

新疆和田喀拉喀什河青玉的组成及成因

文芷桀¹, 买托乎提·阿不都瓦衣提², 鲁 锋³

(1. 北京大学 地球与空间科学学院, 北京 100871; 2. 新疆和田地区质量与技术监督局, 新疆 和田 848000; 3. 周口市环境监测站, 河南 周口 466000)

摘要:和田玉仔料主要分布在玉龙喀什河和喀拉喀什河河床上,历史上这两条河流分别产出了高品质的白玉、青玉和墨玉。在以往的研究中,白玉的矿物学、谱学、考古学研究较多,墨玉也有过相关研究,而青玉研究非常少。本次研究采用电子探针(EMPA)对青玉样品进行测试分析。青玉样品含有少量的Cr和Ni元素($Cr_2O_3 = 0.00 \sim 0.06\%$, $NiO = 0.00 \sim 0.09\%$),与大理岩有关的软玉中Cr、Ni含量一致,而与蛇纹石有关的软玉($Cr_2O_3 = 0.07\% \sim 0.43\%$, $NiO = 0.08\% \sim 0.36\%$)相比明显不同。青玉中的副矿物有锆石、金红石、榍石、磷灰石,显示了岩浆来源的特征。根据岩相学研究,青玉中的主要矿物交代有 $Di \rightarrow Dol$, $Tr \rightarrow Di$, $Tr \rightarrow Tr$, $Chl \rightarrow Tr$ 。次生矿床中青玉中透闪石的包裹体均一温度在 $200 \sim 400^\circ C$ 范围内,将在不同温度的成矿流体稳定同位素测试分析数据($\delta D = -39.4\% \sim -97.1\%$, 对应的 $\delta^{18}O = 0.8\% \sim 5.4\%$, $\delta^{18}O_{H_2O} = 1.3\% \sim 7.5\%$ ($330^\circ C$), $1.9\% \sim 8.1\%$ ($390^\circ C$), $2.3\% \sim 8.5\%$ ($450^\circ C$))与世界上其他类型的软玉矿床进行了对比,发现氢氧同位素特征与已有的大理岩型软玉一致,而其他蛇纹石型软玉矿床差别较大。通过以上研究,认为这些青玉是通过岩浆岩与大理岩的接触交代形成的,成矿流体主要由岩浆热液和大气降水组成。

关键词:青玉 地球化学 和田 新疆

中图分类号: P619.28⁺3; P578.955

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2014)S0-0019-09

Composition and genesis of green nephrites from the Karakax River in Hetian, Xinjiang

WEN Zi-shen¹, Maituohuti Abuduwayiti² and LU Feng³

(1. School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China; 2. Hetian Bureau of Quality and Technical Supervision, Hetian 848000, China; 3. Zhoukou Environmental Monitoring Station, Zhoukou 466000, China)

Abstract: The Yurungkax River and Karakax River (White Jade and Black Jade) are two main placer nephrite sites located in Hetian, Xinjiang. They are well known historically for their valuable white, green and black nephrite, respectively, with a long history of use in the world. In this study, electron microprobe (EPMA) analysis was used to study green nephrite samples. The result shows that low Cr and Ni ($Cr_2O_3 = 0.00$ to 0.06% and $NiO = 0.00$ to 0.09% , respectively) are constant in these samples, consistent with the content of the marble-type nephrite but different from the content of serpentinite-related nephrite ($Cr_2O_3 = 0.07\%$ to 0.43% and $NiO = 0.08\%$ to 0.36%). The accessory minerals in green nephrite include zircon, rutile, titanite and apatite which indicate the magmatic origin. According to petrographic study, several processes have been found in green nephrite: $Di \rightarrow Dol$, $Tr \rightarrow Di$, $Tr \rightarrow Tr$, $Chl \rightarrow Tr$. The homogenization temperatures for the inclusions in tremolite in green nephrite range from 200 to $400^\circ C$. Test data of the stable isotopes of the ore-forming fluid acquired at different temperatures show that the H and O isotopic values of green nephrite from the

