

昌化田黄鸡血石的矿物学特征研究

卢琪, 吴瑞华

(中国地质大学, 北京 100083)

摘要: 昌化田黄鸡血石是近年来发现的田黄新品种。人们根据其外观分为两类: 冻地田黄鸡血石和刚地田黄鸡血石。本文运用电子探针、X射线粉晶衍射、红外光谱、化学分析等分析手段对浙江玉岩山的昌化田黄鸡血石进行了研究, 结果表明, 冻地田黄鸡血石以迪开石为主, 含有少量的滑石; 刚地田黄鸡血石以明矾石为主, 含有少量的迪开石、石英、钠长石和滑石。依据田黄的一般概念, 笔者认为昌化冻地田黄鸡血石可以称为“田黄鸡血石”, 而刚地田黄鸡血石只能定义为昌化鸡血石, 从矿物学特征上, 不能称为田黄。

关键词: 昌化田黄鸡血石; 明矾石; 迪开石; 辰砂; 矿物学

中图分类号: P578.964

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2010)S0-0056-06

A mineralogical study of Changhua Tianhuang Chicken-Blood Stone

LU Qi and WU Rui-hua

(China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract: Changhua Tianhuang Chicken-Blood Stone, a new variety of Tianhuang Stone, is divided by some people into two categories by its appearance, namely “Dong Di” Tianhuang Chicken-Blood Stone and “Gang Di” Tianhuang Chicken-Blood Stone. Based on analytical means such as EMPA, XRD, IR and chemical analysis, the authors studied Changhua Tianhuang Chicken-Blood Stone from Yuyanshan in Fujian Province. The results show that “Dong Di” Tianhuang Chicken-Blood Stone is mainly composed of dickite with a small amount of talc, while “Gang Di” Tianhuang Chicken-Blood Stone is mainly comprised of alunite with small amounts of dickite, quartz albite and talc. According to the general concept of Tianhuang, the authors believe that the “Dong Di” Tianhuang Chicken-Blood Stone can be categorized as “Tianhuang Chicken-Blood Stone”, whereas the “Gang Di” Tianhuang Chicken-Blood Stone may be only defined as “Changhua Chicken-Blood Stone” and cannot be called Tianhuang because of its mineralogical characteristics.

Key words: Tianhuang Chicken-Blood Stone; alunite; dickite; cinnabar; mineralogy

昌化鸡血石是我国特有的名贵印章石。其中石质温润、细腻、生有鸡血的称为“田黄鸡血石”。昌化田黄鸡血石是昌化石中的名贵产品。通常根据其外观分为冻地田黄鸡血石和刚地田黄鸡血石。

前人已对昌化鸡血石做了部分研究。昌化鸡血石分为“地”和“血”两部分; “血”的矿物成分主要是辰砂, 但对“地”的矿物成分至今尚存有争议, 有叶腊

石和迪开石等不同看法(程敦模等, 1985), 次要矿物成分也不十分清楚。目前市场上存在两种类型的田黄鸡血石: 冻地田黄鸡血石和刚地田黄鸡血石。对于田黄鸡血石的研究至今未见报道, 为了确定昌化田黄鸡血石“地”的矿物组成, 本文运用电子探针、X射线粉晶衍射、红外光谱、化学全分析等现代分析手段对昌化田黄鸡血石进行了较为深入的矿物学研究。

1 实验样品特征

样品来源于浙江昌化的玉岩山矿区，主要呈块状、脉状构造。样品整体致密，断口呈不平坦状或贝壳状(图 1)。其中样品 a 为冻地田黄鸡血石样品，b 为刚地田黄鸡血石，前者质量明显优于后者。偏光

显微镜下观察，两种鸡血石均以显微隐晶质结构为主。样品 b 中可见有少量的石英斑晶，且斑晶中包含有流体包裹体，辰砂呈脉状、团块状产出，周围分布有大量的黄色雾状物，疑为未形成辰砂的硫，因为当热液中的汞和硫相互作用发生辰砂矿化析出时，需要汞的含量大于 0.5%(腾瑛等,2001)。样品 a 中未见石英斑晶，辰砂以脉状分布在田黄石的表面。

