

白色-浅灰色高山石与昌化石产地鉴别谱学初探

陈涛, 陈梦瑶, 邓雨晴

中国地质大学珠宝学院, 湖北 武汉 430074

摘要 我国印章石文化源远流长。寿山石和昌化石是我国著名的印章石品种, 但是其价格存在一定的差异。高山石是寿山石中的主要品种, 市场占有率高。为了有效进行产地鉴别的初步研究, 选择白色-浅灰色高山石与昌化石, 以避免致色矿物或致色元素对产地鉴别的干扰。采用傅里叶变模红外光谱(FTIR)、拉曼光谱(LRM)、和激光剥蚀-等离子体质谱(LA-ICP-MS)分析白色-浅灰色的高山石和昌化石的矿物组成和痕量化学成分, 并结合两者的物理性质, 探究两个产地的印章石的异同和鉴别方法。白色-浅灰色高山石颜色较昌化石均一, 高山石透明度整体上较好, 两者密度和折射率非常相近。根据红外光谱指纹区谱峰, 可以确定白色-浅灰色的高山石和昌化石的基质均以高岭石族矿物为主要成分。高岭石族矿物中羟基在结构中的占位不同, 因此在红外光谱中羟基伸缩振动吸收峰的数目与形态各不相同。根据红外光谱中官能团区的羟基峰形态和数目的测试结果, 可知高山石的主要矿物成分为有序地开石, 而昌化石样品中的主要矿物成分为无序地开石, 两者均可含有少量高岭石。利用拉曼光谱对两者的砂钉状及棉点状杂质矿物成分进行了研究, 发现高山石中杂质矿物成分较简单, 暗色砂钉为黄铁矿, 透明砂钉为石英; 而昌化石中的杂质矿物成分较复杂, 含有赤铁矿、金红石、锐钛矿、石英和重晶石。对比两者中地开石的 LA-ICP-MS 数据发现, 高山石中 Ge 元素含量较高, 而昌化石中 V 和 Zn 元素含量较高。根据 Ge/Zn 元素含量比值, 高山石基本大于 0.2, 昌化石基本小于 0.2; 而根据 Ge/V 元素含量比值, 昌化石大部分小于 0.1, 而高山石分布在 0~1.0 之间。两个产地 Ge/V—Ge/Zn 散点分布不同, 区分度可达 90% 以上。白色-浅灰色的高山石和昌化石的颜色、密度和折射率等物理性质均相近, 仅通过外观特征和物理性质较难准确将两个产地的白色-浅灰色印章石区分开。但是两者的杂质矿物种类和含量不同, 杂质矿物成分的分析可以作为两者产地的鉴别依据之一。另外, 两者的痕量元素化学成分不同, 根据它们的 Ge/V—Ge/Zn 散点图可以有效进行产地鉴别。

关键词 高山石; 昌化石; 产地鉴别; 红外光谱; 拉曼光谱; 激光剥蚀-等离子体质谱

中图分类号: P578.964 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)09-2746-05

引言

印章石具有极高的美学价值和文化价值, 并承载了历代封建王朝一定的政治功能, 因此印章石在我国的历史及文化上具有特殊的地位。如今, 我国四大产地的印章石(寿山石、昌化石、青田石和巴林石)均被评为国石候选石。但是由于历史文化的影 响, 不同产地的印章石的价格存在一定的差异, 因此对其产地溯源是宝石学研究的重要任务之一。高山石主要产自福建省福州市市郊北部的寿山乡寿山村的高山上, 高山石属于寿山石中的重要品种, 昌化石主要产自浙江省临安县上溪乡玉岩山, 两者的产地鉴别是印章石产地溯源

的重要研究内容。但是印章石的产地溯源研究还刚刚起步, 目前仅有田黄、昌化黄石和老挝水料的产地鉴别报道^[1-2]。本工作选择白色-浅灰色的高山石和昌化石为研究对象, 从矿物组成和化学成分探讨两者的产地区别, 在避免致色矿物或致色元素对产地鉴别的干扰前提下, 利用谱学测试手段对两者产地溯源进行初步研究, 为后续不同品种印章石的产地鉴别提供借鉴。

