

· 宝玉石矿物学 ·

山东济南石榴石的宝石矿物学特征及颜色环带研究

陈雨萌¹, 余晓艳¹, 杨 溢^{2,3}, 阮晨涛¹

(1. 中国地质大学(北京) 珠宝学院, 北京 100083; 2. 中国科学院 地球化学研究所, 贵州 贵阳 550002; 3. 中国地质大学(北京) 地球科学与资源学院, 北京 100083)

摘要: 山东济南宝石级石榴石赋存于市区中基性岩体北缘, 产地破坏严重, 缺乏系统的宝石学资料。本文利用常规宝石学仪器、傅立叶变换红外光谱、电子探针和紫外-可见光光谱对济南石榴石进行了测试。济南石榴石的围岩是矽卡岩(较早)与伟晶岩(较晚), 矽卡岩中石榴石晶体呈半自形-他形, 颜色以黑色-棕红色-棕黄色为主, 绿色者少, 主要成分是钙铁榴石, 其次为钙铝榴石; 伟晶岩中石榴石晶体多为菱形十二面体, 颜色以绿色、黄色为主, 主要成分是钙铝榴石, 其次是钙铁榴石, 包裹体为针状阳起石和长石。石榴石晶体颜色环带自早到晚依次呈现黑-棕红-棕黄-黄绿-绿色。绿色环带具有异常消光, Cr 含量不均匀; 深绿环带 Fe、Ti、Cr 含量高, Y 含量低, 其中 Cr、Fe、Ti 为致色元素; 黑色石榴石具有高 Ti 含量, 并含有黑色尖晶石包裹体。济南石榴石以其中含有阳起石和尖晶石包裹体等特征区别于世界其他产地的宝石级石榴石。

关键词: 济南; 石榴石; 矿物学特征; 致色元素; 颜色环带

中图分类号: P578.94⁺7; P619.24⁺4

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2021)03-0581-12

A study of gemological and mineralogical characteristics and color zonation of garnets from Jinan, Shandong Province

CHEN Yu-meng¹, YU Xiao-yan¹, YANG Yi^{2,3} and RUAN Chen-tao¹

(1. School of Gemology, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China; 2. Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 3. School of Earth Science and Resources, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract: Gem-quality garnets in Jinan of Shandong Province occur on the northern margin of the middle basic rock mass in the urban area. Because of badly ruined profiles and lack of gemological reference, gemological instrument, FTIR, EPMA and UV-VIS were used to investigate the characteristics of Jinan garnets. Jinan garnet's host rocks can be divided into early-formed skarn and late-formed pegmatite. Skarn garnet crystals are subhedral to unhedral in form, and their main component is andradite with minor grossular, mainly black-palm red or orange red and minor green in color. The pegmatite garnet's crystals are mainly of euhedral rhombic dodecahedron shape, mainly in green or yellow color, and the component is mainly grossular with minor andradite. Inclusions of pegmatite garnets are mainly needle-like actinolite and feldspar crystal inclusions. Jinan garnet crystals can show obvious bands of black-reddish brown-yellow-yellowish green-green color from the early epoch to the late. Green garnets have the characteristics

收稿日期: 2020-06-20; 接受日期: 2020-12-01; 编辑: 郝艳丽

基金项目: 中国地质大学(北京)大学生创新创业训练计划项目(X201911415402); 中国地质调查项目(DD20190379)

作者简介: 陈雨萌(1999-), 女, 宝石及材料工艺学专业本科生, E-mail: 1009171217@cugb.edu.cn; 通讯作者: 余晓艳(1964-), 女, 教授, 主要从事宝石学相关的教学与研究工作, E-mail: yuxy@cugb.edu.cn。

岩带,这些伟晶岩中的晶洞内也发现有大量结晶完好的石榴石。济南石榴石的颜色包括绿色、黄色、棕红色、黑色,同时,在一些粒径大于20 mm的石榴石晶体核部,可见不透明的黑色石榴石。产出石榴石的矽卡岩矿物组合为石榴石-透辉石-钠长石-阳起石等,伟晶岩矿物组合石榴石-奥长石-霓辉石-榍石-沸石等(孙鼎等, 1958; 赵云杰等, 1995),田洪水等(1992)还在药山一带发现了矽卡岩中较罕见的铬质符山石。

2 标本和测试方法

本文样品采集于济南市区,选取岩石较新鲜的公路剖面 and 建筑基坑采样。无影山($36^{\circ}41'35''\text{N}$, $116^{\circ}58'48''\text{E}$)和药山($36^{\circ}42'00''\text{N}$, $116^{\circ}57'54''\text{E}$)有修路、建筑地基坑挖开的剖面,并且伟晶岩和矽卡岩均有出露,在这些位置采集了石榴石单晶、碎块和晶簇(样品采集点见图1)。鹊山村($36^{\circ}45'06''\text{N}$, $117^{\circ}00'00''\text{E}$)附近的矽卡岩剖面较为完整,但此地晶体不多见,采集了石榴石的碎块和围岩。

2.1 样品特征

测试样品共15块,其中10件是未经打磨的晶体或碎块(编号W1、W2、W3、W4、W5、W6、W7、W8、W10、W11),用以进行宝石学观察和测试;2件切成0.7 mm的光片(编号W9、Y3),3件(编号W12、Y1、Y2)抛磨成0.03 mm厚的抛光薄片,用于镜下观察,确定矿物组合,并进行红外光谱、电子探针及紫外-可见光吸收光谱测试。图2为部分济南石榴石的外观图。

济南石榴石的颜色多样,主要呈绿色、黄色、棕红色和黑色,有时一个晶体中还呈现不同的颜色环带。在较大的碎块上,石榴石自内向外依次出现黑-棕红-棕黄-黄绿-绿色的颜色环带。绿色-黄色石榴石粒径较小,一般为0.2~0.6 cm,最大者2 cm;棕黄、棕红、黑色石榴石晶体粒径较大,一般为1~5 cm,最大者超过10 cm。有些手标本上发现伟晶岩脉穿插了矽卡岩(图2a, W11)。除此之外,零星发现一些具有彩虹效应的石榴石(图2f, W12)。

