

· 宝玉石矿物学 ·

内蒙古阿拉善地区绿色戈壁玛瑙的宝石学特征与致色成因研究

张润清, 杜景红

(昆明理工大学 材料科学与工程学院, 云南 昆明 650093)

摘要: 内蒙古阿拉善地区经历数亿年的地质活动, 产出颜色丰富且结构致密的戈壁玛瑙。通过常规宝石学测试、偏光显微镜及扫描电镜观察、X射线粉晶衍射、电子探针、红外光谱及紫外-可见光-近红外分光光度计等测试分析方法对绿色戈壁玛瑙的宝石矿物学特征及致色成因进行了深入研究。肉眼观察, 阿拉善绿色玛瑙呈深绿色至褐绿色, 微透明至不透明, 相对密度、折射率、摩氏硬度等均符合石英质玉石的特点。偏光显微镜观察, 绿鳞石富集于表层, 并向内部呈放射状生长; 方解石与石英均为隐晶质结构。扫描电镜观察, 绿鳞石呈颗粒状分布于石英及方解石之间。X射线衍射分析结果表明, 绿色戈壁玛瑙的物相组成主要为石英、方解石和绿鳞石。电子探针分析结果表明绿鳞石的主要化学组成为 SiO_2 、 FeO 、 Al_2O_3 、 K_2O 和 MgO 。红外光谱分析也显示存在绿鳞石对应基团的特征峰。表层绿鳞石在紫外-可见光-近红外分光光度计下显示出 Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 的特征光谱, Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 之间的电荷转移是其呈现绿色的主要原因。绿鳞石是阿拉善绿色戈壁玛瑙的主要致色矿物。

关键词: 绿色戈壁玛瑙; 绿鳞石; 石英质玉石; Fe^{2+} - Fe^{3+} 电荷转移

中图分类号: P578.4⁺94

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2023)01-0104-09

A study of gemological characteristics and color origin of green Gobi agate from Alxa area, Inner Mongolia

ZHANG Run-qing and DU Jing-hong

(Kunming University of Science and Technology, Faculty of Materials Science and Engineering, Kunming 650093, China)

Abstract: The Alxa area in Inner Mongolia has experienced hundreds of millions years of geological activities, producing Gobi agate with rich colors and compact structure. The gem mineralogical characteristics and coloring causes of green Gobi agate were studied by conventional gemological test, polarizing microscope and scanning electron microscope observation, X-ray diffraction, electron microprobe analysis, infrared spectrometer and ultraviolet-visible-near infrared spectrophotometer. With naked eyes, the agate is dark green to brown green, translucent to opaque. The relative density, refractive index and Mohs hardness are all in line with the characteristics of quartzite jade stone. Through microscopic observation, celadonite is enriched in the surface layer and grows radially inward. Both calcite and quartz have cryptocrystalline texture. Through scanning electron microscope, celadonite is distributed between quartz and calcite in granular form. X-ray diffraction analysis shows that the mineral phase composition of green Gobi agate is quartz, calcite and celadonite. The EPMA results show that the main chemical composition of celadonite are SiO_2 , FeO , Al_2O_3 , K_2O and MgO . Infrared spectrum analysis also shows that there are characteristic

收稿日期: 2022-03-30; 接受日期: 2022-12-12; 编辑: 尹淑苹

作者简介: 张润清(1996-), 男, 硕士研究生, 珠宝首饰材料及加工专业, E-mail: 465616096@qq.com; 通讯作者: 杜景红(1972-), 女, 教授, 从事矿物学、材料学研究, E-mail: cldjh@sina.com。

peaks of corresponding groups of celadonite. The test results of surface celadonite under UV-Vis-NIR spectrophotometer show the characteristic spectra of Fe^{2+} and Fe^{3+} . The charge transfer between Fe^{2+} and Fe^{3+} is the main reason for its coloration. Celadonite is the main chromic mineral of green Gobi agate.

Key words: green Gobi agate; celadonite; quartzite jade; charge transfer of Fe^{2+} - Fe^{3+}

阿拉善地区有着丰富的玉石资源,该地区产出的戈壁玛瑙经历了复杂且漫长的地质过程。约1亿年前的火山喷发导致地壳深处的玄武岩浆喷发至地表,岩浆内大量挥发分的存在导致多孔状玄武岩的形成。在火山活动后期,富含 SiO_2 的热液流体充填岩石气孔,降温后冷却结晶,后期遭受风化作用从岩石孔隙中脱落形成玛瑙(王莉英, 2019)。现今阿拉善地区玛瑙总储量在400万立方米以上,以地表石和山采石两种形式产出(田慧等, 2020)。阿拉善产出的戈壁玛瑙质地细腻且颜色丰富,常见颜色有红色、黄色、绿色等。此前针对阿拉善戈壁玛瑙多集中于红色玛瑙的研究,而对绿色玛瑙的研究则相对欠缺且有一定分歧,部分文献认为海绿石是阿拉善绿色硅质碧玉的主要致色矿物(常娜等, 2015),也有文献指出阿拉善彩玉中的绿色矿物包裹体为绿鳞石(冯晓语, 2018)。海绿石和绿鳞石成分相似,二者之间的区别在于成因与产状的不同。此外,对于致色包体的颜色成因少有提及,社会对戈壁玛瑙比较关注,其相关研究贴合社会需要。

本文运用矿物学、宝石学、材料学的研究方法,采用偏光显微镜、X射线粉晶衍射、电子探针、红外光谱仪、扫描电镜、紫外-可见光-近红外分光光度计等测试技术,对阿拉善绿色戈壁玛瑙的宝石矿物学特征及致色成因进行了系统的分析和研究。近年来,戈壁玛瑙资源总量较大,已占据一定的珠宝市场份额,本研究对于规范市场行情及质检行业的鉴定提供了科学理论依据。

1 区域地质背景

阿拉善地块位于我国华北陆块的西北缘,内蒙古自治区的西南部,与宁夏回族自治区及甘肃省相邻,周边存在自西南至东北走向的断层。该区域岩浆活动频繁且地质构造复杂,总面积近30万 km^2 ,平均海拔高度超过1 km,地貌以沙漠为主,植被稀少,部分区域为戈壁或岩体出露区(董超, 2015)。玛瑙采矿区主要位于巴彦诺日公一带,该区域地表发育

