曼光谱、傅里叶变换红 外光谱(FTIR)和紫外可见吸收光谱等测试方法,对 样品的化学成分、晶体结构与谱学特征进行全面系 统的对比分析,以期为不同地质体中产出的石榴子 石的矿物学特征总结及地质应用提供依据。

## 1 实验部分

## 1.1 样品来源和研究目的

实验部分测试样品取自志东公司收藏的4块石 榴石样品,分别编号为G1、G2、G3和G4,其中G1为 红色,G2为橙色,G3为绿色,G4为褐红色。本次研 究工作目的是了解不同颜色石榴石的成分、晶体结 构、物理特征并准确予以定名。通过样品系统测试 和分析,揭示石榴石成分变异对晶体结构、光谱特征 影响和制约关系。

## 1.2 样品分析方法

样品主量元素分析:在中国地质科学院矿产资 源研究所完成。测试仪器为 JXA 8230 型电子探针。 硅酸盐和氧化物在电压 15kV 的操作环境下进行, 电流 20mA,波长 5μm。

样品微量元素分析:在国家地质实验测试中心 完成。测试仪器为 NexION 300D 型电感耦合等离 子体质谱仪(美国 PerkinElmer 公司),含量高于 10μg/g的元素的相对误差小于 5%,含量小于 10μg/g的元素的相对误差小于10%。

X 射线粉晶衍射(XRD)晶体结构测试:在中国 科学院理化技术研究所完成。测试仪器为 D8 Focus 型多晶 X 射线衍射仪(德国 Bruker 公司)。实验条 件为:X 射线发生器功率 2.2kW;铜靶陶瓷 X 光管; 扫描方式 θ/2θ 测角仪;扫描范围 20°~89°;测角精 度0.0001°。目的在于确定不同颜色石榴石的晶体 结构及为其定名。

拉曼光谱测试:在中国科学院理化技术研究所

— 887 —

完成。测试仪器为 inVia - Reflex 型显微共聚焦激 光拉曼光谱仪(英国 Renishaw 公司)。实验条件为: 激发波长 532nm;测试范围 100~1400cm<sup>-1</sup>;激光强 度 10%;扫描时间 30s;叠加次数 3 次。目的是分析 拉曼光谱特征峰的偏移来确定石榴石的类质同象替 换情况。

红外光谱测试:在中国科学院理化技术研究所 完成。测试仪器为 Excalibur 3100 型傅立叶变换红 外光谱仪(原美国 Varian 公司)。实验条件为:测试 范围 400~1200cm<sup>-1</sup>;分辨率 0.20cm<sup>-1</sup>;叠加次数 64 次。目的是根据红外谱带的频率和强度的变化, 对石榴石矿物品种进行鉴定。

紫外可见吸收光谱测试:在中国科学院理化技术 研究所完成。测试仪器为 Cary 5000 型紫外可见近红 外分光光度计(原美国 Varian 公司)。实验条件为: 测试范围 1100 ~ 200nm,分辨率为 0.5nm,扫描速度 为 2.64nm/s。目的是根据特征离子价电子的跃迁产 生的吸收性质,确定石榴石中特征致色离子。

## 2 结果与讨论

## 2.1 主量元素特征

实验中分别对4种石榴石样品进行电子探针测试,其主量元素测试结果见表1。由于电子探针无法对铁元素的价态进行测定,样品中的全铁含量采用二价离子进行计算。石榴石的通用化学式为 $X_3Y_2(SiO_4)_3$ 。在铝质系列中,Y以三价阳离子 $Al^{3+}$ 为主,X为半径较小的二价阳离子,如 $Mg^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$ 和 $Mn^{2+}$ 等,这样铝质系列中的常见品种有镁铝榴石、铁铝榴石、锰铝榴石等。在钙质系列中,X以大半径的二价阳离子 Ca为主,Y为三价阳离子,如

# 表1 石榴子石样品中的主量元素电子探针分析结果

Table 1 EMPA results of major elements in garnet samples

 $Al^{3+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Cr^{3+}$ 等,这样钙质系列中的常见品种有钙铝榴石、钙铁榴石、钙铬榴石等<sup>[13]</sup>。

