

日本彩虹石榴石的矿物学特征研究

雷佳莉¹, 白峰¹, 凌潇潇²

(1. 中国地质大学(北京)珠宝学院, 北京 100083; 2. 中国科学院地质与地球物理研究所 岩石圈演化国家重点实验室, 北京 100029)

摘要: 利用带能谱仪的扫描电镜、电子探针、傅立叶红外光谱仪和激光拉曼光谱仪对日本奈良县吉野郡天川村彩虹石榴石样品进行了矿物结构、化学组成及光谱学特征的研究, 分析彩虹效应成因, 推测其形成环境。背散射图像可见深浅不一的条带交互排列, 能谱半定量分析显示, 浅灰色条带元素组成与较纯的钙铁榴石一致, 深灰色条带元素组成为含 Al 的钙铁榴石, 两者互层形成薄层结构, 这种特殊结构使光发生干涉和衍射作用从而产生彩虹效应。电子探针测试确定日本彩虹石榴石主体成分接近纯钙铁榴石。在彩虹色矿物表面(简称彩虹面), 垂直的薄层结构构成衍射光栅, 使入射光产生光栅衍射, 而平行彩虹面生长的薄层使入射光发生干涉作用, 两种作用产生的光波结合形成彩虹色。日本彩虹石榴石的反射红外光谱中可见[SiO₄]峰位以及受少量 Al—O 结构影响的 Fe—O 结构峰位, 其红外光谱特征与含有少量 Al 的钙铁榴石结构对应。激光拉曼光谱测试发现 Al 含量高的部分较 Al 含量低(或无)的部分峰位向高频方向移动 2 cm⁻¹, 整体谱学特征与钙铁榴石特征一致。日本彩虹石榴石具有钙铁榴石和铝含量较高的钙铁榴石交互排列的结构, 据此推测其在富 Fe 贫 Al 的环境中形成。

关键词: 彩虹效应; 钙铁榴石; 薄层结构; 干涉; 衍射

中图分类号: P575; P578.94⁺7

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2019)05-0733-10

Mineralogical characteristics of Japanese rainbow garnet

LEI Jia-li¹, BAI Feng¹ and LING Xiao-xiao²

(1. School of Gemology, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China; 2. State Key Laboratory of Lithospheric Evolution, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China)

Abstract: The mineral structure, chemical compositions and spectral characteristics of rainbow garnet samples from Tenkawa, Yoshino area, Nara Prefecture, Japan, were studied by Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive Spectrometer, Electron Microprobe, Fourier Transform Infrared Spectrometer and Laser Raman Spectrometer. In this paper, the authors analyzed the factors responsible for the rainbow effect and interpreted rainbow garnet's formation environment. The backscattering image shows stripes of different shades, the semi-quantitative analysis of the energy spectrum proves that the elemental composition of light gray stripe is the same as that of pure andradite, and the dark gray stripe's elemental composition likes that of Al-containing andradite. The two components form a lamellae structure, which causes interference and diffraction of light to produce a rainbow effect. Electron microprobe analysis makes sure that the main component of Japanese rainbow garnet is close to that of pure andradite. On the surface of the iridescent mineral (rainbow face), the vertical lamellae structure forms a diffraction grating, which causes the incident light to undergo grating diffraction. The lamellae of parallel rainbow growth cause

收稿日期: 2019-03-18; 接受日期: 2019-08-01; 编辑: 尹淑苹

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41773047)

作者简介: 雷佳莉(1994-), 女, 汉族, 硕士研究生, 材料工程专业, E-mail: lejil@cugb.edu.cn; 通讯作者: 白峰(1971-), 男, 汉族, 博士, 副教授, 宝石学和矿物材料专业, E-mail: baifengbj@163.com。

interference of incident light. The light waves generated by the above two actions combine to form the iridescent color. The $[\text{SiO}_4]$ peak position and the Fe—O peak position are affected by a small amount of Al—O structure in the reflection infrared spectrum, which proves that the infrared spectrum characteristics of the Japanese rainbow garnet correspond to those of the andradite structure containing a small amount of Al. The laser Raman spectroscopy test reveals that the peak position of the high Al moves 2 cm^{-1} in the high frequency direction compared with that of the less Al content (or none), and the overall spectral characteristics are consistent with the structural features of the andradite. Japanese rainbow garnet is intercalated with andradite and Al-bearing andradite. It is inferred that it was formed in an environment rich in Fe and depleted in Al.

Key words: rainbow effect; andradite; lamellae structure; interference; diffraction

Fund support: National Natural Science Foundation of China(41773047)

石榴石广泛分布在各类岩石当中,区域变质岩、接触变质岩带中都可见到石榴石(张蓓莉, 2006)。天然石榴石的颜色丰富多彩,其色调占满了除蓝色以外的所有七彩色系,常见有红色、桔红色、橙黄色、绿色、紫红色、黑色等(韦及, 1995),但这些常见石榴石基本都为单色调。不同于常见石榴石,彩虹石榴石可以呈现多种色调。彩虹石榴石指表面具有彩虹般颜色的一类石榴石,在同一晶面上出现多种色调或者同一晶面基本为纯色调而不同晶面色调不一(Hainschwang and Notari, 2006)。

目前世界上彩虹石榴石发现数量少,报道的产地只有美国、墨西哥和日本3条彩虹石榴石矿脉(Ingerson and Barksdale, 1943; Badar and Akizuki, 1997; Hainschwang and Notari, 2006; 彭艳菊等, 2008a)。1934年,在美国内华达州的Adelaide矿区首次发现彩虹石榴石(Akizuki *et al.*, 1984)。紧接着1954年于墨西哥索诺拉州的方解石矿山中也发现了彩虹石榴石(Badar and Akizuki, 1997),并且墨西哥产出的彩虹石榴石因其较高的品质、绚丽的外表而闻名于世。日本彩虹石榴石发现时间最晚,于2004年在奈良县天川村的一个磁铁矿附近被矿物搜集者们发现,但是最初采集的石榴石品质较差,之后采样人员沿着矿脉在深5 m处找到彩虹效应较明显的石榴石,从此日本宝石级彩虹石榴石开始在市场上流通(Hainschwang and Notari, 2006)。日本彩虹石榴石不同于其他产地的彩虹石榴石,同一晶面多呈现纯色,不同晶面颜色各异,并且其彩虹效应成因复杂(Hainschwang and Notari, 2006; 彭艳菊等, 2008a)。因天川村这条矿脉目前处于停产状态,市面流通的彩虹石榴石多为发现初期开采,所以对此地彩虹石榴石的研究相对匮乏。

