

doi:10.3799/dqkx.2012.106

我国3种绿色图章石中白云母的矿物学特征

陈 涛^{1,2}, 韩 文¹, 李 甜¹, 皱 倩¹

1. 中国地质大学珠宝学院, 湖北武汉 430074

2. 中国地质大学地质过程与矿产资源国家重点实验室, 湖北武汉 430074

摘要: 对我国浙江青田山炮绿、福建寿山月尾绿以及西安绿3种绿色图章石分别利用X射线衍射、电子探针、环境扫描电镜以及能谱分析对其矿物成分、化学成分、微形貌特征以及颜色成因等方面进行了研究。研究发现,3种图章石的绿色部分均由具二八面体结构的2M₁型多硅白云母组成,属于云母型图章石;它们的次要矿物组成中山炮绿含有白云石、黄铁矿和磷灰石,月尾绿含有高岭石,西安绿含有白云石,次要矿物组成对绿色图章石的产地鉴定具有一定意义。3种白云母的微形貌特征揭示了西安绿中白云母结晶程度高于月尾绿中白云母,而山炮绿中白云母经历热液蚀变后晶形不完整重结晶程度不高。另外,白云母八面体层中杂质离子的化学成分分析表明,月尾绿和西安绿中白云母的绿色是由Fe³⁺和Ti⁴⁺离子形成,而山炮绿的翠绿色主要由白云母中Cr³⁺离子以及Fe³⁺、Ti⁴⁺离子共同作用形成。

关键词: 白云母; 晶体结构; 颜色成因; 图章石; 矿物学。

中图分类号: P575

文章编号: 1000-2383(2012)05-0981-08

收稿日期: 2012-01-16

Mineralogy Characterization of Muscovite in Three Kinds of Green Sealed Stones from China

CHEN Tao^{1,2}, HAN Wen¹, LI Tian¹, Zhou Qian¹

1. Gemology Institute, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

2. State Key Laboratory of Geological Process and Mineral Resources, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

Abstract: Three kinds of seal stones from China, namely, Shan PaoLv (SPL) seal stone in Qingtian, Yue WeiLv (YWL) seal stone in Shoushan and newly found Xi AnLv (XAL) seal stone have been studied by X-ray diffractometer, electronic micro-probe analyses, environmental scanning electron microscope, and energy dispersive spectroscopy to obtain their mineral composition, chemical composition, micro-morphology characterization, and cause of color formation. It has been found that the green parts in these three seal stones are dio-octahedral 2M₁ muscovites and they belong to mica-seal stone. As to minor mineral compositions, they are dolomite, pyrite and apatite in SPL; it is kaolinite in YWL, and it is dolomite in XAL, which can provide some information for their respective places of origin. Micro-morphology characterization of the three kinds of muscovites indicate crystallization of muscovite in XAL is better than that in YWL, and the crystal shape of muscovite in SPL is not good because it has undergone hydrothermal alteration. On the other hand, chemical analyses of impurity ions in octahedral sheet have been studied in order to discuss color causing factors of green muscovite which suggests that green color in YWL and XAL are caused by Fe³⁺ and Ti⁴⁺ while green color in SPL is caused by Cr³⁺ in company with Fe³⁺ and Ti⁴⁺.

Key words: muscovite; crystal structure; color causing; seal stone; mineralogy.

白云母是2:1型层状硅酸盐矿物,其理想晶体结构化学式为[KAl₂Si₃AlO₁₀(OH)₂],细小鳞片状的白云母曾被称为“绢云母”(潘兆橹,1994)。1998年国际新矿物命名委员会云母分会根据云母族矿物

的晶体结构化学成分将云母族矿物进行了详细的分类和命名,将“绢云母”一词废除,而将半个单位晶胞中具有0.7~1的层间离子(其中K⁺≥0.85)的二八面体云母称为白云母(Rieder *et al.*, 1998)。云母

族矿物是地球中分布最广的矿物之一,白云母能在不同地质条件下形成,主要出现于酸性岩浆岩中;产于花岗伟晶岩中的白云母,常形成具有工业价值较大的晶体。热液变质岩和热液金属矿床中,“绢云母”化作用很普遍,形成细小鳞片状的白云母(宋功保等,2000)。一直以来白云母的矿物学研究主要集中在白云母的多型结构、晶胞参数随化学成分的变化规律上,而对其颜色成因研究较少(Bailey, 1984; Brigatti *et al.*, 1998)。目前,白云母经常被用于地质定年(樊光明和雷东宁,2007;李光来等,2011),而国内对白云母尤其是热液蚀变白云母的矿物学研究较少。

