

寿山石透明度的研究

汤颖莹, 汤德平

(福州大学材料科学与工程学院, 福建 福州 350002)

摘要: 寿山石是我国著名的图章石之一,其价值评价中的重要指标之一是透明度。不同品种、不同产矿区域的寿山石其透明度差别较大。即使是同一块寿山石,其不同部分的透明度也有不同,这是鉴别寿山石品种及其商业定价的重要依据之一。结合X射线粉末衍射、红外吸收光谱以及扫描电镜技术的研究结果发现,透明度高的寿山石样品其组成矿物的有序度高,结晶完好,呈假六方片状产出;而透明度低的则有序度低,自形程度差,晶体颗粒小。对善伯石中的“花生糕”、大山石中的透明条带、白丝以及花坑石中的透明条带等透明度与基体明显不同的部分进行了研究,其结果显示,该部分的主要矿物成分与基体的相同,但其有序度、微量元素的质量分数以及结晶形貌与基体的有所差异。

关键词: 寿山石; 透明度; 有序度; 扫描电镜

中图分类号: TS93; P619.28

文献标识码: A

文章编号: 1008-214X(2008)01-0009-06

Study on Clarity of Shoushan Stone

TANG Ying-ying, TANG De-ping

(College of Materials Science and Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China)

Abstract: The Shoushan stone is one of the famous craft carving stones in China and the clarity is one of the decisive factors in the value appraise. The clarity of Shoushan stone of the different varieties and from the different areas is not the same, which is one of the important basis for identifying the varieties and value of Shoushan stone. By using XRD, IR and SEM, the results indicate that the samples with high transparency are of high degree of order, well-crystallized minerals and as pseudo-hexagonal slaty crystals. On the contrary, opaque samples are with low degree of order and with much thinner and smaller crystal particles. Each variety of Shoushan stone samples has its distinguished texture feature, just as the “peanut pastry” of Shanbo stone, transparent band or “silk” part of Dashan stone and transparent band of Huakeng stone, which have the same mineral constituent with that of the substrate, but the different degree of order, the content of trace elements and crystal morphology.

Key words: Shoushan stone; clarity; degree of order; scanning electron microscope

寿山石产于福建省福州市北郊寿山村,其石质温润可人,品种、色彩繁多,列于我国著名的四大图章石之一,是中国传统文化尤其是雕刻艺术的重要组成部分。随着人们认识的逐渐深入以及

研究测试手段的不断进步,证明了寿山石的主要矿物成分有高岭石族的3种多型(高岭石、地开石和珍珠陶石)以及叶蜡石和伊利石^[1~5]。

不同品种和不同采矿区域的寿山石其透明度

不同,即使是同一块寿山石其不同部位的透明度也有不同,这就形成了某些寿山石品种的典型结构特征,如善伯石中的“花生糕”、大山石中的似豹斑纹和田黄石中的“萝卜丝”纹等。前人曾对寿山石的透明度与矿物组成及其有序度的关系有过一些论述^[3~5],但还缺乏较深入的研究,尤其对一些典型结构中透明与不透明部分的微观特征的专题研究较少。笔者试图将扫描电镜、X射线粉末衍射和红外吸收光谱分析结果相结合,寻找出不同透明度的寿山石在矿物组成、有序度和微观形貌上的规律特点,以便进一步研究分析其矿物学和宝石学特征。

1 样品的选择与特征

研究选用8块寿山石样品,主要分为两类,一类为整体透明度不相同的,另一类为同一块样品中透明度具有明显差异的、具有特殊结构纹理的。其品种名称和外观特征见表1。

由于寿山石中叶蜡石和伊利石的透明度差别不大,多呈微透明—不透明,因此,本次研究主要以高岭石类的3种多型(高岭石、地开石和珍珠陶

石)为主。样品DCK-4和GS-2分别为高透明度的地开石类和珍珠陶石类寿山石;样品QJ-6为较典型的以高岭石为主矿物的寿山石,微透明;样品SB-3,SB-4,DS-1,DS-6和HK-1为纹理间透明度变化较大的寿山石品种,基体多为微透明—不透明,但其纹理的透明度较基体的明显高或低。

