

青田石山炮绿的组成成分对其品质的影响

何雪梅¹, 刘海徽¹, 钱雪雯²

(1. 中国地质大学 珠宝学院, 北京 100083; 2. 上海建桥学院 艺术设计系, 上海 201319)

摘要: 浙江青田的山炮绿属于青田石中的非叶蜡石型品种, 以其色艳质细闻名于世。本文采用电子探针、X射线粉晶、X射线能谱和红外吸收光谱等测试方法对山炮绿进行了研究, 重点研究了山炮绿的矿物组成成分, 结果表明, 山炮绿的主要组成是密集定向排列的绢云母, 其次还含有石英、红柱石等矿物, 且存在一定量的结构水, 并进一步探讨了这些成分对山炮绿品质的影响。

关键词: 青田石, 山炮绿, 组成成分, 品质

中图分类号: P575

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2011)S0-0105-06

A study of the composition of Shanpaolü and its impact on quality

HE Xue-mei¹, LIU Hai-hui¹ and QIAN Xue-wen²

(1. China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 2. Shanghai Jianqiao College, Shanghai 201319, China)

Abstract: The Shanpaolü from Zhejiang Province belongs to non-pyrophyllite-type species of Qingtian Stones. With its fine quality and beautiful color, Shanpaolü becomes a new variety of carving stone. In this paper, the authors made some experiments by such means as EPMA, XRD, XED and IR differential thermal analysis, focusing on the components of Shanpaolü. The results show that the main composition of Shanpaolü is dense directional alignment sericite, containing a small amount of quartz, andalusite etc. with a certain amount of structural water. The influence of these components on the quality of Shanpaolü was also discussed.

Key words: Qingtian Stone; Shanpaolü; composition; quality

青田石以其质地温润、色彩丰富并易于雕刻而被列为中国“四大图章石”之一, 其中的山炮绿更是首屈一指的品种。山炮绿以其翠绿的颜色, 细腻的结构和多变的花纹而深受消费者的喜爱。因为山炮绿是青田石中比较新的品种, 因此研究的人不是很多。笔者在前人成果的基础上, 对山炮绿的矿物组成和结构进行了研究, 重点探讨了山炮绿的组成成分对其品质的影响。

1 地质背景

青田石矿区位于浙东南褶皱带温州—临海拗陷、泰顺—温州断裂拗陷的西北部、晚侏罗世火山拗陷带

内的黄龙破火山喷发中心西侧。

由于燕山运动的影响, 区内构造活动频繁, 并导致该区内晚侏罗世及早白垩世中酸性火山岩广泛分布。构造形式以断裂为主, 其中北北东向构造发育, 并派生有北西向以及东西向等次一级断裂。区域内火山岩发育广泛, 主要为酸性流纹质火山碎屑岩和熔岩, 多数相当于硅铝过饱和的贫钙过碱性系列(文化川等, 1982)。矿区围岩蚀变主要以次生石英岩化、叶蜡石化、硅化为主。矿体呈不规则的似层状、透镜状、团块状, 走向与矿区构造走向基本吻合。矿石组成主要为叶蜡石, 共生或伴生矿物有刚玉、硬水铝石、高岭石、红柱石, 脉石矿物主要为石英、绢云母、黄铁矿(朱选民等, 2001)。

2 实验方法

研究用的山炮绿样品采自浙江青田县山炮村。根据样品的性质,利用偏光显微镜观察样品矿物组成和结构;电子探针和 X 射线粉晶衍射共同分析样品的组成成分;X 射线能谱分析样品可能存在的微量矿物;红外吸收光谱测试在室温条件下样品的红外吸收光谱特征,研究矿物组成,探讨水的存在形式。

3 样品及其结构构造

根据实验需要,挑选出具有代表性的 5 块样品

(图 1)进行测试分析。所选取的样品根据外观质量等特征大体可以分为 3 类:第一类样品 Q6 和 Q7,外观半透明,整体细腻,以绿色为主,其中穿插着不透明的黄色条带和斑块,属于山炮绿成品中质量较好的样品;第二类样品 Q4 和 Q5,是山炮绿原石,以绿色为主,周围带有部分的围岩矿物;第三类样品 Q8,整体呈黄绿色调,质地较第一类样品稍差,没有明显的条带,属于质量不好的样品。

