

福建云霄石榴子石宝石矿物学特征

陈星韵¹, 张 良^{1,2}, 王豪帅³, 张瑞锐³, 孙思辰⁴

(1. 中国地质大学(北京) 珠宝学院, 北京 100083; 2. 中国地质大学(北京) 地质过程与矿产资源国家重点实验室, 北京 100083; 3. 中国地质大学(北京) 地球科学与资源学院, 北京 100083; 4. 福建省地质矿产勘查开发局, 福建 福州 350003)

摘要: 福建云霄是我国重要的宝石级石榴子石产地,然而该区石榴子石的致色机理不清,制约了其形成机制的理解及后续开发利用。本文选取7件福建云霄橙黄-橙红色石榴子石样品,利用傅立叶红外光谱、紫外-可见光光谱和拉曼光谱分析其谱学特征,使用电子探针及激光剥蚀电感耦合等离子体质谱仪(LA-ICP-MS)分析限定其主量、微量元素组成。结果表明云霄石榴子石主要为锰铝榴石,其颜色主要与二价锰(Mn^{2+})和铁离子(Fe^{2+})对可见光的吸收有关, Mn^{2+} 导致其主体呈橙色,少量 Fe^{2+} 控制其橙红色调,微量 Ti^{4+} 使其呈褐色调。福建云霄石榴子石样品核部锰含量相对较低而铁、镁含量较高,锰元素含量由核部向边部逐渐升高,且具有重稀土元素富集、轻稀土元素亏损的左倾配分模式和Eu负异常,表明其形成于岩浆结晶作用晚期。

关键词: 石榴子石; 宝石学特征; 矿物光谱; 致色机理; 福建云霄

中图分类号: P578.94⁺7

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2024)03-0673-12

Gem mineralogy characteristics of Yunxiao garnet, Fujian, China

CHEN Xing-yun¹, ZHANG Liang^{1,2}, WANG Hao-shuai³, ZHANG Rui-rui³ and SUN Si-chen⁴

(1. School of Gemmology, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China; 2. State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China; 3. School of Earth Sciences and Resources, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China; 4. Fujian Bureau of Geology and Mineral Resources Exploration and Development, Fuzhou 350003, China)

Abstract: Yunxiao is a significant producing area of gem-quality garnet in China. However, the color origin of garnet in this area remains ambiguous, which restricts the understanding of their formation mechanism and subsequent exploitation. In this paper, 7 samples of orange-yellow-orange-red garnet from Yunxiao, Fujian were selected, and the spectral characteristics of the samples were analyzed by Fourier infrared spectrum, UV-visible spectrum and Raman spectrum, and the characteristics of main and trace elements were defined by electron probe (EPMA) and laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) analysis. It is concluded that the color of the garnet is predominantly influenced by the absorption of visible light by Mn^{2+} and Fe^{2+} . Mn^{2+} dictates the yellow tone of the garnet, while a minor amount of Fe^{2+} governs the orange-red tone. Additionally, a trace amount of Ti^{4+} imparts a brownish appearance to the garnet. The samples exhibited a relatively low manganese content and high iron and magnesium content in their core, a gradual increase in manganese content from the core to the rim. The samples also displayed a left-leaning partition pattern, with an enrichment of heavy rare earth elements and a deficit

收稿日期: 2024-01-31; 接受日期: 2024-04-23; 编辑: 尹淑苹

基金项目: 国家重点研发计划(2019YFA0708603); 高等学校学科创新引智计划(BP0719021)

作者简介: 陈星韵(2001-), 女, 硕士研究生, 宝石学专业; 通讯作者: 张 良(1988-), 男, 副教授, 博士生导师, 主要从事宝石学、矿物学与矿床学教学和科研工作, E-mail: liang.zhang@cugb.edu.cn。

of light rare earth elements. Europium (Eu) showed a negative anomaly. These findings suggest that the garnets from Yunxiao, Fujian were formed during magmatic processes and are products of late-stage magmatic crystallization.

Key words: garnet; gemological characteristics; mineral spectroscopy; color mechanism; Yunxiao, Fujian Province

Fund support: National Key Research Program of China (2019YFA0708603); Programme of Introducing Talents of Discipline to Universities (BP0719021)

石榴子石是一种常见的岛状硅酸盐矿物。宝石级石榴子石色泽艳丽,受其成分影响,颜色种类丰富。其中红色系列包括紫红、褐红、橙红等;黄色系列包括橙黄、褐黄等;绿色系列包括翠绿、黄绿等。石榴子石的致色机理大致分为两类:多数学者基于晶体场理论认为石榴子石为过渡金属元素致色(余晓艳, 2019), Cr^{3+} 、 Fe^{2+} 类质同象替代可以形成变色效应(剡晓旭等, 2022; Xu *et al.*, 2024);少量研究表明石榴子石是由于元素离子间电荷转移致色,如产自西伯利亚金伯利岩中的贵榴石,其不同程度的棕黄色可能由于不同价态 Fe 离子之间的电荷转移导致(Taran *et al.*, 2007)。前人基于石榴子石的矿物学特征、晶体结构和形成条件,提出了花岗岩中石榴子石的多种成因:① 从围岩捕获;② 围岩同化混染的结果;③ 直接由岩浆结晶和④ 后期变质作用的产物(于津海等, 2004; 吴福元等, 2007; Li *et al.*, 2012)。不同成因的石榴子石宝石学及地球化学特征具有明显差异。因此,通过探究石榴子石的致色机理及元素组成,可间接限定石榴子石的成因(屈孟雯等, 2021; 付建刚等, 2022)。

福建云霄石榴子石多产于晶洞花岗岩中,常呈集合体产出,多为自形晶,晶体颗粒较小,粒度集中在 2~6 mm 之间,少见大于 10 mm 的晶体。晶体呈菱形十二面体、四角三八面体及其聚形产出,常与烟灰色石英、浅黄色石英以及长石等矿物共生。初步研究表明,福建云霄石榴子石的形成可能与花岗质岩浆活动有关。在晶洞花岗岩的岩浆演化过程中,石榴子石可在高温条件下结晶形成,随着岩浆的冷却固化而被保存在岩石中(高建飞等, 2011),然而其致色机理尚不清楚,相关研究也较为缺乏,制约了对其形成机制的进一步理解及后续开发利用。

基于以上背景,本文以福建云霄的橙黄-橙红色石榴子石为研究对象,通过肉眼观察、基础宝石学测试、光谱学分析、电子探针和 LA-ICP-MS 微区原位成分分析,探究其致色机理,为揭示其成因机制和促进其开发利用奠定基础。

1 地质概况

华南是我国重要的金、锑、钨和稀土等金属矿产和萤石、石榴子石等非金属矿产资源的重要产区(Deng and Wang, 2016; Ye *et al.*, 2023)。福建云霄位于华夏板块东南缘的闽东火山活动断拗带南端西段,北东向“平潭-东山”断裂带及北西向“上杭-云霄”断裂带之间(于津海等, 2004)。该区主要出露中生界地层,包括晚侏罗世南园组和早侏罗世梨山组的沉积岩以及早白垩世的酸性、中酸性火山喷发-沉积岩系等。侵入岩以晚侏罗世至晚白垩世中性-酸性岩类为主,岩性为正长花岗岩、花岗闪长岩、碱长晶洞花岗岩和二长花岗岩等(Zhao *et al.*, 2015)。

福建云霄地区的石榴子石主要产自晶洞花岗岩中。晶洞花岗岩是一种具有晶洞构造的特殊类型的花岗岩。中-新生代晶洞花岗岩相关的岩浆活动在东亚陆缘较为活跃,自福建和浙江沿岸至朝鲜半岛庆沿盆地,形成一条长约 1 800 km 的岩带。福建省内从南部的诏安县到北部的福鼎市均存在晶洞花岗岩,有近百个规模不等的岩体出露(高建飞等, 2011)。乌山岩体位于福建云霄和诏安交界的东南沿海地区,是晶洞花岗岩的代表,出露面积为 145 km²,主要为燕山期 A 型铝质花岗岩,广泛发育显微文象结构,侵位时代约为 95 Ma(邱检生等, 2000; Zhao *et al.*, 2015; 曾令君, 2016)。乌山岩体主要岩石类型为晶洞(细)中粒碱长花岗岩,颜色为浅灰色到浅肉红色,中粒花岗结构,块状构造,并发育晶洞结构。主要组成矿物有石英、钾长石、斜长石、黑云母和锰铝榴石,偶见霓石(邱检生等, 2000)。

