

# Mineral Characteristics and Origin Discussion of Corundum/Sapphire in Cenozoic Alkali Basalts of the Changle, Western Shandong, China

Shuang Chen, Xuping Li, Fanmei Kong, Lingquan Zhao, Hongkai Chen

Shandong Provincial Key Laboratory of Depositional Mineralization & Sedimentary Minerals, College of Geological Science & Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao Shandong  
Email: chen543129842@qq.com

Received: Apr. 9<sup>th</sup>, 2016; accepted: Apr. 26<sup>th</sup>, 2016; published: Apr. 29<sup>th</sup>, 2016

Copyright © 2016 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

---

## Abstract

On the basis of EPMA and LA-ICP-MS modern analysis methods, we systemically investigate the chemical characteristics of the Changle corundum/sapphire minerals, and explore the origin of the Changle corundum/sapphire in Cenozoic alkali basalts. The general content of impurity in the Changle corundum/sapphire is low, which is 1.73%~0.21% in total, and is variable in different samples. Among the impurity elements in Changle samples, the concentration of Fe is the highest, and it's significantly higher than the basalt type sapphires from other origin places. Ga content is higher than 100 ppm in the Changle corundum/sapphire, showing a magma type in origin. The fracture developed corundum presents a significant late melt infiltration and alteration. By the associated alkali feldspar within the margin of corundum crystal, preliminary estimate indicates that the formation of corundum/sapphire conditions should be close to or more than 1000°C/23 km.

## Keywords

Shandong Changle, Corundum/Sapphire, Mineralogy, Origin

---

# 鲁西昌乐新生代碱性玄武岩中刚玉/蓝宝石的矿物学特征及其成因探讨

陈爽, 李旭平, 孔凡梅, 赵令权, 陈洪凯

文章引用: 陈爽, 李旭平, 孔凡梅, 赵令权, 陈洪凯. 鲁西昌乐新生代碱性玄武岩中刚玉/蓝宝石的矿物学特征及其成因探讨[J]. 地球科学前沿, 2016, 6(2): 115-128. <http://dx.doi.org/10.12677/ag.2016.62015>

山东科技大学地质科学与工程学院, 山东省沉积成矿作用实验室, 山东 青岛  
Email: chen543129842@qq.com

收稿日期: 2016年4月9日; 录用日期: 2016年4月26日; 发布日期: 2016年4月29日

## 摘要

本文利用电子探针、LA-ICP-MS等现代测试方法系统的分析山东昌乐刚玉/蓝宝石矿物的元素分布特征, 探讨了新生代碱性玄武岩中蓝宝石的成因。昌乐刚玉/蓝宝石矿物中总体杂质含量较低, 总含量为1.73%~0.21%, 不同样品元素含量具有差异, Fe元素是昌乐蓝宝石中含量最高的杂质元素, 也明显高于其他产地的玄武岩型蓝宝石。昌乐蓝宝石中Ga元素含量均高于100 ppm, 表明昌乐刚玉显示岩浆型成因, 裂纹较发育的刚玉叠加了明显的后期熔体渗透交代作用。通过刚玉边部共生的碱性长石初步估算, 刚玉形成的条件应接近或大于1000°C/23 km。

## 关键词

山东昌乐, 刚玉/蓝宝石, 矿物学, 成因

## 1. 引言

刚玉在宝石学上称为蓝/红宝石。山东昌乐是我国蓝宝石的重要产地, 目前, 国内已发现的蓝宝石矿中, 昌乐蓝宝石矿规模最大、种类最全。该矿区蓝宝石矿存在次生和原生矿床两种类型, 对研究刚玉巨晶的成因有重要意义[1]。我国已发现的蓝宝石产地较多, 主要集中在东部沿海地区。由南向北依次有海南、福建、江苏、山东、辽宁、吉林等产地, 这些蓝宝石矿床均赋存于新生代碱性玄武岩地区。早在1996年邹进福对含蓝宝石玄武岩地质特征进行了分析认为含矿玄武岩的产出受深大断裂及次级断裂的控制[2], 矿区常可见火山口、火山锥等, 含矿岩石类型属新生代大陆碱性玄武岩。刚玉巨晶已知仅通过陆壳玄武岩喷发产出。Guo 1996 发现在澳大利亚东部, 东南亚和中国东部大部分地区的玄武质火山熔岩均发生在拉张活动相关的地区[3]。

前人对该矿区的刚玉及其围岩的矿物学和蓝宝石的宝石学特征、呈色机理、改色优化等方面做过研究[4]。近年来, 更多的学者将研究的重心转移到山东昌乐刚玉/蓝宝石的成因机制上来, 对此进行了较为深入的研究[5]。大多学者认为昌乐刚玉的形成过程主要经历两个阶段: 第一为刚玉的形成阶段, 岩浆或交代变质成因的刚玉形成于上地幔或中下地壳; 第二为刚玉被后续上升的碱性玄武岩浆捕掳并运移至地表的阶段。但目前为止刚玉巨晶具体的结晶环境及形成机制仍存在着争议, 董泽龙等认为其来源为深源捕掳晶[6], 余晓艳等则认为刚玉为快速上升玄武岩浆中的高压巨晶, 是玄武岩浆早期深部结晶的产物[7]。刚玉巨晶中富含丰富的固相包裹体和流体熔体包裹体。昌乐蓝宝石中多种固相包裹体既包括无色透明的自形晶体, 也有无明显晶形或呈浑圆外观的黑色包裹体, 常见的矿物包裹体类型有锆石、刚玉微晶、铌铁矿、长石、尖晶石和金红石[3], 主要为氧化物、硅酸盐矿物, 以及微量的磷酸盐和硫化物矿物。刚玉巨晶中丰富的流体熔体包裹体, 主要富含 CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O, 少量 H<sub>2</sub>S、N<sub>2</sub>、稀有气体[8], 不混熔相熔体包裹体, 部分含有碳酸盐、硫酸盐、氯化物包裹体[9](图1)。

目前, 运用微量元素作为描述和解释刚玉宝石的产地示踪剂是一项比较成熟的手段, 在刚玉/蓝宝石成因分析和产地推测中广泛应用了 LA-ICP-MS 测试技术。某些微量元素的存在与某些地质作用密切相关, 因此, 昌乐刚玉/蓝宝石主量、微量元素的研究对探讨宝石矿物的成因具有重要的指示意义。本文通过结