图章石一般为隐晶质结构、致密块状构造,主要是酸性火山岩低温蚀变的产物(李志群和沐蕊,2000)。我国图章石的产地、品种众多。其中最为著名的品种按产地划分为四大系图章石,即福建寿山石、浙江青田石、浙江昌化鸡血石和内蒙古巴林石。但近年来图章石市场价格大幅攀升,市场需求急剧增大,图章石的一些新品种不断问世,因此对图章石的宝石学和矿物学研究显得越来越重要,它不仅能为图章石的分类和鉴别提供重要依据,同时也成为矿物学研究的新任务。在 20 世纪 80 年代以前,由于图章石常产于叶腊石矿区,且外观与叶腊石相似,所以一直被认为矿物成分是以叶腊石为主。但近几年的研究表明,图章石的主要矿物成分还可以为地开石或高岭石(杨雅秀,1995),少数为白云母等矿物(陈涛,2004;郭清宏等,2010)。目前,针对图章石的研究主要集中在对不同品种及产地图章石的矿物成分的确定及外观特征的鉴定上(汤德平和郑宗坦,1999;陈涛,2004;卢琪等 2010;业冬等,2010),而深入的矿物学研究较少。另外,绿色图章石由于颜色特别、产量稀少而更少有学者对其进行深入研究。

本文选择青田石中的山炮绿、寿山石中的月尾绿和新品种西安绿 3 种绿色图章石为研究对象,通过对其主要矿物成分白云母的晶体结构、化学成分以及微形貌等方面的特征进行对比研究,揭示热液蚀变白云母的矿物学特征,并对绿色白云母的颜色成因进行探讨。

1 样品与实验

1.1 样品

山炮绿(SPL)和月尾绿(YWL)分别在浙江青田山炮矿区和福建寿山善伯—月尾矿段采集得到,

分别选择其中具有代表性的 4 块山炮绿和 3 块月尾绿样品进行实验。西安绿(XAL)为市场上购买得到(产地不详但不在西安地区),选择其中 2 块样品进行测试。

3 种绿色图章石样品均为块状构造、隐晶质结构、断口呈平坦状。其中山炮绿样品呈蓝绿至艳绿色,表面有黄褐色和白色脉状及点状杂质分布。绿色部分呈微透明,抛光面呈蜡状—油脂光泽,由抛光面测得折射率为 $1.58 \sim 1.60$, 山炮绿比重在 $2.77 \sim 3.04 \text{ g/cm}^3$ 之间。月尾绿样品呈黄绿色至绿色,整体绿色深浅分布不均匀,其中淡绿色—白色部分不透明,绿色部分半透明。抛光面呈蜡状—油脂光泽,测得折射率为 $1.52 \sim 1.54$, 月尾绿比重在 $2.67 \sim 2.75 \text{ g/cm}^3$ 之间。西安绿样品呈绿色至暗绿色,微透明,抛光面呈蜡状—油脂光泽。样品整体杂质含量很少,在宝石显微镜下透光照射,可见内部有少量白色点状固态包裹体。抛光面测得折射率为 1.52, 西安绿比重为 2.76 g/cm^3 。

1.2 测试

采用 X'Pert Pro 型 X 射线粉晶衍射仪进行 XRD 实验。实验时采用的电压为 40 kV, 电流为 40 mA,Cu 钮,Ni 滤波片, 测量范围介于 $3^\circ \sim 65^\circ$ 。山炮绿和西安绿测试时扫描步长为 $0.0167^\circ/\text{S}$, 月尾绿测试时扫描步长为 $0.010^\circ/\text{S}$ 。以上实验分别在中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室和材料与化学学院完成。

采用 JXA-8100 型电子探针进行了 EPMA 实验, 样品薄片经喷碳处理, 测试电压为 20 kV。采用 Quanta 450 FEG 环境扫描电镜进行微形貌测试, 配合能谱仪对矿物成分进行确认, 测试时加速电压为 10 kV。以上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。

2 结果与讨论

2.1 X 射线粉晶衍射分析

2.1.1 矿物成分分析 绿色图章石都是以绿色部分纯正、杂质矿物含量少为上品, 因此图章石在选料上多避开含有杂质矿物的部分, 但通常情况下样品都会含有少量的杂质矿物, 从而为其产地的确定提供一定依据。由 X 射线粉晶衍射测试分析可知, 山炮绿样品的矿物成分主要为白云母, 次要矿物为白云石和黄铁矿。说明山炮绿中白色点状和脉状部分为白云石矿物, 而黄色不透明点状部分为黄铁矿,

从而使其比重略高于其他两种图章石。有学者还在山炮绿中测到微量的石英、透长石、红柱石等矿物(陈涛, 2004; 卢琪等, 2010)。不同次要矿物成分与山炮矿区不同采样点有密切关系。但是可以确定, 山炮绿的绿色部分(主体部分)为白云母形成, 月尾绿的主要矿物成分为白云母, 次要矿物成分为高岭石, 所测样品中不含其他矿物成分。西安绿也是由很纯的白云母矿物组成。因此, 所研究的 3 种绿色图章石均为云母型图章石。3 种绿色图章石的 X 射线粉晶衍射图如图 1 所示, 其主要粉晶衍射数据如表 1 所示。

2.1.2 云母晶体结构分析 白云母的多型结构通常有 1M、2M₁ 和 3T 型(潘兆橹, 1994)。X 射线衍射图谱中, 2M₁ 白云母的典型特征是在 $2\theta = 20^\circ \sim 35^\circ$ 区间有众多的衍射峰。由图 1 可知, 3 种图章石中白云母矿物的衍射峰都存在尖锐而对称的 $d(\bar{1}14) = 3.48 \text{ \AA}$ 和 $d(114) = 3.19 \text{ \AA}$ 衍射峰, 并且 $d(\bar{1}31)$ 、 $d(023)$ 、 $d(025)$ 、 $d(115)$ 和 $d(\bar{1}16)$ 等衍射峰明显, 这些都是 2M₁ 型白云母的常见衍射峰。并且通过对比 JCPDF 卡片 86—1385 可以确定 3 种图章石绿色部分均为 2M₁ 型白云母。