前人主要采用光学显微镜和电子显微镜从结构

上对彩虹石榴石进行了研究(Hirai and Nakazawa, 1982; Akizuki *et al.*, 1984; Hirai and Nakazawa, 1986),化学组成是否对彩虹效应产生影响目前尚不清楚,特别是其光谱学特征亦不明朗。本文选择市面上独特并少见的日本彩虹石榴石为研究对象,采用带能谱仪的电子显微镜对彩虹石榴石的显微结构和元素组成进行分析,使用电子探针确定日本彩虹石榴石的化学成分,并通过拉曼光谱仪和红外光谱仪对其光谱学特征进行探索,试图进一步研究矿物成分及结构特征对石榴石彩虹效应的影响。

1 样品描述

本次研究的彩虹石榴石产自日本奈良县吉野郡天川村(Hainschwang and Notari, 2006),样品整体约为 $3\text{ cm} \times 2.5\text{ cm} \times 2.5\text{ cm}$ 的石榴石晶簇(图1a、1b)。石榴石颗粒结晶形态较好,主要为菱形十二面体,晶体颗粒大小不一,有些直径可达7 mm,而有些小至约3 mm。

晶簇中的石榴石颗粒表面可见彩虹效应,主要有红棕色、黄色和绿色3种颜色(图1d、1e、1f),但是本次研究中石榴石样品彩虹效应较弱。呈现彩虹效应的晶体表面平整光滑,未见凹坑与不平整处。普通石榴石表面具有玻璃光泽,而研究样品有彩虹颜色,表面呈现金属光泽。将晶簇破坏后可见石榴石断口呈油脂光泽,无解理,样品透明。在破碎样品中,垂直彩虹面观察可见明显的晶纹现象(图1c)。

具有彩虹效应的样品表面颜色分布不均匀。红棕色晶体表面金属感最明显(图1d),红色、橙红色、黄色混杂在一起呈现出肉眼可见的红棕色;黄色颗粒表面主体呈现黄色(图1e),但有些部位黄色深且浓而有些部位黄色较淡;绿色样品表面(图1f)整体

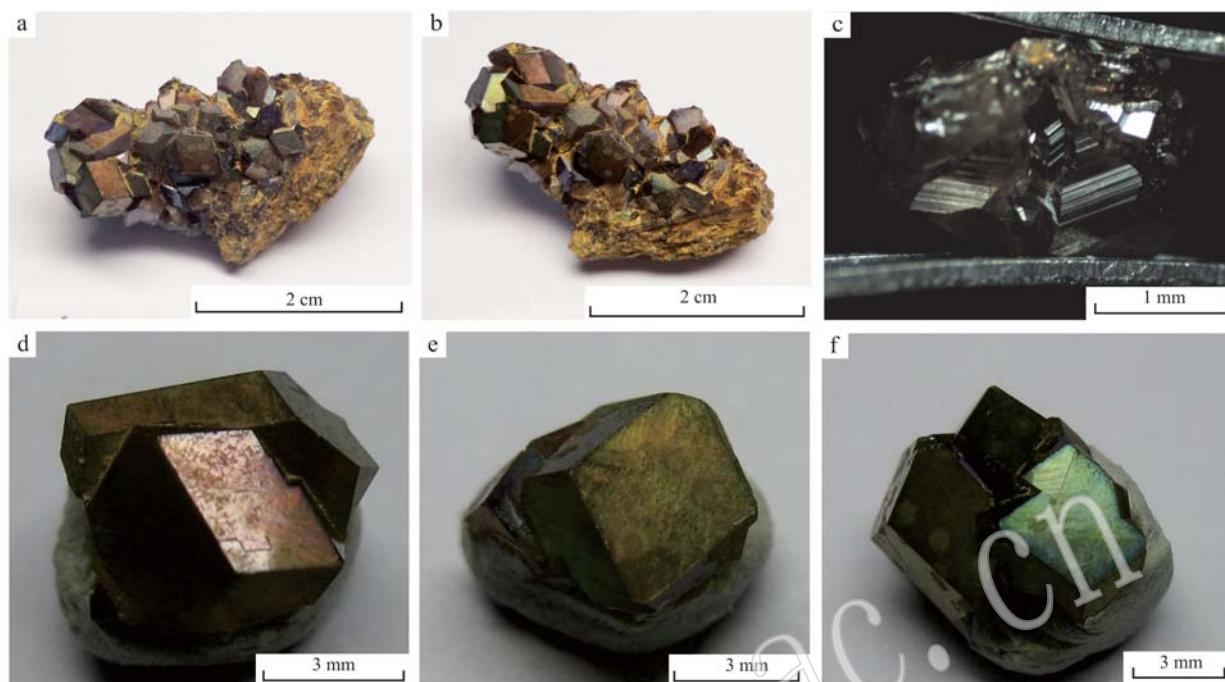


图1 日本彩虹石榴石样品图片

Fig. 1 Photos of Japanese rainbow garnet samples

a、b—日本彩虹石榴石晶簇；c—垂直彩虹面可见晶纹（反射光）；d、e、f—红棕色、黄色、绿色的彩虹面

a、b—Japanese rainbow garnet cluster; c—vertical rainbow surface visible crystal grain (reflect light); d, e, f—red-brown, yellow, green rainbow face

为绿色，但夹杂有弱黄色，边缘甚至可见蓝紫色分布。转动样品，彩虹面色调并不发生改变，只是颜色的深浅发生变化。

2 实验方法

使用扫描电子显微镜(SEM)、能谱仪(EDS)、电子探针(EMPA)、傅立叶变换红外光谱仪和激光拉曼光谱仪对彩虹石榴石的结构特征与元素种类、化学成分含量以及谱学特征进行了分析研究。

扫描电镜实验和能谱测试在中国科学院地质与地球物理研究所使用日立台式电镜 TM4000 和牛津能谱仪完成。样品表面镀金导电层，加速电压 15 kV，发射电流 122 μA 。

电子探针(EMPA)测试在中国科学院地质与地球物理研究所完成，所用仪器为日本 JEOL 公司的高精度 JXA-8100 电子探针。实验条件为：加速电压 15 kV，束流 20 nA，束斑直径 5 μm 。实验测试了 Na、Mg、Al、Si、K、Ca、Ti、Cr、Mn、Fe、Ni 共 11 种元素，元素峰位测试时间为 10 s，检测限在 0.05% ~ 0.06% 之间，所有数据都经过了 ZAF 程序校正。

