

4种红色青田石的矿物成分与谱学特征

卓成城, 陈涛*

中国地质大学(武汉)珠宝学院, 湖北 武汉 430074

摘要 浙江省青田县的青田石为我国四大图章石之一。青田石均为原生矿,属于碇采图章石。开采出的青田石具有丰富的颜色,但是其中红色品种的青田石较少,一般为特征的暗红棕色。对产自青田县山口矿区的4种红色青田石:红花冻、红花、石榴红、桔红石进行了谱学研究,主要采用了偏光显微镜、X射线粉末衍射(XRD)、以及拉曼光谱(LRM)对组成它们的主要和次要矿物成分和颜色成因进行了初步探究。在偏光显微镜下,对四种红色青田石薄片样品中颜色的分布形态进行了详细观察。其中,红花冻和桔红石的红色部分呈颗粒状、团块状浸染分布于基体中,而石榴红和红花的红色部分呈点状、脉状浸染分布于基体中。在XRD测试中,对它们的主要矿物成分和次要矿物成分进行了研究,并对其进行了青田石种类归属。红花冻、红花和石榴红的主要矿物成分为叶腊石,三者属于叶腊石型青田石。叶腊石存在1Tc和2M两种多型。根据XRD衍射谱中 $19^{\circ}\sim 22^{\circ}(2\theta)$ 和 $28\sim 31^{\circ}(2\theta)$ 处衍射峰形态和具体峰位,可知红花冻主要为2M型叶腊石组成,含有1Tc型叶腊石;红花和石榴红主要为2M型叶腊石组成。其中红花冻的次要矿物成分为地开石,红花的次要矿物成分为石英,石榴红的次要矿物成分为云母;桔红石的主要矿物成分为地开石,属于地开石型青田石。地开石存在有序 \rightarrow 无序的结构特征,根据地开石XRD的(020),(110)和(112)衍射峰强度特征,可知石榴红中地开石的有序度较高。桔红石中次要矿物成分为石英。拉曼光谱对红色青田石的次要和微量矿物成分进行了研究,并主要对红色部分的矿物成分进行了探测,以确定红色青田石的颜色成因。测试结果显示,四种红色青田石均含有赤铁矿。此外,红花冻中还含有硬水铝石和金红石;红花中还含有大量石英以及少量硬水铝石和金红石;石榴红中还含有硬水铝石和金红石;桔红石中还含有石英。红花冻、红花和桔红石为赤铁矿微晶致色,而石榴红的为金红石微晶致色。因此,所研究的四种红色青田石均属于杂质矿物致色。

关键词 青田石;赤铁矿;金红石;矿物组成;颜色成因

中图分类号: P578.964 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)10-3232-05

引言

我国四大图章石(寿山石、青田石、昌化石和巴林石)向来为文雅之士所偏好,其中的青田石尤其受制印人喜爱,如韩天衡先生所称赞那般:“印家治石尚青田,求其运刀之挺爽随和,得于心而应于手,似作画之用旧纸”。根据考古发掘及各种相关资料,最早追溯至崧泽文化时期,青田石已经开始被用作石雕装饰品的材料^[1]。青田石主要以叶腊石为主要矿物成分,依据主要矿物成分的差别分为叶腊石类和非叶腊石类两大类,其中非叶腊石类青田石又分为地开石型青田

石、伊利石型青田石和绢云母型青田石^[2]。青田石均为原生矿,属于碇采图章石。青田石一般根据颜色、产地和质地特征来命名,具体品种近百种。其中灯光冻、蓝花青田、封门青等是青田石中的代表品种。青田石中红色品种不多,包括朱砂青田、桔红石、石榴红、猪肝红、红花、红星等种类。本文对产自浙江青田山口矿区的四种红色青田石进行了宝石学特征及颜色成因的研究。

1 实验部分

所选取的4组样品均采自浙江省青田山口矿区,具体种

收稿日期:2018-08-20,修订日期:2018-12-16

基金项目:国家重点研发计划项目(2018YFF0215403),中国地质大学(武汉)珠宝学院科研基金项目(CIGTXM-201603)和中国地质大学(武汉)珠宝检测技术创新中心项目(CIGTWZ-2018023)资助