大量花岗岩及火山碎屑岩,周围区域少量分布变质碎屑岩、变质碳酸盐岩、变质深成片麻岩等岩石,具体地质简图见图1。

阿拉善地块是由迭布斯格陆缘岩浆弧和龙首山基底杂岩带两个三级构造单元组成的独立区域,二者的地质演变过程相似。迭布斯格陆缘岩浆弧位于阿拉善陆块北部,可能由于北部天山-兴蒙造山系洋壳向南俯冲的影响,本区在晚石炭世至二叠纪的构造活动最为强烈,致使在本区陆块之上发育了大量的石炭纪、二叠纪俯冲岩浆杂岩的岩石构造组合,并且局部可见中酸性火山岩喷发。三叠纪时期该地区进入了后碰撞的造山阶段,在此阶段发育了大量二长花岗岩、花岗岩、石英正长岩等(吴之理等, 2019)。

该区域可划分为5套岩石组合,分别为:沉积碳酸盐组、沉积碎屑岩组、中酸性火山岩组、基性火山岩组和超基性-基性岩组。前3个岩组之间表现出过渡关系,后2个岩组则经历了长期的构造变形而呈断层接触(耿元生等, 2006)。阿拉善地区产出的岩石有玄武岩、安山岩、橄榄玄武岩、橄榄粗玄岩、火山角砾岩及凝灰岩等。阿拉善戈壁玛瑙的产出和基性、中基性火山岩关系密切,其母岩主体为玄武岩,产状以陆相中心式喷发为主(徐夕生等, 2010)。由于火山喷发的岩浆组分中存在的 H_2O 、 CO_2 、 SO_2 等大量挥发分在岩浆快速冷却的过程中逃逸,致使玄武岩的气孔构造和杏仁构造发育,这对后期富含 SiO_2 的热液流体充填成矿提供了条件。原岩按孔隙形状可分为气孔充填型和裂隙充填型两种,阿拉善戈壁玛瑙主产于气孔充填型玄武岩中,使得戈壁玛瑙的晶体呈粒状。

2 样品与分析

2.1 样品特征

样品均来自于内蒙古自治区阿拉善盟巴彦诺日公一带,选取8颗在颜色上有适当区分度的绿色戈壁玛瑙,样品原石编号为G-01~G-08(图2)。

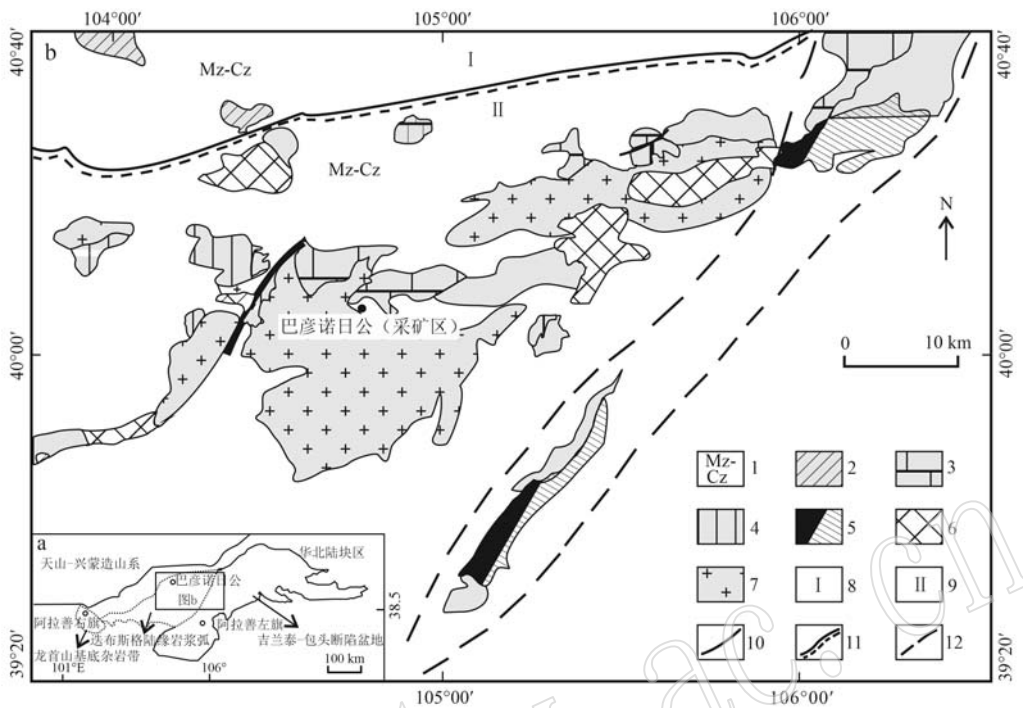


图 1 阿拉善地区地质简图[a 根据吴之理等(2019)改绘; b 根据耿元生等(2006)改绘]

Fig. 1 Geological sketch map of the Alxa area(a, modified after Wu Zhili *et al.*, 2019; b, modified after Geng Yuansheng *et al.*, 2006)

- 1—中-新生界; 2—古生界; 3—火山碎屑岩; 4—变质碎屑岩与变质碳酸盐岩; 5—变质深成片麻岩; 6—片麻岩杂岩; 7—花岗岩;
8—海西期造山带; 9—阿拉善地块; 10—断层; 11—边界断层; 12—推测断层
1—Meso-Cenozoic; 2—Paleozoic; 3—volcanic clastic rock; 4—metamorphic pyroclastic rock and carbonatite; 5—metamorphic plutonite and gneiss;
6—gneiss complex; 7—granite; 8—Hercynian orogen; 9—Alxa block; 10—fault; 11—boundary fault; 12—inferred fault



图 2 阿拉善绿色戈壁玛瑙样品照片
Fig. 2 Green Gobi agate samples from Alxa

2.2 分析方法

在昆明理工大学材料科学与工程学院通过折射仪、宝石标准硬度计、紫外荧光灯等设备对样品的宝石学常规参数进行测定,采用静水力学法进行相对

密度测试,之后对局部微区抛磨出一个微小抛光面进行折射率及摩氏硬度的测定。将 G-01 和 G-02 样品制成 0.03 mm 的薄片,使用 CX40P 型正交偏光显微镜观察矿物结构。采用 FUV-007 型紫外-可见光

