

## 老挝田黄石的宝石学与矿物学特征

徐文静<sup>1</sup>, 陈涛<sup>1</sup>, 姚春茂<sup>2</sup>

(1. 中国地质大学 珠宝学院, 湖北 武汉 430074; 2. 福州市金玉满堂珠宝行, 福建 福州 350001)

**摘要:** 运用静水称重法、X射线粉晶衍射仪、傅立叶红外光谱仪、全岩化学分析、环境扫描电镜、激光剥蚀等离子质谱等测试手段,对老挝田黄石的矿物学特征进行了研究。结果表明,老挝田黄石含有多种高岭石族矿物,并以地开石为主。 $\text{Fe}^{3+}$ 为老挝田黄石呈黄色的致色离子。样品中高岭石族矿物颗粒直径为 $3\sim 5\ \mu\text{m}$ ,呈假六方片状,表面平整,呈三维堆垛或叠瓦状紧密排列。样品中矿物颗粒越小,结晶程度越好,自形程度越高,样品的透明度越高。微量元素分析可对老挝田黄石与田黄进行产地区分。老挝田黄石中Ga元素的质量分数高于田黄,而Co、Rb、Ni等元素的质量分数明显低于田黄。Co-Ga、Rb-Ga、Ni-Ga元素的投点图能较好区分老挝田黄石和田黄。老挝田黄石样品表现出轻稀土元素富集、重稀土元素亏损的特征,且轻稀土元素的分馏明显。

**关键词:** 老挝田黄石;地开石;微形貌;微量元素

中图分类号: P619.28<sup>+</sup>3; P57

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2016)02-0321-12

## Gemological and mineralogical characteristics of Laos Tianhuang Stone

XU Wen-jing<sup>1</sup>, CHEN Tao<sup>1</sup> and YAO Chun-mao<sup>2</sup>

(1. Gemological Institute, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China; 2. Gemstone Jewellery Company, Fuzhou 350001, China)

**Abstract:** In this paper, the authors studied the gemological and mineralogical characteristics of Laos Tianhuang Stone by means of hydrostatic weighing method, X-ray powder diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), whole-rock chemical analysis, environmental scanning electron microscopy (ESEM) and laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS). The results indicate that the samples are mainly composed of dickite which belongs to kaolinite group minerals. According to whole-rock chemical analyses, Fe is the main trace element contributed to Laos Tianhuang Stone. The size of particle and degree of crystallization of minerals are associated with the transparency of samples, and the samples with high transparency are usually small particles with high crystallization. A comparison of chemical compositions between Laos Tianhuang Stone and Tianhuang shows that the content of Ga in Laos Tianhuang Stone is higher than that in Tianhuang, whereas the values of Co, Rb, Ni are obviously lower than those in Tianhuang. The element content can be used to perform synthetic origin identification. Plots of Co-Ga, Rb-Ga, Ni-Ga can be used to distinguish Laos Tianhuang Stone from Tianhuang. Laos Tianhuang Stone is rich in light rare earth elements(LREE) and poor in heavy rare earth elements(HREE).

**Key words:** Laos Tianhuang Stone; dickite; micromorphology; trace element

收稿日期: 2015-07-09; 接受日期: 2015-11-21

基金项目: 湖北省自然科学基金项目(2015135038); 中国地质大学(武汉)珠宝检测技术创新中心项目(CIGTXM)

作者简介: 徐文静(1991-), 女, 硕士研究生, 宝石学专业, E-mail: 1052368527@qq.com; 通讯作者: 陈涛(1979-), 女, 副教授, 矿物学、宝石学专业, E-mail: summerjewelry@163.com.

**Fund support:** Natural Science Foundation of Hubei Province of China (2015135038); Foundation of Gemological Training Technology Innovation Center of China University of Geosciences(Wuhan)(CIGTXM)

老挝石是近段时间福州寿山石市场上出现的与寿山石十分相似的石种,产于老挝阿速坡省。老挝石的颜色、质地与寿山石中一些品种极其相似,其中黄色老挝石的外观特征与田黄十分相近,市场上亦称之为老挝田黄石。老挝石巨大的产量和低廉的价格,使原本就因经济疲软而景气度下滑的寿山石市场受到剧烈冲击,老挝田黄石作为田黄的相似品种也极易混淆市场,寻找科学方法鉴别老挝田黄石十分必要。前人对老挝石的矿物组成做出了初步研究,认为其主要的矿物组成包括高岭石、地开石和珍珠石(汤德平等,2015)。本文对老挝田黄石的外观特征、矿物组成、化学成分、结构特征等宝石学和矿物学性质进行了较全面的测试。

## 1 样品与实验

样品的相对密度测试在中国地质大学(武汉)珠宝学院完成,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,取其平均值。

XRD 测试在中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室完成,采用 X'Pert PRO Dy2198 型 X 射线粉末衍射仪,测试前将样品的细小颗粒在研钵中研磨为符合要求的粉末,约为 200 目。测试条件:电压 40 kV,电流 40 mA,Cu 靶,扫描速度 0.4°/s,扫描步长 0.0167°/s,测量范围 3°~65°。

红外光谱测试在中国地质大学(武汉)珠宝学院完成,使用 Nicolet 550 型傅立叶变换红外光谱仪,采用 KBr 压片法,取 1 mg 样品和 100 mg KBr 混合研

磨制成压片。测试条件:分辨率 8 cm<sup>-1</sup>,扫描范围 400~4 000 cm<sup>-1</sup>,扫描次数 32。

全岩化学分析在中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室完成,使用 HITACHI180270 型原子分光光度计,测试温度 20℃,湿度 60%。实验严格按照 GB/T14506-2010 进行,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。

环境扫描电镜测试在中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室完成,使用 QUAN-TA 200 型环境扫描电镜。测试前取样品新鲜断面喷金处理,测试电压为 20 kV,束斑大小 3.0 μm,工作距离约为 15 mm。

LA-ICP-MS 测试在中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室完成,仪器型号为 Agilent 7700 型激光剥蚀电感耦合等离子体质谱仪,激光剥蚀系统为配套的 GeoLas2005,具有 193 nm 波长的深紫外准分子(ArF),自动进样器型号为 ASX-520。

## 2 结果与分析

### 2.1 相对密度测试

采用静水称重法对样品的相对密度进行测试。测试结果(表 1)显示,样品密度在 2.60~2.62 g/cm<sup>3</sup> 之间,变化较小,推测样品的矿物成分种类及含量较为稳定,无明显变化。前人依据密度大小将寿山石分为高岭石族型、伊利石型和叶蜡石型 3 类,本文测

