

老挝石和寿山石矿物学特征的差异性研究

辜洋建¹, 周瑶琪¹, 王翠芝², 闫 旗³, 周腾飞¹, 李曼洁¹

1. 中国石油大学(华东) 地球科学与技术学院, 山东 青岛 266580; 2. 福州大学 紫金矿业学院, 福建 福州 350108;
3. 新疆紫金锌业有限公司, 新疆 乌恰 845450

摘 要: 以老挝石和寿山石的岩相学为基础, 对其矿物学上的差异性进行了对比分析研究. 重点用电子探针(EMPA)分析了老挝石和寿山石组成的化学元素种类及含量. 用 X 射线粉晶衍射(XRD)分析了老挝石和寿山石的矿物组成. 研究表明, 老挝石和寿山石两者在矿物学上的差异主要体现在颜色、成分等方面, 老挝石的颜色主要为红、白、粉, 较少出现黄色, 寿山石颜色丰富多彩, 有红、白、粉、紫、黄、绿等, 不同品种颜色差异较大. 造成老挝石和寿山石颜色差异的主要原因为 Fe 元素含量的变化, Fe 含量越高, 颜色越深. 老挝石和寿山石的主要矿物组成大致相同, 主要由地开石、高岭石和珍珠陶石等组成, 但两者在矿物组成含量及种类上略有差异. 寿山石品种不同, 矿物组成略有差异, 如寿山虎口石中出现黄铁矿和叶蜡石, 这在老挝石的研究中没有发现.

关键词: 老挝石; 寿山石; 矿物学特征差异; 电子探针; X 射线粉晶衍射

STUDY ON THE MINERALOGICAL DIFFERENCES BETWEEN LAOS STONE AND SHOUSHAN STONE

GU Yang-jian¹, ZHOU Yao-qi¹, WANG Cui-zhi², YAN Qi³, ZHOU Teng-fei¹, LI Man-jie¹

1. School of Geosciences, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, Shandong Province, China;

2. College of Zijin Mining, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China; 3. Xinjiang Zijin Zinc Industry Co., Ltd., Wuyia 845450, Xinjiang, China

Abstract: A comparative study on the mineralogical differences of Laos stone and Shoushan stone is conducted on the basis of their petrography. The electron microprobe and X-ray powder diffraction are used to analyze the types and contents of chemical elements in stone samples and mineral compositions respectively. The results show that the mineralogical differences mainly lie in colors and compositions. The colors of Laos stone are mainly red, white, pink, and rarely yellow; while those of Shoushan stone are greatly varied with red, white, pink, purple, yellow, green etc. for different varieties. The change of Fe content could account for the difference. The higher the Fe content is in the stone, the darker the color is. The major mineral compositions of both gemstones are roughly the same, mainly consisting of dickite, kaolinite and nacrite, yet slightly differ in mineral contents and types. The mineral compositions of different varieties of Shoushan stone have a little difference, for example, pyrite and pyrophyllite are occurred in Shoushan Hukou stone, which is not seen in Laos stone.

Key words: Laos stone; Shoushan stone; mineralogical difference; electron microprobe; X-ray powder diffraction

收稿日期: 2017-10-26; 修回日期: 2018-03-06. 编辑: 张哲.

基金项目: 2017 年度山东省重大科技创新工程项目“山东东部海域日青威盆地油气赋存条件研究”(编号 2017CXGC1608).

作者简介: 辜洋建 (1994—), 男, 硕士研究生, 海洋地质专业, 从事沉积与地球化学研究, 通信地址 山东省青岛市黄岛区长江西路 66 号, E-mail//gyjgeo@163.com

0 引言

近年来,随着人们对寿山石的喜爱和追捧,海内外对于收藏投资寿山石及寿山石文化的热情一直高涨^[1],但福州寿山石资源经过连年的开发已日益枯竭,目前福州寿山石原石产量已大幅减少.取而代之的是,福州寿山石市场逐渐出现一种新的原石,称为“老挝石”,在国内印石市场一度引发狂热追捧,在缓解寿山石资源日益减少带来的困难的同时,也对寿山石市场造成了一定的冲击^[2].目前对寿山石的研究手段主要有电子探针(EMPA)、X 射线粉晶衍射(XRD)、红外光谱和拉曼光谱^[3-7].为了了解老挝石的矿物学特征,并分析老挝石与寿山石的矿物学特征差异,笔者在实地进入寿山村,了解寿山石的开采、加工、销售及保护等情况的基础上,在开采不同品种的寿山石古矿洞周围实地踏勘并采集寿山石样品,同时搜集部分老挝石样品,采用电子探针和 X 射线粉晶衍射方法对两者矿物学特征进行初步研究,并分析两者的矿物学特征差异.

1 矿区地质概况

1.1 老挝石矿区

老挝石产于老挝阿速坡省(属老挝下寮,地处老挝东南部,与越南、柬埔寨接壤)孟高县与蒲翁县原始森林覆盖的山脉中,矿区位于老挝和越南交界处,道路崎岖,交通不便,故目前以人工露天开采为主.这种开采方式也赋予老挝石较少裂纹的优点.老挝石呈脉状产出,矿脉厚度达 70 ~ 80 cm.老挝石主要呈脉状产出,与寿山石的产出状态类似,但其矿脉相对寿山石更厚,因而开采较为容易,矿石体积较大^[7].

1.2 寿山石矿区

寿山石矿区位于福建省福州市东北部寿山村及其周边地区,主矿区距市区约 28 km,交通便利^[8].矿区处于低山丘陵区,亚热带海洋性气候,全年雨量充沛,主要分布于福州北部与连江、罗源交界的“金三角”地带,以寿山村为中心,北起党洋、东坪,南至峨嵋,西自汶洋,东至金山^[9].从寿山村到矿区均有简易公路连通,交通十分便利.地理坐标大致为 119°15′08″ E~119°20′37″ E,26°18′08″ N ~ 26°18′30″ N,面积约为 40 km².山体及沟谷以北西向和近南北向为主^[10].

矿区处在闽东地区的火山喷发活动地段,即福安-平和火山喷发活动地带的中段部位,而寿山石矿

床位于寿山-峨嵋晚侏罗世火山活动盆地西北的边缘地区^[8].区内存在众多火山喷发盆地,该盆地即为其其中之一,其长轴呈北东向展布,总体面积约 220 km².盆地中央出露的地层为侏罗-白垩系南园群小溪组(JKx),分布酸性熔岩、碎屑熔岩以及火山碎屑岩等.盆地边缘分布的地层主要为晚侏罗世南园群鹅宅组(Je),有正长斑岩、花岗斑岩、辉绿岩、石英正长斑岩等岩脉,并与花岗岩形成的小岩株等沿盆地边缘呈环状排列.岩性出现最多的是流纹质晶屑凝灰岩及流纹质晶屑凝灰熔岩,但也出现有部分流纹质晶屑熔结凝灰岩^[9],区内地层及岩性见表 1.

