

山东昌乐、海南岛蓬莱蓝宝石环带特征及比较*

Character of Girdle Band and Its Comparison of Sapphire from Changle, Shandong Province and Penglai, Hainan Province

张战军¹ 赫 英¹ 岳可芬¹ 刘文峰²

(1 西北大学地质系, 陕西 西安 710069; 2 中国地质调查局西安地质矿产研究所, 陕西 西安 710054)

Zhang Zhanun¹, He Ying¹, Yue Kefen¹ and Liu Wenfeng²

(1 Geological Department of Northwest University, Xi'an 710069, Shaanxi, China; 2 Xi'an Geology Mineral Exploration Institute of China Geology Survey Board, Xi'an 710054, Shaanxi, China)

摘 要 本文分析了山东和海南岛两地蓝宝石及其中环带的成分。研究表明: 山东和海南蓝宝石中的杂质主要为 Fe^{3+} , Fe^{2+} , Ti^{4+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} 等过渡型金属离子及 Si^{4+} , 他们主要是以类质同象代替 Al^{3+} 的形式进入 Al_2O_3 晶格的。晶体中Fe含量特别是 Fe^{3+} 含量的周期性变化是蓝宝石形成环带的直接原因。而其母岩浆周期性变化的氧化还原条件则是岩浆乃至蓝宝石晶体中 Fe^{3+} 浓度周期性变化的根本原因。花带则是由于温度降低导致固熔体发生熔离作用所致。

关键词 蓝宝石 环带 山东 海南岛

山东昌乐和海南岛蓬莱是我国东部两个重要的蓝宝石产地, 前人对其已经进行了不少研究(文献)。但对两地蓝宝石环带的详细研究工作还比较少, 我们分析了山东昌乐和海南岛蓬莱 12 个蓝宝石样品的 38 个成分点, 对两地蓝宝石环带特征及其成因问题有了新的认识。

1 样品采集, 仪器方法和结果

蓝宝石样品分别采自山东昌乐和海南岛蓬莱地区。肉眼观察, 山东的蓝宝石的颜色总体来说比海南岛要深, 它们主要产于含有地幔岩包体的新生代碱性橄榄玄武岩中。两地蓝宝石大多含有环带, 环带大多由蓝宝石核心向边部有规律的分布。对于垂直于(0001)的切面, 环带多呈六边型或三角形, 而对于平行于c轴的切面, 环带则表现为一组平行或近于平行的直线。也有一些蓝宝石深浅两色呈不规则分布或杂乱分布, 有人称其为花色蓝宝石(朱而勤, 1995)。

样品磨制成探针片在西安地质矿产研究所电子探针室分析。所用仪器为 JCA-733 电子探针仪。测试条件为: 加速电压 15 kV, 探针电流 50 nA, 束斑 2 μm , 应用 BA 法校正。测试结果列于表 1。

2 讨论及其比较分析

从表 1 可以看出以下特征和规律:

(1) 同一样品的同一环带, 不论是深色环带还是浅色环带, 其化学成分几乎完全相同, 因此, 一条环带上的任一成分点就可以代表该整条环带的成分;

(2) 山东蓝宝石的平均含铁量比海南岛高;

*本文由国家重点基础研究项目(G1999043211)资助

第一作者简介 张战军, 男, 1971 年生, 主要从事矿床与地球化学研究。

(3) 无论是山东蓝宝石还是海南岛蓝宝石, 同一样品其深色环带总比浅色环带含铁量高; 不同样品绝大多数深色环带都比浅色环带含铁量高; 花斑或者花带样品, 其深色斑比浅色斑含铁量高;

(4) 对于山东蓝宝石样品, 环带蓝宝石其核部多为深色, 并且由核部向边部的各个深色环带, 一般是核部含铁量最高, 向外则降低, 最外部的深色环带含铁量则又有回升, 但低于核部。

(5) 发育花斑或花带的样品, 其含 Si 量都相对较高; 而环带整齐或者颜色单一的样品, Si 含量则很低。

不含杂质的刚玉为无色透明, 含不同量的特定杂质便使其呈现不同的颜色。由表 1 可以看出两地蓝宝石中的杂质主要为 Fe^{3+} , Fe^{2+} , Ti^{4+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} 等过度型金属离子及 Si^{4+} , 它们是以类质同像代替 Al^{3+} 的形式进入 Al_2O_3 晶格的。无论是深色的蓝宝石和浅色宝石相比, 不同宝石的深色环带和浅色环带相比, 还是同一宝石中深色环带和浅色环带相比以及深色花斑和浅色花斑相比, 前者含铁量都比后者高, 这反映 Fe 含量对于蓝宝石颜色的深浅, 环带及花带的形成有着特殊的制约。

