

刘喜锋, 张红清, 刘琰, 等. 世界范围内代表性碧玉的矿物特征和成因研究[J]. 岩矿测试, 2018, 37(5): 479 - 489.

LIU Xi-feng, ZHANG Hong-qing, LIU Yan, et al. Mineralogical Characteristics and Genesis of Green Nephrite from the World[J].

Rock and Mineral Analysis, 2018, 37(5): 479 - 489.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.201712010187】

世界范围内代表性碧玉的矿物特征和成因研究

刘喜锋¹, 张红清², 刘琰^{3*}, 张勇⁴, 李自静³, 张锦洪⁵, 郑奋²

(1. 华南理工大学广州学院, 广东 广州 510800;

2. 中国地质大学(北京)珠宝学院, 北京 100083;

3. 中国地质科学院地质研究所, 北京 100037;

4. 自然资源部珠宝玉石首饰管理中心, 北京 100013;

5. 汇玉堂国际玉文化博物馆, 广东 肇庆 526200)

摘要: 由于碧玉的样品来源、测试技术单一, 有关碧玉的成因及其与大理岩型软玉之间的成因差别都不明确。本文采集了我国青海、俄罗斯、加拿大、新西兰、巴基斯坦等全球代表性碧玉样品, 采用显微镜观察、X射线粉晶衍射、电子探针、电感耦合等离子体质谱和稳定同位素质谱等技术进行岩相学、矿物组成、微量和主量元素、氢氧同位素测试, 对碧玉的成因进行综合分析, 同时和澳大利亚大理岩型软玉进行对比性研究, 以明确两种类型的软玉之间的成因差别。碧玉样品测试结果表明: ①碧玉的主要组成是透闪石, 次要矿物有石英、滑石、黑云母、铬铁矿、石墨、石榴石等; ②氢氧同位素组成(δD 值 $-69.763\text{‰} \sim -29.251\text{‰}$, $\delta^{18}O$ 值 $4.7\text{‰} \sim 13.4\text{‰}$)显示由明显的变质水组成; ③全岩 $Fe^{2+}/(Mg + Fe^{2+})$ 值为 $0.11 \sim 0.32$, Cr 含量约 $22.9 \sim 3400 \mu\text{g/g}$, Ni 含量为 $700 \sim 1800 \mu\text{g/g}$, 表明了明显的幔源物质参与成矿的特征。通过对比发现, 碧玉与大理岩型软玉的地球化学性质有明显不同, 这种差别与两者的产出环境有关: 大理岩型软玉的矿物组成和地球化学特征受控于花岗岩和镁质大理岩, 而碧玉的地球化学特征与幔源物质组成和变质流体相关。

关键词: 碧玉; 地球化学; 软玉; 成因

要点:

(1) 选取全球代表性碧玉样品进行综合分析。

(2) 除了对碧玉的化学成分和矿物组成进行分析外, 还对其进行氢氧同位素测试研究。

(3) 碧玉的地球化学特征与幔源物质组成和变质流体相关。

中图分类号: P619.281; P575.1; P575.2

文献标识码: A

软玉在国家标准 GB/T 16553—2017《珠宝玉石鉴定》中被定义为“主要由透闪石、阳起石组成, 以透闪石为主的矿物集合体”, 并将软玉中具“翠绿至绿色者”称为碧玉。根据产状, 透闪石质软玉分为大理岩型和蛇纹石型两种^[1]。蛇纹石型的软玉主要产于蛇纹岩或橄榄岩与硅质岩的接触带(例如花岗岩、斜长花岗岩和变质沉积物); 大理岩型的透

闪石主要在镁质大理岩和岩浆岩的接触带中^[1-2]。蛇纹石化晚期形成的碧玉所发生的交代作用是 SiO_2 通过黑色围岩由绿泥石和绿泥石片岩组成的接触交代沿途从异剥钙榴岩中迁移, 并且 Ca 也是通过黑色围岩从异剥钙榴岩和/或蛇纹石化的橄榄岩中迁移^[1]。单斜辉石分解是透闪石化中钙的主要来源。除了地质产状和岩相学研究之外, 蛇纹石

收稿日期: 2017-12-01; **修回日期:** 2018-05-10; **接受日期:** 2018-06-11

基金项目: 中国地质调查局地质调查工作项目“中国矿产地质与成矿规律综合集成和服务(矿产地质志)”(DD20160346); 中国地质科学院基本科研业务费项目(YWF201601); 国家自然科学基金项目(41772044)

作者简介: 刘喜锋, 讲师, 主要从事宝石科研和教学工作。E-mail: liuxf@gcu.edu.cn.

通信作者: 刘琰, 副研究员, 主要从事稀土和稀有金属矿床研究。E-mail: ly@cags.ac.cn.

型软玉和大理岩型软玉的区别还表现在微量元素、矿物以及氢氧同位素组成等方面^[3]。透闪石和全岩中微量元素的 Cr、Ni、Co 和 Fe/Mg 值也可以鉴别它们的成因类型^[1,4-5]。一般来说,蛇纹石型软玉中的全岩 Cr (900 ~ 2812 μg/g)、Ni (958.7 ~ 1898 μg/g) 和 Co (42 ~ 207 μg/g) 含量较高,而大理岩型软玉中 Cr (2 ~ 179 μg/g)、Ni (0.05 ~ 471 μg/g)、Co (0.5 ~ 10 μg/g)^[5-9] 含量较低。Siqin 等^[9] 论证了根据全岩的 $Fe^{2+}/(Mg + Fe^{2+})$ 值判断软玉的成因类型,虽然有一部分数值是重叠的,但大多数蛇纹石型透闪石质软玉的 $Fe^{2+}/(Mg + Fe^{2+}) > 0.060$,大理岩型透闪石软玉的 $Fe^{2+}/(Mg + Fe^{2+}) < 0.060$ 。蛇纹石型透闪石质软玉的 $\delta^{18}O$ 值在 4.5‰ ~ 9.6‰ 之间, δD 值在 -67‰ 和 -33‰ 之间^[10],而大理岩型透闪石软玉的 $\delta^{18}O$ 值在 -9.9‰ ~ 6.2‰ 之间, δD 值在 -124‰ 和 -56‰ 之间^[2,4-5,11]。碧玉沿蛇纹岩和富硅岩石(如花岗岩侵入体、硅质黏土岩或者仰冲中的杂质岩)的接触带产出,这些区域中地壳和洋壳相互碰撞。它的形成是由于沿接触带上的富钙含水流体促进了交代反应^[1]。

虽然碧玉的研究有了以上进展,但是以往主要是针对单个矿床进行研究,而这些产地并非是世界主要碧玉产地,因此相关研究并没有明确的代表性。除了从野外地质产状方面能够明显区别碧玉和镁质大理岩型软玉外,还缺少一系列研究成果能从根本上区别两种软玉的矿物组成、地球化学特征、成矿流体来源及成因等。为了进一步明确碧玉的成因信息,并从根本上区别两种软玉的成因差别,本次研究在收集世界主要产地——我国青海、俄罗斯、加拿大、新西兰、巴基斯坦碧玉的基础上,选取澳大利亚大理岩型软玉进行对比研究。对选取的样品进行 X 射线粉晶衍射(XRD)、电子探针(EMPA)、背散射图像(BSE)分析、X 射线荧光光谱(XRF)和电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)、氢氧稳定同位素质谱(IRMS)等系统的分析测试。通过对测试结果的深入对比研究,总结出有关碧玉的成因,并对两种软玉在矿物组成、成矿流体组成和成因方面的差别进行剖析。

