

河北宣化“战国红”玛瑙矿床地质特征及成因分析

徐文华，许新成，杨丽丽，武海燕

(河北省地矿局第三地质大队,河北 张家口 075000)

摘 要：充填熔岩气孔形成的玛瑙并非不常见,但形成具规模矿床的不多。河北宣化“战国红”玛瑙就是这类矿床的典型,解剖该矿床具有一定的理论及勘查意义。通过矿区勘查发现,该类玛瑙产于近水平中侏罗统髫髻山组四段粗面熔岩中,为充填厘米级浑圆气孔之产物,矿体含矿率达 0.7~1.2 kg/m³;矿体上覆髫髻山组五段火山集块岩、角砾岩。显微结构观察揭露浑圆状玛瑙矿石由韵律式隐晶燧石环带组成,环带间被细粒显晶石英及少量方解石充填;内含斑点状铁质、锰质杂质。扫描电子显微镜面扫描结合拉曼光谱分析表明,杂质的质量分数及成分变化造就丰富多彩的玛瑙颜色。综合矿区地质、显微结构特点,该类玛瑙为晚期爆发式火山活动形成的富硅流体快速沉淀于先存熔岩气孔中的结果。每一韵律式燧石条带代表一次火山-流体活动,韵律间的粗晶石英或方解石代表火山爆发间隙。

关键词：玛瑙;髫髻山组;粗面熔岩;气孔;火山流体

中图分类号：P619.28;TS93 **文献标识码：**A **文章编号：**1008-214X(2017)03-0001-11
DOI: 10.15964/j.cnki.027jgg.2017.03.001

Ore-Geology and Metallogenesis of “Zhanguohong” Agate from Xuanhua, Hebei Province

XU Wenhua, XU Xincheng, YANG Lili, WU Haiyan

(The 3rd Geological Team, Bureau of Geology of Hebei Province,
Zhangjiakou 075000, China)

Abstract: Agates commonly fill the bubbles of lava, but very few agate deposits developed in this way. The “Zhanguohong” agate from Xuanhua, Hebei Province, is a typical one that resulted from filling bubbles of lava. Detail study of it may help us to understand the metallogenesis and/thus improve exploration for such kind of deposit. Our exploration recently revealed that the agates were hosted in the 4th segment trachy lava of the middle Jurassic Tiaojishan Formation, which was covered by the 5th segment volcanic breccia of the same formation. Its ore-bodies contain 0.7 to 1.2 kg agate per cubic meter. Microscopic observations demonstrated that a single filled bubble consists commonly of several bands of cryptocrystal SiO₂. Among the bands is a belt of fine-grained quartz or calcite. Both the cryptocrystal SiO₂-bands and the quartz belts contain numerous Fe-enriched and/or Mn-enriched dots. The

收稿日期:2017-03-20
基金项目:2015 年度河北省地质勘查专项资金项目《河北省宣化县滴水崖玛瑙矿普查评价》(2200120)
作者简介:徐文华(1966—),女,矿产地质高级工程师,长期从事矿产勘查工作。

change in content of the dot had led to the highly variable colour of the agate. Sythysizing ore-geology and microscopic studies, the authors suggest that the Shanggu agate deposit was resulted from rapid depositing of silicon in the bubbles of lava, and the associated SiO_2 -enriched thermos-fluid likely came from the late-stage explosive volcanism. Each rhythimical cryptocrystal silicon band represents a pulse of volcanism.

Key words: agate; Tiaojishan Formation; trachy lava; bubble; volcanic thermofluid

辽西-冀北地区的燕山期(中生代)火成岩是地质界非常关注的热点问题之一:(1)该期岩浆作用与中国东部中生代构造格架的转换、华北克拉通东部地壳拆沉-减薄作用和生物群爆发等地质问题密切相关^[1-3];(2)燕山期岩浆活动是华北地区诸多矿床的主要控制因素,例如冀东金矿集中区,与中酸性侵入体相关的铜钼(金)矿床^[4-5]等。这些矿床不论在时间上还是空间上,都与燕山期花岗岩密切相关^[6]。除此之外,还有一类矿床未曾受到关注,甚至从未被报道过,那就是本文将要描述的、与火山岩密切相关的玛瑙矿床^[7]。该类矿区的玛瑙色泽艳丽、质地坚韧、纹饰美观,已成为中国玛瑙市场的新宠,被称为“战国红”。这类矿床并不常见,目前尚未建立相关勘查规范和评价标准。我国现有文献中有对宣化“战国红”玛瑙红色-黄色系列颜色成因^[7]进行探讨研究。

笔者依据“河北省宣化县滴水崖玛瑙矿普查评价项目”1:5 000 地质填图、钻探工程揭露和系统取样等成果资料,详细地描述了该类矿床的地质特征,划分了不同矿石类型,并初步探讨了这类矿床成因及其玛瑙主要颜色的形成机理。

1 地质背景

宣化战国红玛瑙矿位于河北省张家口市宣化区滴水崖村附近。矿区地处华北板块北缘,在显生宙大部分时期属于稳定台地;构造运动始于侏罗纪^[8],表现为3次强烈的岩浆活动,在华北板块北缘形成若干断续相连的中生代火山盆地,如北京西山盆地、滦平盆地、承德盆地、凌源牛营子盆地、北票盆地等。这些盆地充填物不整合覆盖在华北地台前侏罗纪不同时期的地质体之上,形成区域性角度不整合。该不整合面即代表了翁文灏^[9]定义的燕山运动(A幕),其结果形成燕山板内造山带^[10-11]。该带内发育的火山活动可划分为3个阶段,形成3个重要的中生代火山岩地层以及同时期的侵入体^[12-13]。中生代火山岩地层

从下往上划分为:髫髻山(蓝旗)组火山岩^[14-15]、张家口组火山岩和义县组火山岩^[16]。

岩石学、地球化学研究^[8,17]显示,髫髻山组火山岩主要属高钾钙碱性,以准铝质为主。由粗面玄武岩、玄武粗面岩、粗安岩及粗面岩组成,具有较高质量分数的 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Na_2O 、 CaO 和 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$, $\text{Mg}^\#$ 偏低。LREE 富集、HREE 明显亏损、Eu 异常不明显。富集 Ba、K、Sr 等大离子亲石元素,亏损 Nb、Ta、P、Ti、Th 等高场强元素,高质量分数的 Sr、Ba 和 Sr/Y、La/Y 值,同时 Yb 和 Y 的质量分数较低,从而显示一定的埃达克质特点。宣化“战国红”玛瑙即发育于具有上述地球化学特点的髫髻山组火山岩中。

