

· 宝玉石矿物学 ·

寿山水坑石的矿物成分、内含物及微量元素特征

邓雨晴, 陈 涛

(中国地质大学 珠宝学院, 湖北 武汉 430074)

摘 要: 为研究寿山水坑石的矿物成分、内含物、微量元素及产地特征, 采用了红外光谱、X射线粉晶衍射、扫描电子显微镜、激光拉曼光谱、LA-CP-MS等测试方法。红外光谱和XRD测试结果显示水坑石的矿物组成以地开石为主, 珍珠陶石、叶腊石、伊利石在部分样品中作为次要矿物存在; XRD图谱显示地开石有序度较低。扫描电镜测试结果显示萝卜纹的矿物颗粒比基质部分细小, 呈不定向排列; 暗色颗粒状内含物以自形与它形两种形态镶嵌于地开石基质中。拉曼光谱测试结果表明萝卜纹的主要矿物成分为硫磷铝锶石, 暗色颗粒状内含物为黄铁矿。LA-CP-MS测试结果显示高山石、水坑石、田黄的微量元素含量有区别, 使用判别分析建立三者的判别函数, 对未知样品的判别正确率估计值为90.8%。水坑石中轻、重稀土元素分馏不明显, 轻稀土元素富集程度较低。水坑石的原生成矿环境为还原环境, 萝卜纹和黄铁矿均为原生包裹体。后期环境的差异造成了高山石、水坑石、田黄在微量元素含量上的差别, 地下水环境造成了水坑石中轻稀土元素的迁移; 这些差异可作为鉴别三者的依据。

关键词: 水坑石; 红外光谱; XRD; 扫描电镜; 判别分析; 稀土元素

中图分类号: P575

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2018)02-0296-13

Mineral composition, inclusions and trace element characteristics of Shuikeng Stone from Shoushan, Fujian Province

DENG Yu-qing and CHEN Tao

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

Abstract: Infrared (IR) spectroscopy, X-ray powder diffractometry (XRD), scanning electron microscope (SEM), laser Raman spectroscopy and LA-CP-MS were used to study the mineral composition, inclusions and trace element characteristics of Shuikeng Stone from Shoushan, Fujian Province. The results of IR spectroscopy and XRD indicate that the main mineral of Shuikeng Stone is dickite, with nacrite, pyrophyllite and illite also detected in Shuikeng Stone as accessory minerals. The crystal particle size of the turnip vein is smaller than the particle size of dickite matrix, and the crystal particles are arranged non-directionally. The dark granular minerals with metallic luster exist in two different forms, i. e., euhedral and anhedral, and are embedded in the dickite matrix. The result of Raman spectroscopy analysis indicates that the turnip vein consists of svanbergite, and the mineral composition of dark granular minerals is pyrite. A comparison of the trace element characteristics between Shuikeng Stone, Gaoshan Stone and Tianhuang Stone shows some differences between them. The discriminant criteria of Gaoshan Stone, Shuikeng Stone and Tianhuang Stone are established by SPSS, and the three kinds of samples can be separated by

收稿日期: 2017-05-02; 接受日期: 2018-01-29

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41572033); 中国地质大学(武汉)珠宝学院科研基金资助项目(CIGTXM-S201620, CIGTXM-201603)

作者简介: 邓雨晴(1992-), 女, 硕士, 主要从事宝石学的研究工作; 通讯作者: 陈 涛(1979-), 女, 教授, 主要从事粘土矿物学和宝石学的研究工作, E-mail: summerjewelry@163.com。

these criteria. The estimated value of discriminant accuracy for a new sample is 90.8%. The difference between LREE and HREE in Shuikeng Stone is not very obvious, and the content of LREE in Shuikeng Stone is not rich. The primary ore-forming environment of Shuikeng Stone was a reducing environment. The turnip vein and the pyrite are both primary inclusions. Secondary environment caused the difference of trace elements between Gaoshan Stone, Shuikeng Stone and Tianhuang Stone. Groundwater environment caused the migration of LREE. These differences can be used to identify the three kinds of Shoushan Stone.

Key words: Shuikeng Stone; IR spectrum; XRD; SEM; discriminant analysis; REE

Fund support: National Natural Science Foundation of China(41572033); Gemology Institute Foundation of China University of Geosciences(CIGTXM-S201620, CIGTXM-201603)

寿山石是我国四大图章石之首,其中寿山水坑石是寿山石中的一个重要品种,与山坑石、田坑石并列。水坑石矿床位于高山东北侧的“坑头占”山麓,该山麓附近的矿洞均被称作坑头洞,洞内有地下水涌出,是寿山溪的发源地,矿石处于常年被水浸泡的环境中。水坑石的产量和矿石块度均较小,多呈白色,因晶莹透明的外观而受到大众喜爱。目前已有的寿山石相关研究多针对田黄和一些山坑石品种,如高山石、月尾石、旗降石等(汤德平等,1999;陈涛等,2008;韩文等,2012;肖珊等,2012),对于水坑石的研究则比较少,缺乏深入的宝石学及矿物学研究,因此关于水坑石尚有很多亟待解决的问题。

汤德平等(1999)综合寿山石的矿物组成因素和产地因素将寿山石分为了4类,包括田石系、高山石系、月洋石系和连江黄石系,水坑石属于其中的高山石系,其主要矿物组成为地开石。李婷等(2010)的研究认为高山石和水坑石的主要矿物组成均为地开石,但水坑石中的次要矿物珍珠陶石的含量明显高于高山石,水坑石是高山石经风化破碎而被搬运至有水的地方后,经历后期水岩反应致使地开石在结构上向其他多型发生转变所形成。水坑石中常见团絮状、网脉状的内含物“萝卜纹”,这种内含物也是田黄的特征内含物,针对田黄中萝卜纹的研究显示,萝卜纹在基体中呈体状扩散,与基体无明显规则的界限,其矿物组成为硫磷铝锆石,晶体颗粒细小,主要呈碎屑状和纤柱状集合体,排列不具定向性。萝卜纹为热液蚀变产物,其形成早于基体矿物,是一种原生结构特征(刘云贵,2013)。微量元素含量特征可用于反映矿物的地质环境特征、区分不同产地的样品等,但对于水坑石的微量元素含量特征目前尚没有研究。高山石中的透明品种与水坑石外观相似,水坑石中的黄色品种易于与田黄混淆,三者由于产出环境的区别,在微量元素含量特征上可能会存在

差异,对微量元素特征进行测试和分析将有助于提出区分这些相似品种的方法。

水坑石中既有原生矿石也有次生矿石,原生矿石的地质成矿背景与高山石基本一致,均为寿山地区燕山晚期火山热液交代围岩或热液充填的产物(高天均等,1997)。次生矿石为高山-坑头一带的高山石经风化破碎后被搬运至寿山溪水中形成。本文将主要针对水坑石的矿物成分特征、内含物特征、微量元素含量、产地特征这几个方面进行深入研究,并与高山石、田黄对比,以进一步探究水坑石的成矿过程及在次生环境中受到的影响。

1 样品和实验

1.1 样品

19块原生水坑石样品(原产地采得,产自坑头洞:编号KT-7~KT-26)、9块次生水坑石样品(专家提供,产自坑头占附近的寿山溪水中:KT-1~KT6;KT-27~KT29),另有12块高山石样品用于对比研究(原产地采得,产自高山矿区,GS-1~GS-12)。水坑石样品大部分为白色,次生样品中部分为黄色,样品块度一般较小(大多<5 mm,如图1所示),透明度和质地普遍较好。高山石样品为高山石矿区开采后留下的矿渣,均为白色,原石块度较大,棱角分明,透明度和质地不如水坑石。高山石样品和原生水坑石样品中普遍可见暗色颗粒状内含物以及呈团絮状、网脉状的内含物“萝卜纹”;次生水坑石样品中也可见萝卜纹,但暗色颗粒状内含物较少。

1.2 测试

本文对样品的矿物组成、微形貌和微量元素含量测试分别采用了红外光谱仪、X射线粉晶衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、激光拉曼光谱仪和激光剥蚀等离子质谱仪(LA-CP-MS)。