1 实验部分

寿山高山石通常为浅灰、浅黄、白色、及灰黑色, 其中白色-浅灰色样品较多, 本研究选择了高山不同点位采集的

收稿日期: 2018-08-25, 修订日期: 2019-01-12

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFF0215403), 国家自然科学基金项目(41572033), 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-2018026)资助

作者简介: 陈涛, 女, 1979年生, 中国地质大学珠宝学院教授 e-mail: summerjewelry@163.com

15 块样品进行测试；而昌化石一般具有不同颜色，纯白色及浅灰色样品较难获取，本研究从昌化玉岩山不同矿洞采集了 8 块样品。

使用 Nicolet 6700 型傅里叶变换红外光谱仪，采用 KBr 压片法，测试条件：扫描次数为 64 次，分辨率为 4 cm^{-1} ，扫描范围在 $4\ 000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 之间。拉曼光谱测试用德国布鲁克公司(Bruker)生产的 Senterra 激光拉曼光谱仪。激光束斑直径为 $50\ \mu\text{m}$ ，输出功率为 20 mW ，激发光源波长为 532 nm ，扫描时间为 30 s ，扫描范围为 $45\sim 1\ 500\text{ cm}^{-1}$ 。LA-ICP-MS 实验使用 Agilent 7700 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱仪，其中剥蚀系统为 Geolas2005，自动进样器型号为 ASX-520。这些实验均在中国地质大学(武汉)完成。

2 结果与讨论

2.1 宝石学物理性质

所研究的白色-浅灰色高山石和昌化石样品皆具有半透明-不透明特征，但是整体上高山石透明度比昌化石好。蜡状光泽，质地细腻。白色-浅灰色高山石样品颜色较均一，偶见黑色点状杂质。白色-浅灰色昌化石样品有的具有白色不规则条带状或团块状纹路。高山石和昌化石的硬度相似，摩氏硬度在 $2.0\sim 2.4$ 之间，适于印章石雕刻。所测样品密度在 $2.57\sim 2.61\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 之间。依据密度与主要矿物种类之间的关系，所研究的样品均属高岭石族型印章石^[3]。

2.2 红外光谱测试

对于层状硅酸盐矿物来说，红外光谱能快速有效鉴别物相组成甚至多型结构。例如高岭石族矿物，指纹区的红外吸收峰可以确定其矿物种类，区分其他层状硅酸盐矿物，但是不能对该族内的多型结构进行鉴别。而官能团区的红外吸收峰表现为结构中不同占位的羟基的伸缩振动，由于晶体结构的差异，其羟基峰的数目与形态各异，可以有效鉴别该族矿物的多型种类^[4]。所测白色-浅灰色高山石和昌化石样品基质部分的红外光谱指纹区吸收峰均相似，说明它们均为高岭石族矿物(图 1)。

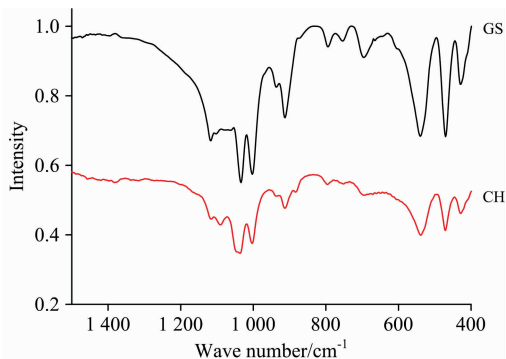


图 1 白色-浅灰色高山石和昌化石代表样品指纹区红外光谱

Fig. 1 Infrared spectra of in fingerprint region white-light gray Gaoshan (GS) and Changhua (CH) Stones

