

翡翠的白色次生变化产物初步研究

王礼胜, 吴晓, 陶隆凤, 肖滢

(石家庄经济学院 宝石与材料工艺学院, 河北 石家庄 050031)

摘要: 翡翠的白色次生物通常与褐色次生物共存, 说明两者形成于相同的表生环境, 即氧化环境。白色次生物既可以白沙皮的形式出现, 也可以白色絮状物或白斑的形式存在于翡翠的裂隙及其附近颗粒之间。白色次生物在翡翠中以细小粘土矿物等的集合体形式分布于硬玉颗粒的边缘和裂隙中, 以交代结构为主, 充填结构为辅。结合红外光谱分析和电子探针测试可知, 翡翠中的白色次生变化产物以高岭石或高岭石质为主, 另外含有不常见的副钡长石和氟硅钙钠石, 说明白色次生物的矿物组成较为复杂。

关键词: 翡翠, 次生变化, 白色次生物, 高岭石, 副钡长石, 氟硅钙钠石

中图分类号: P619.28⁺3; P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2011)S0-0018-05

A preliminary study of white secondary substances of jadeite jades

WANG Li-sheng, WU Xiao, TAO Long-feng and XIAO Ying

(School of Gemology and Material Technique, Shijiazhuang University of Economics, Shijiazhuang 050031, China)

Abstract: White secondary substances usually coexist with brown secondary substances in the jadeite jade. The phenomena show that both of them were formed in the same exogenic environment, which is also known as the oxidizing environment. The white secondary substances are the main component of the white shells, and can exist in the fractures and the gaps among granules, looking like white floccules or white spots. White secondary substances are small collections of mainly clay minerals existing on the edges and in the cracks of the grains of jadeites. They belong mainly to metasomatic texture and subordinately to cavity filling texture. Infrared absorption spectroscopic and electron microprobe analyses show that the white secondary substances are mainly kaolinite or kaolinitic, and there are paracelsian and agrellite which seldom occur in rocks. It is shown that the composition of white secondary substances is relatively complicated.

Key word: jadeite; secondary change; white secondary substances; kaolinite; paracelsian; agrellite

翡翠的原生矿床,是在一定的地球化学和地质构造条件下,经过变质重结晶作用、动力变质作用和交代作用形成的,形成了以硬玉为主,可含有绿辉石、钠铬辉石、碱性角闪石、钠长石等矿物成分的,具有大小不同的粒状、柱状、纤维状变晶结构、糜棱结构、碎裂结构和交代结构以及块状构造、条带状构造和斑杂状等构造的变质岩。翡翠的玉石品质主要是由原生矿床形成过程中的矿物成分、化学成分及其

结构构造决定的。翡翠中含有 Cr^{3+} 使其呈绿色,含有 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 等离子呈灰绿色,含有少量的 Mn^{2+} 呈紫色。通常具有超糜棱结构、糜棱结构和均匀的细粒交代结构的翡翠,质地较为细腻,透明度较高,加工后光泽较强,温润感较好。然而,翡翠在次生矿床中发生的变化,尤其是次生变化产物的形成,对于翡翠的颜色或色调组合、局部结构构造及品质都有重要的影响。

1 翡翠的白色次生变化现象

翡翠的次生变化现象非常纷杂。在翡翠中形成的白色次生变化产物,有白色皮壳即所谓的白沙皮、白色色斑或白色絮状物等,见图1中的2号样品和4号样品。

图1中的2号样品,除了皮壳为白沙皮之外,在一些微细裂隙及其附近可见次生白色絮状物。在一

条开放性裂隙中,充填有褐色次生物,且在白沙皮中可见一些锈斑存在。同样在4号样品中,亦可见白色次生物和褐色次生物共存的现象。纵观很多白沙皮和黄沙皮等皮壳的翡翠,发现此两种次生物经常共存一体,这表明白色次生物与褐色次生物是在相同的次生环境(即表生氧化环境)中形成的。通常白色次生物在翡翠中出现,不仅会降低翡翠的净度、均匀度和透明度,还会使翡翠在加工雕刻过程中由于硬度的变化,使其表面内凹和抛光不佳。



图1 翡翠样品中的白色次生变化产物
Fig. 1 White secondary substances in jadeite samples

2 白色次生物的偏光显微镜下特征

对代表性样品磨制了薄片,用于在单偏光镜和正交偏光镜下进行次生产物的相关特征观察。

通过偏光显微镜下观察,可以看出白色次生物在翡翠中是以细小粘土矿物等集合体分布于硬玉颗

粒的边缘和裂隙中,以交代结构为主,充填结构为辅。分布于硬玉颗粒边缘的为交代结构;分布于微裂隙中的既有沿裂隙交代硬玉的现象,也有具有充填特征分布于微裂隙中现象。白色次生产物在偏光显微镜单偏光下为灰黑色,在正交偏光镜下为灰色,具有常见的高岭石化特征(图2)。