此外,一些石榴石的晶格中还附加有 OH-离 子,形成含水的种。根据表1中化学百分含量及石 榴石中离子占位及价态分布,将 Fe 元素进行重新分 配,得到石榴石样品的晶体化学式。样品 G1  $(Mn_{0.261} Ca_{0.107}, Fe_{1.010}^{2+}, Mg_{1.802})_{\Sigma=3.18} (Fe_{0.235}^{3+})_{\Sigma=3.18}$ Al<sub>1.884</sub>)<sub>5=2,119</sub> Si<sub>2.821</sub> O<sub>12</sub>, 以镁铝榴石成分为主 (56.66%),其中存在一定的 Mn<sup>2+</sup>、Fe<sup>2+</sup>和 Ca<sup>2+</sup>代 替 Mg<sup>2+</sup>。样品 G2 (Mn<sub>2 755</sub> Ca<sub>0 066</sub> Mg<sub>0 275</sub>)<sub>5=3 116</sub> (Fe<sup>3+</sup><sub>0.058</sub>Al<sub>1.946</sub>)<sub>Σ=2.004</sub>Si<sub>2.946</sub>O<sub>12</sub>,以锰铝榴石成分为主 (88.99%),其中存在一定的 Ca<sup>2+</sup> 和 Mg<sup>2+</sup> 代替  $Mn^{2+}$ 。样品 G3 ( $Mn_{0.395}Ca_{2.908}Mg_{0.064}$ )<sub>Σ=3.367</sub> (Fe<sup>3+</sup><sub>0.004</sub>) Al<sub>1,906</sub>)<sub>Σ=1,91</sub> Si<sub>2,853</sub> O<sub>12</sub>, 以钙铝榴石成分为主 (85.73%),其中畸变的配位立方体中存在一定的 Mn<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup> 代替 Ca<sup>2+</sup>。样品 G4 (Mg<sub>1,769</sub>)<sub>Σ=3,184</sub> (Fe<sup>3+</sup><sub>0.242</sub>Al<sub>1.881</sub>)<sub>Σ=2.123</sub>Si<sub>2.812</sub>O<sub>12</sub>以镁铝榴石成分为主 (55.56%),其中存在一定的 Mn<sup>2+</sup>、Fe<sup>2+</sup>和 Ca<sup>2+</sup>代 替 Mg<sup>2+</sup>。据文献报道<sup>[16-17,21-22]</sup>,石榴石成分发生 变化的主要原因是石榴石形成时的温度、压力条件, 特别是形成时的压力不同而导致成分在空间上发生 规律性变化,其成分的变化主要是二价阳离子的变 化所致。石榴石晶格处于八面体配位的不同的二价 阳离子半径有差异。在高压下,小配位半径的阳离 子( $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ )比大配位半径的阳离子( $Ca^{2+}$ , Mn<sup>2+</sup>)易进入晶格,形成稳定的八次配位,而在低压 下大配位半径阳离子进入晶格八次配位时的稳定性 远远大于小配位半径阳离子的稳定性。由于 Ca<sup>2+</sup>、  $Mn^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 的配位半径依次递减,它们进入晶

		5		0	1							
样品编号	含量(%)											
	$SiO_2$	TiO <sub>2</sub>	$Al_2O_3$	$Cr_2O_3$	FeO	MnO	MgO	CaO	8 种氧化物 之和	Si	Ti	Al
G1	37.65	0	21.34	0	19.87	4.12	16.13	1.33	100.44	2.82	0	1.88
G2	35.67	0.06	19.99	0	0.84	39.39	2.23	0.75	98.93	2.95	0	1.95
G3	36.60	0.40	20.74	0.17	0.06	5.98	0.55	34.81	99.31	2.85	0.02	1.91
G4	37.61	0.06	21.34	0	18.03	4.52	15.87	3.04	100.47	2.81	0	1.88
样品编号	含量(%)											
	Cr	Fe <sup>3 +</sup>	Fe <sup>2 +</sup>	Mn	Mg	Ca	Uvt	And	Ру	Sps	Grs	Alm
G1	0	0.24	1.01	0.26	1.8	0.11	0	11.1	56.66	8.22	0	31.76
G2	0	0.06	0	2.76	0.28	0.07	0	2.81	8.87	88.99	0	0
G3	0.01	0	0	0.40	0.06	2.91	0.47	0.17	1.9	11.37	85.73	0
G4	0	0.24	0.89	0.29	1.77	0.24	0	11.41	55.56	8.99	0	27.8

注:以12个氧原子和8个阳离子为计算基础。Uvt一钙铬榴石;And一红柱石;Py一黄铁矿;Sps一锰铝榴石;Grs一钙铝榴石。

格所需的压力条件不同。配位半径大的离子,进入 晶格时压力条件要小些,因此随着压力的增加,Ca<sup>2+</sup> 含量降低,即石榴石中钙铝榴石的摩尔分数降低。 Mn<sup>2+</sup>进入晶格时所需的压力较小,Mg<sup>2+</sup>需要很大的 压力条件才能在晶体中呈现稳定的八次配位,而 Fe<sup>2+</sup>介于两者之间。所以,可以推测,4件样品形成 的压力条件是:G3(钙铝榴石)<G2(锰铝榴石) <G1、G4(镁铝榴石)。此外,根据不同样品间主要 成分中特征元素制作差异对比图可知,G1和G4(镁 铝榴石)样品中含有大量 Fe,推测这是样品呈现红 色调的主要原因。而G2(锰铝榴石)呈现明亮橙 色,推测这与样品中含有大量锰元素有关。但是,该 结论需要后续实验进行补充验证。

## 2.2 微量元素特征

通过对上述石榴石样品中主量元素的研究,得 出了4件样品的种属分类,并分析了样品中存在的 主要类质同象替换离子种类。但是,同种石榴石的 颜色差异,常常是由微量元素引起的。为了进一步 明确颜色与成分的差异,对4种石榴石样品进行 ICP – MS测试,微量元素测试结果列于表2。可以

