

黔南—桂西软玉中锰质“草花”的矿物学特征、成因机理及成矿启示

钟倩¹, 廖宗廷², 周征宇^{3,4}, 亓利剑^{3,4}, 崔笛^{3,4}, 吴穹⁵

(1. 湖北省文物考古研究院, 湖北 武汉 430077; 2. 同济大学人文学院, 上海 200092; 3. 同济大学海洋与地球科学学院, 上海 200092; 4. 同济大学宝石及工艺美术材料实验室, 上海 200092; 5. 贵州师范学院旅游文化学院, 贵州 贵阳 550018)

摘要: 选取黔南—桂西软玉矿床中的“草花”为研究对象, 采用电子探针、激光拉曼光谱、电子顺磁共振谱和扫描电镜及能谱就其物质组成及显微结构进行测试分析, 并对成因机理进行探讨。结果表明, “草花”呈(准)二维平面状或三维立体状分布于软玉、透闪石化大理岩、滑石岩、透闪石透辉石岩等多种岩石内, 系非平衡、非线性条件下快速生长而成的多枝状聚集分形结构。“草花”主要由钙锰矿和少量水钠锰矿、钡硬锰矿、锰钡矿等锰氧化物组成, 并显示由大小均一鳞片—叶片状晶体无序卷曲成层或立体团聚成似“沙漠玫瑰”球体的显微结构。“草花”中的锰主要由滇黔桂盆地内的晚古生代—早中生代含锰岩系提供, 软玉的原生孔隙和低围压、应力作用下产生的脆性裂隙为锰质运移、沉淀提供了通道和空间, 裂隙两侧矿体可在压应力或热液充填作用下愈合。

关键词: 草花; 锰氧化物; 成因机理; 软玉矿床; 黔南—桂西
中图分类号: P575 **文献标志码:** A

Mineralogical Characteristics, Formation Mechanism, and Significance of Manganese Dendrites in South Guizhou—West Guangxi Nephrite

ZHONG Qian¹, LIAO Zongting², ZHOU Zhengyu^{3,4},
QI Lijian^{3,4}, CUI Di^{3,4}, WU Qiong⁵

(1. Hubei Provincial Institute of Cultural Relics and Archaeology, Wuhan 430077, China; 2. School of Humanities, Tongji University, Shanghai 200092, China; 3. School of Ocean and Earth Sciences, Tongji University, Shanghai 200092, China; 4. Laboratory of Gem and Technological Materials, Tongji University, Shanghai 200092, China; 5. School of Culture and Tourism, Guizhou Education University, Guiyang 550018, China)

Abstract: The compositions and microstructures of dendrites in south Guizhou-west Guangxi nephrite deposits were investigated by electron microprobe (EPMA), laser Raman spectroscopy, electron paramagnetic resonance spectroscopy (EPR), and scanning electron microscope (SEM) equipped with energy disperse spectroscopy (EDS), and the formation mechanism was discussed as well. The result indicates that the dendrites are (quasi) two-dimensionally or three-dimensionally distributed in various rocks such as nephrite, tremolite marble, talc rock as well as tremolite diopside rock, and have essentially multi-branched fractal structures or patterns formed by rapid growth under non-equilibrium and non-linear conditions. They consist of mainly todorokite and minor birnessite, romanechite, hollandite, meanwhile displaying a microstructure of uniformly scaly to leaf-like crystals disorderly curled into layers or three-dimensional aggregated into balls reminiscent of the desert rose stones. Manganese for the dendrite growth were mainly provided by the Late Paleozoic to Early Mesozoic manganese-bearing sedimentations in the Yunnan-Guizhou-Guangxi Basin. The primary porosity and the induced brittle cracks at a low confining pressure and tectonic stress of nephrite could provide channels and spaces for manganese migration and precipitation. The rocks on both sides of the fracture would heal when pressed or hydrothermal filled.

Key words: dendrite; manganese oxides; formation mechanism; nephrite deposit; south Guizhou—west Guangxi

收稿日期: 2022-06-09

基金项目: 贵州省地质勘查基金(2016-02)

第一作者: 钟倩(1991—), 女, 馆员, 理学博士, 主要研究方向为岩石矿物学和玉石器科技考古。

E-mail: zhongqian2012@163.com

通信作者: 廖宗廷(1962—), 男, 教授, 博士生导师, 理学博士, 主要研究方向为系统宝石学、中国玉文化。

E-mail: liaozt@tongji.edu.cn



论文
拓展
介绍

锰元素在地壳中的平均质量分数为0.1%,是丰度仅次于铁的过渡金属元素。在(近)地表环境中,锰元素极易发生氧化反应生成高价态的锰氧化物并沉淀于土壤和沉积物中,形成海洋或淡水结核、岩石漆、树枝晶等^[1],尤以岩石节理面、层理面或裂隙面上的树枝晶最为发育^[2-3]。黔南—桂西软玉成矿带发现于2009年,主要由罗甸、望谟、大化境内10数个不同规模的原生矿和红水河流域的次生矿组成,大致呈北西—南东向展布于黔桂边界。文献记载的“罗斛布衣贡玉”说、藏家手里的坯料、玉制生产工具以及罗妥乡白果沟内的古代采矿遗迹表明,该矿带开发利用历史极为悠久。黔南—桂西软玉矿体主要呈层状/似层状、透镜状或不规则团块状赋存于辉绿岩与二叠系四大寨组含硅质条带或燧石结核灰岩地层外接触带的大理岩化带内,两地软玉外观相似,且常见弱定向/定向或不规则分布的黄褐/褐黑色树枝状物质,构成明显的产地特征。然而,受“草花”矿物组成复杂、晶体结构相似、颗粒细小(纳—微米尺度)、结晶度差、多以薄膜态赋存等特点所限,大量学者仅在描述玉石特征时将其作为次要的铁、锰质矿物略有提及或结合分布特点对其成因进行推断^[4-6],针对“草花”本身的矿物学研究相对较少,目前在其物相上的认定存在隐晶质方铁矿和非晶态铁^[7]、绿泥石^[8]、锰质氧化物^[9]等多种看法,更鲜有从“草花”角度探讨黔南—桂西软玉成矿作用和成矿构造背景的特殊性。本文采用电子探针、拉曼光谱、电子顺磁共振谱和扫描电镜及能谱等微区分析测试方法,就黔南—桂西软玉矿床中“草花”的物质组成和显微结构展开研究,并结合软玉成矿构造背景探讨“草花”成因机理,旨在为进一步认识软玉成矿后期的叠加改造作用及产地鉴别提供科学理论依据。

1 实验部分

1.1 样品

含“草花”的分析测试样品共75块,采自黔南官固、罗妥矿床和桂西东杠、岩滩矿床,岩石基体种类包括透闪石玉、透闪石化大理岩、滑石岩、透闪石透辉石岩、透辉石化石英岩等。选取代表性样品通过人工敲击破碎使“草花”暴露于表面,以便在测试时尽量排除基体对“草花”信号的干扰(图1)。

1.2 方法

采用同济大学海洋地质国家重点实验室日本

JEOL JXA-8230型电子探针(EPMA)对黔南罗妥矿区3个代表性草花玉样品进行背散射电子图像(BSE)观察和化学成分分析。样品均抛磨为标准岩石薄片(厚0.03 mm),表面镀碳膜。测试条件:加速电压为15 kV,束流为10 nA,束斑直径为1~5 μm 。采用天然和人工合成的矿物或者氧化物(SPI)作为标样,数据处理采用ZAF校正(原子序数校正Z、吸收校正A和荧光校正F)方法。

采用华东理工大学分析测试中心的德国Bruker EMX-8/2.7型电子顺磁共振波谱仪(EPR)对黔南官固矿区1个代表性样品的“草花”和软玉基体进行测试,制备“草花”样品时采用钨钢针在显微镜下刮取暴露于表面的“草花”,并挑除浅色透闪石矿物以防混染;制备玉石基体样品时将其人工破碎为粒径小于2 mm的颗粒。测试条件:工作频率为9.77 GHz,磁场强度范围为1 000~6 500 G(1 G=80 $\text{A}\cdot\text{m}^{-1}$),测试温度为室温。

采用同济大学宝石及工艺材料实验室的日本Horiba LabRAM HR Evolution型激光拉曼光谱仪(Raman)对典型“草花”样品不同位置进行测试。测试条件:532 nm激光器,功率12.5 mW,光栅刻线密度600 $\text{gr}\cdot\text{mm}^{-1}$,空间分辨率约1 μm ,扫描时间5 s,叠加次数3次,扫描范围100~4 000 cm^{-1} 。