利用偏光显微镜对山炮绿薄片在镜下进行了观察(图 2)。薄片整体呈显微鳞片变晶结构,镜下可见大量的细小的云母,且具有一定的定向性(图 2a);还可以看到有少量的石英斑晶(图 2b);另外还有少量的红柱石晶体,也发生了较强的蚀变和化学变化(图 2c)。



图 1 山炮绿样品
Fig. 1 Photographs of Shanpaoli

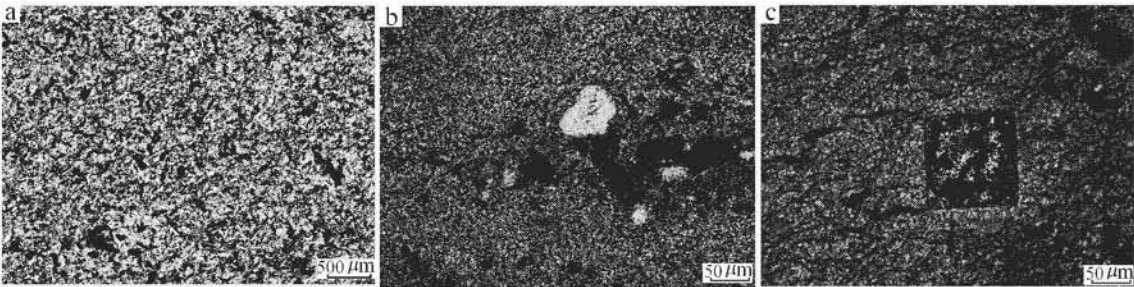


图 2 山炮绿显微照片
Fig. 2 Microphotographs of Shanpaoli

4 成分分析

4.1 电子探针成分分析

选取了 4 块样品(Q4、Q6、Q7、Q8)进行了电子

探针测试,测试在中国地质大学(北京)电子探针实验室进行,仪器型号为 EPMA-1600,加速电压为 15 kV,电流为 7×10^{-8} A,电子束斑为 $1 \mu\text{m}$,测试人尹京武,测试结果见表 1。

表 1 山炮绿样品电子探针分析结果

Table 1 Electron microprobe analyses of Shanpaolü

$w_B/\%$

编号	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Cr ₂ O ₃	FeO	总量
Q7	38.27	46.90	0.02	0.01	0.39	0.47	10.79	0.76	0.08	97.69
Q8	37.30	48.02	0.04	0.02	0.36	0.44	10.66	0.74	0.09	97.67
Q7-1	63.20	35.66	0.14	0.02	0.38	0.10	0.09		0.09	96.67
Q7-2	62.58	35.73	0.11		0.19	0.03	0.06	0.18	0.08	98.96
Q7-3	63.14	35.59		0.02		0.03		0.07	0.15	99.00
Q8-1	64.10	35.67	0.02				0.10	0.14	0.26	100.29
Q8-2	64.12	35.47	0.03		0.07		0.12	0.36		100.16
Q8-3	64.05	34.18	0.21		0.13	0.14			0.33	99.04

经过计算和对比,所算出的化学式与绢云母基本吻合,因此可以确定山炮绿的绿色部分主要为绢云母。本实验测得绢云母中 Cr₂O₃ 含量平均达到了 0.75%,明显高于理论值,从而推断山炮绿的绿色系由 Cr 元素进入晶胞所致。K₂O 的含量较理论值偏低,推断可能是由于 Na 离子和 Mg 离子对 K 离子发生了类质同像替代所引起的。对比也可以看出,质量较好的山炮绿样品的 Al₂O₃ 稍高,由此推断,Al 替代 Si 进入晶格,对样品的品质有很大影响,在一定的范围内替代进入的越多,样品透明度越高,质地越细腻,杂质越少,质量越好,但替代超过这一范围,则会引起杂质离子过量而破坏晶体结构,使有序度降低。

另外,实验还发现所测的山炮绿样品均还有少量的石英和红柱石,验证了前面显微镜观察的结果。

4.2 X 射线粉晶衍射分析

选取了 Q5、Q7 和 Q8 三块样品在中国地质大学(北京)X 射线粉晶衍射实验室进行测试,D/MAX-RC 型,工作条件为:CuK α 1 辐射,电压 40 kV,电流 80 mA,连续扫描,测试人高翔,所得谱线见图 3,测定数据见表 2。