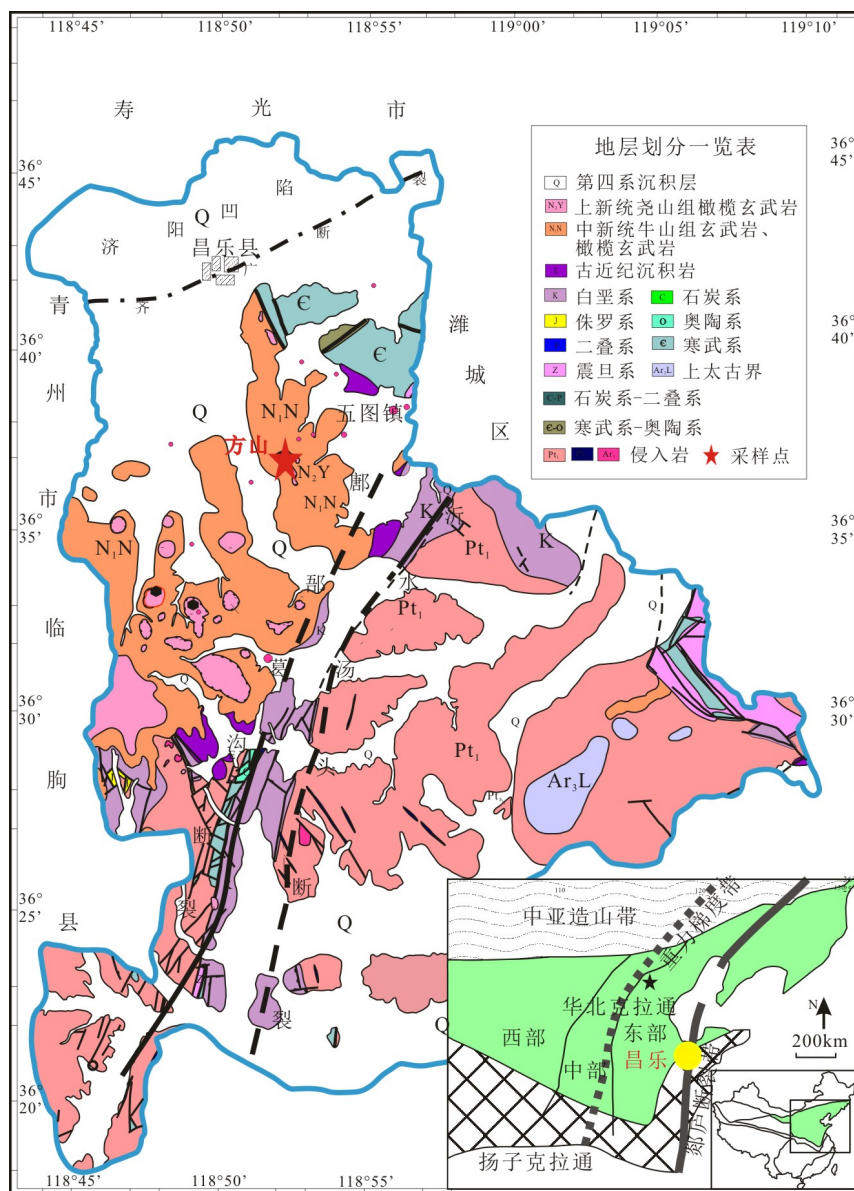


Figure 1. Simplified geological map and sampling locality of corundum in the Changle, Shandong

图 1. 山东昌乐刚玉地质简图及采样点

合电子探针和 LA-ICP-MS, 定性定量的对山东昌乐刚玉进行研究, 检测出其内部微量元素的种类和含量, 按不同来源的刚玉/蓝宝石进行区分, 探讨其分布规律和成因, 希望可以为山东刚玉/蓝宝石的全面研究提供一定的借鉴。

## 2. 区域地质概况

山东昌乐位于中国东南沿海新生代玄武岩带的东北段, 与昌乐蓝宝石矿床有关的碱性玄武岩产出明显受郯庐断裂带山东段的沂沭断裂及其次一级上五井断裂控制。

山东昌乐位于鲁西地区的东北部边缘, 昌乐凹陷的南端, 野外实地考察时发现约有 80 余座各种规模类型不一的火山。据山东省区域地质志(1982)全区玄武岩出露面积 400 km<sup>2</sup>, 昌乐地区地壳厚度约 25~31

km。与刚玉巨晶形成密切相关的火山活动主要分为牛山组和尧山组两个期次。牛山组玄武岩( $14.48 \pm 0.79$  Ma), 主要分布在山坳及下部层位, 以含大量气孔及地幔岩包体的碱性橄榄玄武岩和碧玄岩为主, 夹棕色泥岩; 尧山组玄武岩( $4.34 \pm 0.19$  Ma), 主要分布在方山、北岩等地的山顶, 以水平厚层状玄武岩及橄榄辉石粗玄岩为主, 可见少量辉绿岩发育[1]。方山碱性玄武岩中刚玉/蓝宝石的寄生岩石主要是碱性橄榄玄武岩和碧玄岩, 非含矿层为碱性橄榄玄武岩、橄榄拉斑玄武岩、碧玄岩[10]。含蓝宝石玄武岩与该区外围尧山组不含蓝宝石玄武岩在岩石学特征、岩石化学成分特征、微量元素、稀土元素特征等各个方面, 均非常相似; 不同之处在于含蓝宝石矿层同时含有大量幔源包体及多种巨晶矿物, 原生的蓝宝石与二辉橄榄岩包体紧密伴生[11]。原生蓝宝石矿床只赋存在玄武岩的某些特定层位, 根据野外地质调查, 可以将含矿地层进行进一步划分: 表面为层厚 2 m 的含玄武岩砾石第四系风化粘土层; 其下为青灰色气孔玄武岩层, 玄武岩常具斑状结构, 层厚 25 m, 在 22~25 m 层位的玄武岩中出现刚玉/蓝宝石, 并发现含有橄榄岩包体; 在层深 27~31 米处存在一层 4 m 厚的含矿地层, 顶层为 1 m 厚的区域未见刚玉/蓝宝石, 为含橄榄岩包体的玄武岩, 以下 3 m 中具有刚玉/蓝宝石的赋存, 刚玉/蓝宝石赋存在玄武质火山角砾岩中; 层深 31~43 m 为 12 m 厚的青灰色气孔玄武岩层, 具斑状结构, 斑晶常发生伊丁石化; 层深 43~48 m 为 5 m 厚的浅灰色致密块状玄武岩; 层深 48~51 m 为发生较重风化的青灰色含橄榄岩包体玄武岩, 层厚约 3 m; 层深 51~55 m 为青灰色气孔状玄武岩; 在层深 55~59 m 处, 刚玉/蓝宝石再次出现在浅灰色杏仁状玄武岩层, 此层位中含幔源包体较少; 层深 63 m, 厚度 4 m 的层位为块状构造的含橄榄岩包体玄武岩, 其中橄榄岩已受到风化, 玄武岩中含有刚玉/蓝宝石; 层深 67 m 处为含有刚玉/蓝宝石的青灰色致密块状玄武岩, 此层位玄武岩中含有少量的橄榄岩包体。由此可见, 方山含刚玉层至少 4 层, 每层之间可间隔十几米到几十米不等, 其中部分层位又可分为几个小层。含矿层厚 5~6 cm 到 30 cm 不等, 一般呈水平层状延伸, 在某些部位可以增厚或尖灭。次生蓝宝石矿床赋存在从方山脚下到辛旺一带的残坡积砂矿和冲积砂矿中, 地质观察和地球化学研究表明这些刚玉原生于玄武岩中[3], 经风化剥蚀和搬运沉积作用运移至现在的位置[8]。

