

辽宁岫岩县桑皮峪透闪石玉的玉石学特征 与成因研究

吴之瑛¹, 王时麒¹, 凌潇潇²

(1. 北京大学 地球与空间科学学院, 北京 100871; 2. 中国科学院 地质与地球物理研究所, 北京 100029)

摘要: 以辽宁省岫岩县桑皮峪新近发现的透闪石玉矿为研究对象, 运用现代测试方法, 如岩相学观察、矿物化学分析、同位素分析等, 对桑皮峪透闪石玉的玉石学特征、矿物组合、化学成分等做了较为系统详细的研究。结果表明桑皮峪透闪石玉主要由隐晶质和细晶质透闪石集合体组成, 透闪石含量在94%以上, 杂质矿物主要有磷灰石、绿泥石、绿帘石、蛇纹石、方解石、褐铁矿等。根据对桑皮峪透闪石玉的各种分析测试资料和成矿地质背景进行综合分析, 桑皮峪透闪石玉的矿床成因类型可以定为变质热液矿床。

关键词: 岫岩桑皮峪; 透闪石玉; 岩石矿物学特征; 玉石学特征; 矿床成因

中图分类号: P619.28⁺3; P578.955

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2014)S2-0015-10

Characteristics and origin of nephrite from Sangpiyu, Xiuyan County, Liaoning Province

WU Zhi-ying¹, WANG Shi-qi¹ and LING Xiao-xiao²

(1. School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China; 2. State Key Laboratory of Lithospheric Evolution, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100029, China)

Abstract: In this paper, a new nephrite deposit was reported from Sangpiyu Village of Xiuyan County, and an analysis of its gemological characteristics, mineral assemblage, chemical composition was carried out. Modern techniques such as microscope, electron microprobe analysis, chemical analysis, and isotope analysis were employed. The results show that the nephrite from Sangpiyu is mainly composed of tremolite (> 94%), with minor apatite, chlorite, epidote, serpentine, calcite and limonite. Tremolite texture is characterized by microcrystalline-cryptocrystalline aggregates. It is concluded that the nephrite deposit in Sangpiyu Village is a kind of metamorphic hydrothermal deposit.

Key words: Sangpiyu Village, Xiuyan County; nephrite; petrological and mineralogical characteristics; gemological characteristics; genesis of nephrite deposit

辽宁省岫岩县玉石矿产资源丰富, 富产蛇纹石玉和透闪石玉, 是中国最大的玉石产地之一。目前岫岩透闪石玉主要产于偏岭镇的细玉沟, 原生矿产于细玉沟沟头的山坡和山顶上, 砂矿产于细玉沟山麓的沟谷中和细玉沟东侧的白沙河谷底部及两岸阶地泥沙砾石层中。之前, 对岫岩透闪石玉的研究基本集中于细玉沟矿点, 缺乏对岫岩地区其它透闪

石玉矿点的研究资料。

2012年, 岫岩县哈达碑镇桑皮峪横山里的大理石矿中发现透闪石玉矿床, 该矿点所产玉石均为颜色深浅不一的青玉, 之前尚未有针对该矿点的系统研究资料。本文以该透闪石玉矿为研究对象, 通过野外考察和一系列科学检测手段, 对该矿的矿床特征和玉石的玉石学特征进行研究, 并对成因进行探

讨,力求丰富岫岩透闪石玉的系列研究成果。

1 地质概况

1.1 区域地质背景

岫岩矿区广泛出露元古宇辽河群地层,辽河群地层整体呈东西向展布,为一套中-浅变质岩系。依据变质岩石组合、原岩建造、含矿性等方面的特点,辽河群自下而上为里尔峪组、高家峪组、大石桥组、盖县组,其中大石桥组大理岩成矿物质最丰富,玉石也最发育。桑皮峪透闪石玉矿出露地层主要为辽河群变质岩系,自下而上为里尔峪组、高家峪组、大石桥组二段、大石桥组三段,大石桥组一段和盖县组不甚发育。里尔峪组岩性为黑云变粒岩、含电气变粒岩、磁铁浅粒岩;高家峪组主要岩石组合为黑云片岩、矽线黑云变粒岩、含石墨透闪变粒岩、透闪石岩;大石桥组二段为透闪石大理岩、透闪岩、透闪变粒岩、石榴二云片岩;大石桥组三段为透闪白云石大理岩、蛇纹石化白云石大理岩、白云石大理岩。

岫岩玉矿区位于华北地台东北部,辽东台隆营口-宽甸古隆起的西端,总体构造为一个近东西向到北东向展布的弧形复式大背斜构造,大型复式背斜的隆起构造作用使赋存有玉石矿床的辽河群大石桥组地层出露。桑皮峪透闪石玉矿位于细玉沟透闪石玉矿与北瓦沟蛇纹石玉矿之间的桑皮峪沟沟头,出露于北沟-王家堡子-周家堡子复向斜西端-横山里倒转向斜的北翼。复式背斜隆起构造中的复向斜和向斜构造,保存了蕴矿的地层,因而玉石矿主要产于区内的复向斜褶曲之中,其产状及展布受复向斜构造的控制。