2 矿区地质

矿区处于冀北地区中生界陆相火山盆地当中,其内分布有基性、中性、酸性熔岩以及火山碎屑岩。区内主要出露髫髻山组、后城组及张家口组地层,其中髫髻山组、后城组地层层面近水平,故地层分布受地形控制,地层界线与等高线基本一致,山脊、山顶出露地层,而低洼处则被第四系黄土覆盖(图1和图2)。

髫髻山组(J_2t)地层自上而下划分为五段:

五段(J_2t^5)集块凝灰岩、凝灰质角砾岩:由集块凝灰岩、凝灰质角砾岩组成,呈紫红色、褐色,夹杂浅绿色集块和角砾。集块凝灰结构、凝灰角砾结构;集块具斑状结构,斑晶有钾长石、石英,基质为长英质,多蚀变为绢云母、高岭土,局部被铁质、硅质交代。岩石蚀变强烈,整体呈松散土状。区内平均厚度 10 m。

四段(J_2t^4)气孔状粗面岩:呈浅灰紫色、浅灰绿色,发育大量气孔及杏仁体。岩石中气孔不具明显的定向性,多成浑圆状,孔径在几毫米至十几厘米。部分气孔充填次生矿物,构成杏仁构造。其中小于 1 cm 的气孔分布较均匀,约占岩石总体积的 5%~10%。孔径大于 1 cm 的气孔(大小一

一般在 1~10 cm,少数可达 20~30 cm),零星分布于岩石中,约占岩石总体积的 5%~10%。粗面岩具斑状结构,斑晶含量 10%~15%,主要为钾长石、少量斜长石及辉石暗色矿物假象。基质微晶结构,由长石、少量暗色矿物假象、石英构成。岩层平均厚度 19 m。

三段(J_2t^3)块状粗面岩:浅灰褐色,块状构造,斑状结构,基质微晶-隐晶质结构。斑晶主要为钾长石,少量斜长石及辉石暗色矿物假象,基质由长石、少量暗色矿物假象、石英构成。区内岩层平均厚度 20 m。

二段(J_2t^2)粘土质细粉砂岩、沉火山角砾岩:

上部为粘土质细粉砂岩,红褐色,细砂质粉砂结构、块状构造,岩石较松散,由陆源碎屑和填隙物组成,碎屑为石英、长石及岩屑,填隙物由粘土质、铁质混杂组成,厚度约 5 m;下部为沉火山角砾岩,褐黑色,沉火山角砾结构,块状构造,由火山碎屑、少量正常沉积物组成,火山碎屑由岩屑构成,成分为安山岩和玄武岩角砾,陆源碎屑主要有粉砂、细砂,填隙物为粘土质,岩层厚 5~15 m。