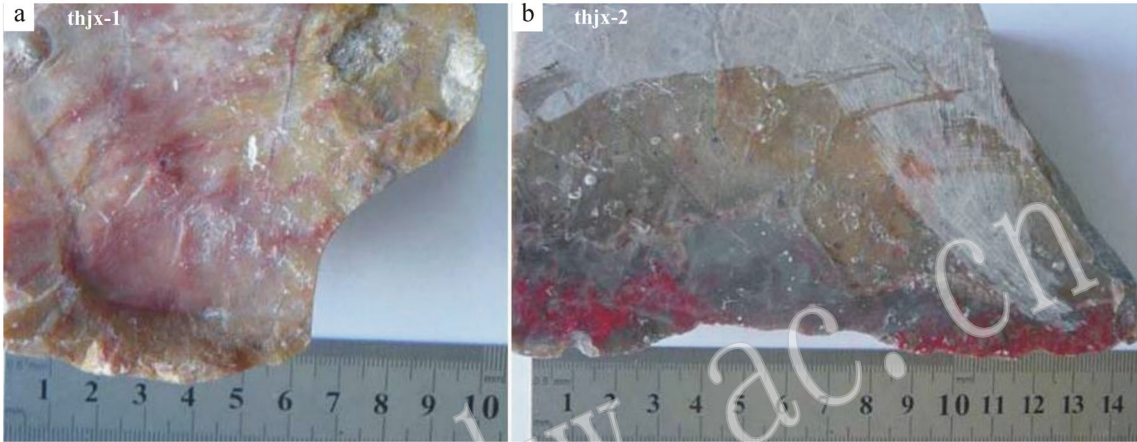


图 1 实验样品照片
Fig. 1 Experimental samples

2 电子探针成分分析

本文选取了有代表性的 4 块样品进行了电子探

针分析，测试在中国地质大学(北京)电子探针实验室完成，仪器型号为 EPMA-1600，加速电压 15 kV，电流 7×10^{-8} A，电子束斑 $1\text{ }\mu\text{m}$ 。样品数据见表 1 和表 2。

表 1 实验样品中“地”的电子探针成分分析结果 $w_B/\%$

Table 1 EMP analyses of main minerals of “Di” in experimental samples

样品号	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	FeO	H ₂ O	Total	定名
thjx-1-1	0.64	38.89	45.02			0.19		0.02	0.29		85.04	迪开石
thjx-1-2	0.61	39.42	45.00		0.24			0.03	0.08		85.37	迪开石
迪开石标准值		39.61	46.14							13.91		迪开石
thjx-2-1	0.21	36.76		36.97	5.14						78.87	明矾石
thjx-2-2		40.64	1.98	39.04	6.17		0.08		0.50		88.62	明矾石
明矾石标准值		39.65		35.50	10.02					14.83	100	明矾石

标准值引自王濮(1987)。

表 2 实验样品中“血”的电子探针成分分析结果 $w_B/\%$

Table 2 EMP analyses of “Blood” in experimental samples

样品号	S	Te	Hg	Total	矿物名
thjx-1-3	13.76		86.02	99.78	辰砂
thjx-2-3	14.12	0.46	84.59	99.18	辰砂
标准值(王濮,1987)	13.79		86.21	100.00	辰砂

由电子探针分析可见，两种矿物成分有很大的区别。thjx-1 中主要矿物是迪开石和辰砂，样品 thjx-2 中主要矿物是明矾石和辰砂，并且测试值与标准值很接近。电子探针无法测试水的含量，而测试的总量均在 86.85% 左右，推测其余部分为水含量，这与矿物的热液成因及形成环境相符(腾瑛等 2001)。从表 1 中可以看出，冻地田黄鸡血石(thjx-

1)中 FeO 含量较低 ,透明度比较高 ,质量较好 ;刚地田黄鸡血石(thjx-2)中的 FeO 含量较高 ,其透明度比较低 ,质量较差。

3 X 射线衍射分析

挑选了 2 个典型样品进行 X 射线衍射物相分析。实验在北京北达燕园微构分析测试中心进行 ,仪器型号为 D/max-rA 12 kW X 射线衍射仪。实验条件如下 :管电压 40 kV ,管电流 100 mA ,扫描速度 8°

(2 θ)/分 ;采数步宽 0.02(2 θ)/分,分析者钟玉峰。
依据转靶多晶体 X 射线衍射方法通则(JY/T009-1996)和粉末衍射数据中心 ICDD 卡(JCPDS 卡片) ,得到 X 射线粉晶衍射图谱(图 2)。
从图 2 中可以看出 ,冻地田黄鸡血石(thjx-1-4)“ 地 ”中具有典型的迪开石衍射峰(7.202 3、4.271 0、3.589 9 等)和少量的滑石 ;刚地鸡血石(thjx-2-4)“ 地 ”中具有明矾石的特征衍射峰(2.991 6、2.289 5、1.905 0 等)以及少量的石英(3.353 2、1.820 6、1.543 7 等)和滑石。利用 Jade 软件 ,将 X 射线粉晶

