

低温低压二氧化硅集合体的存在形式、产出特征与资源分布

周丹怡^{1,2}, 施光海¹, 王美丽¹

(1. 中国地质大学(北京)珠宝学院, 北京 100083; 2. 国土资源部珠宝玉石首饰管理中心, 北京 100013)

摘要: 低温低压二氧化硅集合体在全球分布广泛, 近年来因在众多领域中的多样应用而备受关注。低温低压二氧化硅相主要包括 α -石英、 α -鳞石英、 α -方石英、斜硅石和蛋白石 5 种, 并可聚集成结晶程度不同的二氧化硅集合体——非晶质的 opal-A、隐晶质的 opal-CT/C 和玉髓以及隐晶质-显晶质的粒状石英集合体。低温低压二氧化硅集合体在火成岩、沉积岩和变质岩中均可出现, 不同类型二氧化硅集合体的产状、围岩类型、围岩年龄和资源分布特征通常存在一定的差异和规律性, 这些规律往往能够为该资源的开发利用以及其成因的探讨提供一定指导和借鉴意义。本文在综合现有文献的基础上对此进行了归纳总结。此外, 虽然形成时的地质环境对二氧化硅集合体的存在形式和产出特征起到了决定的作用, 但后期环境的变化在某些情况下也发挥着重要影响, 故对特定地区二氧化硅集合体存在形式和产出特征的判断, 有时还需要结合共生矿物组合的特征等进行综合考虑。

关键词: 低温低压; 二氧化硅集合体; 产出特征; 分布; 围岩

中图分类号: P578.4⁺94

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2016)S1-0147-12

The modes of occurrence, characteristics and distribution of silica aggregates formed at low temperature and low pressure

ZHOU Dan-yi^{1,2}, SHI Guang-hai¹ and WANG Mei-li¹

(1. School of Gemology, China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 2. National Gems & Jewelry Technology Administrative Center, Beijing 100013, China)

Abstract: Silica aggregates formed at low temperature and low pressure (LTLP) are distributed widely in the world and have aroused more and more attention for their various applications in many fields. Silica phases that occur at LTLP include α -quartz, α -cristobalite, moganite and opal, often as various kinds of silica aggregates: opalline opal-A, cryptocrystalline opal-CT/C and chalcedony, cryptocrystalline-phanerocrystalline granulous quartz aggregates. These silica aggregates could exist in host rocks with different geneses; however, there still exist some discrepancies and regularities in their occurrence and distribution as well as types and ages of their host rocks, which can provide some guidance and reference not only for the development and utilization of these resources but also for the discussion of their genesis. In this paper, discrepancy and regularity were summarized based on the available references. Besides determinative influence of geological environment on the existing form and occurrence of silica aggregates, the environment plays an important role. Thus, we should combine paragenetic minerals which can reflect some information of geological activities to evaluate the existing form and occurrence of silica aggregates in specific regions.

收稿日期: 2016-11-03; 修订日期: 2016-11-22

基金项目: 中国地质大学(北京)宝石学创新基地计划(51212835005)

作者简介: 周丹怡(1990-), 女, 博士在读, 宝石学专业, E-mail: lilyzdy@163.com; 通讯作者: 施光海(1968-), 男, 教授, 博士生导师, E-mail: shigh@cugb.edu.cn。

Key words: low temperature and low pressure; silica aggregates; occurrence characteristics; distribution; host rocks

二氧化硅是地壳最主要的化学组成,不同温压条件下可形成不同的相:低压低温条件下主要形成晶质的 α -石英、 α -方石英、 α -鳞石英、斜硅石、硫方石英和非晶质的蛋白石;低压高温条件下则主要形成晶质的 β -石英、 β -方石英、 β -鳞石英、w-二氧化硅(合成矿物)以及非晶质的二氧化硅玻璃和焦石英。高压条件下二氧化硅通常以斯石英和柯石英的形式存在(二氧化硅玻璃和焦石英也常具有高压相的特性);而中压条件下合成的凯石英,据目前已知仅在哈萨克斯坦 Kokchetav Massif 地区榴辉岩的单斜辉石以包体形式存在(王濮, 1987; Heaney, 1994; Graetsch, 1994)。总体说来,二氧化硅分布广泛,在各类地质环境中均有发现(马鸿文, 2011; 于炳松等, 2012),其中以低温低压相在自然界中最为常见。低温低压相二氧化硅相互聚集,可形成结晶程度不同的二氧化硅集合体——非晶质的 opal-A、隐晶质的 opal-CT/-C 和玉髓以及隐晶质-显晶质的粒状石英集合体。近年来,一些低温低压二氧化硅集合体在众多领域中均有广泛应用,其特性也引起越来越多的关注,特别是在珠宝玉石领域中,由低温低压二氧化硅集合体组成的宝玉石,随着市场占有率的增加以及一些新品种的出现,逐渐成为人们关注和研究的新热点(戴慧等, 2011; 杨梦楚, 2012; 杨天畅, 2013; 谢天琪, 2014; 熊见竹, 2015; 胡静梅, 2015; 赵云淼, 2015; 陶明等, 2016)。二氧化硅集合体的特性对其用途起着决定性的作用,而其特性一般与所产出的地质背景密切相关。虽然二氧化硅集合体分布广泛、产状多样,但不同品种之间仍存在一定差异和规律性。因此,本文对不同低温低压二氧化硅集合体的产出特征及全球分布情况进行了梳理和总结,以期为其资源的开发和利用以及成因的探讨提供一定的指导和借鉴作用。

1 低温低压二氧化硅相及其集合体的存在形式

1.1 低温低压二氧化硅相

自然界中,低温低压二氧化硅相主要有 5 种存在形式: α -石英、 α -鳞石英、 α -方石英、斜硅石和蛋白石,而硫方石英则较为少见(硫方石英单晶呈立方体

状,常围绕其他矿物生长,目前仅在意大利 Fortulino 和美国加利福尼亚州 Mt. Hamilton 的蛇纹岩裂隙、意大利西西里岛 Racalmuto 的硫矿床以及捷克 Chvaletic 变质沉积的黄铁矿-菱锰矿矿床中有少量发现)。就结晶状态而言,上述 5 种二氧化硅相中除了蛋白石为非晶质外,其余均为晶质。就稳定性而言, α -石英属于稳定相,地壳中绝大多数二氧化硅也是以 α -石英的形式存在,其余 4 种在一定条件下均可向 α -石英转化。上述二氧化硅相的结构特征如表 1 所示。

