

内蒙古黄岗梁不同色调鱼眼石的谱学特征及高压X射线衍射光谱研究

肖启润, 刘迎新

(中国地质大学(北京) 珠宝学院, 北京 100083)

摘要: 通过对内蒙古黄岗梁地区不同色调绿色鱼眼石样品的基础宝石学特征、X射线荧光光谱(XRF)、红外光谱、拉曼光谱等多方面综合分析,系统探讨了不同色调绿色鱼眼石的化学成分和谱学特征。通过高压X射线衍射(HPXRD)光谱测试,深入剖析了该矿物在高压环境下的晶体结构特征,为揭示鱼眼石在地质运动中再次俯冲进入地壳后的稳定存在深度提供了关键线索。研究结果表明,内蒙古黄岗梁地区的鱼眼石属于氟鱼眼石, Fe^{3+} 和结晶水的含量对绿色鱼眼石的色调深浅产生显著影响。在HPXRD实验中,随着压力的升高,鱼眼石的轴长和晶胞体积逐渐减小,特别是c轴的压缩率较a轴更高。在9.0 GPa和15.3 GPa两个压力节点上,观察到压缩率的突变,伴随着新衍射峰的出现以及旧衍射峰的分裂和消失。这一发现揭示了鱼眼石晶体在高压环境中发生的两次明显相变过程。本研究为鉴定鱼眼石、寻找矿物资源提供了有力的科学依据,同时为鱼眼石在地质学领域的进一步研究提供了新的视角和认识。

关键词: 鱼眼石; 内蒙古黄岗梁; 化学成分; 晶体结构; 谱学分析

中图分类号: P578.94; O657.3

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2024)03-0611-08

Spectral characteristics and high-pressure X-ray diffraction spectroscopy of apophyllites with different tones in Huanggangliang, Inner Mongolia

XIAO Qi-run and LIU Ying-xin

(Beijing School of Gemmology, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract: This study comprehensively analyzed the basic gemological characteristics, X-ray fluorescence spectroscopy (XRF), infrared spectroscopy, Raman spectroscopy, and other aspects of green apophyllite samples with different tones in the Huanggangliang area of Inner Mongolia, and systematically explored the chemical composition and spectral characteristics of green apophyllites samples with different tones. Through high-pressure X-ray diffraction (HPXRD) spectroscopy testing, the crystal structure characteristics of the mineral under high-pressure environment were analyzed in depth, providing key clues for revealing the stable depth of existence of apophyllites after subduction into the crust during geological movement. The research results indicate that the apophyllites in the Huanggangliang area of Inner Mongolia belong to fluorine apophyllites, the content of Fe^{3+} and crystalline water exert a significant influence on the intensity of the green color in apophyllites. In the HPXRD experiment, as the pressure increases, the axial length and cell volume of apophyllites gradually decrease, especially the compression rate of the c-axis is higher than that of the a-axis. At the pressure nodes of 9.0 GPa and 15.3 GPa, a sudden change in compression rate was observed, accompanied by the emergence of new diffraction peaks and the splitting

收稿日期: 2024-01-25; 接受日期: 2024-03-15; 编辑: 郝艳丽

作者简介: 肖启润(2000-), 汉, 硕士研究生, 宝石学专业, E-mail: 2009220006@email.cugb.edu.cn; 通讯作者: 刘迎新(1978-), 汉, 博士, 副教授, 宝石矿物学专业, E-mail: liuyingxin@cugb.edu.cn。

and disappearance of old diffraction peaks. This discovery reveals two distinct phase transitions of apophyllites crystals in high-pressure environments. This study provides strong scientific basis for identifying apophyllites and searching for mineral resources, and also provides a new perspective and understanding for further research on apophyllites in the field of geology.

Key words: apophyllite; Huanggangliang in Inner Mongolia; chemical composition; crystal structure; spectral analysis

鱼眼石是一种层状硅酸盐矿物,化学式为 $\text{KCa}_4\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{F}, \text{OH}) \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$,颜色多种多样,包括无色、白色、浅绿色、墨绿色、浅蓝色、浅红色、橘红色、褐色等,具有常见的玻璃光泽(虞祥等, 2021)。1978年,国际矿物学协会(IMA)基于氟和羟基的含量将其划分为两个亚种——氟鱼眼石和羟鱼眼石(Dunn *et al.*, 1978),随后在1981年增加了一个新的亚种——钠鱼眼石(Matsueda *et al.*, 1981)。

尽管鱼眼石在世界范围内都有产出,但具有商业和宝石级价值的产地相对有限,其中以印度浦那地区最为著名。该地区的鱼眼石晶体大且质量优越,具备极高的观赏和收藏价值。目前,我国的宝石级鱼眼石主要发现于江苏溧阳、青海西部、湖北黄石、辽宁以及内蒙古等地区(姜岚等, 2010)。

当前,对鱼眼石的研究主要集中在印度浦那地区,部分在美国加利福尼亚地区,而对中国矿区的研究较为有限,仅集中在江苏溧阳和湖北黄石地区。本文采用常规宝石学仪器、红外光谱、拉曼光谱以及X射线单晶衍射(XRD)结合金刚石压砧的方法,系统研究了不同压力环境下内蒙古黄岗梁地区鱼眼石晶体结构的变化规律,旨在丰富该地区产鱼眼石的研究资料,揭示鱼眼石晶体结构能够相对保持稳定的压力范围,为探究鱼眼石在地质运动中再次俯冲进入地壳后的能稳定存在的深度提供线索,也为其鉴定和矿物资源寻找提供有益信息。