1.2 矿体赋存背景

本文所研究的矿点原为岫岩满族自治县哈达碑镇第二大理石矿,位于岫岩县城西北 30 km 处桑皮峪横山里。

本玉矿产自大石桥组二段,平行于近矿围岩透闪石大理岩层产出。透闪石大理岩围岩规模较小,长 130 m,平均厚度 4.57 m,走向长 130 m,倾向 20°,倾角 70°。透闪石大理岩围岩呈白色,部分呈灰、浅绿相间斑杂色;主要矿物成分为白云石、透闪石,含少量蛇纹石;中细粒变晶结构,块状构造;结构致密,硬度较大,比较稳固(辽宁富源矿产资源储量

评估有限公司,2008)^①。透闪石玉矿体产状与大理岩岩层产状基本相同。在透闪石大理岩中呈似层状及扁豆状产出,规模很小,连续性较差,地层控制特点非常突出和明显。

2 玉石特征

从采集的样品(图 1)来看,桑皮峪透闪石玉均为青色。但青色中可以细分为 3 个颜色,从浅到深分别是青白色、青绿色、青黑色。所有样品均为隐晶质变晶结构,绝大部分为块状构造,结构致密。大部分玉石呈微透明状,块度较大,颜色质朴,适合做中型到大型的雕件。但玉料中常见绺裂,绺裂一般贯穿较深较长,且常见成片或呈条带状的黑色杂质,因此在雕刻设计当中应注意避其短、扬其长。已加工的雕刻成品见图 2。

2.1 透明度和光泽

桑皮峪透闪石玉样品普遍透明度较低,大部分为微透明-不透明。桑皮峪透闪石玉中的青白色样品多呈蜡状光泽,青色到青黑色样品以玻璃光泽为主,少量可呈油脂光泽。

2.2 折射率

挑选颜色有所区别的 6 件样品(A2、A10、A13、A14、A26、A27)进行抛光,用点测法进行测试,折射率范围为 1.60~1.61,平均 1.60,见表 1。

2.3 密度

用静水力学法对 6 件样品进行密度测试,结果见表 1。6 件样品的密度为 2.886~2.974 g/cm³,平均密度为 2.940 g/cm³,其中青黑色样品的密度较低。

2.4 硬度

选取 6 件样品,将测试面进行磨平抛光,在中国地质大学(北京)材料工程实验室进行显微硬度测试,每件样品测试 5 个点,取得平均维氏硬度值,然后将维氏硬度值换算为摩氏硬度值。样品的硬度测定结果见表 1。表中测定结果表明,桑皮峪透闪石玉的摩氏硬度为 5.046~6.624,平均值为 6.005。

3 矿物组成

采用偏光显微镜、电子探针仪、X射线衍射仪、

① 辽宁富源矿产资源储量评估有限公司. 2008. 岫岩满族自治县哈达碑镇第二大理石矿资源储量核实报告评审意见书.



图 1 不同颜色的透闪石玉样品

Fig. 1 Nephrite samples with different colors

傅里叶变换红外光谱仪等仪器对样品的矿物成分进行了分析。

3.1 偏光镜下观察

经薄片观察, 桑皮峪透闪石玉的矿物成分主要为透闪石, 整体含量在 94% 以上。不同颜色的样品中透闪石含量有轻微变化。

所有样品中透闪石的光性特征基本相同, 正交偏光下横切面干涉色为Ⅰ级黄白, 纵切面最高干涉色为Ⅱ级橙黄, 横切面为对称消光, 纵切面为斜消光, 消光角较小, 一般为 $15^{\circ} \sim 20^{\circ}$ 。单偏光下无色, 中正突起, 解理发育。

从镜下看结构特征, 透闪石大致可分为 3 个形成期次: 第 1 期透闪石为长柱状, 粒度较粗, 呈斑晶, 一般为 $0.5 \sim 2$ mm, 往往被后期形成的透闪石交代蚕蚀, 呈残留结构, 分布无定向性。第 2 期透闪石呈纤维状, 粒度较细, 一般为 $0.1 \sim 0.5$ mm, 多呈束状

结构, 往往交代或者环绕第一期透闪石。第 3 期透闪石呈细微的纤维状, 粒度很小, 一般小于 0.1 mm, 偏光镜下很难看清颗粒界限, 颗粒间呈毛毡状交织结构, 这种结构的透闪石构成优质闪石玉的主体。

桑皮峪透闪石玉样品中的次要矿物含量较少, 大部分样品次要矿物含量低于 6%, 且大部分粒度较小, 一般小于 0.2 mm, 少数粒度可达到 0.4 mm。不同的次要矿物在不同颜色的样品中含量有所变化。总体来说, 次要矿物在青绿色样品中含量较低, 少数样品中仅含 1% 以内, 在青黑色样品中含量稍高, 含量可达到 6%。次要矿物主要有磷灰石、绿泥石、绿帘石、蛇纹石、方解石、石墨、褐铁矿等。

3.2 电子探针分析

电子探针测试在中国科学院地质与地球物理研究所电子探针与电镜实验室完成, 先将样品的光薄片镀碳膜之后, 在 JEOL-JXA-8100 型电子探针仪上



图 2 桑皮峪透闪石玉雕件
Fig. 2 Carving of Sangpiyu tremolite jade

表 1 桑皮峪透闪石玉的宝石学特征

Table 1 Gemological characteristics of nephrite jade from Sangpiyu

样品	A2	A10	A13	A14	A26	A27	平均值
颜色	青绿色	青绿色	青白色	青白色	青黑色	青黑色	
折射率	1.60	1.60	1.60	1.60	1.61	1.60	1.60
密度(g/cm ³)	2.967	2.952	2.954	2.974	2.886	2.908	2.940
维氏硬度平均值(N/mm ²)	946.28	744.36	675.96	884.72	663.28	432.16	724.46
摩氏硬度平均值(Hm)	6.624	6.096	5.916	6.474	5.872	5.046	6.005

