

辽宁岫岩透闪石质河磨老玉中石墨的成因及其指示意义*

张跃峰¹, 丘志力¹, 彭淑仪¹, 钟友萍¹, 李榴芬¹, 吴沫²

(1. 中山大学地球科学与地质工程学院//广东省地质过程与矿产资源探查重点实验室, 广东 广州 510275;
2. 广东省博物馆, 广东 广州 510623)

摘要: 石墨常出现在岩浆作用、变质作用及热液蚀变交代作用过程中, 是成岩成矿物理化学条件的指示性矿物。辽宁岫岩透闪石质玉、特别是其中河磨老玉(子料)中常常含有大量的石墨, 目前, 对这些石墨形成条件及其与闪石质玉石成因联系知之甚少。通过显微岩相学、拉曼光谱和 X 射线单晶衍射等分析, 探讨了辽宁岫岩河磨老玉中石墨与透闪石质玉的成因联系。河磨老玉中的石墨呈条带状、星点状和云雾状 3 种分布形态, 计算获得的石墨化度值在 0.562 ~ 0.644 之间, 菱面体多形含量变化在 19.52% ~ 23.00%, 温度范围为 454 ~ 623 °C, 与角闪岩相变质峰期温度基本一致, 明显高于前人获得的透闪石质玉的形成温度范围。结果显示, 河磨老玉中的石墨与闪石质玉石是不同地质作用产物。结合野外地质产状, 推测河磨老玉中的石墨形成早于闪石质玉石, 是区域变质作用形成的变质残余矿物。透闪石质河磨老玉石墨的特征暗示辽河群含石墨方解石大理岩、含石墨的透闪变粒岩、透闪岩大理岩可能是河磨老玉主要的原岩, 而透闪石玉是多期次/阶段成矿作用产物。

关键词: 石墨; 透闪石质玉; 成生联系; 变质温度; 辽宁岫岩

中图分类号: P619.25; P619.28 **文献标志码:** A **文章编号:** 0529-6579(2015)02-0118-09

The Genesis of Graphites in Xiuyan Gravel Nephrite Jades and Its Constraint on Their Host Nephrite Jade Rocks

ZHANG Yuefeng¹, QIU Zhili¹, PENG Shuyi¹, ZHONG Youping¹, LI Liufen¹, WU Mo²

(1. School of Earth Science and Geological Engineering // Guangdong Provincial Key Lab of Geological Processes and Mineral Resource Survey, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China;
2. Guangdong Provincial Museum, Guangzhou 510623, China)

Abstract: Graphites are widely generated in geological processes of magmatism, metamorphism and hydrothermal alteration & metasomatism, and considered to be an indicative mineral for these geological processes. Xiuyan nephrite jades (locally named *Laoyu*), especially gravel nephrite jades, in Liaoning province, commonly contain graphite as internal enclaves. The study of these graphites will contribute to understand the formation of their host nephrite jades and the relationship between graphite enclaves and their host nephrite jades. In this paper, microscopic observation, Raman spectra and X-ray single-crystal diffraction are used to study graphites in host nephrite jades from Xiuyan, Liaoning, and the genetic relationship between graphites and their host nephrite jades. The results show that crystalline graphites commonly occurred in three clustered patterns of stripped, star-like and nebulous, in their host nephrite jades, and contained 19.52% ~ 23.00% graphites in rhombohedral polymorph. The crystallinity indexes of graphites range between 0.562 ~ 0.644, and calculated forming temperatures range between 454 ~ 623

* 收稿日期: 2014-08-10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41173041, 40073021); 高校基本科研业务费资助项目(12lgjc13)

作者简介: 张跃峰(1989年生), 男; 研究方向: 宝石学; 通讯作者: 丘志力; E-mail: qiuzhili@mail.sysu.edu.cn

℃. The temperatures are identical to those for amphibolite facies, obviously higher than previously reported data of nephrite jades. These results infer that graphites and their host nephrite jades probably formed in different geological processes or periods. Combining field investigation, we think that graphites in Xiuyan gravel nephrite jades were probably the remnant minerals of primary regional metamorphism prior to their host nephrite jades' formation, and Xiuyan nephrite jades formed through multi-stage or multi-period metamorphic and hydrothermal metasomatism processes from Liaohe group primary strata such as graphite & calcite-containing marble, graphite-containing tremolite granulite, or tremolite marble.

Key words: graphite; nephrite jades; genesis; metamorphic facies; Xiuyan of Liaoning

石墨是岩浆岩和变质岩中常见的副矿物, 在较大的温压范围内都能够稳定存在, 主要由有机或无机碳发生变质作用生成或由富含 CO₂ 的流体结晶形成^[1-2]。在地质作用过程中, 石墨不受退变质作用的影响, 碳的含量和结晶程度与变质作用程度呈正相关, 在不同级别类型的变质反应中会呈现出相应的成因矿物学特征, 其结晶温度代表了变质作用的峰期温度, 可以从一个侧面反映岩石的变质程度, 可被用作地质体变质程度和形成条件的指示矿物^[3-8]。

石墨也是透闪石质玉中常见的次要矿物之一, 早在 20 世纪 50 年代, 已有学者发现古玉器中存在石墨^[9-10]; 近几年也有古玉中发现石墨矿物的报道, 如薛家岗新石器文化遗址、徐州狮子山西汉楚王墓出土的玉器^[11-12], 新疆和田、辽宁岫岩等产地的透闪石质玉中发现有大量石墨, 石墨是黑色透闪石质玉(墨玉)的主要的致色原因^[13-14]。对辽宁岫岩透闪石质玉中石墨的初步研究显示, 含两种不同分布特征石墨的透闪石质玉可能来源于不同成矿期次或不同成矿部位^[15]。显然, 透闪石质玉中石墨的矿物学特征可以为揭示透闪石质玉矿床的成因及解析古玉料的产地提供重要的信息。但目前对透闪石质玉中石墨包裹体矿物学、地球化学及其标型特征的研究程度还很低, 对石墨与透闪石质玉玉料本身的成因关系, 也缺乏系统研究。本文将对辽宁岫岩透闪石质玉中的石墨与透闪石质玉成矿之间的成因联系进行讨论, 探讨其指示意义。

