

玛瑙的结构、水含量和成因机制

陶明, 徐海军

(中国地质大学 地球科学学院, 湖北 武汉 430074)

摘要: 玛瑙是一种隐晶质硅质岩石, 主要由玉髓以及少量蛋白石、斜硅石和微晶石英等组成。其在世界各地分布广泛, 质地坚硬细腻、色彩鲜艳多样、纹理交错、造型千姿百态, 是一种平凡而美丽的宝石。本文结合国内外最新研究进展, 对玛瑙矿物的结构、水含量和成因机制进行了综合评述。玛瑙以纹带构造为特征, 其内部纹带花纹和化学组成呈韵律性变化, 并在不同观察尺度表征出来。因此, 玛瑙也被定义为条带状玉髓。然而, 多数玛瑙实际上是由纤维状玉髓、同心环带状玉髓、水平条带状玉髓、微晶石英和自形石英晶体等组成, 它们的相对含量与玛瑙的产地和形成过程密切相关。X射线衍射和电子背散射衍射(EBSD)测量数据揭示, 玛瑙中的硅质矿物多发生定向生长, 其中微晶石英 *a* 轴倾向于垂直韵律环带, *c* 轴则近似平行韵律环带。傅立叶变换红外光谱(FTIR)测量表明, 玛瑙含有少量分子水和羟基水, 并且总水含量随着硅质矿物结晶度提高而降低。至今实验室仍然无法合成玛瑙, 还不清楚玛瑙纹带构造的形成机制和过程。一种代表性假设认为, 玛瑙中的纹带源于硅质热液沉淀作用或者硅胶原位结晶作用。但是, 最近研究发现玛瑙纹带中共生矿物的结晶度、晶体取向和含水量具有系统差异, 揭示其形成过程可能与成岩序列密切相关。将实验岩石学与定量显微结构观察以及多种矿物微区分析测试手段有机结合, 深入研究玛瑙环带内部微量元素、水含量和晶体取向数据, 获得其系统性变化特征及其内部联系, 可以为玛瑙成因机制和形成过程研究提供重要数据支撑和关键性的约束条件。

关键词: 玛瑙; 石英; 玉髓; 结晶学取向; 水含量; 成因机制

中图分类号: P571; P575; P578.4⁺94

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2016)02-0333-11

Texture, water content and formation mechanism of agate

TAO Ming and XU Hai-jun

(School of Earth Sciences, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

Abstract: Agate, universally popular with infinitely variable appearance and color, contains a variety of silica polymorphs, amorphous and nanocrystalline silica, chalcedony and quartz. It is characterized by distinctive banded texture, and usually displays special rhythms with associated repetitive textures and compositions at different scales. Very often agate is simply defined as "banded chalcedony", and for most practical purposes this should be sufficient. However, microstructural and spectroscopic observations reveal that most agates, depending on their genesis, are mixed from fibrous chalcedony, wall-banded chalcedony, horizontally-banded chalcedony, microcrystalline quartz and euhedral crystalline quartz. X-ray diffraction and electron backscatter diffraction (EBSD) analyses indicate that most nanocrystalline and microcrystalline quartz in agate tends to grow with *a*-axes perpendicular to the growth substrate, typical of length-fast chalcedony. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) analysis reveals some molecular water and silanol group water in agate, with lower total water

收稿日期: 2015-08-07; 接受日期: 2016-01-22

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41272080, 41172070)

作者简介: 陶明(1991-), 男, 汉族, 硕士研究生, 主要从事显微构造研究, E-mail: ymingtao@sina.com; 通讯作者: 徐海军(1978-), 男, 副教授, 博士, 主要从事显微构造和大陆深部构造研究, E-mail: hj_xu@sina.com.

content in crystalline silica than in amorphous silica. Although agate is abundant worldwide, controversy surrounds the genesis of its characteristic banded textures and the consensus has not been achieved. A representative hypothesis suggests that the bands in agate are either from precipitation from siliceous hydrothermal influxes or by in situ crystallization of a silica gel. However, most of the recent literature indicates a viable model for the growth of chalcedony in agate based on diagenetic cycles reflected in the degree of crystallinity, crystallographic orientation and water content. Quantitative information on microstructural observations and micro-scale analyses with petrological experimental results will improve our understanding of the origin and formation processes of agate.

Key words: agate; quartz; chalcedony; crystallographic orientation; water content; formation mechanism

Fund support: Natural Science Foundation of China(41272080, 41172070)

玛瑙是玛瑙石的简称,因其具有特征纹带构造,形似马脑而得名。它是一种隐晶质硅质岩石,质地坚硬细腻、色彩鲜艳多样、纹带层次分明、造型千姿百态,是一种平凡而美丽的天然宝石,千百年来深受人们喜爱。玛瑙的主要化学成分为二氧化硅(SiO_2 , 通常占到 97.5% 左右,质量分数),同时含有少量水(一般为 1%~2%, Flörke *et al.*, 1982)以及铁、锌、镍、铬、钴、锰等多种微量元素。玛瑙中的主要矿物相为玉髓,同时混有蛋白石、显晶-微晶石英和斜硅石,以及少量方解石、白云石、绢云母、黄铁矿、赤铁矿、褐铁矿和针铁矿等副矿物(毛立音, 2006)。自然界中玛瑙在各种岩石中均有出现,但是主要产于火山喷出岩(Moxon and Reed, 2006),只有少量产于沉积岩(Götze *et al.*, 2009; Götze, 2011)。玛瑙广泛分布于世界各地,以印度和巴西玛瑙最为有名。中国玛瑙资源比较丰富,大部分省区都有产出,闻名中外的南京雨花石就是一种天然玛瑙。依据颜色、条纹变化、包裹体形态和光学特征等差异,可以将玛瑙分成诸多种类(才文博等, 2000)。

长期以来,人们利用光学显微镜、扫描电镜(SEM)、电子探针(EPMA)、透射电镜(TEM)、拉曼光谱、傅里叶变换红外光谱(FTIR)、X射线衍射、阴极发光(CL)和电子背散射衍射(EBSD)等多种方法,对玛瑙化学成分、矿物组成、环带结构、晶体取向、含水量及其赋存状态等开展了大量测试分析(Flörke *et al.*, 1982; Fallick *et al.*, 1985; Wang and Merino, 1990; Xu *et al.*, 1998; Moxon and Reed, 2006; Götze *et al.*, 2001a, 2001b, 2012; French *et al.*, 2013)。然而,至今实验室仍然无法合成玛瑙,还不清楚其特殊纹带构造的成因机制和形成过程。本文结合国内外最新研究进展,对玛瑙矿物组成、纹带结构、晶体取向、含水量及其赋存状态进行了综合评述。在此基础上,探讨了其可能的成因机制和形成