从图 3 可以看出,Q5、Q7 和 Q8 的第一个底面反射值 $d(002)$ 分别为 10.063、0.018、10.041 Å,而天然状态的 $d(002)$ 为 9.992 Å,前后差值 Δd 分别为 0.071、0.026、0.049 Å。研究表明,当 $\Delta d = 0$ 时,为非水化绢云母; $\Delta d = 0.03 \sim 0.1$ Å 时,为弱水化绢云母,当 $\Delta d = 0.1 \sim 0.15$ Å 时,则为强水化绢云母(汪灵等,1991)。由此判断,山炮绿中所含的绢

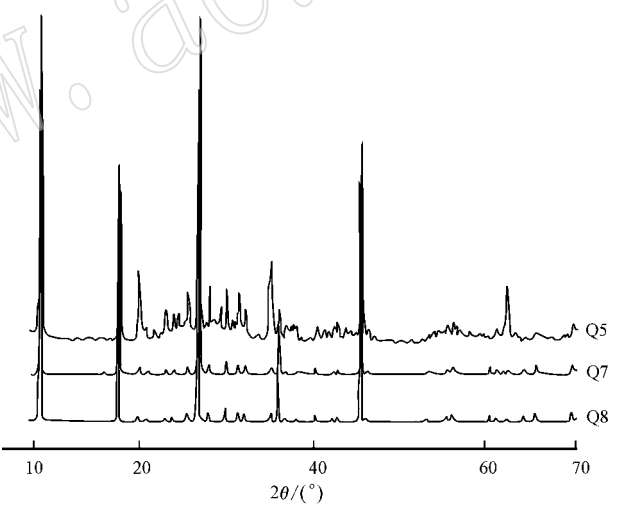


图 3 山炮绿的 X 射线粉晶衍射图

Fig. 3 XRD patterns of Shanpaolü

云母为弱水化绢云母。同时,实验测得的 $d(002)$ 的峰尖锐且对称,这说明组分中的绢云母结晶程度较高。

$d(060)$ 值对于确定层状构造粘土矿物的八面体类型是一个关键的参数, $d(060) = 1.525 \sim 1.56$ Å ($2\theta = 60.7^\circ \sim 59.2^\circ$) 时为三八面体,当 $d(060) = 1.48 \sim 1.50$ Å ($2\theta = 62.8^\circ \sim 61.8^\circ$) 时为二八面体(汪灵等,1991)。本实验样品测得的 $d(060)$ 很稳定,平均在 1.498 Å,属于二八面体,且结晶程度很高。实验表明,Q5、Q7 和 Q8 样品的 X 射线衍射谱线都完全符合绢云母矿物的特征谱线,这也进一步证实了

表 2 山炮绿中绢云母的 XRD 数据
Table 2 XRD data of sericite in Shanpaolü

Q5		Q7		Q8		绢云母(任磊夫,1992)		
$d/\text{\AA}$	I/I_0	$d/\text{\AA}$	I/I_0	$d/\text{\AA}$	I/I_0	hkl	$d/\text{\AA}$	I/I_0
10.063	100	10.018	66	10.041	80	002	9.99	10
5.018	46	5.001	46	5.013	53	004?	5.42	2
4.480	23	4.462	1	4.467	1	004	4.94	6
4.363	6	3.880	1	3.887	1	110	4.43	7
4.300	6	3.736	1	3.739	1	111	4.29	1
4.118	5	3.493	2	3.501	2	022	4.09	1
3.887	12	3.200	3	3.204	2	11 $\bar{3}$	3.88	3
3.742	10	2.992	4	2.996	3	023	3.72	3
3.504	17	2.863	3	2.866	3	11 $\bar{4}$	3.49	3
3.343	97	2.796	2	2.798	2	114	3.20	3
3.204	18	2.557	2	2.560	2	025	2.98	3.5
3.147	8	2.501	12	2.504	11	115	2.86	3
2.994	17	2.378	1	2.002	50	11 $\bar{6}$	2.79	2.5
2.864	16	2.250	0			20 $\bar{6}$	2.15	1
2.798	12	2.127	1			222	2.15	1
2.681	4	2.001	55			135	2.12	3
2.566	25					043	2.12	3
2.506	11							
2.462	7							
2.442	6							
2.419	6							
2.401	7							
2.004	35							
1.971	5							
1.500	18							