表 1 寿山石矿区地层简表

Table 1 Stratigraphy of the Shoushan stone orefiled

地层	地层特征简述
第四系全新统	在溪谷和山麓少量分布,灰褐色或土黄色砂质黏土、砂砾岩及腐殖土等,部分地区发育田黄石
上段	分布于剃刀山、旗山和黄巢山,形成破火山口,熔结凝灰岩、凝灰熔岩和流纹质晶屑凝灰岩,剃刀山、旗山边缘有凝灰质粉砂岩、玻屑凝灰岩等
侏罗-白垩系南园群小溪组(JKx)	上亚段:分布于虎口至金狮公山一带,浅灰色的流纹岩以及晶屑凝灰岩;上部岩性主要是浅灰色流纹岩,含少量角砾熔结凝灰岩,下部岩性主要是浅灰及紫红色凝灰质粉砂岩和凝灰质砂岩
下段	下亚段:岩性主要是浅灰-灰色流纹质晶屑凝灰岩、流纹质晶屑凝灰熔岩夹凝灰岩,底部出现浅灰色粉砂岩和硅质泥岩,厚度 95~285 m
上侏罗统南园群鹅宅组(Je)	出露于寿山-峨嵋火山活动地区的西北部,构成了盆地的基底,岩性主要是流纹质晶屑凝灰岩及流纹质晶屑凝灰熔岩,并出现少量的流纹质晶屑熔结凝灰岩

注:JKx 与 Je 地层呈现沉积不整合接触.

本区主要存在北东、北西及东西方向 3 组构造.在矿区中,芙蓉山、加良山、旗山、黄巢山等破火山口分布十分密集,其周围经常发生石英岩化,同时也发育叶蜡石、明矾石等矿体,寿山石矿区地质构造见图 1.

在火山热液作用下,本区中次生石英岩化十分普遍,特别是小溪组下段上亚段的火山岩,蚀变更强,该段内的硅化、叶蜡石化和水铝石化发育得最好,其次则是黄铁矿化、明矾石化、高岭石化、绢云母化、绿泥石化等^[10].

2 样品来源及主要特征

2.1 老挝石来源及特征

为了研究老挝石的矿物学特征,笔者在福州市区的石料交易市场搜集了具有代表性的老挝石样品共计



图 2 老挝石样品
Fig. 2 Laos stone samples

表 2 老挝石样品外观特征描述
Table 2 Appearance features of Laos stone samples

序号	样品号	外观特征
1	YL1-1	深红色,表面有黑色条纹,不透明,质地极细
2	YL1-2	深红色,不透明,质地极细
3	YL1-3	深红色,不透明,质地极细
4	YL1-4	深红色,富有光泽,不透明,质地较细
5	YL1-5	红色,局部白色,不透明,质地极细
7	YL1-7	红色,局部淡黄至白色,不透明,质地较细
8	YL2-1	红色,局部白色和黑色,透明,质地较细
9	YL2-2	红色,局部黄色,深色部分不透明,质地极细
10	YL2-3	红色,少量白色和黄色,半透明,质地较细
11	YL2-4	红白色,半透明,质地极细
12	YL3-1	浅红白色,局部淡黄色,半透明,质地极细
13	YL3-2	红白色,半透明,质地极细
14	YL3-3	红色,局部白色,不透明,质地较细
15	YL3-4	红白色,局部有白色块状,半透明,质地较细
16	YL3-5	白色,局部红色,半透明,质地极细
17	YL3-6	红白色,局部黄色,半透明,质地极细
18	YL3-7	红色,少部分黄色,不透明,质地极细
19	YL3-8	浅红白色,部分深红色,半透明至不透明,质地极细
20	YL3-9	红黄色,富有光泽,不透明,质地极细
21	YL4-1	白色,夹杂黑色小点,不透明,质地较细
22	YL4-2	白色,半透明,质地较细

2.2 寿山石来源及特征

一般来说,寿山石按照成因、产状和文化传统等因素可以划分成田坑石(如田黄石)、山坑石(如高山石、杜陵石、芙蓉石)和水坑石(如坑头水晶洞)3类^[11-14]. 为了解寿山石矿物学特征,笔者前往寿山地区实地踏勘,并采集了善伯、月尾、高山、旗降、坑头、虎口等不同

品种的寿山石样品(见图 4). 样品呈致密块状,颜色有白色、红色、紫色、黄色等,不透明. 以前众多学者一直认定寿山石由叶蜡石组成,但汤德平等^[14]对寿山石的矿物组成进行系统研究后发现,其主要矿物组成为高岭石、地开石、伊利石和珍珠陶石等,密度为 2.57~2.84 g/cm³,摩氏硬度为 2.32~3.05.

3 矿物学特征

3.1 测试方法与条件

为了详细了解老挝石与寿山石的矿物学特征及两者的差异,采用电子探针(EPMA)和 X 射线粉晶衍射(XRD)对部分老挝石和寿山石样品的矿物组成进行测试研究. 测试工作均在福州大学福建省矿产资源重点实验室完成,测试条件如下.

(1) 电子探针测试采用电子探针显微分析仪(JXA-8230),测试条件为:加速电压 15 kV,工作电流 20 nA,束斑直径 5 μm.

(2) X 射线粉晶衍射测试采用 X 射线粉晶衍射仪(德国 D8 ADVANCE 型),测试条件为:Cu 靶(λ=1.5418 nm),管压为 40 kV,管流为 30 mA,扫描方式为连续扫描,步长为 0.02°,时间为 0.1 s,扫描范围为 10~70°,192 个通道的 LYNXEYE 探测器.

3.2 测试结果

3.2.1 电子探针结果

为了详细了解老挝石的化学成分,选取部分具有代表性的老挝石样品制作薄片后进行电子探针分析测试(以下测试结果中出现多次同一个样品的结果,是因为在同一个样品上打了多个电子探针点. 老挝石电子探针点见图 3,测试结果见表 3. 老挝石元素含量分布见图 5a.

为了详细了解寿山石不同品种的化学成分,选取部分不同品种的寿山石样品制作薄片后进行电子探针分析测试(电子探针点见图 4),测试结果见表 4~6 和图 5b~d.