表 1 老挝田黄石的样品描述

Table 1 Description of Laos Tianhuang Stone

编号	外观特征描述	密度(g/cm <sup>3</sup> )
WO-H-1	栗黄色,略带红色,颜色分布不均匀;半透明;蜡状光泽;无表皮;内部具白色絮状物。	2.61
WO-H-2	浅黄色;微透明;蜡状光泽;表皮黄色;内部可见黑色点状物。	2.61
WO-H-3	浅黄色;微透明;蜡状光泽;表皮栗黄色;内部有白色絮状物。	2.60
WO-H-4	褐黄色,带红色调;不透明;蜡状光泽;表皮为深土黄色;内部可见沿脉状分布的红色物质。	2.61
WO-H-5	浅黄白色;不透明;蜡状光泽;表皮为深土黄色;内部有白色团块状物质。	2.62
WO-H-6	浅黄白色;颜色分布不均匀;微透明;蜡状光泽;表皮深土黄色;内部具白色絮状物。	2.61
WO-H-7	浅黄白色;微透明;蜡状光泽;表皮土黄色。	2.61
WO-H-8	灰黄色;微透明;蜡状光泽;表皮褐黄色;内部具白色絮状物。	2.61
WO-H-9	灰黄色,颜色分布不均匀;微透明;蜡状光泽;表皮土黄色;可见沿脉状分布的红色物质,及红色团块	2.61

试结果显示样品在密度为  $2.57 \sim 2.67 \text{ g/cm}^3$  的高岭石族型范围之内(汤德平等, 1999)。

## 2.2 X射线粉晶衍射分析

根据前人的研究(Wilson, 1987; 杨雅秀等, 1994)和与 PDF 卡片 76-0632、74-1784、71-0823 等对比, 高岭石族矿物 XRD 衍射图谱的鉴定特征集中在  $2\theta$  为  $19^\circ \sim 24^\circ$  和  $34^\circ \sim 39^\circ$  的范围内。在  $19^\circ \sim 24^\circ$  范围, 地开石会分裂出 6 个衍射峰, 并随着有序度

的增加分裂程度增加。另外, 地开石具有  $3.97 \text{ \AA}$  和  $3.79 \text{ \AA}$  左右的衍射峰, 而高岭石则不存在; 在  $34^\circ \sim 39^\circ$  范围内, 地开石有 4 个特征峰, 并以 2 个“指”字型出现, 其中最强峰为  $2.32 \text{ \AA}$ 。9 块老挝田黄样品的 X 射线粉晶衍射分析结果(图 1、表 2)显示, 样品以地开石为主要矿物, 含少量高岭石、珍珠石和硫磷铝锶矿(肖姗等, 2012)。

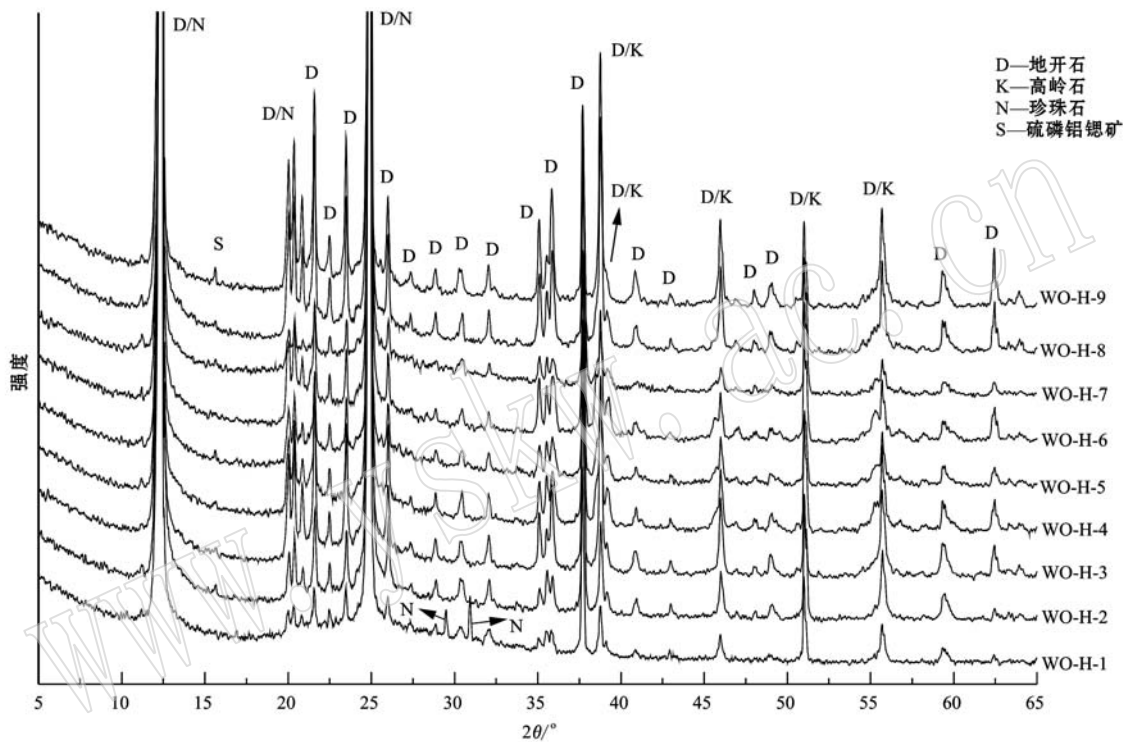


图 1 老挝田黄石样品的 XRD 衍射图谱

Fig. 1 XRD patterns of Laos Tianhuang Stone

## 2.3 红外光谱测试

高岭石族矿物属 1:1 型层状硅酸盐, 含高岭石(1T<sub>c</sub> 和 1M)、地开石(2M<sub>1</sub>)和珍珠石(2M<sub>2</sub>)3 个多型不同的矿物种, 其多型结构主要由周期堆垛层数、层间旋转角度和八面体空位的不同所决定(Wilson, 1987)。这些多型结构在指纹区谱峰差别小, 仅出现微弱的峰位移动和峰强变化。如图 2 所示, 样品在  $1114$ 、 $1034$ 、 $1006 \text{ cm}^{-1}$  产生的一弱两强 3 个吸收峰, 为 Si—O、Al—O、Si—O—Al 振动吸收所致,  $937 \text{ cm}^{-1}$  处的弱吸收和  $913 \text{ cm}^{-1}$  处的强吸收由 —OH 弯曲振动所致。  $540 \sim 430 \text{ cm}^{-1}$  之间的 3 个吸收带峰形尖锐, 分裂明显, 为 Si—O 弯曲振动与 Al—O 伸缩振动以及 —OH 平动所致(杨雅秀等, 1994)。

高岭石族的多型矿物通常依据羟基在  $3600 \sim 3700 \text{ cm}^{-1}$  附近形成的与水有关的伸缩振动峰的峰位与峰形来鉴别(陈涛等, 2009)。其多型矿物的晶体结构中均有 4 种类型的不等效 OH, 分为处于四面体与八面体共享面内的羟基 OH1, 其 OH 轴近平行于(001)面, 在八面体外侧的表面羟基 OH2、OH3 和 OH4 与(001)面以较大角度斜交(Johnston *et al.*, 1990)。其中, 地开石  $3550 \sim 3750 \text{ cm}^{-1}$  之间高频峰越弱, 低频峰越强, 峰的分裂程度越明显, 则有序度越高, 高频峰峰强由弱变强其有序度降低(任磊夫, 1992)。图 3 所示, 样品 WO-H-1、WO-H-2、WO-H-3、WO-H-9 中羟基伸缩振动在高频区  $3703$ 、 $3652$ 、 $3622 \text{ cm}^{-1}$  处产生的吸收峰呈阶梯状分布, 从高频到