表 1 山东昌乐和海南岛蓬莱的蓝宝石成分

样号	MgO	CaO	TFeO	MnO	NiO	SiO ₂	K ₂ O	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	Cr ₂ O ₃	TiO ₂	总和
L1H1	0.03	0	1.54	0	0	0	0	99.1	0.01	0	0	100.86
L1Q	0	0.02	1.04	0.02	0	0	0	97.6	0	0.03	0.03	98.77
L1H2	0.01	0	1.41	0.04	0	0.03	0.03	99.3	0	0.03	0.01	100.86
L2H1	0.02	0.01	1.62	0	0.02	0	0	98.9	0	0.04	0.04	100.67
L2Q	0.03	0.03	1.07	0.03	0.04	0	0	98.6	0	0.06	0.02	99.85
L2H2	0.03	0.01	1.26	0	0.03	0.04	0	97.6	0.02	0	0.02	99
L3H1	0.03	0	1.61	0.04	0	0	0	97.2	0	0.16	0.07	99.12
L3Q1	0.02	0	1.34	0	0.05	0	0	99.1	0	0.14	0.07	100.75
L3H2	0.01	0.02	1.42	0.02	0.04	0	0	98.6	0.04	0.18	0	100.37
L3Q2	0.04	0.02	1.34	0	0.03	0	0	98	0.22	0.18	0.05	99.93
L4H1	0.03	0.03	1.42	0	0	0	0	99	0.01	0.15	0.03	100.58
L4Q1	0	0	0.98	0	0	0	0.04	98.4	0.02	0.03	0	99.49
L4H2	0.02	0.01	1	0	0.04	0	0	97.8	0	0.25	0.03	99.16
L4Q2	0.02	0.02	1.03	0.05	0	0.02	0	97.6	0.02	0.02	0	98.76
L4H3	0.02	0.02	1.38	0	0.03	0.03	0.03	97.6	0	0.08	0.04	99.25
L5H1	0.02	0	1.28	0	0	0.04	0.01	99.3	0	0.06	0	100.71
L5Q1	0.03	0	0.92	0	0	0	0	97.4	0	0.03	0.04	98.46
L5H2	0.02	0.06	1.4	0.03	0.09	0.06	0	99.1	0.03	0.18	0.02	101
L5Q2	0.04	0.03	0.95	0	0.04	0.09	0.02	98.8	0.02	0.24	0.02	100.2
L6H1	0	0	1.55	0	0.04	0.03	0	97.6	0.02	0	0.02	99.24
L6Q	0.02	0	1.32	0.01	0	0.03	0	98.5	0	0	0.01	99.84
L6H2	0.01	0.01	1.45	0.02	0	0	0	98.8	0	0.02	0.01	100.29
L7H1 花	0.02	0.03	1.19	0	0.03	0.4	0.04	98.9	0	0.09	0.05	100.73
L7Q 花	0.06	0	1.06	0	0.02	0.18	0	98	0	0	0	99.32
L7H2 花	0.1	0.06	1.19	0	0.01	0.05	0.03	97.9	0.08	0.09	0.03	99.53
L8C	0.05	0.03	1.25	0.04	0.04	0.11	0	97.3	0.05	0.02	0.08	98.71
L8M	0	0	1	0	0	0.03	0	97.9	0.02	0	0.06	99.02
P1H1	0.02	0.01	1.38	0.06	0	0.05	0	99.2	0.07	0.11	0	100.93
P1Q1	0.06	0.02	1	0.06	0	0.15	0	98.7	0.02	0.04	0.1	100.1
P1H2	0	0	1.11	0	0.03	0.09	0.01	97.5	0	0.13	0	98.93
P1H3	0.03	0.02	1.34	0.04	0	0.2	0	97.2	0.02	0	0.05	98.98
P1Q2	0	0.04	0.89	0	0	0.11	0	98.8	0.05	0.04	0.03	99.93
P2	0.05	0	0.71	0	0	0	0	98.3	0	0.1	0.43	99.56
P3H 花	0.12	0.04	1.41	0	0.03	0.22	0.01	97.9	0.06	0.15	0.05	100.01
P3Q1 花	0.04	0	1.33	0.06	0	0.07	0	99.2	0.04	0.05	0.11	100.88
P3Q2 花	0.02	0	1.11	0.04	0	0.06	0	98.1	0	0.09	0.08	99.52
P4H 花	0.03	0.05	1.76	0.02	0.01	0.86	0.04	97	0	0	0.03	99.78
P4Q 花	0.06	0.03	1.5	0	0.04	0.21	0	99.1	0.16	0	0.11	101.23