根据云母结构单元层中八面体片中阳离子的种类和充填情况, 云母结构可分为二八面体(八面体空隙为三价离子充填)、三八面体(八面体空隙为二价离子充填)以及过渡型结构。云母 X 射线衍射的 (060) 衍射峰可以用来区分云母的此种结构类型。一般三八面体云母 $d(060) = 1.530 \sim 1.557 \text{ \AA}$, 二八面体云母 $d(060) = 1.480 \sim 1.510 \text{ \AA}$, 过渡型云母 $d(060) = 1.510 \sim 1.530 \text{ \AA}$ (Moore and Reynolds,

1989)。由此可见, 3 种图章石中云母的 $d(060)$ 值属于二八面体结构范畴, 为典型的白云母结构。

根据 3 种图章石中白云母的粉晶衍射数据, 采用最小二乘法由 9214 程序计算得到其晶胞参数, 结果如表 2 所示。3 种白云母中西安绿的 a 轴、 b 轴长度以及晶胞体积略大于山炮绿和月尾绿中的白云母, 而 c 轴和 β 角略小于其他两种白云母。

2.2 电子探针分析

2.2.1 化学成分分析 笔者分别对 3 种图章石中的主要矿物和 XRD 无法探测到的次要矿物进行了电子探针分析(表 3)。通过分析发现, 山炮绿(SPL) 中还存在少量的磷灰石($\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3(\text{F}, \text{OH})$), 在山炮绿图章石中呈灰白色点状分布。西安绿中白色点状物为白云石($\text{CaMg}[\text{CO}_3]$), 由于碳酸根在电子探针中无法探测到, 因此测白云石中的氧化物, 其百分含量为 51.807%。由化学成分分析发现, 3 种绿色图章石中的白云母除了主要元素 K、Al、Si 外, 普遍存在杂质元素 Na、Ca、Mg、Ti、Fe; 山炮绿中还存在少量的 Cr 元素。由于白云母在 XRD 测试中被证明为二八面体结构, 因此, 此次测试中 Fe 元素氧化物的计算定为三价离子(表 3)。

2.2.2 白云母的晶体化学结构特征 通过晶体化学结构式的分析, 可以较深入了解白云母的晶体结构特征。由表 3 中白云母的氧化物百分含量计算出其化学结构式, 以及它们的四面体、八面体及层间电荷数等。白云母的化学结构式以 11 个氧为基础计算(Bailey, 1984), 表 4 为计算所得的晶体化学结构式。其中山炮绿白云母的平均晶体化学结构式为 $\text{K}_{0.873} \text{Na}_{0.037} \text{Ca}_{0.004} (\text{Al}_{1.931} \text{Mg}_{0.028} \text{Ti}_{0.012}^{4+} \text{Fe}_{0.013}^{3+} \text{Cr}_{0.002}^{3+})_{\Sigma=1.986} (\text{Si}_{3.143} \text{Al}_{0.858})_{\Sigma=4} \text{O}_{10}(\text{OH})_2$, 月尾绿白云母的平均晶体化学结构式为 $\text{K}_{0.816} \text{Na}_{0.013} \text{Ca}_{0.006} (\text{Al}_{1.888} \text{Mg}_{0.008} \text{Ti}_{0.002}^{4+} \text{Fe}_{0.083}^{3+})_{\Sigma=1.981} (\text{Si}_{3.224} \text{Al}_{0.776})_{\Sigma=4} \text{O}_{10}(\text{OH})_2$, 西安绿白云母的平均晶体化学结构式为 $\text{K}_{0.929} \text{Na}_{0.015} \text{Ca}_{0.004} (\text{Al}_{1.492} \text{Mg}_{0.513} \text{Ti}_{0.009}^{4+} \text{Fe}_{0.001}^{3+})_{\Sigma=2.015} (\text{Si}_{3.507} \text{Al}_{0.493})_{\Sigma=4} \text{O}_{10}(\text{OH})_2$ 。由云母的晶体化学结构式中八面体离子总数, 进一步可知所研究的 3 种图章石中白云母为典型的二八面体结构。 $[\text{VI}] \text{Al}/([\text{VI}] \text{Al} + [\text{VI}] \text{Fe}^{3+})$ 比值在 0.5~1.0 之间, 符合白云母晶体化学结构要求, 并且这 3 种白云母的 Fe 代 Al 程度不高。

根据国际新矿物和矿物命名委员会云母分会对白云母化学成分的规定(Rieder *et al.*, 1998), 所研究的 3 种白云母四面体中 Si 离子数均略高($[\text{VI}] \text{Si}$ 规定值为 3.0~3.1), 从而属于多硅白云母。其中,