傅立叶红外测试通过反射法进行测试，在中国地质大学(北京)珠宝学院宝石研究实验室完成，仪器型号为德国布鲁克公司产的 Tensor27 傅立叶变换红外光谱仪。测试条件为：扫描电压 85 ~ 265 V，分辨率 4 cm^{-1} ，光栅 6 mm，测试波长范围 200 ~ 2 000 cm^{-1} ，扫描信号累加 32 次。

激光拉曼光谱测试在中国地质大学(北京)珠宝学院宝石研究实验室完成，仪器型号为日本 HORIBA 公司生产的 HR-Evolution 显微拉曼光谱仪。实验条件为：激发光源波长 532 nm，输出功率 100%，累计扫描时间 1 ~ 2 s，激光束斑直径约 1 μm 。

3 实验结果及分析

3.1 背散射图像和能谱分析

对表面为红棕色、黄色、绿色的彩虹石榴石面以及垂直于彩虹面的样品表面进行扫描电镜分析，获得背散射图像(BSE)(图2)。由背散射图像可见，无论是呈现不同颜色的彩虹面还是垂直于彩虹面的表面都可见薄层状结构，该结构为较宽的浅色条带和较窄的深色条带交互而成。

整体来看,表面为红棕色、黄色、绿色的彩虹面薄层结构中薄层厚度较大(图2a、2b、2c),深色条带为 $1\sim 4\ \mu\text{m}$,浅色条带一般为 $10\sim 20\ \mu\text{m}$ 。而垂直于彩虹面的样品表面观察到的薄层厚度较小(图2d):深色薄层条带基本在 $0.9\sim 1.0\ \mu\text{m}$ 之间;浅色条带宽度 $3\sim 5\ \mu\text{m}$ 不等,图中最窄处为 $3.5\ \mu\text{m}$,最宽处可达 $8.5\ \mu\text{m}$ 。浅色条带层与层之间厚度不均,而同一薄层上厚度分布也存在差异。结合能谱仪对样品进行半定量化学成分分析,随机抽取BSE图像(图2)中点位进行统计,结果(表1)显示:浅色条带基本无Al或少部位含Al且含量较少可忽略不计, Fe_2O_3 的平均含量在30%左右, SiO_2 含量平均为36%,CaO含量平均值34%。与浅色条带相比,深色条带 Al_2O_3 含量在2.3%~3.1%之间,平均3%; Fe_2O_3 含量在25%~28%之间,平均27%,与浅色条带相比减少了约3%; SiO_2 和CaO含量与浅色条带基本一致。

背散射图中的深色条带更加富Al、贫Fe,浅色

条带区域富Fe、无(或少)Al,Fe和Al呈现反比关系。宽度大的浅色条带其元素组成与较纯的钙铁榴石 $\text{Ca}_3\text{Fe}_2[\text{SiO}_4]_3$ 一致,颜色较深的窄条带元素组成与含有少量Al的钙铁铝榴石 $\text{Ca}_3[\text{Fe,Al}]_2[\text{SiO}_4]_3$ 接近。

3.2 电子探针分析

依据前文背散射图像(图2)以及能谱的半定量分析得到,日本彩虹石榴石元素组成与含铝的钙铁榴石一致,深色条带较浅色条带含Al量略高。为定量探究日本彩虹石榴石的主要化学成分,使用电子探针针对石榴石主体——背散射图中浅灰色部分进行测试(图2),以准确确定日本彩虹石榴石主体的化学成分。

测试点数6个,结果如表2所示(低于检测限数据未列入)。测试数据显示,不同色彩彩虹面主量元素基本一致,差异甚微。其中 SiO_2 含量在35.78%~36.79%之间,CaO含量33.60%~33.93%,FeO

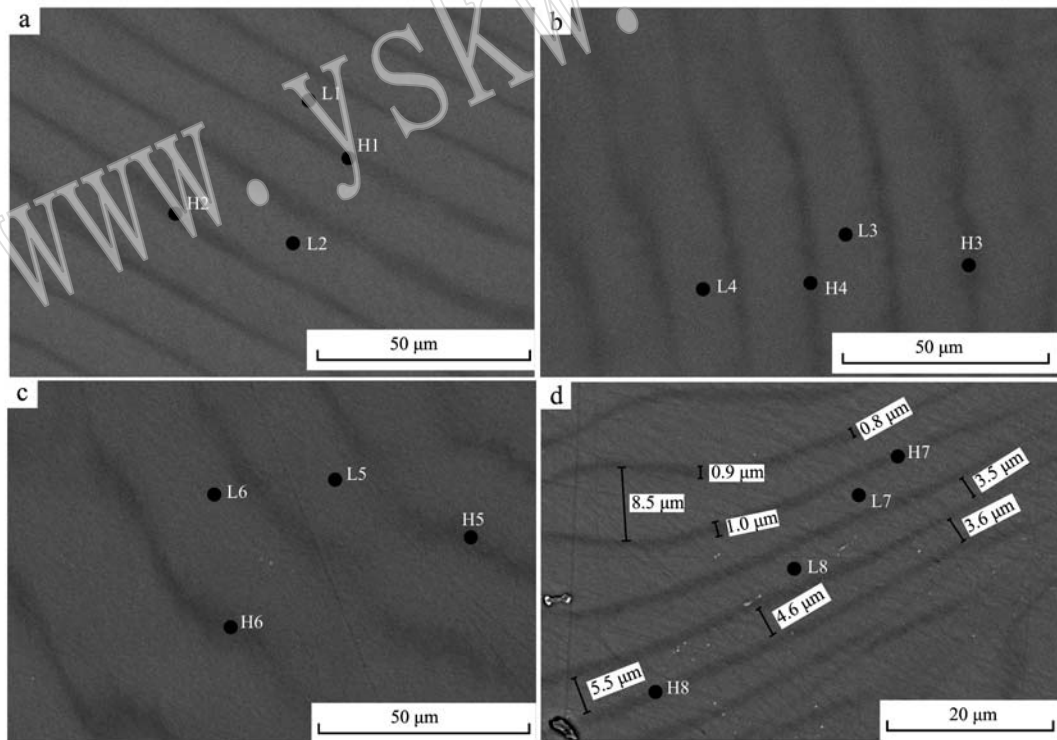


图2 彩虹石榴石背散射图像(标注点位为能谱半定量分析测试位置)