对于白色-浅灰色高山石， $3\ 550\sim 3\ 750\text{ cm}^{-1}$ 范围内的羟基伸缩振动峰均位于 $3\ 621$ ， $3\ 653$ 和 $3\ 704(3\ 696)\text{ cm}^{-1}$ 附

近，说明其主要矿物组成为地开石。对于有序度不同的地开石，由于内表面羟基 OH3 伸缩振动受有序度的影响较大，因此 $3\ 700\text{ cm}^{-1}$ 附近吸收峰将发生偏移，而内羟基 OH1 的面内伸缩振动吸收峰($3\ 621\text{ cm}^{-1}$)和内表面羟基 OH2 和 OH4 的同相伸缩振动峰($3\ 653\text{ cm}^{-1}$)位置不变^[4]。无序地开石的 OH3 伸缩振动位于 $3\ 696\text{ cm}^{-1}$ ，而有序地开石 OH3 伸缩振动位于 $3\ 704\text{ cm}^{-1}$ 。并且随着无序度的增加，OH3 伸缩振动峰的峰强增加。图 2(a) 为部分高山石样品官能团区红外光谱，其中 GS-1 的 OH3 伸缩振动位于 $3\ 696\text{ cm}^{-1}$ ，且该峰强度近于与 $3\ 621\text{ cm}^{-1}$ 峰齐平，说明该样品为无序地开石组成。其他样品的 OH3 伸缩振动 $3\ 704\text{ cm}^{-1}$ 与低频吸收峰 $3\ 621\text{ cm}^{-1}$ 的强度差均较大，为有序地开石。另外，高岭石在 $3\ 550\sim 3\ 750\text{ cm}^{-1}$ 范围内共有 4 个吸收峰，除了在 $3\ 624$ ， $3\ 655$ 和 $3\ 697\text{ cm}^{-1}$ 处具有吸收峰外，还在 $3\ 673\text{ cm}^{-1}$ 处有一个肩峰^[5]。因此，GS-1 和 GS-8 样品中除了地开石还含有高岭石。根据前人测试，高山石样品中还可含有少量的地开石-珍珠陶石过度相和伊利石^[4]。但是这次仅对白色-浅灰色高山石进行了测试，基质中未发现伊利石或珍珠陶石。

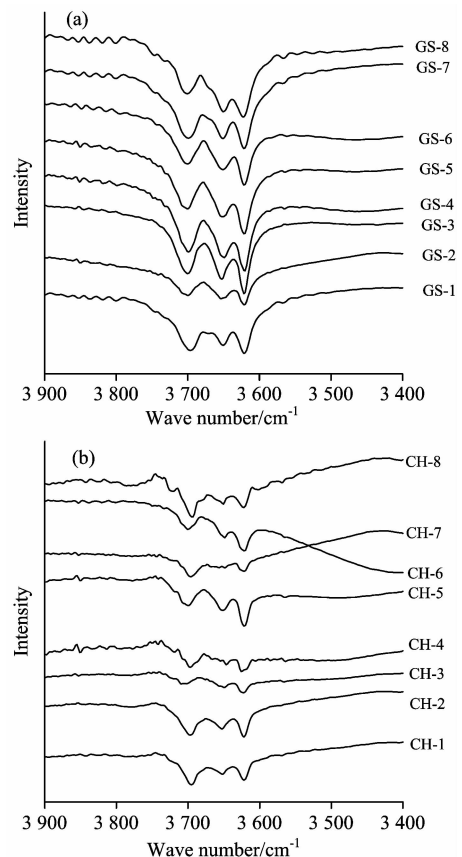


图 2 地开石官能团区红外光谱

(a): 高山石; (b): 昌化石

Fig. 2 Functional area infrared spectra of dickite

(a): Gaoshan Stones; (b): Changhua Stones

对于白色-浅灰色昌化石[图 2(b)]，大部分样品为无序地开石组成(除 CH-5 和 CH-6)，它们的 OH3 伸缩振动位于 $3\ 696\text{ cm}^{-1}$ ，且该峰强度近于与 $3\ 621\text{ cm}^{-1}$ 峰齐平。另外，

