

陕西略阳五花石的矿物学研究

张光荣

(中国建筑材料工业地质勘探中心陕西总队, 西安 710003)

苏山立 苏昭冰

(国家建材局地质研究所, 北京 100010)

主题词 五花石 石雕原料 高岭石 陕西

提要 陕西略阳白水江所产五花石是一种石雕原料, 其矿物成分以高岭石为主, 并含有少量或极少量的褐铁矿、赤铁矿、重晶石、明矾石、三水铝石、炭质等。本文提供了高岭石的湿化学分析、X射线粉晶衍射、差热分析、红外吸收光谱、电子显微镜分析等多种方法测试的数据, 证明它是属于有序度高、结晶良好的高岭石, 可与苏州高岭石相比。由于成矿地质环境的特殊性, 该五花石属硬质粘土, 无天然塑性, 质地坚硬、细腻, 雕刻性能良好, 是粘土类矿物所组成的别具风格的天然工艺石雕原料。

1 概 述

陕西略阳产出的五花石是用于工艺石雕的粘土类矿物原料, 其矿物成分以高岭石为主。赋存于中上志留统大河店组燧石条带灰岩的古溶洞中, 属古岩溶剥蚀面洞穴充填物蚀变型高

本文于1991年7月22日收到, 1992年10月13日改回。

岭土矿床^[1]。矿床规模不大，矿石品位不太稳定，但其结构构造特殊，质地细腻，色彩鲜艳，花纹美观，既是工艺石雕原料，又是陶瓷原料。矿石类型有高岭石型，碳质高岭石型，铁质高岭石型，多水高岭石型等。具隐晶质变晶结构，蜡状光泽，贝壳状断口，质硬，硬度2—4，相对密度2.59—2.64。按高岭土的颜色和构造特征，其自然类型有：致密块状，斑花状，斑块状，似鲕状、豆状，角砾-碎屑状，条带条纹状，环带状，星点-斑点状等①。颜色有紫红、粉红、灰红、灰、青灰、灰黑、白、灰白色等，除部分为单一颜色外，一般都呈诸色混杂，故俗称五花石。用于石雕原料者，多为斑花状和角砾-碎屑状五花石。斑花状五花石是由不规则状的白色、灰白色高岭土与粉红、紫红色高岭土间杂组成鲜艳色彩的斑花状构造。主要矿物为高岭石，并含有褐铁矿、赤铁矿及碳质，集中形成不规则的花纹，含铁较高。角砾-碎屑状五花石呈灰红、褐红、紫红色，角砾-碎屑状构造，矿石由灰色高岭土、褐铁矿、赤铁矿、炭质等胶结其他色调的高岭土角砾和碎屑而成，含铁较高(含 Fe_2O_3 为 3%—9%)。不同结构构造的五花石见照片 1、2、3、4。

矿体主要化学成分含量沿走向较稳定，沿厚度方向向下， Fe_2O_3 含量逐渐增高，而 SiO_2 和 Al_2O_3 的含量则稍有下降趋势，说明在主要的成矿作用（蚀变作用）之前，实际上曾发生过风化成矿作用。据锶的同位素测定，高岭石形成距今为 3.16 亿年，相当于石炭纪。

