

· 宝玉石矿物学 ·

老挝北部黄色图章石的矿物成分及微量元素特征

许雅婷, 陈 涛

(中国地质大学 珠宝学院, 湖北 武汉 430074)

摘 要: 老挝北部黄色图章石(又称老挝北部黄料)呈明亮的黄色至褐黄色, 多见水波纹状内部纹理, 与我国图章石中的田黄外观特征具有一定相似性。本文运用X射线粉晶衍射(XRD)、红外光谱(FTIR)、拉曼光谱(LRM)、扫描电子显微镜(SEM)、电子探针(EPMA)、激光剥蚀等离子质谱(LA-ICP-MS)、全铁化学分析等测试方法对其矿物组成、微量元素及产地特征等进行了研究。结果表明, 老挝北部黄料的主要组成矿物单一, 为无序地开石, 杂质矿物包括重晶石、锐钛矿、硬水铝石和赤铁矿等, 其中地开石颗粒表面平整, 呈板状紧密排列; 萝卜纹主要呈枝状、短脉状零星分布在基体中; 老挝北部黄料的黄色由 Fe^{3+} 所致, 且颜色深浅与 Fe^{3+} 含量呈正相关关系, 其Cr、Rb、Sr含量低于田黄, Ga含量高于田黄。通过多元统计判别分析法可将老挝北部黄料和田黄进行有效区分, 其判别函数对未知样品进行验证的正确率可达92.9%, 且模型的可靠性较高。通过稀土元素配分模式图可以直观区分老挝北部黄料和田黄。

关键词: 老挝北部黄色图章石(老挝北部黄料); 矿物成分; XRD; 红外光谱; 微量元素; 判别分析

中图分类号: P575; P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2019)03-0399-11

Mineral composition and trace element characteristics of Laos Northern Yellow Stone

XU Ya-ting and CHEN Tao

(Gemological Institute, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

Abstract: Laos Northern Yellow Stone is bright yellow to dark brown in color, and the color distribution is uneven. Short thin turnip grains and wave-like texture are commonly seen. It has certain similarities with the appearance characteristics of Tian Huang in Chinese seal stone. In this paper, X-ray powder diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Raman spectroscopy (LRM), scanning electron microscopy (SEM), electron probe micro-analysis (EPMA), Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) and whole-iron chemical analysis were used to study the mineral composition and trace element characteristics of Laos Northern Yellow Stone. According to the results of X-ray powder diffraction test and FTIR test, Laos Northern Yellow Stone is usually composed of pure dickite, which is disordered dickite. The Raman spectroscopic test shows that other minerals contained in Laos Northern Yellow Stone include barite, anatase, diasporite and hematite, in the form of impure minerals. The micromorphology of Laos Northern Yellow Stone observed by SEM indicates that the dickite in Laos Northern Yellow Stone is arranged in plate shape with a flat and sharp edge as well as a smooth surface. The turnip vein is mainly in the form of dendritic and short veins in the substrate of Laos Northern

收稿日期: 2018-09-17; 接受日期: 2018-12-27; 编辑: 郝艳丽

基金项目: 国家重点研发计划(2018YFF0215403); 国家自然科学基金项目(41572033); 中国地质大学(武汉)珠宝检测技术创新中心开放基金(CIGTXM-201603)

作者简介: 许雅婷(1994-), 女, 硕士研究生, 主要从事宝石学方向研究, E-mail: ihyun007@163.com; 通讯作者: 陈 涛(1979-), 女, 教授, 主要从事宝石学的研究工作, E-mail: summerjewelry@163.com。

Yellow Stone. EPMA test and whole-iron chemical analysis show that Fe^{3+} causes the yellow color of Laos Northern Yellow Stone. The iron ion content shows a trend from high to low with the color changing from dark to light. The trace elements content of Laos Northern Yellow Stone was test by LA-ICP-MS. The content of Cr, Rb and Sr in Laos Northern Yellow Stone is lower than that of Tian Huang, and the content of Ga is higher than that of Tian Huang. Discriminant analysis method can effectively distinguish these two groups of similar species from Laos and China respectively. The correctness rate of the unknown sample in Laos Northern Yellow Stone and Tian Huang can reach 92.9% and the reliability of the model is high. According to the rare earth element distribution pattern, it is easy to distinguish Laos Northern Yellow Stone from Tian Huang.

Key words: Laos Northern Yellow Stone; mineral composition; XRD; infrared spectrum; trace element; discriminant analysis

Fund support: National Key R&D Program of China (2018YFF0215403); National Natural Science Foundation of China (41572033); Open Foundation from Center for Innovative Gem Testing Technology, China University of Geosciences (Wuhan) (CIGTXM-201603)

近几年,来自老挝的图章石进入中国市场,给我 国图章石的有序销售造成了较大冲击。老挝图章石产量巨大,石质优良,但价格不高,寿山石中许多著名品种都可以在老挝图章石中找到外观质地相似的对 应品种。这不仅迷惑了消费者,也对印石市场的稳定发展造成了一定影响。新近在老挝北部发现的黄色山料图章石与田黄极为相似,外观特征有一定的迷惑性。在传统的经验鉴定法之外,如何科学有效地鉴别老挝北部黄料与田黄是当下亟待解决的问题。

相关学者对老挝图章石进行了宝石学和矿物学方面的研究,汤德平等(2015)、王含等(2016)通过测试认为老挝图章石主要由高岭石族矿物组成,大多数为高岭石、地开石及高岭石-地开石的过渡矿物,少量为珍珠石,没有叶蜡石和伊利石;徐文静等(2016)测试得出老挝田黄石含有多种高岭石族矿物,并以地开石为主,还可见微量硫磷铝锶矿、金红石、褐铁矿、石英、锆石等副矿物。这些研究刚刚起步,还有待深入。

本文对新近出现在市场的老挝北部黄色山料图章石(又称老挝北部黄料)的外观特征、矿物组成、化学成分等宝石学矿物学特征进行了较全面的测试研究,以利于老挝北部黄料和田黄的区分。

1 样品与测试

1.1 样品

本文选取 13 块黄色老挝北部黄料样品(编号 LW-Y-1 ~ 13)进行测试。样品多为大小不一的原

石,经后期切割抛磨处理后进行测试,样品描述详见表 1。样品黄色分布不均,大多为黄色与白色相间,部分样品中含有条纹状、絮状“水线”(图 1a ~ 1c);放大观察可见部分样品内部大块的粉色团块状包体(图 1d)以及黄色、黑色、红色的点状、团块状包体(图 1e、1f)。

1.2 测试

样品的相对密度测试采用静水称重法,每块样品分别在空气中和蒸馏水中称量 3 次,取平均值。经测试,老挝北部黄料样品的相对密度为 2.55 ~ 2.60。XRD 实验采用 X'Pert PRO D_y2198 型 X 射线粉末衍射仪,测试前将小块样品研磨至约为 200 目的粉末,电压为 40 kV,电流为 40 mA, Cu 靶,扫描速度为 0.4°/S,扫描步长为 0.016 7°/S,测量范围为 3° ~ 65°。红外光谱测试使用德国 VERTEX 80 BRUKER 型傅立叶变换红外光谱仪,仪器分辨率 4 cm^{-1} ,背景扫描次数 32 次,样品扫描次数 32 次,扫描范围 4 000 ~ 400 cm^{-1} ,测试使用溴化钾压片法,将微量样品粉末和溴化钾粉末按照 1:100 比例混合研磨,压制成片。拉曼光谱测试使用仪器为 BRUKER SENTERRA 型显微激光拉曼光谱仪,波长 532 nm,累加 3 次,光圈大小 50 μm ,输出功率 200 mW,扫描范围 4 450 ~ 45 cm^{-1} 。环境扫描电镜实验使用 QUANTA 450 型环境扫描电镜,测试前取样品新鲜断面喷碳处理,电压 20 kV,束斑大小 3.0 μm ,工作距离约为 15 mm。电子探针成分分析使用日本技术 JEOL 株式会社 JXA-8230 型电子探针显微分析系统,采用钨灯丝电子枪,加速电压 15 kV,束

