

广东肇庆端砚石中石眼的矿物组成和成因研究

王辅亚^{1,2}, 魏景明^{1,2}, 闵育顺¹, 谢先德^{1,2},
王春云^{1,2*}, 谭道永³

(1. 中国科学院 广州地球化学研究所, 广东 广州 510640; 2. 肇庆端砚研究所 广东省院士专家企业工作站, 广东 肇庆 526040;
3. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 历代以来人们对广东肇庆端砚中的石眼十分关注, 因为石眼是提高端砚的鉴赏品位和市场价值的重要因素之一。梅花坑砚石是端砚石中的一种, 以梅花坑砚石的石眼作为样品, 用显微激光拉曼光谱测试技术, 研究和测定了石眼不同部位的矿物组成。实验结果表明, 砚石和石眼中均有碳存在, 只是砚石中石眼(含眼瞳、眼球、眼睑)附近的基体部位碳多以微晶石墨的物相形式存在, 而在石眼的眼睑处的碳则以碳球形式存在; 石眼的眼睑处颜色变黑, 是由赤铁矿、石墨含量的增多以及黑色玻璃相的出现而引起的; 相反, 石眼眼球部位颜色变浅, 是因为伊利石和石英是主成分、赤铁矿和石墨含量少以及没有绿泥石的存在而造成的。石眼的“瞳子”部位呈红褐色, 是来源于金红石的颜色, 不是行内长期以来认为的是由赤铁矿造成的。紫色端砚石品石眼的形成与火山作用密切相关, 石眼是火山泥球在海湾或潮坪环境中沉积的粉砂质泥岩在后期浅变质作用条件下的变质残余。

关键词: 肇庆端砚; 石眼; 拉曼光谱; 矿物组成; 成因

中图分类号: P57 文献标识码: A 文章编号: 0379-1726(2015)01-0102-05

Mineral composition and origin of a stone-eye on Duanxi Inkstone from Zhaoqing, Guangdong

WANG Fu-ya^{1,2}, WEI Jing-ming^{1,2}, MIN Yu-shun¹, XIE Xian-de^{1,2},
WANG Chun-yun^{1,2*} and TAN Dao-yong³

1. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

2. Guangdong Academician Work Station Affiliated with Zhaoqing Institute of Duanxi Inkstone Research, Zhaoqing 526040, China;

3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: Stone eye, a distinctive mark of Duanxi Inkstone, has attracted attention of inkstone lovers in the long history of inkstone utilization, this is simply because stone eye mark is one of the key factors that can effectively enhance the professional connoisseurship and increase the market value of inkstone. This study was focused on the stone eye on Duanxi inkstone from Meihuakeng pit in Zhaoqing. By using advanced Laser Raman spectroscopic technique fitted with microscope, the mineral composition at different parts of a stone eye mark was observed and tested. As indicated by our experimental results, carbon occurs in the groundmass around the stone eye mark of inkstone mainly in the form of graphite phase; Carbon also occurs at the eyelid of the stone eye mark is postulated to be resulted from increased contents of stone eye marks, but in the form of carbon microspheres. Dark color that happens at the eyelid consists of hematite and graphite and occurrence of black glass phase. In contrast, grey color that occurs at the eyeball of the stone eye mark is postulated to be resulted from major mineral constituents being illite and quartz, decreased contents of hematite and graphite and disappearance of chlorite. The maroon color at the pupil of the stone eye mark is resulted from rutile, rather than from the hematite, the latter being the long-held view of the academics. It is inferred that stone eye marks of purple Duanxi Inkstone are closely related to volcanism, as stone eye marks are resulted from light metamorphism of volcanic tuff-related dust that was

收稿日期(Received): 2013-12-04; 改回日期(Revised): 2014-04-08; 接受日期(Accepted): 2014-04-17

基金项目: 广东省肇庆市端州区科学技术协会资助项目

作者简介: 王辅亚(1941-), 男, 研究员, 从事矿物物理与矿物材料研究。E-mail: wfy_kw@126.com

* 通讯作者(Corresponding author): WANG Chun-yun, E-mail: chunyun@gig.ac.cn; Tel: +86-20-85291750

deposited in the silty clay formed in the gulf or tidal flat sedimentary environment.