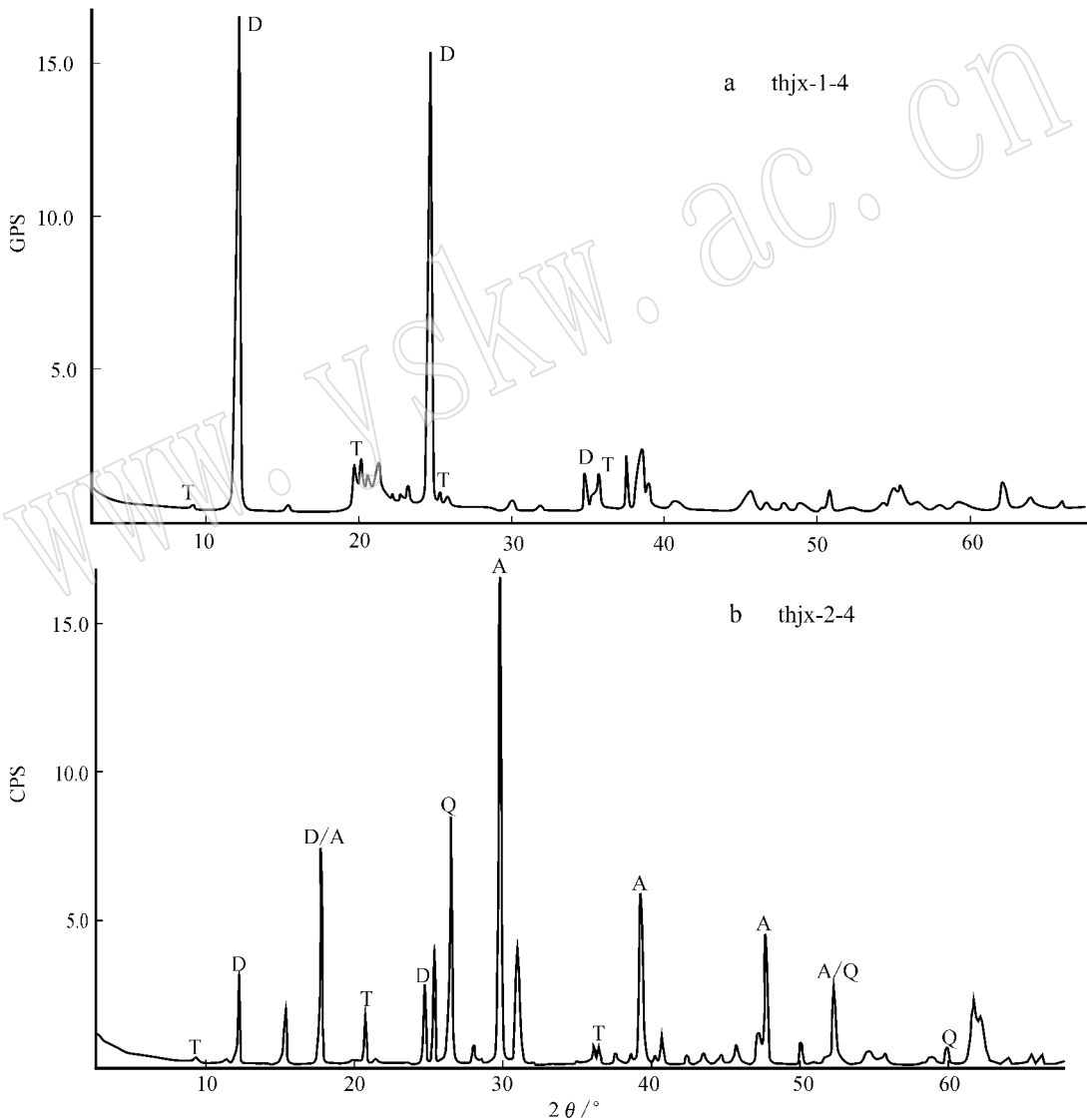


图 2 实验样品中“ 地 ”的 X 射线衍射图

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of “ Di ” in experimental samples
D—迪开石 ; A—明矾石 ; Q—石英 ; T—滑石
D—dickite ; A—alunit ; Q—quartz ; T—talc