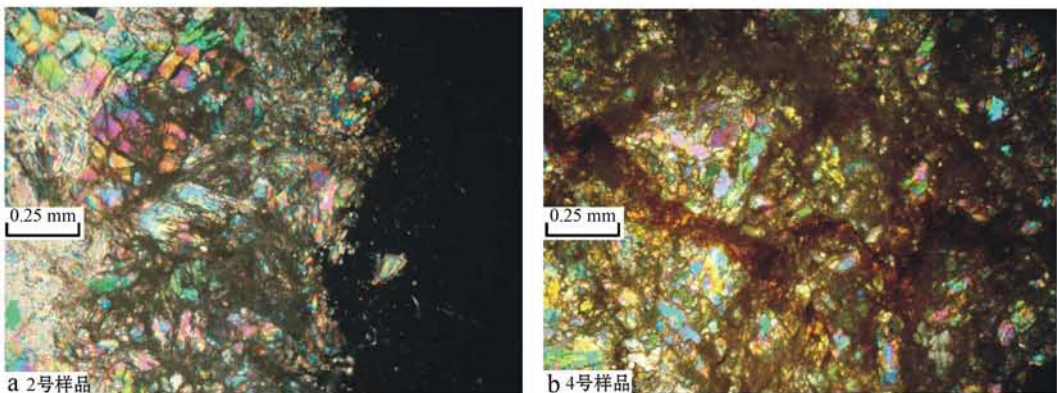


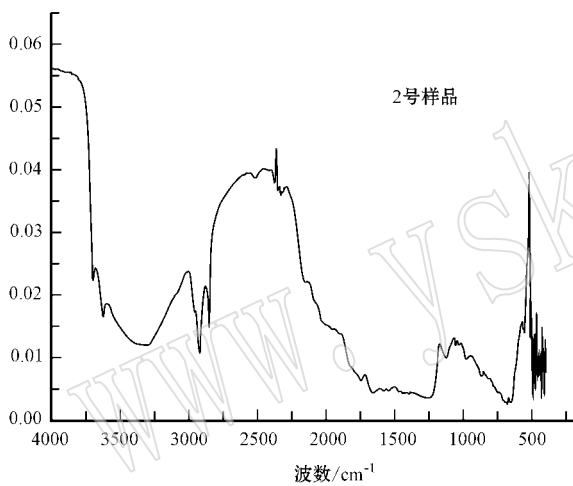
图2 正交偏光镜下翡翠中的褐色及白色次生物

Fig. 2 Brown and white secondary substances in jadeite under crossed polar
a—彩色者为硬玉(下同),灰色者为白色次生物; b—褐色者为褐色次生物,灰色者为白色次生物
a—The multicolor ones are jadeites, the grey ones are white secondary substances; b—The brown ones are brown secondary substances, the grey ones are white secondary substances

3 白色次生物的红外光谱分析

采用德国布鲁克公司生产 BRUKER 3000 型的傅立叶红外显微光谱仪对代表性样品进行显微红外光谱测试。采用表面反射法进行测试,样品扫描次数为 43。测试后将结果(红外反射光谱)用 Kramers-Kronig 转换技术(简称 KK 转换)转换,获得测试对象的红外吸收光谱数据。

对 2 号样品和 4 号样品中白色次生物的测试结果表明,排除因硬玉对图谱的影响,可知测试对象的吸收峰(图 3)与纯净高岭石的透射红外光谱的特征吸收峰(彭文世等,1982)非常吻合,其中 700、750、785、940、1 033、1 107、3 624 和 3 700 cm^{-1} 等吸收峰



尤为强烈,表明白色次生产物应主要为高岭石。

4 白色次生物的电子探针分析

采用东华理工大学核资源与环境教育部重点实验室的 JXA-8100 电子探针仪对代表性样品的次生变化产物进行了分析,各种次生物的化学成分分析数据见表 1~表 3。仪器工作条件为:电压 15.0 kV,电流 20.0 nA,束斑 2 μm 。检测标准:硅酸盐矿物的电子探针定量分析方法(GB-T15617-2002)。先在背散射电子图像下观察样品,确定待分析位置,并拍下样品的背散射电子图像。在调整好仪器的测试条件之后,按检测标准规定进行定量分析。

