

山东临朐红丝砚石的矿物学特征研究

李 刚, 王时麒

(北京大学 地球与空间科学学院, 北京 100871)

摘 要: 本文采用薄片观察、红外光谱、X 射线粉晶衍射、电子探针等测试手段, 对山东临朐红丝砚石的矿物学、谱学特征进行了研究。结果显示, 红丝砚石的主要矿物组成为微晶方解石, 次要矿物为石英、白云石, 含少量赤铁矿、金红石、白云母。铁矿物以赤铁矿形式存在, 是引起红丝砚石颜色差别的主要因素。红丝砚石杂质, 民间俗称为石眼、石筋、墨雨, 其主要矿物仍为碳酸盐矿物, 并含有少量石英, 微量矿物的不同造成了杂质的外观差异。根据矿物组成, 对红丝砚石进行了岩石学命名和英文命名。

关键词: 山东临朐; 红丝砚石; 矿物学研究

中图分类号: P619.28⁺3; P578.6⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2014)S2-0041-09

Mineralogical characteristics of Hongsi Inkstone from Linqu, Shandong Province

LI Gang and WANG Shi-qi

(School of Earth and Space Science, Peking University, Beijing 100871)

Abstract: Mineralogical characteristics of Hongsi Inkstones from Linqu in Shandong Province were studied using petrographic observation, infrared spectra, X-ray powder diffraction (XRD) and electron microprobe analysis (EMPA). The inkstone comprises mainly microcrystalline calcite, subordinately quartz and dolomite, and minor hematite, rutile and muscovite. Hematite is the main factor responsible for the differences of colors. Impurities in Hongsi Inkstone, commonly known as stone eyes, stone bars and ink marks, are also composed of calcite as well as minor quartz and dolomite, with the trace minerals responsible for the differences of impurities.

Key words: Linqu in Shandong Province; Hongsi Inkstone; mineralogy

红丝砚石, 因其色红黄相间并带有丝状花纹而得名, 最早开采于唐中和年间(公元 881~884)的青州黑山, 但相传“宋末已绝”, 之后又于清代开采于山东临朐老崖崮地区(傅绍祥, 2010)。以红丝砚石制砚, 不仅发墨优异, 且纹理变幻奇异, 色彩明艳, 倍受古今中外书画家青睐。

目前, 关于红丝砚石的研究仅局限于历史、文化、鉴别、评价等方面, 缺少对红丝砚石矿物学特征的研究。本文以山东临朐老崖崮地区出产的红丝砚石为研究对象, 主要采用薄片观察、红外光谱、X 射

线粉晶衍射、电子探针等测试手段对其矿物学、谱学特征进行了研究, 并根据矿物组成, 对红丝砚石进行了岩石学命名和英文命名。

1 区域地质概述

红丝砚石矿区位于山东临朐县冶源镇老崖崮村西北 1.5 km 处。矿区呈一向东北散开的扇形, SW-NE 向延长约 950 m, 宽 200~350 m, 面积约 0.28 km², 其中心地理坐标: 东经 118°27'46", 北纬 36°24'20"。

含红丝砚石地层产于奥陶纪马家沟组(O_2m)的北庵庄段,该套地层区域分布非常稳定,大多出露于盆地的边缘,露头较差,岩性以灰岩和白云岩为主(许克民等,2000)^①。

矿区大地构造位置位于华北断块之鲁西台背斜的沂山隆起区,昌潍凹陷区南部,沂沭断裂带西侧(杨洪民,2003)^②。

2 红丝砚石的石品花纹特征

红丝砚石的石品花纹特征指红丝砚石的颜色、层理、花纹、杂质等外观特征,通过对矿区的实地调研并参考相关资料(傅绍祥,2010),将红丝砚石的石品花纹特征归纳如下:

2.1 颜色

四大名砚中,红丝砚石的明艳色调,令其它砚石无法与之媲美。按照颜色的不同,可分为紫、红、黄3

种基本色调。各种色调的红丝砚石,均可产出奇妙花纹。

2.2 层理

(1) 水平层理、波状层理:从地质角度,描述临朐红丝砚石单层呈似层状、透镜状、豆荚状赋存于地层中,单层不连续(许克民等,2000)^①。红丝砚石的层理多变化,带有明显的水平层理、波状层理特点,层理间常有细脉穿层。

(2) 韵律:红丝砚石的层理间颜色花纹变化多样,红色与黄色常呈现韵律性变化。

2.3 花纹

(1) 旋花纹、刷丝纹:红丝砚石奇异变幻的花纹是其最具魅力的特征。按照花纹的不同,当地人将红丝砚石的花纹分为旋花纹和刷丝纹。在紫、红、黄3种基质颜色上,呈现旋卷状、同心圆状花纹,民间俗称旋花纹(图1a);呈平行状或波状的缟状纹理,俗称刷丝纹(图1b);或旋花、刷丝组合纹理(图1c)。