表 3 实验样品矿物组成定量分析结果

Table 3 Quantitative analytical results of experimental samples

物相	迪开石	明矾石	石英	钠长石	滑石
thjx-1-4	99%	—	—	—	1%
thjx-2-4	13%	67%	16%	2%	1%

衍射数据进行定量分析,实验样品的矿物组成如表 3 所示。

由表 3 分析结果可知,冻地田黄鸡血石(thjx-1-4)的主要矿物是迪开石(99%),迪开石的纯度比较高,只含有 1% 的滑石,刚地田黄鸡血石(thjx-2-4)的主要矿物是明矾石(67%),并且含有少量的石英、迪开石和滑石。20 世纪 80 年代以后,王宗良、任磊夫、高天钧、崔文元、汤德平等专家对田黄的矿物组成做了测试与研究,认为其主要由迪开石与珍珠石组成,还含有少量或微量的高岭石、伊利石、黄铁矿、辉锑矿等。依据田黄的一般概念,笔者认为只有冻地鸡血石才可以称为昌化田黄鸡血石,而刚地田黄鸡血石只能定义为昌化鸡血石,从矿物学特征上,不能称为田黄。

田黄鸡血石的透明度、光泽、洁净度很大程度上取决于其所含的矿物成分。分析表明,迪开石含量越高,透明度越高,光泽越润泽,洁净度越高,整个鸡血石显得润泽而凝重;“血”就有扩大增多的趋势,出现“血照映地子”的良好效果,并使“地”与“血”的搭配更加理想,具有美感。但当其含石英、黄铁矿、明矾石等杂质矿物时,由于这些杂质矿物的透明度、折射率以及结晶学性质等与迪开石明显不同,它们的存在将明显改变鸡血石“地”与光相互作用的效果,从而影响鸡血石“地”的透明度、光泽和洁净度,并由此影响其质量。因此,冻地田黄鸡血石中,迪开石含量高,杂质含量少,结构致密均匀,质量较高,而刚地鸡血石,迪开石的含量较低,石英等杂质矿物明显增多,结构不均匀,质量较差。

4 红外光谱分析

挑选了 2 个典型样品对其进行了红外光谱测试。本次实验是在中国地质大学(北京)宝石检测中心,仪器为傅立叶变换红外光谱仪,型号 V33,分辨率 4 cm^{-1} ,扫描范围 $4\,000\sim400\text{ cm}^{-1}$,电压 $220\sim240\text{ V}$,频率 $50\sim60\text{ Hz}$,功率 250 W 。

由测试结果得到冻地田黄鸡血石“地”的主要矿物成分是迪开石,刚地鸡血石“地”的主要矿物成分是明矾石。它们典型的红外光谱图分别见图 3a 和图 3b。

有序度较高的迪开石在 $3\,700\sim3\,600\text{ cm}^{-1}$ 之间清楚的分裂为 3 个吸收峰,强度从高频至低频依次增大(杨雅秀等,1994)。观察图 3a 迪开石中可见样品在 $3\,700\sim3\,600\text{ cm}^{-1}$ 之间有 3 个分裂的吸收峰,其峰值在 $3\,621\text{ cm}^{-1}$ 左右。其中 $3\,621\text{ cm}^{-1}$ 处出现的吸收带是 Al—OH 伸缩振动; $1\,108\text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收峰是 Si—O 振动; $1\,006\text{ cm}^{-1}$ 吸收峰是 Si—O—Al 振动带引起; 474 cm^{-1} 吸收峰由 Si—O—H 弯曲振动带引起。

在图 3b 明矾石中可以看到: $3\,484\text{ cm}^{-1}$ 附近出现一个尖锐的吸收峰,它由 OH 基团伸缩振动引起(闻铭等,1988); $1\,165\text{ cm}^{-1}$ 的中等强度吸收带是非对称伸缩振动; $1\,090\text{ cm}^{-1}$ 的峰是对称伸缩振动; $700\sim600\text{ cm}^{-1}$ 之间的弱吸收带是弯曲振动; 474 cm^{-1} 的吸收峰是弯曲振动。另外,在样品中还有少量的石英,样品中 $800\sim600\text{ cm}^{-1}$ 的中强吸收带是由石英中 Si—O—Si 对称伸缩振动引起的。

5 矿物化学成分特征

利用 GB/T14506.28-93 硅酸盐岩石化学分析方法测定主元素的含量,仪器型号为飞利浦 PW2404 X 射线荧光光谱仪,测试在核工业北京地质研究院进行。

