

文章编号: 0254-5357(2016)01-0056-06

DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.2016.01.010

电子微探针-X射线衍射-扫描电镜研究老挝石岩石矿物学特征

王 舍¹, 周征宇^{1,2,3*}, 钟 倩¹, 刘瑞婷⁴, 刘 琦¹, 李英博¹

(1. 同济大学海洋地质国家重点实验室, 上海 200092;
2. 同济大学宝石及工艺材料实验室, 上海 200092;
3. 上海宝石及材料工艺工程技术研究中心, 上海 200092;
4. 国土资源部合肥矿产资源监督检测中心, 安徽 合肥 230000)

摘要: 新近发现的老挝石因与寿山石多个品种高度相似, 给老挝石的科学定名和印材质量评价带来困难。本文采用常规宝石学测试结合电子微探针(EPMA)、X射线粉晶衍射(XRD)以及扫描电镜(SEM)等矿物谱学分析测试方法, 系统解析其化学成分、矿物组成及显微结构特征。结果表明, 老挝石由高岭石亚族矿物多型组成, 其中主要为高岭石、地开石及其过渡矿物, 少量为珍珠陶石。红、黄色老挝石颜色与铁含量呈正相关性, 表明铁元素可能为老挝石常见红、黄两色的主要致色原因。老挝石主要组成矿物晶体以不规则鳞片状或假六方片状为主, 其粒径越细小、镶嵌越紧密, 相应表现为质地细腻和篆刻工艺性能优异, 作为印章石的工艺价值也就越高。老挝石的密度($2.58 \sim 2.61 \text{ g/cm}^3$)及折射率($1.559 \sim 1.570$)等常规宝石学特征均与地开石型寿山石较为一致, 其中颜色鲜艳、结构细腻者可作为优质的篆刻印材新资源。

关键词: 老挝石; 岩石矿物学特征; 地开石; 电子微探针; X射线粉晶衍射; 扫描电镜

中图分类号: P575.1; P575.5; P575.2 文献标识码: A

寿山石、青田石、昌化石和巴林石作为中国传统印石文化的代表并称为“四大名石”, 自古以来深受国人追捧和喜爱, 并成为皇室用玺的主要印材。然而, 随着四大名石资源的日益枯竭^[1], 急需寻求新的篆刻印材以维持印石市场的可持续发展。2014年前后老挝报道发现了色泽艳丽、质地优良的印石, 被市场命名为“老挝叶蜡石”并开始大量涌入中国。但由于老挝石发现较晚, 国内外对其岩矿特征的科学的研究尚未起步, 老挝石物质组成方面无合理科学的文献数据支持, 而常规宝石学测试结果又表明老挝石与市场上所谓的叶蜡石在密度等方面存在明显差异, 故给珠宝玉石检测部门鉴定定名造成了极大的困惑; 且质量控制因素方面研究的匮乏, 也令市场难以准确评估老挝石的工艺价值, 进而影响到老挝石资源的科学评价和市场前景判断。

为揭示老挝石的化学成分及矿物组成特征, 本

文采用电子微探针(EPMA)结合X射线粉晶衍射(XRD)分析确定老挝石的物质组成特征, 同时采用扫描电镜(SEM)研究老挝石的显微结构及其工艺加工性能与质量的关系, 拟为老挝石的准确鉴定和科学评价提供依据。

1 实验部分

1.1 样品选取与常规宝石学分析

为了解老挝石的常规宝石学特征, 本次研究系统选取了红、黄、白等代表性颜色及不同透明度的老挝石样品共6块(LS1~LS6), 部分样品具不同厚度的次生风化皮。为便于分析测试, 对采集样品进行切割抛光, 先后采用折射仪对样品的折射率进行测试; 采用静水称重法进行比重测试, 测量3次取平均值, 换算得到密度; 采用宝石显微镜观察样品表面形貌特征。

收稿日期: 2015-09-14; 修回日期: 2016-01-06; 接受日期: 2016-01-10

基金项目: 2012年度上海市科委项目(12DZ2251100); 2015年度上海市科委项目(15DZ2283200)