2 X射线粉末衍射

X射线衍射谱图是分析矿物有序度的重要手段。本次研究采用日本岛津的XD-5A型X射线衍射仪由福州大学材料科学与工程学院对样品进行了测试;测试条件:Cu靶(K α , $\lambda = 0.154\ 06\ \text{nm}$),Ni滤波,加速电压为35 kV,管电流为20 mA,扫描速度为4°/min,扫描范围为5°~65°;分别对高岭石类和地开石类寿山石计算HI和DHI值,可得到有序度的数值表示形式,HI(DHI)值越大,则有序度越高,结晶度越好。

高岭石类寿山石的有序度计算公式:

$$HI = [h_1(1\bar{1}0) + h_2(11\bar{1})] / h(1\bar{1}0)^{[6]}$$

地开石类寿山石的有序度计算公式:

$$DHI = [h_1(110) + h_2(11\bar{2})] / h(110)^{[4]}$$

表1 样品的外观特征、主要矿物组成和有序度

Table 1 Appearance characteristics, main mineral compositions and degree of order of samples

样号	品名	外观特征 ^[7]	主要矿物组成	有序度	
				HI(DHI) ^①	$I_{3695\text{cm}^{-1}} / I_{3620\text{cm}^{-1}}^{\text{②}}$
DCK-4	都城坑石	灰白色,透明,清晰可见黄铁矿内含物	Dk	1.49	0.828
GS-2	高山石	白色,较透明,有少许黄铁矿内含物	Nc	—	—
QJ-6	旗降石	白色,伴有粉红、淡紫色色斑及条带,微透明	Ka	0.50	1.120
SB-3	善伯石	紫色,微透明,有白色不透明斑点(块),俗称“花生糕”	基体为Ka—Dk	0.47	0.939
			“花生糕”为Ka—Dk	0.40	0.958
SB-4	善伯石	淡红色,半透明,有白色—淡粉色不透明“花生糕”	基体为Ka—Dk	0.46	0.966
			“花生糕”为Ka—Dk	0.43	0.975
DS-1	大山石	浅灰绿色,基体半透明,分布网状白色不透明“棉纱”及少量透明斑块	基体为Dk	0.49	0.862
			透明斑块为Dk	0.53	0.757
			“棉纱”为Dk	0.40	0.958
DS-6	大山石	浅灰绿色,基体微透明,分布有透明斑块和不透明白丝	基体为Ka—Dk	0.40	0.951
			透明斑块为Ka—Dk	0.43	0.920
			白丝为Ka—Dk	0.36	1.021
HK-1	花坑石	瓷白色,不透明,表面分布有褐红色裂痕,基体内部夹带以及部分表面覆盖高透明度片层	基体为Ka	0.50	1.170
			透明片层为Ka	0.58	1.064
			褐红色裂痕为Ka、Sd	—	—

注: Dk·地开石; Nc·珍珠陶石; Ka·高岭石; Ka—Dk·高岭石—地开石过渡物; Sd·菱铁矿; ①X射线粉末衍射分析; ②红外吸收光谱分析

DHI 值与 HI 值具有相当程度的可比性,主要矿物组成为地开石以及高岭石—地开石过渡物的样品采用 DHI 值表征有序度。珍珠陶石类样品的 X 射线粉末衍射谱分裂和尖锐程度高,有序度也高(图 1),一般不作有序度计算^[8]。

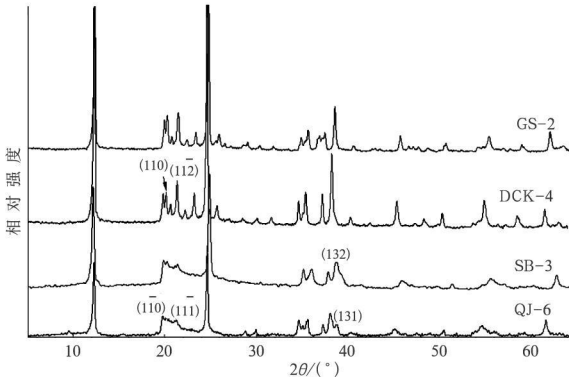


图 1 样品 GS-2, DCK-4, SB-3 和 QJ-6 的 XRD 谱
Fig.1 XRD spectra of samples GS-2, DCK-4, SB-3 and QJ-6