2.2 实验方法

放大观察在中国地质大学(北京)宝石学实验室

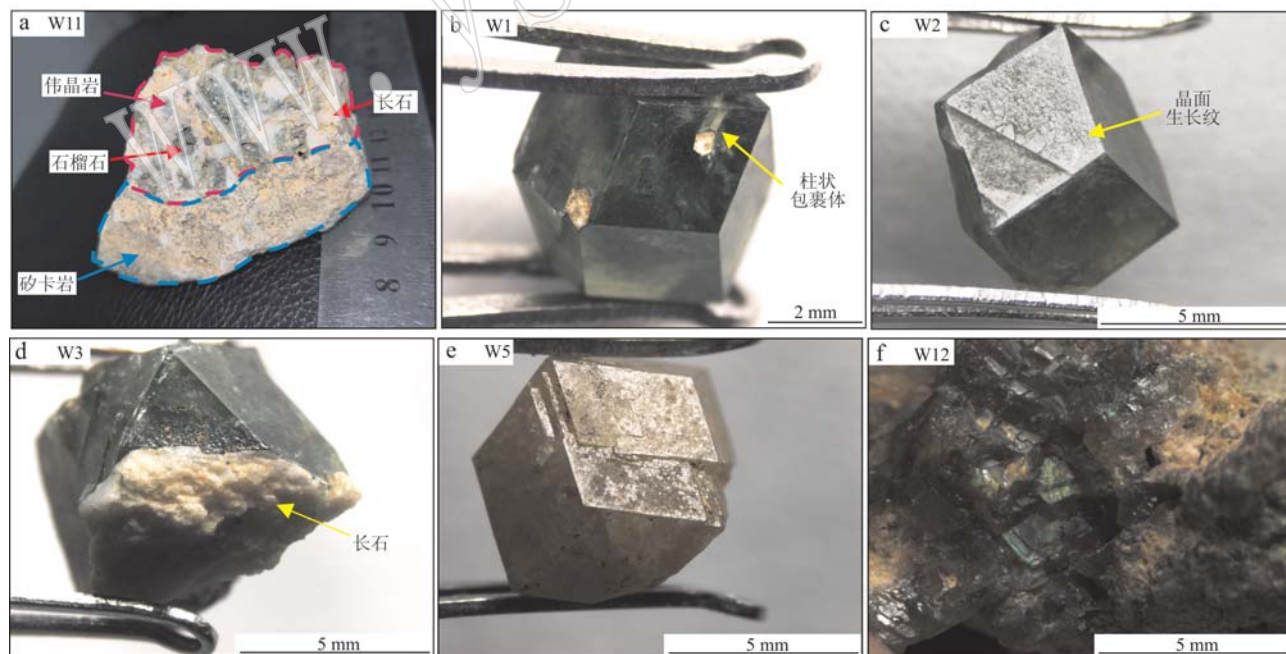


图2 济南石榴石晶体特征

Fig. 2 Crystal characteristics of Jinan garnets

a—绿色、黄色石榴石晶簇,伴生长石、榍石等矿物; b—绿色石榴石晶体,具菱形十二面体晶形,含六方柱状包裹体; c—绿色石榴石晶面生长纹; d—石榴石呈自形,伴生矿物长石呈他形; e—黄色石榴石的平行连生; f—黄绿色彩虹石榴石晶簇
a—green and yellow garnet druses, accompanied by feldspar, sphene and other minerals; b—green garnet rhombic dodecahedron crystals, with hexagonal inclusions; c—growth lines of garnet surface; d—garnet in euhedral shape, accompanied by unhedral feldspar; e—parallel connection of yellow garnets; f—yellowish green rainbow garnet druses

完成,所用仪器为 ZEISS Stemi 2000-C 宝石显微镜,薄片观察采用 Olympus-1600 型透反两用偏光显微镜完成。

傅立叶变换红外光谱测试在中国地质大学(北京)宝石学实验室完成,仪器型号 Tensor27 傅立叶变换红外光谱仪,扫描电压 85~265 V,分辨率 4 cm⁻¹,光栅 6 mm,扫描 64 次,检测模式为反射模式。

电子探针(EMPA)测试在合肥工业大学电子探针实验室完成,仪器型号为日本 JEOL 公司出产 JXA-8230,依据电子探针定量分析方法通则 GB/T 15074-2008 进行测试,电压 15 kV,束流 20 nA,束斑直径 5 μm。

紫外-可见光吸收光谱测试在中国地质大学(北京)宝石学实验室完成,仪器类型为日本岛津 UV-

3600 系列,波长范围 300~900 nm,扫描速度中速,采样间隔为 0.5 s,反射法测定方式,狭缝宽 20 μm,时间常数 1.0 s,光源转换波长 300.00 nm。

3 测试结果和讨论

3.1 常规宝石学特征

济南石榴石晶体主要为菱形十二面体,少数发育四角三八面体和菱形十二面体的聚形(图 2)。绿色-黄色石榴石为玻璃光泽,晶面有鳞片状或平行晶棱的稀疏菱形生长纹(图 2b~2e);棕黄-棕红-黑色石榴石呈明亮玻璃光泽,贝壳状断口具油脂光泽。多数样品为透明到半透明,少数颜色深者为不透明。济南石榴石的宝石学特征列于表 1 中。

表 1 济南石榴石样品常规宝石学特征
Table 1 Gemological characteristics of garnets from Jinan

样号	颜色	光泽	透明度	大小/mm	形态	RI	荧光性	吸收光谱 (手持分光镜)	内外部特征	围岩
W1	深绿色	玻璃 光泽	透明	6×6×8	菱形十二面体 晶体	3 个晶面 1.746、1.751、 1.747	惰性	红区吸收带 蓝紫区宽吸收带,	可见白色细丝状包体, 晶面光洁; CCF 下呈 现红色	伟晶岩
W2	深绿色	玻璃 光泽	透明	8×8×4	菱形十二面体 晶体	3 个晶面 1.749、1.748、 1.752	惰性	红区吸收带	可见黑色和白色细丝 状包体, 晶面光洁; CCF 呈现黄绿色	伟晶岩
W3	深绿色	玻璃 光泽	不透明	6×6×8	菱形十二面体 晶体	3 个晶面 1.731、1.731、 1.732	惰性	不可测	多裂隙和土状 包裹体	伟晶岩
W4	浅绿色	玻璃 光泽	半透明	8×9×9	菱形十二面体 晶体	3 个晶面 1.730、1.731、 1.729	惰性	不特征	裂隙多	伟晶岩
W5	黄色	玻璃 光泽	不透明	7×7×8	菱形十二面体 晶体	3 个晶面 1.733、1.735、 1.734	惰性	蓝紫-绿区并列的 3 条弱吸收带	裂隙多	砂卡岩
W6	棕黄色	玻璃 光泽	透明	8×9×9	有晶面碎块	2 个晶面 1.765、1.765	惰性	蓝紫-绿区并列的 3 条吸收带	包体少	砂卡岩
W7	棕红色	油脂 光泽	透明	8×6×9	光洁断口碎块	点测>1.78	惰性	蓝紫-绿区并列的 3 条吸收带	包体少, 糖浆状 包裹体	砂卡岩
W8	棕红色	油脂 光泽	半透明	7×9×6	光洁断口碎块	点测>1.78	惰性	蓝紫-绿区并列的 3 条吸收带	包体少	砂卡岩
W9	绿-黄-黑颜色 环带	玻璃 光泽	不透明	21×12×6	有晶面碎块	黑色断口晶面 1.719, 另一面>1.78 (点测)	惰性	黑色环带不可测	黑-黄绿色环带	伟晶岩
W10	黑色	玻璃 光泽	不透明	20×9×7	光洁断口碎块	黑色断口一面 1.76 (点 测), 另一面>1.78	惰性	不可测		砂卡岩
W11	部分晶体绿色, 部 分黄色	玻璃 光泽	透明	75×59×43	晶簇	不可测	惰性	不可测	伴生白色长石、黄色 榍石	伟晶岩
W12	彩虹效应	玻璃 光泽	半透明	25×21×13	晶簇	不可测	惰性	不可测	伴生白色长石	伟晶岩
Y1	部分晶体深绿色, 部分红色	玻璃 光泽	不透明	146×91×73	晶簇	不可测	惰性	不可测	伴生霓辉石、榍石、 绿帘石、白色长石、	伟晶岩
Y2	部分晶体浅绿- 黄绿色, 部分黄色	玻璃 光泽	不透明	30×28×22	晶簇	不可测	惰性	不可测	伴生白色长石、黄色 绿柱石	伟晶岩
Y3	存在绿色、红色、 黄色晶体呈环带 状分布	玻璃 光泽	半透明	19×17×6	碎块	不可测	惰性	不可测		砂卡岩

