

昌化地开石次生矿风化层矿物学特征

王 含¹, 周征宇^{1,2,3}, 郭恺鹏¹, 赖 萌¹, 张灵敏⁴

(1. 同济大学 海洋与地球科学学院, 上海 200092; 2. 同济大学 宝石及工艺材料实验室, 上海 200092;
3. 上海宝石及材料工艺工程技术研究中心, 上海 200092; 4. 同济大学 海洋地质国家重点实验室, 上海 200092)

摘 要: 运用 FTIR、SEM 和 EDS 等分析方法对浙江昌化地开石次生矿中俗称“昌化田黄”的风化层矿物组成、微观形貌及化学成分变化进行了系统研究, 结果表明, 风化层的主要矿物组成为高岭石族矿物, 含有铁质及钙镁质副矿物。与未风化新鲜层相比, 风化层的组成矿物因溶蚀作用及颗粒间隙铁质矿物充填作用连结成片, 晶体边界模糊不清。部分样品风化层表面附着 Fe、Mn 质矿物, Fe、Ca 等元素含量普遍高于未风化层。风化表层与未风化新鲜层显微结构显示出明显的差异, 沿风化剖面由表及里 Fe、Ca 元素含量逐渐降低, 二者为“昌化田黄”经历次生风化作用的显著表征。而次生风化层中石英矿物的出现以及含 Mn 质矿物的表层附着, 可为“昌化田黄”与寿山田黄的产地鉴别提供依据。

关键词: 昌化; 地开石; 次生矿; 风化层; 矿物学

中图分类号: P575; P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2019)03-0410-07

Mineralogical characteristics of the weathered layer of Changhua secondary dickite stone

WANG Han¹, ZHOU Zheng-yu^{1,2,3}, GUO Kai-peng¹, LAI Meng¹ and ZHANG Ling-min⁴

(1. School of Ocean and Earth Science, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Laboratory of Gem and Technological Materials, Tongji University, Shanghai 200092, China; 3. Shanghai Engineering & Technology Research Center of Gem and Materials Technology, Shanghai 200092, China; 4. State Key Laboratory of Marine Geology, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Using FTIR, SEM and EDS, the authors systematically studied the mineral composition, micro-characteristics and the variation of chemical composition of the weathered layer of Changhua secondary dickite stone, which is usually called Changhua Tianhuang. The result indicates that the main mineral composition of the weathered layer is kaolinite-group minerals, consisting of some Fe, Ca, Mg-bearing accessory minerals. Compared with those of the inner layer, the mineral crystals of the surface weathered layer have a blurred boundary and shape, due to the dissolution and the filling of Fe-bearing minerals. The difference of micro-characteristics between inner and surface layer as well as the decreasing of Fe, Ca from weathered layer to unweathered layer demonstrates the weathered progress of the Changhua secondary dickite stone. The appearance of quartz in the weathered layer and the attachment of the Mn-bearing mineral can help identify the origin of Changhua and Shoushan Tianhuang stone.

Key words: Changhua; dickite; accessory mineral; weathered layer; mineralogy

收稿日期: 2017-06-13; 接受日期: 2019-03-04; 编辑: 郝艳丽

基金项目: 上海市科委专项基金(15DZ2283200, 12DZ2251100); 同济大学中央高校基本科研业务费(20160607)

作者简介: 王 含(1994-), 女, 硕士研究生, 主要从事宝石矿物学研究, E-mail: wanghan9481@163.com; 通讯作者: 周征宇(1978-), 男, 讲师, 主要从事宝石矿物学研究, E-mail: 06058@tongji.edu.cn。

Fund support: Shanghai Science and Technology Commission Project (15DZ2283200, 12DZ2251100); Fundamental Research Funds for the Central Universities (20160607)

浙江昌化地开石次生矿由于与寿山田黄在颜色、质地等工艺美术特征方面极其相似,被市场俗称为“昌化田黄”。上海历史博物馆馆藏的一枚清光绪书画家张辛篆刻的昌化田黄石章作品揭示,昌化地开石次生矿的开采和利用至少始于清代(钱雪雯, 2009)。20世纪80年代昌化地开石次生矿沉寂百年后被重新发现,21世纪初开始形成规模开采(姚宾谟, 2007)。随着寿山田黄资源逐渐枯竭,田黄市场热度不减反增,质地温润而适于雕刻创作的昌化地开石次生矿因而声名鹊起,但有关其定名及特征等重要的问题仍待解决。问题解决的关键在于了解昌化地开石次生矿经风化作用后产生的变化特征及其与寿山田黄在矿物组成等方面的异同,而昌化地开石次生矿经风化作用形成的次生风化层即成为突破口。目前,已有学者围绕昌化地开石次生矿的产状、块度、石形、矿物组成、化学成分及微观结构等特征开展了初步研究(钱雪雯, 2009; 王长秋等, 2010; 陈涛等, 2013),但缺乏对其次生风化层岩石矿物学