Fig. 2 Back scattering images of rainbow garnet samples (the marked points are the semi-quantitative analysis test position of the energy spectrum)

a—彩虹面为红棕色样品; b—彩虹面为黄色样品; c—彩虹面为绿色样品; d—垂直于彩虹面样品表面

a—sample of a red-brown rainbow face; b—sample of a yellow rainbow face; c—sample of a green rainbow face; d—vertical to the surface of the rainbow sample

表 1 能谱仪半定量分析结果

$w_B/\%$

Table 1 Semi-quantitative analysis of energy spectrometer

样品	深色条带								浅色条带							
	H1	H2	H3	H4	H5	H6	H7	H8	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8
SiO ₂	36.3	36.1	36.0	35.7	35.5	35.9	34.9	36.0	35.5	36.9	36.2	36.1	35.6	35.3	34.5	36.5
CaO	34.6	35.1	34.3	35.1	34.5	34.3	35.5	34.5	34.7	33.7	33.7	33.6	34.1	33.2	34.9	33.3
Fe ₂ O ₃	26.7	25.7	27.3	26.5	27.4	26.9	26.7	27.2	29.8	29.4	28.7	30.3	29.4	31.5	30.6	30.2
Al ₂ O ₃	2.4	3.1	2.4	2.7	2.6	2.9	2.9	2.3	-	-	1.4	-	0.9	-	-	-

含量 26.31% ~ 27.03%，Al₂O₃ 含量 0.83% ~ 1.38%。利用 GeoKit 软件(路远发, 2004)对数据进行了晶体化学式以及端员组分的计算, 结果见表 2 和表 3, 并将端员组分的计算结果投在钙铁榴石

(And)-钙铝榴石(Gro)-其他(锰铝榴石 Spe + 铁铝榴石 Alm + 镁铝榴石 Pyr)成分的三角图中(图 3)。依据投图结果和化学式的计算得出, 日本彩虹石榴石成分以钙铁榴石为主, 含有少量钙铝榴石成分。

表 2 日本彩虹石榴石电子探针测试主量元素分析结果 $w_B/\%$

Table 2 Electron microprobe analyses of main elements in Japanese rainbow garnet

样品	红棕色表面			黄色表面		绿色表面	
	R-1	R-2	R-3	Y-1	G-1	G-2	
SiO ₂	36.79	35.78	36.23	36.56	36.71	36.28	
TiO ₂	-	-	-	0.06	0.05	0.06	
Al ₂ O ₃	1.38	1.20	0.83	1.13	1.03	1.21	
FeO ^T	26.31	26.70	27.03	26.85	26.86	26.58	
MnO	0.25	0.23	0.24	0.28	0.23	0.31	
MgO	0.10	0.11	0.08	0.04	0.05	0.06	
CaO	33.93	33.60	33.64	33.77	33.67	33.92	
Total	98.76	97.61	98.04	98.69	98.60	98.41	
Si	3.02	3.03	3.01	3.02	3.03	3.01	
Ti	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Al	0.13	0.12	0.08	0.11	0.10	0.12	
Fe ³⁺	1.81	1.87	1.88	1.85	1.85	1.84	
Fe ²⁺	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Mn	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	
Mg	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	
Ca	2.99	3.01	3.00	2.99	2.98	3.01	
And	89.90	92.10	93.26	92.35	92.72	90.87	
Gro	9.13	6.91	5.86	6.83	6.53	8.20	
其他	0.97	0.99	0.87	0.81	0.75	0.94	

注：以 12 个氧原子为基础进行计算。

表 3 各探针点对应的晶体化学式

Table 3 Chemical formula of each testing point according to EMPA

测试点	晶体化学式
R-1	(Ca _{2.99} , Mn _{0.02} , Mg _{0.01}) _{3.02} (Fe _{1.81} , Al _{0.13}) _{1.94} Si _{3.02} O ₁₂
R-2	(Ca _{3.01} , Mn _{0.02} , Mg _{0.01}) _{3.04} (Fe _{1.87} , Al _{0.12}) _{1.99} Si _{3.03} O ₁₂
R-3	(Ca _{3.00} , Mn _{0.02} , Mg _{0.01}) _{3.03} (Fe _{1.88} , Al _{0.08}) _{1.96} Si _{3.01} O ₁₂
Y-1	(Ca _{2.99} , Mn _{0.02}) _{3.01} (Fe _{1.85} , Al _{0.11}) _{1.96} Si _{3.02} O ₁₂
G-1	(Ca _{2.98} , Mn _{0.02} , Mg _{0.01}) _{3.01} (Fe _{1.85} , Al _{0.10}) _{1.95} Si _{3.03} O ₁₂
G-2	(Ca _{3.01} , Mn _{0.02} , Mg _{0.01}) _{3.04} (Fe _{1.84} , Al _{0.12}) _{1.96} Si _{3.01} O ₁₂

注：以 12 个氧原子为基础进行计算。

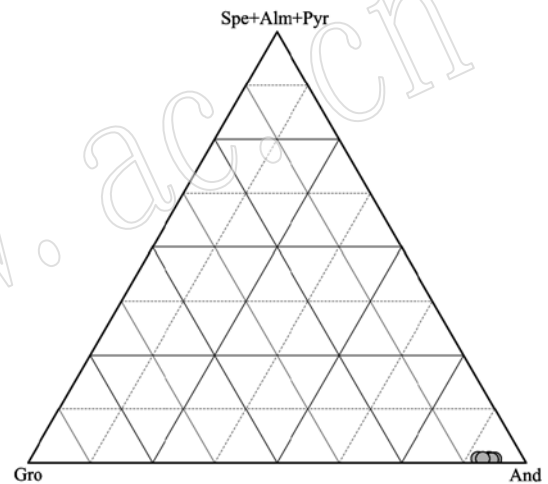


图 3 日本彩虹石榴石端员组分三角图

Fig. 3 Triangle diagram of end-members of Japanese rainbow garnet

And—钙铁榴石; Gro—钙铝榴石; Spe—锰铝榴石;
Alm—铁铝榴石; Pyr—镁铝榴石
And—andradite; Gro—grossular; Spe—spessartite;
Alm—almandine; Pyr—pyrope