低频吸收依次增强,分裂程度明显,为地开石的特征峰(Wilson, 1987),  $3\ 622\ \text{cm}^{-1}$ 吸收峰为内羟基 OH1 的面内伸缩振动引起, $3\ 652\ \text{cm}^{-1}$ 吸收峰归属于内表面羟基 OH2 和 OH4 的同向伸缩振动(Johnston *et*

*al.*, 1990; Balan *et al.*, 2005)。其余样品中的吸收峰峰形与峰位也表现为地开石的特征峰。样品 WO-H-4、WO-H-5、WO-H-7 在  $3\ 703\ \text{cm}^{-1}$  处吸收峰偏移至  $3\ 697\ \text{cm}^{-1}$  处, WO-H-8 偏移至  $3\ 700\ \text{cm}^{-1}$  处。有

表 2 样品的 X 射线粉末衍射数据分析  
Table 2 Analysis of XRD data of samples

WO-H-1			WO-H-2			WO-H-3		
$2\theta/^\circ$	$d/\text{\AA}$	对应矿物	$2\theta/^\circ$	$d/\text{\AA}$	对应矿物	$2\theta/^\circ$	$d/\text{\AA}$	对应矿物
12.28	7.20	D/N	12.28	7.20	D/N	12.28	7.20	D/N
20.00	4.43	D/N	15.60	5.67	S	15.60	5.67	S
20.31	4.37	D/N	20.00	4.43	D/N	20.00	4.43	D/N
20.78	4.27	D	20.31	4.37	D/N	20.31	4.37	D/N
21.55	4.12	D	20.78	4.27	D	20.78	4.27	D
22.45	3.97	D	21.55	4.12	D	21.55	4.12	D
23.45	3.79	D	22.45	3.97	D	22.45	3.97	D
24.83	3.58	D/N	23.45	3.79	D	23.45	3.79	D
25.97	3.43	D	24.09	3.69	K	24.09	3.69	K
27.34	3.26	D	24.83	3.58	D/N	24.83	3.58	D/N
28.84	3.09	D	25.97	3.43	D	25.97	3.43	D
29.45	3.03	N	27.34	3.26	D	27.34	3.26	D
30.31	2.95	D	28.84	3.09	D	28.84	3.09	D
32.00	2.80	D	30.48	2.93	D	30.31	2.95	D
35.02	2.56	D	31.24	2.86	K	31.24	2.86	K
35.47	2.53	D	32.00	2.80	D	32.00	2.80	D
35.79	2.51	D	32.33	2.77	S	32.33	2.77	S
37.65	2.39	D	33.72	2.66	D	33.72	2.66	D
38.73	2.32	D	35.02	2.56	D	35.02	2.56	D
39.08	2.30	D	35.47	2.53	D	35.47	2.53	D
40.82	2.21	D	37.65	2.39	D	35.79	2.51	D
41.26	2.19	D	38.73	2.32	D	37.65	2.39	D
42.89	2.11	D/K	39.08	2.30	D	38.73	2.32	D
43.12	2.10	K/N	40.82	2.21	D	39.08	2.30	D
45.95	1.97	D	42.89	2.11	D/K	40.82	2.21	D
46.83	1.94	D	43.12	2.10	K/N	42.89	2.11	D/K
48.33	1.88	K	45.95	1.97	D	45.43	2.00	K/N
50.52	1.81	D	46.83	1.94	D	45.95	1.97	D
50.97	1.79	D/K	48.02	1.89	D	48.02	1.89	D
53.88	1.70	D	48.98	1.86	D	48.33	1.88	K
54.44	1.68	D	50.97	1.79	D/K	48.98	1.86	D
55.20	1.66	D	52.16	1.75	N	50.52	1.81	D
55.67	1.65	D/K	52.44	1.74	S	50.97	1.79	D/K
58.05	1.59	D	53.11	1.72	D	52.16	1.75	N
59.29	1.56	D	53.41	1.71	D	52.44	1.74	S
62.38	1.49	D	53.88	1.70	D	53.11	1.72	D
63.35	1.47	D	55.20	1.66	D	53.41	1.71	D
64.93	1.44	D	55.67	1.65	D/K	53.88	1.70	D
			56.75	1.62	N	54.44	1.68	D
			58.05	1.59	D	54.80	1.67	D
			59.29	1.56	D	55.67	1.65	D/K
			59.62	1.55	D	56.48	1.63	D/K
			62.38	1.49	D	57.15	1.61	D
			63.35	1.47	D	59.29	1.56	D
			64.93	1.44	D	59.62	1.55	D
						62.38	1.49	D
						63.35	1.47	D
						63.88	1.46	D
						64.93	1.44	D

续表 2-1

Continued Table 2-1

WO-H-4			WO-H-5			WO-H-6		
$2\theta/^\circ$	$d/\text{\AA}$	对应矿物	$2\theta/^\circ$	$d/\text{\AA}$	对应矿物	$2\theta/^\circ$	$d/\text{\AA}$	对应矿物
12.28	7.20	D/N	12.28	7.20	D/N	12.28	7.20	D/N
15.60	5.67	S	15.60	5.67	S	20.00	4.43	D/N
20.00	4.43	D/N	20.00	4.43	D/N	20.31	4.37	D/N
20.31	4.37	D/N	20.31	4.37	D/N	20.78	4.27	D
20.78	4.27	D	20.78	4.27	D	21.55	4.12	D
21.55	4.12	D	21.55	4.12	D	22.45	3.97	D
22.45	3.97	D	22.45	3.97	D	23.45	3.79	D
23.45	3.79	D	23.45	3.79	D	24.83	3.58	D/N
24.83	3.58	D/N	24.83	3.58	D/N	25.97	3.43	D
25.97	3.43	D	25.97	3.43	D	27.34	3.26	D
27.34	3.26	D	28.84	3.09	D	28.84	3.09	D
28.84	3.09	D	30.48	2.93	D	30.48	2.93	D
30.48	2.93	D	32.00	2.80	D	32.00	2.80	D
32.00	2.80	D	35.02	2.56	D	33.72	2.66	D
32.33	2.77	S	35.47	2.53	D	35.02	2.56	D
35.02	2.56	D	35.79	2.51	D	35.47	2.53	D
35.47	2.53	D	37.65	2.39	D	35.79	2.51	D
35.79	2.51	D	38.73	2.32	D	37.65	2.39	D
37.65	2.39	D	39.23	2.29	K	38.48	2.34	K
38.73	2.32	D	40.90	2.20	S	38.73	2.32	D
39.08	2.30	D	42.89	2.11	D/K	39.23	2.29	K
40.90	2.20	S	45.95	1.97	D	42.89	2.11	D/K
42.89	2.11	D/K	48.98	1.86	D	45.95	1.97	D
45.95	1.97	D	50.97	1.79	D/K	46.83	1.94	D
46.83	1.94	D	55.67	1.65	D/K	48.98	1.86	D
48.02	1.89	D	59.29	1.56	D	50.97	1.79	D/K
48.98	1.86	D	62.38	1.49	D	54.44	1.68	D
50.52	1.81	D	64.93	1.44	D	55.20	1.66	D
50.97	1.79	D/K				55.67	1.65	D/K
53.41	1.71	D				56.03	1.64	D/K
54.44	1.68	D				56.48	1.63	D/K
55.20	1.66	D				57.15	1.61	D
55.67	1.65	D/K				59.29	1.56	D
56.75	1.62	N				62.38	1.49	D
58.05	1.59	D				63.35	1.47	D
59.29	1.56	D				64.93	1.44	D
62.38	1.49	D						
63.35	1.47	D						
64.93	1.44	D						

