

文章编号: 1000-6524(2004)02-0186-07

浙江青田石几个新品种的矿物学特征初步研究

陈涛

(北京大学地球与空间科学学院, 北京 100871)

摘要: 青田蓝花钉、蓝花星、紫罗兰、山炮绿属于浙江青田石的新品种。通过X荧光、电子探针、红外吸收光谱、差热、X射线粉晶衍射、扫描电镜等方法分析测试表明, 封门青品种主要由较纯叶蜡石组成, 化学成分以富碱、富铝、贫硅为特征; 蓝花钉品种蓝色团块由微晶刚玉组成; 蓝花星品种的粒状矿物主要为富铁蓝线石; 紫罗兰品种紫色花星成分为贫铁蓝线石, 其中浅粉红色或灰白色斑点矿物主要为红柱石; 山炮绿主要矿物为含铬绢云母, 次要矿物为石英, 且含少量黄铁矿、红柱石、伊利石等, 因其色艳质细而成为青田雕刻石的又一新品种。

关键词: 青田石; 叶蜡石; 含铬绢云母; 蓝线石; 形貌特征

中图分类号: P575

文献标识码: A

A preliminary study of mineralogical and spectroscopic characteristics of Qingtian Stone

CHEN Tao

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

Abstract: Mineralogical characteristics of some typical varieties of Qingtian Stone were studied by such means as electron microprobe analysis, X-ray powder diffraction analysis and infrared absorption spectroscopy. It is found that chemical composition of Fengmen Qingtian Stone is characterized by rich alkali and Al and poor Si. The blue part of Landing Stone is composed of microcrystalline corundum. Lanhuaxing and Ziluolan Qingtian Stones have a complex mineral association: the blue or purple parts in the stones are dumortierite, the light white and rosy spots are andalusite, and the transparent spots are kaolinite. Shanpaolü is composed of chromian sericite instead of pyrophyllite, with a little quartz, pyrite, andalusite and illite. Its vivid green color is attributed to Cr. It should therefore be a new variety of carving stone.

Key words: Qingtian Stone; pyrophyllite; chromian sericite; dumortierite; characteristic surface configuration

青田石因产于浙江青田县而得名, 又因其产区、坑洞有别而品种繁多, 各成风貌。前人对浙江青田工业用叶蜡石的矿床地质及矿物学做过不少研究工作(文化川等, 1984; 范良明等, 1985; 李文瑛, 1989; 朱选民, 2003)。但目前对雕刻级青田石品种的鉴别主要凭借石农和艺人们的经验, 对其矿物学特征还没有深入的研究。笔者选择具研究和开发应用价值的青田县山口矿区的封门青品种和该区新出现的蓝

花钉、蓝花星、紫罗兰品种及山炮矿区所产山炮绿品种为重点研究对象, 采用X荧光分析、电子探针、红外吸收光谱并配合差热分析、X射线粉晶衍射、扫描电镜等测试方法, 对其矿物学特征进行了初步研究。

1 矿床地质概况

浙江青田石矿床位于浙东南褶皱带温州-临海

收稿日期: 2002-10-15; 修订日期: 2003-12-20

作者简介: 陈涛(1979-), 女, 硕士研究生, 主要从事粘土矿物学研究。

拗陷带的泰顺-温州断拗西部, 矿区断裂构造发育, 大致有北北东向压性、压扭性与北西向张性两组断裂构造, 且剪切挤压破碎构造也十分发育(文化川等, 1984)。上述两组断裂构造为矿区最重要的控矿构造和热液运移通道及成矿场所。区内燕山晚期岩浆活动强烈, 晚侏罗世火山活动强烈, 中酸性火山岩和侵入岩广泛发育, 由此形成大面积覆盖的酸性火山碎屑岩。同时, 火山热液提供成矿物质, 并对矿源层中成矿物质起到调整、搬运、迁移、富集的作用。含矿层主要分布在晚侏罗世上西山头组中偏下部的一套流纹质火山碎屑岩系中, 呈不规则的似层状、透镜状或团块状产出, 与地层产状基本一致, 其规模大小不等。矿物组成主要为叶蜡石, 共生矿物为硬水铝石并含少量的高岭石及红柱石等。脉石矿物主要为石英、绢云母、黄铁矿。围岩蚀变主要为次生石英岩化、叶蜡石化、硅化、高岭土化、绢云母化及碳酸盐化。叶蜡石型青田石是在酸性到弱酸性的介质条件下经中低温热液蚀变的产物。