#### 表 2 石榴石样品中的微量元素和稀土元素组成

Table 2 Trace elements and rare earth elements composition of garnet samples

微量	含量(×10 <sup>-6</sup> )				稀土	含量(×10 <sup>-6</sup> )				
元素	G1	G2	G3	G4	元素	G1	G2	G3	G4	
Cr	233	60.9	3453	126	La	0.39	0.42	0.2	6.58	
V	132	1.42	1358	30.3	Ce	0.26	0.85	0.2	7.07	
Zn	3447	1851	2188	3116	Pr	41.5	1.23	4.9	101	
Ni	1.21	2.09	< 0.05	3.3	Nd	1.03	0.63	0.9	8.93	
$\operatorname{Rb}$	0.18	0.38	0.25	0.21	Sm	12.7	7.59	5.9	32.6	
$\mathbf{Sr}$	3.60	1.93	3.83	1.59	Eu	4.76	21.9	12	47.8	
Ba	4.31	6.39	3.55	1.66	Gd	52.9	52.5	18	108	
Pb	2.92	0.85	1.68	0.84	Tb	123	130	26	187	
Nb	12.6	19.8	13.8	1.43	Dy	181	171	30	232	
Та	0.31	0.35	0.15	0.32	Ho	191	169	28	235	
Zr	18.7	10.3	43.9	88.9	Er	205	181	32	269	
Hf	1.21	1.01	2.1	2.55	Tm	196	175	33	271	
Be	< 0.05	0.59	1.03	0.07	Yb	189	169	36	269	
$\mathbf{Sc}$	282	5.67	11.8	118	Lu	174	161	36	243	
Cu	2.49	4.25	2.22	2.18	Y	202	190	33	276	
Ga	7.93	51.7	77.8	5.51	REE	1574	1433	296	2293	
Mo	0.42	0.13	0.52	0.29	LREE/ HREE	0.04	0.02	0.1	0.1	
Cd	0.90	0.56	0.18	0.24	Eu/Eu *	0.15	0.73	1	0.68	
$\mathbf{Cs}$	0.05	0.16	0.2	0.06	Ce/Ce*	0.01	1.04	0.1	0.13	
W	1.02	0.45	0.39	0.85						

注: Eu/Eu\* =2Eu<sub>N</sub>/(Sm<sub>N</sub> + Gd<sub>N</sub>),无单位;Ce/Ce\* =2Ce<sub>N</sub>/(La<sub>N</sub> + Pr<sub>N</sub>),无单位;LREE/HREE 无单位。

看到,相对于其他三个样品,G3(钙铝榴石)中含有 较多 Cr 和 V,推测这是该样品呈现绿色的主要原 因,后续光谱学研究将进一步对此结论进行验证分 析。此外,4 件石榴石样品中都含有较大量 Zn 元 素,虽然不同样品中的含量有差异,但是总体而言, Zn 元素的含量偏高,这表明锌离子的类质同象替换 普遍存在。本次测试的4 件样品中其他微量元素含 量均较低,无显著差异性。

## 2.3 稀土元素特征

对4种石榴石样品进行 ICP - MS 测试,同时获 得样品的稀土元素含量信息,测试结果见表2,稀土 元素配分曲线见图 1。4 件样品的稀土元素呈现 HREE 富集的左倾曲线。稀土元素总量变化范围较 大,ΣLREE 为296×10<sup>-6</sup>~2293×10<sup>-6</sup>,Y 含量分布 不均,为33×10<sup>-6</sup>~276×10<sup>-6</sup>,LREE/HREE 比值 小于1,表现为重稀土元素富集,Eu/Eu\*比值小于 1.为 Eu 负异常。所有样品的 Ce 异常均不明显,为 弱或不明显的亏损,稀土元素进入石榴石的方式主 要为受晶体化学控制的类质同象替换<sup>[16]</sup>。前人研 究显示, HREE 较 LREE 更容易进入石榴石的晶格 内部,因而当稀土元素在石榴石中的分配受其晶体 化学结构制约时,石榴石应呈 HREE 富集、LREE 亏 损的分配特征。稀土元素在石榴石与熔体或流体之 间的分配系数无论是在铝质榴石系列中还是在钙质 榴石系列中都是 $\Sigma$ HREE >  $\Sigma$ LREE<sup>[23-24]</sup>。此外,石 榴子石的八面体位置适合半径较小的 HREE 进入 而不能容纳半径较大的 LREE<sup>[25]</sup>。因此,通常情况 下石榴石应具有 HREE 富集的左倾斜型配分模式。 岩浆成因及变质成因的富铝石榴子石(钙铝榴石、 镁铝榴石、铁铝榴石以及锰铝榴石)多具有 HREE 富集、LREE 亏损的特征,指示岩浆及区域变质环境 下稀土元素在富铝石榴石中的分配主要受到石榴石