表 1 老挝北部黄料的样品描述
Table 1 Description of Laos Northern Yellow Stone

样品编号	相对密度	外观特征
LWY-1	2.60	金黄色;微透明;蜡状光泽;可见沿小裂隙面分布的褐黄色物质,内部可见细密絮状结构
LWY-2	2.58	栗黄色,颜色分布不均匀,局部为褐黄色;半透明;蜡状光泽;可见内部短脉状、絮状结构
LWY-3	2.59	栗黄色,颜色分布不均匀,局部为深褐黄色;微透明;蜡状光泽;可见短枝状分布的“红筋”
LWY-4	2.60	褐黄色至浅黄,外层为深褐黄色,中间颜色逐渐变浅至白色;半透明;蜡状光泽;可见内部较多黄色点状物质
LWY-5	2.56	褐黄色,颜色分布不均匀;微透明;蜡状光泽;可见团块状分布的粉色矿物以及多层结构水线
LWY-6	2.60	褐黄色至白色,颜色分布不均匀;微透明;蜡状光泽;可见沿脉状分布的红色物质及水线结构
LWY-7	2.59	褐黄色,颜色分布不均匀;半透明;蜡状光泽;可见短脉状深褐色分布在浅黄色基质中
LWY-8	2.59	褐黄色,颜色分布不均匀;半透明;蜡状光泽;可见深浅间隔分布的条带状结构
LWY-9	2.61	栗黄色,颜色分布不均匀;微透明;蜡状光泽;外部颜色深,内部为浅黄近白色;可见脉状分布白色水线
LWY-10	2.58	栗黄色至浅黄,颜色分布不均匀;微透明;蜡状光泽;可见沿脉状分布的红色物质,及红色团块
LWY-11	2.55	褐黄色至无色,颜色分布不均匀;微透明;蜡状光泽;可见内部透明絮状水线
LWY-12	2.60	褐黄色,颜色分布不均匀;微透明;蜡状光泽;石皮为土黄色;可见呈短脉状分布的深褐黄色物质
LWY-13	2.58	褐黄色,颜色分布不均匀;微透明;蜡状光泽;可见内部絮状纹理以及细小黑色点状物质

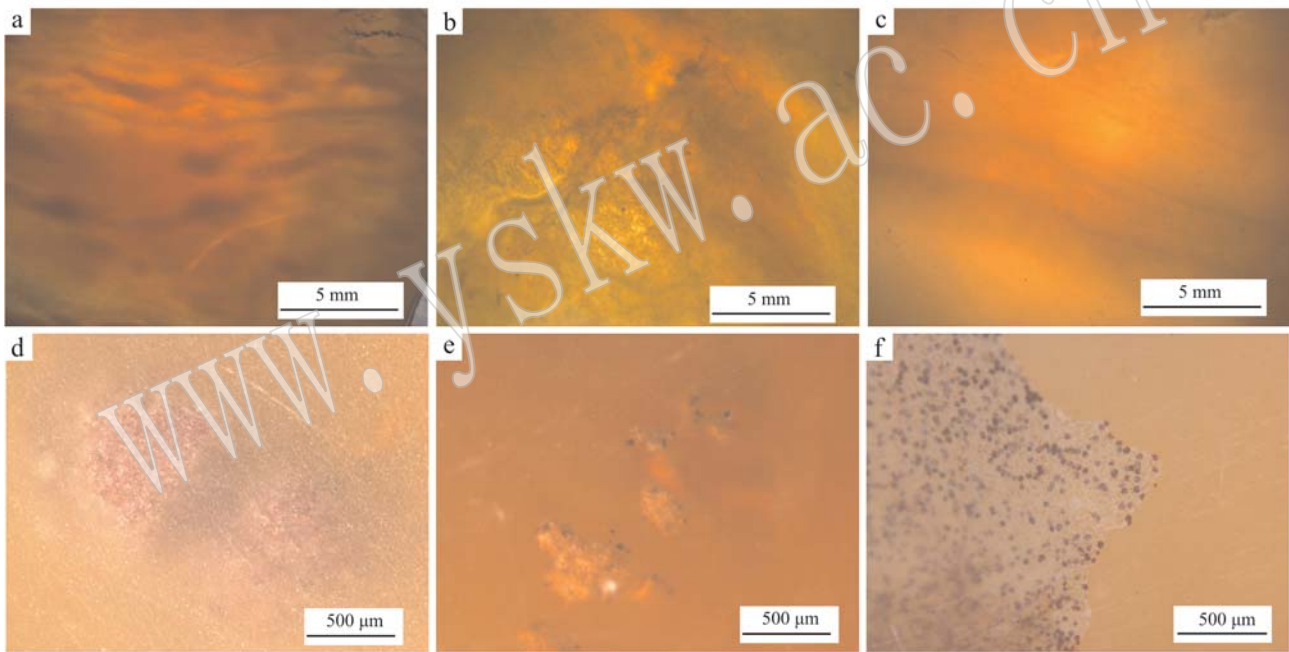


图 1 老挝北部黄料样品的内部特征
Fig. 1 Internal characteristics of Laos Northern Yellow Stone

斑直径为 5 nm,测试温度 21℃,相对湿度为 34%。
全铁化学分析使用 HITACHI180270 型原子分光光度计,实验标准参照 GB/T14506-2010,采用分光光度法分析铁的总含量,采用滴定法分析亚铁含量。
微量元素 LA-ICP-MS 测试仪器型号为 Agilent 7900 型激光剥蚀电感耦合等离子体质谱仪,激光剥蚀系统为 GeoLas2005,自动进样器型号为 ASX-520。以上测试在中国地质大学(武汉)珠宝学院、地球科学学院和中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室完成。

2 结果与分析

2.1 矿物成分特征

2.1.1 X 射线粉晶衍射分析

选取 9 件老挝北部黄料样品进行 XRD 测试,测试结果基本一致,衍射图谱(图 2)与地开石矿物的特征谱符合(Moore, 1989),均显示 $2\theta = 35^{\circ} \sim 40^{\circ}$ 之间两组分裂明显的指状双峰,在 $2\theta = 19^{\circ} \sim 24^{\circ}$ 间显示分裂较差的数条衍射峰,说明主要组成矿物为地

开石。19°~24°衍射峰的分裂程度、清晰度与强度取决于组成矿物地开石的有序度变化(许乃岑等, 2014), 这一范围内谱峰分裂程度普遍较差, 表明老挝北部黄料样品中地开石的有序度较差, 即结晶度不高。采用洛伦兹函数计算方法对谱峰进行了拟合, 以明确衍射峰的位置与数量, 再依次计算样品的结晶度指数(DHI/HI)。高岭石的结晶度可用结晶度指数 HI(也称 Hinckley 指数)表示。汤德平等(2015)仿照高岭石的 HI 定义了地开石的结晶度指数 DHI, $DHI = [h1(110) + h2(112)]/h(110)$, 并认为样品的 DHI 越高则其结晶度越好, 透明度越高。由表 2 可以看出, 老挝北部黄料样品的结晶度指数为 0.277~0.575, 普遍小于 1, 结晶程度较差, 表明其主要的组成矿物为无序地开石。

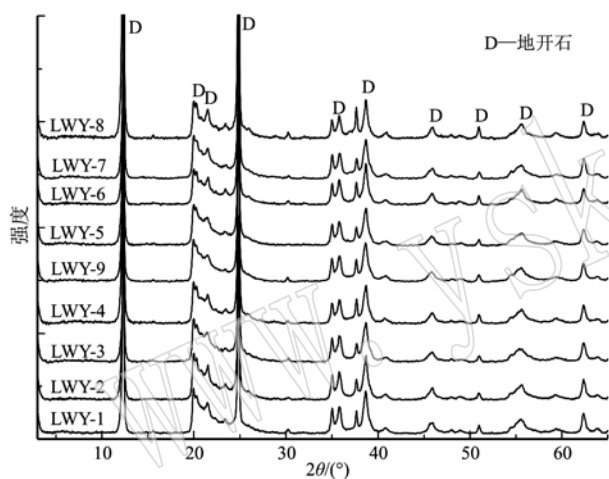


图 2 老挝北部黄料样品 X 射线衍射测试图谱
Fig. 2 XRD patterns of Laos Northern Yellow Stone

表 2 老挝北部黄料样品的结晶度指数
Table 2 HI/DHI of Laos Northern Yellow Stone

样品编号	组成矿物	HI/DHI	FWMH (002)
LWY-1	D	0.403	0.167
LWY-2	D	0.502	0.184
LWY-3	D	0.319	0.201
LWY-4	D	0.437	0.150
LWY-5	D	0.308	0.167
LWY-6	D	0.575	0.167
LWY-7	D	0.357	0.184
LWY-8	D	0.571	0.150
LWY-9	D	0.277	0.167