过程,并对今后的工作提出了建议。

1 硅质矿物类型及其特征

二氧化硅在低温下形成各种非晶质(non-crystalline)或晶质(crystalline)硅质矿物相,包括玉髓(chalcedony)、正玉髓(quartzine)、斜硅石(moganite)、欧珀(opal)和晶质石英(crystalline quartz)。Flörke 等(1991)主要依据形态学和显微结构差异,对非晶质和微晶质硅质矿物进行了系统分类描述(表1)。显晶石英与微晶石英的含水量为 0.5%~2.5%左右。其中,粗粒石英(mega-quartz)属于显晶质石英(crystalline quartz),通常为半自形-自形石英晶体形态,根据粒度差异可以细分为粗粒(>50 μm)和中粒(20~50 μm)石英两个亚类。细粒石英(fine-quartz, 简称 FQ)属于微晶石英(microcrystalline quartz),呈非自形粒状结构,颗粒度一般为 5~20 μm 。玉髓是纤维状纳米级微晶石英(nanocrystalline quartz),根据显微结构和光性差异可以细分为同心环带状玉髓(wall-lining chalcedony or wall-banded chalcedony, 简称 CH-w)、水平条带状玉髓(horizontally banded chalcedony, 简称 CH-h)和正玉髓(quartzine)。其中:同心环带状玉髓,颗粒度通常为 50~350 nm,负光性(length-fast),集合体呈平行纤维状或抛物线状,纤维束延长方向垂直环带壁;水平条带状玉髓,颗粒度约 100~200 nm,负光性,集合体呈放射球粒状;正玉髓,颗粒度约 100~200 nm,正光性(length-slow),集合体为抛物线状纤维束。蛋白石,宝石学名称为欧珀,是二氧化硅的水合物,依据结晶度差异分为微晶蛋白石和非晶质蛋白石两大类。非晶质蛋白石简称 Opal-A,含水量为 10%~12%,分为贵蛋白石和劣质蛋白石。其中:贵蛋白石为均匀的微球粒堆积,球粒粒度 1~8 μm ;劣质蛋白

表1 非晶质和微晶质二氧化硅矿物的命名法及其特征(据 Flörke *et al.*, 1991)Table 1 Nomenclature and characteristics of amorphous and microcrystalline silica minerals (after Flörke *et al.*, 1991)

晶体结构	种类	亚类	形态学特征	粒度	含水量
显晶质石英	粗晶石英	粗粒石英	显晶质形态	>50 μm	
		中粒石英		20~50 μm	
微晶石英	细粒石英		粒状	5~20 μm	0.5%~2.5%
		玉髓	同心环带	抛物线状纤维束(负光性)	
		水平条带	放射球粒状(负光性)	100~200 nm	
	正玉髓	抛物线状纤维束(正光性)	100~200 nm		
微晶蛋白石	Opal-C	负绿方英石	板状(负光性)	10~100 nm	1%~3%
	Opal-CT	正绿方英石	纤维状(正光性)	10~100 nm	3%~10%
		块状蛋白石	板状, 球状	1~10 μm	
非晶质蛋白石	Opal-A	贵蛋白石	均匀的微球粒堆积	1~8 μm	10%~12%
		劣质蛋白石	非均匀的微球粒堆积		

石, 非均匀的微球粒堆积。微晶蛋白石亚类中: 负绿方英石简称 Opal-C, 含水量 1%~3%, 颗粒度 10~100 nm, 负光性, 集合体呈板状; 正绿方英石简称 Opal-CT, 含水量 3%~10%, 颗粒度 10~100 nm, 正光性, 集合体呈纤维状; 块状蛋白石, 集合体呈板状或球状, 球粒粒度约 1~10 μm 。

玛瑙是一种低温硅质岩石, 主要矿物相为玉髓, 同时混有蛋白石、显晶-微晶石英和斜硅石, 以及少量方解石、白云石、绢云母、黄铁矿、赤铁矿和针铁矿等副矿物。显晶-微晶石英多呈自形柱状或非自形粒状, 玉髓和正玉髓呈纤维状, 通过光学显微镜和扫描电镜可以进行鉴别与区分。蛋白石按照结晶程度由低到高分为 Opal-A、Opal-CT、Opal-C 3 种亚类, 可以通过 X 射线衍射辨识 (Darragh *et al.*, 1966; Cady *et al.*, 1996; Ilieva *et al.*, 2007)。斜硅石属于 SiO_2 同质多像体, 单斜晶系, 空间群为 $I2/a$, 发现较晚 (Flörke, 1984; Miehe and Graetsch, 1992; Heaney, 1995), 直到 1999 年才被国际新矿物及矿物命名委员会 (CNMMN) 正式批准命名。单位晶胞尺度, 斜硅石可能为左形晶与右形晶的聚合体 (Miehe and Graetsch, 1992), 但是目前还不清楚其完整晶体形态。Heaney 等 (1992) 对全球 150 个样品的分析结果表明, 斜硅石在各种低温 SiO_2 聚合体中广泛存在。Heaney 等 (1995) 认为斜硅石含量与成岩环境密切相关, 例如非蒸发环境的硅质集合体中斜硅石含量一般为 5%~15%, 而自蒸发环境的硅质集合体中斜硅石含量可以高达 20%~85%。越来越多的研究表明, 斜

硅石在玛瑙中普遍存在, 其含量最高可达 85%, 并且与纹带结构有一定相关性 (Götze *et al.*, 1998)。

2 纹带结构

玛瑙具有特征纹带结构, 在肉眼、光学显微镜和电子显微镜观察尺度都清晰可见。这些纹带花纹主要源于玛瑙内部化学组成和微观结构的韵律性变化, 并通过透明度和颜色差异在不同尺度表征出来。纹带宽度与玛瑙形成条件密切相关, 有些样品单位厘米纹带数超过 200 条。实际上, 纹带结构被作为玛瑙的重要鉴定特征, 具有纹带花纹的隐晶质硅质岩石才能称为玛瑙, 没有纹带结构、颜色均一的隐晶质硅质岩石则只能称为玉髓。玛瑙主要产于火山岩裂隙和孔洞中, 其外形受成岩空间限制, 多呈球状、椭球状或者不规则块状, 内部常保留有孔洞 (图 1)。同心环带模拟玛瑙外表呈洋葱皮状, 层间距通常均匀分布, 同层颜色和厚度基本相同。其矿物组成主要为玉髓以及少量正玉髓、斜硅石和一些矿物包裹体, 几乎不含欧珀 (Heaney *et al.*, 1994), 而在同心环带内侧, 也就是孔洞中常发育有一圈自形石英晶体 (图 1、图 2a)。这种玛瑙外层玉髓到内部孔洞自形石英的变化特征, 构成了厘米尺度韵律 (Heaney and Davis, 1995), 可以重复出现。正交偏光镜下, 玉髓纤维在孔洞壁上以一系列生长点为中心向内呈放射状生长, 形成抛物线或放射状纤维束, 以平直的边界相接触, 并显示不同消光位 (图 2a)。顺着纤维

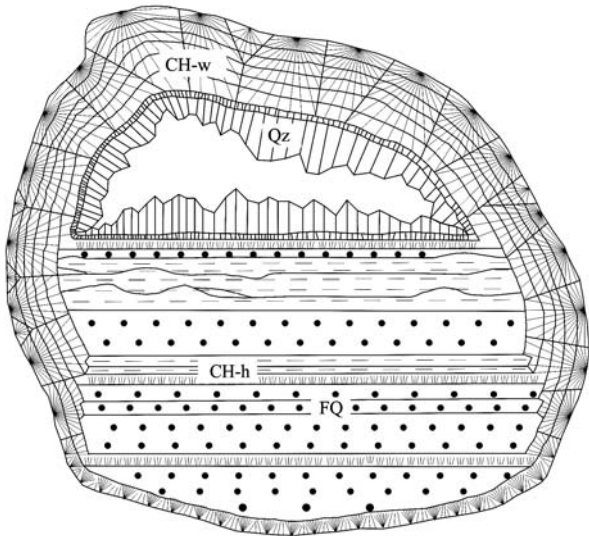


图 1 玛瑙结构示意图(据 Flörke *et al.*, 1982)