2 矿物学特征

五花石的矿物成分主要为高岭石，所含杂质为与其共生、伴生的少量或极少量的褐铁矿、赤铁矿、重晶石、明矾石、三水铝石、炭质等。

2.1 高岭石

为灰白—紫红色，斑花状，质地细腻，致密坚硬，贝壳状断口，酷似叶蜡石。化学分析* (wt%) 为： SiO_2 45.54； TiO_2 0.05； Al_2O_3 39.21； Fe_2O_3 0.21； FeO 0.068； MnO 0.016； CaO 0.22； MgO 1.33； K_2O 0.06； Na_2O 0.036； H_2O^+ 13.72，总计 100.46。经计算求得的晶体化学式为： $(\text{Al}_{3.985}\text{Fe}^{3+}_{0.013})_{3.998}[\text{Si}_{3.923}\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ 。X射线粉晶衍射数据见表 1。采用9214程序在IBM-PC/XT微机上计算求得的晶胞参数为： $a_0=5.142 \pm 0.006 \text{ \AA}$ ； $b_0=8.947 \pm 0.011 \text{ \AA}$ ； $c_0=7.363 \pm 0.009 \text{ \AA}$ ； $\alpha=91^\circ 42' \pm 11'$ ； $\beta=104^\circ 22' \pm 11'$ ； $\gamma=89^\circ 37' \pm 11'$ ； $V=328.007 \pm 0.503 \text{ \AA}^3$ 。根据高岭石的 (1 $\bar{1}$ 0) 和 (11 $\bar{1}$) 面网的峰值来测定其结晶度指数，能估计出它的结晶度^[3]，其衍射谱见图 1，应用欣克利的方法 (D. N. Hinckley, 1963) 求得其结晶度指数为 1.34，明显反映出其结晶度较高。同时，从 (11 $\bar{1}$) 和 (1 $\bar{1}$ 1) 面网 ($d = 4.17 \text{ \AA}$ 和 $d = 4.12 \text{ \AA}$) 两峰清楚分开及 (20 $\bar{2}$) 和 (11 $\bar{3}$) ($d = 2.34 \text{ \AA}$ 和 $d = 2.29 \text{ \AA}$) 两峰可辨的独立峰，也证明它是结晶很好的高岭石。差热分析曲线 (图 2) 表明 594℃吸热谷为脱羟基 (OH) 所引起，而 1000℃放热峰是由于重结晶产生新物相所致。红外吸收光谱分析表明 (图 3) 3700—3623 cm^{-1} 吸收带为羟基伸缩振动，1114—913 cm^{-1} 为 Si—O 伸缩振动和羟基弯曲振动，785—692 cm^{-1} 为羟基弯曲振动，546—435 cm^{-1} 吸收带

① 赵西泽等.陕西白水江高岭石矿地质特征及成因探讨.陕西地质科技, 1980, (1): 39—55

* 分析者：中国建筑材料工业地质勘查中心陕西总队唐从光。

表 1 高岭石的 X 射线粉晶衍射数据
Table 1 X-ray powder diffraction data for kaolinite

I	$d (\text{\AA})$	$hkl^{(2)}$	I	$d (\text{\AA})$	$hkl^{(2)}$
10	7.1	001	4	1.78	004
5	4.4	020	6	1.665	240 204
2	4.3	110	4	1.63	
3	4.15	111	2	1.58	
10	3.55	002	4	1.54	134 203
1	3.45		7	1.49	060 331
1	3.15	112	4	1.335	135
4	2.75	022	5	1.305	204
7	2.508		3	1.235	403 261
7	2.50	131 200	2	1.218	
7	2.332	202 131	3	1.159	
5	2.30	131 113	1	1.125	
3	2.19	201 132	1	1.091	
5	1.99	203	1	1.084	
2	1.87		2	1.020	
2	1.83	133 202	1	1.014	

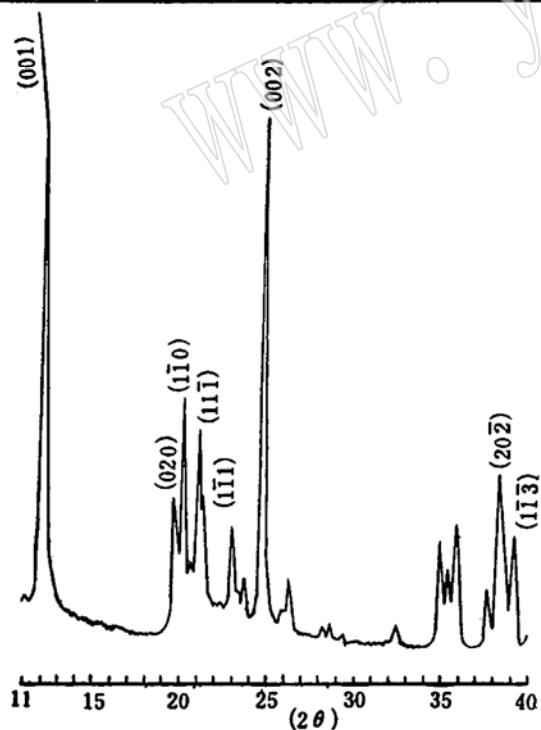


图 1 高岭石的 X 射线衍射谱 (铜靶)

Fig. 1 X-ray powder diffraction pattern of kaolinite

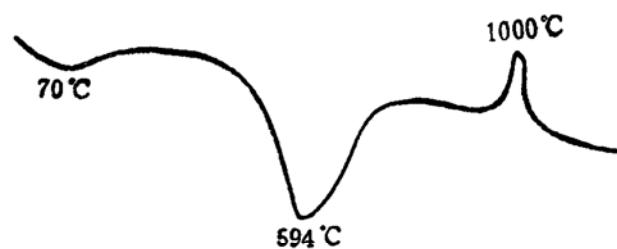


图 2 高岭石的差热曲线

Fig. 2 Differential thermal kaolinite

为Si—O弯曲振动^[4]。同时，可看出其特点是吸收峰大，分裂得好，高频区内吸收带峰的强度比值大，说明其有序度好。电镜下（照片5、6）可见高岭石为等度假六方片（板）状，厚度较均匀，边界清楚，粒度也较一致（在0.2μ—0.5μ之间）。