1.2 低温低压二氧化硅集合体

二氧化硅相聚集可以形成不同类型的二氧化硅集合体,按照结晶状态和晶粒大小,可分为非晶质、隐晶质和显晶质 3 种类型。其中,非晶质主要为 opal-A,隐晶质包括 opal-CT、opal-C、玉髓(chalcedony)和细粒石英集合体,显晶质主要为中粒-粗粒的石英集合体(表 2)。低温低压二氧化硅集合体的显微结构特征如图 1 所示。

1.2.1 非晶质(opal-A)

Opal-A 一般是指内部结构高度无序的非晶质含水二氧化硅集合体,根据内部结构可进一步分为凝胶状结构的 opal-AG 和网状结构的 opal-AN。由于 opal-AN 的形成通常需要较高的温度条件,在自然界中大多以二氧化硅玻璃的形式存在,因此本文对此将不进行过多论述。而 opal-AG 指的是那些在低温下($<100^{\circ}\text{C}$)从水溶液中由生物作用沉淀形成的蛋白石,其中由无定形二氧化硅等大球体紧密堆积而成者为贵蛋白石(也称为欧泊,常有变彩效应),而由非等大球体作不规则堆积形成者为普通蛋白石,通常无明显变彩效应(Flörke *et al.*, 1991; Graetsch, 1994)。

1.2.2 隐晶质

在高度无序的非晶质二氧化硅集合体中,有时可出现少量短程有序结构,这类有序结构与 α -方石英或 α -鳞石英的结构十分相似。根据两种结构类型所占比例不同,可分为 opal-CT 和 opal-C。其中,Opal-CT 的有序结构中通常含 30%~50%的鳞石英型堆积, α -方石英型和 α -鳞石英型结构近乎相等(Flörke *et al.*, 1991; Graetsch, 1994)。其显微结构主要有两种表现,一种是由小片晶组成的直径为 1~

表 1 自然界常见的低温低压二氧化硅相及其晶体结构特征(据王濮, 1987; Heaney, 1994 整理)

Table 1 Common silica phases forming at low temperature and low pressure and the characteristics of their crystal structures (after Wang Pu, 1987; Heaney, 1994)

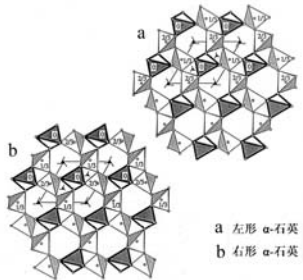
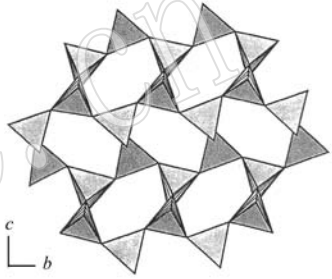
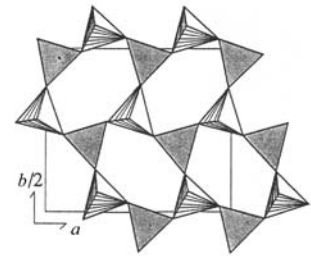
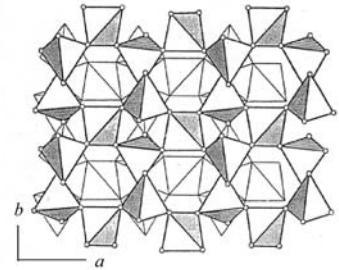
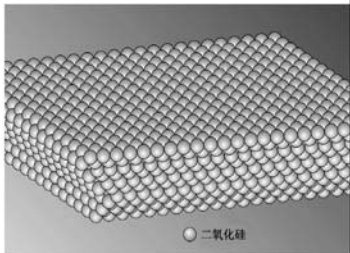
二氧化硅相	晶系	空间群	晶胞参数	晶体结构图
α -石英 (α -quartz)	三方晶系	$P3_121$ (左形) 和 $P3_221$ (右形)	$a_0=4.913 \text{ \AA}$, $c_0=5.405 \text{ \AA}$	 a 左形 α -石英 b 右形 α -石英
α -方石英 (cristobalite)	四方晶系	$P4_32_12$ 或 $P4_12_12$	随温度的变化而略有差异, 常 温下 (30°C) $a_0=4.969 \text{ \AA}$, $c_0=6.926 \text{ \AA}$	
α -鳞石英 (tridymite)	斜方晶系	自然界中室温环境下存在的鳞石英 主要有两种多型——MX-1 鳞石英 和 PO- n 鳞石英($n=1,2,5,6,10$), 不同 多型的空间群不同	不同多型具有不同的晶胞参 数, PO- n 鳞石英的 $\beta=90^\circ$, MX-1 鳞石英的 $\beta=91.5^\circ$	
斜硅石 (moganite)	单斜晶系	$I2/a$	$a_0=8.758 \text{ \AA}$, $b_0=4.876 \text{ \AA}$, $c_0=10.715 \text{ \AA}$ 。 由于 $\beta=90.08^\circ$, 外观常呈假 斜方对称	
蛋白石 (opal)		非晶质, 由二氧化硅小球堆积而成		 ● 二氧化硅

表 2 低温低压二氧化硅集合体的主要特征(据 Flärke *et al.*, 1991; Graetsch, 1994)
Table 2 The main characteristics of silica aggregates forming at low temperature and low pressure
(after Flärke *et al.*, 1991; Graetsch, 1994)

