

寿山田黄的结构与成分测定分析

李捷*

(福建省地质测试研究中心, 福州 350002)

摘要: 目的 对寿山田黄的结构与成分进行测定, 分析田黄不同于其他寿山石品种的原因。**方法** 借助显微镜和扫描电子显微镜观察其结构, 并利用近红外光谱仪、X射线粉晶衍射仪、ICP-MS对寿山田黄的化学成分进行分析。**结果** 经扫描电镜观察发现寿山田黄具隐晶质结构, 晶体为片状, 粒径大小不均, 整体排列定向性差, 内有自形半自形黄铁矿且颗粒边界清晰。对比分析数据发现寿山田黄中Cr元素稳定且存在三种矿物组成: 一种以伊利石为主要矿物; 一种以地开石为主要矿物, 伊利石为次要矿物; 还有一种以地开石和高岭石为主要矿物。**结论** 寿山田黄的结构和化学成分分析对鉴别寿山石品种及区分不同矿区具有重要价值, 为理解寿山田黄石产出状态和特殊性提供了重要数据支持。

关键词: 寿山石; 田黄; 扫描电子显微镜; 近红外检测分析; X射线粉晶衍射分析; 电感耦合等离子体质谱仪; 伊利石

Determination and analysis of structure and composition of Shoushan tianhuang

LI Jie*

(Fujian Geological Testing and Research Center, Fuzhou 350002, China)

ABSTRACT: Objective The structure and composition of Shoushan tianhuang were determined, and in order to understand the reason why field-yellow stone is different from other varieties of koreite. **Methods** It's structure was observed by microscope and scanning electron microscope, and its chemical composition was analyzed by near infrared spectrometer, X-ray powder diffractometer and ICP-MS. **Results** By scanning electron microscopy, it was found that the crystal structure of Shoushan tianhuang is aphanocrystalline, the crystal is lamellar, the particle size is uneven, the overall orientation is poor, there is idiomorphic or hemidiomorphic pyrite and the particle boundary is clear. Comparing and analyzing the data, it is found that Cr element is stable and there are three kinds of mineral composition in Shoushan tianhuang: illite is the main mineral. The main mineral is the dickite and the secondary mineral is the illite. The main minerals are dickite and kaolinite. **Conclusion** The analysis of structure and chemical composition of Shoushan tianhuang is of great value for identifying varieties of koreite and distinguishing different mining areas, and also provides important data support for understanding the production state and particularity of Shoushan tianhuang.

KEY WORDS: koreite; tianhuang; scanning electron microscope; near infrared detection analysis; X-ray powder crystal diffraction analysis; ICP-MS; illite

0 引言

福州的寿山田黄一直以来都是寿山石中的名贵品种, 受到众多消费者和收藏家的喜爱。其矿区位于福建省福州市东北部寿山村及其周边, 属于低山丘陵区, 主要出露中生代火山地层, 局部出露第四系松散堆积层, 在坑头至雄下溪岸水田中是优质田黄石的集中地段, 原矿石磨圆度一般较好^[1-3]。大量研究成果表明, 田黄石的主要矿物成分不是叶蜡石, 而是地开石^[1-7]。

市场上大量的仿制品也给田黄石的鉴别带来了挑战, 前人虽有研究, 但还不够全面。本文通过对寿山田黄样品进行测试, 分析其中的矿物组成、化学成分和特殊的产出状态, 找出其中的关键点, 给日常的检测工作提供参考和数据支撑。

1 材料与方法

1.1 样品选制

采样分为两种方式: 一种是前往寿山高岭一带实地采集;

* 通信作者: 李捷, 助理工程师, 研究方向为珠宝鉴定和测试。E-mail: 147790846@qq.com

*Corresponding author: LI Jie, Assistant Engineer, Fujian Geological Testing and Research Center, Fuzhou 350002, China. E-mail: 147790846@qq.com

另一种是前往福州的交易市场集中采购。

(1) 现场采集

寿山溪的源头是坑头山的坑头占,长度在八公里左右,从上到下分为上坂、中坂、下坂,田黄石就是在溪水的自然搬运中从坑头山至中坂的田中。由于2012年开始当地政府进行“封田”保护环境,故本次只能从寿山溪上坂和中坂实地采集样品。