实验样品的化学成分见表 4。从表 1 中可以看出,实验样品的主要成分为 Al_2O_3 、 SiO_2 ,还有含量较低的 TiO_2 、 Fe_2O_3 、 MnO 等。其中 thjx-1-5 中以迪开石为主,而 thjx-2-5 中是以明矾石为主,二者在成分上有很大的区别。样品 thjx-1 中的烧失量比较高(38.85%),是由于明矾石中含有大量的挥发分(S)造成的。

昌化鸡血石“地”的颜色和透明度主要取决于其中 Fe_2O_3 的含量。由表 4 可以得知,冻地田黄鸡血石(thjx-1)中的 Fe_2O_3 (0.10%)比较低,颜色比较浅,为浅黄色,透明度较高,刚地鸡血石(thjx-2)中含有较高的 Fe_2O_3 (0.26%),其颜色较深,为灰色,透明度较差。这与电子探针分析结果一致。

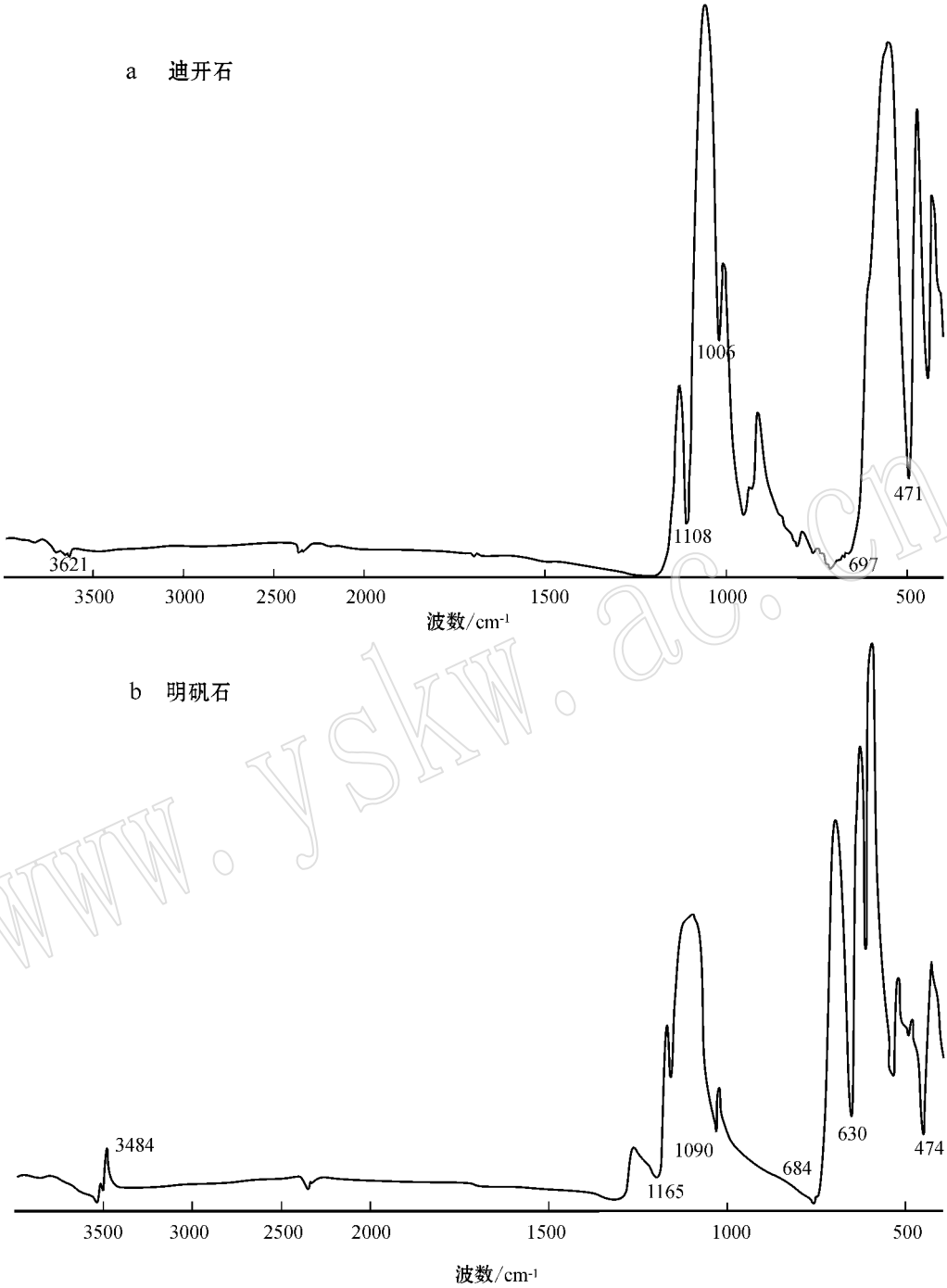


图 3 实验样品中主要矿物红外光谱图

Fig. 3 IR patterns of main minerals in experimental samples

表 4 实验样品的化学成分分析

$w_B/\%$

Table 4 Chemical composition of experimental samples

样品号	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅	烧失量
thjx-1-5	47.64	36.87	0.10	<0.10	0.059	0.29	0.066	0.035	<0.004	0.015	0.28	14.40
thjx-2-5	19.42	32.83	0.26	<0.10	0.36	0.20	0.54	6.94	0.006	0.027	0.37	38.85

6 结论

通过上述研究,笔者有以下结论性认识:

(1)运用电子探针、X射线衍射、红外光谱、化学全分析等研究方法,对浙江昌化的玉岩山矿区的两种昌化田黄鸡血石进行系统的矿物学特征研究,认为这两类鸡血石“地”的矿物成分有很大差别,另一种主要是以迪开石为主,含有少量的滑石;另一种是以明矾石为主,含有少量的迪开石、钠长石和滑石。田黄鸡血石“地”的颜色矿物中Fe的含量呈正相关关系,含量越大,颜色越深。

(2)由于田黄石的主要组成矿物为迪开石、珍珠石,含有少量的杂质,因此昌化鸡血石的“地”的矿物成分是决定其能否达到田黄级的关键。通过对两类田黄鸡血石的矿物学特征研究,笔者认为冻地田黄鸡血石可以定名为昌化田黄鸡血石,而刚地田黄鸡血石只能定义为昌化鸡血石,从矿物学特征上,不能称为田黄。

References

- Cheng Dunmo, Zhao Dinghua, Tang Zhikai, *et al.*. 1985. Study on gemmology of Changhua Chicken Blood Stone in Zhejiang[J]. Chinese Science Bulletin, 30(18): 1409~1413 (in Chinese).
- Krupp R. 1998. Physicochemical aspects of mercury metallogenesis[J]. Chem. Geol., 69: 345~356.