作者简介: 王舍, 硕士研究生, 主要从事宝石矿物学研究。E-mail: wanghan9481@163.com。

通讯作者: 周征宇, 博士, 主要从事岩石矿物学及矿床学研究。E-mail: adamszzyu@126.com。

1.2 矿物谱学分析仪器与测试条件

(1) 电子微探针显微分析:为揭示老挝石的化学成分特征,研究采用了EPMA测试分析方法。仪器型号为日本岛津EPMA-1720,测试单位为安徽省矿产资源监督检测中心。主要测试条件为:加速电压15.0 kV,束流10.0 nA,束斑直径1 μm,计算修正模式:ZAF3。

(2) X射线粉晶衍射分析:为揭示老挝石的矿物组成特征,研究采用了XRD分析测试方法。仪器型号为日本理学RigakuD/max2550VB3+/PC,测试单位为同济大学材料测试中心实验室。主要测试条件为:Cu靶($\lambda=1.5406$ nm),管压40 kV,管流100 mA;采用的扫描范围(2θ)为 $3^\circ\sim70^\circ$,步长0.020°,扫描速度 $2^\circ/\text{min}$ 。

(3) 扫描电镜分析:为揭示老挝石的显微结构特征,研究采用了SEM分析测试方法。仪器型号为荷兰飞利浦XL30ESEM,测试单位为同济大学海洋地质国家重点实验室。主要测试条件为:电压15 kV,高真空模式。

2 结果与讨论

2.1 常规宝石学特征

代表性的老挝石红、黄、白三色原生矿手标本呈块状构造、隐晶质结构,部分具红色愈合裂隙。镜下观察红色老挝石常可见不同密集程度的圆点状红色矿物分布;黄色老挝石未见明显颜色结构。老挝石发育次生矿,常可见黄、白两色风化皮,厚薄不一。样品大多呈半透明至微透明,个别样品局部具透明条带夹层(市场俗称结晶体或玻璃地)。

样品折射率为1.559~1.570,静水称重法换算得到的密度范围为 $2.58\sim2.61\text{ g/cm}^3$ 。汤德平等^[2]对不同矿物成分类型的寿山石分析结果表明,叶蜡石型寿山石的密度为 $2.79\sim2.96\text{ g/cm}^3$,而与本文测得数据相差较大;相应地与前人发表的地开石型寿山石密度值($2.57\sim2.67\text{ g/cm}^3$)基本一致^[2-3]。因此,“老挝叶蜡石”的矿物成分有待商榷。

2.2 化学成分特征

为使化学成分分析结果能系统性地表征老挝石特征,本次实验专门选取各样品的不同代表性颜色部位进行电子微探针分析,测试点位及测试结果见表2。由表2可知,老挝石主要由Al及Si组成,其含量与高岭石族矿物的理论化学组成^[4](Al含量46.54%,Si含量39.50%)较为一致;其他元素含量较低,且在各样品中分布不均。根据电子微探针分析结果可计算高岭石族矿物的晶体化学式,因高岭石族矿物含OH⁻,用电子微探针分析其化学成分时只能分析阳离子,不能分析H元素,阴离子全部作为O处理。分析出阳离子后,以氧化物质量百分比的形式给出它们的含量。总氧原子数由这些阳离子各自对应的氧原子数相加获得,故在计算高岭石族矿物晶体化学式时,扣除H所对应的氧原子数,即采用O=14的氧原子计算法^[5-6]。通过计算得出的老挝石晶体化学式(表3),与高岭石族矿物的理想晶体化学式 $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ ^[4]基本吻合。同时,由于八面体中的Al常被少量的Fe、Cr、Ti、Mn等致色元素以类质同象的形式所取代,使得老挝石呈现出红及黄等颜色;而Al取代Si数量通常很低,多被视为机械混入物^[6]。

表1 老挝石样品描述及常规宝石学测试数据

Table 1 Sample description and conventional gemological testing data of Laos stone