一段(J_2t^1)玄武岩、含橄榄玄武岩:呈黑色,间粒结构、块状构造,由斜长石、辉石和少量橄榄石假象组成。

上侏罗系统后城组(J_3h)粉砂岩整合上覆于

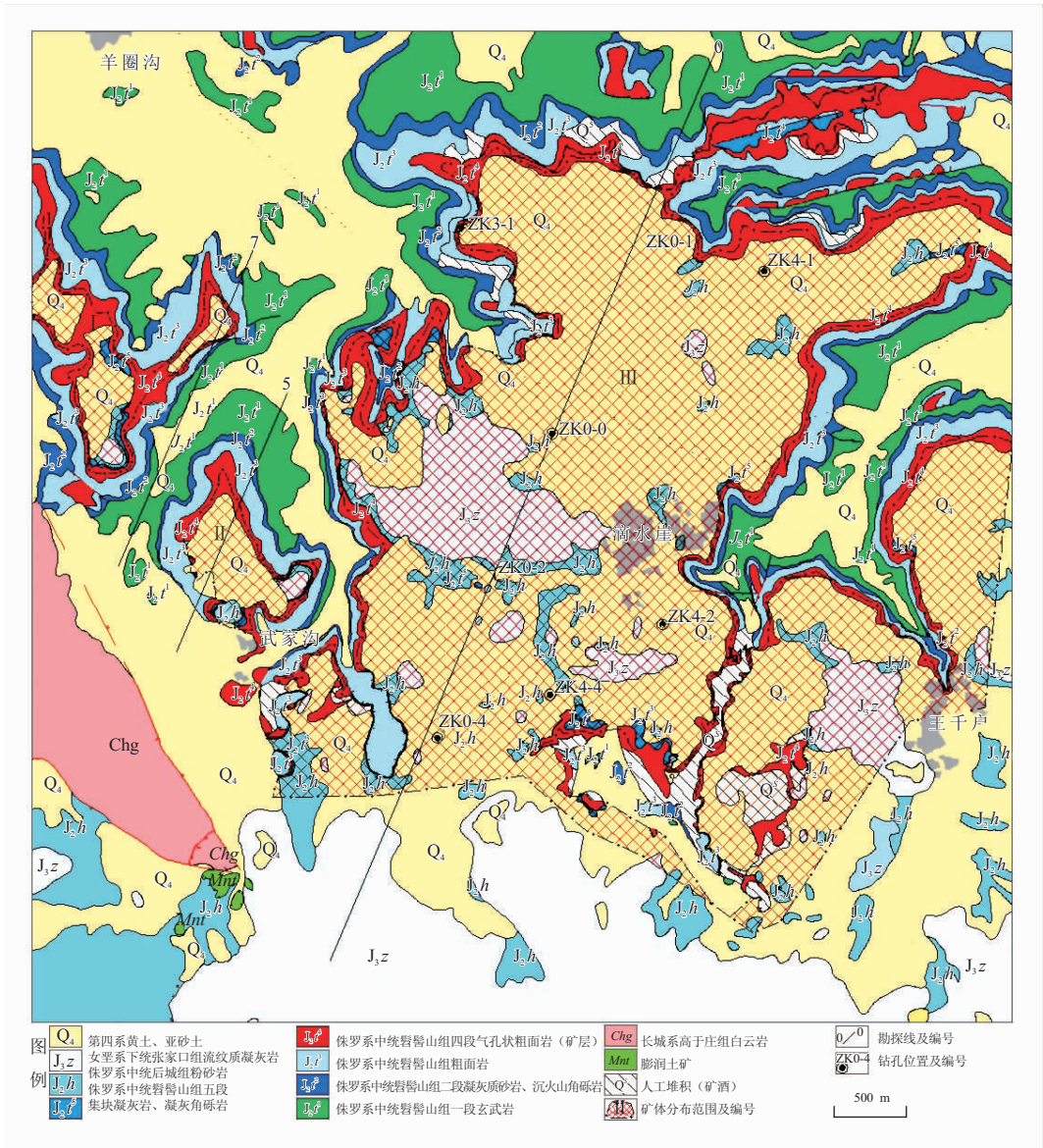


图 1 宣化“战国红”玛瑙矿地质图(底图据河北省地矿局第三地质大队,2016)

Fig. 1 Geological map of “Zhangguohong” agate deposit in Xuanhua (modified after the 3rd Geological Team, Bureau of Geology of Hebei Province, 2016)

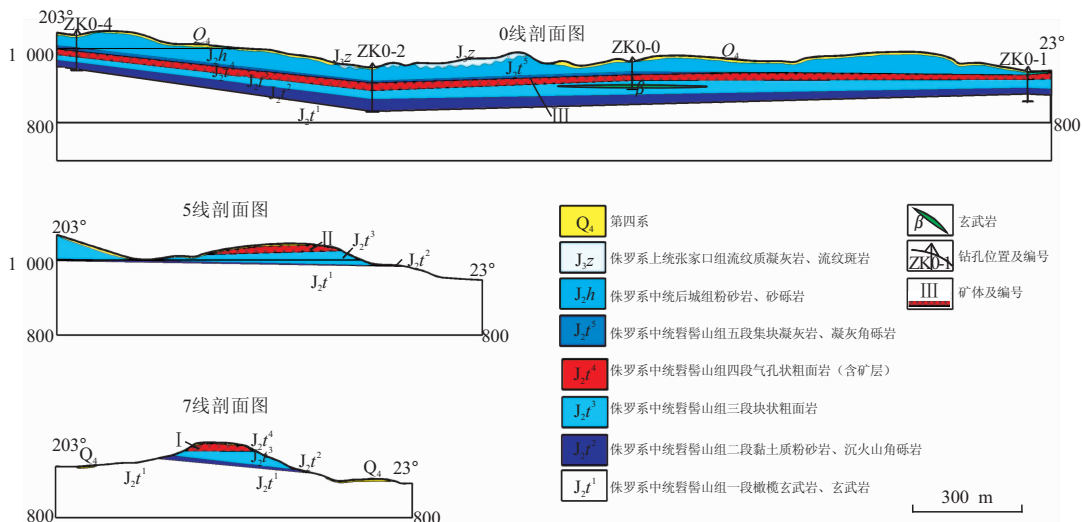


图2 宣化“战国红”玛瑙矿地质剖面图(底图据河北省地矿局第三地质大队,2016)

Fig.2 Exploration profiles of “Zhangguohong” agate deposit in Xuanhua(modified after the 3rd Geological Team, Bureau of Geology of Hebei Province, 2016)

髻髻山组地层之上,岩石为褐红色粉砂岩,粉砂结构,整体松散,呈土状,由铁质、泥质及粘土组成。岩层平均厚度 17 m。

后城组之上为下白垩统张家口组酸性火山岩,地层岩性主要为流纹质凝灰岩、流纹斑岩。

显然,上述岩石组合与华北北缘其他中生代火山盆地(如承德盆地等)可以对比。

3 矿床地质

3.1 矿层

矿层为气孔状粗面岩,岩石呈气孔、杏仁构造,斑状结构,基质为微晶结构。斑晶主要为钾长

石,少量辉石,基质由长石、少量石英及辉石假像构成。矿层中气孔大小不等,孔径由几毫米至数十厘米,气孔多呈浑圆状。部分气孔充填次生矿物石英、玉髓、方解石、铁质、粘土等,构成成分含量各异的杏仁体(图 3a)。杏仁体受孔洞空间形态、大小的制约,呈大小不等的浑圆状球体嵌布于岩石中,杏仁体内部次生矿物组分主要是玉髓,即成为玛瑙矿石(图 3b)。岩石节理、裂隙较发育,裂隙与气孔连通、并多见铁染现象,表明裂隙为杏仁体形成的物质运移通道(图 3b)。

3.2 矿体

玛瑙发育于侏罗系中统髻髻山组四段(J₂t⁴)

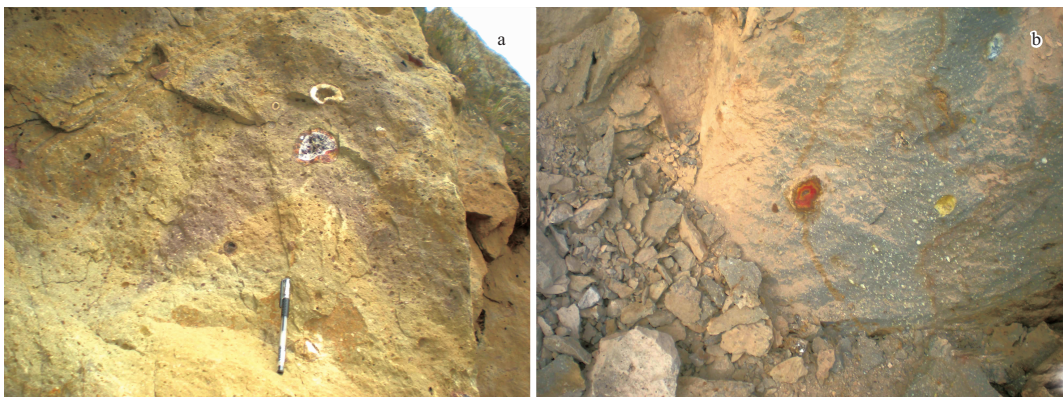


图3 宣化“战国红”玛瑙矿矿层特征:a.熔岩中的气孔,部分气孔被玛瑙充填;
b.岩石中的裂隙与玛瑙矿石连接,裂隙具铁染现象

Fig.3 Geological features of “Zhangguohong” agate deposit in Xuanhua; a. Vesicles in trachytic lava and some filling by agates;b. Agate is connected with iron-stained fissures in rock

