

赣西湘东菊花状天青石的特征 及其成因*

方邨森

袁旭音

(南京大学地球科学系, 南京 210008) (南京地质矿产研究所, 南京 210016)

主题词: 天青石 硫酸盐矿物 瘤状灰岩 下二叠统

提 要: 赣西湘东地区的天青石, 主要产于下二叠统由生物屑泥晶灰岩或泥灰岩构成的瘤状灰岩中, 少数产于钙镁质页岩中。晶体常沿 a 轴或 b 轴延伸呈柱状, 集合体在三度空间由内向外呈放射状排列, 形似盛开的菊花, 是一种比较少见的天青石结晶习性。本文通过沉积学、矿物学、地球化学的研究阐述了它的特征和成因, 提出它是在成岩作用过程中碳酸盐灰泥中的 SrSO_4 围绕雏晶或胶态 SiO_2 核心生长而成。这种天青石的发现不仅具有矿物学和沉积学的意义, 而且可作为我国华南地区沉积型海泡石的找矿标志。

天青石是一种较常见的硫酸盐矿物, 多与石膏、硬石膏、重晶石、碳酸锶矿、白云石、方解石等伴生, 呈块状、条带状、结核状、浸染状产出, 按其成因可分为沉积、层控、火山成因、热卤水或热液及风化淋积等五种类型^[1]。赣西湘东地区下二叠统中的天青石则显示与众不同的产状和奇异的形态, 其形貌颇似北京玉泉山菊花沟的放射状红柱石, 呈菊花状, 历来作为工艺美术石雕原料。这种菊花状天青石主要产于瘤状灰岩中, 并与海泡石共生, 因此对其深入地研究不仅具有矿物学和沉积学意义, 而且可用来作为我国海泡石矿的找矿标志。1984年以来, 笔者曾数次前往野外考察, 并对其进行详细的室内研究, 本文拟据其产出的地质背景、瘤状灰岩的特征及单矿物研究来阐述其特征和成因。

1 天青石产出的地质背景及瘤状灰岩的特征

天青石主要赋存于下二叠统小江边组(湘东地区归入栖霞组上部)的瘤状灰岩中, 该组地层是一套由碳酸盐岩、粘土岩和硅质岩组成的硅质碳酸盐建造, 广布于湘东的浏阳、醴陵, 赣西的萍乡、宜春、上高等地(图1)。其岩性下部为灰黑色薄层钙镁质页岩、条带状泥灰岩及瘤状含生物屑泥晶灰岩, 灰岩中含大量燧石结核。中部为深灰色瘤状含生物屑泥晶灰岩, 泥晶灰岩呈透镜状或椭球状断续分布, 周围被钙镁质页岩、夹泥灰岩条带及瘤状灰岩环绕。灰岩中富含瓣类、珊瑚及腕足类化石。据沉积环境标志分析, 小江边期应属于局限台地和开阔台地交替环境。下面以江西上高袁家山剖面图为例说明其沉积环境(图2)。剖面下