3.2.2 X 射线粉晶衍射结果与分析

为了进一步探究老挝石和寿山石的矿物组成及矿物学特征差异,选取部分老挝石和不同品种的寿山石样品进行 X 射线粉晶衍射测试工作,测试结果如图 6. 老挝石样品中地开石衍射峰见图 7. 对各品种的寿山

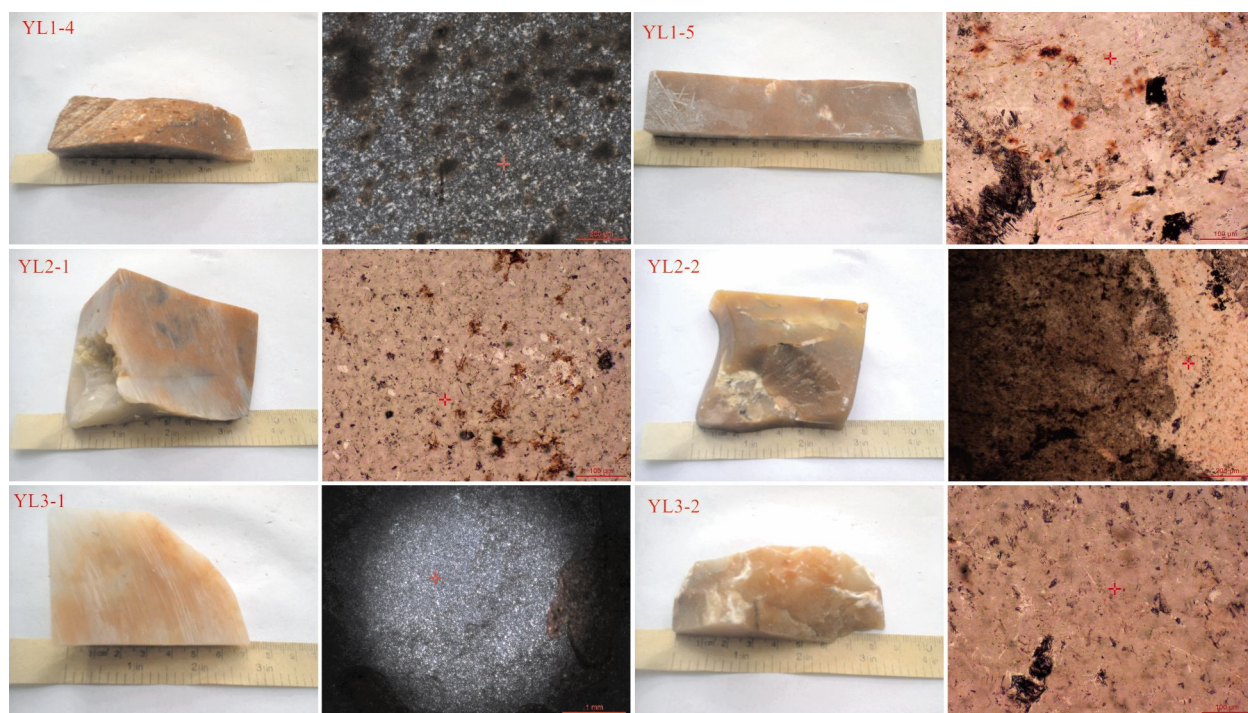


图3 老挝石样品及镜下照片

Fig. 3 Laos stone samples and the microphotographs

镜下照片中红色十字叉为电子探针点 (The red cross in microphotographs marks electron probe point)

石分别选取部分样品进行 X 射线粉晶衍射, 结果如图 6b~f. 此外, 通过衍射图谱与标准比对卡比对之后发现, 在虎口石 (HK001ht) 中存在黄铁矿, 峰值对比图如图 8 所示.

3.3 老挝石与寿山石的矿物学特征差异

3.3.1 外观特征差异分析

经过对老挝石和寿山石样品的肉眼观察和分析, 可知老挝石的颜色主要为红色、白色及粉红色, 较少出现黄色. 其中深红色的样品共有 4 件, 红色样品共 7 件, 红白色样品共 4 件, 浅红白色和白色样品分别有 3 件, 红黄色样品 1 件, 其中部分红色和浅红白色样品局部出现淡黄色或白色. 从样品的外观颜色来看, 红色为主要颜色, 其次为白色, 黄色出现最少. 寿山石所采样品的颜色有白色、红色、紫色、黄色、绿色等, 颜色较老挝石更加丰富多彩, 不同品种的颜色有较大差异, 如月尾紫品种的颜色为紫色, 善伯白和善伯绿品种的颜色分别为白色和绿色.

3.3.2 元素含量差异分析

从电子探针数据 (表 3) 和元素含量 (图 5a) 的结果

可以看出, 老挝石主要由 Si 和 Al 这两种元素组成, 其含量与高岭石的理论化学元素组成^[6, 15] (Al 含量约为 39.50%, Si 含量约为 46.54%) 较为一致, 其余元素含量较低, Na 的含量相对较高, 而 Mg、Ni、Ti 等元素含量几乎为零. 寿山石各品种的化学成分与老挝石类似, 都是主要由 Si 和 Al 组成, 但不同之处在于不同品种之间存在差异, 善伯石与月尾石中 Si 和 Al 的含量较旗降石高, 月尾石中 Fe 的含量相对较高, 旗降石中的 Na 和 Cr 元素含量相对较高. 此外, 对高山石和坑头石进行了硫化物分析, 其中电子探针点位的选择为富含黄铁矿的点位, 测试结果见表 6 和图 5d. 从表 6 中可以看出, 高山石和坑头石中 Fe 和 S 元素的含量较高, Pb 含量相对较高, 其余元素含量极少, 甚至没有. 综合以上测试数据及分析结果可知, 老挝石与寿山石的化学成分及含量总体大致相同, 但存在细微差异: 寿山石中 Na、Mg、K、Ca、Fe、Mn、Cr 等元素含量较老挝石高, 而寿山石中 Ni、Ti 等元素含量与老挝石中的含量大致相同.