续表 2-2

Continued Table 2-2

WO-H-7			WO-H-8			WO-H-9		
$2\theta/^\circ$	$d/\text{\AA}$	对应矿物	$2\theta/^\circ$	$d/\text{\AA}$	对应矿物	$2\theta/^\circ$	$d/\text{\AA}$	对应矿物
12.28	7.20	D/N	12.28	7.20	D/N	12.28	7.20	D/N
15.60	5.67	S	15.60	5.67	S	15.60	5.67	S
20.00	4.43	D/N	20.00	4.43	D/N	20.00	4.43	D/N
20.31	4.37	D/N	20.31	4.37	D/N	20.31	4.37	D/N
22.45	3.97	D	20.78	4.27	D	20.78	4.27	D
23.45	3.79	D	21.55	4.12	D	21.55	4.12	D
24.83	3.58	D/N	22.45	3.97	D	22.45	3.97	D
25.97	3.43	D	23.45	3.79	D	23.45	3.79	D
30.48	2.93	D	24.09	3.69	K	24.83	3.58	D/N
32.00	2.80	D	24.83	3.58	D/N	25.97	3.43	D
35.02	2.56	D	25.97	3.43	D	27.34	3.26	D
35.47	2.53	D	27.34	3.26	D	28.84	3.09	D
35.79	2.51	D	28.84	3.09	D	29.45	3.03	N
37.65	2.39	D	30.48	2.93	D	30.31	2.95	D
38.73	2.32	D	32.00	2.80	D	32.00	2.80	D
39.08	2.30	D	33.72	2.66	D	33.72	2.66	D
45.95	1.97	D	35.02	2.56	D	35.02	2.56	D
50.97	1.79	D/K	35.47	2.53	D	35.47	2.53	D
55.20	1.66	D	35.79	2.51	D	35.79	2.51	D
55.67	1.65	D/K	36.24	2.48	D	36.24	2.48	D
59.29	1.56	D	37.65	2.39	D	37.65	2.39	D
62.38	1.49	D	38.73	2.32	D	38.73	2.32	D
64.93	1.44	D	40.82	2.21	D	39.08	2.30	D
			42.89	2.11	D/K	40.82	2.21	D
			45.43	2.00	K/N	41.26	2.19	D
			45.95	1.97	D	42.89	2.11	D/K
			46.83	1.94	D	45.95	1.97	D
			48.02	1.89	D	46.83	1.94	D
			48.98	1.86	D	48.02	1.89	D
			50.52	1.81	D	48.98	1.86	D
			50.97	1.79	D/K	50.52	1.81	D
			52.44	1.74	S	50.97	1.79	D/K
			53.11	1.72	D	52.44	1.74	S
			53.41	1.71	D	53.88	1.70	D
			53.88	1.70	D	54.44	1.68	D
			54.44	1.68	D	54.80	1.67	D
			55.20	1.66	D	55.20	1.66	D
			55.67	1.65	D/K	55.67	1.65	D/K
			56.03	1.64	D/K	56.03	1.64	D/K
			56.48	1.63	D/K	56.48	1.63	D/K
			57.15	1.61	D	57.15	1.61	D
			59.29	1.56	D	58.05	1.59	D
			59.62	1.55	D	59.29	1.56	D
			62.38	1.49	D	59.62	1.55	D
			63.35	1.47	D	62.38	1.49	D
			63.88	1.46	D	63.88	1.46	D
			64.93	1.44	D	64.93	1.44	D

