

文章编号: 1000-4734(2024)01-0065-08

某地羊脂黑曜岩的岩石矿物学特征

李珊^{1,2}, 席佳鑫^{1,2}, 曾庆进¹, 王辅亚^{1,3}, 李坤明⁴, 魏景明^{1,2,3*}

(1. 中国科学院广州地球化学研究所, 广东 广州 510640; 2. 中国科学院大学, 北京 100049;

3. 广东省矿物物理与材料研究开发重点实验室, 广东 广州 510640; 4. 广州市水筵轩商贸有限公司, 广东 广州 510370)

摘要: 采用微区 X 射线衍射 (μ XRD)、X 射线荧光光谱 (XRF)、电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS)、扫描电子显微镜 (SEM) 和显微红外光谱 (Miro-FTIR) 等岩石矿物学分析测试手段, 对某一地区的羊脂黑曜岩的物相组成、显微结构和化学成分等进行了系统研究。结果表明, 该羊脂黑曜岩的基本组成特征与其他 2 个产地的黑曜岩类似, 其化学组成都以 SiO_2 、 Al_2O_3 、 K_2O 、 Na_2O 为主, 属于流纹岩化学成分范围。宏观上表现为非晶质熔体, 但熔体内存在微米-亚微米粒径的细小矿物, 以羊脂黑曜岩所含微纳米粒径矿物最为丰富。其中所含的钾霞石、磁赤铁矿和黄铁矿都是具有特殊化学性质的矿物, 这可能是羊脂黑曜岩的物理化学性质明显优于其他 2 类黑曜岩的原因。

关键词: 黑曜岩; 纳米矿物; 钾霞石; 磁赤铁矿

中图分类号: P575; P579 **文献标识码:** A **doi:** 10.16461/j.cnki.1000-4734.2023.43.054

第一作者: 李珊, 女, 1991 年生, 博士研究生, 主要从事矿物学研究. E-mail: lishan@gig.ac.cn

Petrological and mineralogical characteristics of mutton-fat obsidian

LI Shan^{1,2}, XI Jiaxin^{1,2}, ZENG Qingjin¹, WANG Fuya^{1,3}, LI Kunming⁴, WEI Jingming^{1,2,3*}

(1. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Guangdong Provincial Key Laboratory of Mineral Physics and Materials, Guangzhou 510640, China; 4. Guangzhou Shuiyanxuan Commercial and Trading Co., Ltd, Guangzhou 510370, China)

Abstract: Modern petrological and mineralogical analytical and testing methods, such as Microzone X-ray diffraction (μ XRD), X-ray fluorescence spectroscopy (XRF), inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), scanning electron microscopy (SEM), micro-infrared spectroscopy (MIRO-FTIR), have been applied to systematically study the phase composition, microstructure and chemical composition of the mutton-fat obsidian from an area. The results show that basic characteristics of the mutton-fat obsidian are similar to those of obsidians from other two sources. They are mainly composed of SiO_2 , Al_2O_3 , K_2O , Na_2O , belonging to the chemical composition range of rhyolite. These obsidians consist of amorphous glass on a macroscopic basis, with lots of micro-nano sized minerals in the glass. Especially, the mutton-fat obsidian has most abundantly distributed micro-nano sized minerals including potassium nepheline, magnetic hematite and pyrite which are minerals having special chemical properties. This may be the reason why physicochemical properties of the mutton-fat obsidian are obviously superior to those of other two types of obsidian.

Keywords: obsidian; nano-sized mineral; potassium nepheline; magnetic hematite

黑曜岩 (obsidian), 又称黑曜石、十胜石、龙晶等, 是一种致密块状酸性玻璃质火山岩, 通常 SiO_2 含量大于 70%。它和松脂岩、珍珠岩都统称为酸性火山玻璃岩。黑曜岩是火山熔岩快速冷却凝固

收稿日期: 2022-01-13

基金项目: 广东省科技计划项目 (编号: 2020B1212060055)

*通信作者, E-mail: weijm@gig.ac.cn

所形成的一类岩石, 由于冷却降温速度快, 没有足够的时间让矿物晶体生长发育, 因而形成以玻璃质为主的固体岩石。此类岩石通常没有节理, 破裂后呈贝壳状端口, 十分锋利, 在远古石器时代曾用来制作刀、箭头等切削工具^[1]。由于其特殊的颜色、硬度和可加工性等特点, 无论是东方还是西方的宗教与世俗文化中, 黑曜岩自古以来都被视为具有特殊功能和含义的圣物, 人们认为它有增强身体抵抗力, 驱病护体, 辟邪除晦的功能。中国古代的佛教文物中就有相当多黑曜岩质地的辟邪镇宅的圣物或佛像。在宝玉石界, 由于黑曜岩产出稀有, 拥有玻璃光泽和五彩缤纷的颜色, 用它制成的饰品逐渐受到大众的青睐, 销量日益增长^[2]。现代研究也表明, 黑曜岩在化工、建筑、保温隔热材料等领域有着广泛应用, 可与其他材料复合制备具有特殊用途的复合材料^[3-8]。

