

· 宝石矿物学 ·

福建寿山高山石与坑头石的矿物学特征

李 婷¹ 陈 涛²

(1. 北京大学 地球与空间科学学院, 北京 100871; 2. 中国地质大学 珠宝学院, 湖北 武汉 430074)

摘 要: 运用显微硬度测试仪、静水称重法、X射线粉晶衍射仪、傅立叶红外光谱仪、原子吸收分光光度计、环境扫描电镜等测试手段,对福建寿山高山石和坑头石的矿物学特征进行了研究。结果表明,高山石含有多种高岭石族矿物,其中以地开石为主要矿物,坑头石中除含有地开石外,还存在相当数量的珍珠陶石以及地开石-高岭石、地开石-珍珠陶石的过渡矿物。认为寿山石的透明度与矿物颗粒的粒度、结晶程度有关。另外,发现铁离子为黑色寿山石的主要致色离子,寿山石中的裂解主要由矿物颗粒间定向排列造成。

关键词: 寿山高山石 寿山坑头石 地开石 珍珠陶石 高岭石

中图分类号: P578.964

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2010)04-0414-07

Mineralogical characteristics of Gaoshan stones and Kengtou stones from Shoushan, Fujian Province

LI Ting¹ and CHEN Tao²

(1. School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China; 2. Gemmological Institute, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

Abstract: The Shoushan stone is a unique carving stone in China, with long history and great reputation. The authors studied the mineralogical characteristics of Gaoshan stones and Kengtou stones from Shoushan, Fujian Province, by means of microhardness tester, hydrostatic weighing method, X-ray powder diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), atomic absorption spectrophotometer and environmental scanning electron microscopy (ESEM). The study probed into the differences between Gaoshan stones and Kengtou stones in the aspects of hardness, specific gravity, mineral composition, chemical composition and microstructure characteristics, with a discussion on the factors affecting the color and transparency of Shoushan stones. The results indicate that the samples collected in this study all belong to kaolinite group Shoushan stones. Their data are similar in hardness and specific gravity. As for mineral composition, their main minerals are alike while their auxiliary minerals have some slight differences. According to XRD and FTIR, the kaolinite group can be found in Gaoshan stones while the proportion of dickite is much higher than that of other stones, and the main minerals in the Kengtou stone are dickite and nacrite, with some transitional minerals like dickite-kaolinite and dickite-nacrite. The authors hold that the structures of dickites in some Kengtou stones were somewhat changed under some reactions in later periods. According to whole-rock chemical analyses, Fe is the main trace element contributing to dark Shoushan stones. ESEM photographs reveal that the particle sizes and degrees of crystallization of minerals are associated with the transparency of stones, and the directionality of mineral particles is one of the

收稿日期: 2009-11-10; 修订日期: 2009-12-26

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40702007); 中国地质大学(武汉)第四批优秀青年教师资助计划项目

作者简介: 李 婷(1986-), 女, 汉族, 博士研究生, 矿物学岩石学矿床学专业, E-mail: liting_c@126.com。

main factors causing the 'cracking' during the carving of Shoushan stones, and hence carving on the well-orientated faces should be avoided.

Key words: Shoushan Gaoshan stone; Shoushan Kentou stone; dickite; nacrite; kaolinite

寿山石产于福建省福州市晋安区寿山乡寿山村、宦溪镇峨嵋村和日溪乡汶洋村等地,其质地温润,色泽多变,是我国著名四大图章石之一。寿山石印章艺术源远流长,具有深厚的文化底蕴,在国内外享有盛名,远销世界各地。根据前人资料,寿山雕刻级别矿石的主要矿物是高岭石族3种多型矿物(任磊夫,1988;杨雅秀,1995),部分为叶蜡石。另外,一般认为寿山坑头石来自高山,寿山坑头石与高山石有相似的原生成矿背景(汤德平等,1999),在坑头石形成过程中经历了水岩反应。本文针对寿山高山石

和坑头石进行了深入研究,讨论了两者在外部形貌、矿物组成与内部结构之间的联系。

1 样品与实验

样品采自福州寿山高山—坑头矿段,大部分中高档寿山石产于此段内。笔者挑选8块样品进行对比研究,分为高山石组(4块)和坑头石组(4块),并进行了宝石显微镜下描述(表1)。

样品硬度测试使用显微硬度测试仪,测试中施

表1 福建寿山高山石和坑头石样品描述

Table 1 Description of Gaoshan stones and Kengtou Stones from Shoushan, Fujian Province