2.1.2 傅里叶变换红外光谱测试

测试结果显示, 样品指纹区的红外光谱基本一致(图 3b、3d), 在 1 116、1 034、1 005、795 cm^{-1} 处产生的吸收峰为 Si—O 伸缩振动引起, Si—O 四面体片

有效对称性低, 简并解除而出现 1 034、1 006 cm^{-1} 这两个分裂谱带(Balan *et al.*, 2005); 937、913 cm^{-1} 产生由 Al—O—H 弯曲振动引起的吸收峰, 其中 937 cm^{-1} 由 Al 与内表面 OH 振动引起, 而 913 cm^{-1} 则是 Al 与内 OH 振动所致; 695、541 cm^{-1} 处出现归属于 Si—O—Al 伸缩振动的吸收峰; 471、430 cm^{-1} 处出现归属于 Si—O 骨干弯曲振动导致的吸收峰(Frost *et al.*, 1998)。

3 698、3 653、3 622 cm^{-1} 处的吸收峰为地开石特征吸收峰, 是羟基伸缩振动所致。3 622 cm^{-1} 处的吸收峰由内羟基 OH1 面内伸缩振动引起; 内表面羟基 OH2 和 OH4 形成的氢键长度非常接近, 同相伸缩振动共同导致 3 652 cm^{-1} 处的吸收峰; 有序地开石 3 703 cm^{-1} 和无序地开石 3 698 cm^{-1} 的吸收峰则是由 OH3 发生伸缩振动所致(Farmer *et al.*, 2000)。当 3 个吸收峰呈阶梯状排列, 即 3 698 cm^{-1} 处振动峰强度弱、3 622 cm^{-1} 处振动峰强度高时, 此时有序度越高(Brindley *et al.*, 1986)。样品的官能团区普遍出现 3 698 cm^{-1} 处吸收峰, 且高波数吸收峰强度较大(图 3a), 表明组成老挝北部黄料的主要矿物为无序地开石。样品中白色透明“水线”部分的红外光谱也显示地开石特征峰, 此时高频区 3 个吸收峰呈阶梯状排列(图 3c), 表明“水线”的矿物成分也为地开石, 且有序度优于其他部分。

2.1.3 显微激光拉曼光谱测试

老挝北部黄料样品中可见浅粉色团块状矿物包裹体零星分布于基质中, 且出现范围较广。对这些浅粉色矿物进行拉曼光谱测试, 结果表明, 其特征拉曼振动峰表现为 454 cm^{-1} 和 463 cm^{-1} 强而尖锐的双峰, 619、649、989 cm^{-1} 尖锐的强峰, 1 084、1 105 cm^{-1} 和 1 140、1 168 cm^{-1} 两组双峰(图 4a), 与重晶石的特征拉曼谱峰吻合。在粉色团块中还测试到赤铁矿的拉曼光谱(图 4b), 特征拉曼峰位于 225、296、411 和 1 318 cm^{-1} 处, 表明粉色团块状包裹体由重晶石组成, 其中混有赤铁矿。

样品中黄色团块状包体的拉曼光谱测试表现出 145 cm^{-1} 处强而尖锐的单峰以及 397、536 和 639 cm^{-1} 处尖锐的单峰(图 4c), 与锐钛矿的标准谱峰吻合, 表明黄色团块状包裹体组成矿物为锐钛矿。

样品中其他矿物包裹体还有: 灰白色的硬水铝石, 拉曼光谱表现为 451 cm^{-1} 处强而尖锐的单峰以及位于 157、335、668、795 和 1 197 cm^{-1} 处的特征峰(图 4d); 黄铁矿, 其拉曼特征峰为 347、383 cm^{-1} 处强

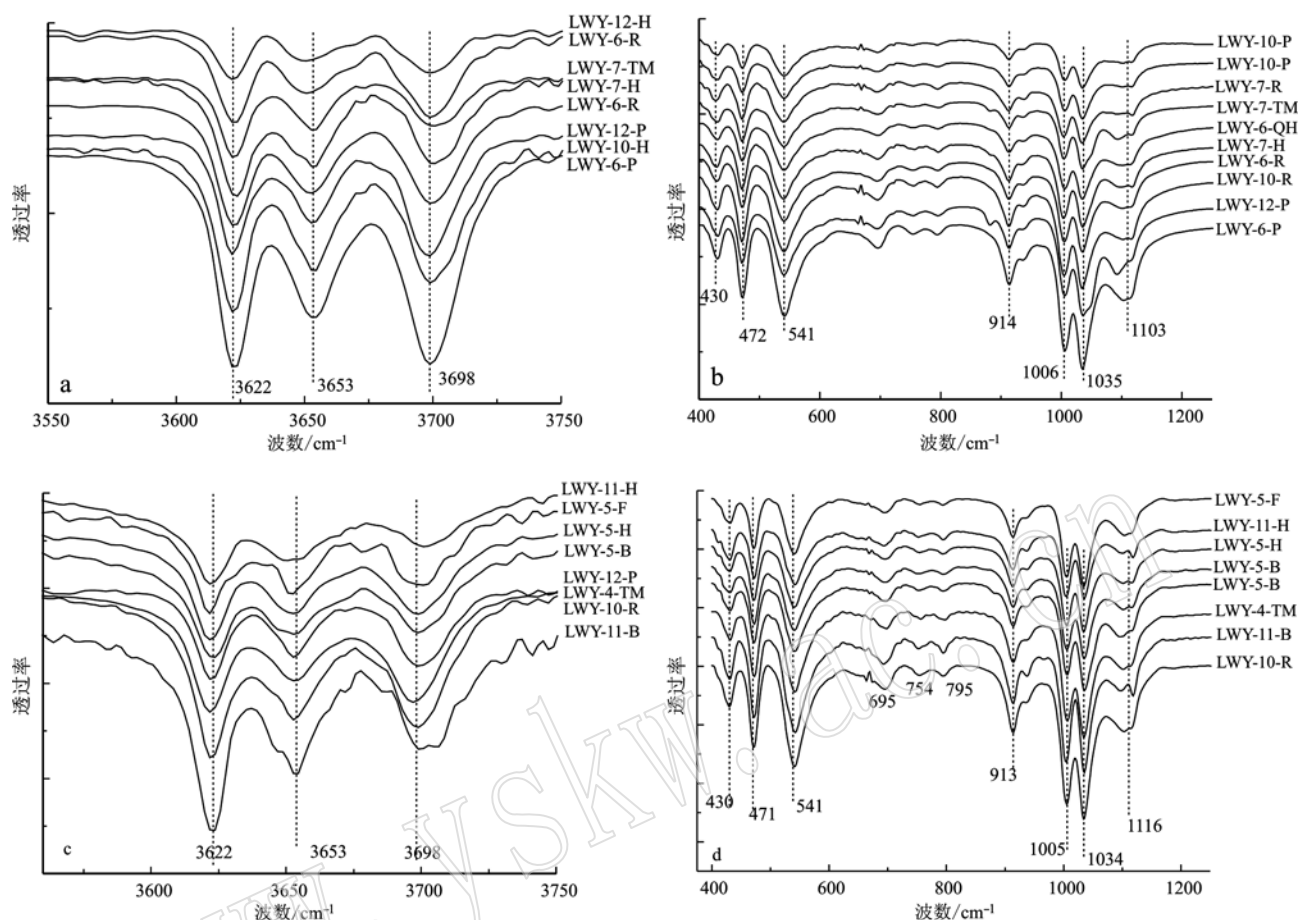


图3 老挝北部黄料样品的红外光谱

Fig. 3 IR spectra of Laos Northern Yellow Stone

而尖锐的双峰以及 446 cm^{-1} 处弱峰(图4e);明矾石的拉曼光谱中荧光背景较高,仅可见 463 和 990 cm^{-1} 两处尖锐的特征拉曼峰(图4f)。