-近红外分光光度计对 G-03、G-04、G-05、G-06、G-07、G-08 这 6 颗样品所含致色离子进行研究,测试方法为反射法,光谱测量范围 220~1 000 nm,分辨率 1.5 nm,相对湿度 40%,实验温度 22℃。

在昆明理工大学电镜分析室进行电子探针及扫描电镜测试分析,其中电子探针的测试样品为 G-03、G-04、G-05 与 G-06,扫描电镜分析样品为 G-01。电子探针设备型号 EPMA-1720,工作电压 15 kV,工作电流 10 nA,束斑 1 μm ,修正方法 ZAF。扫描电镜设备型号 VEGA3 TESCAN,电子束加速电压 30 kV,探针电流 1 pA 至 200 nA。

在云南省分析测试中心进行 X 射线粉晶衍射分析(XRD)及红外光谱分析,XRD 测试对象为 G-05、G-06、G-07、G-08 样品及 G-01、G-02、G-03、G-04 样品表层绿色物质,样品均研磨至 200 目,并对 G-01、G-02、G-03、G-04 样品表层绿色物质粉末制备 KBr 压片进行红外光谱分析。X'Pert3 Powder 型 X 射线

粉末衍射仪,角度测试范围 $5^{\circ}\sim 90^{\circ}$,测试扫描速度约 $8^{\circ}/\text{min}$ 。德国布鲁克 ALPHA 红外光谱仪,扫描光谱范围 $400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$,光谱分辨率 4 cm^{-1} ,扫描次数 16 次,实验温度 22℃。

3 结果与讨论

3.1 常规宝石学特征

阿拉善绿色戈壁玛瑙的原石均呈珠粒状,直径均在 1 cm 左右(图 2)。样品表层富集并包裹着一层绿色物质,呈现蜡状光泽或土状光泽,部分样品表层局部有脱落、凹坑及白色斑点,紫外荧光灯下均无荧光。微透明至不透明,静水力学法测得相对密度在 2.60~2.75 之间,符合石英质玉石的特点。对表层局部微区进行适当预处理抛磨出一个光滑面,利用宝石标准硬度笔测得摩氏硬度多为 7,部分区域摩氏硬度为 3,折射率点测约为 1.54,具体见表 1。

表 1 阿拉善绿色戈壁玛瑙的宝石学特征

Table 1 Characteristics of Alxa green Gobi agate in gemmology

编号	颜色	光泽	透明度	大小/mm	相对密度	折射率	摩氏硬度	荧光性	备注
G-01	褐绿色	土状光泽	不透明	9×8×7	2.73	1.54	3 与 7	惰性	表面点状凹坑
G-02	深绿色	蜡状光泽	不透明	13×7×8	2.70	1.54	7	惰性	
G-03	绿色	蜡状光泽	不透明	8×7×7	2.62	1.54	3 与 7	惰性	表面有白斑点
G-04	褐绿色	蜡状光泽	不透明	9×8×9	2.66	1.54	7	惰性	
G-05	黄绿色	蜡状光泽	微透明	12×9×10	2.61	1.54	3 与 7	惰性	表层局部脱落
G-06	褐绿色	土状光泽	不透明	11×10×10	2.64	1.54	3 与 7	惰性	表面点状凹坑
G-07	深绿色	蜡状光泽	不透明	12×9×10	2.68	1.54	7	惰性	
G-08	深绿色	蜡状光泽	不透明	10×7×9	2.72	1.54	7	惰性	

3.2 薄片分析及扫描电镜分析

G-01 与 G-02 薄片的正交偏光显微镜照片见图 3。可见样品以石英为基底,其内部分布有方解石和绿磷石。绿磷石呈鳞片状集合体,主要分布于边缘微区,并向内部呈现放射状生长。隐晶质方解石呈球粒状,且视域范围内方解石明显多于绿磷石。薄片分析结果表明,阿拉善绿色戈壁玛瑙主体由隐晶质石英组成,并含有方解石与少量绿磷石。各物相在空间分布上具有一定规律性:绿磷石主要分布于样品边缘,隐晶质的方解石多与绿磷石相邻,而在样品内部则主要为隐晶质的石英。

为进一步分析切片截面元素组成,对 G-01 进行了形貌、成分衬度像及能谱仪元素面扫描分析,结果见图 4。可见,所测区域的成分分布不均匀,但由明暗程度差别并结合能谱仪元素面扫分析,基本可以

分辨出方解石、石英和绿磷石 3 种物相。方解石呈现纤维片状,可见微小解理面;石英呈糜棱状微形貌,局部区域晶面棱角明显;而绿磷石呈颗粒状分布于石英及方解石之间。

3.3 X 射线衍射物相分析

对 G-05、G-06、G-07、G-08 4 颗样品整体碎样后进行 X 射线粉晶衍射分析,并与标准物相 PDF 卡片进行比对,结果见图 5。

从图 5 可见,绿色戈壁玛瑙属于多元混合物,4 颗样品原石 X 射线衍射谱峰主要表现为石英和方解石两种物相的谱峰,4 颗样品的衍射峰位置基本相同,但衍射峰的强度有差别,说明不同样品中石英与方解石的含量组成不同。石英的 X 射线衍射最强峰 2θ 位置位于 26.68° 处,方解石位于 29.46° 处,G-06、G-07、G-08 样品中的石英最强峰均明显强于方

