

石榴石的拉曼光譜研究

劉學良 範建良 郭守國

華東理工大學材料學院 上海 200237

Abstract

It is difficult to distinguish between different species of monocrystalline garnets using only conventional gemmological instruments. This paper reports on Raman spectra testing and analysis on different species of monocrystalline garnets and grossular aggregates. It was found that regular Raman shifts due to Si-O_{Str} Si-O_{Bend} of [SiO₄] tetrahedron in garnets occurred with the change of type or content of metallic cations. It was concluded that this form of testing could be used to distinguish between different species of garnets. The Raman shifts of grossulars were also tested and analysed.

摘要

石榴石族礦物是由不同陽離子之間的類質同像替代形成六種主要的石榴石亞種，這些石榴石晶體形態基本相同，其物理性及化學性質差異較小，難以從礦物學特徵加以辨別。本文通過對石榴石族礦物的拉曼光譜測定和分析，得出石榴石中歸屬於[SiO₄]四面體Si-O_{Str}、Si-O_{Bend}引起的拉曼位移(A_g模)，會隨著金屬陽離子種類和數量的變化發生規律性偏移，據此可實現石榴石族礦物種屬的定量研究；另外對鈣鋁榴石集合體的拉曼位移也作了測試和分析。

關鍵字：石榴石，拉曼光譜，類質同像

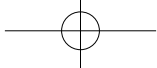
中圖分類號：O657

1. 前言

石榴石的化學通式可表示為X₃Y₂[SiO₄]₃，其中X為二價陽離子，主要為Mg²⁺、Fe²⁺、Mn²⁺、Ca²⁺；Y為三價陽離子，主要為Al³⁺、Fe³⁺、Cr³⁺、Ti³⁺、V³⁺，金屬陽離子間存在廣泛的類質同象代換，根據X、Y離子種類和含量的不同，可將石榴石分為鋁系(通式(Mg,Fe,Mn)₃Al₂[SiO₄]₃，包括鎂鋁榴石、鐵鋁榴石、錳鋁榴石)和鈣系(通式Ca₃(Al,Fe,Cr)₂[SiO₄]₃，包括鈣鋁榴石、鈣鐵榴石、鈣鉻榴石)。由於石榴石單晶體類質同像的普遍性，顏色的多樣性，物理化學性質的相近性，使得石榴石亞種間的常規鑒別存在一定的難度；另外，石榴石有時也呈集合體產出，如水鈣鋁榴石等。拉曼光譜技術是一種通過測試材料表面分子振動光譜來分析物質結構的光譜儀器，具有無損、簡便、有效的特點，但拉曼光譜在礦物學中的應用還處於起步階段，隨著各類礦物標準譜圖庫的建立和擴充，必將推動拉曼技術在礦物領域的應用。本文通過對石榴石族礦物拉曼光譜的測試和分析，得出不同石榴石礦物種的拉曼光譜特徵，並從理論上探討和分析石榴石族礦物拉曼位移的歸屬。

2. 樣品與測試條件

測試樣品包括鎂鋁榴石、鐵鋁榴石、錳鋁榴石、鈣鋁榴石、鈣鐵榴石的單晶體，以及綠色水鈣鋁榴石和黃色鈣鋁榴石多晶質集合體，樣品見圖1。其中鎂鋁榴石(圖1a)呈紫紅色調，鐵鋁榴石(圖1b)呈褐紅色調，錳鋁榴石(圖1c)呈棕紅色調，該三種石榴石的三價陽離子主要為Al³⁺，分別對應的二價陽離子主要為Mg²⁺、Fe²⁺、Mn²⁺，其中二



價陽離子間易發生類質同像代換；鈣鋁榴石(圖1d)呈黃色調，與一定量的 Al^{3+} 被 Fe^{3+} 取代有關，鈣鐵榴石(圖1e)呈綠色調，與部分 Fe^{3+} 被 Cr^{3+} 取代有關，其又稱翠榴石，該兩種石榴石的二價陽離子主要為 Ca^{2+} ，分別對應的三價陽離子主要為 Al^{3+} 、 Fe^{3+} ，其中三價陽離子間易發生類質同像代換；水鈣鋁榴石(圖1f)樣品為綠色和白色，綠色因含 Cr_2O_3 所致，本文測試點選取在綠色部

位；黃色鈣鋁榴石集合體(圖1g)樣品已經X射線螢光能譜的定量分析(其主要成分為 $\text{Ca}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$)，部分 Al^{3+} 被 Fe^{3+} 取代而致黃色。