#### 图1 石榴石样品稀土元素配分曲线

Fig. 1 REE distribution curves of garnet samples

的晶体化学结构所影响<sup>[26-27]</sup>。

## 2.4 X射线粉晶衍射分析结果

为了研究4种石榴石样品的晶体结构特征和差 异,对样品进行X射线粉晶衍射(XRD)晶体结构测 试(图2),并由此给出石榴石样品的定名。4种颜 色石榴石分别为G1:镁铝榴石(Pyrope),G2:锰铝榴 石(Spessartine),G3:钙铝榴石(Grossular),G4:镁 铝榴石(Pyrope)。这个结论与上述成分分析结果一 致。此外,4件石榴石样品的晶胞参数,分别是 *a*=11.530nm(G1)、11.563nm(G2)、11.849nm (G3)和11.470nm(G4),其中钙铝榴石>锰铝榴石 >镁铝榴石。这表明类质同象替换对石榴石晶体结 构产生影响,随着不同种类离子替换石榴石晶格中 的A和B位,石榴石的晶胞参数出现明显差异。综 上,XRD定名结果与成分分析结果对应,验证了石 榴石样品定名的准确性,同时石榴石中随着离子替 换的发生,晶格发生变化。



#### 图2 石榴石样品 X 射线粉晶衍射谱图

Fig. 2 XRD patterns of garnet samples

## 2.5 红外光谱特征

石榴石的红外光谱图中,位于指纹区的红外谱 带的频率和强度与成分关系密切,可以对石榴石矿 物品种进行鉴定(图3)。由于石榴石中普遍存在的 类质同象替换,红外光谱与上述其他研究手段结合, 能更好地指示石榴石的鉴定和特征分析<sup>[28-29]</sup>。

石榴石中各振动模形式以不可约可以表示为:  $\Gamma = 3A_{1g} + 5A_{2g} + 8E_g + 14F_{1g} + 14F_{2g} + 5A_{1u} + 5A_{2u} + 10Eu + 17F_{1u} + 16F_{2u}^{[30]}。其中,满足选择定律,且$ 使分子偶极距发生变化的简正振动模式才能是红外活性的。理论上来说,石榴石中应出现17个红外光谱的基频谱线<sup>[31]</sup>,而实际样品测试中不会出现完整的17个谱线。其中,一般而言,800~1100cm<sup>-1</sup>处会出现3个吸收带,是[SiO<sub>4</sub>]四面体伸缩振动(反对



#### 图 3 石榴石样品红外光谱

Fig. 3 Infrared spectra of garnet samples

称伸缩振动)所致,实验中石榴石样品在该处红外 光特征峰较弱,G2和G3观察到3个吸收带,而G1 和G4仅出现两个吸收带。然后,在400~700cm<sup>-1</sup> 处的3个吸收带是四面体弯曲振动(反对称弯曲振动)所致,而石榴石样品在此区域,G1和G2观察到 3个吸收带,G3和G4仅出现两个吸收带。此外, 500cm<sup>-1</sup>以下的吸收是石榴石中除了Si以外的阳离 子的相关振动引起的:400~500cm<sup>-1</sup>与三价阳离子 相关振动相关,因在石榴石晶格内八面体三价原子 团比硅氧四面体有较大的体积,使得谱带以较小的 波数出现在低频区域<sup>[21]</sup>。

此外,样品红外光谱中未显示水分子的信号,表 明这4件石榴石样品不含水。本实验中,因实验所 限,未获得更精确的红外数据,仅给出石榴石大类确 定,无法对不同样品的种属划分提供确定性证据。 本次实验所测4件样品指纹区的红外光谱基本一 致,因离子替换的普遍存在,个别峰的峰强略有差 异,而峰位偏移也有出现。但是,4件样品红外光谱 的信息差异不明显。

### 2.6 拉曼光谱特征

为了进一步研究石榴石样品的谱学特征,以补充红外光谱分析的不足,对样品进行拉曼光谱测试(图4)。在硅酸盐系列矿物的拉曼光谱中,硅氧Si—O<sub>nb</sub>的伸缩振动在800~1250cm<sup>-1</sup>,桥氧(Si—Obr—Si)的反伸缩加弯曲振动频率位于450~760cm<sup>-1</sup>;[SiO<sub>4</sub>]旋转振动R[SiO<sub>4</sub>]产生的拉曼位移一般小于400cm<sup>-1[32]</sup>。石榴石中各振动模式列于上述红外分析中,其中A<sub>1g</sub>、E<sub>g</sub>、F<sub>2g</sub>为拉曼活性<sup>[16]</sup>。由于石榴石族矿物之间存在普遍的类质同象替换,因此不同品种石榴石的拉曼光谱的谱峰位置必将存在差异<sup>[13]</sup>。4件石榴石样品所测的拉曼光谱中重要峰均出现,但是存在明显差异。需要注意的是,



图 4 石榴石样品拉曼光谱

Fig. 4 Raman spectra of garnet samples

G3 因样品存在强荧光,出现明显拉曼信号抬高现 象。其中,900 cm<sup>-1</sup>附近拉曼峰归属于 Si—O<sub>nb</sub>伸缩 振动(A<sub>1g</sub>模),其两侧的两个小峰由 Si—O<sub>nb</sub>伸缩振 动 E<sub>g</sub> + F<sub>2g</sub>模引起,这 3 个拉曼位移是石榴石 Si— Onb 伸缩振动的特征峰。实验中出现 400 ~ 700 cm<sup>-1</sup>之间的 4 个拉曼位移峰由石榴石的桥氧 (Si—Obr—Si)的反对称伸缩加弯曲振动引起。 [SiO<sub>4</sub>]四面体的对称伸缩振动产生的拉曼峰位与晶 胞面积有关。在不同端元组分石榴石中,随着晶格 常数变大,拉曼位移朝着低频方向移动,在铝质系列 和钙质系列中均有这种规律。在晶体结构测试部分 所示,石榴石样品的晶胞参数:G3 > G2 > G1(G4), 因此,相应样品的拉曼特征峰也出现对应的向波数 小的方向偏移。