结晶状态	集合体种类	主要矿物相	集合体亚类/ 其他名称	晶粒大小	显微结构	光学特征	含水量 (w _B /%)
显晶质	粗粒石英	石英 (α -quartz)	—	>50 μm	粒状	—	
	中粒石英	石英 (α -quartz)		20~50 μm			
隐晶质	细粒石英	石英 (α -quartz)	—	<20 μm	粒状	—	0.5~2.5
	(负延性)玉髓 (length-fast chalcedony)	石英 (常含有少量 斜硅石)	—	环带一般为 50~350 nm; 水平条带一 般为 100 ~ 200 nm	同心环带: 沿 [110] 或 [100] 方向延伸的 抛物线状纤维 束 水平条带: 放 射球粒状	负延性	
	(正延性)玉髓 (length-slow chalcedony/ Quartzine)	石英 (常含有少量 斜硅石)		一般为 100 ~ 200 nm	沿 [0001] 方 向延伸的抛 物线状纤维 束	正延性	
	—	斜硅石	—	10~100 nm 厚、0.5 μm 长, 有时互呈 49°交叠。	沿 (110) 延 伸的片状、鳞 球状	正延性	
	Opal-C	方石英	负绿方石英	10~100 nm	沿 (111) 延 伸的片状	负延性	1~3
	Opal-CT	方石英/ 鳞石英	正绿方石英	10~100 nm	沿 [110] 方 向延伸的纤维 状	正延性	3~8
			普通块状 Opal-CT	球体直径 1~10 μm	片状、鳞球状	基本为各向 同性	3~10
非晶质	Opal-A(G)	蛋白石	贵蛋白石	球体直径 1~ 8 μm	等大球体紧 密堆积	变彩效应, 异 常双折射	10~12
			普通蛋白石		非等大球体	各向同性	

10 μm 的鳞球状集合体 (Williams *et al.*, 1985); 另一种则是由正延性平行纤维组成的纤维束或放射状球粒, 这类 opal-CT 又称为正绿方石英 (lussatite) (Cady *et al.*, 1996)。

与 opal-CT 相比, Opal-C 中有序结构在整体结

构中所占比例较高(但仍低于 50%), 其中 α -鳞石英型堆积数量较少(约为 20~30%), 几乎全部为 α -方石英型结构 (Jones and Segnit, 1971; Graetsch, 1994)。Opal-C 一般由片状晶体组成, 也被称为负绿方石英 (lussatine)。由于 opal-CT 和 opal-C 之间的转

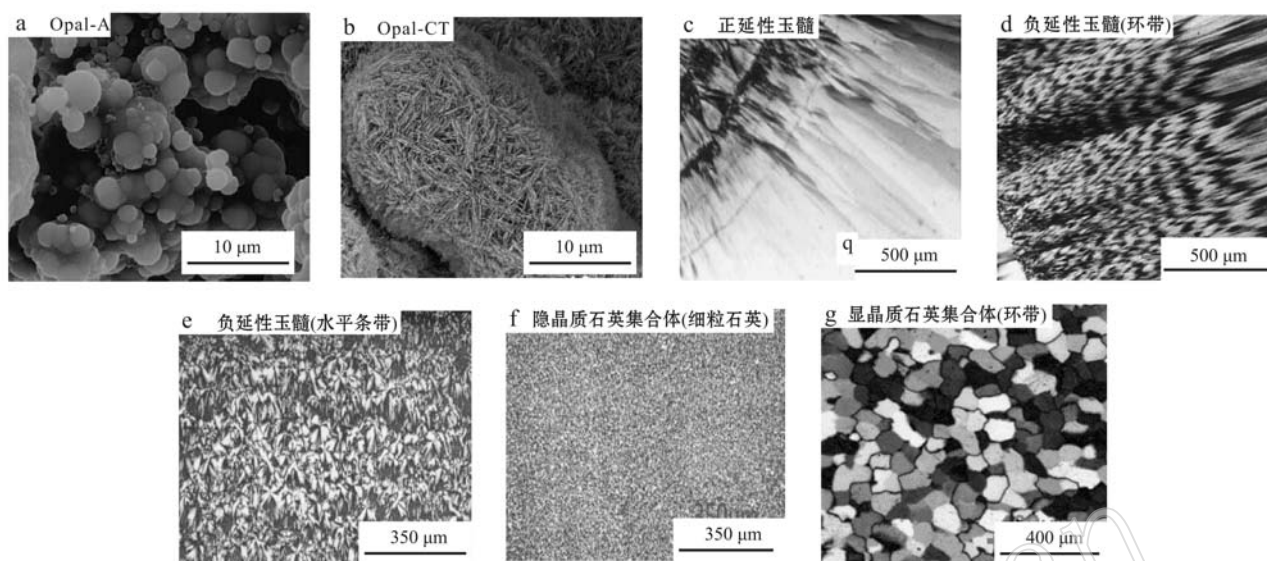


图 1 低温低压二氧化硅集合体的显微结构(据 Graetsch *et al.*, 1987; Herdianita *et al.*, 2000; Rodgers *et al.*, 2004)

a~b 为扫描电镜图像; c~g 为正交偏光图像

Fig. 1 Microstructures of different silica aggregates forming at low temperature and low pressure

(据 Graetsch *et al.*, 1987; Herdianita *et al.*, 2000; Rodgers *et al.*, 2004)

a~b are SEM photographs; c~g are micrographs under polarized light

变是一个连续的过程, 因此在实际使用中, 常以“opal-CT”或“opal-CT/C”作为两者的统称(Gaillou *et al.*, 2008)。

由石英微晶组成的隐晶质纤维状二氧化硅集合体通常被称作玉髓。根据光性特征的差异, 玉髓可分为正延性玉髓(length-slow chalcedony 或 quartzine)和负延性玉髓(length-fast chalcedony)。其中, 正延性玉髓中纤维的延伸方向与组成纤维的 α -石英微晶 c 轴的方向平行(Graetsch *et al.*, 1987), 而负延性玉髓中的纤维延伸方向垂直于微晶 α -石英的 c 轴, 通常平行于石英晶体的 $[110]$ 轴或 $[100]$ 轴(Graetsch *et al.*, 1987)。在自然界中, 玉髓集合体中可有少量斜硅石存在。斜硅石一般赋存于组成玉髓纤维的石英晶体的巴西双晶间界中, 以主晶面 (101) 与石英的 (101) 面交互生长形成混合物(Miehe and Graetsch, 1992), 而纯净的斜硅石集合体则较为罕见, 目前最为纯净的斜硅石集合体产于西班牙大加纳利岛(Gran Canaria)Mogan 组底层的流纹凝灰岩的裂隙和孔洞中, 其中斜硅石的最高含量为 85% (Heaney and Post, 1992)。

此外, 颗粒排列紧密、石英粒径大小 $<20 \mu\text{m}$ 的细粒石英集合体一般也被认为是隐晶质集合体(Flärke *et al.*, 1991), 其石英颗粒的排列通常不具

