

# 尼日利亚锌尖晶石的宝石矿物学及包裹体特征研究

陈仪方<sup>1,2</sup>, 金雪萍<sup>3</sup>, 刘子琪<sup>1,2</sup>, 周征宇<sup>1,2,4</sup>, 郑浚豪<sup>1,2</sup>, 管琪韵<sup>1,2</sup>, 陈琦<sup>3</sup>

(1. 同济大学 海洋地质国家重点实验室, 上海 200092; 2. 同济大学 海洋与地球科学学院, 上海 200092;  
3. 同济大学 人文学院, 上海 200092; 4. 同济大学 宝石及工艺材料实验室, 上海 200092)

**摘要:** 采用常规宝石学测试、电子探针、单晶X射线衍射和拉曼光谱等方法,深入分析了尼日利亚锌尖晶石的常规宝石学特征、化学成分、晶体结构以及包裹体特征。尼日利亚锌尖晶石呈完好的八面体晶形,强玻璃光泽、半透明,相对密度为4.48~4.61,折射率为1.792~1.794,紫外荧光灯下呈惰性。通过电子探针测试,计算其化学式为 $Zn_{(0.87\sim0.92)}Fe_{(0.06\sim0.07)}Al_{(1.98\sim2.01)}O_4$ 。单晶X射线衍射揭示其为立方晶系、空间群 $Fd\bar{3}m$ ,晶胞参数 $a=8.089(2)\text{\AA}$ ,四面体键长 $T-O=1.953(4)\text{\AA}$ ,八面体键长 $M-O=1.9129(19)\text{\AA}$ 。锌尖晶石的特征拉曼吸收峰位于 $418\text{ cm}^{-1}$ 和 $659\text{ cm}^{-1}$ ,分别对应 $E_g$ 模式、高频 $T_{2g(3)}$ 模式。包裹体研究显示锌尖晶石含有多种矿物包体,包括闪锌矿、钠长石、白云母、石英、绿柱石、锆石和硅铍石,结合前人研究认为尼日利亚锌尖晶石形成于富Li、Cs、Rb、Be和Ta等元素的花岗伟晶岩中。

**关键词:** 锌尖晶石; 宝石学; 矿物学; 包裹体特征

中图分类号: P578.4<sup>+</sup>6

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2024)03-0619-11

## Gem mineralogy and inclusion characteristics of gahnite from Nigeria

CHEN Yi-fang<sup>1,2</sup>, JIN Xue-ping<sup>3</sup>, LIU Zi-qi<sup>1,2</sup>, ZHOU Zheng-yu<sup>1,2,4</sup>, ZHENG Jun-hao<sup>1,2</sup>, GUAN Qi-yun<sup>1,2</sup>  
and CHEN Qi<sup>3</sup>

(1. State Key Laboratory of Marine Geology, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. College of Ocean and Earth Sciences, Tongji University, Shanghai 200092, China; 3. College of Humanities, Tongji University, Shanghai 200092, China;  
4. Laboratory of Gemstone and Process Materials, Tongji University, Shanghai 200092, China)

**Abstract:** The conventional gemological properties, chemical composition, crystal structure, and inclusions composition and characteristics of the Nigerian gahnite were analyzed in depth by conventional gemological testing, electron probe, single crystal X-ray diffraction, and Raman spectroscopy. The gahnite exhibits well-preserved octahedral crystal morphology, strong vitreous luster, and semi-transparency, with a relative density ranging from 4.48 to 4.61 and a refractive index of 1.792 to 1.794, displaying inert fluorescence under ultraviolet light. The electron probe analysis determined its chemical formula as  $Zn_{(0.87\sim0.92)}Fe_{(0.06\sim0.07)}Al_{(1.98\sim2.01)}O_4$ . Single-crystal X-ray diffraction revealed a cubic crystal system with space group  $Fd\bar{3}m$ , lattice parameter  $a=8.089(2)\text{\AA}$ , tetrahedral bond length  $T-O=1.953(4)\text{\AA}$ , and octahedral bond length  $M-O=1.9129(19)\text{\AA}$ . Characteristic Raman absorption peaks for gahnite were identified at  $418\text{ cm}^{-1}$  and  $659\text{ cm}^{-1}$ , corresponding to the  $E_g$  mode and high-frequency  $T_{2g(3)}$  mode, respectively. Raman spectroscopy of inclusions confirmed the presence of various minerals in gahnite, including sphalerite, albite, muscovite, quartz, beryl, zircon, and phenacite. Combined with previous studies, it is

收稿日期: 2024-01-24; 接受日期: 2024-03-18; 编辑: 尹淑萍

基金项目: 国家自然科学基金项目(49772096); 上海市科委项目(18DZ2281300)

作者简介: 陈仪方(2000- ),女,硕士研究生,海洋科学专业,岩石学、矿物学研究方向, E-mail: chenyi4288@tongji.edu.cn; 通讯作者:  
周征宇(1978- ),男,汉族,博士,副教授,主要从事岩石学、矿物学及矿床学研究, E-mail: 06058@tongji.edu.cn。

believed that gahnite in Nigeria is formed in granite-pegmatite rich in Li, Cs, Rb, Be and Ta.

**Key words:** gahnite; gemology; mineralogy; inclusion characteristics

**Fund support:** National Natural Science Foundation of China (49772096); Project of Shanghai Science and Technology Commission (18DZ2281300)

尖晶石族矿物成分复杂,通用化学式为  $AB_2X_4$ , A 和 B 通常为二价和三价阳离子。根据最新的尖晶石超族分类和命名规则(Bosi *et al.*, 2019),尖晶石超族的 56 种矿物根据 X(X=O/S/Se)元素的不同被分为氧尖晶石族、硫尖晶石族和硒尖晶石族,各族中再根据阳离子电荷排列组合细分出亚族。尖晶石超族中化学成分可能出现不同的组合,其组成的变化经常以 A-B-X 三元系统描述。设定 X=O 即简化为二元系统 A-B,再设定 B=Al 就得到铝尖晶石亚族 A(Al)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>。铝尖晶石亚族按成分可划分为贵尖晶石 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、铁尖晶石 FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、锌尖晶石 ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、锰尖晶石 MnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 等矿物种。氧尖晶石族的晶体结构可以描述为<sup>T</sup>A<sup>M</sup>B<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,是由略微扭曲的氧原子组成的立方紧密堆积结构,A 和 B 阳离子分别占据四面体配位 T 位点的 1/8 和八面体配位 M 位点的 1/2,氧阴离子与 3 个 M 位点阳离子和 1 个 T 位点阳离子组成四次配位,这种多面体排列方式形成了高对称空间群  $Fd\bar{3}m$ 。

锌尖晶石(gahnite)具有立方对称性,化学式为 ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,在变质岩和伟晶岩中结晶(Barthelmy, 2012)。天然锌尖晶石矿物颜色有蓝绿色、灰绿色、深绿色、绿黑色和蓝黑色,相对密度 4.0~4.6,亚透明至不透明,常见自形晶,晶体表面或解理面存在平行线,摩氏硬度 7.5~8,无荧光,无磁性,条痕为灰色。自然界中极少观察到纯端员的锌尖晶石矿物,国内曾于新疆阿尔泰矿区的含铍伟晶岩中发现墨绿色粒状锌尖晶石,该矿物经化学成分计算与理论式吻合,确认为锌尖晶石,并进行了 X 射线衍射分析与红外光谱测试(张如柏, 1981)。新疆可可托海及湖南幕阜山伟晶岩绿柱石的熔融包裹体经电子探针分析存在锌尖晶石,其在熔融包裹体中以子矿物的形式存在,具有早期岩浆性质(李兆麟等, 1999)。山东孟家屯岩组的绿泥石化石英岩薄片中也曾发现被黑云母包裹的锌尖晶石,其化学成分经电子探针确定(杜利林等, 2003)。以上国内仅见报道的一些接近理想成分的富锌尖晶石矿物,主要化学成分均为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZnO 和 FeO,其中 ZnO 质量分数均在 35% 左