注: D为地开石;K为高岭石;N为珍珠石;S为硫磷铝锶矿。

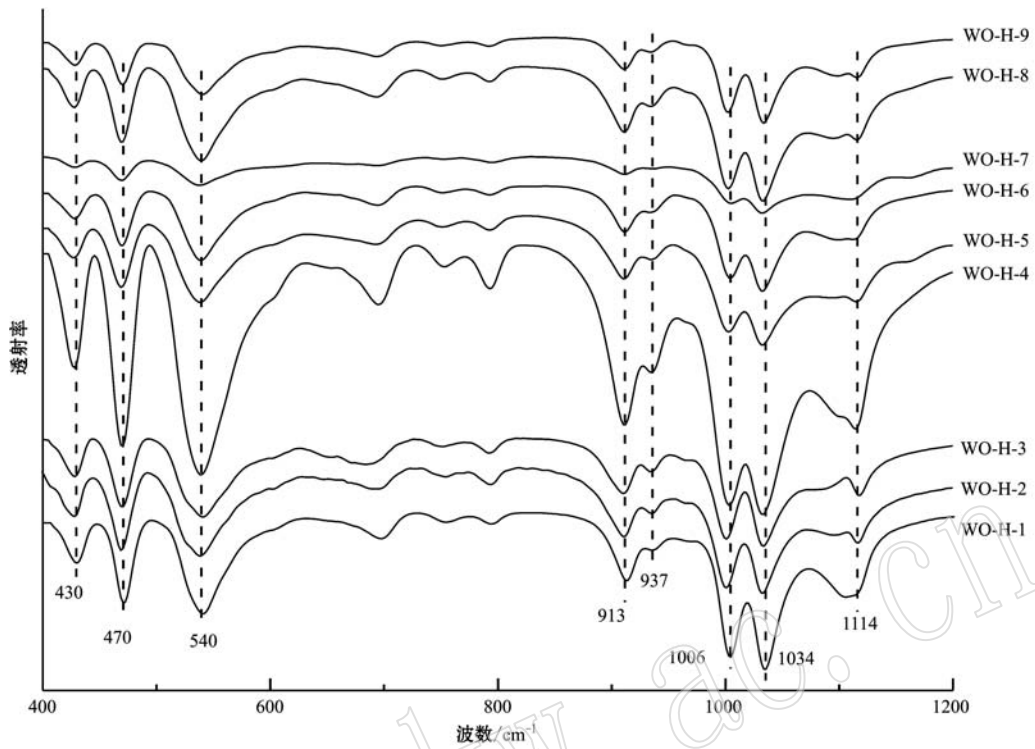


图 2 老挝田黄石样品红外吸收光谱指纹区  
Fig. 2 IR fingerprint spectra of Laos Tianhuang Stone

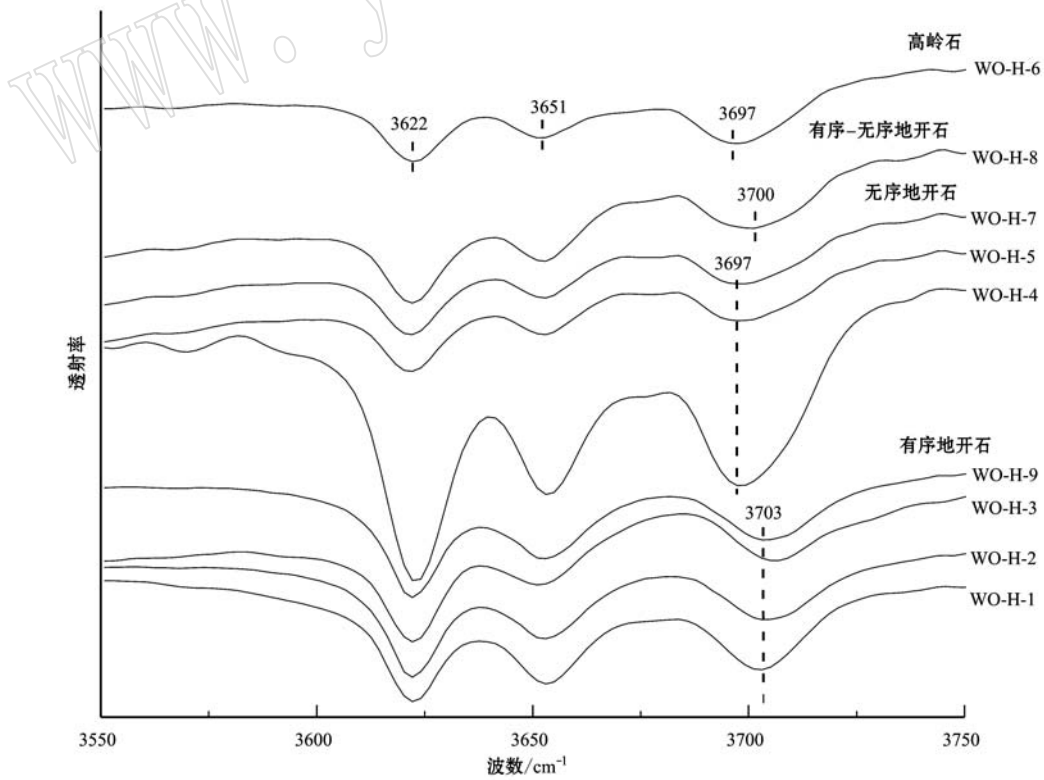


图 3 老挝田黄石样品红外吸收光谱官能团区  
Fig. 3 IR function group spectra of samples

序地开石  $3\ 703\ \text{cm}^{-1}$  和有序地开石  $3\ 697\ \text{cm}^{-1}$  吸收峰均归属于内表面羟基 OH3 的伸缩振动。故推测样品 WO-H-8 可能为有序地开石与无序地开石的过渡产物。

WO-H-6 样品  $3\ 651\ \text{cm}^{-1}$  处吸收峰较两旁的谱峰弱,显示高岭石特征峰形。高岭石结构中的堆垛顺序发生改变将直接影响 OH 在这一区域的振动性质。图 3 所示高岭石的结晶度反映在高频区出现  $3\ 696\sim 3\ 708\ \text{cm}^{-1}$ 、 $3\ 620\sim 3\ 630\ \text{cm}^{-1}$  两个吸收带,前一个吸收峰由高岭石结构单元层四面体片与八面体片结合面上 OH3 伸缩振动引起,后一个是参加高岭石八面体配位的内部 OH1 伸缩振动引起(陈树恒等,2008;许乃岑等,2014)。其结晶度高低的确定主要根据红外光谱的  $3\ 697$ 、 $3\ 669$ 、 $3\ 651$ 、 $3\ 622\ \text{cm}^{-1}$  这 4 个吸收峰。结晶度较高的高岭石 4 个吸收峰均出现,中间两个吸收峰较小但峰形尖锐。样品 WO-H-6 仅出现 3 个吸收峰,不出现  $3\ 669\ \text{cm}^{-1}$  吸收峰,为结晶度较低的高岭石(杨志琼等,1988)。

## 2.4 全岩化学分析

实验选取样品 WO-H-3、WO-H-4、WO-H-5 进行全岩化学分析。这 3 块样品透明度相近,颜色上有所差别,其中 WO-H-3 颜色最浅,WO-H-4 颜色最深。通过全岩化学分析找出了导致颜色差别的元素,测试结果如表 3 所示。 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  理论比值为 2.000,而样品的  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  值分别为 1.952、1.965 和 1.950,稍稍低于理论值。结合 XRD 分析可以推测该值可能是样品中地开石四面体中有少量 Al 代替 Si 现象(李婷等,2010),此时计算得到矿物的化学分子式 WO-H-3:  $(\text{Al}_{1.99}\text{Ca}_{0.01})(\text{Si}_{1.97}\text{Al}_{0.03}\text{O}_5)(\text{OH})_4$ ; WO-H-4:  $(\text{Al}_{1.98}\text{Ca}_{0.02})(\text{Si}_{1.97}\text{Al}_{0.03}\text{O}_5)(\text{OH})_4$ ; WO-H-5:  $(\text{Al}_{1.99}\text{Ca}_{0.01})(\text{Si}_{1.97}\text{Al}_{0.03}\text{O}_5)(\text{OH})_4$ 。也可能是存在分析误差或者全岩数据代替单矿物数据等因素导致  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  值降低。

样品所含  $\text{TFe}_2\text{O}_3$  含量明显较高,且随着样品颜色从深到浅,样品的  $\text{TFe}_2\text{O}_3$  含量也由高到低,表明 Fe 为主要致色元素。全铁化学分析测试(表 4)得到 FeO 的质量分数小于 0.01%, $\text{Fe}^{2+}$  含量远小于  $\text{Fe}^{3+}$ ,样品中 Fe 的主要存在形式为  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{Fe}^{3+}$  为主要的致色离子。

## 2.5 环境扫描电镜实验

为探究样品的形貌特征,取所有样品的新鲜断面进行扫描电子显微镜测试得到样品的形貌特征(图 4)。样品矿物相单一,矿物颗粒大小为  $3\sim 5\ \mu\text{m}$ ,

表 3 老挝田黄石样品的全岩化学分析  $\omega_B/\%$

样品号	WO-H-3	WO-H-4	WO-H-5
$\text{SiO}_2$	45.04	45.26	45.34
$\text{Al}_2\text{O}_3$	39.22	39.15	39.53
$\text{TFe}_2\text{O}_3$	0.086	0.17	0.12
MgO	0.066	0.12	0.099
CaO	0.2	0.37	0.24
$\text{Na}_2\text{O}$	0.012	0.009	0.008
$\text{K}_2\text{O}$	0.007	0.005	0.004
$\text{TiO}_2$	0.03	0.016	0.014
$\text{P}_2\text{O}_5$	0.095	0.13	0.12
$\text{H}_2\text{O}$	0.66	0.42	0.16
烧失量	15.06	14.8	14.52
总和	100.476	100.45	100.155
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	1.952	1.965	1.950