2 矿物成分特征

2.1 差热分析

选取封门青品种(黄色矿石)和山炮绿品种(绿色矿石)做差热分析(DTA)。封门青品种(图1A)的差热曲线表现出典型的叶蜡石型双谷式特征(黄伯龄, 1987; 陈大梅等, 1991)。第1吸热谷温度为657℃, 谷形平缓、开阔, 是释放出一部分结晶水而形成的。第2吸热谷温度为747℃, 谷形不明显, 是继第1吸热谷之后再次放出一部分结晶水而形成的。这两处的脱水温度可能是由于氢氧组分在结构中的不同结合能造成的。在1200~1300℃温度范围出

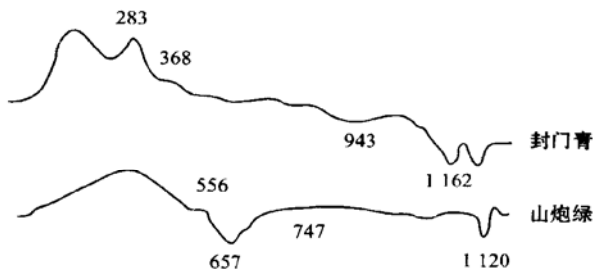


图1 差热分析曲线

Fig. 1 DTA patterns of Qingtian Stone

A—封门青; B—山炮绿

A—Fengmen Qingtian stone; B—Shanpaolu

现S形的吸热-放热连续反应, 代表叶蜡石的热相变产物莫来石和方英石的结晶作用。

山炮绿品种的差热分析(图1B)表明, 其主要为绢云母组成(黄伯龄, 1987)。840~960℃的宽缓吸热谷代表脱去结构水并伴随某些晶格上的重新排列, 1100~1200℃范围内出现的2个吸热谷与矿物晶格被破坏有关。

2.2 矿物组合特征

X粉晶衍射分析结果(图2)进一步证实了青田石各品种及其特定部位的矿物成分及其共生组合特征, 分析结果如下。封门青品种(图2A): 叶蜡石+(高岭石); 工业级叶蜡石(图2B): 叶蜡石+(石英)+(绢云母); 蓝花钉品种的基质(图2C): 叶蜡石+(伊利石)+(石英)+(绢云母)+(高岭石); 蓝花钉品种的蓝色钉部(图2D): 刚玉+石英+叶蜡石+(绢云母); 蓝花星品种基质(图2E): 伊利石+叶蜡石+(石英)+(绢云母)+(高岭石); 蓝花星品种蓝色粒状物(图2F): 蓝线石+(红柱石)+(伊利石)+(叶蜡石); 紫罗兰品种基质(图2G): 叶蜡石+(绿泥石)+(绢云母)+(伊利石)+(高岭石)+(石英); 紫罗兰品种紫色粒状物(图2H): 蓝线石+叶蜡石+(绿泥石)+(绢云母)+(伊利石); 山炮绿品种(图2I): 绢云母+石英+(黄铁矿)+(红柱石)+(伊利石)。

根据上述品种青田石的矿物组合特征, 将封门青品种归为纯叶蜡石型(叶蜡石质亚类), 工业级叶蜡石归为石英-叶蜡石型(叶蜡石质亚类); 蓝花钉品种归为刚玉-叶蜡石型(高铝质亚类); 蓝星青田和紫罗兰品种归为蓝线石、红柱石-叶蜡石型(高铝质亚类); 山炮绿品种归为绢云母-石英型(杨献忠等, 1993; 汪灵, 1994)。