采用合肥工业大学资源与环境工程学院矿床成因与勘查技术研究中心矿物微区分析实验室的捷克Tescan MIRA3型场发射扫描电镜对“草花”进行观察,首先通过BSE图像获取“草花”的准确位置,再通过二次电子(SE)图像观察其显微结构,并结合德国Bruker 60 mm^2 能量散射X射线荧光光谱仪(EDS)对“草花”及岩石基体的化学成分进行半定量测试。待观察样品表面依次喷金和喷碳120 s以增强导电性。测试条件:加速电压15 kv,高真空模式,SE和BSE图像最大分辨率分别为1 nm和2 nm。

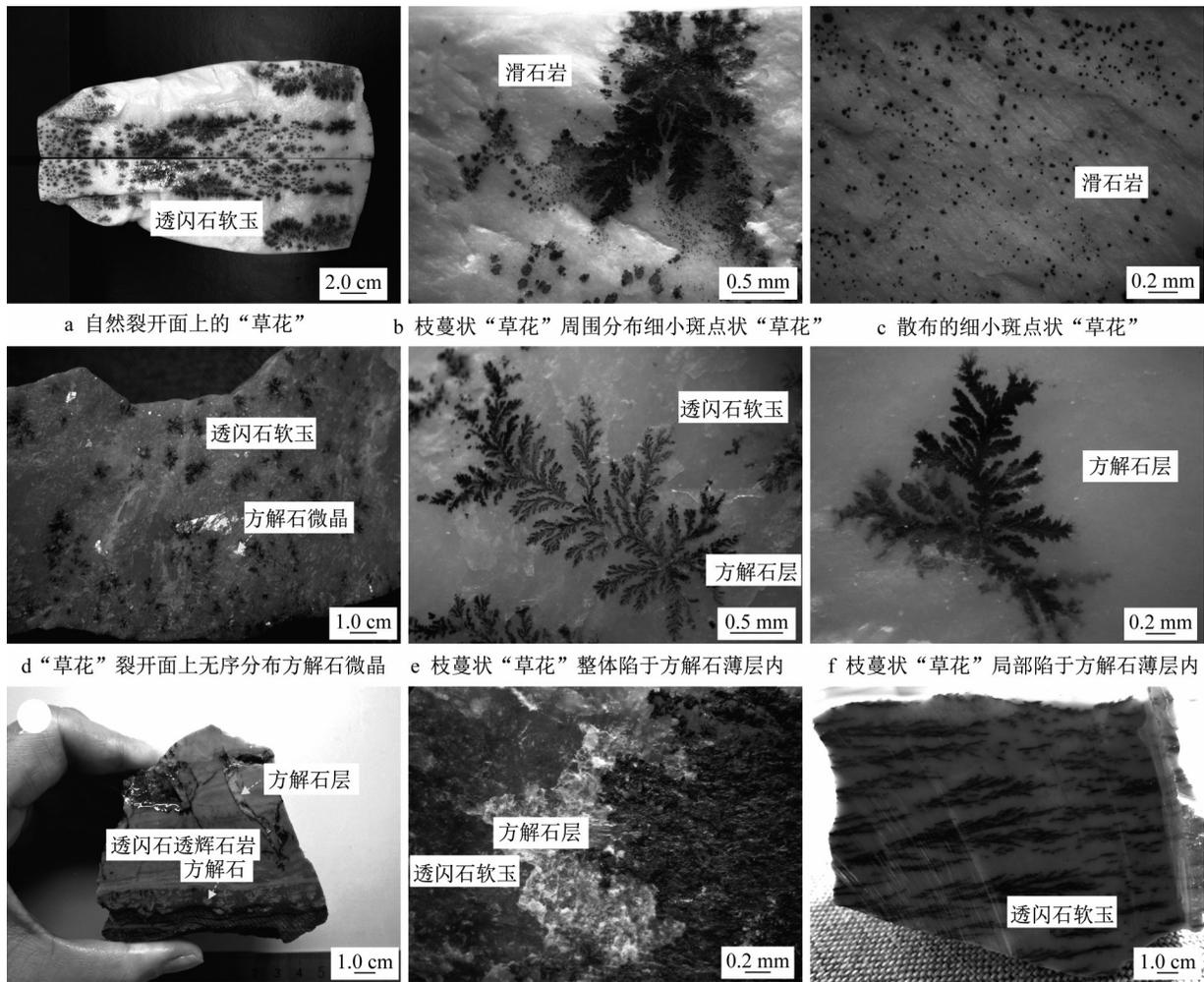
2 测试结果与分析

2.1 外观特征

区内“草花”多为黑色、褐黑色、褐色或黄褐色,整体呈二维平面状(图1a~1h)或三维立体状(图1i)分布,可具定向性(图1i)。面状“草花”常出现于岩石的裂隙面、节理面、片理面或两种岩石(如方解石大理岩和透闪石透辉石岩)的结合面(图1g)上,沿“草花”富集的平面极易裂开(图1a),裂开面多光滑

平整,局部呈起伏状(图1b、1c)。不同样品或不同位置“草花”大小、密集程度各异,单个“草花”尺寸较小者直径仅0.5 mm左右,尺寸较大者直径可达数厘米。形态可分为3类:第一类似水草、树枝、松花,属典型的分形生长几何形态(图1a、1b、1e、1f、1i);第二类似斑点、斑块,轮廓近圆形,直径仅数微米至数十微米,在基体表面呈散或聚集分布(图1c),亦常密集

出现于第一类“草花”周围(图1b);第三类无特殊形态,整体呈不规则膜状覆盖于基体之上(图1h)。值得注意的是,区内软玉基体中的“草花”常与方解石微晶同时出现(图1d、1g、1h),“草花”整体(图1e)或局部(图1f)陷于方解石层之中或分布于方解石层之上(图1h)。



g 片理面及裂隙面上的不规则膜状“草花” g 不规则膜状“草花”覆盖于方解石层上 i 三维立体且定向分布的枝蔓状“草花”

图1 黔南—桂西软玉矿区“草花”的外观特征

Fig.1 Appearance characteristics of dendrites in nephrite deposits of south Guizhou—west Guangxi

2.2 化学成分

在BSE图像中,“草花”区域因化学组成的平均原子序数较大而亮度相对玉石基体更高(图2d、2e、2f)。电子探针测试结果(表1)表明,罗妥草花玉基体矿物组成为透闪石,主要化学成分及其质量分数为SiO₂(59.15%~59.42%)、MgO(23.73%~24.40%)及CaO(12.32%~12.71%);次要化学成分及其质量分数为FeO和Fe₂O₃(0.47%~1.19%)、MnO(0.12%~0.17%)、Al₂O₃(0.23%~0.32%)、

Na₂O(0.08%~0.09%)和K₂O(0.03%~0.05%)等。“草花”化学成分表现为Mn(MnO:3.94%~27.67%)、Ba(BaO:0.27%~4.31%)质量分数显著升高,且二者存在正相关趋势(图3a);此外还含有一定质量分数的CaO(5.43%~24.76%)、MgO(12.93%~22.49%)及SiO₂(28.87%~56.30%),除样品GZN-13的CaO偏高之外,其他“草花”中测得的CaO、MgO和SiO₂基本为正相关,且三者比例与透闪石基体极为接近(图3b),推测是由于测试时