### 3. 昌乐刚玉/蓝宝石特征

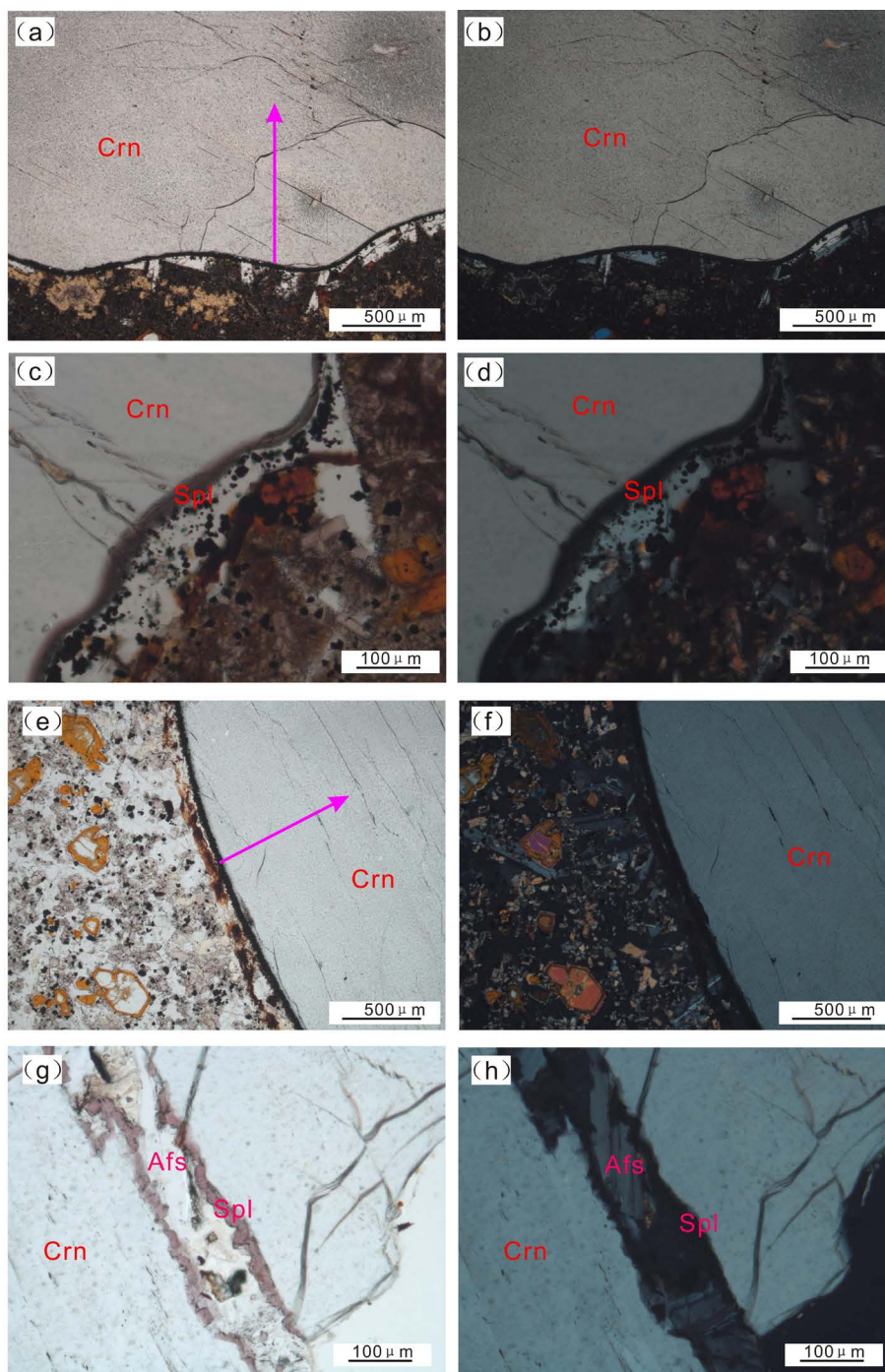
#### 3.1. 刚玉/蓝宝石矿物学特征

蓝宝石与红宝石、钻石、祖母绿并称是世界四大名贵宝石, 蓝宝石是指所有具有宝石特性的非红色刚玉, 属于刚玉( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ )矿物种属的异种。昌乐蓝宝石主要属于 Sutherland 等(1998)所划分的 BGY 类型(蓝-绿-黄玄武岩型) [12], 常见的昌乐蓝宝石的颜色较深, 以呈蓝黑色、深蓝色者居多, 少量带有黄色、黄绿色调[13], 有些蓝宝石颜色分布不均匀, 存在深浅蓝色分布变化的色区或者蓝色和黄色可见于同一蓝宝石, 即双色蓝宝石。部分深色品种的昌乐蓝宝石的多色性较明显, 平行 C 轴方向, 观测到较深的蓝色或蓝黑色, 垂直于 C 轴方向, 可观测到蓝色、蓝绿色或绿色。黄色蓝宝石, 二色性不明显。昌乐蓝宝石环带发育, 垂直 C 轴方向常发育不完整的六边形深浅蓝色环带, 大多环带宽度较窄, 宽度在 0.1~3.0 mm, 常见多个细窄环带叠加形成较宽的环带[14]。在乔山玄武岩中含有少量星光蓝宝石, 这是因为晶体内含有针棒状金红石包体导致的光学效应[13]。

昌乐地区产出的刚玉巨晶主要呈六方柱状、塔状或次棱角状, 大的可达数百 g, 小的则仅数 mg。刚玉表面有明显的熔蚀现象(图 2), 与玄武岩有清晰反应边界。本区所见晶形以六方双锥和板面的聚形最为常见, 晶体呈桶状。

昌乐地区出现的刚玉可以分为蓝刚玉/蓝宝石两种类型, 二者在矿物形态和物理化学性质等各方面均具有相似性, 蓝刚玉晶体{0001}、{10 $\bar{1}$ 1}方向的裂理发育, 内部包裹体更多, 但所含的包裹体类型与蓝





**Figure 2.** Microphotograph of Corundum samples from the Changle Cenozoic basalts; (a) (b) close to gem grade corundum(left-under plane-polarized light, right-cross-polarized light); (c) (d) close to gem grade corundum and grey reaction rim (left-under plane-polarized light, right-cross-polarized light); (e) (f) fracture of corundum (left-under plane-polarized light, right-cross-polarized light); (g) (h) fracture of corundum and redish reaction rim (left-under plane-polarized light, right-cross-polarized light) (Crn for corundum; Spl for spinel; Afs for Alkali feldspar)

**图 2.** 昌乐新生代玄武岩中刚玉样品的显微照片; (a) (b)近宝石级刚玉(左 - 单偏光, 右 - 正交偏光); (c) (d)近宝石级刚玉和灰色反应边(左 - 单偏光, 右 - 正交偏光); (e) (f)裂隙发育的刚玉(左 - 单偏光, 右 - 正交偏光); (g) (h)裂隙发育刚玉裂隙和红色反应边(左 - 单偏光, 右 - 正交偏光)(图中 Crn: 刚玉; Spl: 尖晶石 Afs: 碱性长石)

宝石基本相似。宝石级刚玉化学成中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量大于 98wt%，常含有 Fe、Cr、V、Ti 和 Ga 等微量元素。鉴于二者各项性质的相似性，本文对二者不作详细的区分。

## 3.2. 化学成分特征

### 3.2.1. 电子探针结果分析

矿物的电子探针分析数据是在德国 Ruhr University Bochum 电子探针实验室完成，仪器型号 Cameca SX50；分析条件：加速电压 15 kv，束流 15 nA，束斑 1  $\mu\text{m}$ 。用天然矿物硬玉(Si)、镁橄榄石(Mg)、铁铝榴石(Fe)、钠长石(Na, Al)、金红石(Ti)、锰铝榴石(Mn)、透长石(K)和  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (Cr)做标准样品。代表性的矿物成分分析列在表 1 中。

由电子探针数据可知，刚玉中的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的含量在 98.33%~99.79%，含量变化不大。刚玉中 FeO 的含量 1.07%~1.30%之间， $\text{TiO}_2$  的含量为 0.003%~0.036%， $\text{N(Fe)/N(Ti)}$ 比值变化为 29~434，前人通过研究发现，刚玉的颜色与 TFeO 及  $\text{TiO}_2$  的含量的比值有关，本区刚玉颜色呈深暗色的主要原因，是由于 TFeO 的含量相对较高和  $\text{TiO}_2$  的含量相对较低。

### 3.2.2. LA-ICP-MS 测试结果分析

矿物微量元素分析由北京大学造山带与地壳演化教育部重点实验室 LA-ICP-MS 测试，型号是 Aligent 7500Ce，Compexpro 准分子激光器，测试用束斑 90  $\mu\text{m}$  和 60  $\mu\text{m}$ 测得，结果列于表 2，其中主元素已换算为重量百分比(wt%)。

刚玉样品可分成两组样品。第一组是裂纹发育较少的近于宝石级的刚玉(图 2 上(a)~(d))，相对来说透明度较高、裂纹比较少；第二组刚玉(图 2 下(e)~(h))裂纹相对非常发育，并且晶型与前者相比较差。第一组刚玉边缘熔蚀圆化，与寄主玄武岩界线清晰截然并且环绕一圈尖晶石。第二组刚玉沿裂隙发育反应边的结构，裂隙刚玉发育红色反应边。本文中将两组昌乐蓝宝石进行了 LA-ICP-MS 测试，图 2(a)，图 2(e)中箭头方向为测试打点方向，打点顺序为从边缘依次到内部，各成分点的元素含量见表 2。

**Table 1.** Major mineral compositions of the Changle corundum/sapphire, Shandong Province (wt%)  
**表 1.** 山东昌乐刚玉/蓝宝石矿物的主量元素成分(wt%)