有定向性。

1.2.3 显晶质

显晶质二氧化硅集合体一般由粒径大于 $20 \mu\text{m}$ 石英颗粒组成, 其中石英粒径在 $20 \sim 50 \mu\text{m}$ 范围内被称为中粒石英, 而粒径 $>50 \mu\text{m}$ 时则属于粗粒石英(Hendry and Trewin, 1995)。

2 低温低压二氧化硅集合体的产出特征及资源分布

二氧化硅集合体在火成岩、沉积岩和变质岩中均有产出, 同一类型的围岩往往可以同时赋存多种二氧化硅集合体, 同一种类的二氧化硅集合体也可以存在于不同类型的围岩中。但就整体而言, 二氧化硅集合体的种类和产出特征与其所赋存的围岩类型、围岩年龄以及相关地质环境存在一定的规律性(表 3)。

2.1 火成岩

火成岩中二氧化硅集合体的存在形式较为多样, 从非晶质、隐晶质到显晶质均有存在。对于非晶质的 opal-A 而言, 其在沉积岩(分布最为广泛)和火成岩中均有发现, 但绝大多数情况下产于沉积岩中。

表 3 地表常见低温低压二氧化硅集合体的产状、围岩特征及资源分布

Table 3 The occurrence, characteristics of host rocks and resource distribution of common silica aggregates forming at low temperature and low pressure

二氧化硅集合体的主要存在形式	典型产状	主要围岩类型		围岩年龄	典型分布地区
Opal-A	脉状或管状	沉积岩	砂岩和粘土岩	中生代 (早白垩世)	澳大利亚
				中生代 (早白垩世—晚侏罗世)	巴西
	脉状、杏仁体、晶腺状	火成岩	流纹岩、 流纹凝灰岩	中生代—新生代 (第三纪)	墨西哥、洪都拉斯
			安山岩		斯洛伐克
Opal-CT/C	脉状、杏仁体状、晶腺状	火成岩	流纹岩、 流纹凝灰岩	新生代 (第三纪)	墨西哥、埃塞俄比亚、 美国
			安山岩	新生代 (第四纪)	秘鲁
			流纹英安岩	中生代 (白垩纪)	马达加斯加
Chalcedony (玛瑙)	球状、块状、 结核状、层状、 脉状	火成岩	玄武岩	元古宙—新生代 (中元古代—第三纪)	墨西哥、巴西、澳大利亚、 英国、美国、乌拉圭、博茨 瓦纳、中国(云南、四川、 内蒙古、辽宁)
			安山岩	古生代—新生代 (二叠纪—第三纪)	伊朗、澳大利亚、乌拉圭、 中国(河北、辽宁)
			流纹岩	古生代—中生代 (二叠纪—白垩纪)	德国、波兰、乌拉圭、 中国(辽宁)
			火山角砾岩/ 火山凝灰岩	中生代—新生代 (白垩纪—第三纪)	美国、土耳其、 中国(辽宁)
		沉积岩	灰岩	古生代—中生代 (二叠纪—三叠纪)	美国、英国、 德国、俄罗斯
			粘土页岩、砂泥岩		美国
		变质岩	原岩为粗玄武岩、玄 武岩、流纹凝灰 岩	太古宙—元古宙	澳大利亚
Chalcedony (玉髓)	脉状、块状、 结核状	火成岩	安山岩、玄武质火 山角砾岩	中生代—新生代 (白垩纪—第三纪)	辽宁、台湾、印度尼西亚、 巴西、墨西哥、智利
		沉积岩	风化沉积砂岩 灰岩	新生代 (第三纪)	土耳其、美国
		变质岩	蛇纹岩风化壳	围岩一般形成于太古宙— 古生代时期,而风化壳 大多形成于中生代—第 三纪	澳大利亚、土耳其、巴西、 哈萨克斯坦、波兰、坦桑尼 亚、津巴布韦

续表 3

Continued Table 3

二氧化硅集合体的主要存在形式	典型产状	主要围岩类型		围岩年龄	典型分布地区
粒状石英集合体	脉状	火成岩	花岗岩	中生代 (侏罗纪—白垩纪)	我国的云南、安徽、广东、广西等地
	层状	沉积岩	砂岩、泥质岩	新生代 (第四纪)	海岸-湖岸地带
			碳酸盐岩	元古宙—新生代 (前寒武纪—早古生代为主)	相对稳定的克拉通或其边缘的滨海或浅海地区
	脉状、层状、块状、透镜状	变质岩	原岩为石英砂岩、硅质岩	元古宙—中生代 (古元古代—三叠纪)	古老沉积变质岩区, 典型产地为印度、我国河南新密。
			碳酸盐岩	古生代—中生代	北京西郊、贵州晴隆
			酸性-中性火山碎屑岩/角砾岩	以新生代最为常见, 其次为中生代和古生代	火山喷口-近喷口的火山岩、近地面侵入岩地区
硅质岩	层状、结核状、带状	火成岩	火山岩、火山碎屑岩	以古生代二叠纪最为常见。 蛋白石硅质岩的围岩大多形成于中生代—新生代, 而玉髓硅质岩和石英硅质岩的围岩年龄通常更为古老。	分布广泛, 主要分布在大洋中脊、大洋盆地和大陆边缘地区, 而大陆内部较为局限。
		沉积岩	碳酸盐岩、页岩、铁质岩		

opal-A 的火成岩围岩通常为中生代-新生代的流纹岩、流纹凝灰岩或安山岩, opal-A 呈杏仁体状或晶脉状充填于围岩的气孔中或呈脉状充填于围岩裂隙中, 其主要产地为墨西哥、洪都拉斯、斯洛伐克等国 (Banerjee and Wenzel, 1999; Rondeau *et al.*, 2004)。

隐晶质 opal-CT/C 一般赋存在中新生代喷发岩及凝灰岩中, 其中以流纹岩和流纹凝灰岩最为常见, 其次为安山岩和流纹英安岩 (Gaillouet *et al.*, 2008)。与赋存在火成岩中的 opal-A 相似, opal-CT/C 大多充填于火山岩裂隙、空洞和原生气孔中, 一般产出规模不大。这类矿床主要分布在墨西哥、埃塞俄比亚、美国、加拿大、秘鲁、马达加斯加等地, 其中墨西哥和埃塞俄比亚的产量相对较大 (Johnson and Kammerling, 1996; Rondeau *et al.*, 2010)。