2.2 结构特征分析

2.2.1 扫描电镜测试

老挝北部黄料样品的新鲜断口面在扫描电镜下放大可见地开石颗粒(图5),矿物片晶颗粒大小为 $8\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ 左右,颗粒大小不均,颗粒厚度变化大但不超过 $1\text{ }\mu\text{m}$,结构较致密,定向性差,主要呈半自形的板状或碎片状晶体,少见完整六方片状晶体,表面平整,大部分片状晶体的边缘不规则但尖锐。这是由于结晶时空间不足,不同方向片晶同时结晶,相互交叉致使片晶边缘不规则,晶体在三维空间杂乱无序排列(徐文静等,2016)。

2.2.2 老挝北部黄料样品中“萝卜纹”的形态特征

通过扫描电镜观察可知,“萝卜纹”在老挝北部黄料的基体中主要呈枝状、短脉状分布(图6),在样

品基体中较少,且分布范围分散,不易观察到。

2.3 化学成分分析

2.3.1 电子探针测试

部分老挝北部黄料样品颜色分布不均,对黄色、浅黄至无色部分、白色“水线”部分的电子探针测试结果(表3)进行对比可以发现,黄色部分和白色“水线”部分的化学成分一致,且Fe含量的变化随着黄色深浅呈正相关关系,黄色部分的Fe含量略高于浅黄部分,说明铁元素是老挝北部黄料呈现黄色的致色元素(刘云贵等,2013)。测试结果中还显示样品含有一定量的Cr、Fe、Cr元素共同作用导致了老挝北部黄料的颜色。

2.3.2 全铁化学分析

挑选老挝北部黄料代表性样品进行了全铁化学分析测试(表4),3块样品质地接近,透明度一致,颜色上有所差别,测试结果显示样品中均存在一定含量的铁,TF_{Fe}O₃含量高低与样品颜色深浅成线性关

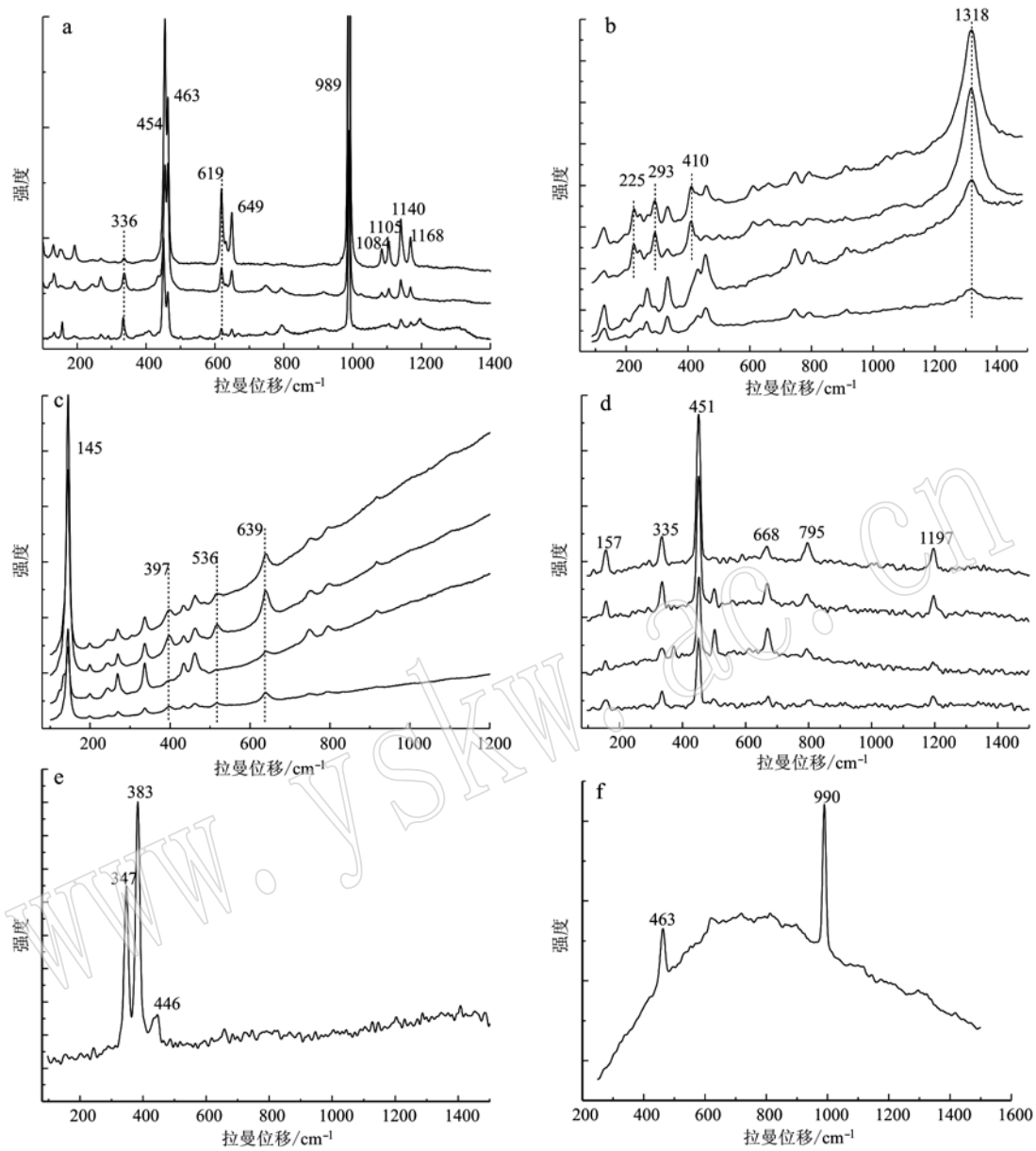


图4 老挝北部黄料样品中杂质矿物的拉曼光谱

Fig. 4 Raman spectra of impure minerals in Laos Northern Yellow Stone

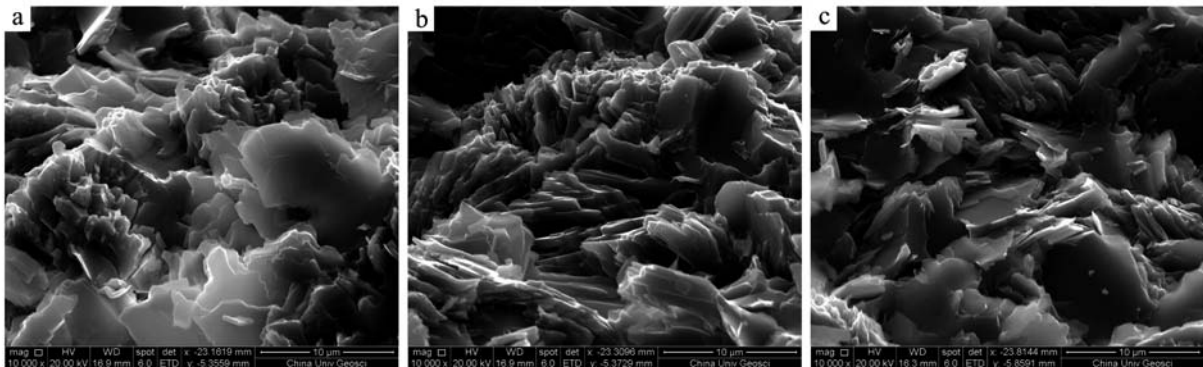


图5 老挝北部黄料样品的微形貌特征

Fig. 5 Micromorphologic characteristics of Laos Northern Yellow Stone

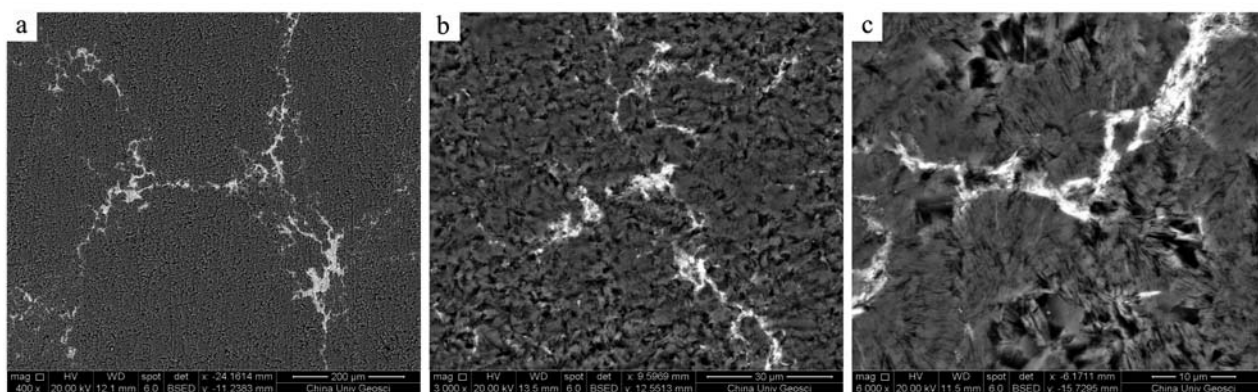


图6 老挝石样品中“萝卜纹”的背散射电子衬度图

Fig. 6 BSED patterns of “turnip veins” in Laos Northern Yellow Stone

表3 老挝北部黄料样品中不同黄色分布区域的化学成分

Table 3 Chemical constituents of different yellow distribution regions in Laos Northern Yellow Stone