样品编号	$\text{TiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}$	MgO	$\text{K}_2\text{O}$	TFeO	MnO	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	CaO	Total
13CL-1-Crn	0.02	99.79	0.01	-	0.01	1.19	-	0.00	-	0.03	101.06
13CL-2-Crn	-	99.34	-	-	0.01	1.29	-	-	-	0.02	100.66
13CL-3-Crn	0.01	99.63	-	0.00	0.00	1.08	-	-	-	-	100.74
13CL-4-Crn	0.04	98.70	0.00	0.00	-	1.07	-	0.01	0.01	0.01	100.00
13CL-5-Crn	0.01	98.77	0.00	0.00	-	1.17	-	0.01	0.00	0.03	100.00
13CL-6-Crn	-	99.24	-	-	0.01	1.20	-	-	-	0.01	100.46
13CL-7-Crn	0.01	99.34	0.02	0.01	0.01	1.17	0.02	-	-	0.01	100.59
13CL-8-Crn	0.01	99.15	0.01	-	-	1.11	0.03	-	-	0.01	100.31
13CL-9-Crn	0.01	98.33	0.01	-	0.01	1.22	-	-	0.00	0.01	100.00
13CL-10-Crn	0.02	99.32	-	-	0.03	1.21	-	0.02	-	0.04	100.64
13CL-13-Crn	0.01	99.31	0.00	-	-	1.13	-	0.01	-	0.02	100.48
13CL-14-Crn	0.01	99.61	0.01	-	0.00	1.11	-	0.01	-	0.01	100.76
13CL-16-Crn	0.00	99.56	0.01	-	0.00	1.30	-	0.03	-	-	100.91

**Table 2.** Major and trace elements compositions of the Changle corundum/sapphire, Shandong Province (major elements: wt%; trace elements:  $\times 10^{-6}$ )**表 2.** 山东昌乐刚玉/蓝宝石矿物的主元素和微量元素 LA-ICP-MS 测试结果(主量元素: wt%; 稀土和微量元素:  $\times 10^{-6}$ )

样品	14CL -01-1	14CL -01-2	14CL -01-3	14CL -01-4	14CL -01-5	14CL -01-6	14CL -01-7	14CL -03-1	14CL -03-2	14CL -03-3	14CL -03-4	14CL -03-5	14CL -03-6	14CL -03-7	14CL -03-8
SiO <sub>2</sub>	0.16	0.08	0.12	0.11	-	0.11	0.16	0.14	-	0.12	0.14	0.37	0.24	-	0.07
TiO	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.11	0.07	0.09	0.05	0.04	0.08	0.03	0.07
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	98.27	98.27	98.27	98.27	98.27	98.27	98.27	98.47	98.47	98.47	98.47	98.47	98.47	98.47	98.47
TFeO	1.16	1.17	1.22	1.21	1.23	1.25	1.25	1.66	1.73	1.86	1.69	1.60	1.57	1.66	1.70
MgO	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
CaO	-	0.06	0.04	-	0.02	0.03	0.02	-	0.03	0.03	0.02	-	0.01	0.02	0.02
MnO	0.00	-	-	0.00	-	-	-	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	0.00	-
Na <sub>2</sub> O	0.00	-	-	-	-	-	-	0.02	-	0.00	0.00	0.04	0.03	0.00	-
K <sub>2</sub> O	0.00	-	-	-	-	-	-	0.01	-	-	-	0.01	0.01	0.00	-
V	22.02	22.98	23.20	21.89	22.52	22.62	23.24	23.04	23.03	24.15	23.10	23.09	23.47	23.36	25.11
Cr	10.17	11.06	11.69	13.42	6.71	7.31	7.59	-	3.59	2.88	-	3.94	-	3.65	-
Co	-	-	0.0840	-	-	-	-	0.1530	-	0.1110	0.0890	-	-	-	0.1570
Ni	-	-	-	-	0.63	-	-	0.51	0.56	0.33	0.64	-	-	0.41	0.44
Cu	0.43	1.02	-	-	-	0.65	-	0.86	-	0.36	-	0.37	-	-	-
Zn	-	0.97	1.01	0.79	-	1.34	0.94	1.51	1.55	2.54	-	1.23	1.03	1.08	0.78
Ga	270.91	271.33	271.92	282.05	281.26	283.82	279.94	260.04	277.35	287.41	288.82	290.12	287.67	304.96	297.30
Nb	0.3510	0.0495	-	0.1760	0.0920	-	0.0254	3.2500	1.5600	7.8600	5.6600	0.9800	0.3720	2.7700	5.9800
Sr	0.1090	-	-	-	-	-	0.0234	0.1020	-	-	-	0.0980	0.0450	0.0470	0.0330
Ba	-	-	-	-	-	0.3260	-	-	-	-	0.3050	-	0.1840	-	0.2250
Ta	0.0310	0.0287	0.0221	-	-	-	-	6.6000	4.8900	20.3600	16.0100	1.6300	4.2600	11.7800	16.1500
Pb	16.6500	12.8500	2.6400	0.2260	0.7200	0.8000	0.5500	0.7110	1.9500	0.9110	0.6060	1.0300	0.5610	0.7730	0.4800

刚玉中的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量极高, 达到 98.27%~98.47%; 其中 Fe 的含量相对较多, 第一组近于宝石级的昌乐刚玉 Fe 的含量为 1.16%~1.25%, 第二组裂隙刚玉中 Fe 的含量为 1.57%~1.86%, 第一组刚玉 Ti 的含量为 0.02%, 第二组刚玉中 Ti 的含量为 0.03%~0.11%, 含量变化较大, Ti 跟 Fe 是刚玉的重要的致色元素, 当 Ti<sup>4+</sup>与 Fe<sup>2+</sup>量两者共同形成刚玉的蓝色。第二组 Fe 高于第一组, Fe 含量高的样品具有更高的 Ti 含量, 但 Ti 含量没有与 Fe 含量成比例的增高。刚玉中 Ga 的含量在 260~304 ppm 之间, 由于 Ga 不是致色元素, 所以 Ga 对刚玉的颜色基本没有影响, 但是, Ga 的含量可以对玄武岩型刚玉和变质岩型刚玉的区分有影响, Mary Isabelle Garland(2002)认为 Ga 在玄武岩中的含量一般高于 100 ppm, 而在变质岩中的含量小于 100 ppm [15]。刚玉中 V 的含量在 22~25 ppm 范围内, 含量变化不大, 由于 V<sup>3+</sup>与 Fe<sup>3+</sup>和 Al<sup>3+</sup>的类质同象的形式存在与刚玉中, 因而对其颜色产生一定的影响, 而在各地的刚玉中的 V 的含量均在 25 ppm 之下, 没有明显差异。第二组刚玉 Mg 变化大, 可能与后期熔体交代有关。