表 4 老挝田黄石样品的全铁化学分析  $\omega_B/\%$

样品号	WO-H-3	WO-H-4	WO-H-5
FeO	<0.01	<0.01	<0.01
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0.086	0.17	0.12

结晶程度良好,形态主要呈假六方板状及碎片状或叠瓦状、书本状排列紧密,边缘较平且尖锐,表面平整,三维方向堆垛排列紧密。部分样品的颗粒大小不均一(汤颖莹等,2008)。

石皮的表面微形貌(图 4j~4l)与石肉(图 4a~4i)不同,颗粒之间的界限不清晰。这可能是由于老挝田黄石经历风化、剥蚀、搬运等作用,石皮受到了磨损破坏,在长期的水岩反应与外力作用下已不再具有高岭石族矿物的典型结晶形态,颗粒的边界圆滑,颗粒间的界限模糊。

## 2.6 LA-ICP-MS 测试

表 5 为老挝田黄石样品通过 LA-ICP-MS 测试得到的主量元素和部分微量元素质量分数。对比老挝田黄石和田黄的成分可以得出,老挝田黄中 Ga 元素的质量分数高于田黄,而 Co、Rb、Ni 等元素的质量分数明显低于田黄(田黄数据引自陈涛等,2013)。这些元素对产地鉴定可以起到一定作用。图 5 为老挝田黄和田黄的 Co-Ga、Rb-Ga 和 Ni-Ga 投点图,其对比图能较好地地区分老挝田黄和田黄。老挝田黄样品中均不含 Cd 元素,也可作为老挝田黄的产地特征。

老挝田黄石样品中的稀土元素(REE)经球粒陨



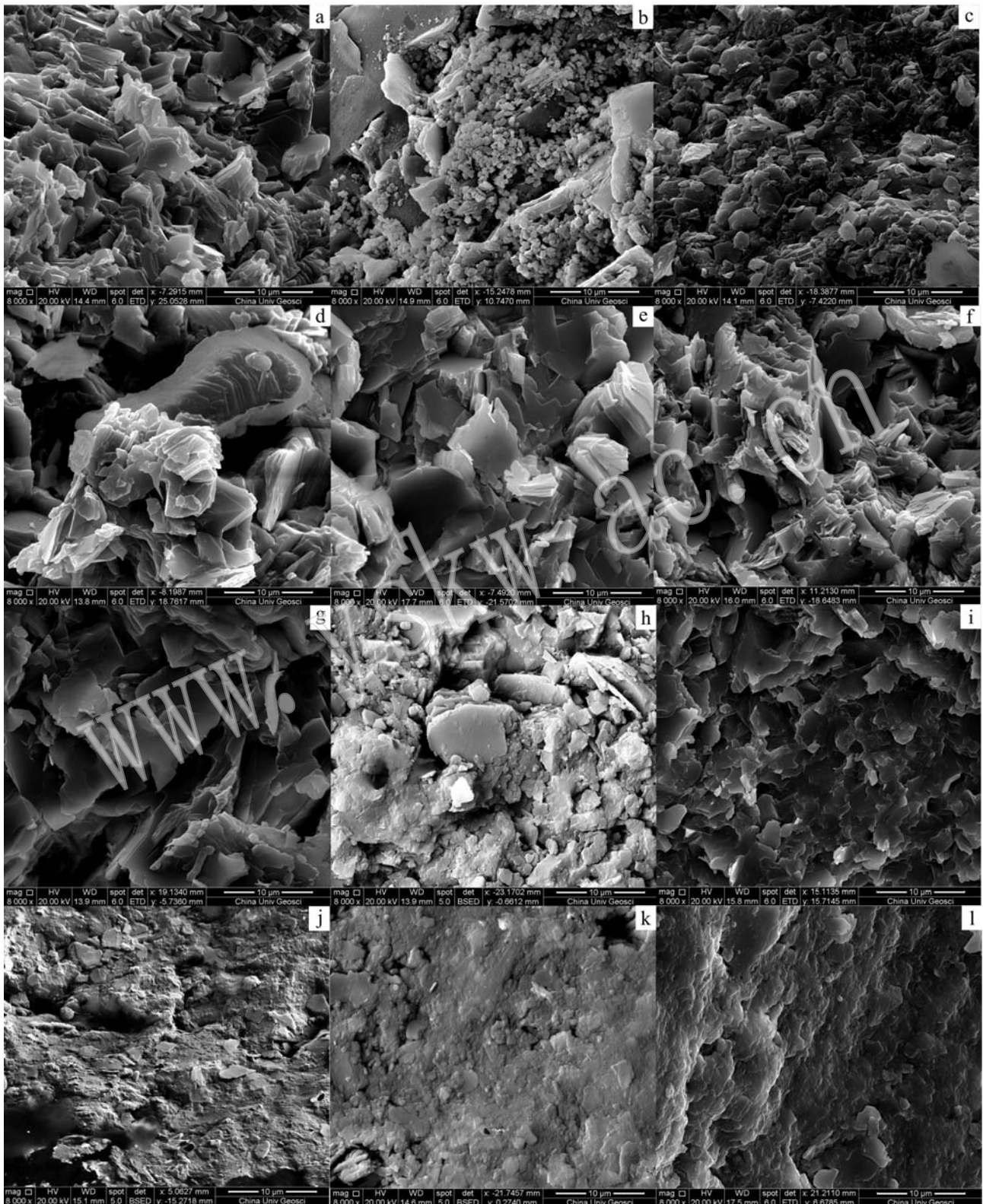


图 4 老挝田黄石样品的环境扫描电镜照片

Fig. 4 ESEM images of Laos Tianhuang Stone

a~i—依次为样品 WO-H-1 至 WO-H-9 的新鲜断面；j~l—依次为样品 WO-H-1 至 WO-H-3 的石皮表面  
a~i—fresh fracture of samples from WO-H-1 to WO-H-9; j~l—skin fracture of samples from WO-H-1 to WO-H-3