粗面熔岩中,矿体严格受赋矿岩层产状控制。通过勘探圈定了三个主矿体(图 1)。

I 号矿体处于勘查区西北部,呈不规则面状分布于山顶,出露地表或地表浅部,呈层状-似层状,产状平缓,总体近于水平,局部倾向北西、北东,倾角 $5^{\circ} \sim 15^{\circ}$ 。矿体沿 23° 方向最大长度 1 150 m,沿 113° 勘探方向最大长度 525 m,赋存标高 973~1 020 m,埋深 0~30 m,平均垂厚 17.95 m,矿体平均含矿率 0.7 kg/m^3 。赋存的玛瑙矿石类型有玛瑙矿石、玛瑙+水晶矿石、玛瑙+水晶+方解石矿石。玛瑙颜色有黑色、褐色、红色、黄色及各色间过渡颜色,呈条带状、块状和云状、苔藓草花状。

II 号矿体处于勘查区中西部,呈不规则面状分布山顶部,出露地表或地表浅部,呈层状-似层状,总体近于水平状。矿体含矿围岩主要为孔洞状粗面熔岩,局部有小气孔粗面熔岩覆盖在孔洞状气孔粗面岩之上。矿体沿方位 23° 方向最大长度 475 m,沿方位 113° 方向最大长度 675 m,赋存标高 1 004~1 041 m,埋深 0~19 m,平均垂厚 14.65 m。矿体平均含矿率 1.1 kg/m^3 。矿石类型有玛瑙矿石、玛瑙+水晶矿石、玛瑙+水晶+方解石矿石、玛瑙+方解石和角砾玛瑙,颜色有红色、黄色、褐色及各色间过渡颜色的玛瑙,呈环带状、缠丝环带状、云状、苔藓、草花状。

III 号矿体为矿区内规模最大的矿体,处于 II 号矿体的东部,分布勘查区大部分地区。矿体呈不规则面状分布,出露地表或处于地下浅部,呈层状-似层状,产状平缓,总体近于水平状,局部向北

西、南东倾,倾角 $5^{\circ} \sim 35^{\circ}$ 。矿体含矿围岩有小气孔粗面熔岩和孔洞状气孔粗面熔岩,小气孔粗面岩上覆在孔洞状气孔粗面岩之上。北部局部地区缺失小气孔状粗面岩,孔洞状气孔粗面直接出露地表。矿体沿方位 23° 勘探线方向最大长度 3 500 m,沿方位 113° 勘探线方向最大长度 3 300 m,赋存标高 882~1 020 m,埋深 0~71 m,平均垂厚 13.63 m。矿体平均含矿率 1.2 kg/m^3 。矿石类型有玛瑙矿石、玛瑙+水晶矿石、玛瑙+水晶+方解石矿石、玛瑙+方解石。玛瑙颜色主要有红色、黄色、褐色及各色间过渡颜色玛瑙,次有黑色、蓝色、粉色、绿色、白色玛瑙,呈多彩条纹、条带状分布,构成多色玛瑙。花纹图案丰富多彩,呈现环带状、缠丝环带状、云状、苔藓、草花状及多种象形图案。矿体总体呈现南部矿石颜色鲜艳,多产出较高品质的玛瑙矿石,北部矿石颜色较暗淡,但颜色种类丰富,高品质玛瑙矿石相对较少。

3.3 矿石

矿石为粗面质熔岩中的杏仁体。这类岩石气孔构造十分发育,其大小悬殊(孔径由几毫米至数十厘米不等),形态多变,但多呈浑圆状(图 4a)。粒径大于 1 cm 的气孔被玉髓为主成分充填,具有良好的雕刻、抛光性能,加工后具有观赏价值的杏仁体,即成为本区产出的玛瑙矿石(图 4b)。

本区玛瑙结构致密,质地细腻,不透明至微透明状,部分呈半透明状,多呈油脂光泽—玻璃光泽,部分质量较差的玛瑙呈土状—蜡状光泽;摩氏硬度为 7,密度 $2.63 \sim 2.65 \text{ g/cm}^3$,折射率 1.54。



图 4 宣化“战国红”玛瑙的产状:a.粗面熔岩中的气孔,部分气孔被玛瑙充填;b.浑圆状玛瑙矿石
Fig. 4 Attitude of “Zhangguohong” agate in Xuanhua;a. Picture shows the bubbles in trachy lava, some of which were filled by agates;b. Large rounded amygdaloids derived from the trachy lava

浑圆状杏仁体矿石被约 1 mm 厚的不透明表皮包裹,内部充填次生矿物,如石英、玉髓、方解石、铁质、粘土等。充填物构成成分含量、颜色的变化显示出不同的矿石结构、构造,形成不同类型的矿石。

3.3.1 矿石物质成分

矿石矿物成分主要是玉髓、石英,其次为方解石,隐晶质铁质、钙质、粘土等。对 15 件不同颜色的玛瑙样品进行了全岩分析,分析结果见表 1。

表 1 宣化“战国红”玛瑙的主要化学成分
Table 1 Chemical compositions of “Zhanguohong” agate in Xuanhua w_B/ %