右,另外含有 MgO、MnO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等微量元素组分。

近年来国际市场出现了来自尼日利亚的蓝色贵尖晶石,但有学者认为是锌尖晶石的宝石品种(Boehm and Laurs, 2018; Hain and Sun, 2019),其折射率高达 1.791,相对密度 4.180~4.292。有学者通过加热实验(Stephan *et al.*, 2022)认为尼日利亚锌尖晶石呈深蓝色的原因在于 Co<sup>2+</sup>、Fe<sup>2+</sup>以及少量 Fe<sup>3+</sup>的结合。本文采用常规宝石学测试、电子探针测试、单晶 X 射线衍射测试和拉曼光谱测试对尼日利亚锌尖晶石的常规宝石学特征、化学成分、晶体结构和包裹体特征进行了研究,旨在确定其矿物学归属及特征,并探讨其成因,进而为蓝色尖晶石的产地溯源提供理论依据。

## 1 地质背景

尼日利亚的宝石品种很多,主要有海蓝宝石、祖母绿、蓝宝石、红宝石、托帕石、碧玺、锆石、石榴子石和尖晶石等。尼日利亚主要地质单元组成见图 1,主要由古生代和前寒武纪变质基底、白垩纪-新近纪沉积以及多个侏罗纪环状岩浆杂岩组成(Nuhu George, 2009; 曹亮等, 2022)。大多数宝石出现在基底杂岩和较年轻花岗岩的伟晶岩和石英脉中。

Jackson(1982)指出尼日利亚卡杜纳州(Kaduna)的 Wamba-Jemaa 地区(当地称为 Gidan Wiya)西北 3.2 km 处的一个伟晶岩复合体中,产出宝石级的蓝色锌尖晶石八面体晶体。该伟晶岩宽 18 m,南北走向,围岩为深色条带状片麻岩,主要组成矿物为石英、白云母和钠长石,并含钽铁矿和黑色电气石。该地区的其他伟晶岩中还产出深绿色不透明的锌尖晶石。

## 2 样品与测试

收集尼日利亚锌尖晶石样品共 8 颗(图 2),由产地矿主提供,样品编号依次为 G01~G08。

采用宝石学显微镜、折射仪、单板天平(静水称

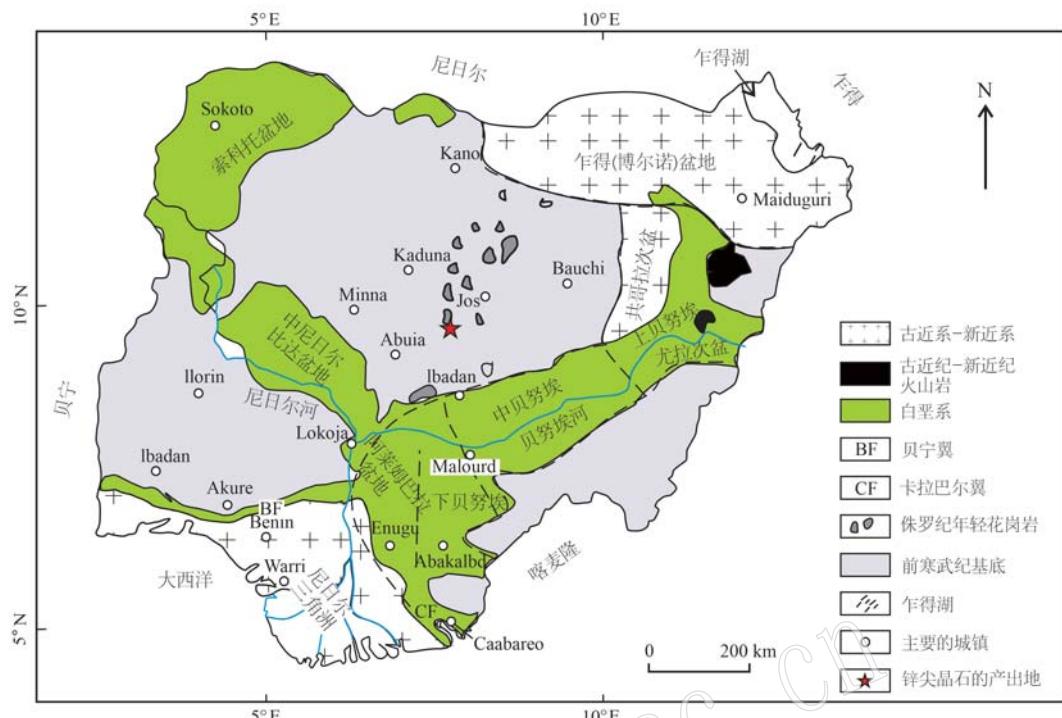


图1 尼日利亚的地质简图(修改自 Nuhu George, 2009)

Fig. 1 Geological schematic map of Nigeria (after Nuhu George, 2009)

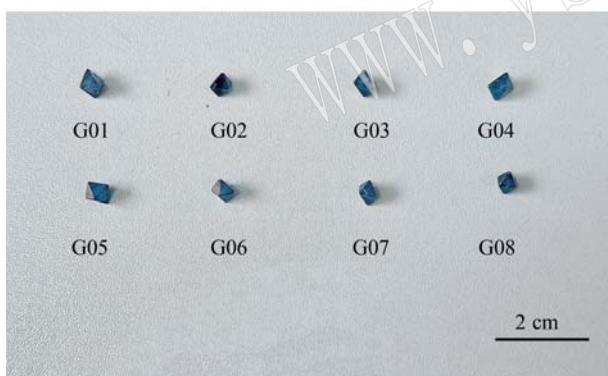


图2 尼日利亚锌尖晶石样品

Fig. 2 Gahnite samples from Nigeria

重法)、紫外荧光灯观察样品的常规宝石学特征。

采用日本电子公司型号为 JEOL JXA-8230 的电子探针显微分析仪定量分析样品的矿物主量元素。加速电压 15 kV, 电子束流 10 nA, 电子束斑直径 5  $\mu\text{m}$ 。采用天然和人工合成的矿物或者氧化物作为标样, 数据处理采用 ZAF 校正方法。

采用布鲁克公司型号为 Bruker D8 Quest 的单晶 X 射线衍射仪分析样品的晶体结构, 该设备采用 CPAD 技术 PHOTON II 探测器、混合模式技术的 PHOTON III 光子计数探测器与封闭靶 X 射线光源,

并带有晶体学分析软件 APEX5。测试靶钼靶, 测试温度 296 K, 数据采集范围  $8^\circ \leq 2\theta \leq 72^\circ$ , 使用化学等价物的半经验值方法对数据进行吸收校正。为获得精确的晶体结构数据, 需要对相关参数进行最优化, 使结构模型与实验数据最吻合, 这一过程称为结构精修(陈小明等, 2003)。利用可视化软件 Vesta 3.5.8 绘制晶体结构图。

采用法国 Horiba 公司的 LabRAM HR Evolution 型高分辨拉曼光谱仪进行拉曼光谱测试, 激发光源 532 nm, 功率 50 mW, 共焦针孔 120  $\mu\text{m}$ , 光栅刻线密度 600 gr/mm, 测量范围 100~1 600  $\text{cm}^{-1}$ , 采集时间 15 s, 累计次数 3, 测试前使用硅片校正。利用软件 Origin 2021 绘制拉曼光谱图。