收稿日期: 2013-11-26; 修订日期: 2013-12-22

作者简介: 文芷桀(1985-), 女, 在读硕士, 矿物学、岩石学、矿床学专业, E-mail: wj-zishen@hotmail.com.

secondary deposit fall in the value range of existing marble-type nephrite, but are remarkably different from values of other serpentine-type nephrite deposits, as evidenced by a comparison with other types of nephrite deposits in the world. The results obtained by the authors show that green nephrite from secondary deposits was formed by contact metasomatism between magmatic rocks and marble, and that the ore-forming fluid was derived from magmatic hydrothermal fluid and precipitation.

Key words: green nephrite; geochemistry; Hetian; Xinjiang

世界上重要的软玉矿床分布于中国新疆和田、俄罗斯、韩国、加拿大、澳洲、新西兰、波兰、美国。我国新疆和田玉有着悠久的历史文化和优质品质而在世界历史文化和软玉研究中占有重要位置。目前,研究较多的为与蛇纹石有关的软玉矿床 (Coleman, 1966; Leaming, 1978; Tan *et al.*, 1978; Yui *et al.*, 1988; Prokhor, 1991; Cooper, 1995), 对于镁质大理岩型成因的软玉的岩相学和成因的研究相对较少。目前,国外对中国白玉及其古玉的研究热度始终不减,样品主要来自于西方各大博物馆,虽然大部分优质和考古价值较高的软玉被认为来自于中国新疆和田,但是这些研究样品缺乏明确产地信息和确凿的来源。

目前世界软玉产量并不高,在上世纪 70 年代,年均产量 780 吨 (Flint and Dubowski, 1990), 和田地区玉龙喀什河和喀拉喀什河 (图 1) 所产出的籽料白玉、青玉和墨玉产量每年约 50 吨 (唐延龄等,

1994), 并且拥有高质量和悠久的历史 (3 400 ~ 2 250 BC)。

和田白玉河和墨玉河的次生软玉矿床的原生矿床曾被认为是接触交代成因 (唐延龄等, 1994; Harlow and Sorensen, 2005), 但是没有直接的地质证据。本次研究提供了系统的青玉矿物学、岩相学、氢氧同位素等资料, 以研究青玉的形成过程及成矿流体组成。

1 地质产状

和田软玉矿带沿昆仑山起塔什库尔干, 东至且未成矿带断续达 1 500 km, 玉石矿点有 20 多个, 是世界重要的软玉矿带。这条矿带不仅分布着众多的原生软玉矿床, 其中和田-于田地区还分布着世界著名的玉龙喀什河 (白玉河) 和喀拉喀什河 (墨玉河) 两条大量出产优质软玉的次生软玉矿床。由于原生