图1 部分实验样品的手标本

Fig. 1 Hand specimens of some experimental samples

红外光谱测试采用 Bruker Vertex 80 型傅里叶红外变换光谱仪,将 1.5 mg 样品粉末与 100 mg KBr 粉末混合压制成 KBr 压片,测试红外透射光谱,分辨率 4 cm^{-1} ,扫描 32 次,扫描范围 $400 \sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 。XRD 测试采用 X. pertPRO Dy2198 型 X 射线粉晶衍射仪,将样品磨制成 200 目以下的粉末进行测试,测试电压 40 kV,电流 40 mA, $\text{CuK}\alpha 1$ 靶,扫描步长 0.017° ,测量范围为 $3^\circ \sim 65^\circ$ 。扫描电镜测试采用 Quanta200 型环境扫描电子显微镜,制样时敲打样品得到新鲜断面并进行喷金处理,测试电压 20 kV,束斑大小 $5.0\text{ }\mu\text{m}$,放大 5 000 倍进行观察并采集图像。激光拉曼光谱测试采用 Bruker Senterra 型拉曼光谱仪,激发光源波长为 532 nm,激光输出功率为 20 mW,激光束斑直径为 $50\text{ }\mu\text{m}$,扫描范围 $45 \sim 1\,550\text{ cm}^{-1}$ 。LA-ICP-MS 测试采用 Agilent 7700 型激光剥蚀电感耦合等离子体质谱仪,对样品手标本抛光表面打点测试。以上实验均在中国地质大学(武汉)完成。

2 实验结果

2.1 矿物成分分析

2.1.1 红外光谱测试

利用红外光谱对水坑石和高山石样品进行了主

要矿物成分的测试。结果显示样品红外光谱与高岭石族矿物相符,图 2 列出了部分样品的指纹区红外光谱图。高岭石族矿物包括高岭石、地开石和珍珠陶石 3 种多型,属 1:1 型(TO 型)层状硅酸盐(赵珊茸,2004),3 种多型在红外吸收光谱指纹区的吸收峰差别很小,仅出现微弱的峰位移动,但在高频区 $3\,550 \sim 3\,750\text{ cm}^{-1}$ 范围内的 OH 振动峰可以用于区别三者。高岭石族矿物晶体结构中均有 4 种类型的不等效 OH,分别为内羟基 OH1,内表面羟基 OH2, OH3 和 OH4(Balan *et al.*, 2005)。

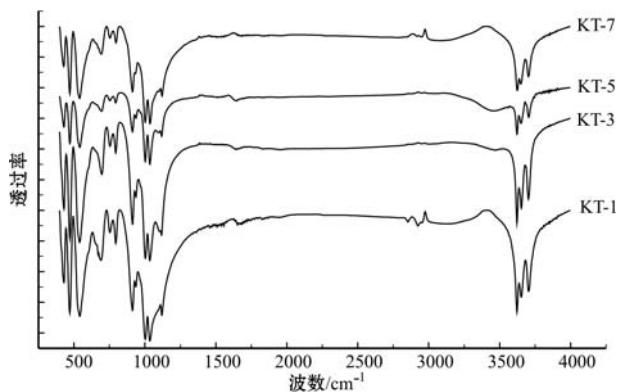


图2 部分样品指纹区红外光谱图

Fig. 2 IR spectrum of fingerprint region of the samples

高岭石在 $3\ 550 \sim 3\ 750\ \text{cm}^{-1}$ 范围内共有4个吸收峰,分别位于 $3\ 697$ 、 $3\ 624$ 、 $3\ 673$ 和 $3\ 655\ \text{cm}^{-1}$; $3\ 697\ \text{cm}^{-1}$ 和 $3\ 624\ \text{cm}^{-1}$ 两峰相对强度为 $3\ 697\ \text{cm}^{-1} > 3\ 624\ \text{cm}^{-1}$,且强度差较大(韩秀伶等,1982)。地开石在 $3\ 550 \sim 3\ 750\ \text{cm}^{-1}$ 范围内主要出现 $3\ 621$ 、 $3\ 653$ 和 $3\ 704\ \text{cm}^{-1}$ (或者 $3\ 696\ \text{cm}^{-1}$),其中 $3\ 621\ \text{cm}^{-1}$ 吸收峰强度大于 $3\ 704\ \text{cm}^{-1}$ (Balan *et al.*, 2005)。珍珠陶石的红外吸收峰主要位于 $3\ 701$ 、 $3\ 649$ 、 $3\ 629\ \text{cm}^{-1}$ (Balan *et al.*, 2005)。

本次测试的高山石和水坑石样品中,样品在高频区 $3\ 550 \sim 3\ 750\ \text{cm}^{-1}$ 范围内的吸收峰均位于 $3\ 621$ 、 $3\ 653$ 、 $3\ 704$ ($3\ 696$) cm^{-1} 附近,说明主要矿物组成均为地开石。样品KT-2、KT-6、KT-7、KT-17、KT-18、KT-19、KT-20、KT-22、KT-26在 $3\ 653\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰位向 $3\ 649\ \text{cm}^{-1}$ 偏移, $3\ 704\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰位向 $3\ 701\ \text{cm}^{-1}$ 偏移, $3\ 621\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰位向 $3\ 629\ \text{cm}^{-1}$ 偏移,接近珍珠陶石的红外吸收峰(图3a),说明这些样品中含少量珍珠陶石,但并未见以珍珠陶石为主要矿物组成的样品。

地开石的红外光谱中,高频区 $3\ 550 \sim 3\ 750\ \text{cm}^{-1}$ 范围内吸收峰的位置和相对强度可表示其有序度。有序地开石在此区间内的最高频峰位于 $3\ 704\ \text{cm}^{-1}$,且 $3\ 704\ \text{cm}^{-1}$ 吸收峰越弱, $3\ 621\ \text{cm}^{-1}$ 吸收峰越强,二者强度差越大,有序度越高。当有序度下降时, $3\ 704\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰向 $3\ 696\ \text{cm}^{-1}$ 移动,且强度近于与 $3\ 621\ \text{cm}^{-1}$ 齐平(刘云贵等,2012)。样品GS-6在高频区的3个吸收峰位于 $3\ 621$ 、 $3\ 651$ 、 $3\ 696\ \text{cm}^{-1}$, $3\ 696\ \text{cm}^{-1}$ 的强度与 $3\ 621\ \text{cm}^{-1}$ 相当,说明该样品为无序地开石,其他样品的高频吸收峰位于 $3\ 704\ \text{cm}^{-1}$,与 $3\ 621\ \text{cm}^{-1}$ 的强度差较大,为有序地开石(图3b)。

2.1.2 X射线粉晶衍射测试

采用X射线粉晶衍射测试了水坑石样品的矿物成分,测试结果与红外光谱基本一致。高岭石族矿物的主要X射线衍射峰位于 2θ 角为 12.35° 和 24.85° 处,不同多型的主要衍射峰一致,但在 $19^\circ \sim 24^\circ$ 之间与 $34^\circ \sim 40^\circ$ 之间的衍射峰有所差异。地开石在 2θ 为 $19^\circ \sim 24^\circ$ 之间有6条衍射峰(可能分裂不明显), 2θ 为 $34^\circ \sim 40^\circ$ 之间有2对衍射峰,呈两指形出现。高岭石在 2θ 为 $19^\circ \sim 24^\circ$ 之间有5条衍射峰, 2θ 为 $34^\circ \sim 40^\circ$ 之间的6条衍射峰呈2个山字型出现。珍珠陶石在 2θ 为 $34^\circ \sim 40^\circ$ 之间则只出现2个顶部分裂为2~3个小峰的衍射峰(张敬阳等,2007)。