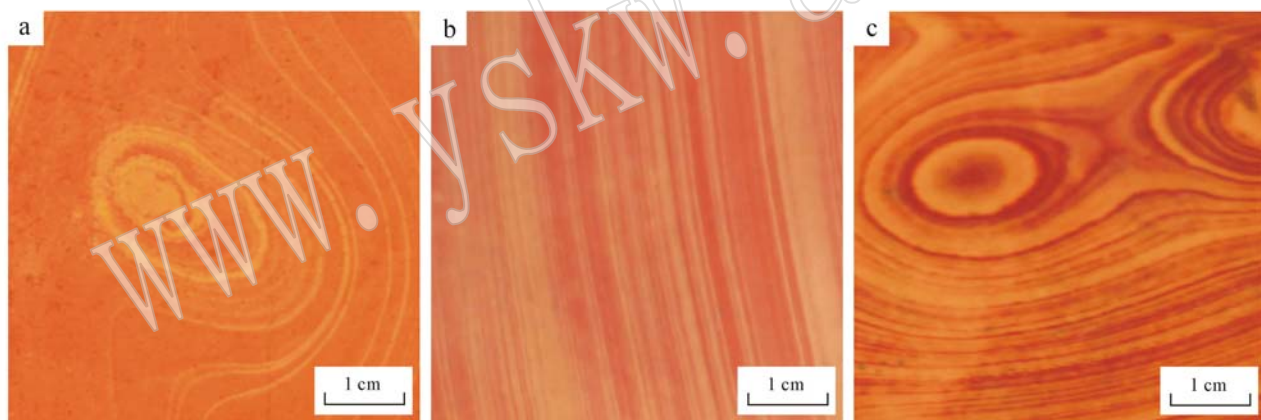


图1 红丝砚石花纹特征图片

Fig. 1 Photographs of the textural characteristics of Hongsi Inkstone

a—旋花纹; b—刷丝纹; c—组合花纹

a—bindweed texture; b—brush texture; c—bindweed-brush texture

(2) 穿层纹:大部分红丝砚石纹理间有黄色条带穿插纹理和层理的现象,呈现条带状、水波状、块状、斑状、点状等不规则形态,基本无规律性(图2),本文将其命名为穿层纹。

2.4 杂质

红丝砚石的主要杂质是石眼、石筋、墨雨。

(1) 石眼:石眼即青灰色的椭圆形矿物,呈眼

状,俗称为石眼。

(2) 石筋:石筋为黄色、白色或灰色,呈深浅不一的细脉,依据颜色不同,俗称为黄筋、白筋、灰筋等。由于红丝砚以其纹理取胜于其它砚种,因此多数石筋为其瑕疵,降低其鉴赏价值。

(3) 墨雨:墨雨为黑色的杂点,似点点墨迹,俗称为墨雨,当影响红丝砚美观时,则降低其鉴赏价值。

① 许克民,张拥军,等. 2000. 五井幅、悦庄幅区域地质调查报告.

② 杨洪民. 2003. 临朐地质矿产(临朐县矿产资源管理办公室内部资料).

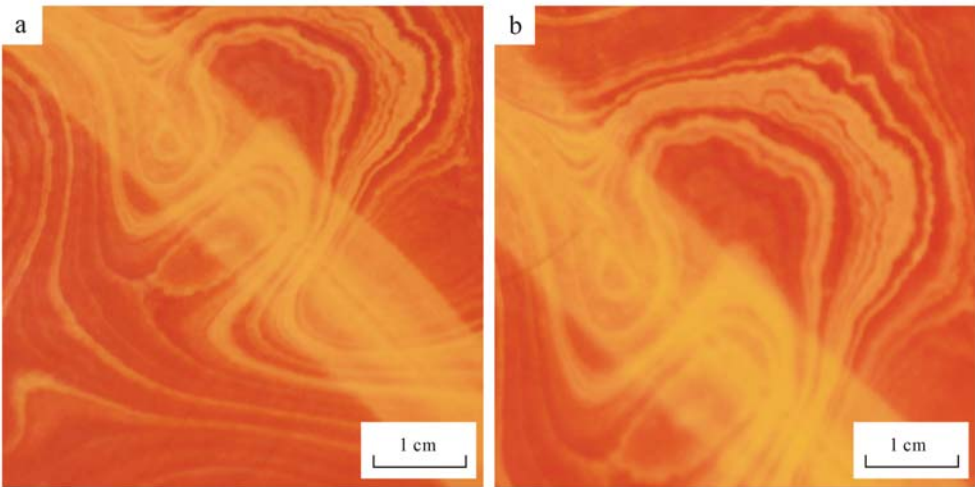


图 2 红丝砚石穿层纹特征图片
Fig. 2 Photographs of the crossing-laminae textural characteristics of Hongsi Inkstone