(2) 市场购买

本次共选择两处福州传统的寿山石市场进行选购,并将选购的样品交予从事寿山石行业的人员和研究者进行鉴别确认,以保证样品的来源和品种的真实可靠。

将采集的样品通过刮取和研磨的方式制作成约200目的粉

末用于近红外、X粉晶衍射和ICP-MS的分析,对剩余块状样品进行放大观察和扫描电子显微镜分析。

1.2 测试仪器及方法

1.2.1 放大观察

使用仪器为南京宝光的宝石显微镜和光纤灯,对水浸后寿山田黄样品的结构、断口进行观察,见表1。

1.2.2 扫描电子显微镜

选取4件样品采用中山大学FEI Quanta 400热场发射扫描电镜+OXFORD Inca能谱仪进行扫描电镜测试,观察结晶形态,见表1。选取微区进行EDS能谱测试。

表1 所用样品外观描述

Table 1 Description of the appearance of the sample used

序号	样品编号	重量(g)	外观特征
1	S-TH-1	2.095	块状;褐红、褐黄色调,分布均匀;隐晶质结构;半透明;蜡状光泽
2	S-TH-2	2.414	块状;浅黄、褐黄色调,分布不均匀;隐晶质结构;半透明;蜡状光泽
3	S-TH-3	4.196	块状;浅黄、褐黄色调;分布不均匀;隐晶质结构;半透明;蜡状光泽
4	S-TH-4	5.599	块状;暗黄浅黄色调;分布不均匀;隐晶质结构;不透明;蜡状光泽
5	S-TH-5	4.125	块状;暗褐黄色调;分布不均匀;隐晶质结构;微透明;蜡状光泽
6	S-TH-6	5.998	块状;浅黄白色调;分布不均匀;隐晶质结构;不透明;蜡状光泽
7	S-TH-7	5.023	块状;黑黄色调,分布不均匀;隐晶质结构;不透明;蜡状光泽

1.2.3 近红外检测分析

本次实验采用南京宝光检测技术有限公司研发的便携式宝玉石近红外光谱仪,型号IR1325,光谱范围1300~2500 nm,光谱带宽6 nm,准确度优于 ± 1 nm,重复性优于 ± 1 nm,噪声比优于3000:1以积分球式漫反射测量,数据用V3C软件处理。测试时先将空白载玻片放置在测试窗口进行背景矫正,之后取样品粉末均匀平铺于载玻片上进行测试。

1.2.4 X射线粉晶衍射分析

本项目测试采用PANalytical的X'Pert3 Powder X射线粉末衍射仪,测试地点在福建三聚福大化肥催化剂国家工程研究中心实验室。仪器设置为扫描速度为0.131303°/s,扫描步长为0.0262606°,测量范围为5°~70°。测试时将样品粉末均匀平铺压在测试台上进行扫描。

1.2.5 ICP-MS成分测试方法

此项测试采用福建省地质测试研究中心实验室的XSeries II电感耦合等离子体质谱仪,结果分析软件使用PlasmaLab。测试时将样品粉末溶解在适当的溶剂中,去除可能影响分析的杂质。根据需要选择适当类型的离子源。

2 结果与分析

2.1 宝石显微镜下特征

如图1所示寿山田黄的断口呈油脂光泽,杂质和杂色少而小,呈显微隐晶质结构(图1a)。

多见黄色粒状包体分布于浅黄色基质中,颗粒边界清晰、颜色与基质反差较大(图1b和c),偶见较松散多孔隙的黄色包体(图1d和e)。一些暗色包体呈点状、片状或呈具有较完整的四边形轮廓的残渣(图1f)。

一些样品含自形、半自形的黄铁矿包裹体(图1g和h),多

数裂隙内部有氧化物浸染(图1i)。

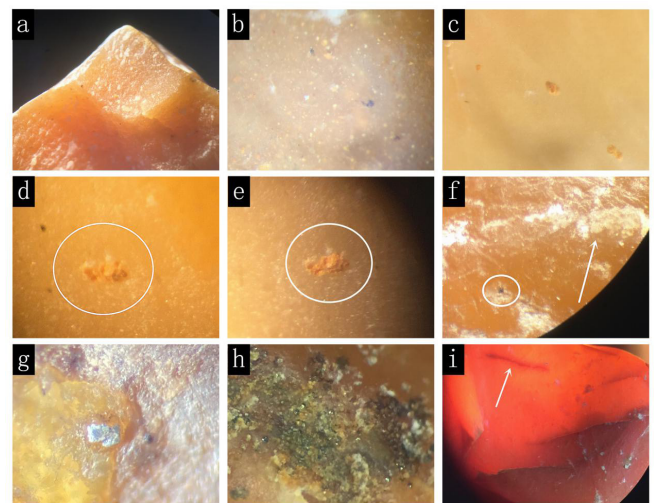


图1 寿山田黄显微镜下特征

Fig.1 Microscopic characteristics of Shoushan tianhuang

在宝石显微镜下的观察表明寿山田黄可见自形-半自形黄铁矿。寿山田黄多见黄色、浅黄色色斑分布于浅黄色基质中,颗粒边界清晰、颜色与基质反差较大,常见带有红色色调的团块状、云团状色斑。