不同地区黑曜岩的岩石学和地球化学行为研究表明, 黑曜岩的主量元素 SiO_2 的含量超过 70%, 整体表现为玻璃熔体, 但在基质中仍可以发现以微晶的形式存在的矿物, 这些微晶矿物的种类和含量具有显著差异。研究表明, 微晶矿物的种类和含量以及微量元素含量的差异可以反映黑曜岩成岩时不同的岩浆组成和成岩环境^[9-10]。研究人员利用黑曜岩的这一特性, 研究了不同国家或地区黑曜石文物的产地和来源^[11-16]。

另有研究认为黑曜岩是一种具有养生保健功能的岩石, 目前国内已有公司将黑曜岩用作美容保健的产品原料^[17]。近期市面出现新开发的某地羊脂黑曜岩, 业内有人认为其作为饰品和养生保健材料更优于其他产地黑曜岩, 本研究重点开展了对此羊脂黑曜岩的岩石学和矿物学基础研究工作, 取得了一些新认识。

1 测试方法

以某地产出的羊脂黑曜岩 (HYS-1) 为研究对象, 选择其他产地 2 个黑曜岩样品 (HYS-2 和 HYS-3) 作为对比。

测试方法: 采用德国 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪对样品进行粉晶 X 射线衍射分析 (XRD), 以分析其矿物物相组成。测试条件为管电压为 40 kV, 管电流为 40 mA 的 $\text{Cu K}\alpha$ 射线 ($\lambda=0.154 \text{ nm}$), 扫描范围 (2θ) 为 $3^\circ\sim 80^\circ$, 狭缝为 1 mm, 扫描速度为 $3^\circ/\text{min}$ 。采用日本 Rigaku Dmax Rapid V 型微区 X 射线衍射仪对样品岩石抛光片进行微区衍射 (μXRD) 测试, 以分析其微晶矿物种类。测试条件为 Cu 靶, 工作电压 40 KV, 工作电流 40 mA, 反射光, 准直管直径 $\Phi=0.03 \text{ mm}$ 。利用荷兰飞纳公司 Phonom XL 台式扫描电子显微镜进行二次电子、背散射电子及 EDS 能谱测试。红外光谱分析采用粉末制样法, 利用德国 Bruker Vector-33 型傅里叶变换红外光谱仪完成, 分辨率为 4 cm^{-1} , 测量波数范围为 $400\sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 。差热分析采用粉末制样, 利用德国 Netzsch STA 409PC 型同步热分析仪完成, 测试升温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。样品的主量元素含量采用荷兰 PANalytical PW2424X 型射线荧光光谱仪测试, 测试样品的微量元素含量采用美国 Agilent 5110 型电感耦合等离子体发射光谱仪、Agilent 7900 电感耦合等离子体质谱仪测定。

2 岩石化学

2.1 化学全分析和微量元素分析

X 射线荧光光谱 (XRF) 测试分析结果表明, 3 个黑曜岩的主量化学元素成分为 SiO_2 、 Al_2O_3 、 K_2O 、 Na_2O 和 Fe_2O_3 , 与文献数据^[1,2,9-11]中黑曜岩化学成分含量范围 (SiO_2 : 73%~76%、 Al_2O_3 : 12%~15%、 K_2O : 3%~5%、 Na_2O : 3%~5%) 基本一致, 属酸性岩石, 流纹岩的化学成分范围。3 个样品对比, 不同的是 HYS-1 中的 MgO 、 TiO_2 含量明显高于 HYS-2 和 HYS-3 两个样品 (表 1)。表明 HYS-1 样品中暗色矿物更多。

从 HYS-1 粉末样品的 39 项微量元素 ICP-MS 分析结果 (表 2) 可知, 含量大多低于 100 $\mu\text{g/g}$, 有害物质铅、铬和镉的含量分别为 15.4、11.0 和 0.08 $\mu\text{g/g}$, 远低于 GB 28480-2012 饰品有害物质限量的规定国家标准^[18] ($w(\text{Pb}) \leq 300 \mu\text{g/g}$, $w(\text{Cr}) \leq 60 \mu\text{g/g}$, $w(\text{Cd}) \leq 100 \mu\text{g/g}$) 的要求。因此, 从化学组成上看, 该黑曜岩是安全无毒无害的岩石, 完全符合装饰材料的微量元素要求。

表 1 黑曜岩样品的化学全分析结果 ($w_B/\%$)

Table 1. Bulk chemical compositions of obsidian samples

编号	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	烧失
HYS-1	74.54	14.3	1.17	0.95	0.27	4.01	3.92	0.22	0.01	0.46
HYS-2	76.15	12.31	1.04	0.84	0.02	4.5	4.26	0.01	0.01	0.10
HYS-3	76.05	13.5	3.22	0.72	0.05	4.39	4.8	0.1	0.01	0.12

表 2 HYS-1 样品的微量元素分析结果 ($w_B/(\mu\text{g/g})$)