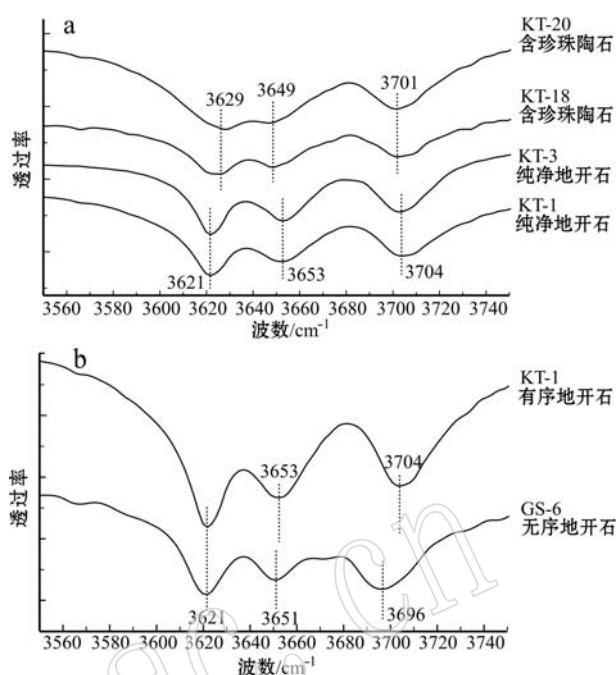


图3 样品官能团区红外光谱图

Fig. 3 IR spectrum of functional group region of the samples

样品的XRD图谱与地开石相符,部分样品中存在其他杂质矿物。KT-14、KT-21、KT-27可见叶腊石的特征峰($9.09\ \text{\AA}$ 、 $4.58\ \text{\AA}$ 、 $3.06\ \text{\AA}$),说明样品中含少量叶腊石(图4a)。样品KT-9、KT-10可见伊利石的特征衍射峰($9.88\ \text{\AA}$ 、 $4.99\ \text{\AA}$ 、 $3.34\ \text{\AA}$),说明其中含少量伊利石(图4b)。

2θ 为 $19^\circ \sim 24^\circ$ 之间衍射峰的分裂程度和清晰程度可反映地开石的有序度,分裂越清晰、越尖锐,有序度越高(Hinckley, 1962)。样品KT-3、KT-4、KT-25在 $19^\circ \sim 24^\circ$ 之间的6条衍射峰尖锐且分裂明显。KT-1、KT-2、KT-5、KT-10、KT-11、KT-27、KT-29的特征衍射峰也清晰可见,但分裂和尖锐程度一般。KT-8、KT-12、KT-15、KT-17、KT-21、KT-22、KT-26、KT-28能辨认出 $19^\circ \sim 24^\circ$ 之间的6条衍射峰但分裂不清晰。KT-6、KT-7、KT-9、KT-13、KT-14、KT-18、KT-19、KT-20、KT-23、KT-24的特征衍射峰分裂则很不清晰。图4c将衍射峰分裂程度和尖锐程度不同的几个样品的XRD图谱进行了对比。

通过衍射峰形态的分析可知此次测试的水坑石样品的有序度普遍不高,另一方面其他多型的存在也可能影响衍射峰的分裂程度和尖锐程度,这与红外光谱中测试出部分样品内含珍珠陶石的结论相符。

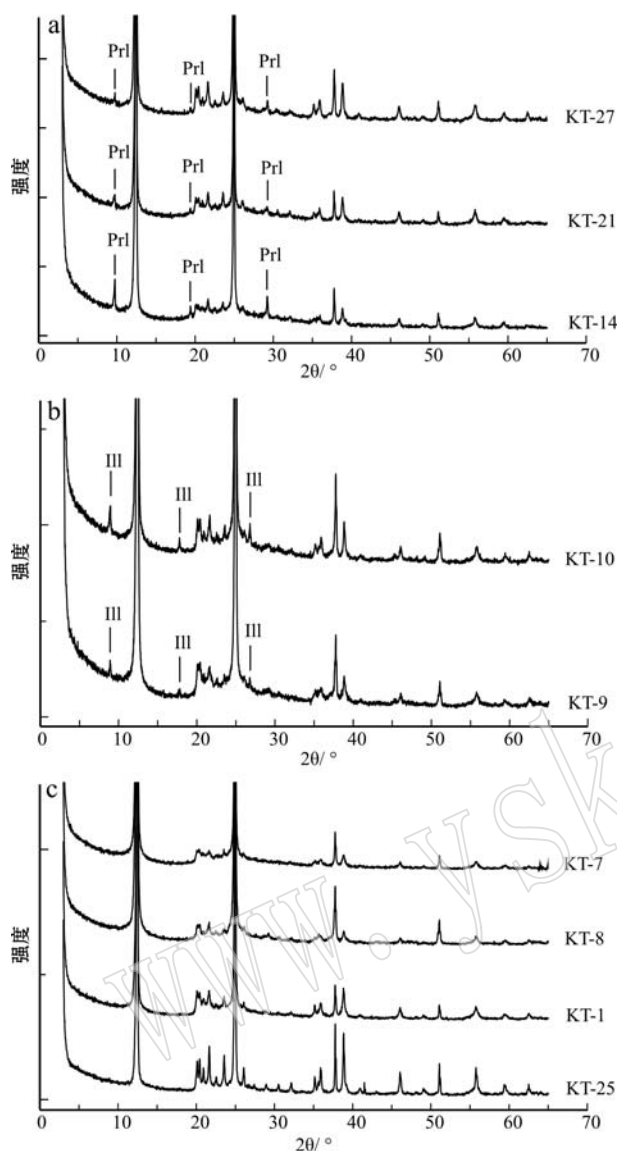


图4 样品的XRD图谱

Fig. 4 XRD pattern of the samples

a—地开石中含有叶腊石(PrI)的样品; b—地开石中含有伊利石(III)的样品; c—地开石衍射峰分裂程度不同的样品($19^{\circ} \sim 24^{\circ}$ 及 $34^{\circ} \sim 40^{\circ}$)

a—dickite with pyrophyllite (PrI); b—dickite with illite (III);
c—dickite with different division degrees (2θ in $19^{\circ} \sim 24^{\circ}$ and $34^{\circ} \sim 40^{\circ}$)

2.2 内含物特征分析

2.2.1 宝石显微镜及扫描电子显微镜下观察

用宝石显微镜观察了水坑石和高山石。在透射光下观察样品的手标本,水坑石透明度一般较好,多呈半透明或微透明,最常见的内含物有两种,一种为暗色不透明颗粒状矿物包裹体,另一种是呈团絮状、网脉状的“萝卜纹”。暗色颗粒状矿物包裹体或随机分散于基质内,或聚集成团状,或沿网脉状的萝卜纹分布,放大观察可见萝卜纹内的黑色物质即为颗粒

状的暗色内含物聚集所致。颗粒状暗色内含物在白色样品内多见,而黄色样品中则较少见到。在反射光下观察样品薄片,萝卜纹一般呈白色,暗色颗粒状矿物包裹体表面可见金属光泽,有的呈较规则的多边形状,自形程度较好,有的则为它形。暗色颗粒状矿物的粒径大小变化范围较大,粒径小者仅 $20 \sim 30 \mu\text{m}$,粒径大者可达 $500 \mu\text{m}$ 以上。图5a~c为萝卜纹和暗色颗粒状矿物在宝石显微镜下的照片。

进一步采用环境扫描电子显微镜对这两种内含物的微形貌特征进行了观察。由于萝卜纹一般位于样品内部,难以在随机敲打形成的新鲜断口面上出露,因此将萝卜纹人工抛磨至样品表面,这可能会导致矿物的天然晶形有所损失。在扫描电镜下可以观察到萝卜纹处与样品基质处的衬度不同,显示其成分有区别。高山石样品GS-1表面经抛磨相对较少,矿物颗粒的天然微形貌保留较为完整,其表面的萝卜纹在扫描电镜下显示由细小的矿物颗粒组成,粒径与基质处的矿物颗粒相比明显更小,这些矿物颗粒呈小片状,不定向排列(图6a)。坑头石样品KT-4表面因抛磨的原因矿物颗粒感已经不明显,但与基质相比,萝卜纹表面更加平整圆滑(图6b)。具金属光泽的暗色不透明杂质颗粒呈自形和它形两种形态存在于地开石基质中。图6c~d为样品KT-11中呈自形和它形的杂质矿物颗粒在扫描电镜下的形态,这些杂质矿物颗粒与基质的衬度有明显差异,均以镶嵌状存在于基质中。