电子束覆盖“草花”周边矿物或击穿“草花”,导致数据中包含基体中透闪石和方解石的化学成分信息所致;FeO_T(FeO和Fe₂O₃)、Al₂O₃、K₂O等与基体差异

不大,部分测试位点甚至存在含量降低的现象。因此,“草花”的主要化学成分应包括MnO和BaO,从整体偏低的化学成分总量推测还含有少量H₂O。

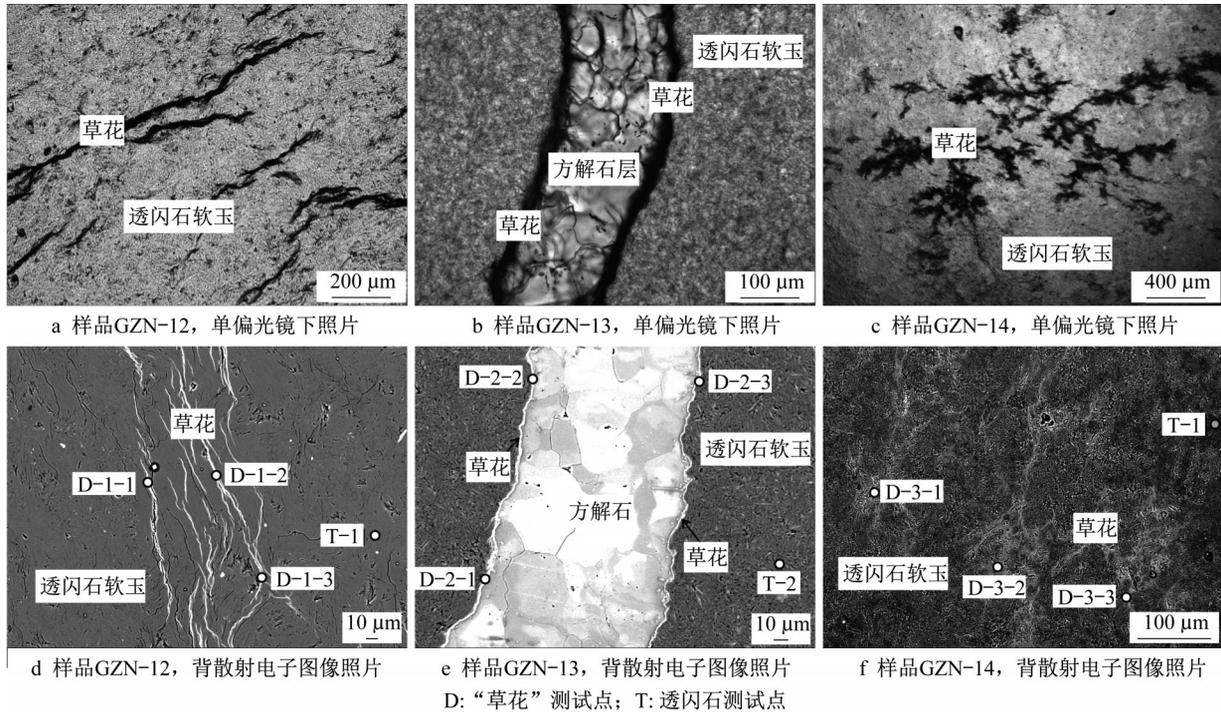


图2 黔南罗妥矿区草花玉样品的电子探针测试位置

Fig.2 EPMA test sites of chemical compositions of nephrite with dendrites in Luotuo deposit of south Guizhou

表1 黔南草花玉样品化学成分

Tab.1 Chemical compositions of nephrite with dendrites in Luotuo deposit of south Guizhou

位点	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	V ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO _T	MgO	MnO	CaO	BaO	Na ₂ O	K ₂ O	总量
D-1-1	39.25	0.03	0.63	0.01	0	0.37	18.18	24.45	8.03	2.71	0.13	0.14	93.92
D-1-2	46.02	0.02	0.51	0.02	0	0.42	19.78	14.60	9.35	1.82	0.14	0.12	92.78
D-1-3	31.84	0.01	1.38	0.03	1.37	0.62	15.23	27.67	5.43	4.31	0.03	0.09	88.01
T-1	59.42	0.03	0.23	0.01	0.02	0.47	24.40	0.12	12.45	0.01	0.09	0.05	97.30
D-2-1	30.55	0.04	0.51	0.01	0.03	0.67	13.58	17.04	18.27	1.70	0.01	0.12	82.51
D-2-2	28.87	0.00	0.34	0.04	0.13	0.57	12.93	14.58	24.76	1.42	0.15	0.12	83.90
D-2-3	30.18	0.03	0.46	0.03	0.03	0.60	14.07	19.12	17.28	1.55	0.04	0.11	83.50
T-2	59.15	0.03	0.27	0	0.01	1.19	24.03	0.13	12.71	0.02	0.08	0.03	97.66
D-3-1	55.81	0.04	0.40	0	0.19	0.87	21.91	3.94	11.68	0.27	0.08	0.08	95.28
D-3-2	55.31	0.01	0.45	0	0.23	0.92	21.76	4.98	11.69	0.43	0.11	0.07	95.97
D-3-3	56.30	0.03	0.35	0	0.23	1.28	22.49	4.04	11.13	0.29	0.08	0.09	96.30
T-3	59.41	0.02	0.32	0.02	0.17	1.10	23.73	0.17	12.32	0.05	0.09	0.04	97.43

注:D表示“草花”测试点;T表示基体测试点;FeO_T为全铁含量(FeO和Fe₂O₃)。

2.3 电子顺磁共振谱

EPR测试结果表明,透闪石基体主要在磁场强度H=1 620 G(g=4.3,g为朗德因子)和H=3 480 G(g=2.0)附近存在共振吸收(图4a),二者分别由Fe³⁺和Mn²⁺所致。受吸收位置相互重叠、测试条件(如粉末法、非定向测试、温度)等因素影响,本次实测获得一个Fe³⁺的精细结构和两组Mn²⁺的六重超

精细作用引起的12条超精细结构线,分别与透闪石晶体结构八面体M₁或M₃位上的Fe³⁺和M₄位上的Mn²⁺有关,谱线数目较理论上Fe³⁺的5条精细结构线和Mn²⁺的30条超精细结构线少^[10-11]。

与基体不同,“草花”主要表现为中心磁场强度约H=3 470 G(g=2.0)的单一共振信号(图4b),结合化学成分分析结果,“草花”中的顺磁离子主要为

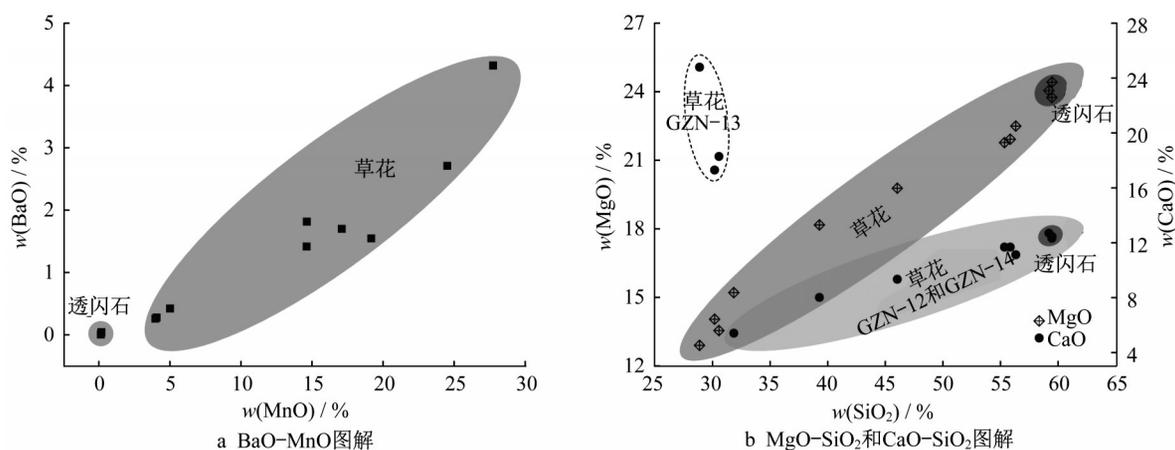


图 3 黔南罗妥矿区草花玉样品的化学成分协和图解

Fig.3 Concord diagram of chemical compositions of nephrite with dendrites in Luotuo deposit of south Guizhou

Mn³⁺和Mn⁴⁺, Mn³⁺在常温下难以被检测到,但在同时含有 Mn³⁺和 Mn⁴⁺的锰氧化物中, Mn³⁺可以通过交换增宽对 Mn⁴⁺的EPR谱产生影响,具体表现为生物成因锰氧化物因大量的层内结构空位(15%~50%)和相对单一的 Mn⁴⁺(Mn³⁺质量分数<5%)而具有线宽较窄的EPR谱($\Delta H < 560$ G),非生物成因锰氧化物则因较少的结构空位(<20%)和同时存在

的 Mn³⁺、Mn⁴⁺(Mn³⁺质量分数<33%)而线宽更宽(1 200 G< ΔH <3 000 G)^[12-13]。本次测试获得的“草花”EPR谱线宽为 $\Delta H=1\ 260$ G,谱形与非生物成因水钠锰矿以及树枝晶中的锰氧化物相似,未出现由高分散 Mn²⁺所导致的六重超精细结构,进一步反映组成“草花”中的锰氧化物为非生物成因,且以 Mn⁴⁺及 Mn³⁺为主,基本不含 Mn²⁺。