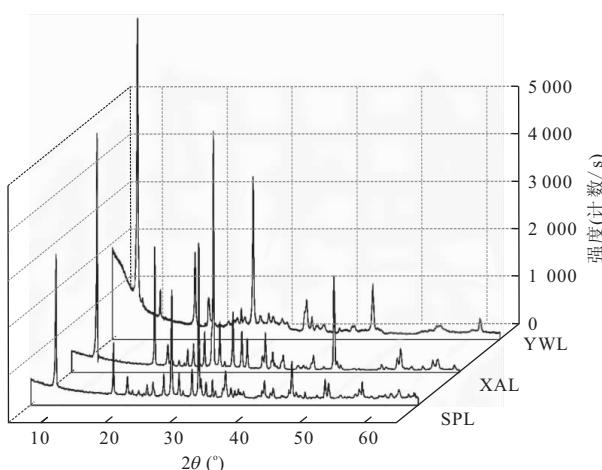


图 1 3 种绿色图章石的 X 射线粉晶衍射

Fig. 1 X-ray powder diffraction pattern of three different green sealed stones

表1 3种绿色图章石的主要粉晶衍射数据

Table 1 The main data of X-ray powder diffraction of three different green sealed stones

SPL				YWL				XAL							
$2\theta(^{\circ})$	$d(\text{\AA})$	I/I_0	Min	hkl	$2\theta(^{\circ})$	$d(\text{\AA})$	I/I_0	Min	hkl	$2\theta(^{\circ})$	$d(\text{\AA})$	I/I_0	Min	hkl	
8.8917	9.9372	93	M	002	8.8967	9.9312	100	M	002	8.9251	9.9001	99	M	002	
17.7988	4.9793	38	M	004	12.4438	7.1072	14	K	001	17.8824	4.9562	52	M	004	
19.9713	4.4423	18	M	111	17.7893	4.9818	25	M	004	19.9044	4.4571	12	M	111	
20.7567	4.2759	8	M	111	19.9275	4.4518	12	M	111	20.6732	4.2930	5	M	111	
21.6926	4.0935	7	M	022	22.9950	3.8644	4	M	113	21.6591	4.0998	5	M	022	
22.9960	3.8644	16	M	113	23.8842	3.7225	5	M	023	22.9626	3.8699	10	M	113	
23.8984	3.7205	19	M	023	24.9633	3.5640	8	K	002	23.8650	3.7256	12	M	023	
25.5696	3.4810	19	M	114	25.5628	3.4817	5	M	114	25.5863	3.4787	17	M	114	
26.8062	3.3231	71	M	006	26.8118	3.3223	60	M	006	26.9399	3.3069	100	M	006	
27.9259	3.1924	20	M	114	27.9009	3.1950	7	M	114	27.9426	3.1905	21	M	114	
29.9312	2.9829	22	M	025	29.2498	3.0507	6	M	025	29.9646	2.9796	25	M	025	
30.9840	2.8839	100	D	104	29.9192	2.9840	5	M	025	31.3517	2.8509	17	M	115	
31.3182	2.8539	18	M	115	31.3080	2.8547	7	M	115	32.1872	2.7788	14	M	116	
32.0870	2.7872	14	M	116	35.0849	2.5555	10	M	131	34.5769	2.5920	7	M	131	
33.0896	2.7050	16	P	200	35.9442	2.4964	6	M	008	35.0114	2.5608	17	M	131	
34.7106	2.5823	10	M	131	36.6336	2.4510	3	M	008	36.1645	2.4818	8	M	008	
35.1451	2.5514	21	M	131	37.8526	2.3748	2	M	133	37.7855	2.3790	4	M	133	
35.9807	2.4940	21	D	110	40.2506	2.2387	3	M	220	42.4647	2.1270	7	M	135	
37.1171	2.4202	10	P	210	42.5187	2.1244	3	M	135	45.6398	1.986	40	M	10(10)	
41.1779	2.1905	15	D/M	113/042	45.3563	1.9978	16	M	00(10)	53.0429	1.7251	3	M	139	
42.5148	2.1246	11	M	135	55.8476	1.6448	3	M	139	55.4159	1.6567	6	M	20(10)	
45.4226	1.9951	10	M/D	136/10(10)	61.9125	1.4975	5	M	060	55.9339	1.6426	10	M	139	
50.5529	1.8040	16	D	018						60.9306	1.5193	5	M	245	
51.1044	1.7859	14	D	116						1.7160	1.5018	5	M	060	
55.8504	1.6448	10	M	139											
56.3183	1.6323	14	P	311											
60.8136	1.5219	7	M	245											
61.9667	1.4963	10	M	060											

Min. 矿物成分; M. 白云母; D. 白云石; P. 黄铁矿; K. 高岭石。

表2 3种绿色图章石中白云母的晶胞参数数据

Table 2 Lattice parameters of muscovites in three different green sealed stones

晶系		$a(\text{\AA})$	$b(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	$\beta(^{\circ})$	$V(\text{\AA}^3)$
SPL	单斜	晶胞参数	5.1694	8.9884	20.0539	96°2'
SPL	单斜	标准差	0.0018	0.0045	0.0061	2'
YWL	单斜	晶胞参数	5.1809	8.9566	20.0745	96°1'
YWL	单斜	标准差	0.0039	0.0106	0.0131	4'
XAL	单斜	晶胞参数	5.1822	9.0282	19.9753	95°46'
XAL	单斜	标准差	0.0022	0.0041	0.0039	1'