2 样品及测试

2.1 样品特征

挑选 7 块乌山岩体中石榴子石晶体样品,将其在标准光源(色温 D50,显色指数 $R_a > 90$)、中性灰背

景条件下拍照并编号(图1)。石榴子石样品均呈集合体产出,多为自形晶,晶体粒度集中在2~6 mm。样品yx-2、yx-6、yx-7呈明亮的橙黄色,而yx-1、yx-3、yx-4、yx-5样品呈现带有褐色调的橙红色。基于实验需求与研究目的,将样品敲击成便于研究的完整、

纯净的石榴子石晶体碎块,并选取颜色特征明显或包含围岩的晶体碎块进行制样。yx-3可见共生矿物淡黄色石英(图1c);yx-7可见共生矿物钠长石、烟灰色石英(图1g),yx-2样品的平行连生现象(图1h)。

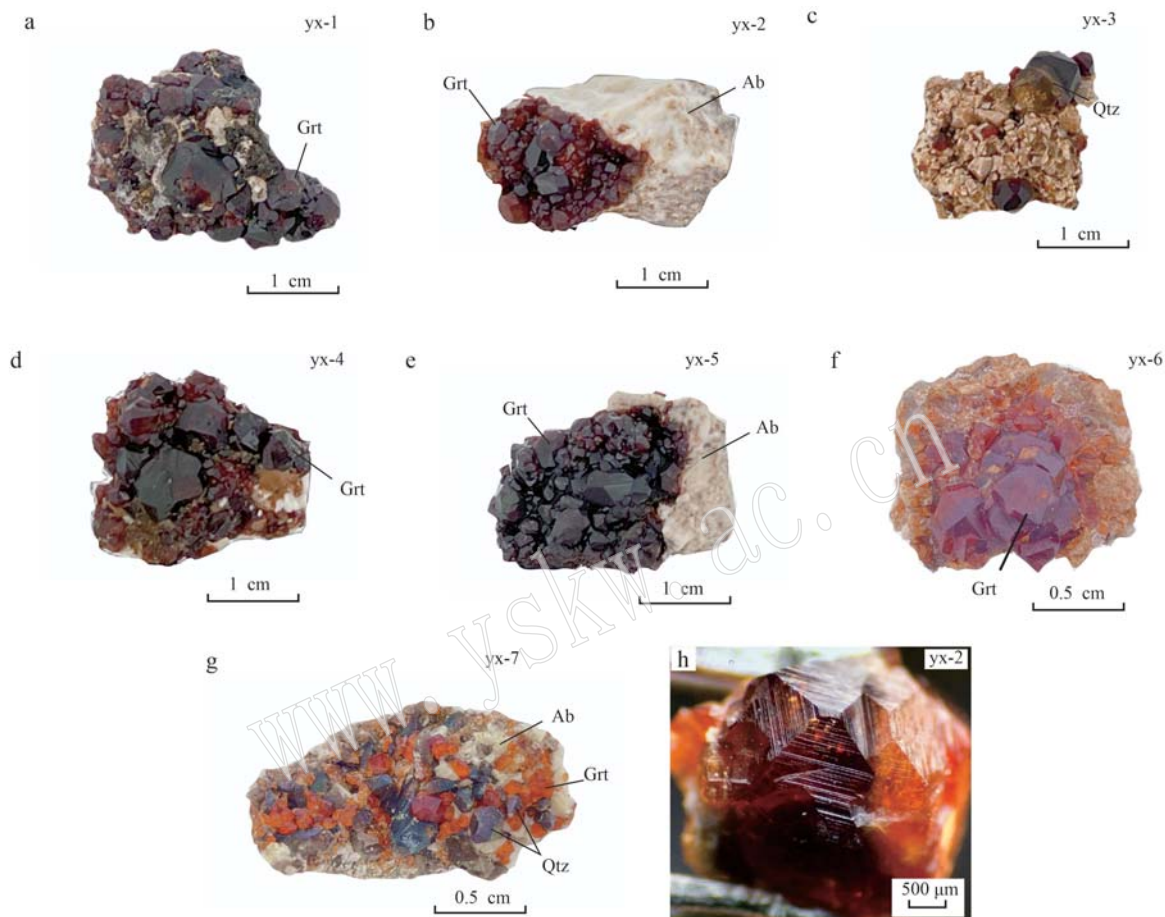


图1 福建云霄石榴子石样品

Fig. 1 Photos of the garnet samples from Yunxiao, Fujian

Ab—钠长石; Grt—石榴子石; Qtz—石英

Ab—albite; Grt—garnet; Qtz—quartz

2.2 测试方法

放大镜及显微镜观察、紫外-可见光吸收光谱、红外光谱、拉曼光谱测试在中国地质大学(北京)宝石学实验教学中心进行。

放大观察所用仪器为 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。

紫外-可见光吸收光谱测试仪器型号为 UV-3000 的紫外可见分光光度计谱仪。测试方法采用反射法。测试范围为 200~900 nm,光源转换波长为 310 nm,光栅转换波长为 720 nm,检测器转换波长为

830 nm,采样间隔为 0.5 s。

傅立叶变换红外光谱测试设备型号为 BRUKER Tensor27,电源电压为 85~265 V,电源频率为 47~65 Hz,测试温度 18~35℃,湿度<70%,分辨率为 1 cm⁻¹,光栅设置为 6 mm,样品扫描次数为 50~100,测试模式为反射法,测试范围为 400~200 cm⁻¹。

激光拉曼光谱测试仪器型号为 Horiba LabRAM HR Evolution,其测试范围 100~1 500 cm⁻¹,激发光源为波长 532 nm 的 Ar⁺ 激光器,50 倍目镜,束斑 1 μm,分辨率 2.5 cm⁻¹,全波取峰的计数时间为 3 s。使用单晶硅进行校准,误差为±0.5 cm⁻¹。

电子探针实验在中国地质科学院地质研究所电子探针实验室进行,所使用的仪器是日本电子 JXA-8100 型电子探针显微分析仪(EPMA),测试条件为加速电压 15 kV,束流 2×10^{-8} A,摄谱时间 10 s,束斑 5 μm ,ZAF 校正,SPI 组合标样校正。

LA-ICP-MS 实验在北京快科赛默科技有限公司进行,使用 ESI New Wave NWR 193UC (TwoVol2) 激光剥蚀系统连接到 Agilent 8900 ICP-QQQ,激光束斑大小为 30 μm ,激光脉冲频率为 5 Hz。使用 NIST 610 标准参考材料(SRM)玻璃作为数据校正和漂移校正的标准,已熔融的玄武岩 BCR-2G 作为次级标准,电子探针分析的主要元素 Si(或 Ca/Al/Ti)的组成数据作为内部标准。使用 Iolite 软件包在 Wavemetrics Igor Pro 数据分析软件中进行时间分辨的 LA-ICP-MS 数据的背景减除和数据处理。

3 结果及讨论

3.1 常规宝石学特征

福建云霄石榴子石晶体主要呈菱形十二面体、四角三八面体及其聚形,常见共生矿物有烟灰色和淡黄色石英以及白色长石等(图 1c、1g);玻璃光泽,贝壳状断口呈油脂光泽,半透明到微透明,内部包裹体较少。本文石榴子石样品折射率均大于 1.78,具有紫外荧光惰性。样品因裂隙、愈合裂隙较为发育,透明度较低,宝石显微镜下内部包裹体不可见。晶面上可见菱形聚形纹(图 1h)。同一样品中可见橙红和橙黄两种不同色调部分构成的平行连生(图 1h)。