2.3 红外吸收光谱特征

红外吸收光谱(KBr压片法)分析结果进一步证实山炮绿由云母组成, 而不是叶蜡石(图3)(法默, 1982; 闻榕等, 1998)。图谱可见山炮绿的 ν_{OH} 吸收谱带位于 3629 cm^{-1} 附近, 属Al—OH伸缩振动所致。相比之下, 叶蜡石的吸收谱带较绢云母窄, 振动频率强度高于绢云母。山炮绿(绢云母)的Si—O伸缩振动导致 1028 cm^{-1} 附近的吸收谱带两侧伴有吸收肩; 在 536 cm^{-1} 、 477 cm^{-1} 处出现的两个强带, 由Si—O弯曲振动所致, 该处的吸收谱带分裂特征与叶蜡石具有相同之处, 反映了Si—O四面体同样具有较低对称性, 表现出二八面体矿物的共同特征。

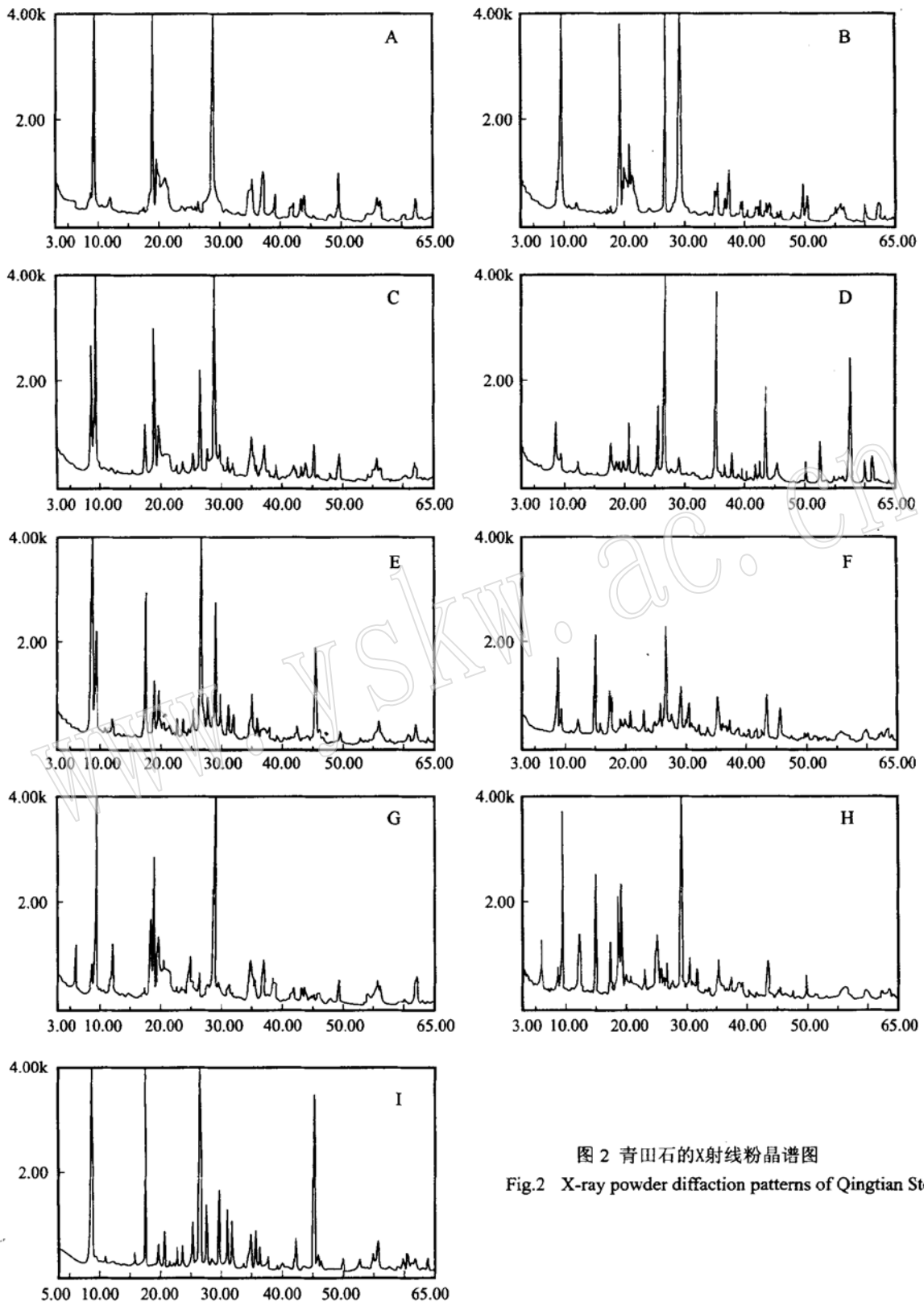


图2 青田石的X射线粉晶谱图
Fig.2 X-ray powder diffraction patterns of Qingtian Stone

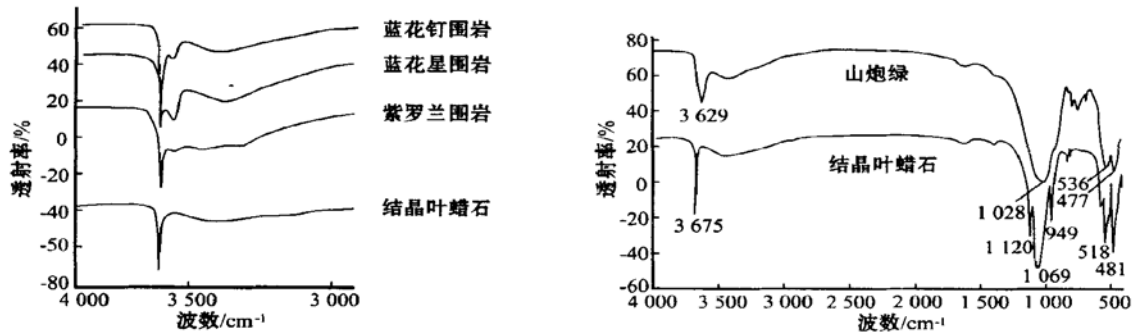


图3 青田石的红外吸收光谱

Fig. 3 Infrared absorption spectra of Qingtian Stone

在刚玉-叶蜡石型青田石(蓝花钉)和蓝线石-红柱石-叶蜡石型青田石(蓝花星、紫罗兰)围岩(基质)的红外吸收光谱中(图3)均可识别出少量高岭石族矿物的OH伸缩振动吸收弱谱带(3629 cm^{-1} 或 3620 cm^{-1}),由此证实这些青田石中确实含有高岭石族矿物(闻榕等,1998;武新逢等,1999)。