3.3.3 致色元素差异分析

对宝玉石来说, 矿物中含有 Fe、Cr、Ti、Mn、V、Co、

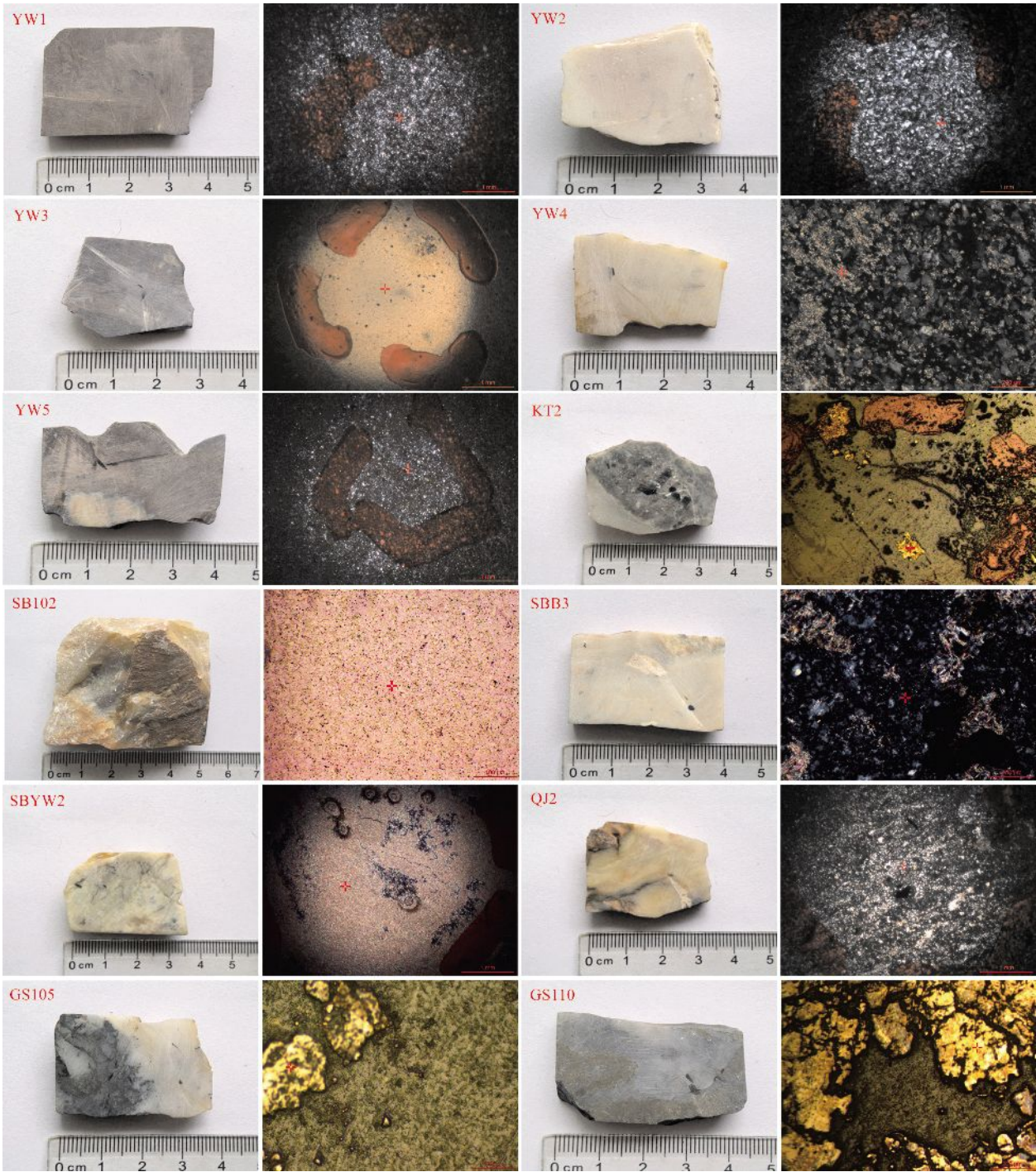


图 4 寿山石样品及镜下照片

Fig. 4 Shoushan stone samples and microscopic photos

YW—月尾石(Yuewei stone); KT—坑头石(Kengtou stone); SB—善伯石(Shanbo stone); QJ—旗降石(Qijiang stone); GS—高山石(Gaoshan stone); 镜下照片中红色十字又为电子探针点(The red cross in microphotographs marks electron probe point)

Cu、Ni 等致色元素，才使得宝玉石呈现出红黄白等颜色，这些元素的离子的外层电子在发生跃迁过程中，吸收不同波长的光，透射与吸收的光成互补色而使宝玉石

石出现不同颜色。如翡翠中 Fe 多时呈现红色，Cr、Ni 含量多时呈现绿色；独山玉中 Cr 含量多时呈现绿色，V 含量多时呈现黄色，同时含 Fe、Mn、Cu 时呈淡红色，

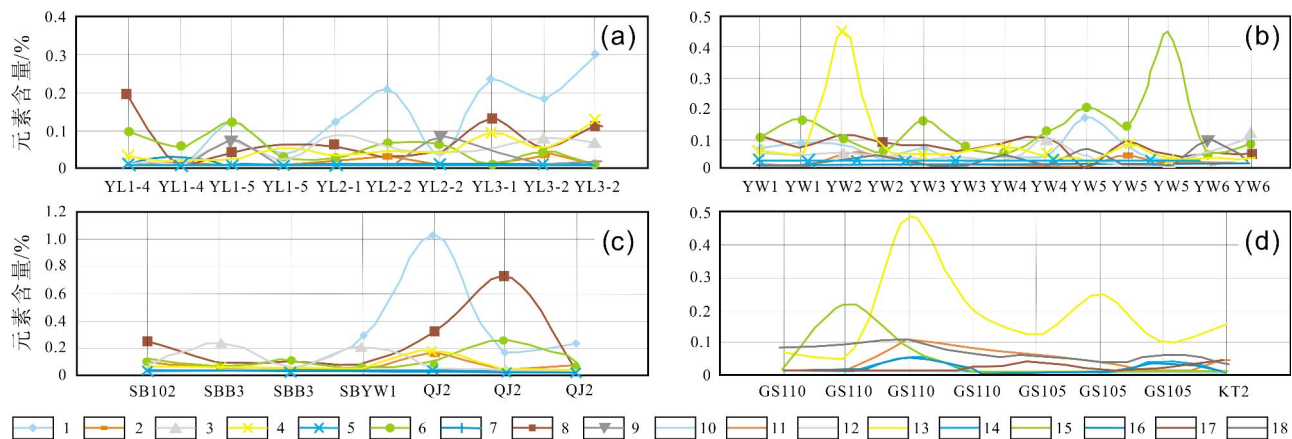


图 5 老挝石与寿山石样品中各元素含量变化

Fig. 5 Content variation of the elements in Laos stone and Shoushan stone samples

1—Na₂O; 2—MgO; 3—K₂O; 4—CaO; 5—NiO; 6—FeO; 7—MnO; 8—Cr₂O₃; 9—TiO₂; 10—Ge; 11—As; 12—Se; 13—Pb; 14—Bi; 15—Ni; 16—Cu; 17—Zn; 18—Co; a—老挝石样品中元素含量变化 (element contents of Laos stone); b—月牙石样品中元素含量变化 (element contents of Yuewei stone); c—善伯石、旗降石样品中元素含量变化 (element contents of Shanbo stone and Qijiang stone); d—高山石、坑头石样品中元素含量变化 (element contents of Gaoshan stone and Kengtou stone)

表 3 老挝石样品矿物化学成分表

Table 3 Chemical compositions of Laos stone samples

样品号	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	NiO	FeO	MnO	Cr ₂ O ₃	TiO ₂
YL1-4	0.001	0	38.246	46.175	0.003	0.023	0	0.086	0.006	0.182	0
YL1-4	0	0	37.647	46.887	0.008	0.006	0	0.048	0.022	0	0
YL1-5	0.111	0	38.165	46.751	0.06	0.015	0	0.112	0	0.033	0.062
YL1-5	0.028	0	37.073	45.738	0.015	0.046	0	0.019	0.003	0.054	0
YL2-1	0.11	0.013	37.307	46.395	0.08	0.024	0	0.017	0	0.046	0
YL2-2	0.196	0.016	37.261	46.776	0.044	0.037	0.017	0.057	0	0.021	0
YL2-2	0.029	0	37.245	45.483	0.031	0.028	0	0.053	0.009	0.037	0.071
YL3-1	0.221	0.001	36.677	45.89	0.044	0.083	0.004	0	0	0.119	0.035
YL3-2	0.174	0.024	36.402	45.467	0.07	0.043	0	0.035	0	0.045	0
YL3-2	0.288	0.004	35.548	44.393	0.058	0.118	0	0	0.006	0.102	0.009

含量单位: %.