测试。测试条件是:加速电压 15 kV,加速电流 15 nA,束斑直径 5 μm。

对样品 A2、A7、A19 的主要矿物进行了电子探

针定量分析。每个样品选取3个点的数据进行分析,分析结果及阳离子数计算结果见表 2。

根据国际矿物协会提出的角闪石命名法,透闪

表 2 样品中闪石类矿物的电子探针分析结果

$w_B/\%$

Table 2 Electron microprobe analyses of tremolite in samples

	A2-1	A2-2	A2-3	A7-1	A7-2	A7-3	A19-1	A19-2	A19-3
SiO ₂	58.20	58.37	58.28	58.35	58.48	58.37	57.79	57.82	57.86
TiO ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00
Al ₂ O ₃	0.47	0.38	0.48	0.32	0.43	0.36	0.69	0.79	0.59
Cr ₂ O ₃	0.01	0.02	0.00	0.01	0.02	0.01	0.00	0.00	0.02
FeO	1.38	1.45	1.34	1.31	1.45	1.36	1.36	1.38	1.30
MgO	22.67	22.60	22.66	22.63	22.81	22.78	22.46	22.63	22.41
NiO	0.02	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00
MnO	0.10	0.12	0.10	0.09	0.11	0.15	0.15	0.15	0.12
CaO	12.79	12.72	12.80	12.85	12.68	12.86	12.80	13.35	13.13
Na ₂ O	0.04	0.03	0.03	0.03	0.06	0.07	0.06	0.08	0.03
K ₂ O	0.04	0.02	0.00	0.00	0.03	0.01	0.04	0.03	0.01
Total	95.71	95.71	95.72	95.61	96.05	95.98	95.38	96.28	95.48
Si	8.06	8.08	8.07	8.08	8.07	8.06	8.04	7.99	8.04
Ti	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al	0.08	0.06	0.08	0.05	0.07	0.06	0.11	0.13	0.10
Cr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe	0.16	0.17	0.16	0.15	0.17	0.16	0.16	0.16	0.15
Mg	4.68	4.66	4.68	4.67	4.69	4.69	4.66	4.66	4.64
Ni	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mn	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0.01
Ca	1.90	1.89	1.90	1.91	1.87	1.90	1.91	1.98	1.95
Na	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0.01
K	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00
Sum	14.91	14.89	14.90	14.89	14.91	14.91	14.92	14.96	14.91
Mg/Mg + Fe	0.97	0.97	0.97	0.97	0.97	0.97	0.97	0.97	0.97

石是透闪石-铁阳起石系列矿物中的一员,其化学分子式为 $Ca_2(Mg^{2+}, Fe^{2+})_5[Si_8O_{22}](OH)_2$, 其中 Mg、Fe 之间可以呈完全的类质同像替换, 当 $x(Mg^{2+})/x(Mg^{2+} + Fe^{2+}) \geq 0.9$, 称为透闪石; $x(Mg^{2+})/x(Mg^{2+} + Fe^{2+}) \geq 0.5$, 称为阳起石; $x(Mg^{2+})/x(Mg^{2+} + Fe^{2+}) < 0.5$, 称为铁阳起石。

根据计算所得的阳离子数, 对角闪石的 $Mg/(Mg + Fe^{2+})$ 值进行了计算(表 2), 可以看出, 所有样品的 $Mg^{2+}/(Mg^{2+} + Fe^{2+})$ 差别不大, 在 0.964 ~ 0.978 之间, 符合国际矿物学协会角闪石专业委员会制定的透闪石命名规则。Si⁴⁺ 的数值在 7.989 ~ 8.146 之间, 大部分矿物晶体化学式中 Si 离子数略微大于理论值 8, 这可能与透闪石内部的晶体结构缺陷有关, 应仍然属于透闪石矿物。综合分析, 桑皮峪玉石样品的主要矿物成分为透闪石, 没有发现阳起石。

对样品 A2、A7、A17、A19、A26 中的次要矿物进行了电子探针定量分析, 次要矿物的电子探针测试数据见表 3。

如表 3 所示, 磷灰石是桑皮峪透闪石玉样品中

常见的次要矿物, 其主要化学成分为 Ca 和 P, 并含少量的 F 元素; 绿帘石也是桑皮峪透闪石玉样品中比较常见的杂质矿物, 主要化学成分为 Si、Al、Ca、Fe, 并含少量的 Mg 元素; 绿泥石在桑皮峪透闪石玉样品中常见, 尤其在青黑色透闪石玉样品中常见, 所含主要元素为 Si、Mg、Al、Fe, 并含少量的 Mn、Ca 等元素。方解石在透闪石玉样品中偶尔可见, 主要元素为 Ca, 另含少量的 Mg、Si。