3 矿物形貌特征

偏光显微镜下观察结果表明,封门青品种主要由叶蜡石矿物集合体组成,具特征的显微鳞片变晶结构。相比之下,工业级叶蜡石中含有较多的微晶石英和鳞片状绢云母。扫描电镜测试结果进一步揭示了两者在结晶微形貌和结晶程度上存在着明显的差异。如图4a所示,封门青品种中叶蜡石呈不规则的细小鳞片状集合体分布,表面不平整,并可见团粒结构。而工业用叶蜡石(图4b)则多为较规则的叶片状集合体,且表面较平整,并具扭曲现象。

镜下观察表明,蓝花星和紫罗兰品种的基质矿物成分均为叶蜡石,为显微鳞片变晶结构。两者之间的区别在于斑晶的矿物成分及其共生组合特征不同。相比之下,蓝花星品种的矿物共生组合较为复杂,即在叶蜡石基质上分布有红柱石、蓝线石、磷灰石、石英等矿物。而紫罗兰品种中则以蓝线石、红柱石为主。蓝花星品种中蓝线石斑晶呈特征的放射球粒状结构(图4c),而在紫罗兰中蓝线石斑晶则呈不规则的放射纤维状结构。红柱石在紫罗兰中数量居多,主要由微晶集合体组成,局部构成放射状结构。

蓝花钉中蓝色钉部的矿物成分主要为短柱状微晶刚玉(图4d),多呈不规则团块状分布。扫描电镜

测试结果证实,蓝花钉基质成分主要为叶蜡石,其轮廓清晰,相互杂乱无序叠置,构成显微鳞片变晶结构(图4e)。而蓝花星品种中红柱石斑晶(图4f)具特征的放射纤维状结构。山炮绿品种整体呈显微鳞片变晶结构,主要矿物为绢云母,次要矿物为石英及红柱石。扫描电镜下,绢云母呈不规则叶片状紧密排布(图4g),且厚度均匀,沿 $\{0001\}$ 面的解理发育极为完全。