拉曼光譜測定採用BTR111-785MiniRam拉曼光譜儀，其主要技術指標和測試條件為激發光源785nm，輸出功率>300mW，光柵1,200，光譜測定範圍200-1,500 cm^{-1} ，積分時間20,000ms，累計次數1。



圖1 各類石榴石族礦物

a-鎂鋁榴石，b-鐵鋁榴石，c-錳鋁榴石，d-鈣鋁榴石，e-鈣鐵榴石，f-水鈣鋁榴石，g-鐵鈣鋁榴石集合體

Fig. 1 Different species of garnets

a-pyrope, b-almandine, c-spessartine, d-grossular, e-andradite, f-hydrogrossular, g-grossular aggregate

3. 結果與討論

圖2a-h分別為鎂鋁榴石、鐵鋁榴石、錳鋁榴石、鈣鋁榴石、鈣鐵榴石，以及水鈣鋁榴石和黃色鈣鋁榴石多晶質集合體的拉曼光譜。在石榴石中與 $[\text{SiO}_4]$ 四面體相關的拉曼位移及其分佈為： Si-O 伸縮振動(Si-O_{str})產生的拉曼位移在800-1,200 cm^{-1} ， Si-O 彎曲振動

($\text{Si-O}_{\text{Bend}}$)產生的拉曼位移在400-650 cm^{-1} ，而 $[\text{SiO}_4]$ 旋轉振動($\text{R}(\text{SiO}_4)^{4-}$)產生的拉曼位移小於400 cm^{-1} 。根據石榴石中各振動模式，以不可約表示為 $\Gamma = 3\text{A}_{1g} + 5\text{A}_{2g} + 8\text{E}_g + 14\text{F}_{1g} + 14\text{F}_{2g} + 5\text{A}_{1u} + 5\text{A}_{2u} + 10\text{E}_u + 17\text{F}_{1u} + 16\text{F}_{2u}$ ，其中 A_{1g} 、 E_g 、 F_{2g} 為拉曼活性^[2]，並將石榴石族礦物產生的拉曼位移進行指派，見表1。

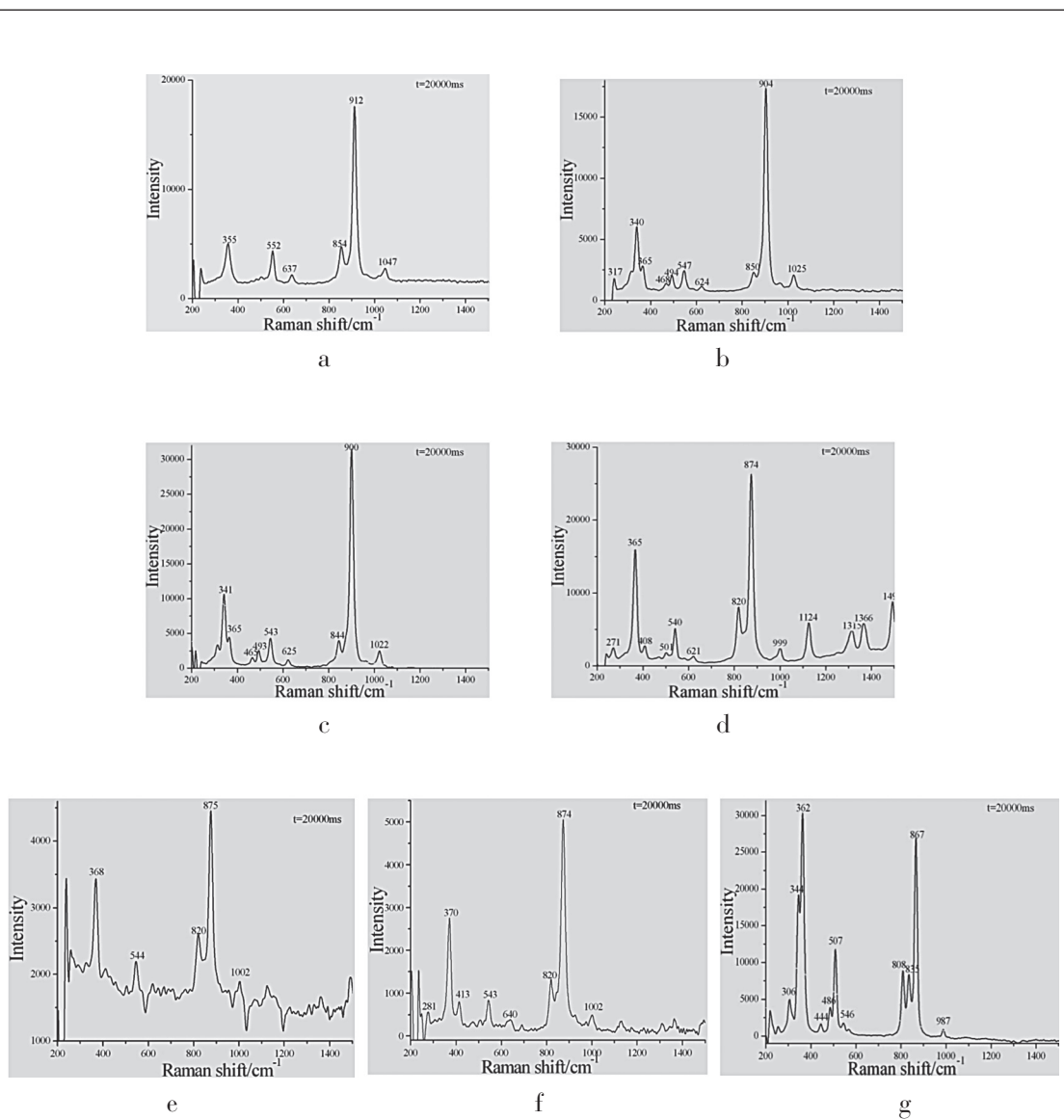
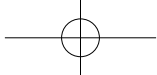