3.3 X 射线衍射分析

样品的 X 射线粉晶衍射测试在中国科学院地质与地球物理研究所完成。实验仪器为日本理学公司 D/MAX-2400 型 X 射线衍射仪。实验条件为: CuK α 靶, 波长为 1.540 6 Å, 靶电压为 40 kV, 靶电流为 100 mA, 扫描速度 6°/min, 扫描范围 2.6° ~ 45°, 扫描角度范围 2.6° ~ 70.0°, 步长 0.02°, 计数时间为 0.1 s/step。

对 A13(青白色)、A15(青白色)、A2(青绿色)、A19(青绿色)、A26(青黑色)、A26(青黑色)6 个样品进行了 X 射线粉晶衍射分析, 得到 X 射线粉晶衍射数据, 并与透闪石的标准衍射图谱进行对比, 分析数

表 3 样品中次要矿物的电子探针分析结果

$w_B/\%$

Table 3 Electron microprobe analyses of minor minerals in samples											
矿物 样品编号	磷灰石			绿帘石			绿泥石			方解石	
	A19	A2	A17	A17	A19	A7	A17	A7	A26	A7	A26
SiO ₂	0.32	0.06	0.11	34.28	35.44	33.07	31.33	34.84	30.78	0.43	0.02
TiO ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	19.98	20.45	17.72	18.55	14.87	18.89	0.00	0.00
Cr ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.07	0.04	0.05	0.02	0.06	0.03	0.00	0.00
FeO	0.03	0.05	0.03	8.35	9.42	8.61	4.30	3.51	3.41	0.05	0.07
MnO	0.00	0.01	0.02	0.09	0.11	0.44	0.17	0.14	0.12	0.03	0.00
NiO	0.01	0.00	0.01	0.02	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
CaO	54.34	54.19	53.91	17.35	18.52	15.18	0.16	0.92	0.10	52.50	52.30
MgO	0.16	0.06	0.07	1.25	1.04	1.55	29.28	29.94	29.68	0.18	0.07
P ₂ O ₅	42.97	43.10	42.90	0.00	0.10	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00
Na ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.01	0.00	0.00
K ₂ O	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.01	0.06	0.08	0.01	0.01	0.00
F	3.42	3.40	3.26	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cl	0.02	0.05	0.15	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Total	99.82	99.50	99.04	81.41	85.13	76.64	83.88	84.39	83.03	53.19	52.46

表 4 样品的 X 射线粉晶衍射数据

Table 4 X-ray powder diffraction values of tremolite samples

衍射峰	透闪石标准 衍射数据		样品 A2 (青绿色)		样品 A13 (青白色)		样品 A15 (青白色)		样品 A19 (青绿色)		样品 A26 (青黑色)		样品 A27 (青黑色)	
	<i>d</i>	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>d</i>	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>d</i>	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>d</i>	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>d</i>	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>d</i>	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>d</i>	<i>I</i> / <i>I</i> ₀
1	9	56	9.11	18	9.15	11	9.13	10	9.09	10	9.11	3	9.04	10
2	8.38	100	8.49	52	8.53	42	8.52	42	8.48	53	8.45	14	8.42	44
3	4.86	23	4.89	17	4.92	6	4.91	3	4.9	6	4.88	4	4.88	4
4	3.37	44	3.39	35	3.39	14	3.39	10	3.39	11	3.39	7	3.38	12
5	3.27	41	3.28	59	3.29	45	3.29	30	3.29	33	3.28	16	3.28	37
6	3.12	69	3.13	100	3.14	100	3.14	100	3.13	100	3.13	34	3.13	100
7	2.93	34	2.95	51	2.95	24	2.95	18	2.95	17	2.94	11	2.94	15
8	2.53	27	2.54	44	2.54	18	2.54	11	2.54	14	2.54	16	2.53	12

据见表 4。透闪石的最强线 9.00(020)、8.38(110)、4.86($\bar{1}11$)、3.37(041)、3.27(240)、3.12(310)、2.93($\bar{1}51$)、2.53($\bar{2}02$)与上述 6 个样品的分析结果一致,测试结果充分表明桑皮峪玉石的主要矿物为透闪石。

另外桑皮峪透闪石玉中含有的次要矿物在 X 射线粉晶衍射图谱中仍有体现。样品的具体粉晶衍射数据见表 5。

如表 5 所示,样品 A2 中含少量磷灰石;样品 A15 中出现蛇纹石;样品 A19 中含有少量磷灰石、绿帘石、绿泥石;A26 和 A27 的 X 射线衍射图谱中除绿泥石外,还出现石墨的特征谱线。

3.4 红外光谱分析

对 A2、A10、A13、A15、A26、A27 等 6 个颜色有差异的样品进行红外光谱反射法分析,实验在北大宝石鉴定中心完成,测试人:范桂珍。所用仪器是德国布鲁克斯光谱仪器公司的 Tensor27 型傅里叶变换红外光谱仪,仪器工作条件:室温 16~18℃,湿度 36%~38%,电压:220 V,分辨率 6°/m,扫描范围 4 000~400 cm⁻¹波数,扫描 8 s。分析结果见图 3。

1 200~950 cm⁻¹之间的谱带反映 O—Si—O 的伸缩振动,760~550 cm⁻¹之间是 Si—O—Si 的弯曲振动谱带(翁诗甫,2012)。样品制备时的颗粒大小以及空气中杂质引起的误差,使谱带出现一定的漂