XRD 结果(表 1, 图 1)表明,样品 GS-2 和 DCK-4 的一系列特征峰分裂和尖锐清晰,有序度高, DCK-4 的 DHI 值高达 1.49; 样品 QJ-6 的谱峰分裂和尖锐程度差,有序度低, HI 值为 0.51; 样品 SB-3, SB-4, DS-1 和 DS-6 中基体的有序度介于 0.4~0.6 之间,在 34°~40°内其峰位与相对峰强介于地开石的两组双峰和高岭石的两组三连峰之间。图 1 中样品 SB-3 的(132)峰右侧出现侧峰,类似高岭石的(131)峰,较难区分是无序地开石还是无序高岭石。杨雅秀等^[8]将这种矿物称为高岭石—地开石的过渡物。样品 HK-1 的主要组成矿物为高岭石,有序度为 0.50。

将样品 SB-3, SB-4, DS-1, DS-6 和 HK-1 中的典型特征“纹理”从基体中分离进行 XRD 谱对比分析发现,这些“纹理”的矿物成分与基体的相同,为高岭石—地开石的过渡物,但其有序度不同。善伯石的“花生糕”、大山石的“棉纱”和白丝的有序度低于基体的,而大山石的透明斑块与花坑石的透明片层的有序度则高于基体的。前人在研究寿山石中发现,高岭石族矿物的 X 射线衍射峰的分裂和尖锐程度(即有序度)与透明度密切相关。武新逢等^[3]总结出,随着地开石的有序度由高到低,其透明度逐渐变小,变化趋势为透明→半透明→微透明→不透明。汤德平等^[4]的研究得出,地开石的有序度与矿脉、质地、产地和海拔高

度有一定的内在联系,海拔标高较低的坑头及附近硐采样品的有序度较高,采自标高较高的高山和都城坑硐的样品的有序度较低,属无序高岭石;此外,质地越温润、越透明的寿山石其有序度越高。可见,寿山石中各部分透明度的差异与其矿物种类无关,而与矿物的有序度有关。可以认为,矿物的有序度相对较高,则透明度就相对较好。

3 红外吸收光谱

本次研究采用美国 PE 公司的傅里叶变换红外光谱系统由福州大学化学化工学院对样品进行了测试与分析。高岭石的红外吸收光谱在高频区 3 700~3 600 cm^{-1} 处的分裂程度反映其有序度的高低。其中 3 695, 3 620 cm^{-1} 两峰的分离越显著,则相对值差异越大,有序度越高^[9]。因此,将 3 695, 3 620 cm^{-1} 两峰的强度比 $I_{3\ 695\ \text{cm}^{-1}}/I_{3\ 620\ \text{cm}^{-1}}$ 用于反映高岭石有序度的高低,比值越大,则有序度越高。从高岭石到地开石、珍珠陶石,高频区高波数峰的强度依次减弱,而低波数峰的则逐步加强^[8](图 2)。地开石与珍珠陶石的高波数(3 700 cm^{-1})愈弱,低波数(3 622 cm^{-1})则愈强,且 3 个峰的分裂愈明显,则有序度愈高,反之则有序度愈低^[10]。因此, $I_{3\ 695\ \text{cm}^{-1}}/I_{3\ 620\ \text{cm}^{-1}}$ 值也可作为地开石有序度的衡量尺度,但与高岭石相反,其比值越小,则有序度越高。

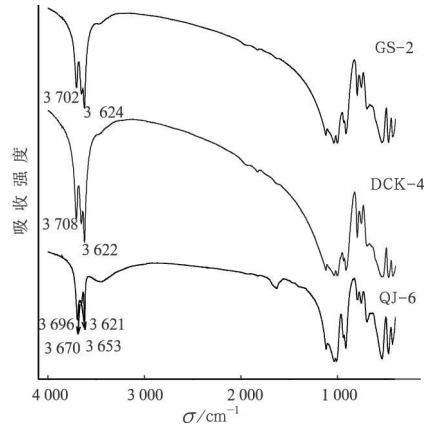


图 2 样品 GS-2, DCK-4, QJ-6 的红外吸收光谱
Fig.2 Infrared absorption spectra of samples GS-2, DCK-4 and QJ-6