宝石显微镜下观察,绿色石榴石具有黑色发丝状包裹体、白色柱状包裹体和气液包裹体,晶面有白色颗粒状长石(图2d);黄色石榴石中白色柱状包裹体比绿色石榴石少,气液包裹体较绿色石榴石密集。

正交偏光下,薄片中的所有绿色与黄色石榴石

都可见波纹状的异常消光(W9);棕红和棕黄色者多数表现为全暗,少数为异常消光;有些黑色石榴石即使切成0.03 mm薄片也不透明(例如Y3的黑色环带),异常消光难以观察确定。济南石榴石偏光显微镜下的特征见图3。

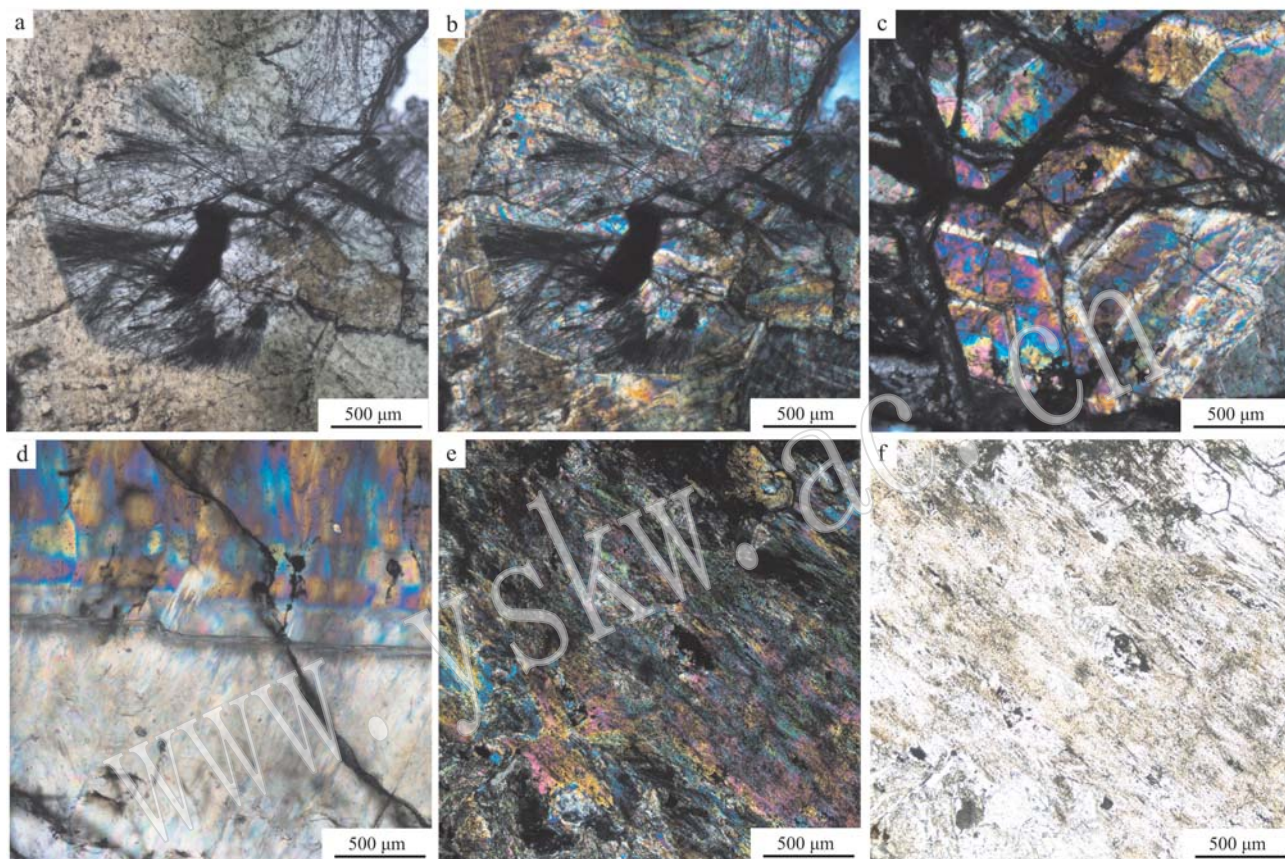


图3 偏光显微镜下济南石榴石的特征

Fig. 3 Microscopic features of garnets from Jinan, using polarizing microscope

a—黑色马尾状包裹体仅出现于绿色石榴石中,单偏光; b—石榴石异常消光,正交偏光; c—石榴石异常消光,正交偏光; d—石榴石环带异常消光,正交偏光; e—矽卡岩型石榴石的定向异常消光,正交偏光; f—矽卡岩型石榴石的气液包裹体,单偏光
a—horsetail black inclusions that only appear in the green garnets, plainlight; b—anomalous extinction of garnet, crossed nicols; c—anomalous extinction of garnets, crossed nicols; d—anomalous extinction of garnets band, crossed nicols; e—anomalous extinction of skarn garnet, crossed nicols; f—gas-liquid fluid inclusions of skarn garnet, plainlight

3.2 红外光谱特征

济南石榴石及伴生矿物的红外吸收峰特征见图4所示。其中,图4a是石榴石的红外光谱,图4b~4f是伴生矿物的红外光谱。钙铝榴石特征吸收峰在955、862、616、556、485和455 cm^{-1} 附近,其中955和862 cm^{-1} 属于硅氧四面体非对称伸缩振动峰,616、556和485 cm^{-1} 属于硅氧四面体弯曲振动峰,455 cm^{-1} 附近则与 Ca^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 等阳离子种类有关(彭文世, 1982; Hofmeister and Chopelas, 1990)。不同

颜色石榴石中,红外光谱有所变化,变化主要体现在955、862、556和485 cm^{-1} 附近的偏移,与钙铝榴石—钙铁榴石成分的变化有关,阳离子种类的区别主要体现在455 cm^{-1} 附近的偏移。绿色石榴石与普通钙铝榴石偏移最大,且955 cm^{-1} 附近特征峰偏低,在929、930 cm^{-1} 附近,说明济南绿色石榴石样品晶面测点位置以钙铝榴石分子为主,但不是纯粹的钙铝榴石(Hofmeister and Chopelas, 1990, 1991);黄—棕黄—棕红颜色石榴石的955 cm^{-1} 附近特征峰偏移较