西安绿白云母四面体中 Si 含量最高, 并且八面体中 Al 含量偏低, 因此需要其他离子来充填八面体空位。从化学成分分析可见, 西安绿白云母中 Mg 离子的含量较高, 而八面体中其他杂质离子成分较低。同时, 由于西安绿白云母中四面体中 Si 离子较多, 导致白云母的四面体和八面体产生畸变。四面体层必将由原来理想的六方环状结构转变成复三方环结构以适应杂质离子的替代, 从而使西安绿白云母的

晶胞参数 b 值增大而 β 值减小(Bailey, 1984; Chen et al., 2010)。

2.2.3 颜色成因分析 3 种绿色图章石的绿色部分矿物成分单一, 为纯度很高的白云母组成, 只有月尾绿的白云母中含有少量的高岭石。因此, 3 种绿色图章石的颜色是由白云母矿物形成。云母由于杂质离子的影响可以形成褐色、粉色、红色、绿色、蓝绿色、黑色等颜色, Fe、Mg、Cr 和 Ti 元素对云母颜色

表3 3种绿色图章石中主要矿物的化学成分(%)

Table 3 Chemical data of main minerals in three different green sealed stones

Element	SPL-1	SPL-2	SPL-3	SPL-4	YWL-1	YWL-2	YWL-3	XAL-1	XAL-2	XAL-4
Na ₂ O	0.287	0.282	0.068	—	0.071	0.121	0.108	0.098	0.131	—
K ₂ O	10.506	10.123	—	—	9.352	9.718	10.115	10.906	10.923	—
Cr ₂ O ₃	0.067	0.027	—	—	—	—	—	—	—	—
MgO	0.324	0.247	0.046	17.943	0.093	0.067	0.086	4.916	5.392	22.047
CaO	0.108	—	56.208	29.418	0.134	0.081	0.030	0.055	0.055	29.634
MnO	—	—	0.130	0.116	—	—	—	—	0.006	0.006
Al ₂ O ₃	36.734	34.607	0.007	0.065	33.677	34.390	35.051	25.159	25.300	0.033
TiO ₂	0.222	0.261	0.060	0.078	0.050	0.026	0.034	0.124	0.229	0.019
Fe ₂ O ₃	0.282	0.218	0.054	4.520	1.797	1.663	1.544	0.012	0.028	0.051
SiO ₂	48.207	46.506	0.077	0.048	50.508	48.739	47.825	52.520	52.551	0.017
P ₂ O ₅	—	—	42.123	—	—	—	—	—	—	—
Total	96.737	92.271	98.773	52.188	95.682	94.805	94.793	93.790	94.615	51.807
Minerals	白云母	白云母	磷灰石	白云石	白云母	白云母	白云母	白云母	白云母	白云石

表4 3种绿色图章石中白云母的化学分子式

Table 4 Chemical formula of muscovites in three different green sealed stones

	SPL-1	SPL-2	YWL-1	YWL-2	YWL-3	XAL-1	XAL-2
Si	3.126	3.159	3.288	3.216	3.167	3.519	3.495
[VI]Al	0.874	0.841	0.712	0.784	0.833	0.481	0.505
[VI]Al	1.932	1.929	1.872	1.891	1.902	1.506	1.478
Cr ³⁺	0.003	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe ³⁺	0.014	0.011	0.088	0.083	0.077	0.001	0.001
Mg	0.031	0.025	0.009	0.007	0.008	0.491	0.535
Ti	0.011	0.013	0.002	0.001	0.002	0.006	0.011
Mn	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
K	0.868	0.877	0.776	0.818	0.854	0.932	0.926
Na	0.036	0.037	0.009	0.015	0.014	0.013	0.017
Ca	0.008	0.000	0.009	0.006	0.002	0.004	0.004
Cht	0.874	0.841	0.712	0.784	0.833	0.481	0.505
Cho	0.045	0.072	0.092	0.061	0.039	0.472	0.446
Chi	0.919	0.914	0.804	0.845	0.872	0.952	0.951
vac(o)	1.008	1.020	1.028	1.019	1.011	0.996	0.974
[VI]R ²⁺ /([VI]R ²⁺ +[VI]R ³⁺)	0.016	0.013	0.005	0.003	0.004	0.246	0.266
[VI]Al/([VI]Al+[VI]Fe ³⁺)	0.993	0.994	0.955	0.958	0.961	1.000	0.999

Cht. 四面体层总电荷; Cho. 八面体层总电荷; Chi. 层间总电荷; vac(o). 八面体空位; [VI]R²⁺和[VI]R³⁺分别表示八面体中二价阳离子和三价阳离子数。