1 样品来源及其地质背景

根据地质产状的不同, 岫岩透闪石质玉可分为原生矿和砂矿 2 大类^[16-18]。本文岫岩透闪石质玉样品均为河磨老玉, 来源于细玉沟东侧白沙河河谷底部及两岸的一级阶地泥砂砾石层中, 是细玉沟头

山顶的原生矿裸露地表经风化破碎成块, 然后被洪水沿沟冲至沟外洪积扇和河谷中, 经滚磨沉积而成^[17]。岫岩县城西北的偏岭乡细玉沟玉石原生矿, 行政区划上隶属辽宁省鞍山市岫岩满族自治县偏岭镇细玉沟村管辖, 所产透闪石质玉俗称“河磨老玉”。矿区 GPS 精准定位为东经 123°02′02.1″, 北纬 40°29′37.3″, 位于华北克拉通宽甸古隆起细玉沟-王家堡子复向斜的南翼(图 1)。区内褶皱轴呈近东西向, 断裂构造以北西向为主, 次为北东向和少量南北向。矿体赋存于元古宙辽河群大石桥组(P_{thd})三段的透闪石白云质大理岩构造破碎带间, 严格受地层层位和构造的控制^[16-17]。围岩普遍遭受热液蚀变, 蚀变包括蛇纹石化、滑石化、透闪石化、阳起石化、绿泥石化和碳酸盐化, 玉矿属花岗岩、花岗闪长岩与大理岩接触交代形成的层控镁质大理岩型矿床^[19]。

2 样品特征及实验测试

2.1 含石墨透闪石质玉的基本特征

本文选取辽宁岫岩 17 件透闪石质河磨老玉样品, 按玉质颜色可大致分为深绿色、绿色、黄白色 3 类。样品透闪石含量占 95% 以上, 大多呈显微细晶质, 在偏光显微镜下可分辨其颗粒大小及形态, 呈纤维状或针状交错排列分布, 粒度一般为 0.01~0.1 mm。选取的 17 块样品均具有石墨包裹体, 分布或呈点状零星分布, 或呈云雾状, 数量多者有时呈条带状或层状定向排布; 部分样品还含其他矿物, 如磷灰石、黄铁矿、褐铁矿、榍石等。

2.2 石墨矿物的基本特征

对样品的观察发现, 石墨矿物在不同透闪石质玉样品中的分布特征、形态、颗粒大小等存在一定的差异。总体而言, 其分布形态主要分为 3 种:

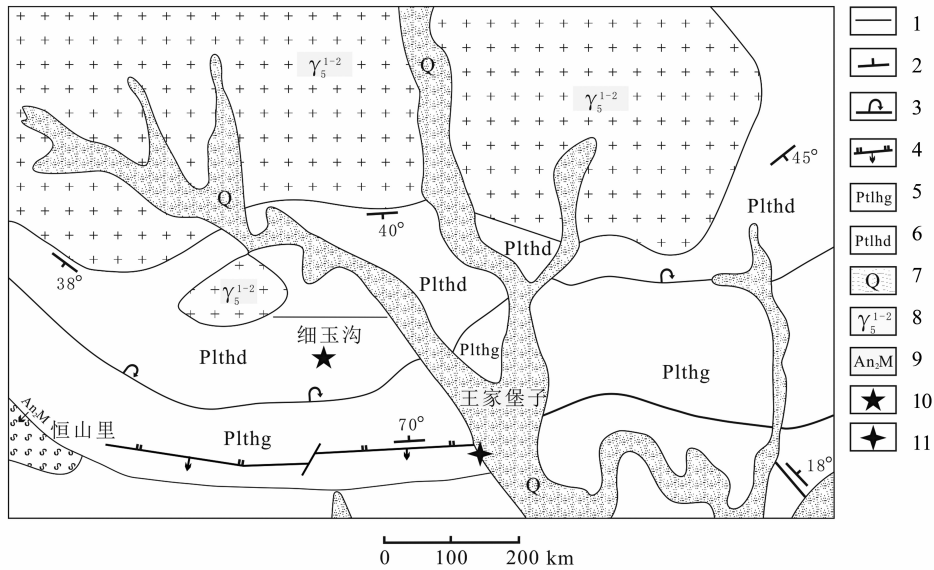


图 1 辽宁岫岩透闪石质玉矿床区域地质简图 (根据文献 [18, 20] 修改)

Fig. 1 Geological map of Xiuyan nephrite deposit, Liaoning (modified after references [18, 20])

1 - 性质不明断层; 2 - 倾角; 3 - 复向斜及次级复向斜轴; 4 - 逆断层; 5 - 高家峪组; 6 - 大石桥组; 7 - 第四纪沉积物; 8 - 三叠纪花岗岩; 9 - 前震旦纪混合岩; 10 - 玉石矿床位置; 11 - 样品搜集点。

1) 星点状和群状分布 (如图 2a, b): 这种情况下通常石墨数量较少, 在透闪石质玉中零星分布, 但晶体颗粒较大, 有时肉眼可见其半金属光泽。较多星点状石墨也可以成群分布, 没有方向性 (如图 2b)。

2) 条带状、层状分布 (如图 2c, d): 肉眼可见石墨包裹体在透闪石质玉中大量存在并且呈条带状或层状分布, 有时可见条带呈弯曲状, 和岩石的层理一致。石墨在透闪石质玉中的出露部分形态各异, 出露面积较大, 均呈现较好的半金属光泽。