编号	类型	外观特征描述(颜色、透明度、表皮特征、杂质)	主要矿物成分	摩氏硬度	密度(g/cm^3)	测试方法
GS-1	高山石	灰黑色,不透明-微透明,含大量晶型完好的黄铁矿	地开石、高岭石、伊利石、黄铁矿、石英、叶蜡石	2.46	2.703	XRD、IR、全岩化学分析、ESEM、显微硬度测试、静水称重
GS-2	高山石	浅灰、透明,含褐黄色杂质	地开石、珍珠陶石、高岭石、伊利石	1.98	2.592	XRD、IR、ESEM、显微硬度测试、静水称重
GS-3	高山石	白色微透明,带红棕色到浅黄色外皮,含少量黄铁矿	地开石、珍珠陶石、高岭石、伊利石、黄铁矿、叶蜡石	2.26	2.589	XRD、IR、全岩化学分析、显微硬度测试、静水称重
GS-4	高山石	白色,透明-半透明,浅黄色外皮,含少量黄铁矿	地开石、珍珠陶石、高岭石、伊利石、黄铁矿	2.43	2.598	XRD、IR、显微硬度测试、静水称重
TK-1	坑头石	黄白色,透明与不透明相间,无外皮,大量晶型完好黄铁矿	地开石、珍珠陶石、高岭石、伊利石、黄铁矿	2.36	2.600	XRD、IR、显微硬度测试、静水称重
TK-2	坑头石	浅灰色,透明,有红棕色到浅褐色外皮,外皮中含有黄铁矿	珍珠陶石等	2.41	2.588	IR、显微硬度测试、静水称重
TK-3	坑头石	橙黄色,透明,质地纯净	地开石、珍珠陶石、伊利石	2.45	2.508	XRD、IR、显微硬度测试、静水称重
TK-4	坑头石	浅澄黄色,透明,质地纯净	地开石等	2.23	2.576	IR、显微硬度测试、静水称重

加压力1.96 N,每次保持时间30 s,每个样品测试5个点取平均值(孟祥振等,2007)。样品密度测试采用静水称重法(李娅莉等,2002),每块样品分别在空气和蒸馏水中称量3次,取平均值。测试在中国地质大学(武汉)珠宝学院完成。

XRD实验使用X'PertPRO Dy2198X射线衍射仪。实验前将样品研磨成200目粉末。实验采用Cu靶,测试电压为40 kV,电流为40 mA,扫描速度 $0.4^\circ/s$,扫描步长 $0.0167^\circ/s$,测量范围 2θ 介于 $3^\circ \sim 65^\circ$ 。其中TK-3样品XRD测试在北京大学造山带与地壳演化教育部重点实验室完成,其余样品XRD

测试在中国地质大学(武汉)分析测试中心完成。

红外光谱测试使用Nicolet 550型傅立叶变换红外光谱仪。测试时采用KBr压片法,分辨率为8,扫描范围 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$,扫描次数32,在中国地质大学(武汉)珠宝学院完成。

全岩化学分析使用HITACHI180-70型原子分光光度计,测试温度 20°C ,湿度60%。实验严格按照GB/T 14506-1993进行,在中国地质大学(武汉)分析测试中心完成。

环境扫描电镜实验使用QUANTA 200型环境扫描电镜。实验时取新鲜断面喷金后测试,测试

电压为 20 kV,束斑大小 3.0 μm 。测试在中国地质大学(武汉)分析测试中心完成。

2 结果与分析

2.1 硬度与密度测试分析

高山石组和坑头石组的硬度相似(表1),大部分样品的摩氏硬度集中在 2~2.5 之间,显示了寿山石适于雕刻的特点。密度结果显示,此次样品密度集中在 2.58~2.60 g/cm^3 之间(表1)。依据汤德平等(1999)根据寿山石密度划分寿山石种类的标准,本次研究的样品均属高岭石族型。GS-1 的密度高达 2.7 g/cm^3 ,可能由于内部含有大量黄铁矿所致。TK-3 的密度偏小,为 2.508 g/cm^3 ,可能因其质量小误差所致。

2.2 X 射线粉晶衍射分析

笔者选取 4 块高山组样品(GS-1、GS-2、GS-3、GS-4)和 2 块坑头组样品(TK-1、TK-3)进行 X 射线粉晶衍射测试。分析结果(图1)如下:

根据前人(Wilson, 1987;任磊夫, 1988;张乃娟等, 1990;杨雅秀等, 1994;姚林波等, 1996;王水利, 2002)的研究和与 JCPDS 卡片的对比,高岭石组矿物 XRD 衍射图谱的鉴定特征集中在 2θ 为 $19^\circ\sim 24^\circ$ 和 $34^\circ\sim 39^\circ$ 之间。测试结果表明,样品主要矿物组合基本一致,为地开石和少量高岭石、珍珠陶石、伊利石。次要矿物有所差别:GS-1 中含有少量石英,GS-3 出现叶蜡石,坑头石中珍珠陶石含量明显高于高山石(图1)。

样品中同时含有地开石、高岭石、珍珠陶石,即高岭石族中多种多型同时存在(杨雅秀等, 1994;沈忠悦等, 1995;赵珊茸等, 2004)。原生矿中也发现珍珠陶石的存在,但高山石中的珍珠陶石含量明显少于坑头石。笔者认为坑头石因后期经历的水岩反应使热液交代成矿的地开石结构发生变化,开始向其他多型转变。

2.3 红外吸收光谱分析

红外吸收光谱的测试结果与 X 射线粉晶衍射结果一致。多数样品以地开石为主要组成矿物,选取 TK-4 为代表进行分析(图2)。高频区由 $\nu(\text{OH})$ 伸缩振动致红外吸收谱带 3 703、3 656、3 621 cm^{-1} 依次成阶梯状分布,吸收峰尖锐,分裂较深;中频区 1 118、1 038、1 006 cm^{-1} 为 $\nu_{\text{S}(\text{Al})-\text{O}\nu_{\text{Si}-\text{O}-\text{S}(\text{Al})}$ 吸收所致,呈现一弱两强 3 个带;由 $\delta_{\text{M}-\text{OH}}$ 所致的 937 cm^{-1} 为弱

吸收,917 cm^{-1} 为强吸收。544~430 cm^{-1} 之间的 3 个吸收带为 $\delta_{\text{Si}-\text{O}}$ 弯曲振动与 $\nu_{\text{Al}-\text{O}}$ 伸缩振动和 ν_{OH} 平动所致,峰形尖锐分裂明显(杨雅秀等, 1994)。

红外光谱还可以通过谱峰的形状和相对位置来区分多型矿物。笔者将高山石组、坑头石组样品的红外图谱分官能团区、指纹区放在一起,便于对比分析(图3)。在指纹区,高山石组和坑头石组的红外光谱吸收峰位置基本一致,峰形有所差别(图3c、3d)。在官能团区,高山石组(图3a)在 3 700~3 600 cm^{-1} 之间 3 个吸收带呈阶梯状,从高频到低频吸收依次增强,分裂明显,是典型地开石的谱峰(Wilson, 1987)坑头石组(图3b),特别是 TK-1,高频区的 3 个吸收带呈两个阶梯,3 700 cm^{-1} 吸收带比 3 648 cm^{-1} 、3 629 cm^{-1} 弱,后两个吸收带几乎平齐,分裂不明显,是珍珠陶石的谱峰(Wilson, 1987)。TK-2、TK-3 的峰显示中间的吸收带明显弱于两边的吸收带。结合 XRD 测试结果和前人的研究(沈忠悦, 1994;杨雅秀等, 1994;杨雅秀, 1995),笔者认为这种变形的峰可能是由于存在地开石-珍珠陶石的过渡矿物或者地开石-高岭石的过渡矿物所造成。这种含有过渡矿物的地开石 3 700 cm^{-1} 峰减弱,3 629 cm^{-1} 峰加强,甚至二者的强度相等,造成红外表现出较低的谱峰分裂程度(Beauvais and Bertaux, 2002)。

一般认为,坑头石在生成前期与高山石有相同的地质背景,是高山石破碎、搬移至有水的地方后经水岩反应形成的。图3即显示了坑头石中高岭石族多种多型及其过渡矿物同时存在,也显示了坑头石与高山石之间的这种继承性。笔者认为后期水岩反应使地开石发生结构上的转化但没有向某一多型集中转变。

2.4 全岩化学分析

实验选取样品 GS-1(灰黑色)和 GS-3(纯白色),两者均属高山石,透明度相似,仅在颜色上有所差别,笔者希望通过全岩化学分析找出导致颜色差别的元素,测试结果见表2。