形成的重要性已经被认识(Rossman, 1984)。在电子探针成分测试中发现这些图章石中白云母的八面体中含有Mg、Fe、Ti等杂质元素,并且山炮绿白云母中还含有Cr³⁺离子。Cr³⁺能使白云母形成翠绿色的观点一直被人们认可(鲁安怀和陈光远, 1995)。但是,有的学者在研究广绿玉时发现绿色和白色部分的白云母均含有Cr³⁺离子,而且有的白色部位的Cr³⁺离子含量甚至高于绿色部位(郭清宏等, 2010)。此次测试的翠绿色山炮绿部分Cr³⁺离子平均含量为0.047%,比之前的报道要低(陈涛, 2004; 卢琪等, 2010)。由此可见,白云母中Cr³⁺元素的存在不

一定是其形成绿色的唯一因素,并且其含量也与白云母所呈绿色的深浅没有直接相关性。

Fe元素是否对白云母的颜色产生影响也一直被人们所研究。Finch *et al.* (1982)曾对14块不同产地的多硅白云母中Fe²⁺和Fe³⁺含量与颜色的关系进行了测试,发现样品中Fe³⁺含量最高的白云母具有最纯正的绿色,而Fe²⁺含量最高者为红色。范良明等(1983)曾报道浙江昌化钨铍矿床晶洞中亚铁白云母为浅黄绿色。Rossman(1984)在总结白云母颜色成因时曾指出Fe²⁺对颜色成因的影响还不明确,而Fe³⁺可与Ti⁴⁺共同作用而形成绿色。此次研

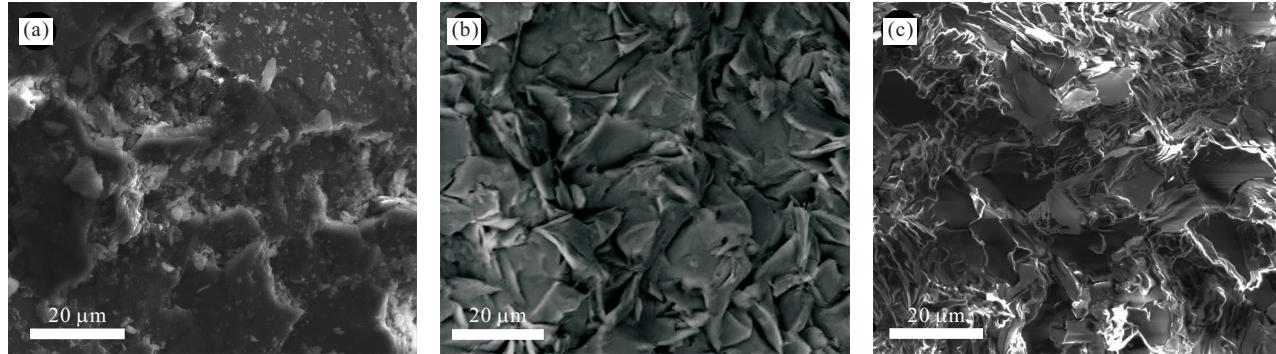


图 2 3 种图章石中白云母的形貌像

Fig. 2 Morphology of muscovites in three different green sealed stones

a. 山炮绿中白云母, b. 月尾绿中白云母, c. 西安绿中白云母

表 5 3 种绿色图章石中矿物的化学成分(%)

Table 5 Chemical data of minerals in three different green sealed stones

	O	Na	Mg	Al	Si	Ca	Fe	K
Fig 4a-SPL	51.01	0.89	0.98	18.97	21.21	—	—	6.95
Fig 4b-YWL	46.85	—	—	19.18	24.31	—	1.45	8.21
Fig 4c-XAL	42.45	—	4.66	12.96	30.41	—	—	8.99

究的绿色白云母的八面体中均含有 Fe^{3+} 和 Ti^{4+} 离子, 然而所研究的月尾绿样品的绿色并没有西安绿和山炮绿的颜色艳丽。本研究认为, 山炮绿的翠绿色应该是 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 和 Ti^{4+} 离子共同作用形成。而单纯由 Fe^{3+} 和 Ti^{4+} 离子共同作用呈色的白云母不一定与其含量有关, 而是与 Fe^{3+} 和 Ti^{4+} 离子在白云母八面体层中的占位有密切关系, 但其需要后续的研究来进一步证明。

2.3 环境扫描电镜分析

利用环境扫描电镜对 3 种绿色图章石中主要矿物成分白云母的微形貌进行了观察。图 2 为这些白云母的形貌像, 观察的同时利用能谱仪对其化学成分进行了测定, 从而进一步确定矿物相, 如表 5 所示。理想的白云母应该生长成假六方片状结构(潘兆橹, 1994), 而这 3 种白云母的单矿物形貌和集合体形貌差异较大。

山炮绿中白云母大多数无结晶形态, 结构致密(图 2a), 偶见半自形—自形片状结构, 说明山炮绿经历热液蚀变后重结晶程度不高, 因此形成的晶形不完整。月尾绿和西安绿中白云母呈鳞片状和叶片状结构, 单矿物颗粒在 $20 \mu\text{m}$ 左右, 厚度小于 $1 \mu\text{m}$, 如图 2b 和 2c 所示。月尾绿中白云母矿物结晶程度以半自形为主, 晶体形态不规则, 并在三维空间成无序排列。但西安绿中白云母棱角状轮廓较月尾绿清