Fig. 1 Sketch of agate nodule (after Flörke *et al.*, 1982)

CH-w—同心环带状玉髓; CH-h—水平条带状玉髓;

FQ—微晶石英; Qz—自形晶体石英

CH-w—wall-banded chalcidony; CH-h—horizontally-banded chalcidony; FQ—microcrystalline quartz; Qz—euhedral crystalline

束延长方向,粒度逐渐增大,环带结构也逐渐清晰。玉髓纤维通常顺其纤维延伸方向出现周期性消光,相邻消光部分相连构成消光环带(图 2b)。消光环带周期在光学显微镜下可以有较大变化,但是透射电镜测量显示其平均宽度约 550 μm (Heaney *et al.*, 1994)。

玛瑙中有时会出现近似平行的平直纹带,形成水平条带状结构(图 1、图 2c)。这种结构并不常见,因为其最早发现于乌拉圭玛瑙中,所以又称为乌拉圭型条带。水平条带中的矿物组成相对而言要复杂一些,可以观察到中细粒石英、纤维状玉髓、斜硅石、欧泊和其它 SiO_2 矿物相(Moxon *et al.*, 2013)。与同心环带相比,水平条带中矿物结晶度较高,因而具有良好的透明度。水平条带与同心环带之间可以连续过渡,也可以表现为包围与被包围的关系,在水平条带与同心环带的接触部位有时可以见到溶蚀现象(图 2c)。Moxon 等(2013)认为水平条带的形成要先于同心环带,但二者间的包围和溶蚀接触关系表明实际情况

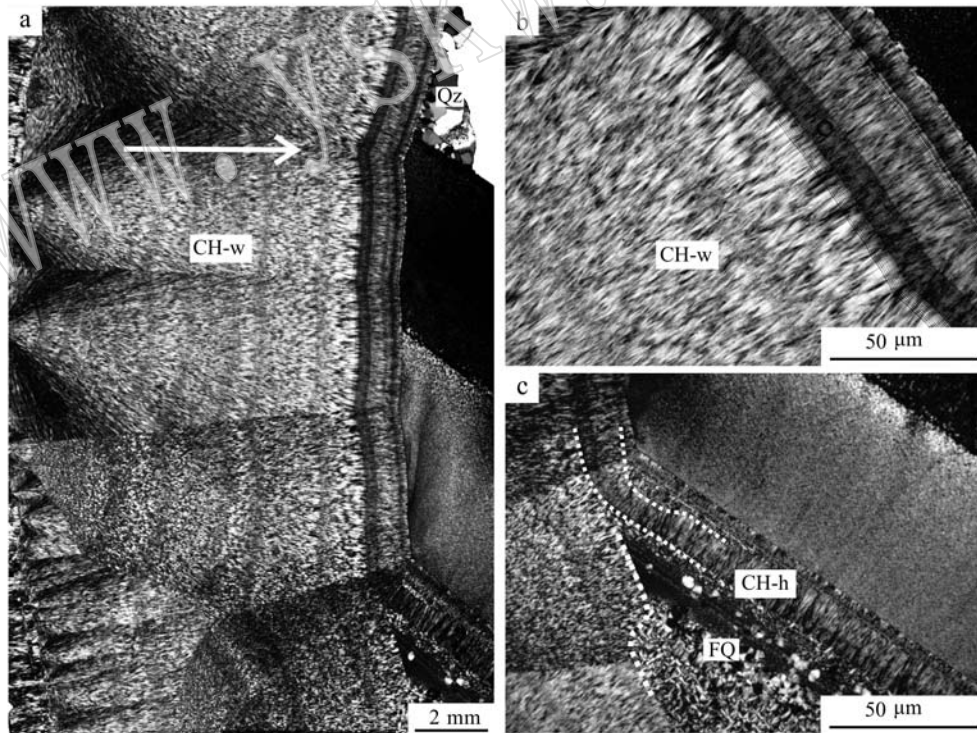


图 2 巴西玛瑙在正交偏光显微镜下显示纤维状玉髓、环带状玉髓、微晶石英和自形晶体石英

Fig. 2 Micrograph of Brazil agate in thin-section showing fibers of chalcidony and growth bands of chalcidony, microcrystalline quartz and euhedral crystalline quartz

a—玉髓纤维束沿玛瑙内壁向核心呈放射状生长,呈环带状结构特征; b—放大图像显示玉髓环带状生长结构; c—水平条带状玉髓和粒状微晶石英,缩写代号含义同图 1

a—fibers of chalcidony growing on agate wall, showing typical banded structure; b—growth bands of wall-banded chalcidony; c—banded structure of horizontally-banded chalcidony and microcrystalline quartz; abbreviations as for Fig. 1

可能要复杂得多。实际上,玛瑙中可以同时具有同心环带、水平条带、孔洞晶体石英和周期性玉髓纤维束等显微结构特征(图1),说明玛瑙内部纹带结构的形成具有非连续性,可能涉及多阶段复杂过程。

3 晶体取向

玛瑙中 SiO_2 主要结晶相为 α 石英,颗粒度变化范围从纳米级到毫米级,集合体呈纤维状、球粒状、放射状或晶簇状。长期以来,人们借助偏光显微镜、X射线衍射、选区电子衍射(selected-area electron diffraction)、TEM 和 EBSD 等多种方法开展大量测量分析,发现玛瑙内部显微结构非常复杂,石英晶体取向和拓扑结构特征与其集合体赋存状态密切相关。

依据消光特征和延长方向差异,玛瑙中的玉髓可以划分为负延性玉髓(length-fast chalcedony)和正延性玉髓(length-slow chalcedony)。负延性玉髓通常也简称为玉髓,在正交偏光显微镜下,顺着纤维集合体延长方向,呈韵律条带状消光。透射电镜观察发现,这些纤维实际上是由众多微细石英晶体组成的纤维状聚合体,晶粒粒度一般小于 500 nm (Flörk *et al.*, 1982; Heaney and Davis, 1995; Lu *et al.*, 1995; Cady *et al.*, 1998)。玉髓纤维中微晶石英延长方向垂直石英 c 轴方向,通常平行石英 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 或 $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 轴 (Correns and Nagelschmidt 1933; Braitsch, 1957; Frondel, 1978)。但是,不同晶粒的结晶学取向并不一致,存在一定角度的偏差 (Heaney *et al.*, 1994; Wahl *et al.*, 2002)。此外,玉髓纤维经常出现分裂特征,形成树枝状形态。选区电子衍射和 TEM 研究发现,玉髓内部存在许多纳米级特殊域状结构,包括斜硅石域和密集巴西双晶边界 (Graetsh *et al.*, 1987; Heaney *et al.*, 1994; Cady *et al.*, 1998)。玉髓可以出现在同心环带和水平环带中,但是其显微组构有差异 (Miche *et al.*, 1984): 水平环带中的玉髓是由相对紧密堆积的球粒组成,球粒呈放射纤维状,光学显微镜下石英 c 轴双晶扭曲不可见;同心环带中的玉髓含有少量微晶或雏晶,多呈平行束状纤维,光学显微镜下石英 c 轴顺着纤维长轴方向产生扭曲,产生规律性带状消光(图2a)。Cady 等(1998)通过大量 X 射线衍射和 TEM 研究指出,纤维状石英普遍发育巴西双晶,玉髓条带中的纤维状石英则具有特征螺旋扭曲结构,但是单个条带