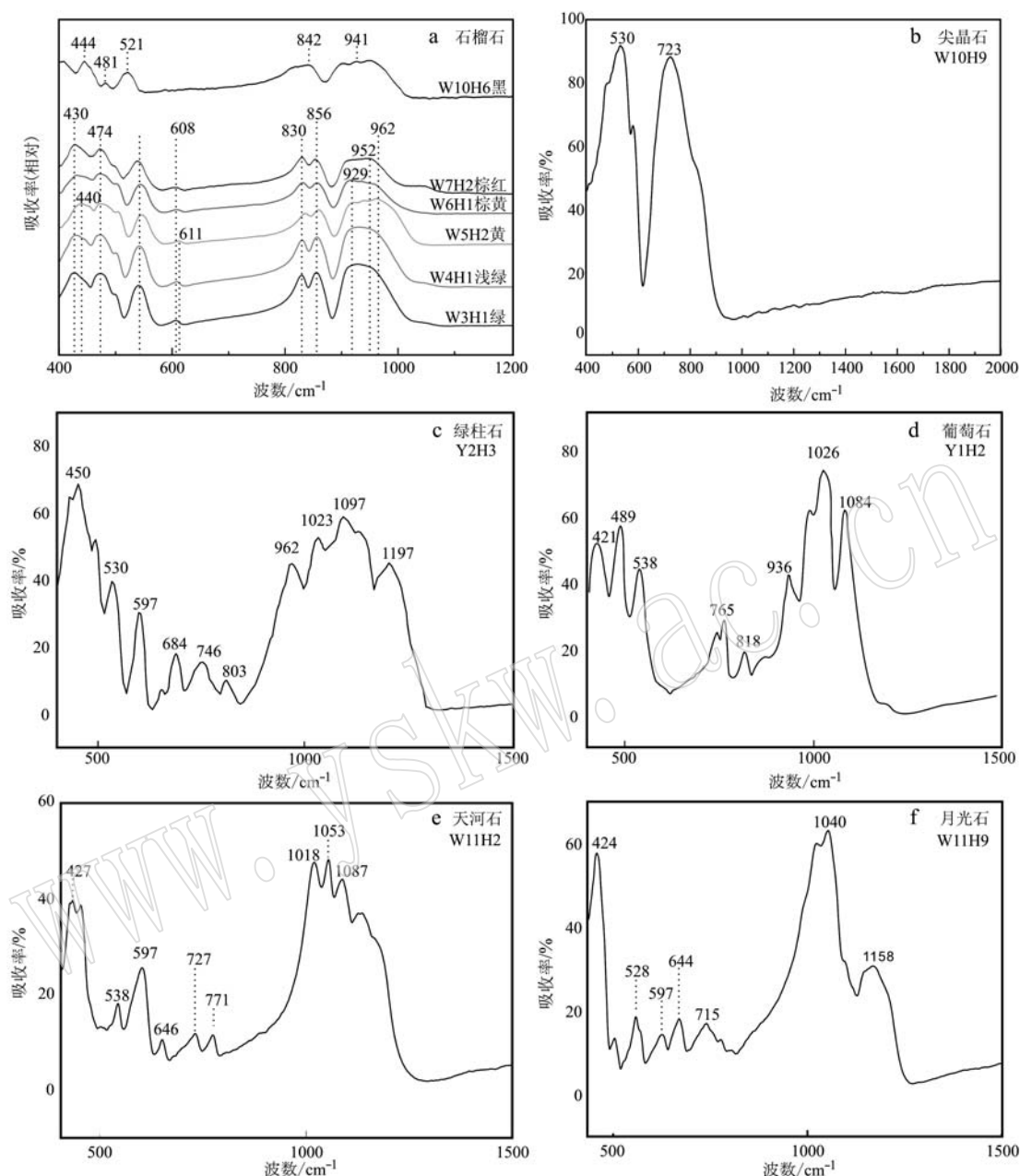


图4 济南石榴石及其伴生矿物的红外光谱特征

Fig. 4 Infrared spectrum characteristics of Jinan garnet and associated minerals

小, 862 cm^{-1} 附近特征峰偏小至 842 cm^{-1} , 说明该测点钙铁榴石分子比例较绿色石榴石大; 棕红-黑色的石榴石包括钙铁榴石、铁铝榴石和钛榴石端员组分 (图 4a, 测点 W10H6 出现了 444 cm^{-1} 的尖峰和 842 cm^{-1} 、 941 cm^{-1} 附近的宽带, 判断为钛榴石, 根据彭文世, 1982)。

石榴石和伴生矿物的红外反射光谱测试结果及部分前人数据列于表 2 以做对比。黑尖晶石红外特征光谱在 $400\sim700\text{ cm}^{-1}$ 有 2 个吸收带 (彭文世,

1982), 部分样品 (例如 W10) 的黑色核心测得尖晶石的红外特征谱峰, 鉴定出尖晶石的存在。在样品 Y2 中鉴定出绿柱石 (图 4c, 指纹峰位于 $590\sim820\text{ cm}^{-1}$ 的 4 个弱吸收带和 $950\sim1245\text{ cm}^{-1}$ 的 3 个吸收带), 在 Y1 中鉴定出葡萄石 (图 4d, 指纹峰位于 $430\sim580\text{ cm}^{-1}$ 的连续 3 个吸收峰和 $900\sim1100\text{ cm}^{-1}$ 的连续 3 个吸收峰) 等伴生矿物 (彭文世, 1982)。测得石榴石伴生矿物有多种长石, 其中包括天河石 (红外特征峰位于 1140 、 1085 、 1052 、 1018 、 772 、 728 、 650 、

表 2 石榴石及伴生矿物的红外特征吸收峰
Table 2 FTIR peaks of garnets and paragenetic minerals

红外测点编号	特征峰/cm ⁻¹	结论	数据来源
W1H1	936, 856, 830, 608, 542, 474, 430	钙铝榴石	本文
W3H1	931, 855, 829, 606, 540, 473, 429	钙铝榴石	本文
W4H1	929, 856, 830, 608, 542, 473, 429	钙铝榴石	本文
W5H2	962, 859, 835, 611, 545, 473, 440	铁钙铝榴石	本文
W6H1	948, 842, 830, 608, 542, 481, 440	铁钙铝榴石	本文
W7H2	948, 842, 521, 481, 444	钙铁榴石	本文
W8H1	952, 855, 829, 611, 53 926	铁钙铝榴石	本文
W10H6	444, 842, 941	钛榴石	本文
	955, 862, 616, 556, 485, 455	钙铝榴石	彭文世(1982)
W10H9	723, 530	尖晶石	本文
	400~700 两个吸收带	黑尖晶石	彭文世(1982)
W11H2	427, 597, 727, 771, 1 018, 1 053, 1 087	长石(天河石)	本文
	430, 467, 537, 584, 607, 650, 728, 772, 1 018, 1 052, 1 085, 1 140	长石(天河石)	缪春艳(2018)
W11H9	424, 528, 597, 715, 1 018, 1 040, 1 158	长石(月光石)	本文
	425, 530, 597, 646, 718, 1 040, 1 160	长石(月光石)	谢浩(2002)
Y2H3	962, 1 023, 1 097, 1 197	绿柱石	本文
	950~1 245 的 4 个弱吸收带	绿柱石	彭文世(1982)
Y1H2	421, 489, 538, 765, 936, 1 026, 1 084	葡萄石	本文
	430~580 和 900~1 100 各有 3 个连续吸收峰	葡萄石	彭文世(1982)

607、584、537、467、430 cm⁻¹ 附近, 缪春艳, 2018) 和月光石(红外特征峰包括 425 cm⁻¹ 附近的强吸收峰, 530、597、646、718 cm⁻¹ 附近的 4 个弱吸收峰, 1 040 cm⁻¹ 附近的强吸收峰和相邻 1 160 cm⁻¹ 附近的弱吸收峰; 谢浩, 2002)(图 4e)。

结合红外光谱确定的石榴石主成分、环带分布、矿物组合, 推测尖晶石构成最早形成的黑色石榴石晶核, 且石榴石自早到晚的成分变化趋势是钛榴石-钙铁榴石-钙铝榴石, 钙铝榴石自早到晚呈现棕红-黄-绿的颜色变化; 围岩早期是贫硅富钛铁的环境, 晚期出现绿柱石、葡萄石等富碱或富挥发分矿物。