样品	LWY-2-01	LWY-2-02	LWY-2-03	LWY-2-04	LWY-2-05	LWY-2-06
颜色	褐黄	褐黄	浅黄	微黄	浅褐黄	微黄近白
SiO ₂	45.231	47.269	46.448	46.712	47.076	46.904
Al ₂ O ₃	36.556	36.016	35.573	35.716	36.173	35.928
K ₂ O	0.005	0.017	0.001	0.028	0.026	0.028
CaO	0.015	0.035	0.065	0.011	0.005	0.034
FeO	0.138	0.146	0.114	0.061	0.104	0.011
Na ₂ O	0.051	0.007	0.013	0.028	0.017	0.005
MgO	—	0.001	—	—	0.007	0.003
MnO	0.046	0.002	0.004	—	—	0.003
Cr ₂ O ₃	0.100	0.242	0.435	0.500	0.236	0.119
TiO ₂	—	—	—	0.011	0.006	—
Total	82.142	83.735	82.653	83.067	83.650	83.035

表4 老挝北部黄料样品的全铁化学分析

Table 4 Whole-iron chemical analyses of Laos Northern Mountain Stone

样号	LWY-1	LWY-2	LWY-3
颜色	微黄	黄	浅黄
FeO	<0.01	<0.01	<0.01
Fe ₂ O ₃	0.12	0.33	0.20

系,颜色越深的样品 TFe₂O₃ 含量越高,表明 Fe 是使样品呈现黄色的主要原因。而 FeO 的质量分数小于 0.01%, Fe²⁺ 含量远小于 Fe³⁺, 表明样品中 Fe 的主要存在形式为 Fe₂O₃, Fe³⁺ 为主要的致色离子。

2.3.3 微量元素含量多元统计判别分析

通过 LA-ICP-MS 测试得到了样品基质部分的微量元素含量(表5),对比后发现,老挝北部黄料和田黄中 Cr、Ga、Rb、Sr 元素的含量存在差异,老挝北部

黄料中 Cr、Rb、Sr 含量低于田黄,而 Ga 含量高于田黄。虽然部分微量元素含量不同,但是两者在元素投点图上还有部分重叠,不能很好地区分。

判别分析是多元统计中用于判别样本所属类型的一种统计分析方法,就是根据各组样本的已知特征,建立科学的分类规则,即判别准则,以便对任意一个新的观测样本进行分类。判别准则是用于衡量未知样本与各已知组别的接近程度的理论依据和方法,包括距离准则、Fisher 准则、Bayes 准则等(向东进等, 2005)。当一个判别准则提出后,可以用回代估计法或交叉确认估计法估计误判率,也可以用 ROC 曲线法来验证模型的优劣。

使用 SPSS20.0 软件对数据进行了判别分析。首先对数据进行描述性分析,通过 SPSS 输出的 Wilks λ 值、显著性水平 sig. 值来对判别效果进行检验,选择显著性小于 0.05 的元素为变量建立判别函数。选取了 Be、Na、Mg 等 19 个微量元素作为变量建立判别函数,非标准化的费歇尔判别函数为: $Y = -0.136(\text{Be}) - 2.235(\text{Na}_2\text{O}) - 4.241(\text{MgO}) + 13.23(\text{Al}_2\text{O}_3) + 7.809(\text{SiO}_2) + 2.902(\text{P}_2\text{O}_5) + 17.675(\text{K}_2\text{O}) + 0.724(\text{Sc}) + 0.48(\text{Cr}) + 1.862(\text{MnO}) + 0.159(\text{FeO}) + 0.354(\text{Co}) - 0.967(\text{Ni}) - 2.786(\text{Cu}) + 0.346(\text{Ga}) - 0.015(\text{Rb}) + 0.12(\text{Cd}) + 3.45(\text{Cs}) + 4.102(\text{Ba}) + 0.045$ 。该判别函数对于初始数据的分类正确率为 100%,将未分组的数据代入判别函数进行交叉验证,交叉验证的正确率为 92.9%,结果比较可靠。通过老挝北部黄料和田黄样品(刘云贵, 2013)的判别投影分布图(图7)可直观区分两者。

利用工作特征(ROC)曲线分析的方法来检

表 5 老挝北部黄料样品和田黄样品的部分微量元素含量特征

$w_B/10^{-6}$

Table 5 LA-ICP-MS data of Laos Northern Yellow Stone and Tian Huang

元素/编号	Sc	V	Cr	Co	Ni	Ga	Rb	Sr	Ba	Pb
LWY1-1	8.320	14.900	0.000	0.036	3.910	20.200	0.214	2.120	0.252	0.622
LWY1-2	7.890	14.800	0.000	0.000	3.330	20.700	0.022	0.175	0.151	0.083
LWY1-3	7.770	13.600	2.540	0.000	3.130	20.600	0.124	0.160	0.020	0.000
LWY2-1	14.000	14.300	5.120	0.037	0.000	38.000	0.472	0.684	2.010	0.773
LWY2-2	12.600	18.800	9.320	0.000	0.000	43.200	0.677	0.667	1.990	0.274
LWY2-3	12.100	21.400	4.770	0.044	0.297	93.800	1.030	0.363	0.909	0.350
LWY3-1	10.700	16.100	5.330	0.000	0.000	87.800	0.628	1.580	0.680	0.678
LWY3-2	13.900	15.100	0.718	0.009	0.000	72.300	0.462	0.736	0.974	10.600
LWY3-3	13.100	14.000	1.270	0.034	0.000	58.600	0.450	0.628	0.554	0.580
LWY4-1	7.220	20.000	2.040	0.013	0.089	154.000	0.159	0.213	0.093	0.352
LWY4-2	8.280	17.600	0.063	0.000	1.260	159.000	0.238	0.156	0.063	0.214
LWY4-3	7.670	19.000	0.000	0.000	1.070	110.000	0.336	0.157	0.277	0.206
LWY6-1	8.170	20.100	0.000	0.028	0.065	144.000	0.287	0.389	0.658	0.274
LWY6-2	6.640	16.400	3.390	0.064	0.000	138.000	0.223	0.681	0.877	0.432
LWY6-3	8.140	22.200	0.000	0.069	0.000	150.000	0.436	0.617	0.825	0.351
LWY8-1	11.200	15.400	17.200	0.000	2.270	15.000	1.010	60.100	9.580	0.483
LWY8-2	14.200	16.300	16.700	0.116	2.390	15.700	1.140	230.000	27.400	1.470
LWY8-3	8.310	16.500	21.800	0.074	1.810	11.700	0.916	0.298	7.320	0.177
LWY9-1	4.750	14.200	2.370	0.051	0.000	20.100	0.248	300.000	24.800	1.630
LWY9-2	4.140	14.400	1.150	0.000	1.140	22.500	0.250	137.000	15.000	0.893
LWY9-3	7.010	13.900	1.870	0.000	2.440	9.910	0.764	652.000	49.000	2.430
LWY11-1	4.370	15.200	16.600	0.000	0.000	10.300	0.350	70.100	4.040	0.296
LWY11-2	6.560	11.800	12.800	0.175	0.000	9.570	0.940	248.000	33.700	1.570
LWY11-3	4.660	14.500	19.000	0.130	2.950	9.290	0.303	0.422	1.110	0.156
TH9-1	4.720	10.200	2.410	0.400	16.200	6.190	22.100	1.180	15.700	2.730
TH9-2	4.740	10.400	1.380	0.699	0.000	7.810	23.100	384.000	33.800	19.000
TH10-1	6.300	17.600	0.760	0.665	18.100	7.370	162.000	52.500	35.000	1.670
TH10-2	5.860	17.700	2.150	0.685	6.320	7.950	232.000	30.400	47.500	1.800
TH11-1	9.200	38.900	7.270	0.568	19.900	62.500	0.000	3 370.000	294.000	87.000
TH11-2	8.480	39.100	6.900	0.123	0.809	76.700	2.040	5 080.000	461.000	135.000
TH12-1	3.530	8.580	1.610	0.060	13.100	24.100	261.000	109.000	315.000	3.680
TH12-2	3.300	7.750	0.377	0.360	5.090	20.400	313.000	10.200	280.000	1.730
TH8-1	6.360	17.100	0.793	0.100	0.000	13.700	10.300	1 410.000	63.200	46.000
TH8-2	6.750	18.100	1.420	0.326	0.000	12.000	16.500	0.655	7.370	3.510
TH1-1	7.080	5.490	0.886	0.278	17.700	70.300	363.000	24.200	1 100.000	5.230
TH1-2	5.770	6.800	3.190	0.307	14.500	69.300	382.000	114.000	1 160.000	26.000
TH2-1	8.180	6.980	0.476	0.658	0.000	6.530	130.000	32.500	56.300	4.690
TH2-2	7.090	6.930	0.138	1.060	11.800	6.960	176.000	11.600	72.000	5.050
TH7-1	5.080	5.590	1.460	0.021	0.000	4.140	2.260	71.600	4.200	9.680
TH7-2	4.300	5.480	1.590	0.008	5.500	3.910	1.450	18.200	2.450	3.340
TH7-3	3.860	6.280	0.853	0.237	0.000	3.590	1.980	98.000	6.210	9.510
TH4-1	5.010	10.500	0.915	1.170	4.100	12.200	32.400	1 730.000	87.300	62.100
TH4-2	3.200	10.700	0.237	1.280	30.900	7.610	54.200	27.700	20.600	5.590
TH4-3	3.890	9.800	3.880	2.290	0.000	8.040	61.400	68.900	36.100	8.690