3) 云雾状分布: 石墨颗粒较为细小, 粒径仅几 μm 到数十 μm 不等, 显微镜下不容易看到完整的晶形, 但数量较多, 主要见于原生矿的老玉中。

利用显微镜在单偏光下观察, 石墨呈黑色不透明; 而反射光下多具有良好的半金属光泽。在高倍显微镜下发现出露部分形态各异, 自形者少见, 多为半自形粒状、长条状、板片状、撕裂状等 (如图 3)。出露部分通常为石墨的局部, 小的粒径多在 $10 \mu\text{m}$ 以下, 一般为 $10 \sim 40 \mu\text{m}$, 部分可见被透闪石矿物穿插, 或呈交生关系 (图 3c)。

2.3 石墨的拉曼光谱分析

选择样品中颗粒较大、晶形较完整的石墨, 在中山大学测试中心做拉曼光谱测试, 仪器为 Renishaw inVia 显微共焦拉曼光谱仪, 激发光源为氩离子激光器, 激光波长为 514.5 nm , 功率为 20 mW , 显微观察物镜为 $50\times$, 目镜为 $10\times$, 激光扫描光

斑为 $1 \mu\text{m}$, 扫描范围 $100 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$, 扫描时间为 10 s , 激光能量为 100% 。

石墨拉曼光谱中一级序区 ($1100 \sim 1800 \text{ cm}^{-1}$) 的 G 峰峰位 (位于 1580 cm^{-1} 附近)、G 峰半高宽及参数 R_1 、 R_2 可以用来表征石墨的结晶度, 其中: R_1 为 D1 峰 (位于 1350 cm^{-1} 附近) 和 G 峰的峰强度之比, R_1 越小则石墨的结晶度越好; R_2 为 D1 峰面积与 D1、G、D2 峰 (位于 1620 cm^{-1} 附近并通常与 G 峰发生叠加) 峰面积之和的比值^[21-23]。本次对辽宁岫岩透闪石质玉中石墨拉曼光谱测试的有效点为 89 个, 一级序区拉曼光谱图如图 4 所示, 由图可见大部分谱图基线较为平缓, D1 峰和 G 峰显著较好地反映石墨的拉曼光谱一级序区信息。

前人研究曾指出, 拉曼激光入射方向可能会对石墨拉曼光谱的 D1 峰产生影响: 当平行石墨 C 轴入射时, 结晶度高的石墨的 D1 峰将趋近于 0, 而垂直 C 轴入射, D1 峰强度达到最大^[22,24]。因而在分析拉曼结果之前, 探讨激光的不同入射方向对石墨拉曼光谱造成的影响, 尤其是估算拉曼定量计算的误差十分必要。样品测试前, 本文对透闪石质玉中石墨的出露平面在显微镜下进行了方向区分, 在相同的实验条件下进行拉曼光谱测试, 并对背景荧光较强的谱图进行剔除和在相同的波数区间进行数据处理以减少误差。表 1 结果显示, 当拉曼激光垂直石墨包裹体 C 轴入射时 (如图 4a), G 峰强度相对较弱, R_1 值最大; 平行 C 轴入射时 (如图 4b),

D1 峰强度相对较弱, R_1 值最小; 与石墨 C 轴斜交入射时 (如图 4c), R_1 值处于两者之间。总体而言, 拉曼激光与石墨 C 轴斜交和垂直入射时石墨的 R_1 非常接近。同时, 在显微镜下观察结果显示, 拉曼激光与石墨 C 轴斜交入射的情况最多, 垂直次之, 较难发现平行 C 轴方向入射的石墨。后者在反射光下具有很强的半金属光泽, 且在高倍下可

清楚观察到层状结构, 可与斜交和垂直的石墨较易区分开来。由于拉曼激光与石墨 C 轴平行的情况较少, 且斜交和垂直入射时 R_1 值非常接近, 可以认为, 除了平行 C 轴方向样品外, 激光入射方向对石墨拉曼参数定量计算造成的影响可以忽略不计。

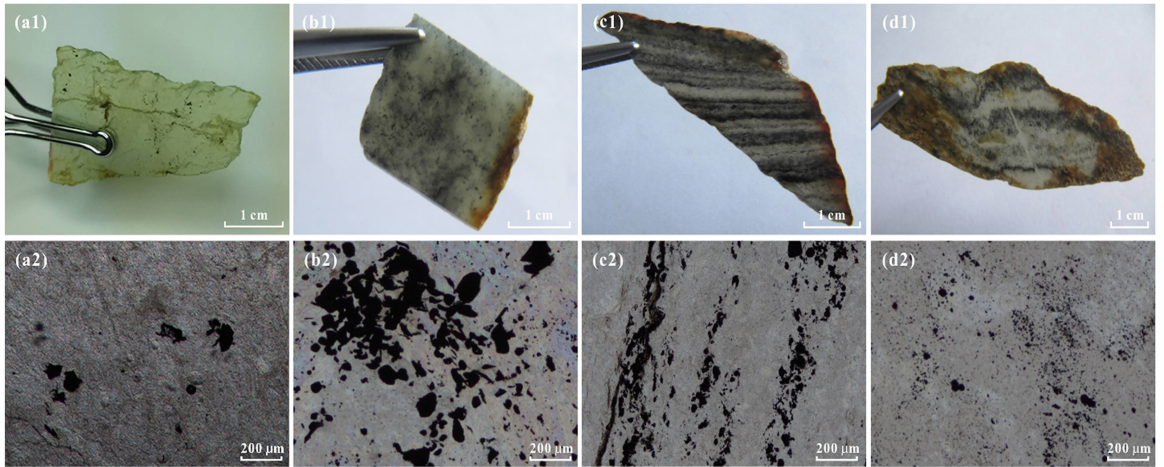


图 2 石墨在透闪石质玉中的分布形态, (a1 - d1): 样品拍摄图; (a2 - d2): 单偏光拍摄图

Fig. 2 Distribution patterns of graphites in nephrite jades, a1 - d1 are sample photos, a2 - d2 are plane-polarized-light photos.

