



## GSP – Gem-Note, News & Data

Arlabosse Jean-Marie - France - French Riviera

v1.1 EN & FR - Finalized / Finalisé : 2018-01-11

<http://www.gemsolidphase.com/publications.php>

### Vanadium rich Blue-Green Pyrope-Spessartine Garnet

### Grenat pyrope-spessartite bleu-vert riche en vanadium

**Keywords:** Garnet, Pyrope-spessartine, Vanadium.

**Mots clef:** Grenat, Pyrope-spessartite, Vanadium.

#### Introduction

As we, at G.S.P. Gem Lab, have extensively studied and collected garnets (among other things ^^), our attention was drawn by a “Gem News International (GNI)” note recently published in the Fall 2017 issue of Gems & Gemology revue.

This note describe occurrence of vanadium rich blue-green pyrope-spessartine garnet coming from the Tanzania/Kenya border (Sun et al. 2017, pers. com. Dustin Osgood-Dawson, 2017).

As shade of blue in garnet is very uncommon, the author, in order to enrich our garnet collection, contacted the owner of the material described in this note and purchased to him two representative samples of the best quality from this deposit.

#### Introduction:

*Comme nous avons, à G.S.P. Gem Lab, largement étudié et collectionné les grenats (parmi tant d'autres choses ^^), notre attention a été attirée par une note récemment publiée dans une « Gem News International (GNI)» du numéro Fall 2017 de la revue Gems & Gemology.*

*Cette note décrit une occurrence de grenats pyrope-spessartite bleu-vert riche en vanadium provenant de la bordure Tanzanie/Kenya (Sun et al. 2017, pers. com. Dustin Osgood-Dawson, 2017).*

*Comme la couleur bleue est très inhabituelle dans les grenats, l'auteur, de façon à enrichir notre collection de grenats, a contacté le propriétaire du matériau décrit dans cette note et lui a acheté deux échantillons représentatifs de la meilleure qualité provenant de ce gisement.*



Fig.1: The two samples of vanadium rich pyrope-spessartine garnets under D65 day-light equivalent. Ech.1 Left, 0.26 ct greenish-blue.

Ech.2 Right, 0.26 ct blueish-green.

Fig.1: Les deux échantillons de grenats pyrope-spessartite riche en vanadium sous équivalent lumière du jour D65.

Ech.1 Gauche, 0.26 ct bleu-verdâtre.

Ech.2 : Droite, 0.26 ct vert-bleuté.



### Material and method:

- Sample Ech.1: 0.26 ct oval with a deep greenish-blue color. Sample Ech.2: 0.26 ct oval with a deep bluish-green color (Fig.1).
- Visible-NIR spectrometry was realized with an Ocean Optic USB 4000 spectrometer equipped with a home-made setting with an integration sphere. The software rendering was set in absorbance.
- Fourier transform Infrared (FTIR) spectrometry was done with a Bruker Alpha spectrometer using a low noise DLaTGS detector, equipped with a diffuse (or specular in this case) reflectance type (DRIFT) signal capture module and was run at  $4\text{ cm}^{-1}$  resolution.
- Energy Dispersive X-Ray Fluorescence (EDXRF) spectrometry was collected with a home-made spectrometer involving a silver-anode X-Ray tube running under 10 to 40 kV and 5 to 200  $\mu\text{A}$  and a silicon CCD detector. This setting was able to fairly detect elements heavier than sulfur. Exposition time was the one suitable for a good signal/noise ratio in the Region Of Interest (ROI).

### Matériel et méthode:

- L'échantillon Ech.1 : 0.26 ct ovale avec une couleur bleu-verdâtre profond. Echantillon Ech.2 : 0.26 ct ovale avec une couleur vert-bleuté.
- La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (eng. FTIR) a été faite avec un spectromètre Alpha Bruker ayant un détecteur DLaTGS à faible bruit, équipé avec module de capture de signal en réflectance diffuse (ou spéculaire dans ce cas) (eng. DRIFT) et opérant à une résolution de  $4\text{ cm}^{-1}$ .
- La spectrométrie de fluorescence X en dispersion d'énergie (eng. EDXRF) a été collectée avec un spectromètre maison utilisant une tube à rayons X avec une anode en argent sous 10 à 40 kV et 5 à 200  $\mu\text{A}$  et une détecteur CCD au silicium. Cette configuration est capable de bien détecter les éléments plus lourds que le soufre. Le temps d'exposition était celui adapté à un bon ratio signal/bruit dans la région d'intérêt (eng. ROI).