将测试结果与理论值进行比较,可以得知:所测结果与理论值接近。样品的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比值分别为 1.982 和 1.995,稍稍低于理论值 2.000;结合 XRD 分析可以推测该值可能是存在少量伊利石或者叶蜡石引起,也可能是样品中地开石四面体中有少量 Al 代替 Si 现象。样品所含微量元素中 Fe_2O_3 含量最高,远大于其他微量元素,而且灰黑色的 GS-1 中 Fe_2O_3

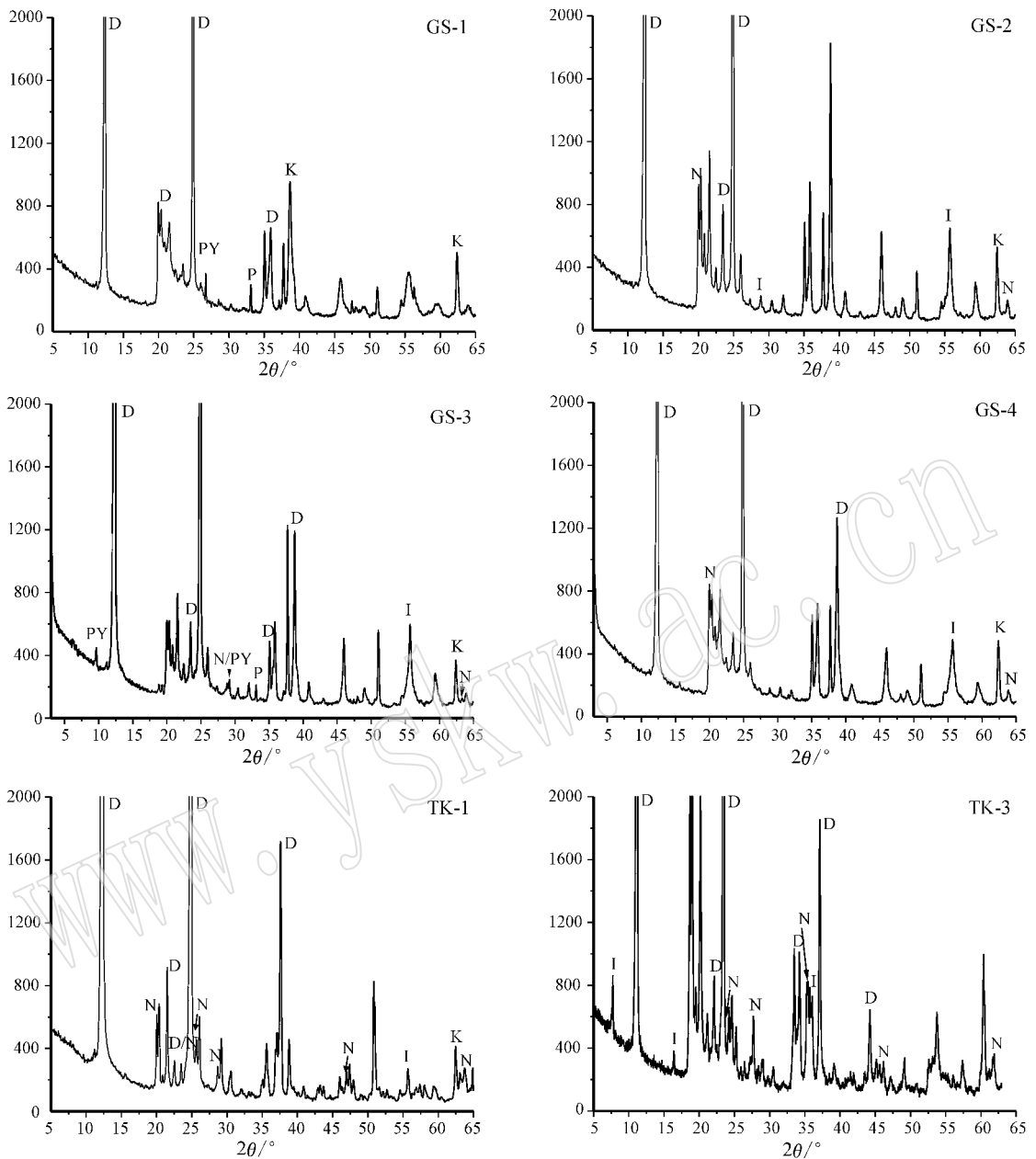


图 1 寿山高山石和坑头石样品的 XRD 衍射图谱

Fig. 1 XRD patterns of Gaoshan stones and Kengtou stoned from Shoushan

D—地开石；N—珍珠陶瓷；K—高岭石；I—伊利石；P—黄铁矿；PY—叶蜡石

D—dickite；N—nacrite；K—kaolinite；I—illite；P—pyrite；PY—pyrophyllite

(1.91)的含量几乎是白色的 GS-3 中 Fe_2O_3 (0.98) 的两倍,表明 Fe 离子为主要致色元素。样品中 MgO 、 TiO_2 、 P_2O_5 、 MnO 为痕量,说明八面体中无 Mg^{2+} 、 Ti^{4+} 等元素的替代。碱金属元素 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ 为痕量,说明层间没有充填(吴平霄等,2000)。