为了更清晰地分析石榴石样品的拉曼特征,在 下文列出样品的拉曼光谱特征峰,结合前人文献中 对纯净端元组分石榴石的拉曼光谱研究,对各种属 石榴石的拉曼光谱进行粗略分类:镁铝榴石的拉曼 特征峰在912cm<sup>-1</sup>、552cm<sup>-1</sup>、355cm<sup>-1</sup>附近;铁铝榴 石在916cm<sup>-1</sup>、500cm<sup>-1</sup>、340cm<sup>-1</sup>附近;铥铝榴石在 900cm<sup>-1</sup>、543cm<sup>-1</sup>、341cm<sup>-1</sup>附近;钙铝榴石系列在 874cm<sup>-1</sup>、543cm<sup>-1</sup>、368cm<sup>-1</sup>附近;钙铁榴石在 867cm<sup>-1</sup>、507cm<sup>-1</sup>、370cm<sup>-1</sup>附近。 实验中样品 G1 和 G4 对应镁铝榴石的特征拉 曼峰,而样品 G2 的特征拉曼峰指示与锰铝榴石对 应,样品 G3 则与钙铝榴石拉曼峰呈现很好的对应 关系。这个结论与之前对样品进行的成分及结构分 析结果一致,同时也表明拉曼光谱测试这种分析手 段在石榴石种属确定中具备重要的参考价值。

## 2.7 紫外可见吸收光谱特征

分析不同颜色石榴石样品的紫外可见吸收光 谱,能给出石榴石中特征离子价电子在电子能级间 的跃迁而产生的吸收性质,从而确定石榴石中的特 征致色离子,为石榴石种属鉴定提供完备的依据和 补充。

图 5 给出 4 件石榴石样品的紫外可见吸收光谱 对比,4 件样品的紫外吸收峰值位置有明显差异。 由前面的成分和结构分析可知,石榴石中普遍存在 类质同象替换,石榴石的吸收光谱由类质同象替代 的铁、锰、铬离子等共同作用影响。



#### 图5 石榴石样品紫外可见吸收光谱

Fig. 5 UV - Vis spectra of garnet samples

样品 G1 与 G4 均为镁铝榴石,光谱特征较一 致。但是,样品 G1 中出现的 570nm 附近的吸收峰, 归属于 Fe<sup>3+</sup>的电子跃迁<sup>[8]</sup>,样品 G4 的该类特征峰 不明显。样品 G1 和 G4 在 690 ~ 700nm 附近都出现 了小的吸收峰,该峰归属于样品中含有的微量 Cr。 样品 G2 中大量含有  $Mn^{2+}$ , $Mn^{2+}$ 电子态为  $3d^5$ , 460nm 和 520nm 附近吸收峰为  $Mn^{2+}$ 的 d – d 电子跃 迁所致。样品 G3 中,590 ~ 665nm 处出现强的吸收 带,由  $Cr^{3+}$ 分裂的能级之间的跃迁产生,这也是样 品呈现绿色的原因<sup>[1,33]</sup>。

## 3 结论

本次工作利用电子探针、电感耦合等离子体质 谱、X射线粉晶衍射、拉曼光谱、红外光谱和紫外可

见吸收光谱等测试方法,对石榴石样品进行了全面 系统的矿物学研究,获得了石榴石矿物系统的结构 和成分数据。研究结果表明,4种颜色的石榴石样 品分属于铁铝榴石(红色和褐红色)、锰铝榴石(橙 色)和钙铝榴石(绿色),电子探针和光谱分析均证 实鉴定结果的准确性。4件样品的稀土元素均呈 HREE 富集的左倾配分模式,但稀土元素总量变化 范围较大,LREE/HREE 比值小于1,Eu 负异常。石 榴子石的八面体位置适合半径较小的 HREE 进入, 岩浆成因及变质成因的富铝石榴石(钙铝榴石、镁 铝榴石、铁铝榴石以及锰铝榴石)多具有 HREE 富 集、LREE 亏损的特征,稀土元素在富铝石榴石中的 分配主要受到石榴石的晶体化学结构所影响,进入 石榴石的方式主要为受晶体化学控制的类质同象替 换:同时类质同象替换亦对石榴石晶体结构产生影 响,随着不同种类离子替换石榴石晶格中的 A 和 B 位,石榴石的晶胞参数出现明显差异。4件石榴石 样品拉曼峰位的变化也与晶胞面积密切相关,随着 晶格常数变大,拉曼位移朝着低频方向移动,在铝质 系列和钙质系列中均有这种规律。