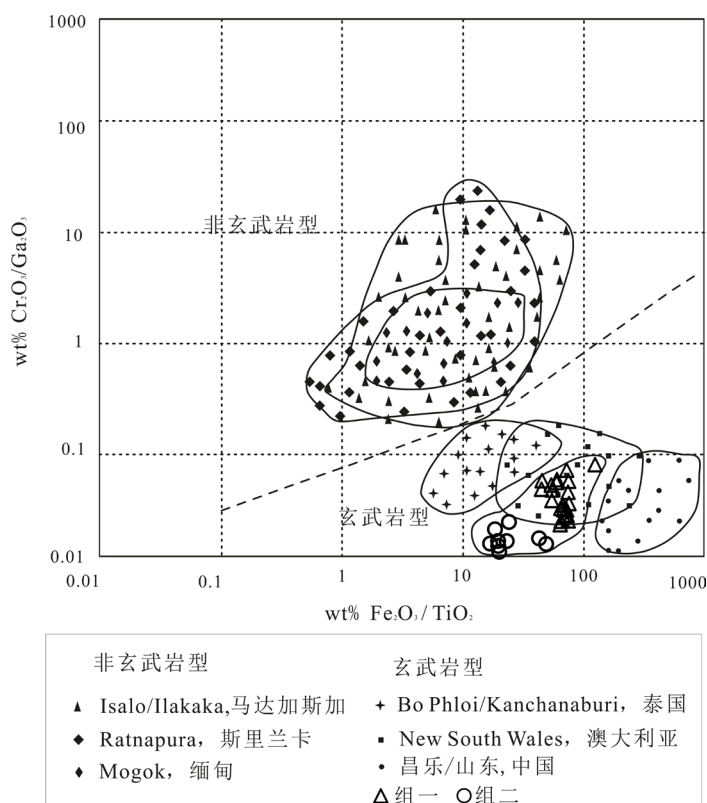
Fe, Ti, Cr, Ga, Mg 的含量和化学比值, 如被大陆碱性玄武岩携带的刚玉捕掳晶或含刚玉的捕掳体的 Ga/Mg, Fe/Ti, Fe/Mg 和 Cr/Ga 比值, 可以用来讨论他们的成因。一般来说, Fe 和 Ga 在岩浆型蓝宝石中显示更高的浓度(~1800 ppm 至 13,000 ppm 的 Fe 和~70 ppm 至 570 ppm 的 Ga), 高于变质成因的 Fe

和 Ga 含量(分别小于 3000 ppm 和 75 ppm)。相比之下, 岩浆型蓝宝石具有典型的低 Cr、Mg 含量(二者通常小于 40 ppm), 而变质成因的刚玉则相对富集这些元素(二者通常大于 60 ppm)。因此, Ga/Mg 比值在岩浆型蓝宝石中通常大于 6 而变质型蓝宝石通常小于 3。相反地, Cr/Ga 比值在岩浆型蓝宝石中 $<0.1$  变质型蓝宝石中 $>1$ 。岩浆成因蓝宝石的 Fe/Ti 比值一般较变质成因的高。岩浆型蓝宝石 Fe/Mg 比值 $>100$ , 变质和交代型蓝宝石 Fe/Mg 比值 $<100$  [16]。

#### 4. 成因讨论

Ahmadjan Abduriyim 在 2006 年做出了蓝宝石主要产地的特征元素分布图[17], 与本文 LA 数据进行对比, 玄武岩型与非玄武岩型之间有一条明确的分界线, I 部分为玄武岩型, II 部分为非玄武岩型, 玄武岩型 Fe、Ti 和 Ga 的含量明显较多, 而 Cr 的含量较低。非玄武岩型的产地主要集中在缅甸、斯里兰卡和马达加斯加, 而玄武岩型的产地主要集中在山东昌乐、泰国和澳大利亚, 本次所采样品的投点位于玄武岩型区域[14]。通过图 3 中对比发现, 本文所取样品与前人在昌乐所取样品有一定的不同, 样品的 Fe 与 Cr 的含量均较低于前人的样品, 本文中  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  的比值在 21.90~82.58 之间, 仅有一组数据大于 100, 为 137.57, 剩余相差不大;  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Ga}_2\text{O}_3$  比值在 0.01~0.07 范围内, 变化不明显。

Ga/Mg vs. Fe 图(图 4) [18]展示出第一组晶形较完整的近宝石级刚玉为岩浆成因, 而第二组裂隙明显发育的刚玉则处于岩浆成因与变质成因交界处, 表明其在形成过程中可能受到后期的熔体交代, 叠加了变质作用。



**Figure 3.** Discrimination diagram of  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  vs.  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Ga}_2\text{O}_3$  for the corundum/sapphire of this study and worldwide other localities (Xiaowei Niu, 2014)

**图 3.**  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  vs.  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Ga}_2\text{O}_3$  判别图本区及世界其他地区刚玉/蓝宝石特征(据牛晓薇, 2014)



Peucat *et al.* (2007)提出的Fe-Mg\*100-Ti\*10三角图(图5)指出对于所有蓝宝石/刚玉与变质的亲缘关系[16]。相应地, Cr\*10-Fe-Ga\*100三角图(图6), 展示了一个所有研究区域蓝色蓝宝石/刚玉与岩浆成因的亲缘关系[18]。可以看到在Cr\*10-Fe-Ga\*100三角图中, 昌乐刚玉的两组样品完全落在了岩浆型成因刚玉/蓝宝石的区域中, 而在Fe-Mg\*100-Ti\*10图中, 第一组刚玉样品完全落在岩浆型区域中, 第二组刚玉样品大部分落在岩浆型区域中, 也叠加了部分变质成因。以上, 所有运用了Ga/Mg比值或Mg值的图表均展现出与运用Cr值和Ga值作为参考元素的图表得出不同的结果。由于这些情况的出现, 说明有些微量元素的含量, 尤其是Mg, 可能并不能有效地区分岩浆或变质成因的蓝宝石[19]。

Giuliani 等人提出了使用FeO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>与FeO + TiO<sub>2</sub>+ Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>图(图7)对原生矿床分类和判别[19]。图中使用铁(FeO)作为刚玉中主要或次要的微量元素; FeO的含量使我们能够区分两种主要类型的红宝石即大理石中贫铁的红宝石和基性—超基性岩中富铁的的红宝石。FeO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>与FeO + TiO<sub>2</sub>+ Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>图的第二项功能是区分红宝石和蓝宝石, 方法是将FeO与红宝石相关的微量元素(包括Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 和MgO)或蓝宝石相关的微量元素(包括TiO<sub>2</sub>和Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)相加(x轴的参数)或相减(Y轴的参

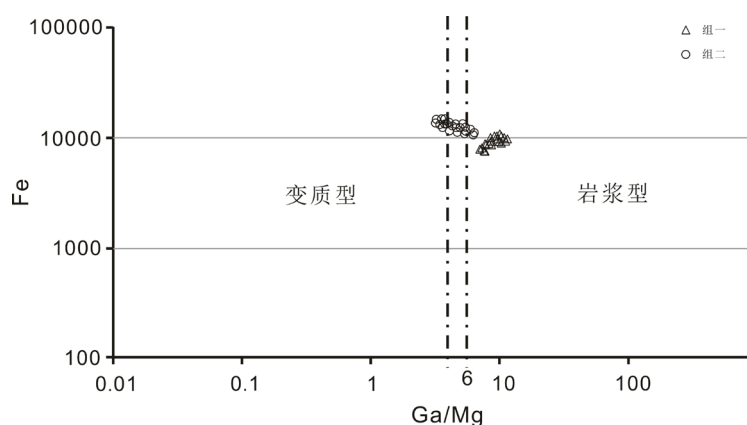


Figure 4. Discrimination diagram of Ga/Mg vs. Fe (Sutherland *et al.* 2009)  
图4. Ga/Mg vs. Fe 成因判别图(据 Sutherland *et al.* 2009)

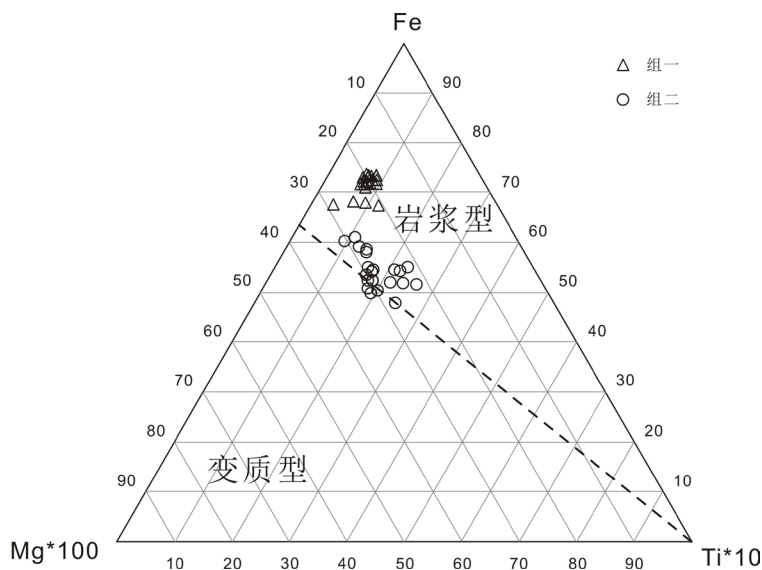


Figure 5. Discrimination diagram of Fe-Mg\*100-Ti\*10 (after Peucat *et al.* 2007)  
图5. Fe-Mg\*100-Ti\*10 成因判别图(据 Peucat *et al.* 2007)