### 3 结果与分析

#### 3.1 常规宝石学特征

尼日利亚锌尖晶石的晶体呈完好的八面体晶形, 原始晶体放大观察可见晶面三角形蚀痕和生长座(图 3), 强玻璃光泽, 半透明, 相对密度 4.48~4.61, 折射率 1.792~1.794, 紫外荧光灯下为惰性。

晶体抛光后利用宝石显微镜采用透射光对其内

部进行观察,可见固体包裹体在锌尖晶石中出现,包裹体尺寸多数在50~300 μm不等(图4),主要有闪

锌矿、钠长石、白云母和石英。其中红色闪锌矿呈溶蚀粒状分布,有的具浑圆状外观;钠长石晶形完好,边

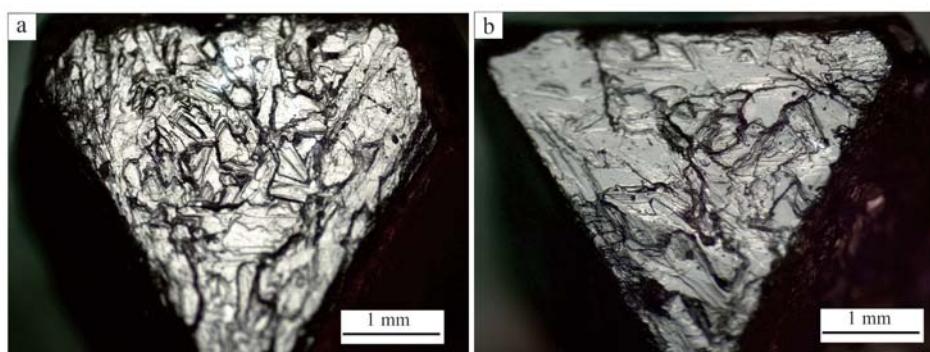


图3 锌尖晶石晶面三角形蚀痕和三角形生长座

Fig. 3 Triangular etchings and triangular growth seats of gahnite crystal face

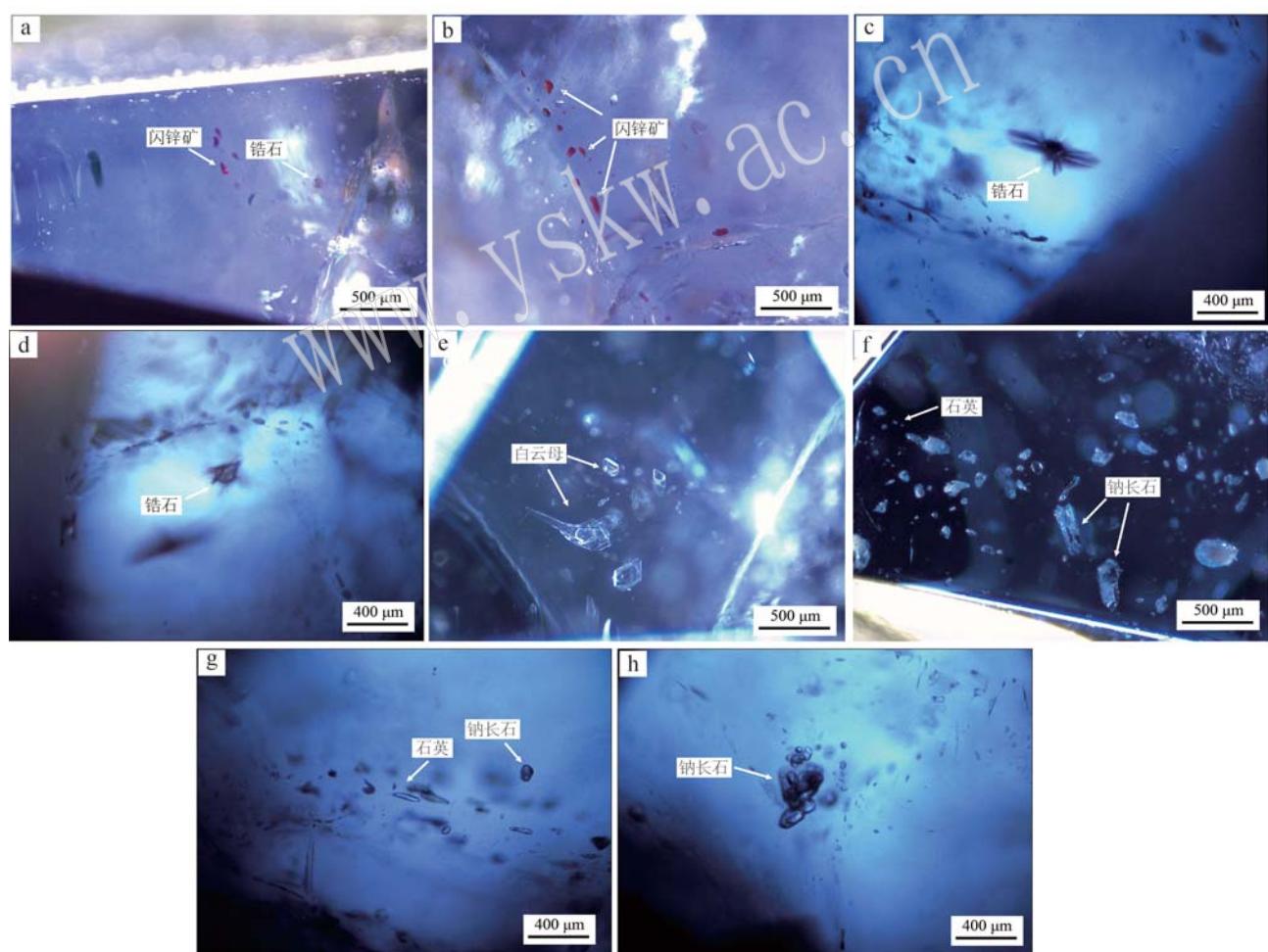


图4 锌尖晶石中的固体包裹体

Fig. 4 Solid inclusions in gahnite

a—红色溶蚀状闪锌矿与棕黄色粒状锆石; b—红色溶蚀状闪锌矿; c、d—粒状锆石及其应力晕; e—六边形无色片状白云母;

f—溶蚀状石英及柱状钠长石; g—溶蚀状石英及粒状钠长石; h—双晶状钠长石

a—red corroded sphalerite and brown-yellow granular zircon; b—red corroded sphalerite; c, d—granular zircon and its stress halo; e—hexagonal colorless sheet muscovite; f—corroded quartz and columnar albite; g—corroded quartz and granular albite; h—twin-crystal albite

缘棱角分明,未见溶蚀,可见双晶;白云母分布也较为普遍,多呈无色透明,晶体呈六边形片状,完全解理;无色透明的石英形态各异,多呈溶蚀外观。

个别样品中还出现一些特殊的矿物包体,包括

被应力晕包裹的棕黄色锆石,截面呈六边形的柱状绿柱石以及短柱状硅铍石。另外,锌尖晶石中存在流体包裹体,有的呈负晶形,有的呈薄膜状及液滴状(图5)。负晶内可见圆形气泡,气液两相界线清晰。