Key words: Duanxi inkstone; stone eye; Raman spectrum; mineral composition; mineral origin

0 引 言

在端砚石中, 由于一些矿物成分的局部聚集, 出现由白、青、蓝、红、褐、绿等多种颜色组成的各种花纹, 有的呈块状, 有的呈斑状, 有的呈花点状, 有的呈纹状, 有的呈线状等。端砚工艺上依据这些花纹的大小、形状分别用与自然界某些物象相似的名称来命名, 这就是通常所说的石品花纹(distinctive markings)。端砚石色丰富多彩, 石品花纹绚丽多姿, 这些优点是端砚成为中国“四大名砚”之首的重要原因, 所以端砚的石品花纹是端砚鉴别中的重要依据。其中, 石眼是端砚石品花纹中的最主要的一种。一般来说, 有眼者贵, 有眼有珠者更贵, 石眼的数量越多越贵^[1]。所以人们对石眼的探讨一直未停止过。

季明钧^[2]认为这种“眼”实际上是一种具变余火山尘泥质结构和同心环状构造的火山尘泥球, 其物质组成是泥质、绢云母、酸性火山尘(60%~70%)和尘状赤铁矿(30%~40%), 有时夹杂微量微晶绿泥石。“晕作数重”是因为不同组分分别相对集中所致。而凌井生^[3]对石眼描述是: 所谓石眼, 它是端砚内的豆状斑点, 这种斑点的形状、颜色与动物的眼相类似, 其结构主要由三部分组成, 即瞳子、眼球和眼睑。他通过显微镜观察和电子探针分析得出的主要结果是: 石眼瞳子大部分为褐铁矿; 石眼眼球主要是由水云母、高岭石(?)和少量石英组成; 石眼眼睑是球体吸附大量赤铁矿微尘而形成的晕圈, 这儿

铁的含量最高可达 10%以上。王春云等^[4]在对紫端的物质成分、致色机理和岩石成因研究中, 直观地认为石眼作为端砚石品的一种, 是火山泥球的变质残余表征, 表示火山作用产生的火山碎屑对于端砚形成起着重要作用。

直观上来看, 端砚的石眼种类很多, 不同的砚坑其石眼的颜色、形态是不一样的。为了更进一步认识石眼的结构特征、矿物组成和形成机理, 选择梅花坑砚石中比较常见的鸪鸽眼, 利用激光拉曼光谱仪在无损样品的条件下对其激光拉曼光谱特征及矿物组成进行了测试和研究, 旨在探讨石眼的精细结构、矿物组成和微量矿物赋存状况, 为研究端砚砚石的形成过程、条件和成矿机理提供参考依据, 以增加人们对端砚的更深入认识, 丰富端砚文化。

1 实 验

被测试的样品整体颜色是紫偏灰微带褐黄。石眼的球体呈近似圆形, 直径为 7 mm, 为浅米黄色, 瞳子处虽不明显, 但还是有些红褐点(图 1b)。为了解砚石基体的主要物相组成, 用德国 BRUKER D8ADVANCE 型 X 射线衍射仪, 对砚石分别做了 X 射线衍射和常规化学成分分析, 查明了矿物组成为: 伊利石 67.0%, 绿泥石 4.3%, 石英 23.9%, 赤铁矿 3.1%, 钾长石 1.7%; 化学成分为: SiO₂ 61.31%, Al₂O₃ 18.96%, Fe₂O₃ 5.93%, CaO 0.07%, MgO 2.31%, K₂O 6.51%, Na₂O 0.06%, TiO₂ 0.91%, 烧失量 3.49%。

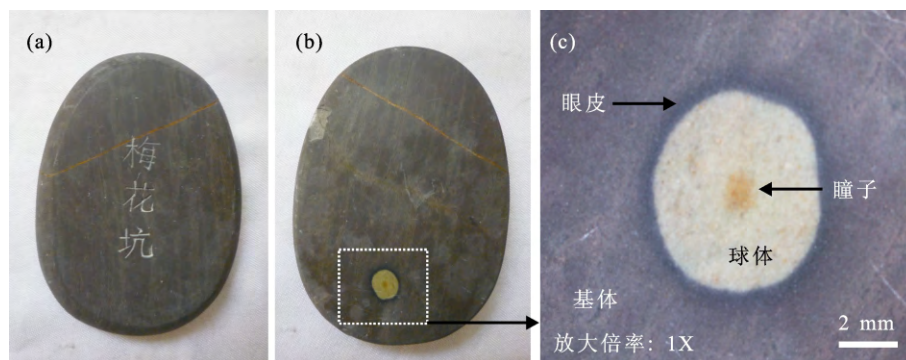


图 1 梅花坑端砚石(a)、石眼(b)及其构造(c)