通过比较不同样品中的主量元素和微量元素含量可知,样品 G1 和 G4(镁铝榴石)中含有大量 Fe, 样品 G2(锰铝榴石)中含有大量 Mn;样品 G3(钙铝榴石)中含有较多 Cr 和 V。由此推测,特征的 Fe、 Mn、Cr 和 V 含量分别是 G1 和 G4 显红色、G2 显亮 橙色、G3 显绿色的主要致色原因。样品的拉曼光谱 和紫外可见吸收光谱特征与样品成分分析结果较一 致。石榴石的颜色与其成分和结构具有良好的对应 关系。4 件样品多数微量元素含量均较低,无显著 差异性特征。而 Zn 元素的含量普遍偏高,这表明锌 离子的类质同象替换普遍存在。由于本次实验条件 所限,对样品 Zn 元素明显富集的原因有待于本课题 组下一步研究深化。

## 4 参考文献

 [1] 冯晓燕,沈美冬,张勇,等. 软玉中的一种绿色斑点——钙铝榴石[J]. 岩矿测试, 2013, 32 (4): 608-612.

Feng X Y, Shen M D, Zhang Y, et al. The green spots in nephrite—Grossularite[J]. Rock and Mineral Analysis, 2013, 32(4):608-612.

 [2] 梁祥济.钙铝榴石-钙铁系列石榴子石的特征及其交代机理[J].岩石矿物学杂志,1994,13(4): 342-352.

Liang X J. Garnets of grossular - andradite series: Their

characteristics and metasomatic mechanism [J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 1994, 13(4):342-352.

- [3] Stockton C M, Manson D V. A proposed new classification for gem – quality garnets [J]. Gems and Gemology, 1985,21(4):205-218.
- [4] 应立娟,唐菊兴,王登红,等.西藏甲玛超大型铜矿石 榴子石特征及成因意义[J].地质学报,2012,86 (11):1735-1747.
   Ying L J, Tang J X, Wang D H, et al. Features of garnet

in the Jiama super – large Cu polymetallic deposit and its genetic significance [J]. Acta Geologica Sinica, 2012,86(11):1735 – 1747.

- [5] 郑伟,陈懋弘,赵海杰,等.广东省天堂铜铅锌多金属 矿床夕卡岩矿物学特征及其地质意义[J].岩石矿物 学杂志,2013,32(1):23-40.
  Zheng W, Chen M H, Zhao H J, et al. Skarn mineral characteristics of the Tiantang Cu - Pb - Zn polymetallic deposit in Guangdong Province and their geological significance[J]. Acta Petrologica et Mineralogica,2013, 32(1):23-40.
- [6] 姚远,陈俊,陆建军,等.华南三类含钨锡夕卡岩中石 榴子石的成分、微量元素及红外光谱[J].矿物学报, 2013,33(3):315-328.

Yao Y, Chen J, Lu J J, et al. Composition, trace element and infrared spectrum of garnet from three types of W –
Sn bearing skarns in the South of China [J]. Acta Mieralogica Sinica, 2013, 33(3):315 – 328.

 [7] 刘春蕊,陈美华,潘少逵.一种钙铁质锰铝榴石的宝石 矿物学特征[J].宝石和宝石学杂志,2018,20(4): 10-15.

> Liu C R, Chen M H, Pan S K. Gemmological and mineralogical characteristics of calcareous and iron spessartine[J]. Journal of Gems & Gemmology,2018,20 (4):10-15.

 [8] 陈涛,刘云贵,尹作为,等.黑龙江穆棱地区宝石级石 榴石的宝石学及谱学特征[J].光谱学与光谱分析, 2013,33(11):2964-2967.

Chen T, Liu Y G, Yin Z W, et al. Gemology and spectra characterization of gem garnet from Muling City, Heilongjiang Province [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2013, 33(11):2964 – 2967.

- [9] 罗跃平,郑秋菊,王春生.石榴石的品种及鉴定[J]. 宝石和宝石学杂志,2015,17(3):36-42.
  Luo Y P, Zheng Q J, Wang C S. Variety and identification of garnet [J]. Journal of Gems & Gemmology,2015,17(3):36-42.
- [10] 陈丁滢.运用 X 射线荧光光谱法对石榴石分类鉴定 [J].上海计量测试,2007,34(6):11-13.

— 892 —

Chen D Y. Make use of X – ray fluorescence spectrum to classify and identify the garnet [J]. Shanghai Measurement and Testing,2007,34(6):11-13.

[11] 聂飞,董国臣,王霞,等.太行山北段浮图峪矿田石榴 子石环带特征研究[J]. 岩矿测试,2014,33(3): 439-449.

Nie F, Dong G C, Wang X, et al. The zoning characteristics of garnets in the Futuyu orefield of the northern Taihang Mountain [J]. Rock and Mineral Analysis, 2014, 33(3): 439 – 449.

 [12] 刘琰,邓军,王丽华.大型光谱仪器在翡翠检测中的应用[J].光谱学与光谱分析,2006,26(3): 577-582.

> Liu Y, Deng J, Wang L H. Application of large – scale spectrometers in the detection of jadeite [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2006, 26 (3): 577 – 582.