2.2 铁质矿物

铁质矿物主要为褐铁矿和赤铁矿，为黄褐色、红褐色、紫红色，呈细粒粉尘状、薄膜

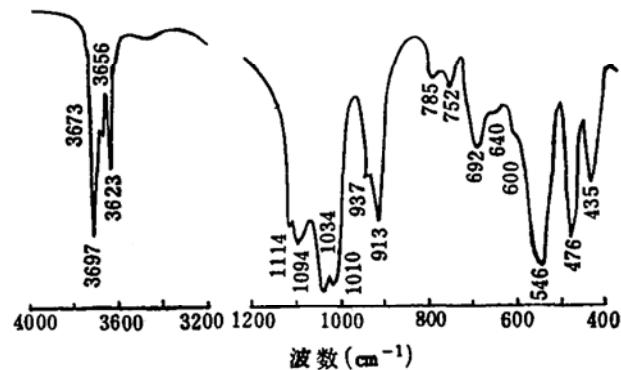


图3 高岭石的红外吸收光谱图

（测试者：苏昭冰）

Fig. 3 Infrared spectrum of kaolinite

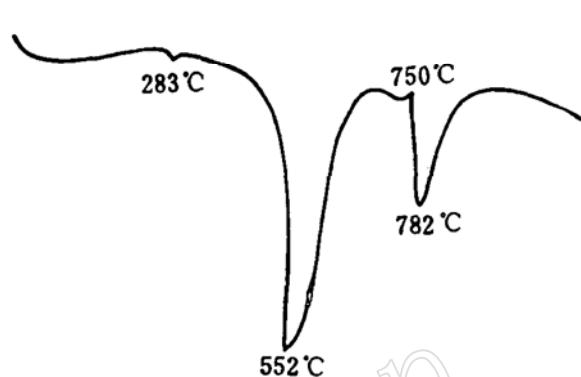


图4 明矾石的差热曲线

Fig. 4 Differential thermal curve of alunite

状、条带状以及团块状形态产出，不均匀分布在五花石中，多存在于紫红色矿石和斑花状以及含泥铁条带五花石之中。褐铁矿的X射线粉晶衍射主要数据 $d(I)$ 为：4.18(10); 2.71(8); 2.60(5); 2.45(9); 2.26(4); 2.20(5); 1.73(7); 1.57(6); 1.52(5); 1.47(3); 1.375(3); 1.335(4)。赤铁矿的X射线粉晶衍射主要数据 $d(I)$ 为：2.70(10); 2.51(10); 2.20(4); 1.84(6); 1.69(10); 1.49(9); 1.445(8); 1.31(4); 1.105(5)。求得其晶胞参数为： $a_0=5.028\pm0.002\text{ \AA}$ ， $c_0=13.768\pm0.009\text{ \AA}$ ， $V=301.441\pm0.229\text{ \AA}^3$ 。

2.3 重晶石

存在于角砾-碎屑状五花石中，呈无色透明板柱状细晶，具解理，分布在很小的似晶洞中。主要X射线粉晶衍射数据 $d(I)$ 为：3.41(7); 3.30(5); 3.10(7); 2.83(5); 2.72(7); 2.20(4); 2.11(10); 1.265(5)。求得的晶胞参数为 $a_0=8.889\pm0.003\text{ \AA}$ ； $b_0=5.441\pm0.002\text{ \AA}$ ； $c_0=7.110\pm0.003\text{ \AA}$ ； $V=343.884\pm0.201\text{ \AA}^3$ 。

2.4 明矾石

存在于星状-斑点状五花石中，常呈白色、灰白色斑点状，在圆形小洞中呈充填物状。在灰红色五花石中也有出现，呈白一灰白色似次生物状。明矾石在五花石中分布较普遍，但含量很少。主要X射线粉晶衍射数据 $d(I)$ 为：4.85(9); 3.46(6); 2.95(10); 2.44(5); 2.21(10); 2.08(6); 1.892(10); 1.74(6); 1.642(5); 1.367(6); 1.284(8); 1.203(8); 1.164(6); 1.139(6); 1.103(5); 1.082(6); 1.0195(6)。求得晶胞参数为： $a_0=6.953\text{ \AA}$ ， $c_0=17.992\text{ \AA}$ ， $V=753.286\text{ \AA}^3$ 。差热分析曲线见图4，552°C和782°C的吸热谷分别为排除结构水和无水明矾石的分解。