	样品LS1	样品LS2	样品LS3	样品LS4	样品LS5	样品LS6
测试项目						
外观描述	白色,具红色条纹。半透明,质地极细	黄色,具白色风化皮。半透明,质地较细	粉红色,具红色圆点状矿物弥散分布。半透明,质地较细	浅粉红色,具黄色风化皮及红色愈合裂隙。微透明,质地较细	黄白色,具白色风化皮。微透明(局部具透明条带),质地极细	红色,具红色愈合裂隙。半透明,质地较粗
折射率	1.567	1.564	1.562	1.562	1.570	1.561
密度(g/cm^3)	2.60	2.60	2.58	2.58	2.59	2.59

表2 样品化学成分

Table 2 Chemical compositions of Laos stone samples

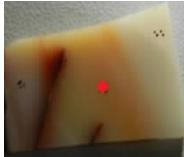
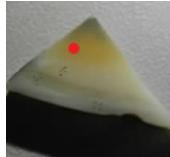
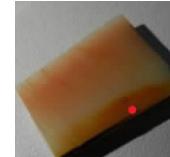
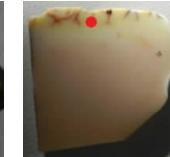
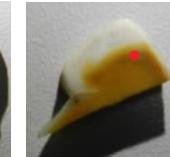
元素	各样品中的元素含量(%)					
	样品 LS1	样品 LS2	样品 LS3	样品 LS4	样品 LS5	样品 LS6
						
红色条纹部分	37.962	38.383	38.716	38.771	38.681	35.197
浅黄色部分	46.087	44.140	43.709	45.423	43.980	41.634
红色部分	0.001	0.011	0.016	0.002	0.000	0.005
黄色风化皮部分	0.008	0.000	0.025	0.015	0.009	0.023
深黄色部分	0.017	0.016	0.003	0.012	0.039	0.001
红色愈合裂隙	0.000	0.000	0.000	0.001	0.002	0.002
Al ₂ O ₃	0.000	0.038	0.000	0.000	0.000	0.023
TiO ₂	0.024	0.001	0.082	0.107	0.465	5.867
Cr ₂ O ₃	0.054	0.000	0.000	0.000	0.031	0.000
P ₂ O ₅	0.000	0.019	0.077	0.000	0.076	0.000
MnO	0.000	0.040	0.049	0.040	0.000	0.000
CuO	0.000	0.000	0.000	0.007	0.018	0.000
总计	84.153	82.649	82.678	84.378	83.300	82.752

表3 老挝石的晶体化学式

Table 3 Crystal-chemical formula of Laos stone samples

样品 编号	老挝石的晶体化学式
LS1	(Al _{3.934} K _{0.001} Ca _{0.002} Fe _{0.002} Cr _{0.004}) _{3.943} [Si _{4.060} O ₁₀](OH) ₈
LS2 (Al _{3.958} K _{0.001} Ca _{0.004} Fe _{0.034} Cu _{0.001} Cr _{0.002}) _{4.00} [Si _{3.912} Al _{0.090} O ₁₀](OH) ₈	
LS3 (Al _{3.945} Na _{0.002} Ca _{0.001} Fe _{0.003}) _{3.951} [Si _{4.052} O ₁₀](OH) ₈	
LS4 (Al _{4.028} Na _{0.004} Ca _{0.002} Mn _{0.004} Cu _{0.002} Cr _{0.001}) _{4.041} [Si _{3.968} O ₁₀](OH) ₈	
LS5 (Al _{3.990} Na _{0.002} Ca _{0.002} Mn _{0.003} Ti _{0.003}) _{4.00} [Si _{3.912} Al _{0.053} O ₁₀](OH) ₈	
LS6 (Al _{3.549} Na _{0.001} K _{0.003} Fe _{0.445} Ti _{0.002}) _{4.00} [Si _{3.789} Al _{0.219} O ₁₀](OH) ₈	