作者简介:卓成城,女,1995年生,中国地质大学(武汉)珠宝学院本科生 e-mail:1746988407@qq.com

*通讯联系人 e-mail:summerjewelry@163.com

类分别是红色青田石品种中的红花冻(HHD)、红花(HH)、石榴红(SLH)、桔红石(JHS),如图 1 所示。其中红花冻和红花是同品种的两个分支,红花冻的基质透明度较好,属于冻石类。

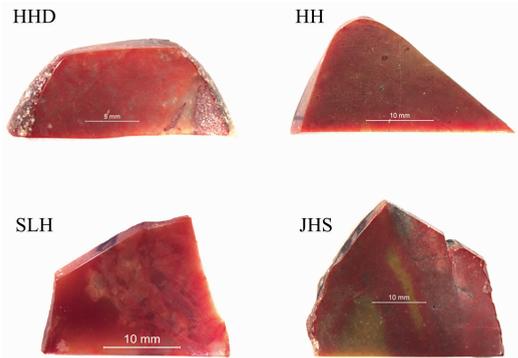


图 1 红色青田石样品

HHD: 红花冻; HH: 红花; SLH: 石榴红; JHS: 桔红石

Fig. 1 Samples of red Qingtian Stone

HHD: Jelly Flower-red stone; HH: Flower-red stone;
SLH: Pomegranate-red stone; JHS: Orange-red stone

实验分别采用了偏光显微镜、X'Pert PRODY2198 型

号 X 射线衍射仪和 RM-1000 型号的显微激光拉曼光谱仪对样品进行了观察和测试。其中 X 射线粉晶衍射(XRD)实验将样品研磨成约 200 目的细小颗粒,采用侧压法制样。实验时电压为 40 kV,电流为 40 mA, Cu 靶,扫描步长是 0.017° ,测量范围 2θ 为 $3^\circ\sim 65^\circ$ 。拉曼光谱的实验条件:激发光源波长为 532 nm,扫描时间 3 s,叠加 10 次,波数分辨率为 $3\sim 5\text{ cm}^{-1}$,波长范围为 $45\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$,光斑为 $50\times 100\ \mu\text{m}^2$ 。以上实验分别在中国地质大学(武汉)矿产资源与地质过程国家重点实验室和珠宝学院大型仪器室完成。

2 结果与讨论

2.1 宝石学常规测试及显微观察

所研究的红色青田石红花冻、红花、石榴红和桔红石的比重、折射率、颜色特征、内含杂质(砂钉)、细腻度和透明度特征总结见表 1。将 4 种样品(红花冻、红花、石榴红、桔红石)的原石分别磨制成探针片,在光学显微镜下进行观察。本文发现其中红褐色微粒矿物是导致样品呈现红色的主要原因,且其呈粒状或浸染状分布于基质颗粒间。浸染状的红褐色矿物通常围绕透明浑圆状或者不透明的红褐色矿物晶体分布。

表 1 4 种红色青田石的手标本特征

Table 1 Characteristics of hand specimens of four red Qingtian Stones

	红花冻	红花	石榴红	桔红石
相对密度	2.79	2.76	2.81	2.61
折射率(点测)	1.55	1.55	1.54	1.56
颜色	褐红色,基质半透明偏白色,手标本透射光下可见红色絮状纹路	褐红色,基质青黄色,可见红色脉状分布,原石标本上可见青色与红色呈现致密块状分布	橙红色,基质显橙黄色,红色均匀分布或呈脉状分布于基质中,加工和打磨时易脆裂	深褐色点状絮状分布于透明基质,可见黄色团块状、脉状分布,可见透明细脉,加工过程容易脆裂
砂钉	暗褐红色,质地较松散,硬度较大,不透明,呈集合团状,土状光泽	多,且粒度较大,分布密集呈星点状,硬度大	无明显砂钉存在	较多,星点状分布于基质中
透明度	半透明微透明	透明度较低,微透明-半透明	透明度较高,半透明	红色部分微透明-不透明,黄色部分半透明