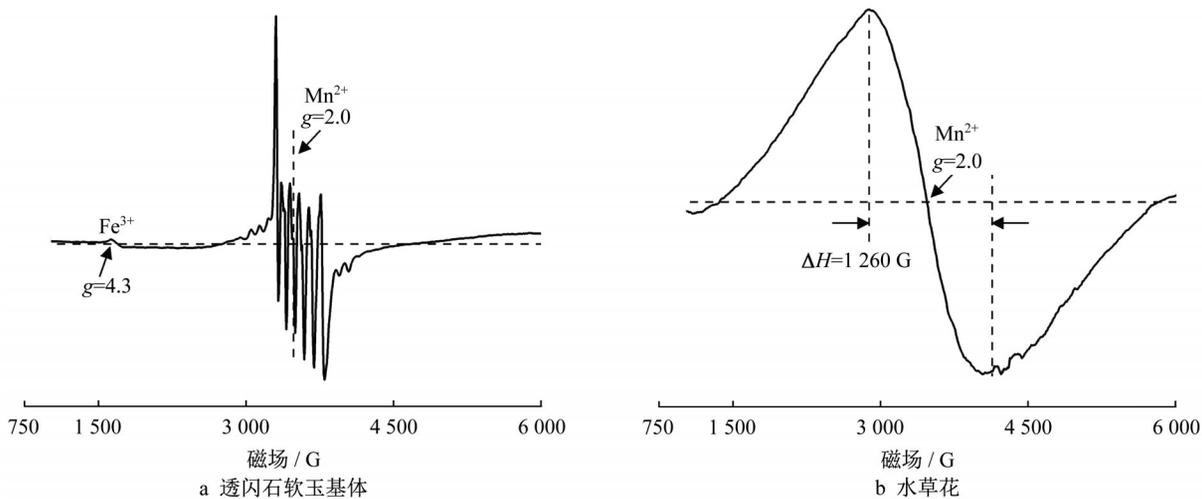


图 4 黔南官固矿区草花玉样品的电子顺磁共振谱

Fig.4 EPR spectra of nephrite with dendrites in Guangu deposit of south Guizhou

2.4 激光拉曼光谱

锰氧化物的基本组成单元为[MnO₆]八面体,隧道锰氧化物由[MnO₆]八面体通过共棱连接形成的结构单链、双链或三链再通过链间共角顶形成,如软锰矿、斜方锰矿、锰钡矿、钡硬锰矿、钙锰矿(也有称钡镁锰矿)等;层状锰氧化物由共棱的[MnO₆]八面体层堆叠而成,不同矿物层间距存在差异。层间距和尺寸较大的隧道中往往充填有水分子或各类阳离

子,如水钠锰矿中的 Na⁺和 H₂O, 锰钡矿中的 Ba²⁺, 钡硬锰矿中以数量比约为 1:2 存在的 Ba²⁺和 H₂O, 钙锰矿中的 Na⁺、K⁺、Ca²⁺、Ba²⁺和 H₂O 等,并由 Mn³⁺、Al³⁺或 Mg²⁺等低价阳离子替代部分高价 Mn⁴⁺以保持电价平衡^[14-15]。目前,已有多位学者采用拉曼光谱对各类天然产出和化学合成锰氧化物进行研究^[15-20]。

测试结果显示,绝大多数样品中的“草花”表现

为钙锰矿的 $624\sim 640\text{ cm}^{-1}$ 处单一拉曼谱峰,部分伴有 287 cm^{-1} 和 352 cm^{-1} 处弱谱峰(图5a);同一样品

不同位置谱峰强度和半波宽不同,指示“草花”各处结晶程度存在差异(图5b)。部分“草花”拉曼光谱与

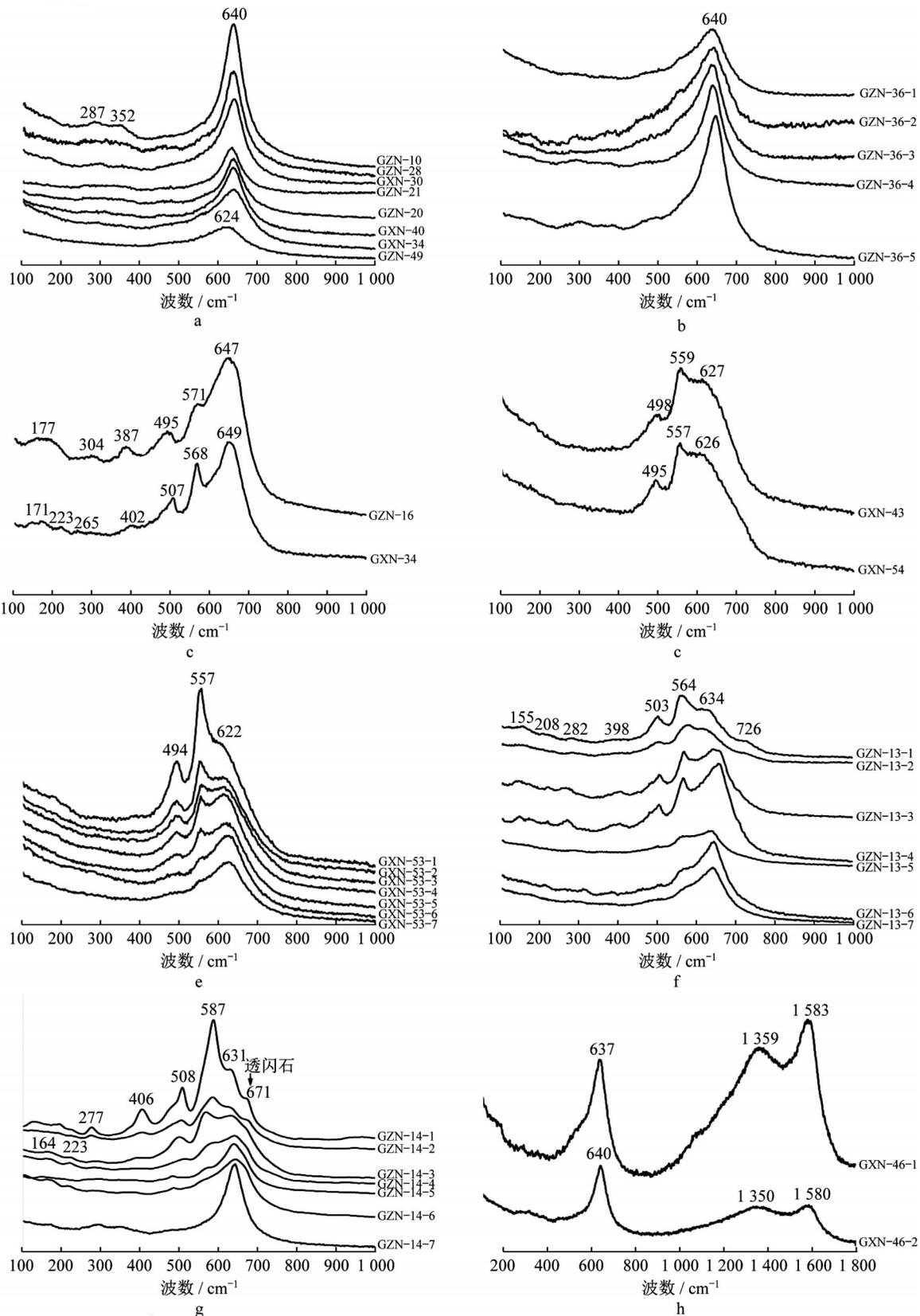


图5 黔南—桂西软玉成矿带中“草花”的拉曼光谱

Fig.5 Raman spectra of dendrites in nephrite deposits of south Guizhou—west Guangxi