2.2.2 激光拉曼光谱测试

激光拉曼光谱可用于样品微区成分的测试,因此适用于测试内含物的成分。测试萝卜纹位置得到的拉曼谱图中出现了 $961, 1022 \text{ cm}^{-1}$ 两个较强的拉曼位移峰,这是硫磷铝锶石的拉曼特征峰(Frost and Palmer, 2011),样品KT-4与KT-6中所测得的硫磷铝锶石的拉曼特征峰较强(图7a)。对暗色不透明颗粒状杂质矿物进行测试所得到的拉曼谱图显示 $337, 372, 434 \text{ cm}^{-1}$ 拉曼位移峰,与黄铁矿的拉曼特征峰一致(贾建业, 1996),说明该矿物为黄铁矿。所有样品中均检测到了黄铁矿的存在,图7b列出了峰强度较高的几个样品的拉曼谱图。

2.3 微量元素含量分析

2.3.1 微量元素含量多元统计判别分析

对水坑石样品和高山石样品的微量元素含量进行了测试,田黄的微量元素含量引用自刘云贵(2013)的测试数据。

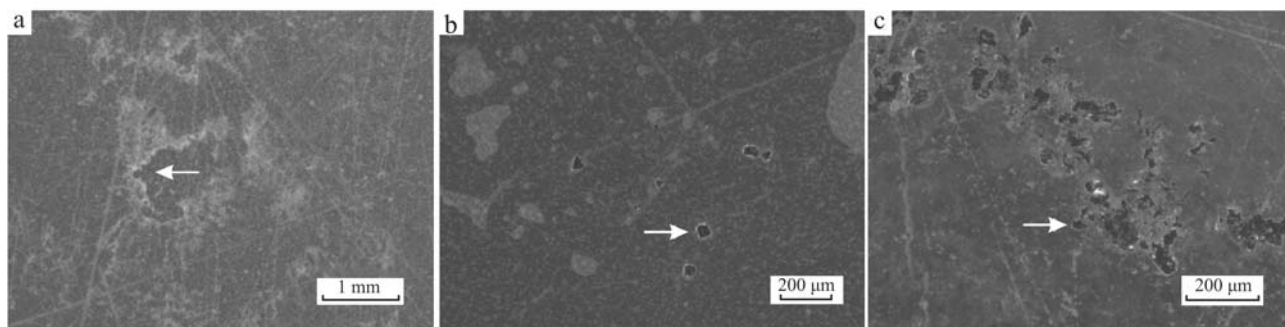


图5 宝石显微镜下样品内含物照片

Fig. 5 Inclusions in samples under the gemological microscope

a—萝卜纹(白色箭头所指); b—自形暗色颗粒状矿物(白色箭头所指); c—它形暗色颗粒状矿物(白色箭头所指)
 a—turnip veins (indicated by white arrows); b—euhedral dark granular minerals (indicated by white arrows); c—anhedral dark granular minerals (indicated by white arrows)

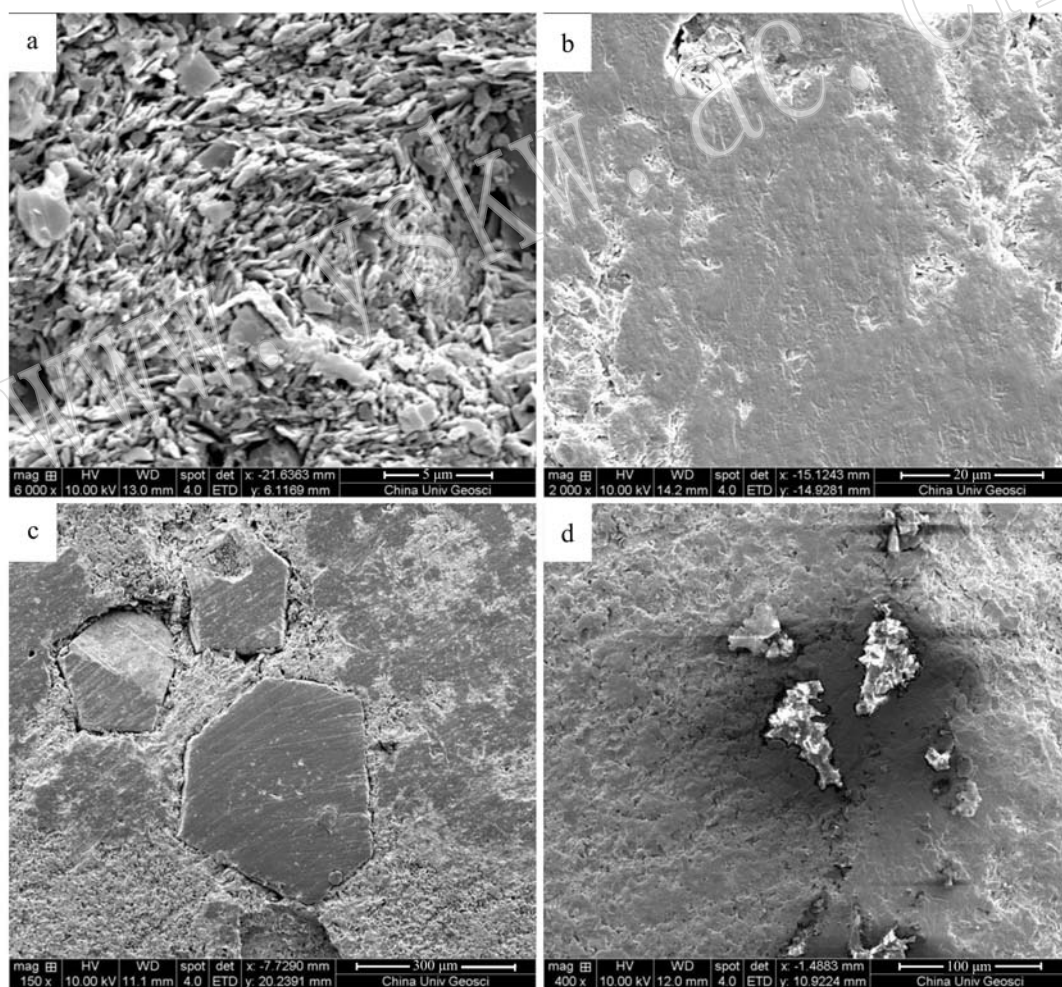


图6 样品扫描电镜下图片

Fig. 6 SEM images of the samples

a—GS-1 中的萝卜纹; b—KT-4 中的萝卜纹; c—KT-11 中的暗色自形颗粒状矿物; d—KT-11 中的暗色它形颗粒状矿物
 a—turnip vein in GS-1; b—turnip vein in KT-4; c—euhedral dark granular inclusions in KT-11; d—anhedral dark granular inclusions in KT-11

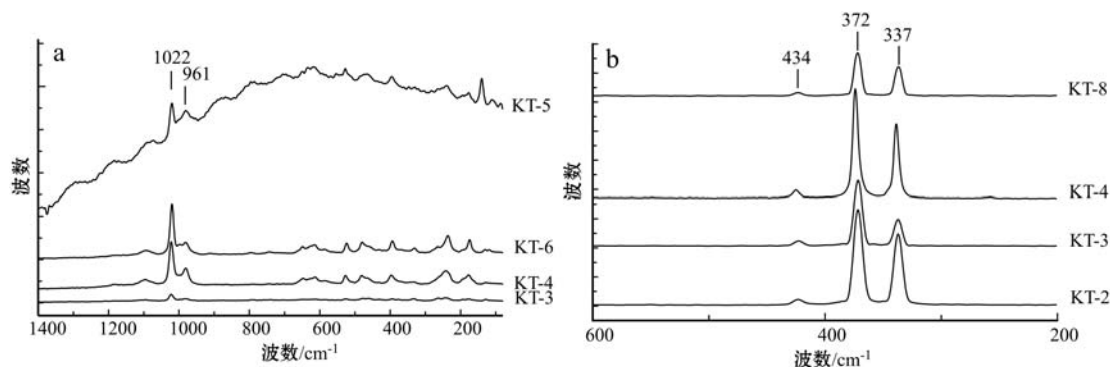


图7 样品的拉曼光谱图

Fig. 7 Raman spectrum peaks of the samples

a—萝卜纹显示硫磷铝锆石的拉曼特征峰；b—暗色颗粒状杂质矿物显示黄铁矿的拉曼特征峰

a—turnip vein showing Raman characteristic peaks of svanbergite; b—dark granular inclusions showing Raman characteristic peaks of pyrite

