

福建寿山豆耿石的矿物学和谱学初探

席佳鑫^{1,2}, 陈涛^{1*}

1. 中国地质大学(武汉)珠宝学院, 湖北 武汉 430074
2. 中国科学院广州地球化学研究所, 广东 广州 510640

摘要 运用 X 射线粉晶衍射、傅里叶红外光谱、拉曼光谱等光谱学方法, 辅以静水称重法、扫描电镜、湿化学分析等矿物学测试手段, 对近年来在福建寿山发现的寿山石新品种——豆耿石的谱学和矿物学特征进行了研究。XRD 测试结果表明样品豆耿石的主要矿物成分是有顺序存在差异的地开石; 物相和多型分析表明除 2M1 型地开石外的杂质矿物成分有黄铁矿、明矾石、多型为 2M 和 1Tc 过渡结构的叶蜡石和 2M1 多型的伊利石; 对红外光谱谱峰的分析显示与 XRD 测试结果相符的物相特征, 表明样品以无序地开石为主; 由于样品切片显微镜下性状表明样品中浸染色脉和不透明矿物的含量对样品外观颜色存在显著的影响, 因此使用原位拉曼光谱手段对微区色脉以及不透明矿物进行测试, 结果显示光谱谱峰、拉曼位移和拉曼散射峰均表现出典型 FeS₂ 光谱特征, 说明样品中对豆耿石颜色起重要作用的深色部分主要成分均为黄铁矿; 扫描电子显微镜下可见地开石呈显微隐晶—微晶结构, 部分样品局部可见深色浸染色脉包裹着显微粒状黄铁矿, 自形-半自形结构分布; 结合各化学分析与光谱测试结果分析可知, 豆耿石的物理和矿物学性质与其密度、有序度和内部显微形貌的均匀致密程度存在关联; 豆耿石的颜色成因与前人研究的寿山黑田(黑色田黄)及坑头黑不同, 主要为呈微晶分布(粒度范围 3~20 μm)的杂质矿物黄铁矿致色, 基质地开石中的铁离子对呈色贡献不大。

关键词 豆耿石; 地开石; 光谱; 矿物成分; 颜色成因

中图分类号: TS93 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)04-1179-07

引言

寿山石, 是中国传统“四大印章石”之一, 因其稀有性和独特的文化价值在 2003 年被确定为“国石”候选石。寿山石的组成和分类极其复杂。随着更多新的寿山石品种被发掘出世, 人们对其研究范围也在不断扩展。本研究的对象豆耿石即是近年来新兴的一个寿山石品种, 又名吊笕石, 主要产区位于寿山村东面与日溪东坪村接壤处的吊笕山及其附近山岗^[1], 常见颜色为黑色, 有时含黄、白色皮及筋络, 微透明或半透明, 富有光泽, 常被雕刻用作图章石或观赏石等。由于产区小、产量少, 豆耿石这一暂时鲜为人知的品种至今还未有文献对其进行探究和描述; 其外观与黑色坑头石或其他黑色寿山石种有一定的相似性, 但如今对其识别和鉴赏还只能依靠匠人和商人的经验。因此, 对该品种进行了初步的谱

学和矿物学研究。

1 实验部分

选用样品为寿山村以东靠近金狮公山位置(如图 1)开采出的豆耿石; 将三块样品分别编号 DG1, DG2 和 DG3, 样品 DG1 外观呈较为均匀的灰黑色, 反射光下表面可见黑色絮状色脉存在, 透明度中等; 样品 DG2 为较为均匀的黑灰色, 透明度较差; 样品 DG3 则呈较为均匀的深灰色(比 DG2 略浅), 反射光下表面可见极少量深色及白色晕染状色块, 透明度较差, 如图 2 所示。

样品折射率测试使用宝石折射仪, 每块样品测试 3 次并求取平均值; 样品硬度测试使用摩氏硬度计; 密度测试使用静水称重法, 每个样品分别在空气和蒸馏水中称量 3 次后求取平均值。上述测试均在中国地质大学(武汉)珠宝学院完

收稿日期: 2019-03-27, 修订日期: 2019-07-07

基金项目: 国家重点研发计划(2018YFF0215403), 国家自然科学基金项目(41572033), 中国地质大学(武汉)珠宝检测技术创新中心开放基金项目(CIGTXM-201805)资助

作者简介: 席佳鑫, 女, 1996 年生, 中国科学院广州地球化学研究所硕士研究生 e-mail: xj_sean@sina.com

* 通讯联系人 e-mail: summerjewelry@163.com

成。

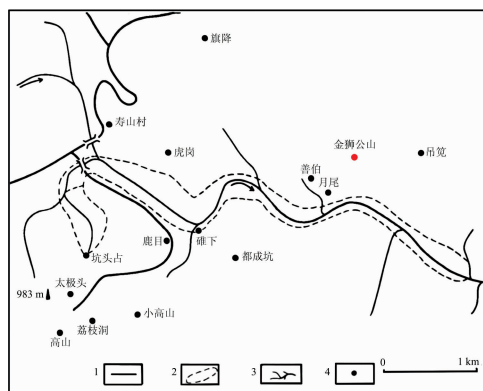


图 1 样品产地图示^[1]