Fig. 1 Images of Duanxi inkstone sample from Meihuakeng pit (a), image of the stone eye feature of the Duanxi inkstone (b), and stone-eye structure in the Duanxi inkstone (c)

对砚石基体和石眼进行微区原位研究, 所用测试仪器是 HORIBA 公司出品的 XPLORA 型显微拉曼光谱仪, 使用 532 nm 氩离子激光光源, 光斑直径为 3 μm , 测量范围为 200~4000 cm^{-1} , 将测试出的结果与拉曼光谱仪中的标准图谱进行比对, 得出图谱的矿物种类归属。

2 结果与讨论

2.1 梅花坑端砚石基体的拉曼光谱测试

激光拉曼光谱测试分析的特点是不损坏样品, 可进行微区测量, 此次测试的光斑大约为 3 μm 。与扫描电镜、电子探针比较, 它不仅能看到物质的形貌, 还可以直接确定出矿物的物相种类。它也是对 X 射线衍射的测试分析结果的补充。对砚石基体的激光拉曼光谱测试结果完全证实了 X 射线衍射的测试

分析结果, 得出样品所含主要矿物成分是一样的。但这次拉曼光谱实验测出了新的矿物成分, 如石墨(图 2a)和重晶石(图 2b)。

图 2a 是砚石基体中石墨的拉曼光谱, 它具有 1349 cm^{-1} 和 1593 cm^{-1} 两个谱峰, 两个谱峰的强度呈现前低后高的特点。前面的峰通常称为 D 峰, 即具有金刚石结构的碳峰, 后面的峰通常称为 G 峰, 是典型石墨结构的碳峰。该样品中出现了 1349 cm^{-1} 峰, 这说明这种石墨的结晶程度很高, 有人称之为“晶化石墨”。但石墨在 XRD 谱图中没有出现, 原因有两个: 一是含量较少, 二是它的衍射主峰($d=0.3348$ nm)基本上是与石英的衍射主峰($d=0.3345$ nm)相重合。在有较多石英颗粒存在的情况下, 在 X 射线衍射谱图上就难以判断石墨的存在了。图 2b 显示的是重晶石的拉曼光谱, 其谱峰锐而强, 显示重晶石矿物具备相当高的结晶程度, 照片显示, 其形状是一个大小为