4 化学成分特征

表1列出了各类青田石的X荧光分析(XRF)结果,其中工业用叶蜡石化学成分与叶蜡石的化学成分理论值比较接近,但由于含有石英使 SiO_2 含量偏高,表现出富Si贫Al的特征。封门青、蓝花钉和蓝花星基质的 Al_2O_3 含量明显高于叶蜡石的理论值,这是由于存在少量高岭石的缘故,同时Al被少量的Fe、Mg所替换,并含少量的K、Na、Ca、Mg等元素。此外,蓝花星品种和蓝花钉品种的Fe、Ti和碱金属的含量较封门青品种高,属富Al、富碱、贫Si型青田石。从XRF分析结果还可以看出,这些矿石呈现的温润黄色是由微量元素Fe所致。

电子探针测试结果(表2)显示,山炮绿品种中绿色部分为含铬绢云母,与绢云母的化学成分理论值相比,其 K_2O 含量稍低,但 Cr_2O_3 含量达0.74%,由此证实山炮绿品种鲜艳的绿色是由Cr元素所致(样号SPL_2)。蓝花星和紫罗兰品种中蓝色或紫色粒状矿物成分主要为富Al贫Si的蓝线石和红柱石。两者之间的区别在于蓝花星品种中的蓝线石相对富Fe,而紫罗兰品种中的蓝线石则相对贫Fe并含Ti,