1: 公路; 2: 田黄石分布区; 3: 溪流; 4: 寿山石矿

Fig. 1 Collecting place^[1]

1: Main road; 2: TianHuang stone distributed;
3: Stream; 4: Shoushan stone mine

X 射线粉晶衍射实验使用 X'PertPro 型 X 射线粉晶衍射仪, 实验电压为 40 kV, 电流为 40 mA, Cu 靶, Ni 滤波片, 测量范围介于 $3^{\circ} \sim 65^{\circ}$; 傅立叶红外光谱测试使用 Nicolet6700 傅里叶红外光谱仪, 样品磨成粉末制作 KBr 压片用于测试; 环境扫描电镜测试使用 Quanta200 环境扫描电子显微镜进行, 新鲜断面进行喷金处理; 湿化学分析使用样品 DG1 和 DG3 研磨成的 200 目粉末在溶液中进行滴定。上述实验均在中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室完成。

拉曼光谱测试使用 DG1 和 DG3 样品切片, 仪器为 Renishaw M2000 型拉曼光谱仪, 测试范围 $100 \sim 4\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 。此实验在中国科学院广州地球化学研究所完成。

2 结果与讨论

2.1 豆耿石的宝石学性质

经测试, 得到样品 DG1, DG2 和 DG3 的折射率分别为 1.53, 1.51 和 1.50(点测), 相对密度分别为 2.610, 2.575 和 2.571, 据此推测样品豆耿石的主要成分为地开石。三个样品测试结果的差异可能与不同样品内部存在不同的杂质矿物有关。

在光学显微镜下 DG1 和 DG2, DG3 的薄片显示出很大的差异。由于 DG2 和 DG3 的镜下图像十分相似, 在这里只对 DG1 和 DG2 之间的差异进行分析。如图 3(a) 和 (b) 所示, 样品 DG1 镜下颜色较深, 呈现灰黑色, 存在大量边缘晕染状的暗色色脉和色脉中包裹的晶形完好的大量聚集的不透明黄铁矿颗粒; 而样品 DG2 在镜下整体呈现浅灰色, 部分区域无色透明, 黑色脉状矿物同样存在, 但非常少且分散。镜下观察的结果与二者的外观反映出的特征一致。从样品的显微镜下特征推测, 导致两样品颜色差异的原因可能与镜下观察到的深色色脉和深色矿物颗粒有关。

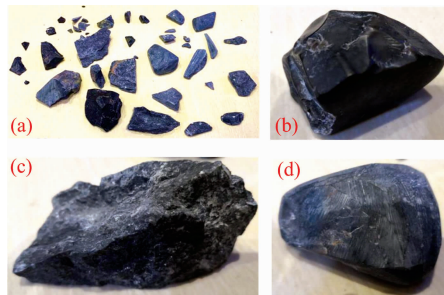


图 2 福建寿山豆耿石样品

(a): 样品全体; (b): 样品 DG1; (c): 样品 DG2; (d): 样品 DG3

Fig. 2 Dougeng stones as samples

(a): All samples; (b): DG1; (c): DG2; (d): DG3

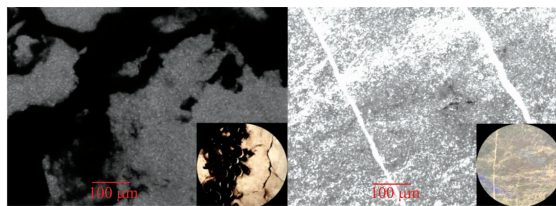


图 3 福建寿山豆耿石显微镜下图像

(a): DG1; (b): DG2

Fig. 3 Microscopic image

(a): DG1; (b): DG2

2.2 豆耿石的矿物成分分析

2.2.1 X 射线粉晶衍射(XRD)

XRD 是鉴别层状硅酸盐成分的重要方法。三块样品的 XRD 测试结果如图 4 所示, 样品 DG1 的主要衍射峰位于 0.716, 0.412, 0.358 和 0.232 nm, 样品 DG2 的主要衍射峰位于 0.716, 0.358 和 0.233 nm, 样品 DG3 的主要衍射峰存在于 0.716, 0.358 和 0.233 nm 处, 在高岭石族多型矿物(hkl)特征衍射峰出现的 0.45~0.37 nm 以及 0.26~0.23 nm 区域内, 三个样品均显示与地开石标准衍射谱峰基本一致, 特征衍射峰为 0.395 nm($11\bar{2}$)衍射峰、0.379 nm(022)衍射峰和 0.343 nm($11\bar{3}$)衍射峰处的三个衍射峰(高岭石和珍珠陶石并不存在这三个峰), 以及 Cu 靶测试时的 $19^{\circ} \sim 24^{\circ}$ 之间六个强衍射峰, 和在 $35^{\circ} \sim 39^{\circ}$ 之间四个高强尖锐衍射峰^[2], 后者可区别于高岭石的两个“山”形峰以及珍珠陶石的三个并在一起的衍射峰; 且 DG1 中地开石的 XRD 峰在 $19^{\circ} \sim 24^{\circ}$ 间四个峰的分裂度相对 DG2 和 DG3 明显更强, 但三者 $k \neq 3$ 的弱峰均几乎消失, 与有序高岭石(020)(110)和($11\bar{2}$)三个衍射峰的强度依次增大相比, 三块样品的上述三个衍射峰近于相等且都很弱, 且在 0.232 nm 处的衍射峰的高 d 值一侧都出现了肩峰, 这些线索指示出样品 DG1 地开石有序度高于后两者^[3], 但这三块样品的有序度都比较低。