晰, 且呈薄片叠层状紧密排列, 指示其结晶程度高于月尾绿中白云母。

3 结论

(1) 3 种绿色图章石样品的主要矿物成分均为白云母, 此外, 山炮绿还含有白云石、黄铁矿和磷灰石, 月尾绿含有高岭石, 西安绿含有白云石, 其杂质矿物的存在对图章石产地的鉴定具有一定意义。3 种图章石中白云母多型结构均为 $2M_1$ 型, 具有二八面体结构, 属于单斜晶系, 其晶胞参数分别为 $a = 5.1694 \text{ \AA}$, $b = 8.9884 \text{ \AA}$, $c = 20.0539 \text{ \AA}$, $\beta = 96^\circ 2'$, $V = 926.6348 \text{ \AA}^3$ (SPL); $a = 5.1809 \text{ \AA}$, $b = 8.9566 \text{ \AA}$, $c = 20.0745 \text{ \AA}$, $\beta = 96^\circ 1'$, $V = 926.3989 \text{ \AA}^3$ (YWL); $a = 5.1822 \text{ \AA}$, $b = 9.0282 \text{ \AA}$, $c = 19.9753 \text{ \AA}$, $\beta = 95^\circ 46'$, $V = 929.8490 \text{ \AA}^3$ (XAL); 其中西安绿中白云母的晶胞参数 b 值较大而 β 值较小, 这是由于四面体中相对较高的 Si 离子, 以及八面体中相对较高的 Mg 离子引起结构调整形成的。

(2) 3 种绿色图章石中的白云母除了主要元素 K、Al、Si 外, 还含有杂质元素 Na、Ca、Mg、Ti、Fe 等。其中山炮绿中白云母的平均晶体化学结构式为 $\text{K}_{0.873}\text{Na}_{0.037}\text{Ca}_{0.004}(\text{Al}_{1.931}\text{Mg}_{0.028}\text{Ti}_{0.012}^{4+}\text{Fe}_{0.013}^{3+}\text{Cr}_{0.002})_{\Sigma=1.986}(\text{Si}_{3.143}\text{Al}_{0.858})_{\Sigma=4}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, 月尾绿中白云母的平均晶体化学结构式为 $\text{K}_{0.816}\text{Na}_{0.013}\text{Ca}_{0.006}(\text{Al}_{1.888}\text{Mg}_{0.008}\text{Ti}_{0.002}^{4+}\text{Fe}_{0.083}^{3+})_{\Sigma=1.981}(\text{Si}_{3.224}\text{Al}_{0.776})_{\Sigma=4}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, 西安绿中白云母的平均晶体化学结构式为 $\text{K}_{0.929}\text{Na}_{0.015}\text{Ca}_{0.004}(\text{Al}_{1.492}\text{Mg}_{0.513}\text{Ti}_{0.009}^{4+}\text{Fe}_{0.001})_{\Sigma=2.015}(\text{Si}_{3.507}\text{Al}_{0.493})_{\Sigma=4}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ 。3 种白云母四面体中 Si 离子数均略高, 从而为多硅白云母。

(3)月尾绿和西安绿中白云母的绿色是由 Fe^{3+} 和 Ti^{4+} 离子形成,其呈色与白云母中 Fe^{3+} 和 Ti^{4+} 离子的含量关系不大,而与 Fe^{3+} 和 Ti^{4+} 离子在白云母八面体层中占位有密切关系。而山炮绿的翠绿颜色是由 Fe^{3+} 、 Ti^{4+} 离子以及 Cr^{3+} 离子共同作用形成。

(4)山炮绿中白云母大多数无结晶形态,结构致密,说明经历热液蚀变后重结晶程度不高。月尾绿和西安绿中白云母呈鳞片状和叶片状结构,晶体形态不规则,在三维空间成无序排列。西安绿中白云母相对清晰的棱角状轮廓以及薄片叠层状紧密排列结构,指示其结晶程度高于月尾绿中的白云母。