3.3 电子探针成分分析

为了分析济南石榴石环带的微量元素成分、解释颜色成因, 对兼具深绿、浅绿、红色环带的石榴石颗粒(样品 Y-3)进行了电子探针成分分析。该颗粒外部为深绿色和浅绿色交替出现的环带, 内侧为红色环带。自边部向核部选取 16 个测点(Y3D1~Y3D16), 其中 Y3D1~Y3D4 位于最外侧浅绿环带, Y3D5~Y3D8 位于较外侧窄深绿环带, Y3D9~Y3D11 位于较内侧浅绿环带, Y3D12~Y3D14 位于较内侧宽深绿环带, Y3D15、Y3D16 位于颗粒最内侧棕红色环带, 其电子探针测试结果(表 3)显示, 石榴石(Y-3)的主要成分 SiO₂、TiO₂、Al₂O₃、^TFeO、CaO 的含量变

化范围分别为 35.36%~38.09%(平均为 36.30%)、0.18%~1.29%(平均为 0.76%)、5.15%~12.19%(平均为 8.18%)、11.68%~21.36%(平均为 17.45%)、34.34%~35.83%(平均为 34.96%)。Cr₂O₃、MnO、Ga₂O₃ 的含量分别为 0.00%~0.05%(平均为 0.01%)、0.04%~0.17%(平均为 0.10%)和 0.00%~0.04%(平均为 0.01%)。

根据 Grew 等(2013)提供的石榴石分子计算方法得到的石榴石端员组分列于表 4。济南石榴石端员组分主要为钙铝榴石(Gro)(24.10%~59.55%)和钙铁榴石(And)(38.57%~75.55%), 只有一个样点含有铁铝榴石(Alm)分子(表 4)。另有极少量的镁铝榴石(Pyrr)、锰铝榴石(Spe)、钙铬榴石(Uva)分子。除 Y3D2 外, 钙铝榴石和钙铁榴石以外的石榴石组分均不足 1%。

石榴石端员三角图解(图 5)显示了济南石榴石的成分比例。由图 5 可知, 济南石榴石样品 Y-3 投点主要分布于钙铝榴石和钙铁榴石的连线上, 远离铁铝榴石、镁铝榴石、锰铝榴石、钙铬榴石分子之和的端点, 钙铝榴石、钙铁榴石的分子含量范围分别为 24.10%~59.55%和 38.57%~75.55%, 这一成分特征近似于“马里榴石”(Johnson *et al.*, 1995; 赵思艺, 2019)。

表 3 石榴石电子探针成分数据
Table 3 EPMA data of garnet compositions

$w_B/\%$

样号	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	^T FeO	MnO	MgO	CaO	Y ₂ O ₃	Ga ₂ O ₃	Total
Y3D1	37.16	0.87	11.52	0.00	13.08	0.15	0.04	35.83	0.00	0.02	98.63
Y3D2	38.09	0.65	12.07	0.03	11.68	0.17	0.02	35.40	0.00	0.00	98.09
Y3D3	36.75	0.77	10.40	0.00	14.64	0.14	0.03	35.41	0.00	0.00	98.14
Y3D4	37.50	0.64	12.19	0.03	12.16	0.17	0.02	35.46	0.00	0.04	98.19
Y3D5	36.08	1.00	6.72	0.00	18.71	0.07	0.00	35.01	0.03	0.01	97.59
Y3D6	35.70	0.43	5.84	0.04	20.84	0.07	0.01	34.54	0.00	0.00	97.47
Y3D7	35.48	0.41	5.56	0.00	21.36	0.07	0.00	34.65	0.00	0.00	97.56
Y3D8	35.91	1.13	7.88	0.02	17.23	0.08	0.01	34.69	0.03	0.00	96.96
Y3D9	36.70	1.29	8.62	0.01	16.63	0.10	0.01	35.44	0.00	0.03	98.81
Y3D10	35.93	0.81	7.74	0.00	18.14	0.07	0.02	34.76	0.00	0.00	97.46
Y3D11	36.32	0.60	8.06	0.00	17.88	0.11	0.00	34.79	0.02	0.00	97.75
Y3D12	36.24	0.61	8.38	0.02	17.20	0.08	0.01	35.05	0.02	0.00	97.60
Y3D13	35.78	1.00	5.78	0.05	20.74	0.06	0.00	34.60	0.00	0.00	98.01
Y3D14	35.36	1.54	5.15	0.00	21.08	0.07	0.03	34.34	0.00	0.00	97.60
Y3D15	35.90	0.20	7.33	0.00	19.17	0.04	0.00	34.39	0.03	0.00	97.04
Y3D16	35.89	0.18	7.71	0.01	18.75	0.09	0.01	34.95	0.05	0.00	97.60

表 4 石榴石端员成分计算数据
Table 4 Calculated end-number molecular data of garnet

$w_B/\%$

样品	Alm	And	Gro	Pyr	Spe	Uva
Y3D1	0.00	44.67	54.86	0.16	0.32	0.00
Y3D2	1.35	38.57	59.55	0.07	0.37	0.09
Y3D3	0.00	50.28	49.31	0.11	0.30	0.00
Y3D4	0.00	41.08	58.30	0.07	0.38	0.09
Y3D5	0.00	66.16	33.63	0.00	0.15	0.00
Y3D6	0.00	73.18	26.48	0.03	0.17	0.12
Y3D7	0.00	75.55	24.10	0.00	0.16	0.00
Y3D8	0.00	60.49	39.17	0.04	0.17	0.07
Y3D9	0.00	57.21	42.47	0.04	0.22	0.04
Y3D10	0.00	63.16	36.63	0.06	0.15	0.00
Y3D11	0.00	61.67	38.07	0.01	0.25	0.00
Y3D12	0.00	59.97	39.70	0.03	0.18	0.07
Y3D13	0.00	72.20	27.47	0.00	0.13	0.15
Y3D14	0.00	74.16	25.41	0.11	0.15	0.00
Y3D15	0.00	66.50	33.36	0.00	0.09	0.00
Y3D16	0.00	65.60	34.05	0.05	0.21	0.02

Alm—铁铝榴石；And—钙铁榴石；Gro—钙铝榴石；Pyr—镁铝榴石；Spe—锰铝榴石；Uva—钙铬榴石。

图 6 是样品 Y-3 从边部到核部^TFeO 与 Al₂O₃ 含量变化折线图。从图 6 中可以看出,两折线自环带边部向核部呈对称的走向,表明济南石榴石^TFeO 与 Al₂O₃ 的含量呈现此消彼长的趋势,这符合从核部到边部钙铁榴石分子含量有波动减少和钙铝榴石分子有波动增加的趋势。

图 7 为样品 Y-3 不同颜色条带的成分变化图,展示含量高于检测限、测点≥5 个的所有元素。从图

7 可知,Al₂O₃、SiO₂、MnO、MgO、CaO 都具有自核部向边部含量波动升高的趋势,且晶体浅绿环带含量高于深绿环带;^TFeO 则是自核部向边部波动降低,且晶体浅绿环带含量低于深绿环带;Y₂O₃ 在红色环带和浅绿深绿环带交界处有高含量测点,且红色环带较绿色环带含量高;TiO₂、Cr₂O₃ 在绿色环带比红色环带富集,TiO₂ 在宽深绿环带核心比窄深绿环带核心含量高,Cr₂O₃ 在深绿环带核心比边缘含量高;Ga₂O₃ 在红色环带均在检测限以下,在浅绿与深绿环带边界处有高含量测点。Al₂O₃、SiO₂ 深绿环带含量低于浅绿、红色环带,图 7 中自边部向核部含量折线近乎平行,变化趋势基本一致;MgO 含量波动变化大,即使在同种颜色环带的石榴石中也分布不均匀。