样品 GS-2 和 DCK-4 的红外吸收光谱分别显示珍珠陶石与地开石的典型特征——有序度高; 样品 QJ-6 的红外吸收光谱显示无序高岭石的特征

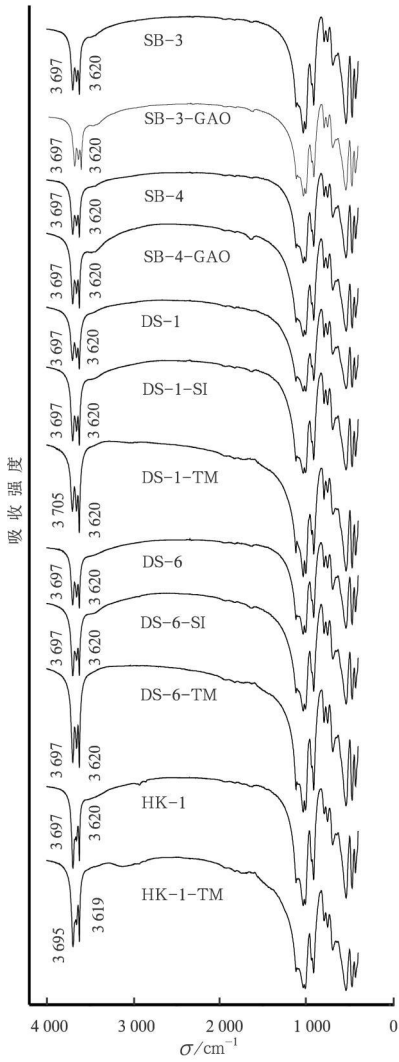


图3 样品SB-3、SB-4、DS-1、DS-6和HK-1

不同纹理处的红外吸收光谱

Fig. 3 Infrared absorption spectra of different parts of samples SB-3, SB-4, DS-1, DS-6 and HK-1

GAO为“花生糕”；TM为透明部分；
SI为白丝或“棉纱”；其余为基体部分

——有序度低(表1,图2)。图3为样品SB-3, SB-4, DS-1, DS-6基体与特征纹理的红外吸收光谱,除了样品DS-1基体具有较高的 $I_{3695\text{ cm}^{-1}}/I_{3620\text{ cm}^{-1}}$ 值外,其余的 $I_{3695\text{ cm}^{-1}}/I_{3620\text{ cm}^{-1}}$ 值介于0.90~1之间(表1),即介于高岭石与地开石之间,说明此类矿物组成的过渡性^[8]。将 $I_{3695\text{ cm}^{-1}}/I_{3620\text{ cm}^{-1}}$ 值小于1的样品归入地开石类矿物,比值越趋近于1,则高岭石化越明显,有序度越差;比值越小,则矿物越趋向于地开石,有序度越好。样品SB-3和SB-4的“花生糕”、样品DS-1和DS-6的“棉纱”、白丝的 $I_{3695\text{ cm}^{-1}}/I_{3620\text{ cm}^{-1}}$ 值皆大于基体的,说明这些不透明纹理的有序度更低,高岭石化更强烈,偏向于呈现无序高岭石的性质^[8];样品DS-1, DS-6, HK-1的透明斑块和片层的 $I_{3695\text{ cm}^{-1}}/I_{3620\text{ cm}^{-1}}$ 值小于基体的,特别是DS-1-TM的值为0.757。因此,透明部分的有序度大于基体的,更地开石化。