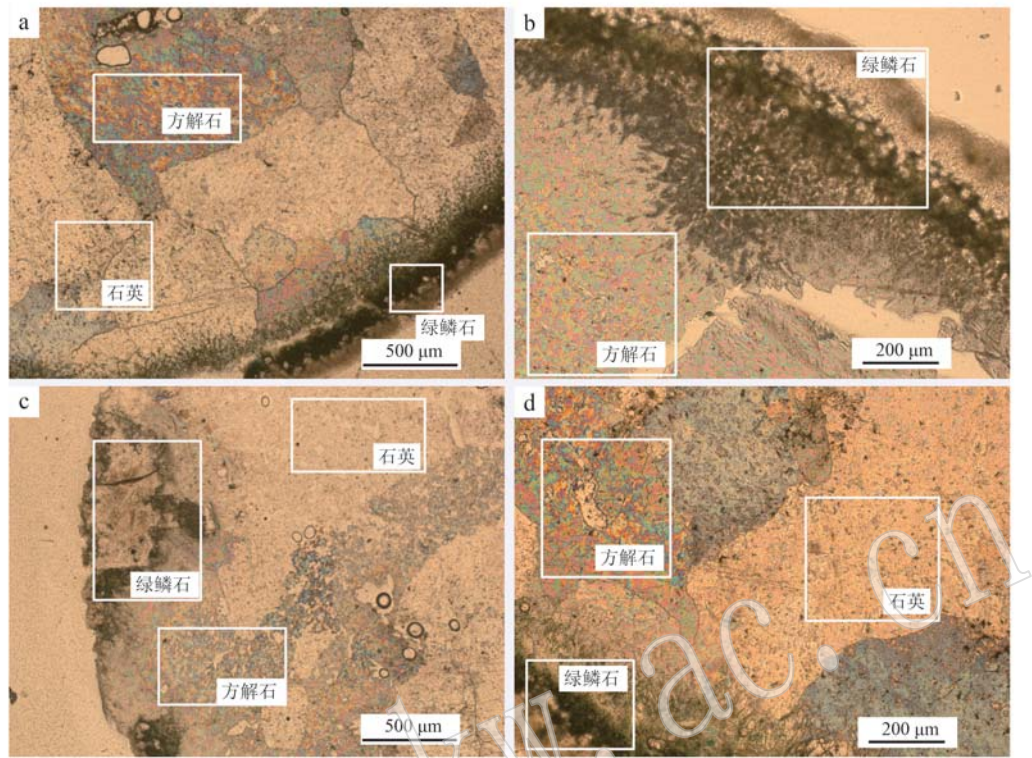


图 3 G-01(a,b)与 G-02(c,d)样品的正交偏光照片

Fig. 3 Microscope photographs under cross-polarized light of G-01(a, b) and G-02(c, d)

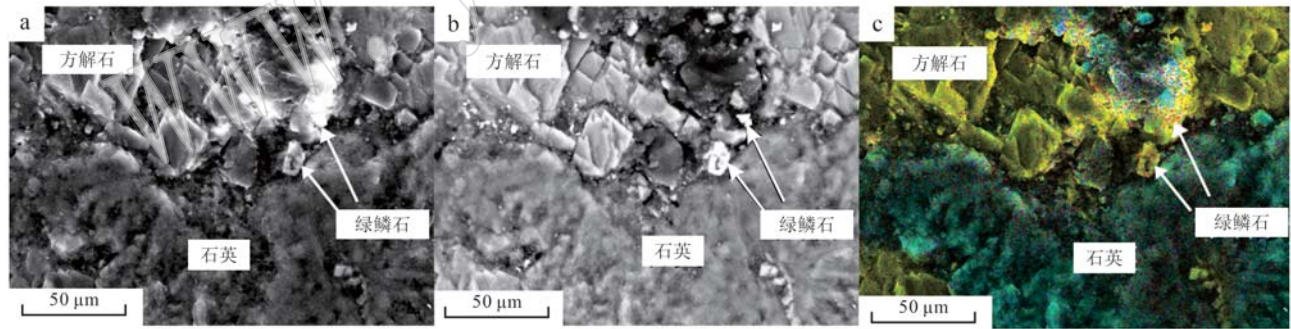


图 4 G-01 切片截面形貌及成分衬度像

Fig. 4 Section morphology and composition contrast image of G-01 slice

a—二次电子衬度像; b—背散射电子衬度像; c—EDS 元素面扫图

a—secondary electron contrast image; b—back scattered electron contrast image; c—EDS element surface scanning

解石最强峰,表明其物相组分以石英为主。而 G-05 样品中方解石最强峰略强于石英最强峰,说明此样品中方解石含量偏高,且 G-05 样品呈黄绿色,可能与方解石含量偏高有关。通过查阅资料(于吉顺等, 2011)并结合实际测试结果,在绿磷石中较强的几个衍射峰对应的 2θ 位置分别为 34.85° 、 19.64° 、 24.55° 、 28.70° ,这些较强的衍射峰又与石英及方解石的衍射峰重叠或相邻近。而在 2θ 约 8.87° (* 标

下方)处,根据其局部放大图可以观察到的一个归属于绿磷石的峰,但该衍射峰强度极低,表明绿磷石在整体物相中含量占比极低。
为进一步确认绿磷石的存在,通过刀片将其表面的绿色物质剥落下来并磨成粉末进行 X 射线衍射分析,与标准物相 PDF 卡片进行比对,其检测结果见图 6,可确定表层富集的绿色物质是绿磷石。此外,图 6 显示在 2θ 约 23° 处存在较强的衍射峰,此处并

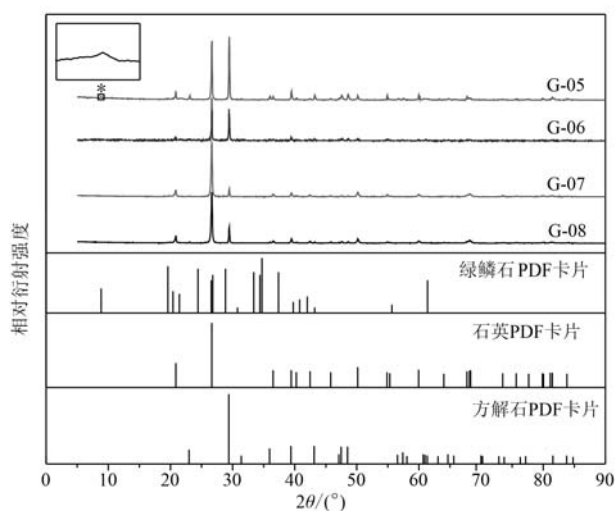


图 5 G-05、G-06、G-07、G-08 样品的 X 射线粉晶衍射谱图

Fig. 5 X-ray diffraction diagrams of G-05, G-06, G-07 and G-08 samples

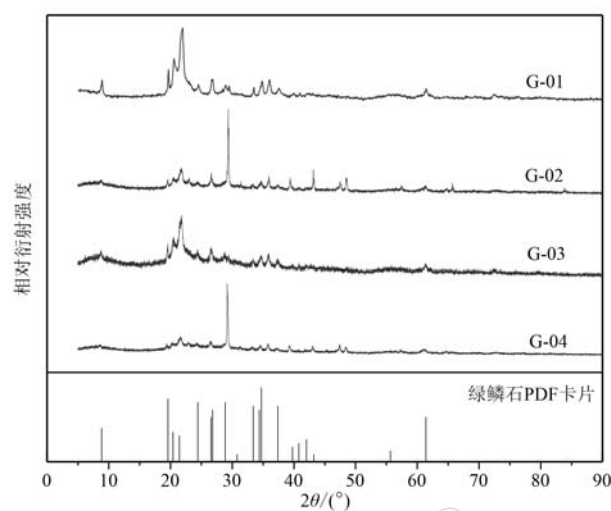


图 6 G-01、G-02、G-03、G-04 样品表层物质的 X 射线衍射谱图

Fig. 6 X-ray diffraction diagrams for surface substances of G-01, G-02, G-03 and G-04 samples