研究还发现,随着黄色调的加深(LS4→LS2→LS5),老挝石中Fe含量也随之增加(LS4 < LS2 < LS5);而随着红色调的加深(LS1→LS3→LS6),老挝石中Fe含量也随之增加(LS1 < LS3 < LS6)。上述分析结果表明Fe元素含量与老挝石中红色、黄色色调的深浅的正相关性,暗示Fe元素及其含量可能为老挝石常见颜色致色的重要影响因素;而显微镜下观察到的愈合裂隙内红色斑点矿物(LS6)的电子微探针分析结果显示Fe含量异常高(5.867%),揭示该斑点矿物可能为铁质氧化物或铁质氢氧化物。

2.3 矿物组成特征

为进一步验证实验样品的矿物组成,对各样品进行X射线粉末衍射分析,分析结果如图3所示。表明老挝石样品主要d值为0.715 nm、0.358 nm、

0.232~0.233 nm,与高岭石族矿物的衍射图谱基本一致^[7],这也进一步佐证了老挝石矿物组成并非由前人所说的叶蜡石。

同时,对2θ角在19°~24°间及35°~40°间衍射峰的分析有利于揭示老挝石中3种高岭石族矿物多型变体(高岭石、地开石、珍珠陶石)的分布特征^[7~12]。在2θ为19°~24°间,样品LS1、LS2、LS4、LS5表现出分裂较好的6个衍射峰,并具有d值为0.395 nm、0.379 nm的地开石特征峰;LS6则表现为分裂较好的3个衍射峰,同时缺失0.395 nm、0.379 nm特征峰;LS3显示出分裂较好的5个衍射峰,并具有0.379 nm的尖锐峰,而0.395 nm特征峰分裂不明显。2θ角在35°~40°间,LS5显示出4个尖锐的衍射峰,而LS1、LS2具有6个衍射峰,其中d值为0.253 nm及0.230 nm的高岭石特征峰为弱峰。由此可知LS5由纯地开石组成,且结晶较好;LS1、LS2除地开石外还含有少量高岭石;LS3、LS6的6个衍射峰呈两个“山”字形分布,由此揭示两者均以高岭石为主,而LS3除了高岭石另含少量地开石;LS4在32°~40°间两个衍射峰均分裂为若干小峰,似折断的电线杆状^[7],主要成分为珍珠陶石。综合电子微探针和X射线粉晶衍射分析测试结果,揭示了老挝石的主要矿物组成与寿山高山系荔枝、杜陵、善伯等著名石种矿物组成^[13~14]基本一致。

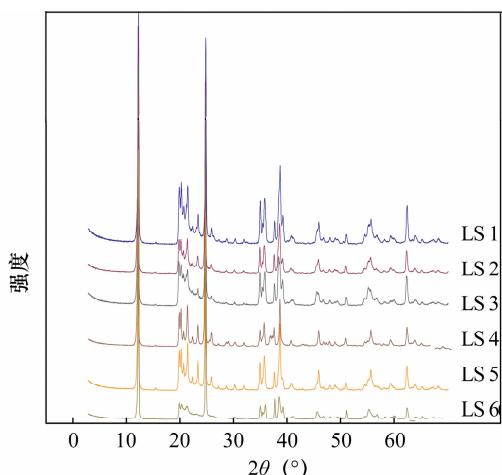


图1 样品X射线衍射图谱

Fig. 1 XRD diagram of Laos stone samples

2.4 显微结构特征

对遴选的不同品质的样品进行扫描电镜观察测试,有利于揭示显微结构对老挝石质地及加工性能的影响。扫描电镜观察结果(图2)显示如下显微特征。

(1) 老挝石主要呈片状隐晶质结构,直径约为5~20 μm不等。矿物微晶形态多呈不规则鳞片状无序堆积,结晶较好的高岭石族矿物呈假六方片状,与其他产地类似组成的印石结构相似^[15]。

(2) LS1、LS5矿物粒径相对较小,粒径通常小于10 μm甚至5 μm;LS6相对矿物粒径较大,粒径通常在15 μm以上,甚至个别超过20 μm;而LS2、LS3、LS4粒径分布介于15~20 μm之间。相应的,