特征的针对性研究。因此,本文拟通过剖析昌化地开石次生矿风化层物质组成及显微结构等矿物学特征为上述问题的解决提供科学依据。

1 样品选择与分析

1.1 样品选择

本次实验选择代表性昌化地开石次生矿样品6块,样品照片见图1,具体特征见表1。肉眼观察发现,样品均具致密块状构造,外观呈次棱角状-次圆状,浅黄-深黄色,具蜡状光泽-油脂光泽。样品表层均具有厚薄不一的次生风化层,其中多数样品可见黑色团块状物质附着于风化层表面(图1e)。为便于分析测试,选取样品的合适部位切割厚约3 mm的小片,再对其表面进行抛光,制成一侧具有光滑平面的光片,利用折射仪测试其光滑面的折射率;采用净水称重法进行密度测试,测量3次取平均值,换算得到其密度值,结果见表1。

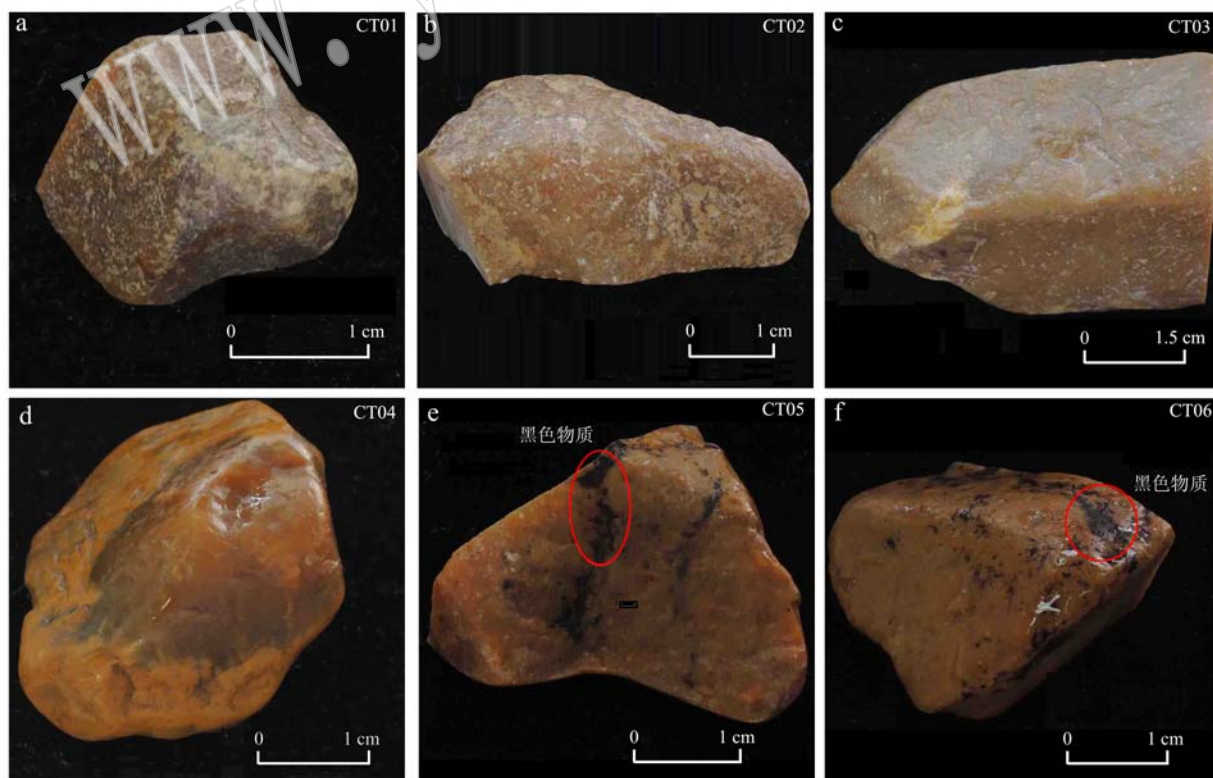


图1 昌化地开石次生矿样品照片

Fig. 1 Photos of Changhua secondary dickite stone samples

表 1 昌化地开石次生矿样品描述及常规宝石学特征

Table 1 Sample description and conventional gemological characteristics of Changhua secondary dickite stone