3.3 傅立叶红外光谱分析

选择表面呈现红棕色、黄色、绿色 3 种不同颜色的石榴石平面进行红外反射光谱分析。每个样品进行多次测试, 测试结果基本一致, 对比不同颜色样品的红外光谱图(图 4)可见, 在 518、585、811、835 (837)cm⁻¹等处显示与[SiO₄]有关的吸收峰, 但 945 (946)cm⁻¹峰位较标准钙铁榴石中[SiO₄]峰位 930 cm⁻¹向高频方向移动, 说明晶胞参数中含有比 Fe³⁺半径小的阳离子, 使得谱带频率加大(罗跃平等, 2015); 与 Fe—O 有关的吸收峰为 441、478 cm⁻¹, 在本次测试中可见 445、479 cm⁻¹处显示吸收峰, 与标

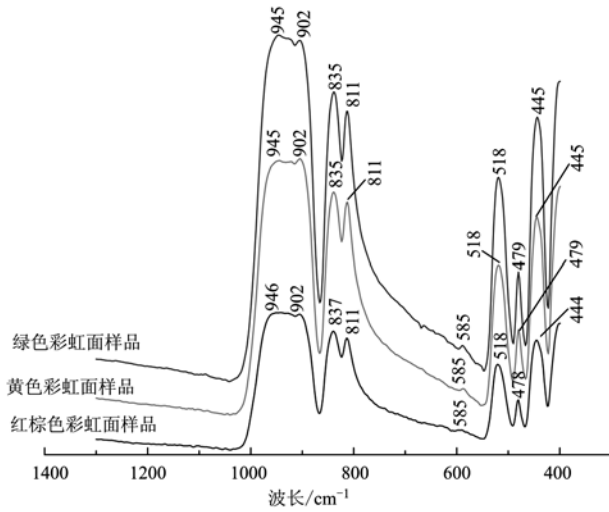


图4 彩虹石榴石红外光谱图
Fig. 4 Infrared spectra of rainbow garnet

准值相比波峰略向高波数方向移动,表明存在Al—O的影响(罗跃平等, 2015),这与上述存在比 Fe^{3+} 半径小的阳离子结论相对应。红外光谱实验证明呈现红棕色、黄色、绿色的彩虹石榴石样品其矿物学结构与钙铁石榴石结构吻合,但其中存在少量的Al—O。

3.4 激光拉曼光谱分析

对表面为红棕色、黄色、绿色的彩虹石榴石样品进行激光拉曼测试,每种样品选择多个点进行实验,测试结果基本一致(图5):可见235、351、369、516、815、874 cm^{-1} 位置波峰,这与钙铁石榴石拉曼光谱图相匹配(RRUFF, 2019),证明本次研究所用彩虹石榴石样品矿物结构与钙铁石榴石矿物结构一致。

结合背散射图像(BSE)和能谱分析(EDS)所得

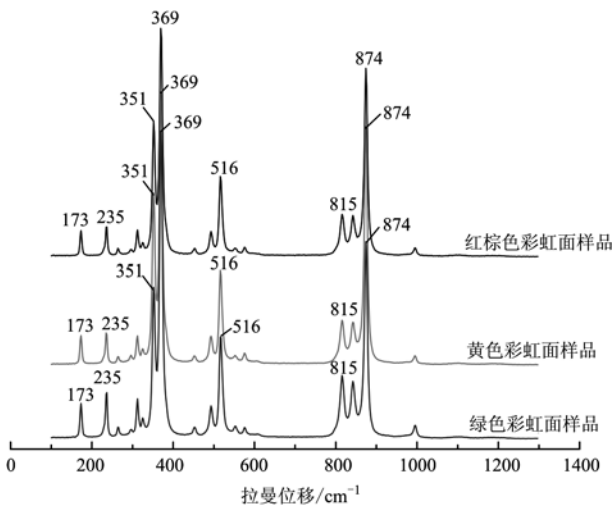


图5 彩虹石榴石拉曼光谱图
Fig. 5 Raman spectra of rainbow garnet

红棕色、黄色和绿色样品表面都可见薄层结构,由较纯的钙铁石榴石和含有少量Al的钙铁铝石榴石交互组成,试使用拉曼光谱仪对其进行验证。

利用反射光在显微镜下观察到待测绿色样品表面出现粗细分明的条带(图6)。反射光下呈现宽度

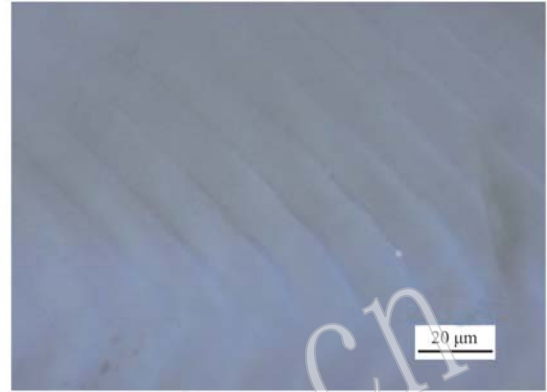


图6 拉曼反射光显微镜下的粗细分明条带
Fig. 6 The band with distinct thickness under a Raman reflected light microscope

较大的条纹在BSE图像中表现为灰度较浅的条纹,其Fe含量较高;反射光下的细条纹对应于BSE图像中Al含量较高、灰度较深的条纹。分别对这两部分进行激光拉曼打点分析,选择表面为绿色的样品统计其数据如表4。通过表格分析比较可得,细窄条带在353、371、517 cm^{-1} 等位置出现波峰,粗宽条带在351、369、516 cm^{-1} 等位置能量强度达到峰值。相对于粗条带,细条带的拉曼光谱峰位整体向高频方向移动2个单位。据何谋春等(2002)对钙铝石榴石-钙铁石榴石拉曼光谱特征的分析可得,随着Fe含量的减少、Al含量的增加,在拉曼光谱图上表现为矿物拉曼光谱的峰位逐渐向高频方向漂移,故推测所测样品表面较窄条带与宽度大的条带相比,含Al量略微升高、含Fe量降低,这与上述背散射图像与能谱测试结果相一致。

通过激光拉曼光谱分析,确定所测样品彩虹石榴石的矿物结构为钙铁石榴石结构,并且宽度较大的条带部分含Fe量较多,宽度窄的条带部分含Al量增加、含Fe量降低。

4 讨论

4.1 产生彩虹效应的原因

本次研究所用的日本彩虹石榴石,彩虹效应较弱,但仍可见呈现不同颜色的彩虹面。同一颜色表

表 4 彩虹面为绿色样品的拉曼光谱数据统计
Table 4 Raman spectral data statistics of rainbow surface as green sample