2.5 三水铝石

分布在星状-斑点状五花石中。灰黑色，几乎都与明矾石同时出现。

2.6 碳质

呈分散状分布在暗色的五花石之中。

3 结语

五花石的主要矿物成分为高岭石，同时也含有少量或极少量的其他非粘土矿物。经X射线粉晶衍射、差热分析、红外吸收光谱以及电子显微镜分析，表明五花石中的高岭石是较典型的，属于有序度高、结晶良好的高岭石，与驰名的苏州高岭石不相上下。

从五花石的成矿环境来看，矿区含矿地层已经变质，受到附近石英斑岩侵入的热液作用和一定的成岩作用影响，是在较高温度与压力条件下形成的。因此，该五花石质地坚硬，属硬质粘土，无天然塑性（需加工细磨至工艺粒度才能具有可塑性）。矿石干燥，强度可达27.81 Pa。主要矿物成分高岭石结晶良好，有序度高，这些便是使得五花石具有良好雕刻性能的主要原因。

含铁质矿物较高的五花石，褐铁矿和赤铁矿呈细粒粉尘状、薄膜状、条带状和团块状形态产出，不均匀分布在其中，这样既使得五花石质地细腻而坚硬，同时又形成了色彩鲜艳、花纹美观的斑花状、角砾一碎屑状、条带状等，是别具风格的天然工艺石雕原料。

含铁和含硫矿物（如：褐铁矿、赤铁矿、明矾石、重晶石等）分布在五花石中，虽是制陶原料的有害成分，但对雕刻性能并无妨碍。

陕西略阳白水江所产五花石，按工艺类型划分有：红花斑、紫红花斑、紫红假角砾状等。它们具有良好的工艺雕刻性能，系石雕原料的一种新类型。据查证，从清末就已开采，被艺人用来雕刻成小工艺品，所雕刻的印章、花、鸟、物等工艺品至今仍颇受欢迎，其中部分产品曾被选送外贸部门展销。

参考文献

- 1 国家建筑材料工业局地质公司.中国高岭土矿床地质学.上海：科学技术文献出版社，1984.110—112, 241—248.
- 2 中国科学院贵阳地球化学研究所《矿物X射线粉晶鉴定手册》编著组.矿物X射线粉晶鉴定手册.北京：科学出版社，1978.290.
- 3 南京大学地质系矿物岩石教研室.粉晶X射线物相分析.北京：地质出版社，1980.194.
- 4 彭文世、刘高魁.矿物红外光谱图集.北京：科学出版社，1982.12.

Mineralogical Study of Wuhuaite from Lueyang County, Shanxi Province

Zhang Guangrong

(Shanxi Headquarters, China Geological Exploration Center

for Building Material Industry, Xian 710003)