此外,济南石榴石的黑色核心 Ti 含量可与 Al 达到同一数量级(孙鼎等,1958),黑色环带的 TiO₂ 含量(>8%) 远高于本文测得的绿色环带 TiO₂ 含量(0.4%~1.6%)。

综合分析石榴石环带颜色、成分分布、矿物组合和穿插关系,发现虽然砂卡岩型石榴石偏向于较早形成,伟晶岩型石榴石较晚形成,但是先形成的富 Ti 黑色石榴石在伟晶岩中也有出现,并伴生有沸石等低温矿物,因此推断在济南辉长岩演化晚期进一步富集 Si、Al、Ti、挥发分后,石榴石才开始结晶;黑色石榴石先形成,后伴随 Al、Ga 含量波动递增,Fe、Ti、Y 含量波动递减,形成了具有不同颜色和包裹体的环带。

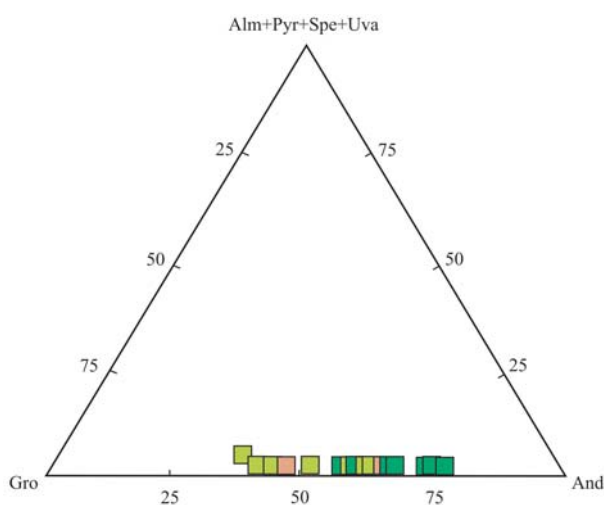


图5 济南石榴石端员组分三角图[据 Grew 等(2013)修改,点颜色与石榴石环带颜色一致]

Fig. 5 Triangular diagram of end-members of Jinan garnet (modified after Grew *et al.*, 2013, the points are colored the same as the garnet's color bands)

Alm—铁铝榴石; And—钙铁榴石; Gro—钙铝榴石; Pyr—镁铝榴石;
Spe—锰铝榴石; Uva—钙铬榴石
Alm—almandine; And—andradite; Gro—grossular; Pyr—pyrope;
Spe—spessartine; Uva—uvarovite

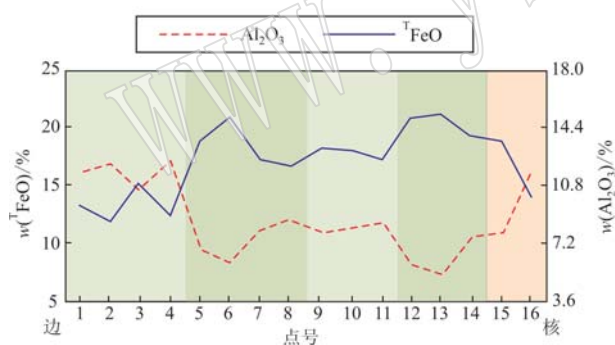


图6 $^{\text{T}}\text{FeO}$ (左侧纵轴)与 Al_2O_3 (右侧纵轴)从边部到核部的含量变化折线图

Fig. 6 $^{\text{T}}\text{FeO}$ (left) and Al_2O_3 (right) curves showing the trend of changing

背景颜色与石榴石环带颜色一致; 1~16 代表点号 Y3D1~Y3D16
The backgrounds are colored the same as the garnet rims; 1~16 mean the point number Y3D1~Y3D16

3.4 紫外-可见光光谱及颜色成因分析

济南石榴石的紫外-可见光吸收光谱见图8所示。图8中W3(深绿色,取自样品W3,下同)、W4(浅绿色)、Y2(黄绿色)在630~690 nm处有 Cr^{3+} 的吸收光谱。在526 nm附近W3(深绿色)处有Ti的

吸收,但是吸收峰与理论值(Lueth and Jones, 2003)存在偏移。在580~585 nm附近的吸收峰与 Fe^{3+} 相关(Manning, 1972; Hofmeister and Chopelas, 1990)。W6(棕黄色)、W7(棕红色)在约432 nm为中心附近存在 Fe^{3+} 的吸收,成分差异相对较小,这同电子探针的数据相吻合。虽然前述样品颜色有差异,但是吸收峰与理论值偏移不大。W9(深棕红色)无显著吸收峰。

钙铝榴石630~690 nm附近的以660~670 nm为中心的吸收带可归属于 Cr^{3+} 的 $^4\text{A}_{2g} \rightarrow ^4\text{T}_{2g}$ 跃迁吸收,且这一波段属于可见光的红区(Manning, 1972);当红区和蓝紫区出现较显著吸收时,宝石将呈现绿色调。绿色石榴石在蓝紫区和红区有Cr的吸收带,深绿色石榴石在660 nm处有显著吸收峰,而浅绿色石榴石无显著660 nm吸收峰。据电子探针分析,深绿环带核心Cr含量高于其边缘和浅绿环带,可知深绿色与高Cr含量相关(图7),因此Cr是济南绿色石榴石的致色元素。这与前人研究成果相一致(张慧敏等, 1989; Kanungo *et al.*, 2007)。

注意到部分电子探针测点(Y3D5、Y3D7、Y3D14)Cr含量在检出限以下,却呈深绿色,因此推断存在非Cr致色元素。以~432 nm为中心的吸收带和580~585 nm附近的吸收带可归属于 $\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{3+}$ 的电子跃迁吸收(Hofmeister and Chopelas, 1990); Ti^{4+} 占据钙铁榴石八面体位置, $\text{Fe}^{2+}-\text{Ti}^{4+}$ 的电子转移会使526 nm附近出现吸收带;钙铝榴石也可由 $\text{Fe}^{2+}-\text{Ti}^{4+}$ 或 $\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{3+}$ 的电荷转移而呈现绿色,当Ti含量高于Fe时,只需考虑 $\text{Fe}^{2+}-\text{Ti}^{4+}$ 的过程,Fe高于Ti则需考虑 $\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{3+}$ (Manning, 1972; Lueth and Jones, 2003)。

济南石榴石电子探针结果显示,绿色石榴石元素含量的数量级自小到大为 $\text{Cr} < \text{Ti} < \text{Fe}$,且Fe含量在深绿色环带含量高于浅绿色环带,Ti在绿色环带含量(0.4%~1.6%)比红色环带(<0.4%)高,故Ti、Fe与石榴石绿色深浅存在关联,并有 $\text{Ti} < \text{Fe}$,推测 $\text{Fe}^{2+}-\text{Ti}^{4+}$ 和 $\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{3+}$ 过程导致石榴石显色。虽然深绿色石榴石晶体紫外-可见光谱526 nm的Ti吸收峰最显著,深绿和浅绿色石榴石晶体的Cr的含量比Fe低约3个数量级,比Ti低约2个数量级,但 Cr^{3+} 的吸收强度仍然比 $\text{Fe}^{2+}-\text{Ti}^{4+}$ 吸收峰明显(图8),因此绿色石榴石主要致色元素是Cr,次要致色元素是Fe、Ti。