末端螺旋扭曲一般不发育。实际上,玛瑙中顺着玉髓纤维延伸方向,结晶度、颗粒粒度和杂质元素含量都具有周期性环带变化特征 (Heaney and Davis, 1995)。例如,微量元素剖面研究显示,高含量 Al 与正玉髓和非扭曲纤维有关,而扭曲纤维石英 Al 含量相对较低 (Cady *et al.*, 1998)。因此,一些学者分析指出,这种周期性消光环带是玉髓纤维中扭曲与非扭曲晶体平衡结构的外在反映,而扭曲晶体的形成很可能与螺位错或杂质阳离子密切相关 (Frondel, 1978; McLaren and Pitkethly, 1982; Merino *et al.*, 1995; Comer and Ortoleva, 2007)。

正延性玉髓(length-slow chalcedony)简称正玉髓(quartzine),晶体延长方向平行石英 c 轴,在正交偏光镜下表现为正光性。与负延性玉髓相比,正玉髓一般结晶度较高,集合体常呈纤维状或放射球粒状,消光环带一般不明显。正玉髓内部形成一系列亚畴域,亚畴域之间彼此镶嵌构成地板状 (Wahl *et al.*, 2002),畴域之间具有方形的孔隙 (Cady *et al.*, 1998)。高分辨透射电镜(HRTEM)研究发现,正玉髓在晶胞尺度发育密集巴西双晶边界 (Cady *et al.*, 1998; Xu *et al.*, 1998)。这种巴西双晶可以看作左、右形石英以面堆垛而成,很可能源于早期过饱和二氧化硅溶液非平衡快速结晶作用,而不是由玛瑙中先存斜硅石相变而来 (Xu *et al.*, 1998)。

微晶石英主要出现在水平条带或同心环带玉髓中(图2c, 3a, 3b),呈近等粒状或片柱状集合体,颗粒度变化范围从亚微米级到微米级。EBSD 测量结果显示,这些石英晶体具有非常强的结晶学优选方位 (Michibayashi and Imoto, 2012; French and Worden, 2013),即石英 a 轴垂直环带壁、 c 轴平行玉髓环带方向随机分布形成大圆环带(图3)。近年来对深埋藏砂岩研究发现,在碎屑石英颗粒与微晶石英胶结物之间存在一层玉髓,微晶石英 c 轴方向平行碎屑石英颗粒表面 (French, 2012; Worden *et al.*, 2012; French and Worden, 2013)。此外,有些天然玛瑙内部具有孔洞,在孔洞壁上常发育有晶簇状石英(图2a),形成水晶玛瑙聚宝盆。本文的 EBSD 测量结果显示,这些晶簇状石英也具有明显的结晶学优选方位,多数石英 c 轴方向近似平行孔洞壁。最近,Michibayashi 等(2012)利用活塞圆筒高温高压合成装置对天然玛瑙开展退火实验,发现退火过程中形成的石英结晶学优选方位和形态优选方位受控于初始石英晶体取向。上述结果表明,玛瑙中微晶和

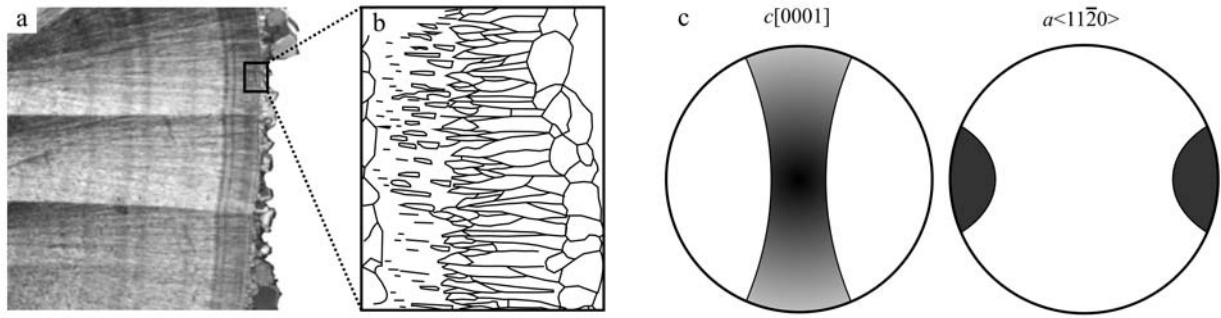


图 3 玛瑙带状微晶石英结晶学取向示意图(改自 French and Worden, 2013)

Fig. 3 Crystallographic orientation of banded microcrystalline quartz in agate measured by EBSD (modified after French and Worden, 2013)

a—玛瑙环带构造; b—玉髓环带中的微晶石英示意图; c—玛瑙微晶石英 c 轴和 a 轴结晶学优选方位等面积下半球投影

a—banded structure of agate; b—schematic diagram showing microcrystalline quartz within chalcedony bands; c—low hemisphere equal area projections showing the c and a -axes orientations of microcrystalline quartz in agate

晶簇石英很可能继承了玉髓中纤维石英的晶体取向,说明其形成晚于早期非晶质蛋白石和隐晶质玉髓。

4 水含量及其赋存状态

玛瑙中含有少量水,按照其赋存状态大致可以分为 3 类(Pelto, 1956; Frondel, 1982): ① 孔隙或裂隙中的分子水,结合度较弱,低温下($100\sim 200^{\circ}\text{C}$)就可以释放出来; ② 内表面羟基水,主要赋存在纤维颗粒边界、晶体缺陷或位错等位置,结合度较高; ③ 石英晶体内部结构水,具有特征红外光谱谱峰,结合度非常牢固。实际情况下,不同类型分子水和结构水往往以不同比例同时共存。红外光谱是测量矿物微区水含量最常用方法,可以通过 OH 吸收峰谱图有效区分结构水与分子水,从而获得玛瑙中水的赋存状态和百分含量。图 4 展示了玛瑙中典型红外吸收谱图,其中 $3585\sim 3590\text{ cm}^{-1}$ 附近尖锐吸收峰反映结构水, $3240\sim 3430\text{ cm}^{-1}$ 处宽缓谱峰主要反映分子水。玛瑙中 SiO_2 形成多种矿物相,具有不同的结晶度、颗粒度和纤维结构特征,其对应红外吸收峰有明显差异(Flörke *et al.*, 1982; French and Worden, 2013): 非晶质 SiO_2 谱峰宽缓,吸收峰强,反映其含有较多分子水和结构水; 玉髓谱峰形态与非晶质 SiO_2 谱峰相似,但是吸收强度明显降低,反映其结晶度增加导致含水量下降; 显晶质石英谱峰平缓,没有明显分子水和结构水吸收峰,反映其内部水含量很低。

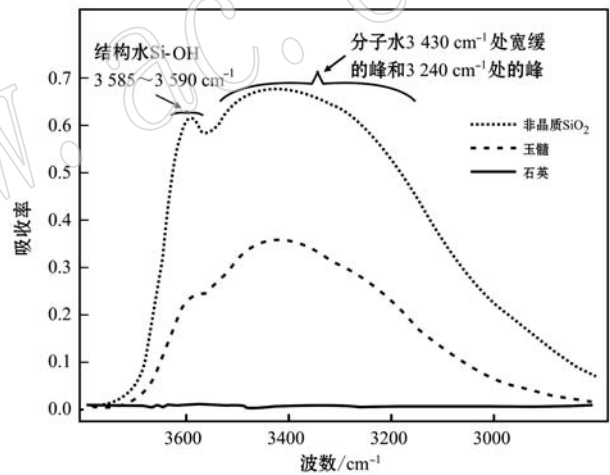


图 4 玛瑙中不同二氧化硅矿物相的典型红外吸收谱图
(据 French and Worden, 2013)