LS1、LS5手标本表现为质地细腻,透明度较高;LS6则表现为结构粗,呈微透明。显示出微观结构对印石质地的控制作用。

(3) LS1、LS3和LS6矿物颗粒堆叠较好,镶嵌紧密,孔隙度低,抛光面呈玻璃光泽;LS4及LS5则孔隙度较高,呈蜡状光泽至弱玻璃光泽。而前者篆刻刀感爽脆细腻,后者刀感生涩,显示出完全不同的工艺加工性能。

3 老挝石岩石矿物学特征及致色原因探讨

以上分析表明老挝石不同样品的手标本均呈隐晶质结构;但主要矿物类型及含量存在一定差异。电子微探针和X射线粉晶衍射测试结果显示其主要由高岭石族矿物组成,其中大多数为高岭石、地开石及其过渡矿物,少量为珍珠陶石,与寿山石高山系的多个著名石种矿物组成相似,而与市场上所称的叶腊石成分结构^[16-17]相去甚远,从而有效解决了针对老挝石矿物组成的定名争议。同时,通过分析矿物的化学成分发现,老挝石中市场欢迎度最高的红色及黄色品种,均与Fe含量呈正相关性,表明Fe元素可能为老挝石的主要致色元素。而扫描电镜观察结果则表明老挝石的篆刻工艺价值与显微结构特征有着密不可分的关系,从而为老挝石的颜色及工艺价值评价提供了合理、有效的参考标准。上述成果表明,系统的矿物谱学分析是全面了解老挝石岩石矿物学特征的必要途径,同时也是评价印石质量的有效手段。

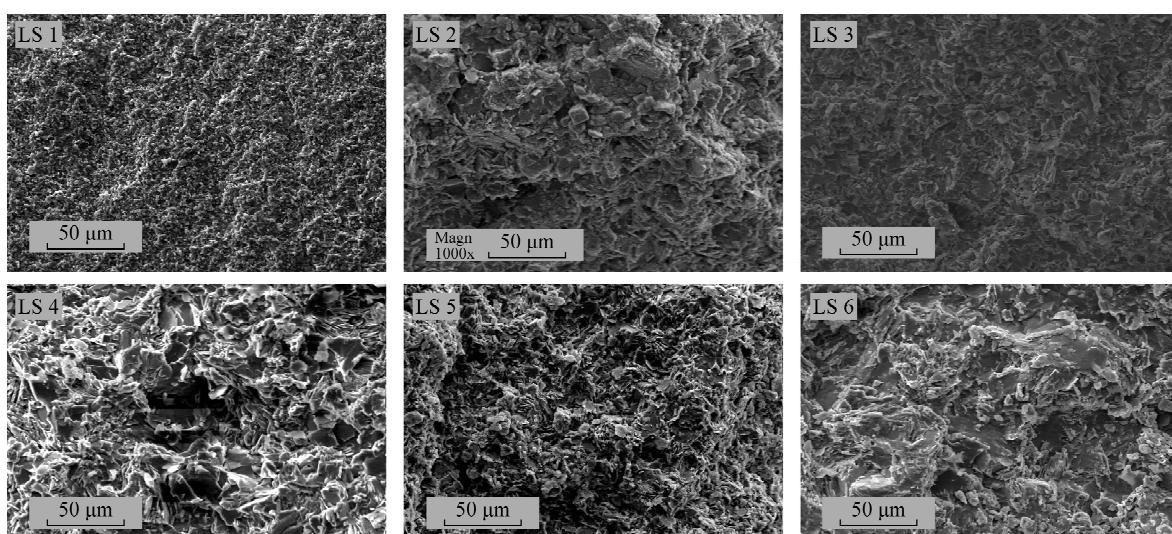


图2 SEM图谱

Fig. 2 SEM images of Laos stone samples

4 结论

本研究揭示了老挝石在常规宝石学特征、物质组成特征及显微结构特征三个方面均非叶腊石,需重新厘定其岩石矿物学特征。对于影响印石篆刻工艺性能最重要的颜色及质地等主观评价因素,可以通过分析其化学成分及观察显微结构等方法进行客观探讨。研究发现,Fe含量越高、老挝石的红色及黄色饱和度越高,而矿物片晶越小、镶嵌越紧密,其质地也越为细腻,工艺价值更高。