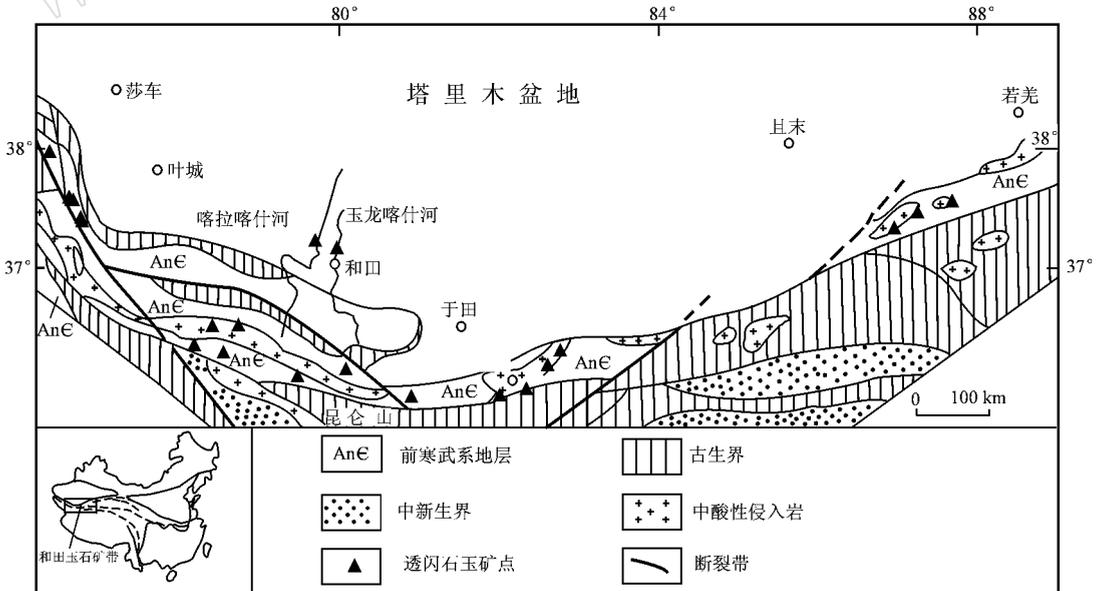


图 1 和田区域沿昆仑山分布的莎车-叶城、和田-于田和若羌-且末 3 个矿带示意图 (据唐延龄等, 1994 修改)

Fig. 1 Geological sketch map showing three main primary nephrite deposit belts along the Kunlun Mountains in the Hetian nephrite deposit: Shache-Yecheng, Hetian-Yutian, Ruoqiang-Qiemo (modified after Tang Yanling *et al.*, 1994)

矿床和这些沉积次生的软玉矿床缺乏地理上的连接性,使得研究这些次生的软玉矿床的来源和成因更有吸引力。

2 测试方法

选用采自墨玉河次生矿床的青玉样品 MYH1、MYH2、MYH4、MYH6、MYH21、MYH50、MYH51

来进行测试。部分样品外观见图 2。

矿物的化学成分在中国科学院地质地球物理研究所采用 CAMECA-SX-51 型电子探针技术进行分析(EMPA)。分析采用 15 kV 电压和 12 nA 电流。标样有合成和天然的硬玉、铬铁矿、镁铝榴石、角闪石、钾长石和单斜辉石。矿物化学式计算采用 MIN-PET 2.0 软件(Richard, pers. comm., 1988-1994)通过电子平衡重新计算。



图 2 墨玉河次生矿床青玉样品

Fig. 2 Photographs of green nephrite from Karakax jade river

对次生矿床和田玉的氧同位素和其包裹体中的氢同位素进行测定,测试过程在中国科学院地质与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 BrF_5 进行反应释放出来(Clayton and Mayeda, 1963)并通过一个有铂金层的碳棒转化成 CO_2 。氧同位素通过 MAT-252 质谱进行测定。包裹体中的氢同位素通过在电热感应炉里对样品加热至 $1\ 000^\circ\text{C}$ 释放出来。样品表面气体通过在 120°C 真空加热 3 h 去除。水通过加热至 410°C 的锌粉转换成氢(Friedman, 1953),采用 MAT-252 质谱对样品进行氢同位素测试。

3 结果

3.1 青玉的矿物组成及其化学成分

青玉主要由透闪石组成(表 1),7 个和田玉样品的透闪石含量都在 95% 以上,副矿物有锆石、金红石、榍石、磷灰石,本次研究还发现有少量原位绿帘石、磷灰石(图 3a、3c)、榍石(图 3a、3b、3c)、锆石(图 3b)、金红石(图 3b)、透辉石(图 3f、表 2)等。所有样品的化学成分组成显示出大理岩型软玉成因的特征, Cr_2O_3 和 NiO ($\text{Cr}_2\text{O}_3 = 0.00 \sim 0.06\%$, $\text{NiO} = 0.00 \sim 0.09\%$)含量与大理岩成因的中国古玉相似,