棕黄、棕红色石榴石不但Ti含量低,而且不具

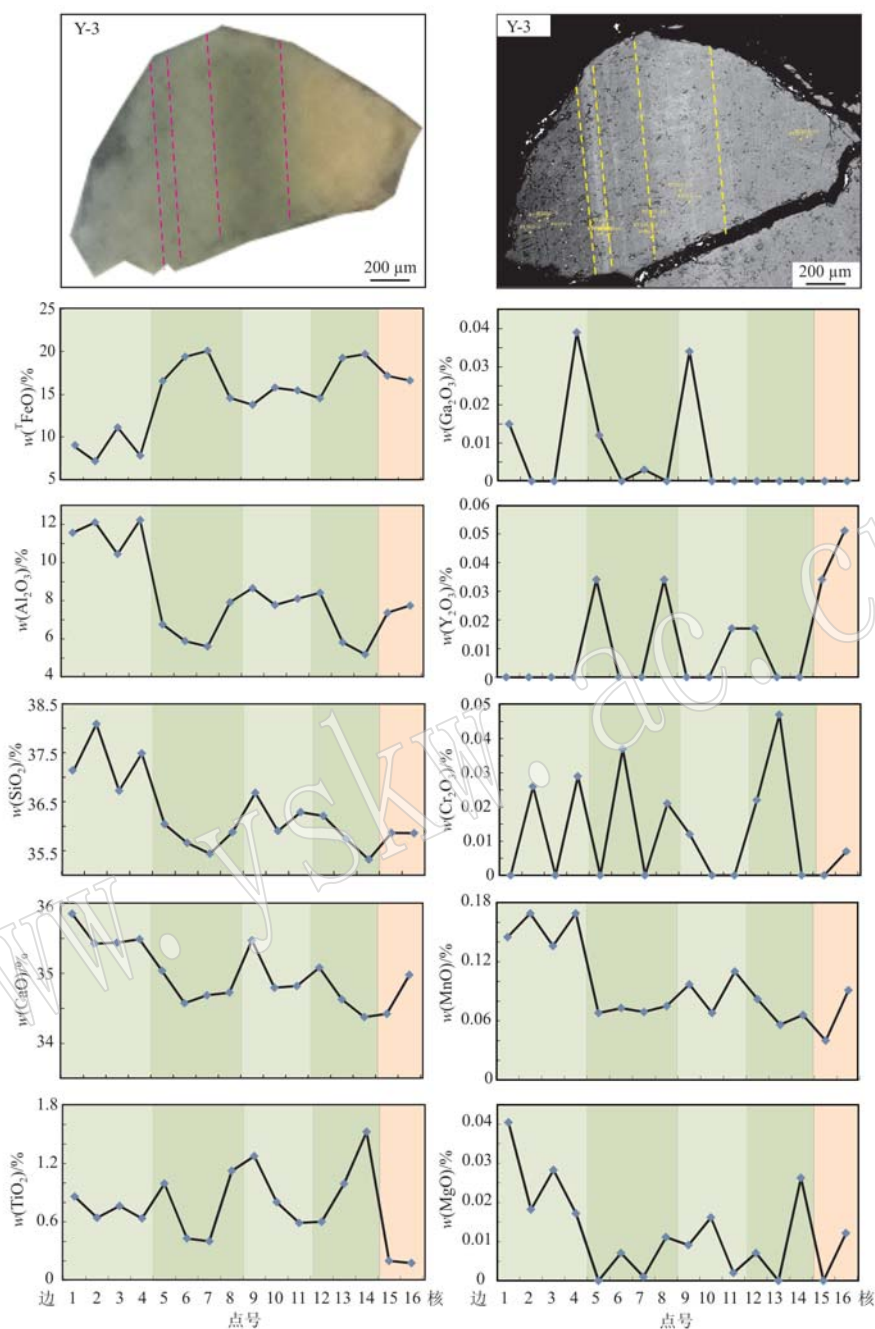


图7 石榴石(Y-3)自边部向核部成分变化关系

Fig. 7 EPMA results of garnet grain Y-3

背景颜色与石榴石环带颜色一致; 1~16代表点号 Y3D1~Y3D16

The backgrounds are colored the same as the garnet bands; 1~16 mean the point number Y3D1~Y3D16

备典型的Ti吸收光谱,仅具有约408 nm和432 nm为中心的Fe吸收带,故棕黄色、棕红色以 $\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{3+}$ 的电子跃迁吸收为主要呈色机理,即在贫Ti的前提下,Fe是棕黄、棕红色石榴石致色元素。

前人发现济南黑色石榴石Ti含量约为8%,甚至和Al达到同一数量级(孙鼎等, 1958),且背散射电子图像下Ti不是单矿物包裹体,而是均匀分布在

石榴石晶格中,说明黑色石榴石的颜色不是富集Ti的矿物包裹体形成的假色,Ti元素在极高含量时也构成黑色石榴石的致色元素。这一现象与前人发现墨西哥黑色石榴石富集Ti的特征相似(Lueth and Jones, 2003)。因此,与济南石榴石呈现绿色有关的元素有Cr、Fe、Ti,极高Ti含量与石榴石呈现黑色有关,富Fe贫Ti、Cr的石榴石则显棕黄至棕红色。

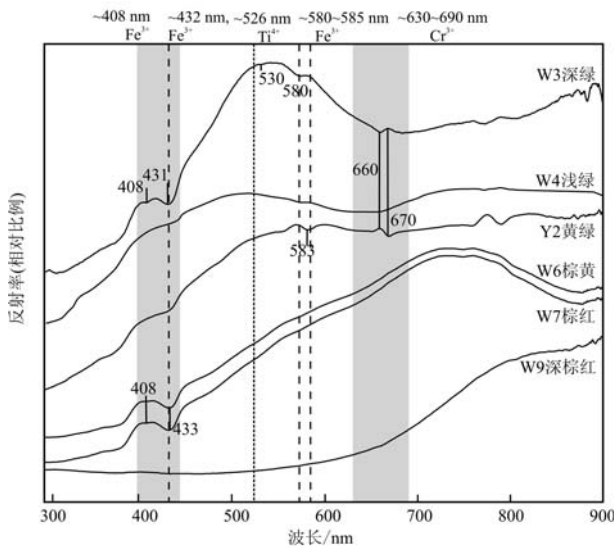


图8 济南石榴石紫外-可见光光谱

Fig. 8 UV-visible spectrum characteristics of Jinan garnets

4 结论

(1) 济南石榴石主要产出于无影山、药山、鹊山与北马鞍山, 宝石级石榴石的围岩包括矽卡岩和伟晶岩。

(2) 矽卡岩石榴石以棕红、棕黄色为主, 绿色者少, 矿物组合为石榴石-透辉石-钠长石-阳起石, 包裹体主要是气液两相包裹体。伟晶岩石榴石以绿色、黄色为主, 矿物组合为石榴石-天河石-月光石-葡萄石-绿柱石, 包裹体主要是阳起石针状包裹体和长石晶体包裹体。

(3) 矽卡岩石榴石核部存在尖晶石包裹体, 反映其相对贫 SiO_2 的形成环境, 成因和济南辉长岩体关联更为紧密; 伟晶岩石榴石存在绿色环带, 并伴生榍石等富 Ti 矿物, 反映了富含 Ti、Cr 等基性岩指纹元素的流体环境, 因此伟晶岩石榴石是济南辉长岩体残浆结晶产物。

(4) 与济南绿色石榴石呈色相关的元素包括 Cr、Fe、Ti; 棕黄-棕红色石榴石呈色相关的元素有 Fe; 黑色石榴石的呈色相关的元素包括 Ti、Mn、Mg 元素含量变化对颜色没有显著影响。