3.2 红外光谱特征

7 件样品红外光谱测试结果如图 2 所示。样品特征峰位置较为集中,由于样品数量较多,故将其宏观特征峰使用字母 A 至 G 进行标记,使数据结果更加直观。

福建云霄石榴子石样品红外光谱分析表明,3 个由 $[\text{SiO}_4]$ 四面体反对称伸缩振动为主引起的吸收峰出现在 968、891、864 cm^{-1} 附近;2 个由 $[\text{SiO}_4]$ 对称弯曲振动引起的吸收峰出现在 626、574 cm^{-1} 附近(赵思艺, 2019)。而 500 cm^{-1} 以下仅出现 2 个特征吸收峰,分别在 476、443 cm^{-1} 附近,判断二者是因为进入 $[\text{XO}_6]$ 晶格中三价阳离子的振动而产生的吸收峰(闻铭, 1989)。红外光谱中 $[\text{SiO}_4]$ 基团中振动产生谱峰(即标准谱峰中的 A~G 峰)的频率与石榴子石的晶胞参数成线性负相关关系,而晶胞参数与二

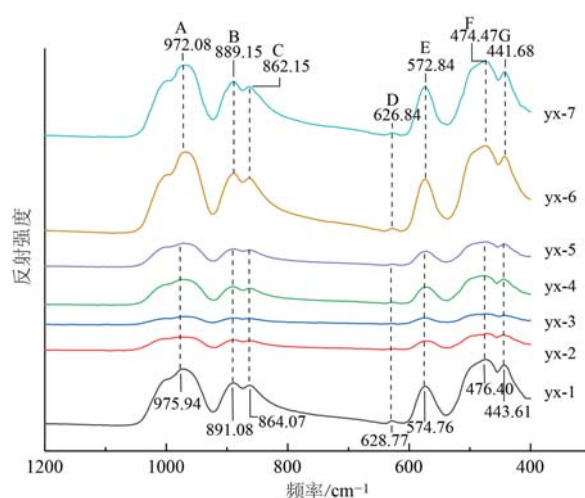


图 2 福建云霄石榴子石样品的红外光谱

Fig. 2 Infrared spectra of the garnet from Yunxiao, Fujian

价阳离子 Y^{2+} 及三价阳离子 X^{3+} 大小相关,故石榴子石二价和三价阳离子的离子半径越大,A~G 带频率越小(闻铭等, 1989)。结合电子探针数据中显示, yx-6、yx-7 与其他样品在 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 的含量上存在明显差异。通过对比 7 件石榴子石样品的吸收峰位置可知, yx-6、yx-7 的 A~G 峰明显向低频方向移动,表明其中 Mn^{2+} 的含量较高。同时,与锰铝榴石标准的红外光谱峰位指派(881、556、465 cm^{-1})对比发现, B、E、F 峰的频率明显偏高,故云霄锰铝榴石均存在一定数量铁铝榴石类质同象替代现象, Fe^{2+} 半径小于 Mn^{2+} 半径而导致 B、E、F 带频率升高。

3.3 紫外可见光谱特征

7 件样品的紫外-可见光光谱测试结果如图 3 所示。谱图显示橙红区具有 570 nm、600 nm 左右明显吸收宽带;黄绿区具有以 530 nm 为中心的宽吸收带,呈明亮橙黄色的 yx-6、yx-7 样品在该处吸收较平缓;绿区可见接近 503 nm 的弱吸收带;蓝区 460 nm 可见强吸收带,且具有红色调的 yx-1、yx-3、yx-4、yx-5 样品吸收相对更强;紫区可见 410 nm、440 nm 弱吸收。

3.4 拉曼光谱特征

7 件样品的拉曼光谱测试结果见图 4,所有样品均显示 13 个拉曼峰,各特征峰位指派为: $161 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ 强吸收峰指示存在 E_g 的 $[\text{SiO}_4]$ 四面体平移振动; $217 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ 吸收峰反映了 F_{2g} 二价阳离子平移振动; 316 cm^{-1} 、 347 cm^{-1} 、 369 cm^{-1} 附近吸收峰分别归属于 A_{1g} 、 F_{2g} 的 $[\text{SiO}_4]$ 四面体旋转振动。 $470 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$ 、 $625 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$ 峰位均归属于 E_g 的 $[\text{SiO}_4]$ 四面

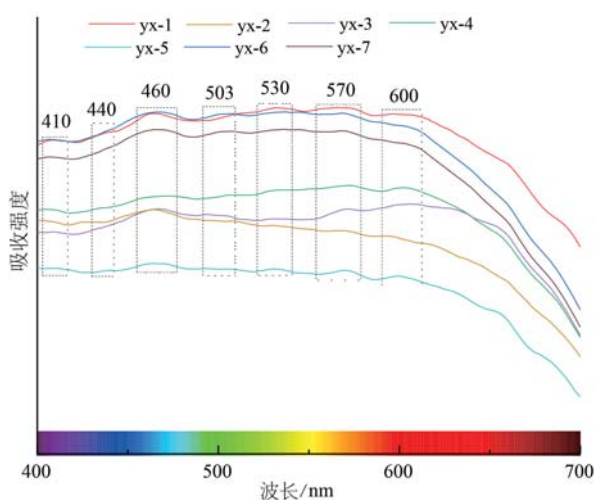


图3 福建云霄石榴子石样品的紫外-可见光光谱
Fig. 3 Ultraviolet-visible spectrum of garnet from Yunxiao, Fujian

体弯曲振动; $545 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$ 峰位归属于 A_{1g} 的 $[\text{SiO}_4]$ 四面体弯曲振动。 $847 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$ 吸收峰归属于 E_g 和 F_{2g} 的 $[\text{SiO}_4]$ 四面体伸缩振动; 900 cm^{-1} 附近极强的拉曼模归属于 A_{1g} 的 $[\text{SiO}_4]$ 四面体伸缩振动。 $1025 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$ 可见归属于 E_g 和 F_{2g} 的 $[\text{SiO}_4]$ 四面体伸缩振动的拉曼特征峰(林慧, 2016; 杨序纲等, 2022)。

锰铝榴石的标准拉曼峰位指派中, 归属于 Si—O 弯曲振动和伸缩振动的拉曼位移分别为 552 cm^{-1} 和 905 cm^{-1} (郑冰雨, 2020); 相较于标准指派, 云霄锰铝榴石的拉曼峰普遍向短波方向偏移。这种偏移现象的产生往往与石榴子石的晶格常数有关, 云霄锰铝榴石中部分 Mn^{2+} 被 Fe^{2+} 替代, Fe^{2+} 离子半径相对 Mn^{2+} 较小, 从而导致二价阳离子所在的畸变立方体减小, 连接的 Si—O 键键能增大。而归属于 Si—O 弯曲振动和伸缩振动的拉曼位移与 Si—O 键键能成

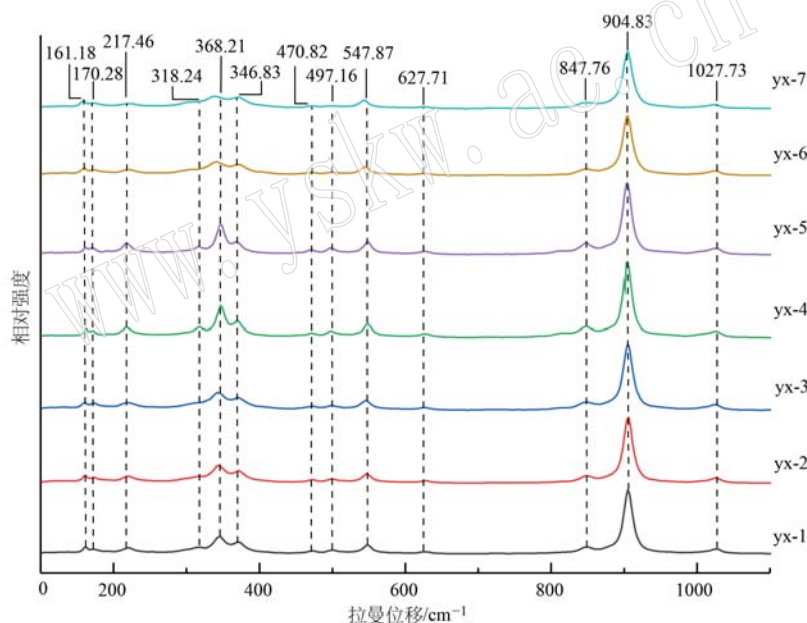


图4 福建云霄石榴子石样品的拉曼光谱
Fig. 4 Raman spectra of the garnet from Yunxiao, Fujian

正比, 故导致拉曼位移向短波方向偏移。

3.5 电子探针成分分析

在岩相学分析的基础上开展电子探针分析。针对晶形发育较好的 yx-4、yx-6 样品进行剖面分析, 其余 4 件样品进行核-幔-边分析, 以此研究样品中元素分布特征。从电子探针数据中得到样品氧化物的百分含量, 使用电价平衡法计算 FeO 与 Fe_2O_3 的含量(表 1)。