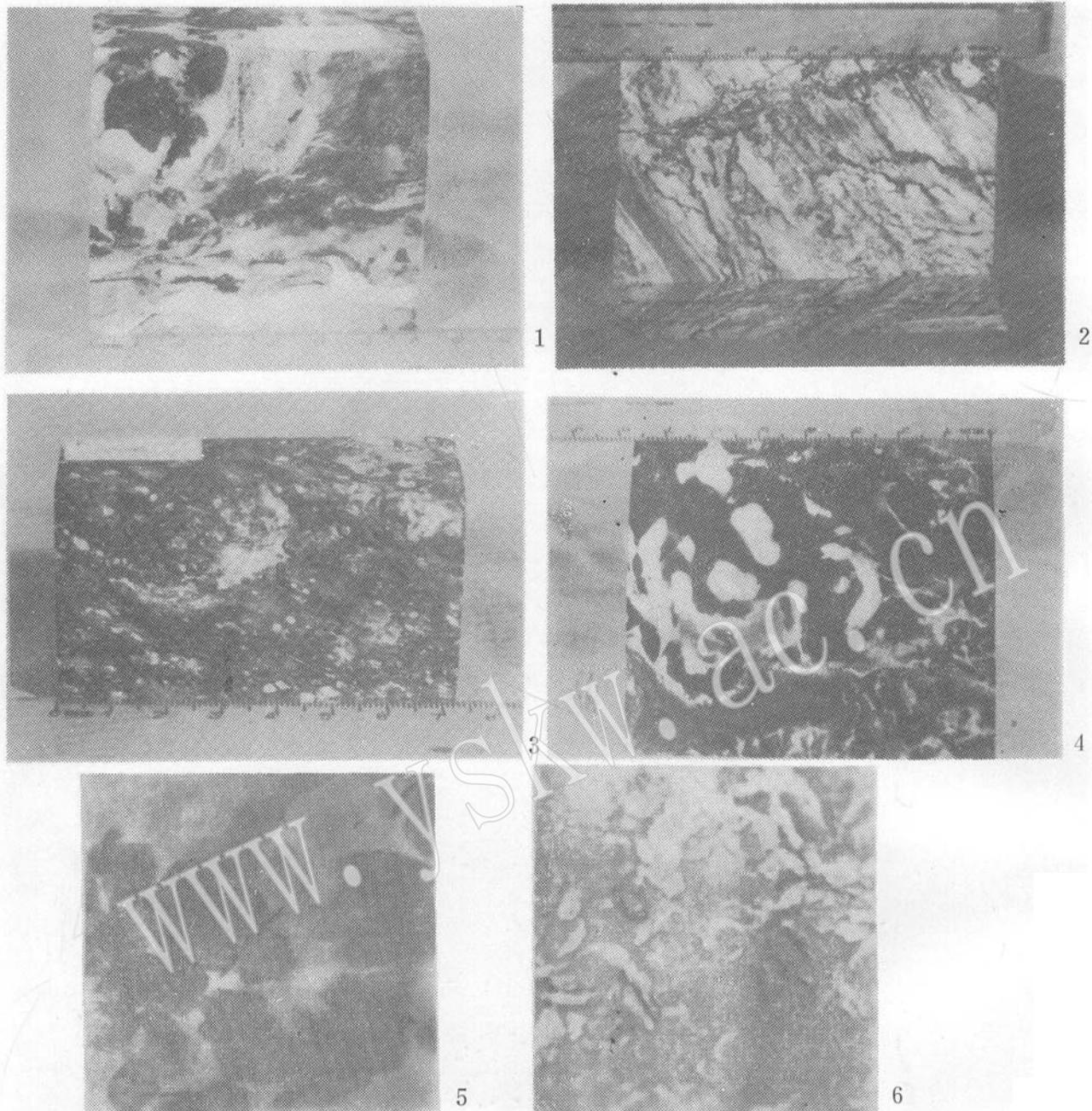
Su Shanli, Su Zhaobing

(Institute of Geology, National Bureau of Building Materials, Beijing 100010)

Key words: wuhuaite; material for stone carving; kaolinite; Shanxi

Abstract

Wuhuaite occurring at Baishuijiang, Lueyang County, Shanxi Province, is a kind of material for stone carving. It has kaolinite as the major mineral composition, and also contains small or negligible amounts of limonite, hematite, barite, alunite, gibbsite and carbon materials. Chemical composition of kaolinite is SiO_2 45.54%, TiO_2 0.05%, Al_2O_3 39.21%, Fe_2O_3 0.21%, FeO 0.068%, MnO 0.016%, CaO 0.22%, MgO 1.33%, H_2O^+ 13.72%, K_2O 0.06% and Na_2O 0.036%, totally 100.46%. Its crystallochemical formula is $(\text{Al}_{3.985}\text{Fe}_{0.013}^{3+})_{3.998}\text{Si}_{3.923}\text{O}_{10}(\text{OH})_8$. Unit cell parameters: $a_0=5.142\pm 0.006$; $b_0=8.947\pm 0.011$; $c_0=7.363\pm 0.009\text{ \AA}$; $\alpha=91^\circ 42'\pm 11'$; $\beta=104^\circ 22'\pm 11'$; $\gamma=89^\circ 37'\pm 11'$; $V=328.007\pm 0.503\text{ \AA}^3$. This paper also provides data of kaolinite obtained by various means such as X-ray powder diffraction, differential thermal analysis, infrared spectroscopic analysis and electron microprobe analysis, which prove it to be a kind of kaolinite with high order of degree and good crystallinity. Formed in a specific geological environment, wuhuaite belongs to hard clay without natural plasticity and has hard, fine and smooth quality suitable for carving. Composed of clay minerals, it is a natural material for stone carving.



图版说明

照片 1 斑花状五花石 标本7cm×7cm

照片 2 斑花状五花石 标本7.7cm×7.7cm

照片 3 角砾-碎屑状五花石 标本7.2cm×4.7cm

照片 4 条带状五花石 标本9.1cm×6.5cm

(照片1—4由中国建筑材料工业地质勘查中心陕西总队郭奕清提供)

照片 5 等度的六方片状高岭石 TEM 20000×

照片 6 等度的六方片状高岭石 SEM 10000×

(照片5—6引自文献[1])