1 区域地质背景

克什克腾黄岗梁矿区位于华北克拉通,位于大兴安岭南段的晚古生代增生造山带。该区域的南北界限为康保-赤峰断裂和二连浩特-贺根山-黑河缝合线(周振华等, 2011; 周振华, 2014)。因受第四系覆盖的影响,主要出露的地层包括下二叠统大石寨组和黄岗梁组。黄岗梁组主要由凝灰质粉砂岩和二云母角闪岩组成,与下部大石寨组呈整合或断层接触(Zhou *et al.*, 2012)。

该矿区位于黄岗梁复式背斜的北西翼,总体呈单斜构造。矿区内的褶皱和断裂构造非常发育,其中北东向的断裂延伸至整个矿区,影响了区内构造岩浆带以及中生代时期断陷盆地的地理分布位置。朝向近南北的断裂发育较差,规模较小。这些断裂构造将矿区分成多个呈菱形状的区域,不仅影响了区内岩浆岩的形成、分布和空间形态,还影响了内生金属矿床的形成和分布(赵辉等, 2015)。

内蒙古黄岗梁锡铁矿床属于接触交代矽卡岩型,矽卡岩主要生长在花岗岩岩体的外接触带上,呈透镜状和层状分布(侯晓志等, 2017)。矿区内侵入型岩浆岩非常发育,分布广泛,主要属于燕山期,具有成分复杂、期次多等特点,主要岩石类型包括花岗岩、闪长岩、花岗闪长岩等(徐洪波等, 2011)。

黄岗梁矽卡岩型锡铁矿床是我国北部唯一一个锡铁共生的大型矽卡岩型矿床(王莉娟等, 2002)。该矿床富含大量锡铁元素以及铜、锌、铅、钨等元素。鱼眼石通常作为次生矿物产于矽卡岩和喷出岩的杏仁体中(姜岚等, 2010)。它可能出现在透闪石与石英接触带,以脉状充填的形式存在于围岩的微细张裂隙中,或以集合斑块状的方式分布在硅质岩中(张光荣等, 1982)。鱼眼石常与沸石、方解石、萤石、硅硼钙石、闪叶石等矿物共生。作为层状硅酸盐,鱼眼石还可能与其他层状硅酸盐矿物混层,如滑石、蛇纹石等(袁旭音等, 1994),其表面常伴生石膏,内部通常含有石英、透闪石、阳起石等包裹体(钟华邦等, 1999)。

2 测试样品及方法

2.1 实验样品

实验样品为内蒙古黄岗梁矿区的绿色鱼眼石晶体,其色调由浅至深分别以X、Y、Z编号(图1)。

2.2 测试方法

使用中国地质大学(北京)珠宝学院宝石研究实验室的折射仪、查尔斯滤色镜、紫外荧光灯和宝石显微镜进行了常规宝石学测试和镜下观察。



图1 内蒙古黄岗梁不同色调绿色鱼眼石样品照片

Fig. 1 Sample photos of different tones of green apophyllite

from Huanggangliang in Inner Mongolia

X—近无色鱼眼石; Y—浅绿色鱼眼石; Z—墨绿色鱼眼石

X—nearly colorless apophyllite; Y—light green apophyllite;

Z—dark green apophyllite

采用中国地质大学(北京)珠宝学院宝石研究实验室的 EDX-7000 型能量色散型 X 射线荧光光谱仪(XRF)对样品的化学成分进行分析,测试在大气条件下进行,元素范围包括 Al~U(电压 50 kV, 30% DT)和 Na~Sc(电压 15 kV, 12% DT)。

使用中国地质大学(北京)珠宝学院宝石研究实验室的 TENSOR 27 型傅立叶变换红外光谱仪对样品进行了红外光谱分析,采用粉末透射法,分辨率为 4 cm^{-1} ,工作电压为 220 V,测试时间为 60 s,测试范围为 $400\sim4\,000\text{ cm}^{-1}$ 。

利用中国地质大学(北京)珠宝学院宝石研究实验室的 LabRAM 型拉曼光谱仪对样品进行拉曼光谱分析,激光器波长为 532 nm,测试时间为 1 s,叠加次数为 1 次,扫描范围为 $200\sim4\,000\text{ cm}^{-1}$ 。

使用美国阿贡国家实验室的单晶 X 射线衍射仪对样品进行了原位高压实验,波长为 0.434 Å ,传压介质为氖气(Ne),垫片为铼元素(Re),压标为红宝石和金,砧面直径为 $300\text{ }\mu\text{m}$,样品腔直径为 $120\text{ }\mu\text{m}$,压力测试范围为 $0.3\sim25.1\text{ GPa}$ 。

3 结果及讨论

3.1 常规宝石学测试及镜下观察

3 种样品均呈绿色调,其中 X 近乎无色,Y 为浅绿色,Z 呈墨绿色。X 和 Y 样品具有较高的透明度,而 Z 样品因含有大量包体呈微透明,外观呈现常见的玻璃光泽。3 种样品的晶形大多保持较为完整,呈现多重生长现象的晶簇状,单晶呈双锥柱状,长 $0.2\sim0.5\text{ cm}$,厚 $0.1\sim0.3\text{ cm}$ 。这些晶体具有完全解理,解理面呈珍珠光泽,断口呈参差状至平坦状;折射率为 $1.535\sim1.537$,双折射率为 $0.001\sim0.002$,无特征