红花冻的红色矿物分布较为密集,主要为浸染状[图 2(a)]或沿裂隙浓集[图 2(b)]。正交偏光镜下红花冻的基质干涉色高,为 III 级干涉色,呈鳞片状形态分布,颗粒粒度较为细腻。在 20 倍偏光显微镜下红花内部的浸染状色斑分布较为均匀、稀疏,有时色斑中间分布有不透明矿物晶体[图 2(c)]。在 5 倍和 20 倍偏光显微镜下,石榴红中红色部位呈细脉状或点状分布在基质中[图 2(d,e)]。桔红石内部的红褐色矿物较为密集,偏光镜下可见其大片地呈浸染状分布,与其他几种红色青田石区别较大[图 2(f)]。

2.2 XRD 测试

通过 XRD 测试,不仅可以得知被测矿物成分和含量,还可以判断出矿物的多型类型。叶腊石的多型可分为 1Tc 型 $\rightarrow 1\text{Tc}+2\text{M}$ 型 $\rightarrow 2\text{M}$ 型。 1Tc 和 2M 多型具有显著区别, 1Tc 型在 $19^\circ\sim 22^\circ(2\theta)$ 区间具有 4.43, 4.27 和 $4.07\ \text{\AA}$ 三个强度

依次降低的锐峰,同样区间 2M 型只见 4.44 和 $4.17\ \text{\AA}$ 这两个较弱而钝的峰,若样品同时包含两种多型,就可见 $4.44\ \text{\AA}$ 强峰和紧跟在后的三个较弱的谱峰,当后三个峰分辨不清时,说明出现了 2M 与 1Tc 的过渡矿物。而在 $28^\circ\sim 31^\circ(2\theta)$ 处, 1Tc 型具有三个呈现“山”型的峰在 $3.18, 3.07$ 和 $2.95\ \text{\AA}$ 位置, 2M 型只有 $3.07\ \text{\AA}$ 一个强峰,因此鉴定时只要有 $3.07\ \text{\AA}$ 两边的小峰出现就有 1Tc 型的存在^[3]。地开石由于具有择优取向性,致使其 (001) 衍射峰($7.16\ \text{\AA}$)的峰强相对较高。地开石存在有序 \rightarrow 无序的多型。在有序度高的地开石中, $(020), (110), (112)$ (分别为 $4.47, 4.36$ 和 $4.12\ \text{\AA}$)三个衍射峰强度依次增大;而无序地开石多数衍射峰发生了宽化,且 $4.47, 4.36$ 和 $4.12\ \text{\AA}$ 三个衍射峰强度依次降低。白云母和伊利石的 X 射线衍射图谱类似,但白云母颗粒直径大于 $2\ \mu\text{m}$,其结构单元层间 K 含量较高(结构化学式中 $K=0.8\sim$

0.9), 其衍射峰半高宽表现为仪器固有峰宽; 而伊利石颗粒直径小于 $2\ \mu\text{m}$, 其 K 含量较低, 且含有层间水, (001) 峰的半高宽会增大^[4]。

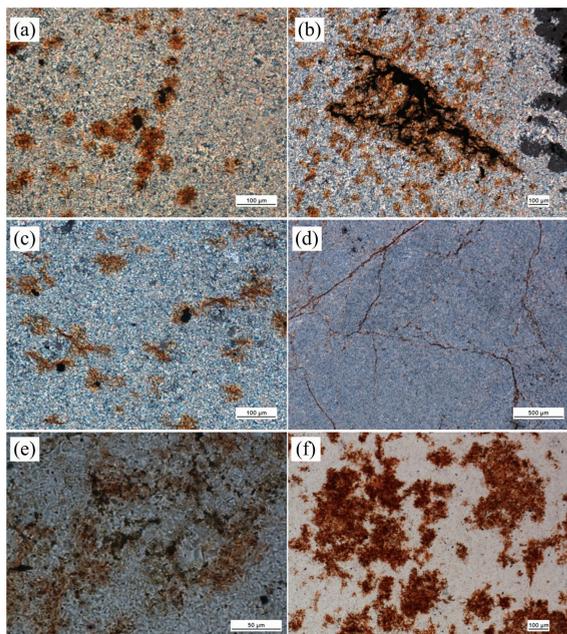


图 2 正交偏光镜下红色矿物的分布特征

(a), (b): 红花冻; (c): 红花; (d), (e): 石榴红; (f): 桔红石

Fig. 2 Distribution characteristics of red minerals under orthogonal polarizer

(a), (b): Jelly Flower-red Stone; (c): Flower-red Stone; (d), (e): Pomegranate-red Stone; (f): Orange-red Stone