同时含 Ti、Fe、Cr、Mn、Ni、Co、Zn、Sn 多呈紫色,可能是几种色素离子的复合色^[5,18]. 一般来说,红色或黄色的铁质矿物充填于矿物颗粒间隙或微裂隙中,常可使宝玉石致色. 在土壤沉积物中和玉石中,红色是由于赤铁矿致色,黄色是由于针铁矿致色^[16-19].

对于寿山石颜色多变,老挝石颜色较为单调,通过

电子探针数据从致色元素种类和含量方面来分析两者颜色方面的差异. 通过电子探针数据(表 3)和元素含量分布图(图 5)的分析可知,老挝石和寿山石中的主要致色元素为 Fe,含量较低,属微量范畴. 老挝石中 Fe 含量为 0~0.0874%(FeO 含量为 0~0.112%);寿山石不同品种中 Fe 含量不同,如月尾石中 Fe 含量为

表 4 月尾石样品中矿物化学成分表

Table 4 Chemical compositions of Yuewei stone samples

样品号	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	NiO	FeO	MnO	Cr ₂ O ₃	TiO ₂
YW1	0.055	0.012	36.628	45.805	0.039	0.059	0.011	0.097	0	0.098	0
YW1	0.075	0	36.919	45.628	0.037	0.034	0.001	0.149	0	0.061	0
YW2	0.069	0.041	35.932	45.07	0.038	0.444	0	0.087	0.003	0.098	0.018
YW2	0.024	0.038	35.784	44.941	0.04	0.053	0.007	0.045	0.012	0.078	0.035
YW3	0.056	0.014	36.881	45.712	0.019	0.039	0	0.144	0	0.073	0
YW3	0.005	0.011	36.604	43.945	0.026	0.048	0	0.061	0.012	0.045	0
YW4	0.03	0.025	36.536	45.814	0.018	0.065	0.028	0.04	0.009	0.078	0.035
YW4	0.028	0.003	37.041	45.464	0.083	0.03	0	0.108	0	0.094	0
YW5	0.158	0.001	28.094	66.311	0.03	0.01	0	0.191	0.015	0	0.053
YW5	0.06	0.034	37.29	45.582	0.004	0.066	0	0.124	0	0.078	0
YW5	0.009	0.01	37.367	45.872	0.01	0.025	0.007	0.429	0.006	0.033	0
YW6	0.048	0.011	37.747	45.415	0.044	0.022	0.018	0.038	0.022	0.041	0.08
YW6	0.09	0.029	37.547	46.471	0.099	0.036	0.004	0.067	0	0.041	0.018

含量单位: %.

表 5 善伯石、旗降石样品中矿物化学成分表

Table 5 Chemical compositions of Shanbo stone and Qijiang stone samples

样品号	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	NiO	FeO	MnO	Cr ₂ O ₃	TiO ₂
SB102	0.062	0.05	36.002	44.944	0.063	0.092	0	0.081	0.059	0.211	0.009
SBB3	0.195	0.02	35.677	48.904	0.21	0.005	0	0.044	0	0.054	0.053
SBB3	0.044	0.012	38.093	46.845	0.017	0.003	0	0.078	0	0.058	0
SBYW2	0.242	0.005	28.148	65.307	0.177	0.033	0.01	0	0	0.054	0.009
QJ2	0.989	0.125	24.096	31.459	0.042	0.151	0	0.074	0.009	0.275	0.018
QJ2	0.139	0.004	0.422	39.363	0.05	0.011	0	0.213	0	0.685	0.027
QJ2	0.192	0.039	36.923	45.479	0.073	0.004	0.002	0.069	0	0	0

含量单位: %.

表 6 高山石、坑头石样品中矿物化学成分表

Table 6 Chemical compositions of Gaoshan stone and Kengtou stone samples

样品号	Ge	As	Se	S	Pb	Bi	Ni	Fe	Cu	Zn	Co
GS110	0.01	0	0	53.378	0.06	0	0.007	47.052	0.008	0	0.076
GS110	0	0.005	0	52.992	0.047	0.009	0.207	45.994	0	0	0.084
GS110	0.017	0.093	0.009	53.538	0.483	0	0.08	45.958	0.047	0	0.101
GS110	0	0.071	0	52.525	0.191	0	0	46.87	0.006	0.011	0.047
GS105	0	0.054	0	52.708	0.116	0	0	47.246	0	0.043	0.045
GS105	0	0.029	0.002	53.397	0.239	0	0	46.035	0	0	0.023
GS105	0	0	0.002	53.305	0.093	0	0	46.518	0.03	0.009	0.051
KT2	0	0.037	0.002	52.353	0.147	0.014	0	46.774	0	0.044	0.022

含量单位: %.