2.5 环境扫描电镜分析

实验选取样品 GS-1 和 GS-2,均属高山石,颜色

相似为灰色,透明度有所差别,GS-1 为不透明到微透明,GS-2 为透明。

样品在电镜下呈现自形到半自形显微鳞片变晶结构。GS-1(图 4a、4b)粒度大于 $5.0 \mu m$,偶可见假六方片状,边缘多圆滑,有些具卷曲特征,整体定向性好,层间叠加较紧密;GS-2(图 4c、4d)粒度小于 $5.0 \mu m$,呈假六方片状,边棱尖锐,三维方向堆垛排列,整

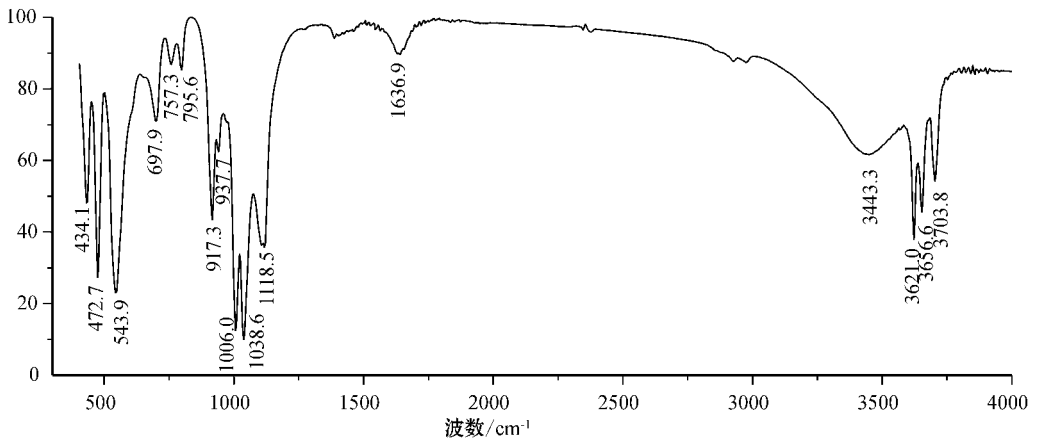


图 2 寿山坑头石 TK-4 红外吸收光谱

Fig. 2 Infrared spectrogram of Kengtou stone TK-4 from Shoushan

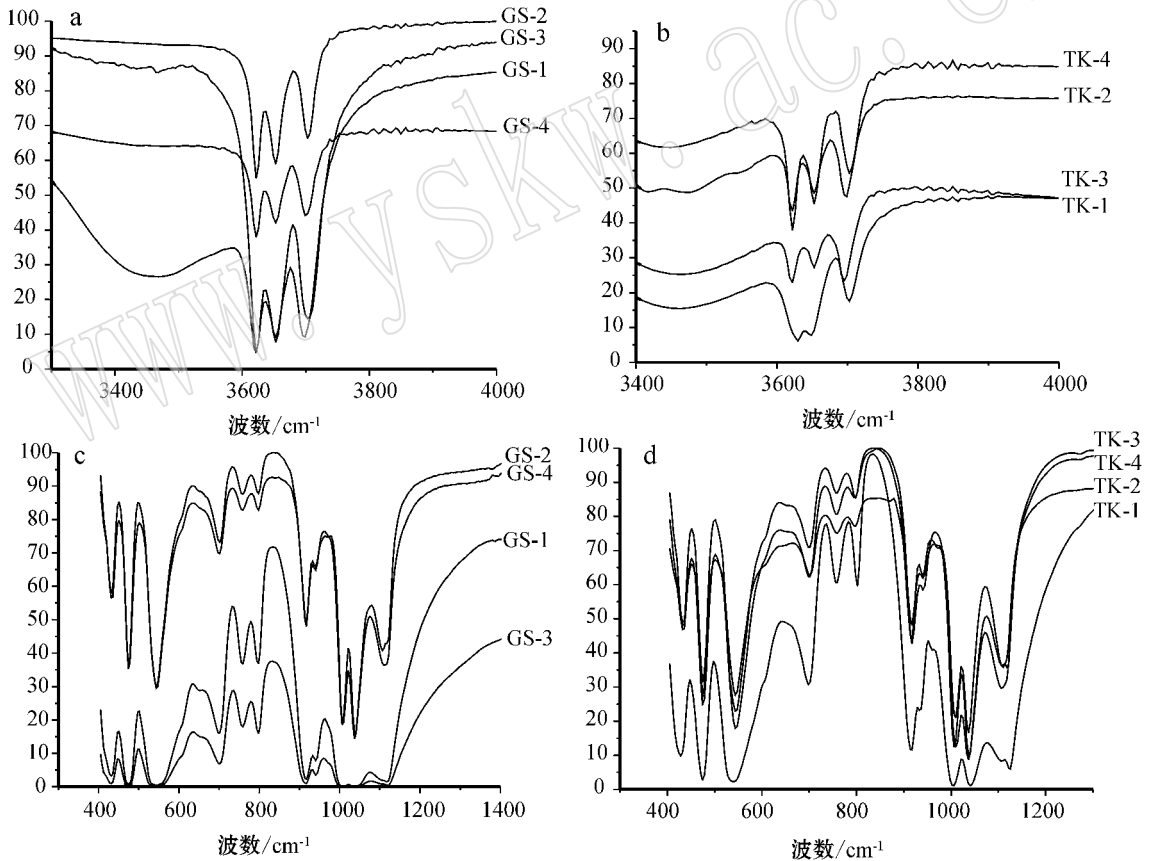


图 3 寿山高山石、坑头石红外吸收光谱

Fig. 3 Infrared spectrogram of Gaoshan stones and Kengtou stones from Shoushan

a—寿山高山石红外吸收光谱官能团区；b—寿山坑头石红外吸收光谱官能团区；c—寿山高山石红外吸收光谱指纹区；

d—寿山坑头石红外吸收光谱指纹区

a—IR fingerprint spectra of Gaoshan stones；b—IR fingerprint spectra of Kengtou stones；c—IR function group spectra

of Gaoshan stones；d—IR function group spectra of Kengtou stones