山炮绿的主要矿物组成是绢云母。另外,所得的谱线中还有极少量的杂质峰和石英衍射峰,与前面探针的数据吻合。

含铬的绢云母,当其成分内 SiO₂ 的含量升高时,相应的 K₂O 的含量就会降低。这一现象可以对晶胞参数中的 a_0 值产生直接影响,当 SiO₂ 的含量升高, a_0 值减小,成反比;而当 K₂O 的含量增高时, a_0 值也会相应的增大,成正比(鲁安怀等,1995)。对表 2 中的实验数据,运用 checkcell 软件进行晶胞参数的计算,对比 Q5、Q7 和 Q8 所算得的 a_0 值,Q5 的 5.185 5 和 Q7 的 5.180 1 均高于绢云母的标准值 5.180 0,而 Q8 的 5.197 9 低于这一值,对比前面的探针数据,正好符合这一规律。

4.3 X 射线能谱分析

本文选取 Q6 和 Q7 两个样品在中国地质大学(北京)矿物岩石材料国家专业实验室进行测试,仪器为 H8100 型,加速电压 200 kV,最大倾角 $\pm 30^\circ$,测试人方勤芳,结果见表 3。根据 Q6-2 的化学组成推断其为氧化铁矿物,可能经由 FeS₂ 经过氧化反应

转变而来,因为颗粒度较小且含量较低,故常规实验检测无法测得;由 Q7-1 的元素组成也很简单,推断其为 FeS₂,Q6-3 中钛元素含量达到了 70.6%,经过原子配比计算,判断其为金红石,表中其余少量的阳离子可能为类质同像混入物。同时,在 Q6-1 和 Q6-4 中发现含有稀土元素 Ce,且原子含量较高,根据原子配比,推断其为磷铈镧矿,这在山炮绿中尚属首次发现,还有待进一步研究。

实验表明,在山炮绿中还含有极少量的 FeS₂、氧化铁、金红石和磷铈镧矿等矿物,其中,铁离子和钛离子均为常见的致色离子,因而推测在山炮绿中所含的这两种离子为其黄色部分的致色离子。

4.4 红外光谱分析

本文选取了 4 块质量不同的山炮绿样品 Q4、Q5、Q7 和 Q8 在中国地质大学(北京)宝石检测中心进行红外光谱测试,仪器为 V33 型,KBr 压片,4 000 ~400 cm⁻¹波速范围,结果如图 4 所示。分析结果表明,青田石山炮绿品种主要矿物组成是绢云母,而并非过去认为的叶蜡石。

表 3 样品中的矿物化学元素组成

Table 3 Chemical compositions of Shanpaolü

%

元素	Q7-1		Q6-1		Q6-2		Q6-3		Q6-4	
	含量	原子含量	含量	原子含量	含量	原子含量	含量	原子含量	含量	原子含量
O	18.2	53.9	34.8	64.9	7.6	18.9	25.0	56.1	3.2	0.1
Al	1.0	3.2	0.4	0.4	2.2	3.2	4.7	6.2	0.6	0.9
Si	2.4	4.1	0.4	0.4	3.2	4.6	7.1	9.1	0.5	0.7
P	10.5	16.1	0.2	0.2	0.1	0.2	10.1	11.7	0.7	0.9
S			0.1	0.1	0.2	0.2	0.2	0.3	39.8	49.8
K					1.8	1.0	3.2	2.9	0.3	0.3
Ti					84.3	70.6	1.0	0.7	0.2	0.2
Ce	67.1	22.7	1.1	0.2			47.7	12.2	0.8	0.2
Fe			63.0	33.7	0.7	0.5	1.1	0.7	53.9	38.8
总量	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