注：田黄(TH)样品的测试数据来源于刘云贵(2013)。

验判别模型的好坏。ROC 曲线反映了分析方法的灵敏度和特异性之间的关系,是判断算法准确性的代表方法,曲线越接近左上方,模型的效果越好(向东进等, 2005)。根据老挝北部黄料和田黄(刘云贵,

2013)微量元素含量测试结果建立的判别函数得分进行了 ROC 曲线分析,结果如图 8 所示,ROC 曲线位于左上方(黑色粗线条),曲线下的积分区域面积为 0.992,表明所构建的判别模型具有较高的可靠性。

表6 交叉验证分类结果

Table 6 Classification results of leave-one-out cross validation

		预测的样本类别		总计
		组1	组2	
样本实际类别	组1	22	1	23
	组2	2	17	19
	未分组的案例	1	1	2

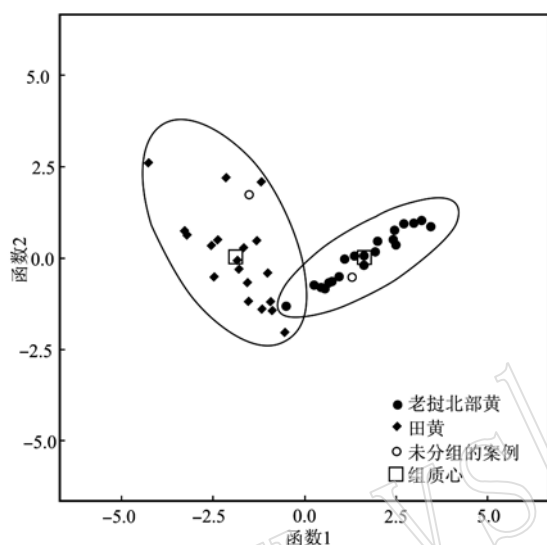


图7 老挝北部黄料和田黄样品的判别投影分布图

Fig. 7 Discriminant plots of Laos Northern Yellow Stone and Tian Huang

2.3.4 稀土元素特征

根据 LA-ICP-MS 测试所得的微量元素含量数据对老挝北部黄料和田黄的稀土元素特征进行了分析,分别计算了其 LREE、HREE、LREE/HREE、 $(La/Sm)_N$ 、 $(Gd/Yb)_N$ 、 δCe 和 δEu 的值(表7),分别反映了轻、重稀土元素总量及其比值,轻稀土元素分馏程度,重稀土元素分馏程度和铈、铕异常值。通过计算结果可以得出,一部分老挝北部黄料样品呈现轻稀土元素富集、重稀土元素亏损的现象,重稀土元素分馏现象明显;另一部分轻、重稀土元素分异不明显。田黄样品表现为轻稀土元素富集、重稀土元素亏损,轻稀土元素分馏更为明显。田黄在形成过程中经历搬运、风化等地质过程导致了稀土元素从粘土矿物中迁移出来(邓雨晴等, 2018)。

老挝北部黄料和田黄的稀土元素(REE)经球粒陨石标准化后的配分曲线分布形态见图9。从REE配分模式图中可见,田黄为明显的右倾型,

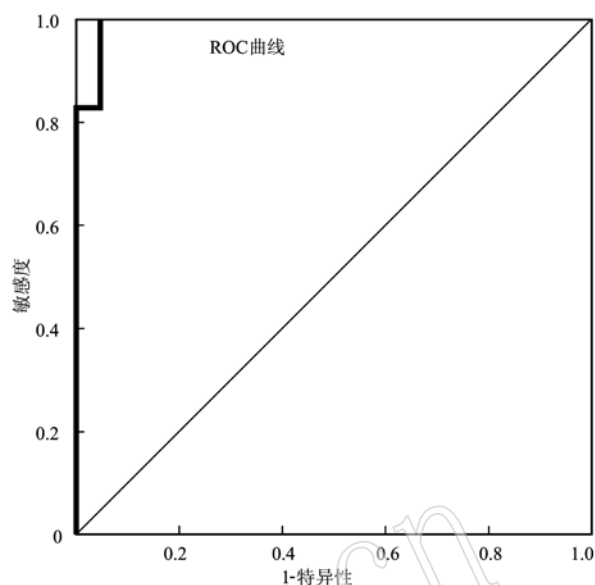


图8 老挝北部黄料和田黄判别函数的 ROC 曲线

Fig. 8 ROC curve of discriminant function between Laos Northern Yellow Stone and Tian Huang

LREE 较 HREE 富集,有明显的 Gd 正异常。而老挝北部黄料样品一部分为右倾型,重稀土元素分馏明显,可见轻微的 Eu 负异常;另一部分样品为平缓型,轻稀土元素分馏较差,可见明显的 Eu 负异常。样品不同的产出环境导致了这种差异,老挝北部地区范围较广,不同矿点产出的老挝北部黄料样品稀土元素的含量特征不同,这种差异体现在稀土元素配分模式图上。

3 结论

老挝北部黄料为明亮的黄色至偏暗的褐黄色,且颜色分布不均,多见水波纹状内部纹理。内部多含肉眼可见的粉色团块状包裹体和黄色、黑色、红色的点状、团块状包体等,常见短且细小的萝卜纹,少见红筋。

老挝北部黄料的主要组成矿物单一,为纯净的无序地开石,常含有的其他杂质矿物包括重晶石、锐钛矿、硬水铝石和赤铁矿等。地开石颗粒呈板状排列紧密,颗粒边缘较平且尖锐,表面平整。内部的萝卜纹细小且分散,主要呈枝状、短脉状分布。

Fe^{3+} 导致老挝北部黄料的黄色,且颜色深浅与 Fe^{3+} 含量呈正相关关系。老挝北部黄料中 Cr、Rb、Sr 元素含量低于田黄,而 Ga 含量高于田黄。通过多元