以上结果与X射线粉末衍射分析结果吻合较好,进一步证明了透明度与有序度之间的紧密联系。

4 扫描电镜

采用福州大学测试中心的荷兰Philips-FEI公司产XL30 ESEM-TMP环境扫描电镜观察了样品的特征。结晶完好的高岭石族矿物自形晶粒的典型形态为假六方片状,对边平行,对角相等,接近 120° ,在c轴方向堆叠,呈书本状、蠕虫状或手风琴状等集合体。高岭石族矿物受产出环境及各种地质作用如溶解、重结晶等的影响,其结晶程度有所差异,主要表现在晶体沿(001)基面的发育程度、晶角和晶棱的完整程度以及片的厚薄等方面^[11]。

扫描电镜结果显示,不同透明度的寿山石中高岭石族矿物晶体的结晶程度差别大。透明度和

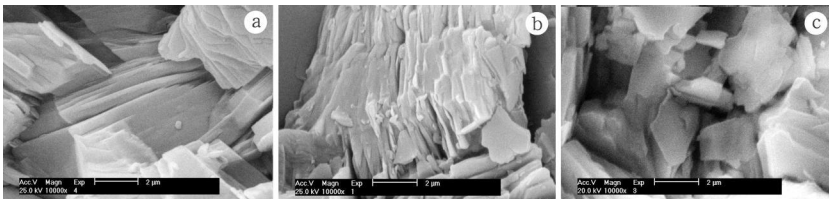


图4 样品的SEM图

Fig. 4 SEM images of samples

a. 样品DCK-4; b. 样品GS-2; c. 样品QJ-6

有序度高的寿山石结晶完好,呈自形一半自形,晶粒较大。样品 DCK-4 结晶完好,呈假六方片状紧密平行堆叠,晶粒为 $3\sim 10\ \mu\text{m}$,厚度为 $0.3\sim 1\ \mu\text{m}$ (图 4a);样品 GS-2 以半自形叠层状产出,堆叠紧密,晶粒为 $1\sim 10\ \mu\text{m}$,厚度为 $0.1\sim 0.5\ \mu\text{m}$ (图 4b);样品 QJ-6, SB-3, SB-4, DS-1, DS-6 和 HK-1 的结晶程度不佳,晶体呈半自形—他形产出,晶粒间堆砌不致密,无规律,晶粒为 $0.2\sim 5\ \mu\text{m}$ (图 4c~图 8)。其中,样品 SB-3 和 SB-4 的基体为 $1\sim 3\ \mu\text{m}$,”花生糕”的晶粒为 $0.2\sim 1\ \mu\text{m}$,”花生糕”的晶粒小于基体的(图 5)。样品 DS-1 和 DS-6 中的”棉纱”、白丝以及透明斑块的晶粒大小与基体的接近,约为 $0.5\sim 2\ \mu\text{m}$ 。”棉纱”、白丝与基体的晶粒呈薄片状,透明斑块处的晶粒略厚,呈块状(图 6, 7)。样品 HK-1 的基体不透明,

晶粒很小,为 $0.5\sim 1\ \mu\text{m}$;透明部分的晶粒不同于基体的,为 $1\sim 2\ \mu\text{m}$,但厚度不大;表面褐红色裂痕的填充物呈半径为 $3\sim 6\ \mu\text{m}$ 的球状(图 8)。通过 EDS 分析,样品含 Fe 量高达 60.75% ,可能是

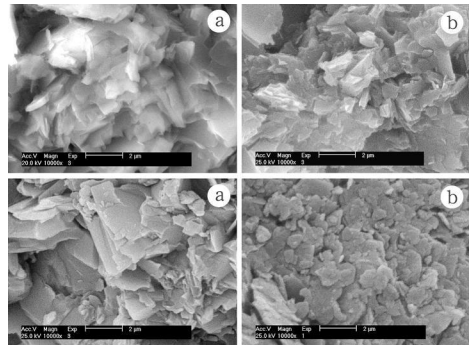


图 5 样品 SB-3(上排)和 SB-4(下排)的 SEM 图
Fig.5 SEM images of samples SB-3 (up) and SB-4 (down)
a. 基体; b. ”花生糕”