拉曼谱 位/cm ⁻¹	细窄条带						粗宽条带								
	1	2	3	4	1	2	3	4	5	6					
	拉曼谱 强度	拉曼谱 位/cm ⁻¹	拉曼谱 强度	拉曼谱 位/cm ⁻¹	拉曼谱 强度	拉曼谱 位/cm ⁻¹	拉曼谱 强度	拉曼谱 位/cm ⁻¹	拉曼谱 强度	拉曼谱 位/cm ⁻¹	拉曼谱 强度	拉曼谱 位/cm ⁻¹	拉曼谱 强度		
341	918	341	575	341	907	341	655	341	707	341	592	341	658	341	549
342	1 118	342	704	342	1 114	342	832	342	855	342	714	342	792	342	658
344	1 499	344	890	344	1 457	344	1 096	344	1 071	344	902	344	1 023	344	844
346	2 120	346	1 212	346	2 109	346	1 572	346	1 498	346	1 251	346	1 398	346	1 144
348	3 176	348	1 755	348	3 226	348	2 470	348	2 297	348	1 939	348	2 086	348	1 732
350	5 182	350	2 701	350	5 354	350	3 992	350	3 603	350	2 921	350	3 283	350	2 621
351	7 242	351	3 608	351	7 484	351	5 576	351	4 747	351	3 827	351	4 279	351	3 327
353	7 631	353	3 632	353	7 764	353	5 873	353	4 599	353	3 638	353	4 173	353	3 211
355	6 174	355	2 981	355	6 154	355	4 607	355	3 593	355	2 885	355	3 223	355	2 587
357	4 470	357	2 413	357	4 296	357	3 230	357	2 793	357	2 329	357	2 546	357	2 077
359	3 548	359	2 147	359	3 413	359	2 473	359	2 588	359	2 225	359	2 386	359	1 982
360	3 143	360	2 326	360	3 009	360	2 166	360	2 788	360	2 396	360	2 609	360	2 176
362	3 375	362	2 807	362	3 230	362	2 331	362	3 408	362	2 952	362	3 160	362	2 647
364	4 241	364	3 936	364	4 124	364	2 892	364	4 825	364	4 269	364	4 482	364	3 784
366	6 112	366	6 137	366	5 991	366	4 260	366	7 511	366	6 767	366	6 979	366	5 913
367	9 242	367	9 392	367	8 974	367	6 478	367	12 120	367	10 492	367	10 965	367	8 953
369	12 035	369	12 424	369	12 085	369	8 738	369	16 262	369	13 620	369	14 609	369	11 291
371	12 144	371	12 498	371	12 425	371	9 160	371	16 090	371	12 994	371	14 526	371	10 869
373	9 405	373	9 634	373	9 702	373	7 310	373	12 199	373	9 596	373	10 839	373	8 075
375	6 335	375	6 417	375	6 520	375	4 933	375	7 983	375	6 317	375	7 188	375	5 244
376	4 175	376	4 253	376	4 225	376	3 264	376	5 198	376	4 119	376	4 700	376	3 540
505	558	505	601	505	564	505	440	505	722	505	624	505	708	505	558
507	651	507	700	507	653	507	502	507	874	507	765	507	844	507	656
509	808	509	909	509	830	509	631	509	1 140	509	1 029	509	1 110	509	839
510	1 088	510	1 289	510	1 164	510	880	510	1 727	510	1 493	510	1 645	510	1 230
512	1 700	512	2 025	512	1 804	512	1 397	512	2 723	512	2 452	512	2 576	512	1 957
514	2 720	514	3 200	514	2 838	514	2 196	514	4 403	514	3 777	514	4 137	514	3 026
516	3 731	516	4 283	516	3 951	516	3 020	516	5 813	516	4 833	516	5 373	516	3 852
517	4 144	517	4 331	517	4 240	517	3 187	517	5 668	517	4 627	517	5 094	517	3 803
519	3 671	519	3 573	519	3 632	519	2 672	519	4 322	519	3 425	519	3 892	519	3 024
521	2 890	521	2 604	521	2 792	521	1 973	521	2 986	521	2 418	521	2 729	521	2 251
523	2 119	523	1 860	523	1 994	523	1 422	523	2 046	523	1 672	523	1 883	523	1 602

面也并非只由单一颜色构成,而是由常见七色光中临近色调混杂形成。结合背散射图像(BSE)分析得出,彩虹面可见薄层状结构,薄层间距较宽;而平行彩虹面生长的薄层则间距较窄(图2)。原子序数越大的物质在背散射图像中成像越浅,相反原子序数越小的物质在成像时颜色越深(Hainschwang and Notari, 2006),说明较宽的浅色条带与较窄的深色条带物质组成存在差异,相邻层之间成分不同,由较纯的钙铁榴石与含有Al的钙铁榴石交互生长形成。因矿物成分不同,对光的折射率也就存在差异。推测彩虹效应是由于石榴石表面较宽的薄层发生光的衍射作用与平行彩虹面较窄薄层发生光的干涉作用共同影响造成的。

彩虹面上薄层状结构中层与层之间的间距较大,可达10~20 μm ,此宽度远大于可见光波长,所以并非由于干涉作用引起彩虹色,而更可能是表面层层交互形成类似于衍射光栅的规则槽状结构从而发生光的衍射作用所致(图7)(Liu *et al.*, 1999; 彭艳菊等, 2008a)。依据光栅衍射的基本方程式: $d(\sin\alpha \pm \sin\beta) = m\lambda$ ($m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$)(梁铨廷, 1980),肉眼观察所见的光波颜色 λ 受光栅常数 d 、入射角 α 及反射角 β 的影响。薄层间距不同使得光栅常数 d 存在差别,伴随着不同的入射角产生具有