CH-8 中含有高岭石。昌化石样品基质中也未检测到珍珠陶石及其他层状硅酸盐矿物。

2.3 拉曼光谱测试

拉曼光谱所测样品均磨制成光片, 针对高山石及昌化石中的砂钉、棉点及脉状(俗称格)内含物进行了矿物成分测试。由于高岭石族矿物颗粒细小, 拉曼光谱测试时常引起荧光现象。

白色-浅灰色高山石样品中偶见细小暗色不透明斑点, 具有金属光泽, 以及无色或白色透明斑点, 具有油脂光泽。样品表面抛光后, 这些斑点均高于基质, 说明其硬度大于基质。根据拉曼光谱测试(图 3), 暗色矿物拉曼位移峰在 341, 377 和 429 cm^{-1} 处, 与黄铁矿的特征拉曼谱峰一致, 说明该暗色不透明斑点为黄铁矿(FeS)。透明矿物拉曼位移峰强峰在 125, 201 和 460 cm^{-1} 处, 其余峰也与石英的特征拉曼谱峰一致, 说明透明斑点为石英(SiO_2)。

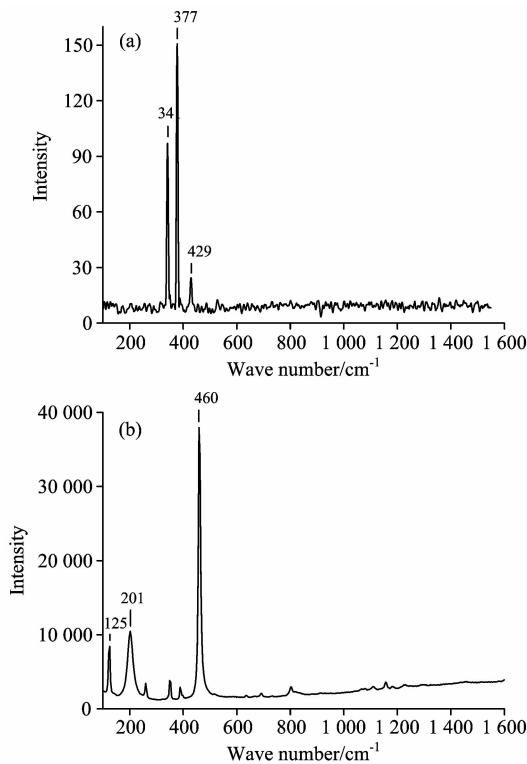


图 3 高山石中杂质矿物的拉曼光谱

(a): 黄铁矿; (b): 石英

Fig. 3 Raman spectrum of impurity minerals in Gaoshan Stones

(a): Pyrite; (b): Quartz

白色-浅灰色昌化石中未见不透明且具金属光泽的杂质斑点。常见的是白色半透明状杂质斑点、透明状杂质斑点, 有的样品上可见黄色杂质斑点。根据拉曼光谱测试(图 4), 白色半透明状杂质斑点具有 453, 617 和 987 cm^{-1} 拉曼位移峰, 为重晶石(BaSO_4)。透明状杂质斑点具有 130, 208 和 466 cm^{-1} 拉曼位移峰, 为石英(SiO_2)。黄色杂质部分具有 144, 250, 453, 611 和 799 cm^{-1} 拉曼位移峰, 其中 144 cm^{-1} 为锐钛矿的特征拉曼谱峰, 其余为金红石的特征拉曼谱峰。

锐钛矿和金红石的化学式都为 TiO_2 , 二者为同质多像结构, 两者形成于不同的温度条件。通常金红石形成于中高温环境, 锐钛矿形成于中低温环境, 锐钛矿与金红石的相变发生在 550~800 $^{\circ}\text{C}$ 之间, 说明昌化石经历了热液降温过程。另