表 5 样品中次要矿物的 X 射线粉晶衍射数据
Table 5 X-ray powder diffraction values of minor minerals in samples

样品	次要矿物	标准衍射数据		实测数据		样品	次要矿物	标准衍射数据		实测数据	
		d	I/I ₀	d	I/I ₀			d	I/I ₀	d	I/I ₀
A2 青绿色	磷灰石	2.19	3	2.19	5	A26 青黑色	绿泥石	4.59	415	4.61	5
		2.14	33	2.14	4			4.39	208	4.38	1
		1.71	119	1.71	4			3.56	638	3.55	100
		1.67	4	1.67	5			2.85	149	2.84	23
A15 青白色	蛇纹石	7.24	100	7.16	19			2.59	224	2.59	7
		3.61	100	3.56	18			2.45	296	2.44	10
		2.59	20	2.65	1	石墨		3.36	999	3.36	41
		2.52	90	2.56	2			2.03	159	2.03	6
		2.44	20	2.45	2			1.68	48	1.68	3
A19 青绿色	磷灰石	2.26	140	2.26	1	A27 青黑色	绿泥石	14.25	763	14.15	25
		2.19	3	2.19	2			7.12	999	7.11	57
		2.14	33	2.15	1			3.56	638	3.55	51
		1.99	23	1.99	2			2.85	149	2.84	10
		1.88	130	1.89	1			2.45	296	2.44	2
		1.87	42	1.88	2			2.4	92	2.4	3
	绿泥石	7.12	999	7.13	2			3.36	999	3.35	50
A26 青黑色	绿帘石	2.69	70	2.69	4		石墨	2.03	159	1.96	3
								1.68	48	1.68	3

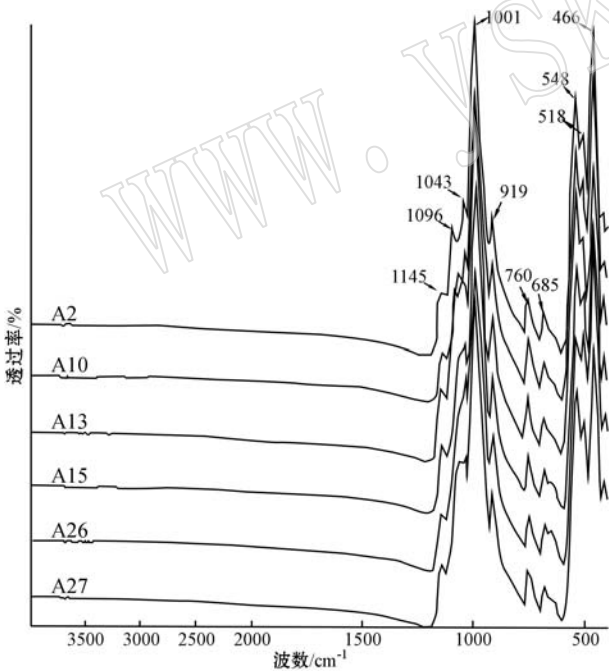


图 3 样品的反射红外光谱
Fig. 3 FTIR reflection spectra of samples

移。从图 3 可以看出，桑皮峪透闪石玉的谱带数目、谱带位置、谱带形状等特征都和标准的透闪石非常类似，这说明桑皮峪透闪石玉的主要矿物成分是透闪石，并伴有少量的其他矿物。

4 化学成分

4.1 主量元素分析

本次研究选取编号为 A13(青白色)、A15(青白色)、A19(青绿色)、A27(青黑色)共 4 件样品进行全岩化学分析。本次全岩化学分析是在中国科学院地质与地球物理研究所岩矿制样与分析实验室的 X 荧光光谱仪上进行的，配备有玻璃饼制备机和电脑操作系统以及冷却水系统。测试结果见表 6 所示。透闪石主要化学成分的理論值是 SiO₂ 59.17%、MgO 24.81%、CaO 13.80%。分析结果表明桑皮峪透闪石玉样品的全岩化学成分与透闪石矿物化学成分的理論值接近，但是总量偏低。

4.2 微量元素分析

本文选取了 4 个样品(A2、A13、A19、A26)进行微量元素测试。测试在北京大学造山带与地壳演化教育部重点实验室 LA-ICP-MS 实验室完成，仪器为电感耦合等离子体质谱仪，机器型号为 Agilent 7500 Ce，由黄宝玲老师对样品进行实验前的化学溶样处理，马芳老师对实验进行操作。具体结果见表 7。

将4件样品的平均值与地壳平均值(赵伦山等，

表 6 样品的主量元素分析结果

$\omega_B/\%$

Table 6 Analytical results of main chemical compositions in samples

样品	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	TFe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	LOI	TOTAL
A13	56.32	0.02	1.09	1.53	0.13	24.12	12.16	0.07	0.05	0.12	2.74	98.35
A15	54.87	0.01	2.38	2.10	0.14	24.34	11.28	0.05	0.03	0.08	2.48	97.76
A19	56.74	0.03	1.14	1.54	0.14	24.04	12.22	0.07	0.05	0.12	1.80	97.89
A27	52.97	0.05	2.90	2.25	0.12	24.32	10.82	0.04	0.04	0.06	4.88	98.45