Fig. 4 Typical absorption spectra of different silica phases in agate measured by Fourier transform infrared spectroscopy
(after French and Worden, 2013)

Graetsch(1994)发现,欧珀和玉髓的密度和水含量具有一定负相关性,含水量一般随着密度增大而降低(图 5a)。玉髓含水量最低,一般 $< 2\%$; 欧珀含水量变化范围很大,通常在 $1.5\% \sim 9\%$ 之间。欧珀按照结晶程度由低到高分为 Opal-C 3 种亚类(表 1),其中 Opal-A 和 Opal-CT 含水量明显高于 Opal-C,说明含水量随着欧珀结晶度增高呈逐渐降低趋势。Flörke 等(1991)对欧珀、玉髓和微晶石英中结构水与分子水的含量进行了统计分析,发现二者之间没有明显的相关性(图 5b)。玉髓中分子水含量在 $0.5\% \sim 1.5\%$ 之间,结构水含量在 $0.2\% \sim 1.0\%$ 之

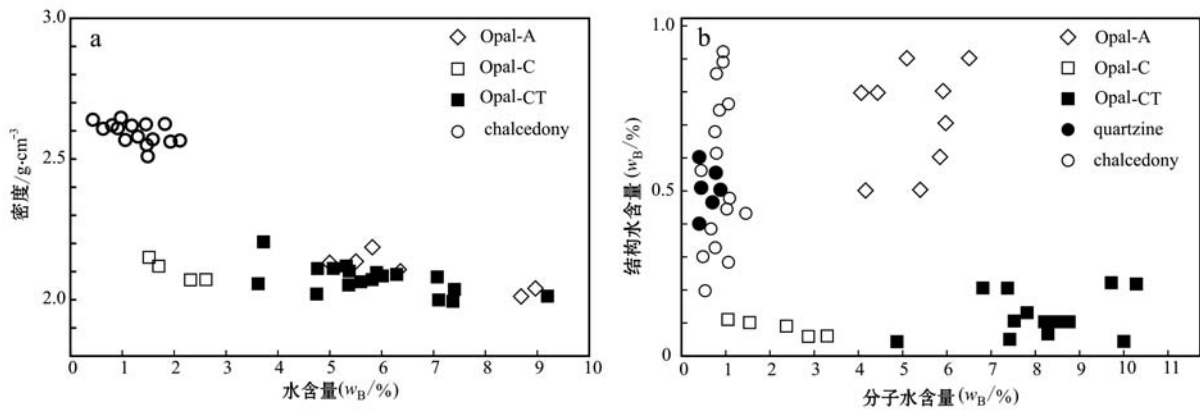


图5 非晶质和微晶硅质矿物的水含量及其赋存状态

Fig. 5 Water in micro- and non-crystalline silica minerals

a—欧珀和玉髓的水含量与密度的对应关系(据 Graetsch, 1994); b—欧珀、玉髓和微晶石英中结构水与分子水的含量(据 Flörke *et al.*, 1991)

a—densities of non-crystalline opal, microcrystalline opals and microcrystalline quartz versus the total water content (after Graetsch, 1994);

b—concentrations of molecular water and silanol group water in micro- and non-crystalline silica minerals (after Flörke *et al.*, 1991)

间,分子水含量通常稍高于结构水含量。正玉髓中分子水与结构水含量基本相当,其总含水量一般低于玉髓。Opal-C中分子水含量在1.0%~3.5%之间,结构水含量通常<0.1%;Opal-CT中分子水含量在5%~11%之间,结构水含量通常<0.3%,稍高于Opal-C。相比之下,Opal-A中分子水含量在4%~7%之间,结构水含量通常在0.5%~1.0%之间,其总含水量介于Opal-C和Opal-CT之间。红外光谱测量结果显示,玛瑙中的总含水量在1%~2%之间,但是含水量及其赋存状态与纹带结构密切相关(Flörke *et al.*, 1982)。玛瑙中的水含量通常随着结晶度和颗粒度增加而降低,并且随内部环带结构展现出规律性变化。French等(2013)在单一环带中识别出结晶度序列,即玉髓-A(非晶质硅和纳米晶体石英)→玉髓-MQ(微晶石英)→显晶质石英,发现上述序列中水含量呈依次降低趋势。非晶质硅和纳米晶体石英中具有相对较高的无序晶体结构或晶体缺陷,可能是导致含水量相对较高的主要原因(Flörke *et al.*, 1982; Graetsch *et al.*, 1985)。由此可见,水是玛瑙形成过程中的关键因素之一,很可能直接参与并导致玛瑙特征环带结构的形成。

5 形成机制

玛瑙最引人注目之处在于其内部特殊纹带结构,从肉眼、光学显微镜到电子显微镜尺度,都可以观察到其韵律性变化特征。人们很早就给予玛瑙浓

厚兴趣,对于其形成机制的研究探讨至少可追溯到18世纪(Brückmann, 1773)。近40年来,多种测试方法和先进仪器被广泛应用到玛瑙相关研究之中,积累了大量岩相学、矿物学、地球化学、同位素、水含量和显微结构等研究数据(Flörke *et al.*, 1982; Fallick *et al.*, 1985; Wang and Merino, 1990, 1995; Heaney, 1993; Merino *et al.*, 1995; Heaney and Davis, 1995; Moxon, 1996; Cady *et al.*, 1998; Xu *et al.*, 1998; Götze *et al.*, 2001a, 2012; French and Worden, 2013)。然而,至今未能搞清楚玛瑙的成因机制和形成过程,对其形成温度和流体化学组成等还存在争议。

5.1 温度

玛瑙相关研究中,形成温度历来是一个关键问题。一般认为,玛瑙形成温度与其产出环境有关。沉积岩中玛瑙的形成可能涉及成岩作用,形成温度较低(Fallick *et al.*, 1985; Harris, 1989)。火山岩孔洞或裂隙中玛瑙的形成可能涉及热液作用,形成温度较高(Moxon, 1996)。一些实验研究发现,适当提高温度有利于人工玉髓的合成,例如下列成功实验的温压条件分别为:400℃、0.034 GPa(White and Corwin, 1961); >400℃(Flörke, 1972); 100~300℃、0.3 GPa(Oehler, 1976)。然而,人工合成实验往往需要提高温度以提高晶体生长速率,从而缩短实验时间,所以上述实验温度很可能偏高(Heaney, 1993)。

天然玛瑙的形成过程非常复杂,直接测量其形

成温度非常困难。Götze 等(2001a)分析指出:玉髓是非平衡结晶产物,石英 Al 温度计不适用;显晶质石英很可能源于残余硅质溶液近平衡状态结晶,适于用石英 Al 温度计,测量温度范围在 50~200℃,可以近似代表玛瑙形成温度。氧同位素是一种较为有效的方法,在玛瑙研究中经常被采用。例如, Fallick 等(1985)以产自苏格兰火山岩中的玛瑙为研究对象,通过氢氧同位素,推断其形成温度在 50℃左右。Götze 等(2009)采集了美国蒙大纳州 Dryhead 地区沉积岩中的玛瑙,通过氧同位素研究,推断其形成温度 < 120℃。Götze 等(2001a)系统采集了全球 18 个产地的玛瑙样品,围岩涉及酸性、中性和基性火山岩,年龄跨度从前寒武纪到第四纪,通过稳定氧同位素研究,揭示玛瑙的形成温度范围 50~250℃。