而与蛇纹石成因的透闪石组成 ($\text{Cr}_2\text{O}_3 = 0.07\% \sim 0.43\%$, $\text{NiO} = 0.08\% \sim 0.36\%$) (Douglas, 1996, 2003; Wilkins *et al.*, 2003) 相差较大。

3.2 青玉中的矿物交代

在镜下观察和 BSE 图像中, 出现了碳酸盐、透闪石、绿帘石、透辉石等矿物的残余。在图 3d 中, 出现

表 2 墨玉河中青玉样品的残余辉石化学成分分析 (EMPA)

$\omega_B/\%$

Table 2 Chemical composition of Diopside in green nephrite from Karakax River, Hetian

样号	MYH 51-1	MYH 51-2	MYH 51-3	MYH 51-4	MYH 51-5	MYH 51-6	MYH 51-7	MYH 51-8
SiO ₂	52.77	53.73	53.71	53.45	54.52	53.05	53.74	52.93
TiO ₂	0.03	0.04	0.10	0.03	0.03	0.03	0.01	0.02
Al ₂ O ₃	1.42	3.26	3.65	2.36	2.54	3.62	2.94	2.56
FeO	3.03	1.15	1.42	1.89	2.03	1.63	1.58	1.87
Cr ₂ O ₃	0.03	0.02	0.00	0.02	0.00	0.00	0.03	0.02
MnO	0.42	0.17	0.11	0.15	0.18	0.03	0.11	0.20
NiO	0.03	0.07	0.00	0.00	0.01	0.00	0.05	0.03
MgO	14.82	15.68	15.54	15.51	15.57	15.37	15.36	15.37
CaO	25.07	24.74	24.60	25.08	24.93	24.27	24.77	24.95
Na ₂ O	0.16	0.24	0.22	0.23	0.18	0.28	0.26	0.29
K ₂ O	0.01	0.01	0.02	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00
TSi	1.98	1.97	1.97	1.97	1.99	1.96	1.98	1.96
TAl	0.02	0.03	0.04	0.03	0.01	0.04	0.02	0.04
M1Al	0.04	0.11	0.12	0.08	0.10	0.12	0.11	0.07
M1Ti	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
M1Fe2	0.10	0.03	0.03	0.06	0.06	0.03	0.05	0.06
M1Cr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
M1Mg	0.83	0.86	0.85	0.85	0.85	0.85	0.84	0.85
M1Ni	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
M2Fe2	0.00	0.01	0.02	0.00	0.01	0.02	0.00	0.00
M2Mn	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01
M2Ca	1.01	0.97	0.96	0.99	0.97	0.96	0.98	0.99
M2Na	0.01	0.02	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02	0.02
M2K	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Sumcat	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
Ca	51.81	51.99	51.88	51.98	51.59	51.69	52.19	52.03
Mg	42.62	45.85	45.60	44.72	44.83	45.55	45.03	44.60
Fe2Mn	5.57	2.17	2.52	3.30	3.57	2.76	2.78	3.37
JD1	0.62	0.93	0.88	0.86	0.70	1.07	0.98	1.09
CFTS1	0.05	0.03	0.00	0.03	0.00	0.00	0.05	0.03
CTTS1	0.04	0.06	0.15	0.04	0.04	0.04	0.02	0.03
CATS1	1.06	1.58	1.73	1.41	0.57	2.01	1.11	1.98
WO1	50.70	49.98	49.64	50.17	50.77	49.12	50.60	49.60
EN1	42.64	45.55	45.28	44.45	44.65	45.08	44.67	44.26
FS1	4.89	1.87	2.32	3.04	3.27	2.68	2.58	3.02
Q	1.93	1.86	1.86	1.90	1.88	1.86	1.87	1.90
J	0.02	0.03	0.03	0.03	0.03	0.04	0.04	0.04
WO	1.81	51.99	51.88	51.98	51.59	51.69	52.19	52.03
EN	42.62	45.85	45.60	44.72	44.83	45.55	45.03	44.60
FS	5.57	2.17	2.52	3.30	3.57	2.76	2.78	3.37
WEF	98.82	98.21	98.35	98.30	98.67	97.89	98.06	97.86
JD	1.18	1.79	1.65	1.70	1.33	2.11	1.94	2.14