表 7 样品的微量元素及相关数据对比表

ω_B

Table 7 Contrast of trace elements and related data of samples

元素	A2	A13	A19	A26	样品平均值	地壳平均值	超基性岩	基性岩	中性岩	酸性岩
Li	0.57	2.43	1.31	20.79	6.27	2	0.5	15	20	40
Be	12.62	9.76	17.84	11.63	12.96	2.8	0.2	0.4	1.8	5.5
Sc	0.46	0.46	0.78	0.5	0.55	22	5	24	25	3
V	7.38	9.14	22.58	53.32	23.11	135	40	200	100	40
Cr	19.34	5.76	16.93	139.42	45.36	100	2 000	200	50	25
Co	6.82	3.01	4.39	8.94	5.79	25	200	45	10	5
Ni	12.65	7.02	8.93	10.58	9.79	75	2 000	160	55	8
Cu	19.12	2.97	1.21	12.97	9.07	55	20	100	35	20
Zn	46.53	58.89	35.06	153.91	73.6	70	30	130	72	60
Ga	0.84	1.95	1.37	5.73	2.47	15	1.5	18	20	20
Rb	1.69	0.46	0.5	1.8	1.11	90	2	45	100	200
Sr	13.03	6.46	9.27	7.34	9.02	375	1	440	800	300
Y	7.95	6.27	12.67	5.13	8	33	—	20	—	34
Zr	7.65	2.88	6.04	6.63	5.8	165	30	100	260	200
Nb	1.04	0.19	0.67	0.13	0.51	20	1	20	20	20
Cd	0.03	0.03	0.03	0.05	0.04	0.2	0.05	0.19	—	0.1
Sn	0.23	0.39	0.34	0.99	0.48	2	0.5	1.5	—	3
Cs	0.79	0.15	0.32	1.05	0.58	3	0.1	1	—	5
Ba	4.11	2.11	1.84	21.86	7.48	425	1	300	650	830
Hf	0.2	0.07	0.18	0.18	0.16	3	0.1	1	1	1
Ta	0.68	0.16	0.21	0.18	0.31	2	0.02	0.48	0.7	3.5
Pb	0.81	0.87	1	3.19	1.47	12.5	0.1	8	15	20
Th	0.39	0.38	0.38	0.57	0.43	9.6	0.01	3	7	18
U	11.83	16.91	7.3	24.91	15.24	2.7	0.01	0.5	1.8	3.5

1988)相比较,总的来看大都含量较低,Li、Be、U 的含量大于地壳平均值。与各类岩浆岩的微量元素(赵伦山等,1988)相比较,总体来说看,桑皮峪透闪石玉的微量元素值与中酸性岩浆岩的微量元素相对比较接近,特别是与 Cr、Co、Ni 等基性超基性特征元素含量相差甚远。

综合上述信息,可以推测桑皮峪透闪石玉的微量元素主要来源于以中酸性为特征的混合岩和混合花岗岩。

5 矿床成因和成矿模式探讨

5.1 成矿物质来源分析

5.1.1 稳定同位素分析

为了进一步研究桑皮峪透闪石玉的成矿物质来源,选取了样品 A2(青绿色)、样品 A10(青绿色)、样品 A14(青白色)、样品 A19(青绿色)进行硅同位素

测试。实验在中国地质科学院矿产资源研究所完成,仪器为 MAT 253 稳定同位素质谱仪,采用 SMOW 标准,采用 BrF₅ 法,硅同位素分析精密度在 0.1‰ 以内,分析结果见表 8。

表 8 桑皮峪透闪石玉的硅同位素组成

Table 8 Silicon isotope analyses of tremolite in samples

样号	样品名称	³⁰ Si _{NIST-28} /‰
A2	青绿色透闪石	-0.6
A10	青绿色透闪石	-0.4
A14	青白色透闪石	-0.4
A19	青绿色透闪石	-0.5

从表 8 结果可以看出,桑皮峪透闪石玉的硅同位素³⁰Si 值为 -0.6‰~ -0.4‰,值变化范围小。辽宁弓长岭、北瓦沟的变粒岩和浅粒岩的³⁰Si 的值为 -0.1‰~ -0.4‰(丁悌平,1997);大理岩中的硅质

条带和燧石结核的³⁰Si 值多在 1.1‰ 以上;花岗岩的³⁰Si 值为 -0.4‰ ~ +0.4‰。把分析结果与其他地质体的硅同位素投图,可以看出,桑皮峪透闪石玉的³⁰Si 值和变质岩的³⁰Si 值有交叠,但不在变质岩的范围内,与花岗岩的³⁰Si 值也有交叠,它与大理岩的³⁰Si 值范围相差较大(图 4)。综合以上分析,桑皮峪闪石玉的硅质来源可能是混合花岗岩,也可能一部分来自变质岩,这与岫岩细玉沟闪石玉的硅质来源类似(王时麒等,2007)。

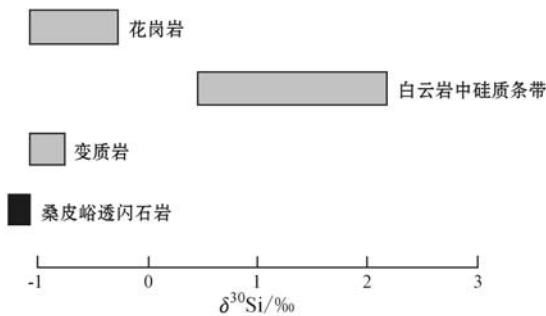


图 4 桑皮峪透闪石玉及其他地质体的 δ³⁰Si 分布图
Fig. 4 δ³⁰Si diagram of nephrite jades and related rocks