样品编号	样品颜色	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	MnO	P ₂ O ₅
GP10-01	褐黑色	98.470	0.320	0.011	0.020	0.120	0.150	0.054	0.052	0.053	0.110	0.008
GP15-01	暗红色	98.240	0.340	0.009	0.360	0.110	0.120	0.020	0.043	0.070	0.028	0.006
GP15-02	灰褐色	96.190	1.050	0.072	0.860	0.110	0.170	0.084	0.360	0.240	0.042	0.026
GP16-01	桔红色	97.660	0.450	0.023	0.680	0.090	0.096	0.011	0.120	0.100	0.015	0.010
GP16-02	褐黄色	85.520	0.850	0.030	10.360	0.140	0.230	0.071	0.160	0.180	0.120	0.034
GP17-01	褐红色	95.260	0.710	0.038	0.780	0.160	1.090	0.025	0.220	0.190	0.030	0.015
GP21-03	褐黄红色	87.790	1.540	0.087	7.370	0.240	0.180	0.068	0.480	0.370	0.062	0.043
GP21-01	红色	95.960	1.120	0.072	1.130	0.140	0.150	0.043	0.390	0.280	0.039	0.028
GP6-14-1	桔黄色	96.020	1.050	0.067	0.860	0.220	0.140	0.035	0.340	0.260	0.060	0.025
GP12	暗黄色	97.850	0.140	0.004	0.470	0.130	0.290	0.003	0.027	0.060	0.006	0.006
GP23-1	黄色	98.110	0.120	0.010	0.550	0.100	0.150	0.060	0.060	0.060	0.005	0.003
GP23-2	桔红色	97.470	0.340	0.010	0.660	0.070	0.200	0.060	0.070	0.070	0.008	0.003
GP11-7	黑色	96.740	0.810	0.060	0.530	0.200	0.150	0.060	0.320	0.240	0.210	0.017
GP11-218	褐色	95.260	0.570	0.040	2.220	0.180	0.130	0.100	0.220	0.150	0.051	0.008
GP2-93	肉粉色	98.270	0.110	0.010	0.120	0.080	0.160	0.060	0.040	0.070	0.001	0.001
平均值		95.650	0.630	0.040	1.800	0.140	0.230	0.050	0.190	0.160	0.050	0.020

分析单位:河北省区域地质矿产调查研究所实验室

3.3.2 常见矿石构造

实心构造:由玛瑙矿石的矿物组成构成实心浑圆状矿石颗粒(图 5a)。包裹状构造:由隐晶质玛瑙呈皮壳状包裹全晶质矿物集合体(图 5b)。空心蜂窝状构造:由隐晶质玛瑙自岩石气孔孔壁向孔内生长,形成矿石颗粒内部呈空心蜂窝状构造(图 5c)。晶洞、晶簇构造:矿石颗粒中心水晶呈晶簇状生长,呈晶洞构造(图 5d)。矿石中玛瑙呈现的构造类型主要有:环带状构造(图 6a),云状、苔藓状构造(图 6b),草花状构造(图 6c),均匀块状构造(图 6d)。

3.3.3 矿石显微结构特点

本区玛瑙矿石具有隐晶质结构、隐晶-全晶质结构。显微镜观察发现,矿石由硅质、钙质和铁质组成球粒,球粒从核部到边缘分别为显晶质粒状石英、隐晶质放射状玉髓纤维集合体层(图 7a)。每个杏仁体可包含多个球粒,球粒间为不规则状

孔隙,多被自形粒状方解石、微粒状、纤状铁质充填(图 7b)。单个球粒一般由多个放射状燧石纤维组成的层圈组成,形成韵律,层圈间为细粒显晶石英(图 7c)。在放射状燧石纤维层圈、显晶石英颗粒层圈、以及方解石充填物中均存在微粒状、尘点状分布的铁质(图 7d)。正是铁质含量的变化导致硅质环带颜色的不同。

3.3.4 矿石颜色

矿区玛瑙颜色丰富、艳丽,以红色、黄色为主,其次有黑色、褐色玛瑙。各色间均有过渡颜色。其中的主要颜色又可呈现出多种不同的色调,红色呈现正红色、暗红色、褐红色、桔红色;黄色有柠檬黄色、鸡油黄色、土黄色、褐黄色、桔黄色;黑色呈不同色调的灰黑色、褐黑色和纯黑色。红色、黄色、黑色及褐色可构成单一颜色的玛瑙,也多见各种颜色相互组合,以条带相间或混杂状构成多色

玛瑙。另外,区内可见不同色调的蓝色、粉色、紫色、绿色、白色玛瑙,呈多彩条纹、条带状分布。区内较典型颜色玛瑙见图 8。

除主要组成 SiO_2 外,本区玛瑙还含有少量 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 FeO 、 MnO 、 CaO 、 MgO 、 K_2O 、 Na_2O 、 P_2O_5 等微量组成。电子探针成分扫描结果(表 2)显示,玛瑙中 Fe、Mn 元素是其主要致色元素:红色、黄色玛瑙含较高质量分数的 Fe 元素,基本不含 Mn;而黑色玛瑙含较高质量分数的 Mn 元素,Fe 元素相对少或基本没有。Mn 元素为黑色、蓝黑色、灰蓝色、灰黑色玛瑙的主要致色元素,Fe 元素为红色、褐红色、黄色、粉色玛瑙的主要致色

元素,白色及颜色浅淡的玛瑙中致色元素的质量分数相对较少。

激光拉曼光谱分析(图 9)^[7],其中谱线 1 代表黄色玛瑙,谱线 2 代表橙色玛瑙,谱线 3 代表红色玛瑙。3 条谱线均有 465 cm^{-1} 和 502 cm^{-1} 处的吸收峰,表明“战国红”玛瑙中有 α -石英和斜硅石的存在。谱线 1(黄色玛瑙)存在针铁矿的特征峰($300,387\text{ cm}^{-1}$),谱线 3(红色玛瑙)存在赤铁矿的特征峰($225,294,414,611\text{ cm}^{-1}$),谱线 2(橙色玛瑙)同时包含了针铁矿和赤铁矿的特征峰,但赤铁矿的吸收峰强度低于红色玛瑙的,表明玛瑙的红色色调与赤铁矿含量呈正相关。