非绿磷石的衍射峰。根据薄片分析结果,并考虑到填充于火山岩气孔中的绿磷石与方解石往往共生(常丽华等, 2006),可能是在用刀片剥落的过程中有少量方解石混入,在 2θ 约 23° 处显示以晶面指数 (012) 及特征 d 值 3.86 的方解石 X 射线衍射峰。

3.4 电子探针分析

为确定绿磷石的成分,对样品 G-03、G-04、G-05、G-06 的表层绿磷石进行电子探针成分分析。共选取 12 个测点,其电子探针测试结果见表 2,以 11 个氧原子数为基准计算得出的晶体化学式见表 3。绿磷石中 SiO_2 的含量为 45.61% ~ 70.71%, 平均

57.21%; MgO 含量为 1.46% ~ 8.63%, 平均 5.62%; Al_2O_3 含量为 3.11% ~ 11.09%, 平均 7.44%; K_2O 含量为 0.69% ~ 10.78%, 平均 6.39%; $^{\text{T}}\text{FeO}$ 含量为 10.49% ~ 22.24%, 平均 18.42%。此外绿磷石中还含有少量的 CaO 、 TiO_2 、 Cr_2O_3 和 MnO , 平均含量分别为 2.06%、2.25%、0.07% 和 0.51%, 其中 TiO_2 在部分测试点位的含量偏高。通过计算,与标准绿磷石化学成分和晶体化学式(黄善炳, 1987)一致。

3.5 红外光谱分析

G-01、G-02、G-03、G-04 样品表层物质的红外吸收光谱见图 7,可确定分析样品主要是绿磷石并混有

表 2 绿磷石的电子探针测试结果

$w_B/\%$

Table 2 Electron microprobe analyses result of celadonite

样品号	MgO	Al_2O_3	SiO_2	K_2O	CaO	TiO_2	Cr_2O_3	MnO	$^{\text{T}}\text{FeO}$	Total
G-03-1	1.46	11.09	54.74	0.69	1.27	7.52	0.00	0.97	22.24	99.98
G-03-2	6.72	3.41	55.59	9.95	1.15	1.14	0.00	0.18	21.84	99.98
G-03-3	8.63	7.29	52.82	8.31	2.49	3.03	0.21	0.17	17.04	99.99
G-04-1	6.53	8.11	62.97	10.78	0.94	0.16	0.00	0.00	10.49	99.98
G-04-2	5.39	3.11	53.56	6.79	1.93	1.89	0.00	1.69	25.65	100.01
G-04-3	6.39	6.48	59.79	6.76	1.05	0.45	0.00	0.16	18.91	99.99
G-05-1	3.66	7.82	70.71	2.21	3.08	0.33	0.00	0.00	12.19	100.00
G-05-2	3.90	6.32	63.70	3.02	2.13	0.48	0.07	0.33	20.04	99.99
G-05-3	7.22	5.56	45.61	8.96	4.73	5.85	0.24	2.02	19.82	100.01
G-06-1	4.06	10.62	54.03	5.67	2.10	0.88	0.42	0.22	21.98	99.98
G-06-2	7.02	8.75	60.84	6.30	1.30	0.04	0.00	0.28	15.48	100.01
G-06-3	6.45	10.77	52.20	7.32	2.53	5.26	0.00	0.07	15.39	99.99
平均	5.62	7.44	57.21	6.39	2.06	2.25	0.07	0.51	18.42	99.97