5.1.2 稀土元素分析

稀土元素是非常重要的微量元素,稀土元素化学性质稳定,它们的浓度和相对丰度能为岩浆起源和岩石成因提供信息。选取样品 A2、A13、A19、A26 进行稀土元素测试,分析测试结果见表 9。

从表 9 中数据可以看出,桑皮峪透闪石玉的 ΣREE = 3.822 × 10⁻⁶ ~ 25.531 × 10⁻⁶,其稀土元素总量跨度较大。4 个样品 LREE/HREE = 0.693 ~ 3.871,平均 4.221,表明样品的轻重稀土元素分异程度中等。利用 Leedy(1973)球粒陨石值,对样品分析数据进行稀土元素含量标准化计算。采用公式 δEu = Eu_N / (Sm_N × Dd_N)^{1/2} 计算 Eu 异常(王中刚等,1989),样品均为负 Eu 异常。样品的 (La/Sm)_N 平均值为 3.206, (Gd/Lu)_N 平均值为 0.810,表明样品的轻稀土元素内部分馏中等,重稀土元素内部分馏不明显。(La/Yb)_N 平均值为 3.637,为轻稀土元素富集型。

从稀土元素配分模式图(图 5)可以看出,大部分样品轻稀土元素部分曲线较陡,负斜率相对较大,而重稀土元素分布比较平坦,说明重稀土元素变化小,轻稀土元素变化对稀土元素总量变化的影响较大。与岫岩细玉沟透闪石玉的稀土元素配分模式图(图 6)进行比较,可以发现两地透闪石玉稀土元素配分模式相似,主要特征均为:轻稀土元素相对富集,

表 9 桑皮峪透闪石玉的稀土元素含量 ω_B/10⁻⁶
Table 9 Analytical results of rare earth elements in samples

样品	A2	A13	A19	A26
La	0.305	4.588	5.012	2.208
Ce	0.626	9.345	9.926	4.134
Pr	0.085	0.954	1.151	0.411
Nd	0.402	3.312	3.978	1.510
Sm	0.129	0.654	0.813	0.400
Eu	0.018	0.041	0.093	0.031
Gd	0.264	0.601	0.862	0.426
Tb	0.063	0.098	0.164	0.075
Dy	0.551	0.601	1.172	0.507
Ho	0.157	0.148	0.308	0.133
Er	0.516	0.459	0.955	0.453
Tm	0.083	0.068	0.140	0.075
Yb	0.549	0.413	0.836	0.499
Lu	0.074	0.061	0.119	0.078
LREE	1.565	18.895	20.974	8.694
HREE	2.257	.449	4.557	2.246
LREE/HREE	0.693	7.716	4.602	3.871
ΣREE	3.822	21.344	25.531	10.940
(La/Yb) _N	0.366	7.318	3.951	2.913
(La/Sm) _N	1.442	4.266	3.753	3.362
(Gd/Lu) _N	0.443	1.219	.899	0.677
δEu	0.026	0.018	0.030	0.020

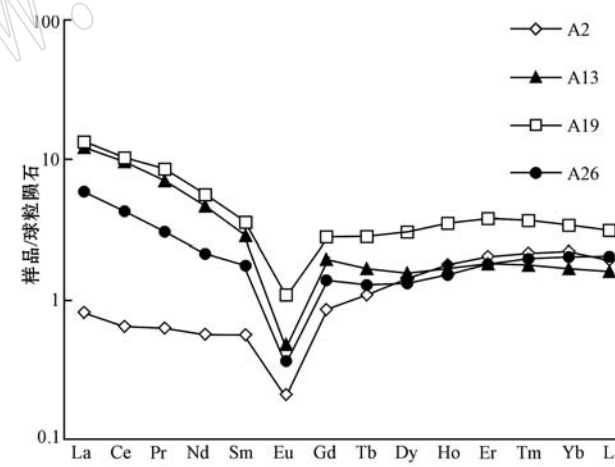


图 5 桑皮峪透闪石玉样品稀土元素配分图
Fig. 5 Rare earth element assemblage diagram of nephrite jade from Sangpiyu

重稀土元素分布模式比较平坦,普遍具有 Eu 异常,均与沉积岩的稀土元素配分模式有相似性,因此表明两者有相似的物质来源和成因。

5.2 矿床成因类型和成矿模式

根据对桑皮峪透闪石玉的稳定同位素分析、稀土元素分析等测试分析,以及结合成矿地质背景进行综合分析,桑皮峪透闪石玉的矿床成因类型可以定为变质热液矿床。

桑皮峪透闪石玉的主要矿物是透闪石,其化学成分为 Ca₂Mg₅Si₈O₂₂(OH)₂。从成矿地质背景和

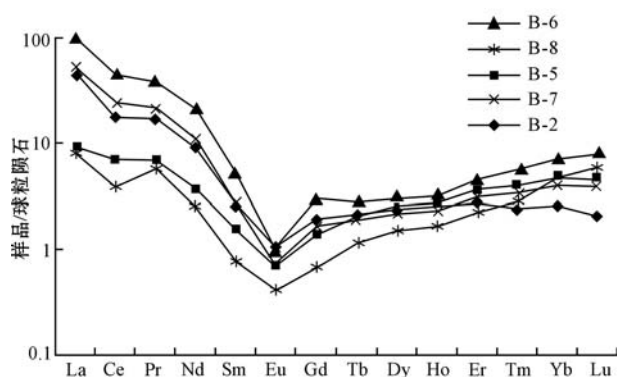
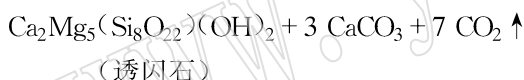
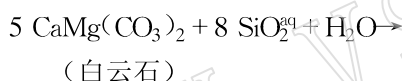