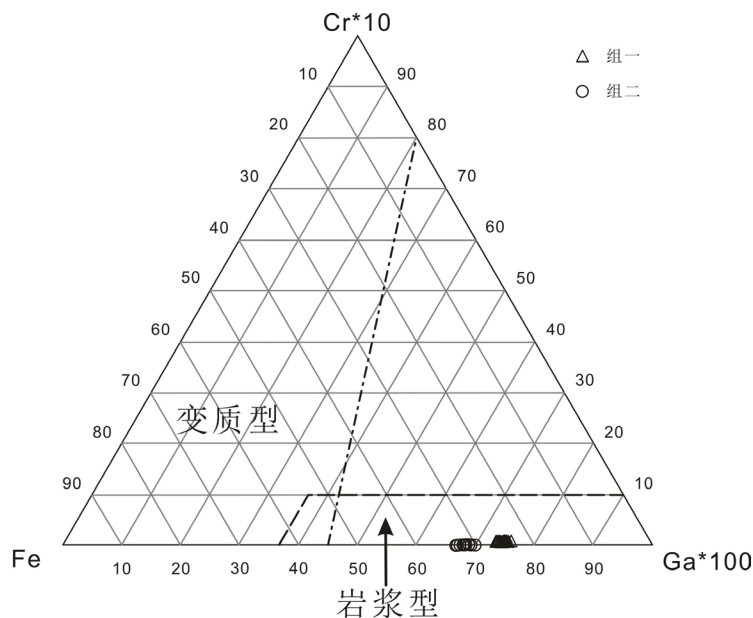


Figure 6. Discrimination diagrams of Cr\*10-Fe-Ga\*100 (after Sutherland *et al.* 2009)

图 6. Cr\*10-Fe-Ga\*100 成因判别图(据 Sutherland *et al.* 2009)

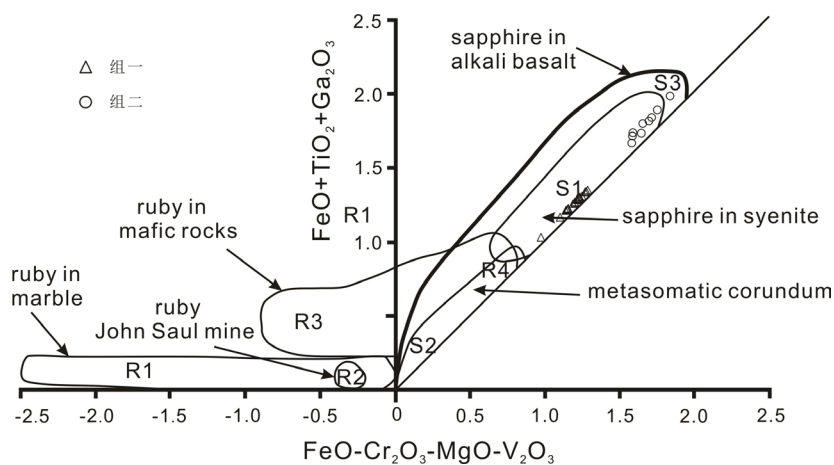


Figure 7. FeO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vs FeO + TiO<sub>2</sub> + Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> diagram (in wt.%) used for the geological classification of the corundum deposits (after Giuliani *et al.* 2010)

图 7. FeO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vs FeO + TiO<sub>2</sub> + Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 刚玉矿床的地质判别图(单位 wt.%) (据 Giuliani *et al.* 2010)

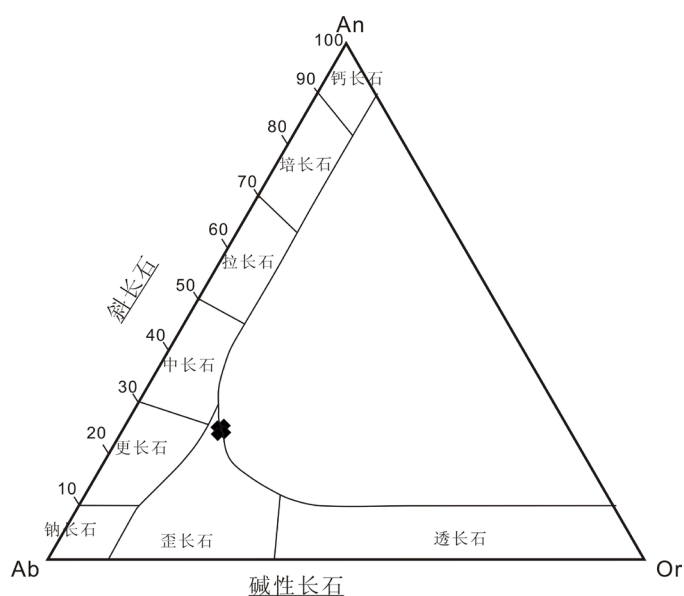
数)。不同类型的宝石刚玉矿床有：红宝石，包括大理岩中红宝石(R1)、肯尼亚约翰·索尔红宝石矿类型(R2)、镁铁-超镁铁质岩中的红宝石(R3)、交代岩中的红宝石(R4)；蓝宝石包括正长岩(S1)；交代型刚玉(S2)、在碱性玄武岩和煌斑岩捕虏的蓝宝石(S3)。R4 和 S2 的对应于交代变质刚玉重叠区域。

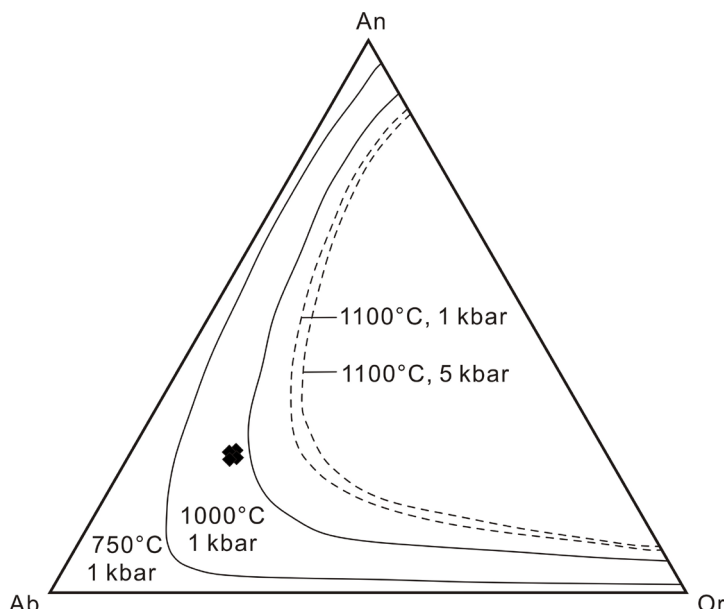
在昌乐刚玉以及蓝宝石的原生矿图解当中(表 3)，昌乐刚玉两组样品基本全部投影到碱性玄武岩中蓝宝石以及碱性岩。第一组刚玉具有来源于碱性熔体或是岩浆的化学成分特征。

研究中还发现了与刚玉共生的长石。地质体中常见的长石为三元长石，三个端元通常用来判定长石类型，图 8 可以判断样品长石属于碱性长石，类型为歪长石；根据长石的地球化学分析研究，可以将这些数据换算成端元组分数据，投点于长石互溶性图中，简单推算长石形成的温压条件。由图 9 可见，在