表3 绿鳞石的晶体化学式

Table 3 Crystals chemical formula of celadonite

样品号	晶体化学式	定名
G-03-1	$(\text{Ca}_{0.091}\text{K}_{0.059})_{0.150}(\text{Fe}_{1.249}\text{Al}_{0.553}\text{Ti}_{0.380}\text{Mg}_{0.146}\text{Mn}_{0.055})_{2.383}(\text{Si}_{3.675}\text{Al}_{0.325})_{4.000}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	绿鳞石
G-03-2	$(\text{K}_{0.901}\text{Ca}_{0.088})_{0.989}(\text{Fe}_{1.297}\text{Mg}_{0.711}\text{Al}_{0.232}\text{Ti}_{0.061}\text{Mn}_{0.011})_{2.312}(\text{Si}_{3.946}\text{Al}_{0.054})_{4.000}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	绿鳞石
G-03-3	$(\text{K}_{0.735}\text{Ca}_{0.185})_{0.920}(\text{Fe}_{0.989}\text{Mg}_{0.893}\text{Al}_{0.260}\text{Ca}_{0.185}\text{Ti}_{0.158}\text{Cr}_{0.012}\text{Mn}_{0.010})_{2.507}(\text{Si}_{3.664}\text{Al}_{0.336})_{4.000}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	绿鳞石
G-04-1	$(\text{K}_{0.906}\text{Ca}_{0.067})_{0.973}(\text{Mg}_{0.642}\text{Al}_{0.629}\text{Fe}_{0.578}\text{Ti}_{0.008})_{1.857}\text{Si}_{4.149}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	绿鳞石
G-04-2	$(\text{K}_{0.624}\text{Ca}_{0.149})_{0.773}(\text{Fe}_{1.544}\text{Mg}_{0.579}\text{Al}_{0.120}\text{Mn}_{0.103}\text{Ti}_{0.102})_{2.448}(\text{Si}_{3.856}\text{Al}_{0.144})_{4.000}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	绿鳞石
G-04-3	$(\text{K}_{0.583}\text{Ca}_{0.076})_{0.659}(\text{Fe}_{1.069}\text{Mg}_{0.644}\text{Al}_{0.517}\text{Ti}_{0.023}\text{Mn}_{0.009})_{2.262}\text{Si}_{4.044}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	绿鳞石
G-05-1	$(\text{Ca}_{0.206}\text{K}_{0.176})_{0.382}(\text{Fe}_{0.637}\text{Al}_{0.576}\text{Mg}_{0.341}\text{Ti}_{0.016})_{1.570}\text{Si}_{4.417}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	绿鳞石
G-05-2	$(\text{K}_{0.255}\text{Ca}_{0.151})_{0.406}(\text{Fe}_{1.108}\text{Al}_{0.492}\text{Mg}_{0.384}\text{Ti}_{0.024}\text{Mn}_{0.018}\text{Cr}_{0.004})_{2.030}\text{Si}_{4.210}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	绿鳞石
G-05-3	$(\text{K}_{0.838}\text{Ca}_{0.372})_{1.210}(\text{Mn}_{0.125}\text{Fe}_{1.042}\text{Mg}_{0.789}\text{Ti}_{0.323}\text{Cr}_{0.014})_{2.293}(\text{Si}_{3.345}\text{Al}_{0.481}\text{Fe}_{0.174})_{4.000}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	绿鳞石
G-06-1	$(\text{K}_{0.499}\text{Ca}_{0.156})_{0.655}(\text{Fe}_{1.271}\text{Al}_{0.600}\text{Mg}_{0.418}\text{Ti}_{0.046}\text{Cr}_{0.023}\text{Mn}_{0.013})_{2.371}(\text{Si}_{3.735}\text{Al}_{0.265})_{4.000}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	绿鳞石
G-06-2	$(\text{K}_{0.532}\text{Ca}_{0.092})_{0.624}(\text{Fe}_{0.856}\text{Mg}_{0.692}\text{Al}_{0.682}\text{Mn}_{0.016}\text{Ti}_{0.002})_{2.248}\text{Si}_{4.025}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	绿鳞石
G-06-3	$(\text{K}_{0.637}\text{Ca}_{0.185})_{0.822}(\text{Fe}_{0.878}\text{Mg}_{0.656}\text{Al}_{0.426}\text{Ti}_{0.270}\text{Mn}_{0.004})_{2.234}(\text{Si}_{3.560}\text{Al}_{0.440})_{4.000}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	绿鳞石
平均	$(\text{K}_{0.555}\text{Ca}_{0.150})_{0.705}(\text{Fe}_{1.049}\text{Mg}_{0.571}\text{Al}_{0.493}\text{Ti}_{0.115}\text{Mn}_{0.029}\text{Cr}_{0.004})_{2.261}(\text{Si}_{3.896}\text{Al}_{0.104})_{4.000}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	绿鳞石

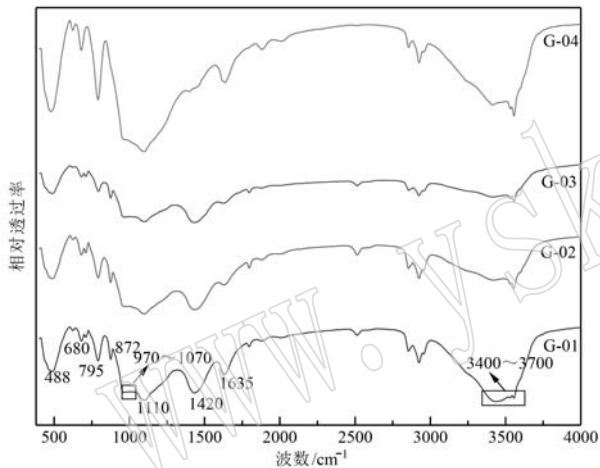


图7 G-01、G-02、G-03、G-04样品的表层物质红外光谱图

Fig. 7 Infrared spectra of surface substances in comparison of G-01, G-02, G-03 and G-04 samples

少量方解石。

从化学组分上来讲,绿鳞石属于富铁矿物,且有 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 共存的特点(黄善炳, 1987)。绿鳞石为二八面体1M多型云母结构(张乃娴等, 1993),属于层状硅酸盐矿物且具备TOT型结构单元层, Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Al^{3+} 等阳离子填充于八面体空隙中,红外光谱图中 $3\,400\sim 3\,700\text{ cm}^{-1}$ 内的峰便是由占据八面体片的阳离子与 OH^- 构成的基团伸缩振动所致,如 $\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{3+}-\text{OH}$ 或 $\text{Fe}^{3+}-\text{Mg}^{2+}-\text{OH}$ 或 $\text{Al}^{3+}-\text{Fe}^{2+}-\text{OH}$ 等。由于二价的阳离子 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 与三价的阳离子 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 都可以与羟基配位,理论上可以呈现出4种组合的伸缩振动,但实际情况可能是由于4种组合的伸缩振动对应波数上比较接近,未能有效地分

离,形成了峰与峰之间的叠加。而在 $1\,635\text{ cm}^{-1}$ 附近的峰主要是由层间水中羟基的弯曲振动引起; $1\,110\text{ cm}^{-1}$ 处峰为 $\text{Si}-\text{O}$ 键垂直四面体片的弯曲振动所致;波数约在 $970\sim 1\,070\text{ cm}^{-1}$ 这段宽峰为 $\text{Si}-\text{O}$ 键四面体片内的弯曲振动所致,在此波数内的标准谱峰带窄而锐,应形成一个低谷,而实际红外检测结果为宽峰,原因在于当 $[\text{SiO}_4]$ 中的 Si 被 Al 替代时,它的占位可分为有序和无序(祖恩东, 2017),有序度低者会导致其结构对称性下降,谱带宽化形成一定波数范围内的宽峰; 795 cm^{-1} 与 680 cm^{-1} 是铁铝镁羟基的弯曲振动所致; 488 cm^{-1} 主要由 $\text{Si}-\text{O}-\text{M}$ 或 $\text{M}-\text{O}-\text{H}$ 弯曲振动产生(M 表示配位八面体离子)。

与方解石有关的特征峰主要有 $1\,420$ 、 872 、 708 cm^{-1} 处的3个峰,其产生原因均与方解石矿物中的 CO_3^{2-} 有关(彭文世等, 1982)。