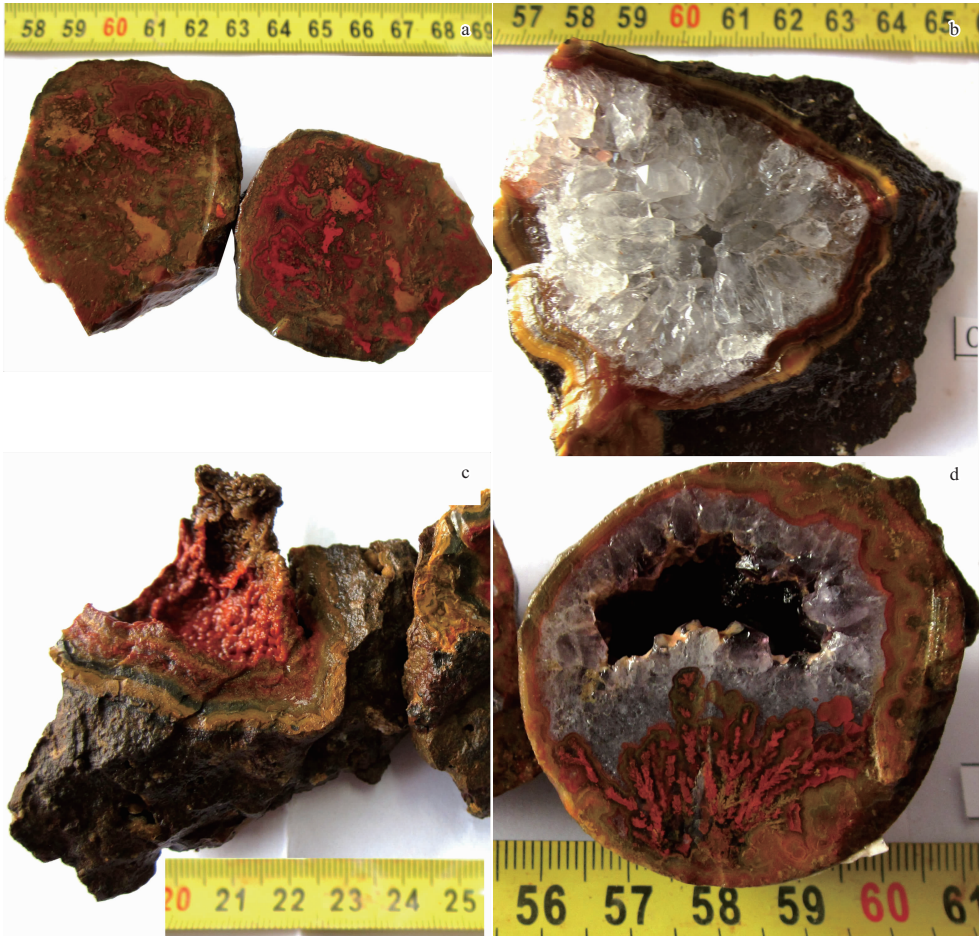


图 5 玛瑙矿石常见构造:a.实心构造(玛瑙呈苔藓状、草花状);b.包裹状构造(环带状玛瑙包裹水晶集合体);c.空心蜂窝状构造;d.晶洞、晶簇构造(水晶集合体呈晶洞、晶簇)

Fig. 5 Typical textures of agate from the agate deposit: a. Completely filled texture, where the bubble was totally filled by numerous strawberry-like agate; b. Crystal-cluster surrounded by agate bands; c,d. Bubbles have not been totally filled by agate, and the remnant space was partially filled by quartz crystals

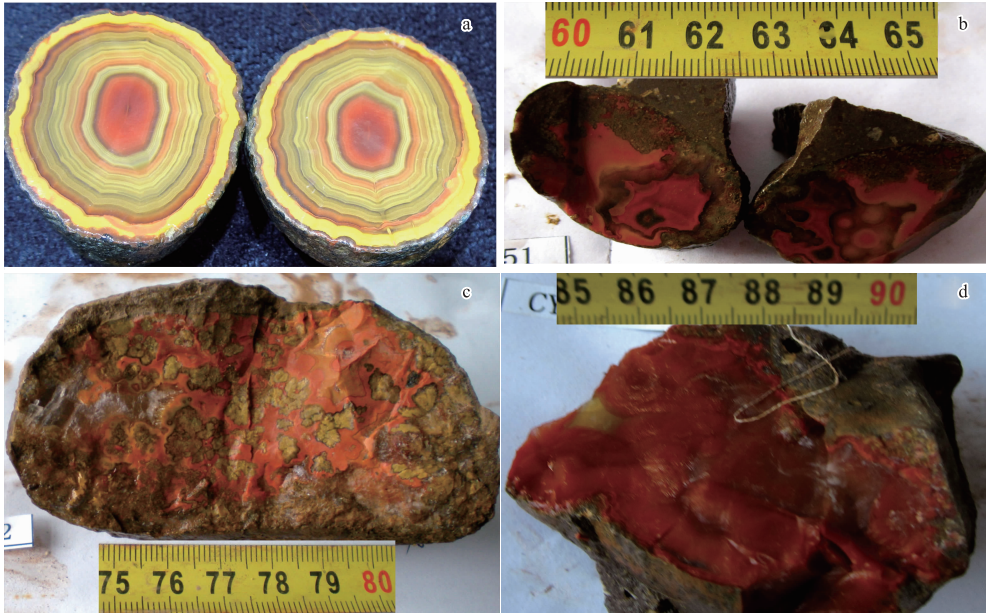


图 6 玛瑙常见构造:a.缠丝环带状玛瑙;b.云状、苔藓状玛瑙;c.蠕虫状玛瑙;d.块状玛瑙
Fig. 6 Typical ore-textures of the agate deposit: a. Agate with rhythmic belt-texture;
b. Agate with red cloud-like texture; c. Agate with flower texture; d. Massive agate