圖2 各類石榴石族礦物的拉曼光譜

a-鎂鋁榴石，b-鐵鋁榴石，c-錳鋁榴石，d-鈣鋁榴石，e-鈣鐵榴石，f-水鈣鋁榴石，g-鐵鈣鋁榴石集合體

Fig. 2 Raman spectra of different garnets

a-pyrope, b-almandine, c-spessartine, d-grossular, e-andradite, f-hydrogrossular, g-grossular aggregate

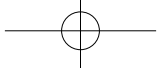


表1 各類石榴石族礦物的拉曼活性模及其指派

Table 1 Mode assignments and symmetries of the Raman active modes of garnets

		Si-O _{Str}		Si-O _{Bend}		R(SiO ₄) ⁴⁻	
		A _{1g}	E _g +F _{2g}	A _{1g}	E _g +F _{2g}	A _{1g}	E _g +F _{2g}
石榴石 單晶體	鎂鋁榴石	912	1047、854	552	637	355	/
	鐵鋁榴石	904	1025、850	547	624、494、468	340	366、317
	錳鋁榴石	900	1022、844	543	624、493、463	341	365、313
	鈣鋁榴石	874	999、820	540	621、501	365	408、271
	鈣鐵榴石	867	987、835、808	507	546、486、444	362、344	306
多晶質 集合體	水鈣鋁榴石	875	1002、820	544	/	368	/
	鐵鈣鋁榴石	874	820	543	640	370	413、281

石榴石族礦物為狀矽酸鹽，[SiO₄]四面體以孤立形式存在，[SiO₄]四面體之間由[XO₈]六面體和[YO₆]八面體聯結，石榴石族礦物的晶體結構見圖3^[2]。石榴石晶體結構很緊密，各方向的鍵力相近。以下根據陽離子X²⁺、Y³⁺的不同對石榴石族礦物進行分類討論。

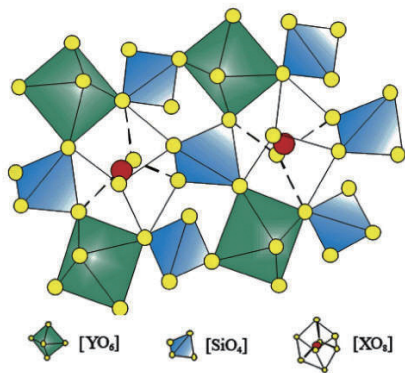
圖3 石榴石族礦物的晶體結構圖^[2]

Fig. 3 Crystal structure of garnet

(1)Y³⁺離子相同，而X²⁺離子不同。將表1鎂鋁榴石、鐵鋁榴石、錳鋁榴石和鈣鋁榴石中歸屬於Si-O_{Str}、Si-O_{Bend}、R(SiO₄)⁴⁻的拉曼位