Table 2. Contents of trace elements of Sample HYS-1

As	Be	Bi	Cd	Ce	P	Mn	Sc	V	Cr	Co	Ni	Cu
3.80	1.79	0.12	0.08	40.60	150.00	549.00	2.00	7.00	11.00	1.30	2.90	4.20
Ga	Ge	Cs	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Ba	La	Ce	Pr	Nd
14.36	0.42	2.68	99.30	161.50	15.40	153.00	9.00	1040.00	21.80	40.60	4.78	9.00
Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta	Pb	Th
0.52	2.34	0.39	2.34	0.49	1.62	0.27	1.85	0.32	4.00	0.80	15.40	7.29

2.2 羊脂黑曜岩元素溶出实验

将 HYS-1 黑曜岩样研磨至小于 200 目的粉末, 取 10g 粉末样品放入装有 100 $^{\circ}\text{C}$ 的 100 mL 纯净水的烧瓶中, 将烧瓶置于油浴锅内保温 100 $^{\circ}\text{C}$, 持续 24 h, 自然冷却至室温, 随后离心混合液, 取上清液记为 1 号样; 另取 10g 粉样, 放入常温 100 mL 的纯净水中, 浸泡 14 d, 取上清液记为 2 号样。

用 ICP-OES 和 ICP-MS 谱仪测定上述上清液的主、微量元素含量, 结果列于表 3。表中可见在沸水中加热至 100 $^{\circ}\text{C}$ 的 1 号样各元素溶出量均多于常温静置的 2 号样。常温条件下常量元素除 Al 元素外溶出量都低于 10 $\mu\text{g/L}$, 微量元素的溶出量都低于 3 $\mu\text{g/L}$ 。其中有害元素砷 (As)、铬 (Cr)、镉 (Cd) 和铅 (Pb) 都小于 1 $\mu\text{g/L}$, 远低于 2017 年 4 月 19 日起全面实施的 GB4806.4-2016 食品安全标准-玻璃器皿^[19]所规定的有害元素溶出量: 铅 (Pb) $< 0.5 \text{ mg/L}$ 、镉 (Cd) $< 0.07 \text{ mg/L}$, 说明该黑曜岩即使经过长时间加热处理, 也不会产生过量的有毒有害物质, 是食品级安全材料, 因其溶出量远低于饰品有害元素的安全标准, 该黑曜岩作为饰品和养生材料也是可取的。

表 3 常温和 100 $^{\circ}\text{C}$ 条件下 HYS-1 样品元素溶出量 ($\mu\text{g/L}$)

Table 3. Contents of dissolved elements from Sample HYS-1 at room temperature and 100 $^{\circ}\text{C}$

编号	Ca	K	Mg	Na	Be	Al	V	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Sb	Ti	Pb
1	0.25	0.33	0.05	3.81	-	1070.22	1.06	3.24	0.18	1.86	5.19	7.98	0.41	0.05	2.06	-	0.49
2	0.10	0.09	0.02	1.07	-	86.44	0.09	0.81	0.04	0.29	0.29	6.54	0.06	0.01	2.44	-	-

注: 1 号为 10 g 粉末, 100 mL 超纯水置于 100 $^{\circ}\text{C}$ 油浴锅内加热搅拌 24 h, 取上清液所得; 2 号为 10 g 粉末加入 100 mL 超纯水, 常温静置 24 小时, 取上清液所得。

3 矿物谱学及热分析

3.1 红外光谱分析

红外光谱分析结果显示, 3 个样品均有 5 个明显的吸收波段: 3460~3465 cm^{-1} 、1630~1644 cm^{-1} 、900~1100 cm^{-1} 、771~800 cm^{-1} 和 460~465 cm^{-1} (图 1)。其中 900~1100 cm^{-1} 范围内的红外吸

收是 $[\text{SiO}_4]$ 聚合多面体中 Si-O 伸缩振动；位于 460 cm^{-1} 的吸收谱带归属 Si-O-Si 的弯曲振动；而 $771\sim 800\text{ cm}^{-1}$ 则是典型的非晶态玻璃的吸收谱带，通常归属于 Si-Si 伸缩振动^[20]。另外在 1633 cm^{-1} 、 3463 cm^{-1} 处有一弱的 O-H 吸收谱带，表明样品内含微量的羟基或水分子。由 HYS-1 样品制成的饰品，在手中微微有冰凉湿润的感觉，这可能与之有关。

3.2 热分析

从 3 个样品的 TG 和 DTG 测定曲线（图 2）可知，无论是空气气氛还是氮气气氛下，随着温度的升高，3 个样品均出现了一定质量的减少，可能是由于玻璃态岩石中微量的挥发分随温度升高而分解逸出。总体看该黑曜岩热稳定较高，日常环境温度不会对其有明显的影响。