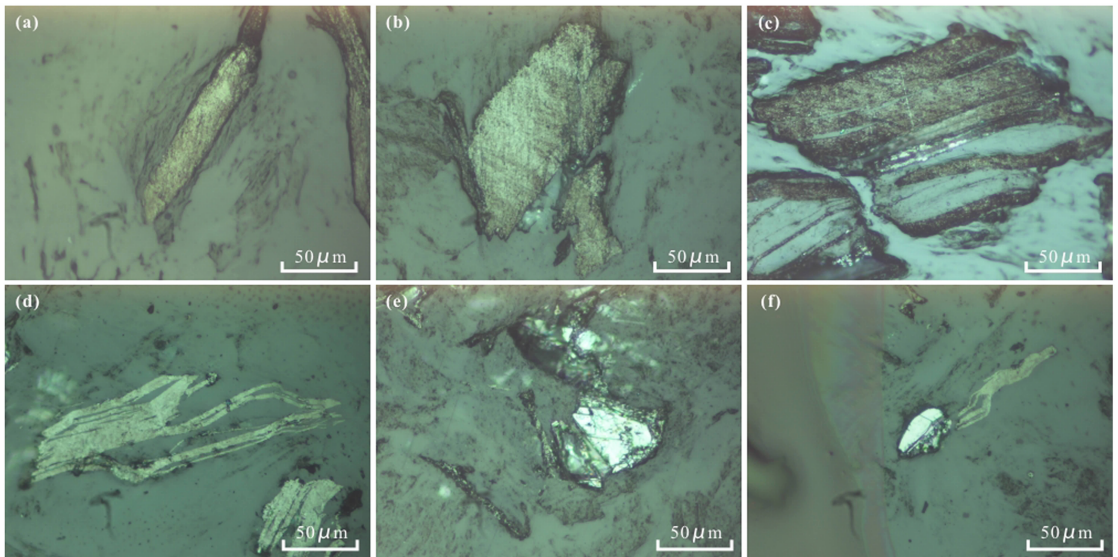


图 3 石墨出露部分在反射光下的形态

Fig. 3 Shapes of graphites at polished surface under reflecting microscope

(a) XY-02 长条状石墨; (b) XY-02 板片状石墨; (c) XY-18 弯曲板片状石墨; (d) XY-17 弯曲石墨; (e) XY-11 层状石墨、具有较高反射率; (f) XY-17 石墨的金属光泽

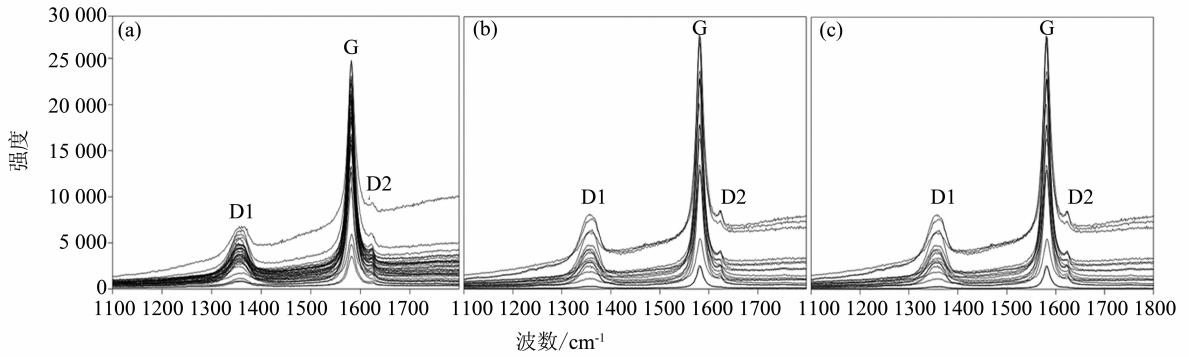


图 4 岫岩透闪石质玉中石墨拉曼光谱的一级序区

Fig. 4 The first-order regions of Raman spectra of graphites in nephrite jades from Xiuyan, Liaoning

(a) 拉曼激光入射方向垂直石墨 C 轴, 共 33 组数据; (b) 平行 C 轴, 共 17 组数据; (c) 斜交 C 轴, 共 39 组数据

表 1 不同拉曼激光入射方向的石墨 R_1 值

Table 1 R_1 of graphites calculated on Raman spectra under different laser incident direction

激光入射方向	测试点数	G 峰强度平均值/ cm^{-1}	D1 峰高平均值/ cm^{-1}	R_1 范围	R_1 平均值
垂直石墨 C 轴	33	15 855	2 842	0.102 ~ 0.263	0.182
平行石墨 C 轴	17	15 992	2 708	0.040 ~ 0.271	0.166
与石墨 C 轴斜交	39	17 041	3 190	0.102 ~ 0.257	0.181

在此基础上, 对上述拉曼参数结果进行综合分析, 结果如图 5 (a-d) 所示, 样品中石墨 G 峰峰位分布范围较广, 从 $1578.5 \sim 1583.5 \text{ cm}^{-1}$ 均有分布, 集中在 $1580.5 \sim 1582.5 \text{ cm}^{-1}$ 之间; G 峰半高宽相对较小, 集中分布在 $15 \sim 19 \text{ cm}^{-1}$; R_1 范围均小于 0.4, 集中范围为 $0.2 \sim 0.3$; R_2 范围集中分布在 $0.1 \sim 0.4$, 数据分布基本满足正态分布规律, 说明统计结果可信。由于所有石墨的 R_2 值均小于 0.50, 因而可根据 Beyssac et al^[22] 提出的石墨拉曼温度计线性回归方程:

$T (\text{°C}) = -445 R_2 + 641$ ($330 < T < 650 \text{ °C}$) 计算相应石墨变质温度, 分布统计见图 5 (e), 结果显示计算获得的变质温度均在石墨拉曼温度计的有效范围之内, 为 $454 \sim 623 \text{ °C}$, 平均为 520 °C 。

2.4 石墨 X 射线单晶衍射分析

为了研究透闪石质玉中石墨矿物的结构完整程度, 本文对岫岩透闪石质玉中的部分石墨样品进行 X 射线单晶衍射, 利用衍射图谱中 (002) 峰对应的 2θ 值求出相应的碳原子层间间距 d_{002} (nm), 并根据石墨化度 μ 公式:

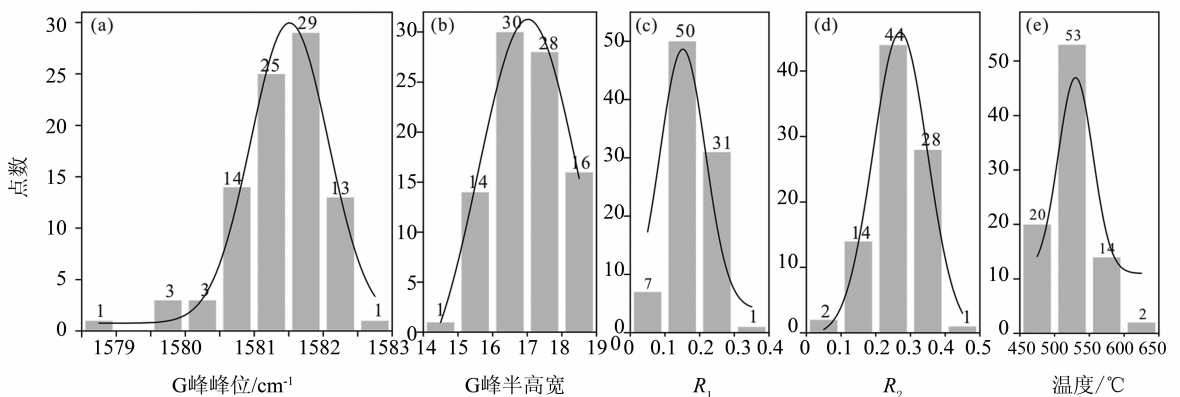


图 5 岫岩透闪石质玉样品中石墨的拉曼参数 (a-d) 和变质温度 (e) 统计图

Fig. 5 Statistical results of Raman parameters (a-d) and metamorphic temperature (e) of graphites in Xiuyan nephrite jades

$$d_{002} \text{ (nm)} = 0.3440 - 0.0086\mu(2 - \mu)$$

菱面体多型含量 Rh (%) 公式：

$$\text{Rh}(\%) = 44.3113 - 38.7846\mu \quad (1)$$

$$\text{Rh}(\%) = 6843.3d_{002} - 2283.022 \quad (2)$$

进行 μ 和 Rh(%) 的计算^[25-27]。

实验前对透闪石质玉进行粉碎处理，然后在实体显微镜下挑选颗粒较大和较为干净的石墨晶体颗粒作为测试对象。实验在中国地质大学（北京）X 射线单晶衍射实验室进行，仪器型号为德国 BRUKER SMART CCD 单晶衍射仪，实验时用 502 胶将样品粘在玻璃丝上，实验条件为使用 Mo Double 线（波长 $\lambda = 0.07093 \text{ nm}$ 和 0.071359 nm ），晶体与 CCD 距离为 5.1 mm ，管压 40 kV ，管流 20 mA ，扫描范围 $4.5 \sim 54.4^\circ$ ，共测试了 5 个石墨样品。

5 个样品的 X 射线衍射结果 μ 、Rh(1)(%)、Rh(2)(%) 和两个 Rh 的平均值 Rh(3)(%) 如表 2 所示：石墨的 d_{002} 为 $0.3365 \sim 0.3370 \text{ nm}$ ，平均为 0.3369 nm 。如果把最高结晶程度的石墨作为标准，将其石墨化度 μ 定为 1，按照公式换算可知理想石墨原子层面间距 d_{002} 为 0.3354 nm ，而石墨化度越低， d_{002} 越接近 0.3440 nm ，因此，岫岩透闪石质玉中石墨化度值与理想石墨有一定差距 ($\mu = 0.562 \sim 0.644$ ，而理想石墨为 1)，但基本在自然界中石墨 $\mu = 0.567 \sim 1.000$ 的变化范围内，显示出透闪石中石墨的结晶度不是很高；菱面体多形含量平均值 Rh(3)(%) 变化在 $19.52\% \sim 23.00\%$ ，平均值为 21.94% ，与自然界石墨（范围为 $8.87\% \sim 22.79\%$ ）中菱面体多形含量相比，含量相对较高。

表 2 岫岩透闪石质玉中石墨的 X 射线衍射 d_{002} 及计算的 μ 、Rh

Table 2 Results of d_{002} 、 μ and Rh(%) by XRD analysis of graphite in Xiuyan nephrite jades

样品	$2\theta/(\circ)$	d_{002}/nm	μ	Rh(1)/%	Rh(2)/%	Rh(3)/%
XY-02	12.080	0.3370	0.562	22.50	23.49	23.00
XY-17	12.100	0.3365	0.644	19.35	19.69	19.52
XY-18	12.081	0.3370	0.567	22.31	23.24	22.77
XY-20	12.080	0.3370	0.562	22.50	23.49	23.00
XY-22	12.089	0.3368	0.598	21.12	21.73	21.43