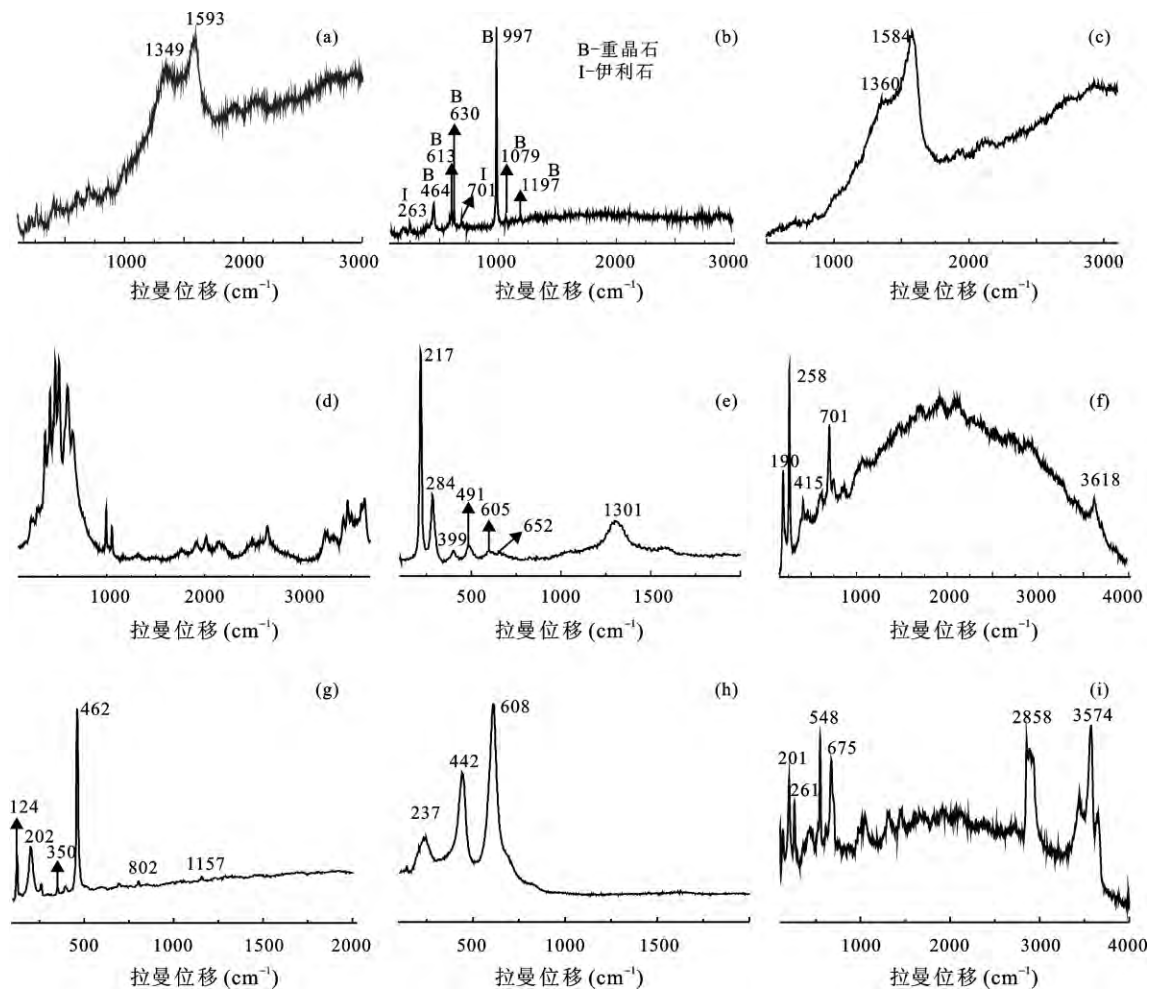


图 2 激光拉曼光谱图: 微晶石墨(a)、重晶石(b)、碳球(c)、玻璃相(d)、赤铁矿(e)、伊利石(f)、石英(g)、金红石(h)和绿泥石(i)

Fig.2 Laser Raman spectrum of microcrystalline graphite (a), barite (b), carbon microspheres (c), glass phases (d), hematite (e), illite (f), quartz (g), rutile (h) and chlorite (i)

4 μm 左右的不规则颗粒(图 3b)。在 XRD 谱图中未发现重晶石矿物相, 同样说明在样品中的含量是很少的。

2.2 石眼“眼睑”处的拉曼光谱测试

所谓“眼睑”即是白色球体外的一圈呈深褐色到近似黑色的部分。季明钧^[2]的工作认为深褐色主要是由于赤铁矿的含量高而引起的, 但我们通过拉曼光谱的测试发现, 赤铁矿含量高并不是致色的惟一因素, 石墨和玻璃相的富集也起到了很明显的作。在眼睑处所测得的石墨拉曼光谱谱图(图 2c)与在基体上所测的谱图明显不同, 前面 1360 cm^{-1} 处的峰变得不明显, 仅成了一个肩形, 而后面 1584 cm^{-1} 处的峰显著增高。照片显示其形状是一个很规则的球体, 所以它的结晶度要比基体上的石墨低得多, 一般情况下, 称其为“碳球”(图 3c)。

通过拉曼光谱分析, 我们还首次在“眼睑”处发现有玻璃体相的存在, 该玻璃体整体呈黑色条状

体, 形状不规则(图 2d, 图 3d)。在以往的文献中, 未见有类似报道。

另外, 对砚石各部位测试的结果表明, 铁都是以赤铁矿相存在(图 2e, 图 3e), 其形状与显微镜所观察到的一样, 呈片状产出。王春云等^[4]的研究表明, 赤铁矿的存在对端砚的特殊物理性质和工艺表现起到了重要的作用。

2.3 “球体”部位的拉曼光谱测试

对球体部位的激光拉曼测试结果表明, 主要的物相组成是伊利石(图 2f, 图 3f)和石英(图 2g, 图 3g), 但也有少量的石墨、赤铁矿和金红石, 没有检测出绿泥石。因此, 球体部位颜色的变白黄是由于石墨、赤铁矿含量的减少以及没有绿泥石的存在而造成的。主要的物相与砚石基体一致, 都是伊利石和石英。石眼球体在文献中长期以来被称为“高岭石豆粒”^[2-3], 这一说法有待商榷。