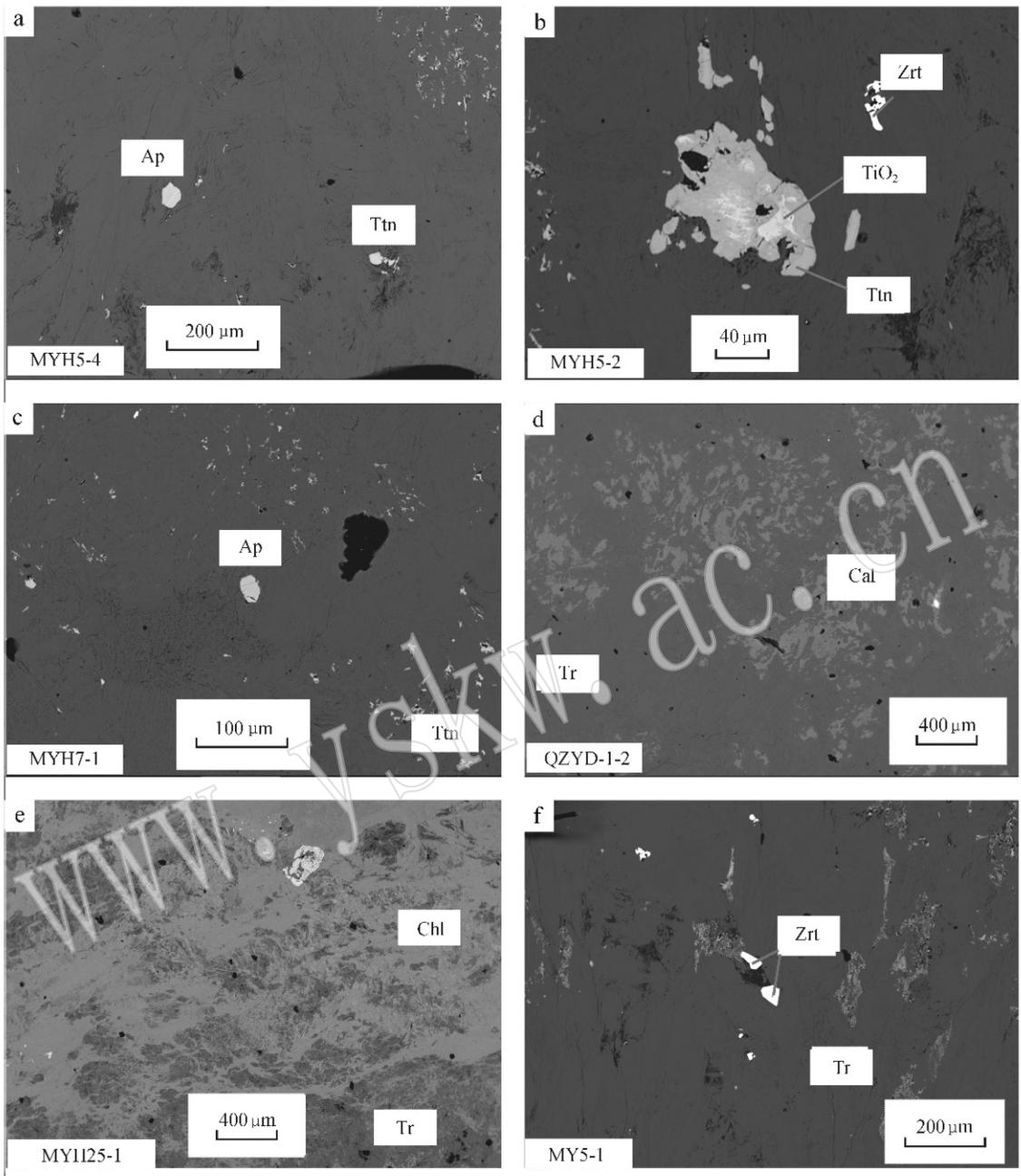


图 3 墨玉河中青玉样品的各种矿物组成及其形成过程

Fig. 3 The composition and formation process of mineral of green nephrites from Karakax jade river