将样品(红花冻、石榴红、红花、桔红石)分别磨制成 200 目粉末进行 XRD 测试。如图 3 所示, 红花冻样品中含有强且尖锐的 $9.22\ \text{\AA}$ (叶腊石(001)衍射峰)、 $4.60\ \text{\AA}$ 和 $3.067\ \text{\AA}$ 等一系列符合叶腊石的 X 射线衍射谱峰。同时在 $19^\circ\sim 22^\circ$ (2θ) 区间, 具有 2M 多型叶腊石的图谱特征: 4.44 和 $4.18\ \text{\AA}$ 两个稍弱而钝的衍射峰。另外还观察到地开石(dickite)的(001)衍射峰($7.16\ \text{\AA}$)。故红花冻主要为 2M 型叶腊石组成,

含有 1Tc 型叶腊石和少量地开石。红花的主要矿物成分与红花冻相同, 为 2M 型叶腊石, 但其中石英含量很高。石榴红中叶腊石在 $19^\circ\sim 22^\circ$ (2θ) 区间具有锐的 4.44 和 $4.25\ \text{\AA}$ 峰以及紧随其后的钝峰, 仍为 2M 多型^[2]。另外, 在 9.98 和 $4.99\ \text{\AA}$ 可见白云母的特征衍射峰, $3.34\ \text{\AA}$ 可见石英的特征衍射峰。桔红石显示地开石和石英的混合谱图。其中地开石在 7.16 和 $3.57\ \text{\AA}$ 等处具有特征衍射峰。由于其 4.47 , 4.36 和 $4.12\ \text{\AA}$ 三个峰强度基本一致, 应当属于较有序的地开石。因此, 红花冻、红花和石榴红属于叶腊石型青田石, 而桔红石属于地开石型青田石^[2, 5]。

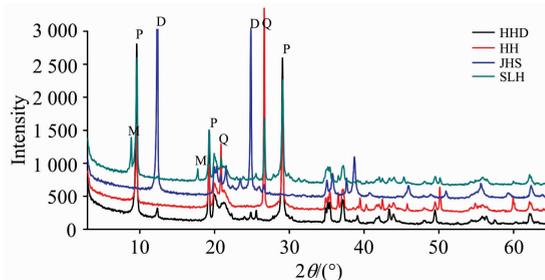


图 3 红色青田石的 XRD 图谱

M: 白云母; P: 叶腊石; D: 地开石; Q: 石英

Fig. 3 XRD patterns of red Qingtian Stone

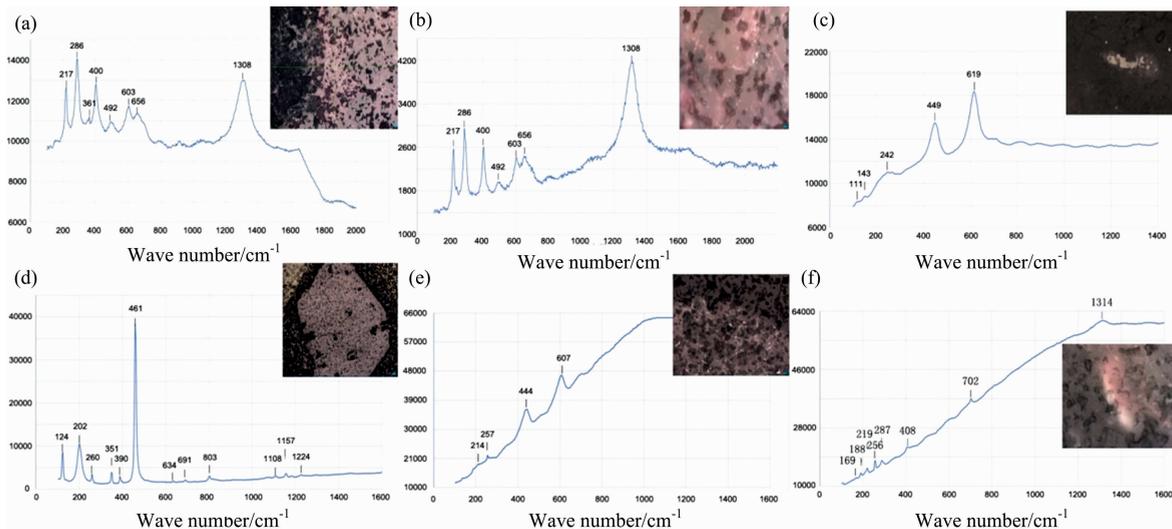
M: Muscovite; P: Pyrophyllite; D: Dickite; Q: Quartz