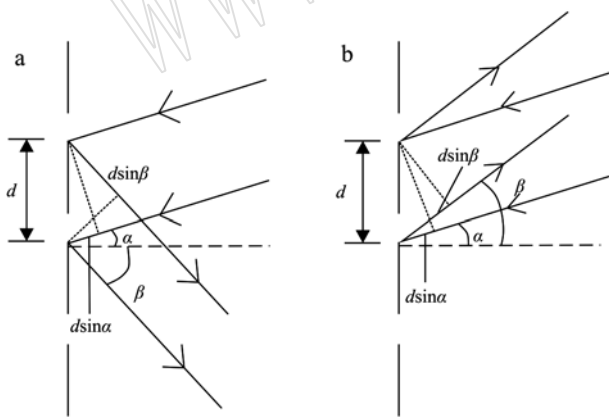


图7 反射光栅衍射示意图

Fig. 7 Schematic diagram of reflection grating diffraction
a—衍射光和入射光在光栅法线的两侧; b—衍射光和入射光在光栅法线的同一侧(d 为光栅常数,即相邻窄缝之间的距离; α 为光线入射角; β 为光线反射角)
a—diffracted light and incident light on both sides of the grating normal; b—diffracted light and incident light on the same side of the grating normal (d is the grating constant, and the distance between adjacent slits; α is the angle of incidence of light; β is the light reflection angle)

差异的反射角 β ,造成观察到不同颜色的彩虹表面,而这种光栅衍射效应多产生纯光谱颜色(Fritsch and Rossman, 1988; 沈春霞等, 2016),这与本次研究样品彩虹面上呈现纯色调相一致。规则槽状结构在10~20 μm 之间都可以接收到因衍射作用分散的光波,甚至光栅衍射的缝间距在50 μm 的时候都可分散可见光(Hainschwang and Notari, 2006)。但随着缝间距的增大,所观察到的光强度减弱(Fritsch and Rossman, 1988)。

垂直于彩虹面所见薄层结构,说明不同成分薄层平行于彩虹面生长。此部分薄层厚度较窄。背散射图(图2d)中深色细条纹约0.9~1.0 μm ,可发生光的干涉作用(图8)。图中 n_1 、 n_2 为不同薄层的折射率, h 值为薄层厚度。依据干涉基本公式: $2n_2 h \cos\theta_2 = k\lambda$ ($k = 1, 2, \dots$)(梁铨廷, 1980; 彭艳菊等, 2007),结合背散射图可知,薄层之间的厚度不均一,也就是 h 值存在差异,不同的 h 值对应不同的彩虹波长,所以在样品中可见红棕色、黄色、绿色等不同颜色的表面。通过光的干涉以及薄层厚度的差异,导致肉眼观察到的光波长不一致,产生彩虹效应。

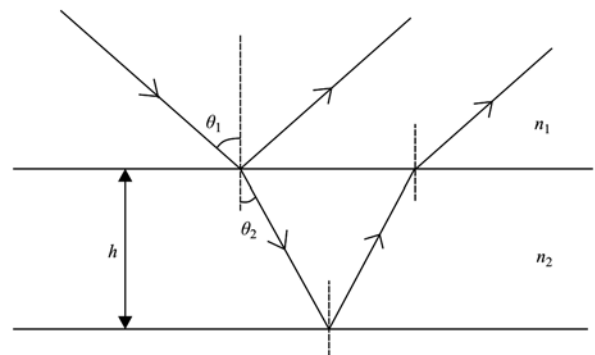


图8 干涉图解

Fig. 8 Interference diagram

n_1 、 n_2 为不同薄层物质的折射率值; h 为薄层厚度; θ_1 为光线入射角, θ_2 为光线折射角

n_1 , n_2 are the refractive index values of different thin layer materials;
 h is the thickness of the thin layer; θ_1 is the incident angle of the light, and θ_2 is the angle of refraction of the light

推测本次研究样品的彩虹效应主要是由于平行彩虹面生长的薄层结构对光的干涉产生肉眼可见的色调,结合彩虹面上薄层结构构成衍射光栅发生衍射作用产生较弱的光谱色,这与前人所说的彩虹效应是由于光的干涉和衍射共同作用产生相一致(Hainschwang and Notari, 2006; 彭艳菊等, 2008a)。

目前彩虹晕彩现象产生的原因有两种:干涉和衍射(张蓓莉, 2006; 沈春霞等, 2016)。此次研究涉及到的日本彩虹石榴石其彩虹效应成因与斜长石、鲍贝壳以及彩斑菊石等物质的彩虹晕彩成因类似,都为干涉和衍射作用结果(李立平等, 2001; 彭艳菊等, 2008b; 王晨波等, 2011; 沈春霞等, 2016)。

4.2 彩虹石榴石的成因推测

彩虹石榴石是较纯的钙铁榴石和含铝的钙铁榴石交互排列,从而发生光的干涉作用和衍射作用而产生彩虹效应的一种石榴石。

钙铁榴石、钙铝榴石主要产于接触变质岩内,据前人调查了解,日本彩虹石榴石产于吉野郡天川村的一个磁铁矿附近(Hainschwang and Notari, 2006)。彩虹石榴石为钙铁榴石、铝含量较高的钙铁榴石交互排列,且层间距小,故推测在石榴石的形成过程中存在大量的 Fe^{3+} 和少量的 Al^{3+} 。反应过程中, Fe^{3+} 首先参与石榴石的结晶过程,形成钙铁榴石;随着钙铁榴石的形成, Fe^{3+} 含量相对减少, Al^{3+} 相对富集,此时 Al^{3+} 可取代 Fe^{3+} 或者与 Fe^{3+} 一起参与形成石榴石,从而产生含Al量高的钙铁榴石(郭吉保, 1987)。两种成分存在差异的石榴石层层排列生成了具有彩虹效应的彩虹石榴石。

5 结论

(1) 日本彩虹石榴石样品其矿物组成主要为钙铁榴石。彩虹效应是由于其内部较纯的钙铁榴石和含Al量高的钙铁榴石交互排列产生的薄层结构对光的干涉和衍射作用引起的。

(2) 日本彩虹石榴石的红外光谱及拉曼光谱特征与标准钙铁榴石光谱特征一致。红外光谱图中由于受Al—O的影响,日本彩虹石榴石中一些波峰较标准值向高波数方向移动;在拉曼光谱中可见Al含量高、Fe含量低的点位较Fe含量高者峰位向高频方向移动 2 cm^{-1} 。

(3) 推测日本彩虹石榴石样品在富Fe贫Al的环境中形成。 Fe^{3+} 主要参与成矿产生钙铁榴石,随着钙铁榴石的形成, Al^{3+} 相对富集,取代 Fe^{3+} 或与 Fe^{3+} 一起参与形成石榴石,产生高Al的钙铁榴石,较纯的钙铁榴石和含Al的钙铁榴石互层形成彩虹石榴石。