表 7 老挝北部黄料样品及田黄样品的稀土元素含量特征
Table 7 Representative rare earth element composition of Laos Northern Yellow Stone and Tian Huang

样号	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	LREE	HREE	LREE/ HREE	(La/Sm) _N	(Gd/Yb) _N	8Ce	8Eu	$w_H/10^{-6}$
LWY1-1	0.277	0.439	0.042	0.306	0.185	0.000	0.044	0.000	0.000	0.006	0.004	0.000	0.000	0.000	1.250	0.053	23.400	0.942	—	0.878	0.000	
LWY1-2	0.025	0.014	0.005	0.088	0.000	0.012	0.148	0.011	0.023	0.000	0.000	0.000	0.071	0.000	0.143	0.253	0.567	—	1.680	0.271	0.552	
LWY1-3	0.006	0.012	0.005	0.042	0.000	0.000	0.035	0.000	0.000	0.011	0.000	0.000	0.068	0.000	0.064	0.114	0.564	—	0.420	0.482	0.000	
LWY2-1	0.116	0.629	0.151	1.230	0.205	0.072	0.787	0.131	0.709	0.103	0.327	0.036	0.346	0.045	2.400	2.480	0.967	0.356	1.840	0.966	0.478	
LWY2-2	0.130	0.694	0.157	1.420	0.282	0.013	0.875	0.175	0.794	0.150	0.445	0.071	0.332	0.039	2.700	2.480	1.090	0.290	1.400	1.010	0.097	
LWY2-3	0.183	0.797	0.208	1.160	0.488	0.098	0.599	0.158	0.601	0.201	0.566	0.037	0.187	0.057	2.930	2.410	1.220	0.236	2.580	0.860	0.553	
LWY3-1	0.367	0.826	0.081	0.450	0.069	0.010	0.099	0.024	0.142	0.026	0.000	0.002	0.127	0.000	1.800	0.420	4.290	3.360	0.627	1.110	0.386	
LWY3-2	0.166	0.355	0.029	0.242	0.035	0.018	0.201	0.030	0.103	0.032	0.137	0.000	0.129	0.000	0.845	0.632	1.340	2.970	1.260	1.130	0.504	
LWY3-3	0.104	0.346	0.050	0.247	0.286	0.000	0.171	0.025	0.078	0.011	0.047	0.041	0.022	0.022	1.030	0.417	2.480	0.229	6.190	1.150	0.000	
LWY4-1	0.099	0.367	0.005	0.020	0.122	0.000	0.067	0.002	0.041	0.016	0.000	0.020	0.097	0.003	0.612	0.246	2.490	0.510	0.559	2.550	0.000	
LWY4-2	0.040	0.186	0.019	0.388	0.067	0.010	0.064	0.000	0.040	0.020	0.050	0.015	0.000	0.005	0.710	0.193	3.670	0.375	—	1.640	0.464	
LWY4-3	0.065	0.232	0.020	0.203	0.000	0.032	0.101	0.005	0.062	0.026	0.001	0.015	0.001	0.006	0.551	0.217	2.540	—	70.900	1.560	2.210	
LWY6-1	0.192	0.314	0.065	0.175	0.116	0.000	0.201	0.007	0.062	0.060	0.050	0.000	0.010	0.000	0.862	0.330	2.610	1.040	15.600	0.677	0.000	
LWY6-2	0.317	0.571	0.049	0.653	0.175	0.000	0.000	0.000	0.003	0.027	0.092	0.005	0.195	0.000	1.760	0.321	5.500	1.140	—	0.994	0.000	
LWY6-3	0.329	0.577	0.138	0.307	0.037	0.022	0.142	0.011	0.110	0.028	0.000	0.027	0.172	0.000	1.410	0.490	2.880	5.590	0.666	0.651	0.822	
LWY8-1	11.200	11.700	0.560	1.160	0.130	0.089	0.545	0.051	0.233	0.038	0.052	0.026	0.133	0.000	24.800	1.080	23.100	54.200	3.310	0.711	0.877	
LWY8-2	36.700	40.800	2.230	4.550	0.323	0.230	1.130	0.087	0.534	0.093	0.157	0.019	0.201	0.023	84.800	2.240	37.800	71.500	4.540	0.739	1.040	
LWY8-3	0.011	0.003	0.017	0.000	0.035	0.042	0.050	0.020	0.010	0.032	0.077	0.005	0.196	0.003	0.107	0.392	0.274	0.192	0.205	0.038	3.090	
LWY9-1	18.000	22.600	1.820	3.230	0.474	0.102	0.314	0.023	0.131	0.024	0.080	0.012	0.045	0.052	46.200	0.681	67.900	23.900	5.620	0.766	0.762	
LWY9-2	8.550	11.600	0.943	2.180	0.338	0.030	0.000	0.000	0.135	0.029	0.050	0.003	0.106	0.018	23.600	0.341	69.400	15.900	—	0.813	0.466	
LWY9-3	25.700	30.000	2.140	3.810	0.547	0.150	0.204	0.053	0.235	0.055	0.252	0.007	0.078	0.019	62.300	0.902	69.100	29.600	2.110	0.739	1.140	
LWY11-1	4.440	5.400	0.302	0.523	0.116	0.047	0.185	0.011	0.070	0.013	0.000	0.003	0.146	0.012	10.800	0.440	24.600	24.100	1.020	0.796	0.967	
LWY11-2	28.000	25.100	1.380	3.720	0.517	0.133	0.397	0.111	0.353	0.063	0.251	0.030	0.059	0.039	58.900	1.300	45.200	34.100	5.420	0.611	0.865	
LWY11-3	0.050	0.137	0.015	0.010	0.147	0.000	0.141	0.000	0.005	0.023	0.049	0.000	0.070	0.018	0.359	0.305	1.180	0.214	1.630	1.190	0.000	
TH9-1	0.964	2.420	0.057	0.763	0.000	0.000	0.218	0.000	0.000	0.020	0.000	0.006	0.058	0.000	4.200	0.302	13.900	0.000	3.040	1.680	0.000	
TH9-2	240.000	248.000	8.570	15.900	2.370	0.512	4.330	0.187	0.254	0.034	0.044	0.012	0.088	0.013	515.000	4.960	104.000	63.700	39.800	0.727	0.483	
TH10-1	19.100	42.800	2.260	4.230	0.243	0.031	0.730	0.008	0.034	0.008	0.107	0.000	0.000	0.000	68.700	0.888	77.400	49.400	—	1.320	0.208	
TH10-2	12.800	32.300	1.680	2.600	0.277	0.000	0.350	0.015	0.125	0.000	0.049	0.006	0.000	0.000	49.700	0.545	91.100	29.100	—	1.450	0.000	
TH11-1	97.700	137.000	10.800	30.000	6.860	1.740	9.110	0.616	0.987	0.078	0.136	0.006	0.060	0.027	284.000	11.000	25.800	8.960	122.000	0.840	0.673	
TH11-2	159.000	206.000	17.900	44.900	10.600	3.410	15.600	1.500	6.620	1.000	3.010	0.280	2.390	0.246	442.000	30.600	14.400	9.440	5.270	0.773	0.810	
TH12-1	127.000	158.000	6.380	7.830	0.748	0.279	2.120	0.099	0.259	0.024	0.051	0.000	0.135	0.000	300.000	2.690	112.000	107.000	—	1.030	1.340	
TH12-2	7.430	11.600	0.474	0.891	0.000	0.015	0.078	0.000	0.000	0.016	0.000	0.000	0.000	0.000	20.400	0.094	218.000	—	35.800	1.140	0.546	
TH8-1	262.000	532.000	37.500	82.600	7.690	2.060	16.400	0.345	0.954	0.121	0.564	0.041	0.370	0.025	924.000	18.800	49.100	21.400	—	1.370	—	
TH8-2	0.291	0.699	0.039	0.110	0.000	0.016	0.000	0.024	0.000	0.000	0.081	0.014	0.000	0.000	1.150	0.119	9.670	—	—	1.500	0.807	
TH1-1	10.400	14.000	0.888	2.150	0.424	0.121	0.493	0.016	0.034	0.017	0.000	0.007	0.035	0.008	28.000	0.609	46.000	15.400	11.500	0.849	0.807	
TH1-2	72.100	90.200	4.650	9.220	2.070	0.240	1.890	0.007	0.226	0.000	0.091	0.006	0.029	0.000	178.000	2.250	79.400	21.900	53.000	0.825	0.365	
TH2-1	79.100	102.000	5.200	6.310	0.450	0.016	1.540	0.008	0.144	0.000	0.028	0.015	0.073	0.000	193.000	1.810	107.000	111.000	16.900	0.848	0.053	
TH2-2	24.300	32.000	1.340	2.210	0.181	0.000	0.302	0.008	0.168	0.025	0.000	0.000	0.103	0.008	60.000	0.613	97.900	84.500	2.370	0.886	0.000	
TH7-1	89.900	113.000	4.760	7.110	0.613	0.166	3.700	0.034	0.171	0.014	0.045	0.006	0.000	0.007	216.000	3.980	54.200	92.300	—	0.850	0.259	
TH7-2	20.100	28.100	1.120	1.740	0.210	0.066	0.524	0.015	0.000	0.029	0.023	0.030	0.120	0.000	51.300	0.740	69.400	60.200	3.520	0.940	0.579	
TH7-3	115.000	142.000	6.120	7.220	0.386	0.084	2.750	0.015	0.124	0.030	0.000	0.000	0.063	0.000	271.000	2.980	90.800	187.000	35.100	0.835	0.181	
TH4-1	1210.000	1860.000	86.600	130.000	7.680	1.660	34.900	0.461	3.170	0.449	1.150	0.386	1.390	0.204	3300.000	42.100	78.300	99.100	20.300	0.998	0.259	
TH4-2	20.300	31.300	1.330	1.710	0.264	0.034	0.279	0.000	0.000	0.027	0.028	0.000	0.000	0.017	54.900	0.351	156.000	48.400	—	1.010	0.377	
TH4-3	52.100	79.500	3.790	7.580	0.527	0.115	1.660	0.059	0.415	0.010	0.032	0.017	0.508	0.019	144.000	2.720	52.800	62.200	2.640	0.988	0.343	