2.3 拉曼光谱

由于 XRD 无法对微量杂质矿物进行分析, 并且不能对矿物进行原位确定, 因此本文使用拉曼光谱仪对各个样品中杂质矿物进行物相测定, 特别是对样品中红色部分的矿物进行鉴定。

红花冻样品的红色浓集部分具有非常典型的赤铁矿谱峰: $217, 286, 400$ 和 $1\ 308\ \text{cm}^{-1}$ 处的强峰及 $361, 492, 603$ 和 $656\ \text{cm}^{-1}$ 处的弱峰[图 4(a)]。红花冻中红色浸染状部分的晶体亦为赤铁矿[图 4(b)]^[6], 但红花冻内部的高突起次要矿物包体为金红石[图 4(c)], 具有 $111, 143$ 和 $242\ \text{cm}^{-1}$ 拉曼位移峰。其 $449\ \text{cm}^{-1}$ 处对应的矿物为硬水铝石^[7-8]。

红花中存在大量的砂钉, 拉曼光谱显示为石英, 其在



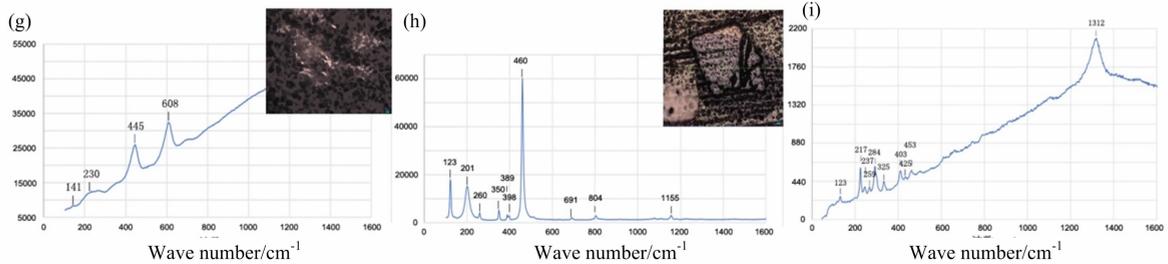


图 4 红色青田石中杂质矿物的拉曼图谱

(a), (b): 红花冻中赤铁矿; (c): 红花冻中金红石; (d): 红花中石英; (e): 红花中金红石和硬水铝石;
(f): 红花中赤铁矿和叶腊石; (g): 石榴红中金红石和硬水铝石; (h): 桔红石中石英; (i): 桔红石中赤铁矿

Fig. 4 Raman spectrum of impurity minerals in red Qingtian Stone

(a), (b): Hematite in Jelly Flower-red Stone; (c): Rutile in Jelly Flower-red Stone; (d): Quartz in Flower-red Stone; (e): Rutile and diasporite in Flower-red Stone; (f): Hematite and pyrophyllite in Flower-red Stone; (g): Rutile and diasporite in Pomegranate-red Stone; (h): Quartz in Orange-red Stone; (i): Hematite in Orange-red Stone