具有纤维状结构的隐晶质玉髓通常呈脉状、块状或结核状, 常见于沉积岩和火成岩的裂隙和孔洞中 (Heaney, 1994; Xu *et al.*, 1998), 而与组成玉髓的石英微晶交互生长的斜硅石在蒸发干旱环境中更易出现 (Heaney, 1995)。赋存玉髓的火成岩类型较

为多样, 包括基性-酸性火成岩、火山凝灰岩和火山角砾岩, 其中以安山岩最为常见, 围岩形成时代大多为中生代-新生代。具有商业价值的主要产地有巴西、智利、印尼、美国、墨西哥以及中国的辽宁、黑龙江、内蒙古、四川、云南和台湾等地 (Shigley and Koivula, 1985; 贾璐, 2010; Hatipoğlu *et al.*, 2010)。

主要由玉髓组成的具有环带或条带的二氧化硅集合体通常被称为玛瑙。除玉髓外, 玛瑙中还可有少量 opal-A、opal-CT/C、斜硅石和石英微晶存在。玛瑙原生矿常出现在各类火成岩 (主要为玄武岩、安山岩、英安岩、流纹岩或火山凝灰岩) 的孔洞或裂隙中, 其中以围岩孔洞中最为常见 (Götze *et al.*, 2009; 陶明等, 2016), 仅有个别文献表明玛瑙可形成于其他地质环境中 (Moxon *et al.*, 2006, 2007) (详见本文 2.2 和 2.3)。除个别地区外 (例如北美 Lake Superior 地区的玛瑙围岩形成于 1 100 Ma), 玛瑙的火成岩型围岩一般形成在古生代及更晚时期 (小于 570 Ma), 仅有少数为元古代。玛瑙矿体一般受成岩空间限制, 多呈结核状、球状、块状、脉状、层

状等,内部常保留晶洞,块度大小不一,一般直径为10~20 cm。玛瑙在全球分布广泛,主要产出国(有巴西、印度、美国、英国、澳大利亚、乌拉圭、俄罗斯、德国、墨西哥、土耳其和中国),我国绝大部分省份均有玛瑙产出,其中以黑龙江、辽宁、内蒙古、新疆、江苏、四川、云南、河北等地的玛瑙市场占有率较大(Moxon *et al.*, 2006; 谢天琪, 2014; 赵云淼, 2015; 熊见竹, 2015; 胡静梅, 2015)。

产于火成岩的隐晶质-显晶质粒状石英集合体通常呈脉状赋存在花岗岩中,因此也常被称为脉石英,通常宽数米至数十米、长十余米至数百米不等。脉石英在全球分布广泛,我国具有商业价值的主要产地为云南、安徽、广东、广西等地,其围岩大多形成于中生代(杨梦楚, 2012; 杨天畅, 2013; 戴慧等, 2011)。

2.2 沉积岩

沉积岩中产出的二氧化硅集合体主要为非晶质 opal-A 和隐晶质-显晶质的粒状石英集合体,而隐晶质 opal-CT/C 和玉髓则相对少见。

赋存于沉积岩中的非晶质 opal-A 一般产在中生代至新生代(特别是白垩纪及其以后)沉积岩面型风化壳中,多呈厚度为2~4 cm的脉状或管状分布。目前,具有商业价值的 opal-A 矿床主要分布在澳大利亚和巴西,其中澳大利亚是最大产出国,其产量占世界总量的95%(Gaillou *et al.*, 2008)。

玉髓同样可赋存在沉积岩中,但具有商业价值的产地较为少,主要分布在美国和土耳其等地区,大多呈脉状、块状、结核状产在新生代风化沉积砂岩和灰岩中(Shigley *et al.*, 1985; Hatipoğlu *et al.*, 2010)。

围岩为沉积岩的玛瑙分布相对局限,围岩类型大多为石灰岩,例如美国 South Dakota 地区、英国 Bristol 地区和莱姆湾地区、俄罗斯莫斯科、德国 Thuringia 地区所产出的玛瑙均赋存在石灰岩中。此外,个别地区在黏土页岩和沙泥岩中也有玛瑙存在,如美国蒙大拿地区的 dryhead 玛瑙(Götze *et al.*, 2009)。含有玛瑙的沉积岩一般形成于古生代二叠纪至中生代三叠纪时期。

赋存于沉积岩中的粒状石英集合体主要可分为两种类型——石英砂和石英砂岩。其中,暴露于地表的富含石英的岩石经风化作用后,所形成的石英含量超过95%、未胶结的松散堆积物常被称为石英砂。石英砂大多呈薄层状产出,常具有微细的水平

层理和微波状层理。平面上分布常介于砂岩与泥质岩区的过渡带,在剖面上则常与砂岩或泥质岩呈互层出现。其产状可分为海相沉积和陆相沉积两种类型,但大多分布在海岸和湖岸地带。就整体而言,石英砂大多形成于第四纪(马鸿文, 2002; 于炳松等, 2012)。

石英及硅质岩屑(含量一般超过95%)也可由胶结物固结形成一种砂质岩石——石英砂岩,其中胶结物成分变化较大,但大多为石英、蛋白石,也可以是方解石、铁的氧化物或氢氧化物、海绿石、石膏等。石英砂岩可以形成于滨浅海、滨浅湖、河流或沙漠等多种环境中,但大多分布于滨海或浅海地带,常与碳酸盐岩共生。石英砂岩的形成时代跨度较大,从元古宙至新近纪均有出现,其中以前寒武纪和早古生代为多(马鸿文, 2002)。

2.3 变质岩

变质岩中的二氧化硅集合体主要以隐晶质-显晶质粒状石英集合体的形式存在,这类粒状石英集合体在岩石学上常被称为石英岩和次生石英岩,两者的区别在于:石英岩是主要由石英砂岩或硅质岩经区域变质作用或接触变质作用形成的矿物集合体,而次生石英岩则是酸性和中性火山岩或火山碎屑岩在近地表受火山喷出的含硫热气或热液的交代蚀变而成,其主要组成矿物为次生石英(于炳松等, 2012)。石英岩主要分布在古老的沉积变质岩区,变质围岩的原岩一般为石英砂岩或硅质岩(如印度产出的东陵石和河南新密的密玉),少数为碳酸盐岩(如北京西山附近的京白玉和贵州晴隆的贵翠等),其中石英砂岩变质形成的石英岩一般呈厚层状产出,硅质岩变质形成的石英岩具有工业价值的矿床不多且矿体形态复杂;而次生石英岩则在火山喷口或接近喷口的火山岩相以及酸性-中性火山岩或接近地面的侵入岩地区较为发育,常呈漏斗状产出。就地质年代而言,石英岩围岩的形成年代大多分布在古元古代至中生代三叠纪,次生石英岩则在新生代分布最广,其次为中生代、古生代,而在前寒武纪中较为少见(曹俊臣等, 1983; 刘超良等, 2009; 陈全莉等, 2013)。