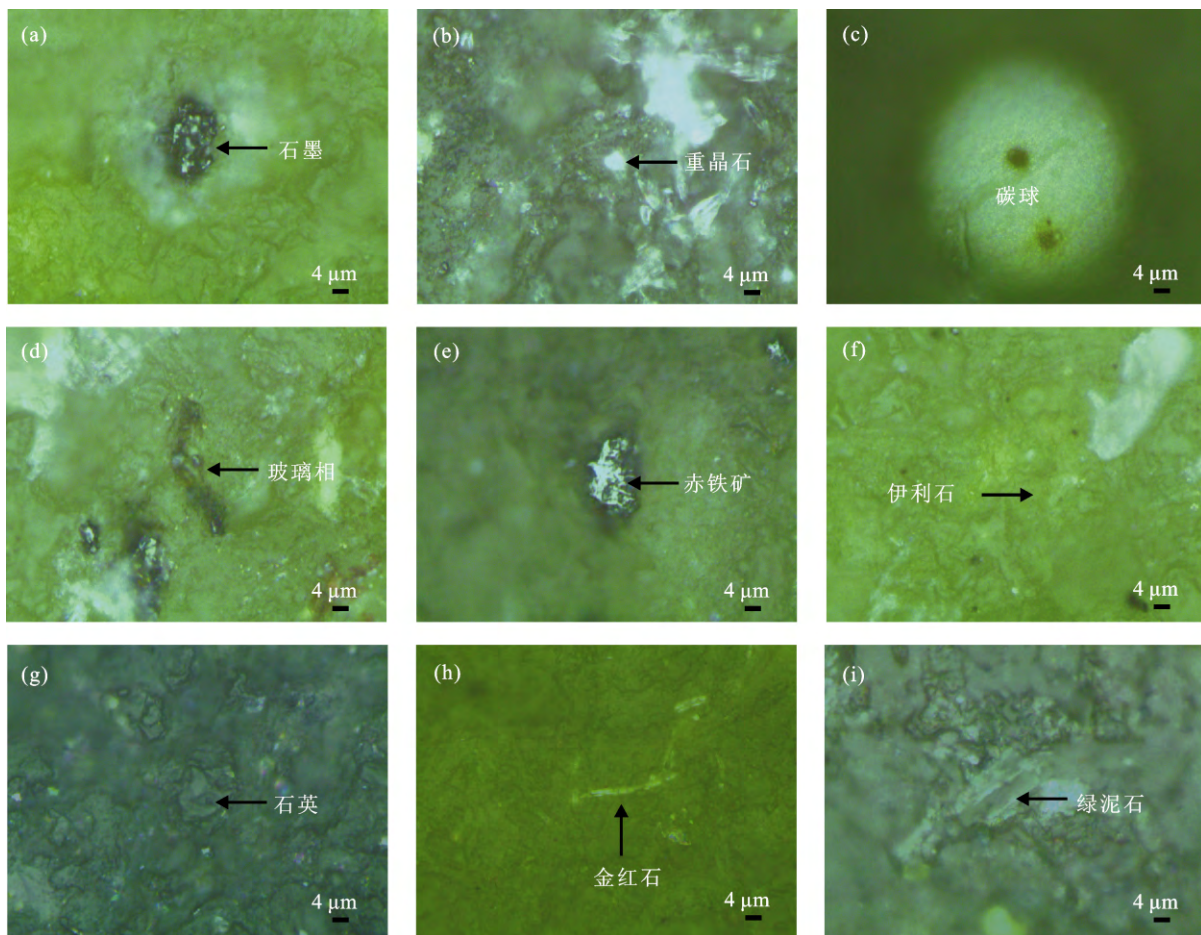


图 3 显微结构照片: 微晶石墨(a)、重晶石(b)、碳球(c)、玻璃相(d)、赤铁矿(e)、伊利石(f)、石英(g)、金红石(h)和绿泥石(i)

Fig.3 Optical microstructure pictures of microcrystalline graphite (a), barite (b), carbon microspheres (c), glass phases (d), hematite (e), illite (f), quartz (g), rutile (h) and chlorite (i)

2.4 “瞳子”部位的拉曼光谱测试

在我们的样品中,“瞳子”部位直径约为2 mm,在该面积内出现了较密集的小红褐色点。文献中对它的成分也说法不一,有人认为是黄铁矿,有人认为是赤铁矿^[2-3]。拉曼光谱的测试结果可明确地定出其为金红石矿物(图2h)。金红石晶体呈长柱状,短轴长1~2 μm,长轴有3~4 μm(图3h)。与以往认识不同的是,经多点显微拉曼光谱分析,“瞳子”中并没有发现有赤铁矿或黄铁矿存在的迹象。

