

红色花岗岩中的赤铁矿及岩石 中赤铁矿的人工合成

蔡向民 于卫平

(北京市地质勘察技术院, 北京 102209)

主题词 红色花岗岩 赤铁矿 合成赤铁矿

提 要 通过对红色花岗岩的研究,发现红色花岗岩的成色矿物为赤铁矿。赤铁矿主要赋存在长石等矿物的解理缝及其显微缝隙中,赤铁矿的含量越多,颜色越红。本文对赤铁矿的成因作了简要分析,认为红色花岗岩中的赤铁矿大多为高氧逸度条件下的产物。由此设计了在花岗岩中人工合成赤铁矿的技术方法,对重要技术参数做了说明。通过在花岗岩中人工合成赤铁矿,可使普通浅色(灰白、浅肉红色)花岗岩改变为红色,对提高普通花岗岩的利用率有一定意义。

1 前 言

岩石装饰材料(简称石材)是建筑装饰使用的重要材料之一。花岗岩石材以其较大的硬度和较好的光洁度成为装饰业最常用的一种饰面材料。作为装饰材料的花岗岩除了对硬度、强度有一定的要求外,最重要的是对颜色的要求。颜色的优劣是建筑装饰用岩石的重要评价指标之一。

人们往往对红色系列的花岗岩较为偏爱。红色花岗岩的售价高于其他颜色的花岗岩。

我国拥有非常丰富花岗岩资源,但红色花岗岩却很稀少。大多数花岗岩仅仅由于颜色不佳而不能被利用。红色花岗岩作为一种矿产资源与其它矿产资源一样也是不可再生的。随着不断地开采利用,资源也将不断减少。如果能找到一种方法,使普通花岗岩的颜色改变为人们所喜爱的颜色,便能大大提高普通花岗岩的利用率。

2 花岗岩的成色机理

岩石的颜色是在漫长的地质年代中经地质作用形成的,其颜色的变化主要取决于岩石的化学成分和矿物成分。

花岗岩类岩石的矿物成分主要为石英、钾长石、斜长石,含量占矿物总量的85%左右。次要矿物有黑云母、角闪石和少量辉石,含量少于15%。由于主要矿物均是浅色矿物,所以这类岩石一般颜色较浅,多见灰色,灰白色,浅肉红色。颜色美丽的红色花岗岩很少见。目前市场上出售的红色花岗岩装饰板材主要品种有印度红、中国红、荣经红、贵妃红、将军红

第一作者简介 蔡向民,男,1957年出生,高级工程师,副院长,从事建筑材料研究。

收稿日期 98-11-05, 改回日期 98-12-10

等。这些红色岩石的成色矿物均为赤铁矿(Fe_2O_3)。赤铁矿的存在使岩石呈现红色,赤铁矿含量越多红色越重(见表1)。

表1 花岗岩中矿物的电子探针分析结果

Table 1 Electron microprobe analyses of minerals in granite

岩石名称		产地	分析部位	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO
工艺名	岩石名称									
印度红	花岗岩	印度	钾长石中无赤铁矿的部位	65.37	0.20	19.06	0.01	0.01		
印度红	花岗岩	印度	钾长石中红色较重处	35.34	0.10	19.45	22.10	0.61	12.78	0.14
印度红	花岗岩	印度	钾长石中红色较重处	47.00	0.67	16.59	20.80	0.15	2.13	0.94
中国红	花岗岩	四川雅安	钾长石中红色较重处	58.36	0.50	11.13	22.22	0.62	2.46	0.43
蒙经红	碱性正长花岗岩	四川雅安	钾长石中红色浅处	64.04	0.12	18.62	0.69		0.03	
蒙经红	碱性正长花岗岩	四川雅安	钾长石中红色较重处	25.02	0.38	13.93	54.49		0.76	0.37
岩石名称		产地	分析部位	Na_2O	K_2O	NiO	C_2O_3	P_2O_5	总计	
工艺名	岩石名称									
印度红	花岗岩	印度	钾长石中无赤铁矿的部位	0.19	16.18		0.02	0.23	101.27	
印度红	花岗岩	印度	钾长石中红色较重处	0.26	1.70				92.48	
印度红	花岗岩	印度	钾长石中红色较重处	0.15	8.39	0.19	2.82	0.17	100.00	
中国红	花岗岩	四川雅安	钾长石中红色较重处	0.18	3.53	0.09	0.46	0.01	99.99	
蒙经红	碱性正长花岗岩	四川雅安	钾长石中红色浅处	0.50	16.00				100.00	
蒙经红	碱性正长花岗岩	四川雅安	钾长石中红色较重处	0.65	4.23		0.06	0.11	100.00	