除粒状石英集合体外,在蛇纹岩的红土风化壳中还可见到呈脉状产出的纤维状玉髓。围岩蛇纹岩最初通常形成于元古代-古生代时期,并且大多在中生代第三纪发生风化作用(Sejka *et al.*, 2004)。目前,此类玉髓的主要产地为澳大利亚、波兰、哈萨克

斯坦、巴西、坦桑尼亚、津巴布韦和土耳其等国。此外,主要由玉髓组成的玛瑙同样可赋存在变质岩中,这类玛瑙主要分布在西澳大利亚 Pilbaracraton 地区,该地区玛瑙的围岩普遍遭受轻微变质作用,变质热量导致玛瑙的纤维结构向粒状石英转变,促使玛瑙的条带消失。该地区的 3 个玛瑙矿区 Killara、Maddina、Warrawoona 的玛瑙原岩分别为粗玄岩(1 840 Ma)、玄武岩(2 720 Ma)和流纹凝灰岩(3 480 Ma),围岩年龄大多分布在太古宙-元古宙时期(Willing *et al.*, 2003; Shigley *et al.*, 2009; Eggleton *et al.*, 2011)。

此外,由化学作用、生物化学作用及某些火山作用形成的富含 SiO₂(一般超过 70%)的矿物集合体通常被称为硅质岩。这类岩石主要由非晶质、隐晶质或显晶质 SiO₂ 集合体组成,并且常见多种结晶状态的二氧化硅集合体共生,因此本文在此进行统一阐述。依据产出状态的差异,硅质岩可分为层状硅质岩和非层状硅质岩。其中,前寒武纪的层状硅质岩大多与铁质岩互层,之后时期则大多与碳酸盐岩和页岩、部分还可与火山岩和火山碎屑岩互层或共生;而非层状硅质岩(呈结核状或带状)多赋存于碳酸盐岩地层之中(姚旭等,2013)。硅质岩在地台区和地槽区均有分布,主要分布在大洋中脊、大洋盆地和大陆边缘地区,而在大陆内部分布则较为局限。硅质岩在地质历史中分布很广,从成因来看,早期形成的硅质岩以化学成因为主;自中生代起,生物成因渐占优势。就二氧化硅集合体的结晶状态而言,非晶质的蛋白石仅见于中生代硅质岩中;而在更为古老的地层中,蛋白石大多已转化为玉髓或石英晶体(冯彩霞等,2001)。

3 讨论

通过对比可知,不同存在形式的二氧化硅集合体在围岩类型、围岩年龄、产出特征等方面存在一定的规律性:

(1)就围岩类型而言,非晶质二氧化硅集合体在沉积岩中最为常见,在火成岩中也可有少量产出,而很少在变质岩中出现;隐晶质集合体在火成岩中最为常见,其次为沉积岩,在变质岩中同样较为少见并且具有向显晶质转变的趋势;显晶质二氧化硅集合体则通常出现在火成岩(特别是花岗岩)或一些变质岩中。

(2)二氧化硅集合体的产出特征与围岩性质密不可分。二氧化硅集合体的产状主要可分为两大类,一类大多呈脉状、块状、结核状、层状或透镜状等赋存在围岩的裂隙中,其具体形态通常取决于围岩在构造活动时产生的裂隙空间大小与形状。另一类则充填在围岩的气孔和孔洞中(围岩类型以火成岩居多),所赋存的二氧化硅集合体的形状和规模通常与围岩类型关系密切:若围岩类型为基性或偏基性的火成岩,由于岩浆黏度较小,气体易于逸散、气孔体积通常较小,集合体形态以杏仁体状者居多;若围岩类型为中酸性火成岩,由于岩浆黏度较大、气体不易逸散,导致内部孔洞空间大、数量少,集合体多呈近球形;而对于火山碎屑岩或火山角砾岩,由于其内部空隙多为不规则形状,集合体也大多呈不规则状产出。

(3)二氧化硅集合体的围岩年龄跨度较大,从太古宙至新生代均有分布,但对于不同结晶程度的二氧化硅集合体仍存在一定的规律性。通常情况下,结晶程度较低的 opal-A、opal-CT/C 和玉髓(chalcedony)均较易出现在中生代-新生代围岩中。而对于结晶程度相对较高的隐晶质-显晶质粒状石英集合体,不同类型围岩的年龄差异较大:变质类型围岩大多形成于元古宙前后,火成岩类型的围岩一般形成于中生代,而沉积岩类型的围岩则以新生代最为常见。

围岩年龄的这种规律性在某种程度上可以通过二氧化硅演化序列进行解释。二氧化硅集合体最初的形成主要受 pH、温度、二氧化硅浓度、杂质的种类及含量等因素的影响。但随着时间的推移和环境的变化,低温低压二氧化硅集合体也可遵从如下序列进行演化: opal-A→opal-CT/opal-C→隐晶质石英→显晶质石英(Rodgers *et al.*, 2004)。在 opal-CT/C 向隐晶质石英演化的过程中常可形成斜硅石(Hatipoğlu, 2009; Heaney and Post, 1992),斜硅石的出现可能是为了调整因结构位错而产生的应力,因此可以视为一种片状缺陷(Wenk *et al.*, 1988),而亚稳定相的斜硅石又可进一步转化成 α -石英(Gislason, 1997)。随着二氧化硅集合体中矿物相的演变,其显微形貌特征甚至外观特征也可随之发生相应的变化。结晶程度较低的二氧化硅集合体由于未发生明显的演化,形成年代往往较近,围岩年龄相对较小;而结晶程度较高的二氧化硅集合体通常经过了漫长的演化过程,其形成年代较为久远,围岩年龄

也相对较大。

(4) 虽然形成时的地质环境对其存在形式和产出特征起到了决定的作用,但后期环境的变化同样也发挥着重要的作用。例如西澳 Pilbaracraton 地区玛瑙由于受到后期的轻微变质作用,变质热量导致玛瑙的纤维结构向粒状石英转变,促使玛瑙的条带消失。因此,对特定地区二氧化硅集合体存在形式的判断还需要结合共生矿物组合等反映地质活动的信息进行综合考察。