吸收光谱,在长波紫外光下一般呈现惰性,在短波紫外光下具有弱淡绿色荧光。详细测试结果见表 1。

表 1 3 种鱼眼石的常规宝石学测试结果

Table 1 Routine gemmological test results of X, Y, and Z apophyllite groups

样品编号	颜色	折射率	双折射率	查尔斯滤色镜	紫外荧光灯
X	近无色	$1.535\sim1.536$	0.001		惰性
Y	浅绿色	$1.535\sim1.537$	0.002	不变红	长波下惰性,短波下呈淡绿色
Z	墨绿色	$1.535\sim1.537$	0.002	不变红	惰性

在宝石显微镜下的观察发现,样品上的多数单晶具有相当完整的晶形(图 2a),呈双锥柱状晶形,四方柱与四方双锥单形都相当发育,对称性较高,呈明显的四方晶系特征。Matsueda 等(1981)在对钠鱼眼石晶体结构的研究中发现,钠鱼眼石为斜方晶系,氟鱼眼石为四方晶系,据此初步推断本文样品不属于钠鱼眼石。鱼眼石单晶交织生长呈小晶簇状(图 2b),样品表面可见柱面纵纹(图 2c);晶体表面还见大量白色絮状物生长在晶体表面(图 2d)。晶体内部可见含有大量不规则分布的长管状包体(图 2e)。

3.2 化学成分分析

对 X、Y、Z 这 3 种样品的晶体进行了 X 射线荧光光谱(XRF)成分分析,具体结果见表 2。实验数据表明,内蒙古黄岗梁地区的鱼眼石主要成分中, SiO_2 的含量为 $58.953\%\sim59.955\%$,CaO 的含量为 $26.775\%\sim33.073\%$, K_2O 的含量为 $5.533\%\sim6.839\%$ 。与前人对鱼眼石化学成分的研究结果相比,该地区鱼眼石中 SiO_2 、CaO 和 K_2O 的含量均高于理论值(钟华邦等,1999)。初步推测, SiO_2 和 CaO 的含量较高,可能是由于其晶体表面附着了石英、方解石等矿物。

在鱼眼石的化学成分中, K^+ 与 Na^+ 可以发生一定范围内的不完全类质同象替换,而 Si^{4+} 则可以与 Al^{3+} 发生类质同象替换(Dhar *et al.*, 1998)。在该地区的鱼眼石成分中,并未检测到 Na 的存在,因此推断该鱼眼石不属于钠鱼眼石。Z 样品含有大量 Al_2O_3 ,且 SiO_2 含量与样品 X、Y 相近,因此推断 Z 样品中的 Al^{3+} 并未与 Si^{4+} 发生替换存在于晶格中,而是充当一般阳离子的作用。此外,Z 样品中的 CaO 含量相较另两种样品较少,可能是因为 Al^{3+} 占据了 Ca^{2+} 、 K^+ 的位置。

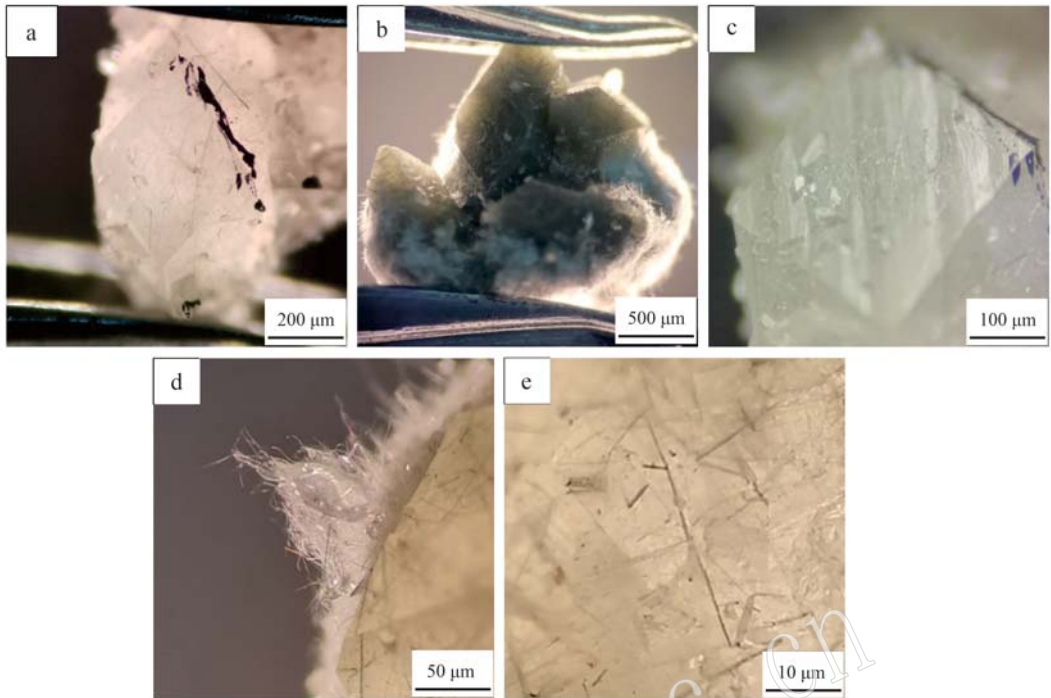


图 2 内蒙古黄岗梁鱼眼石的镜下特征

Fig. 2 Microscopic characteristics of apophyllites from Huanggangliang in Inner Mongolia

a—双锥柱状晶形; b—晶簇; c—柱面纵纹; d—附着在晶体表面的白色絮状物; e—长管状包体

a—biconical prismatic crystal form; b—crystal cluster; c—longitudinal stripe on the face of the column; d—white flocculent material adhering to the surface of crystals; e—long tubular inclusions