3 矿物组成分析

3.1 薄片观察

通过对矿区采集的 43 块红丝砚石样品岩石薄片观察,得出:

- (1) 大部分碳酸盐岩在薄片呈它形粒状,很少呈菱形,粒度 0.005~0.02 mm 之间,呈微晶质。
- (2) 在单偏光下,薄片隐约可见红、黄色条纹,红色部分色深,红色赤铁矿呈土状,无规律分布于泥晶碳酸盐矿物中,黄色部分色浅,干涉色明显。
- (3) 含有少量石英质微晶矿物,呈磨圆状,应为陆源碎屑。
- (4) 薄片下观察,石眼、黄筋、白筋、灰筋等也主要为碳酸盐矿物,少见石英。含墨雨的样品岩石薄片含有黑色圆点,或为铁锰质凝结。

3.2 红外光谱分析

红外光谱分析在山东省计量科学院、国家黄金钻石制品质量监督检验中心进行,仪器型号为 Nexus 470,实验条件: 样品扫描次数 32,采集时间 38.5 sec,分辨率 4.000,零填充 0,扫描点数 8 480,FFT 点数 8 192,激光频率 15 798.3 cm⁻¹,干涉图峰位 4 096。

3.2.1 主要矿物组成

选取特征不同的红 28、4、7、8、9、18、20、24 号红丝砚石样品,按照颜色由深至浅,依次排列进行红外光谱分析(表 1、图 3),据此初步判断其矿物组成。红丝砚石的红外光谱特征见图 4。

表 1 红丝砚石红外光谱实验样品外观特征
Table 1 External features of Hongsi Inkstone samples for infrared spectra

样品编号	样品外观描述
红 4	褐紫色纹层状微晶灰岩,少量橙黄色条纹
红 7	褐紫色纹层状微晶灰岩,橙黄色水平、垂直条纹
红 8	灰红色纹层状微晶灰岩,橙黄色水平条带、黄色灰黄色水平条纹、斑点
红 9	红色纹层状微晶灰岩,橙黄色水平条带
红 18	橙黄色纹层状微晶灰岩
红 20	黄色纹层状微晶灰岩
红 24	灰黄色层状微晶灰岩
红 28	褐紫色纹层状微晶灰岩,有灰黄色条纹、碳酸盐脉

(1) 大部分样品在 1 420、874、713 cm⁻¹ 附近有明显的特征吸收带,具有方解石红外光谱特征;尤其是样品的红色部分此特征更为明显,说明红丝砚石的矿物组成是方解石为主。

(2) 部分样品在 1 435、876、729、713 cm⁻¹ 附近有明显的特征吸收带,具有白云石的红外光谱特征,由于白云石同属方解石族矿物,红外光谱特征较难区分;红丝砚石中黄色部分较红色部分的白云石红外光谱特征更加明显,随着颜色的逐渐变浅,白云石特征更加明显,或因白云石含量不同引起。

(3) 全部样品,在 1 085、798、779 cm⁻¹ 附近均有特征吸收带,带有石英类物质的红外光谱特征,或因为石英含量的不同,对峰值的影响也不同。

(4) 红外光谱分析无法准确获得矿物组成及定量数据,需进一步通过 X 射线粉晶衍射分析确定红丝砚石的矿物组成。

3.2.2 杂质矿物组成



图 3 红丝砚石红外光谱实验样品图片

Fig. 3 Photographs of Hongsi Inkstone samples for infrared spectra

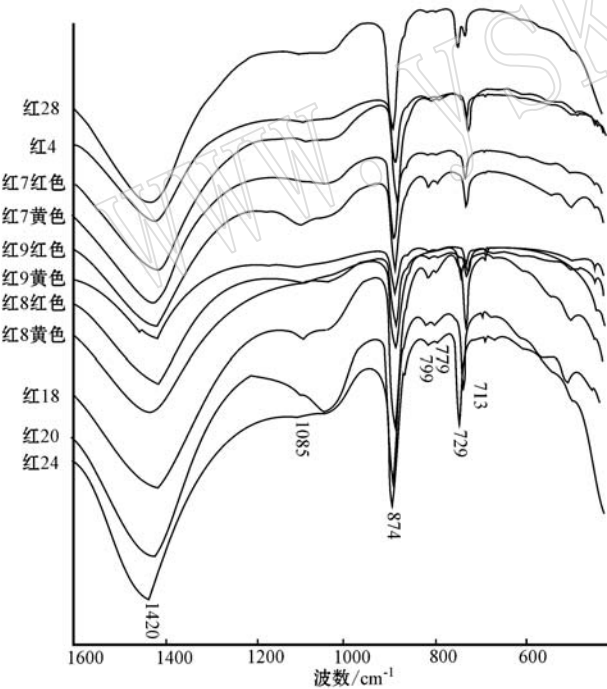


图 4 红丝砚石的红外光谱特征图

Fig. 4 Infrared spectra of Hongsi Inkstone samples

选取红丝砚石杂质样品红 22、41 号作为石眼特征样品,红 31、32、36 号样品作为黄、白、灰筋特征样品,红 38 及红 31 黑点部分样品作为墨雨样品(表 2、图 5),进行红外光谱分析,发现石眼、石筋、墨雨等杂质部分的矿物仍然具有方解石、白云石等方解石族矿