References

- Adamo I, Pavese A, Prosperi L, *et al.* 2007. Gem-quality garnets: Correlations between gemmological properties, chemical composition and infrared spectroscopy[J]. *Gems & Gemology*, 30(5): 307~319.
- Anderson B W. 1966. Transparent green grossular-a new gem variety; together with observations on translucent grossular and idocrase[J]. *Journal of Gemmology*, 10(4): 113~119.
- Bridges C R. 1974. Green grossularite garnets (tsavorites) in East Africa [J]. *Gems & Gemology*, 14(10): 290~296.
- Brightman R. 1995. A new variety of grossular garnet with extended gemmological constants[J]. *Australian Gemmologist*, 19(1): 19~22.
- Chen Wu and Qian Handong. 2000. Genesis and occurrence of group of garnet gem mineral[J]. *Journal of Gems and Gemmology*, 2(4): 33~37 (in Chinese with English abstract).
- Gao Lin and Chen Bin. 2013. Study on petrology, geochemistry and Os-Nd-Sr isotopes of Jinan gabbro in Luxi Block[J]. *Journal of Earth Sciences and Environment*, 35(2): 19~31 (in Chinese with English abstract).
- Grew E S, Locock A J, Mills S J, *et al.* 2013. Nomenclature of the garnet supergroup[J]. *American Mineralogist*, 98(4): 785~811.
- He Xuemei and Lü Linsu. 2007. Mineralogical characteristics and the coloring mechanism of uvarovite from eastern Tibet, China[J]. *Earth Science Frontiers*, 14(5): 246~253 (in Chinese with English abstract).
- Hofmeister A M and Chopelas A. 1990. Vibrational spectroscopy of end-member silicate garnets[J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 17(6): 503~526.
- Hofmeister A M and Chopelas A. 1991. Vibrational spectroscopy of end-member silicate garnets[J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 17(6): 503~526.
- Huang Chunhai. 1960. The geological review on Tsinan, Shantung[J]. *Geological Review*, 20(6): 232~238 (in Chinese with English abstract).
- Johnson M L, Boehm E, Krupp H, *et al.* 1995. Gem-quality grossular-andradite: A new garnet from Mali[J]. *Gems & Gemology*, 31(3): 152~166.

- Kanungo D R, Malpe D B and Radhakrishnan C J. 2007. Chrome-rich green garnets from Mesoproterozoic Sausar Fold Belt, Tirodi Area, Central India[J]. *Journal of the Geological Society of India*, 69(1): 65~69.
- Kovalev O G and Sokolov P B. 2001. On the origin of anomalous birefringence in grandite garnets[J]. *Mineralogy Magazine*, 65(3): 445~459.
- Lueth V W and Jones R. 2003. Red grossular from the Sierra de Cruces, Coahuila, Mexico[J]. *Mineralogical Record*, 34(6): 73~95.
- 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 with English abstract).
- Manning P G. 1972. Optical absorption spectra of Fe^{3+} in octahedral and tetrahedral sites in natural garnets[J]. *Canadian Mineralogist*, 11: 826~839.
- Miao Chunyan. 2018. The Study on Gemmological and Mineralogical Characteristics of Amazonite from Three different Origins—Xinjiang Province, Mozambique and Madagascar[D]. China University of Geosciences, Beijing(in Chinese with English abstract).
- Milisenda C C and Chen Zhonghui. 2001. Demantoid around the world[J]. *Journal of Gems and Gemmology*, 3(4): 20(in Chinese).
- Peng Wenshi. 1982. *Infrared Spectrum Atlas for Minerals*[M]. Beijing: Science Press, 301~447(in Chinese with English abstract).
- Sun Nai and Wang Dezi. 1958. Petrology and petrography of the gabbro and pegmatite at Tsinan, Shantung[J]. *Acta Geologica Sinica*, 38(2): 179~200, 280~285(in Chinese with English abstract).
- Tian Hongshui and Zhao Yunjie. 1992. Discovery and preliminary study of chromian vesuvianite at hill Yaoshan Jinan[J]. *Shandong Geology*, 8(2): 115~122(in Chinese with English abstract).
- Xie Hao. 2002. Variety of iridescent plagioclase[J]. *Journal of Gems and Gemmology*, 4(2): 22~24(in Chinese with English abstract).
- Xie Q, Zhang Z, Hou T, *et al.* 2017. Geochemistry and oxygen isotope composition of magnetite from the Zhangmatun deposit, North China Craton: Implications for the magmatic-hydrothermal evolution of Cornwall-type iron mineralization[J]. *Ore Geology Reviews*, 88: 57~70.
- Yu Xiaoyan. 2016. *Coloured Gemmology (Second Edition)* [M]. Beijing: Geological Publishing House, 186~193(in Chinese with English abstract).
- Zhang Huimin, Wu Qianrong and Bu Yonghong. 1989. Chroiman goldmanite—A newly discovered variety of garnet group[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 8(3): 260~267(in Chinese with English abstract).
- Zhao Siyi. 2019. The Gemology Characteristics of Green Garnet[D]. China University of Geosciences, Beijing(in Chinese with English abstract).
- Zhao Yunjie and Tian Hongshui. 1995. The petrological characteristics of the alkaline-overalkali line rocks in Jinan intermediate-basic complex[J]. *Shandong Geology*, 11(2): 52~56(in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 陈武, 钱汉东. 2000. 石榴石族宝石矿物的产状和成因[J]. *宝石和宝石学杂志*, 2(4): 33~37.
- 高林, 陈斌. 2013. 鲁西地块济南辉长岩岩石学、地球化学和Os-Nd-Sr 同位素研究[J]. *地球科学与环境学报*, 35(2): 19~31.
- 何雪梅, 吕林素. 2007. 西藏东部钙铬榴石的矿物学特征及呈色机理[J]. *地质前缘*, 14(5): 246~253.
- 黄春海. 1960. 济南地质的研究[J]. *地质论评*, 20(6): 232~238.
- 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.
- 缪春艳. 2018. 三个不同产地天河石的宝石学矿物学特征对比研究——中国新疆、莫桑比克、马达加斯加[D]. 中国地质大学(北京).
- Milisenda C C, 陈惠惠. 2001. 世界各地的翠榴石[J]. *宝石和宝石学杂志*, 3(4): 20.
- 彭文世. 1982. *矿物红外光谱图集* [M]. 北京: 科学出版社, 301~447.
- 孙鼎, 王德滋. 1958. 济南辉长岩及伟晶岩的研究[J]. *地质学报*, 38(2): 179~200, 280~285.
- 田洪水, 赵云杰. 1992. 济南药山铬质符山石的发现及初步研究[J]. *山东地质*, 8(2): 115~122.
- 谢浩. 2002. 晕彩斜长石的种类[J]. *宝石和宝石学杂志*, 4(2): 22~24.
- 余晓艳. 2016. *有色宝石学教程(第二版)* [M]. 北京: 地质出版社, 186~193.
- 张慧敏, 吴乾荣, 卜永红. 1989. 钙钒榴石的新变种——铬钙钒榴石的研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 8(3): 260~267.
- 赵思艺. 2019. 绿色石榴石的宝石学特征研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京).
- 赵云杰, 田洪水. 1995. 济南北部中基性杂岩体中碱性-过碱性伟晶岩[J]. *山东地质*, 11(2): 52~56.