3 讨论

3.1 石墨结构及其变质程度指示

碳从非晶体到石墨的演化过程中，石墨化程度与变质程度密切相关，石墨的变质程度能指示主岩经历的最高变质相^[23, 27-28]。其中，通过石墨拉曼光谱的 D1、G 峰强度比值 R_1 可以有效地限定变质相^[29]。本文测试的辽宁河磨玉中的石墨 G 峰峰位分布范围为 $1578.5 \sim 1583.5 \text{ cm}^{-1}$ ，主要集中在 $1580.5 \sim 1582.5 \text{ cm}^{-1}$ ；G 峰半高宽相对集中分布在 $15 \sim 19 \text{ cm}^{-1}$ ； R_1 范围均小于 0.4，主要集中在 $0.2 \sim 0.3$ 之间，石墨反射光下具有较高的反射率、粒度大、显示这些石墨为结构完整、结晶度较好的晶质石墨。

将本文测试岫岩透闪石质玉中石墨的相关拉曼参数作 $R_1 - T$ 散点图（如图 6），结果显示其结晶温度区间基本落入麻粒岩相 - 角闪岩相的范围内，个别数据落入角闪岩相和绿片岩相的过渡区域。利用 R_2 计算所得变质温度范围为 $454 \sim 623 \text{ }^\circ\text{C}$ ，主要集中在 $500 \sim 550 \text{ }^\circ\text{C}$ 之间（平均为 $520 \text{ }^\circ\text{C}$ ），低于

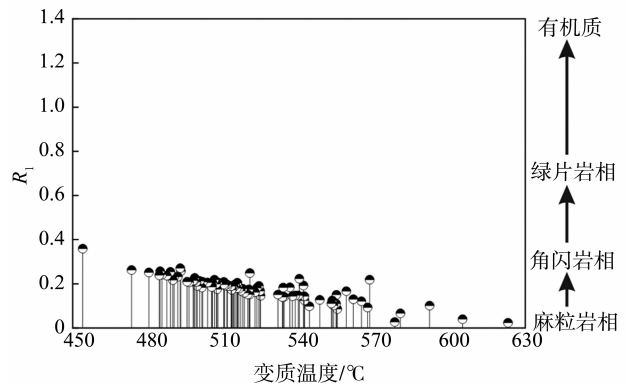


图 6 岫岩透闪石质玉中石墨拉曼光谱参数 R_1 值指示主岩变质相（根据文献[8]修改）

Fig. 6 Metamorphic facies of country rocks indicated by graphite Raman parameter R_1 (modified after reference [8])

麻粒岩相 $650 \sim 950 \text{ }^\circ\text{C}$ 的温度范围^[8,30]，而和角闪岩相的变质温度 $520 \sim 650 \text{ }^\circ\text{C}$ 基本一致^[31-33]。此外，石墨拉曼光谱的基底较平直、无 D_3 峰（约 1500 cm^{-1} 处）、G 峰尖锐（G 峰半高宽小，如图 4），且在反射光下表现为具有光滑的表面或呈具

平直棱边的多边形 (如图 3), 反映河磨老玉中的石墨确实具有较好的结晶度和完全有序的结构, 是较高程度变质作用的产物^[8,22,34-35]。

石墨的原子层面间距 d_{002} 和石墨化度 μ 与围岩变质相也有对应关系^[25-26]。本文对透闪石质河磨老玉中石墨进行的单晶 XRD 测试结果显示, 石墨的 d_{002} 为 0.336 5 ~ 0.337 0 nm, 平均为 0.336 9 nm, μ 变化在 0.562 ~ 0.644、菱面体多形含量平均值 Rh(3) (%) 变化在 19.52% ~ 23.00%, d_{002} 和 μ 显示石墨的结晶度稍低, 但其变质相也主要和角闪岩相、其次为角闪岩相-麻粒岩相和角闪岩相-绿片岩相过渡相环境类似 (如图 7), 和拉曼光谱的结果一致。

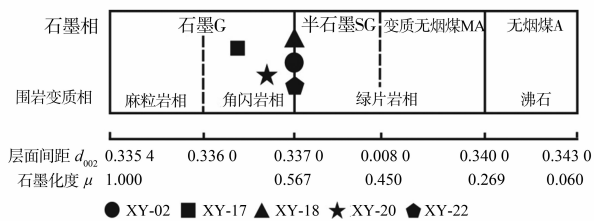


图 7 岫岩透闪石质玉中石墨的层面间距 d_{002}

与石墨化度 μ 指示围岩变质相 (根据文献^[25, 36]修改)

Fig. 7 Metamorphic facies of country rocks indicated by graphite level spacing d_{002} and graphitization degree μ

(modified after references [25, 36])

上述结果显示, 岫岩透闪石质玉中石墨是较高程度变质作用的产物, 变质相主要为角闪岩相, 部分介于角闪岩相和绿片岩相之间。与矿区内出露主要围岩辽河群大石桥组角闪岩相石墨大理岩、石墨斜长透闪岩、含石墨透闪变粒岩的变质程度一致。

3.2 石墨与透闪石质玉成生关系及其指示意义

前人的研究显示, 偏岭乡细玉沟沟头透闪石矿体赋存于元古宙辽河群大石桥组三段的透闪石白云质大理岩构造破碎带中, 其原岩为碳酸盐岩夹粘土岩建造, 围岩的变质程度为绿片岩-角闪岩相, 矿体展布受地层层位和构造的控制, 矿体与围岩的界限清楚^[16-17]。矿体呈规则的脉状或板状, 长约 120 m, 深约 100 m, 总厚约 2 ~ 3 m, 矿层分上下两层, 每层厚 1 ~ 1.5 m, 中间被一条约 1 m 厚的长石脉隔开, 矿脉走向 50 ~ 60°, 倾向 140 ~ 150°, 倾角 65 ~ 75°^[18]。