据表 1 可知福建云霄石榴子石的主要成分为锰

铝榴石, 其中含有不等量的铁铝榴石, 且 Mn^{2+} 和 Fe^{2+} 的含量呈明显负相关(图 5)。与拉曼测试的结果一致, 即 Fe^{2+} 类质同象替代部分 Mn^{2+} 导致拉曼峰向短波方向偏移。

根据各元素的比例, 以 12 个氧原子为基准, 得到石榴子石样品的晶体化学式, 进而确定样品中各石榴子石族端员组分的含量。呈现橙黄色调的 yx-6、yx-7 样品具有较为纯净的端员组分, 锰铝榴石的平均含量高达 97.16%, 其平均化学式为 $(\text{Mn}_{2.848}$

表1 福建云霄石榴子石样品电子探针测试结果

Table 1 EPMA data of the garnet from Yunxiao, Fujian

编号	yx-1-c	yx-1-m	yx-1-r	yx-2-c	yx-2-m	yx-2-r	yx-3	yx-4-1	yx-4-4	yx-4-5	yx-4-6	yx-4-8	yx-5-c	yx-5-m	yx-5-r	yx-6-2	yx-6-4	yx-6-5	yx-6-7	yx-7	$w_p/\%$
SiO ₂	36.48	35.99	35.17	36.22	36.29	35.76	35.53	36.26	36.29	36.35	36.15	35.63	35.85	35.70	36.50	34.02	33.42	34.67	34.89	33.85	
TiO ₂	0.42	0.31	0.05	0.39	0.28	0.35	0.31	0.32	0.27	0.36	0.34	0.39	0.36	0.43	0.24	0.07	0.08	0.04	0.01	0.09	
Al ₂ O ₃	19.03	19.06	20.81	19.44	18.76	18.91	19.85	18.83	19.22	19.53	19.53	19.65	19.45	19.42	19.31	20.58	20.91	20.84	20.88	20.48	
Cr ₂ O ₃	-	0.02	-	-	0.02	-	0.02	-	-	0.00	-	-	0.01	0.02	0.01	-	0.03	0.01	-	0.00	
FeO	7.21	7.43	4.68	7.13	7.25	7.24	6.79	7.59	7.53	7.32	7.29	7.03	7.47	6.93	6.81	3.71	3.51	3.67	3.78	3.51	
MnO	35.37	35.44	38.09	35.31	35.87	35.87	36.20	35.41	34.81	34.99	35.23	35.75	35.27	35.61	35.85	39.94	40.44	39.61	39.26	40.59	
MgO	0.24	0.25	0.07	0.19	0.28	0.26	0.13	0.20	0.26	0.17	0.23	0.19	0.20	0.18	0.17	0.07	0.06	0.06	0.06	0.02	
NiO	0.01	-	-	-	0.01	-	0.02	-	-	-	0.00	-	-	0.04	-	0.01	0.01	-	-	0.03	
CaO	1.12	1.16	0.71	0.86	0.93	1.07	0.63	1.14	1.01	1.09	1.09	1.13	1.13	1.11	0.88	0.76	0.76	0.71	0.61	0.41	
Total	100.00	99.84	99.63	99.65	99.88	99.67	99.60	99.94	99.53	99.91	99.99	99.92	99.89	99.58	99.89	99.27	99.48	99.69	99.56	99.14	
Si	3.01	2.99	2.92	3.00	3.01	2.98	2.96	3.00	3.01	3.00	2.99	2.95	2.97	2.97	3.02	2.86	2.81	2.89	2.91	2.85	
Al	1.86	1.87	2.05	1.90	1.84	1.84	1.95	1.85	1.89	1.91	1.91	1.93	1.91	1.91	1.89	2.04	2.08	2.05	2.05	2.04	
Ti	0.03	0.02	0.00	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03	0.02	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	
Cr	-	0.00	-	-	0.00	-	0.00	-	-	-	-	0.00	0.00	0.00	0.00	-	0.00	-	-	-	
Fe ³⁺	0.09	0.11	0.03	0.06	0.12	0.12	0.06	0.11	0.08	0.06	0.07	0.08	0.09	0.08	0.07	0.09	0.09	0.05	0.04	0.09	
Fe ²⁺	0.41	0.41	0.30	0.43	0.39	0.38	0.41	0.41	0.44	0.44	0.43	0.40	0.43	0.40	0.40	0.18	0.16	0.20	0.23	0.16	
Mn	2.47	2.49	2.68	2.48	2.52	2.53	2.55	2.49	2.45	2.45	2.47	2.51	2.48	2.51	2.51	2.84	2.88	2.80	2.77	2.90	
Mg	0.03	0.03	0.01	0.02	0.03	0.03	0.02	0.03	0.03	0.02	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	
Ni	-	-	-	-	0.00	-	0.00	0.00	-	-	0.00	0.00	0.00	0.00	-	0.00	-	-	-	0.00	
Ca	0.10	0.10	0.06	0.08	0.08	0.10	0.06	0.10	0.09	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.08	0.07	0.07	0.06	0.05	0.04	
Total	8.00	8.02	8.04	8.00	8.01	8.02	8.02	8.01	8.00	8.00	8.01	8.03	8.02	8.02	8.00	8.09	8.11	8.06	8.05	8.09	
Alm	9.55	9.49	5.80	11.85	6.95	7.69	11.23	8.71	11.69	12.91	12.22	10.84	11.85	11.00	10.03	-	-	0.78	2.55	-	
And	3.45	3.49	1.55	2.61	2.84	3.32	1.83	3.52	3.08	3.18	3.27	3.39	3.39	3.29	2.64	2.39	2.35	2.19	1.87	1.27	
Pyr	1.03	1.06	0.31	0.79	1.20	1.13	0.56	0.87	1.12	0.73	0.95	0.77	0.83	0.77	0.73	0.31	0.27	0.25	0.27	0.10	
Spe	85.96	85.89	91.73	84.74	88.92	87.85	86.29	86.89	85.10	83.09	83.56	84.99	83.90	84.88	86.56	97.30	97.28	96.76	95.31	98.61	

“-”表示低于检测限; Alm—铁铝榴石; And—钙铁榴石; Pyr—镁铝榴石; Spe—锰铝榴石。

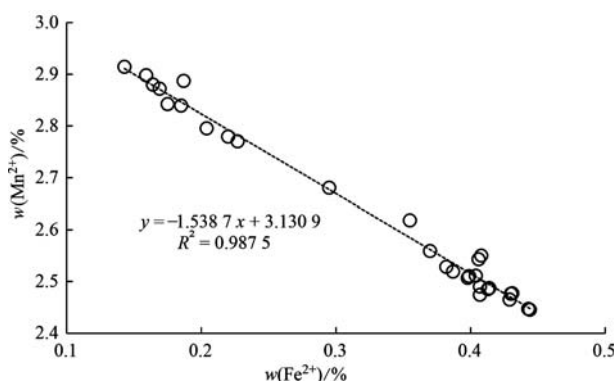


图5 福建云霄石榴子石 Mn-Fe 含量散点图

Fig. 5 Scatter diagram of Mn-Fe content of the garnet from Yunxiao, Fujian

$\text{Fe}_{0.183}\text{Ca}_{0.057}\text{Mg}_{0.006}\text{Al}_{2.076}\text{Fe}_{0.068}\text{Si}_{2.851}\text{O}_{12}$; 呈现橙红色调的 yx-1、yx-2、yx-3、yx-4、yx-5 样品中锰铝榴石的含量基本一致, 平均值为 86.25%, 其次为铁铝榴石, 平均值为 9.92%, 含有极少量的钙铁榴石, 平均值为 2.94%, 石榴子石样品的平均化学式为 $(\text{Mn}_{2.516}\text{Fe}_{0.4}\text{Ca}_{0.087}\text{Mg}_{0.023})_{3.026}(\text{Al}_{1.904}\text{Fe}_{0.084})_{1.988}\text{Si}_{2.973}\text{O}_{12}$ 。各端员组分的计算表明铝系石榴子石占比超过 95%, 钙铁榴石占比仅为 5%, 表明研究区样品仅发生极少量铝系与钙系石榴子石的类质同象替换。数据显示, 锰铝榴石、铁铝榴石、钙铁榴石三者共占样品质量分数的 98% 以上。在铁铝-锰铝榴石系列中, 锰铝榴石含量在 95% 以上的定名为锰铝榴石, 锰铝榴石含量在 75%~95% 的定名为含铁锰铝榴石。根据石榴子石端员组分投图可知, 样品 yx-1、yx-2、yx-3、yx-4、yx-5 可定名为含铁锰铝榴石, yx-6、