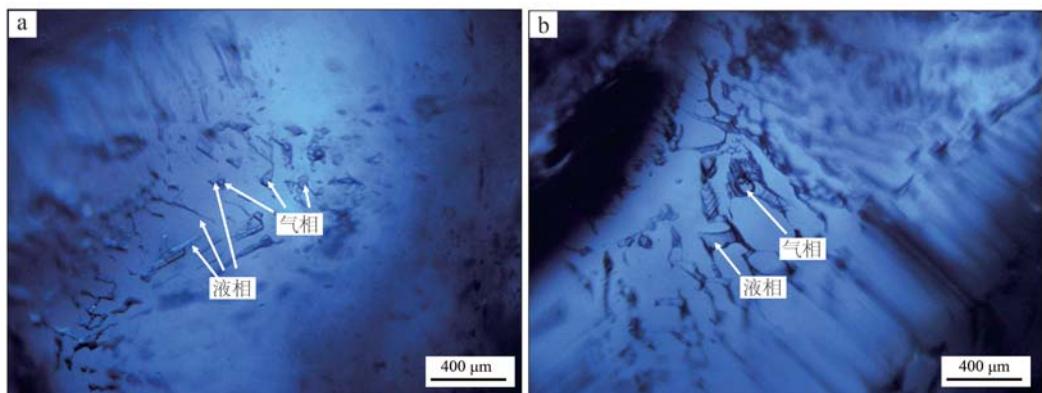


图5 锌尖晶石中的流体包裹体

Fig. 5 Fluid inclusions in gahnite

### 3.2 化学成分特征

8颗锌尖晶石的电子探针测试结果见表1,其主

要化学成分为 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 和 $\text{FeO}$ 。利用氧原子计算法( $\text{O}=4$ )分析8颗锌尖晶石的阳离子与其各端员含

表1 尼日利亚锌尖晶石(G01~G08)EPMA测试及计算结果  
Table 1 EPMA test and calculation results of Nigerian gahnite (G01~G08)

编号	G01	G02	G03	G04	G05	G06	G07	G08
不同氧化物含量( $w_{\text{B}}/\%$ )								
$\text{Al}_2\text{O}_3$	55.13	56.08	56.24	55.39	56.88	55.29	55.27	55.85
$\text{ZnO}$	40.95	40.39	40.18	41.26	39.37	40.46	40.37	39.95
$\text{FeO}$	2.39	2.25	2.33	2.23	2.22	2.31	2.23	2.79
$\text{Na}_2\text{O}$	1.33	1.10	1.29	1.34	1.34	1.24	1.44	1.27
$\text{MgO}$	0.05	0.04	0.04	0.06	0.08	0.04	0.05	0.09
$\text{CoO}$	0.00	0.02	0.00	0.02	0.03	0.00	0.01	0.02
$\text{MnO}$	0.05	0.01	0.01	0.07	0.02	0.07	0.01	0.10
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	0.03	0.00	0.02	0.05	0.06	0.01	0.00	0.03
$\text{CuO}$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	0.04	0.00
$\text{SiO}_2$	0.03	0.05	0.05	0.06	0.06	0.03	0.02	0.05
$\text{K}_2\text{O}$	0.00	0.00	0.00	0.03	0.02	0.00	0.01	0.02
$\text{CaO}$	0.00	0.00	0.02	0.03	0.00	0.01	0.02	0.00
总量	99.96	99.94	100.16	100.53	100.11	99.46	99.46	100.16
阳离子数								
Zn	0.920	0.901	0.894	0.922	0.872	0.911	0.909	0.891
$\text{Fe}^{2+}$	0.061	0.057	0.059	0.057	0.056	0.059	0.057	0.071
Mg	0.002	0.002	0.002	0.003	0.004	0.002	0.002	0.004
Mn	0.001	0.000	0.000	0.002	0.000	0.002	0.000	0.003
<sup>T</sup> A 占位含量	0.985	0.960	0.955	0.983	0.931	0.973	0.968	0.968
Al	1.982	2.003	2.002	1.980	2.015	1.992	1.991	1.993
<sup>M</sup> B 占位含量	1.982	2.003	2.002	1.980	2.015	1.992	1.991	1.993
各端员含量( $x_{\text{B}}/\%$ )								
锌尖晶石( $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ )	93.45	93.85	93.62	93.80	93.57	93.58	93.87	92.00
铁尖晶石( $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ )	6.21	5.94	6.16	5.76	5.99	6.08	5.90	7.31
贵尖晶石( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ )	0.23	0.17	0.20	0.27	0.39	0.16	0.21	0.42
锰尖晶石( $\text{MnAl}_2\text{O}_4$ )	0.12	0.03	0.02	0.18	0.04	0.18	0.02	0.27

量,化学式为 $Zn_{(0.87\sim0.92)}Fe_{(0.06\sim0.07)}Al_{(1.98\sim2.01)}O_4$ 。 $ZnAl_2O_4$ 端员含量为92.00%~93.87%,属于较纯的锌尖晶石,另外含5.94%~7.31%的 $FeAl_2O_4$ 、0.17%~0.42%的 $MgAl_2O_4$ 和0.02%~0.27%的 $MnAl_2O_4$ 。

### 3.3 晶体结构特征

根据A、B阳离子在尖晶石结构中分布的具体情况,引入反转参数*i*(*i*定义为T位点上B三价阳离子的比例)并定义结构式为<sup>T</sup>(A<sub>1-i</sub>B<sub>i</sub>)<sup>M</sup>(A<sub>i</sub>B<sub>2-i</sub>)O<sub>4</sub>,据此将尖晶石结构分为正尖晶石型、反尖晶石型以及混合型。正尖晶石型的T位点被二价阳离子占据,M位点被三价阳离子占据;反尖晶石的T位点被三价阳离子占据,M位点则被1个二价和1个三价阳离子占据(Bosi *et al.*, 2012, 2019)。一般认为,由于Zn<sup>2+</sup>对四面体位点的强烈偏好限制(O'Neill and Dollass, 1994; Popovic *et al.*, 2009; Ardit *et al.*, 2012),Zn<sup>2+</sup>恒定地占据T位点,锌尖晶石都是正尖晶石。光谱研究(Halenius *et al.*, 2010)也证实锌尖晶石的Zn<sup>2+</sup>和Al<sup>3+</sup>阳离子分别只在T位点和M位点上存在,表现出完全有序的阳离子分布。

采用单晶X射线衍射仪对尼日利亚锌尖晶石碎块进行晶体结构测试,X射线衍射数据和精修参数见表2,精修相关参数R(int)由所有等效衍射点之间差的统计平均值计算,R1基于结构因子F<sub>0</sub>算出,wR2基于测量强度F<sup>2</sup>算出。R(int)数值越小(0.01~0.05),表明等效衍射点的强度在实验误差范围内越趋于相等;一般用衍射数据精修出正确结构后,R1值小于0.05,wR2值小于0.15。R值越小,不仅说明所获晶体结构是正确的,也表明衍射数据的质量越高。另外,如果权重方案合适且结构正确,拟合优度值接近于1(陈小明等,2003)。由X射线衍射数据推出的锌尖晶石晶体结构见图6。

### 3.4 包裹体拉曼光谱特征

为避免锌尖晶石拉曼光谱吸收峰对包裹体拉曼光谱测试的影响,在测试包裹体之前需要先对主晶进行测试。样品G01~G08的拉曼谱图见图7。

一般氧化物尖晶石群的简正振动模式为A<sub>1g</sub>+E<sub>g</sub>+3T<sub>2g</sub>+5T<sub>1u</sub>+T<sub>1g</sub>+2A<sub>2u</sub>+2E<sub>u</sub>+2T<sub>2u</sub>,其中A<sub>1g</sub>+E<sub>g</sub>+3T<sub>2g</sub>为5种拉曼活性振动模式,5T<sub>1u</sub>则具有红外活性(Hofmeister and Chopelas, 1991)。尼日利亚锌尖晶石的特征拉曼谱峰显示了尖晶石相5种拉曼活性模式中的4种。样品均具有明显的418、659 cm<sup>-1</sup>特征拉曼谱峰,分别属于E<sub>g</sub>模式、高频T<sub>2g(3)</sub>模式,另外

表2 锌尖晶石的X射线衍射数据和精修参数  
Table 2 X-ray diffraction data and refinement parameters of Gahnite