样品编号 测试项目	CT01	CT02	CT03	CT04	CT05	CT06
外观描述	浅黄,次圆状,风化层表面有因撞击而形成的白色凹坑,蜡状光泽,微透明。	浅黄色,次棱角状,风化层表面有因撞击而形成的白色凹坑,蜡状光泽,微透明。	黄色,次棱角状,风化层表面有因撞击而形成的白色凹坑,蜡状光泽,微透明。	风化层呈鲜黄色,新鲜层呈土黄色,次圆状,油脂光泽,半透明。	深黄色,风化层表面有黑色团状物质,次圆状,油脂光泽,微透明。	深黄色,风化层表面有黑色团状物质,次棱角状,油脂光泽,微透明。
折射率	1.562	1.559	1.556	1.561	1.563	1.559
密度(g/cm^3)	2.58	2.59	2.60	2.61	2.61	2.61

1.2 实验条件

(1) 岩石薄片分析: 选择样品纵切剖面制作成 0.03 mm 岩矿薄片,薄片覆盖风化层及新鲜层,以便于观察风化作用的影响并与未风化层进行比对。偏光显微镜下结构清晰,石英干涉色为一级灰白,盖片贴标签并鉴定。测试单位为同济大学宝石及工艺材料实验室。

(2) 红外光谱分析: 利用 TENSOR-27 型傅里叶变换红外光谱仪分析揭示昌化地开石次生矿的矿物组成特征。测试单位为同济大学宝石及工艺材料实验室。测试条件: 室温, 8 cm^{-1} 分辨率,漫反射,采用 $4\,000\sim2\,000\text{ cm}^{-1}$ 、 $2\,000\sim400\text{ cm}^{-1}$ 分段测试。

(3) X 射线衍射分析: 采用日本理学 Rigaku 公司 D/max 2550V B3 +/PC 规格型号的 X 射线粉晶衍射仪分析揭示昌化地开石次生矿的矿物组成特征。测试单位为同济大学材料测试中心实验室。测试条件: Cu 靶($\lambda = 1.540\,6\text{ nm}$),管压 40 kV,管流 100 mA,扫描范围(2θ)为 $3\sim70^\circ$,步长为 0.020° ,扫描速度为 $2^\circ/\text{min}$ 。

(4) 背散射电子图像分析: 采用 JXA-8230 型电子探针分析仪分析揭示昌化地开石次生矿风化层的微观形貌。测试单位为同济大学海洋地质国家重点实验室。测试条件: 加速电压 15 kV,电流 10 nA,工作距离 11 mm。

(5) 扫描电镜分析: 采用 Philip XL30 ESEM 型扫描电镜观察昌化地开石次生矿风化层的显微结构特征,测试单位为同济大学海洋地质国家重点实验室。测试条件: 电压 15 kV,高真空模式。

(6) 能谱分析: 采用 EDAX Phoenix 能谱仪配合扫描电镜观察进行化学元素分布特征分析,测试单位为同济大学海洋地质国家重点实验室。测试条件: 加速电压 15 kV,工作距离 11 mm,计数时间 50 s,电子束斑为 $5\text{ }\mu\text{m}$ 。

2 分析与实验结果

2.1 薄片观察结果

偏光显微镜下观察揭示,昌化地开石次生矿主要由高岭石族矿物组成,含量在 90% 以上;单偏镜下呈无色,正低突起,呈显微隐晶质结构,正交偏光镜下干涉色 I 级灰。少数样品含有石英(图 2a)及假像黄铁矿(图 2b)。次生风化层中普遍可见黄色及红褐色铁质矿物沿裂隙充填(图 2c),形成次生矿标本中的“黄筋格”和“红筋格”;镜下观察发现样品次生风化层中铁质矿物呈丝脉状浸染充填于矿物颗粒间隙(图 2d),使风化层呈黄色。

2.2 红外光谱测试结果

各样品红外光谱特征(图 3)相近,表现为高频区 $3\,700\sim3\,600\text{ cm}^{-1}$ 有 3 个比较锐的谱带; $1\,200\sim1\,000\text{ cm}^{-1}$ 有两个较宽的强吸收带; $950\sim900\text{ cm}^{-1}$ 是 1 个中等强度的锐带; $800\sim600\text{ cm}^{-1}$ 显示 3 个弱吸收, 550 cm^{-1} 以下低频区有 4 个吸收带,强度大致依次减弱,与高岭石族矿物标准吸收谱一致(闻铭等, 1989)。