yx-7 可定为锰铝榴石(图 6)。

在背散射图像中, 可见 yx-1、yx-2、yx-5 石榴子石样品发育环带结构(图 7), 结合电子探针数据分析发现 3 件样品均呈现中心部位锰含量相对较低而铁、镁含量较高, 锰元素含量由核部向边缘逐渐呈现升高的趋势, 而镁、铁元素则逐渐降低(图 8), 呈现反环带特征。

3.6 LA-ICP-MS 分析

为进一步明确石榴子石颜色与化学组成的关系, 并判断云霄石榴子石的成因, 对 7 件样品采用核-

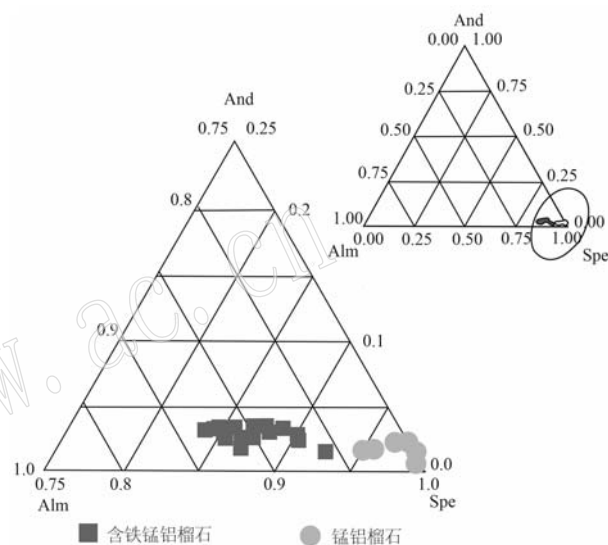
图6 福建云霄石榴子石端员组分投图(底图据 Grew *et al.*, 2013)

Fig. 6 Triangular diagram of end-members of the garnet from Yunxiao, Fujian (modified after Grew *et al.*, 2013)
Alm—铁铝榴石; And—钙铁榴石; Spe—锰铝榴石
Alm—almandine; And—andradite; Spe—spessartine

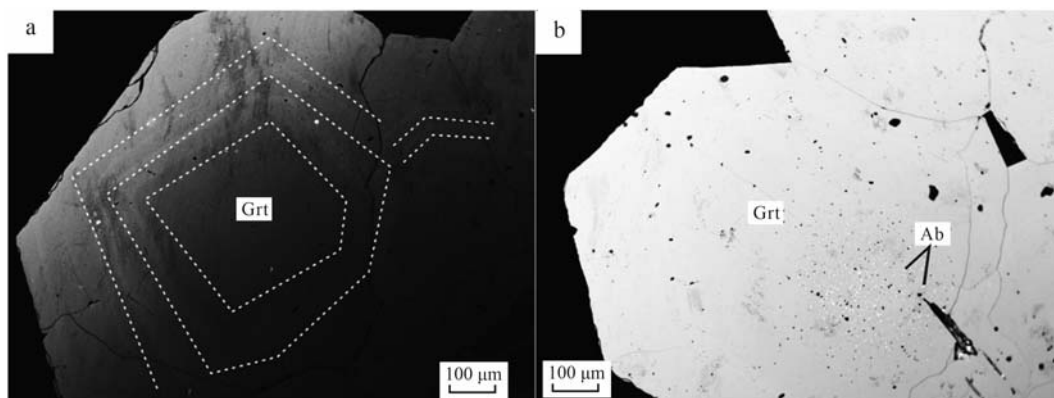


图7 样品 yx-2 的背散射图像

Fig. 7 BSE images of sample yx-2

a—石榴子石环带结构; b—石榴子石中钠长石内含物; Grt—石榴子石; Ab—钠长石
a—zonation texture of garnet; b—albite inclusion in garnet; Grt—garnet; Ab—albite

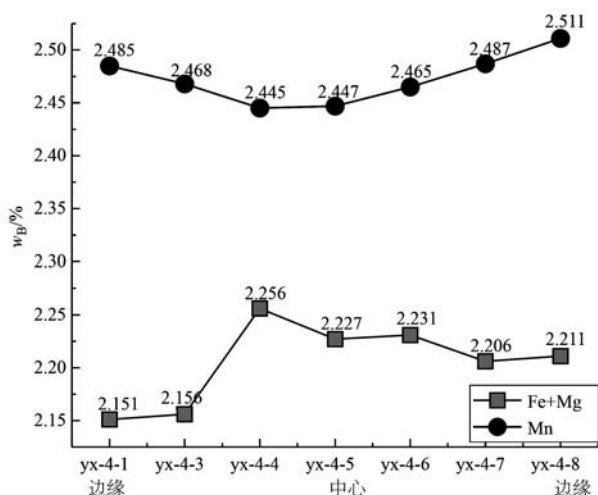


图8 福建云霄石榴子石 Mn-(Fe+Mg)含量折线图

Fig. 8 Line plot of Mn-(Fe+Mg) content of the garnet from Yunxiao, Fujian

幔-边法进行 LA-ICP-MS 微区原位地球化学成分测试,数据结果见表2。从表2可知,福建云霄石榴子石多数富集高场强元素(HFSE)和稀土元素($\Sigma\text{REE} = 1\,136.07 \times 10^{-6} \sim 7\,297.28 \times 10^{-6}$),稀土元素以富集HREE、亏损LREE、Eu呈负异常为特征(图9)。yx-1、yx-2、yx-3、yx-4、yx-5中含有较高含量的Ti元素($1\,079 \times 10^{-6} \sim 2\,303 \times 10^{-6}$);yx-1、yx-2、yx-3、yx-4中含有极少量的V($2.2 \times 10^{-6} \sim 4.1 \times 10^{-6}$),只有yx-3中检测到微量的Cr元素(49×10^{-6})。此外,yx-1、yx-2、yx-3、yx-4样品中均含有少量Zn元素($56 \times 10^{-6} \sim 104 \times 10^{-6}$)。7件样品中其他过渡金属元素含量均较低($< 0.01 \times 10^{-6}$)。

4 讨论

4.1 石榴子石致色机理

综合分析云霄石榴子石的紫外-可见吸收光谱特征与主微量元素数据可知:石榴子石样品410 nm附近强吸收峰表明 Mn^{2+} 最外层轨道发生了d-d电子跃迁(崔悦, 2021; Yang and Guo, 2022),此峰产生蓝紫区吸收宽带,蓝紫区吸收会使宝石呈现互补色橙色。电子探针分析表明,云霄石榴子石主要成分为锰铝榴石(图7),Mn元素为主量元素,因此, Mn^{2+} 为样品主要致色离子。

460 nm左右的强吸收带为 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 共同导致的,该峰的强度受到FeO/MnO的影响,FeO/MnO

值越高峰的强度越高(Karl and Heinz-Jurgen, 2021; Yang and Guo, 2022)。橙红色调石榴子石的460 nm吸收峰更为明显(图4),说明其 Fe^{2+} 含量高于橙黄色石榴子石,与橙红色锰铝榴石样品yx-1、yx-3、yx-5中 Fe^{2+} 含量相对较高结果一致(表1)。据此可知,当 Fe^{2+} 含量升高时,锰铝榴石的色调向红色调方向偏移,而 Fe^{2+} 含量降低时,锰铝榴石的色调向黄色方向偏移。