- Li Ping and Zhou Yuegang. 2007. The mineral composition and rock

species of common ground of Changhua Chicken-blood Stones[J]. Shanghai Geology, 10(3): 59~62 (in Chinese).

- Liao Zongting, Zhou Zhengyu and Teng Ying. 2004. Mineral Composition of “Di” of Changhua Chicken-blood Stone and influence on quality[J]. Journal of Tongji University(Natural Science), 32(7): 897~900 (in Chinese).
- Mou Li and Cui Wenyuan. 2004. Mineralogical study of Changhua Chicken- Blood Stone of alunite “Di”[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 23(1): 69~74 (in Chinese with English abstract).
- Teng Ying and Liao Zongting. 2001. Discussion on the tectonic setting and genesis of Changhua Chicken- Blood Stone[J]. Shanghai Geology, 7(3): 43~48 (in Chinese).
- Yang Yaxiu and Zhang Naixian. 1994. China Clay[M]. Beijing: Geology Publishing House (in Chinese).
- Zhang Beili. 1997. Systematic Gemmology[M]. Beijing: Geology Publishing House (in Chinese).

附中文参考文献

- 程敦模, 赵定华. 1985. 浙江昌化鸡血石宝石矿物学及成因的研究[J]. 科学通报, 18(1): 1409~1413.
- 李平, 周越刚. 2007. 昌化鸡血石常见地子的成分与岩性[J]. 上海地质, 10(3): 59~62.
- 廖宗廷, 周征宇, 滕英. 2004. 昌化鸡血石“地”的矿物成分及其对质量的影响[J]. 同济大学学报(自然科学版), 32(7): 897~900.
- 牟莉, 崔文元. 2004. 昌化明矾石地鸡血石的矿物学研究[J]. 岩石矿物学杂志, 23(1): 69~74.
- 滕瑛, 廖宗廷. 2001. 昌化鸡血石的成矿构造背景及成因探讨[J]. 上海地质, 7(3): 43~48.
- 杨雅秀, 张乃嫒. 1994. 中国粘土矿物[M]. 北京: 地质出版社.
- 张蓓莉. 1997. 系统宝石学[M]. 北京: 地质出版社.