钡硬锰矿、水钠锰矿或锰钡矿较为相似,表现为 $626\sim 649\text{ cm}^{-1}$ 和 $557\sim 571\text{ cm}^{-1}$ 处强谱峰、 $495\sim 507\text{ cm}^{-1}$ 处次强谱峰和低频处的3~4个弱谱峰(图5c、5d)。部分“草花”在不同位置分别具有以上两种类型的拉曼光谱,且 $622\sim 634\text{ cm}^{-1}$ 和 $557\sim 587\text{ cm}^{-1}$ 处谱峰的相对强度连续变化,峰位也存在不同程度的偏移(图5e~5g)。理论上,单斜晶系C2/m空间群锰氧化物理论上具有9个拉曼振动模式,实际获得单斜Li-水钠锰矿的7个振动模式分别位于 280 、 378 、 410 、 490 、 510 、 585 和 625 cm^{-1} 附近^[14],单斜晶系的钡硬锰矿、钙锰矿,四方晶系的锰钡矿以及六方晶系的水钠锰矿实际表现出4~6个振动模式^[15],实际观察到的谱峰数量小于理论值主要受锰氧化物结构缺陷、无序排列及部分振动模式强度过低影响。本次测试最多获得锰氧化物的8个振动模式,分别位于 155 、 208 、 282 、 398 、 503 、 564 、 634 和 726 cm^{-1} 附近(图5f, GZN-13-1),其中 634 和 564 cm^{-1} 附近强谱峰归属于Mn-O伸缩振动^[15-16],其频率和强度主要受 $[\text{MnO}_6]$ 共边情况、畸变效应、锰离子价态及层间阳离子等因素影响,如六方水钠锰矿 $640\sim 645\text{ cm}^{-1}$ 处谱峰强度大,而三斜水钠锰矿则因 Mn^{3+} 的Jahn-Teller效应引起 $[\text{MnO}_6]$ 八面体变形导致 $570\sim 585\text{ cm}^{-1}$ 处谱峰强度更大^[15-16,18,21]; 282 cm^{-1} 附近弱谱峰指示了 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 等碱金属、碱土金属离子的存在^[18]。综合认为“草花”主要由钙锰矿和少量的水钠锰矿、钡硬锰矿或锰钡矿组成,且锰氧化物种类与岩石基体无关,由于各个“草花”中锰氧化物的晶体结构、离子种类等存在变化,导致相应拉曼谱峰数量、强度和频率也存在差异。此外,少数样品(GXN-46)存在以 $1\ 580\sim 1\ 583\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\ 350\sim 1\ 359\text{ cm}^{-1}$ 为中心的宽谱峰(图5h),与新疆软玉仔料特征一致^[19],分别由有机质中C-C伸缩振动特征峰(G峰)和结构缺陷(D峰)引起^[22-23]。野外地质观察揭示,该样品所在矿体节理发育,“草花”常与随地表水渗入并沉降的有机质共同赋存于开放裂隙面上。

2.5 扫描电镜及能谱

扫描电镜观察结果如图6所示,图中1-1~7-5为能谱测试位点。大部分“草花”呈树枝状或团粒状凸起于岩石基体表面(图6a、6c、6e、6f、6i、6k)或夹于两侧软玉之中(图6l),“草花”中可混杂针状透闪石(图6j);少数“草花”陷于方解石层内,二者共同构成薄膜覆盖于软玉基体之上(图6m~6o),“草花”中可见晶形完好的菱面体方解石(图6p)。进一步放大显

示,“草花”结构整体疏松多孔,主要由鳞片-叶片状晶体聚合而成,单个晶体形态多不规则,局部发育为近六边形,直径一般为 $0.5\sim 1.0\ \mu\text{m}$,较小者仅 $0.1\sim 0.2\ \mu\text{m}$ 左右。大部分“草花”中的片状晶体大小均一,或无序卷曲连接成层(图6b、6o),或团聚成似“沙漠玫瑰”的立体花球状(图6d、6g、6k)。这种鳞片-叶片状外观与水钠锰矿、钙锰矿等表生锰氧化物常发育为片状相符^[15];尤其是多数“草花”具有的特殊“沙漠玫瑰”结构,与赵怀燕等^[24]人工合成的由六方(酸性)水钠锰矿薄片状晶体团聚形成的花球状集体外观极为相似。

能谱测试(表2)表明,“草花”中片状晶体的主要组成元素为Mn和O,Mn含量一般约 $10.09\%\sim 40.36\%$,局部受岩石基体影响偏低。样品GXN-50“草花”(图6l)中含有一定量Ba(5.88%);样品GZN-16(图6c、6d)、GXN-44(图6e、6f)和GZN-17(图6k)基体为滑石,成分以富Mg($12.53\%\sim 14.91\%$)、Si($21.54\%\sim 25.36\%$)为特征,可含极少量Ca($0.41\%\sim 0.50\%$),而附近“草花”Ca含量($4.43\%\sim 6.56\%$)远高于基体,甚至高于同一测试位点的Mg、Si,指示片状晶体含有少量Ca;样品GZN-24、GXN-44基体(透闪石化大理岩或滑石岩)中均含有一定量Fe($1.06\%\sim 1.21\%$),而附近“草花”中则未检测到Fe元素。样品GXN-44“草花”中局部存在Ce(16.48%)、V(6.61%)、Y(3.97%)、Nd(2.32%)含量极高的片状晶体,其BSE图像亮度相对更高(图6g)。此外,样品GZN-16、GXN-44、GZN-36“草花”表面散布大量粒径约 $1\sim 3\ \mu\text{m}$ 的颗粒(图6c、6h、6j),并呈现胶体构造特征的葡萄状外观(图6h),化学成分同样富Ce($22.53\%\sim 32.20\%$)、V($0\sim 14.74\%$)、Y($0\sim 4.76\%$)、Nd($0\sim 2.11\%$)。能谱与前文的电子探针数据共同表明区内“草花”的主要化学组成为Mn,可含少量Ba、Ca、Ce、V、Y、Nd等,基本不含Fe。

3 成因机理

Potter等^[25]最早结合红外吸收光谱和扫描电镜-能谱研究提出“草花”的主要组成为钡硬锰矿或锰钡矿族矿物(锰钡矿、锰铅矿、隐钾锰矿),部分“草花”由钙锰矿组成,且“草花”中均不含软锰矿。Xu等^[26]通过高分辨率透射电镜研究认为“草花”中的锰氧化物以水钠锰矿、锰钡矿或钙锰矿为主。众多学者的