移(A_{1g}模)進行對比，並根據各石榴石的晶格常數得圖4。從拉曼位移與晶格常數關係圖可知，歸屬於Si-O_{Str}的拉曼位移隨著晶格常數的增大明顯向短波方向偏移，如從鎂鋁榴石的912cm⁻¹降低到鈣鋁榴石的874cm⁻¹，偏移了38cm⁻¹；歸屬於Si-O_{Bend}的拉曼位移隨著晶格常數的增大向短波方向偏移，從鎂鋁榴石的552cm⁻¹降低到鈣鋁榴石的540cm⁻¹，偏移了12cm⁻¹。由於石榴石晶格常數的增大與X²⁺晶格位置處的二價陽離子半徑的增大有關，二價陽離子處於[XO₈]六面體中，隨著X²⁺離子半徑的增大(離子半徑大小：Ca²⁺>Mn²⁺>Fe²⁺>Mg²⁺)，[XO₈]六面體也相應增大，使得與其相連的Si-O鍵鍵能的下降，由於歸屬於Si-O_{Str}、Si-O_{Bend}的拉曼位移與Si-O鍵的鍵能成正比，鍵能降低，因此歸屬於Si-O_{Str}、Si-O_{Bend}的拉曼位移向短波方向偏移。而R(SiO₄)⁴⁻所產生的拉曼位移不以晶格常數的變化呈現一定的規律性，說明歸屬於R(SiO₄)⁴⁻的拉曼位移發生偏移除了與Si-O鍵的鍵能有關外，還與X²⁺離子對O²⁻的吸引作用有關。

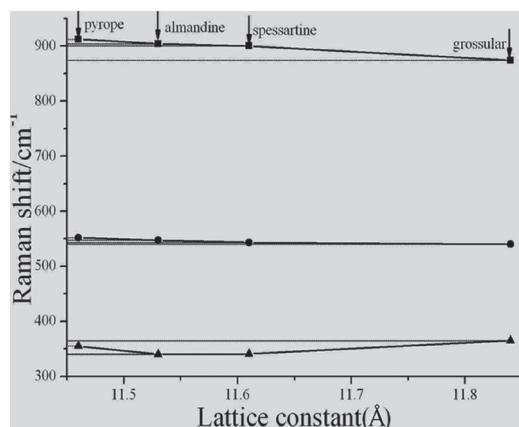
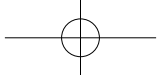


圖4 拉曼位移與晶格常數的關係

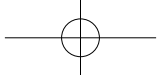
Fig. 4 The relationship between Raman shifts and lattice constant

(2) X^{2+} 離子相同，而 Y^{3+} 離子不同。根據表1中鈣鋁榴石和鈣鐵榴石所產生的拉曼位移可知，歸屬於 $Si-O_{Str}$ 、 $Si-O_{Bend}$ 的拉曼位移 (A_{1g} 模) 隨著 Y^{3+} 離子半徑的增大 (離子半徑大小: $Fe^{3+} > Al^{3+}$) 明顯向短波方向偏移，其中與 $Si-O_{Str}$ 相關的拉曼位移從鈣鋁榴石的 $874cm^{-1}$ 降低至鈣鐵榴石的 $867cm^{-1}$ ，與 $Si-O_{Bend}$ 相關的拉曼位移從鈣鋁榴石的 $540cm^{-1}$ 降低至鈣鐵榴石的 $507cm^{-1}$ ，說明隨著 Y^{3+} 離子的增大， $[YO_6]$ 八面體也相應增大，促使與其相連的 $Si-O$ 鍵能的下落，致使歸屬於 $Si-O_{Str}$ 、 $Si-O_{Bend}$ 的拉曼位移隨著 Y^{3+} 離子半徑的增大向短波方向偏移；兩者 $R(SiO_4)^4$ 所產生的拉曼位移基本相同，說明其主要影響因素除了與 Y^{3+} 離子的半徑大小外，還與 Y^{3+} 對 O^{2-} 的吸引作用有關；另外，在其他石榴石的拉曼光譜中， $Si-O_{Str}$ 產生的拉曼位移左側均只存在一個肩峰， $Si-O_{Bend}$ 所產生的拉曼位移無肩峰，而在鈣鐵榴石的拉曼光譜中， $Si-O_{Str}$ 產生的拉曼位移 $867cm^{-1}$ 左側存在兩個肩峰 $808cm^{-1}$ 、 $835cm^{-1}$ ，

$Si-O_{Bend}$ 所產生的拉曼位移 $362cm^{-1}$ 的左側存在一個肩峰 $344cm^{-1}$ ，肩峰的產生與鈣鐵榴石中部分 Fe^{3+} 被 Cr^{3+} 取代有關， Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 的共同存在使得 $[SiO_4]$ 四面體有兩個不同畸變的晶體結構，由於 Cr^{3+} 離子半徑較 Fe^{3+} 大，根據推定，拉曼位移 $808cm^{-1}$ 、 $344cm^{-1}$ 應與 Cr^{3+} 的存在有關。