高岭石族矿物有高岭石、地开石和珍珠陶石 3 种主要多型变体。不同变体的红外图谱总体相似,但各样品高频区 $3\,700$ 、 $3\,650$ 及 $3\,620\text{ cm}^{-1}$ 处 3 个谱峰相对强度显示出一定的差异性:CT02、CT04 等样品 $3\,700\text{ cm}^{-1}$ 的强度高于 $3\,620\text{ cm}^{-1}$,且中间的 $3\,650\text{ cm}^{-1}$ 微弱,显示高岭石的谱峰特征;样品 CT01 与 CT03 显示 $3\,700\text{ cm}^{-1}$ 与 $3\,620\text{ cm}^{-1}$ 强度相近,与高岭石与地开石之间的过渡型矿物谱峰特征(闻铭等, 1989; Choo and Kim, 2004; Johnston *et al.*, 2008)相符,由此说明,昌化田黄样品的主要矿物为高岭石及其与地开石之间的过渡矿物。

2.3 X 射线粉晶衍射测试结果

样品的 X 射线粉晶衍射图谱(图 4)基本相似,

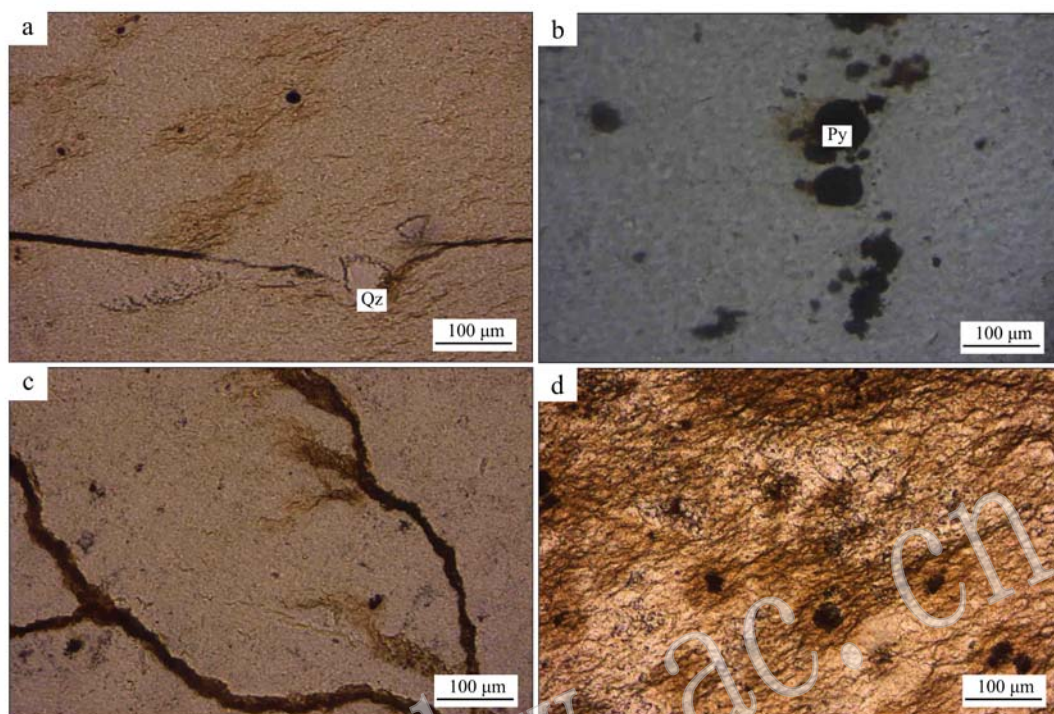


图2 昌化地开石次生矿薄片显微照片(单偏光)

Fig. 2 Photos of Changhua secondary dickite stone within thin sections (plainlight)

a—石英; b—黄铁矿假象; c—沿裂隙充填的铁质; d—沿矿物边缘浸染的铁质

a—quartz; b—pyrite pseudomorph; c—iron minerals in fissures; d—iron minerals between mineral grains