高山石和水坑石的差异主要在于 B、Tm、Yb、Lu 几种元素,从 Tm-B、Yb-B、Lu-B 散点图上可以看出(图 8a~c),高山石中大部分样品的 B 元素含量高于水坑石,而水坑石中大部分样品的 Tm、Yb、Lu 几种元素含量高于高山石。虽然这几种元素含量有所差异但这种差异并没有明显到能将二者完全分开,有部分数据重叠。

田黄的微量元素含量则与前面两者存在较大的差异,这主要是因为田黄所处的生长环境为次生环境,其中的微量元素与原生环境有较大的区别。田黄中 Be、B、Na、Mg、Al、Si、K、Ca、Ti、V、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Rb、Cs、Ba 这些元素相比于高山石和水坑石,其含量变化较大,如田黄中大部分样品的 Na、K 元素含量高于水坑石(图 8d)。

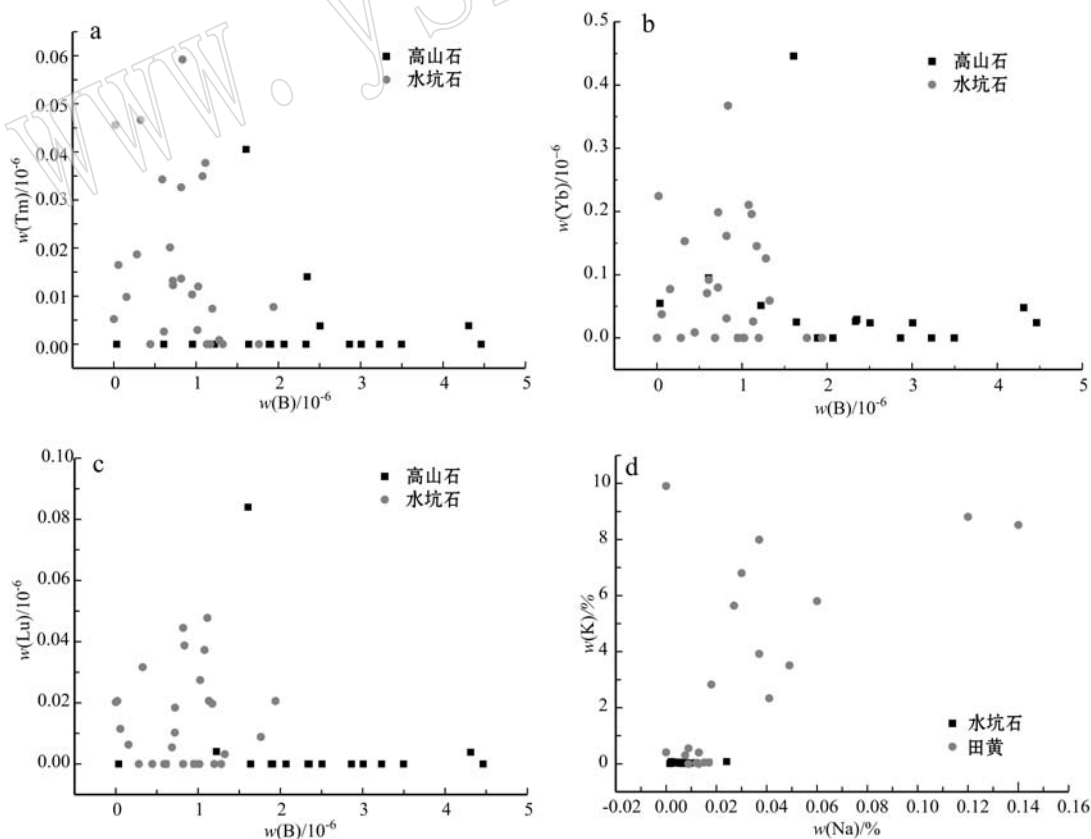


图8 高山石、水坑石、田黄中不同微量元素散点图

Fig. 8 Plots of different trace elements in Gaoshan Stone, Shuikeng Stone and Tianhuang Stone

本文使用了多元统计分析中判别分析的手法对3个品种寿山石进行了区分。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。判别分析方法在处理问题时,一般需要给出判别函数以衡量未知样本与各已知组别的接近程度的指标,同时也指定一种判别准则以判定该未知样本的归属。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,还要用回代估计法或交叉确认估计法估计误判率。

本文使用 SPSS 软件对数据进行判别分析,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。一般情况下只有当判别准则中变量的显著性低于 0.05 时(发生概率低于 0.05 的事件为小概率事件,可认为不会发生),该变量对于此判别准则才是有意义的(向东进等,2005)。

将高山石、水坑石、田黄的微量元素含量数据录入 SPSS 软件中,高山石为变量组 1,水坑石为变量组 2,田黄为变量组 3。选择显著性低于 0.05 的 18 个元素为变量(Be、B、Na、Mg、Al、Si、K、Ca、Sc、V、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Rb、Cs、Ba),这些元素与前文中提到的田黄和另外两类样品之间存在较大差异的那些元素的基本相符,进行判别分析。

判别分析的回代验证和交叉验证结果见表 1、表 2。在回代验证中有两个高山石样品被误判为了水坑石,判别正确率为 96.9%。而交叉确认估计的判

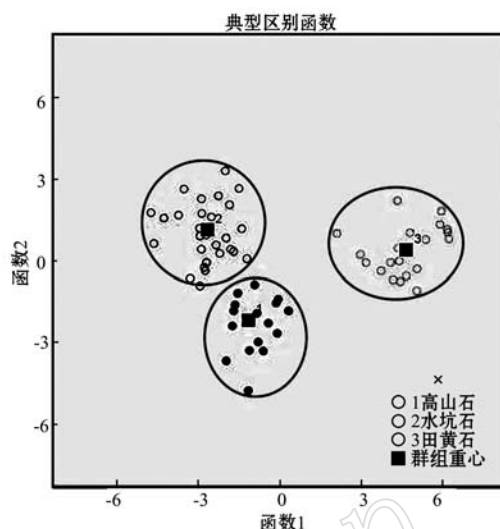


图9 高山石、水坑石、田黄3类样品的判别投影分布图

Fig. 9 Discrimination plots of Gaoshan Stone, Shuikeng Stone and Tianhuang Stone

别正确率为 90.8%, 2 个高山石样品和 4 个田黄样品在交叉确认估计中出现了误判。图 9 为 3 个类别样品的分布图,从图中可以看出,组 1(高山石)和组 2(水坑石)的重心距离较近,略有重叠,组 1 中有 2 个样品落在了组 2 范围内,组 3(田黄)与另外两组分离较好。

判别分析的结果比较直观地给出了通过微量元素含量区分高山石、水坑石、田黄的方法。由于交叉确认法对于估计真实误判率较为准确(正确率为 90.8%),因此可用该方法对未知样本进行品种及产区判别。

2.3.2 稀土元素含量特征分析

根据 LA-CP-MS 测试所得的微量元素含量数据对水坑石、高山石和田黄的稀土元素特征进行了分析,根据测试数据分别计算了高山石、水坑石、田黄的 LREE/HREE、 $(La/Sm)_N$ 、 $(Gd/Yb)_N$, 列于表 3。水坑石、高山石、田黄中的稀土元素(REE)经球粒陨石标准化后的配分曲线分布形态见图 10a ~ c(用于标准化的球粒陨石 REE 数据来自 Boynton, 1984)。某些样品中的 REE 元素由于含量很低或不存在,导致 LA-CP-MS 未能测出。当未测出的稀土元素在两个以上时,将严重影响 REE 配分曲线的完整性,并影响稀土元素成分进行比较分析,这样的样品没有出现在图 10 中参与分析。