5.2 流体

多数学者认为玛瑙的形成与流体密切相关,其环带结构很可能源于富硅热液的结晶作用(Flörke *et al.*, 1982; Fallick *et al.*, 1985; Heaney and Davis 1995; Götze *et al.*, 2012)。玛瑙中通常含有少量粘土矿物、沸石、方解石、萤石、氧化物和流体包裹体,说明流体成分比较复杂,至少包含有 H₂O、CO₂ 和 HF(Götze *et al.*, 2012)。其中,水作为流体主要成分,以分子水(H₂O)和结构水(Si-OH)形式赋存,总量大约 1%~2%(Flörke *et al.*, 1982)。Fallick 等(1985)对苏格兰火山岩中的玛瑙开展研究,发现玛瑙与火山岩围岩的氢、氧同位素比值存在明显差异,说明玛瑙中的流体很可能受到火山活动后期低温热液和大气降水的综合影响。Götze 等(2001b)研究指出,许多火山岩中产出的玛瑙与围岩具有相似的稀土元素分布特征,说明形成玛瑙的物质主要来自火山围岩。红外光谱测量结果显示,玛瑙中的水含量通常随着结晶度和颗粒度增加而降低,随玛瑙内部环带结构展现出规律性变化(Flörke *et al.*, 1982; Götze *et al.*, 2012)。一种解释认为,非晶质硅和纳米晶体石英中具有相对较高的无序晶体结构或晶体缺陷,因而容易赋存更多水(Flörke *et al.*, 1982; Graetsch *et al.* 1985)。最近, French 等(2013)研究发现非晶质硅和纳米-微米晶体石英具有相似的 H₂O 和 Si-OH 峰值比率,说明结晶度增加并不会消耗结构水同时产生更多流体包裹体,也就是说玛瑙中的流体包裹体并不是由结构水简单转换而来。上述研究表明,玛瑙中的流体成分复杂,涉及多种来源,流体本身参与形成环带结构,同时呈现环

带状变化特征。

5.3 玛瑙的形成模式

尽管天然玛瑙在世界各地广泛分布,然而至今实验室仍然无法合成玛瑙,对其成因机制和形成过程还存在很大争议。一种代表性观点认为,玛瑙是从热液流体直接沉淀形成(Flörke *et al.*, 1982; Heaney and Davis 1995)。这种模型假设早期硅质流体的硅饱和度和微量元素含量具有系统性差异,不同硅质矿物呈环带结构状结晶沉淀,例如硅饱和度相对较低的溶液产生低缺陷晶体石英沉淀,硅饱和度和度较高的溶液则形成非晶质硅沉淀;另一种代表性观点认为,玛瑙是由早期非晶质硅胶沉淀物通过自组织的方式在成岩过程逐渐结晶生长而成(Wang and Merino, 1990, 1995; Merino *et al.*, 1994, 1995)。这种自组织(self-organization)模型假设早期硅胶含有一些微量元素,成岩过程中通过自组织扩散和差异结晶生长作用形成条带状结构,而结晶前缘受杂质阳离子促进快速生长形成非稳态纤维状玉髓。微区成分测量数据显示,微量元素在玛瑙内部呈震荡环带状规律分布,符合自组织理论模型(Nicolis and Prigogine, 1977)。例如,晕彩玛瑙中高缺陷玉髓、细粒石英和低缺陷粗粒石英呈震荡环带分布,形成 Ostwald-Liesegang 结晶循环,其内部微量元素含量也呈现规律性震荡分布,并在 3 种观察尺度展示出来,其中肉眼尺度周期为厘米级别,光学显微镜尺度周期约 700 μm,透射电镜观察尺度周期约 0.2 μm(Heaney and Davis 1995)。Wang 等(1990, 1995)也发现玛瑙内部含水量、化学成分和结构具有相关性,并呈现周期性重复特征,其中扭曲玉髓纤维 Al 含量相对较高,非扭曲玉髓纤维 Al 含量相对较低。Moxon 等(2013)详细对比了玛瑙水平条带与同心环带中斜硅石含量、晶粒粒度以及水含量,发现水平条带中的斜硅石和水含量偏低,而晶粒粒度却大于同心环带。作者将之解释为后期脱水作用促使斜硅石向玉髓转化,同时导致粒度及结构的有序度随着时间不断增加,并进一步提出玛瑙形成过程中“欧珀→斜硅石→玉髓→石英”的转化序列。Merino 等(1994, 1995)提出玛瑙形成于封闭体系,其物质成分来源于早期硅质团块,是边部向核心自组织结晶生长的结果。然而,氢、氧同位素测量数据显示,玛瑙形成过程中很可能受到火山活动后期低温热液和大气降水的综合影响(Fallick *et al.*, 1985)。Moxon 等(2006)测量发现,玛瑙中的水在形成后的 400 Ma

内会发生持续性丢失,直至稳定在 0.4% 左右。此外,玛瑙内部矿物相和结构非常复杂,同心环带、水平环带和孔洞中石英结晶度、颗粒大小和含水量等有明显差异(图 1,图 2)。Xu 等(1998)分析指出,玛瑙内部细粒密集纤维晶体源于非平衡结晶过程中高密度成核,很可能形成于过饱和二氧化硅水溶液;石英晶簇则是近平衡结晶产物,很可能形成于后期弱饱和和二氧化硅水溶液。一些学者分析认为,玛瑙环带结构的形成受二氧化硅溶解度限制,单次富硅流体不足以形成周期性韵律环带,必定涉及多次流体注入事件(Flörk *et al.*, 1982; Lee, 2007)。上述研究表明,玛瑙的形成历史很可能是多阶段的,涉及多期复杂过程。

本文基于历史文献资料,绘制了玛瑙环带构造可能的形成过程示意图(图 6)。玛瑙初始物质主要为非晶质二氧化硅水合物,例如非晶质蛋白石或硅胶团块,同时含有铁、锌、镍、铬、钴、锰等多种微量元素(图 6a)。低温条件下(50~250℃),非晶质二氧化硅水合物逐渐脱水,体积缩小,密度增大,二氧化硅

水溶液达到过饱和状态, SiO_2 向洞壁运移并以外壁为基盘非平衡快速结晶成核,形成纤维状集合体。与此同时,一些微量元素阳离子发生自组织扩散,并沉淀在纤维石英晶体中,共同形成环带结构(图 6b)。早期,高浓度 SiO_2 使得晶体成核速率大、结晶速度快、粒度细小、晶格缺陷多,主要形成同心环带状玉髓纤维或水平条带状玉髓。晚期,玛瑙内部可能出现孔洞,一些石英晶簇沿着孔洞壁生长,形成水晶玛瑙聚宝盆(图 6c)。同心环带或水平环带形成过程中,溶液中 SiO_2 被快速消耗,当扩散速率无法弥补 SiO_2 消耗时,结晶面附近 SiO_2 浓度下降,成核速率降低、粒度变大、晶格缺陷减少,从而形成不同结晶度和颗粒度的震荡环带(图 6d)。在晶体成核生长的过程中,为降低体系自由能,玉髓纤维延长方向垂直石英晶体 c 轴,形成结晶学优选方位和形态优选方位(图 6e)。当然,玛瑙形成过程受初始化学组成、流体、温度和压力等多种因素综合影响,其实际形成过程可能要复杂得多。