在电子探针背散射电子图像下,翡翠的白色次

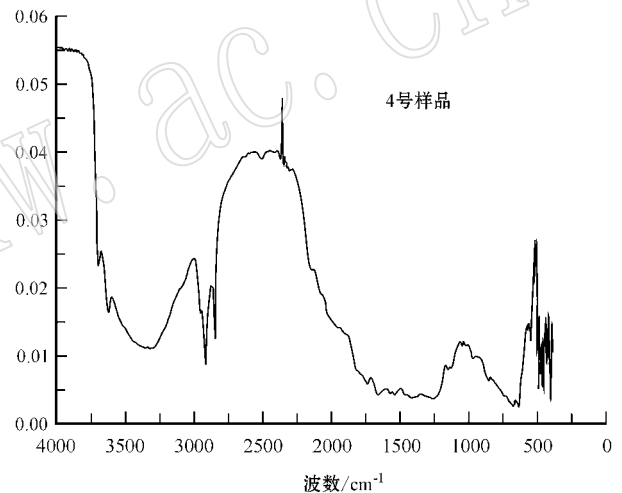


图 3 2 号和 4 号标本中白色次生物的红外光谱图

Fig. 3 Infrared spectrum of white secondary substance in sample 2 and sample 4

表 1 白色次生物-高岭石(为主)的化学成分(离子数以 O=14 计算)

$\omega_B/\%$

Table 1 Chemical components of white secondary substances (mainly kaolinite) (ions based on O=14)

测试点	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	FeO*	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	BaO	P ₂ O ₅	总量	
2.1	35.09	28.14	0.03	0.13	0.73	0.05	1.43	1.11	0.47	0.36	0.06	1.81	69.41	
2.2	34.88	28.99	0.06	0.15	2.11	0.04	2.95	1	0.81	0.38	0	1.29	72.66	
测试点	Si	Al ^{IV}	Al ^{VI}	Ti	Cr	Fe	Mn	Mg	Ca	Na	K	Ba	P	
2.1	3.818 9	0.181 1	3.428 2	0.002 5	0.011 2	0.066 4	0.004 6	0.232 0	0.129 4	0.099 2	0.050 0	0.002 6	0.166 8	8.192 8
2.2	3.690 9	0.369 1	3.246 3	0.004 8	0.012 5	0.186 7	0.003 6	0.465 4	0.113 4	0.166 2	0.051 3	0.000 0	0.115 6	8.425 7

生产物,显示出有多种物质成分。经过成分定量分析,显示出至少有以下 3 种物质组成:

(1) 高岭石或高岭石质的物质

高岭石的理论化学式为 $\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ 。多

水高岭石的理论化学式为 $\text{Al}_4(\text{H}_2\text{O})_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ 。多水高岭石失水之后转变为变水高岭石,其结构具有高岭石结构的基本特征。多水高岭石通常为管状结构,单体呈管状,集合体呈致密块状、土

表 2 白色次生物中副钡长石的化学成分(离子数以 O=8 计算)

 $w_B/\%$

Table 2 Chemical components of paracelsian in white secondary substances(ions based on O=8)

测试点	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	FeO*	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	BaO	P ₂ O ₅	总量
2.4	43.36	28.57	0.05	-	0.33	0.02	0.26	0.1	0.35	4.84	21.11	0	98.99
2.5	53.78	20.96	0.03	0.18	0.35	0.04	0.23	0.08	0.43	9.48	12.46	0.04	98.06
测试点	Si	Al	Ti	Cr	Fe	Mn	Mg	Ca	Na	K	Ba	P	
2.4	2.315 8	1.798 3	0.002 0	0.000 0	0.014 7	0.000 9	0.020 7	0.005 7	0.036 2	0.329 8	0.441 8	0.000 0	4.966 0
2.5	2.739 4	1.258 3	0.001 1	0.007 2	0.014 9	0.001 7	0.017 5	0.004 4	0.042 5	0.616 0	0.248 7	0.001 7	4.953 4

表 3 白色次生物中氟硅钙钠石的化学成分(离子数以 O=10.5 计算)

 $w_B/\%$

Table 3 Chemical components of agrellite in white secondary substances(ions based on O=10.5)