但老挝石的矿物组成和微观结构与寿山石中多个著名石种过于相似,难以从外观及常规宝石学性质方面与寿山石、巴林石等传统名石进行鉴别。因此对不同产地成分相似的印石如何进行有效的区分,有利于解决老挝石与寿山石定名的争议以及规范矿物相关的质量评价体系,促进老挝石在印章石市场上的推广,这需要补充更多实验进行探索的研究课题。

5 参考文献

- [1] 袁野,施光海,何明跃.中国印章石资源的分布与特点及其展望[J].资源与产业,2012,14(2):143-147.
Yuan Y, Shi G H, He M Y. Distribution, Features and Prospect of China's Seal Stones Resources [J]. Resources & Industries, 2012, 14(2):143-147.
- [2] 汤德平,郑宗坦.寿山石的矿物组成与宝石学研究[J].宝石和宝石学杂志,1999,1(4):28-36.
Tang D P, Zheng Z T. Mineralogy and Gemmology of Shoushan Stone [J]. Journal of Gems and Gemmology, 1999, 1(4):28-36.
- [3] 陈琼.寿山常见独石品种的岩石矿物学特征研究[D].上海:同济大学,2013.
Cheng Q. Petrological and Mineral Characteristics of Common Shoushan Dushi [D]. Shanghai: Tongji University, 2013.
- [4] 杨雅秀,张乃娴编著.中国粘土矿物[M].北京:地质出版社,1994:21-22.
Yang Y X, Zhang N X. Clay Minerals of China [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1994:21-22.
- [5] 赵珊茸,边秋娟,凌其聪编著.结晶学与矿物学[M].北京:地质出版社,2002:189-191.
Zhao S R, Bian Q J, Ling Q C. Crystallography and Mineralogy [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2002:189-191.
- [6] 任磊夫编著.粘土矿物与粘土岩[M].北京:地质出版社,1992:76-77.
Ren L F. Clay Minerals and Clay Rocks [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1992:76-77.
- [7] 范桂珍.内蒙巴林石的宝石矿物学研究[D].北京:中国地质大学(北京),2008.
Fan G Z. Study on Gemology and Mineralogy of Balin Stone [D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2008.
- [8] 刘粤惠,刘平安编著.X射线衍射分析原理与应用[M].北京:化学工业出版社,2003:72-77.
Liu Y H, Liu P A. Principles and Applications of X-ray Diffraction Analysis [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003:72-77.
- [9] 迟广成,王娜,吴桐.X射线粉晶衍射仪鉴别鸡血石[J].岩矿测试,2010,29(1):71-73.
Chi G C, Wang N, Wu T. X-ray Powder Diffractometric Identification of Chicken-blood Stones [J]. Rock and Mineral Analysis, 2010, 29(1):71-73.
- [10] 韩文,洪汉烈,陈涛,等.福建寿山石“月尾紫”的矿物学特征研究[J].宝石和宝石学杂志,2012,14(2):8-12.
Han W, Hong H L, Chen T, et al. Mineralogical Characteristics of “Yuweizi” (Purple Larderite) from Shoushan County, Fujian Province [J]. Journal of Gems and Gemmology, 2012, 14(2):8-12.
- [11] Rozynek Z, Zacher T, Janek M, et al. Electric-field-induced Structuring and Rheological Properties of Kaolinite and Halloysite [J]. Applied Clay Science, 2013, 77-78:1-9.
- [12] Niu J N, Qiang Y H, Li X, et al. Morphology and Orientation of Curling of Kaolinite Layer in Hydrate [J]. Applied Clay Science, 2014, 101:215-222.
- [13] 张蓓莉编著.系统宝石学[M].北京:地质出版社,2006:452-454.
Zhang B L. Systematic Gemmology [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2006:452-454.
- [14] 孙振华,黄梅珍,余镇岗,等.便携式拉曼光谱仪在寿山石检测中的应用[J].光电子·激光,2015,26(6):1152-1156.
Sun Z H, Huang M Z, Yu Z G, et al. Portable Raman Spectrometer and Its Application in Shoushan Stone Detection [J]. Journal of Optoelectronics · Laser, 2015, 26(6):1152-1156.
- [15] 陈琼,周征宇,姚春茂,等.三种仿寿山“坑头冻”印材的宝石矿物学特征[J].宝石和宝石学杂志,2012,14(1):7-13.
Chen Q, Zhou Z Y, Yao C M, et al. Gemmological and Mineralogical Characteristics of Three Seal Stones that Imitate Shoushan ‘Kengtoudong’ [J]. Journal of Gems and Gemmology, 2012, 14(1):7-13.