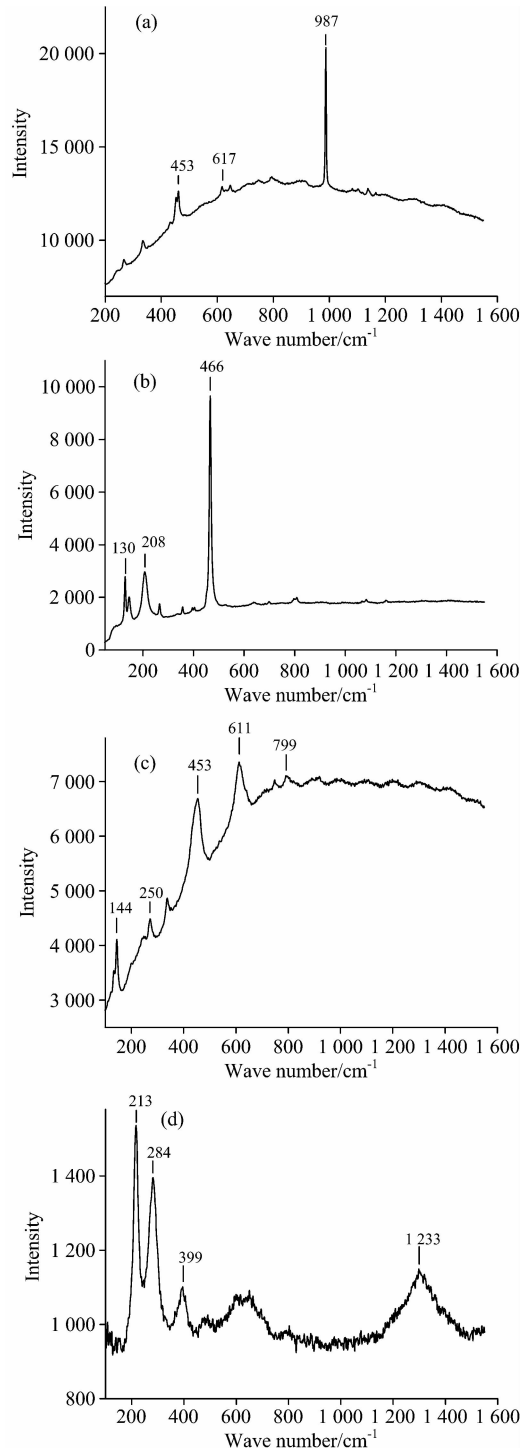


图 4 昌化石中杂质矿物的拉曼光谱

(a): 重晶石; (b): 石英; (c): 金红石与锐钛矿; (d): 赤铁矿

Fig. 4 Raman spectra of impurity minerals in Changhua Stones

(a): Barite; (b): Quartz; (c): Rutile and anatase; (d): Hematite

外,红褐色脉状裂隙的拉曼光谱具有 213, 284, 399 和 1 233 cm^{-1} 拉曼位移峰,与赤铁矿的特征拉曼谱峰一致,说明红褐色脉状裂隙处含有后期形成的赤铁矿(Fe_2O_3)。

从两个产地样品拉曼光谱的测试结果来看,基质中砂钉状及棉点状斑点的矿物成分探测可以为产地鉴别提供一定依据。高山石中杂质矿物成分较简单,仅探测到黄铁矿和石英;而昌化石中的杂质矿物成分较复杂,并且与高山石中杂质矿物成分相差较大,为重晶石、金红石、锐钛矿、石英和赤铁矿。

2.4 电感耦合等离子体质谱测试

高岭石族矿物的理论结构式为 $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$,白色-浅灰色高山石及昌化石的主要矿物成分均为地开石及高岭石族矿物,因此具有相同的主要化学成分。但是由于高山石和昌化石形成于不同地区,其成岩环境、热源来源等均具有差别。微量元素的成分和含量通常能揭示矿物的地质背景、成因等信息,对不同产地的样品的区分鉴别也有帮助^[1-2]。