由于 Fe^{2+} 的六次配位半径为 $0.83 \text{ \AA}$, 明显大于 Al^{3+} 的 $0.61 \text{ \AA}$, 且两者价态不同, 所以 Fe^{2+} 几乎不能单独置换 Al^{3+} 而需借助 Ti^{4+} 进行异价置换取代 Al^{3+} 才能进入蓝宝石晶格, 而 Fe^{3+} 由于在八面配位体中具有较大的稳定能, 且其六次配位半径 ($0.63 \text{ \AA}$) 和 Al^{3+} 非常接近, 所以很容易进入蓝宝石晶格。因而在不是特别还原的条件下, 蓝宝石中的Fe应该是以 Fe^{3+} 为主, 而 Fe^{2+} 仅占很小一部分。这一点已为曹荣龙对山东蓝宝石的顺磁共振研究所证实(曹荣龙, 1997)。该研究进一步表明环带颜色越深, 其含铁量越高, 而 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的比值也相应越高(该值一般大于 10)。 Fe^{3+} 由于替代 Al^{3+} 而引起刚玉结构发生畸变, 导致 Fe^{3+} 轨道分裂, 产生对可见光的选择性吸收而使晶体发暗灰色深灰色甚至黑色。因而蓝宝石及其环带的深浅主要决定于Fe特别是 Fe^{3+} 的含量及有关的氧化还原条件及其变化, 这与原始岩浆的特点以及熔浆结晶演化过程中物理化学环境的周期性变化有关。在相对较氧化的条件下结晶的那一环, 由于氧逸度较高, 熔浆中 Fe^{3+} 的浓度必然较高, 则会因为“摄入”较多的 Fe^{3+} 而呈深色(该环铁的含铁量也相对较高); 这一阶段之后由于地质条件发生变化而使得熔浆中的氧逸度降低, 熔浆中 Fe^{3+} 的浓度降低而 Fe^{2+} 浓度升高, 由于后者很难进入晶格而使得在该阶段晶出的一环由于“摄入”Fe特别是 Fe^{3+} 的量相对较少而呈浅色。熔浆中氧化还原条件如此反复变化就会导致蓝宝石近韵律环带的形成。

花带的形成则可能与固熔体的熔离作用有关。壳—幔, 软流圈—岩石圈内的相互作用导致熔浆成分的不均一性, 使得一些地方的熔浆Si/Al比值高。少量的 Si^{4+} 和 Al^{3+} 能发生完全的类质同像, 在低温下也不会发生熔离作用。但当晶格中含 Si^{4+} 较高时, 在温度降低时就会发生熔离作用, 当Fe也参与其中时, 就会形成杂乱的, 浑圆的花斑或者花带。

海南岛蓝宝石的色浅, 与其所处的地质环境有关。和山东相比, 新生代时海南岛地区的地幔相对更为亏损, 由其源生的碱性橄榄玄武岩浆 Fe/Mg 比值较低, 表一所列的两地蓝宝石的成分便是这一推测的佐证。

3 结 论

山东和海南岛蓝宝石中的杂质主要为 Fe^{3+} , Fe^{2+} , Ti^{4+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} 等过渡型金属离子及 Si^{4+} , 它们主要是以类质同象替代 Al^{3+} 的形式进入 Al_2O_3 晶格的。两地蓝宝石及其环带的深浅与Fe的含量正相关, 反映铁的含铁量特别是 Fe^{3+} 的含量对蓝宝石的颜色有特殊的制约, 尤其是 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的比值, 则反映蓝宝石及其环带颜色的深浅主要决定于熔浆中的Fe的含量, 特别是 Fe^{3+} 的含量以及相关的氧化还原条件及其变化。即岩浆中氧化还原条件的近周期性变化是形成蓝宝石环带的直接原因。而花带或者花斑(有人称其为花色)的形成则可能与熔离作用有关。地质环境特别是源区地幔的亏损程度以及壳—幔, 软流圈—岩石圈相互作用程度的近周期性变化是形成蓝宝石环带的根本原因。

参 考 文 献

- 曹荣龙, 曹 姝. 1997. 山东蓝宝石 Fe 离子的价态及其对色调的影响. 矿产与地质, 11(6): 413~422.
- 董振信, 杨良锋. 1999. 山东蓝宝石原生矿床的成因探讨. 地球学报, 20(2): 178~183.
- 李国昌. 1997. 山东昌乐第三纪玄武岩中蓝宝石的特征(I). 山东建材学院报, 11(2): 131~134.
- 王 萍, 李国昌. 1995. 山东蓝宝石的双晶, 色带与呈色机理. 珠宝科技, (3): 12~13.
- 吴瑞华, 刘琼林. 2000. Fe^{3+} 在蓝宝石中作用的研究. 长春科技大学学报, 30(1): 38~41.
- 余晓艳, 吴国忠. 1996. 山东昌乐蓝宝石矿区的地质特征. 中国非金属矿工业导刊, (5): 20~22.
- 余晓艳. 1999. 山东蓝宝石的宝石矿物学特征. 岩矿测试, 18(1): 41~45.
- 朱而勤. 1995. 山东蓝宝石的生长纹. 珠宝科技, (2): 45~47.