野外地质考察发现, 大多数岫岩原生透闪石质玉矿与地层的关系可能比原先报道的更为复杂, 透闪石质玉呈透镜状顺层或沿破碎带分布, 含矿地层

也不限于大石桥组三段的透闪石白云质大理岩, 其成玉的部分和含石墨方解石大理岩可以逐渐过渡。具有鳞片变晶结构的晶质石墨在透闪石质玉中沿变质岩片理、片麻理方向成群、条带状分布, 主要分布在边缘相玉石中, 与晶质石墨共生和伴生的透闪石往往结晶较粗, 具有显微片晶结构, 晶体多呈短柱状、片状、帚状或放射状, 颗粒较大, 粒度为 (1 ~ 3) mm × (0.1 ~ 0.3) mm, 同时交生有显微细晶质和隐晶质透闪石颗粒。而在玉石中间相脉状分布的老玉 (原生矿玉石) 中难发现这种类型的石墨, 即使发现, 石墨颗粒也非常细小, 光泽暗淡, 呈侵染状分布, 少见明显的结晶颗粒和晶体。对后一种类型石墨拉曼光谱的测试显示, 位于中间相老玉中的石墨矿物的 G 峰比较弥散, 其半高宽 ($>30 \text{ cm}^{-1}$) 及 D 峰、G 峰强度比均高于河磨老玉中石墨^[15], 显示其结晶明显不如边缘相的变质石墨, 可能和成玉期流体对原生变质石墨进行的改造有关, 应该是热液交代作用产物。

文献^[18]用与透闪石质玉共生的黄铁矿对岫岩透闪石质玉进行测温, 结果显示岫岩透闪石质玉的成矿温度为 195 ~ 392 °C, 远低于本文中根据拉曼参数计算的石墨变质温度 (约 520 °C)。河磨老玉中石墨的结晶赋存环境与透闪石玉石的成矿温度存在明显差异, 表明这些石墨不是与透闪石质玉同期形成的, 进一步证实了岫岩透闪石质玉边缘相的石墨属于变质成因。由于主体老玉中的石墨非常细小, 很难进行测试, 目前的数据还比较有限, 无法进行更详细的讨论。

显然, 原生矿中石墨主要分布在边缘相的事实较好解释了为何辽宁岫岩河磨老玉中总是存在大量的结晶质石墨, 原因是边缘相的玉石较中间相的玉石更容易被破碎和风化剥蚀, 从而成为坡积型、洪积型和冲积型次生矿砾。而不同成因特点石墨的存在和原生矿黄绿色透闪石玉与含石墨的深绿黑色透闪石玉的稀土元素的含量及分布模式具有一定的差异的特点一致, 显示出岫岩原生透闪石质玉矿是多期次/阶段作用产物^[37-38]。

综上所述, 辽宁河磨老玉的晶质石墨指示的是其原岩含石墨大理岩区域变质作用的条件, 而不是边缘相透闪石质玉的形成条件, 不能排除部分透闪石质玉石的形成与变质重结晶有关。热液交代成矿阶段, 部分的石墨可能受到热液交代而蚀变氧化。因此, 辽宁岫岩的透闪石玉是多期次/阶段成矿作用产物。

4 基本认识

1) 岫岩河磨老玉中石墨拉曼光谱的估算显示, 石墨平均结晶温度约为 520 ℃; 而单晶 XRD 测试结果显示, 石墨的 d_{002} 平均值为 0.336 9 nm、 μ 从 0.562 变化到 0.644、菱面体多形 Rh (%) 平均为 21.94%, 均暗示其变质相主要为角闪岩相、部分介于角闪岩相和绿片岩相之间, 显示其变质程度同大石桥组含石墨大理岩铁铝榴石角闪岩相一致; 而与透闪石质玉成矿温度明显不同, 表明透闪石质玉中的石墨形成早于主体透闪石质玉, 属于原岩的残余矿物相。

2) 岫岩透闪石质河磨老玉中石墨主要呈条带(层)状、星点状和云雾状 3 种形式分布; 原生矿(老玉)中这类型的石墨主要分布在边缘相的玉石矿体中, 而中间相老玉(未被破碎的原生矿)中的石墨主要以云雾状为主, 肉眼难以确认形态, 显示出后者和前者有不同的成因机制, 辽宁原生透闪石质玉矿是多期次/阶段作用产物。

致谢: 感谢中国地质大学(北京)李国武教授在单晶 XRD 测试过程中给予的指导和帮助; 感谢辽宁岫岩王岩良先生在野外工作过程中给予的帮助。感谢匿名评审专家提出的宝贵修改意见。

参考文献:

[1] FARQUHAR J, HAURI E, WANG J. New insights into carbon fluid chemistry and graphite precipitation: SIMS analysis of granulite facies graphite from Ponmudi, South India [J]. *EPSL*, 1999, 171(4): 607–621.

[2] LEPLAND A, VAN ZUILEN M A, PHILIPPOT P. Fluid-deposited graphite and its geobiological implications in early Archean gneiss from Akilia, Greenland [J]. *Geobiology*, 2011, 9(1): 2–9.

[3] 稻垣道夫, 白石稔, 中溝実, 等. 石墨化度的评价(续) [J]. *炭素技术*, 1991(6): 19–24.

[4] 稻垣道夫, 中溝実, 白石稔, 等. 石墨化度的评价 [J]. *炭素技术*, 1991(5): 38–43.

[5] PASTERIS J D, CHOU I. Fluid-deposited graphitic inclusions in quartz: Comparison between KTB (German Continental Deep-Drilling) core samples and artificially reequilibrated natural inclusions [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1998, 62(1): 109–122.

[6] 陈衍景, 刘丛强, 陈华勇, 等. 中国北方石墨矿床及赋矿孔达岩系碳同位素特征及有关问题讨论 [J]. *岩石学报*, 2000, 16(2): 233–244.

[7] SATISH-KUMAR M. Graphite-bearing CO₂-fluid inclu-

sions in granulites: Insights on graphite precipitation and carbon isotope evolution [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69(15): 3841–3856.