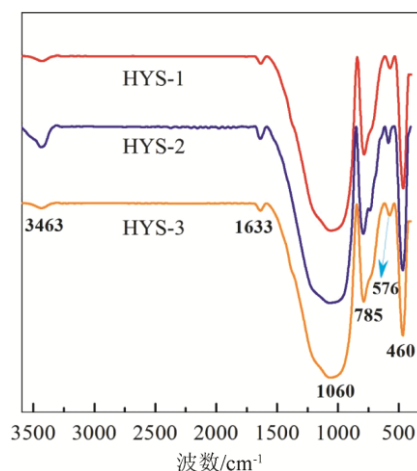
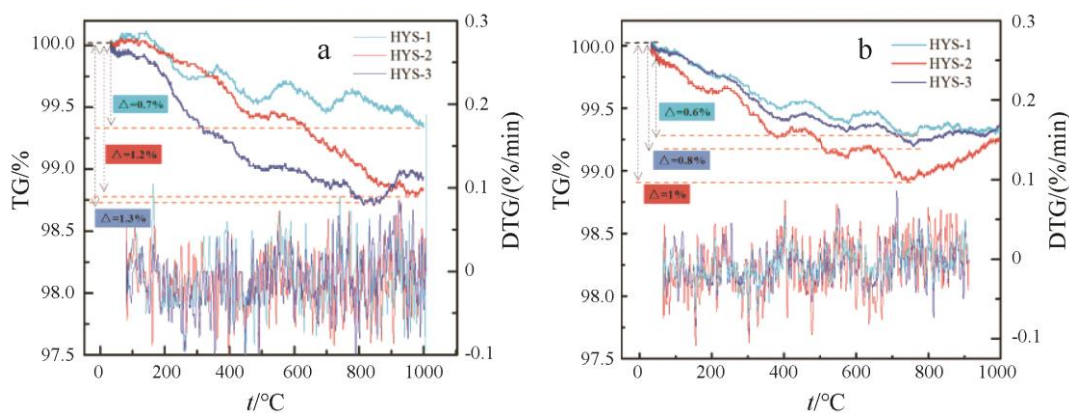


图 1 样品的红外吸收谱

Fig. 1. The infrared spectra of samples.



a. 空气气氛；b. 氮气气氛

图 2 样品的 TG-DTG 热分析结果

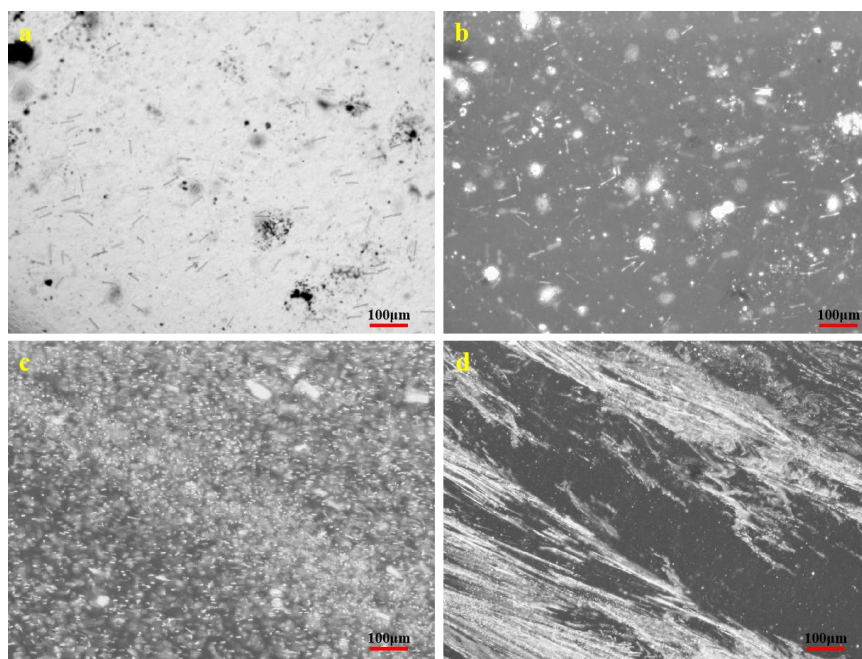
Fig. 2. Tg-DTG thermal analytical results of samples.

4 羊脂黑曜岩的微结构、物相组成及其与其他产地黑曜岩的比较

4.1 羊脂黑曜岩的岩石学微观结构特征（光学显微镜-扫描电子显微镜）

虽然黑曜岩主体基质为玻璃质，在偏光显微镜主体为全消光，但在高倍放大条件下可观察到 HYS-1 样品中有大量细小晶体存在（图 3），通常称为“雏晶”或“骸晶”。这些晶体形态表现为纤维状、针状、柱状甚至块状。由于所观察样品的位置不同，晶体存在的密度、方向也不一样，表现出不均匀的弱非均质性，其中以短柱状的晶体居多。HYS-2 样品中同样也存有大量的细小晶体，形状不规则。HYS-3 中的晶体则是以细条带状不均匀地分散在玻璃体中。另外，在反射光的镜下观察时，HYS-1 中还可看到个别细小的不透明矿物，而在 HYS-2 和 HYS-3 样品中则没有观察到。

小尺寸效应、表面界面效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应是纳米微粒与纳米固体的基本特征^[21-22]。纳米矿物的粒径小、比表面积大、表面能高、表面原子所占比例大，因而具有与大尺寸矿物颗粒不同的表面性质，在吸附、溶解、催化等无机界面反应中表现出特殊的反应活性和机制^[23]，且具有不同的晶体结构、化学活性、热力学稳定性。从扫描电镜的图片可清晰的看到，HYS-1 样品中包含有许多介于微米级甚至更小的细小颗粒矿物（图 4）。



a. HYS-1 样品; b. HYS-1 样品; c. HYS-2 样品; d. HYS-3 样品

图 3 样品在单偏光 (a) 和正交偏光 (b、c、d) 下的显微照片

Fig. 3. Micrographs for samples under transmitted plane polarized light (a) and cross polarized light (b, c, d).