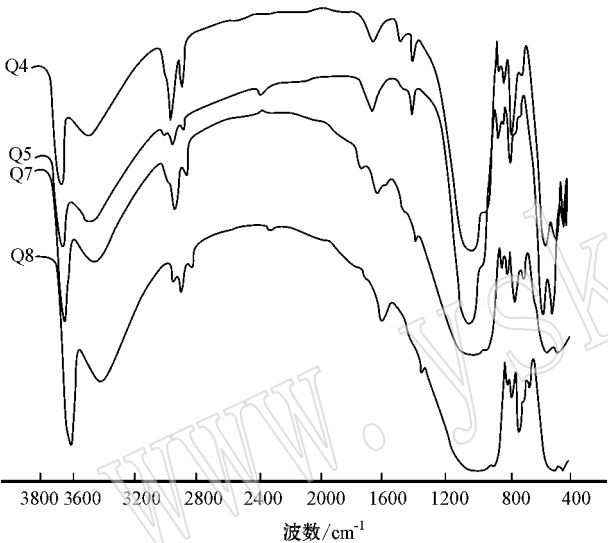


图 4 山炮绿样品的红外光谱图

Fig. 4 IR patterns of Shanpaolü

就绢云母而言 ,它在高频区 $3\,620\text{ cm}^{-1}$ 附近有一个中等强度的吸收峰 ,归属于 Al—OH 振动 ;在中频区只有 $1\,020\text{ cm}^{-1}$ 附近的一个强吸收带 ,属于 Si—O—Si 振动 ,另有 4 个弱吸收带 ,分别位于 $1\,080$ 、 915 、 830 和 750 cm^{-1} 附近 ;在低频区则有 3 个吸收带 520 、 470 和 420 cm^{-1} (郁新丰等 2006)。

山炮绿红外吸收光谱的振动类型包括 : OH 振动、 Si—O 振动和 M—O 振动。从图 4 可以看出 ,在 $3\,629\text{ cm}^{-1}$ 附近 ,属 Al—OH 伸缩振动所致 ;在 $3\,477\text{ cm}^{-1}$ 左右有归属于层间水分子的 H—O—H 键的伸缩振动 ,这与在中频区出现的 $1\,647\text{ cm}^{-1}$ 附近的 H—O—H 键的弯曲振动相对应 ; Si—O 伸缩振动导致 $1\,046\text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收谱带在右侧伴有肩吸收 ; $800\sim 600\text{ cm}^{-1}$ 范围内的几个弱吸收峰 ,属于

$\text{S}(\text{Al}^{\text{IV}})\text{—O}$ 伸缩振动及 $\text{Si—O—S}(\text{Al}^{\text{IV}})$ 伸缩振动 ,其中 757 cm^{-1} 的吸收峰与四次配位的 Al 有关 ,属于面内的 Si—O—Al 振动 ,谱带的强度随 Al^{IV} 数目的减少而降低 ,而在 557 cm^{-1} 和 490 cm^{-1} 附近的两个强吸收 ,是由 Si—O 弯曲振动所致 ,该处吸收谱带的分裂特征反映出 Si—O 四面体具有较低的对称性 ,表现了二八面体矿物的共性。图谱总结如表 4 所示。

由于羟基基团向单位层的表面倾斜 ,所以它们的振动很少受层间阳离子的影响 (Vedder and Macdonald ,1963) 。因此在本实验中 ,4 块品质不同的山炮绿样品 ,其 OH 的振动频率都很接近。而 4 块样品在的 $3\,477\text{ cm}^{-1}$ 层间水分子伸缩振动区域和 $1\,647\text{ cm}^{-1}$ 层间水分子弯曲振动区域附近 ,各有一个稍宽的吸收峰 ,其中 , $1\,647\text{ cm}^{-1}$ 的吸收谱线强而宽 ,这表明山炮绿样品都含有一定量的结构水。进一步比较发现 ,在 $3\,477\text{ cm}^{-1}$ 左右归属水分子的振动谱线越尖锐 ,则层间水分子含量越高 ,表明绢云母水化程度越严重 ,从图中可以看出 ,质量相对较差的 Q8

表 4 山炮绿红外光谱主要吸收谱带及其归属 cm^{-1}

Table 4 IR absorption bands of Shanpaolü and and their category

谱带归属	Q4	Q5	Q7	Q8
Al—OH 伸缩振动	3 629	3 637	3 631	3 637
H—O—H 伸缩振动	3 477	3 484	3 480	3 467
H—O—H 弯曲振动	1 650	1 650	1 646	1 645
Si—O 伸缩振动	1 039	1 047	1 047	1 049
	856	838	856	856
	806	803	803	804
$\text{S}(\text{Al}^{\text{IV}})\text{—O}$ 伸缩振动及	755	755	757	757
$\text{Si—O—S}(\text{Al}^{\text{IV}})$ 伸缩振动	707	709	705	705
	545	545	568	570
	485	485	497	495