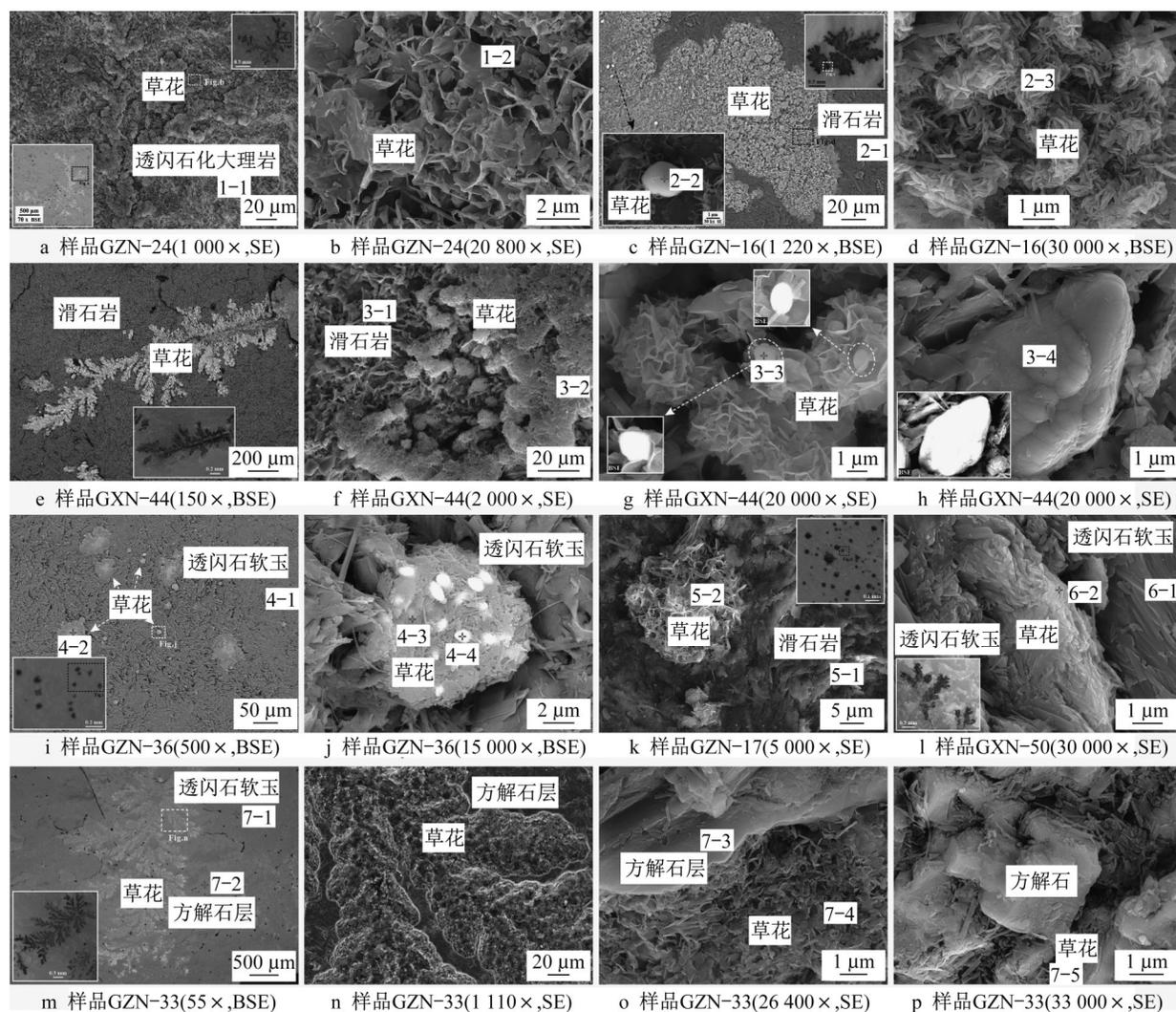


图6 黔南—桂西软玉矿区“草花”的扫描电镜照片

Fig.6 SEM images of dendrites in nephrite deposits of south Guizhou—west Guangxi

合成实验研究表明,锰矿物会随着温度、氧化还原度、金属离子种类等环境条件变化而发生复杂的物相转化^[24,27-29],自然界中锰钡矿和钡硬锰矿^[30]、水钠锰矿和钡硬锰矿^[25,31]、水钠锰矿和钙锰矿^[26]等锰氧化物之间的相互转化及共生、交生现象也极为常见。在表生环境中,水钠锰矿是最为常见的锰矿物,它是包括新疆软玉仔料在内多种岩石中的“草花”以及岩石漆、海洋锰结核的重要组成部分^[14,19,32],并易于发生多种氧化-还原和离子交换化学反应直接或间接生成其他锰氧化物^[14]。本文认为,新疆软玉次生矿“草花”中的水钠锰矿是河流中的 Mn^{2+} 离子发生氧化反应并直接沉降的结果,而黔南—桂西软玉原生矿“草花”中的钙锰矿则是水钠锰矿在长期地质作用下发生相转化的产物。这种典型的以多枝树状聚集形式发展的、具自相似性和标度不变性的分形结构体现了晶体或非晶体在非平衡、非线性条件下的快

速生长^[33]。下面结合黔南—桂西“草花”的矿物学特征和软玉成矿构造背景对其成因机理进行探讨。

3.1 锰质来源

滇黔桂盆地是我国锰矿资源的主要集中区,含锰层位主要形成于华力西—印支期,锰矿主要沉积于具次深海性质的深水槽盆中心相向边缘相的转变部位^[34]。中三叠世末印支运动发生之前,海水尚未退出滇黔桂盆地,软玉矿体和上覆岩层为海水覆盖。考虑到与成矿密切相关的基性辉绿岩侵位深度仅300 m左右,而大部分矿体又产于侵入岩体的上覆外接触带内,因此上覆岩层并不厚,此时可将矿体所处环境视为海水参与下的表生体系。在海水中,轻稀土元素一般以 $Ln(CO_3)^+$ 形式存在并带有正电荷,而锰矿物表面一般具有过量的负电荷,区内“草花”上出现的富Ce(16.48%)锰氧化物片晶和富Ce氧化物颗粒(22.53%~32.20%)指示了前者对后者的静电

表2 黔南—桂西软玉矿区“草花”和岩石基体的能谱数据

Tab.2 EDS data of dendrites and rock matrix in nephrite deposits of south Guizhou— west Guangxi

样品号	位置	Mn	Ba	Ca	Mg	Si	Fe	Al	Ce	V	Nd	Y	O	Au	C	总量
GZN-24	1-1透闪石化大理岩			19.60	7.44	18.10	1.06	0.45					20.68	11.57	2.94	81.84
	1-2“草花”	31.19		9.54	1.61	4.20							32.46	5.27	4.76	89.03
GZN-16	2-1滑石岩	0.77		0.50	14.30	24.25							29.05		5.37	74.24
	2-2富稀土颗粒			7.92	0.32	3.29			32.20	14.74			11.53	6.92	3.09	80.01
GXN-44	2-3“草花”	43.14		4.43	1.69	1.93							22.10	7.78	2.24	83.31
	3-1滑石岩				14.91	25.36	1.21						34.59	4.82	6.47	87.36
	3-2“草花”	45.45		6.56	1.15	2.11							27.04	2.91	3.58	88.80
	3-3“草花”	10.09		5.04	0.86	4.28			16.48	6.61	2.32	3.97	10.22	8.59	1.58	70.04
GZN-36	3-4富稀土颗粒			3.81	0.66	2.95			22.71	9.15	2.11	4.76	6.67	9.03	4.61	66.46
	4-1透闪石玉			7.29	11.32	22.07							32.65	6.81	6.67	86.81
	4-2“草花”	21.46		7.26	4.44	12.20		0.94	2.26				21.05	11.12	6.89	87.62
	4-3“草花”	20.55		4.23	3.74	9.05		0.49	15.27				11.61	8.32	3.81	77.07
GZN-17	4-4富稀土颗粒	5.15		3.36	3.95	11.28		0.59	22.53		1.04		21.20	16.23	6.5	91.83
	5-1滑石岩			0.41	12.53	21.54							34.00	5.75	5.81	80.04
GXN-50	5-2“草花”	31.66		6.00	3.54	7.07							33.79	6.62	4.73	93.41
	6-1透闪石玉			8.37	11.23	22.24							34.22	6.91	3.14	86.11
GZN-33	6-2“草花”	28.28	5.88	2.42	5.34	7.39		0.64					40.13	5.97	2.97	99.02
	7-1透闪石玉			9.25	11.39	21.48							36.55	4.09	7.86	90.62
	7-2大理岩			32.20	3.19	5.41							33.85	5.19	7.98	87.82
	7-3大理岩			41.62									29.43	5.51	9.75	86.31
	7-4“草花”	40.36		10.76	0.81	1.28							30.92	5.41	4.36	93.90
	7-5“草花”	22.92		20.34	1.13	1.37							40.25	3.41	3.46	92.88

吸附作用^[35]。海水携带Mn²⁺沿大型同沉积断裂、岩层层面、裂隙、孔隙等通道向矿体所在层位下渗,经过上覆中一下三叠统、上二叠统等层位时通过海解作用促使含锰岩系析出Mn²⁺,与下伏上泥盆统和下一中石炭统下二叠统含锰岩系在地层水等流体作用下析出的Mn²⁺共同构成“草花”的锰质来源。

3.2 锰质运移和沉淀

一般来说,在地壳深处的高围压环境下,晶体凝聚力增大,固体物质质点将彼此靠近使岩石内聚力增强,从而在强烈的构造应力作用下表现为韧性流动和不易破裂;而在地壳浅处的低围岩环境下,固体物质质点之间紧密结合程度不够,因此趋于发生脆性破裂。由于黔南—桂西软玉成矿深度相对较浅(<300 m),导致矿体围压相对较低,这也从侧面解释了为何区内部分软玉(尤其是白玉)孔隙度较大、密度偏低。在后期(至少是印支期)的古特提斯洋关闭和扬子—华夏板内造山背景之下,矿体受到强烈挤压产生脆性裂隙,尤其是处于背斜核部局部引伸拉张环境下的矿体。构造变形导致的应力突然释放和渗透率突然增长可以驱动流体运移,有微裂隙的地方易于引起应力集中和流体汇聚。因此,软玉矿体形成之后,区域构造应力、断裂和流体活动之间的耦合作用为含锰流体运移提供了通道和动力,为锰氧化物沉淀提供了空间。自组织临界理论认为,断

层的演化就是通过小断裂的连接并自组织到一点使应变集中到具分形几何的主要断裂上,最终形成具有分形特征的断层体系^[36]。因此,构造应力可以控制裂隙形态从而影响含锰流体运移和锰氧化物生长,当沉淀发生于相互连通且具分形特征的三维裂隙时,将形成立体分布的“草花”。

3.3 分形生长

Chopard等^[2]基于反应条件与分形维数之间的关系提出矿物分形生长的反应-控制模型,其将生成锰氧化物初始粒子的扩散反应视为 $Mn^{++} + 2O^{2-} \rightarrow MnO_2$,简化为 $A + B \rightarrow C$;多个C粒子相互扩散相遇并产生过饱和时将发生沉淀生成静止的D粒子,即 $kC \rightarrow D$;单个C粒子扩散至D粒子附近时也会聚集至后者之中;A和B的初始浓度决定了反应区域内C粒子的浓度以及枝状前端的生长速率,初始浓度差越大,则前端生长越快;如果C粒子的生成速率和聚集速率大致相当,将顺着生长前端的移动形成长而连续的枝状形貌;如果C粒子的生成速率远低于生长前端的移动速率,则在一定时间内局部区域内的C粒子将迅速消耗完毕,枝状生长随即停止,体系内 $A + B \rightarrow C, kC \rightarrow D \dots$ 等扩散、聚集反应重新启动,在这种情况下一般形成小而孤立的枝状形貌。该模型考虑多种组分间的化学反应过程,且这种反应发生于枝状生长前端,因此能从浓度梯度、扩散速度等