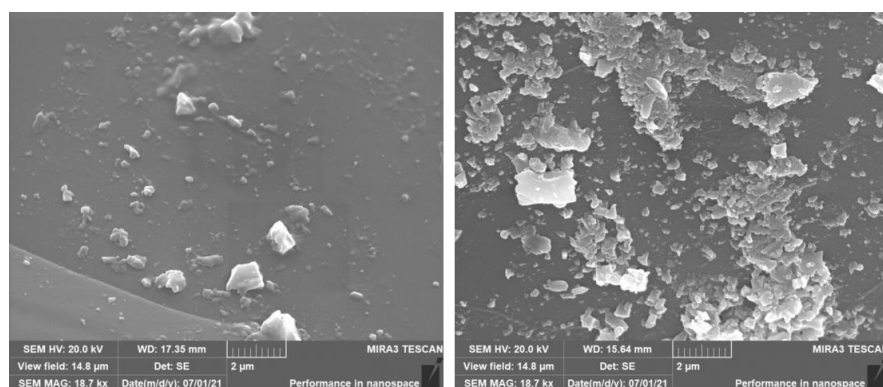
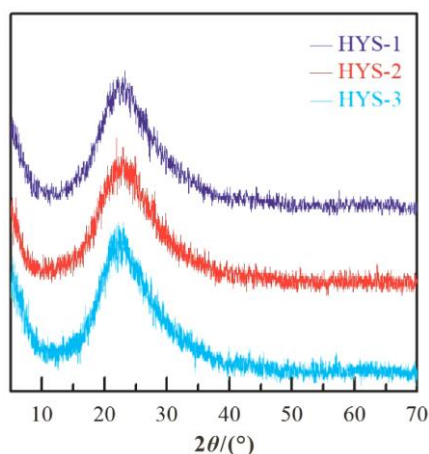


图 4 HYS-1 样品的扫描电镜图片

Fig. 4. SEM images for Sample HYS-1.



低, 与玻璃质基体的总量相差甚远, 因而无法显示出这些微晶的衍射特征。

图 5 XRD 分析结果

Fig. 5. The XRD spectra for samples.

为了进一步研究羊脂黑曜岩中的微纳米矿物物相, 本次研究借助原位微区 X 射线衍射分析技术 (μXRD), 希望解决晶体颗粒过小或过少这一难题。通过该设备的 CCD 光学观测定位系

4.2 羊脂黑曜岩物相组成及其与其他黑曜岩的对比

对于玻璃态岩石的物相组成, 通常缺乏有效的方法和手段, 因此对于黑曜岩玻璃物相组成分析受到严重阻碍。首先本次研究尝试采用传统粉晶 X 衍射方法分析了 3 个样品。将 3 个样品分别研磨成 >200 目的粉末, 经 X 射线粉晶衍射仪测试得到的图谱基本类似 (图 5), 仅在 $20^{\circ} \sim 30^{\circ}$ (2θ) 有 1 个较宽的衍射包峰, 没有出现任何晶态物相的衍射峰, 显示 3 个黑曜岩都是典型的非晶质体, 未反应出任何明显的矿物特征反射峰。虽然 3 个研究样品在显微镜下可明显观察到许多细小的几到几十微米大小的矿物颗粒, 但由于这些微晶或雏晶含量过

统, 以直径 $\Phi=30\ \mu\text{m}$ 的准直管在打磨抛光平整的岩石光片选定目标测试区域进行原位物相 X 衍射物相分析, 这个方法较好地解决了矿物与基体相对含量相差过大的问题, 获得了令人满意的结果。

在 HYS-1 样品微区衍射图谱中 (图 6), 出现了多种矿物的特征衍射峰, 通过比对标准卡片数据, 可以得知 HYS-1 样品中的矿物相有钾霞石、钠长石、单斜辉石、磁赤铁矿、黄铁矿和尖晶石等。但因多种矿物衍射峰的叠加, 不能精确分辨衍射峰的归属, 无法进行相对含量的分析。HYS-2 样的衍射图 (图 7) 表明, 该样品仅含有长石和普通辉石。HYS-3 样品 (图 8) 中则含有赤铁矿、磁赤铁矿、磁黄铁矿等。在 HYS-1 样中发现的钾霞石、磁赤铁矿是活性较高的矿物通常呈现不稳定状态, 在自然界中是少见的, 而黄铁矿则具有半导体的特性, 这些矿物具有高的表面活性, 其特殊的物理化学性质可能使黑曜岩具有某些特殊的功能。