测试点	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	FeO*	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	BaO	P ₂ O ₅	总量
2.6	50.29	0.08	0.06	0.06	0.06	1	0.17	25.54	9.39	0.04	0.08	0	86.77
2.10	50.68	0.08	0.01	0.08	0.04	1.11	0.18	25.63	7.36	0.01	0	0	85.18
2.11	52.13	0.11	-	0.07	0.03	0.74	0.04	26.33	8.88	0.02	0	0	88.35
测试点	Si	Al	Ti	Cr	Fe	Mn	Mg	Ca	Na	K	Ba	P	
2.6	3.811 0	0.007 1	0.003 4	0.003 6	0.003 8	0.064 2	0.019 2	2.073 6	1.379 6	0.003 9	0.002 4	0.000 0	7.371 9
2.10	3.871 4	0.007 2	0.000 6	0.004 8	0.002 6	0.071 8	0.020 5	2.097 6	1.090 1	0.001 0	0.000 0	0.000 0	7.167 5
2.11	3.852 5	0.009 6	0.000 0	0.004 1	0.001 9	0.046 3	0.004 4	2.084 8	1.272 4	0.001 9	0.000 0	0.000 0	7.277 8

状或粉末状。高岭石为不卷曲的层状结构,电子显微镜下呈鳞片状或板状晶体,集合体为致密状或土状(王濮等,1982)。

在 2 号样品中,高岭石或高岭石质的物质明显分布于硬玉颗粒的边缘或颗粒之间,是交代硬玉的产物(图 4a),化学成分见表 1。从表中可以看出,化学成分以 SiO₂ 和 Al₂O₃ 为主,含有少量的 MgO、CaO、FeO*、Na₂O、K₂O、P₂O₅ 和微量的其他成分,所测到的化学成分总量偏低,可能与含有较多的水有关。虽然可能含水较多,但是这些水是以层间水还是其他形式存在尚未确定,并且单体的形态在背散射电子图像下也不清楚,因此本文暂称之为高岭石或高岭石质的物质。

这些高岭石或高岭石质的物质,既分布于翡翠的白色表皮中,成为白沙皮的主要组成;也分布于翡翠的裂隙或颗粒之间,以白色絮状物(白绵)的形式存在。

(2) 副钡长石

在 2 号样品中,在翡翠表皮及其附近的硬玉颗粒之间或裂隙中,分布有一种含钡高、含钾亦较高的物质(图 4b),化学成分见表 2。从化学成分推测其应为副钡长石或钡长石。

副钡长石或钡长石的理论化学式都为 Ba [Al₂Si₂O₈] 属于架状结构硅酸盐中长石族钡长石亚族。它们均可含有一定量的钾长石端员组分(Or)。副钡长石为钡长石的同质多相变体,属低温变体,

加热时易转变为钡长石。钡长石产于接触交代和热液矿床。而迄今发现的副钡长石仅见于锰矿床,产于砂岩和页岩中的条带状夹层内(王濮等,1982),明显形成低温条件下。

本文发现的此类高钡矿物,形成于翡翠的次生变化过程中,形成温度低,因此推测应为副钡长石。由于含有较高的 K⁺ 含量,因此其晶体化学式可简写为 (Ba,K)₁(Si,Al)₄O₈。翡翠的白色次生变化产物中发现的副钡长石是该矿物的一个新的成因产状类型。这与王小莉等(2006)在缅甸翡翠矿床中发现铝硅钡石是相印证的,均说明了化学成分体系中有钡的存在。

(3) 氟硅钙钠石

氟硅钙钠石的化学式为 NaCa₂[Si₂O₅]₂(F,OH),F 和 OH 可相互替代。

在所研究的 2 号样品的白沙皮及其附近,发现有一种以 SiO₂、CaO 和 Na₂O 为主要成分的矿物,以交代作用的形式分布于硬玉颗粒的边缘和颗粒之间(图 4c、4d),其化学成分见表 3。经过系统的查对,认为其应该属氟硅钙钠石。电子探针分析中专门针对氟进行了检测,没有发现其存在,因此该矿物的理论化学式应为 NaCa₂[Si₂O₅]₂(OH)。

以前发现的该矿物附加阴离子以 F⁻ 为主,故称氟硅钙钠石,产于加拿大魁北克的镁铁质片麻岩中,形成温度高。本文发现的该矿物不含 F⁻,附加阴离子为 OH⁻,产于翡翠的次生变化产物中,形成温度低。