物特点,并含有少量石英(图 6)。杂质部分差异以红外光谱无法明确区分,需通过电子探针进一步研究。

表 2 红丝砚石杂质样品外观特征

Table 2 External features of impurities of Hongsi Inkstone samples

样品编号	样品外观描述
红 22	灰黄色纹层状微晶灰岩,有灰色椭圆形矿物
红 41	灰褐紫色纹层状微晶灰岩,灰黄色条纹,有灰色椭圆形矿物
红 31	橙黄色纹层状微晶灰岩,黄色条带,带有少量黑色杂点
红 32	橙黄色纹层状微晶灰岩,深灰色石脉
红 36	橙黄色纹层状微晶灰岩,白色石脉
红 38	红色纹层状微晶灰岩,橙黄色条纹,带有明显黑点杂质

3.3 X 射线粉晶衍射分析

为进一步获取红丝砚石样品的矿物组成,选取红 4(紫色)、红 9(红色)、红 20(黄色)号红丝砚石样品中颜色纯度较高的部分,研磨至粉末状,200 目左右,2 g,分别做 X 射线粉晶衍射分析,以确定其矿物组成。分析实验室为北京北达燕园微构分析测试中心,仪器型号 Dmax12kw 粉末衍射仪,实验条件: X 射线, CuKα(0.154 18 nm),管电压 40 kV,管电流 100 mA,石墨弯晶单色器,扫描方式 $\theta/2\theta$ 扫描,扫描速度 $8^{\circ}(2\theta)/\text{分}$,采数步宽 $0.02^{\circ}(2\theta)$,环境温度 15.0°C ,湿度 9.0%。依据 JY/T009-1996 转靶多晶体 X 射线衍射方法通则,参照 PDF2 粉末衍射数据库。