① 矿物电子探针分析由中国地质大学(北京)电子探针室完成。

② 探针型号及测试条件:电子探针主机:日本电子公司 JEOL JXA-733

配件能谱仪:英国 Link 公司 860-2 型

探针电流: 2×10^{-8} A 加速电压 = 15kV

束斑直径: $0.5 \mu\text{m}$ 。

2.1 赤铁矿在岩石中的赋存状态

红色花岗岩切片观察,可见赤铁矿主要存在于长石中。石英中的赤铁矿很少,这与长石的解理发育,石英的解理不发育有关。通过镜下观察,赤铁矿多呈红褐色,隐晶质,不透明,反射光下为褐红色。赤铁矿在岩石中主要有两种赋存状态(表2)。

(1) 缝隙充填型

“印度红”花岗岩和“中国红”花岗岩中的赤铁矿多以这一形式存在。赤铁矿多充填在矿物的解理缝、裂理缝及矿物之间的接触缝隙中。由于长石的解理发育,所以赤铁矿多存在于长石中。沿长石的解理充填时,使解理更加清晰醒目(图 1a、b)。这种充填在“印度红”和“中国红”的薄片非常普遍。在“中国红”的薄片,条纹长石主、客晶的接触处也同样有赤铁矿的充填。即使在单偏光下,通过观察赤铁矿细纹的形状就可判断条纹长石客晶的形态。“印度红”中矿物的晶体粗大,在手标本上用放大镜就可观察到赤铁矿沿矿物晶体的缝隙充填。

表2 花岗岩中赤铁矿的赋存状态

Table 2 Mode of occurrence of hematite in granite

岩石名称		产地	岩石结构	赤铁矿在岩石中的赋存状态
工艺名	岩石名			
印度红	花岗岩	印度	花岗结构	缝隙充填
中国红	花岗岩	四川雅安	花岗结构	缝隙充填
荣经红	碱性正长花岗岩	四川雅安	花岗结构	云雾状矿物包裹
贵妃红	片麻状花岗岩	山西	鳞片变晶结构	赤铁矿存在于正长石的次变边中,也充填于解理缝中
太行红	花岗岩片麻岩	河南	粒状变晶结构	沿网脉状缝隙充填,宏观上的红色条带由网脉状赤铁矿细脉组成,单偏光下通过观察细脉就可确定矿物之间的界线 沿长石的解理、裂理也有赤铁矿充填

(2) 矿物包裹型

以“荣经红”花岗岩为代表。细小的赤铁矿呈云雾状分布,使长石、石英变得很不清洁(图1c)。“贵妃红”片麻状花岗岩中的赤铁矿以缝隙式充填和云雾状包裹二种形式存在,以后一种形式为主(图1e)。