反应条件的角度解释并模拟出自然界中矿物具不同分形维数的枝状生长形貌。从黔南—桂西“草花”的外观特征来看,其枝状生长明显存在锰氧化物初始粒子的扩散过程,从而出现大量细小锰氧化物颗粒密集围绕于枝蔓晶边缘的现象(图1d);锰氧化物初始粒子的成核作用受流体中 Mn^{3+} 、 Mn^{4+} 等相关离子浓度和扩散速度共同控制,这些因素的不断变化导致不同位置“草花”的大小、形态差异。当裂隙开放程度较大时,“草花”一般形态简单,呈不规则面状、膜状,枝状分裂生长不明显;随着裂隙开放程度减小,“草花”趋向复杂而精细的枝状分裂生长,呈树枝状、海藻状。但总体而言,“草花”生长空间很小,宽度可能接近于毛细作用尺度(0.000 1~0.254 0 mm)。

3.4 裂隙愈合

“草花”形成后,两侧矿体之间的裂隙即可在垂直于裂隙面的正应力作用下以缝合、焊接或充填的方式固结和愈合^[37]。其中,缝合式和焊接式固结是以同种成分矿物将裂隙愈合,在缝合式下,用以愈合的矿物结晶方位与裂隙两侧矿物原来的结晶方位相同,焊接式则结晶方位不同,原始裂隙越粗糙,所需的正应力越大^[38];充填式固结是以不同成分的矿物将裂隙愈合,其机制类似于脉体充填。黔南—桂西草花玉的愈合形式较为多样。以缝合、焊接式愈合的玉石中,锰氧化物分布于透闪石集合体内,二者之间没有明显界线,先期裂隙越小,愈合作用越彻底,玉石在后期加工过程中相对更不受影响;以充填式愈合的玉石中,锰氧化物常与方解石脉或方解石矿物相伴出现,指示了“草花”形成后的一期或多期富 CO_2 低温热液活动,这类裂隙本身更为开放,在应力作用下极易再次裂开,并在裂开面上出现“草花”陷于方解石内部的现象。

4 结论

(1)黔南—桂西软玉矿床中的树枝状、松花状、斑点状或不规则薄膜状“草花”多呈(准)二维平面或三维立体形态,前者常与方解石伴生分布于软玉、透闪石化大理岩、滑石岩、透闪石透辉石岩等多种岩石的裂隙面、节理面、片理面或结合面上。

(2)“草花”化学成分以Mn为主,可含少量Ba、Ca、Ce、V、Y、Nd等,基本不含Fe。Mn主要以非生物成因 Mn^{4+} 及 Mn^{3+} 形式存在,并引起 $H=3\ 470\ G$

($g=2.0$)、 $\Delta H=1\ 260\ G$ 的单一电子顺磁共振信号。

(3)“草花”主要矿物组成为钙锰矿和少量水铝锰矿、钡硬锰矿、锰钡矿等锰氧化物,可含有机质。锰氧化物种类与基体种类无关,具155、208、282、398、503、564、634和726 cm^{-1} 附近的8个拉曼振动模式,其中634 cm^{-1} 和564 cm^{-1} 处强拉曼谱峰归属于 $[MnO_6]$ 八面体中的Mn-O伸缩振动。

(4)“草花”整体疏松多孔,显微结构主要显示为大小均一(0.5~1.0 μm 左右)的鳞片-叶片状锰氧化物晶体无序卷曲成层或团聚成似“沙漠玫瑰”的立体花球状。

(5)“草花”系锰氧化物在非平衡、非线性条件下快速生长而成的多枝状聚集分形结构,其主要形成于软玉成矿之后、由原生矿剥离之前的海水表生环境。滇黔桂盆地内的含锰岩系为“草花”生长提供锰质来源;软玉中的原生孔隙和低围压、构造应力共同作用产生的脆性裂隙为含锰流体运移、沉淀提供通道和空间;“草花”形成后,裂隙两侧矿体可在压应力或低温热液充填作用下愈合。“草花”可作为黔南—桂西软玉原生矿的产地鉴别特征之一。

作者贡献声明:

钟倩:测试分析与论文写作。
廖宗廷:论文写作指导。
周征宇:数据分析。
亓利剑:测试指导。
崔笛:野外采样。
吴穹:野外采样。

参考文献:

- [1] 刘瑞,秦善,鲁安怀,等. 锰氧化物和氢氧化物中的孔道结构矿物及其环境属性[J]. 矿物岩石, 2003, 23(4): 28.
LIU Rui, QIN Shan, LU Anhuai, *et al.* The tunnel structure of manganese oxides and hydroxides and environmental significance [J]. Journal of Mineralogy and Petrology, 2003, 23(4): 28.
- [2] CHOPARD B, HERRMANN H J, VICSEK T. Structure and growth mechanism of mineral dendrites [J]. Nature, 1991, 353(6343): 409.
- [3] SWATZLOW C R. Two dimensional dendrites and their origin [J]. American Mineralogist, 1934: 403.
- [4] 杨林,王兵,王雷,等. 贵州罗甸玉特征初步研究[J]. 贵州地质, 2011, 28(4): 241.
YANG Lin, WANG Bin, WANG Lei, *et al.* Primary study of characters of Luodian Jade in Guizhou [J]. Guizhou Geology, 2011, 28(4): 241.