参数	结果
X射线衍射数据	
晶体尺寸/mm	0.120×0.100×0.080
化学经验式	$Zn_{0.40}Fe_{1.60}Al_{16}O_{32}$
分子量	1 452.752
晶系	立方晶系
空间群	$Fd\bar{3}m$
晶胞参数/ $\text{\AA}$	$a=8.089(2)$ , $\alpha=90^\circ$ $b=8.089(2)$ , $\beta=90^\circ$ $c=8.089(2)$ , $\gamma=90^\circ$
晶胞体积/ $\text{\AA}^3$	529.2(5)
密度/g·cm <sup>-3</sup>	4.554
单位晶胞中所含分子个数	$Z=1$
四面体键长/ $\text{\AA}$	$T-O=1.953(4)$
八面体键长/ $\text{\AA}$	$M-O=1.9129(19)$
$T-U_{11}/\text{\AA}^2\times10^3$	4(1)
$M-U_{11}/\text{\AA}^2\times10^3$	4(1)
$M-U_{12}/\text{\AA}^2\times10^3$	1(1)
$O-U_{11}/\text{\AA}^2\times10^3$	4(1)
$O-U_{12}/\text{\AA}^2\times10^3$	0(1)
精修参数	
数据范围	$8^\circ \leq 2\theta \leq 72^\circ$
温度/K	296(2)
辐射源/ $\text{\AA}$	Mo-K $\alpha$ : 0.710 73
吸收系数/mm <sup>-1</sup>	9.031
总标度因子	$F(000)=698$
指数范围	$-12 \leq h \leq 9$ $-5 \leq k \leq 9$ $-13 \leq l \leq 3$
反射收集次数	420
吸收矫正方法	化学等价物的半经验值方法
结构精修方法	基于 $F^2$ 的最小二乘法
数据/限制/参数	83/0/7
合并残差	$R(\text{int})=0.035$ 6
拟合优度	$Gof=1.452$
差异指数	$R1=0.035$ 2
加权差异指数	$wR2=0.089$ 8
消光参数	无引用值
差异峰值/e· $\text{\AA}^{-3}$	0.655; -1.490

在198、509 cm<sup>-1</sup>位置存在小峰,分别属于低频T<sub>2g(1)</sub>和中频T<sub>2g(2)</sub>模式。 $ZnAl_2O_4$ 的拉曼光谱中,Zn<sup>2+</sup>主要作用于低于250 cm<sup>-1</sup>的低频部分,高于250 cm<sup>-1</sup>的部分则主要受O和Al的影响,且O的贡献大于Al(López-Moreno *et al.*, 2011),故上述418、659 cm<sup>-1</sup>处的拉曼谱峰均由[AlO<sub>6</sub>]八面体的Al—O弯曲振动引起,为锌尖晶石的特征拉曼谱峰,需要在包裹体拉曼光谱分析中排除。

通过与RRUFF标准数据库的比较,使用拉曼光谱对包裹体进行了物相鉴定(图8),确认尼日利亚

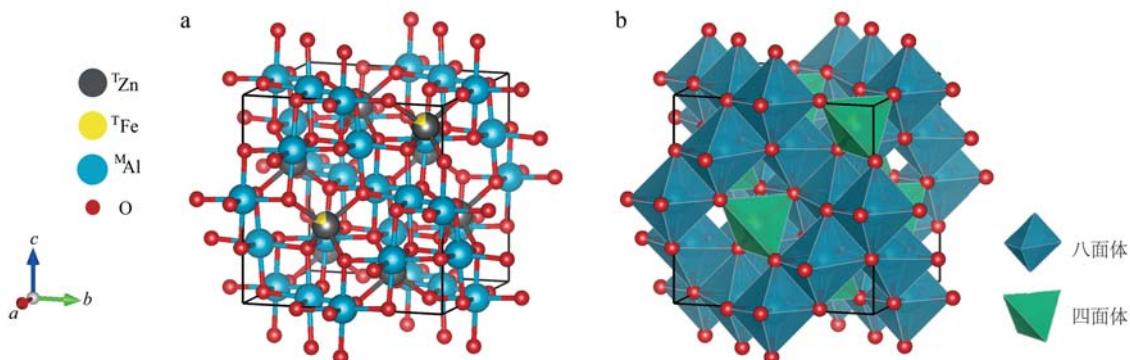


图 6 锌尖晶石的晶体结构

Fig. 6 Crystal structure of gahnite

a—球棍模型; b—多面体模型; 立方体晶胞轮廓为黑色

a—ball-and-stick model; b—polyhedral model; the outline of the cube cell is black

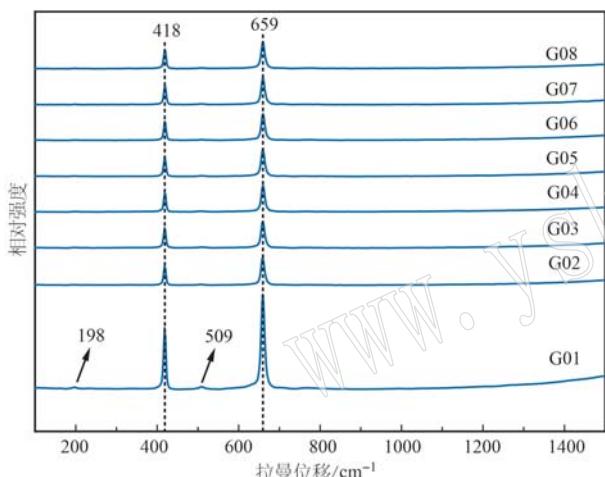


图 7 锌尖晶石的拉曼光谱

Fig. 7 Raman spectra of gahnite

锌尖晶石中的包裹体矿物有闪锌矿、钠长石、白云母、石英、绿柱石、锆石和硅铍石。

闪锌矿包裹体(图 8a)显示了闪锌矿的 2 种典型光学特征即纵向光频(LO)和横向光频(TO)模式(谭娟娟等, 2017)(峰位:  $351, 298 \text{ cm}^{-1}$ )。钠长石包裹体(图 8b)显示了钠长石的钠离子与氧之间的振动与晶格振动( $160 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ )、O—Si—O 弯曲振动和硅氧四面体结构振动的特征拉曼峰(刘佳等, 2022)(峰位:  $162, 186, 209, 252, 270, 290, 329, 480, 508, 764, 818, 1\,101 \text{ cm}^{-1}$ )。白云母包裹体(图 8c)显示了白云母与晶格振动及阳离子交换有关( $<600 \text{ cm}^{-1}$ )、与 Si—O<sub>br</sub>—Si 伸缩和弯曲振动有关( $600 \sim 800 \text{ cm}^{-1}$ )的特征拉曼峰(曹淑慧等, 2006)(峰位:  $267, 706 \text{ cm}^{-1}$ )。石英包裹体(图 8d)显示了石英 D3 点群  $3A_1$

$+2E$  的特征拉曼峰(Fridrichová *et al.*, 2016)(峰位:  $131, 209, 267, 358, 467 \text{ cm}^{-1}$ )。绿柱石包裹体(图 8e)显示了绿柱石 Al—O 弯曲振动( $310 \sim 330 \text{ cm}^{-1}$ )、Al—O 伸缩振动( $380 \sim 410 \text{ cm}^{-1}$ )、O—Be—O 弯曲振动( $520 \sim 560 \text{ cm}^{-1}$ )、Si—O—Si 变形振动( $684 \sim 686 \text{ cm}^{-1}$ )、Be—O 对称伸缩振动( $1\,008 \sim 1\,010 \text{ cm}^{-1}$ )、Si—O 伸缩振动( $1\,061 \sim 1\,070 \text{ cm}^{-1}$ )的特征拉曼峰(杨卓, 2015)(峰位:  $322, 397, 686, 1\,014, 1\,073 \text{ cm}^{-1}$ )。锆石包裹体(图 8f)显示了锆石外部晶格的平动、转动峰( $200 \sim 225 \text{ cm}^{-1}$ )和硅氧四面体的内部振动峰(王家松等, 2015)(峰位:  $206, 220, 229, 361, 445, 834, 981, 1\,015 \text{ cm}^{-1}$ )，确认其为高型锆石。硅铍石包裹体(图 8g)显示了硅铍石的 Si—O 伸缩振动( $430 \sim 576 \text{ cm}^{-1}$ )和 Be—O 对称伸缩振动的特征拉曼峰(Jehlička *et al.*, 2012)(峰位:  $539, 880 \text{ cm}^{-1}$ )。