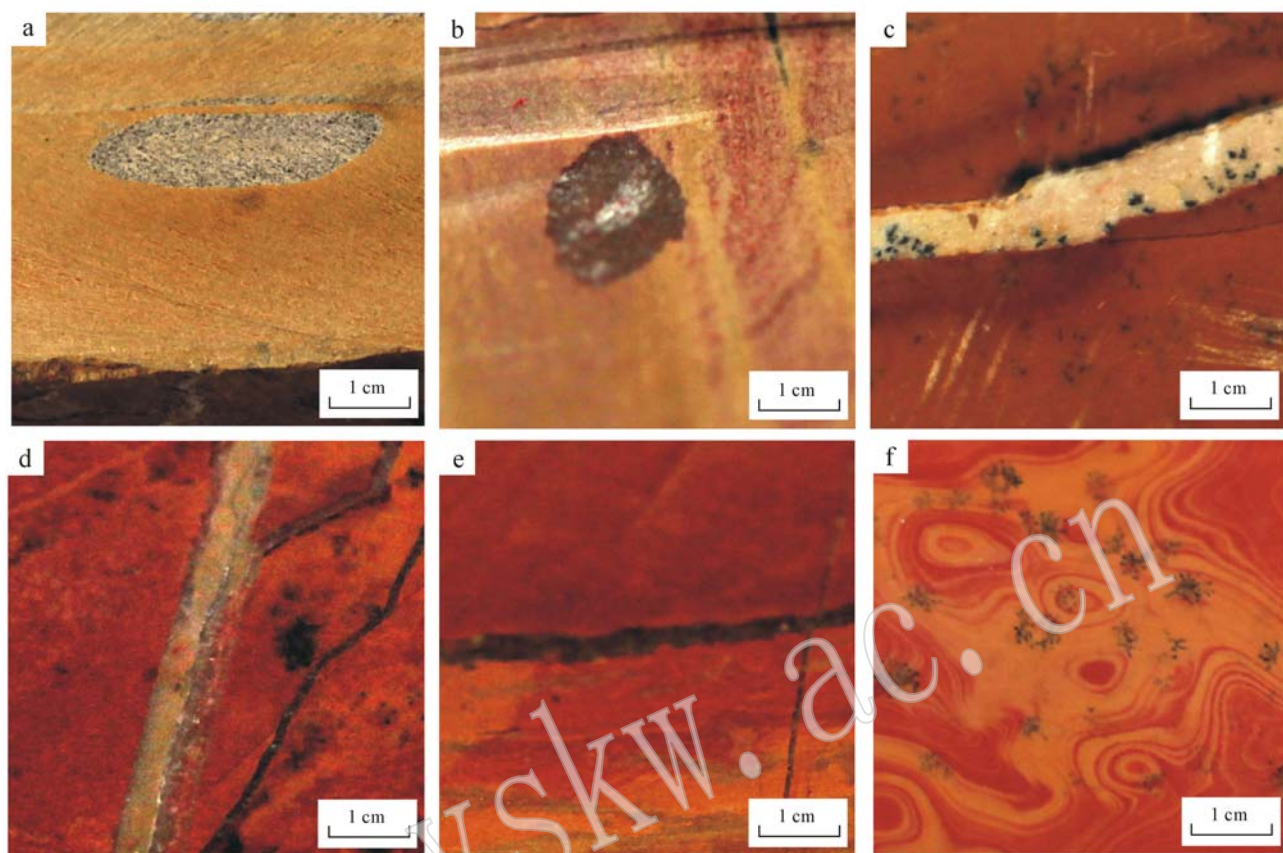


图 5 红丝砚石杂质特征图片

Fig. 5 Photographs of the characteristics of impurities of Hongsi Inkstones

a、b—石眼；c、d、e—黄筋、白筋、灰筋；f—墨雨

a, b—stone eyes; c, d, e—yellow, white, gray stone bars; f—ink marks

依据混合物相的定性分析原理(中国科学院贵阳地球化学研究所, 1978)得出, 紫色、红色、黄色红丝砚石的主要矿物为方解石, 少量石英、白云石; 紫色红丝砚石含有少量金红石、赤铁矿, 黄色红丝砚石含有少量云母(图 7)。依据一种物相所产生的衍射线之强度与其在混合物样品中的含量相关的原理, 可以对主要矿物相进行半定量分析, 方解石含量为 92%~95%, 石英 3%~5%, 白云石 1%~3%, 金红石、赤铁矿、云母含量 $\leq 1\%$ (表 3)。

3.4 电子探针分析

虽然红外光谱确定了红丝砚石杂质主要矿物组成, 但并未能将杂质部分与主要矿物差异进行明确区分。为了进一步确定杂质的矿物组成, 对含红丝砚石杂质样品的岩石薄片进行了电子探针实验分析。

测试实验室为山东省科学院、山东省分析测试中心, 实验仪器 日本岛津 EMPA-1600 实验参数: 加速电压 15 kV, 灯丝电流 100 μ A, 测试时间 5 min, 电

子束直径 5 μ m。

(1) 石眼部分

选取带有石眼特征的红丝砚石 22、41 号样品岩石薄片, 在电子显微镜下放大 600 倍观察。22 号薄片石眼可见灰色基质、深灰色斑点特征, 见图 8a, 41 号薄片石眼可见黑点、白点、暗色基质、亮色基质、基质特征, 见图 8b~8d。分别对以上特征部分进行电子探针扫描, 结果见表 4。

结合 XRD 有关实验结果, 并结合有关资料(潘兆橹, 1993)得出:

红 22 石眼部分: 灰色基质部分主要矿物为方解石、少量白云石、微量石英, 深灰色为主要矿物应为方解石、白云石, 与红外光谱所得结论基本一致。

红 41 石眼部分: 黑点部分主要矿物为石英、少量方解石和云母, 基质部分主要矿物为方解石、白云石、微量赤铁矿。白色分为两种成分, 白点 1 部分主要矿物为方解石、少量白云石、微量赤铁矿、石英、

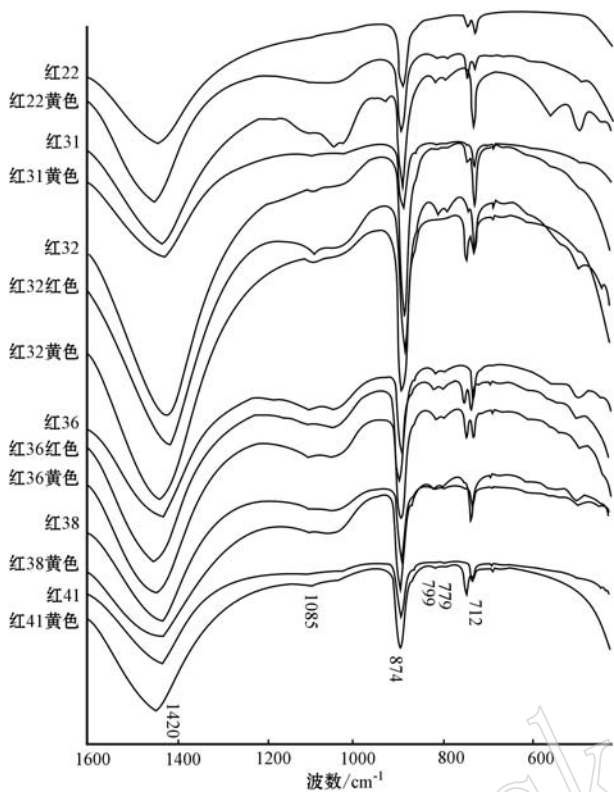


图 6 红丝砚石杂质的红外光谱特征图
Fig. 6 Infrared spectra of impurities of Hongsi Inkstone samples