表 2 3 种鱼眼石化学成分的 XRF 测试结果

$w_B/\%$

Table 2 XRF test results of three kinds of apophyllites

编号	SiO ₂	CaO	K ₂ O	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	Total
理论值(钟华邦等, 1999)	52.980	24.730	5.190	—	—	—	82.900
X	59.955	32.257	6.743	—	—	0.360	99.315
Y	58.953	33.073	6.839	—	—	0.568	99.433
Z	59.250	26.775	5.533	5.107	—	2.956	99.621

Fe₂O₃ 在 3 种样品中的含量存在明显差异,Z 样品中 Fe₂O₃ 的含量最高,随着 Fe₂O₃ 含量的增加,鱼眼石的绿色色调逐渐加深,初步推测铁元素的含量可能导致内蒙古黄岗梁地区的绿色鱼眼石呈现不同深浅的色调。

3.3 红外光谱分析

X、Y、Z 这 3 种样品的晶体经过研磨、制样,采用粉末透射的方法获得了红外光谱数据和谱图(图 3)。

在红外光谱中,501、532、600 cm⁻¹ 处的吸收峰由 Si—O 的弯曲振动和内部晶格振动引起,而 766、789 cm⁻¹ 处的吸收峰则由 Si—O 或与层间阳离子相连的 Si—O—M 弯曲振动导致。同时,1 016、1 096

和 1 126 cm⁻¹ 处的吸收峰是由 Si—O 伸缩振动产生的。另一方面,415、474、1 693、3 028 和 3 557 cm⁻¹ 处的吸收峰是由于鱼眼石结构中结晶水的振动引起,其中 1 693 cm⁻¹ 的吸收峰由 H—O—H 的弯曲振动产生,其他则是由 H—O 的伸缩振动产生(孔焘, 2019)。

值得注意的是,随着样品颜色的变浅,与结晶水相关的这些吸收峰呈现不同程度的下降。由此推测,绿色鱼眼石的色调浓淡可能与结晶水的含量相关,结晶水含量越多,鱼眼石的颜色越深。

3.4 拉曼光谱分析

针对内蒙古黄岗梁地区不同色调的绿色鱼眼石,对颜色从浅到深的 3 种样品 X、Y、Z 进行了拉曼光谱测试,并获得以下 3 个图谱(图 4)。

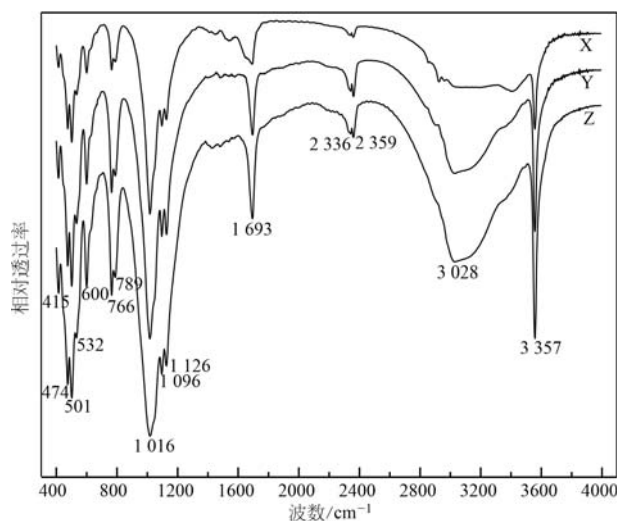


图3 3种鱼眼石的红外光谱图

Fig. 3 Infrared spectra of three kinds of apophyllites

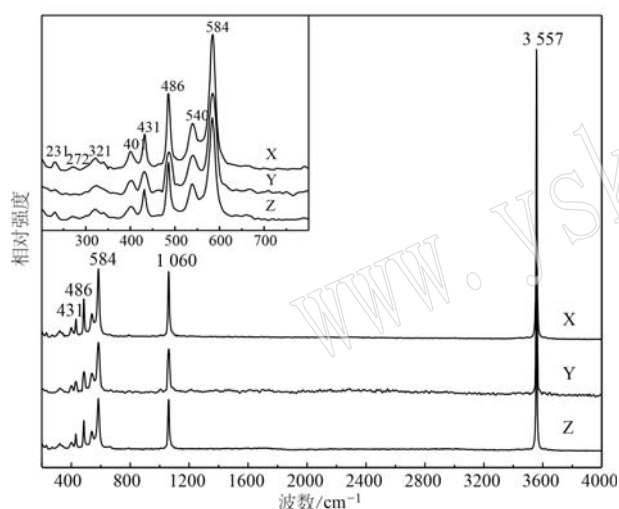


图4 3种鱼眼石的拉曼光谱图

Fig. 4 Raman spectra of three kinds of apophyllites

在拉曼光谱中,样品在231、272、321、401、431、486、540、584、1060和3557 cm^{-1} 处呈现强弱不一的特征吸收峰。其中,231、321和401 cm^{-1} 的吸收峰由Si—O的伸缩振动和水分子的振动引起;431、486、584 cm^{-1} 的吸收峰是由于O—Si—O的弯曲振动产生的(Frost and Xi, 2012);1060 cm^{-1} 处的吸收峰是由于 $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$ 的Si—O的拉伸振动导致的(Sidorov, 2007);而3557 cm^{-1} 处的强特征吸收峰则是由于 OH^- 的伸缩振动引起的(Frost and Xi, 2012)。