对两相流体包裹体进行拉曼光谱分析(图 8h)，液相部分被识别为中性水( $3\,400 \text{ cm}^{-1}$  处的吸收带)，气相部分未见特征拉曼峰。

#### 4 成因讨论

本文研究的尼日利亚锌尖晶石主要由 92.00% ~ 93.87% 的  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  组成，其他端员成分含量分别为 5.94% ~ 7.31% 的  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ 、0.17% ~ 0.42% 的  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ，与前人(Hain and Sun, 2019; Stephan *et al.*, 2022)研究成果基本吻合。根据对 Zn-Mg-Fe 端员铝尖晶石组成与共生机制的划分(Spry and Scott, 1986; Heimann *et al.*, 2005)(图 9)，尼日利亚锌尖晶石的化学成分对应于花岗伟晶岩或变质铝土矿。

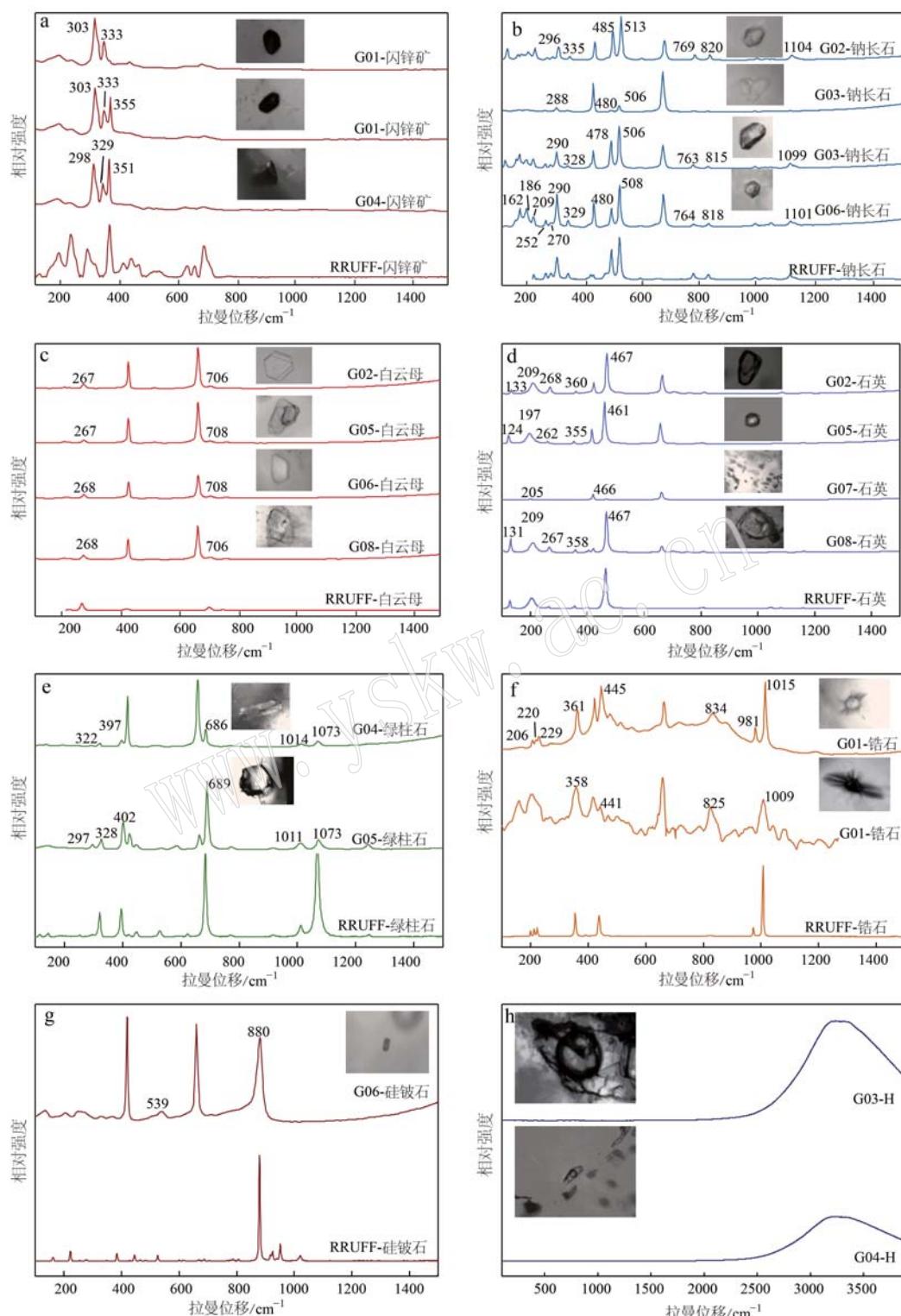


图 8 锌尖晶石的包裹体及其拉曼光谱

Fig. 8 Inclusions in gahnite and their Raman spectra

a—闪锌矿包裹体; b—钠长石包裹体; c—白云母包裹体; d—石英包裹体; e—绿柱石包裹体; f—锆石包裹体;  
g—硅铍石包裹体; h—流体包裹体

a—sphalerite inclusions; b—albite inclusions; c—muscovite inclusions; d—quartz inclusions; e—beryl inclusions;  
f—zircon inclusions; g—phenacite inclusions; h—fluid inclusions

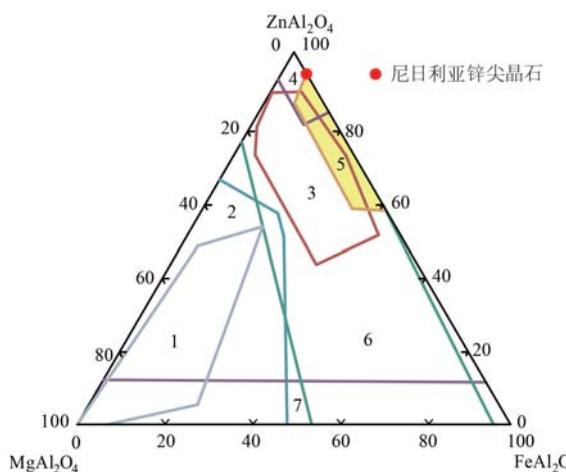


图 9 Zn-Mg-Fe 端员铝尖晶石组成与共生机制的划分  
(修改自 Heimann *et al.*, 2005)

Fig. 9 Composition and symbiosis mechanism of Zn-Mg-Fe end-member aluminum spinel (after Heimann *et al.*, 2005)  
1—大理岩; 2—变质块状硫化物矿床和贫硫岩石中的 Mg-Ca-Al 蚀变带; 3—Fe-Al 变质沉积岩和变质火山岩中的变质块状硫化物矿床; 4—变质铝土矿; 5—花岗伟晶岩; 6—未经水热蚀变富含 Fe-Al 的变质沉积岩和变质火山岩; 7—富铝麻粒岩  
1—marbles; 2—metamorphosed massive sulfide deposits and S-poor rocks in Mg-Ca-Al alteration zones; 3—metamorphosed massive sulfide deposits in Fe-Al metasedimentary and metavolcanic rocks; 4—metabauxites; 5—granitic pegmatites; 6—unaltered and hydrothermally altered Fe-Al-rich metasedimentary and metavolcanic rocks; 7—Al-rich granulites