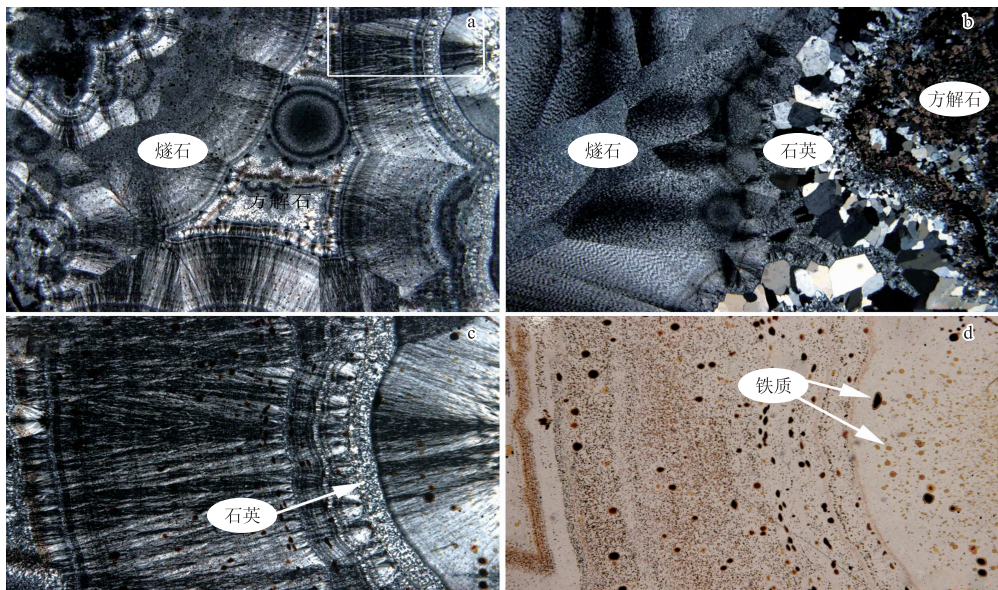


图 7 玛瑙矿石的显微结构:a. 隐晶质结构,由晶质粒状石英、隐晶质纤维状集合体玉髓层构成球粒(正交偏光);b. 球粒间为自形粒状石英、方解石、微粒状纤状的铁质混杂分布(正交偏光);
c. 矿石内放射状玉髓、显晶质粒状石英组成的硅质层(正交偏光);d. 矿石内点状铁质呈层状沿
硅质环带分布(单偏光)

Fig. 7 Microtextures of agate from agate deposit: a, b, c. Cryptocrystal SiO_2 -fibres radially arrayed to form curved bands, which display numerous balls. The space among the balls was filled by quartz and/or calcite; d. The Fe-enriched dots with bands distribute parallel to the bands themselves



图 8 玛瑙的主要颜色类型

Fig. 8 Typical colours of agates from the agate deposit

- a. 红色玛瑙;b. 黄色玛瑙(包裹水晶);c. 黄褐色、褐色、黑色缠丝环带状玛瑙包裹水晶;
- d. 桔红色、桔黄色、黄色相间环带状玛瑙;
- e. 红色、黄色、绿色相间环带状玛瑙包裹水晶;
- f. 红色、黄色、黑色、蓝色、白色相间环带状玛瑙

表 2 电子探针定性面扫描测试结果(示玛瑙主要组成元素,从左到右,元素含量递减)

Table 2 EPMA qualitative sweep surface results of agates indicating their major element compositions

序号	样品颜色	样品编号	测试结果(元素组成)			
1	红色	DT1-136	硅	氧	铁	
2	褐红色	DT1-136	硅	氧	铁	
3	黄色	DT4-62	硅	氧	铁	
4	黑色	DT10-4	硅	氧	锰	
5	褐黄色	DT10-4	硅	氧	铁	
6	黑色	DT11-13-2	硅	氧	锰	锡
7	蓝黑色	DT11-13-1	硅	氧	锰	铁
8	黑色	DT15	硅	氧	锰	钛
9	白色	DT15	硅	氧		
10	灰蓝色	DT15	硅	氧	锰	
11	红色	DT23-2	硅	氧	铁	
12	黄色	DT23-2	硅	氧	铁	
13	粉色	DT4-20	硅	氧	铁	
14	黄色	DT4-20	硅	氧	铁	
15	浅灰色	DT4-20	硅	氧		
16	灰黑色	DT47	硅	氧	锰	铁
17	淡蓝色	DT20-10	硅	氧		
18	黄色纹理	DT23-3	硅	氧	铁	

分析单位:河北省区域地质矿产调查研究所实验室

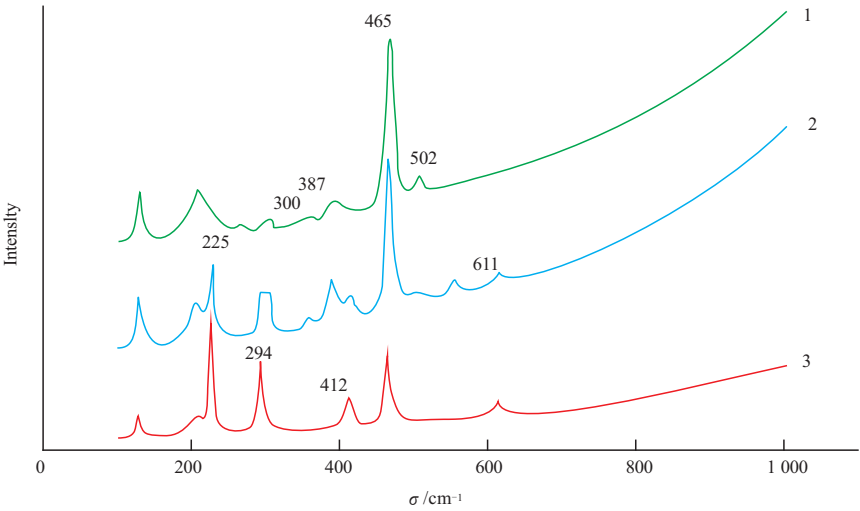


图 9 “战国红”玛瑙的激光拉曼光谱^[7]

Fig. 9 Raman scanning spectra of “Zhanguohong” agates

4 讨论

4.1 矿石类型的划分

按照矿物组合划分,玛瑙矿石类型有:玛瑙矿石,玛瑙-水晶矿石,玛瑙-水晶-方解石矿石。

根据矿石中玛瑙的颜色、花纹图案等特征,将玛瑙划分为:单色玛瑙、多彩图案玛瑙、缠丝环带状玛瑙、象形玛瑙。

单色玛瑙即以单一颜色,单色玛瑙有红色、黄色及黑色。其中颜色纯正、饱满的正红色玛瑙和颜色鲜亮厚重、具有油脂光泽的“鸡油黄”玛瑙,为本区特有的玛瑙佳品。

多彩图案玛瑙以红色、黄色、褐色等主要颜色及其各色间过渡色玛瑙为基底,不同颜色、色调的玛瑙构成形态各异的云状、苔藓状、草花状图案。

缠丝环带状玛瑙呈现不同颜色条带相间环状分

布,根据条带的宽窄情况,划分为缠丝状、条带状。

象形玛瑙中具有象形图案,多见有象形人物、动物和较好寓意的综合图案。

4.2 矿床成因探讨

本矿床玛瑙产于火山熔岩中,由硅质充填熔岩气孔而成。然而,熔岩中的气孔并没有被全部充填,而是选择性充填了一部分。此外,只有硅质快速结晶才能形成隐晶质的玉髓,若缓慢结晶则必形成水晶晶体。这种特点表明,成矿物质并非源自赋矿熔岩本身,否则,所有气孔都应该被不同程度地充填,也不会形成隐晶的玉髓。