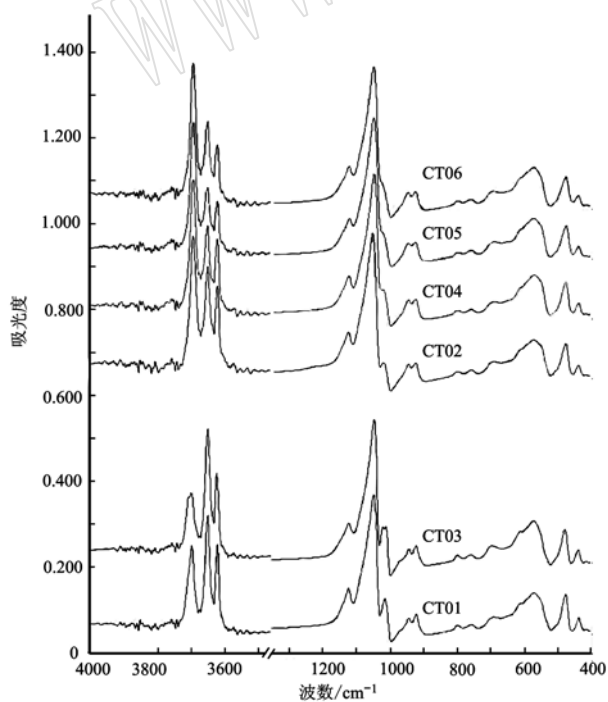


图3 昌化地开石次生矿样品红外吸收图谱

Fig. 3 FTIR of Changhua secondary dickite stone samples

分别出现的3个最强峰为 $d_{001} = 0.715 \text{ nm} \pm$ 、 $d_{002} = 0.358 \text{ nm}$ 、 $d_{003} = 0.232 \sim 0.233 \text{ nm}$,说明昌化地开石次生矿的主要矿物成分为高岭石族矿物,其中大多数为高岭石-地开石的过渡矿物。

高岭石族矿物3个多型变体的X射线粉晶衍射谱的区别表现在 2θ 角 $19^\circ \sim 24^\circ$ 间的衍射峰与 $35^\circ \sim 40^\circ$ 间的衍射峰。在 $19^\circ \sim 24^\circ$ 之间,样品CT01、CT02的X射线粉晶衍射图谱表现为分裂较好的6个衍射峰,并且有 $d = 0.395$ 、 0.379 nm 特征峰;样品CT03、CT04、CT06表现为分裂较好的5个衍射峰,有地开石 $d = 0.379 \text{ nm}$ 的特征峰,而 $d = 0.395 \text{ nm}$ 特征峰分裂不明显,可能由于地开石含量较少所致;样品CT05表现为分裂较好的3个衍射峰,并无 0.395 、 0.379 nm 的特征峰。在 $35^\circ \sim 40^\circ$ 之间样品CT01、CT02有4个较锐的衍射峰;CT03、CT04、CT05、CT06有6个衍射峰,分别以两个山字型出现,这表明样品CT01、CT02矿物组成为结晶较好,纯度较高的地开石;CT05矿物成分为高岭石;CT03、CT04、CT06主要成分为高岭石,含少量地开石。

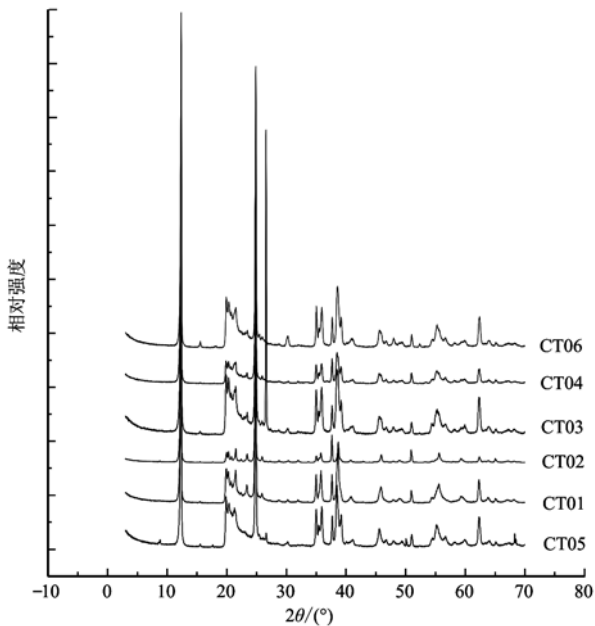


图4 昌化地开石次生矿样品X射线粉晶衍射图谱
Fig. 4 XRD of Changhua secondary dickite stone samples

2.4 背散射电子图像观察结果

将样品制成光片,利用背散射电子图像对昌化地开石次生矿的风化层-新鲜层剖面微观形貌进行观察,发现:

(1) 风化层表层晶体多见碎裂现象。层中普遍可见点状、细脉状及团块状亮域,结合能谱数据(详见下文)揭示该亮域主要为原子序数较高的铁质矿物浸染、充填裂隙及晶体颗粒边界(图5a)所致。

(2) 次生风化层与未风化新鲜层呈渐变过渡(图5b)。其中过渡层与风化层可见大量石英斑晶,即俗称的“砂钉”,而寿山田黄中未发现石英矿物的存在(陈琼,2013)。

2.5 扫描电镜观察结果

对昌化地开石次生矿样品进行自然敲击,选取具有完整次生风化层剖面的样品碎块,利用扫描电镜二次电子图像对样品自然断口进行观察,发现次生风化层表层显示出晶体颗粒边界模糊、晶形不完整、因溶蚀作用而连结成片的特点(图6a);新鲜未

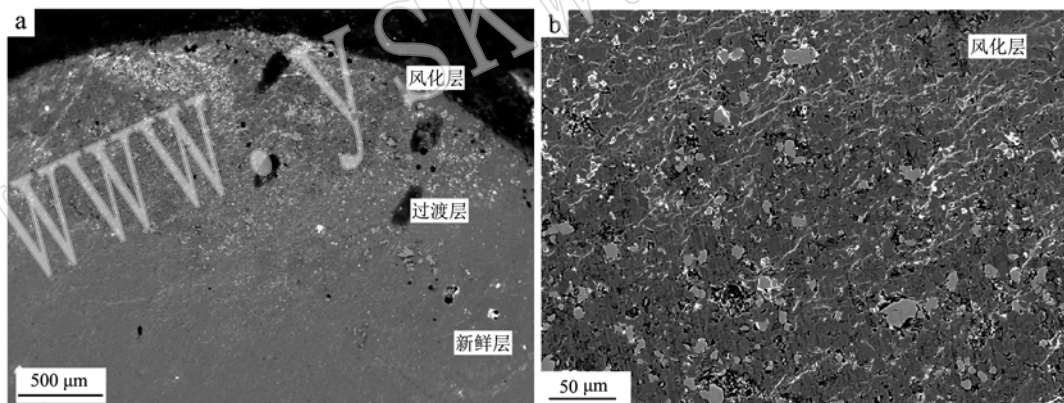


图5 昌化地开石次生矿样品背散射电子图像
Fig. 5 Backscattered electron images of Changhua secondary dickite stone samples

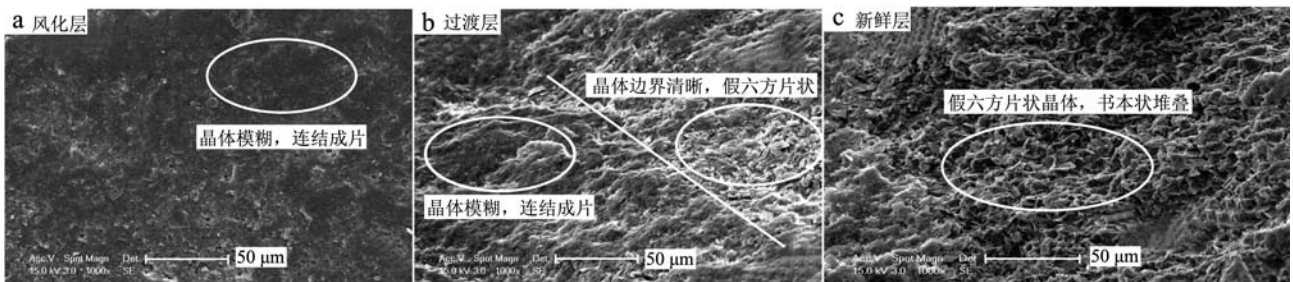


图6 昌化地开石次生矿样品微形貌
Fig. 6 Micromorphology of Changhua secondary dickite stone samples

风化层中高岭石族矿物晶形相对较为完整,主要呈假六方片状;集合体呈书本状堆叠,在三维空间内无序排列(图 6c);过渡层晶形特征则介于两者之间(图 6b)。

2.6 能谱分析结果

能谱分析结果(表 2)显示:

(1) 背散射图像的亮域部分(图 7a)Fe 元素含量明显较基底含量高;石英斑晶边缘呈现 Fe、S 元素相对富集的现象(图 7b)。上述现象表明昌化地开石次生矿的风化过程主要表现为铁质矿物的溶蚀浸染。