致谢 桂林源蔚矿物晶体标本有限公司为本研究提供了样品,马红霞老师在样品制备过程中提供了帮助,张迪老师和贾丽辉老师在实验和数据处理过程提供了指导,测试过程获得中国地质大学(北京)珠宝学院宝石研究实验室助管贾茹和孙竹琳两位同学的协助与指导,审稿人对本文提出了许多建设性意见和建议,在此一并致谢。

References

- Akizuki M, Nakai H and Suzuki T. 1984. Origin of iridescence in grandite garnet[J]. *American Mineralogist*, 69(9~10): 896~901.
- Badar M A and Akizuki M. 1997. Iridescent andradite garnet from the Sierra Madre Mountains, Sonora, Mexico[J]. *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte*, 12: 529~539.
- Guo Jibao. 1987. An experimental study of the formation conditions of grossular-andradite series garnets[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 7(4): 382~380(in Chinese).
- Fritsch E and Rossman G R. 1988. An update on color in gems. Part 3: Colors caused by band gaps and physical phenomena[J]. *Gems & Gemology*, 24(2): 81~102.
- Hainschwang T and Notari F. 2006. The cause of iridescence in rainbow andradite from Nara, Japan[J]. *Gems & Gemology*, 42: 248~258.
- He Mouchun, Hong Bin and Lü Xinbiao. 2002. The feature of raman spectra of grossular-andradite[J]. *Chinese Journal of Light Scattering*, 14(2): 121~126(in Chinese).
- Hirai H and Nakazawa H. 1982. Origin of iridescence in garnet: An optical interference study[J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 8: 25~28.
- Hirai H and Nakazawa H. 1986. Grandite garnet from Nevada: confirmation of origin of iridescence by electron microscopy and interpretation of a moire-like texture[J]. *American Mineralogist*, 71: 123~126.
- Ingerson E and Barksdale J D. 1943. Iridescent garnet from the Adelaide mining district, Nevada[J]. *American Mineralogist*, 28(5): 303~312.
- Li Liping and Zhang Junli. 2001. Gemology of abalone shell and analysis on the origin of its iridescence[J]. *Journal of Gems and Gemology*, 3(2): 1~5(in Chinese).
- Liang Quanting. 1980. *Physical Optics*[M]. Beijing: Mechanical Industry Press, 60~69, 135~138(in Chinese).

- Liu Y, Shigley J E and Hurwit K N. 1999. Iridescence color of a shell of the mollusk *Pinctada Margartifera* caused by diffraction[J]. *Optics Express*, 4: 177 ~ 182.
- Lu Yuanfa. 2004. GeoKit—A geochemical toolkit for Microsoft Excel[J]. *Geochimica*, 33(5): 459 ~ 464(in Chinese).
- Luo Yueping, Zheng Qiuju and Wang Chunsheng. 2015. Variety and identification of garnet[J]. *Journal of Gems and Gemmology*, 17(3): 36 ~ 42(in Chinese).
- Peng Yanju, He Xuemei and Fang Qinfang. 2007. EPMA studies of iridescence of labradorite[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 26(5): 474 ~ 480(in Chinese with English abstract).
- Peng Yanju, He Xuemei and Fang Qinfang. 2008a. Review on origin of iridescence in gems[J]. *Journal of Gems and Gemmology*, 10(1): 15 ~ 19(in Chinese).
- Peng Yanju, He Xuemei and Fang Qinfang. 2008b. Exsolution lamellar structure causes of iridescence in labradorite: Evidence from TEM[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 27(5): 483 ~ 488(in Chinese with English abstract).
- RRUFF. Andradite R044441[EB/OL]. <http://rruff.info/andradite/display=default/R040001>, 2019-1-13.
- Shen Chunxia, Liao Jia, Li Guogui, *et al.* 2016. A study of gemological characteristics of ammolite[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 35(Supplement 1): 111 ~ 118(in Chinese with English abstract).
- Wang Chenbo, Chen Tingli and Chen Nan. 2011. The origin of iridescent plagioclase from Finland: A perspective from the relationship between the inclusions and the iridescence[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 30(1): 150 ~ 160(in Chinese with English abstract).
- Wei Ji. 1995. Common and beautiful gemstone—garnet[J]. *Metal World*, 4: 16(in Chinese).
- Zhang Beili. 2006. *Systematic Gemmology*[M]. Beijing: Geological Publishing House, 121: 279 ~ 294(in Chinese).

附中文参考文献

- 郭吉保. 1987. 柿竹园夕卡岩中钙铝-钙铁榴石系列石榴子石形成条件的实验研究[J]. *矿物学报*, 7(4): 382 ~ 380.
- 何谋春, 洪 斌, 吕新彪. 2002. 钙铝榴石-钙铁榴石的拉曼光谱特征[J]. *光散射学报*, 14(2): 121 ~ 126.
- 李立平, 张军利. 2001. 鲍贝壳的宝石学特征及其晕彩成因分析[J]. *宝石和宝石学杂志*, 3(2): 1 ~ 5.
- 梁铨廷. 1980. *物理光学*[M]. 北京: 机械工业出版社, 60 ~ 69, 135 ~ 138.
- 路远发. 2004. GeoKit: 一个用 VBA 构建的地球化学工具软件包[J]. *地球化学*, 33(5): 459 ~ 464.
- 罗跃平, 郑秋菊, 王春生. 2015. 石榴石的品种及鉴定[J]. *宝石和宝石学杂志*, 17(3): 36 ~ 42.
- 彭艳菊, 何雪梅, 方勤方. 2007. 拉长石晕彩成因的电子探针研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 26(5): 474 ~ 480.
- 彭艳菊, 何雪梅, 方勤方. 2008a. 宝石晕彩效应的成因机理综述[J]. *宝石和宝石学杂志*, 10(1): 15 ~ 19.
- 彭艳菊, 何雪梅, 方勤方. 2008b. 层状出溶结构导致拉长石晕彩形成——来自透射电镜的证据[J]. *岩石矿物学杂志*, 27(5): 483 ~ 488.
- 沈春霞, 廖 佳, 李国贵, 等. 2016. 彩斑菊石宝石学特征研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 35(增刊1): 111 ~ 118.
- 王晨波, 陈廷礼, 陈 南. 2011. 芬兰晕彩斜长石晕彩成因探讨——包裹体及其与晕彩的关系[J]. *岩石矿物学杂志*, 30(1): 150 ~ 160.
- 韦 及. 1995. 常见而美丽的宝石——石榴石[J]. *金属世界*, 4: 16.
- 张蓓莉. 2006. *系统宝石学*[M]. 北京: 地质出版社, 121, 279 ~ 294.