从 LREE/HREE 值来看,高山石、水坑石、田黄 3 类样品中大多数样品均反映出轻稀土元素富集而

表 1 回代验证分类结果

Table 1 Classification of back substitution validation

		预测的样本类别			总计
		组 1	组 2	组 3	
样本实际类别	组 1	16	2	0	18
	组 2	0	27	0	27
	组 3	0	0	20	20

表 2 交叉验证分类结果

Table 2 Classification results of leave-one-out cross validation

		预测的样本类别			总计
		组 1	组 2	组 3	
样本实际类别	组 1	16	2	0	18
	组 2	0	27	0	27
	组 3	3	1	16	20

表3 高山石、水坑石和田黄的某些稀土元素计算结果

Table 3 Representative rare earth element composition of Gaoshan Stone, Shuikeng Stone and Tianhuang Stone

样号	Σ LREE	Σ HREE	Σ LREE/ Σ HREE	(La/Sm) _N	(Gd/Yb) _N
GS-A1-1	5.866 0	0.279 7	20.975 8	12.067 3	5.739 0
GS-A1-2	32.586 3	2.458 4	13.254 9	10.646 2	1.112 0
GS-A1-3	11.819 4	0.480 6	24.593 0	13.679 2	9.643 6
GS-A3-1	5.522 7	0.062 6	88.181 0	21.495 9	0
GS-A3-2	0.248 8	0.093 5	2.662 1	1.286 6	—
GS-A3-3	0.038 5	—	—	—	—
GS-B1-1	0.095 0	—	—	—	—
GS-B1-2	812.675 3	4.103 6	198.037 2	96.360 6	—
GS-B1-3	3.860 1	0.062 8	61.482 2	—	—
GS-B2-1	0.391 4	0.024 0	16.274 0	—	—
GS-B2-2	1 090.474 4	11.062 1	98.577 2	21.217 3	83.011 1
GS-B2-3	0.944 0	0.051 5	18.327 0	—	—
GS-C2-1	0.923 7	0.083 1	11.113 6	4.315 4	1.968 3
GS-C2-2	0.362 7	0.134 7	2.692 2	—	1.958 4
GS-C2-3	60.388 0	0.744 0	81.165 7	22.060 4	9.255 6
GS-C4-1	180.067 0	2.094 8	85.960 6	27.251 4	23.264 7
GS-C4-2	510.487 3	6.211 1	82.189 4	20.840 0	70.888 5
GS-C4-3	0.679 8	0.138 9	4.893 0	3.551 1	1.919 2
KT-21-1	0.306 7	0.261 5	1.172 8	—	—
KT-21-2	0.179 0	0.256 0	0.699 0	—	—
KT-21-3	1.806 6	0.111 1	16.262 3	4.865 8	—
KT-22-1	1.219 1	0.399 3	3.053 3	9.463 2	—
KT-22-2	1.586 2	0.091 1	17.404 6	0.807 5	—
KT-22-1	1.628 4	0.231 0	7.050 0	0.654 8	—
KT-23-1	1.688 7	0.186 2	9.068 8	—	—
KT-23-2	7.335 5	0.156 8	46.793 2	9.799 4	—
KT-23-3	3.067 1	0.338 8	9.052 9	3.119 0	20.246 6
KT-24-1	3.229 9	0.474 1	6.813 1	1.966 9	3.207 2
KT-24-2	5.069 1	0.426 7	11.880 0	1.890 9	0.298 1
KT-24-3	1.919 0	0.319 9	5.998 7	—	2.049 4
KT-25-1	1.250 3	0.153 4	8.152 4	—	—
KT-25-2	1.242 7	0.296 2	4.195 8	0.903 8	—
KT-25-3	1.099 4	0.076 3	14.416 8	1.173 3	—
KT-26-1	8.073 4	0.368 2	21.925 6	5.978 3	0.544 9
KT-26-2	1.587 6	0.051 1	31.046 8	0.519 1	—
KT-26-3	1.743 0	0.129 8	13.433 1	0.411 3	—
KT-27-1	1 281.635 0	15.012 8	85.369 5	18.646 3	48.962 8
KT-27-2	3 839.644 9	38.918 4	98.658 8	22.285 7	179.346 7
KT-27-3	149.136 9	2.763 5	53.965 9	30.566 0	8.248 3
KT-28-1	1.540 2	0.359 7	4.281 4	0.656 0	—
KT-28-2	14.429 3	0.045 6	316.521 6	33.652 8	—
KT-28-3	84.380 2	0.881 6	95.714 8	84.036 1	2.439 6
KT-29-1	0.740 7	0.448 8	1.650 40	1.368 3	—
KT-29-2	26.100 3	0.532 9	48.977 2	7.094 9	10.868 7
KT-29-3	1 850.202 4	19.436 0	95.194 5	10.050 1	34.146 4
TH1-1	27.971 6	0.608 7	45.956 0	15.469 8	11.490 3
TH1-2	178.480 6	2.248 6	79.373 1	21.953 2	52.984 4
TH2-1	192.982 7	1.805 8	106.868 5	110.748 6	16.925 9
TH2-2	60.051 4	0.613 1	97.947 6	84.780 8	2.364 6
TH4-1	3 291.876 8	42.088 3	78.213 5	99.210 4	—
TH4-2	54.909 5	0.351	156.445 6	48.365 3	—
TH4-3	143.645 2	2.716 9	52.871 4	62.215 3	—
TH7-1	215.735 4	3.977 6	54.237 1	92.274 7	—
TH7-2	51.319 1	0.740 1	69.345 2	60.269 5	2.633 9
TH7-3	271.361 0	2.986 8	90.854 7	188.540 8	—
TH8-1	924.178 7	18.850 4	49.027 1	21.480 5	35.904 9
TH8-2	1.153 6	0.119 4	9.658 9	—	—
TH9-1	4.202 5	0.301 9	13.920 0	—	3.047 6
TH9-2	515.478 1	4.958 1	103.967 3	63.706 5	39.814 7
TH10-1	68.589 4	0.887 7	77.264 1	49.329 1	—
TH10-2	49.754 5	0.544 6	91.356 7	29.202 1	—
TH11-1	284.516 6	11.022 6	25.812 0	8.971 3	122.244 6
TH11-2	442.084 4	30.596 4	14.448 9	9.432 1	5.268 5
TH12-1	300.535 9	2.687 3	111.836 9	107.070 8	12.729 8
TH12-2	20.409 1	0.093 5	218.215 5	—	—

注: GS—高山石, KT—水坑石, TH—田黄。

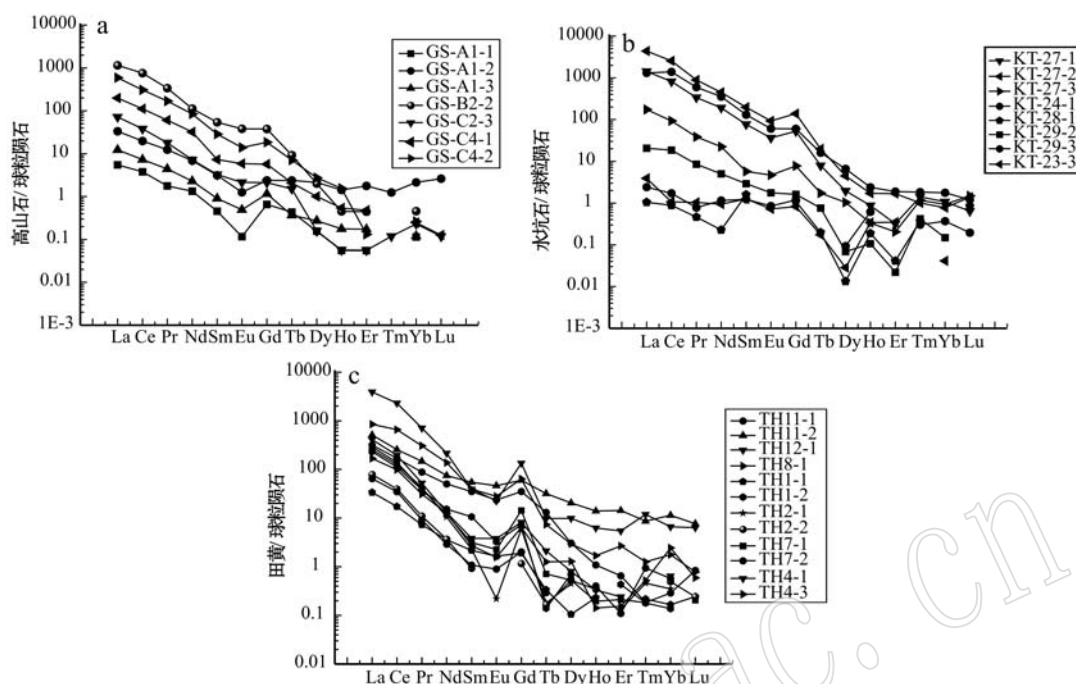


图 10 样品的 REE 配分图(标准化球粒陨石 REE 数据来自 Boynton, 1984)