此外, 样品 DG1 在 $24^{\circ} \sim 41^{\circ}$ 内出现了弱峰 0.313 nm(111)衍射峰、0.271 nm(002)衍射峰、0.243 nm(201)衍射峰、0.221 nm(121)衍射峰, 指示 DG1 中存在杂质黄铁矿, 而其他两个样品并没有出现这些峰; 样品 DG2 中出现了中强峰 0.921 nm(002)衍射峰以及 0.307 nm(006)衍射峰, 此

为叶蜡石的标志性衍射峰，以及弱峰 0.334 nm(006)衍射峰，为伊利石的标志性衍射峰；样品 DG3 中出现叶蜡石的标志性衍射峰 0.921 nm(002)衍射峰，以及显示伊利石的存在弱峰 0.100 nm(002)衍射峰，说明 DG2 与 DG3 样品均存在叶蜡石和伊利石这两种矿物杂质。且在 DG2 和 DG3 样品中出现了叶蜡石在 0.307 nm(006)衍射峰以及左右两个近似于对称的小峰，同时存在 0.444 nm 中强峰和紧随其后的三个较弱且难以分辨的衍射峰，据此初步推测这两个样品中的叶蜡石均为 2M 和 1Tc 的过渡矿物^[2]。为了检验结果并判断杂质多型，检测样品中矿物的晶胞参数，使用最小二乘法得到结果如表 1。

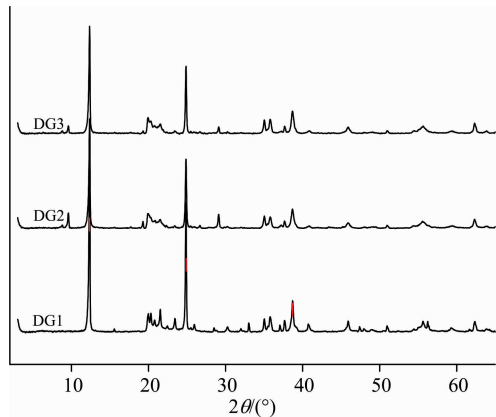


图 4 豆耿石 XRD 测试图谱

Fig. 4 XRD spectra of Dougeng stones

表 1 样品的晶胞参数测试结果

Table 1 Calculation of cell parameters

样品编号	矿物名称	晶系	a_0/nm	c_0/nm	$\beta/(\text{°})$
DG1	地开石	单斜	0.505	1.408	96.6
	黄铁矿	立方	0.540	0.540	90.0
DG2	地开石	单斜	0.515	1.442	96.7
	叶蜡石	单斜	0.517	0.934	100.1
DG3	伊利石	单斜	0.522	2.014	95.8
	地开石	单斜	0.513	1.442	96.6
DG3	叶蜡石	单斜	0.516	0.934	100.0
	伊利石	单斜	0.522	2.012	95.7

层状硅酸盐的 c 值可能有较大的变动区间，表 1 中数据基本验证了 XRD 衍射峰所指示的矿物成分。而从 XRD 测试结果中可以看到，两个样品中伊利石的 $d_{(060)} < 0.15 \text{ nm}$ ，说明均为二八面体构型^[4]；伊利石的 β 值分别为 95.8° 和 95.7° ，且在 XRD 测试结果中特征存在 $(11\bar{6})$ 衍射峰，由此可判断样品中伊利石为 2M1 型，空间群为 $C2/c$ ，其 a_0 和 c_0 值亦符合这一推断。对比 DG2 和 DG3 两个样品的伊利石(001)峰形态时，样品 DG2 的伊利石(001)峰宽且不对称，而样品 DG3 的伊利石(001)峰窄而尖锐，说明样品 DG2 中的伊利石结晶度低于样品 DG3 中的伊利石。