了方解石矿物被透闪石交代后出现的孤立的团块；透闪石集合体被绿泥石沿裂隙交代(图 3e)；巨大的透辉石单晶体被透闪石沿矿物裂隙和节理交代，而透辉石保留了矿物晶体形态和部分残余。在研究中也发现了粗粒和细粒透闪石之间的互相交代现象，反映成玉过程是一个多期次流体活动的过程。根据矿物成分特征和 BSE 图像特征，得出主要的矿物交代过程如下：透辉石交代大理岩(Di→Dol)，透闪石

交代透辉石($\text{Tr} \rightarrow \text{Di}$)，绿泥石交代透闪石($\text{Chl} \rightarrow \text{Tr}$)。

3.3 成矿流体来源

稳定同位素已经成为在研究矿床中一个不可或缺的内容。通过测定 H、O、C 和 S 等稳定同位素能够提供不同来源成矿温度、成矿流体和矿物沉淀物理化学条件等方面的信息。透闪石的氢氧同位素组成能提供矿物形成温度和形成环境的信息。前人还

没有对墨玉河次生矿和田玉进行过氢氧同位素研究, 本文对其进行了测试, 并结合前人的研究成果来探讨和田玉次生矿床的成因。透闪石的氢氧同位素分析结果见表 3。

透闪石和水之间的氢同位素分馏关系式为 $10^3 \ln \alpha = -21.7$, 根据这个公式和表 3 中的透闪石 δD 数值, 根据增量法(郑永飞等, 2000)计算出透闪石和水之间的氧同位素分馏方程式为: $10^3 \ln \alpha = -3.95 \times 10^6 \times T^{-2} - 8.28 \times 10^3 \times T^{-1} + 2.38$, 进而求出与透闪石处于平衡状态的成矿溶液的氧同位素以及在 330、390℃ 和本文估计的变质峰值期的温度 450℃ 时, 与透闪石处于平衡状态的成矿溶液的氧同位素 $\delta^{18}O$ 值, 结果见表 3。把透闪石玉的成矿溶液的氢、氧同位素值投影到 $\delta D - \delta^{18}O$ 关系图中, 可以得到图

4。图 4a 显示软玉成矿热液向大气降水演化, 图 4b 是墨玉河次生矿床青玉与世界其他地区软玉的氢氧同位素对比。

表 3 软玉次生矿床青玉透闪石氢氧同位素分析结果 ‰

Table 3 Hydrogen and Oxygen analyses of tremolite in samples

样品	δD	$\delta^{18}O$	σ	$\delta^{18}O_{H_2O}$		
				330℃	390℃	450℃
MYH1	-97.1	0.8	0.01	1.3	1.9	2.3
MYH2	-92.5	7.0	0.007	7.5	8.1	8.5
MYH4	-79.6	2.7	0.005	3.2	3.9	4.2
MYH6	-62.6	5.0	0.007	5.5	6.2	6.6
MYH21	-39.4	5.4	0.008	5.9	6.6	7.0
MYH50	-85.2	4.9	0.004	5.4	6.0	6.4