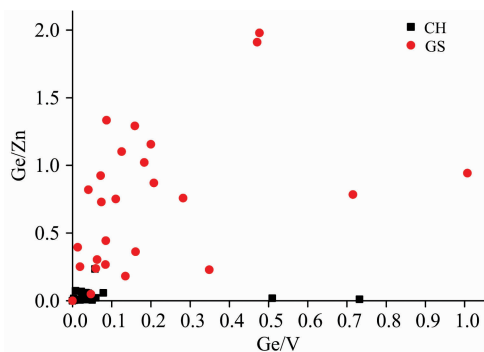


图5 白色-浅灰色高山石与昌化石的 Ge/V — Ge/Zn 散点图
CH: 昌化石; GS: 高山石

Fig. 5 Scatter diagram of white-light gray Gaoshan and Changhua Stones

CH: Changhua stones; GS: Gaoshan stones

对比两个产地 ICP-MS 数据可得,高山石 Ge 元素含量较高(昌化石 $\text{Ge}_{\min}=0$, $\text{Ge}_{\max}=3.24$, $\text{Ge}_{\text{ave}}=1.43$; 高山石 $\text{Ge}_{\min}=0$, $\text{Ge}_{\max}=12.19$, $\text{Ge}_{\text{ave}}=2.75$),而昌化石的 Zn 和 V 元素含量较高(昌化石 $\text{Zn}_{\min}=12.1$, $\text{Zn}_{\max}=230.19$, $\text{Zn}_{\text{ave}}=80.51$; $\text{V}_{\min}=2.50$, $\text{V}_{\max}=186.7$, $\text{V}_{\text{ave}}=66.56$; 高山石 $\text{Zn}_{\min}=0.69$, $\text{Zn}_{\max}=12.94$, $\text{Zn}_{\text{ave}}=4.31$; $\text{V}_{\min}=4.50$, $\text{V}_{\max}=25.9$, $\text{V}_{\text{ave}}=15.08$)。Ge/Zn 元素含量比值,高山石基本大于 0.2,昌化石基本小于 0.2;而 Ge/V 元素含量比值,昌化石大部分在小于 0.1,而高山石分布在 0~1.0 之间。根据 Ge/V — Ge/Zn 散点图(图 5),可以大致判断白色-浅灰黄色系昌化石或高山石的产地。由图 5 进行的产地判别中,昌化石产地判断正确率为 95.8%,高山石产地判断正确率为 92.3%。不过该方法还需要更多的测试数据来完善,产地鉴别还需要结合其他特征来确定。后续还应该从地质成矿背景对样品差异的成因进一步探讨。

3 结论

(1) 白色-浅灰色的高山石和昌化石的密度和折射率非常相近,而透明度和颜色特征总体上来看有差别。昌化石的透明度一般比寿山石差,颜色分布不均匀。

(2) 白色-浅灰色的高山石基质的主要矿物成分为有序地开石,而昌化石基质的主要矿物成分为无序地开石,两者均可含有少量高岭石。高山石中杂质矿物成分较简单,暗色砂钉为黄铁矿,透明砂钉为石英;而昌化石中的杂质矿物成分较复杂,含有赤铁矿、金红石、锐钛矿、石英和重晶石。

(3) 根据白色-浅灰色的高山石和昌化石中地开石的微量元素化学成分,利用 Ge/V — Ge/Zn 散点图可以区分 90% 以上的高山石和昌化石,结合杂质矿物成分将更有效的进行产地溯源。