Fig. 10 Chondrite-normalized REE patterns (standardized chondrite REE data after Boynton, 1984)

重稀土元素亏损,但水坑石中轻、重稀土元素富集程度不如高山石和田黄,甚至出现个别样品中轻稀土元素亏损的情况。这说明富水环境使原本富集的轻稀土元素发生了明显的迁移。而重稀土元素迁移不明显。从 $(La/Sm)_N$ 值来看,高山石样品和田黄样品的 $(La/Sm)_N$ 值均较大,说明其轻稀土元素分馏明显;而水坑石中由于轻稀土元素的大量流失,导致 $(La/Sm)_N$ 值随样品不同变化相对较小,多个样品 $(La/Sm)_N$ 小于1,说明其轻稀土元素分馏不明显。从 $(Gd/Yb)_N$ 值来看,不同样品的 $(Gd/Yb)_N$ 值差异较大,说明重稀土元素的分馏情况随样品不同变化较大。但相对来说田黄中的重稀土元素分馏要比另外二者明显。

在高山石样品的 REE 配分图(图 10a)中,大部分样品的配分曲线大致相同,呈明显右倾形,轻稀土元素富集程度明显高于重稀土元素。田黄的 REE 配分图(图 10c)也呈明显右倾形,LREE 较 HREE 富集;根据刘云贵的研究,田黄样品石皮中的 LREE 含量较石肉中大幅降低,这是因为 LREE 在表生酸性风化作用过程中从粘土矿物中迁移了出来(刘云贵, 2013)。高山石、水坑石、田黄的 REE 配分图中均可见较明显的 Gd 正异常,这是因为 Gd 元素的 4f 电子层的半满,不易失去电子,因而更稳定,在热液成矿

时不易被带走(胡古月等,2011)。

由于水坑石的生长环境中有地下水的存在,因此轻稀土元素可能随地下水的流动而发生了迁移。高山石中有 66.7% 的稀土元素的球粒陨石值均小于 12,水坑石中有 81.5% 的稀土元素的球粒陨石值均小于 12,田坑石中有 15% 的稀土元素的球粒陨石值小于 12。因此,在水坑石的 REE 配分图(图 10b)中,可见多个样品出现 LREE、HREE 含量较均一的情况,即轻稀土元素在水坑石中的富集程度要低于高山石。

3 讨论

3.1 寿山水坑石内含物成因探讨

寿山水坑石中常见两种内含物,萝卜纹和暗色颗粒状杂质,萝卜纹的主要矿物成分为硫磷铝锶石,暗色颗粒状杂质则为黄铁矿。

硫磷铝锶石成矿温度为 300℃ 左右,形成于火山热液蚀变作用中期(Franchini *et al.*, 2011),地开石形成于后期低温充填型矿脉中,成矿温度为 127 ~ 128℃ 左右(高天钧等,1997)。在水坑石形成过程中,硫磷铝锶石应先于地开石结晶形成,被包裹在后期低温热液作用结晶形成的地开石基质之中。由于

硫磷铝锆石的矿物颗粒大小、形态以及光学性质(如对光的折射作用)等与地开石基质有区别,因此可知硫磷铝锆石(萝卜纹)与地开石(基质)集合体形貌和外观特征具有差别,其在基质中呈现网脉状、团絮状的“萝卜纹”形态。

水坑石原生矿和高山石围岩可见强烈黄铁矿化(高天钧等,1997)。接触交代矿床中,黄铁矿形成于热液作用后期阶段。黄铁矿的结晶温度为 250 ~ 400℃,温度越高黄铁矿越易形成完好的晶形(寇大明等,2010)。地开石成矿温度为 127 ~ 128℃左右,该温度远低于黄铁矿的成矿温度(寇大明等,2010),因此热液成矿过程中黄铁矿先于地开石结晶形成。在热液与围岩发生变质作用后,当热液温度仍较高(400℃左右)时结晶形成的黄铁矿自形程度较高,随着热液温度降低,黄铁矿自形程度也降低,形成它形黄铁矿。这两种形态的黄铁矿均在地开石结晶前形成。当热液温度降低到 130℃以下,热液与围岩发生高岭石化,从而先形成的黄铁矿被包裹在地开石中。黄铁矿在原生水坑石和高山石中大量存在,说明成矿环境为还原环境,黄铁矿中的 Fe^{2+} 离子通常没有进入到地开石晶格中,因此水坑石大部分为白色品种,不具氧化特征,不存在由氧化铁(Fe^{3+})致色的红色品种。水坑石中部分次生样品的颜色为黄色或淡黄色,这些样品中则少见黄铁矿包裹体,说明次生矿可能经历了一定的后期氧化作用,黄铁矿中的 Fe^{2+} 进入了晶格中并被氧化为了 Fe^{3+} ,导致了部分次生水坑石的黄色外观。

3.2 寿山水坑石的产地鉴别

寿山水坑石、高山石的矿物成分均以地开石为主。水坑石内常见副矿物珍珠陶石。田黄除地开石质外,还包括珍珠陶石质和伊利石质,可为单一矿物组成或以一种为主要矿物成分,另外一种或者两种作为副矿物存在(刘云贵,2013)。因此,当测试到的主要矿物成分为珍珠陶石或伊利石时,该图章石为水坑石的可能性很小。

当所测图章石矿物成分为地开石时,微量元素成分特征可用于区分水坑石、高山石和田黄中的相似个体。在利用微量元素特征鉴别不同产地的图章石方面已有人进行过研究,如老挝田黄中 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,可用于鉴别二者(徐文静等,2016)。前人所做的研究中,需要进行鉴别的图章石品种的产地在地域上相隔远,成矿环境上差别很大,因此运

用几种微量元素成分的差别就可以进行产地区分。而本文所要区分的 3 个品种的寿山石的矿区距离比较近,是相同成矿期在同一矿区形成的矿石,三者的差别在于后期的形成环境上,因此采用微量元素特征进行区分的难度相比前人的研究更大。

高山石和水坑石可以从 $\text{Tm}-\text{B}$ 、 $\text{Yb}-\text{B}$ 、 $\text{Lu}-\text{B}$ 投点图上进行初步鉴别。高山石中大部分样品的 B 元素含量高于水坑石,而水坑石中大部分样品的 Tm 、 Yb 、 Lu 几种元素含量高于高山石。水坑石与田黄可以从 $\text{K}-\text{Na}$ 投点图上进行初步鉴别。水坑石的 K 含量基本为零,Na 含量低,而田黄 K、Na 含量通常较高,这可能与田黄中含有伊利石成分有关。

高山石、水坑石和田黄 3 个品种虽然在部分微量元素的含量上有区别,但是并不能依靠这些微量元素的二维投点图完全区分开,因此本文采用了多元统计中判别分析的方法,该方法通过微量元素含量的差异将样品投影到由判别函数建立的平面内使得不同类别的样品尽可能分开,而同类样品聚集在一起,对高山石、水坑石和田黄起到了一定的分类效果。本文选择了 Be、B、Na、Mg 等 18 个元素变量(这些变量的显著性均低于 0.05)建立了高山石(y_1)、水坑石(y_2)和田黄(y_3)的分类函数,该函数对未知样品类别的回代验证判断正确率估计值为 96.9%,交叉确认估计的判断正确率估计值为 90.8%。判别分析的结果比较直观地给出了通过微量元素含量区分高山石、水坑石、田黄的方法,在鉴别外观相似的高山石、水坑石和田黄方面有一定的效果,对未知样品进行判别的结果可作参考,但不能完全作为鉴别依据。