本文7件样品在530 nm附近均可见归属于 Ti^{4+} 的吸收峰(图4)。前人研究表明,当宝石中含有一定含量的 Ti^{4+} 时,可呈现浅紫红色。 Ti 一般通过与 Fe^{3+} 进行电荷转移致色,各类宝石中 Ti 单独致色的情况较为少见(陈庆汉等, 2008; Sun *et al.*, 2015; 张嘉麟等, 2021)。在Adobe Photoshop软件上进行正底叠加,当在纯正的橙色上叠加一定的紫色时,会呈现出黑褐色调。由于yx-1、yx-2、yx-3、yx-4、yx-5中钛元素较yx-6、yx-7高,且5件样品均明度较低,呈不同程度的褐色调,而yx-6、yx-7呈现明亮的橙黄色调,褐色调极其微弱,且呈明亮橙黄色的yx-6样品中 Ti^{4+} 含量较少,对应吸收峰较平缓,说明样品的褐色调是由 Mn^{2+} 导致的橙黄色和 Ti^{4+} 与 Fe^{3+} 的电荷转移引起的紫色混合而成。

综上,福建云霄石榴子石主体由 Mn^{2+} 致橙色, Fe^{2+} 导致红色调的产生,其褐色调受控于 Ti^{4+} 与 Fe^{3+} 的电荷转移。

4.2 石榴子石成因

福建云霄石榴子石呈集合体的形式产出,橙黄-橙红色,内部包裹体较少,自形粒状结构,大部分呈菱形十二面体、四角三八面体及其聚形,共生矿物为钠长石和石英,与岩浆成因的石榴子石宝石学特征相似(付建刚等, 2022),而与变质成因石榴子石含大量多相固体包裹体的特征明显不同(夏琼霞等, 2011),与热液石榴子石常与石英和方解石,或石英和脉石矿物(绿泥石、阳起石等)共生的特征具有显著差异(梁丰等, 2023)。石榴子石通常晚于长石等矿物的结晶,而Mn、Sc、Y和HREE的含量随着岩浆结晶分异的增强而升高,因此在残余熔体中结晶的石榴子石中Mn、Sc、Y和HREE的含量较高,从而显示富集HREE的左倾配分曲线(姜鹏飞等, 2023)。花岗岩中斜长石的结晶作用需要岩浆中大量的Eu,因此作为其共生矿物的石榴子石通常具有明显的Eu负异常(洪东铭等, 2020; 李广旭等, 2023)。云霄石榴子石主要以锰铝榴石-铁铝榴石的形式产出,

表 2 福建云霄石榴子石样品的微量元素含量

Table 2 Trace element contents of the garnet from Yunxiao, Fujian																						
元素	yx-1.1	yx-1.2	yx-1.3	yx-2.1	yx-2.2	yx-2.3	yx-3.1	yx-3.2	yx-3.3	yx-4.1	yx-4.2	yx-4.3	yx-5.1	yx-5.2	yx-5.3	yx-6.1	yx-6.2	yx-6.3	yx-7.1	yx-7.2	yx-7.3	
Ce	0.18	-	0.08	-	0.63	0.15	0.26	1.15	1.88	-	-	0.50	0.47	-	-	-	-	-	-	-	-	
Pr	0.09	0.24	0.23	0.06	0.56	0.15	0.31	0.55	0.95	0.13	0.15	0.70	-	-	0.27	0.04	-	-	-	-	-	
Nd	4.80	7.40	7.40	3.91	11.50	7.60	5.20	12.70	16.50	5.04	8.40	13.20	6.70	6.60	11.20	2.50	0.98	3.60	1.46	-	0.82	
Sm	21.60	26.60	26.50	40.50	42.10	27.00	23.00	27.80	41.30	23.50	27.40	60.30	29.60	31.10	35.50	15.50	10.30	16.10	8.10	2.80	10.80	
Eu	0.47	0.62	0.15	0.20	1.32	0.33	0.55	0.48	0.86	0.43	0.77	0.98	0.51	0.49	1.29	0.39	0.58	1.36	0.48	-	-	
Gd	68.80	53.80	54.90	183.50	134.70	91.40	59.10	79.50	95.30	60.40	88.50	208.00	75.50	81.20	127.70	13.70	58.20	39.20	11.60	31.80	40.40	
Tb	18.90	12.80	12.00	64.40	46.40	32.30	17.10	22.10	28.30	14.30	29.10	79.10	18.30	18.70	43.30	1.99	24.3	11.7	3.38	15.40	12.50	
Dy	134.30	80.80	82.20	564.00	402.00	300.00	128.30	194.00	231.50	94.50	249.70	713.00	127.70	132.30	378.00	14.70	209.00	79.80	18.10	156	95.00	
Ho	30.20	18.30	17.50	140.10	102.70	76.00	30.70	51.10	56.10	21.30	60.20	181.00	26.10	28.10	95.50	2.34	38.80	11.60	2.28	36.30	22.80	
Er	89.10	59.20	56.00	424.00	346.00	237.20	107.00	180.00	200.50	63.50	193.10	567.00	80.90	92.70	304.00	10.60	127.90	31.60	10.20	126.00	76.00	
Tm	16.20	10.20	9.56	71.00	64.90	46.60	19.70	32.70	36.10	12.34	34.10	92.40	13.80	18.40	61.80	0.90	19.70	5.01	2.51	21.6	14.9	
Yb	127.50	81.60	77.30	539.00	497.00	376.00	155.00	265.80	290.00	82.50	272.20	699.00	107.80	126.80	502.00	12.10	147.00	34.60	14.80	209.00	124.00	
Lu	16.80	11.07	11.25	72.90	69.60	51.50	22.70	43.00	38.30	11.64	40.00	95.10	12.50	20.80	66.20	1.18	18.10	3.83	2.24	28.90	16.10	
Li	31.00	16.00	44.00	57.00	38.00	39.00	23.00	24.00	61.00	31.00	61.00	37.00	-	-	56.00	-	-	-	-	-	-	
Na	76.00	-	-	109.00	142.00	124.00	-	172.00	73.00	67.00	99.00	212.00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
K	-	-	-	-	-	-	-	36.00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Sc	291.00	107.00	106.00	569.00	759.00	788.00	186.00	301.00	259.00	168.00	700.00	677.00	317.00	287.00	993.00	-	-	-	-	-	-	
Ti	1 502.00	1 586.00	1 611.00	1 079.00	1 590.00	1 839.00	1 476.00	2 303.00	2 279.00	1 672.00	2 097.00	1 375.00	1 670.00	2 020.00	2 050.00	340.00	556.00	518.00	-	-	-	
V	3.50	2.70	2.70	2.20	2.40	-	3.10	3.10	2.80	3.60	4.10	3.40	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
La	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Ga	25.30	31.90	35.50	40.20	31.80	47.60	35.10	31.50	51.50	29.80	46.80	38.60	25.30	33.20	58.00	10.80	13.30	10.50	-	-	-	

“-”表示低于检测限。

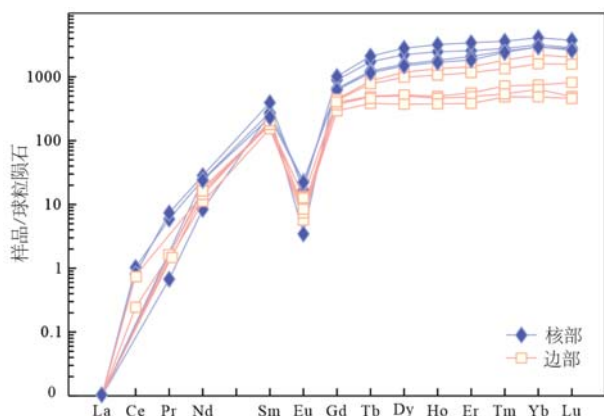


图9 福建云霄石榴子石样品 yx-2、yx-4 和 yx-5 的稀土元素配分模式图(标准化数据据 Sun and McDonough, 1989)

Fig. 9 Chondrite-normalized REE patterns of garnet samples yx-2, yx-4 and yx-5 from Yunxiao, Fujian (normalization values after Sun and McDonough, 1989)