样品含有相对较多的层间水分子,说明山炮绿层间水的含量高的品质相对较差。

4 结论

(1) 青田石山炮绿主要为显微鳞片变晶结构,其构造主要有块状构造、斑状构造和条带状构造 3 种,镜下观察可见大量的云母密集排列,且具有一定的定向性。

(2) 电子探针和 X 射线能谱实验表明,山炮绿的主要组成矿物为绢云母,另外还含有石英、红柱石、 FeS_2 、氧化铁、金红石和磷铈镧矿。其中,磷铈镧矿在山炮绿中尚属首次发现,有待进一步研究,推测绢云母所含的 Cr 离子为山炮绿绿色部分的致色离子,而铁、钛离子为黄色部分的致色离子,推测 Al 离子含量是山炮绿质量高低的重要影响因素,在一定量的范围内替代进入的越多,样品透明度越高,质地越细腻,杂质越少,质量越好,但替代超过这一范围,则会引起杂质离子过量而破坏晶体结构,使有序度降低。

(3) X 射线粉晶衍射实验进一步证实了电子探针实验关于山炮绿主要组成是绢云母的结论,并通过计算得出,山炮绿中所含的绢云母结晶程度较高,为弱水化绢云母。

(4) 红外光谱实验表明,山炮绿样品含有一定量的水,且层间水的含量高的样品品质相对较差。

References

Lu Anhuai and Chen Guangyuan. 1995. Chromiferous xericitization in gold deposits and its significance for ore prospecting[J]. *Geology*

and Prospecting, 3, 31(2): 31~37 in Chinese).

Ren Leifu. 1992. *Clay Minerals and Clay Rocks*[M]. Beijing: Geological Press.

Vedder W and Macdonald. 1963. R. S. Vibrations of the OH ions in muscovite[J]. *Chem. Phys.*, 38: 1583~1590.

Wang Ling and Li Chaoyi. 1991. X-ray Powder Diffraction and Infrared Absorption Spectroscopic Study of Sericite from Guangfu Porcelain Stone, Suzhou, Jiangsu Province[J]. *Acta Petrologica et Mineralogical*, 8, 10(3): 270~277 in Chinese).

Wen Huachuan and Wang Ling. 1982. Preliminary study on geological factor and genesis of pyrophyllite deposit in Shankou of Qingtian of Zhejiang Province[A]. *Collection of Dissertation on The Srd. Conference of National Mineral Deposits*[C] in Chinese).

Yu Xinfeng, Yin Lin, Xiong Fei, et al. 2006. X-ray Powder Diffraction and Infrared Absorption Spectroscopic Study of Sericite from Chuzhot[J]. *Jiangxi Science*, 24(6): 436~440 in Chinese).

Zhu Xuanmin, Qi Lijian, Jiang Hongqi, et al. 2001. Study on gemological characteristic and genesis of blue pyrophyllite-type corundum from Qingtian of Zhejiang Province[J]. *Journal of Gems & Gemology*, 3(4): 15~19 in Chinese).

附中文参考文献

鲁安怀, 陈光远. 1995. 金矿床中“绿化”——含铬绢云母化及其找矿意义[J]. *地质与勘探*, 31(2): 31~37.

任磊夫. 1992. *粘土矿物与粘土岩*[M]. 北京: 地质出版社.

汪灵, 李朝毅. 1991. 苏州光福瓷石中绢云母的 X 射线衍射及红外吸收光谱研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 10(3): 270~277.

文化川, 汪灵. 1982. 浙江省青田县山口叶腊石矿控地质因素及矿床成因初步探讨[A]. *第三届全国矿床会议论文集*[C].

郁新丰, 尹琳, 熊飞, 等. 2006. 滁州绢云母 XRD 和红外分析的研究[J]. *江西科学*, 24(6): 436~440.

朱选民, 卞利剑, 蒋红旗, 等. 2001. 浙江青田叶腊石型刚玉的宝石学特征及其成因探讨[J]. *宝石和宝石学杂志*, 3(4): 15~19.