2.2 扫描电子显微镜下特征

如图2所示寿山田黄晶体呈鳞片状或细长纤维状紧密堆积,或像层层纸巾浸湿后微卷曲的云翳状(图2a和b)。粒径长度一般在1~3 μm 、宽度一般小于0.25 μm ,粒径大小不均匀,呈层状紧密堆积,有的晶体颗粒棱角圆滑,排列定向性不明显(图2c和d)。

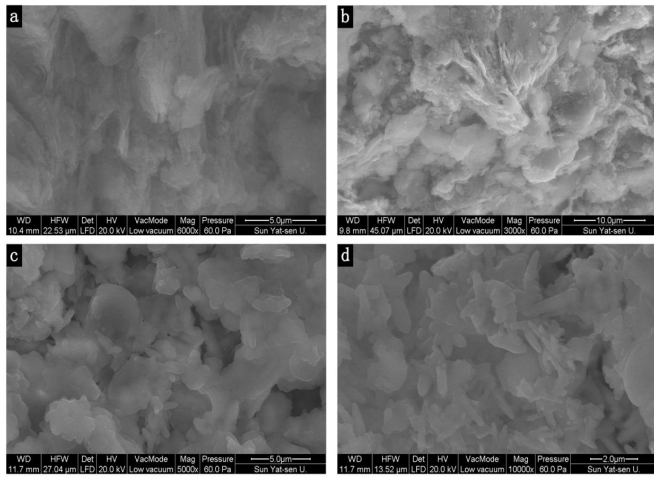


图 2 寿山田黄扫描电镜图

Fig.2 SEM image of Shoushan tianhuang

扫描电镜测试表明，寿山田黄的粒径大小不均匀，整体长度小于 3 μm，呈鳞片状或细长鳞片状，颗粒整体排列定向性差。选取微区进行 EDS 能谱测试，测试结果表明寿山田黄相对含铁量较高并且含有硫。

2.3 近红外检测分析结果

如图 3 所示 S-TH-1、S-TH-2、S-TH-3 粉末状样品测试显示 1402、2192 nm 两个强吸收峰，另外 2325、2450 nm 这两个吸收峰清晰尖锐。根据伊利石粉末有 1406 nm 和 2195 nm 两处尖锐加强的特征吸收峰，2346 nm 和 2438 nm 两处吸收峰在粉末的测试情况下更为明显 [8]。

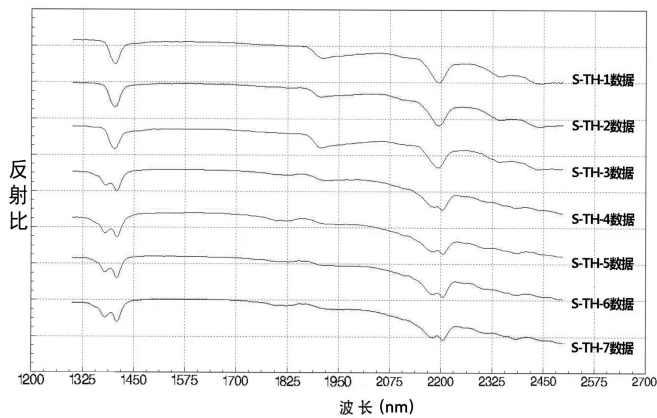


图 3 近红外寿山田黄测试图谱 S-TH-1、S-TH-2、S-TH-3、S-TH-4、S-TH-5、S-TH-6、S-TH-7

Fig.3 Near infrared spectrum of Shoushan tianhuang S-TH-1、S-TH-2、S-TH-3、S-TH-4、S-TH-5、S-TH-6、S-TH-7

综上所述，近红外测试结果：S-TH-1、S-TH-2、S-TH-3 主要成分为伊利石，S-TH-4、S-TH-5、S-TH-6、S-TH-7 主要成分为地开石。

2.4 X 射线粉晶衍射分析测试结果

X 射线粉晶衍射分析 (XRD) 是鉴定、分析、测量固态物质相组成的基本方法，主要是用于矿物的日常鉴定，是一种最有效的黏土矿物分析方法 [9]，结果见表 2。

表 2 X 射线粉晶衍射分析结果表
Table 2 X-ray powder crystal diffraction analysis results

样品编号	主要矿物组成	次要矿物
S-TH-1	伊利石	—
S-TH-2	伊利石	—
S-TH-3	伊利石	—
S-TH-4	地开石	伊利石
S-TH-5	地开石 + 高岭石	伊利石
S-TH-6	地开石 + 高岭石	伊利石
S-TH-7	地开石 + 高岭石	—