2.2 花岗岩中赤铁矿的成因

花岗岩类岩石的化学成分中 Fe_2O_3 的含量一般小于2%。我国花岗岩 Fe_2O_3 的平均含量为1.24%, FeO 1.6%^[1](据黎彤,1962)。在矿物成分上表现为磁铁矿,赤铁矿的含量很少。赤铁矿的形成需要较高的氧逸度,而岩浆中的氧逸度一般较低,所以过剩的铁多以磁铁矿的形式存在。以我国华南地区为例,花岗岩类岩石每吨岩石中磁铁矿的含量远远大于赤铁矿^[2](表3)。根据卡迈克尔的实验结果,随着温度的升高,磁铁矿转变为赤铁矿所需的氧逸度也增高^[2](图2)。所以磁铁矿向赤铁矿的转变 $[4\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{磁铁矿}) + \text{O}_2 = 6\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{赤铁矿})]$ 需要较高的氧逸度才能实现。这说明,在花岗岩中大量存在原生赤铁矿是困难的。通过以上分析可以看出,花岗岩中的赤铁矿主要是成岩之后高氧逸度条件下的产物。

表3 华南花岗岩类岩石的副矿物成分(g/t)

Table 3 Accessory minerals in granitoids of South China

岩石 副矿物	类型			
	花岗闪长岩	黑云母花岗岩	二云母、白云母花岗岩	晶洞花岗岩
磁铁矿	2501	626	9	2368
赤铁矿	4	46	15	104
褐铁矿	32	35	21	很少
黄铁矿	347	101	170	0.75