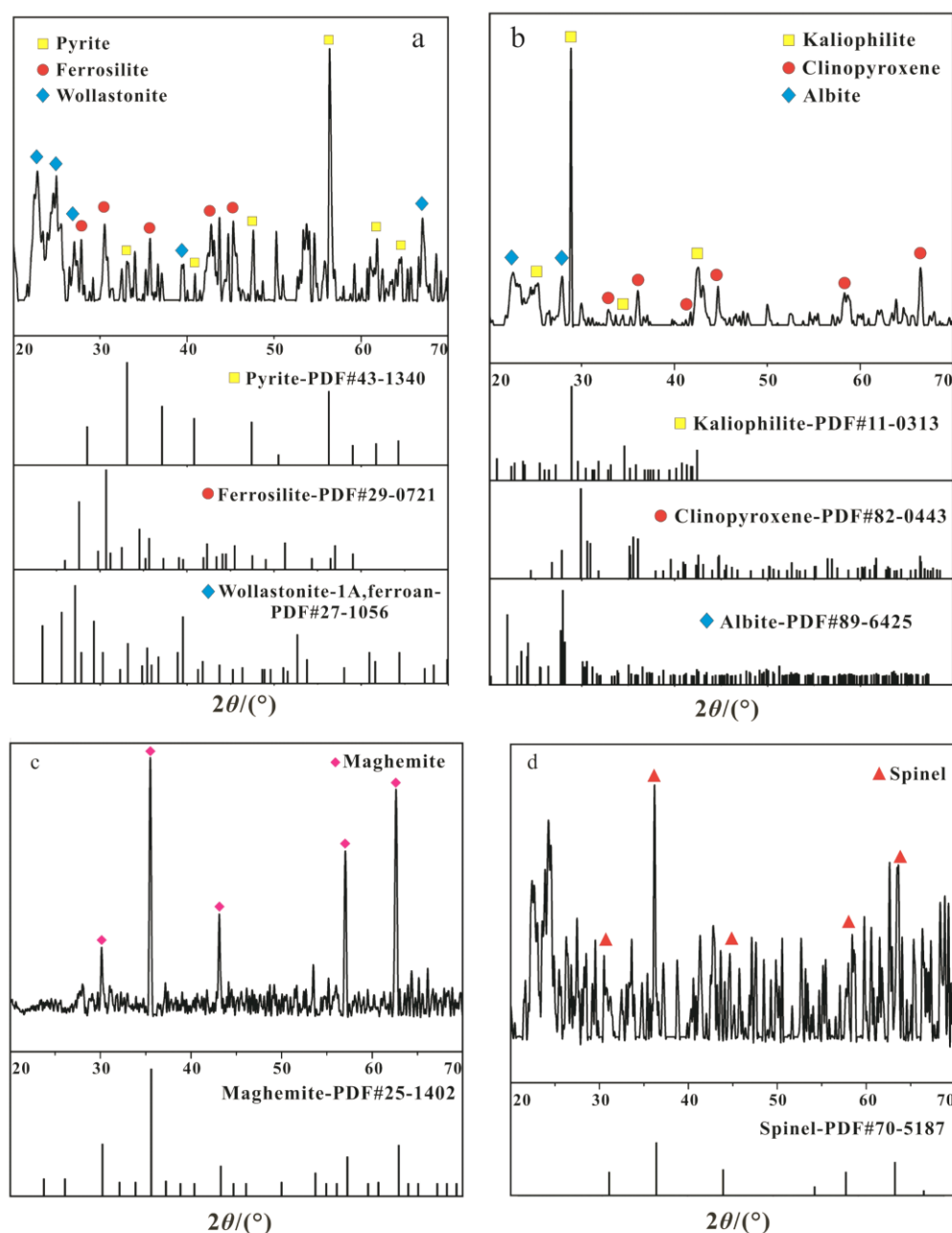


图 6 HYS-1 样品的 μXRD 分析及矿物检索结果

Fig. 6. The μXRD spectra and mineral species of Sample HYS-1.

5 讨论

黑曜岩是一种在化学成分、热物性质等方面不同于一般的玻璃体, 它含有丰富的微量元素, 有独特的物理化学性能^[15]。其中含有的“雏晶、骸晶”, 是用常规粉晶 XRD 手段无法检测出的微纳米级粒径的细小矿物颗粒, 但采用微区原位 XRD 分析方法, 可以实现对数十微米区域内微小矿物晶体晶形结构物相分析, 这对于黑曜岩等玻璃态岩石研究有一定参考价值。

羊脂黑曜岩含有多种的特殊微晶矿物, 如钾霞石、磁赤铁矿、黄铁矿等。这些微纳米矿物通常具有较高活性。其中的黄铁矿是具有半导体性质的矿物, 又多以微纳米状态存在, 推测这可能是影响羊脂黑曜岩特殊的物理化学性质不同的纳米颗粒对于黑曜岩的性质具有不同的效应, 如钾霞石