S-TH-1、S-TH-2、S-TH-3 出现了较强的伊利石吸收峰，以图 4 中 S-TH-2 的图谱为例，没有观察到明显地开石和高岭石特征吸收峰，说明这三件样品的主要矿物成分为伊利石。图谱反射强且对称、分解较好，可以看出结晶程度较好。

如图 5 所示 S-TH-4 除了伊利石特征峰，在 19°~24° 可以观察到地开石独有的三个衍射峰，说明主要矿物成分是地开石，含次要黏土矿物伊利石。

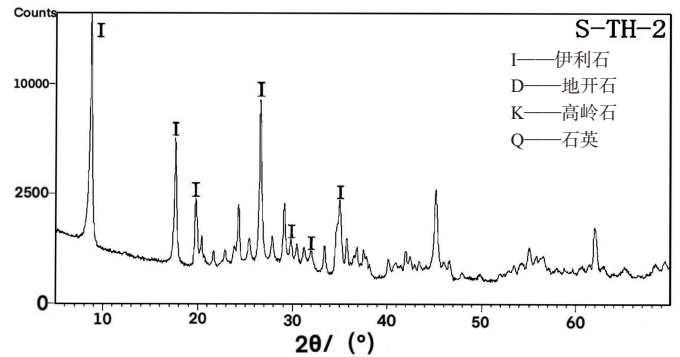


图 4 S-TH-2 X 射线粉晶衍射寿山田黄分析图

Fig.4 X-ray powder crystal diffraction analysis of S-TH-2 Shoushan tianhuang

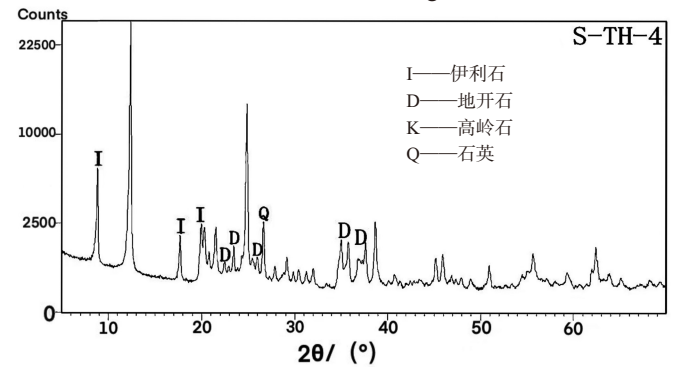


图 5 S-TH-4 X 射线粉晶衍射寿山田黄分析图

Fig.5 X-ray powder crystal diffraction analysis of S-TH-4 Shoushan tianhuang

如图 6 所示 S-TH-6 观察到了伊利石特征峰和地开石独有的三个衍射峰。另外的部分强吸收峰所出现的位置，依据在 35°~40° 之间同时出现“指”字形双峰和“山”字形衍射峰，地开石只有四个峰，分别以两个“指”形出现 [10]。表明样品的主要矿物成分含有地开石和高岭石，含次要黏土矿物伊利石。