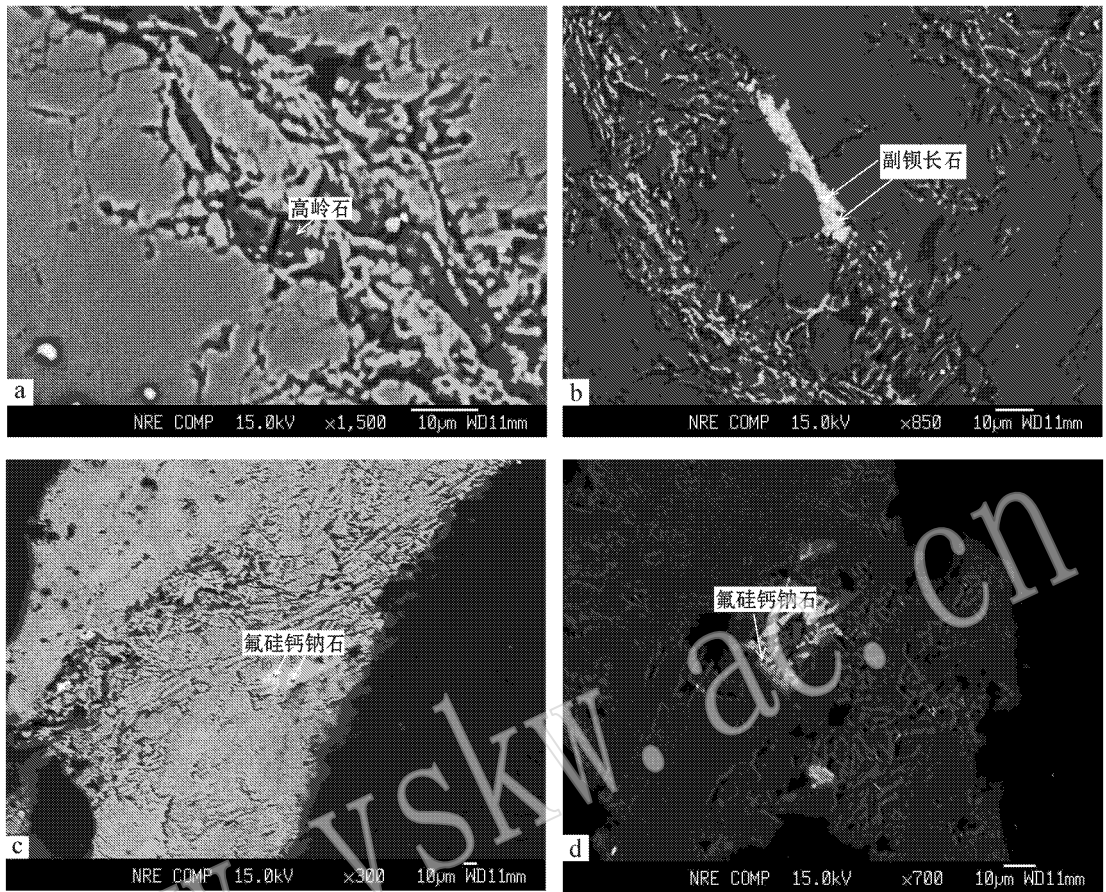


图4 2号样品中矿物的背散射电子图像

Fig. 4 Backscattered electron image of minerals in sample 2

5 结语

通过本文的研究,可以获得对于翡翠的白色次生变化产物的以下几点认识:

(1) 白色次生物通常与褐色次生物共存,说明两者形成于相同的表生环境,即氧化环境。

(2) 白色次生物既可以白沙皮的形式出现,也可以白色絮状物或白斑的形式存在于翡翠的裂隙及其附近颗粒之间。

(3) 白色次生物在翡翠中以细小粘土矿物等的集合体分布于硬玉颗粒的边缘和裂隙中,以交代结构为主、充填结构为辅。

(4) 结合红外光谱分析和电子探针测试可知,翡翠中的白色次生变化产物以高岭石或高岭石质为主,另外含有不常见的副长石和氟硅钙钠石。这说明白色次生物的矿物组成是较为复杂的。

References

- Peng Wenshi and Liu Gaokui. 1982. Infrared Spectra of Mineral[M]. Beijing: Science Press, 135~408(in Chinese).
- Wang Pu, Pan Zhaolu, Weng Lingbao, et al. 1982. Systemetic Mineralogy(2)[M]. Beijing: Geological Publishing House, 98~99(in Chinese).
- Wang Xiaoli and Yuan Xinqiang. 2006. Discovery of cymrite in jadeite jade deposit of Myanma[J]. Journal of Gem and Gemmology, 8(2): 30~33(in Chinese).

附中文参考文献

- 彭文世, 刘高魁. 1982. 矿物红外光谱图集[M]. 北京: 科学出版社, 135~408.
- 王濮, 潘兆麟, 翁玲宝, 等. 1982. 系统矿物学(中)[M]. 北京: 地质出版社, 98~99.
- 王小莉, 袁心强. 2006. 铝硅钡石在缅甸翡翠矿床中的发现[J]. 宝石和宝石学杂志, 8(2): 30~33.