(2) 多数样品风化表层均附着不规则分布的黑色团块状物质(图 7c),样品 CT06 能谱分析显示该

表 2 昌化地开石次生矿样品化学成分

$w_B/\%$

Table 2 Chemical composition of Changhua secondary dickite stone samples

元素	裂隙充填矿物	矿物边缘充填物质	表层黑色团块	黄色风化层表面	风化层中的副矿物	风化层中的石英斑晶
C	—	—	46.91	—	—	—
O	53.94	52.22	30.81	54.01	65.28	56.61
Mg	—	—	—	—	6.98	—
Al	14.97	17.11	6.25	8.79	10.00	0.48
Si	15.23	14.99	6.86	33.82	9.00	42.91
S	—	0.54	—	—	—	—
k	—	—	0.49	—	—	—
Ca	—	—	—	1.24	8.74	—
Mn	—	—	5.21	—	—	—
Fe	15.86	15.14	3.48	2.14	—	—
总计	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
对应图像	图 7a	图 7b	图 7c	图 7d	图 7e	图 7f

注:“—”表示低于检测限。

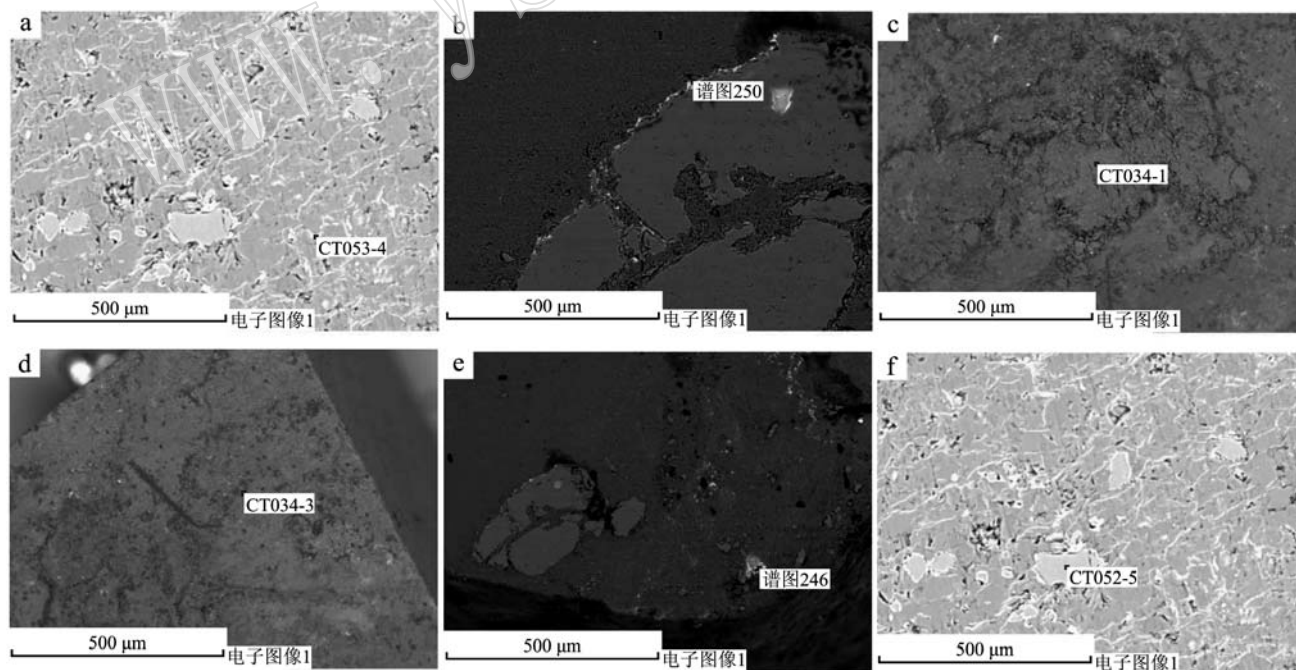


图 7 昌化地开石次生矿样品背散射图像

Fig. 7 BSE images of Changhua secondary dickite stone samples

a—裂隙充填矿物; b—矿物边缘充填物质; c—表层黑色团块; d—黄色风化层表面; e—风化层中的副矿物; f—风化层中的石英斑晶
a—mineral in fissures; b—materials around mineral; c—black mass on the surface; d—yellow weathered layer surface; e—minerals in the weathered layer; f—quartz in the weathered layer