2.2.2 傅里叶红外光谱测试

傅里叶变换红外光谱(FTIR)在黏土矿物的研究中十分

重要，是判断其化学成分、类质同象替换和层堆垛方式的主要手段之一。高岭石族矿物不等效羟基根据多型不同，其峰位和强度的表现也不同，如标准高岭石存在由 OH 基团振动导致的 $3550\sim 3750 \text{ cm}^{-1}$ 之间四个递减的吸收峰，而在地开石的红外光谱中 3627 和 3622 cm^{-1} 两峰合二为一，因此呈现出地开石最典型的特征峰即为三个分裂程度较好的吸收峰^[4]，其强度从低波数区向高波数区逐渐减弱。选择 DG2 为代表进行分析：高频区 3702 ， 3653 和 3621 cm^{-1} 三个阶梯排布、分裂度很高的尖锐吸收峰是由羟基振动所导致^[5]；中频区出现的 1118 cm^{-1} 弱峰、因简并解除产生的 1034 和 1004 cm^{-1} 三个红外吸收峰均由 Si—O 伸缩振动导致^[6]；出现在 1070 cm^{-1} 处的吸收峰以及 1120 cm^{-1} 处的中等强度尖锐吸收带均来源于 Si—OH 伸缩振动； 938 和 918 cm^{-1} 两个红外吸收峰分别由内部(OH)振动和内表层 Al—OH 弯曲振动产生；还有 Si—O—Si 伸缩振动产生的 794 cm^{-1} 、以及表征 Si—O—Al 伸缩振动的 754 和 696 cm^{-1} 红外吸收峰^[6]。

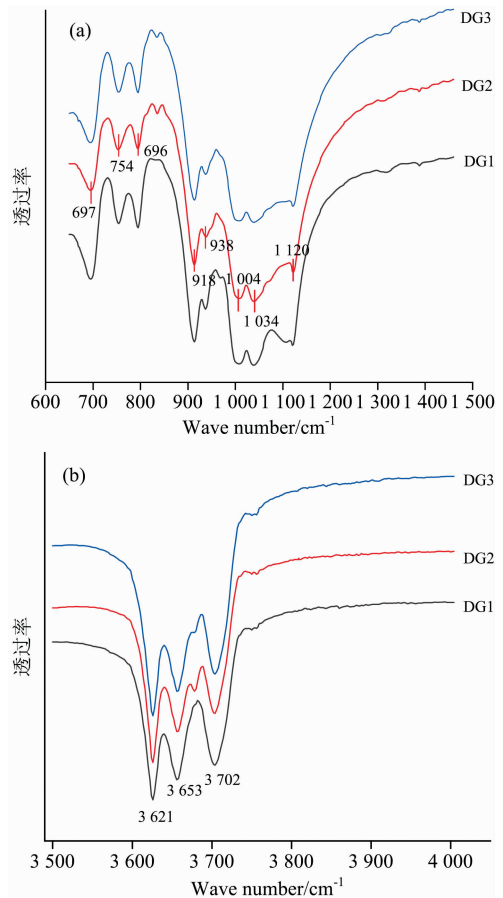


图 5 (a), (b) 红外光谱测试谱图(近红外区和指纹区)

Fig. 5 (a), (b) IR spectra of Dougeng stones (the near infrared region and the fingerprint)

对于地开石而言，有序和无序的地开石可以从红外光谱中进行初步的区分。在主要谱峰位置与峰型基本相同的情况下，无序地开石的 3702 cm^{-1} 谱峰变强，显示出向高岭石特征红外光谱演化的趋势，而 1119 和 792 cm^{-1} 吸收带相对削弱， 1034 和 1005 cm^{-1} 的红外峰分裂度变差^[2]。如图 5 所

示, 相比而言样品 DG1 的 $1\ 034$ 和 $1\ 005\ \text{cm}^{-1}$ 的红外峰分裂度明显高于其余两个样品对应峰, $795\ \text{cm}^{-1}$ 的峰强于其余两个样品对应峰, 说明 DG1 样品有序度高于 DG2 和 DG3, 但整体而言三者均显示出无序地开石的红外光谱特征, 这与 XRD 测试结果相符。