124 和 202 cm^{-1} 显示两个强且尖锐的位移峰, 在 260, 351 和 390 cm^{-1} 可见 3 个强度稍弱的位移峰, 在 461 cm^{-1} 处有极强的位移峰, 而 634, 691 和 803 cm^{-1} 的 3 个弱峰与 1 108, 1 157 和 1 224 cm^{-1} 的三个弱峰也较为清晰[图 4(d)]^[9]。红花内部还检测到金红石和硬水铝石拉曼位移峰[图 4(e)]。另外亦可见赤铁矿的拉曼谱峰。叶腊石基质表现为 169, 188, 256 和 702 cm^{-1} 位移峰[图 4(f)]。

石榴红中含有金红石, 具有 141, 230 及 608 cm^{-1} 的位移峰。同时, 在 445 cm^{-1} 处可见强峰, 是金红石附近含有的硬水铝石所致。另外, 叶腊石的部分强谱峰, 分别在 190, 213, 257 和 704 cm^{-1} 处[图 4(g)]。石榴红中的红色矿物呈稀薄浸染状, 矿物颗粒分散且非常细小, 导致拉曼光谱无法测得其具体矿物成分。

对桔红石基质中具有晶形的矿物颗粒进行了测试, 发现为石英晶体, 位移峰位为: 123 和 201 cm^{-1} 的较强峰, 260, 350, 389 和 398 cm^{-1} 处弱峰, 460 cm^{-1} 的极强峰, 691, 803, 1 155 和 1 226 cm^{-1} 处弱峰[图 4(h)]。桔红石中红色矿物密集, 拉曼光谱测试结果显示为赤铁矿谱图: 217 和 284 cm^{-1} 处的强峰, 以及 403 和 1 312 cm^{-1} 处位移峰[图 4(i)]^[6]。

3 结 论

(1) 根据观察与测试分析发现, 红花冻最明显的特征是

基质透明度高, 可见大片暗红色斑点。红花的基质含有大量石英砂钉且其颗粒较大, 打磨抛光后手标本可见具油脂光泽、透明的石英砂钉, 红色部分分布较均匀, 具有淡青色的基质。石榴红基质最为细腻, 几乎无砂钉, 手标本颜色偏橙红, 除与黄色基质混杂呈现朦胧状橙红外观外, 还可见红色细脉、细丝。桔红石手标本颜色最深, 呈现暗褐红色, 具黄绿色基质, 可见星点状石英砂钉分布。

(2) 红花冻的主要矿物组成是地开石、叶腊石, 红花冻含有的叶腊石具有 2M 多型叶腊石的图谱特征; 红花的主要矿物组成为叶腊石、石英; 石榴红的主要矿物组成为叶腊石、白云母; 桔红石的主要矿物组成为地开石、石英。红花冻、红花、石榴红属于叶腊石型青田石, 桔红石属于地开石型青田石。

(3) 红花冻、红花、石榴红、桔红石这 4 种红色青田石的致色矿物均为赤铁矿, 赤铁矿呈点状或脉状分布于基质中。其中石榴石, 其致色矿物除了赤铁矿还包括金红石微晶。

(4) 关于杂质矿物, 红花冻、石榴红、红花这三种青田石含有细小金红石颗粒。红花和桔红石内部含有石英晶体, 其中红花中石英晶体大晶型完整, 而桔红石内部石英颗粒较小。

References

- [1] YE Dong, ZHAO Xu-gang, ZOU Yu, et al(业冬, 赵旭刚, 邹好, 等). Acta Petrologica et Mineralogica(岩石矿物学杂志), 2010, 29(2): 219.
- [2] ZHU Xuan-min(朱选民). Journal of Gems and Gemmology(宝石和宝石学杂志), 2010, 12(4): 17.
- [3] DENG Yu-qing, CHEN Tao(邓雨晴, 陈涛). Acta Petrologica et Mineralogica(岩石矿物学杂志), 2018, 37(2): 296.
- [4] CHEN Tao(陈涛). Study on Microstructure of Illite(伊利石的微结构特征研究). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 2012, 130.
- [5] ZHU Xuan-min, YAN Jun, XIA Li-wei, et al(朱选民, 严俊, 夏立伟). Journal of Gems and Gemmology(宝石和宝石学杂志), 2014, 16(4): 39.
- [6] CHEN Tao, TANG Liang-liang, LU Wei, et al(陈涛, 唐亮亮, 鲁纬, 等). Journal of Gems and Gemmology(宝石和宝石学杂志),

2008, 10(3): 1.