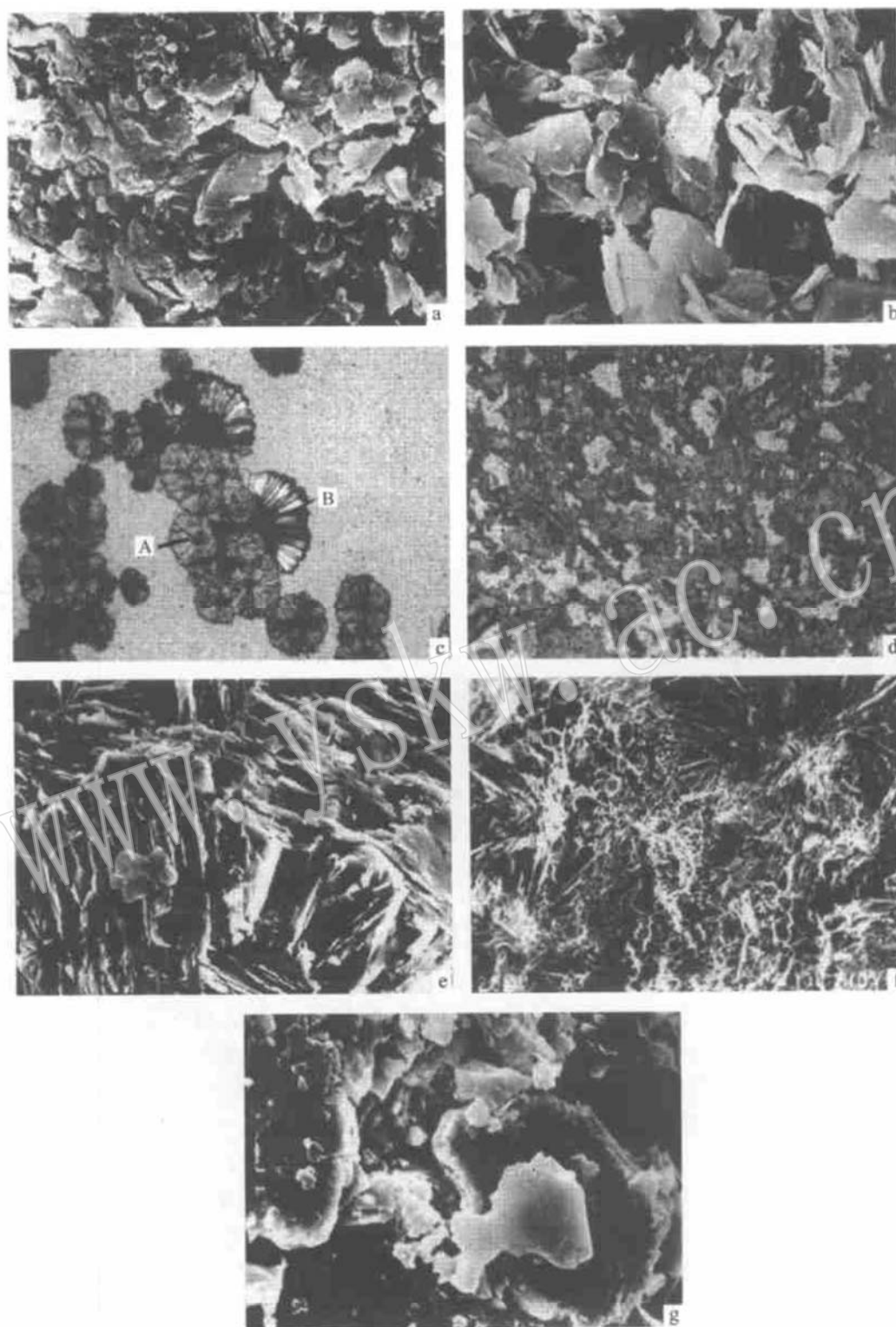


图4 浙江青田石的显微照片

Fig. 4 Microphotos of Qingtian Stone

- a—雕刻用叶腊石, SEM, $\times 3\ 000$; b—工业用叶腊石, SEM, $\times 3\ 000$; c—蓝线石(A)与红柱石(B), 正交偏光, $\times 18$; d—微晶刚玉, 正交偏光, $\times 18$; e—蓝花钉中的叶腊石, SEM, $\times 1\ 000$; f—呈放射状的红柱石, SEM, $\times 43$; g—山炮绿, SEM, $\times 500$
- a—carving pyrophyllite, SEM, $\times 3\ 000$; b—industrial pyrophyllite, SEM, $\times 3\ 000$; c—dumortierite (A) and andalusite (B) in pyrophyllite, cross polarized, $\times 18$; d—microcrystal corundum, cross polarized, $\times 18$; e—pyrophyllite in Qingtian Landing Stone, SEM, $\times 1\ 000$; f—radial andalusite, SEM, $\times 43$; g—Shanpaolu, SEM, $\times 500$

表 1 各类青田石的化学成分

w_B/%

Table 1 Chemical compositions of Qingtian Stone

样品及样号	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO _T	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO
工业用叶蜡石 GY ₁	67.93	23.68	0.15	0.051	0.027	0.19	0.084	0.22	0.21	< 0.004
封门青 FM ₂	62.72	27.97	0.14	0.045	0.036	0.17	0.055	0.008	0.027	< 0.004
蓝花钉基质 LD ₃	60.82	29.35	0.27	0.035	0.039	0.20	1.78	0.018	0.055	< 0.004
蓝花星基质 LX ₄	57.32	32.35	0.37	0.063	0.037	0.72	3.92	0.036	0.016	< 0.004