据贵阳地化所,1977。

3 岩石中赤铁矿的人工合成

红色花岗岩的成色物质为赤铁矿,只要在岩石中人工合成赤铁矿,便可使浅色花岗岩具

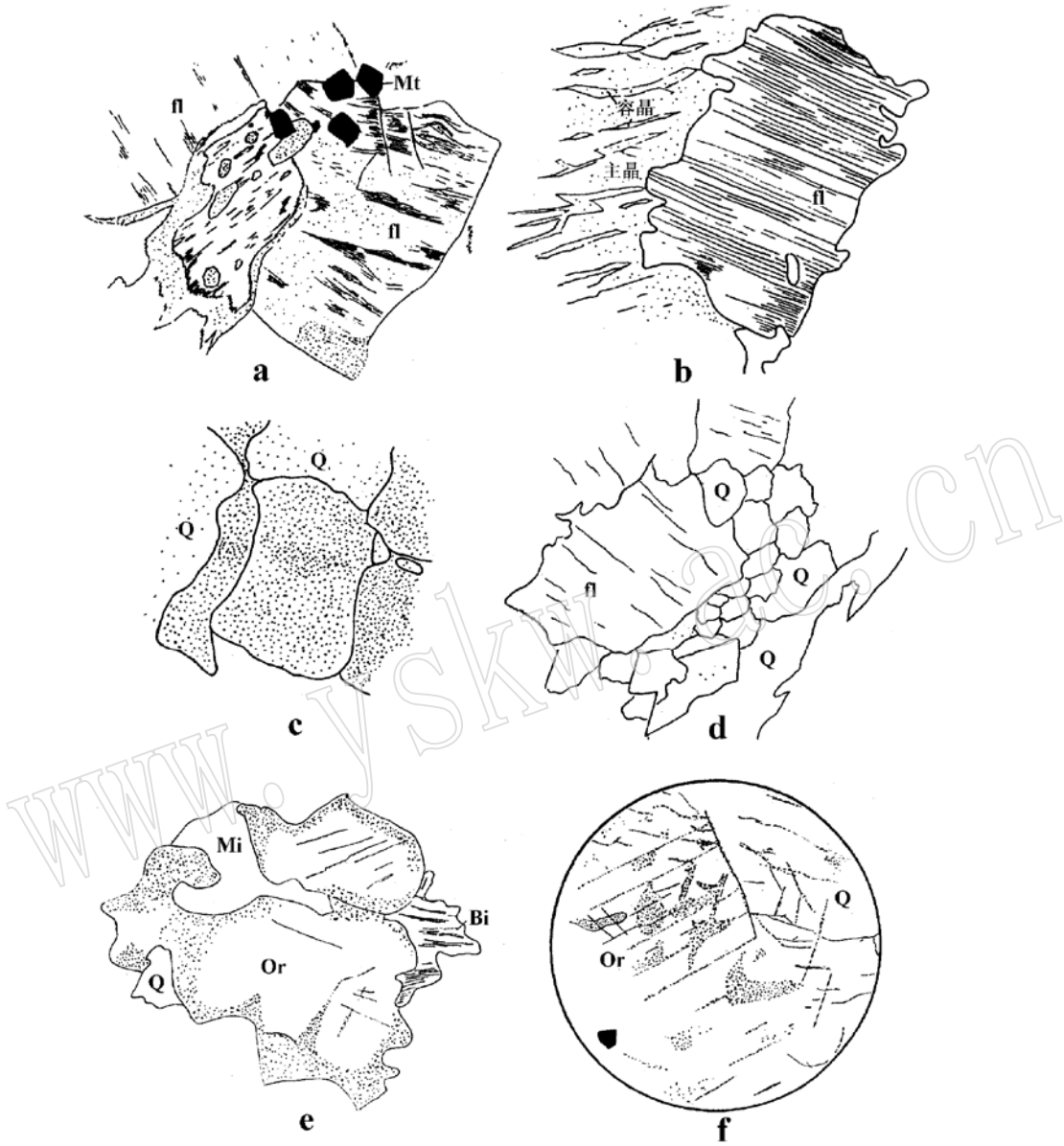


图 1 赤铁矿在不同花岗岩中的赋存状态(据薄片素描 4×10 单偏光)

Fig. 1 Modes of occurrence of hematite in different granites (thin section sketch, 4×10, single polar)

a—“印度红”花岗岩中赤铁矿沿长石的解理缝充填；b—“中国红”花岗岩中赤铁矿沿长石的解理缝及条纹长石中主、容晶之间的缝隙充填；c—“荣经红”碱性正长花岗岩中赤铁矿呈云雾状分布于石英和长石中，使矿物显得很不清洁；d—“太行红”花岗片麻岩中赤铁矿沿矿物解理、裂理和矿物之间的接触缝充填形成褐红色细小赤铁矿组成的网脉，网脉部分在宏观上呈红色条带；e—“贵妃红”片麻状花岗岩中细小的赤铁矿呈云雾状分布在钾长石的边部和解理缝中，长石边部多呈不规则港湾状次变边，除赤铁矿外还见细小的云母；f—合成赤铁矿在岩石中的状态(据薄片素描 d=1.4mm 单偏光)，合成赤铁矿沿矿物的解理和裂理充填

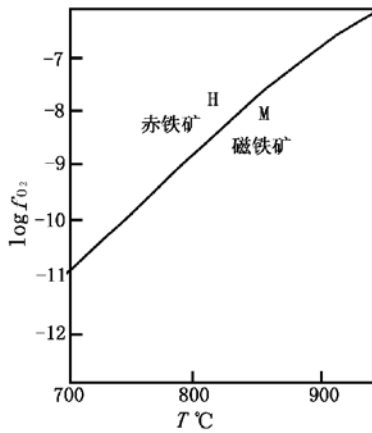


图2 岩浆 $f_{O_2} - T$ 相关图
(据卡迈克尔)

Fig. 2 $f_{O_2} - T$ correlogram of magma

有红色。

赤铁矿(Fe_2O_3)是自然界分布很广的矿物,呈多种形态出现,单晶体呈板状习性的菱面体,自然界常见片状、鳞片状、块状和粉末状集合体^[3]。红色或深红色,熔点 $1565^{\circ}C$,不溶于水及有机溶剂,不溶于热碱和稀酸。具有良好的耐光,耐热,耐酸碱,耐污浊气体性能^[4]。着色力和遮盖力强,是人类最早使用的天然颜料之一。