**Table 3.** Major and trace elements compositions of the alkali feldspar samples intergrowth with corundum of Shandong Changde, (major elements: wt%; trace elements:  $\times 10^{-6}$ )**表 3.** 山东昌乐刚玉伴生长石的主元素和微量元素 LA-ICP-MS 测试结果(主量元素: wt% ; 稀土和微量元素:  $\times 10^{-6}$ )

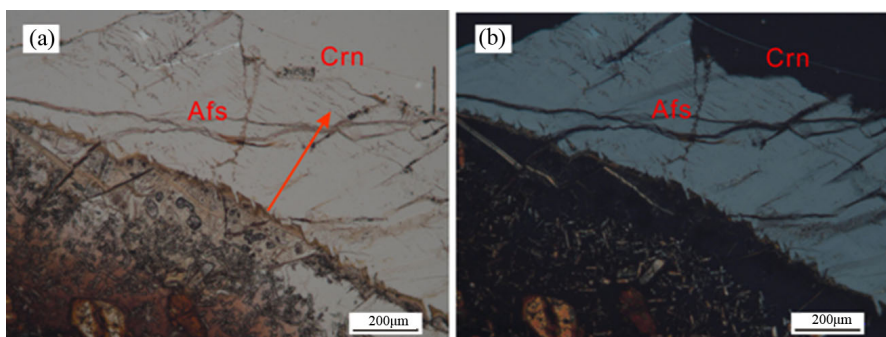
	PL-01	PL-02	PL-03	PL-05		PL-01	PL-02	PL-03	PL-05
SiO <sub>2</sub>	61.94	61.94	61.94	61.94	Sr	1643.56	1499.46	708.73	763.30
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20.16	20.02	20.12	20.62	Y	0.17	0.21	0.23	0.24
CaO	3.24	3.19	2.99	3.12	Zr	0.04	0.03	0.03	0.14
Na <sub>2</sub> O	6.17	6.13	6.25	6.17	Nb	0.17	0.11	0.09	0.13
K <sub>2</sub> O	3.99	4.17	4.10	4.24	La	5.86	9.49	9.64	10.28
BaO	0.06	0.04	0.02	0.03	Ce	7.09	11.67	12.70	13.54
TFeO	0.45	0.14	0.04	0.04	Pr	0.58	0.89	0.99	1.06
MgO	0.19	0.06	0.01	0.03	Nd	1.62	2.52	3.07	3.37
MnO	0.00	0.00	0.00	0.00	Sm	0.25	0.28	0.31	0.42
TiO	0.01	0.01	0.01	0.01	Eu	0.92	0.82	0.73	0.75
Sc	0.50	0.49	0.55	0.47	Gd	-	0.19	0.26	0.19
V	0.30	0.15	0.07	0.12	Tb	-	0.02	0.02	0.03
Cr	1.52	1.83	1.40	-	Dy	0.07	0.10	-	0.11
Co	1.10	0.24	0.06	0.09	Ho	0.01	-	-	-
Ni	208.17	32.36	2.57	3.78	Er	-	0.03	-	0.06
Cu	13.33	8.04	6.63	7.93	Tm	-	0.01	0.01	-
Zn	6.44	0.86	0.64	1.26	Ta	-	-	-	0.03
Ga	64.88	55.34	45.45	47.54	Pb	14.74	18.23	25.89	134.61
Rb	7.12	8.51	5.40	7.77	Th	-	-	-	0.02

**Figure 8.** Ternary Ca-Na-K plots of feldspar (Khamloet, 2014)**图 8.** 三元钙 - 钠 - 钾长石图(据 Khamloet, 2014)



**Figure 9.** Phase diagram for ternary feldspar (after Deer *et al.*, 1992), on the left side of the curve for the ternary feldspar immiscible area under different conditions of temperature and pressure

**图 9.** 三元长石相图(据 Deer *et al.*, 1992), 曲线左侧区域为不同温度压力条件下三元长石混溶区



**Figure 10.** Alkali feldspar (Afs) samples intergrowth with corundum of Shandong Changle & microphotograph (a) under plane-polarized light, (b) cross-polarized light

**图 10.** 与昌乐刚玉共生的碱性长石(Afs)镜下照片(a 单偏光, b 正交偏光)

压力 1 kbar 的条件下, 长石形成的温度接近 1000°C。随着压力的增大, 同种成分的长石, 其形成温度也相应增高[20]。

根据地温梯度公式, 地温梯度所反映的是恒温层以下的地温变化规律及增温强度。计算公式如下:

$$G = \Delta t / \Delta h = (T - t) / (H - h)$$

其中, G 为地温梯度(°C/m, 通常用 °C/100 m); H 为测温截止深度或计算终止深度(m); h 为恒温层深度或计算起始深度(m); T 为 H 处地温(°C); t 为 h 处地温(°C)。在前人的研究成果中发现, 区内恒温层地温一般在 14.9°C~15.6°C 之间, 昌乐地区的地温梯度在第三纪初期达到 57°C~59°C/km [21], 由此可以计算得到长石的可能生成的位置在深度约在 22.7~23.8 km 处。

由于观察到的刚玉与长石共生(如图 10), 因此推断刚玉形成的温度接近 1000°C, 刚玉开始形成时的条件应该位于 >1000°C/24 km 处的岩石圈地幔中。



很多学者认为刚玉/蓝宝石的形成主要经历了在上地幔或中下地壳部位以岩浆成因或交代变质成因结晶形成刚玉, 后又由后续上升碱性玄武岩浆捕虏运移到地表的过程。刚玉巨晶属于玄武质岩浆的部分; 它们是作为地球深处的捕虏体在玄武质岩浆喷发时才被卷入岩浆。

Sutherland 总结了已经提出的几种有关玄武岩寄主刚玉的成因模式[12], 包括: 1) 刚玉在高压条件下从未饱和的长英质熔体中分馏形成深成结晶。2) 刚玉在地壳到上地幔形成的黑花岗岩熔体中深成结晶。3) 在低程度的地幔熔融形成的富含挥发份的碱性熔体中深成结晶。4) 在岩石圈交代熔融形成的长英质碱性熔体中深成结晶。5) 俯冲至大陆岩石圈之下的铝质岩石的变质重结晶。6) 热接触过程中铝质岩石变质、交代重结晶。7) 与碳酸盐岩和硅酸岩混合反应相关的中地壳结晶。

刚玉颗粒中的矿物包裹体数据研究证明存在大量的与刚玉巨晶伴生的矿物组合[3]; 他们主要是 Nb-Ta 氧化物, 低 Ca 长石和锆石以及 Fe, Cu 硫化物和富 Ca 富 Th 磷酸盐。这些包裹体的独特的化学特征表明, 刚玉巨晶的形成至少有花岗/正长伟晶岩和碳酸盐岩两个组成部分参与。包裹体组分不兼容镁铁质成分, 因此认为刚玉不能在玄武岩浆中结晶。Guo 提出与碳酸盐岩和硅酸岩混合反应相关的中地壳结晶。刚玉形成之前, 夹带在寄主岩浆的碳酸岩岩浆或类似的贫 Si 岩浆与非常进化的长英质岩浆相互作用; 在这种相互作用使得富集 Al 的岩浆的结晶路径发生变化。这种相互作用的杂交过程可能非常快速, 形成含刚玉的透镜, 局部分布在地壳大概在 10~20 公里深处[3]。

然而也有学者认为刚玉巨晶形成于玄武岩浆体系中, 代表从高压的玄武质岩浆(地幔)直接结晶出刚玉巨晶, 是玄武岩浆早期在深部形成的高压巨晶, 并由玄武岩浆的快速上升携带至地表[7] [13]。刚玉晶体的晶棱多被熔蚀, 晶体表面均有一层黑色被膜, 刚玉斑晶与玄武岩基质界限截然清晰, 说明刚玉不是形成于玄武岩浆侵位和喷出过程中[7]。刚玉晶体多见双世代, 普遍发育不同深浅的颜色组成的细密生长环带, 说明它的形成环境中物理化学条件存在脉动或振荡。刚玉是在低硅、富 Al 的碱性玄武岩浆早期在深部晶出的高压巨晶, 此时岩浆快速上升, 生成的刚玉巨晶在较短时间内未能与熔浆反应或下沉, 便已被带到地表并保存于碱性玄武岩浆中。快速上升的含蓝宝石岩浆速度大于 4.0 km/h 可以保存蓝宝石, 而速度小于 0.4 km/h 缓慢上升的岩浆可使蓝宝石在岩浆未达地表时就全部成为斜长石。