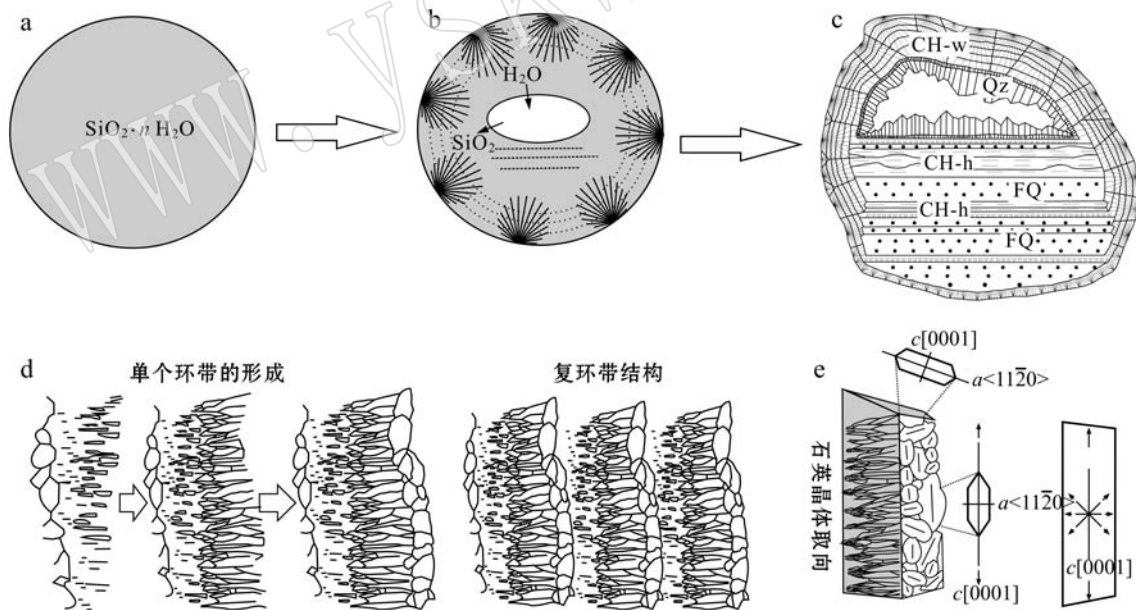


图 6 玛瑙环带构造可能的形成过程示意图

Fig. 6 Schematic diagram showing possible formation mechanism of banded structure of agate

a—玛瑙初始物质主要为非晶质二氧化硅水合物; b—二氧化硅的水合物脱水,硅质矿物例如玉髓等开始沿着玛瑙壁结晶,呈放射状生长,同时伴随同心环带和水平条带的形成; c—典型玛瑙环带构造; d—玛瑙环带结构自组织形成过程示意图(据 French and Worden, 2013); e—玛瑙环带结构中微晶石英的结晶学取向示意图(改自 Worden *et al.*, 2012)

a—amorphous hydrous silica as precursor of agate; b—during early diagenesis, silica minerals such as chalcedony growing radially around wall of agate, forming wall-banded and horizontally-banded structures; c—typical banded structure of agate; d—schematic diagram showing growth mechanism of individual and multiple bands in agate (after French and Worden, 2013); e—model showing crystallographic orientation of microcrystalline quartz within banded chalcedony in agate (modified after Worden *et al.*, 2012)

6 结语

玛瑙是一种隐晶质硅质岩石,主要由玉髓以及少量蛋白石、斜硅石和微晶石英等组成。玛瑙以纹带构造为特征,其内部纹带花纹和化学组成呈韵律性变化,在肉眼、光学显微镜和透射电镜等不同观察尺度均表现为周期性震荡环带特征。 a 石英是玛瑙中主要结晶相,以纤维状玉髓、同心环带状玉髓、水平条带状玉髓、微晶石英和自形石英晶体等形式存在。近年来研究发现,玛瑙纹带中共生矿物的结晶度、晶体取向和含水量具有系统差异,揭示其形成过程可能与成岩序列密切相关。傅立叶变换红外光谱(FTIR)测量表明,玛瑙含有少量分子水和羟基水,并且总水含量随着硅质矿物结晶度提高而降低。X射线衍射和电子背散射衍射(EBSD)测量数据揭示,玛瑙中的硅质矿物多发生定向生长,其中微晶石英 a 轴倾向于垂直韵律环带,形成明显的结晶学优选方位和形态学优选方位。一般认为玛瑙特殊纹带结构源于硅质热液沉淀作用或者硅胶原位结晶作用,但是目前还不清楚其成因机制和形成过程。测量玛瑙环带内部微量元素、水含量和结晶学取向数据,获得其系统性变化特征及其内在联系,可以为上述问题的解决提供重要数据支撑。此外,利用热液实验培养玉髓纤维、开展蛋白石或者玛瑙退火实验,也可以提供重要参考数据和启示。

References

- Braitsch O. 1957. Über die natürlichen Faser- und Aggregation-stypen beim SiO_2 , ihre Verwachsungsformen, Richtungsstatistik und Doppelbrechung[J]. *Heidelb Beitr Mineral Petrogr*, 5: 331~372.
- Brückmann U F B. 1773. Abhandlung von Edelsteinen[M]. Waisenhaus-Buchhandlung, Braunschweig.
- Cady S L, Wenk H R and Downing K H. 1996. HRTEM of microcrystalline opal in chert and porcelanite from the Monterey Formation, California[J]. *American Mineralogist*, 81(11~12): 1 380~1 395.
- Cady S L, Wenk H R and Sintubin M. 1998. Microfibrous quartz varieties: characterization by quantitative X-ray texture analysis and transmission electron microscopy[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 130(3): 320~335.
- Cai Wenbo and Tian Jun. 2000. Classification of agate[J]. *China Non-Metallic Mining Industry Herald*, 16(4): 29~31 (in Chinese).
- Comer J and Ortoleva P. 2007. Coexistence of twisted and untwisted crystals: An impurity/structural order model with implications for agate patterns[J]. *American Mineralogist*, 92(11~12): 1 952~1 957.
- Correns C W and Nagelschmidt G. 1933. über Föserbau und Optische Eigenschaften von Chakzedon: Zeitschr[J]. *Kristallographie*, 85: 199~213.
- Darragh P J, Gaskin A J, Terrell B C, *et al.* 1966. Origin of precious opal[J]. *Nature*, 209(5 018): 13~16.
- Fallick A E, Jocelyn J, Donnelly T, *et al.* 1985. Origin of agates in volcanic rocks from Scotland[J]. *Nature*, 313(6 004): 672~674.
- Flörke O W. 1972. Transport and deposition of SiO_2 with H_2O under supercritical conditions[J]. *Kristall und Technik*, 7: 159~166.
- Flörke O W, Kohler-Herbertz B, Langer K, *et al.* 1982. Water in microcrystalline quartz of volcanic origin: Agates[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 80(4): 324~333.
- Flörke O W. 1984. Moganite, a new microcrystalline silica mineral[J]. *Neues Jahrbuch für Mineralogie- Abhandlungen*, 149: 325~336.
- Flörke O W, Graetsch H, Martin B, *et al.* 1991. Nomenclature of micro- and non-crystalline silica minerals, based on structure and microstructure[J]. *Neues Jahrbuch für Mineralogie-Abhandlungen*, 163: 19~42.
- French M. 2012. Quartz growth: understanding porosity-preserving microcrystalline quartz through EBSD, TEM, and NanoSIMS examination of low temperature silica[D]. Liverpool: University of Liverpool.
- French M W, Worden R H and Lee D R. 2013. Electron backscatter diffraction investigation of length-fast chalcedony in agate: implications for agate genesis and growth mechanisms[J]. *Geofluids*, 13(1): 32~44.
- French M W and Worden R H. 2013. Orientation of microcrystalline quartz in the Fontainebleau Formation, Paris Basin and why it preserves porosity[J]. *Sedimentary Geology*, 284~285: 149~158.
- FrondeL C. 1978. Characters of quartz fibers[J]. *American mineralogist*, 63(1~2): 17~27.
- FrondeL C. 1982. Structural hydroxyl in chalcedony (type B quartz)[J]. *American Mineralogist*, 67(11~12): 1 248~1 257.
- Götze J, Nasdala L, Kleeberg R, *et al.* 1998. Occurrence and distribution of "moganite" in agate/chalcedony: a combined micro-Raman, Rietveld, and cathodoluminescence study[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 133(1): 96~105.
- Götze J, Plotze M, Tichomirowa M, *et al.* 2001a. Aluminium in quartz as an indicator of the temperature of formation of agate[J]. *Mineralogical Magazine*, 65(3): 407~413.
- Götze J, Tichomirowa M, Fuchs H, *et al.* 2001b. Geochemistry of agates: a trace element and stable isotope study[J]. *Chemical Geology*, 175(3): 523~541.
- Götze J, Möckel J, Kempe U, *et al.* 2009. Characteristics and origin of agates in sedimentary rocks from the Dryhead area, Montana, USA [J]. *Mineralogical Magazine*, 73(4): 673~690.
- Götze J. 2011. Agate-fascination between legend and science[A]. Zenz J. *Agates III*[C]. 1Bode-Verlag, Lauenstein, Germany, 9~133.
- Götze J, Schrön W, Möckel R, *et al.* 2012. The role of fluids in the