3.6 紫外-可见光谱分析

用紫外-可见光-近红外分光光度计对选取的6颗样品采用反射法进行测试,结果见图8。主峰大致位于 550 nm 处,由 Fe^{2+} 所致;次级峰大致位于 470 nm 处,由 Fe^{3+} 所致。绿鳞石中 Fe^{3+} 的含量相对较低(赵珊茸, 2017),所以次级峰强度相对较弱。

解释矿物的致色成因主要有4种理论,分别为晶体场理论、分子轨道理论、能带理论和色心致色理论。不论用哪种理论解释都与矿物晶体结构密不可分。云母族矿物化学通式为 $\text{X}\{\text{Y}_{2-3}[\text{Z}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2\}$ (赵珊茸, 2017),其中 Z 为四面体配位,以 Si^{4+} 、 Al^{3+} 为主,少量 Fe^{3+} 可以取代 Si^{4+} 进入四面体中; Y 为八面体配位,主要是 Al^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Mg^{2+} 。在绿

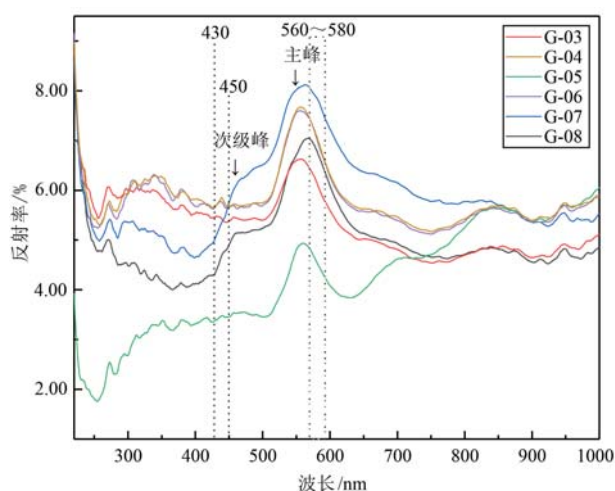


图8 阿拉善绿色戈壁玛瑙紫外-可见光光谱

Fig. 8 UV-Vis spectra of green Gobi agates from Alxa

鳞石的晶体结构中, Fe^{3+} 为四面体配位, Fe^{2+} 为八面体配位, 分属于相邻配位多面体的阳离子之间可以产生相互作用, 它们各自的分子轨道在一定方向上可以发生重叠, 对绿鳞石颜色成因的解释可用分子轨道理论即离子间电荷转移致色, 其电荷转移跃迁形式为 $\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{3+}$ 。结合前人研究 (Hofmeister and Chopelas, 1990), 并根据紫外-可见光谱图, Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 在四面体和八面体结构位置中分别以棱相连接, 受自然光照射时, Fe^{2+} 的一个 d 电子吸收一定的能量从 Fe^{2+} 的 t_{2g} 轨道跃迁到 Fe^{3+} 的 e_g 轨道上, 430 nm 和 560~580 nm 附近的吸收带可归属为 $\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{3+}$ 的电子跃迁吸收, 最终使得绿鳞石呈灰绿色至褐绿色。另外, 在电子探针的测试结果中部分点位的 Ti 含量较高, 在云母族矿物通式中, Ti 属于 Y 组阳离子, 为六次配位, 位于配位八面体层中 (王濮等, 1984)。在绿鳞石晶体结构中, Fe^{2+} 与 Ti^{4+} 所在的八面体共棱, 理论上可以产生 $\text{Fe}^{2+}-\text{Ti}^{4+}$ 之间的电荷转移, 450 nm 附近的吸收谱带可归属为 $\text{Fe}^{2+}-\text{Ti}^{4+}$ 电荷转移 (廖秦镜等, 2019)。电子探针结果显示样品中 Fe 含量明显高于 Ti 含量, 推测绿鳞石可能存在两种电荷转移跃迁形式, 但以 $\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{3+}$ 之间的电荷转移为主。

综上所述, Fe 为绿鳞石的主要化学组分元素之一, 绿鳞石属于自色矿物, $\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{3+}$ 之间的电荷转移对可见光波选择性吸收是其呈现绿色的主要原因。阿拉善绿色戈壁玛瑙所含有的 3 种物相中, 石英与方解石为浅白色至无色, 而绿鳞石为灰绿色至褐绿色。结合现有研究, 绿鳞石的产出是由于富 SiO_2 的

热液流体进入岩石的气孔中时, 因所处孔隙温度提升, 在玄武岩孔洞表面富集的镁铁质矿物发生蚀变作用产生绿鳞石化 (南云等, 2016), 根据本文中偏光显微镜及扫描电镜的观察结果, 绿鳞石向玛瑙内部呈放射状生长并呈颗粒状分布于石英及方解石之间, 绿鳞石是绿色戈壁玛瑙的最主要致色矿物。

4 结论

(1) 内蒙古阿拉善地区产出的绿色戈壁玛瑙主要矿物组成为隐晶质的石英、方解石, 次要矿物为绿鳞石。绿鳞石富集于玛瑙表层并向内部呈放射状生长, 少量绿鳞石呈颗粒状分布于石英及方解石之间。

(2) 绿鳞石主要由 SiO_2 (均值 57.21%)、 FeO (均值 18.42%)、 Al_2O_3 (均值 7.44%)、 K_2O (均值 6.39%)、 MgO (均值 5.62%) 组成, 含有少量的 Ca、Ti、Cr、Mn 等微量元素。

(3) 绿鳞石作为一种富铁矿物, 属于自色矿物, 紫外-可见光光谱中 430 nm 的吸收带和 560~580 nm 附近的吸收带可归属于 $\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{3+}$ 的电子跃迁吸收, $\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{3+}$ 间的电荷转移是绿鳞石呈绿色的主要原因。阿拉善绿色戈壁玛瑙的致色矿物为绿鳞石。

致谢 有幸能够来到内蒙古茫茫的戈壁滩上感受不一样的大漠文化, 感谢善石玉馆的老师推荐购买样品原石; 感谢审稿专家提出宝贵的修改意见; 感谢祖恩东老师在专业知识和论文写作等问题上给予指引; 感谢实验员老师耐心的讲解; 由于篇幅, 恕不一一提名。

References

- Chang Lihua, Chen Manyun, Jin Wei, *et al.* 2006. Handbook of Identification of Transparent Mineral Flakes[M]. Beijing: Geological Publishing House, 33~35, 50~51, 142 (in Chinese).
- Chang Na, Wang Dangrong, Zhao Huibo, *et al.* 2015. Preliminary study on the color origin of siliceous jasper in Alashan[C]//Gemology & Technology—Proceedings of China International Gemology Academic Conference(2015). Wuhan: China University of Geosciences, 61~68(in Chinese).
- Dong Chao. 2015. The Research of the Construction Alashan Block and Its Adjacent Regions[D]. Guilin University of Technology (in Chinese with English abstract).