表 5 老挝田黄石样品的 LA-ICP-MS 测试结果

Table 5 LA-ICP-MS data of Laos Tianhuang Stone

样品号	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TFeO
	<i>w<sub>B</sub>/%</i>							
WO-H-1-1	0.017	0.000 7	44.4	54.5	0.40	0.026	0.000 0	0.11
WO-H-1-2	0.007 8	0.000 3	44.9	54.7	0.16	0.015	0.043	0.072
WO-H-2-1	0.019	0.000 6	44.9	52.5	0.94	0.064	0.002 4	0.016
WO-H-2-2	0.013	0.000 6	45.2	53.4	0.53	0.040	0.020	0.014
WO-H-3-1	0.003 2	0.000 3	45.3	54.3	0.17	0.007 4	0.024	0.046
WO-H-3-2	0.005 4	0.001 0	46.6	52.9	0.22	0.011	0.000 0	0.045
WO-H-4-1	0.004 7	0.000 5	44.1	55.4	0.19	0.007 3	0.042	0.082
WO-H-4-2	0.004 0	0.001 0	44.8	54.6	0.22	0.005 6	0.007 2	0.10
WO-H-5-1	0.006 8	0.000 1	47.1	52.5	0.17	0.004 8	0.027	0.026
WO-H-5-2	0.004 9	0.000 4	44.3	55.3	0.19	0.006 6	0.016	0.021
WO-H-6-1	0.005 2	0.000 5	46.2	53.3	0.19	0.003 8	0.035	0.059
WO-H-6-2	0.005 6	0.000 8	46.6	52.9	0.19	0.004 3	0.000 0	0.051
WO-H-7-1	0.011	0.000 5	45.9	53.4	0.24	0.016	0.083	0.14
WO-H-7-2	0.023	0.000 6	44.8	54.1	0.45	0.027	0.055	0.071
WO-H-8-1	0.006 0	0.000 7	44.7	54.8	0.20	0.006 5	0.021	0.029
WO-H-8-2	0.005 1	0.000 9	46.3	53.3	0.17	0.006 9	0.050	0.034
WO-H-9-2	0.005 2	0.000 4	44.9	54.7	0.19	0.012	0.000 0	0.11
样品号	Cd	Co	Ni	Ga	Rb	Sr	Nd	Pb
	<i>w<sub>B</sub>/10<sup>-6</sup></i>							
WO-H-1-1	0.000 0	0.049	1.49	92.0	0.28	2 934	212	534.281
WO-H-1-2	0.000 0	0.055	1.66	52.5	0.46	277	18.4	69.189
WO-H-2-1	0.000 0	0.000 0	0.27	26.7	0.35	10 266	386	363.208 8
WO-H-2-2	0.000 0	0.008 8	0.042	23.9	0.44	5 267	192	166.574
WO-H-3-1	0.000 0	0.072	0.52	43.8	0.27	472	17.1	9.549
WO-H-3-2	0.000 0	0.000 0	0.15	40.4	0.34	1 449	42.0	25.831 6
WO-H-4-1	0.000 0	0.15	0.000 0	47.9	0.000 0	744	53.9	64.604
WO-H-4-2	0.000 0	0.037	0.000 0	45.6	0.092	1 071	74.8	88.008
WO-H-5-1	0.000 0	0.13	1.43	45.2	0.000 0	456	21.1	37.323
WO-H-5-2	0.000 0	0.000 0	0.22	45.8	0.19	624	35.9	44.3843
WO-H-6-1	0.000 0	0.000 0	0.093	52.6	0.000 0	603	24.6	34.2191
WO-H-6-2	0.000 0	0.000 0	1.50	47.6	0.044	702	25.3	35.829 7
WO-H-7-1	0.000 0	0.071	2.92	42.7	0.57	1 070	27.6	92.252
WO-H-7-2	0.000 0	0.054	0.92	46.3	0.12	2 914	61.9	192.203
WO-H-8-1	0.000 0	0.000 0	0.54	32.2	0.004 2	1 130	44.9	34.425 3
WO-H-8-2	0.000 0	0.49	3.90	34.2	0.13	745	31.1	22.724
WO-H-9-2	0.000 0	0.000 0	0.30	45.0	0.24	491	36.1	22.755

石标准化后的配分曲线分布形态如图 6 所示, 呈明显右倾形, 轻稀土元素比重稀土元素富集, Gd 元素表现出明显的正异常。LREE/HREE 值为 7.38~57.21, 反映出轻重稀土元素分馏程度十分明显, 说明轻稀土元素富集, 重稀土元素亏损。(La/Sm)<sub>N</sub> 为 2.11~10.03, 比值大于 1, 表明轻稀土元素的分馏也很明显(陈涛等, 2013)。

### 3 结论

通过对老挝田黄石样品的研究, 对其矿物组成、微形貌特征、微量元素和 REE 元素质量分数等方面的特征总结如下:

老挝田黄石样品的主要矿物成分为高岭石族多种

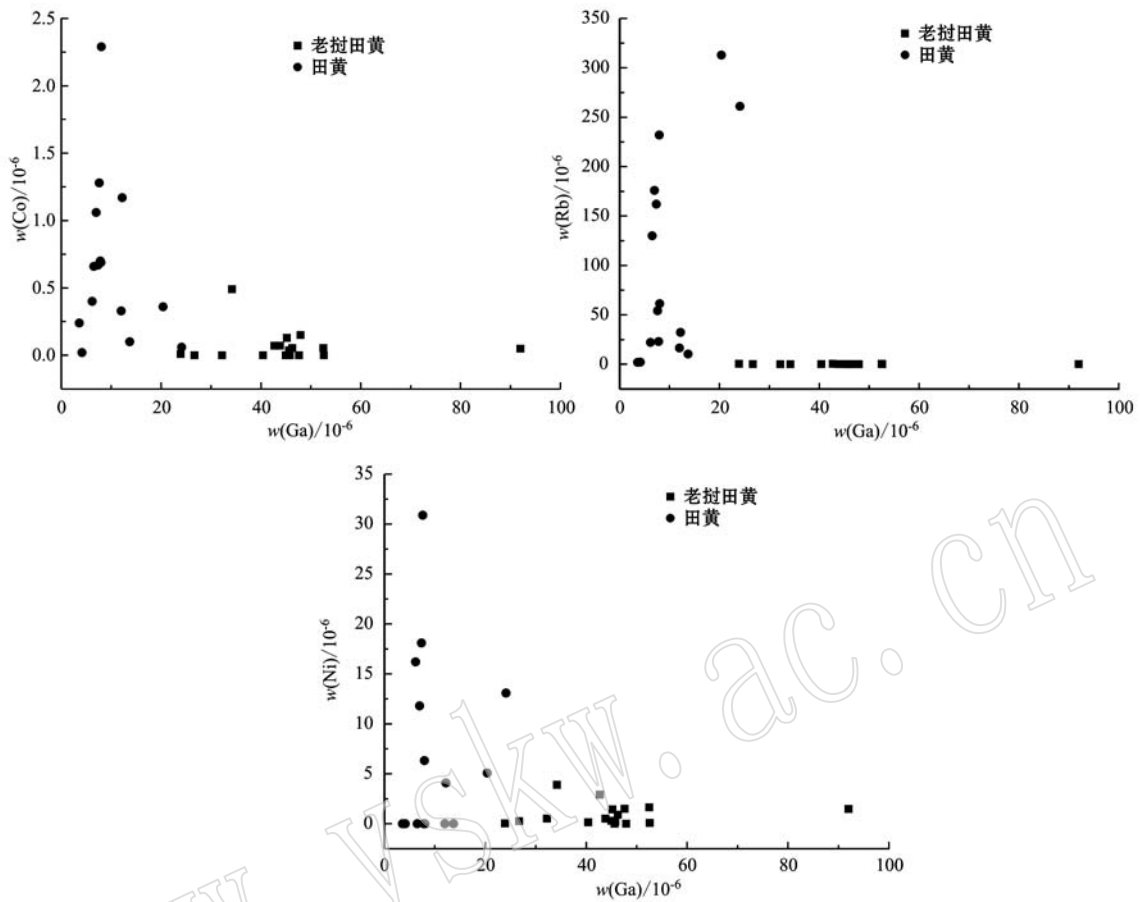


图 5 老挝田黄石和田黄的 Co-Ga(a)、Rb-Ga(b)和 Ni-Ga(c)投点图

Fig. 5 Plots of Co-Ga(a), Rb-Ga(b), Ni-Ga(c) of Laos Tianhuang Stone and Tianhuang