1 实验部分

1.1 样品来源

世界上最主要的与大理岩相关的软玉矿床包括:我国新疆和田、青海、辽宁、江苏、四川、河南^[6] 和台湾地区的花莲^[10],加拿大的不列颠哥伦比亚矿

床^[12-13],美国的怀俄明州、加利福尼亚和阿拉斯加矿床,俄罗斯西伯利亚矿床^[14],韩国春川^[2],澳大利亚南澳和新南威尔士^[1,15]。近年来,随着和田玉研究和勘探的大规模进行,在欧洲也大量发现了和田玉,如 Sondrio^[11]、Scortaseo^[11]、Thuringia、Bavaria 和 Usinmaki、Pakila^[16]。

世界碧玉的主要产地有我国新疆玛纳斯^[17],加拿大北部卑斯省卡茜亚(Cassiar)地区,俄罗斯贝加尔湖东南萨扬(Sayan)山脉周围的奥斯泊矿(Ospa)、哥力-哥尔矿(Gorlik-gol)、哥努格吓矿(Golughe)和昆玛华达矿(Khamarhuda),新西兰南岛的西海岸地区和巴基斯坦等。

本实验样品主要来自于全球范围内主要碧玉产地,包括:我国青海、俄罗斯、加拿大、新西兰、巴基斯坦。

1.2 样品分析测试

(1) X 射线粉晶衍射分析:主要是为了明确碧玉中主要矿物和副矿物的组成和种类。实验是在中国地质调查局西安地质调查中心完成,用带有石墨单色仪的 Rigaku D/Mac-RC 和 Cu $K\alpha_1$ 辐射,并且在以下环境持续扫描:电压 40 kV,电流 80 mA,扫描速度 8°/min,光栅 DS = SS = 1°,环境温度 18°C,湿度 30%。在内标下,以刚玉作为参考矿物,主要矿物的质量组成用 XRD 分析。

(2) 样品主量元素组成分析:以进一步明确碧玉中主要矿物和副矿物的元素组成及其含量。实验是在中国地质科学院矿产资源研究所用 JXA-8230 电子探针分析获得。背散射电子(BSE)图像和矿物组成是在中国科学院地质与地球物理研究所进行分析测试。测试条件:电压 15 kV,电流 20 mA,波长 5 μm。天然矿物和人造矿物被用作标准矿物,脉石矿物通过仪器厂家提供的 ZAF 修正程序进行修正。

(3) 全岩主量和微量元素分析:对于样品中含有的主量和微量元素,以往研究主要采用电子探针对碧玉中的主量元素进行测试,这种测试并不能代表全岩元素的组成。本实验采取的分析步骤为:将全岩粉末样品(0.7 g)与 5.3 g 四硼酸锂、0.4 g 氟化锂、0.3 g 硝酸铵在 25 mL 瓷坩埚中混合。混合的粉末被转移到铂金坩埚中,把 1 mL 溴化锂溶液加入坩埚中,之后将样品干燥。在自动焰熔机内,样品慢慢熔化,最后在凉玻璃中用 XRF 分析主量元素,用 ICP-MS 分析微量元素,分析误差在 2% 以下。其中微量元素的分析采取以下步骤:50 mg 全岩粉末溶解在 1 mL 纯净的氢氟酸和 0.5 mL 硝酸中,并

在 15 mL 的 Savillex 聚四氟乙烯螺旋盖胶囊和 190℃ 环境中放置一天,干燥,与 0.5 mL 硝酸混匀,再次干燥,确保完全混匀。之后,样品与 5 mL 硝酸混匀,密封在 130℃ 的烤炉中 3 h。冷却后,将溶液转移到塑料瓶中,在分析之前稀释至 50 mL。用 ICP-MS 对样品溶液的微量元素进行测试,分析精度为 5%。

(4) 氢氧同位素测定:以明确碧玉中的氢氧同位素特征和成矿流体的来源。实验是在中国科学院地质与地球物理研究所岩石圈演化国家重点实验室进行。氧同位素通过与氟化溴进行反应释放出来^[18]并通过一个有铂金层的碳棒转化成 CO₂。氧同位素通过 MAT-252 质谱仪进行测定。样品表面的气体通过在 120℃ 真空加热 3 h 去除。包裹体中的氢同位素通过在电热感应炉中对样品加热至 1000℃ 释放出来。水通过加热至 410℃ 的锌粉转换成氢^[19],采用 MAT-252 质谱仪对样品进行氢同位素测试。

2 结果与讨论

2.1 碧玉的岩相学特征

通过手标本观察、X 射线粉晶衍射、显微和背散射图像(BSE)以及电子探针分析,发现碧玉主要是由透闪石、阳起石组成,并含有部分铬铁矿、石墨、石英、石榴石、绿泥石、磷灰石、黑云母、毒砂等矿物,尤其是检出了铬铁矿,这在以往大理岩型软玉中很少发现。可能的原因是大理岩型软玉是由花岗岩或者花岗闪长岩侵入到大理岩中形成,这两种主要母岩中很少有铬铁矿出现,因此形成的软玉中也很少有铬铁矿出现。碧玉是一种与蛇纹岩有关的透闪石质玉,呈浅到深绿色,油脂光泽,纤维交织结构,块状或斑块状构造。手标本上肉眼可见黑色、绿色斑点。

在 BSE 图像下,观察到三期透闪石的形成(图 1g),其形成顺序为:图像中的灰色透闪石→黑色透闪石→白色透闪石。铬铁矿多为交代残余结构(图 1b、c、e、f),少数分布于透闪石裂隙中(图 1a)。部分绿泥石分布于铬铁矿颗粒边缘附近(图 1b),部分沿铬铁矿颗粒裂隙分布(图 1c),推测绿泥石后期交代铬铁矿。磷灰石零星分布于铬铁矿颗粒中(图 1b)。黑云母沿颗粒边缘交代铬铁矿(图 1f)。石墨呈斑块状(图 1e),或与石英呈脉状分布于透闪石中(图 1d)。还可见不同时期的石榴石呈斑块状分布在透闪石中(图 1h)。少量毒砂呈细小颗粒分布于透闪石中。