4 结论与认识

本文中对不同低温低压二氧化硅集合体的产出特征及全球分布情况进行了梳理和总结,以期为其资源的开发和利用以及成因的探讨提供一定的指导和借鉴作用。低温低压二氧化硅集合体分布广泛,在火成岩、沉积岩和变质岩中均可出现且产状多样,但不同类型二氧化硅集合体在产状、围岩类型、围岩年龄和资源分布特征上存在差异和规律性。由于后期地质环境的变化对二氧化硅集合体的存在形式和产出特征的影响同样不可忽视,对特定地区二氧化硅集合体存在形式和产出特征的判断,有时还需要结合共生矿物组合的特征等能够反映地质活动的信息进行综合考虑。

References

- Banerjee A and Wenzel T. 1999. Black opal from Honduras[J]. *European Journal of Mineralogy*, 11(2): 401~408.
- Cady S L, Wenk H R and Downing K H. 1996. HRTEM of microcrystalline opal in chert and porcelanite from the Monterey Formation, California[J]. *American Mineralogist*, 81: 1 380~1 395.
- Cao Junchen, Lü Guangcai, Liu Dechang, *et al.* 1983. Coloring mechanism and origin of Guizhou jadeite[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 3: 183~191(in Chinese).
- Chen Quanli, Bao Deqing, Yao Wei, *et al.* 2013. A study on composition and structure of "Shetaicui" Jade[J]. *Journal of Gems and Gemmology*, 15(2): 1~6(in Chinese).
- Dai Hui, Liu Tian, Zhang Qing, *et al.* 2011. Gemmological and mineralogical characteristics of quartz jade from Dabie Mountain[J]. *Journal of Gems and Gemmology*, 13(3): 32~37(in Chinese).
- Eggleton R A, Gerald J F and Foster L. 2011. Chrysoprase from Gumigil, Queensland[J]. *Australian Journal of Earth Sciences*, 58: 767~776.
- Feng Caixia and Liu Jiajun. 2001. The investive actuality and mineralization significance of cherts[J]. *World Geology*, 20(2): 119~123(in Chinese).
- Flörke O W, Graetsch H, Martin B, *et al.* 1991. Nomenclature of micro-and non-crystalline silica minerals, based on structure and microstructure[J]. *Neues Jahrbuch für Mineralogie-Abhandlungen*, 163: 19~42.
- Gaillou E, Delaunay A, Rondeau B, *et al.* 2008. The geochemistry of gem opals as evidence of their origin[J]. *Ore Geology Reviews*, 34 (1~2): 113~126.
- Götze J, Möckel J, Kempe U, *et al.* 2009. Characteristics and origin of agates in sedimentary rocks from the Dryhead area, Montana, USA [J]. *Mineralogical Magazine*, 73(4): 673~690.
- Graetsch H. 1994. Structural characteristics of opaline and micro-crystalline silicaminerals[A]. Heaney P J, Prewitt C T and Gibbs G V. *Silica: Physical Behaviour, Geochemistry and Materials Applications*, Reviews in Mineralogy[C], 29: 209~232.
- Graetsch H, Flörke O W and Mische G. 1987. Structural defects in microcrystalline silica[J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 14(3): 249~257.
- Hatipoglu M. 2009. Moganite and quartz inclusions in the nano structured Anatolian fire opals from Turkey[J]. *Journal of African Earth Sciences*, 54: 1~21.
- Hatipolu M, Tuncer Y, Kibar R, *et al.* 2010. Thermal properties of gem-quality moganite-rich blue chalcedony[J]. *Physica B*, 405: 4 627~4 633.
- Heaney P J. 1994. Structure and chemistry of the low-pressure silica polymorphs. *Silica: Physical behaviour, geochemistry and materials applications*[A]. Heaney P J, Prewitt C T and Gibbs G V. *Silica: Physical Behaviour, Geochemistry and Materials Applications*, Reviews in Mineralogy[C], 29(3): 1~40.
- Heaney P J. 1995. Moganite as an indicator for vanished evaporites-ates-tament reborn[J]. *Journal of Sedimentary Research Section A-Sedimentary Petrology and Processes*, 65(4): 633~638.
- Heaney P J and Post J E. 1992. The widespread distribution of a novel silica polymorph in micro-crystalline quartz varieties[J]. *Science*, 255: 441~443.
- Hendry J P and Trewin N H. 1995. Authigenic quartz microfabrics in Cretaceous turbidites: evidence for silica transformation processes in sandstones [J]. *Journal of Sedimentary Research*, A65(2): 380~392.