表 2 寿山石样品 GS-1 和 GS-3 的全岩化学分析数据 $w_p/\%$

Table 2 Whole-rock chemical analyses of GS-1 and GS-3

样号	GS-1	GS-3	理论值
SiO ₂	44.31	45.48	46.54
Al ₂ O ₃	38.01	38.75	39.5
TFe ₂ O ₃	1.91	0.98	
MgO	0.01	0.01	
CaO	0.08	0.04	
Na ₂ O	0.004	0.005	
K ₂ O	0.032	0.044	
TiO ₂	0.04	0.005	
P ₂ O ₅	0.093	0.018	
MnO	0.001	0.001	
H ₂ O	0.44	0.28	
CuO	0.003	0.003	
烧失量	15.60	14.67	13.96(均为 H ₂ O)
总和	100.533	100.286	100
Si/Al	1.982/1	1.995/1	2.000/1

体定向性不如 GS-1 好,层间似书本状排列紧密;图 4e、4f 是 GS-2 样品受力后的裂开面,具有似“贝壳状断口”的弧度,表面平整,可见蓝紫色晕彩,电镜下此面

颗粒边界很不清晰,定向性很好,层间叠加很紧密。

此结果显示,透明度不同的寿山石在矿物粒度、结晶度和定向程度方面均有所不同。粒度小、结晶度好、定向性差的 GS-2 样品呈完全透明,粒度大、结晶度差、定向性好的 GS-1 样品呈不透明。另外,寿山石加工中的常有“裂面”造成破碎给雕刻带来难度,前人认为这些“裂面”是因为矿物组成中含有伊利石(汤德平等,1999,2005)。由 GS-2 的显微形貌相可以看出,寿山石的破裂可以由内部矿物颗粒定向排列造成,其他方向可能为非定向性排列。雕刻时应注意避免在定向性好的方向上加工,以减少破裂造成的损失。