2.2 碧玉全岩组分含量特征

X 射线粉晶衍射分析表明:澳大利亚黑色软玉主要是由透闪石和绿泥石组成;我国青海、俄罗斯、加拿

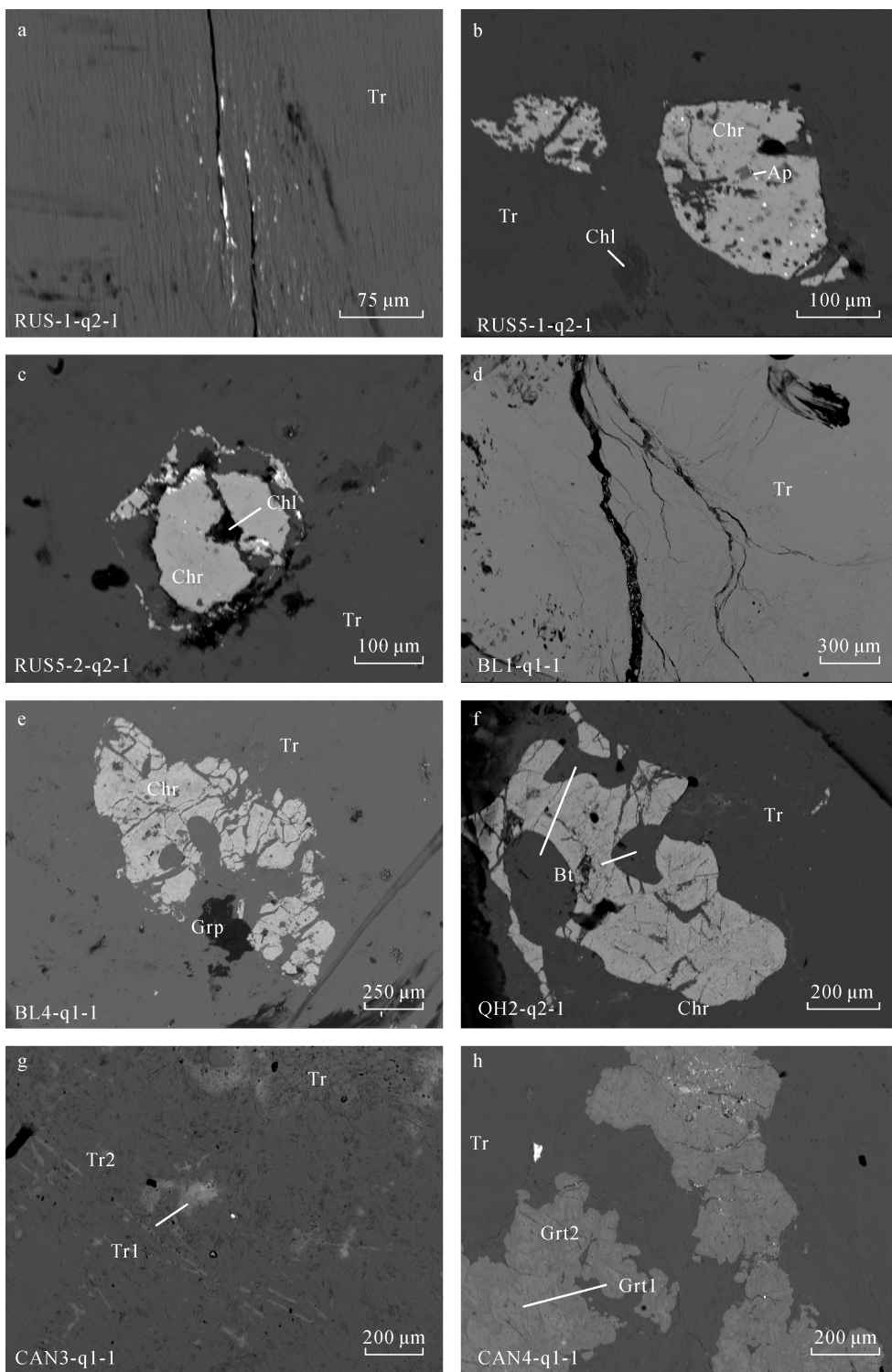
大、新西兰和巴基斯坦碧玉主要是由透闪石组成,含量在 99% 以上,此外还有铬铁矿(<5%)、石英(<5%)、滑石(<1%)、黑云母(<10%)、绿泥石(<3%)。

各地碧玉全岩的主量和微量元素分析结果(表 1)表明:青海碧玉中的 TFe₂O₃ 含量(0.32% ~ 0.37%)、俄罗斯碧玉中的 TFe₂O₃ 含量(0.13% ~ 0.36%)、加拿大碧玉中的 TFe₂O₃ 含量(0.36% ~ 0.58%)、新西兰碧玉中的 TFe₂O₃ 含量(0.46%)、巴基斯坦碧玉中的 TFe₂O₃ 含量(0.21% ~ 0.60%)、澳大利亚黑色软玉中的 TFe₂O₃ 含量(0.90% ~ 1.69%),均与大理岩有关的典型矿床——阿拉玛斯矿床中的白玉和青玉中的 TFe₂O₃ 含量(0.41% ~ 1.96%)^[4]、绿色子料软玉的 TFe₂O₃ 含量(0.77% ~ 3.97%)^[20]及黑色子料软玉中的 TFe₂O₃ 含量(0.56% ~ 16.23%)^[20]有重叠范围。

由于碧玉的形成与基性、超基性岩有关,因此碧玉中 Cr₂O₃、NiO 含量远远高于其他颜色软玉中的相关含量。相比之下,澳大利亚与大理岩有关的软玉中的 Cr(3.98 ~ 10.3 μg/g)和 Ni(8.06 ~ 10.3 μg/g)就很低。与原生矿床新疆阿拉玛斯碧玉相比较(表 1),青海碧玉中 Cr(2600 ~ 2800 μg/g)和 Ni(1700 ~ 1800 μg/g)、俄罗斯碧玉中 Cr(22.9 ~ 1800 μg/g)和 Ni(940 ~ 1400 μg/g)、加拿大碧玉中 Cr(1500 ~ 3400 μg/g)和 Ni(1200 ~ 1600 μg/g)、新西兰碧玉中 Cr(800 μg/g)和 Ni(700 μg/g)、巴基斯坦碧玉中 Cr(1100 ~ 2400 μg/g)和 Ni(1000 ~ 1600 μg/g),含量均远远高于阿拉玛斯矿床中软玉的 Cr(13.02 ~ 178 μg/g)和 Ni(0.05 ~ 3.95 μg/g)相关含量^[4]。

2.3 碧玉的主要组成矿物特征

电子探针测试结果显示:青海碧玉中透闪石的 Fe²⁺/(Mg + Fe²⁺) 值在 0.00 ~ 0.06 之间,含有 0.04% ~ 1.12% 的 Cr₂O₃ 和 0.02% ~ 0.33% 的 NiO;俄罗斯碧玉中透闪石的 Fe²⁺/(Mg + Fe²⁺) 值在 0.00 ~ 0.21 之间,含有 0.00% ~ 0.53% 的 Cr₂O₃ 和 0.00% ~ 0.23% 的 NiO;加拿大碧玉中透闪石的 Fe²⁺/(Mg + Fe²⁺) 值在 0.00 ~ 0.14 之间,含有 0.09% ~ 0.24% 的 Cr₂O₃ 和 0.01% ~ 0.17% 的 NiO;新西兰碧玉中透闪石的 Fe²⁺/(Mg + Fe²⁺) 值在 0.00 ~ 0.11 之间,含有 0.08% ~ 0.52% 的 Cr₂O₃ 和 0.12% ~ 0.17% 的 NiO;巴基斯坦碧玉中透闪石的 Fe²⁺/(Mg + Fe²⁺) 值在 0.00 ~ 0.04 之间,含有 0.01% ~ 0.95% 的 Cr₂O₃ 和 0.02% ~ 0.21% 的 NiO。这些数据表明碧玉的主要组成矿物是透闪石。



a—碧玉中的典型内部特征;b—碧玉中的铬铁矿、磷灰石和绿泥石矿物包裹体;c—绿泥石穿插在铬铁矿的裂隙中;d—碧玉内部结构中的裂隙;
e—碎裂的铬铁矿中的透闪石沿裂隙分布;f—黑云母和铬铁矿作为矿物包裹体在碧玉中;g—碧玉中两期透闪石,晚期细粒的透闪石交代早期粗粒形成的透闪石;h—碧玉中还有不少石榴石,并且石榴石还有不同的两期(Grt1 和 Grt2)。
BL—巴基斯坦;Can—加拿大;NZ—新西兰;QH—青海;Rus—俄罗斯。