2.2.3 拉曼光谱

原位激光拉曼光谱是样品微区成分测试的重要光谱手段之一。将 DG1 和 DG2 样品切片分别进行拉曼光谱测试, 得到测试结果如图 6(a,b) 及图 7 所示。

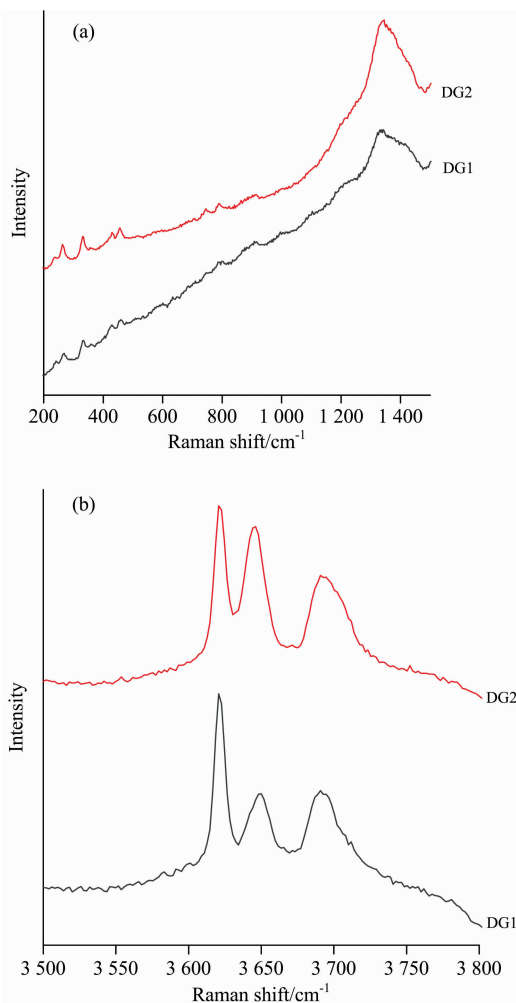


图 6 样品 DG1 和 DG2 拉曼光谱

(a): 拉曼光谱指纹区; (b): 拉曼光谱羟基振动区

Fig. 6 Raman spectra of Dougeng stones

(a): Fingerprint region of Raman spectra;

(b): Hydroxyl vibration region of Raman spectra

图 6(b) 为样品 DG1 和 DG2 切片的激光拉曼测试光谱 $3\ 500\sim 3\ 800\ \text{cm}^{-1}$ 区间部分, 即为 OH 振动区。该区光谱中两样品均可见三个阶梯状谱峰, 以 DG1 为例, $3\ 620.6$, $3\ 645.3$ 和 $3\ 688.2\ \text{cm}^{-1}$, 分别为 OH_1 伸缩振动、 OH_2/OH_1 同相伸缩振动, 以及 OH_3 伸缩振动^[4,7]。在本样品的测试结果中, 两个样品的 OH_3 伸缩振动吸收峰均表现出向低波数方向移动的趋势, 尤其是样品 DG2 该峰的相对强度增大至

几乎与中间谱峰相等, 表现出无序地开石的特征。谱峰 243.3 和 $267.9\ \text{cm}^{-1}$ 为 O—H—O 伸缩振动, $334\ \text{cm}^{-1}$ 为 Si—O 振动, 433.5 和 $459.7\ \text{cm}^{-1}$ 为 Si—O 弯曲振动, 747.8 和 $796.0\ \text{cm}^{-1}$ 为 Al—O—Si 弯曲振动, 佐证了其基底矿物为地开石, 测试结果与实验结果相符。拉曼光谱测试结果中还出现了 $1\ 024.1\ \text{cm}^{-1}$ 极微弱的谱峰, 此系硫酸根的特征峰, 来源于矿物中微量的明矾石杂质。图 7(a,b) 为样品 DG1 中对暗色不透明杂质矿物进行测试所得到的微观形貌与拉曼谱图。测试选取浸染状深色色脉以及其包裹的不透明矿物分别进行微区激光拉曼光谱测试, 测试结果均显示在 343 , 381 和 $435\ \text{cm}^{-1}$ 存在三处谱峰; $343\ \text{cm}^{-1}$ 与黄铁矿的 $\text{Fe}[\text{S}_2]^{2-}$ 变形振动 (E_g) 有关, $381\ \text{cm}^{-1}$ 与 $\text{Fe}[\text{S}_2]^{2-}$ 伸缩振动 (A_g) 有关^[8], $435\ \text{cm}^{-1}$ 与 S—S 伸缩振动 (T_g) 相关, 拉曼位移显示 $\Delta\nu_1 = 344\ \text{cm}^{-1}$, $\Delta\nu_1 = 379\ \text{cm}^{-1}$, $\Delta\nu_1 = 430\ \text{cm}^{-1}$ 的特征^[9]。拉曼散射峰强度特征均显示 $IE_g \approx IA_g \gg IT_g$ 的特征, 均与标准黄铁矿相符。两区域拉曼光谱谱峰位置完全一致, 表现出典型 FeS_2 光谱特征, 说明浸染状色脉以及不透明矿物的主要成分都是黄铁矿。矿物中分散着的这些微晶黄铁矿脉能够显著地影响样品整体的外观, 使它的颜色比其他两个样品深得多。

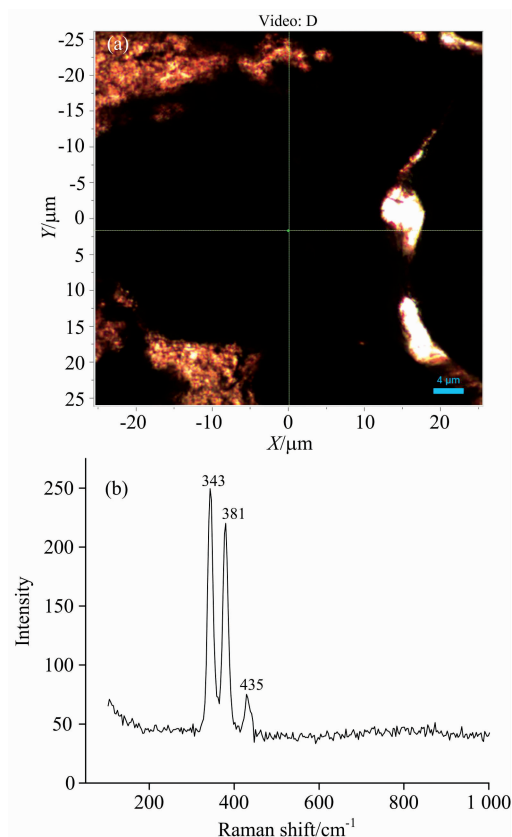


图 7 样品 DG1 中的不透明矿物及其拉曼光谱

(a): 电子显微镜下不透明矿物;