注：田黄样品的测试数据来源于刘云贵(2013)。

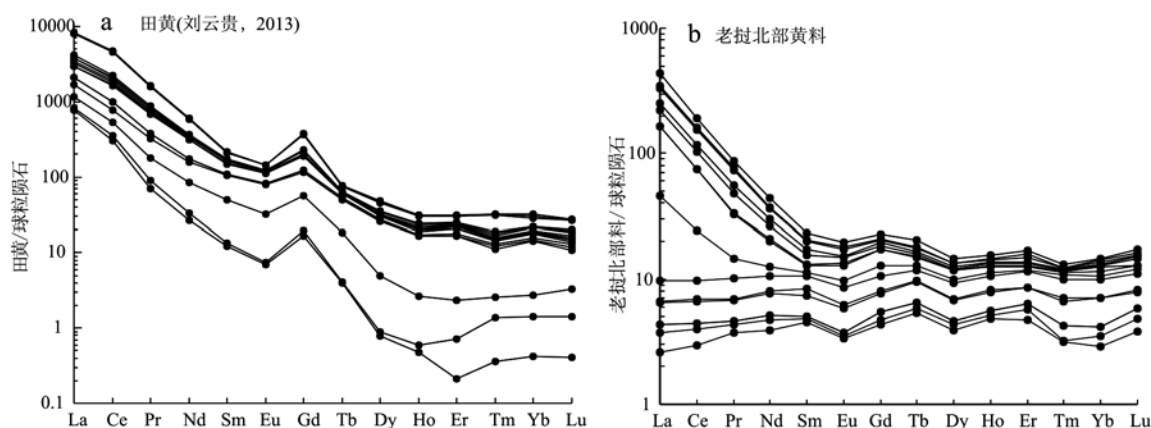


图9 老挝北部黄料和田黄部分样品的稀土元素配分图

Fig.9 Chondrite-normalized REE patterns of Laos Northern Yellow Stone and Tian Huang

统计判别分析可对两个产地的样品进行有效区分,老挝北部黄料和田黄的判别函数对未知样品进行验证的正确率可达 92.9%,且模型的可靠性较高。通过计算稀土元素特征数值和绘制稀土元素配分模式图可以较为直观地区分老挝北部黄料和田黄。

References

- Balan E, Lazzeri M, Saitta A M, *et al.* 2005. First-principles study of OH-stretching models in kaolinite, dickite, and nacrite[J]. *American Mineralogist*, 90: 50 ~ 60.
- Brindley G W and Chih-Chun K. 1986. Relation between structural disorder and other characteristics of kaolinites and dickites[J]. *Clays and Clay Minerals*, 34(3): 239 ~ 249.
- Deng Yuqing and Chen Tao. 2018. Mineral composition, inclusions and trace element characteristics of Shuikeng Stone from Shoushan, Fujian Province[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 37(2): 296 ~ 308 (in Chinese with English abstract).
- Farmer V C. 2000. Transverse and longitudinal crystal models associated with OH stretching vibrations in single crystal of kaolinite and dickite[J]. *Spectrochimica Acta Part A*, 56: 927 ~ 930.
- Frost R L. 1998. Combination bands in the infrared spectroscopy of kaolins-A drift spectroscopic study[J]. *Clays & Clay Minerals*, 46(4): 466 ~ 477.
- Liu Yungui. 2013. Study on Gemology and Mineralogy of Tianhuang Stone[D]. Wuhan: China University of Geosciences (in Chinese with English abstract).
- Liu Yungui, Chen Tao, Han Wen, *et al.* 2013. A study of color and Luobowen of Tian Huang stone[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 32(4): 549 ~ 556 (in Chinese with English abstract).
- Moore D M. 1989. X-ray Diffraction and The Identification and Analysis of Clay Minerals[M]. Oxford University Press.
- Tang Deping, Zheng Danwei and Huang Shanshan. 2015. Mineral components and identification of Laos Stones [J]. *Journal of Gem and Gem-*

mology, 17(1): 1 ~ 9(in Chinese with English abstract).

- Wang Han, Zhou Zhengyu, Zhong Qian, *et al.* 2016. Study on petrological and mineralogical characteristics of Laos Stone by EPMA-XRD-SEM[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 35(1): 53 ~ 58 (in Chinese with English abstract).
- Xiang Dongjin, Li Hongwei and Liu Xiaoya. 2005. Applied Multivariate Statistical Analysis[M]. Wuhan: China University of Geosciences Press, 72 (in Chinese).
- Xu Wenjing, Chen Tao and Yao Chunmao. 2016. Gemological and mineralogical characteristics of Laos Tianhuang Stone[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 35(2): 321 ~ 332 (in Chinese with English abstract).
- Xu Naicen, Shen Jialin and Luo Hongyu. 2014. Analysis for crystallinity of kaolinites by X-ray diffractometer and infrared spectroscopy[J]. *Resources Survey and Environment*, 35(2): 152 ~ 156 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 邓雨晴, 陈涛. 2018. 寿山水坑石的矿物成分、内含物及微量元素特征[J]. *岩石矿物学杂志*, 37(2): 296 ~ 308.
- 刘云贵. 2013. 田黄的宝石学和矿物学研究[D]. 武汉: 中国地质大学.
- 刘云贵, 陈涛, 韩文, 等. 2013. 田黄颜色及萝卜纹研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 32(4): 549 ~ 556.
- 汤德平, 郑丹威, 黄珊珊. 2015. “老挝石”的矿物组成及鉴别研究[J]. *宝石和宝石学杂志*, 17(1): 1 ~ 9.
- 王含, 周征宇, 钟倩, 等. 2016. 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*, 35(1): 56 ~ 61.
- 向东进, 李宏伟, 刘小雅. 2005. 实用多元统计分析[M]. 武汉: 中国地质大学出版社, 72.
- 徐文静, 陈涛, 姚春茂. 2016. 老挝田黄石的宝石学与矿物学特征[J]. *岩石矿物学杂志*, 35(2): 321 ~ 332.
- 许乃岑, 沈加林, 骆宏玉. 2014. X射线衍射和红外光谱法分析高岭石结晶度[J]. *资源调查与环境*, 35(2): 152 ~ 156.