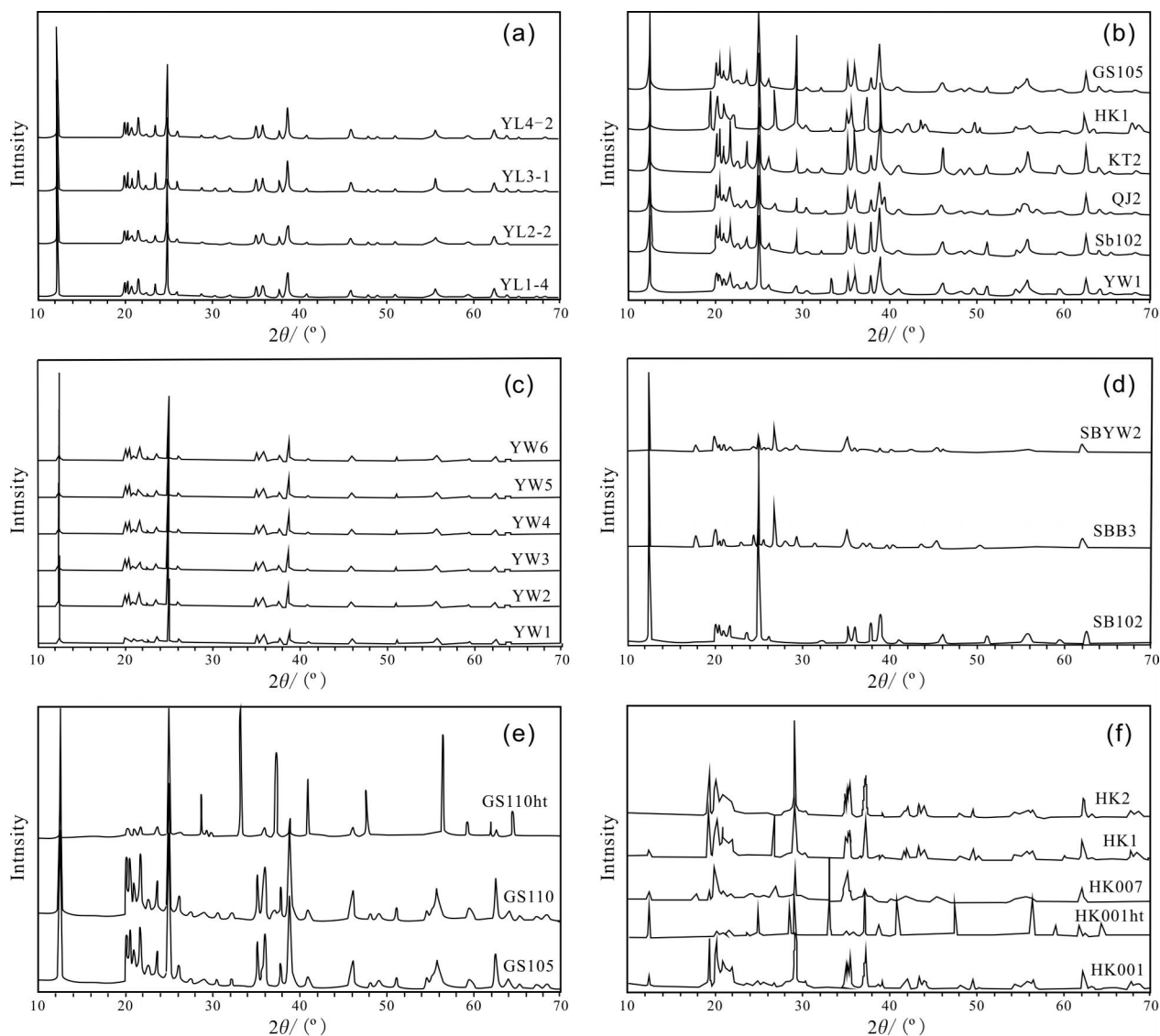


图 6 老挝石和寿山石样品 X 射线粉晶衍射图谱

Fig. 6 X-ray powder diffraction patterns of Laos stone and Shoushan stone samples

YL—老挝石(Laos stone); YW—月尾石(Yuewei stone); SB—善伯石(Shanbo stone); QJ—旗降石(Qijiang stone); KT—坑头石(Kengtou stone); HK—虎口石(Hukou stone); GS—高山石(Gaoshan stone)

0.0312%~0.3346%(FeO含量为0.04%~0.429%),善伯石中Fe含量为0~0.0632%(FeO含量为0~0.081%),旗降石中Fe含量为0.0538%~0.1661%(FeO含量为0.069%~0.213%),且Fe含量越高,其颜色越深。

3.3.4 矿物组成差异

通过电子探针测试数据可知,老挝石与寿山石的化学成分及含量总体大致相同。为了进一步探究老挝石和寿山石这两者之间的矿物组成及两者差异,选取部分老挝石样品和寿山石不同品种的部分样品进行了X射线粉晶衍射测试工作。

由老挝石分析结果(图6a)可知,老挝石主要矿物组成之一为地开石,而地开石中含有羟基,是一种铝硅酸盐类的矿物,其晶体比较小,呈现层状结构^[5]。地开石、高岭石和珍珠陶石这3种矿物的化学成分一样,化学式都为 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$,但三者的晶体结构不同,其中,地开石和珍珠陶石这两种矿物都是属于单斜晶系,而高岭石属于三斜晶系^[5,20]。

对 2θ 角在 $19\sim 24^\circ$ 间及 $35\sim 40^\circ$ 间的衍射峰进行分析(如图6a),更有利于了解老挝石中地开石、高岭石及珍珠陶石的分布特征^[21-22]。在 2θ 角为 $19\sim 24^\circ$ 间,