(b): 图(a)中不透明矿物原位拉曼光谱

Fig. 7 Opaque minerals in the sample DG1 and its Raman spectra

(a): Opaque minerals under electron microscope;

(b): In-situ Raman spectra of opaque minerals in (a)

2.3 豆耿石的显微貌及化学成分分析

2.3.1 环境扫描电镜与 EDS 微区分析

选取样品 DG1 和 DG2 的新鲜断面进行环境扫描电镜测试, 得到如图 8(a—f) 测试图片。由扫描电镜图像可看到三个样品的显微形貌均呈半自形-它形显微鳞片变晶结构, 偶然可见呈假六方片状的晶片, 局部区域呈叠层状。颗粒大小不一致, 粒度 1~2.5 μm 不等, 整体定向性较差, 三维空间内呈无序排列。对比三块样品的扫描电镜图像可以看到, DG1 内部晶片堆叠更加紧密, 片的边缘更加完整, 其粒度大小虽然并不完全均等, 但远比 DG2 和 DG3 颗粒大小均匀; 而 DG2 和 DG3 的显微图像里可以看到地开石在三维空间堆垛较疏松, 可见更多的空洞, 晶片粒度差异很大, 呈现碎屑状。地开石显微形貌的差异导致 DG1 和 DG2, DG3 在外观上的不同, 更加致密、颗粒更小和均匀的 DG1 从外观上看拥有更高的透明度和更好的光泽, 密度更大, 这些特性使这样的豆耿石更加富有加工收藏和赏玩的价值。

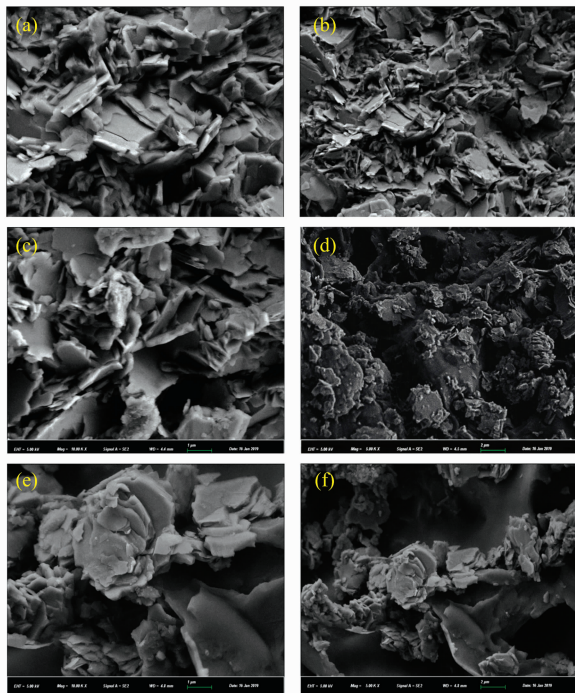


图 8 样品扫描电镜图

(a), (b): DG1; (c), (d): DG2; (e), (f): DG3

Fig. 8 SEM images of samples

(a), (b): DG1; (c), (d): DG2; (e), (f): DG3

对 DG1 切片进行环境扫描电镜取景并使用 EDS 进行局部微区成分分析, 得到的结果如图 9(a) 和 (b) 所示。样品 DG1 的切片肉眼即可见到分布不均匀的星点状亮黄色矿物晶体切面, 从切片的扫描电镜图像 (如图 9 所示) 可见样品 DG1 内部有很明显的矿物颗粒, 以及颗粒周围的脉状填充物; 经 EDS 微区成分分析, 可知均匀矿物区域 (表 2 中 A) 主要成分为 Al, Si 和 O, 符合地开石的成分特征; 矿物颗粒主要为 Fe 和 S 组成的矿物 (见表 2 中 B), 结合上述其他测试手段结果可推测主要为黄铁矿晶体; 样品中的黄铁矿晶体的粒

