

岫岩软玉(透闪石玉)的稳定同位素研究

段体玉^{1,2}, 王时麒¹

(1. 北京大学 地球与空间科学学院, 北京 100871; 2. 国家首饰质量监督检验中心, 北京 100101)

摘 要:通过岫岩软玉的氢、氧、硅、硫同位素分析,探讨了岫岩软玉的成矿溶液特征和硅的来源。岫岩软玉的 δD 值为 $-70\text{‰} \sim -76\text{‰}$, $\delta^{18}O$ 值为 $8.1\text{‰} \sim 13.3\text{‰}$, 位于变质水的区域, 故其形成于变质热液中。岫岩软玉的 $\delta^{30}Si$ 值为 $-0.2\text{‰} \sim 0.5\text{‰}$, 和变质岩的 $\delta^{30}Si$ 值有交叠, 而和大理岩的 $\delta^{30}Si$ 值范围相差较大, 故岫岩软玉中的硅主要来源于变质热液, 同时也有大理岩中硅质条带和燧石结核的混入。与岫岩软玉共生的黄铁矿、磁黄铁矿的 $\delta^{34}S$ 值为 $8.2\text{‰} \sim 18.0\text{‰}$, 表明成矿溶液中的硫并非来源于地幔, 而是来源于变质岩, 也反映了岫岩软玉的变质成因。

关键词:岫岩软玉; 氢同位素; 氧同位素; 硅同位素; 硫同位素; 成矿溶液

辽宁省岫岩县因产有丰富的蛇纹石质玉——岫玉而扬名海内外, 并有“玉乡”之美誉。其实, 岫岩不仅产有优质的蛇纹石质玉, 还产有丰富的透闪石质玉——岫岩软玉。根据地质产状的不同, 岫岩软玉分为原生矿和砂矿。原生矿产于岫岩县西北部细玉沟源头的山顶上, 俗称“老玉”, 它赋存于元古宙辽河群大石桥组的富镁碳酸岩地层中, 呈脉状, 其围岩为白云石大理岩, 矿体周围发育有强烈的透闪石化、蛇纹石化、滑石化和绿泥石化等围岩蚀变。玉石质地细腻, 油脂光泽, 微透明, 硬度 $6.3 \sim 6.5$, 折射率 $1.60 \sim 1.62$, 颜色主要有白、黄白、绿、青、黑等。

砂矿床主要产于细玉沟东侧的白沙河河谷底部及两岸的一级阶地泥砂砾石层中, 是由细玉沟源头的原生矿裸露地表经自然风化破碎, 然后被洪水沿沟冲至沟外洪积扇和河谷中沉积而成, 因此俗称“河磨玉”。它普遍带有一层褐红、褐黄、褐灰或黑色的皮。通常, 皮的下面为优质的软玉。

通过前几年的研究, 我们查明了岫岩软玉的矿物成分、结构构造、物理化学性质等特征。本文通过氢、氧、硅、硫同位素分析, 来探讨其成矿溶液特征和硅的来源。

1 岫岩软玉的氢、氧同位素特征

对软玉的氢、氧同位素研究, 可以查阅到的资料很少。Wen 等(1996)曾研究了古玉中软玉的氢、氧同位素特征, 并对其的产地进行了探讨。Yui 等(1988)系统地研究了台湾软玉的氢、氧同位素特征, 并探讨了其成矿溶液的来源。

实验选用了黄白、绿、白等色的样品,其透闪石含量达 98% 以上,甚至超过 99%,接近纯的透闪石。实验在国土资源部矿产资源研究所进行,运用 MAT 251 EM 型质谱仪,采用 SMOW 标准。氧同位素采用 BrF5 法,分析精度为 $\pm 0.2\text{‰}$ 。氢同位素的分析精度为 $\pm 2\text{‰}$ 。具体分析结果见表 1。