水坑石在稀土元素特征上与高山石有较明显的区别。高山中轻、重稀土元素分馏明显,轻稀土元素富集。而水坑石由于生长环境中常年有地下水的存在,轻稀土元素随地下水发生了明显迁移,因此水坑石中轻稀土元素富集程度不高,轻、重稀土元素分馏不明显,且轻稀土元素内部的分馏也不明显。因此稀土元素含量特征可作为鉴别水坑石和高山石的依据之一。

4 结论

(1) 水坑石的主要矿物成分为地开石,部分样品中含少量珍珠陶石、叶腊石和伊利石。其中地开石有序度不高,且含有高岭石族矿物中的其他多型

矿物,如珍珠陶石。

(2) 宝石显微镜下观察到水坑石内有两种内含物,呈网脉状、团絮状的萝卜纹和具金属光泽的暗色不透明的细小颗粒。激光拉曼光谱测试显示萝卜纹的矿物成分为硫磷铝锶石,暗色颗粒状内含物为黄铁矿。硫磷铝锶石和黄铁矿的结晶温度均高于地开石,为原生包裹体。黄铁矿的大量存在指示了水坑石的成矿环境为还原环境。

(3) 由于产出环境的差异,高山石、水坑石和田黄在微量元素含量上有所区别,采用判别分析将三类样品投影到由判别函数建立的平面内,可有效将它们进行品种鉴别。高山石-水坑石-田黄的分类函数对未知样品进行判别的正确率估计值为90.8%。

(4) 高山石-水坑石-田黄稀土元素分馏现象不同。水坑石中轻、重稀土元素分馏不明显,而高山石和田黄则表现出明显的轻、重稀土元素分馏,且轻稀土元素富集的特征。稀土元素分析可作为品种鉴别的依据之一。

致谢: 本次研究前期的样品采集过程中得到了福州金玉满堂珠宝行姚春茂先生的大力帮助,在此对姚先生表示衷心感谢!

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(1): 50 ~ 60.
- Boynton W V. 1984. Cosmochemistry of the rare earth elements: meteorite studies[A]. Henderson P. *Rare Earth Element Geochemistry* [C]. Elsevier, Amsterdam, 63 ~ 114.
- Chen Tao, Tang Liangliang, Lu Wei, *et al.* 2008. Study on colour causing of peach blossom stone from Gao Mountain, Shoushan County, Fujian Province[J]. *Journal of Gems and Gemmology*, 10(3): 1 ~ 4 (in Chinese with English abstract).
- Franchini M, Impicini A, Lentz D, *et al.* 2011. Porphyry to epithermal transition in the Agua Rica Polymetallic Deposit, Catamarca, Argentina: An integrated petrologic analysis of ore and alteration parageneses [J]. *Ore Geology Reviews*, 41(1): 49 ~ 74.
- Frost R L and Palmer S J. 2011. Molecular structure of the mineral svanbergite $\text{SrAl}_3(\text{PO}_4, \text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ —A vibrational spectroscopic study [J]. *Journal of Molecular Structure*, 994 (1): 232 ~ 237.
- Gao Tianjun, Zhang Zhiliang and Liu Zhixun. 1997. The minerogenic conditions and prospects for mineral exploration of the shoushan stone (agalmatolite) in Fujian Province[J]. *Geology of Fujian*, 16(3): 110 ~ 131 (in Chinese with English abstract).
- Han Wen, Hong Hanlie, Chen Tao, *et al.* 2012. Mineralogical characteristics of “Yueweizi” (purple larderite) from Shoushan County, Fujian Province[J]. *Journal of Gems and Gemmology*, 14(2): 8 ~ 12 (in Chinese with English abstract).
- Han Xiuling and Chen Kaihui. 1982. Study of infrared absorption spectra on the kaolinite-halloysite evolutionary series[J]. *Scientia Geologica Sinica*, 1(1): 71 ~ 79 (in Chinese with English abstract).
- Hinckley D N. 1962. Variability in “crystallinity” values among the kaolin deposits of the coastal plain of georgia and South Carolina[J]. *Clays and Clay Minerals*, 11(1): 229 ~ 235.
- Hu Guyue, Zeng Lingsen, Gao Li'e, *et al.* 2011. Lanthanide kinked shape, similar to tetrad effect, observed in sub-volcanic rocks from Qiaga, Southern Tibet, China[J]. *Geological Bulletin of China*, 30 (1): 82 ~ 92 (in Chinese with English abstract).
- Jia Jianye. 1996. Application of laser raman spectra of pyrite in gold deposit evaluation[J]. *Northwestern Geology*, 17(3): 66 ~ 72 (in Chinese).
- Kou Daming, Huang Fei, Yang Dayong, *et al.* 2010. Temperature influence on pyrite crystallization growth under conditions of thermal-sulfurization[J]. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 40 (1): 104 ~ 108 (in Chinese with English abstract).
- 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).
- Liu Yungui. 2013. Study on gemmology and mineralogy of tianhuang Stone[D]. Wuhan: China University of Geosciences (Wuhan) (in Chinese with English abstract).
- Liu Yungui and Chen Tao. 2012. Infrared and raman spectra study on tianhuang[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 32(8): 2 143 ~ 2 146 (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).
- Xiang Dongjin, Li Hongwei and Liu Xiaoya. 2005. Applied Multivariate Statistical Analysis[M]. Wuhan: China University of Geosciences Press, 72 (in Chinese).
- Xiao Shan and Chen Tao. 2012. Gemmological and mineralogical study on qijiang stones from Shoushan, Fujian Province[J]. *Journal of Gems and Gemmology*, 13(3): 22 ~ 28 (in Chinese with English abstract).

- 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).
- Zhang Jingyang and Chen Mengjuan. 2007. Research on the main mineral of shoushan stone from Gaoshan district[J]. *Geology of Fujian*, 26(2): 72 ~ 77 (in Chinese with English abstract).
- Zhao Shanrong. 2004. *Crystallography and Mineralogy* [M]. Beijing: Higher Education Press, 371 (in Chinese).
- 贾建业. 1996. 黄铁矿的激光拉曼谱在金矿评价中的应用[J]. *西北地质*, 17(3): 66 ~ 72.
- 寇大明, 黄菲, 杨大勇, 等. 2010. 热硫化条件下温度对黄铁矿结晶生长的影响[J]. *吉林大学学报(地球科学版)*, 40(1): 104 ~ 108.
- 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.
- 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(武汉).
- 刘云贵, 陈涛. 2012. 田黄的红外与拉曼光谱研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 32(8): 2 143 ~ 2 146.
- 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.
- 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.
- 肖珊, 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*, 13(3): 22 ~ 28.
- 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.
- 张敬阳, 陈孟娟. 2007. 高山一带寿山石的主矿物研究[J]. *福建地质*, 26(2): 72 ~ 77.
- 赵珊茸. 2004. *结晶学及矿物学* [M]. 北京: 高等教育出版社, 371.
- 陈涛, 唐亮亮, 鲁纬, 等. 2008. 福建寿山高山桃花石的颜色成因研究[J]. *宝石和宝石学杂志*, 10(3): 1 ~ 4.
- 高天钧, 张智亮, 刘志逊. 1997. 寿山石成矿地质条件及找矿前景[J]. *福建地质*, 16(3): 110 ~ 131.
- 韩文, 洪汉烈, 陈涛, 等. 2012. 福建寿山石“月尾紫”的矿物学特征研究[J]. *宝石和宝石学杂志*, 14(2): 8 ~ 12.
- 韩秀伶, 陈开惠. 1982. 高岭石-多水高岭石演化系列的红外吸收光谱研究[J]. *地质科学*, 1(1): 71 ~ 79.
- 胡古月, 曾令森, 高利娥, 等. 2011. 藏南隆子地区恰嘎流纹质次火山岩稀土元素类似四分组效应[J]. *地质通报*, 30(1): 82 ~ 92.