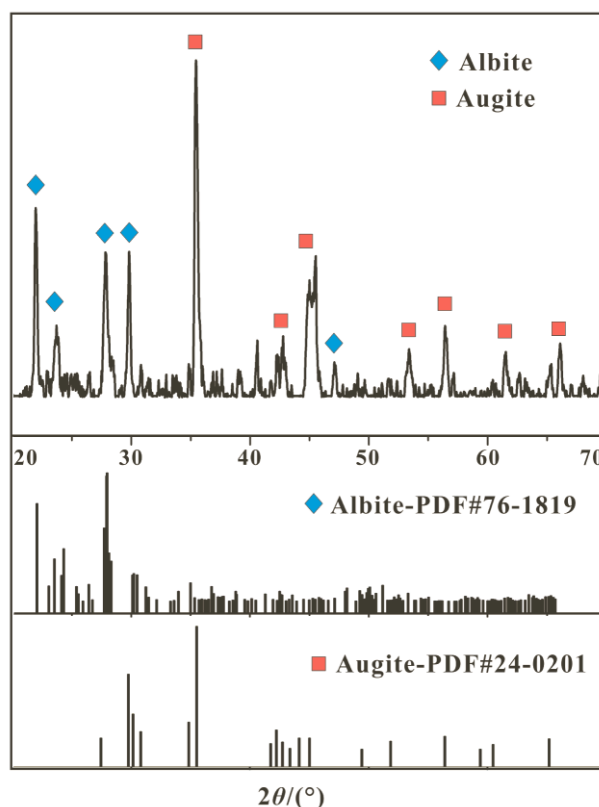


图 7 HYS-2 样品的 μ XRD 分析及矿物检索结果
Fig. 7. The μ XRD spectra and mineral species of Sample HYS-2.

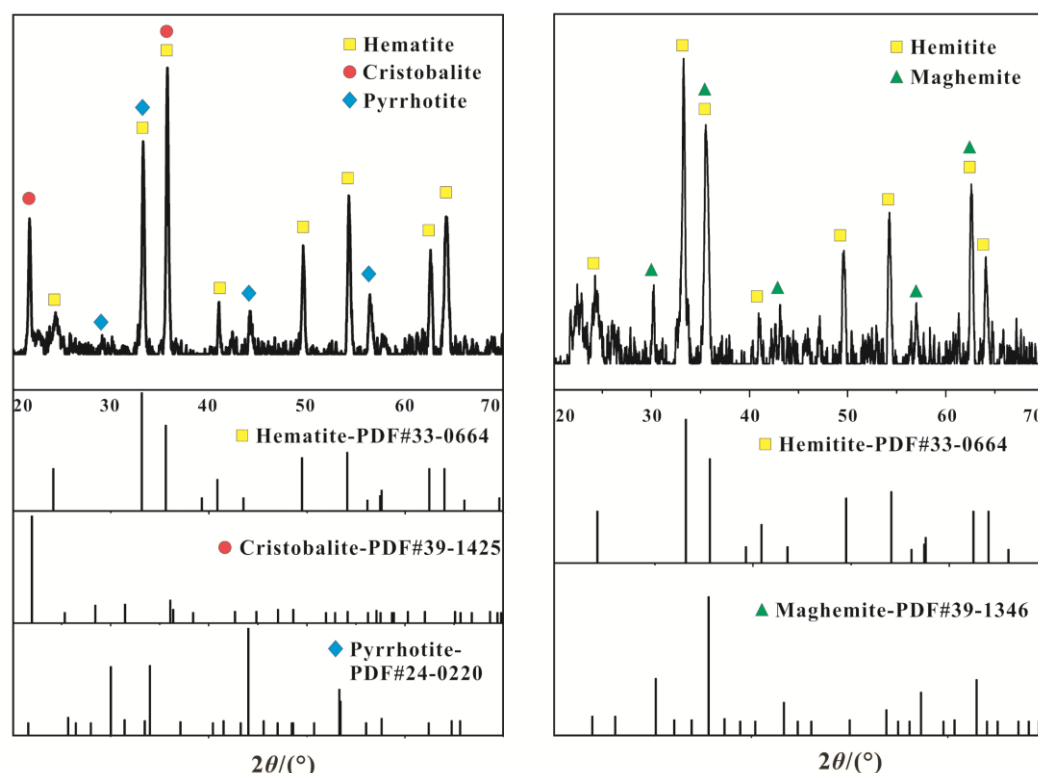


图 8 HYS-3 样品的 μ XRD 分析及矿物检索结果
Fig. 8. The μ XRD spectra and mineral species of Sample HYS-3.

在自然界产出不多但具有工业价值,钾霞石属于亚稳定相矿物,这加大了黑曜岩的不稳定性和表面活性。再者如磁赤铁矿,在自然界中也呈现亚稳定状态,具有磁性,黄铁矿是顺磁性半导体矿物,增加了黑曜岩的表面活性和热电性能,这使得黑曜岩作为养生材料具有天然优势。

6 结论

1) 通过对羊脂黑曜岩和 2 个其他地区黑曜岩的岩石矿物学系统研究,结果表明该羊脂黑曜岩的基本特征与其他 2 个产地的黑曜岩类似,其化学组成都以 SiO_2 、 Al_2O_3 、 K_2O 、 Na_2O 为主,属于流纹岩化学成分范围。