度在 3~20 μm 不等, 呈杂乱状分布于矿物基底上, 且成分分析表明周围的黑色脉体为浸染状的黄铁矿 (表 2 中 C), 颗粒状黄铁矿被包裹于浸染状的黄铁矿脉中形成大片深色区域; 研究结果表明, 寿山石中分布的细小的黄铁矿对于该矿物呈现较深的颜色有一定贡献。由于仅在样品 DG1 中检测出了黄铁矿, 且经过拉曼光谱测试确认, DG1 样品中的杂质成分几乎均为黄铁矿成分; 将扫描电镜测试结果、拉曼光谱测试结果与前文测试结果进行综合分析, 认为样品豆耿石主要致色因素为杂质矿物黄铁矿致色。为确保结论的准确性并确定杂质铁离子对样品颜色的影响, 选取样品粉末进行了湿化学分析。

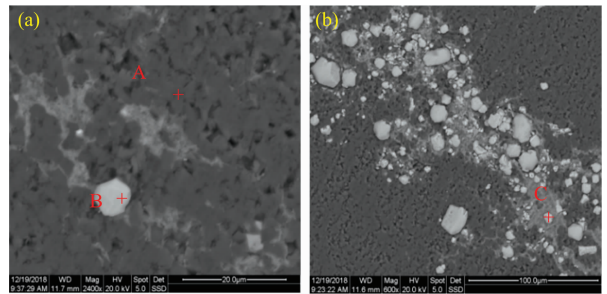


图 9 DG1 切片扫描电镜镜下图像

(a): 矿物颗粒; (b): 脉状填充物及矿物颗粒

Fig. 9 SEM images of DG1 slicing

(a): Mineral particles; (b): Veinlet filling and mineral particles

表 2 图 9 区域所含元素含量 EDS 微区分析

Table 2 EDS microanalysis of element content in region A/B/C

	元素	Wt%	At%
A	O	49.32	62.65
	Al	34.17	25.74
	Si	14.86	10.75
B	Fe	66.93	53.74
	S	33.07	46.26
C	Fe	65.82	52.51
	S	34.18	47.49

2.3.2 湿化学分析

取样品 DG1 和 DG3 的粉末分别进行湿化学分析。由测试结果可知, 样品 DG1 和 DG3 含量差异最显著的成分为铁元素。但将此含量与其他由杂质铁离子致色的类似寿山石品种进行对比 (如表 3 所示), 发现本研究中深色样品中的铁离子含量太低 (远低于文献中其他铁离子致色寿山石样品数据, 甚至低于大多数浅色寿山石中杂质铁离子含量), 铁离子含量与矿物产出颜色的相关性不强, 并不能解释样品呈现出的颜色差异。因此结合测试结果, 认为样品的致色原因中杂质矿物黄铁矿的影响更为显著。

3 结论

通过谱学研究、化学成分研究以及显微形貌研究, 可以得到结论: ①金狮公山附近开采出的豆耿石主要成分为地开

表 3 样品及其他对比样品化学成分 ($\omega(B)/10^{-2}$)Table 3 Chemical composition of Dougeng samples and other comparison samples ($\omega(B)/10^{-2}$)

成分	豆耿石 (DG1)	豆耿石 (DG3)	高山石 (灰) ^[10]	田黄 (黑田) ^[11]	田黄 (白田) ^[11]	坑头石 (黑) ^[10]	坑头石 (白) ^[10]	水坑石 (无色) ^[12]
SiO ₂	50.41	45.52	45.48	51.5	51.8	52.0	57.45	—
Al ₂ O ₃	36.07	39.61	38.75	48.1	42.1	47.4	42.4	40.64
TFeO	0.02	0.14	0.98	0.073	0.025	0.040 4	0.013 7	1.504
P ₂ O ₅	0.22	0.11	0.018	0	0.030	0.015 1	0	0.036
TiO ₂	0.11	0.095	0.005	0.000 7	0.000 9	0	0.000 5	0.003
MgO	0.010	0.010	0.010	0.001 6	0.005 8	0.004 3	0.000 6	0.010
MnO	0.001	0.009	0.001	0.000 3	0.000 2	0	0	0.006
Cr	0	0	—	—	—	—	—	—

石,可能存在的杂质矿物有黄铁矿、明矾石、伊利石、叶蜡石等;②样品之间的物理性质、杂质类型、矿物有序度和显微形貌存在一定差异,导致了其外观、物理性质以及加工工艺性能的不同;根据实验现象推测豆耿石的光泽度、透明度和颜色与其密度、有序度和内部显微形貌的均匀致密程度存在关联,可为匠人和商家对加工工艺原材料的选择提供一

定的参考;③由矿物成分及化学成分分析,推测黑色豆耿石中的杂质铁离子可能对其颜色贡献不大,主要的致色因素为杂质矿物黄铁矿,这些黄铁矿以微粒状和浸染状两种形态存在。其形成原因有待进一步测试研究深入探讨。