[13] 刘琰,邓军,邢延炎,等. 白钨矿的振动光谱与颜色成因初探[J].光谱学与光谱分析,2008,28(1):
 121-124.

Liu Y, Deng J, Xing Y Y, et al. Vibrational spectra of scheelite and its solor genesis [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis,2008,28(1):121-124.

 [14] 刘琰,沈战武,邓军,等.锡石振动光谱特征与矿物成因类型[J].光谱学与光谱分析,2008,28(7): 1506-1509.

Liu Y, Shen Z W, Deng J, et al. Vibration spectra and genetic type of gassiterites [ J ]. Spectroscopy and Spectral Analysis,2008,28(7):1506-1509.

[15] 杨晓丹,施光海,刘琰.新疆和田黑色透闪石质软玉振动光谱特征及颜色成因[J].光谱与光谱学分析, 2012,54(14):681-685.

> Yang X D, Shi G H, Liu Y. Vibrational spectra of black species of Hetian nephrite (Tremolite jade) and its color genesis[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2012, 54(14):681-685.

- [16] 范建良,刘学良,郭守国. 石榴石族宝石的拉曼光谱 研究及鉴别[J]. 应用激光,2007,27(4):310-313.
  Fan J L,Liu X L,Guo S G. Study on Raman spectra of garnets and relative identification [J]. Applied Laser, 2007,27(4):310-313.
- Bersani D, Andò S, Vignola P, et al. Micro Raman determination of the composition of ugrandite garnets
   [C]//AIP Conference Proceedings, 2009, doi:10.1063/1.3222891.
- [18] 吴菲,张晓超,朱仲良.石榴石金属离子含量与拉曼 位移的定量关系研究[J].光散射学报,2015,27(4): 350-354.

Wu F, Zhang X C, Zhu Z L. Quantitative relation between Raman shift and metal ion content in garnet [J]. The Journal of Light Scattering, 2015, 27 (4): 350-354.

- [19] 王锦荣,王一铭,张大骞,等. 红外吸收光谱特征对石 榴石种属及颜色成因的指示——以一颗黄色石榴石 为例[J]. 宝石和宝石学杂志,2020,22(1):20-25.
  Wang J R, Wang Y M, Zhang D Q, et al. FTIR investigation of Garnet: Indification for specific species and coloration: A case study of a yellow garnet [J]. Journal of Gems & Gemmology,2020,22(1):20-25.
- [20] 刘翠红,陈超洋,邵天,等. 变色石榴石的紫外-可见吸收光谱与 3D 荧光光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析,2020,40(7):2148-2152.
  Liu C H, Chen C Y, Shao T, et al. UV Vis absorption spectra and 3D fluorescence spectra study of color change garnet with red fluorescence [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis,2020,40(7):2148-2152.
- [21] 刘春花,杨林,尹京武,等. 新疆库鲁克塔格兴地塔格 群中石榴石的矿物学特征研究[J]. 岩石矿物学杂 志,2011,30(2):234-242.
  Liu C H, Yang L, Yin J W, et al. Mineralogical characteristics of garnets from Xingditage Group of Kuruk Tag, Xinjiang Acta [J]. Petrologica et
- [22] 陈武,钱汉东.石榴石族宝石矿物的产状和成因[J]. 宝石和宝石学杂志,2000,2(4):33-37.
  Chen W,Qian H D. Genesis and occurrence of group of garnet gem mineral[J]. Journal of Gems & Gemmology, 2000,2(4):33-37.

Mineralogica, 2011, 30(2):234 - 242.

- [23] Irving A. A review of experimental studies of crystal/ liquid trace element partitionin [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1978, 42(6):743 – 770.
- [24] Pride C, Muecke G K. Rare earth element distributions among coexisting granulite facies minerals, Scourian Complex, NW Scotland [J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 1981, 76:463-471.
- [25] Gaspar M, Knaack C, Meinert L D, et al. REE in skarn systems: A LA – ICP – MS study of garnets from the Crown Jewel gold deposit [ J ]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2008, 72:185 – 205.
- [26] 刘晓菲,袁顺达,双燕,等. 湖南金船塘锡铋矿床石榴 子石原位 LA - ICP - MS 稀土元素分析及其意义
  [J]. 岩石学报,2014,30(1):163 - 177.
  Liu X F, Yuan S D, Shuang Y, et al. *In situ* LA - ICP - MS REE analyses of the skarn garnets from the Jinchuantang tin - bismuth deposit in Hunan Province, and their significance[J]. Acta Petrologica Sinica,2014,

30(1):163 - 177.

- [27] Boyd F R, Pearson D G, Hoal K O, et al. Garnet lherzolites from Louwrensia, Namibia: Bulk composition and *P/T* relations[J]. Lithos, 2004, 77(1-4):573-592.
- [28] Alessandra S, Simona Q, Federico B, et al. Fe<sup>2+</sup> O and Mn<sup>2+</sup> - O bonding and Fe<sup>2+</sup> - and Mn<sup>2+</sup> - vibrational properties in synthetic almandine - spessartine solid solutions[J]. European Journal of Mineralogy, 2004, 16 (5):801-808.
- [29] Hofmeister A M, Fagan T J, Campbell K M, et al. Single - crystal IR spectroscopy of pyrope - almandine garnets with minor amounts of Mn and Ca [ J ]. American Mineralogist, 1996, 81 (3-4);418-428.
- [30] Moore R K, White W B, Long T V. Vibrational spectra of the common silicates: I. The garnets [J]. American Mineralogist, 1971, 56:54 - 71.