- formation of agates[J]. *Chemie der Erde- Geochemistry*, 72(3): 283~286.
- Graetsch H, Flörke O W and Miehe G. 1985. The nature of water in chalcedony and opal-C from Brazilian agate geodes[J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 12(5): 300~306.
- Graetsch H, Flörke O W and Miehe G. 1987. Structural defects in microcrystalline silica[J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 14(3): 249~257.
- Graetsch H. 1994. Structural characteristics of opaline and microcrystalline silica minerals[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 29: 209~232.
- Harris C. 1989. Oxygen-isotope zonation of agates from Karoo volcanics of the Skeleton Coast, Namibia[J]. *American Mineralogist*, 74, 476~481.
- Heaney P J and Post J E. 1992. The widespread distribution of a novel silica polymorph in microcrystalline quartz varieties [J]. *Science*, 255(5 043): 441~443.
- Heaney P J. 1993. A proposed mechanism for the growth of chalcedony [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 115(1): 66~74.
- Heaney P J, Veblen D R and Post J E. 1994. Structural disparities between chalcedony and macrocrystalline quartz[J]. *American Mineralogist*, 79(5~6): 452~460.
- Heaney P J and Davis A M. 1995. Observation and origin of self-organized textures in agates[J]. *Science*, 269(5 230): 1 562~1 565.
- Heaney P J. 1995. Moganite as an indicator for vanished evaporites—a testament reborn [J]. *Journal of Sedimentary Research Section A- Sedimentary Petrology and Processes*, 65(4): 633~638.
- Ilieva A, Mihailova B, Tsintsov Z, *et al.* 2007. Structural state of microcrystalline opals: A Raman spectroscopic study [J]. *American Mineralogist*, 92(8~9): 1 325~1 333.
- Lee D R. 2007. Characterization of silica minerals in a banded agate: implications for agate genesis and growth mechanisms[Z]. Master thesis, University of Liverpool, 1~18.
- Lu T, Zhang X, Sunagawa I, *et al.* 1995. Nanometre scale textures in agate and Beltane opal[J]. *Mineralogical Magazine*, 59(394): 103~109.
- Mao Liyin. 2006. The formation of the colors and circular bands of agate [J]. *Resources Environment & Engineering*, 20(2): 126~128(in Chinese with English abstract).
- McLaren A C and Pitkethly D R. 1982. The twinning microstructure and growth of amethyst quartz[J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 8(3): 128~135.
- Merino E, Wang Y and Deloule E. 1994. Genesis of banded, fibrous, and twisted quartz by “catalysis”, unstable crystallization fronts, and substitution: self-organization in agates[J]. *Mineralogical Magazine*, 58: 597~598.
- Merino E, Wang Y and Deloule E. 1995. Genesis of agates in flood basalts: twisting of chalcedony fibers and trace-element geochemistry [J]. *American Journal of Science*, 295(9): 1 156~1 176.
- Michibayashi K and Imoto H. 2012. Grain growth kinetics and the effect of crystallographic anisotropy on normal grain growth of quartz [J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 39(3): 213~218.
- Miehe G, Graetsch H and Florke O W. 1984. Crystal structure and growth fabric of length-fast chalcedony[J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 10: 197~199.
- Miehe G and Graetsch H. 1992. Crystal structure of moganite: a new structure type of silica[J]. *European Journal of Mineralogy*, 4(4): 693~706.
- Moxon T. 1996. *Agate: Microstructure and Possible Origin*[J]. Terra Publications, Auckland, Doncaster.
- Moxon T and Reed S J B. 2006. Agate and chalcedony from igneous and sedimentary hosts aged from 13 to 3 480 Ma: a cathodoluminescence study[J]. *Mineralogical Magazine*, 70(5): 485~498.
- Moxon T, Petrone C M and Reed S J B. 2013. Characterization and genesis of horizontal banding in Brazilian agate: an X-ray diffraction, thermogravimetric and electron microprobe study[J]. *Mineralogical Magazine*, 77(3): 227~248.
- Nicolis G and Prigogine I. 1977. *Self-Organization in Non-equilibrium Systems*[M]. Wiley, New York.
- Oehler J H. 1976. Hydrothermal crystallization of silica gel[J]. *Geological Society of America Bulletin*, 87: 1 143~1 152.
- Pelto C R. 1956. A study of chalcedony[J]. *American Journal of Science*, 254(1): 32~50.
- Wahl C, Miehe G and Fuess H. 2002. TEM characterisation and interpretation of fabric and structural degree of order in microcrystalline SiO₂ phases[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 143(3): 360~365.
- Wang Y and Merino E. 1990. Self-organizational origin of agates: Banding, fiber twisting, composition, and dynamic crystallization model [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54(6): 1 627~1 638.
- Wang Y and Merino E. 1995. Origin of fibrosity and banding in agates from flood basalts[J]. *American Journal of Science*, 295(1): 49~77.
- White J F and Corwin J F. 1961. Synthesis and origin of chalcedony[J]. *American Mineralogist*, 46: 112~119.
- Worden R H, French M W and Mariani E. 2012. Amorphous silica nanofilms result in growth of misoriented microcrystalline quartz cement maintaining porosity in deeply buried sandstones[J]. *Geology*, 40(2): 179~182.
- Xu H, Buseck P R and Luo G F. 1998. HRTEM investigation of microstructures in length-slow chalcedony[J]. *American Mineralogist*, 83(5~6): 542~545.

附中文参考文献

- 才文博, 田 军. 2000. 玛瑙的分类[J]. *中国非金属矿工业导刊*, 16(4): 29~31.
- 毛立音. 2006. 玛瑙颜色和纹环带形成的机理[J]. *资源环境与工程*, 20(2): 126~128.