- Herdianita N R, Browne P R L, Rodgers K A, *et al.* 2000. Mineralogical and textural changes accompanying ageing of silica sinter[J]. *Mineralium Deposita*, 35: 48~62.
- Hu Jingmei. 2015. Gemological Characteristic of Zhanguo Red Agate from Xuanhua District, Hebei Province[D]. Beijing: China University of Geosciences(Beijing)(in Chinese).
- Jia Lu. 2010. Geographic Origin Characteristics of Blue Chalcedony [D]. Wuhan: China University of Geosciences(Wuhan)(in Chinese).
- Johnson M L and Kammerling R C. 1996. Opal from shewa province, Ethiopia[J]. *Gems and Gemology*, 32(2): 112~120.
- Jones J B and Segnit E R. 1971. The nature of opal I. Nomenclature and constituent phases[J]. *Journal of the Geological Society of Australia*, 18(1): 57~68.
- Liu Chaoliang, Song Lirui and Peng Zhibo. 2009. Geological features and genesis of the Mixian jade deposit in Xinmi [J]. *Acta Geologica Sichuan*, 29(3): 281~283(in Chinese).
- Ma Hongwen. 2011. Industrial Minerals and Rocks [M]. Beijing: Chemical Industry Press(in Chinese).
- Miehe G and Graetsch H. 1992. Crystal structure of moganite: a new structure type for silica[J]. *European Journal of Mineralogy*, 4: 693~706.
- Moxon T, Nelson D R and Zhang M. 2006. Agate recrystallisation: evidence from samples found in Archaean and Proterozoic host rocks, Western Australia[J]. *Australian Journal of Earth Sciences*, 53: 235~248.
- Moxon T, Petrone C M and Reed S J B. 2013. Characterization and genesis of horizontal banding in Brazilian agate: An X-ray diffraction, thermogravimetric and electron microprobe study[J]. *Mineralogical Magazine*, 77(3): 227~248.
- Moxon T, Reed S J B and Zhang M. 2007. Metamorphic effects on agate found near the Shap granite, Cumbria, England: as demonstrated by petrography, X-ray diffraction and spectroscopic methods [J]. *Mineralogical Magazine*, 71(4): 461~476.
- Rodgers K A, Browne P R L, Buddle T F, *et al.* 2004. Silica phases in sinters and residues from geothermal fields of New Zealand[J]. *Earth Science Reviews*, 66: 1~61.
- Rondeau B, Fritsch E, Mazzerro F, *et al.* 2010. Play-of-color opal from Wegel Tena, Wollo Province, Ethiopia[J]. *Gems and Gemology*, 46(2): 90~105.
- Shigley J E and Koivula J. 1985. Amethystine Chalcedony[J]. *Gems & Gemology*, 219~223.
- Shigley J E, Laurs B M and Renfro N D. 2009. Chrysoprase and prase opal from Haneti, Central Tanzania[J]. *Gems and Gemology*, 45(4): 271~279.
- Sojka Z, Witkowski S, Zabiński W, *et al.* 2004. TPR, EPR and UV-Vis studies of Ni(II) speciation in chrysoprase[J]. *Neues Jahrbuch für Mineralogie-Monatshefte*, 2004(1): 11~25.
- Tao Ming and Xu Haijun. 2016. Texture, water content and formation mechanism of agate[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 35(2): 333~343(in Chinese).
- Wang Pu. 1987. Systematic Mineralogy[M]. Beijing: Geological Publishing House(in Chinese).
- Wenk H R, Shaffer S J and Tendelo G V. 1988. Planar defects in low temperature quartz[J]. *Physica Status Solidi A: Applied Research*, 107: 790~805.
- Williams L A, Parks G A and Crerar D A. 1985. Silica diagenesis, I. Solubility controls[J]. *Journal of Sedimentary Petrology*, 55(3): 301~311.
- Willing M J. 2003. A new chrome chalcedony occurrence from Western Australia[J]. *Gems and Gemology*, 28(5): 265~279.
- Xie Tianqi. 2014. Study on the Color and Genesis of Zhanguohong Agate From Fuxin, Liaoning Province[D]. Beijing: China University of Geosciences(Beijing) (in Chinese).
- Xiong Jianzhu. 2015. Study on Gemmological and Mineralogical Characteristic of Nanhong Agate from Liangshan, Sichuan Province[D]. Beijing: China University of Geosciences(Beijing) (in Chinese).
- Xu Huifang, Buseck R P and Luo G. 1998. HRTEM investigation of microstructures in length-slow chalcedony[J]. *American Mineralogist*, 83: 542~545.
- Yang Mengchu. 2012. Study on the Formation and Coupling Analysis on Gemology and Mineralogy Characteristics of the Huanglong Jade (Chrysomelid) from Longling County, Yunnan[D]. Beijing: China University of Geosciences(Beijing) (in Chinese).
- Yang Tianchang. 2013. Study on Gemology and Mineralogy of Quartzite Jade from Dabie Mountain[D]. Beijing: China University of Geosciences(Beijing) (in Chinese).
- Yao Xu, Zhou Yaoqi, Li Su, *et al.* 2013. Research status and advances in chert and Permian chert event[J]. *Advances in Earth Science*, 28(11): 1189~1200(in Chinese).
- Yu Bingsong, Zhao Zhidan and Su Shangguo. 2012. Petrology (2th Edition)[M]. Beijing: Geological Publishing House(in Chinese).
- Zhao Yunmiao. 2015. Study on the Gemmological and Mineralogical Characteristics of Nanhong Agate from Baoshan, Yunnan Province[D]. Bei-

jing: China University of Geosciences(Beijing) (in Chinese).

附中文参考文献

- 曹俊臣, 律广才, 刘德昌, 等. 1983. 贵翠的染色机制及成因[J]. 矿物学报, 3: 183~191.
- 陈全莉, 包德清, 姚 伟, 等. 2013. “佘太翠”玉的成分及结构研究[J]. 宝石和宝石学杂志, 15(2): 1~6.
- 戴 慧, 刘 瑱, 张 青, 等. 2011. 大别山区石英质玉宝石矿物学特征研究[J]. 宝石和宝石学杂志, 13, (3): 32~37.
- 冯彩霞, 刘家军. 2001. 硅质岩的研究现状及其成矿意义[J]. 世界地质, 20(2): 119~123.
- 胡静梅. 2015. 河北宣化“战国红”玛瑙的宝石学特征研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京).
- 贾 璐. 2010. 蓝玉髓的产地特征研究[D]. 武汉: 中国地质大学(武汉).
- 刘超良, 宋利睿, 彭智博. 2009. 河南新密密玉地质特征及成矿因素浅探[J]. 四川地质学报, 29(3): 281~283.
- 马鸿文. 2011. 工业矿物与岩石[M]. 北京: 化学工业出版社.
- 陶 明, 徐海军. 2016. 玛瑙的结构、水含量和成因机制[J]. 岩石矿物学杂志, 35(2): 333~343.
- 王 濮. 1987. 系统矿物学[M]. 北京: 地质出版社.
- 谢天琪. 2014. 辽宁阜新“战国红”玛瑙致色机理及结构成因研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京).
- 熊见竹. 2015. 四川凉山州南红玛瑙的宝石矿物学特征研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京).
- 杨梦楚. 2012. 云南龙陵黄龙玉的成因分析以及矿物学特征、品质特征耦合分析[D]. 北京: 中国地质大学(北京).
- 杨天畅. 2013. 大别山地区石英质玉石的宝石矿物学研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京).
- 姚 旭, 周瑶琪, 李 素, 等. 2013. 硅质岩与二叠纪硅质沉积事件研究现状及进展[J]. 地球科学进展, 28(11): 1189~1200.
- 于炳松, 赵志丹, 苏尚国. 2012. 岩石学(第二版)[M]. 北京: 地质出版社.
- 赵云淼. 2015. 云南保山南红玛瑙的宝石矿物学研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京).