- [16] 严俊,姚程,方伟,等.浙江青田单斜晶系叶腊石微结构的高分辨率透射电镜研究[J].岩矿测试,2012,31(2):295-300.
Yan J, Yao C, Fang W, et al. A High-resolution Transmission Electron Microscopy Investigation on the Microstructure of Monoclinic Pyrophyllite from Qingtian, Zhejiang[J]. Rock and Mineral Analysis, 2012, 31(2): 295-300.
- [17] Zadeh M H, Tangestani M H, Roldan F V, et al. Spectral Characteristics of Minerals in Alteration Zones Associated with Porphyry Copper Deposits in the Middle Part of Kerman Copper Belt, SE Iran [J]. Ore Geology Reviews, 2014, 62(6): 191-198.

Study on Petrological and Mineralogical Characteristics of Laos Stone by EPMA-XRD-SEM

WANG Han¹, ZHOU Zheng-yu^{1,2,3*}, ZHONG Qian¹, LIU Rui-ting⁴, LIU Qi¹, LI Ying-bo¹

(1. State Key Laboratory of Marine Geology, Tongji University, Shanghai 200092, China;

2. Laboratory of Gems & Technological Materials, Tongji University, Shanghai 200092, China;

3. Shanghai Engineering & Technology Research Center of Gem and Materials Technology, Shanghai 200092, China;

4. Hefei Mineral Resources Supervision and Testing Center, Ministry of Land and Resources, Hefei 230000, China)

Abstract: Since the newly-discovered Laos stones have highly similar appearances with Shoushan stones, it is difficult to correctly identify and evaluate them. Electron Microprobe (EPMA), X-ray Powder Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM) were used to study the chemical composition, mineral components, and microstructure of the Laos stone. Results show that the Laos stone is mainly composed of kaolinite, dickite and their transitional minerals with minor nacrite. There is a positive correlation between the red color and the yellow color and the amount of impurity element Fe, which indicates that these colors are possibly caused by Fe. Laos stone's crystals are mostly irregular platy or uninterrupted pseudo-hexagonal platy. The smaller size the crystals have, the worse porosity of its crystals, leading to the finer texture and better seal engraving experience and therefore a higher value. The density (2.58-2.61 g/cm³), refractive index (1.559-1.570) as well as other conventional gemological characteristics of Laos stone are similar to todickite-type Shoushan stones. It is suggested that Laos stone with bright color and fine texture should be used as a new source of high-quality seal stones.

Key words: Laos stone; petrological and mineralogical characteristics; dickite; Electron Microprobe; X-ray Powder Diffraction; Scanning Electron Microscopy

本文引用格式: 王含, 周征宇, 钟倩, 等. 电子微探针-X射线衍射-扫描电镜研究老挝石岩石矿物学特征[J]. 岩矿测试, 2016, 35(1): 56-61.

WANG Han, ZHOU Zheng-yu, ZHONG Qian, et al. Study on Petrological and Mineralogical Characteristics of Laos Stone by EPMA-XRD-SEM[J]. Rock and Mineral Analysis, 2016, 35(1): 56-61. DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.2016.01.010.