图1 碧玉的矿物组成、结构特征和形成过程

Fig. 1 Minerals, typical structures and formation process of serpentinite-related green nephrite

表 1 世界各地碧玉全岩主量和微量元素分析数据

Table 1 Major and trace elements composition of nephrites in the world deposits

元素	大理岩型(μg/g)						蛇纹石型(μg/g)											
	AUS-1 (澳大利亚)	AUS-2 (澳大利亚)	AUS-3 (澳大利亚)	QH-1 (青海)	QH-2 (青海)	RUS-1 (俄罗斯)	RUS-2 (俄罗斯)	RUS-3 (俄罗斯)	CAN-1 (加拿大)	CAN-2 (加拿大)	CAN-3 (加拿大)	NZ-2 (新西兰)	BL-1 (巴基斯坦)	BL-2 (巴基斯坦)	BL-3 (巴基斯坦)			
SiO ₂	57.25	57.65	57.76	58.48	57.90	58.24	58.78	58.42	56.58	57.18	57.49	56.92	58.18	58.22	57.60			
Al ₂ O ₃	0.94	0.44	0.37	0.87	1.34	0.48	0.28	0.34	1.47	0.57	1.04	0.82	0.15	0.19	0.29			
CaO	11.77	12.68	12.87	12.88	12.15	12.11	12.46	12.59	12.35	13.61	12.43	13.12	13.37	13.37	13.23			
TFe ₂ O ₃	1.69	0.94	0.90	0.37	0.32	0.36	0.13	0.20	0.58	0.42	0.36	0.46	0.21	0.31	0.60			
FeO	4.23	4.61	4.04	2.06	1.97	4.13	4.01	3.55	3.25	4.36	3.29	3.84	3.55	3.45	3.24			
K ₂ O	0.07	0.04	0.03	<0.05	0.60	0.06	0.04	<0.05	0.67	<0.05	0.39	0.04	<0.05	<0.05	<0.05			
MgO	20.07	20.84	21.48	22.38	23.00	20.80	22.09	21.78	21.75	21.30	21.16	21.85	21.92	21.49	21.51			
MnO	0.11	0.09	0.08	0.04	0.02	0.15	0.11	0.10	0.04	0.16	0.04	0.08	0.09	0.09	0.10			
Na ₂ O	0.15	0.12	0.16	0.11	0.17	0.18	0.08	0.12	0.08	0.07	0.18	0.22	0.14	0.14	0.20			
P ₂ O ₅	0.04	0.05	0.02	<0.01	<0.01	0.04	0.05	<0.01	<0.01	0.02	0.03	<0.01	0.01	<0.01	0.04			
TiO ₂	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	<0.01	0.02	0.01	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01			
CO ₂	0.76	0.49	1.14	1.63	1.63	1.34	1.34	1.16	1.45	0.85	1.38	2.00	2.36	1.45	1.34			
H ₂ O ⁺	1.80	1.18	1.03	1.76	1.19	1.88	0.92	1.18	1.30	1.03	1.55	1.16	0.87	1.01	1.60			
La	4.20	0.49	0.35	0.22	0.27	0.24	0.11	0.10	0.07	0.25	0.12	0.07	0.11	0.10	0.09			
Ce	6.18	1.17	0.74	0.47	0.69	0.47	0.63	0.33	0.13	0.63	0.23	0.13	0.21	0.18	0.18			
Pr	1.14	0.25	0.19	0.06	0.08	<0.05	0.17	0.05	<0.05	0.11	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05			
Nd	4.32	1.24	0.89	0.26	0.30	0.16	1.23	0.27	0.06	0.48	0.10	<0.05	0.16	0.06	0.08			
Sm	0.82	0.40	0.29	0.09	0.07	<0.05	0.51	0.06	<0.05	0.12	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05			
Eu	0.12	0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05			
Gd	0.76	0.44	0.33	0.10	0.06	<0.05	0.50	<0.05	<0.05	0.10	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05			
Tb	0.10	0.06	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	0.08	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05			
Dy	0.51	0.35	0.26	0.10	<0.05	<0.05	0.47	<0.05	<0.05	0.14	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05			
Ho	0.11	0.08	0.05	<0.05	<0.05	<0.05	0.10	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05			
Er	0.44	0.22	0.14	0.06	<0.05	<0.05	0.27	<0.05	<0.05	0.18	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05			
Tm	0.07	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05			
Yb	0.51	0.17	0.12	<0.05	<0.05	<0.05	0.36	<0.05	<0.05	0.42	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05			

(续表1)