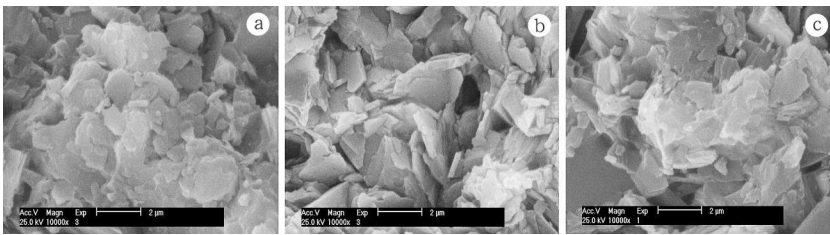


图 6 样品 DS-1 的 SEM 图
Fig.6 SEM images of sample DS-1
a. 基体; b. 透明斑块; c. ”棉纱”

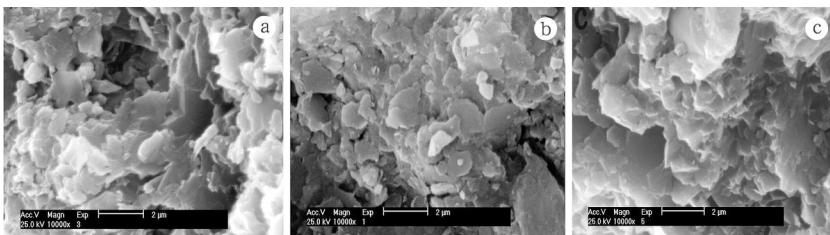


图 7 样品 DS-6 的 SEM 图
Fig.7 SEM images of sample DS-6
a. 基体; b. 透明斑块; c. 白丝

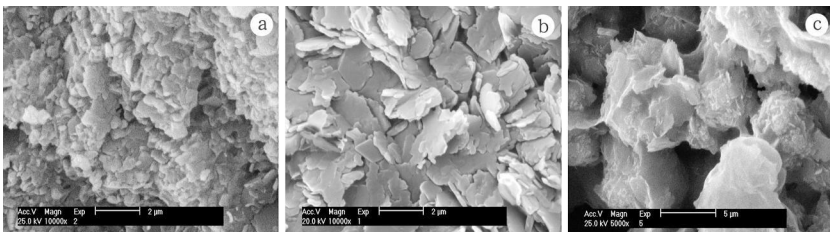


图 8 样品 HK-1 的 SEM 图
Fig.8 SEM images of sample HK-1
a. 基体; b. 透明条带; c. 褐红色表面裂痕

花坑石长期埋于泥石中 Fe 离子渗入表面裂痕的结果。菱铁矿多以球粒形态出现,颗粒表面被氧化后呈浅褐色^[12],因此,根据镜下球状形貌、样品颜色以及 EDS 分析推断 Fe 矿物为菱铁矿。

根据 EDS 分析,样品均显示纯净的化学成分特征,但纹理间的微量元素组成及其质量分数有所差异。样品 SB-3 的基体含 Fe 为 1.02%,“花生糕”含 Fe 为 0.43%,含 Ti 为 0.32%;样品 SB-4 的基体含微量的 Ca、K 和 S 离子,含 Fe 量为 1.27%,“花生糕”亦含微量的 Ca 和 K,但不含 S,含 Fe 量为 1.26%;样品 DS1 的基体为纯地开石,“棉纱”含少量的 P、S 和 Ca;样品 DS-6 的透明斑块的化学成分与基体的相似,“白丝”含 Ti 比基体多。

5 结论

1. X 射线粉末衍射和红外吸收光谱分析证实,研究选用的寿山石样品中透明度高的地开石和珍珠陶石类的有序度高,透明度较差的高岭石和高岭石—地开石过渡物的有序度低;同一块寿山石其较透明部分的有序度高。

2. 扫描电镜研究结果显示,高岭石族样品从较透明到完全不透明,其晶粒发育程度相差很大,分别呈自形、半自形和他形产出。透明度好、有序度高的地开石和珍珠陶石呈自形和半自形产出,颗粒大且堆叠紧密。透明度差甚至完全不透明的无序高岭石、地开石以及其过渡物呈半自形—他形,颗粒小而薄,堆积混乱无序。