綠色水鈣鋁榴石的主要化學成份分子式為 $Ca_3Cr_2(SiO_4)_{3-x}(OH)_{4x}$ ，其中 OH 陰離子的加入使其主要成分略有變化， OH 進入晶格越多， $[SiO_4]$ 四面體就越少；黃色鈣鋁榴石集合體與鈣鋁榴石單晶體具有相同的主要組分，且有少量的鐵離子替代，呈集合體形式。從水鈣鋁榴石、黃色鈣鋁榴石集合體和鈣鋁榴石單晶體的拉曼光譜對比可知，三者的特徵拉曼位移基本相同，如歸屬於 $Si-O_{Str}$ 的拉曼位移處於 $874-875cm^{-1}$ ，且在該拉曼位移的左側均存在肩峰 $820cm^{-1}$ ； $Si-O_{Bend}$ 產生的拉曼位移處於 $540-544cm^{-1}$ ； $R(SiO_4)^4$ 產生的拉曼位移處於 $365-370cm^{-1}$ 。因此可說明， OH 陰離子對與 $[SiO_4]$ 四面體相關的 $Si-O_{Str}$ 、 $Si-O_{Bend}$ 和 $R(SiO_4)^4$ 影響較小，三者同屬於鈣鋁榴石系列礦物。

從上所述，石榴石族礦物中金屬陽離子存在普遍的類質同像替代，使得石榴石族礦物的特徵拉曼位移有一定的變化範圍。根據石榴石中歸屬於 $[SiO_4]$ 四面體 $Si-O_{Str}$ 、 $Si-O_{Bend}$ 引起的拉曼位移 (A_{1g} 模)，會隨著金屬陽離子種類和數量的變化發生規律性偏移，因而可作為各石榴石礦物種之間具有鑒定意義的特徵拉曼位移，分別為：鎂鋁榴石在 $912cm^{-1}$ 、 $552cm^{-1}$ 、 $355cm^{-1}$ 附近；鐵鋁榴石在 $904cm^{-1}$ 、 $547cm^{-1}$ 、 $340cm^{-1}$ 附近；錳



鋁榴石在 900cm^{-1} 、 543cm^{-1} 、 341cm^{-1} 附近；鈣鋁榴石系列在 874cm^{-1} 、 543cm^{-1} 、 368cm^{-1} 附近；鈣鐵榴石在 867cm^{-1} 、 507cm^{-1} 、 370cm^{-1} 附近，而鈣鋁榴石集合體的特徵拉曼位移相對於單晶鈣鋁榴石略有位移，位於 $874\text{--}875\text{cm}^{-1}$ 、 $543\text{--}544\text{cm}^{-1}$ 、 $368\text{--}370\text{cm}^{-1}$ 附近。

4. 結論

通過對各類石榴石單晶礦物、水鈣鋁榴石和鐵鈣鋁榴石集合體的拉曼光譜測試和分析，得出石榴石中歸屬於 $[\text{SiO}_4]$ 四面體 Si-O_{Str} 、 $\text{Si-O}_{\text{Bend}}$ 引起的拉曼位移(A_{1g} 模)，會隨著金屬陽離子種類和數量的變化發生規律性偏移，其拉曼位移可作為各石榴石礦物種的鑒定依據，其數值分別為鎂鋁榴石在 912cm^{-1} 、 552cm^{-1} 、 355cm^{-1} 附近；鐵鋁榴石在 904cm^{-1} 、 547cm^{-1} 、 340cm^{-1} 附近；錳鋁榴石在 900cm^{-1} 、 543cm^{-1} 、 341cm^{-1} 附近；鈣鋁榴石在 874cm^{-1} 、 543cm^{-1} 、 368cm^{-1} 附近；鈣鐵榴石在 867cm^{-1} 、 507cm^{-1} 、 370cm^{-1} 附近。水鈣鋁榴石和鐵鈣鋁榴石集合體與鈣鋁榴石單晶礦物的拉曼光譜略有偏移。

參考文獻

- [1] 範建良，毛薦，郭守國。一種酷似黃色翡翠的鈣鋁榴石的檢測。中國寶石，60(1)，2007：92-93
- [2] 潘兆櫓。結晶學及礦物學。地質出版社，1998
- [3] B.A. Kolesov, C.A. Geiger. Raman Spectra of Silicate Garnets. Phys Chem Minerals，25，1998:142-151
- [4] 範建良，郭守國，劉學良等。顯微拉曼光譜在翡翠檢測中的應用。應用鐳射，27(1)，2007：21-24

作者簡介：劉學良，男，從事寶石材料改善、材料教學與科研及寶石檢測工作

聯系方式：上海市梅隴路130號395#，華東理工大學寶石檢測中心 200237

Email：xliu@ecust.edu.cn

Tel: 021-64250882