- [5] 黄勇,郝家棚,白龙,等. 贵州省冗里软玉矿的发现及意义[J]. 岩石矿物学杂志, 2012, 31(4):612.
HUANG Yong, HAO Jiayu, BAI Long, *et al.* The discovery of the Rongli nephrite deposit in Guizhou Province and its significance [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 2012, 31(4):612.
- [6] 王宾,邵臻宇,廖宗廷,等. 广西大化软玉的宝石矿物学特征[J]. 宝石和宝石学杂志, 2012,14(3):6.
WANG Bin, SHAO Zhenyu, LIAO Zongting, *et al.* Gemmological and mineralogical characteristics of nephrite from Guangxi [J]. *Journal of Gems and Gemmology*, 2012, 14(3):6.
- [7] 张妮,刘自强,林春明,等. 贵州罗甸透闪石质“花斑玉”的致斑物质组成及成因研究[C]//珠宝与科技——中国珠宝首饰学术交流会论文集(2015). 北京: 国土资源部珠宝玉石首饰管理中心, 2015:245-248.
ZHANG Ni, LIU Ziqiang, LIN Chunming, *et al.* Study of ingredients and formation of the stains in granophyric nephrite [C]// *Gemmology & Technology—Proceedings of China Gems and Jewelry Academic Conference (2015)*. Beijing: National Gems & Jewelry Technology Administrative Center, 2015: 245-248.
- [8] YIN Z W, JIANG C, SANTOSH M, *et al.* Nephrite jade from Guangxi Province, China [J]. *Gems & Gemmology*, 2014, 50(3):228.
- [9] 陈慕雨,兰延,陈志强,等. 广西大化“水草花”软玉的宝石学特征[J]. 宝石和宝石学杂志, 2017,19(2):41.
CHEN Muyu, LAN Yan, CHEN Zhiqiang, *et al.* Gemmological characteristic of nephrite with dendrite pattern from Dahua, Guangxi Province [J]. *Journal of Gems and Gemmology*, 2017,19(2):41.
- [10] 卢保奇,亓利剑,夏义本. 软玉猫眼的Raman光谱及其与猫眼颜色的关系[J]. 硅酸盐学报, 2007,35(11):1492.
LU Baoqi, QI Lijian, XIA Yiben. Raman spectra of nephrite cat's eye and the relationship between Raman spectra and the cat's eye colors [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2007,35(11):1492.
- [11] MCGAVIN D G, PALMER R A, TENNANT W C, *et al.* Use of ultrasonically modulated electron resonance to study S-state ions in mineral crystals: Mn^{2+} , Fe^{3+} in tremolite [J]. *Physics & Chemistry of Minerals*, 1982, 8(5):200.
- [12] KIM S S, BARGAR J R, NEALSON K H, *et al.* Searching for biosignatures using electron paramagnetic resonance (EPR) analysis of manganese oxides [J]. *Astrobiology*, 2011, 11(8): 775.
- [13] IVARSSON M, BROMAN C, GUSTAFSSON H, *et al.* Biogenic Mn-oxides in subseafloor basalts [J]. *Plos One*, 2015, 10(6):1.
- [14] POST J E. Manganese oxide minerals: crystal structures and economic and environmental significance [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 1999, 96:3447.
- [15] JULIEN C M, MASSOT M, POINSIGNON C. Lattice vibrations of manganese oxides: part I. Periodic structures [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular & Biomolecular Spectroscopy*, 2004, 60: 689.
- [16] JULIEN C M, MASSOT M, BADDOUR-HADJEAN R, *et al.* Raman spectra of birnessite manganese dioxides [J]. *Solid State Ionics Diffusion & Reactions*, 2003, 159(3/4):345.
- [17] MA S B, AHN K Y, LEE E S, *et al.* Synthesis and characterization of manganese dioxide spontaneously coated on carbon nanotubes [J]. *Carbon*, 2007, 45(2):375.
- [18] 段鉴书,李艳,许晓明,等. 三斜水钠锰矿层间阳离子交换作用的拉曼谱学[J]. 地球科学, 2018, 43(5):265.
DUAN Jianshu, LI Yan, XU Xiaoming, *et al.* Raman spectroscopy of ion exchange in interlayer of triclinic birnessite [J]. *Earth Science*, 2018, 43(5):265.
- [19] 汤超,廖宗廷,钟倩,等. 新疆软玉仔料中黑色树枝状物质的拉曼光谱和显微结构特征[J]. 光谱学与光谱分析, 2017,37(2):456.
TANG Chao, LIAO Zongting, ZHONG Qian, *et al.* Raman spectra and microstructure characteristics of dendrite in Xinjiang nephrite gravel [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2017,37(2):456.
- [20] 许晓明,李艳,丁竑瑞,等. 3种典型富锰沉积物的形貌学与矿物学特征[J]. 岩石矿物学杂志, 2017,36(6):3.
XU Xiaoming, LI Yan, DING Hongrui, *et al.* The morphology and mineralogy of three typical manganese coatings [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 2017,36(6):3.
- [21] HSU Y K, CHEN I C, LIN Y G, *et al.* Reversible phase transformation of MnO_2 nanosheets in an electrochemical capacitor investigated by in situ Raman spectroscopy [J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(4):1252.
- [22] 汪洋,胡凯. 应用激光拉曼光谱特征参数反映有机碳质的成熟度[J]. 矿物岩石, 2002,22(3):57.
WANG Yang, HU Kai. Using laser Raman spectrum parameters as indicators of maturation for organic carbon [J]. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 2002,22(3):57.
- [23] 何谋春,吕新彪,姚书振,等. 沉积岩中残留有机质的拉曼光谱特征[J]. 地质科技情报, 2005,24(3):67.
HE Mouchun, LV Xinbiao, YAO Shuzhen, *et al.* Raman spectrum of residual organic matter from sedimentary rocks [J]. *Geological Science and Technology Information*, 2005, 24(3): 67.
- [24] 赵怀燕,龚爱蓉,殷辉,等. 模拟表生环境水钠锰矿亚结构转化及钙锰矿的形成[J]. 地球科学, 2014, 39(2):227.
ZHAO Huaiyan, GONG Airong, YIN Hui, *et al.* Substructural transformation of birnessite and formation of todorokite in simulated surface environment [J]. *Earth Science*, 2014, 39(2):227.
- [25] POTTER R M, ROSSMAN G R. Mineralogy of manganese dendrites and coatings [J]. *American Mineralogist*, 1979, 64: 1219.
- [26] XU H F, CHEN T H, KONISHI H. HRTEM investigation of

- trilling todorokite and nano-phase Mn-oxides in manganese dendrites[J]. *American Mineralogist*, 2010, 95(4):556.
- [27] MCKENZIE R M. The synthesis of birnessite, cryptomelane, and some other oxides and hydroxides of manganese [J]. *Mineralogical Magazine*, 1971, 38(296):493.
- [28] GOLDEN D C, CHEN C C, DIXON J B. Synthesis of todorokite[J]. *Science*, 1986, 231: 717.
- [29] FLEISCHER M, RICHMOND W E. The manganese oxide minerals, a preliminary report [J]. *Economic Geology*, 1943, 38(4):269.
- [30] TURNER S, BUSECK P R. Manganese oxide tunnel structures and their intergrowths [J]. *Science*, 1979, 203(4379):456.
- [31] MCKEOWN D A, POST J E. Characterization of manganese oxide mineralogy in rock varnish and dendrites using X-ray absorption spectroscopy [J]. *American Mineralogist*, 2001, 86(5/6):701.
- [32] SARATOVSKY I, WIGHTMAN P G, PASTEN P A. Manganese oxides: parallels between abiotic and biotic structures [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(34): 11188.
- [33] MANDELBROT B. The fractal geometry of nature [M]. New York: W H Freeman and Company, 1983.
- [34] 王雁, 王嵩, 邓学能. 南盘江盆地优质沉积锰矿成矿条件和成矿预测 [J]. *重庆科技学院学报(自然科学版)*, 2012, 14(6):28.
- WANG Yan, WANG Song, DENG Xueneng. Metallogenic conditions and prediction of the quality sedimentary manganese mineralization in the Nanpanjiang basin [J]. *Journal of Chongqing University of Science and Technology (Natural Sciences)*, 2012, 14(6):28.
- [35] STUMM W, MORGAN J J. Aquatic chemistry: an introduction emphasizing chemical equilibria in natural water [M]. 2nd ed. New York: John Wiley and Sons, 1981.
- [36] 谢焱石, 谭凯旋, 郝涛. 构造-流体-成矿作用的分形与混沌动力学 [J]. *大地构造与成矿学*, 2010, 34(3):378.
- XIE Yanshi, TAN Kaixuan, HAO Tao. Fractal and chaotic dynamics mechanism for tectonic-fluid-mineralization [J]. *Geotectonica et Metallogenia*, 2010, 34(3):378.
- [37] 刘劲鸿. 石英构造矿物学 [J]. *吉林地质*, 2001, 20(2):29.
- LIU Jinhong. Quartz structure mineralogy [J]. *Jilin Geology*, 2001, 20(2):29.
- [38] EBROM D A, SAUTHOFF I, TATHAM R H. 裂隙愈合与正应力 [C]//叶勇, 译. 美国勘探地球物理学家学会第61届年会论文集. 北京: 石油工业出版社, 1991:303-307.
- EBROM D A, SAUTHOFF I, TATHAM R H. Fracture healing and normal stress [C]//Translated by YE Yong. Proceedings of the 61th Conference of Society of American Exploration Geophysicists. Beijing: Petroleum Industry Press, 1991:303-307.

~~~~~

(上接第1100页)

- [6] 张钰岩, 丘志力, 杨江南, 等. 甘肃马街山软玉成矿及玉料产地来源地质地球化学特征分析 [J]. *中山大学学报: 自然科学版*, 2018, 57(2): 1.
- ZHANG Yuyan, QIU Zhili, YANG Jiangnan, *et al.* The geological and geochemical characteristics of nephrites in Maxianshan, Gansu Province and their implication for raw material source of the Qijia Culture jades [J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni*, 2018, 57(2): 1.
- [7] 廖宗廷. 话说和田玉 [M]. 武汉: 中国地质大学出版社, 2014.
- LIAO Zongting. Said Hetian Yu [M]. Wuhan: China University of Geosciences Press, 2014.
- [8] 农佩臻, 周征宇, 赖萌, 等. 甘肃马街山软玉的宝石矿物学特征 [J]. *矿物学报*, 2019, 39(3): 327.
- NONG Peizhen, ZHOU Zhengyu, LAI Meng, *et al.* Gemological and mineralogical characteristics of nephrite from the Maxianshan area in Gansu Province, China [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2019, 39(3): 327.
- [9] LI P, LIAO Z, ZHOU Z. The residual geological information in Liangzhu jades: implications for their provenance [J]. *Proceedings of the Geologists' Association*, 2022, 133(3): 256.
- [10] 张勇, 柯捷, 陆太进, 等. 黄色石英质玉石中“水草花”的物质组成研究 [J]. *宝石和宝石学杂志*, 2012, 14(3):1.
- ZHANG Yong, KE Jie, LU Taijin, *et al.* Study on ingredients of dendrite pattern in yellow quartzite jade [J]. *Journal of Gem and Gemology*, 2012, 14(3): 1.
- [11] 汤超, 廖宗廷, 钟倩, 等. 新疆软玉仔料中黑色树枝状物质的拉曼光谱和显微结构特征 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2017, 37(2): 456.
- TANG Chao, LIAO Zongting, ZHONG Qian, *et al.* Raman spectra and microstructure characteristics of dendrite in Xinjiang nephrite gravel [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2017, 37(2): 456.