元素	大理岩型(μg/g)										蛇纹石型(μg/g)									
	AUS-1 (澳大利亚)	AUS-2 (澳大利亚)	AUS-3 (澳大利亚)	QH-1 (青海)	QH-2 (青海)	RUS-1 (俄罗斯)	RUS-2 (俄罗斯)	RUS-3 (俄罗斯)	CAN-1 (加拿大)	CAN-2 (加拿大)	CAN-3 (加拿大)	NZ-2 (新西兰)	BL-1 (巴基斯坦)	BL-2 (巴基斯坦)	BL-3 (巴基斯坦)					
Lu	0.08	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	0.07	<0.05	<0.05	0.08	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05					
Y	4.17	3.41	2.12	0.68	0.34	0.22	2.69	0.21	0.18	1.30	0.20	0.05	0.20	0.12	0.17					
Cr	10.3	9.44	3.98	2800	2600	1800	53.9	22.9	2000	3400	1500	800	1100	1200	2400					
Ni	10.3	9.06	8.06	1700	1800	1400	970	940	1600	1200	1400	700	1000	1000	1600					
Rb	5.66	2.41	1.51	1.13	43.0	2.02	0.96	1.35	25.7	0.47	15.7	2.18	0.30	0.24	0.33					
Sr	7.67	5.64	5.81	8.81	6.93	4.44	4.28	4.62	11.0	2.61	12.5	5.80	6.71	10.60	10.80					
Ba	47.10	9.57	13.40	8.42	12.70	6.22	3.71	4.33	35.8	10.8	28.6	2.34	6.66	3.21	3.20					
Th	0.73	0.57	0.43	0.07	<0.05	0.09	0.08	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05					
U	0.73	1.22	0.77	0.08	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05					
Pb	8.74	1.42	1.44	3.63	2.48	1.11	0.52	0.80	0.60	0.43	1.25	1.36	0.79	2.21	0.87					
Nb	0.69	0.60	0.49	0.43	0.40	0.12	0.13	0.09	0.08	0.34	0.09	0.18	0.08	0.12	0.15					
Ta	0.09	0.07	0.07	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05					
Zr	4.47	2.98	2.18	0.42	0.26	1.34	0.32	0.38	0.34	2.54	0.42	0.24	0.16	0.34	0.40					
Hf	0.13	0.09	0.06	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	0.09	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05					
Be	8.98	6.41	4.10	2.54	1.62	1.08	0.63	0.67	0.49	0.86	0.52	0.56	0.77	0.85	0.93					
Sc	1.39	1.23	0.99	6.74	6.12	1.69	14.70	1.52	4.17	13.00	3.28	4.01	3.31	4.25	6.86					
V	14.50	6.80	6.73	23.70	24.40	9.81	18.40	11.10	24.60	34.70	20.80	12.40	16.10	28.80	41.50					
Cu	1.10	0.36	0.25	0.17	0.26	0.29	<0.05	0.20	<0.05	0.91	0.28	<0.05	6.85	0.49	0.29					
Zn	63.10	47.6	44.0	105	65.7	122	90.0	109	43.4	51.1	39.5	96.3	32.9	35.3	45.5					
Ga	2.57	1.13	0.87	2.15	3.21	0.18	0.11	0.09	3.79	0.14	2.51	0.58	0.36	0.41	0.66					
Mo	0.06	0.06	0.06	0.17	0.15	0.09	0.06	0.07	0.12	0.14	0.13	0.06	0.18	0.11	0.12					
Cd	<0.05	<0.05	<0.05	0.12	0.12	0.23	0.25	0.28	0.14	<0.05	0.15	0.27	<0.05	<0.05	<0.05					
In	0.12	0.12	0.08	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05					
Cs	0.46	0.15	0.09	0.65	3.19	0.55	0.27	0.33	2.65	0.31	1.71	0.50	<0.05	0.23	0.26					
W	0.32	0.27	0.25	0.17	0.17	0.25	0.14	0.14	0.35	0.20	0.35	0.31	0.20	0.10	0.11					
Tl	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	0.31	<0.05	<0.05	<0.05	0.27	<0.05	0.18	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05					
Bi	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05					

2.4 碧玉的氢氧同位素特征

表 2 中的数据表明,大部分碧玉样品的氢同位素值在一个区间内(−69.763‰至−29.251‰)变化,没有明显的差异,甚至这些碧玉的氢同位素值变化范围和澳大利亚镁质大理岩型软玉(−46.075‰~−42.199‰)接近,与已经报道的其他产地的镁质大理岩的氢同位素值也接近。

俄罗斯碧玉中透闪石的氧同位素值(8.2‰~8.5‰)、加拿大碧玉中透闪石的氧同位素值(9.4‰~12.3‰)、巴基斯坦碧玉中透闪石的氧同位素值(13.0‰~13.4‰),均显著高于原生阿拉玛斯矿床透闪石的氧同位素值(3.20‰~6.10‰)^[4],也高于次生墨玉河矿床透闪石的氧同位素值(0.80‰~7.90‰)^[20]。新西兰碧玉的氧同位素值(4.7‰~8.0‰)相对低于其他地区。整体上来说,我国青海、俄罗斯、加拿大、新西兰、巴基斯坦碧玉的氧同位素值均比澳大利亚大理岩型黑色软玉要高。

表 2 世界各地透闪石的氢氧同位素数据

Table 2 Hydrogen and oxygen isotope data of tremolite in the world deposits

样品编号	矿床产地	δD (‰)	δ ¹⁸ O (‰)	δD _{H₂O} (‰)	
				350~650℃	330℃
QH-1	青海	-56.167	8.6	-34.467	9.09
QH-2	青海	-59.678	8.1	-37.978	8.59
RUS-1	俄罗斯	-52.623	8.3	-30.923	8.79
RUS-2	俄罗斯	-50.828	8.2	-29.128	8.69
RUS-3	俄罗斯	-51.376	8.5	-29.676	8.99
CAN-1	加拿大	-45.247	12.3	-23.547	12.79
CAN-2	加拿大	-60.491	9.5	-38.791	9.99
CAN-3	加拿大	-47.670	9.4	-25.970	9.89
NZ-1	新西兰	-29.251	8.0	-7.551	8.49
NZ-2	新西兰	-69.763	4.7	-48.063	5.19
BL-1	巴基斯坦	-43.337	13.0	-21.637	13.49
BL-2	巴基斯坦	-55.723	13.2	-34.023	13.69
BL-3	巴基斯坦	-53.764	13.4	-32.064	13.89
AUS-2	澳大利亚	-46.075	1.3	-24.375	1.79
AUS-3	澳大利亚	-42.199	1.6	-20.499	2.09

2.5 碧玉成因讨论

2.5.1 碧玉的矿物组成和微量元素特征

碧玉的矿物组成除了透闪石外,还有石墨、铬铁矿、石英、绿泥石等副矿物。大理岩型软玉中的主要副矿物除了透闪石外,还有很多在镁质矽卡岩矿床中较为常见的矿物,如锆石、磷灰石、金红石、榍石、透辉石、石榴石、绿帘石、绿泥石等。说明两种软玉在副矿物组成方面差别很大。其中铬铁矿在碧玉中

属于常见的副矿物,而在镁质大理岩型软玉中几乎没有铬铁矿。

通过电子探针和全岩主量元素分析,碧玉和镁质大理岩型软玉的主要组成均与透闪石的成分类似。在微量元素方面,除了 Cr、Ni 在碧玉中含量远高于镁质大理岩型软玉外(表 3),其他的微量元素和稀土元素含量甚至低于镁质大理岩型软玉。例如,碧玉的稀土元素丰度为 0.2~35.59 μg/g(含量 < 0.05 μg/g 按 0 计算),与大理岩类软玉有关的阿拉玛斯山料的稀土元素丰度为 8.63~11.1 μg/g,和田子料的稀土元素丰度为 36.2~181.99 μg/g。因此,除 Cr、Ni 外的微量元素和主量元素的组成还不能作为区别两种类型软玉的主要手段。

2.5.2 碧玉的成矿流体组成及成矿过程

氢氧同位素测定结果表明,来自世界不同产地的碧玉都有很高的氧同位素值。本次研究的碧玉样品的 δ¹⁸O 值(4.7‰~13.4‰,表 2)高于已报道碧玉的 δ¹⁸O 值(4.5‰~9.6‰,表 3),并且高于已报道的其他大理岩型软玉的 δ¹⁸O 值(−9.9‰~6.2‰^[4-5,12],表 3);氢同位素值(−69.763‰~−29.251‰,表 2)和已报道的碧玉的氢同位素值(−67‰~−33‰)基本上接近,并且与报道的大理岩型软玉的氢同位素值有很多重合(表 3)。以往研究中并没有深入报道碧玉中的成矿流体组成,本次研究根据碧玉的氢氧同位素组成计算出了成矿流体的氢氧同位素组成,并把成矿流体的氢氧同位素值投影到 δD−δ¹⁸O 关系图中(图 2),可以发现碧玉样品的投点主要落在变质水中,而澳大利亚大理岩型软玉样品的投点落在大气降水和岩浆水之间。由此