- [7] WU Jian-chun, REN Ya-ping, WANG Bin(吴健春, 任亚平, 王斌). Chinese Journal of Analysis Laboratory(分析实验室), 2012, 31(12): 100.
- [8] ZHOU Dan-yi, LU Tai-jin, KE Jie, et al(周丹怡, 陆太进, 柯捷, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2017, 37(11): 3504.
- [9] CAO Pan, YU Lan, ZU En-dong(曹盼, 虞澜, 祖恩东). The Journal of Light Scattering(光散射学报), 2017, 29(1): 50.

Study on Mineral Composition and Spectroscopy Characteristics of Four Kinds of Red Qingtian Stones

ZHUO Cheng-cheng, CHEN Tao*

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

Abstract The Qingtian stone is one the Four famous Seal Stones in China, which is from Qingtian County, Zhejiang Province. All of the Qingtian Stones are primary ore, belonging to mined Seal Stone. The digged Qingtian Stone has various colors. The red Qingtian stone is not an abundant species among Qingtian stones, which shows unique dark reddish brown. Four kinds of red Qingtian Stones have been studied in this paper, which are Jelly Flower-red Stone, Flower-red Stone, Pomegranate-red stone and Orange-red stone. Their mineral composition and color causing are studied by means of optical microscopy, X-ray powder diffraction (XRD), and Raman spectrum (LRM). Under optical microscopy, the red color distribution had been carefully observed in the slices of four kinds of red Qingtian Stones. The red parts of Jelly Flower-red Stone and Orange-red stone are composed of granule or massive disseminated in the matrix. But red parts of Pomegranate-red Stone and Flower-red Stone are composed of dots or nervation disseminated in the matrix. In XRD tests, the main and minor mineral compositions had been studied, and the type of the stone had been decided. The main miner composition is pyrophyllite in Jelly Flower-red Stone, Flower-red Stone and Orange-red Stone. So they belong to Pyrophyllite-type Qingtian Stone. Pyrophyllite has two polymorphic types, which are 1Tc and 2M. According to the form and site of the diffraction peaks of XRD pattern at $19^{\circ} \sim 22^{\circ} (2\theta)$ and $28 \sim 31^{\circ} (2\theta)$, Jelly Flower-red Stone is mainly composed of 2M pyrophyllite, and a minor of 1Tc pyrophyllite. Flower-red Stone and Pomegranate-red Stone are mainly composed of 2M pyrophyllite. The minor compositions are dickite in Jelly Flower-red Stone, quartz in Flower-red Stone, muscovite in Pomegranate-red Stone, respectively. However, the main composition is dickite in Orange-red Stone, which belongs to Dickite-type Qingtian Stone. Dickite has order \rightarrow disorder structure, which can be decided by XRD diffraction peaks at (020), (110), (112). The minor composition of Orange-red Stone is quartz. Minor and trace minerals in the red Qingtian Stones were tested by LRM. And LRM was mainly used to detect minerals at red parts, and to decide the color causation of red Qingtian Stones. The results indicate that all of the four red Qingtian Stones contain hematite. On the other hand, Jelly Flower-red Stone also contains hematite and pyrophyllite. Flower-red Stone also contains a lot of quartz and minor pyrophyllite and rutile. Pomegranate-red Stone also contains pyrophyllite and rutile. Orange-red Stone also contains quartz. Red color is caused by hematite in Jelly Flower-red Stone, Flower-red Stone and Orange-red Stone, but is caused by rutile in Pomegranate-red Stone. Therefore, all of the four studied Qingtian Stones are colored by impurity minerals.

Keywords Qingtian stone; Hematite; Rutile; Mineral composition; Color causing

(Received Aug. 20, 2018; accepted Dec. 16, 2018)

* Corresponding author