由中国地质大学分析测试中心采用 XRF 法分析。

表 2 青田石电子探针成分分析结果

w_B/%

Table 2 EMP analyses of Qingtian Stone

样号	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	FeO _T	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Cr ₂ O ₃	TOTAL
LD ₁	93.41	2.55	0.02	0.45	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.07	96.55
SPL ₂	36.15	47.54	0.04	0.08	0.00	0.38	0.01	0.41	11.62	0.74	96.97
LX ₁ (1)	42.93	43.16	0.00	0.54	0.00	0.00	0.35	0.00	0.38	0.12	87.48
LX ₁ (1)	40.80	46.47	0.00	0.42	0.00	0.08	0.21	0.00	0.29	0.14	88.41
LX ₁ (2)	60.53	27.88	0.46	0.42	0.00	0.15	0.08	0.00	0.00	0.00	89.52
LX ₂ (1)	61.43	28.45	0.32	0.30	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	90.50
LX ₂ (1)	58.88	29.04	0.33	0.21	0.00	0.09	0.02	0.00	0.00	0.01	88.58
LX ₂ (2)	62.62	35.93	0.00	0.21	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	98.76
LX ₂ (2)	62.05	37.82	0.00	0.34	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	100.23
LX ₃ (1)	61.00	27.15	0.31	0.17	0.00	0.11	0.05	0.00	0.00	0.05	88.84
LX ₃ (1)	61.35	28.02	0.17	0.29	0.00	0.08	0.01	0.00	0.00	0.00	89.92
LX ₃ (2)	62.21	36.35	0.06	0.46	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	99.02
LX ₃ (2)	62.46	36.35	0.00	0.35	0.02	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	99.20
LX ₃ (3)	45.34	42.53	0.14	0.10	0.00	0.00	0.14	0.00	0.22	0.00	88.47
LX ₃ (3)	47.16	40.99	0.05	0.45	0.00	0.00	0.16	0.00	0.15	0.12	89.08
ZLL ₁ (1)	50.52	35.75	0.15	0.16	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	86.59
ZLL ₁ (1)	52.22	34.60	0.00	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.49	87.41
ZLL ₁ (2)	60.03	30.18	0.82	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	91.04
ZLL ₁ (2)	58.23	29.84	0.60	0.04	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	88.72

测试单位: 中国地质大学分析测试中心; 分析人: 杨勇; 测试仪器: 电子探针(JCXA_733); 测试条件: 加速电压 15 kV, 束流 2×10^{-8} A; LD₁ 为蓝花钉; SPL₂ 为山炮绿; LX₁~ LX₃ 为蓝花星; ZLL₁ 为紫罗兰。

如样品 LX₁(2)、LX₂(1)、LX₃(1)、ZLL₁(1) 和 ZLL₁(2)。蓝花星和紫罗兰品种中一些浅粉红色或灰白色斑点的矿物成分主要为红柱石, 化学成分中 Al₂O₃ 含量较理论值稍低, 这是由于 Al 被微量 Fe 代替的缘故, 其粉色色调可能是由微量的 Fe 所致, 如样品 LX₂(2) 和 LX₃(2)。此外, 在蓝花星品种中透明冻状斑点应为高岭石族矿物(Si 和 Al 比值近于 1:1), 如样品 LX₁(1) 和 LX₃(3)。蓝花钉品种中蓝色团块状矿物成分主要为微晶刚玉(Al₂O₃ 含量为 93.41%), 这与偏光显微镜下观察到的呈显微晶质集合体的刚玉特征相吻合(样品 LD₁)。

5 结 论

(1) 封门青品种主要由较纯叶蜡石组成, 为纯

叶蜡石类。与同产区的工业用叶蜡石相比化学成分以富碱、富铝、贫硅为特征, 这是由于封门青品种极少含有石英而含有少量高岭石的原因。此外, 蓝花钉、蓝花星和紫罗兰品种基质的矿物成分主要为叶蜡石, 其温润黄色是由 Fe 元素所致。

(2) 蓝花钉品种中的蓝色团块主要由微晶刚玉组成, 可将该品种归为刚玉-叶蜡石型。

(3) 蓝花星和紫罗兰品种同属蓝线石、红柱石-叶蜡石型, 矿物共生组合复杂。其中蓝色或紫色粒状矿物为蓝线石, 浅粉红色或灰白色斑点主要为红柱石, 透明冻状斑点为高岭石族矿物。此外, 蓝花星品种中的蓝线石相对富 Fe, 而紫罗兰品种中的蓝线石则相对贫 Fe 含 Ti。

(4) 山炮绿品种中主矿物为含铬绢云母, 次要矿物为石英, 并含少量黄铁矿、红柱石、伊利石等, 其

鲜艳的绿色为 Cr 元素所致。其质地细腻,属青田图章石的又一新品种。

在研究和成文过程中,得到亓利剑教授和王河锦教授的悉心指导和帮助,谨此表示衷心的感谢!