 [31] 王奎仁,彭捷,杨学明,等. 我国某些砂卡岩型矿床中 石榴石的波谱学研究[J]. 安徽地质,1992(4):
 1-12.
 Wang K R, Peng J, Yang X M, et al. Spectroscopic study

of garnet in some skarn deposits in China[J]. Geology of Anhui Province, 1992(4):1 – 12.

- [32] 何谋春,洪斌,吕新彪.钙铝榴石 钙铁榴石的拉曼 光谱特征光[J].散射学报,2002,14(2):121.
  He M C, Hong B, Lü X B. The feature of Raman spectra of grossular - andradite [J]. Chinese Journal of Light Scattering,2002,14(2):121.
- [33] 向亭译. 浅析铬钒钙铝榴石的颜色成因[J]. 科学技术与工程,2012,12(30):7995-7998.
  Xiang T Y. Analysis of chrome vanadium grossular color genesis[J]. Science Technology and Engineering,2012, 12(30):7995-7998.

# Study on REE Distribution and Mineralogical Characteristics of Different Garnets by Electron Probe and Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry

JIA Yu - heng, QIAN Jian - ping\*

(College of Earth Sciences, Guilin University of Technology, Guilin 541006, China)

## HIGHLIGHTS

- (1) Isomorphic substitution affected the crystal structure of garnet. X ray powder diffraction analysis showed that the cell parameters of garnet with different colors had obvious differences.
- (2) The Raman spectra and UV Vis absorption spectra of garnets with different colors had good correspondence with their characteristic elements.
- (3) The LREE/HREE of garnet was less than 1, indicating that garnet had lattice preference for HREE.

#### ABSTRACT

**BACKGROUND**: Garnet is a common silicate mineral in metamorphic and magmatic rocks, and its isomorphism is very common. The existing data show that the color of garnet with different composition is quite different, but the relationship between the composition and color of garnet has not been systematically studied.

**OBJECTIVES**: To reveal the internal relationship and variation law of garnet composition, structure and color, and provide a basis for the summary and geological application of the mineralogical characteristics of garnet in different geological environments.

**METHODS**: Common red (G1), orange (G2), green (G3) and maroon (G4) garnet have been tested systematically by electron microprobe, inductively coupled plasma – mass spectrometry, X – ray powder crystal diffraction, Raman spectroscopy, infrared spectroscopy and ultraviolet – visible absorption spectroscopy.

**RESULTS**: The results showed that the samples of G1 and G4 contained more Fe (Fe<sup>3+</sup>: 0.24%, 0.24%), Fe<sup>2+</sup>: 1.01%, 0.89%). The samples of G2 contained higher Mn (2.76%), whereas the samples of G3 have higher Cr and V contents of  $3453 \times 10^{-6}$  and  $1458 \times 10^{-6}$ , respectively. Isomorphic substitution greatly affected the crystal structure of garnet. The cell parameters were a = 11.530 nm(G1), 11.563 nm(G2), 11.849 nm(G3) and 11.470nm(G4). Trace and rare earth elements in garnet can be used to indicate the source and formation process. The rare earth element analysis showed that the total rare earth elements of garnet were distributed unevenly, and the ratio of LREE/HREE was less than 1, with enriched heavy rare earth elements. The Eu/Eu\* ratio was less than 1, which was a negative Eu anomaly. Ce abnormalities of all samples were not obvious. G1 and G4 have Fe<sup>3+</sup> electronic transition absorption peak at 570nm. G2 has Mn<sup>2+</sup> electronic transition absorption peak near 460nm and 520nm, whereas G3 has Cr<sup>3+</sup> electronic transition absorption peaks at 690nm. The Raman spectra of garnet samples showed obvious differences in peak intensity and position, which also reflected the ubiquitous existence of isomorphism in these garnets. The ultraviolet - visible absorption spectra of these garnets showed high consistency with its color and characteristic elements. The absorption peaks of Fe<sup>3+</sup> in red and maroon samples at 570nm were related to the high content of Fe, while the characteristic absorption peaks of orange sample near 460 and 520nm belong to Mn<sup>2+</sup>, corresponding to the large amount of Mn (2.76%). A strong absorption peak was observed at 690nm in the green sample, which was caused by the transition of  $Cr^{3+}$  and the presence of trace element Cr  $(3453 \times 10^{-6})$ . The results showed that the color of garnet had a good correspondence with its composition and structure.

**CONCLUSIONS**: The color characteristics of garnet can be used as a typomorphic feature of minerals to indicate the existence of different characteristic elements. These methods can be used to study the isomorphism and color origin of garnet effectively.

KEY WORDS: garnet; isomorphic replacement; distribution of rare earth elements; mineralogy characteristics