由于 Fe_2O_3 不溶于水和有机溶剂,所以直接将 Fe_2O_3 引入岩石中是难以实现的。许多铁的无机盐在水中有较高的溶解度,铁盐溶液中的铁离子具有较好的迁移性,这样我们便可以水为载体,将铁离子引入岩石中,并在适当温度下使铁离子与空气充分接触生成 Fe_2O_3 。其步骤可以概括为:

铁离子的引入 → 赤铁矿的合成

花岗岩类岩石的致密坚硬、孔隙率低给铁离子的引入造成很大困难。尽管如此,我们仍可观察到在花岗岩中存在着极小的缝隙。这是由于花岗岩是由多种矿物组成的集合体,矿物与矿物之间的接触面、矿物双晶的结合面、长石中发育的解理面都是容易生成缝隙的部位,各种应力作用也会在矿物中产生大量显微裂隙。这些显微裂隙为铁离子的引入提供了通道。

试验表明,不同产地、不同种类的岩石含缝隙的多少差别很大。一般来说,中-细粒结构的岩石所含缝隙较粗粒结构的岩石为多;含长石多的岩石其缝隙多于含长石少的岩石。另外,成岩期后的热液活动携带的矿物质常常堵塞缝隙,使缝隙量大大减少。

铁离子的引入除了岩石要有充足的缝隙外,施加一定的压力是必不可少的。

将铁离子引入岩石中后,将富含铁离子的岩石在适当温度下与空气充分接触便会有赤铁矿产生。

3.1 试验样品的岩石学特征

我们以北京某地花岗岩为试验样品。该岩石为中-粗粒似斑状花岗结构,颜色黑白相间,主要造岩矿物为斜长石、条纹微斜长石和石英。次要矿物是绿色普通角闪石和黑云母。副矿物常见的有磁铁矿、磷灰石、榍石、锆石等^[6]。

斜长石 自形到半自形,长板状,普遍发育聚片双晶、卡钠复合双晶,常见斜长石环带结构,解理发育。

钾长石 宏观上为浅肉红色,很容易与白色斜长石区别,在基质中钾长石多为他形,发育格子双晶,斑晶多为半自形,除有格子双晶外,普遍含有钠长石条纹,为条纹微斜长石。钾长石斑晶中常包裹有斜长石、角闪石、黑云母、榍石或磁铁矿等,形成与斑晶边沿平行的环带构造。斑晶钾长石的解理不发育。

石英 他形,粒度较小,含量在 12.6—21.6% 之间变化。

试验样品的化学成分与我国花岗岩平均成分比较属正常的 SiO_2 过饱和的钙碱性岩类。

试验样品的尺寸为: $1800 \times 600 \times 20mm$ 。

3.2 试验参数的选定

(1) 压力的选定

花岗岩中虽然存在大量显微缝隙,但在常压下要使含铁离子的溶液进入到岩石内部仍很困难。试验表明,在常压下,即使将岩石浸泡在溶液中长达数十天,溶液也只能进入岩石数毫米。如果给溶液施加一定压力,溶液的渗透能力将大大加强。施加压力的大小取决于所用设备的情况。一般来说,压力愈大,愈有利于溶液进入岩石中^①。

(2) 赤铁矿合成温度的确定

理论和试验都表明,温度升高有利于赤铁矿的形成,但温度过高则会影响岩石的强度,所以确定温度上限是非常重要的。

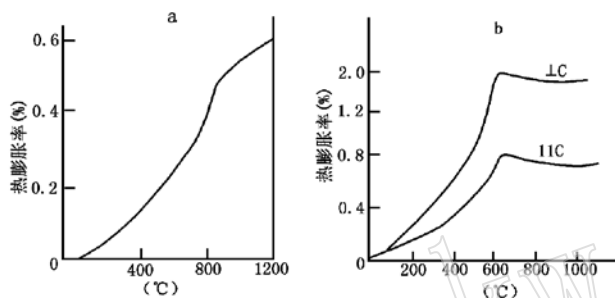


图3 矿物的热膨胀率(据参考文献[6])