2) 通过微量元素的溶出检测表明羊脂黑曜岩是一富含有益微量元素,无毒无害的天然材料,可以作为装饰和养生材料。

3) 借助 μXRD 技术,较准确鉴定出了羊脂黑曜岩中纳微米级粒径的矿物名称。发现羊脂黑曜岩中,所含微纳米级的矿物种类和含量比其他 2 个样品都多。

4) 羊脂黑曜岩中含有特殊物化性质的钾霞石、磁赤铁矿和黄铁矿,并多以微-纳米颗粒形式存在,这些活性物质增强了羊脂黑曜岩的表面活性、热效应等特征,具有作为养生材料的天然优势,为进一步开发羊脂黑曜岩的高经济附加值提供了新思路。

致谢: 感谢牛贺才研究员对该工作的支持和帮助;感谢黄玉凤博士和孙宇博士完成部分测试工作。

参考文献:

- [1] Aghamalyan N R, Kafadaryan Y A, Nersisyan M N. et al. Fundamental Physical Properties of Translucent Obsidian from the Arteni Deposit (Armenia)[J]. *Journal of Contemporary Physics*, 2019, 54(4): 368-375.
- [2] 董佩信. 长白山地区黑曜岩地质特征及宝石特征研究[J]. *地质与资源*, 2017, 26(2): 209-216.
- [3] 余林春, 杜怀明, 罗容珍. 黑曜岩资源化利用研究现状与展望[J]. *盐业化工*, 2012, 41(10): 12-16.
- [4] 王伟, 解超明, 李才等. 西藏松多地区首次发现非金属矿——黑曜岩[J]. *地质通报*, 2018, 37(8): 1472-1476.
- [5] 刘爽, 吴小红, 陈全家. 黑曜岩产源研究的国内外研究现状及发展趋势综述[J]. *边疆考古研究*, 2008 (1): 34-40.
- [6] 晓非. 黑曜岩的建材用途[J]. *建材工业信息*, 1998 (10): 29.
- [7] 杨永光, 熊果英, 杨超. 黑曜石在水泥生产中的应用[J]. *中国建材*, 1995 (3): 36-37.
- [8] 王承遇, 陶瑛, 王吉强. 用黑曜岩泡沫玻璃作紫贻贝附着基的研究[J]. *玻璃*, 2000, 27(1): 8-10.
- [9] Jwa Y J, Yi S, Jin M E, et al. Two Contrasting Provenances of Prehistoric Obsidian Artifacts in South Korea: Mineralogical and Geochemical Characteristics[J]. *Open Archaeol*, 2019, 5(1): 106-120.
- [10] Uhm Y R, Sun G M, Jin M E, et al. Provenance Studies for Prehistoric Obsidian by Using Mössbauer Spectroscopy[J]. *J. Korean Phys Soc*, 2020, 77 (3): 253-257.
- [11] Kuzmin Y V, Oppenheimer C, Renfrew C. Global Perspectives on Obsidian Studies in Archaeology[J]. *Quat Int*, 2020, 542: 41-53.
- [12] Belviso C, Peddis D, Varvaro G, et al. Obsidian as a Raw Material for Eco-Friendly Synthesis of Magnetic Zeolites[J]. *Materials*, 2020, 13(20), 4633.
- [13] Bowman H R, Asaro F, Perlman I. Composition variations in obsidian sources and the archaeological implications [J]. *Archaeometry*, 1973, 15(1): 123-127.
- [14] Cherry J F, Faro E Z, Minc L. Field Survey and Geochemical Characterization of the Southern Armenian Obsidian Sources[J]. *J Field Archaeol*, 2010, 35(2): 147-163.
- [15] Sharps M C, Martinez M M, Brandl M, et al. A Dual Beam SEM-Based EDS and Micro-XRF Method for the Analysis of Large-Scale Mesoamerican Obsidian Tablets[J]. *J Archaeol Sci Rep*, 2021, 35: 102781.
- [16] Suda Y, Adachi T, Shimada K, et al. Archaeological significance and chemical characterization of the obsidian source in Kirigamine, central Japan: methodology for provenance analysis of obsidian artefacts using XRF and LA-ICP-MS[J]. *J Archaeol Sci*, 2021, 129: 105377.
- [17] 秦俊法, 李增禧, 楼蔓藤. 中国泥土疗法: 美容篇 (III) [J]. *微量元素科学*, 2012, 19(6): 15-17.
- [18] GB4806.4-2016, 食品国家安全标准 玻璃制品[S].
- [19] GB 28480-2012, 饰品有害物质限量的规定[S].
- [20] 闻铭, 梁婉雪, 章刚正, 等. 矿物红外光谱学[M]. 重庆: 重庆大学出版社, 1988.
- [21] 陈敬中. 纳米科技的发展与纳米矿物学研究[J]. *地质科技情*, 1994, 13(2): 32-35.
- [22] 刘娟, 盛安旭, 刘枫, 等. 纳米矿物及环境效应[J]. *地球科学*, 2018, 43(5): 1451-1461.
- [23] 周树礼, 刘衍宁. 黑曜岩及其仿制品的对比研究[J]. *超硬材料工程*, 2010, 22(3): 48-52.