### Results and related comments:

Standard gemology results were consistent with pyrope-spessartine garnet. These stones were singly refractive with values of 1.764 for Ech.1 and 1.773 for Ech.2. No inclusion was seen in these very clean stones. Spectrum in a desk model spectroscope was the same as the one previously registered by the author in [www.geminterest.com](http://www.geminterest.com) database for a green color-change pyrope-spessartine garnet (Fig.2).

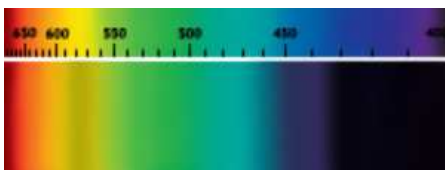


Fig.2: Spectrum as observable in a prism spectroscope for samples Ech.1 or Ech.2. The cut-off in the blue region ( $\sim 435\text{ nm}$ ) due to manganese  $\text{Mn}^{2+}$  and absorption centered at  $\sim 580\text{ nm}$  due to vanadium  $\text{V}^{3+}$  were easy to spot. The observed spectrums were consistent with those previously registered for vanadium containing pyrope-spessartine. Picture: Author's [www.geminterest.com](http://www.geminterest.com) anterior art.

Fig.2: Spectre tel qu'observable dans un spectroscopie à prisme pour les échantillons Ech.1 ou Ech.2. La coupure (eng. Cut-off) dans la région du bleu ( $\sim 435\text{ nm}$ ) due au manganèse  $\text{Mn}^{2+}$  et l'absorption centrée sur  $585\text{ nm}$  due au vanadium  $\text{V}^{3+}$  sont facile à repérer. Les spectres observés sont en accord avec ceux préalablement enregistrés pour des pyrope-spessartite contenant du vanadium. Image : Art antérieur de l'auteur sur [www.geminterest.com](http://www.geminterest.com).



Advanced identification testing, involving FTIR-specular reflectance, showed Ech.1 and Ech.2 spectrums having very good matching with those registered in G.S.P. database for pyrope-spessartine solid-solution (Fig.3 ).

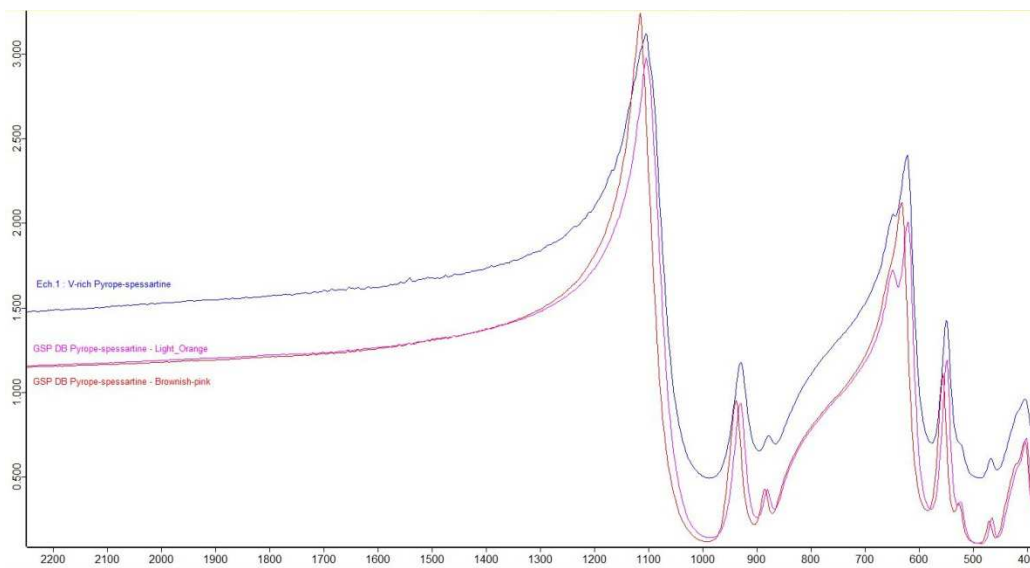


Fig.3: Ech.1 FTIR specular reflectance spectrum (blue trace) compared to those of pyrope-spessartine garnet references (red and pink traces). Ech.1 spectrum had a very good matching with the database references.