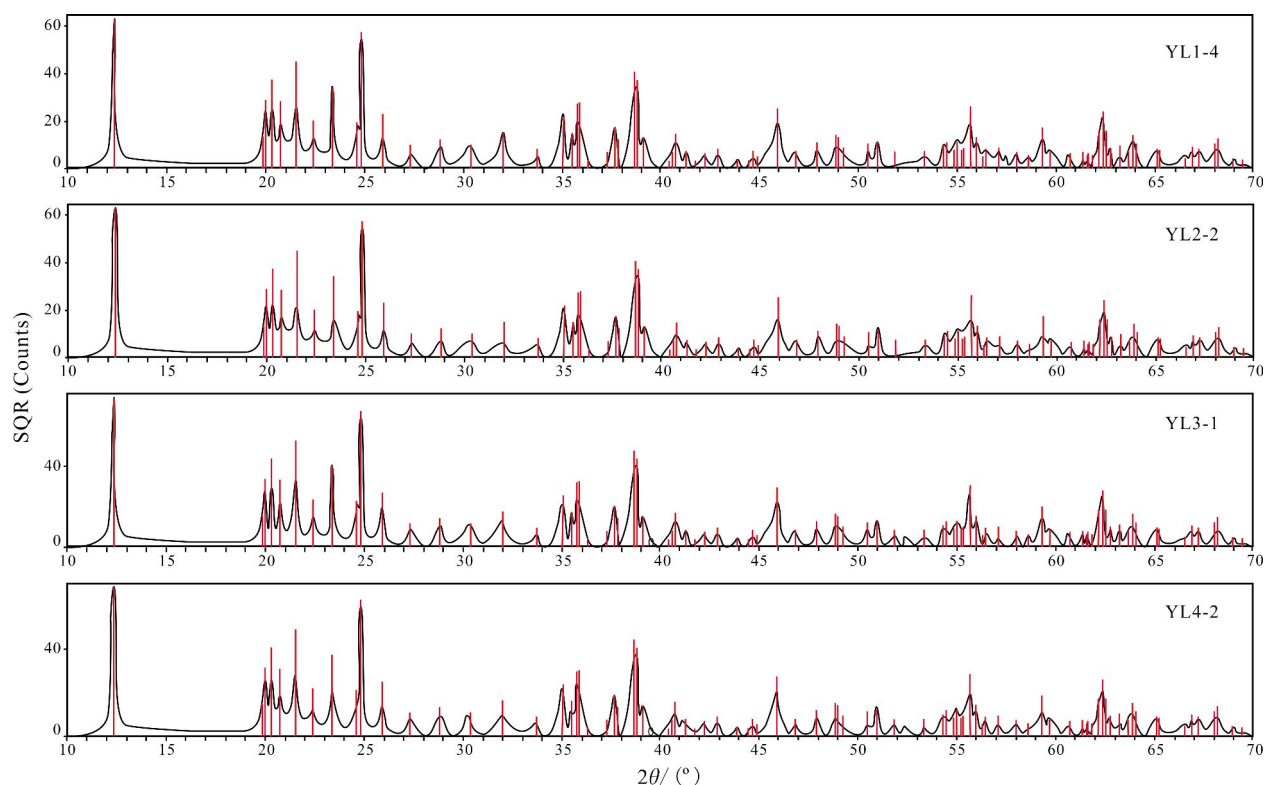


图7 老挝石样品中地开石衍射峰

Fig. 7 Diffraction peaks of the dickite in Laos stone samples

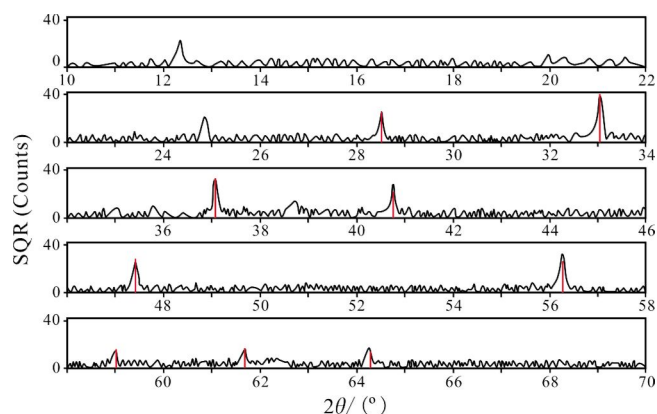


图8 虎口石样品(HK001ht)中黄铁矿衍射峰

Fig. 8 Diffraction peaks of the pyrite in Hukou stone sample

老挝石的4个样品 YL1-4、YL2-2、YL3-1、YL4-2 均显示出6个分裂较好的衍射峰,并出现 d 值为0.395、0.379 nm的地开石特征峰. 2θ 角在35~40°间,样品 YL1-4、YL3-1、YL4-2 显示出6个衍射峰,其中 d 值为0.253及0.230 nm的高岭石特征峰为弱峰,而 YL2-2 具有4个衍射峰. 由此可知老挝石样品 YL2-2 主要由地开石组成,且结晶度较好,而样品 YL1-4、YL3-1 和 YL4-2 中除含有地开石外还含有少量高岭

石, YL1-4、YL2-2、YL3-1、YL4-2 在32~40°间两个衍射峰分裂为若干小峰,像折断的电线杆的形状^[5],据此推断 YL1-4、YL2-2、YL3-1、YL4-2 还含有珍珠陶石. 此外,通过图7的衍射图谱与标准比对卡的比对之后发现, YL1-4、YL2-2、YL3-1、YL4-2 四件样品中的地开石衍射峰与标准比对卡几乎吻合,这进一步证明前述的分析结果无误,即老挝石中矿物组成一定含有地开石^[23-25].

对寿山石各品种分别选取部分样品进行X射线粉晶衍射,结果如图6b~f. 对月尾石的X射线粉晶衍射数据(如图6c)分析可知,在 2θ 角为19~24°间,样品 YW1、YW2、YW4、YW6 显示出6个分裂较好的衍射峰,并具有 d 值为0.395、0.379 nm的地开石特征峰; YW3、YW5 出现5个峰,其中, YW5 出现0.379 nm的地开石特征峰,而 YW3 没有. 2θ 角在35~40°间, YW1 出现6个衍射峰,并出现 d 值为0.230 nm的高岭石特征峰; YW2、YW4、YW6 出现5个衍射峰,均未出现高岭石特征峰; YW3 出现3个衍射峰,未出现高岭石特征峰; YW5 出现4个衍射峰,未出现高岭石特征峰. 因

此可以推断 YW1 以地开石为主,并含少量高岭石, YW2、YW4、YW6 主要为地开石, YW5 主要含地开石,可能含有少量珍珠陶石.此外, YW3 在 $32\sim 40^\circ$ 间两个衍射峰分裂为若干小峰,像折断的电线杆的形状^[5],据此推断 YW3 主要成分为珍珠陶石.

对善伯石的 X 射线粉晶衍射数据(如图 6d)分析可知,在 2θ 角为 $19\sim 24^\circ$ 间,样品 SB102、SBB3、SBYW2 均出现 5 个峰,其中,SB102 出现 d 值为 0.379 nm 的地开石特征峰,其余两个样品中没有出现. 2θ 角在 $35\sim 40^\circ$ 间,SB102 与 SBYW2 出现 5 个峰,其中 SB102 出现 d 值为 0.230 nm 的高岭石特征峰, SBB3 出现 4 个峰,没有出现高岭石特征峰.由此可以推断,SB102 主要含地开石,并含有少量高岭石. SBB3 和 SBYW2 在 $32\sim 40^\circ$ 间两个衍射峰分裂为若干小峰,据此推断 SBB3 和 SBYW2 主要成分为珍珠陶石.

对高山石的 X 射线粉晶衍射数据(如图 6e)分析可知,在 2θ 角为 $19\sim 24^\circ$ 间,样品 GS105、GS110、GS110ht 均出现 6 个峰,且均出现 d 值为 0.379 nm 的地开石特征峰. 2θ 角在 $35\sim 40^\circ$ 间,GS105 出现 5 个峰,并出现 d 值为 0.230 nm 的高岭石特征峰. GS110 和 GS110ht 均出现 4 个峰,且都没有出现高岭石特征峰,由此可以推断,GS105 主要含地开石,并含有少量高岭石, GS110 和 GS110ht 主要含地开石,无高岭石.此外, GS110 在 $32\sim 40^\circ$ 间两个衍射峰分裂为若干小峰,据此推断 GS110 还含有珍珠陶石.

对虎口石的 X 射线粉晶衍射数据(图 6f)及 d 值衍射谱图(图 8)分析可知,在 2θ 角为 $19\sim 24^\circ$ 间,样品 HK001、HK1、HK7 出现 5 个峰,都没有出现地开石的特征峰; HK001ht、HK007 出现 4 个峰,其中, HK001ht 出现 d 值为 0.379 nm 的特征峰. 2θ 角在 $35\sim 40^\circ$ 间, HK001、HK001ht、HK1、HK7 出现 4 个峰,其中, HK001 和 HK7 出现 d 值为 0.253 和 0.230 nm 的高岭石特征峰, HK1 出现 d 值为 0.253 的高岭石特征峰; HK007 出现 3 个峰,没有出现高岭石特征峰.由此可以推断, HK001、HK1、HK7 主要含高岭石, HK001ht 主要含地开石,无高岭石. HK001、HK007、HK1、HK7 在 $32\sim 40^\circ$ 间两个衍射峰分裂为若干小峰,据此推断 HK001、HK007、HK1、HK7 还含有珍珠陶石.此外,通过衍射图谱与标准比对卡比对之后发现,在 HK001ht 中存在黄铁矿(如图 7).从图 7 中可以看出,样品 HK001ht 中的

黄铁矿衍射峰与标准比对卡的峰值基本吻合,因而可以确定, HK001ht 一定存在黄铁矿.