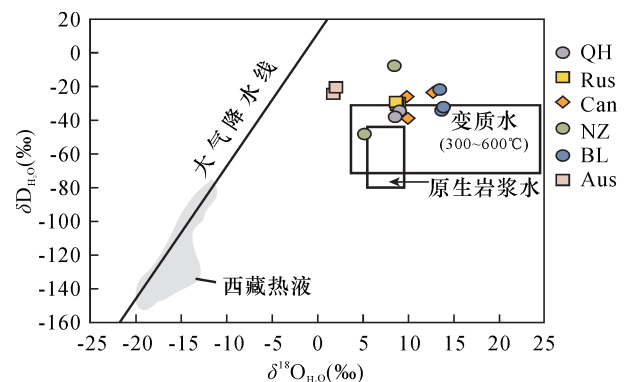


图 2 世界各地碧玉和澳大利亚镁质大理岩型软玉的氢氧同位素值

Fig. 2 O-H isotopic values of serpentinite-related green nephrite samples in the world deposits and dolomite-related nephrite samples from Australia

明确了碧玉的成矿流体中是由大量的变质水组成,这一点与大量已经发表的有关大理岩型软玉中的成矿流体主要由岩浆水、大气降水和镁质大理岩脱出的二氧化碳组成明显不同^[20-22]。

岩相学表明这些碧玉的形成都经历了透闪石多期次的相互交代作用,细粒的透闪石交代早期的粗粒透闪石,最后形成由细粒透闪石组成的碧玉。这种碧玉的形成过程与镁质大理岩型软玉的形成过程基本类似。

2.5.3 碧玉的成因类型

以往对碧玉的成因类型研究并未有太多野外实例验证,有研究认为有接触变质作用或者接触变质和接触交代作用并存。Gil 等^[3]曾对碧玉和镁质大理岩成因的软玉作了总结分析,指出两种软玉在 Cr 和 Ni 含量、氢氧同位素组成两方面都有比较明显的差别(表3),主要原因是与两种软玉的成因、成矿流体和物质来源存在比较大的差异有关。

我国青海、俄罗斯、加拿大、新西兰、巴基斯坦、澳大利亚碧玉全岩主量组分中的 $Fe^{2+}/(Mg + Fe^{2+})$ 值在0.11~0.32之间,均大于0.06,多数在0.20左右。与 Jordanów 软玉一样,都属于蛇纹石型的软玉^[9](图3)。

另外,碧玉全岩微量元素 Cr、Ni 的含量也表明了我国青海、俄罗斯、新西兰、加拿大、巴基斯坦碧玉是蛇纹石型的碧玉(图3)。此次分析的我国青海、俄罗斯、新西兰、加拿大、巴基斯坦样品中的 Cr 含量

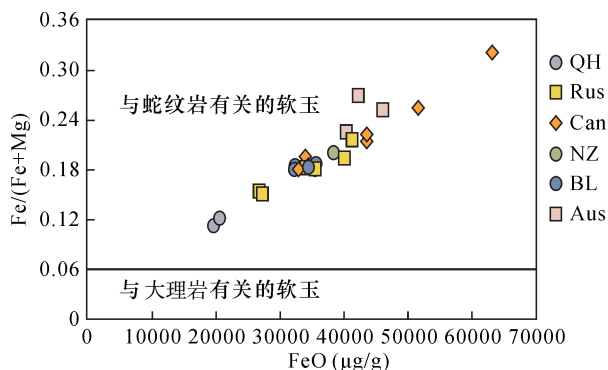


图3 世界各地碧玉全岩化学成分对比
(引自 Siqin 等^[9])

Fig. 3 Comparison of bulk-rock chemical composition in serpentinite-related green nephrite from the world deposits (Modified after Siqin et al^[9])

(22.9~3400 μg/g,表1)与其他蛇纹石型碧玉中的 Cr 含量是一致的,而不同于大理岩型中软玉(Cr 含量 1.9~178.7 μg/g,表3)。全岩分析的 Ni 含量(700~1800 μg/g,表1)与其他蛇纹石型软玉(Ni 含量 958.7~1898 μg/g,表3)也是一致的,远远高于大理岩型软玉(Ni 含量 0.05~470.7 μg/g,表3)。与 Jordanów 软玉一样,通过 Cr-Ni 判别图,大多数样品均落在蛇纹石型碧玉的范围内(图4),部分样品落在蛇纹石型和大理岩型之间的部位。但澳大利亚黑色软玉中的 Cr(3.98~10.3 μg/g,表1)、Ni(8.06~10.3 μg/g,表1)均落在大理岩型碧玉范围内,这与样品的产状一致。

表3 蛇纹石型和大理岩型软玉的元素特征对比

Table 3 Comparison of element characteristics in serpentinite-related nephrites and dolomite-related nephrites

样品	元素	与蛇纹石相关的软玉	与大理岩相关的软玉
透闪石	Cr ₂ O ₃ (%)	0.08~0.36 ^[7] , 0.07~0.43 ^[4] , 0.020~0.127 ^[3] , 0.08~1.65(本文)	0.39~1.14 ^[15] , 0.00~0.07 ^[4] , 0.03~1.18 ^[5] , <0.05~0.09 ^[23]
	NiO (%)	0.08~0.25 ^[7] , 0.08~0.36 ^[4] , 0.14~0.22(本文)	0.00~0.08 ^[4] , <0.05~0.06 ^[23]
透辉石	δ ¹⁸ O (‰)	4.5~5.3 ^[10] , 6.9~9.6 ^[2] , 4.7~13.4(本文)	-9.9~-8.2 ^[2] , 0.5~3.4 ^[3] , 1.1~5.6 ^[4] , 3.2~6.2 ^[5] , 1.3~1.6(本文)
	δD (‰)	-67~-33 ^[10] , -54~-39 ^[2] , -69.763~-29.251(本文)	-114~-105 ^[2] , -124~-56 ^[2] , -72.4~ -55.7 ^[4] , -94.7~-83.0 ^[5] , -113±4.8 ^[11]
全岩	Cr ₂ O ₃ (%)	0.018~0.640 ^[3]	0.00~0.03 ^[5]
	Cr (μg/g)	1220~1890 ^[7] , 900~1113 ^[8] , 1505.3~2812.1 ^[9]	8.95~178.7 ^[5] , 1.9~67.9 ^[9]
	Ni (μg/g)	1199~1484 ^[7] , 1887~1898 ^[8] , 958.7~1304.4 ^[9]	0.05~3.95 ^[5] , 22.2~470.7 ^[9]
	Co (μg/g)	204~207 ^[8] , 42.0~53.0 ^[9]	0.5~9.8 ^[9]
	Fe ²⁺ /(Mg + Fe ²⁺)	>0.060 ^[9] , 0.11~0.32(本文)	<0.060 ^[9]