3 结论

X 射线粉晶衍射图谱和红外吸收光谱共同显示,样品中高山石以地开石为主要矿物,含有少量高岭石和珍珠陶石,坑头石中主要为地开石、珍珠陶石

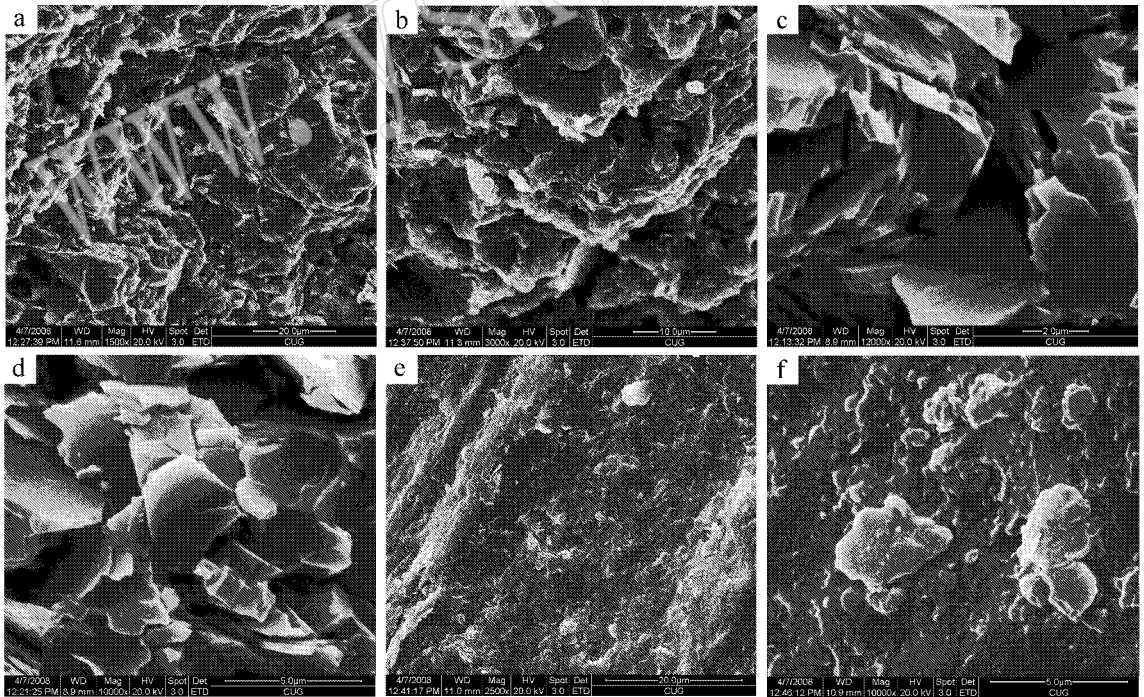


图 4 样品 GS-1 和 GS-2 的环境扫描电镜照片

Fig. 4 ESEM images of GS-1 and GS-2

a—样品 GS-1 任意断面,1 500×; b—样品 GS-1 任意断面,3 000×; c—样品 GS-2 任意断面,12 000×; d—样品 GS-2 任意断面,10 000×; e—样品 GS-2“裂面”,2 500×; f—样品 GS-2“裂面”,10 000×

a—random fracture of GS-1, 1 500×; b—random fracture of GS-2, 3 000×; c—random fracture of GS-2, 12 000×; d—random fracture of GS-2, 10 000×; e—regular fracture of GS-2, 2 500×; f—regular fracture of GS-2, 10 000×

以及地开石-高岭石、地开石-珍珠陶石的过渡矿物,即高岭石族多种多型及其过渡矿物同时存在。本文推测经过后期的某些反应,坑头石中的地开石可能在结构上向其他多型发生了转变。