References

- Bailey, S. W. , 1984. Crystal chemistry of the true micas. In: Bailey, S. W. , ed. , *Micas. Reviews in Mineralogy*, 13: 13—60.
- Brigatti, M. F. , Frigieri, P. , Poppi, L. , 1998. Crystal chemistry of Mg-, Fe-bearing muscovites-2M₁. *American Mineralogist*, 83(7—8): 775—785. doi: 0003—004X/98/0708—0775
- Chen, T. , 2004. A preliminary study of mineralogical and spectroscopic characteristics of Qingtian stone. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 23(2): 186—192 (in Chinese with English abstract). doi: 1000—652(2004)02—0186—07
- Chen, T. , Wang, H. J. , Mason, R. , et al. , 2010. HRTEM investigation of intralayer and interlayer stacking defects and pyrophyllite interlayers in illite. *Mineralogical Magazine*, 74(3): 451—461. doi: 10. 1180/minmag. 2010. 074. 3. 451
- Fan, G. M. , Lei, D. N. , 2007. Precise timing and significance of Caledonian structural deformation chronology in Southeast Qilian. *Earth Science —Journal of China University of Geosciences*, 32(1): 39—44 (in Chinese with English abstract). doi: 1000—2383(2007)01—0039—06
- Fan, L. M. , Mu, J. L. , Liu, W. J. , 1983. Muscovite rich in Fe^{2+} in wolfram and beryllium bearing quartz vein at Changhua, Zhejiang. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 2: 31—37 (in Chinese with English abstract).
- Finch, J. , Gainsford, A. R. , Tennant, W. C. , 1982. Polarized optical absorption and ^{57}Fe Mössbauer study of pegmatitic muscovite. *American Mineralogist*, 67(1—2): 59—68. doi: 0003—004X/82/0102—0059
- Guo, Q. H. , Zhou, Y. Z. , Cao, S. M. , et al. , 2010. Study on mineralogy of Guangning jade. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni*, 49(3): 146—151 (in Chinese with English abstract). doi: 0529—6579(2010)03—0146—06
- Li, G. L. , Hua, R. M. , Wei, X. L. , et al. , 2011. Rb-Sr isochron age of single-grain muscovite in the Xushan W-Cu deposit, central Jiangxi, and its geological significance. *Earth Science —Journal of China University of Geosciences*, 36(2): 282—288 (in Chinese with English abstract). doi: 10. 3799/dqkx. 2011. 029
- Li, Z. Q. , Mu, R. , 2000. Materials and resources of Chinese signet stones. *Mining and Technology in China*, 9(4): 18—21 (in Chinese with English abstract).
- Lu, A. H. , Chen, G. Y. , 1995. Chromiferous sericitization in gold deposite and its significance for ore prospecting. *Geology and Prospecting*, 31(2): 32—37 (in Chinese with English abstract).
- Lu, Q. , Xu, T. J. , Wu, R. H. , et al. , 2010. Study on gemological and mineralogical characteristics of three kinds of Qingtian stone from Zhejiang Province. *Journal of Gems and Gemmology*, 12(3): 14—18 (in Chinese with English abstract). doi: 1008—214X(2010)03—0014—05
- Moore, D. M. , Reynolds, R. C. , 1989. X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. Oxford University Press, New York.
- Pan, Z. L. , 1994. Crystallography and mineralogy. Geological Publishing House, Beijing (in Chinese).
- Rieder, M. , Cavazzini, G. , D'Yakonov, Y. S. , et al. , 1998. Nomenclature of the micas. *The Canadian Mineralogist*, 36: 905—912.
- Rossmann, G. R. , 1984. Spectroscopy of micas. *Reviews in Mineralogy*, 13: 145—181.
- Song, G. B. , Guo, Y. , Xiong, N. , et al. , 2000. Mineral resources of China muscovite and its mineralogy study and application. *Journal of Southwest Institute of Technology*, 15(2): 73—78 (in Chinese with English abstract). doi: 1007—8916(2000)02—0073—06
- Tang, D. P. , Zheng, Z. T. , 1999. Mineralogy and gemmology of Shoushan stone. *Journal of Gems and Gemmology*, 1(4): 28—36 (in Chinese with English abstract).
- Yang, Y. X. , 1995. The main composition is dickite not pyrophyllite in "Sealed Stone". *Building Geology*, 79(3): 8—14 (in Chinese with English abstract).
- Ye, D. , Zhao, X. G. , Zou, Y. , et al. , 2010. Composition characteristics of Qiantian stone. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 29(2): 219—224 (in Chinese with English abstract). doi: 1000—6524(2010)02—0219—06

附中文参考文献

陈涛,2004.浙江青田石几个新品种的矿物学特征初步研究。

- 岩石矿物学杂志,23(2):186—192.
- 樊光明,雷东宁,2007.祁连山东南段加里东造山期构造变形年代的精确限定及其意义.地球科学——中国地质大学学报,32(1):39—44.
- 范良明,慕纪录,刘文君,1983.浙江昌化含钨铍石英脉中富 Fe^{2+} 的白云母.矿物岩石,2:31—37.
- 郭清宏,周永章,曹姝旻,等,2010.广绿玉玉石的矿物学研究.中山大学学报(自然科学版),49(3):146—151.
- 李光来,华仁民,韦星林,等,2011.江西中部徐山钨铜矿床单颗粒白云母 Rb-Sr 等时线定年及其地质意义.地球科学——中国地质大学学报,36(2): 282—288.
- 李志群,沐蕊,2000.中国印章石的材料与资源研究.中国矿业,9(4):18—21.
- 卢琪,徐廷婧,吴瑞华,等,2010.三种浙江青田石的宝石矿物特征研究.宝石和宝石学杂志,12(3):14—18.
- 鲁安怀,陈光远,1995.金矿床中“绿化”——含铬绢云母化及其找矿意义.地质与勘探,31(2):32—37.
- 潘兆橹,1994.结晶学及矿物学.北京:地质出版社.
- 宋功保,郭颖,熊宁,等,2000.我国白云矿产资源矿物学研究及开发利用概况.西南工学院学报,15(2):73—7.
- 汤德平,郑宗坦,1999.寿山石的矿物组成与宝石学研究.宝石和宝石学杂志,1(4):28—36.
- 杨雅秀,1995.“图章石”的主要矿物成分为迪开石类矿物非叶腊石矿物.建材地质,79(3):8—14.
- 业冬,赵旭刚,邹好,等,2010.青田石的矿物组成特征研究.岩石矿物学杂志,29(2):219—224.