表 3 红丝砚石样品 X 射线粉晶衍射分析结果
Table 3 XRD quantitative analyses of Hongsi Inkstones

编号	颜色	方解石	石英	白云石	金红石	赤铁矿	云母
红 4	紫色	95%	3%	1%	1%	1%	—
红 9	红色	93%	5%	1%	<1%	<1%	—
红 20	黄色	92%	3%	3%	<1%	<1%	1%

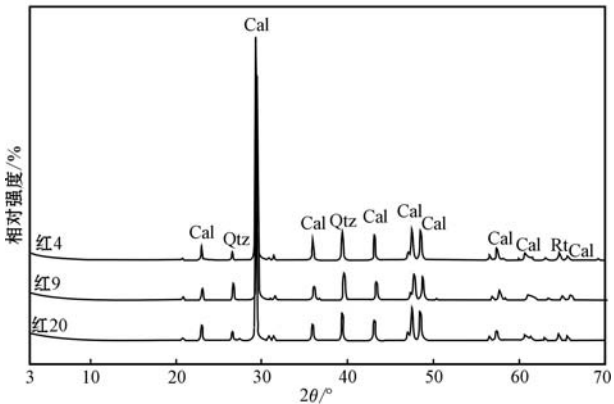


图 7 红丝砚石样品 X 射线粉晶衍射图
Fig. 7 XRD patterns of Hongsi Inkstones

云母,由于含 Cl 元素,推测为 Ca 盐等物质,白点 2 部分含[SO₃],推测主要矿物为重晶石(BaSO₄)、少量天青石(SrSO₄)以及微量的石膏(CaSO₄·2 H₂O),由于红丝砚石上下附近矿层多产出石膏,含重晶石、天青石、石膏等重晶石族矿物应属正常。

(2) 石筋部分

选取带有石筋特征的红丝砚石 26、31、32、36 号样品岩石薄片,在电子显微镜下放大 600 倍观察,26 号薄片灰色石筋可见暗色、基质、黑点、灰色、白点特征,见图 9a、9b; 31 号薄片黄色石筋可见基质、灰色特征,见图 9c; 32 号薄片灰色石筋可见暗色、基质、白色特征,见图 9d; 36 号薄片白色石筋可见浅灰、深灰特征,见图 9e。

分别对以上特征部分进行电子探针扫描(表 5),结合 XRD 有关实验结果和有关资料(潘兆橹,1993)得出:

红 26 样品灰色石筋部分:暗色部分主要矿物为方解石、微量石英、云母,基质部分主要矿物为方解石、白云石,黑点部分主要矿物应为方解石、少量白云石、石英,灰色部分主要矿物为方解石、石英、少量赤铁矿以及微量白云石、云母。

红 31 样品黄色石筋部分:基质部分主要矿物为方解石、少量石英、赤铁矿及微量的云母,灰色部分主要矿物为方解石、少量石英、微量的赤铁矿、云母、石盐(NaCl)。

红 32 样品灰色石筋部分:暗色部分主要矿物为方解石、少量的菱锰矿、微量的赤铁矿、白云石、石英、云母,基质部分主要矿物为方解石、微量白云石、石膏,白色部分主要矿物为方解石、少量石英、微量的白云石、云母。

红 36 样品白色石筋部分:浅灰色部分主要矿物为方解石、微量白云石,灰色部分主要矿物为方解石、少量的石英、微量白云石、云母。

(3) 墨雨部分

选取带有墨雨特征的红丝砚石 31、38 号样品岩石薄片,在电子显微镜下放大1 000倍观察,31 号薄片可见黑点、基质特征(图 10a); 38 号薄片墨雨可见暗色、基质、白色特征(图 10b)。分别对以上特征部分进行电子探针扫描,结果见表 6。结合 XRD 有关实验结论,并结合有关资料(潘兆橹,1993)得出:

红 31 号样品墨雨部分:基质部分主要矿物为方解石、少量石英、微量赤铁矿、白云石、云母、金红石。

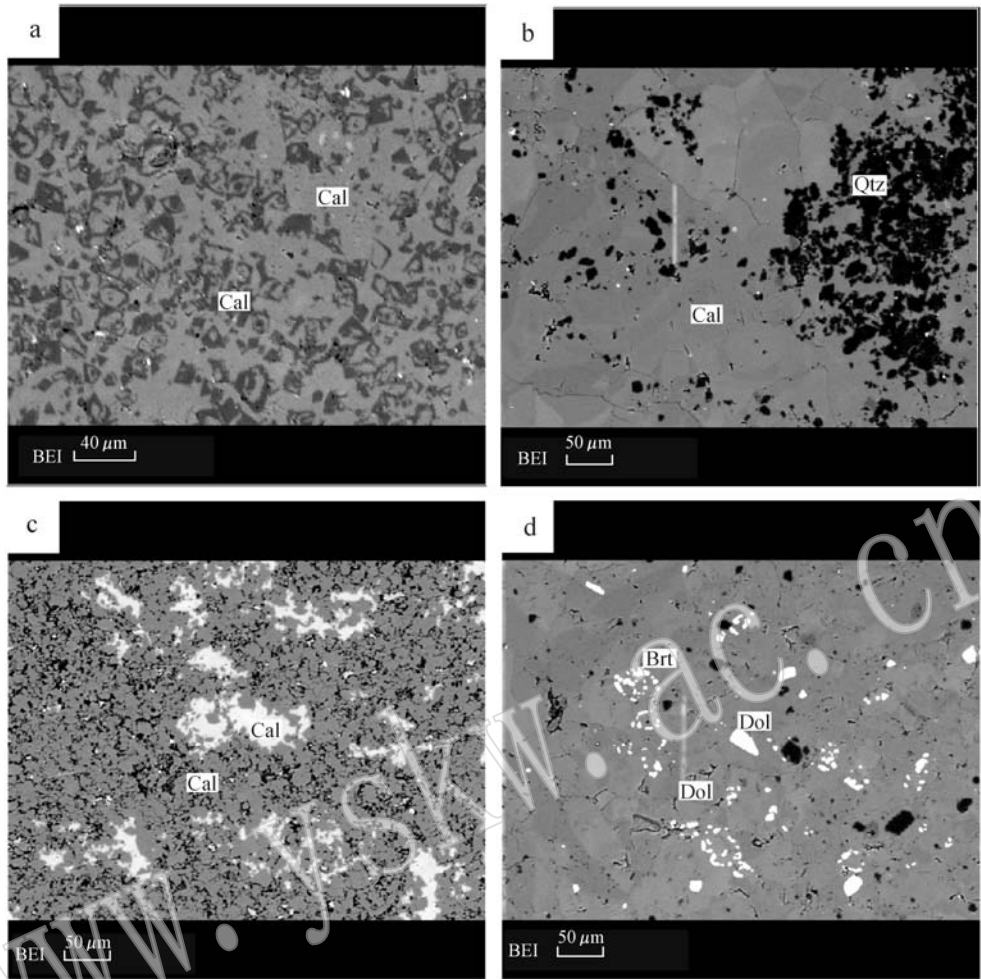


图 8 红丝砚石杂质样品石眼部分电子探针实验显微镜下背散射图片
Fig. 8 EMPA backscattered electron imaging photographs of stone eye impurities of Hongsi Inkstones

表 4 红丝砚石石眼样品电子探针分析结果 $\omega_B/\%$
Table 4 EMPA analyses of stone eyes of Hongsi Inkstones

样品成分	红 22 (灰色基质)	红 22 (深灰色)	红 41 (黑点)	红 41 (基质)	红 41 (白点 1)	红 41 (白点 2)
SiO ₂	0.72		79.61		1.27	
Al ₂ O ₃			0.42		0.21	
FeO				0.68	0.68	
MgO	4.08	12.13		28.86	27.28	
CaO	47.16	36.23	0.33	30.19	31.50	1.04
K ₂ O			0.07			
Cl					0.14	
BaO						61.77
SO ₃						33.66
SrO						3.08
Xe						0.45
CO ₂	48.04	51.65	19.57	40.28	38.92	
Total	100.00	100.01	100.00	100.01	100.00	100.00
矿物	方解石	方解石	石英	白云石	白云石	重晶石

红 38 号样品墨雨部分：黑点部分主要矿物为石英、方解石、少量云母、白云石、赤铁矿，SiO₂ 含量高，或许含有一定量的长石族矿物；基质部分主要矿物为方解石、微量石英、白云石、云母；白色部分主要矿物为方解石、少量石英、微量白云石、云母、赤铁矿、石盐。

4 红丝砚石的岩石学命名

依据沉积岩岩石分类和命名的基本规定，含量小于 5% 的次要矿物不参与岩石命名，红丝砚石的主要矿物为方解石，属于微晶灰岩，对于一部分石英、白云石含量在 5% 以上的红丝砚石则可命名为含石英质微晶灰岩、含白云石质微晶灰岩。考虑到红丝砚石中红黄色丝状花纹的特征突出，是红丝砚石与其它灰岩的明显区别，亦可将其命名为红色纹层状微晶灰岩。