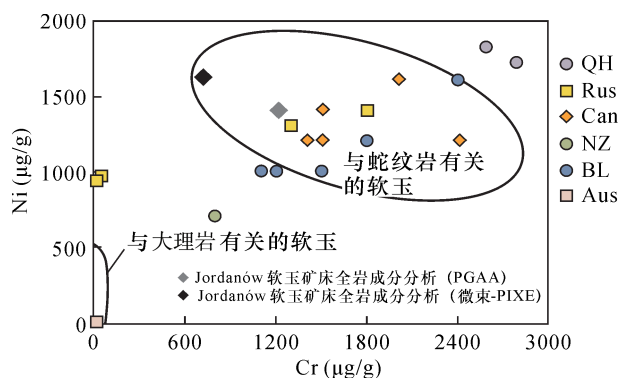


图4 世界各地碧玉矿床全岩 Cr、Ni 判别图

(引自 Adamo 等^[11])

Fig. 4 Cr and Ni discrimination diagram of bulk-rock of serpentinite-related green nephrite in the world deposits (Modified after Adamo, et al^[11])

3 结论

研究表明,碧玉中的主要矿物是透闪石和阳起石、铬铁矿、石墨、黑云母、磷灰石等,作为碧玉的主要矿物组成,细粒透闪石是反复交代粗粒透闪石而形成的。碧玉的次要矿物组成与和田玉中的次要矿物组成如透辉石、绿泥石、方解石、金红石、锆石、锆石、磷灰石、尖晶石、绿帘石、重晶石、阳起石、闪锌矿、磁黄铁矿、氢氧化铁和石墨明显不同。另外,世界范围内主要碧玉的 Cr、Ni 含量均大于 1000 μg/g,而作为与大理岩型有关的软玉由于花岗岩和大理岩中的 Cr、Ni 少,两元素含量大部分小于 50 μg/g。通过碧玉的 Cr、Ni 含量、氧同位素特征、 $Fe^{2+}/(Mg + Fe^{2+})$ 值与大理岩型软玉比较,显示这些参数可以作为主要参考指标,如碧玉中的氧同位素组成明显高于镁质大理岩型软玉。

以往较少运用全岩微量和主量元素分析、稳定同位素测试研究碧玉的各类特征及成因。本次研究应用了多种系统的鉴定和测试方法,基本上解决了碧玉与镁质大理岩型软玉之间的成因差别,并取得了以下认识:碧玉中的次要矿物有石墨和铬铁矿等标志性矿物,与大理岩型软玉的次要矿物组成明显不同;碧玉中的透闪石含有大量的 Cr 元素,这里的透闪石在 C 位含有 Cr 是碧玉出现鲜艳的绿色的主要原因。本次研究还明确了碧玉的成矿流体主要是由变质水组成,与镁质大理岩型软玉的主要成矿流体是岩浆水和大气降水明显不同。即在矿物组成、全岩微量和主量元素组成特征、同位素特征等方面严格区分了碧玉和大理岩型软玉,为进一步鉴定、找矿等工作提供了详实的矿物学和地球化学资料。

4 参考文献

- [1] Harlow G E, Sorensen S S. Jade (nephrite and jadeite) and serpentinite: Metasomatic connections [J]. International Geology Review, 2005, 47: 113 - 146.
- [2] Yui T F, Kwon S T. Origin of a dolomite-related jade deposit at Chuncheon, Korea [J]. Economic Geology, 2002, 97: 593 - 601.
- [3] Gil G, Barnes J D, Boschi C, et al. Origin of serpentinite-related nephrite from Jordanów and adjacent areas (SW Poland) and its comparison with selected nephrite occurrences [J]. Geological Quarterly, 2015, 59 (3): 457 - 472.
- [4] Liu Y, Deng J, Shi G H, et al. Geochemistry and petrology of nephrite from Alamas, Xinjiang, NW China [J]. Asian Earth Sciences, 2011, 42: 440 - 451.
- [5] Liu Y, Deng J, Shi G H, et al. Geochemistry and petrogenesis of placer nephrite from Hetian, Xinjiang [J]. Ore Geology Reviews, 2011, 41: 122 - 132.
- [6] Ling X X, Schmädicke E, Li Q L, et al. Age determination of nephrite by *in-situ* SIMS U-Pb dating syngenetic titanite: A case study of the nephrite deposit from Luanchuan, Henan, China [J]. Lithos, 2015, 220 - 223: 289 - 299.
- [7] Grapes R H, Yun S T. Geochemistry of a New Zealand nephrite weathering rind [J]. New Zealand Journal of Geology and Geophysics, 2010, 53: 413 - 426.
- [8] Kostov R I, Protochristov C, Stoyanov C, et al. Micro-PIXE geochemical fingerprinting of nephrite Neolithic artifacts from Southwest Bulgaria [J]. Geoarchaeology: An International Journal, 2012, 27: 457 - 469.
- [9] Siqin B, Qian R, Zhuo S, et al. Glow discharge mass spectrometry studies on nephrite minerals formed by different metallogenic mechanisms and geological environments [J]. International Journal of Mass Spectrometry, 2012, 309: 206 - 211.
- [10] Yui T F, Yeh H W, Wang L C. Stable isotope studies of nephrite deposits from Fengtien, Taiwan [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1988, 52: 593 - 602.
- [11] Adamo I, Bocchio R. Nephrite jade from Val Malenco, Italy: Review and update [J]. Gems & Gemology, 2013, 49: 98 - 106.
- [12] Simandl G J, Riveros C P, Schiarizza P. Nephrite (jade) deposits, Mount Ogden area, Central British Columbia (NTS 093N 13W) [R]. British Columbia Geology Survey, 1999: 339 - 347.
- [13] Makepeace K, Simandl G J. Jade (nephrite) in British Columbia, Canada [R]. Program and Extended Abstracts for 37th Forum on the Geology of Industrial Minerals,

- 2001;209–210.
- [14] Łapot W. Peculiar nephrite from the East Saian Mts (Siberia) [J]. *Mineralogia Polonica*, 2004, 35; 49–58.
- [15] Liu Y, Deng J, Shi G H, et al. Chemical zone of nephrite in Almas, Xinjiang, China [J]. *Resource Geology*, 2010, 60; 249–259.
- [16] Aitchison J C, Ireland T R, Blake Jr M C, et al. 530Ma zircon age for ophiolite from the New England orogen; Oldest rocks known from Eastern Australia [J]. *Geology*, 1992, 20; 125–128.
- [17] Gunia P. Nephrite from South-Western Poland as potential raw material of the European Neolithic artefacts [J]. *Krystalinikum*, 2000, 26; 167–171.
- [18] Clayton R N, Mayeda T K. The use of bromine penta fluoride in the extraction of oxygen from oxides and silicates for isotopic analysis [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1963, 27; 43–52.
- [19] Friedman I. Deuterium content of natural waters and other substances [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1953, 4; 89–103.
- [20] Liu Y, Zhang R Q, Abuduwayiti M, et al. SHRIMP U-Pb zircon ages, mineral compositions and geochemistry of placer nephrite in the Yurungkash and Karakash River deposits, West Kunlun, Xinjiang, Northwest China: Implication for a magnesium skarn [J]. *Ore Geology Reviews*, 2016, 72; 699–727.
- [21] Liu Y, Zhang R Q, Zhang Z Y, et al. Mineral inclusions and SHRIMP U-Pb dating of zircons from the Alamas nephrite and granodiorite: Implications for the genesis of a magnesian skarn deposit [J]. *Lithos*, 2015, 212–215; 128–144.
- [22] Taylor Jr H P. Oxygen and hydrogen isotope relationships in hydro-thermal mineral deposits [A]. Barnes H L. *Geochemistry of Hydro-thermal Ore Deposits* (3rd ed.) [C]. Wiley-Interscience, New York, 1997; 229–302.
- [23] Ling X, Schmädicke E, Wu R, et al. Composition and distinction of white nephrite from Asian deposits [J]. *Journal of Mineralogy and Geochemistry*, 2013, 190(1); 49–65.