3 石眼的成因探讨

端砚的石眼是端砚区别于其他各种国产砚石的重要特征,也是工艺师的最爱。事实上,在肇庆端砚产区,石眼是紫色端砚(紫端)特有的,不存在于黑端、绿端、黄端(木纹绿端)和白端(壶天灰岩,白云岩)^[4]。对于石眼的成因,季明钧^[2]已经敏锐地觉察到与火山泥球的联系了,但凌井生^[3]等似乎更倾向于后期变质作用造成的观点。

我们的研究表明,石眼的各个部位,包括眼瞳、眼球、眼睑和基质部位的主要成分仍是伊利石和石英,但在红褐色“瞳子”部位发现了致色的金红石,在浅色的眼球处发现了极少量的赤铁矿和石墨,在颜色变深变黑的眼睑部位发现了石墨(以碳球形式存在)和黑色非晶相(玻璃体),在基体部位发现了以微晶石墨存在的碳。此外,在较多石英颗粒存在的地方,还发现了重晶石。这里的金红石、赤铁矿呈羽毛状和尘埃状,是典型的火山物质的浅变质残余;黑色非晶相(玻璃体)的存在是火山玻璃物质尚未变质重结晶的直接证据;重晶石也是火山物质在低温热水、氧化沉积环境变质结晶的产物,也可以说是火山物质的变质残余;微晶石墨和碳球,是沉积岩中累积的生物物质经由沉积之后的浅变质作用所造成的。因此,石眼是火山泥球在潮坪粉砂质泥岩沉积物中的低温变质残余物,与火山作用密切相关,是4亿年前火山作用的胎记。这与王春云等^[4]的研究结论是一致的。

4 结论

(1) 通过拉曼光谱的检测,在梅花坑砚石中发现了石墨、重晶石、玻璃相和金红石等几个新物相。

(2) 石眼的“眼睑”部分颜色变深变黑,除了与氧化铁含量高外,还与石墨含量的增加以及黑色非晶相的存在有关。

(3) 石眼的浅色“球体”部分的物质组成与砚石主体一样,主要物相成分仍是伊利石和石英,有极少量的赤铁矿和石墨,未发现绿泥石,但出现了金红石相。

(4) “瞳子”部位,除了主物相伊利石和石英外,未发现其他有色矿物。由于金红石含量的增多和相对集中,“瞳子”整体呈显出红褐色。

(5) 石眼的形成是火山泥球在潮坪粉砂质泥岩沉积物中的低温变质残余物,与火山作用密切相关,是4亿年前火山作用的胎记。

本研究由肇庆市端州区科学技术协会提供资助;研究样品由华龙轩端砚厂厂长杨焯忠大师、端州区科学技术协会梁伟宇提供。感谢肇庆市科学技术局梁戈飞副局长、端州区前副区长林祖才、端州区科学技术协会叶志伟主席和肇庆端砚研究所所长赵桂炎大师提供的帮助。

参考文献(References):

- [1] 陈志强,何小青,卢友任,喻亨祥. 端砚微量元素地球化学特征研究[J]. 地球化学, 2011, 40(4): 387-391.
Chen Zhi-qiang, He Xiao-qing, Lu You-ren, Yu Heng-xiang. Geochemical characteristics of trace elements of the Duanxi Inkstone[J]. Geochimica, 2011, 40(4): 387-391 (in Chinese with English abstract).
- [2] 季明钧. 广东端砚石产地地质特征及其成因机制探讨[J]. 广东地质, 1990, 5(3): 88-96.
Ji Ming-jun. Discussion on the occurring geological features of the Duanxi ink-slab and its genesis mechanism, Guangdong[J]. Guangdong Geol, 1990, 5(3): 88-96 (in Chinese with English abstract).
- [3] 凌井生. 中国端砚(石质与鉴赏)[M]. 北京: 地质出版社, 2003: 22-28.
Ling Jing-sheng. Chinese Duanxi Ink-slab (Rock Character and Appreciate)[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2003: 22-28 (in Chinese).
- [4] 王春云,王辅亚,谢先德. 紫端物质成分、致色机理和岩石成因研究[M]//邓广全,李士燕,梁戈飞,叶志伟,赵桂炎. 端砚百家. 广州: 岭南美术出版社, 2014 (出版中).
Wang Chun-yun, Wang Fu-ya, Xie Xian-de. Composition, coloring mechanism and origin of purple Duanxi Inkstone in Zhaoqing [M]//Deng Guang-quan, Li Shi-yan, Liang Ge-fei, Ye Zhi-wei, Zhao Gui-yan. One Hundred Masters Study Duanxi Inkstone. Guangzhou: Lingnan Fine Arts Publishing House, 2014 (in press).