*Fig.3: Spectre FTIR en réflectance spéculaire de Ech.1 (tracé bleu) comparé à ceux de grenat pyrope-spessartite de référence (tracés rouge et rose). Un très bon rapprochement existe entre Ech.1 et les références de la base de données.*

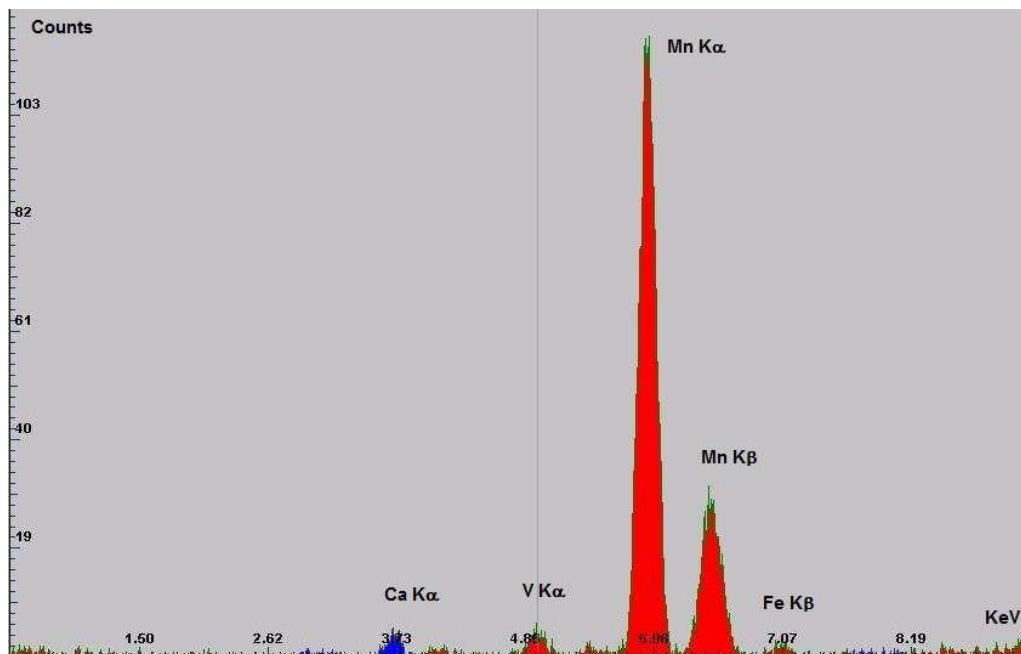


Fig.4: Typical EDXRF spectrum, obtained on pyrope-spessartine garnets studied here, indicating clearly manganese (Mn). Iron (Fe), calcium (Ca) and vanadium (V) were detected at impurity levels. Note that Iron K $\alpha$  line was under the manganese K $\beta$  line. Calcium and vanadium K $\beta$  lines are below the limit of detection (LOD).

*Fig.4: Spectre EDXRF type, obtenus sur les grenats pyrope-spessartite étudié ici, montrant clairement le manganèse (Mn). Le fer (Fe), calcium (Ca) et vanadium (V) ont été détectés à des niveaux d'impuretés. Notez que la ligne K $\alpha$  du fer est sous la ligne K $\beta$  du manganèse. Les lignes K $\beta$  du calcium et du vanadium sont plus faibles que la limite de détection.*

EDXRF pattern (Fig.4) indicated the presence of manganese (Mn), as expected for garnets containing a spessartine component. Although vanadium was at an impurity level (Sun et al. 2017), it was fairly detected by this method. Iron (Fe) and calcium (Ca) were also detected suggesting small amount of both almandine and grossular components in this pyrope-spessartine solid-solution. The other expected elements for pyrope-spessartine (i.e. oxygen, magnesium, aluminium and silicon), were not detectable using these very EDXRF setting and tuning.