表 1 岫岩软玉的氢、氧同位素组成

Table 1 Hydrogen and oxygen isotopic composition of Xiuyan nephrite

样品编号	$\delta_{18}\text{O}(\text{‰})$	$\delta\text{D}(\text{‰})$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}(\text{‰})$	$\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}(\text{‰})$
Y-1	10.0	-70	10.7	-48
Y-3	9.3	-74	10.0	-52
G-3	8.5	-74	9.2	-52
G-6	8.1	-72	8.8	-50
W-1	13.3	-70	14.0	-48
W-2	11.7	-73	12.4	-51
S-1a	10.4	-76	11.1	-54
S-1b	10.3	-72	11.0	-50
S-3a	9.1	-74	9.8	-52
S-3b	9.0	-70	9.7	-48

注:由国土资源部矿产资源研究所测试。

岫岩软玉的氢同位素值为 $-70\text{‰} \sim -76\text{‰}$,而氧同位素值为 $8.1\text{‰} \sim 13.3\text{‰}$,这与台湾软玉氢、氧同位素组成明显不同。Yui 等(1988)分析结果显示台湾软玉的氢同位素变化范围大($-33\text{‰} \sim -68\text{‰}$),而氧同位素变化则较小($4.5\text{‰} \sim 5.5\text{‰}$)。这反映了二者成因类型不同。

汪涛(2001)利用与蛇纹石玉(岫玉)共生的黄铁矿的爆裂温度和成矿晚期的方解石的均一温度确定了蛇纹石玉(岫玉)的成矿温度为 $223 \sim 390\text{℃}$ 。岫岩软玉和蛇纹石玉一样,都产于大石桥组的白云质大理岩中,而且它们的矿区非常接近,都为层控矿床。市场上有一种叫甲翠的玉石,就是由透闪石和蛇纹石共同组成的。因此,岫岩软玉和岫玉具有基本相同的成矿条件和物质来源,并且也在 $223 \sim 390\text{℃}$ 温度范围内形成。

Graham 等(1984)认为:虽然 δD 值的不同反映了软玉成矿温度以及其成矿溶液 δD 值的不同,但在 $350 \sim 650\text{℃}$ 的温度范围内,软玉的 δD 值随温度的变化却很不明显。他们给出了透闪石和水之间的氢同位素分馏关系: $10^3 \ln \alpha = -21.7$ 。根据这个公式和实验得到的岫岩软玉的 δD 值,我们可以计算出成矿溶液的 δD 值(表 1)。

Zheng(1993)根据增量方法计算出透闪石和水之间的氧同位素分馏方程为:

$$10^3 \ln \alpha = 3.95 \times 10^6 T^{-2} - 8.28 \times 10^3 T^{-1} + 2.38$$

根据这个方程和实验得到的岫岩软玉的 $\delta^{18}\text{O}$ 值,我们可以计算出 350℃ 时成矿溶液的 $\delta^{18}\text{O}$ 值,见表 1。

把与岫岩软玉处于平衡的水(即成矿溶液)的氢、氧同位素值进行投图(图 1),可以看出:在 350℃ 时成矿溶液的氢、氧同位素组成位于变质水的区域;随着温度的变化,岫岩软玉的 δD 值基本不变, $\delta^{18}\text{O}$ 值也没有大幅度变化。所以,岫岩软玉形成于变质热液中。