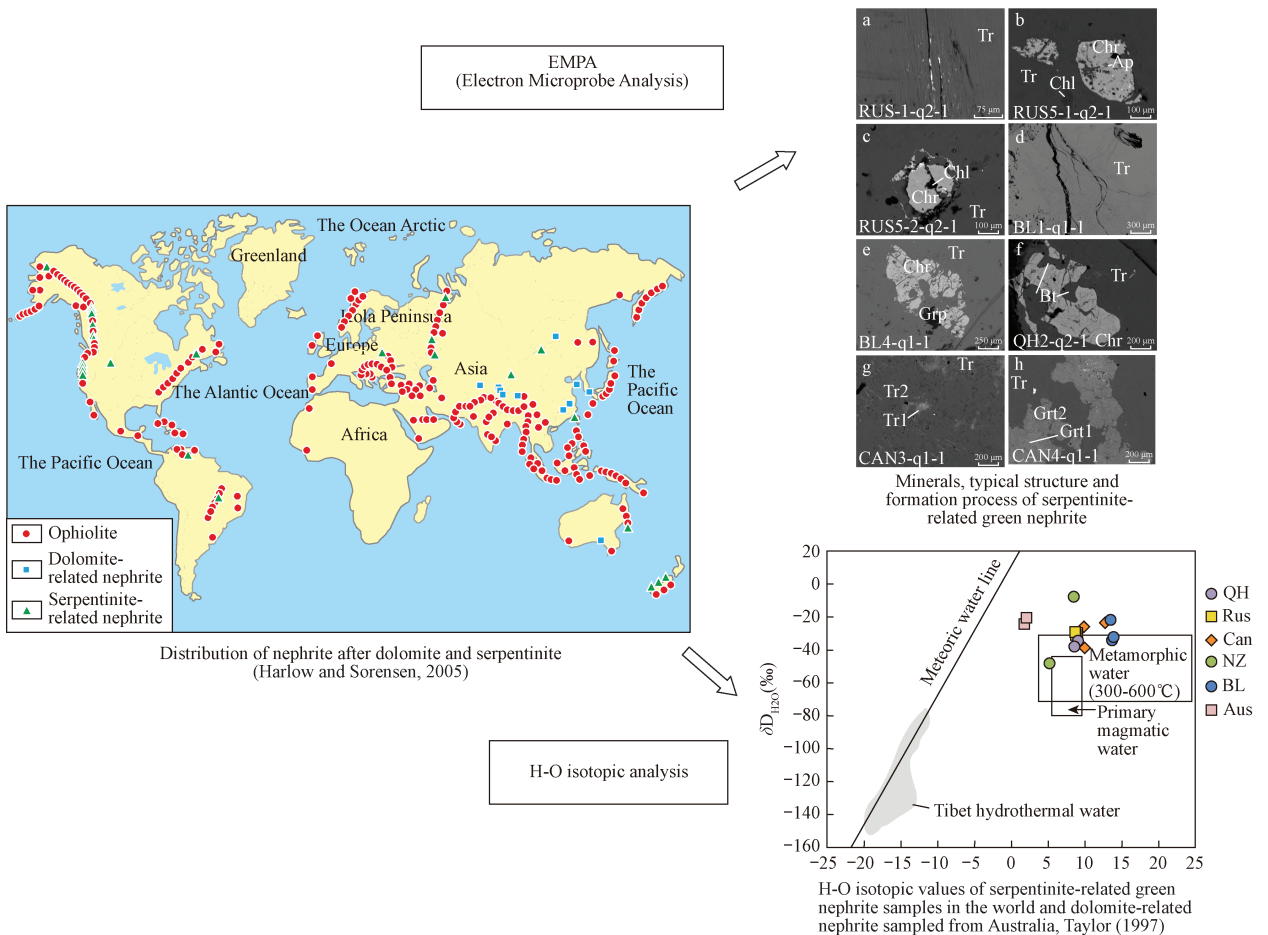
Mineralogical Characteristics and Genesis of Green Nephrite from the World

LIU Xi-feng¹, ZHANG Hong-qing², LIU Yan^{3*}, ZHANG Yong⁴, LI Zi-jing³, ZHANG Jin-hong⁵, ZHENG Fen²

1. Guangzhou College of South China University of Technology, Guangzhou 510800, China;
2. School of Gemology, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China;
3. Institute of Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China;
4. National Gems & Jewelry Technology Administrative Center, Ministry of Natural Resources, Beijing 100013, China;
5. Hui Yu Tang International Jade Culture Museum, Zhaoqing 526200, China)

HIGHLIGHTS

- (1) Global representative serpentinite-related green nephrite samples were selected for comprehensive analysis.
- (2) In addition to analyzing the chemical and mineral composition of serpentinite-related green nephrite, hydrogen and oxygen isotopes were also determined.
- (3) The geochemical characteristics of serpentinite-related green nephrite are related to the composition of mantle materials and metamorphic fluids.



ABSTRACT

BACKGROUND: In previous studies, due to the limited samples with specific origins and limited methods for measurement, the genesis of serpentinite-related green nephrite and its relationship with dolomite-related nephrite were unclear.

OBJECTIVES: To understand the genesis of serpentinite-related green nephrite.

METHODS: Green serpentinite-related nephrite deposits have been collected from Qinghai province in China, Russia, Canada, Australia, New Zealand and Pakistan for systematic analysis. X-ray Diffraction (XRD), Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS), Electron Microprobe Analysis (EMPA), X-ray Fluorescence Spectrometry (XRF) and Stable Isotope Mass Spectrometry were employed.

RESULTS: ① Serpentinite-related green nephrite is mainly composed of tremolite with minor quartz, talc, biotite, chromite, chlorite, and garnet. ② O-H isotopic values of samples ($\delta D = -69.763\text{‰} - -29.251\text{‰}$, $\delta^{18}O = 4.7\text{‰} - 13.4\text{‰}$) indicate that the ore-forming fluids are mainly metamorphic water. ③ whole-rock major elements of $Fe^{2+}/(Mg + Fe^{2+})$ values range from 0.11 to 0.32. The contents of Cr range from 22.9 to 3400 $\mu\text{g/g}$, whereas Ni ranges from 700 to 1800 $\mu\text{g/g}$. All of these geochemical characteristics indicate the input of the mantle material in the formation of serpentinite-related nephrite.

CONCLUSIONS: Geochemical characteristics of serpentinite-related and dolomite-related nephrite are different, which are related to the geological environment. For example, the composition of dolomite-related nephrite is controlled by the granite and dolomite marble, whereas the composition of serpentinite-related green nephrite is related to the mantle material and metamorphic fluids.

KEY WORDS: serpentinite-related green nephrite; geochemistry; nephrite; genesis