3. 寿山石品种各有独特的纹理特征,是雕刻艺人辨别石种的重要依据。如善伯石的“花生糕”、大

山石的透明斑块和“棉纱”、白丝以及花坑石的透明层纹等,特别是田黄石的“萝卜丝”纹被认为是鉴别田黄石的主要特征之一。

上述研究表明,寿山石中各部分的透明度差异与其矿物种类无关,而与矿物的有序度有关。矿物的结晶程度越佳,则有序度相对较高,透明度就相对较好。虽然由于样品收集的困难,目前未能深入研究田黄石“萝卜丝”纹的成因,但推测,它可能也与其组成矿物的有序度有关。

参考文献:

- [1] 任磊夫. 田黄石的矿物学研究[J]. 岩石矿物学杂志, 1988, 7(2): 151—157.
- [2] 杨雅秀. “图章石”的主要矿物成分为地开石类矿物非叶蜡石矿物[J]. 建材地质, 1995, (79): 8—14.
- [3] 武新逢, 崔文元. 寿山石的矿物学研究[J]. 岩石矿物学杂志, 1999, 18(2): 186—192.
- [4] 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.
- [5] 李玉娟. 寿山石的矿物组分和特征[J]. 福建地质, 2003, 2(24): 79—89.
- [6] Hinkley D N. Variability in “crystallinity” values among the kaolin deposits of the coastal plain of Georgia and South Carolina [J]. Clays and Clay Minerals, 1963, (11): 229—235.
- [7] 方宗珪. 中国寿山石[M]. 福州: 福建美术出版社, 2002.
- [8] 杨雅秀, 张乃娟. 中国粘土矿物[M]. 北京: 地质出版社, 1994.
- [9] 朱如凯. 高岭石矿物缺陷结构研究——以晋北晚古生代煤系地层高岭石岩为例[J]. 矿物学报, 1996, 16(3): 245—252.
- [10] 任磊夫. 粘土矿物与粘土岩[M]. 北京: 地质出版社, 1992.
- [11] 张天乐, 王宗良. 中国粘土矿物的电子显微镜研究[M]. 北京: 地质出版社, 1978.
- [12] 张善德, 张阳. 新庄井田高岭石粘土岩中菱铁矿的研究[J]. 焦作工学院学报, 1999, 18(5): 341—344.

(上接第 8 页)

- 1996, 15(增): 146—148.
- [3] 袁奎荣, 陈志强, 袁雁. 翡翠赌石的地质预测[J]. 云南地质, 1998, 17(3, 4): 300—309.
- [4] 胡楚雁, 陈钟惠. 缅甸翡翠阶地矿床的表生还原性水岩反应特征及其成因初探[J]. 宝石和宝石学杂志, 2002, 4(1): 1—15.
- [5] 胡楚雁, 陈钟惠. 缅甸翡翠阶地矿床表生还原性水岩反应的宝石学意义[J]. 宝石和宝石学杂志, 2002, 4(2): 1—7.
- [6] 翡翠赌石的皮壳特征和皮下内部玉质特征[EB/OL]. <http://www.jade158.com/feds/display.asp?id=282>, 2006.
- [7] 陈炳辉, 丘志力, 张晓燕. 紫色翡翠的矿物学特征初步研究[J]. 宝石和宝石学杂志, 1999, 1(3): 35—39.

- [8] 欧阳秋眉. 紫色翡翠的特征及成色机理探讨[J]. 宝石和宝石学杂志, 2001, 3(1): 1—6.
- [9] Rossman G R. Lavender jade: the optical spectrum of Fe^{3+} and $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ intervalence charge transfer in jadeite from Burma[J]. American Mineralogist, 1974, 59(7~8): 868—870.
- [10] 欧阳秋眉, 李汉声. 黑色翡翠的成色机理[J]. 中国宝石, 1998, (4): 63—65.
- [11] 丘志力. 黑色翡翠[J]. 珠宝科技, 2000, 12(3): 52—53.
- [12] 张位及. 翡翠的表生地球化学及其应用[J]. 云南地质, 1998, 17(3~4): 387—391.