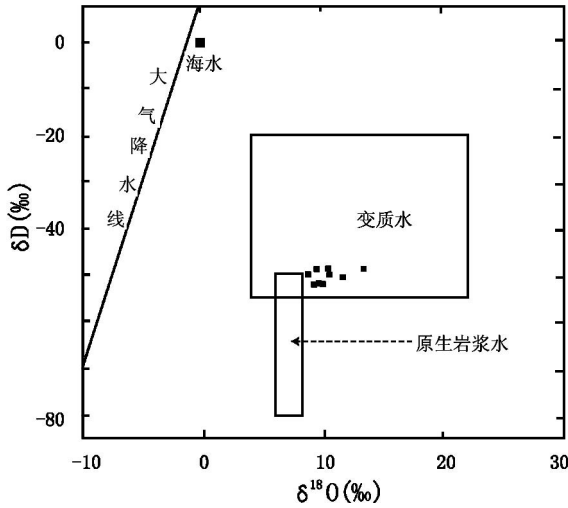


图1 岫岩软玉的氢、氧同位素组成

Fig. 1 The hydrogen and oxygen isotopic compositions of Xiuyan nephrite

从表2可以看出:岫岩软玉的 $\delta^{30}\text{Si}$ 值和变质岩的 $\delta^{30}\text{Si}$ 值有交叠,但不在变质岩的范围内,它与大理岩的 $\delta^{30}\text{Si}$ 值范围相差较大。所以,形成岫岩软玉的硅,主要来源于变质热液,同时也有大理岩中硅质条带和燧石结核的混入。

表2 岫岩软玉及相关岩石的硅同位素组成

Table 2 Silicon isotopic composition of Xiuyan nephrite and related rocks

序号	样品编号	样品名称	采样地点	$\delta^{30}\text{Si}(\text{‰})$
1	Y-1			0.5
2	Y-3			0.2
3	G-3			0.3
4	G-6			0.4
5	W-1			0.2
6	W-2	岫岩软玉	辽宁岫岩	-0.2
7	S-1a			0.5
8	S-1b			0.2
9	S-3a			0.4
10	S-3b			0.3
11	珑-1	大理岩中硅质条带	辽宁北瓦沟	1.1
12	8-28			2.8
13	8H-8	白云岩中燧石结核	辽宁八家子	1.7
14	SN			1.7
15	青D-1		辽宁青城子	-0.1
16	青Z-25	角闪片岩	辽宁青城子	-0.3
17	89弓II-139		辽宁弓长岭	-0.1
18	89弓-133	变粒岩	辽宁弓长岭	-0.3
19	89弓II-15	含云母浅粒岩	辽宁弓长岭	-0.4
20	珑-3	浅粒岩	辽宁北瓦沟	-0.2

注:前10个数据由国土资源部矿产资源研究所测试,后10个数据引自丁梯平等(1997)。

2 岫岩软玉的硅同位素特征

硅同位素分析在国土资源部矿产资源研究所进行,运用MAT 251 EM型质谱仪进行 BrF_5 法分析,采用SMOW标准,分析精度为 $\pm 0.2\text{‰}$ 。分析结果见表2。

岫岩软玉中硅的来源有几种可能:侵入的闪长岩岩浆、大理岩中的硅质条带和燧石结核或区域变质热液。丁梯平等(1997)研究得出:辽宁弓长岭、北瓦沟的变粒岩和浅粒岩的 $\delta^{30}\text{Si}$ 的值为 $-0.1\text{‰} \sim -0.4\text{‰}$,而大理岩中的硅质条带和燧石结核的 $\delta^{30}\text{Si}$ 值多在 1.0‰ 以上。

3 岫岩软玉的硫同位素特征

岫岩软玉矿床的硫化物主要是和它共生的黄铁矿、磁黄铁矿,所以它们的 $\delta^{34}\text{S}$ 值可以近似地代表成矿溶液的全硫的同位素组成。

硫同位素分析也是在国土资源部矿产资源研究所进行的,运用 Finnigan MAT Delta S 型质谱仪,以 Cu_2O 作氧化剂,采用 VCDT 标准,分析的精度为 $\pm 0.2\%$ 。