处 Fe、Mn、C 元素含量异常高,而样品的其它部位(图 7d)则基本未见上述元素的富集。上述现象表明黑色团块状物质与铁锰质矿物及可能为腐殖质的碳质化合物密切相关,同时与寿山田黄次生风化皮未见 Mn 元素而存在较为明显的差异(陈琼, 2013)。

(3) 样品 CT06 及 CT04 风化层与新鲜层相比,除 Fe 外, Ca 元素含量亦显示出较高的特征;样品 CT06 风化层中还发现有钙镁质矿物(图 7e)的存在,该类矿物尚未在昌化地开石次生矿新鲜层中发现,同时能谱分析结果验证了昌化地开石次生风化层中石英斑晶的存在(图 7f)。

3 讨论与结论

上述分析结果表明,昌化地开石次生矿在次生风化作用过程中,风化表层无论在物质组成还是显微结构上,均发生了显著的变化。

(1) 红外吸收光谱测试结果表明,风化层主要组成矿物为高岭石族矿物,与新鲜未风化层基本一致。但镜下观察可见后期铁质矿物呈丝脉状分布于高岭石颗粒边界,显示出次生浸染充填特征,与寿山田黄次生风化皮成因基本一致。部分昌化地开石次生矿样品风化层中可见石英颗粒,因硬度较高而被称为“砂钉”。

(2) 与新鲜层相比,风化层主要组成矿物晶体颗粒边界显示出明显的溶蚀作用特征。这预示着在原生矿剥落搬运过程中,由于暴露地表及碰撞摩擦等复杂原因,导致了表层矿物各类微缺陷的加速形成,增多的比表面积不仅为随后的快速风化提供了便利,同时也为 Fe 等元素的浸染充填提供了有利条件。

(3) 部分样品风化表层附着有黑色物质,能谱分析显示为铁锰质矿物与碳质化合物的混合物。由于该黑色物质多附着于黄色石皮外侧,表明昌化地开石次生矿次生风化过程多期而复杂。前期 Fe 元素溶蚀浸染风化表层,后期则有含 Mn 混合物附着,可作为鉴定区分依据。

References

- Chen Qiong. 2013. Study of Petrology and Mineralogical Characteristics of Famous Shoushan Stone[D]. Shanghai: Tongji University(in Chinese).
- Chen Tao, Liu Yungui and Yao Chunmao. 2013. Mineralogical characteristics of Changhua Tianhuang and its differences from Tianhuang[J]. *Journals of Gems and Gemmology*, (3): 18~29(in Chinese).
- Choo C O and Kim S J. 2004. Dickite and other kaolin polymorphs from an Al-rich clay deposit formed in volcanic tuff, southeastern Korea [J]. *Clays and Clay Minerals*, 52(6): 749~759.
- Johnston C T, Kogel J E, Bish D L, *et al.* 2008. Low-temperature FTIR study of kaolin-group minerals[J]. *Clays and Clay Minerals*, 56(4): 470~485.
- Qian Xuewen. 2009. Study on Gemology and Mineralogy of Changhua Tianhuang Stone[D]. China University of Geosciences(Beijing)(in Chinese).
- Wang Changqiu, Cui Wenyuan, Xu Jianren, *et al.* 2010. A tentative discussion on mineralogy and related problems of Changhua Tianhuang Stone[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 29(S1): 48~55(in Chinese).
- Wen Lu, Liang Wanxue, Zhang Zhenggang, *et al.* 1989. Study of Mineral Infra Spectral[M]. Chongqing: Chongqing University Press(in Chinese).
- Yao Binmo. 2007. Culture of China Changhua Stone[M]. Hangzhou: China Academy of Art Press(in Chinese).

附中文参考文献

- 陈 琼. 2013. 寿山常见独石品种的岩石矿物学特征研究[D]. 上海: 同济大学.
- 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*, (3): 18~29.
- 钱雪雯. 2009. 昌化田黄石的宝石矿物学研究[D]. 中国地质大学(北京).
- 王长秋, 崔文元, 徐健人, 等. 2010. 昌化田黄的矿物学特征及相关问题探讨[J]. *岩石矿物学杂志*, 29(S1): 48~55.
- 闻 铭, 梁婉雪, 张正刚, 等. 1989. *矿物红外光谱学*[M]. 重庆: 重庆大学出版社.
- 姚宾谟. 2007. *中国昌化石文化*[M]. 杭州: 中国美术学院出版社.