锌尖晶石通常被认为可在变质岩和伟晶岩中结晶(Barthelmy, 2012),并以副矿物的形式广泛被发现于变质火山岩型块状硫化物(VHMS)矿床、变质沉积喷流(SEDEX)矿床、富铝泥质变质岩、大理岩和花岗伟晶岩中。对变质环境中锌尖晶石的形成研究较多(Wehrle *et al.*, 2020; Baswani *et al.*, 2022),认为可形成于原生氧化锌矿物与富铝黏土的反应,闪锌矿与铝相结合的脱硫反应以及富锌黑云母/金云母或十字石的脱水分解反应等。但以上变质成因的锌尖晶石端员均显示出有限的成分范围( $ZnAl_2O_4$ 摩尔含量均小于90%),而本次实验的尼日利亚锌尖晶石落入花岗伟晶岩成因投影范围(图9黄色图标区),且 $ZnAl_2O_4$ 摩尔含量均高于92%,故尼日利亚锌尖晶石的成矿环境对应于花岗伟晶岩,而非变质矿床。

尼日利亚中部 Wamba 地区伟晶岩成矿年龄为  $555 \pm 5$  Ma(曹亮等, 2022),归属于该地区一条伟晶岩型稀有金属成矿带,主要矿产有伟晶岩型锂矿、铌

铁矿及锡石矿,锌尖晶石的产出地 Jemaa 即位于该成矿带东北。

锌尖晶石也被发现于阿根廷等多地的花岗伟晶岩中(Szuszkiewicz and Łobos, 2004; Soares *et al.*, 2007; Heimann *et al.*, 2015; Faulstich *et al.*, 2016)。其中阿根廷 Comechingones 伟晶岩区所产品质较高,具有市场价值,该地锌尖晶石以深绿色为主,其端员成分为 $ZnAl_2O_4$ (75.9%~86.6%),普遍低于尼日利亚锌尖晶石,常与白云母、石英、微斜长石共生(Heimann *et al.*, 2015)。

Heimann 等(2015)研究指出阿根廷 Comechingones 伟晶岩区和尼日利亚 Jemaa 伟晶岩区发现的锌尖晶石的寄主岩石均为 LCT 型花岗岩,即富 Li、Cs、Rb、Be 和 Ta 等元素且低 Nb/Ta 值的伟晶岩(孙文礼等, 2022)。锌尖晶石是一种过铝质矿物,当存在过量 Al 和可用的 Zn 时,锌尖晶石在花岗伟晶岩中结晶,并通常与石英、钠长石、白云母、电气石、石榴子石、绿柱石、锆石、榍石等矿物伴生,偶尔出现闪锌矿(Jackson, 1982; Aerný and Hawthorne, 1982; Szuszkiewicz and Łobos, 2004; Soares *et al.*, 2007)。这与本文尼日利亚锌尖晶石中的包裹体矿物组合特征基本一致。包裹体可以反映矿物的成矿环境,尼日利亚锌尖晶石中的闪锌矿曾作为特征包裹体被报道(Hain and Sun, 2019)。在花岗伟晶岩中,锌尖晶石和闪锌矿是主要的含锌矿物,它们的结晶受熔体中 S 的活性以及 Zn 和 Al 的可用性控制,闪锌矿可能在富含硫化物的伟晶岩熔体中形成,而锌尖晶石在贫硫化物的伟晶岩熔体中形成(Aerný and Hawthorne, 1982)。阿根廷 Comechingones 伟晶岩区不含硫化物矿物(Heimann *et al.*, 2015),熔体的化学性质导致形成了锌尖晶石的结晶,而尼日利亚锌尖晶石中闪锌矿包裹体的出现可能代表其形成于硫含量更高的结晶熔体。

## 5 结论

(1) 尼日利亚锌尖晶石的晶体呈完好的八面体晶形,强玻璃光泽,半透明,相对密度 4.48~4.61,折射率 1.792~1.794,紫外荧光灯下为惰性。拉曼光谱分析确认了锌尖晶石的特征拉曼峰位于 418、659  $\text{cm}^{-1}$ ,分别对应  $E_g$  模式、高频  $T_{2g(3)}$  模式。

(2) 尼日利亚锌尖晶石的化学式为  $\text{Zn}_{(0.87\sim0.92)}\text{Fe}_{(0.06\sim0.07)}\text{Al}_{(1.98\sim2.01)}\text{O}_4$ ,主要由 92.00%~93.87% 的

$ZnAl_2O_4$  和 5.94%~7.31% 的  $FeAl_2O_4$  组成, 具有立方晶系, 空间群  $Fd\bar{3}m$ , 晶胞参数  $a = 8.089(2)$  Å, 四面体键长  $T-O = 1.953(4)$  Å, 八面体键长  $M-O = 1.9129(19)$  Å。

(3) 尼日利亚锌尖晶石中包含多种矿物包裹体, 如闪锌矿、钠长石、白云母、石英、绿柱石、锆石和硅铍石, 包裹体矿物组合与来自花岗伟晶岩中的锌尖晶石矿物组合特征基本一致。

(4) 尼日利亚锌尖晶石的成矿环境受中西部伟晶岩型稀有金属成矿带的影响, 其寄主岩石为富 Li、Cs、Rb、Be 和 Ta 等元素的花岗伟晶岩, 而闪锌矿包裹体可能指示其形成于硫含量更高的熔体。

## References

- Aerný P and Hawthorne F C. 1982. Selected peraluminous minerals[J]. Mineralogical Association of Canada Short Course Handbook, 8: 163~186.
- Ardit M, Cruciani G and Dondi M. 2012. Structural relaxation in tetrahedrally coordinated  $Co^{2+}$  along the gahnite-Co-aluminate spinel solid solution[J]. American Mineralogist, 97(8~9): 1394~1401.
- Barthelmy D. 2012. Gahnite mineral data [OL]. <http://webmineral.com/data/Gahnite.shtml>.
- Baswani S, Mishra B, Mahapatro S, et al. 2022. Petrochemical evaluation of gahnite from volcanogenic massive sulfide deposits in Betul Belt, central India: Insight from petrography and in-situ trace element geochemistry[J]. Geological Journal, 57(11): 4508~4528.
- Boehm E and Laurs B M. 2018. Blue gahnite from Nigeria[J]. Journal of Gemmology, 36(2): 96~97.
- Bosi F, Biagioni C and Pasero M. 2019. Nomenclature and classification of the spinel supergroup[J]. European Journal of Mineralogy, 31(1): 183~192.
- Bosi F, Halenius U, D'ippolito V, et al. 2012. Blue spinel crystals in the  $MgAl_2O_4$ - $CoAl_2O_4$  series: Part II. Cation ordering over short-range and long-range scales[J]. American Mineralogist, 97(11~12): 1834~1840.
- Cao Liang, Cui Sen, Hu Peng, et al. 2022. Development status and investment environment of mineral resources in Nigeria[J]. Geological Bulletin of China, 41(1): 167~183 (in Chinese with English abstract).
- Cao Shuhui, Zhang Lifei, Sun Qiao, et al. 2006. A Raman spectroscopic study of phengite under high pressure[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 25(1): 71~76 (in Chinese with English abstract).
- Chen Xiaoming and Cai Jiwen. 2003. Principles and Practices of Single Crystal Structure Analysis (Second Edition) [M]. Beijing: Science Press, 1~213 (in Chinese).
- Du Lilin, Zhuang Yuxun and Yang Chonghui. 2003. Andalusite and gahnite are found in the Luxi Mengjiatun Formation[J]. Geological Bulletin of China, 22(1): 65~66 (in Chinese).
- Faulstich F R L, Ávila C A, Neumann R, et al. 2016. Gahnite from the São João Del Rei pegmatitic province, Minas Gerais, Brazil: Chemical composition and genetic implications[J]. The Canadian Mineralogist, 54(6): 1385~1402.
- Fridrichová J, Bačík P, Illášová Ľ, et al. 2016. Raman and optical spectroscopic investigation of gem-quality smoky quartz crystals[J]. Vibrational Spectroscopy, 85: 71~78.
- Hain M and Sun Z. 2019. Blue gahnite from Nigeria[J]. Gems & Gemology, 55(3): 434~435.
- Halenius U, Andreozzi G B and Skogby H. 2010. Structural relaxation around  $Cr^{3+}$  and the red-green color change in the spinel (sensu stricto)-magnesiochromite ( $MgAl_2O_4$ - $MgCr_2O_4$ ) and gahnite-zincochromite ( $ZnAl_2O_4$ - $ZnCr_2O_4$ ) solid-solution series[J]. American Mineralogist, 95(4): 456~462.
- Heimann A, Spry P G and Teale G S. 2005. Zincian spinel associated with metamorphosed proterozoic base-metal sulfide occurrences, Colorado: A re-evaluation of gahnite composition as a guide in exploration[J]. The Canadian Mineralogist, 43(2): 601~622.
- Heimann A, Yonts J A and Galliski M A. 2015. The composition of gahnite in granitic pegmatites from the Pampean pegmatite province, Argentina: Implications for pegmatite fractionation[J]. The Canadian Mineralogist, 53(6): 991~1013.
- Hofmeister A M and Chopelas A. 1991. Vibrational spectroscopy of end-member silicate garnets[J]. Physics and Chemistry of Minerals, 17(6): 503~526.
- Jackson B. 1982. Gem quality gahnite from Nigeria[J]. The Journal of Gemmology, 18(4): 265~276.
- Jehlička J, Vandebaele P and Edwards H G M. 2012. Discrimination of zeolites and beryllium containing silicates using portable Raman spectroscopic equipment with near-infrared excitation[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 86: 341~346.
- Li Zhaolin, Zhang Wenlan, Yang Rongyong, et al. 1999. Analysis of the composition of electron probes of pegmatite beryl molten inclusions and the discovery of gahnite[J]. Chinese Science Bulletin, 44(6): 649~652 (in Chinese).