在氟鱼眼石与羟鱼眼石的区别方面,主要体现在它们化学成分中 F^- 与 OH^- 的含量(Dunn *et al.*,

1978)。这两种离子之间可能发生类质同象替换(Dhar *et al.*, 1998)。根据先前对鱼眼石拉曼光谱的研究,羟鱼眼石在拉曼光谱中通常在3600 cm^{-1} 处附近具有两个强吸收峰,而氟鱼眼石仅有一个强吸收峰(Frost and Xi, 2012)。因此,通过拉曼光谱的分析,得出内蒙古黄岗梁地区的鱼眼石属于氟鱼眼石。

对比3种鱼眼石样品的拉曼光谱,发现它们的吸收谱线相近,均表现出较好的结晶程度。这表明鱼眼石晶体的结晶度并不影响其绿色体色的深浅。

3.5 高压X射线衍射分析

对内蒙古黄岗梁地区的鱼眼石进行了0.3~25.1 GPa的压力范围内的高压X射线衍射分析,获得了17个X射线衍射图谱(图5)。通过对样品的X射线衍射数据进行详细分析,得出了不同压力下鱼眼石的晶胞参数(表3),并得出晶胞参数 a 、 c 和体积 V 随着压力变化的散点图(图6)。通过与数据库中的图谱对比,明确了内蒙古黄岗梁地区的鱼眼石属于氟鱼眼石。

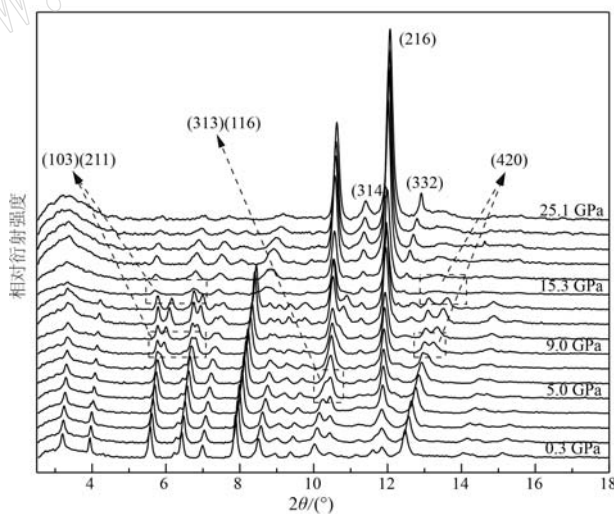


图5 0.3 GPa至25.1 GPa压力下鱼眼石的XRD图谱

Fig. 5 XRD spectra of apophyllite at pressures from 0.3 GPa to 25.1 GPa

在HPXRD谱图(图5)中可以看出,随着压力的增加,衍射峰整体向高角度方向偏移,不同的衍射峰在环境压力升高时呈现分裂、合并甚至消失的现象。整体上,随着压力的增大,鱼眼石的 a 轴、 c 轴的晶轴长和晶胞体积都呈现不断被压缩减小的趋势(图6)。

通过HPXRD谱图和晶胞数据的观察,在压力从

表 3 0.3 ~25.1 GPa 压力下鱼眼石的晶胞参数
Table 3 Unit cell parameters of apophyllite at pressures from 0.3 GPa to 25.1 GPa

压力/ GPa	<i>a</i> /Å	误差/Å	<i>c</i> /Å	误差/Å	<i>V</i> /Å ³	误差/Å ³
0.3	8.934 9	0.001 7	15.725 2	0.017 3	1 255.4	1.6
1.4	8.866 4	0.001 5	15.611 9	0.020 6	1 227.3	1.8
2.2	8.819 9	0.002 7	15.491 1	0.012 8	1 205.1	1.2
3.7	8.739 5	0.004 8	15.302 7	0.042 7	1 168.8	3.8
5.0	8.684 7	0.004 6	15.113 0	0.028 8	1 139.9	2.6
6.1	8.631 0	0.006 4	15.083 6	0.033 6	1 123.6	3.1
7.4	8.558 3	0.011 5	15.047 6	0.035 0	1 102.2	3.5
9.0	8.514 5	0.005 9	14.978 5	0.011 5	1 085.9	1.4
10.1	8.521 7	0.008 6	14.954 6	0.018 9	1 086.0	2.1
12.0	8.514 4	0.005 7	14.959 0	0.011 9	1 084.4	1.4
13.3	8.519 3	0.014 6	14.957 0	0.055 8	1 085.6	5.7
15.3	8.514 3	0.039 1	14.915 5	0.073 8	1 081.3	8.8
16.9	8.468 3	0.026 2	14.924 9	0.064 9	1 070.3	6.9
18.5	8.464 8	0.016 7	14.914 0	0.059 6	1 068.6	5.7
20.5	8.439 2	0.008 6	14.874 9	0.023 1	1 059.4	2.4
22.8	8.429 9	0.011 9	14.838 7	0.020 2	1 054.5	2.5
25.1	8.421 0	0.005 8	14.811 1	0.010 8	1 050.3	1.3