本文测试了 3 个黄铁矿样品,其 $\delta^{34}\text{S}$ 值分别为 13.5‰、14.9‰、18.0‰。另外还测试了 2 个磁黄铁矿样品,其 $\delta^{34}\text{S}$ 值分别为 8.2‰、16.0‰。它们的 $\delta^{34}\text{S}$ 值远离 0 值,说明成矿溶液中的硫不是来源于地幔;另外,结合区域地质资料,可以认为岫岩软玉成矿热液中的硫来自变质岩。也就是说,岫岩软玉形成于变质热液中,这个结论与氢、氧同位素分析结果一致。

4 结论

(1)岫岩软玉的氢同位素值为 -70% ~ -76% ,而氧同位素值为 8.1‰~13.3‰,这与台湾软玉氢、氧同位素组成明显不同,反映了岫岩软玉和台湾软玉的成因类型不同。

(2)350℃时,岫岩软玉的成矿溶液的氢、氧同位素组成位于变质水的区域,所以岫岩软玉形成于变质热液中。

(3)岫岩软玉的 $\delta^{30}\text{Si}$ 值为 -0.2% ~ 0.5% ,虽和变质岩的 $\delta^{30}\text{Si}$ 值有交叠,但不在变质岩的范围内,并与大理岩的 $\delta^{30}\text{Si}$ 值范围相差较大。岫岩软玉中的硅主要来源于变质热液,同时也有大理岩中硅质条带和燧石结核的混入。

(4)与岫岩软玉共生的黄铁矿、磁黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 8.2‰~18.0‰,说明了岫岩软玉成矿溶液中的硫不是来源于地幔,而是来源于变质岩。

(5)综合氢、氧、硅、硫同位素分析结果认为:岫岩软玉形成于变质热液。

参考文献:

- 丁梯平, 蒋少涌, 万德芳, 等. 1997. 硅同位素地球化学[M]. 北京: 地质出版社.
- Graham C H, Harmon R S, Sheppard S M F. 1984. Experimental hydrogen isotope studies: hydrogen isotope exchange between amphibole and water[J]. *American Mineralogist*, 69:128~138.
- 汪涛. 2001. 辽宁岫岩蛇纹石玉的研究[D]. 北京: 北京大学图书馆.
- Wen G, Jing Z. 1996. Mineralogical studies of Chinese archaic jade[J]. *Acta Geologica Taiwanica*, 32:55~83.
- Yui T F, Yeh H W, Lee C W. 1988. Stable isotope studies of nephrite deposits from Fengtien, Taiwan[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52(3):593~602.
- Zheng Y F. 1993. Calculation of oxygen isotope fractionation in anhydrous silicate minerals[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57:1 079~1 091.

Study on stable isotopes of Xiuyan nephrite (tremolite)

DUAN Ti-yu^{1, 2} and WANG Shi-qi¹

(1. School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing, 100871, China;

2. National Jewelry Quality Supervision and Inspection Center, Beijing, 100101, China)

Abstract: The ore-forming solution and the origin of silicon in Xiuyan nephrite were studied by means of H-, O-, Si- and S-isotope analyses. The δD values of Xiuyan nephrite change narrowly from -70‰ to -76‰, while the $\delta^{18}O$ values change from 8.1‰ to 13.3‰. The study shows that the compositions of hydrogen and oxygen isotopes in the ore-forming solution of Xiuyan nephrite lie in metamorphic water region, therefore Xiuyan nephrite was formed in metamorphic solution. The $\delta^{30}Si$ values of Xiuyan nephrite range from -0.2‰ to 0.5‰, these values overlap those of the metamorphic rocks, and differ from marbles. So it can be concluded that most silicon atoms in Xiuyan nephrite came primarily from metamorphic water, and some of them were derived from the silicious band and flint concretion in marbles. The $\delta^{34}S$ values of pyrites and pyrrhotite which are paragenetic with Xiuyan nephrite change from 8.2‰ to 18.0‰, it suggests the sulphur in ore-forming solution was not derived from mantle, but from metamorphic water.

Key words: Xiuyan nephrite; H-isotope; O-isotope; Si-isotope; S-isotope; ore-forming solution