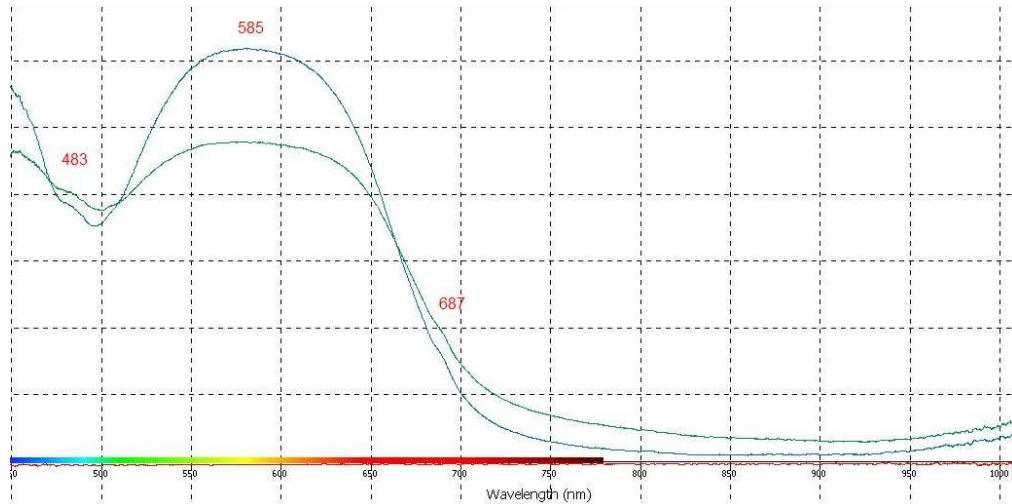


Fig. 5: Absorption spectrums in the 450 nm to 1000 nm domain.

Ech.1 (blue trace) and Ech.2 (green trace) had similar spectrum-shapes ; that being said ; the greenish-blue sample Ech.1 had a deeper transmission window that moved through the blue part of the spectrum whereas Ech.2 had a shallower transmission window distributed over the blue and green spectrum area.

These subtle differences in transmission window shape (including differences in the red transmission window) are responsible of the different colors of Ech.1 and Ech.2.

*Fig.5: Spectres d'absorptions dans le domaine de 450 à 1000 nm.*

*Ech.1 (trace bleu) et Ech.2 (trace verte) ont des formes de spectres similaires; ceci-dit; l'échantillon Ech.1 bleu-verdâtre à une fenêtre de transmission plus profonde qui se déplace vers la partie bleue du spectre alors que Ech.2 a une fenêtre de transmission moins profonde étalée sur la partie bleu et verte du spectre.*

*Ces subtiles différences dans la forme de la fenêtre de transmission (incluant les différences de la fenêtre dans le rouge) sont responsables des différentes couleurs de Ech.1 et Ech.2.*

Vis-NIR Absorption spectrums (Fig.5) showed an increasing absorption, imparted to manganese  $Mn^{2+}$ , starting from c.a. 500 nm and forming a cut-off by absorbing all the deep-blue and violet part of the spectrum (violet part not shown on the figure). A shoulder at around 483 nm was equally seen. The broad band centered at 585 nm is related to vanadium  $V^{3+}$ . These absorptions yield a transmission windows, centered at around 490-500 nm in the blue to green spectral domain. These observations confirmed vanadium as the major actor for the greenish-blue to bluish-green color observed on these samples. However, as Iron was present (see EDXRF spectrum) and one of its major absorption band is located just below the transmission window at around 500 nm (Arlabosse, 2004), one could assume that the iron concentration will play a role in the color by diminishing the deep of the transmission window.

As the change-color effect, that was observable from the day-light (D65) and an incandescent light (A), has largely been covered in the Sun et al. article, it wasn't discussed here. However, it has been noticed that more red-rich light than a D65 equivalent brought out the blue component. Indeed, under this lightening, Ech.1 sample appeared blue with just a tinge of green.