- Feng Xiaoyu. 2018. Study on the color origin of Alashan colorful jade [J]. Western Resources, (6): 57, 61 (in Chinese).
- Geng Yuansheng, Wang Xinshe, Shen Qihan, *et al.* 2006. Redefinition of the Alxa Group-complex (Precambrian metamorphic basement) in the Alxa area, Inner Mongolia[J]. Geology in China, 33(1): 138~145(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.
- Huang Shanbing. 1987. The celadonite in the sandstones, south songliao basin[J]. Minerals and Rocks, 7(2): 16~21 (in Chinese with English abstract).
- Liao Qijing, Huang Weizhi, Zhang Qian, *et al.* 2019. Gemological and spectral characterization of brownish yellow tourmaline from Mozambique[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 39(12): 3 844~3 848(in Chinese with English abstract).
- Nan Yun, Liu Yiqun, Zhou Dingwu, *et al.* 2016. Characteristics and origin of amygdale and crack fillers in volcanic rock of Late Carboniferous in Santanghu basin, Xinjiang[J]. Acta Petrologica Sinica, 32(6): 1 901~1 913 (in Chinese with English abstract).
- Peng Wenshi and Liu Gaokui. 1982. Atlas of Mineral Infrared Spectra [M]. Beijing: Science Press, 146, 386~389 (in Chinese).
- Tian Hui, He Xuemei, Xu Guanghui, *et al.* 2020. Gemological characteristics and color origin of Alashan red agate[J]. China Gems & Jades, (158): 38~42 (in Chinese with English abstract).
- Wang Liying. 2019. The past life and present life about Alxa jade from Inner Mongolia[J]. Encyclopedia Form, (6): 795 (in Chinese).
- Wang Pu, Pan Zhaolu and Weng Lingbao. 1984. System Mineralogy (Medium-level Book) [M]. Beijing: Geological Publishing House, 432 (in Chinese).
- Wu Zhili and Fang Shu. 2019. Study on Metallogenic Geological Background in Inner Mongolia Autonomous Region[M]. Wuhan: China University of Geosciences Press, 563, 597~598 (in Chinese).
- Xu Xisheng and Qiu Jiansheng. 2010. Igneous Petrology [M]. Beijing: Science Press, 180 (in Chinese).
- Yu Jishun, Lei Xinrong, Zhang Jinhua, *et al.* 2011. Handbook of Mineral X-ray Powder Crystal Identification (Atlas) [M]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology Press, 562~563 (in Chinese).
- Zhang Naixian and Qu Yongxin. 1993. Study on celadonite from sedimentary intercalation in emeishan basalt at lower reach of daduhe river, Sichuan Province[J]. Scientia Geologica Sinica, 28(4): 383~389 (in Chinese with English abstract).
- Zhao Shanrong. 2017. Crystallography and Mineralogy [M]. Beijing: Higher Education Press, 369, 372~373(in Chinese).
- Zu Endong. 2017. Analysis Methods of Gem Materials [M]. Wuhan: China University of Geosciences Press, 109~110 (in Chinese).

附中文参考文献

- 常丽华, 陈曼云, 金巍, 等. 2006. 透明矿物薄片鉴定手册[M]. 北京: 地质出版社, 33~35, 50~51, 142.
- 常娜, 王档荣, 赵慧博, 等. 2015. 阿拉善硅质碧玉的颜色成因初探[C]//中国珠宝学术年会(2015). 武汉: 中国地质大学, 61~68.
- 董超. 2015. 阿拉善及其周边地区构造研究[D]. 桂林: 桂林理工大学.
- 冯晓语. 2018. 阿拉善彩玉颜色成因研究[J]. 西部资源, (6): 57, 61.
- 耿元生, 王新社, 沈其韩, 等. 2006. 内蒙古阿拉善地区前寒武纪变质基底阿拉善群的再厘定[J]. 中国地质, 33(1): 138~145.
- 黄善炳. 1987. 松辽盆地南部砂岩中的绿鳞石[J]. 矿物岩石, 7(2): 16~21.
- 廖秦镜, 黄伟志, 张倩, 等. 2019. 莫桑比克棕黄色碧玺的宝石学及光谱学表征[J]. 光谱学与光谱分析, 39(12): 3 844~3 848.
- 南云, 柳益群, 周鼎武, 等. 2016. 三塘湖盆地晚石炭世火山岩气孔和裂缝填充物特征及其成因研究[J]. 岩石学报, 32(6): 1 901~1 913.
- 彭文世, 刘高魁. 1982. 矿物红外光谱图集[M]. 北京: 科学出版社, 146, 386~389.
- 田慧, 何雪梅, 徐光辉, 等. 2020. 阿拉善红玛瑙的宝石学特征及颜色成因研究[J]. 中国宝玉石, (158): 38~42.
- 王莉英. 2019. 内蒙古阿拉善玉的前世今生[J]. 百科论坛电子杂志, (6): 795.
- 王濮, 潘兆橐, 翁玲宝. 1984. 系统矿物学(中册)[M]. 北京: 地质出版社, 432.
- 吴之理, 方曙. 2019. 内蒙古自治区成矿地质背景研究[M]. 武汉: 中国地质大学出版社, 563, 597~598.
- 徐夕生, 邱检生. 2010. 火成岩岩石学[M]. 北京: 科学出版社, 180.
- 于吉顺, 雷新荣, 张锦化, 等. 2011. 矿物X射线粉晶鉴定手册(图谱)[M]. 武汉: 华中科技大学出版社, 562~563.
- 张乃娟, 曲永新. 1993. 四川省大渡河下游峨眉山玄武岩夹层中绿鳞石的研究[J]. 地质科学, 28(4): 383~389.
- 赵珊茸. 2017. 结晶学及矿物学[M]. 北京: 高等教育出版社, 369, 372~373.
- 祖恩东. 2017. 宝石材料分析方法[M]. 武汉: 中国地质大学出版社, 109~110.