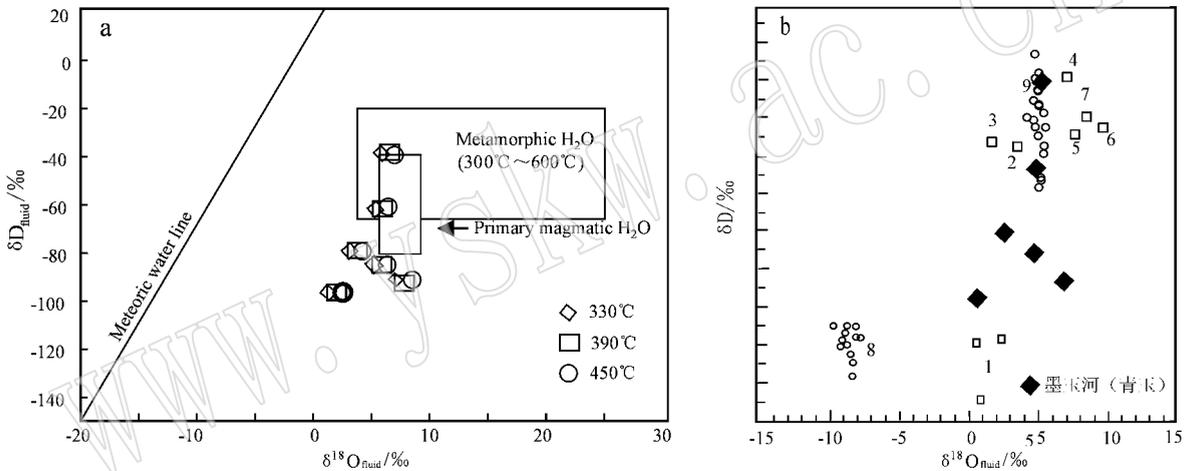


图 4 和田墨玉河次生矿青玉的 $\delta D - \delta^{18}O$ 图解(1~9 其他数据来自 Yui and Kwon, 2002)

Fig. 4 H and O isotopic diagram of green nephrites from Karakax jade river, Hetian (1~9 data from Yui and Kwon, 2002)

成矿流体中 δD 值为 $-39.4\text{‰} \sim -97.1\text{‰}$, 对应的 $\delta^{18}O$ 为 $0.8\text{‰} \sim 5.4\text{‰}$ 。这些氢和氧同位素的数值在岩浆水值附近 ($\delta D = -80\text{‰} \sim -40\text{‰}$, $\delta^{18}O_{H_2O} = 0.79\text{‰} \sim 7.89\text{‰}$) (Ohmoto, 1986; Sheppard *et al.*, 1986)。然而, 最后形成次生矿床青玉的成矿流体肯定与初始的形成流体不同, 主要是由于形成大理岩型软玉矿床的成矿流体可能有多种来源 (Yui and Kwon, 2002)。和田原生矿床主要与花岗岩类的岩石有关, 岩浆水可能是一个主要的流体来源。由于次生矿床缺少成矿围岩和其他地质数据, 因此不能够定量和预测可能的成矿流体来源。

与世界上其他软玉矿床相比(图 4b) (Yui and Kwon, 2002), 例如与大理岩型软玉相比, 如 Turkestar (中国昆仑山)、Wyoming (美国)、Cowell

(澳大利亚), 墨玉河中样品的氢氧同位素值也与以上矿床的数据相接近。即便如此, 它们在成因上可能也有很多不同。根据以前 Yui 等 (1988)、Yui 和 Kwon (2002) 的研究, 即便有相似的氢和氧数值的软玉样品, 它们的成因也不一定一样。

4 结论

经电子探针成分分析和和田墨玉河中的青玉, 主要是由透闪石组成, 含有绿帘石、磷灰石、楣石、锆石、金红石、透辉石等。所有样品的化学成分组成显示出大理岩型软玉成因的特征。次生软玉矿床中的青玉地球化学特征与和田地区原生软玉矿床的地球化学特征相似。

矿物成分特征和 BSE 图像特征,反映了成玉过程是一个多期次流体活动的过程,主要的矿物交代过程如下:透辉石交代大理岩(Di→Dol),透闪石交代透辉石(Tr→Di),绿泥石交代透闪石(Chl→Tr)。