0.3 GPa 增加到 5.0 GPa 时,发现(313)面网的衍射峰逐渐下降,而(116)面网的衍射峰逐渐上升,在 5.0 GPa 的压力节点下,这两者发生了合并(图 5)。随着压力的升高,该面网衍射峰继续上升,可以推测

c 轴的压缩趋势变缓与这两个面网的合并相关联。当压力升高至 9.0 GPa 时,(103)(211)和(420)面网的衍射峰开始分裂并逐渐消失,此时 *a* 轴、*c* 轴和晶胞体积的压缩趋势停滞。当压力继续升高至 15.3 GPa 时,多个面网的衍射峰基本消失,只剩下两个新合并的衍射峰,并且随着压力的增加,产生了(314)和(332)两个新的面网衍射峰,*a* 轴、*c* 轴和晶胞体积开始继续被压缩,但压缩减小的趋势相较之前有所放缓。

综合分析表明,鱼眼石晶体在外界压力达到 9.0 GPa 和 15.3 GPa 两个压力节点下,会发生两次明显的相变。

此外,在 0.3~9.0 GPa 区间,*c* 轴相较 *a* 轴更快地被压缩,这是由于鱼眼石的晶体结构所导致。鱼眼石的晶体结构是一种特殊罕见的硅氧四面体层状结构,其中硅氧四面体以角顶相互连接形成四方环状,而单位四方环再以角顶相互连接形成层。在单位硅氧四面体层中,同一单位四方环中的活性氧朝向相同,而相邻四方环的活性氧朝向相反。阴阳离子和水分子游离于单位层之间,并起到连接层的作用。大半径阳离子如 K⁺ 等与 8 个 H₂O 呈立方体配位,位于单位硅氧四面体底面位置,而小半径阳离子

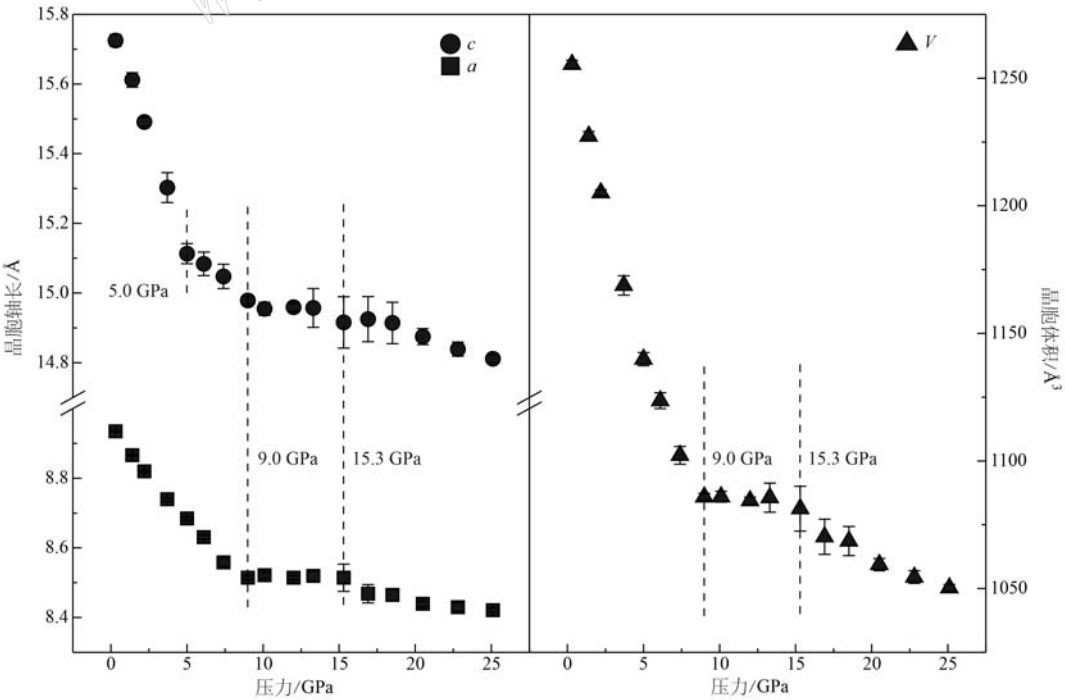


图 6 晶胞参数 *a*、*c*、*V* 与压力的变化关系散点图
Fig. 6 Scatter plots of *a*, *c*, and *V* versus pressure

如 Ca^{2+} 等与 2 个水分子、1 个氟离子以及 4 个硅氧四面体中的活性氧相连接。在鱼眼石的晶体结构中, 沿 a 、 b 方向的强键链的分布特征相同, 而 c 轴方向由于单位层间是通过大半径阳离子、 F^- 以及水分子相连接, 键强远小于 a 、 b 方向强键链的强度 (图 7) (Stahl, 1993)。因此, 在施加压力时, c 轴方向受到的压缩影响较大, 进一步证实了鱼眼石的晶体结构特征。