通过以上对老挝石样品和寿山石不同品种的样品的分析可知,组成老挝石和寿山石的主要矿物成分大致相同,都是由地开石、高岭石和珍珠陶石组成,但两者在含量及种类上略有差异.综合电子探针测试和 X 射线粉晶衍射分析测试结果,可以得知,老挝石的主要矿物组成与寿山高山系荔枝、杜陵、善伯等著名石种的矿物组成^[26-30]基本一致.

4 结论

(1)老挝石样品颜色主要为白色和红色,少量出现黄色,半透明—不透明,密度为 $2.58\sim 2.60\text{ g/cm}^3$,整体颜色较为单一;寿山石样品颜色有白色、红色、紫色、黄色等,不透明,密度为 $2.57\sim 2.84\text{ g/cm}^3$.

(2)老挝石与寿山石的化学元素组成都以 Si 和 Al 为主,其含量大都在 80% 以上,只有旗降石两个样品中的含量低于 80%;其他元素含量较低.寿山石不同品种之间 Si 和 Al 的含量有所不同,如善伯石和月尾石中含量在 80% ~ 85%,而旗降石中含量在 39% ~ 83%;老挝石中 Si 和 Al 的含量变化不大,为 79% ~ 85%.老挝石中 Ni、Ti 等元素含量与寿山石中的含量大致相同,为 0 ~ 0.05%,但寿山石中 Na、Mg、K、Ca、Fe、Mn、Cr 等元素含量较老挝石高.

(3)老挝石和寿山石的主要致色元素为 Fe,寿山石不同品种中 Fe 含量不同,且 Fe 含量越高,其颜色越深.红色或黄色的铁质矿物充填于矿物颗粒间隙或微裂隙中,常可使宝玉石致色,而颜色丰富多彩也正是人们喜爱老挝石和寿山石的重要原因之一.

(4)组成老挝石和寿山石的主要矿物成分大致相同,包括地开石、高岭石和珍珠陶石.综合电子探针测试和 X 射线粉晶衍射分析测试结果,老挝石的主要矿物组成与寿山高山系荔枝、杜陵、善伯等著名石种的矿物组成基本一致.

参考文献:

- [1]罗铸.寿山石资源保护开发刍议[J].工作研究,2008(2):28-29.
- [2]王家年.乾坤老挝石[J].金融经济,2015(10):57.
- [3]吴彬,冯安生.寿山石的 X 射线衍射鉴定法[J].矿产保护与利用,2010(6):56-57.
- [4]刘卫东,江国健,徐家跃,等.寿山石矿物组成及其分类的 XRD 研究

- [J]. 上海应用技术学院学报:自然科学版,2009,9(3):175-178.
- [5]王含,周征宇,钟倩,等. 电子微探针-X射线衍射-扫描电镜研究老挝石岩石矿物学特征[J]. 岩矿测试,2016,35(1):56-61.
- [6]李夏,黄梅珍,宋彪,等. 拉曼光谱结合多变量统计方法在无损区分寿山石和老挝石中的应用[J]. 光学学报,2016,36(12):309-314.
- [7]汤德平,郑丹威,黄珊珊. “老挝石”的矿物组成及鉴别研究[J]. 宝石和宝石学杂志,2015,17(1):1-9.
- [8]高天钧. 寿山石成矿地质条件及找矿前景[J]. 福建地质,1997,16(3):110-131.
- [9]董晋琨. 福建寿山石矿床的矿物学研究和成因分析[D]. 北京:中国地质大学,2008:7-12.
- [10]马泓. 福建寿山石的矿物学研究[D]. 北京:中国地质大学,2008:5-10.
- [11]汪建宁,谭桂丽. 寿山石的成矿地质条件和矿物组成[J]. 资源调查与环境,2011,32(3):218-223.
- [12]Jiang G J, Tao Q, Liu W D, et al. Study on the relationship between transparency and morphology of Shoushan stone [J]. *Advanced Materials Research*, 2010,152/153(3):1297-1300.
- [13]李叶农,罗旭峰. 寿山石鉴定[J]. 福建分析测试,2003,12(1):1734-1736.
- [14]汤德平,郑宗坦. 寿山石的矿物组成与宝石学研究[J]. 宝石和宝石学杂志,1999,1(4):28-36.
- [15]杨雅秀,张乃娟. 中国粘土矿物[M]. 北京:地质出版社,1994:21-22.
- [16]韩文,柯捷,陈华,等. 漫反射光谱在“老挝石”颜色成因上的应用[J]. 光谱学与光谱分析,2016,36(8):2634-2638.
- [17]Torrent J, Barrón V, Liu Q. Magnetic enhancement is linked to and precedes hematite formation in aerobic soil[J]. *Geophysical Research Letters*, 2006,33(2):140-165.
- [18]张书申. 宝玉石颜色的呈色机理[J]. 南都学坛,1995,15(3):41-43.
- [19]任磊夫. 粘土矿物与粘土岩[M]. 北京:地质出版社,1992:173-174.
- [20]何燕,杨会轩,祖恩东. 雪硅钙石的矿物学特征研究[J]. 地质与资源,2016,25(4):317-321.
- [21]刘粤惠,刘平安,编. X射线衍射分析原理与应用[M]. 北京:化学工业出版社,2003:72-77.
- [22]Zadeh M H, Tangestani M H, Roldan F V, et al. Spectral characteristics of minerals in alteration zones associated with porphyry copper deposits in the middle part of Kerman copper belt, SE Iran[J]. *Ore Geology Reviews*, 2014,62(6):191-198.
- [23]Balan E, Lazzeri M, Saitta A M, et al. First-principles study of OH-stretching modes in kaolinite dickite and nacrite [J]. *American Mineralogist*, 2005,90(1):50-60.
- [24]Johnston C T, Agnew S F, Bish D L. Polarized single-crystal Fourier-Transform infrared microscopy of ouray dickite and Keokuk kaolinite [J]. *Clays and Clay Minerals*, 1990,38(6):573-583.
- [25]Wilson M J. A handbook of determinative methods in clay mineralogy [M]. Britain: Bell & Bain Ltd. 1987: 308.
- [26]张蓓莉,编. 系统宝石学[M]. 北京:地质出版社,2006:452-454.
- [27]孙振华,黄梅珍,余镇岗,等. 便携式拉曼光谱仪在寿山石检测中的应用[J]. 光电子·激光,2015,26(6):1152-1156.
- [28]徐文静,陈涛,姚春茂. 老挝田黄石的宝石学与矿物学特征[J]. 岩石矿物学杂志,2016,35(2):321-332.
- [29]汤德平,吴立旺,郑宗坦,等. 寿山石新地方标准解析[J]. 宝石和宝石学杂志,2012,14(3):48-52.
- [30]汤德平,姚春茂,解小建. 一些寿山石新品种的宝石学研究[J]. 宝石和宝石学杂志,2005,7(4):1-6.