两组分端员总和高达 95% 左右,具有富集 HREE、亏损 LREE 和 Eu 负异常的特征,呈现典型岩浆成因石榴子石的特征配分模式(图 9; Yang *et al.*, 2013; Hönig *et al.*, 2014)。通常, $Mn/(Fe+Mg)$ 值随岩浆的冷却结晶增大,从而在岩浆演化晚期结晶的石榴子石中 Mn 元素富集而 Fe 和 Mg 含量相对较少,最终石榴子石呈现边部锰含量相对较高而铁、镁含量较低的特征(周喜文等, 2003; 夏琼霞等, 2011; 贾玉衡等, 2020)。云霄石榴子石 MnO 含量均大于 85%,呈高锰、低钙和低镁特征(表 1),与 A 型花岗岩中的石榴子石成分相符(邱检生等, 2000; 曾令君, 2016)。多件样品呈现锰元素含量由核部向边缘逐渐升高,而镁、铁元素则逐渐降低的反环带特征(图 7、图 8),表明其为 A 型花岗岩岩浆作用的产物,且形成于岩浆结晶作用晚期;这种反环带结构特征是在较为波动的压力条件下石榴子石长时间结晶的结果(Thöni *et al.*, 2008)。

前人研究表明,富含微量元素的矿物结晶或分解、富含稀土元素的特殊流体接触矿物表面均会引起石榴子石中微量元素的变化(高利娥等, 2012)。云霄石榴子石 HREE 含量从核部到边部逐渐降低(图 9),表明其形成晚期富含 HREE 的矿物开始结晶,导致其边部的重稀土元素降低,而形成 HREE 成分环带。

5 结论

(1) 福建云霄石榴子石呈集合体的形式产出,橙黄-橙红色,自形粒状结构,大部分呈菱形十二面

体、四角三八面体及其聚形,共生矿物为钠长石和石英。菱形十二面体面上可见典型的菱形聚形纹。同一样品中可见橙红和橙黄两种不同色调部分构成的平行连生。

(2) 光谱学和元素地球化学数据综合分析表明,福建云霄橙黄-橙红色石榴子石为锰铝-铁铝榴石系列,总体接近锰铝榴石端员。含锰铝榴石量达 95% 以上的样品为锰铝榴石;含有 10% 左右铁铝榴石的样品为含铁锰铝榴石。

(3) 福建云霄石榴子石主体由 Mn^{2+} 致橙色, Fe^{2+} 导致红色调的产生,其褐色调受控于 Ti^{4+} 与 Fe^{3+} 的电荷转移。

(4) 福建云霄石榴子石呈高锰、低钙和低镁的特征,具有 HREE 富集、LREE 亏损的左倾稀土配分模式和显著 Eu 负异常,且发育反生长环带,表明其形成于岩浆结晶作用晚期。

致谢 感谢福建省闽南地质大队提供的野外地质资料以及在工作中提供的支持与帮助;感谢中国地质大学(北京)陈贝贝老师的指导帮助;感谢匿名审稿专家在论文评审过程中给出的诸多宝贵意见,使文章在内容和理论上都得到了升华;感谢编辑部对本文的完善提供了建设性的意见和帮助。

References

- Chen Qinghan and Huang Jinrong. 2008. Synthetic pink sapphire[J]. *Journal of Gems & Gemmology*, 38(2): 40~42 (in Chinese with English abstract).
- Cui Yue. 2016. *Gemological Characteristic and Colorimetric Study of Yellow to Orange Red Series Garnets*[D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing) (in Chinese with English abstract).
- Deng J and Wang Q. 2016. Gold mineralization in China: Metallogenic provinces, deposit types and tectonic framework[J]. *Gondwana Research*, 36: 219~274.
- Fu Jiangang, Li Guangming, Dong Suiliang, *et al.* 2022. Mineral chemistry of garnet and its implication for the magmatic-hydrothermal transition in rare metal leucogranites in the Lalong dome, southern Tibet, China[J]. *Sedimentary Geology and Tethyan Geology*, 42(2): 288~299 (in Chinese with English abstract).
- Gao Jianfei and Ding Tiping. 2011. Study on silica and oxygen isotopes of Yunxiao miaolitic granite and garnet bearing pegmatite in Fujian Province[J]. *Geological Review*, 57(5): 670~674 (in Chinese with English abstract).
- Gao Li'e, Zeng Lingsen, Shi Weigang, *et al.* 2012. Two types of garnets

- in the Cenozoic granites from the Himalayan Orogenic Belt: Geochemical characteristics and implications for crustal anatexis[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 28(9): 2 963~2 980 (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.
- Hong Dongming, Jian Xing, Huang Xin, *et al.* 2020. Garnet trace elemental geochemistry and its application in sedimentary provenance analysis[J]. *Earth Science Frontiers*, 27(3): 191~201 (in Chinese with English abstract).
- Hönig S, Čopjaková R, Škoda R, *et al.* 2014. Garnet as a major carrier of the Y and REE in the granitic rocks: An example from the layered anorogenic granite in the Brno Batholith, Czech Republic[J]. *American Mineralogist*, 99(10): 1 922~1 941.
- Jia Yuheng and Qian Jianping. 2020. Study on REE distribution and mineralogical characteristics of different garnets by electron probe and inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 39(6): 886~895 (in Chinese with English abstract).
- Jiang Pengfei, Li Peng, Li Jiankang, *et al.* 2023. Compositional characteristics of garnet in granite-pegmatite system in Mufushan area and its implications for magmatic evolution and rare metal mineralization[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 39(7): 2 025~2 044 (in Chinese with English abstract).
- Karl S and Heinz-Jurgen B. 2021. Gem-quality spessartine-grossular garnet of intermediate composition from Madagascar[J]. *The Journal of Gemology*, 28(4): 235~239.
- Li Guangxu, Zeng Lingsen, Gao Li'e, *et al.* 2023. Genesis of Paleocene type I garnet-bearing granites in Yangbajing area, Gangdise lithography, Tibet[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 39(12): 3 619~3 640 (in Chinese with English abstract).
- Li Z, Qiu J S and Xu X S. 2012. Geochronological, geochemical and Sr-Nd-Hf isotopic constraints on petrogenesis of Late Mesozoic gabbro-granite complexes on the southeast coast of Fujian, South China: Insights into a depleted mantle source region and crust-mantle interactions[J]. *Geological Magazine*, 149(3): 459~482.
- Liang Feng, Wang Yanjun, Zhao Yan, *et al.* 2023. Geochemistry, U-Pb chronology and geological significance of garnet in the skarn-porphry molybdenum copper deposit in Tongchanggou, Northwest Yunnan Province[J]. *Northwestern Geology*, 56(6): 219~241 (in Chinese with English abstract).
- Lin Hui. 2016. Study on Inclusions of Crystal Minerals by Laser Raman Spectroscopy[D]. Hebei: Hebei University of Geosciences (in Chinese with English abstract).
- Qiu Jiansheng, Wang Dezi, Satoshi Kanisawa, *et al.* 2000. Geochemistry and petrogenesis of aluminous A-type granites in coastal Fujian[J]. *Geochemistry*, 29(4): 313~321 (in Chinese with English abstract).
- Qu Mengwen, Zhong Yuan and Andy Hsien Shen. 2021. Gemmological characteristic of purple-brownish red garnet from Zambia[J]. *Journal of Gems & Gemmology*, 23(4): 20~28 (in Chinese with English abstract).
- Shan Xiaoxu, Yue Suwei and Chen Shiyu. 2022. Gemological characteristics and mechanism of discolored Mg-Al-Manganal garnet[J]. *Advances in Laser and Opto Electronics*, 59(13): 434~440 (in Chinese with English abstract).
- Sun S S and McDonough W F. 1989. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: Implications for mantle composition and processes [J]. *Geological Society, London, Special Publications*, 42(1): 313~345.
- Sun Z, Palke, Aaron C and Nathan R. 2015. Vanadium and chromium-bearing pink pyrope garnet: Characterization and quantitative colorimetric analysis[J]. *Journal of Gems & Gemmology*, 51(4): 348~369.
- Taran M N, Dyar M D and Matsyuk S S. 2007. Optical absorption study of natural garnets of almandine-Skagit composition showing intervalence $\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+}$ charge-transfer transition[J]. *American Mineralogist*, 92(5~6): 753~760.
- Thöni M, Miller C, Zanetti A, *et al.* 2008. Sm-Nd isotope systematics of high-REE accessory minerals and major phases: ID-TIMS, LA-ICP-MS and EPMA data constrain multiple Permian-Triassic pegmatite emplacement in the Koralpe[J]. *Eastern Alps. Chemical Geology*, 254(3~4): 216~237.
- Wen Lu, Liang Wanxue, Zhang Zhenggang, *et al.* 1989. Mineral Infra-red Spectroscopy[M]. Chongqing: Chongqing University Press (in Chinese with English abstract).
- Wu Fuyuan, Li Xianhua, Yang Jinhui, *et al.* 2007. Some problems in the study of granite genesis[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 23(6): 1 217~1 238 (in Chinese with English abstract).
- Xia Qiongxia and Zheng Yongfei. 2011. Girding and genesis of garnet in high-pressure and ultrahigh-pressure metamorphic rocks[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 27(2): 433~450 (in Chinese with English abstract).
- Xu J H, Yu X Y, Shen M, *et al.* 2024. Explaining color change in gem-quality andradite garnet[J]. *Crystals*, 14(2): 180.
- Yang J H, Peng J T, Hu R Z, *et al.* 2013. Garnet geochemistry of tungsten-mineralized Xihuashan granites in South China[J]. *Lithos*, 177(1): 79~90.
- Yang P Y and Guo Y. 2022. New insights into coloration mechanism in violet-red pyrope-almandine[J]. *Crystals*, 12(379): 379.
- Yang Xugang and Wu Qilin. 2022. Applied Raman Spectroscopy[M]. Beijing: Science Press (in Chinese with English abstract).
- Ye X M, Liu Z, Zhang L, *et al.* 2023. Petrofabric and geochemical con-