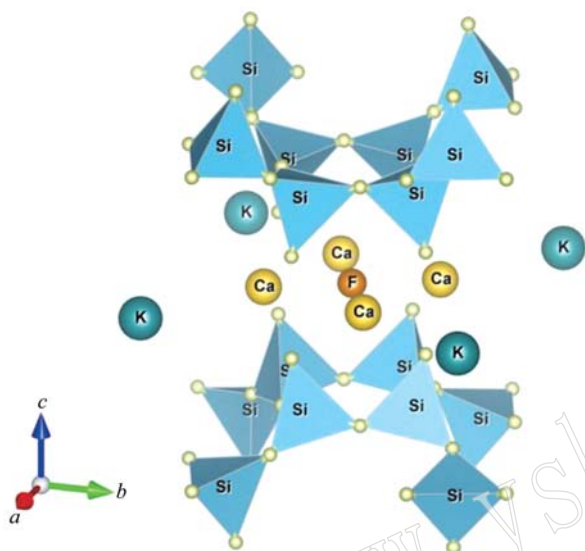


图 7 鱼眼石的晶体结构图 (数据来自 Stahl, 1993)

Fig. 7 Crystal structure diagram of apophyllite
[data from Stahl, 1993]

4 结论

(1) 内蒙古黄岗梁地区的鱼眼石为氟鱼眼石, 其晶体呈现明显的四方晶系特征, 具有双锥柱状形态, 内部含有大量长针管状包体, 表面附着着大量白色晶体绒毛。在化学成分方面, SiO_2 、 CaO 和 K_2O 的含量相对于其他地区较高, 同时部分样品中存在大量的 Al_2O_3 。

(2) 内蒙古黄岗梁地区的鱼眼石的致色元素主要为铁, 其含量对绿色鱼眼石的色调产生显著影响, 随着铁元素含量的增加, 鱼眼石的颜色逐渐加深。此外, 晶体结构中的结晶水含量也是影响颜色深浅的因素之一, 结晶水含量越多, 颜色越深。值得注意的是, 晶体的结晶度与颜色的深浅无明显关联。

(3) 在环境压力升高的情况下, 观察到 XRD 衍射峰整体向高角度方向偏移, 并呈现分裂、合并甚至消失的现象。随着压力的增加, 鱼眼石的晶胞晶轴

长和体积整体呈现被压缩的趋势。尤其值得注意的是, c 轴的压缩率较 a 轴更大, 这与结构内部 c 轴方向的单位层间由大半径阳离子、 F^- 以及水分子相连, 使得键强远小于 a 轴方向有关。在 9.0 GPa 和 15.3 GPa 两个压力节点处, 观察到两次明显的相变, 伴随着晶胞轴长、体积压缩率的突变以及新的衍射峰的出现和旧衍射峰的分裂和消失。这表明鱼眼石在高压环境下发生了结构的显著变化。

致谢 感谢中国地质大学(北京)珠宝学院宝石研究实验室的各位老师和助管对实验的帮助。

References

- Dhar P R, Bamzai K and Kotru P N. 1998. Fracture toughness and microcracks on natural apophyllite Crystals [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 14(2): 156~160.
- Dunn P J, Rouse R C and Norberg J A. 1978. Hydroxyapophyllite, a new mineral, and a redefinition of the apophyllite group I. Description, occurrences, and nomenclature [J]. *American Mineralogist*, 63(1~2): 196~199.
- Frost R L and Xi Y F. 2012. Raman spectroscopic study of the minerals apophyllite-(KF) $\text{KCa}_4\text{Si}_8\text{O}_{20}\text{F} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ and apophyllite-(KOH) $\text{KCa}_4\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{F}, \text{OH}) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [J]. *Journal of Molecular Structure*, 1028: 200~207.
- Hatert F, Mills S J, Pasero M, *et al.* 2013. CNMNC guidelines for the use of suffixes and prefixes in mineral nomenclature, and for the preservation of historical names [J]. *European Journal of Mineralogy*, 25(1): 113~115.
- Hou Xiaozhi, Liu Zhanning, Han Wei, *et al.* 2017. The occurrence state of tin and beryllium in polymetallic ore from Huanggangliang Area, Hexigten County, Inner Mongolia, China [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 37(6): 807~812 (in Chinese with English abstract).
- Jiang Lan, Di Jingru and Chen Sisi. 2010. Comparative study on gemmological characteristics of apophyllites from Huangshi of Hubei Province and Punna of India [J]. *Journal of Gems and Gemmology*, 12(1): 26~28 (in Chinese with English abstract).
- Kong Ye. 2019. Gemological characteristics of Indian apophyllite [J]. *Superhard Material Engineering*, 31(6): 51~57, 61 (in Chinese with English abstract).
- Matsueda H, Miura Y and Rucklidge J. 1981. Natroapophyllite, a new orthorhombic sodium analog of apophyllite I. Description, occur-