如图 7 所示 S-TH-7 可以观察到地开石和高岭石的特征峰，主要成分为高岭石和地开石。

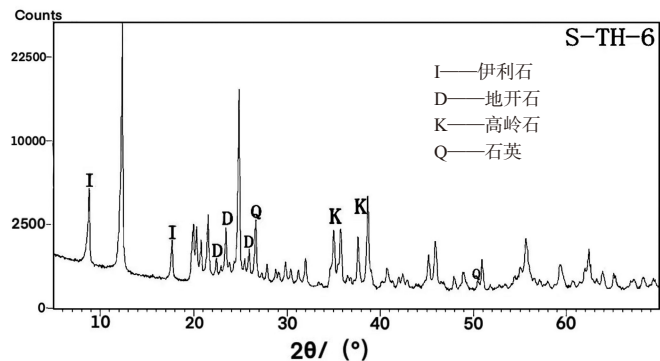


图6 S-TH-6 X射线粉晶衍射寿山田黄分析图

Fig.6 X-ray powder crystal diffraction analysis of S-TH-6 Shoushan tianhuang

综上所述可以看出, 寿山田黄有以下几种矿物组合类型: 伊利石、地开石、地开石 + 高岭石, 有时含有次要黏土矿物伊利石, 还有石英伴生的现象。

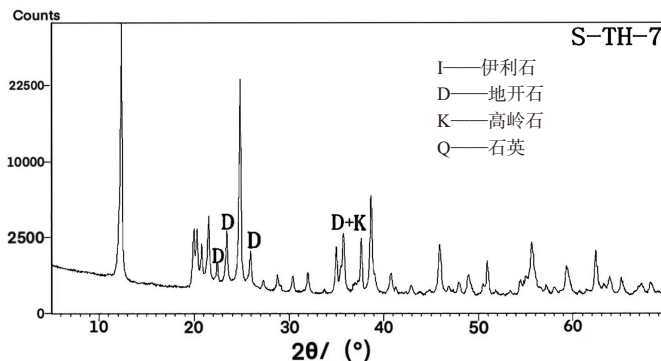


图7 S-TH-7 X射线粉晶衍射寿山田黄分析图

Fig.7 X-ray powder crystal diffraction analysis of S-TH-7 Shoushan tianhuang

2.5 ICP-MS 成分测试

寿山田黄的微量元素含量测定结果见表3。通过 ICP-MS 测试得到样品的微量元素含量, 对比寿山田黄的测试数据可以发现, 寿山田黄化学组成中 Cr 元素均有出现, 且含量稳定。

表3 寿山田黄的微量元素含量(μg/g)

Table 3 Content of trace elements in Shoushan tianhuang (μg/g)

元素 \ 编号	Li	Cr	Ga	Rb	Sr	Sb	Pb
S-TH-1	3.77	18.35	29.36	316.20	63.72	1.72	8.06
S-TH-2	2.15	19.57	11.15	342.20	302.60	1.50	9.63
S-TH-3	211.00	19.12	42.76	247.45	22.43	4.77	10.41
S-TH-4	305.20	20.02	12.31	92.53	169.30	1.26	7.09
S-TH-5	504.25	19.47	7.00	9.62	180.35	0.43	11.59
S-TH-6	81.51	17.80	6.94	97.41	64.37	0.64	4.99
S-TH-7	330.45	17.85	6.53	2.88	110.30	0.75	8.17

3 讨论与结论

寿山田黄的结构呈隐晶质, 晶体为片状, 粒径大小不均, 整体排列定向性差, 内有自形半自形黄铁矿且颗粒边界清晰; 化学成分中的 Cr 元素值稳定。这两个特征在鉴别寿山石品种和区分其他矿区时具有重要的指导意义。

本文研究发现, 寿山田黄有三种矿物组成: 一种以伊利石为主要矿物; 一种以地开石为主要矿物, 伊利石为次要矿物; 还有一种以地开石和高岭石为主要矿物。而在寿山溪上坂、中坂、河流下游、田间实地采集的样品中, 均发现了伊利石为主的矿物组成, 佐证了寿山田黄石是完整的经过自然界水流机械搬运, 从矿区坑头占开始经过上坂, 到中坂最后再到溪流下游的水田中的整个过程, 对研究寿山田黄石的产出状态和特殊性有着实质意义。

参考文献

[1] 高天均. 寿山石成矿地质条件及找矿前景 [J]. 福建地质, 1997, 16(03): 110-131.

[2] 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.

[3] 罗兴海, 范文辉. 老挝普甘洪山地区叶腊石矿床地质特征 [J]. 四川地质学报, 2017, 37(03): 413-416.

[4] 汤德平. 田黄的矿物组成及鉴别 [J]. 宝石和宝石学杂志(中英文), 2022, 24(02): 1-11.

[5] 李玉娟. 福建田黄成矿地质特征与成因研究 [J]. 宝石和宝石学杂志(中英文), 2022, 24(02): 12-22.

[6] 武新逢, 崔文元. 寿山石的矿物学研究 [J]. 岩石矿物学杂志, 1999, (02): 91-97.

[7] 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, (04): 28-36.

[8] 黄志明, 汤德平, 林辉, 等. 近红外光谱分析在寿山石鉴别中的应用 [J]. 宝石和宝石学杂志 2014, 16(05): 34-43.

[9] 赵杏媛, 张有瑜. 粘土矿物与粘土矿物分析 [M]. 北京: 海洋出版社, 1990, 106-110.

[10] 中国科学院贵阳地球化学研究所《矿物X射线粉晶鉴定手册》编著组. 矿物X射线粉晶鉴定手册 [M]. 北京: 科学出版社, 1978, 85, 273-276, 290-291.

作者简介



李捷, 助理工程师, 研究方向为珠宝鉴定和测试。