图6 细玉沟透闪石玉样品的稀土元素配分图
(王时麒等, 2007)

Fig. 6 Rare earth element assemblage diagram of nephrite jade from Xiyugou (after Wang Shiqi *et al.*, 2007)

种测试数据特征分析,其中的Mg和Ca来自其赋存的地层围岩——白云石大理岩。而Si、H、O则很可能来自区域变质作用和混合岩化岩浆作用而形成的富Si质的热水溶液。在有利的构造条件下,富含Si质的热液沿着大理岩的构造裂隙流动时,与围岩物质发生交代反应,形成透闪石玉,其反应式如下:



反应产物 CaCO_3 有一小部分残留在透闪石玉中,大部分溶解后随流体离开。

根据桑皮峪透闪石玉的地质背景,推测桑皮峪透闪石玉的形成演化经历了如下过程:

早元古代中期,浅海相白云岩沉积,构成了分布广泛巨厚的大石桥组白云岩系。经后期的区域变质作用,原岩发生了变质变形作用,白云岩重结晶形成了白云石大理岩。在超变质作用和混合岩化岩浆作用下,形成富硅的热水溶液,热液流体沿着裂隙进入大理岩,发生交代作用,形成了透闪石玉。

6 结论

本文通过对岫岩县桑皮峪透闪石玉的玉石学性质、矿物成分、矿床成因等进行研究,得出以下结论:

(1) 桑皮峪透闪石玉的颜色均为青色,按样品颜色深浅差异,分为青白色、青绿色、青黑色3类。

(2) 通过偏光镜下观察、电子探针分析、X射线衍射分析、红外光谱分析等,充分表明桑皮峪透闪石

玉的主要矿物为透闪石,且含量在94%以上。桑皮峪透闪石玉中的次要矿物含量较少,通过各测试分析可以确定次要矿物主要有磷灰石、绿泥石、绿帘石、蛇纹石、方解石、褐铁矿等。

(3) 全岩化学成分分析表明桑皮峪透闪石玉的主要化学成分与透闪石主要化学成分理论值接近。微量元素分析结果表明桑皮峪透闪石玉的微量元素含量较低,且微量元素可能来源于以中酸性为特征的混合岩和混合花岗岩。

(4) 对桑皮峪透闪石玉进行了硅同位素测试,测试结果表明桑皮峪透闪石玉的硅质来源可能是混合花岗岩,也可能一部分来自变质岩,这与岫岩细玉沟透闪石玉的硅质来源类似。

(5) 稀土元素分析结果表明岫岩桑皮峪与岫岩细玉沟两地的透闪石玉稀土元素配分模式相似,主要特征表现为:轻稀土元素相对富集,重稀土元素分布模式比较平坦,普遍具有Eu异常,因此表明两者有相似的物质来源和成因。

(6) 根据对桑皮峪透闪石玉的各种分析测试资料 and 成矿地质背景进行综合分析,桑皮峪透闪石玉的矿床成因类型可以定为变质热液矿床。

References

- Ding Tiping. 1997. Some of China's large deposits isotope geochemical study[J]. *Acta Geoscientia Sinica*, 18(4): 374~381(in Chinese).
- Leake B E. 1997. Nomenclature of amphiboles: report of the subcommittee on amphiboles of the international mineralogical association, commission on new minerals and mineral names[J]. *The American Mineralogist*, 82: 1 019~1 037.
- Wang Shiqi, Zhao Chaohong, Yu Guang, *et al.* 2007. *Xiuyan Jades in China*[M]. Beijing: Science Press(in Chinese).
- Wang Zhonggang, Yu Xueyuan and Zhao Zhenhua. 1989. *Rare Earth Element Geochemistry*[M]. Beijing: Science Press, 88~93(in Chinese).
- Weng Shifu. 2012. *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*(The Second Edition)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1, 326~327, 357~358(in Chinese).
- Zhao Lunshan and Zhang Benren. 1988. *Geochemistry*[M]. Beijing: Geological Publishing House(in Chinese).

附中文参考文献

- 丁悌平. 1997. 中国某些大型矿床的同位素地球化学研究[J]. *地球学报*, 18(4): 374~381.
- 王时麒, 赵朝洪, 于 洸, 等. 2007. *中国岫岩玉*[M]. 北京: 科学出版社.
- 王中刚, 于学元, 赵振华. 1989. *稀土元素地球化学*[M]. 北京: 科学出版社, 88~93.
- 翁诗甫. 2012. *傅里叶变换红外光谱分析*(第二版)[M]. 北京: 化学工业出版社, 1, 326~327, 357~358.
- 赵伦山, 张本仁. 1988. *地球化学*[M]. 北京: 地质出版社.