本文认为昌乐新生代刚玉/蓝宝石为岩浆成因类型, 巨晶内部所含矿物、流体、熔体包裹体, 指示其形成于高度演化的富含流体一熔体的碱性硅酸不饱和熔体中。刚玉与寄主玄武岩之间的尖晶石反应边存在钛铁氧化物, 以及刚玉原生的表面熔蚀结构特征显示出刚玉与它寄主的玄武岩是不平衡的, 它不是玄武岩深部的高压结晶, 而是来自于深部的一种捕虏晶。这种不平衡在过去已经得到了岩石学方面的印证。根据看到的岩相学特征, 我们认为刚玉形成之后经历了以下的变质反应: 刚玉形成之后受到了熔体的交代作用, 形成了尖晶石。在尖晶石外围发育着一些钛铁氧化物还有少量的熔体残余。在第二期的变质反应时, 尖晶石形成之后, 与再次的富含铝的熔体或流体作用, 形成 Ti、Al 氧化物、钛闪石。残余部分熔体随裂缝或其他原因流走。刚玉巨晶、尖晶石巨晶的矿物学特征, 反应边尖晶石呈现出由刚玉到尖晶石巨晶过渡的特征。

## 5. 结论

本文在前人对山东昌乐刚玉/蓝宝石的研究基础上, 进一步对其矿物学特征进行了总结; 通过电子探针测试方法, 对昌乐蓝宝石主量元素进行了分析; 通过 LA-ICP-MS 对昌乐刚玉的微量元素的测试, 探讨了刚玉的成因。主要得出如下结论:

对昌乐蓝宝石中主量元素的测试, 其中含量最高的杂质元素是 Fe。通过 LA-ICP-MS 测试对昌乐蓝宝石微量元素的分析, 得出结果与电子探针数据相一致, Fe 含量最高, 昌乐蓝宝石中 Ti 含量过低, 导致低 Fe/Ti 比值, 这是昌乐蓝宝石颜色过深的重要原因之一。蓝宝石样品中 Ga 元素含量均在 100 ppm 以上,

与其他大部分玄武岩型蓝宝石的 Ga 含量一致。

昌乐刚玉显现出岩浆型的成因特征, 裂纹较发育的刚玉样品明显地显示叠加了后期熔体的深部交代作用。昌乐刚玉也呈现出碱性熔体中结晶的地球化学成分特征。

刚玉生长后期与碱性长石共生, 形成的温度接近 1000°C, 深度约在 22.7~23.8 km 处。

## 基金项目

本项研究工作得到地调局资源部地质调查项目(1212011220928)和国家自然科学基金项目(41272072)的共同资助。

## 参考文献 (References)

- [1] 丘志力, 秦社彩. 海南碱性玄武岩中的刚玉巨晶成因探讨[J]. 中山大学学报: 自然科学版, 1995(3): 95-101.
- [2] 邹进福, 孔蓓, 袁奎荣. 中国东部含蓝宝石玄武岩的特征及其成岩成矿模式[J]. 矿床地质, 1996(S2): 36-37.
- [3] Guo, J., O'Reilly, S.Y. and Griffin, W.L. (1996) Corundum from Basaltic Terrains: A Mineral Inclusion Approach to the Enigma. *Contributions to Mineralogy & Petrology*, **122**, 368-386. <http://dx.doi.org/10.1007/s004100050134>
- [4] 张培强. 山东昌乐蓝宝石颜色与化学成分的关系[J]. 山东国土资源, 2000(2): 36-43.
- [5] 陈盈, 廖宗廷, 薛秦芳. 山东蓝宝石的包裹体研究[J]. 上海国土资源, 2007(3): 63-66.
- [6] 董泽龙, 陈小明, 胡文瑄, 等. 山东昌乐新近纪玄武岩中刚玉巨晶反应边的成因[J]. 岩石学报, 2007, 23(4): 805-816.
- [7] 余晓艳, 姚晓梅, 汪云峰, 等. 郯庐断裂带中段第三纪玄武岩特征及与刚玉形成的关系[J]. 地质与勘探, 2000, 36(3): 28-31.
- [8] 宋玉财, 胡文瑄, 金之钧, 等. 山东昌乐刚玉巨晶中的流体和熔融包裹体及其流体组分特征[J]. 地球化学, 2006, 35(4): 377-387.
- [9] 丘志力, 陈炳辉, 陈敬德. 山东昌乐与碱性玄武岩有关刚玉巨晶中锆石包裹体的发现及其意义[J]. 中山大学学报: 自然科学版, 1999(6): 131-132.
- [10] 余晓艳, 吴国忠. 山东昌乐蓝宝石矿区的地质特征[J]. 建材地质, 1996(5): 20-22.
- [11] 邹进福, 袁奎荣. 山东昌乐新生代玄武岩中蓝宝石宝石学特征及在岩浆中保存条件的探讨(二) [J]. 珠宝, 1991(1): 6-9.
- [12] Sutherland, F.L., Schwarz, D., Jobbins, E.A., Coenraads, R.R. and Webb, G. (1998) Distinctive Gem Corundum Suites from Discrete Basalt Fields: A Comparative Study of Barrington, Australia, and West Pailin, Cambodia, Gemfields. *Journal of Gemmology*, **26**, 65-85. <http://dx.doi.org/10.15506/JoG.1998.26.2.65>
- [13] 董振信, 杨良锋. 山东蓝宝石原生矿床成因探讨[J]. 地球学报, 1999, 20(2): 177-183.
- [14] 牛晓薇. 山东昌乐蓝宝石的 LA-ICP-MS 分析及环带研究[D]: [硕士学位论文]. 北京: 中国地质大学, 2014.
- [15] Garland, M.I. (2002) The Alluvial Sapphire Deposits of Western Montana. A thesis submitted in conformity with the requirements for the degree of Doctor of Philosophy, University of Toronto, Toronto, 2.
- [16] Peucat, J.J., Ruffault, P., Fritsch, E., et al. (2007) Ga/Mg Ratio as a New Geochemical Tool to Differentiate Magmatic from Metamorphic blue Sapphires. *Lithos*, **98**, 261-274. <http://dx.doi.org/10.1016/j.lithos.2007.05.001>
- [17] Abduriyim, A. and Kitawaki, H. (2006) Determination of the Origin of Blue Sapphire Using Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (LA-ICP-MS). *The Journal of Gemmology*, **30**, 23-36. <http://dx.doi.org/10.15506/JoG.2006.30.1.23>
- [18] Sutherland, F.L., Zaw, K., Meffre, S., et al. (2009) Gem-Corundum Megacrysts from East Australian Basalt Fields: Trace Elements, Oxygen Isotopes and Origins. *Australian Journal of Earth Sciences*, **56**, 1003-1022. <http://dx.doi.org/10.1080/08120090903112109>
- [19] Uher, P., Giuliani, G., Szakáll, S., et al. (2012) Sapphires Related to Alkali Basalts from the Cerová Highlands, Western Carpathians (Southern Slovakia): Composition and Origin. *Geologica Carpathica*, **63**, 71-82. <http://dx.doi.org/10.2478/v10096-012-0005-7>
- [20] Fuhrman, M.L. and Lindsley, D.H. (1988) Ternary-Feldspar Modeling and Thermometry. *American Mineralogist*, **73**, 201-215.
- [21] 邱楠生, 苏向光, 李兆影, 等. 郯庐断裂中段两侧拗陷的新生代构造-热演化特征[J]. 地球物理学报, 2007, 50(5): 1497-1507.