致谢:感谢福州市金玉满堂珠宝行姚春茂先生提供的豆耿石样品。

References

- [1] GAO Tian-jun, ZHANG Zhi-liang(高天均,张智亮). Geology of Fujian(福建地质), 1997, 16(3): 110.
- [2] GAO Xiang(高翔). Clay Mineralogy(黏土矿物学). Beijing: Chemical Industry Press(北京:化学工业出版社), 2017.
- [3] YANG Ya-xiu(杨雅秀). Clay Minerals of China(中国粘土矿物). Beijing: Geological Publishing House(北京:地质出版社), 1994.
- [4] Worasith N, Goodman B A, Neampan J, et al. Clay Minerals, 2011, 46: 539.
- [5] Balan E, Lazzeri M, Saitta A M, et al. American Mineralogist, 2005, 90: 50.
- [6] WEN Luo(闻轲). Infrared Spectra of Minerals(矿物红外光谱学). Chongqing: Chongqing Press(重庆:重庆出版社), 1989. 89.
- [7] Johnston C T, Agnew S F, Bish D L. Clays and Clay Minerals, 1990, 38(6): 573.
- [8] Kleppe A K, Jephcoat A P. L Mineralo-Gieal Magazine, 2004, 68(3): 433.
- [9] JIA Jian-ye, ZHU Zi-zun, PAN Zhao-lu, et al(贾建业,朱自尊,潘兆槽,等). Journal of China University of Geosciences(中国地质大学学报), 1997, 22(6): 575.
- [10] LI Ting, CHEN Tao(李婷,陈涛). Actapetrologica et Mineralogica(岩石矿物学杂志), 2010, 29: 414.
- [11] LIU Yun-gui, CHEN Tao, HAN Wen, et al(刘云贵,陈涛,韩文,等). Actapetrologica et Mineralogica(岩石矿物学杂志), 2013, 32: 549.
- [12] CHEN Qiong, ZHOU Zheng-yu, YAO Chun-mao, et al(陈琼,周征宇,姚春茂,等). Journal of Gems & Gemmology(宝石和宝石学杂志), 2012, 14(1): 7.

Mineralogy and Spectra Study on Dougeng Stone from Shoushan, Fujian Province

XI Jia-xin^{1,2}, CHEN Tao^{1*}

1. Gemmological Institute, China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan 430074, China

2. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

Abstract This paper studied main characteristics of Dougeng stone, by means of several Spectra methods like X-ray powder diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and Raman spectra, as well as mineralogical methods like hydrostatic weighing method, scanning electron microscope (SEM) and liquid chemistry analysis. XRD result showed that the main mineral component of Dougeng stone was dickite, and the disintegration degree of the diffraction peaks and the strength of weak spectroscopic $k \neq 3$ represented the difference of the order degree of the sample dickite. Phase and polytype analyses showed that apart from dickite with 2M1 structure, there were also pyrite, alunite, pyrophyllite with a transition structure of 2M and 1Tc,

and 2M1 illite. The analysis of the spectroscopies of the infrared spectrum showed that although there were differences in the order degree of samples, they all conformed to the infrared spectral characteristics of disordered dickite, according to peak position change and disintegration degree, which was consistent with the XRD test results. Since the microscopic characteristics of the sample section showed that the contents of the infected dark veins and opaque minerals in the sample had a significant influence on the appearance color of the sample, in-situ Raman spectroscopy was used to test the dark veins and opaque minerals. The results showed that the spectrum position, Raman shift and Raman scattering peak turned out to be typical spectral characteristics of FeS_2 , which meant that it was pyrite in the sample as the dark component played an important role in the color of Dougeng stones. The scanning electron microscope result revealed that the dickite particles were in microscopic cryptocrystalline-microcrystalline structure, appearing as pseudohexagonal platy, with local pyrite found to be microgranular in automorphic-semiheteromorphic structure in some samples. According to the results of chemical analysis and spectral analysis, the physical and mineralogical properties of Dengeng stones were correlated with the density, ordered measurement and the degree of uniform densification of internal microstructure; and there was a distinct origin of color in black Tianhuang stone or Kengtou stone in Shoushan and sample Dougeng stone, which had main chromogenic factor as impurity mineral pyrite with microcrystalline distribution (particle size ranging from 3 to 20 μm). Ferric ions in matrix dickite made less contribution to color rendering.

Keywords Dougeng stone; Dickite; Spectra; Mineral composition; Color genesis

(Received Mar. 27, 2019; accepted Jul. 7, 2019)

* Corresponding author

本刊声明

近期以来,一些不法分子假冒《光谱学与光谱分析》期刊社名义,以虚假网站等形式欺骗广大作者、读者。这些虚假网站公然假冒《光谱学与光谱分析》期刊名义进行大肆的征稿并骗取作者的审稿费和版面费。经部分作者及读者举报,现有有关部门已就此介入调查。本刊将通过法律途径向假冒者追究相应的责任,维护本刊权利。

本刊官方网站已正式开通,网址为

<http://www.gpxygpfx.com/>

在此郑重声明,本网址为《光谱学与光谱分析》期刊唯一开通运行的官方网站。本刊从未授权任何单位或个人以任何形式(包括网上网下)代理本刊征稿、审稿等项业务。

希望广大读者和作者切实维护好自身的合法权益,防止受骗上当。

《光谱学与光谱分析》期刊社

2019年3月15日