不同温度的成矿流体稳定同位素测试分析数据显示,样品氢氧同位素数值与已有的大理岩型软玉的测试数据特征一致,认为这些青玉是通过岩浆岩与大理岩的接触交代形成的,成矿流体主要由岩浆热液和大气降水组成。

References

- Clayton R N and Mayeda T K. 1963. The use of bromine pentafluoride in the extraction of oxygen from oxides and silicates for isotopic analysis[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 27: 43~52.
- Coleman R G. 1966. New Zealand serpentinite and associated metasomatic rocks[J]. *Bulletin New Zealand Geological Survey*, 76: 102.
- Cooper A F. 1995. Nephrite and metagabbro in the Haast Schist at Muddy Creek, Northwest Otago, New Zealand[J]. *New Zealand Journal of Geology and Geophysics*, 38: 325~332.
- Douglas J G. 1996. The study of Chinese archaic jades using non-destructive X-ray fluorescence spectroscopy[J]. *Acta Geologica Taiwanica*, 32: 43~54.
- Douglas J G. 2003. Exploring issues of geological source for jade worked by ancient Chinese cultures with the aid of X-ray fluorescence[A]. Jett P. *Scientific Study in the Field of Asian Art*[C]. London: Archetype Publications Ltd, 192~199.
- Flint D J and Dubowski E A. 1990. Cowell nephrite jade deposits[A]. Hughes F E. *Geology of the Mineral Deposits of Australia and Papua New Guinea*[C]. Vol. 2. Melbourne: Australia, Institute of Mineralogy and Metallurgy, 14: 1 059~1 062.
- Friedman I. 1953. Deuterium content of natural waters and other substances[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 4: 89~103.
- Harlow G E and Sorensen S S. 2005. Jade (nephrite and jadeitite) and serpentinite: Metasomatic connections[J]. *International Geology Review*, 47: 113~146.
- Learning S F. 1978. Jade in Canada[M]. Geological Survey of Canada Papers 78-19, 1~59.
- Ohmoto H. 1986. Stable isotope geochemistry of ore deposits[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 16: 491~559.
- Prokhor S A. 1991. The genesis of nephrite and emplacement of the nephrite-bearing ultramafic complexes of East Sayan[J]. *International Geology Review*, 33: 290~300.
- Sheppard S M F. 1986. Characterisation and isotopic variations in natural waters[A]. Valley J W, Taylor H P and O'Neil J R. *Stable Isotopes in High Temperature Geological Processes*[C]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 16: 165~183.
- Tan L P, Lee C W, Chen C C, *et al.* 1978. A mineralogical study of the Fengtian nephrite deposits of Hualien, Taiwan[J]. *National Science Council Special Publication*, 1: 81.
- Tang Yanling, Chen Baozhang and Jiang Renhua. 1994. Chinese Hetian nephrite Xinjiang[M]. Xinjiang People's Publishing House, 103~206(in Chinese).
- Wilkins C J, Tennant W C, Williamson B E, *et al.* 2003. Spectroscopic and related evidence on the coloring and constitution of New Zealand jade[J]. *American Mineralogist*, 88: 1 336~1 344.
- Yui T F, Yeh H W and Lee C W. 1988. Stable isotope studies of nephrite deposits from Fengtian, Taiwan[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52: 593~602.
- Yui T F and Kwon S T. 2002. Origin of a dolomite-related jade deposit at Chuncheon, Korea[J]. *Economic Geology*, 97: 593~601.
- Zheng Yongfei, Xu Baolong and Zhou Gentao. 2000. Geochemical studies of Stable isotopes in minerals[J]. *Earth Science Frontiers*, 7(2): 301~303(in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 唐延龄, 陈葆章, 蒋壬华. 1994. 中国和阆玉[M]. 乌鲁木齐: 新疆人民出版社.
- 郑永飞, 徐宝龙, 周根陶. 2000. 矿物稳定同位素地球化学研究[J]. *地学前缘*, 7(2):301~303.