- Liu Jia, Yang Mingxing and Liu Ling. 2022. Raman spectrum characteristic of associated minerals of turquoise from Mongolia[J]. *Journal of Gems & Gemmology*, 24(1): 12~19 (in Chinese with English abstract).
- López-Moreno S, Rodríguez-Hernández P, Muñoz A, et al. 2011. Lattice dynamics of  $ZnAl_2O_4$  and  $ZnGa_2O_4$  under high pressure[J]. *Annalen der Physik*, 523(1~2): 157~167.
- Nuhu George O. 2009. *Geology and Mineral Resources of Nigeria*[M]. Berlin: Heidelberg.
- O'Neill H St C and Dollase W A. 1994. Crystal structures and cation distributions in simple spinels from powder XRD structural refinements:  $MgCr_2O_4$ ,  $ZnCr_2O_4$ ,  $Fe_3O_4$  and the temperature dependence of the cation distribution in  $ZnAl_2O_4$ [J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 20(8): 541~555.
- Popovic J, Tkalcic E, Grzeta B, et al. 2009. Inverse spinel structure of Co-doped gahnite[J]. *American Mineralogist*, 94(5~6): 771~776.
- Soares D R, Beurlen H, Ferreira A C M, et al. 2007. Chemical composition of gahnite and degree of pegmatitic fractionation in the Borborema pegmatitic province, northeastern Brazil [J]. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 79(3): 395~404.
- Spry P and Scott S. 1986. Zincian spinel and staurolite as guides to ore in the Appalachians and Scandinavian Caledonides[J]. *The Canadian Mineralogist*, 24: 147~163.
- Stephan T, Henn U and Muller S. 2022. On the colour mechanism of blue gahnite from Nigeria[J]. *Journal of Gemmology*, 38(2): 183~193.
- Sun Wenli, Liu Yi and Zhang Zhaowei. 2022. Research progress on petrogenesis of LCT-type granitic pegmatite and lithium enrichment mechanism [J]. *Northwestern Geology*, 55(2): 35~55 (in Chinese with English abstract).
- Szuszkiewicz A and Łobos K. 2004. Gahnite from Siedlomowice, Strzegom-Sobótka granitic massif, SW Poland[J]. *Mineralogia Polonica*, 35: 15~20.
- Tan Juanjuan, Yang Hongmei, Liu Chongpeng, et al. 2017. Comparative study of Raman spectra of sphalerite in typical lead-zinc deposits in Hunan and Guizhou areas[C]//Proceedings of the 9th National Congress and the 16th Annual Academic Conference of the Chinese Society of Mineralogy, Petrology and Geochemistry. Chinese Society of Mineralogy, Petrology and Geochemistry: 72 (in Chinese).
- Wang Jiasong, Peng Lina, Li Guozhan, et al. 2015. Laser Raman spectroscopy of zircon[J]. *Geological Review*, 61(S1): 879~880 (in Chinese).
- Wehrle E A, McDonald A M and Tinkham D K. 2020. Mineral chemistry of gahnite from the Lalor metamorphosed VHMS deposit, Snow Lake, Manitoba[J]. *The Canadian Mineralogist*, 58(4): 511~532.
- Yang Zhuo. 2015. Comparative Study on Locality Features of Emerald in Yunnan and Which in Other Areas of the World[D]. Beijing: China University of Geosciences Beijing (in Chinese with English abstract).
- Zhang Rubo. 1981. The discovery of gahnite and lithiophilite in Altai pegmatite[J]. *Geological Review*, 27(1): 1~7 (in Chinese with English abstract).

## 附中文参考文献

- 曹亮, 崔森, 胡鹏, 等. 2022. 尼日利亚矿产资源开发现状及投资环境[J]. *地质通报*, 41(1): 167~183.
- 曹淑慧, 张立飞, 孙樯, 等. 2006. 高压下多硅白云母的拉曼光谱学研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 25(1): 71~76.
- 陈小明, 蔡继文. 2003. 单晶结构分析的原理与实践(第二版)[M]. 北京: 科学出版社, 1~213.
- 杜利林, 庄育勋, 杨崇辉. 2003. 鲁西孟家屯岩组中发现红柱石和锌尖晶石[J]. *地质通报*, 22(1): 65~66.
- 李兆麟, 张文兰, 杨荣勇, 等. 1999. 伟晶岩绿柱石熔融包裹体电子探针成分分析及锌尖晶石的发现[J]. *科学通报*, 44(6): 649~652.
- 刘佳, 杨明星, 刘玲. 2022. “外蒙”绿松石伴生矿物的拉曼光谱特征[J]. *宝石和宝石学杂志(中英文)*, 24(1): 12~19.
- 孙文礼, 刘益, 张照伟. 2022. LCT型花岗伟晶岩岩石成因和锂富集机制研究进展[J]. *西北地质*, 55(2): 35~55.
- 谭娟娟, 杨红梅, 刘重元, 等. 2017. 湘黔地区典型铅锌矿床中闪锌矿的拉曼光谱对比研究[C]//中国矿物岩石地球化学学会第九次全国会员代表大会暨第16届学术年会文集. 中国矿物岩石地球化学学会: 72.
- 王家松, 彭丽娜, 李国占, 等. 2015. 锆石的激光拉曼光谱研究[J]. *地质论评*, 61(S1): 879~880.
- 杨卓. 2015. 云南和其他地区祖母绿产地特征的对比研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京).
- 张如柏. 1981. 阿尔泰伟晶岩中的锌尖晶石和磷锰锂矿[J]. *地质论评*, 27(1): 1~7.