全岩化学分析的结果显示铁离子在深色寿山石中含量很高,为其主要致色元素。

透明度不同的寿山石在矿物粒度、结晶度和定向程度方面有所不同。粒度小、结晶度好、定向性差样品呈现好的透明度。

寿山石中矿物颗粒的定向排列可以在雕刻中造成破裂,雕刻时应注意避免在定向性好的方向上加工,以减少损失。

References

- Beauvais A and Bertaux J. 2002. In situ characterization and differentiation of kaolinites in lateritic weathering profiles using infrared microspectroscopy[J]. *Clay and Clay Minerals*, 50(3): 314~330.
- Li Yali and Xue Qinfang. 2002. *Gemmology Basic Tutorial*(2nd edition)[M]. Beijing: Geological Publishing House, 55(in Chinese).
- Meng Xiangzhen and Zhao Meifang. 2007. The legal units of measurement of vickers hardness and its conversion[J]. *Journal of Gems & Gemmology*, 9(2): 53(in Chinese).
- Ren Leifu. 1988. Mineralogy of Tianhuang Gem[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 7(2): 151~157(in Chinese with English abstract).
- Shen Zhongyue. 1994. An experimental study of enriching dickite and nacrite from kaolins[J]. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 14(2): 18~21(in Chinese with English abstract).
- Shen Zhongyue and Ye Ying. 1995. A study of kaolinite minerals from Fangjiashan, Zhejiang province[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 14(1): 57~64(in Chinese with English abstract).
- Tang Deping, Yao Chunmao and Xie Xiaojian. 2005. Gemmology of some new varieties of Shoushan stone[J]. *Journal of Gems and Gemmology*, 7(4): 1~6(in Chinese with English abstract).
- Tang Deping and Zheng Zongtan. 1999. Mineralogy and gemmology of Shoushan stone[J]. *Journal of Gems and Gemmology*, 1(4): 28~36(in Chinese with English abstract).
- Wang Shuili. 2002. XRD patterns of kaolinic rocks in coal measure: different views on characteristics of XRD patterns of kaolinite-dickite mixed-layer minerals[J]. *Coal Geology & Exploration*, 30(2): 4~6(in Chinese with English abstract).
- Wilson M J. 1987. *A Handbook of Determinative Methods in Clay Mineralogy*[M]. New York: Chapman and Hall, 26~42, 139~142.
- Yang Yaxiu. 1995. The main mineral component of the "stamp stone" is dickite type minerals not pyrophyllite[J]. *Non-metallic Geology*, 7(3): 8~14(in Chinese).
- Yang Yaxiu and Zhang Naixian. 1994. *Clay Minerals of China*[M]. Beijing: Geological Publishing House, 20~46, 260~267(in Chinese).
- Yao Linbo and Gao Zhenmin. 1996. Determination of structural defects in kaolinites by X-Ray powder diffraction (XRD) and multiple peak separation[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 16(2): 132~140(in Chinese with English abstract).
- Zhang Naixian. 1990. *Research Methods of Clay*[M]. Beijing: Science Press, 12~22(in Chinese).
- Zhao Shanrong. 2004. *Crystallography and Mineralogy*[M]. Beijing: Higher Education Press, 369~372(in Chinese).

附中文参考文献

- 李娅莉, 薛秦芳. 2002. 宝石学基础教程(第2版)[M]. 北京: 地质出版社, 55.
- 孟祥振, 赵梅芳. 2007. 维氏硬度的法定计量单位及其换算[J]. 宝石和宝石学杂志, 9(2): 53.
- 任磊夫. 1988. 田黄宝石的矿物学研究[J]. 岩石矿物学杂志, 7(2): 151~157.
- 沈忠悦. 1994. 从高岭土中富集地开石和珍珠陶石的实验研究[J]. 矿物岩石, 14(2): 18~21.
- 沈忠悦, 叶瑛. 1995. 浙江方家山高岭土矿床中高岭石亚族矿物的研究[J]. 岩石矿物学杂志, 14(1): 57~64.
- 汤德平, 姚春茂, 解小建. 2005. 一些寿山石新品种的宝石学研究[J]. 宝石和宝石学杂志, 7(4): 1~6.
- 汤德平, 郑宗坦. 1999. 寿山石的矿物组成与宝石学研究[J]. 宝石及宝石学杂志, 1(4): 28~36.
- 王水利. 2002. 煤系高岭岩的 XRD 曲线特征——对高岭石-地开石混层矿物 XRD 曲线特征的一点看法[J]. 煤田地质与勘探, 30(2): 4~6.
- 吴平霄, 廖宗文. 2000. 粘土矿物层间域的研究进展[J]. 自然杂志, 22(1): 25~32.
- 杨雅秀. 1995. "图章石"的主要矿物成分为迪开石类矿物非叶蜡石矿物[J]. 建材地质, 7(3): 8~14.
- 杨雅秀, 张乃嫻. 1994. 中国粘土矿物[M]. 北京: 地质出版社, 20~46, 260~267.
- 姚林波, 高振敏. 1996. 运用射线衍射和多重峰分离程序解析高岭石的结构缺陷[J]. 矿物学报, 16(2): 132~140.
- 张乃嫻. 1990. 粘土矿物研究方法[M]. 北京: 科学出版社, 12~22.
- 赵珊茸. 2004. 结晶学及矿物学[M]. 北京: 高等教育出版社, 369~372.