**Résultats et commentaires associés:**

*Les résultats de gemmologie standard sont en accord avec les grenats pyrope-spessartite.*

*Ces pierres montrent un indice de réfraction unique avec les valeurs de 1.764 pour Ech.1 et 1.773 pour Ech.2.*

*Aucune inclusion n'a été vue dans ces pierres très pures.*

*Les spectres dans un spectroscope (Fig.2) étaient les mêmes que celui enregistré auparavant par l'auteur, dans la base de données de [www.geminterest.com](http://www.geminterest.com), pour un grenat pyrope-spessartite vert à changement de couleur.*

*Un test d'identification avancé, par FTIR en réflectance spéculaire, montre que les spectres de Ech.1 et Ech.2 correspondent très bien avec ceux enregistrés dans notre base de donnée pour les grenats de la solution-solide pyrope-spessartite (Fig.3).*

*Les motifs EDXRF (Fig.4) indiquent la présence de manganèse, comme attendu pour un grenat contenant une composante spessartite. Bien que le vanadium soit à un niveau d'impureté (Sun et al. 2017), il a bien été détecté par cette méthode. Le fer (Fe), le calcium (Ca) ont également été détectés suggérant une faible quantité des composantes almandin et grossulaire dans cette solution solide pyrope-spessartite.*

*Les autres éléments attendus pour du pyrope-spessartite (i.e. oxygène, magnésium, aluminium et silicium), n'étaient pas détectables avec ce montage et ces réglages.*

*Les spectres d'absorptions dans le Vis-NIR (Fig.5) montrent une absorption croissante, due au manganèse  $Mn^{2+}$ , démarrant vers c.a. 500 nm et formant une coupure (eng. Cut-off) en absorbant toute la partie du bleu profond et du violet (zone du violet non représentée sur la figure). Un épaulement est également visible vers 483 nm. La large bande centrée sur 585 nm est associée au vanadium  $V^{3+}$ . Ces absorptions donnent une fenêtre de transmission centrée sur 490-500 nm dans le domaine spectral du bleu au vert. Ces observations confirment que le vanadium est l'acteur majeur pour les colorations bleu-vert à verte-bleu de ces échantillons. Toutefois, comme le fer est présent (voir spectre EDXRF) et que l'une de ses bandes d'absorption majeure est située juste sous la fenêtre de transmission vers 500 nm (Arlabosse, 2004), on pourrait deviner que la concentration en fer jouera un rôle dans la couleur en diminuant la profondeur de la fenêtre de transmission.*

*L'effet de changement de couleur, observable entre la lumière du jour (D65) et une lumière à incandescence (A), ayant très largement été couvert par l'article de Sun et al., Il n'a pas été abordé ici. Il a cependant été noté qu'une lumière plus riche en rouge qu'une lumière équivalente D65 faisait ressortir la composante bleue. En effet, sous cet éclairage, l'échantillon Ech.1 paraissait bleu à peine nuancé de vert.*

**Conclusion:**

The vanadium concentration in conjunction with de quantity of contained manganese in pyrope-spessartine garnet and, to a certain extent iron quantity, could yield a blue color in garnet.

One could now consider that blue-garnet is no more a gemology-legend.

**Conclusion:**

*La concentration de vanadium en conjonction avec la quantité de manganèse contenue dans un grenat pyrope-spessartite et dans une certaine mesure la quantité de fer peuvent fournir la couleur bleue dans un grenat.*

*On pourrait considérer à présent que les grenats bleus ne sont plus une légende gemmologique.*

**Bibliography - Bibliographie:**

- Sun Ziyin, Renfro Nathan D., Palke Aaron C., 2017, Blue-Green Pyrope-Spessartine Garnet with High Vanadium, *Gems & Gemology*, Vol. 53, No.3

- Arlabosse Jean-Marie, 2004, Identification des grenats gemmes par une méthode dite « méthode limite » issue de la classification de Stockton et Manson, [www.gemsolidphase.com](http://www.gemsolidphase.com) – Recherche & Publication : dernière vue 2017-12-01.

**ANNEXE – Pour information :**