Reference

- Chen Damei, Jiang Zechun and Zhang Huifen. 1991. Differential thermal analysis and infrared absorption spectroscopy of pyrophyllite from China[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 11(1): 93~ 96(in Chinese with English abstract).
- Farmer V C (translated by Ying Yupu). 1982. *The Infrared Spectroscopy of Minerals*[M]. Beijing: Science Press, 262~ 283(in Chinese).
- Fan Liangming and Yang Yongfu. 1985. Preliminary study of Qingtian Stone and its color origin[J]. *Journal of Chengdu College of Geology*, 2: 41~ 42(in Chinese).
- Huang Boling. 1987. *Identification Manual of Difference Temperature Analysis of Mineral*[M]. Beijing: Science Press, 498~ 507(in Chinese).
- Li Wenyang. 1989. X-ray powder diffraction studies of prophyllite from some mining districts of China[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 9(4): 378~ 382(in Chinese with English abstract).
- MacKenzie K J D, Brown I W M, Meinhold R H, *et al.*, 1985. Thermal reactions of pyrophyllite studied by state Al and Si nuclear magnetic resonance spectroscopy[J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 68(5): 266.
- Wang Ling. 1994. The study of Chinese pyrophyllite ore of classification [J]. *China Non-Metallic Mining Industry Herald*, 76(6): 8~ 13(in Chinese with English abstract).
- Wen Huachuan and Wang Ling. 1984. Preliminary study of geological control factor and origin of the ore field of pyrophyllite ore in Shankou of Qingtian county of Zhejiang Province[A]. *Proceeding of the 3th National Conference of Mineral Deposits*[C] (in Chinese).
- Wen Luo, Liang Wanxue, Zhang Zhenggang, *et al.* 1998. The Infrared Spectroscopy of Minerals[M]. Chongqing: Chongqing University Press, 89~ 97(in Chinese).
- Wu Xinfeng and Cui Wenyuan. 1999. A mineralogical and petrographical study of Shoushan stone (agalmatolite) [J]. *Acta Petrologica et Mineologica*, 18(2): 186~ 192(in Chinese with English abstract).
- Yang Xianzhong, Huang Guangzhao, Li Peiyu, *et al.* 1993. Polytypes and transformation of pyrophyllite from the Shoushan pyrophyllite deposit[J]. *Geology of Fujian*, 12: 172~ 173(in Chinese with English abstract).
- Zhu Xuanmin. 2003. Study on mineral composition and genesis of the Qingtian stone from Zhejiang Province[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 22(1): 65~ 70(in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 陈大梅, 姜泽春, 张惠芬. 1991. 我国叶蜡石的差热和红外光谱研究[J]. *矿物学报*, 11(1): 93~ 96.
- 法默 V C (应育浦译). 1982. *矿物的红外光谱*[M]. 北京: 科学出版社, 262~ 283.
- 范良明, 杨永富. 1985. 浙江青田石及其颜色成因的研究[J]. *成都地质学院学报*, 2: 41~ 42.
- 黄伯龄. 1987. *矿物差热分析鉴定手册*[M]. 北京: 科学出版社, 498~ 507.
- 李文瑛. 1989. 我国几个矿区叶蜡石 X 射线粉晶衍射研究[J]. *矿物学报*, 9(4): 381.
- 汪灵. 1994. 中国叶蜡石矿矿类型研究[J]. *建材地质*, 76(6): 8~ 13.
- 文化川, 汪灵. 1984. 浙江省青田县山口叶蜡石矿控矿地质因素及矿床成因初步探讨[A]. *第三届全国矿床会议文集*[C].
- 闻格, 梁婉雪, 张正刚, 等. 1998. *矿物红外光谱学*[M]. 重庆大学出版社, 89~ 97.
- 武新逢, 崔文元. 1999. 寿山石的矿物学研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 18(2): 186~ 192.
- 杨献忠, 黄光昭, 李佩玉, 等. 1993. 寿山叶蜡石矿床中叶蜡石的多型及转变[J]. *福建地质*, 12: 172~ 173.
- 朱选民. 2003. 浙江青田矿物成分和成玉机理研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 22(1): 65~ 70.