[8] 熊德信, 孙晓明, 翟伟, 等. 云南大坪金矿含金石英脉中高结晶度石墨包裹体: 下地壳麻粒岩相变质流体参与成矿的证据 [J]. *地质学报*, 2006, 80(9): 1448–1456.

[9] HANSFORD S H. Chinese jade carving [M]. Humphries, 1950: 1–145.

[10] WILLETTS W. Chinese art [M]. New York: George Braziller, 1958.

[11] 王荣, 冯敏, 吴卫红, 等. 拉曼光谱在薛家岗古玉测试分析中的应用 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2005, 25(9): 1422–1425.

[12] 谷娴子, 李银德, 丘志力, 等. 徐州狮子山楚王陵出土金缕玉衣和镶玉漆棺的玉料组分特征及产地来源研究 [J]. *文物保护与考古科学*, 2010, 22(4): 54–63.

[13] 那宝成, 冷莹莹, 李祥虎. 软玉致色元素的研究 [J]. *超硬材料工程*, 2008, 22(3): 55–58.

[14] 杨晓丹, 施光海, 刘琰. 新疆和田黑色透闪石质软玉振动光谱特征及颜色成因 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2012, 32(3): 681–685.

[15] 丘志力, 江启云, 罗涵, 等. 辽宁岫岩河磨玉和老玉(闪石玉)中石墨包裹体的拉曼光谱及其应用 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2010, 30(11): 2985–2988.

[16] 王时麒, 段体玉, 闫欣. 岫岩软玉的初步研究 [J]. *珠宝科技*, 1998, 10(2): 46–49.

[17] 王时麒, 段体玉, 郑姿姿. 岫岩软玉(透闪石玉)的矿物岩石学特征及成矿模式 [J]. *岩石矿物学杂志*, 2002, 21(S1): 79–90.

[18] 王时麒, 董佩信. 岫岩玉的种类、矿床地质特征及成因 [J]. *地质与资源*, 2011, 20(5): 321–331.

[19] 刘飞, 余晓艳. 中国软玉矿床类型及其矿物学特征 [J]. *矿产与地质*, 2009, 23(4): 375–380.

[20] 徐海鹏, 丰爱平, 王时麒, 等. 辽宁岫岩软玉砂矿的成因及资源保护 [J]. *资源科学*, 2000, 22(2): 24–29.

[21] JEHLIČKA J, BENY C. First and second order Raman spectra of natural highly carbonified organic compounds from metamorphic rocks [J]. *Journal of Molecular Structure*, 1999, 480: 541–545.

[22] BEYSSAC O, GOFFÉ B, CHOPIN C, et al. Raman spectra of carbonaceous material in metasediments: a new geothermometer [J]. *Journal of Metamorphic Geology*, 2002, 20(9): 859–871.

[23] PERRAKI M, PROYER A, MPOSKOS E, et al. Raman micro-spectroscopy on diamond, graphite and other carbon polymorphs from the ultrahigh-pressure metamor-

- phic Kimi Complex of the Rhodope Metamorphic Province, NE Greece [J]. *EPSL*, 2006, 241(3): 672 – 685.
- [24] HARDWICK L J, BUQA H, NOVÁK P. Graphite surface disorder detection using in situ Raman microscopy [J]. *Solid State Ionics*, 2006, 177(26): 2801 – 2806.
- [25] 黄翠蓉. 石墨的晶体结构与变质作用的关系[J]. *建材地质*, 1989(1): 9 – 13.
- [26] 王克勤. 石墨矿物的一些基本性质及与变质程度关系初探[J]. *建材地质*, 1989(6): 11 – 17.
- [27] 王克勤. 山东南墅石墨矿石墨晶体结构的研究[J]. *矿物学报*, 1990, 16(2): 106 – 114.
- [28] RAHL J M, ANDERSON K M, BRANDON M T, et al. Raman spectroscopic carbonaceous material thermometry of low-grade metamorphic rocks: calibration and application to tectonic exhumation in Crete, Greece [J]. *EPSL*, 2005, 240(2): 339 – 354.
- [29] PASTERIS J D, WOPENKA B. Raman spectra of graphite as indicators of degree of metamorphism [J]. *The Canadian Mineralogist*, 1991, 29: 1 – 9.
- [30] 赵风清. 大陆深部地壳研究进展综述[J]. *国外前寒武纪地质*, 1995(2): 41 – 48.
- [31] 张希道. 山东半岛东部变质岩中的角闪石[J], 长春地质学院学报, 1996, 26(3): 298 – 304.
- [32] 郭敬辉, 翟明国, 李永刚, 等. 恒山西段石榴石角闪岩和麻粒岩的变质作用、P-T 轨迹及构造意义[J]. *地质科学*, 1999, 34(3): 311 – 325.
- [33] 史维鑫, 张达, 石建基, 等. 福建东山坑北复式岩体中蓝绿色角闪石矿物学特征及其形成环境探讨[J]. *矿物学报*, 2013, 33(1): 110 – 118.
- [34] WOPENKA B, PASTERIS J D. Structural characterization of kerogens to granulite-facies graphite: applicability of Raman microprobe spectroscopy [J]. *The American Mineralogist*, 1993, 78(5/6): 533 – 557.
- [35] BARRENECHEA J F, LUQUE F J, MILLWARD D, et al. Graphite morphologies from the Borrowdale deposit (NW England, UK): Raman and SIMS data [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2009, 158(1): 37 – 51.
- [36] KWIECINSKA B. Mineralogy of natural graphites [J]. *Polska Akad Nauk Prace Miner*, 1980, 67: 5 – 79.
- [37] 段体玉, 王时麒. 岫岩软玉(透闪石玉)的稳定同位素研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 2002, 21(S1): 115 – 119.
- [38] 王时麒, 赵朝红, 于洸, 等. 中国岫岩玉[M]. 北京: 科学出版社, 2007.