硅质的快速结晶,要求存在富硅成矿流体。华北北部中生代盆地均为陆相盆地,以砂砾岩、粗砂和粉砂岩为主,属河流相沉积。从沉积物以粗碎屑颗粒为主的特点分析,盆地面积不大,水体不深,不具备水底喷流沉积成矿环境。矿区赋矿熔岩(髻髻山组4段)被髻髻山组5段火山集块岩、火山角砾岩覆盖,表明赋矿熔岩形成之后发生了另一波次火山活动。熔岩是岩浆溢流的产物,而火山集块岩、火山角砾岩代表强烈的火山爆发。因而,笔者认为,正是熔岩喷溢后的火山爆发为成矿提供了富硅流体,而火山通道的顶部被堵塞硅质快速沉淀于先成气孔中而形成玛瑙,属于潜火山成矿亚体系^[18]。

成矿过程可简单概括为:后期火山爆发形成富硅高温流体,当富硅流体穿过先期形成的熔岩,由于温度、压力的骤降,其中的硅质快速沉淀于先成气孔中,形成玛瑙。韵律式环带状结构指示多幕次硅质沉淀,可能对应于多幕次火山活动。

前人大量研究已经表明,髻髻山组火山岩广泛分布于华北北缘的中生代火山盆地中,但玛瑙矿却十分少见,其中原因值得进一步探讨。

5 结论

(1)宣化“战国红”玛瑙产于髻髻山组熔岩中,为晚期火山热液携带的硅质快速结晶,充填于早期熔岩中先成气孔之产物。

(2)近水平溢流相熔岩被爆发相火山岩覆盖可能是发育该类玛瑙矿的主控条件。早期熔岩的流动形成大量气孔,为成矿准备了空间;而晚期火山爆发过程瞬间产生大量高硅流体,流体中的硅质快速沉淀于先成气孔中,形成玛瑙矿床。

(3)玛瑙的主要颜色受燧石中微量元素质量

分数控制,具有暖色调者Fe的质量分数高,而黑色者Mn的质量分数高;而暖色调的变化可能与Fe元素的赋存状态有关。不同爆发阶段的岩浆具有略微变化的流体微量元素质量分数及氧逸度,由此造成玛瑙中丰富多彩的环带结构。

参考文献:

- [1] Davis G A, Zheng Y D, Wang C, et al. Mesozoic tectonic evolution of the Yanshan fold and thrust belt, with emphasis on Hebei and Liaoning provinces, northern China. In: Hendrix M S, Davis G A, eds. Paleozoic and Mesozoic Tectonic Evolution of Central Asia: From Continental Assembly to Intra-continental Deformation [M]. Boulder: Geological Society of America Memoir, 2001: 171—197.
- [2] Gao S, Rudnick R L, Yuan H L, et al. Recycling lower continental crust in the North China craton [J]. Nature, 2004, 432(16): 892—897.
- [3] 葛萧虹. 华北板内造山带的形成史[J]. 地质论评, 1989, 35(3): 255—261.
- [4] 高永丰, 魏瑞华, 侯增谦, 等. 木吉村斑岩铜矿成矿作用: 华北克拉通中生代岩石圈减薄的响应[J]. 矿床地质, 2011, 30(5): 890—902.
- [5] 马国玺, 陈志宽, 陈立景, 等. 木吉村铜(钼)矿床地质特征[J]. 矿床地质, 2010, 29(6): 1 043—1 054.
- [6] 毛景文, 谢桂青, 张作衡. 中国北方中生代大规模成矿作用的期次及其地球动力学背景[J]. 岩石学报, 2005, 21(1): 169—188.
- [7] 苟智楠, 何雪梅. 河北宣化“战国红”玛瑙红色—黄色系列颜色成因探讨[A]. 珠宝与科技-中国珠宝首饰学术交流会论文集[C]. 北京: 地质出版社, 2015.
- [8] 李伍平, 路凤香, 李献华, 等. 北京西山髻髻山组火山岩的地球化学特征与岩浆起源[J]. 岩石矿物学杂志, 2001, 20(2): 123—133.
- [9] 翁文灏. 中国东部中生代以来之地壳运动及火山活动[J]. 地质学报, 1927, 6(1): 9—36.
- [10] 宋鸿林. 燕山式板内造山带基本特征与动力学探讨[J]. 地学前缘, 1999, 6(4): 307—314.
- [11] 赵越, 徐刚, 张栓宏, 等. 燕山运动与东亚构造体制的转换[J]. 地学前缘, 2004, 11(3): 319—328.
- [12] 李伍平, 李献华. 燕山造山带中段中晚侏罗世中酸性火山岩的成因及其意义[J]. 岩石学报, 2004, 20(3): 501—510.
- [13] 袁洪林, 柳小明, 刘勇胜, 等. 北京西山晚中生代火山岩 U-Pb 锆石年代学及地球化学研究[J]. 中国科学: 地球科学, 2005, 35(9): 821—836.
- [14] 张宏, 王明新, 柳小明. LA-ICP-MS 测年对辽西-冀北地区髻髻山组火山岩上限年龄的限定[J]. 科学通报, 2008, 53(15): 1 815—1 824.
- [15] 刘健, 赵越, 柳小明. 冀北承德盆地髻髻山组火山岩的时代[J]. 岩石学报, 2007, 22(11): 2 617—2 630.
- [16] 许欢, 柳永清, 刘燕学, 等. 阴山—燕山地区晚侏罗世—早白垩世土城子组地层、沉积特征及盆地构造属性分析[J]. 地学前缘, 2011, 18(4): 88—106.
- [17] 李伍平, 赵越, 李献华, 等. 燕山造山带中一晚侏罗髻髻山期(蓝旗期)火山岩的成因及其动力学意义[J]. 岩石学报, 2007, 23(3): 557—564.
- [18] 罗照华, 卢欣祥, 陈必河, 等. 透岩浆流体成矿作用导论[M]. 北京: 地质出版社, 2009: 107.