- straints on the origin of Liuyang chrysanthemum stone, South China [J]. *Ore Geology Reviews*, 162: 105697.
- Yu Jinhai, Zhao Lei and Zhou Xuan. 2004. Mineralogical characteristics and genesis of garnet-bearing type I granites in southeastern Fujian [J]. *Geological Journal of China Universities*, 10(3): 364~377 (in Chinese with English abstract).
- Yu Xiaoyan. 2019. *Colored Gemology* (2nd Edition) [M]. Geology Press, Beijing (in Chinese with English abstract).
- Zeng Lingjun. 2016. Petrogenesis and Magmatic-Hydrothermal Revolution of A-type granite in the Yanshan and Kuiqi Areas, East China [D]. Guangzhou: Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences (in Chinese with English abstract).
- Zhang Jialin, Zhang Qian, Pei Jingcheng, *et al.* 2021. Gemological and spectroscopic characteristics of hydrothermal synthesis of blue-green beryl [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 41(7): 2 258~2 262 (in Chinese with English abstract).
- Zhao J L, Qiu J S, Liu L, *et al.* 2015. Geochronological, geochemical and Nd-Hf isotopic constraints on the petrogenesis of Late Cretaceous A-type granites from the southeastern coast of Fujian Province, South China [J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 105: 338~359.
- Zhao Siyi. 2019. *The Gemology Characteristics of Green Garnet* [D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing) (in Chinese with English abstract).
- Zheng Bingyu. 2020. *The Study on Gemological Characteristics of Fujian Yunxiao* [D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing) (in Chinese with English abstract).
- Zhou Xiwen, Wei Chunjing, Dong Yongsheng, *et al.* 2003. Characteristics and genetic implications of diffusion zoning in garnet from Al-rich rock series of the Jingshan group in north Jiaodong [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 19(4): 752~760 (in Chinese with English abstract).
- [J]. *岩石学报*, 28(9): 2 963~2 980.
- 洪东铭, 简 星, 黄 鑫, 等. 2020. 石榴石微量元素地球化学及其在沉积物源分析中的应用 [J]. *地质前缘*, 27(3): 191~201.
- 贾玉衡, 钱建平. 2020. 电子探针-电感耦合等离子体质谱法研究不同种类石榴石的稀土元素配分和矿物学特征 [J]. *岩矿测试*, 39(6): 886~895.
- 姜鹏飞, 李 鹏, 李建康, 等. 2023. 幕阜山地区花岗岩-伟晶岩系统中石榴石的组成特征及其对岩浆演化和稀有金属矿化的指示 [J]. *岩石学报*, 39(7): 2 025~2 044.
- 李广旭, 曾令森, 高利娥, 等. 2023. 西藏冈底斯岩基羊八井地区古新世 I 型含石榴子石花岗岩的成因 [J]. *岩石学报*, 39(12): 3 619~3 640.
- 梁 丰, 王艳军, 赵 严, 等. 2023. 滇西北铜厂沟矽卡岩-斑岩型铜钼矿床中石榴子石地球化学、U-Pb 年代学及地质意义 [J]. *西北地质*, 56(6): 219~241.
- 林 慧. 2016. 激光拉曼光谱技术对水晶矿物包裹体的研究 [D]. 河北: 河北地质大学.
- 邱检生, 王德滋, 蟹泽聪史, 等. 2000. 福建沿海铝质 A 型花岗岩的地球化学及岩石成因 [J]. *地球化学*, 29(4): 313~321.
- 屈孟雯, 仲 源, 沈锡田. 2021. 赞比亚紫红色-棕红色石榴石的宝石学特征 [J]. *宝石和宝石学杂志*, 23(4): 20~28.
- 刻晓旭, 岳素伟, 陈施宇. 2022. 变色镁铝-锰铝榴石的宝石学特征及变色机理研究 [J]. *激光与光电子学进展*, 59(13): 434~440.
- 闻 铭, 梁婉雪, 章正刚, 等. 1989. *矿物红外光谱学* [M]. 重庆: 重庆大学出版社.
- 吴福元, 李献华, 杨进辉, 等. 2007. 花岗岩成因研究的若干问题 [J]. *岩石学报*, 23(6): 1 217~1 238.
- 夏琼霞, 郑永飞. 2011. 高压-超高压变质岩石中石榴石的环带和成因 [J]. *岩石学报*, 27(2): 433~450.
- 杨序纲, 吴琪琳. 2022. *应用拉曼光谱学* [M]. 北京: 科学出版社.
- 于津海, 赵 蕾, 周 旋. 2004. 闽东南含石榴子石 I 型花岗岩的矿物学特征及成因 [J]. *高校地质学报*, 10(3): 364~377.
- 余晓艳. 2019. *有色宝石学教程第2版* [M]. 北京: 地质出版社.
- 曾令君. 2016. 燕山地区和福建魁岐 A 型花岗岩的成因及演化 [D]. 广州: 中国科学院研究生院 (广州地球化学研究所).
- 张嘉麟, 张 倩, 裴景成, 等. 2021. 水热法合成蓝绿色绿柱石的宝石学及光谱学特征 [J]. *光谱学与光谱分析*, 41(7): 2 258~2 262.
- 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).
- 郑冰雨. 2020. 福建云霄锰铝榴石的宝石学特征研究 [D]. 北京: 中国地质大学 (北京).
- 周喜文, 魏春景, 董永胜, 等. 2003. 胶北荆山群富铝岩系石榴子石扩散环带特征及其成因指示意义 [J]. *岩石学报*, 19(4): 752~760.

附中文参考文献

- 陈庆汉, 黄晋蓉. 2008. 合成粉红色蓝宝石 [J]. *宝石和宝石学杂志*, 38(2): 40~42.
- 崔 悦. 2021. 黄色-橙红色石榴石的宝石学特征及色度学研究 [D]. 北京: 中国地质大学 (北京).
- 付建刚, 李光明, 董随亮, 等. 2022. 西藏拉隆穹隆淡色花岗岩中石榴子石矿物学研究及对岩浆-热液过程的指示 [J]. *沉积与特提斯地质*, 42(2): 288~299.
- 高建飞, 丁梯平. 2011. 福建云霄晶洞花岗岩及含石榴子石伟晶岩的硅氧同位素研究 [J]. *地质论评*, 57(5): 670~674.
- 高利娥, 曾令森, 石卫刚, 等. 2012. 喜马拉雅造山带新生代花岗岩中两类石榴石的地球化学特征及其在地壳深熔作用中的意义