Fig. 3 Thermal expansibility of minerals

a—钙长石的热膨胀率; b—石英的热膨胀率

花岗岩的主要矿物成分石英、钾长石、斜长石的熔点分别是1713°C、1150°C、1118°C。它们都是高熔点的矿物,能忍受很高的温度。但是,单矿物与由它们组成的岩石对温度的耐受程度是完全不同的。

据单文琅等人的资料,试验样品的成岩温度为669°C^[5],这似乎应成为试验样品的耐热温度上限。但我们的试验表明,温度上限低于这一数值。因为温度上限还与各单矿物的热膨胀率的平均值和岩石的孔隙率有密切关系。

试验表明,岩石的耐热上限有时由岩石的孔隙率决定。一般来说,岩石的孔隙率越小,岩石的耐热上限越低。这是因为单矿物在受热时体积都有不同程度的膨胀(图3),温度越高膨胀率越大^[6]。当膨胀不很大时,岩石中的孔隙为膨胀提供了一定的空间,岩石的强度不会受影响。如果膨胀超过这一空间的规模,岩石就会崩解。

合成温度一般以不超过350°C为宜^①。

4 试验结果

试验样品经试验工艺流程在岩石中形成赤铁矿,其赋存状态多为缝隙式充填(图1f)。赤铁矿主要充填在长石的解理缝及显微裂隙中,合成的赤铁矿遍布于整个石板,分布均匀,并深入岩石内部达5cm以上,从而使岩石的颜色变为红色调。

合成赤铁矿与天然红色花岗岩中的赤铁矿比较,二者的赋存状态、颜色基本相同,即使在显微境下也不易将二者区分开。

在不同的技术参数下合成的赤铁矿,可造成岩石的色调略有不同。

含合成赤铁矿的花岗岩由于成色矿物与天然岩石一样,因而具有与天然岩石相同的色

① 读者如想了解技术参数请与本文作者联系。

牢度和耐大气性能,样品经检测,耐光色牢度与天然岩石相同。

在合成赤铁矿的过程中,岩石虽然经历了高温环境,但仍处在岩石能忍受的温度上限之下,因而不会对岩石强度造成影响。样品送国家石材质量检测中心进行了强度和日光色牢度检测,检测结果符合国家标准(JC205-92)。试验前后岩石强度没有明显变化。

参 考 文 献

- 1 南京大学地质系. 地球化学. 北京: 科学出版社, 1979, 94.
- 2 武汉地质学院. 岩浆岩石学. 北京: 地质出版社, 1980, 142、236.
- 3 南京大学地质系. 结晶学与矿物学. 北京: 地质出版社, 1978, 334.
- 4 牛骥良等. 颜料工艺学. 北京: 化工出版社, 1989, 184.
- 5 《周口店幅》1:5 万区调报告, 1998, 99、106.
- 6 素木洋一著(日). 硅酸盐手册. 北京: 北京轻工业出版社, 1982, 356、354.

Artificial Synthesis of hematite in Red Granite and in Rocks

Cai Xiangmin, Yu Weiping

(Beijing Institute of Geological Exploration Technique, Beijing 102209)

Key words: red granite, hematite, synthetic hematite

Abstract

A study of red granite reveals that the color-forming mineral in red granite is hematite. Hematite mainly occurs in cleavage cracks and microfissures of such minerals as feldspar, and the higher the hematite content, the deeper the red color. Based on a brief analysis of the genesis of hematite, the authors hold that hematite in red granite was mostly produced under the condition of high oxygen fugacity. Hence, this paper has designed a technology for artificially synthesizing hematite, with important technological parameters illustrated. The artificial synthesis of hematite in granite can turn the color of common light-colored granite from grey or yellowish pink to red, which is of some significance in raising the utilization coefficient of common granite.