- rence, and nomenclature[J]. *American Mineralogist*, 66(3~4): 410~415.
- Sidorov T A. 2007. Raman spectra and molecular structure of silicates [J]. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 52(10): 1 586 ~ 1 594.
- Stahl K. 1993. A neutron powder diffraction study of partially dehydrated fluorapophyllite, $\text{KCa}_4\text{Si}_8\text{O}_{20}\text{F} \cdot 6.9 \text{H}_2\text{O}$ [J]. *European Journal of Mineralogy*, 5(5): 845~849.
- Wang Lijuan, Wang Jingbing, Wang Yuwang, *et al.* 2002. REE geochemistry of the Huangguangliang skarn Fe-Sn deposit, Inner Mongolia [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 18(4): 575~584 (in Chinese with English abstract).
- Xu Hongbo, Guo Wenbo and Zhang Zhiqiang. 2011. Geologic features and prospecting direction of Huanggangliang Fe-Sn polymetallic Metallogenic belt in Eastern Inner Mongolia [J]. *Sichuan Nonferrous Metals*, (4): 21~24 (in Chinese with English abstract).
- Yuan Xuyin, Wang Huatian and Dai Aihua. 1994. Discovery of the rare phyllosilicate mineral assemblage in Liyang County, Jiangsu Province [J]. *Jiangsu Geology*, 18(1): 55~57 (in Chinese with English abstract).
- Yu Xiang, Qiu Zhihui, Ruan Qingfeng, *et al.* 2021. Mineralogical characteristics and water occurrence of apophyllite from Chifeng, Inner Mongolia [J]. *Mineralogy and Petrology*, 41(1): 15~24 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Guangrong, Jiang Shaoying and Liang Huie. 1982. Mineralogical characteristics of apophyllite in Changmaohezi, Chaoyang, Liaoning Province [J]. *Mineralogy and Petrology*, (2): 48~58 (in Chinese with English abstract).
- Zhao Hui, Li Shan, Wang Tao, *et al.* 2015. Age, petrogenesis and tectonic implications of the Early Cretaceous magmatism in the Huanggangliang area, southern Da Hinggan Mountains [J]. *Geological Bulletin of China*, 34(12): 2 203~2 218 (in Chinese with English abstract).
- Zhong Huabang and Wang Guanhua. 1999. Study on apophyllite gem mineral from Liyang, Jiangsu Province [J]. *Journal of Gems and Gemmology*, 1(3): 21~26 (in Chinese with English abstract).
- Zhou Zhenhua, Liu Hongwei, Chang Guoxiong, *et al.* 2011. Mineralogical characteristics of skarns in the Huanggang Sn-Fe deposit of Inner Mongolia and their metallogenic indicating significance [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 30(1): 97~112 (in Chinese with English abstract).
- Zhou Zhenhua. 2014. Brief Introduction of output features of mineral crystals in the Huanggang skarn Sn-Fe Deposit, Inner Mongolia [J]. *Journal of Gems and Gemmology*, 16(2): 1~9 (in Chinese with English abstract).
- Zhou Z H, Mao J W and Lyckberg P. 2012. Geochronology and isotopic geochemistry of the A-type granites from the Huanggang Sn-Fe Deposit, Southern Great Hinggan Range, NE China: Implication for their origin and tectonic setting [J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 49: 272~286.

附中文参考文献

- 侯晓志, 刘占宁, 韩 炜, 等. 2017. 内蒙古克什克腾旗黄岗梁多金属矿锡、铍的赋存状态 [J]. *矿物学报*, 37(6): 807~812.
- 姜 岚, 狄敬如, 陈偲偲. 2010. 湖北黄石与印度浦那鱼眼石的宝石学特征对比研究 [J]. *宝石和宝石学杂志*, 12(1): 26~28.
- 孔 烨. 2019. 印度鱼眼石的宝石学特征研究 [J]. *超硬材料工程*, 31(6): 51~57, 61.
- 王莉娟, 王京彬, 王玉往, 等. 2002. 内蒙黄岗梁矽卡岩型铁锡矿床稀土元素地球化学 [J]. *岩石学报*, 18(4): 575~584.
- 徐洪波, 郭文铂, 张志强. 2011. 内蒙古东部黄岗梁铁锡多金属成矿带地质特征及找矿方向 [J]. *四川有色金属*, (4): 21~24.
- 袁旭音, 王华田, 戴爱华. 1994. 溧阳发现罕见的层状硅酸盐矿物组合 [J]. *江苏地质*, 18(1): 55~57.
- 虞 祥, 邱志惠, 阮青锋, 等. 2021. 内蒙赤峰鱼眼石矿物学特征及其水的赋存状态研究 [J]. *矿物岩石*, 41(1): 15~24.
- 张光荣, 江绍英, 梁惠娥. 1982. 辽宁省朝阳县长茂河子鱼眼石的矿物学特征 [J]. *矿物岩石*, (2): 48~58.
- 赵 辉, 李 舫, 王 涛, 等. 2015. 大兴安岭南段黄岗梁地区早白垩世岩浆作用的时代、成因及其构造意义 [J]. *地质通报*, 34(12): 2 203~2 218.
- 钟华邦, 王关华. 1999. 江苏溧阳鱼眼石宝石矿物的研究 [J]. *宝石和宝石学杂志*, 1(3): 21~26.
- 周振华. 2014. 内蒙古黄岗夕卡岩型锡铁矿床矿物晶体产出特征简介 [J]. *宝石和宝石学杂志*, 16(2): 1~9.
- 周振华, 刘宏伟, 常帼雄, 等. 2011. 内蒙古黄岗锡铁矿床夕卡岩矿物学特征及其成矿指示意义 [J]. *岩石矿物学杂志*, 30(1): 97~112.