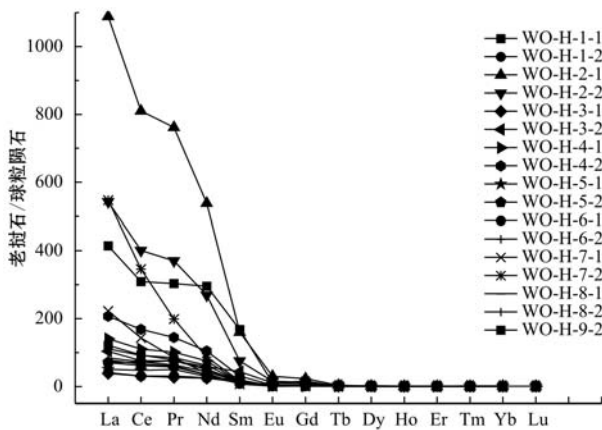


图 6 老挝田黄石的 REE 配分图

Fig. 6 Chondrite-normalized REE patterns of Laos Tianhuang Stone

多型,以地开石为主。

Fe<sup>3+</sup>为主要的致色离子,铁离子含量的多少影响老挝田黄样品颜色的深浅。

样品的颗粒直径 3~5 μm,呈假六方片状,表面平整,呈三围堆垛或叠瓦状紧密排列。样品的透明度与其组成矿物的颗粒大小、结晶程度、自形程度有关。组成矿物的颗粒越小,结晶程度越好,自形程度越高,样品的透明度越高。

老挝田黄中 Ga 元素的质量分数高于田黄,而 Co、Rb、Ni 等元素的质量分数明显低于田黄。Co-Ga、Rb-Ga 和 Ni-Ga 投点图,能较好地地区分老挝田黄和田黄。同时样品表现出轻稀土元素富集、重稀土元素亏损、轻稀土元素分馏明显的特征。微量元素的分析可以作为老挝田黄与田黄产地鉴别的重要证据。

### References

Balan E, Lazzeri M, Saitta A M, *et al.* 2005. First-principles study of OH-stretching modes in kaolinite, dickite, and nacrite[J]. American

- Mineralogist, 90: 50~60.
- Chen Shuheng, Wang Linjiang, Xie Xiangli, *et al.*. 2008. Effect of microstructure on the intercalation of kaolinite I—IR spectra study of characteristic bands[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 27(2): 269~284(in Chinese with English abstract).
- Chen Tao, Liu Yungui and Yao Chunmao. 2013. Mineralogical characteristics of Changhua Tianhuang and its differences from Tianhuang[J]. Journal of Gems and Gemology, 15(3): 18~29(in Chinese with English abstract).
- Chen Tao, Yao Chunmao, Qi Lijian, *et al.*. 2009. Primary study on characteristics of mineral components and micro-morphology of Tianhuang[J]. Journal of Gems and Gemology, 11(3): 1~5(in Chinese with English abstract).
- Johnston C T, Agnew S F and Bish D L. 1990. Polarized single-crystal Fourier-Transform infrared microscopy of ouray dickita and Keokuk kaolinite[J]. Clays and Clay Minerals, 38(6): 573~583.
- Li Ting and Chen Tao. 2010. Mineralogical characteristics of Gaoshan stones and Kengtou stones from Shoushan, Fujian Province[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 29(4): 414~420(in Chinese with English abstract).
- Ren Leifu. 1988. Mineralogy of Tianhuang Gem[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 7(2): 151~157(in Chinese with English abstract).
- Tang Deping, Zheng Danwei and Huang Shanshan. 2015. Mineral components and identification of Laos Stone[J]. Journal of Gems and Gemology, 17(1): 1~9(in Chinese with English abstract).
- Tang Deping and Zheng Zongtan. 1999. Mineralogy and gemmology of Shoushan stone[J]. Journal of Gems and Gemology, 1(4): 28~36(in Chinese with English abstract).
- Tang Yingying and Tang Deping. 2008. Study on clarity of Shoushan Stone[J]. Journal of Gems and Gemology, 10(1): 9~14(in Chinese with English abstract).
- Wilson M J. 1987. A Handbook of Determinative Methods in Clay Mineralogy[M]. Britain: Bell & Bain Ltd., 308.
- Xiao Shan and Chen Tao. 2012. Gemmological and mineralogical study on Qijiang Stones from Shoushan, Fujian Province[J]. Journal of Gems and Gemology, 14(3): 22~28(in Chinese with English abstract).
- Xu Naicen, Shen Jialin and Luo Hongyu. 2014. Analysis on crystallinity of kaolinite by X ray diffraction and infrared spectroscopy study[J]. Resources Survey and Environment, 35(2): 152~156(in Chinese).
- Yang Yaxiu and Zhang Naixian. 1994. Clay Minerals of China[M]. Beijing: Geological Publishing House, 20~46, 260~267(in Chinese).
- Yang Zhiqiong, Zhao Xingyuan and Zhang Ling. 1988. Infra-red spectra analysis for clay minerals of kaolinites[J]. Experimental Petroleum Geology, 10(1): 60~66(in Chinese with English abstract).

### 附中文参考文献

- 陈树恒, 王林江, 谢襄漓, 等. 2008. 微结构特征对高岭石插层反应的影响 I——特征基团红外吸收光谱研究[J]. 硅酸盐通报, 27(2): 269~284.
- 陈涛, 刘云贵, 姚春茂. 2013. 昌化田黄的矿物学特征及其与田黄的区别[J]. 宝石和宝石学杂志, 15(3): 18~29.
- 陈涛, 姚春茂, 元利剑, 等. 2009. 田黄的矿物组成与微形貌特征初步研究[J]. 宝石和宝石学杂志, 11(3): 1~5.
- 李婷, 陈涛. 2010. 福建寿山高山石与坑头石的矿物学特征[J]. 岩石矿物学杂志, 29(4): 414~420.
- 任磊夫. 1992. 粘土矿物与粘土岩[M]. 北京: 地质出版社, 76~77.
- 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.
- 汤德平, 郑宗坦. 1999. 寿山石的矿物组成与宝石学研究[J]. 宝石和宝石学杂志, 1(4): 28~36.
- 汤颖莹, 汤德平. 2008. 寿山石透明度的研究[J]. 宝石和宝石学杂志, 10(1): 9~14.
- 肖姗, 陈涛. 2012. 寿山旗降石的宝石学矿物学研究[J]. 宝石和宝石学杂志, 14(3): 22~28.
- 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.
- 杨雅秀, 张乃娟. 1994. 中国粘土矿物[M]. 北京: 地质出版社, 20~46, 260~267.
- 杨志琼, 赵杏媛, 章聆. 1988. 高岭石类粘土矿物的红外吸收光谱分析[J]. 石油实验地质, 10(1): 60~66.