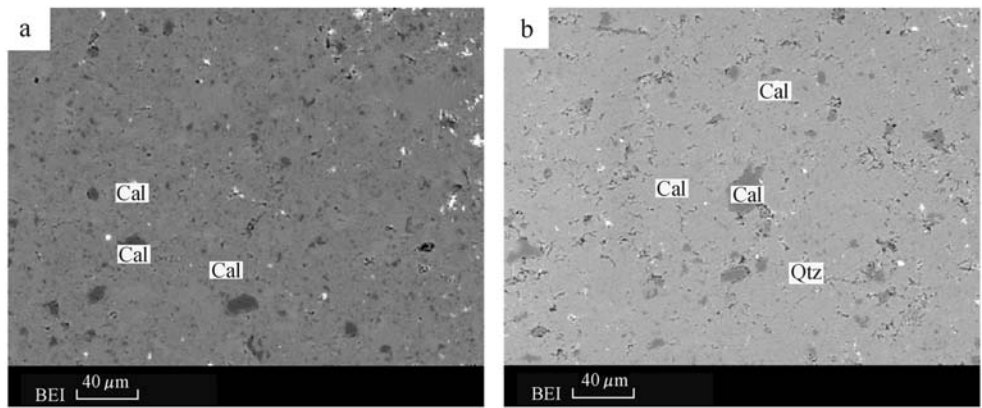


图 10 红丝砚石杂质样品墨雨部分电子探针实验显微镜下背散射图片
Fig. 10 EMPA backscattered electron imaging photographs of ink mark impurities of Hongsi Inkstones

表 6 红丝砚石墨雨样品电子探针特征分析结果 $w_B/\%$

Table 6 EMPA analyses of ink marks of Hongsi Inkstones

样品成分	红 31(基质)	红 38(黑点)	红 38(基质)	红 38(白点)
SiO ₂	1.33	67.22	0.93	2.58
TiO ₂	0.13			
Al ₂ O ₃	0.46	2.37	0.17	1.63
Cr ₂ O ₃				
FeO	1.09	0.67		1.21
MgO	0.25	0.16	0.76	1.91
CaO	53.06	3.59	59.05	44.48
K ₂ O	0.18	0.11	0.14	0.34
Na ₂ O				0.23
Cl				0.13
CO ₂	43.50	25.92	38.95	47.50
Tatol	100.00	100.04	100.00	100.01
矿物	方解石	石英	方解石	方解石

红丝砚石的英文名称：鉴于红丝砚石之前无规范的英文命名,依据国际惯例,仿照歙砚、端砚的英文命名方法,红丝砚石英文名称应为 Hongsi Inkstone。

5 结论

(1) 红丝砚石的主要矿物为微晶方解石,次要矿物为石英、白云石,少量矿物为赤铁矿、金红石、云母等,铁矿物以赤铁矿形式存在,是引起红丝砚石颜色差别的主要因素。

(2) 石眼部分主要矿物仍以方解石、白云石等碳酸盐矿物为主,并含有少量石英;部分石眼含有少量重晶石、天青石、石膏等矿物。

(3) 黄色、灰色、白色石筋部分主要矿物为方解石、白云石等碳酸盐矿物为主,含有少量石英、云母,部分石筋含有微量赤铁矿、云母、石盐等矿物,颜色

深浅变化或许与微量矿物含量有关。
(4) 墨雨部分主要矿物为方解石、少量石英,微量赤铁矿、白云石、云母、金红石、石盐等矿物。
(5) 按照岩石学分类命名规则,红丝砚石可命名为微晶灰岩、含石英质微量灰岩、含白云石质微晶灰岩或红色纹层状微晶灰岩;依据国际惯例,红丝砚石的英文名称为 Hongsi Inkstone。

致谢 红外光谱实验得到山东省计量科学院国家黄金钻石制品质量监督检验中心李建军老师的帮助,在此表示感谢。

Reference

Feng Zengzhao. 1989. Carbonate Rock Lithofacies Paleogeography[M]. Beijing: Petroleum Industry Press(in Chinese).
Fu Shaoxiang. 2010. Hongsi Inkstone, Chinese Famous Inkstone[M]. Changsha: Hunan Fine Arts Publishing House (in Chinese).
Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang. 1978. Manual Mineral X-ray Powder Identification[M]. Beijing: Science Press(in Chinese).
Pan Zhaolu. 1993. Crystallography and Mineralogy[M]. Beijing: Geological Publishing House (in Chinese).

附中文参考文献

冯增昭. 1989. 碳酸盐岩相古地理学[M]. 北京: 石油工业出版社.
傅绍祥. 2010. 中国名砚·红丝砚[M]. 长沙: 湖南美术出版社.
潘兆鲁. 1993. 结晶学及矿物学(下册)[M]. 北京: 地质出版社, 235~264.
中国科学院贵阳地球化学研究所. 1978. 矿物 X 射线粉晶鉴定手册 [M]. 北京: 科学出版社, 147~169.