致谢:感谢福州金玉满堂珠宝姚春茂先生带领进行寿山野外工作,感谢浙江省黄金珠宝饰品质量检验中心严雪俊高工提供昌化石样品。

References

- [1] XU Wen-jing, CHEN Tao, YAO Chun-mao(徐文静,陈涛,姚春茂). Acta Petrologica et Mineralogica(岩石矿物学杂志), 2016, 35(2): 321.
- [2] CHEN Tao, LIU Yun-gui, YAO Chun-mao(陈涛,刘云贵,姚春茂). Journal of Gems and Gemology(宝石和宝石学杂志), 2013, 15(3): 18.
- [3] LIU Yun-gui, CHEN Tao, HAN Wen, et al(刘云贵,陈涛,韩文,等). Acta Petrologica et Mineralogica(岩石矿物学杂志), 2013, 32(4): 549.
- [4] DENG Yu-qing, CHEN Tao(邓雨晴,陈涛). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2018, 38(5): 1400.
- [5] DENG Yu-qing, CHEN Tao(邓雨晴,陈涛). Acta Petrologica et Mineralogica(岩石矿物学杂志), 2018, 37: 296.

Preliminary Study on Origin Identification of White-Light Gray Gaoshan Stone and Changhua Stone

CHEN Tao, CHEN Meng-yao, DENG Yu-qing

Gemological Institute, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

Abstract China has a long history enjoying in the Seal Stones. Both Shoushan Stone and Changhua Stone are famous Seal Stones in China. But their prices are different. Gaoshan Stone is a main variety of Shoushan Stones, which has high market share. In order to preliminarily study the origin identification of Seal Stone, this paper chooses white-light gray Gaoshan Stone and Changhua Stone as study objects that can avoid disturbance of color minerals and color elements to the identification of origin. Infrared spectrum (FTIR), Raman spectrum (LRM) and laser ablation-plasma mass spectrum (LA-ICP-MS) were used to study mineral compositions and trace chemical compositions of white-light gray Gaoshan Stone and Changhua Stone. Combined with physical properties of them, differences and identification methods have been discussed in the two origins. The color of white-light gray Gaoshan Stone is more uniform than that of Changhua Stone. The transparency of Gaoshan Stone is better. They have similar density and refractive index. According to the absorbance peaks of IR in the fingerprint area, the main mineral compositions of white-light gray Gaoshan Stone and Changhua Stone are kaolin-group minerals. Because the different occupied site of hydroxyl in kaolin-group minerals, the forms and amounts of absorbance peaks of stretching vibration of hydroxyl are different. According to the results of the forms and amounts of absorbance peaks of functional area in IR spectrum, the main mineral composition of Gaoshan Stone is ordered dickite, but Changhua Stone has disordered dickite. However, both of them can contain a minor amount of kaolinite. Raman spectrum was used to study impurity minerals on the site of pricker- and soft-spot areas. It is found that Gaoshan Stone has simple impurity minerals. The dark pricker-spot is pyrite, and the soft-spot is quartz. However, Changhua stone has relative complex impurity minerals, such as hematite, rutile, anatase, quartz and barite. Comparing the LA-ICP-MS data of dickite, we found that Gaoshan Stone contains relative high Ge element, while Changhua Stone contains relative higher V and Zn. According to the value of Ge/Zn, which is larger than 0.2 for Gaoshan Stone, but is smaller than 0.2 for Changhua Stone. And according to the value of Ge/V, which is smaller than 0.1 for most of Changhua stone, but which is between 0~1.0 for Gaoshan Stone. The distributions of splashes of Ge/V-Ge/Zn values of the two origins are different. The distinction degree can be larger than 90%. Color, density and refractive index are similar for white-light gray Gaoshan Stone and Changhua Stone. It is difficult to distinguish them only by the appearance characters and physical properties. However, their varieties and contents are different. The test and analysis can be used to identify their origins. On the other hand, they are different in the amount of trace elements, which also can be used to identify the origin by Ge/V-Ge/Zn scatter diagram.

Keywords Gaoshan Stone; Changhua Stone; Origin identification; Infrared spectrum; Raman spectrum; Laser ablation-plasma mass spectrum

(Received Aug. 25, 2018; accepted Jan. 12, 2019)