* 国家自然科学基金资助项目
本文于1991年7月10日收到, 1993年7月11日改回。

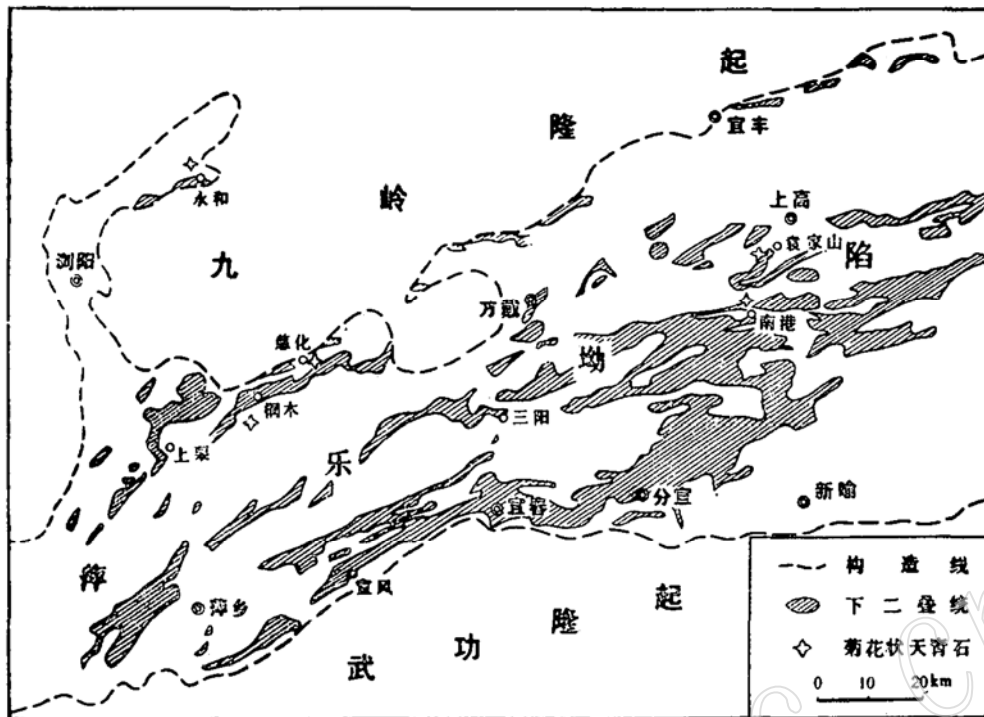


图 1 菊花状天青石的分布
Fig. 1 Distribution of chrysanthemum-shaped celestites

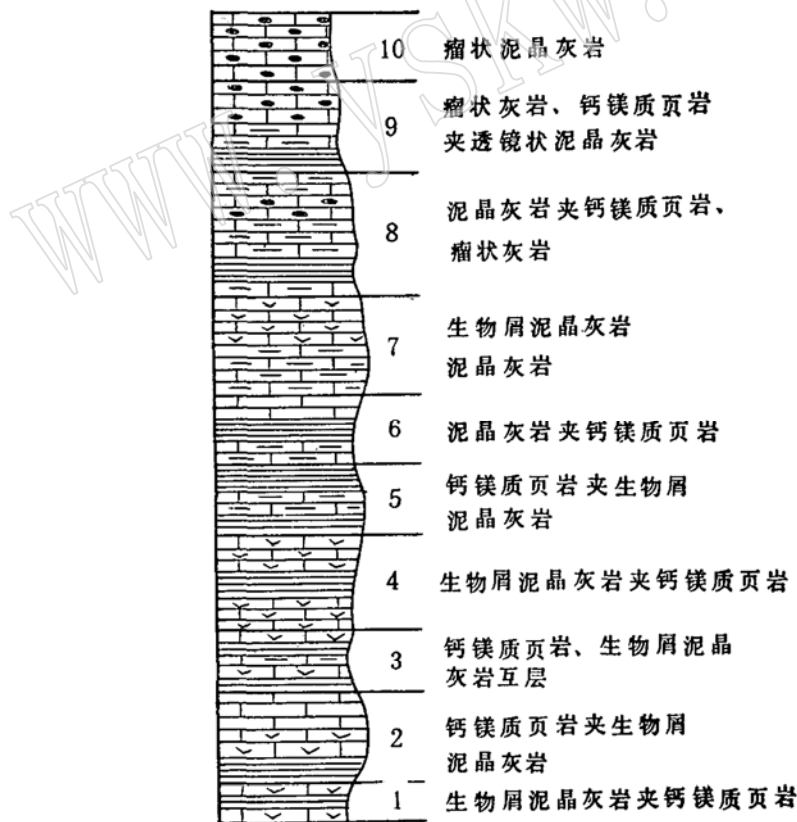


图 2 江西上高袁家山小江边组沉积序列图
Fig. 2 Sedimentary sequences of Xiaojiangbian Formation in Yuaujiashan, Shanggao County, Jiangxi Province

部(1—6)是开阔台地和局限台地不断交替出现,中部(7)是开阔台地环境,上部(8—9)又是开阔台地与局限台地交替出现,顶部(10)则是开阔台地相。

瘤状灰岩在本区是一种呈特殊形式产出的石灰岩,瘤体的成分多为生物屑泥晶灰岩或泥灰岩,基质成分为钙镁质页岩或薄层泥灰岩,按瘤体的排列方式和紧密程度,可分为三种类型:(1)透镜状、椭球状瘤状灰岩,瘤体呈孤立状断续分布(照片1);(2)串珠状瘤状灰岩,是典型的瘤状灰岩,瘤体彼此分离,但连续展布;(3)链状瘤状灰岩,也称似瘤状灰岩,瘤体呈链状连续延伸。野外观之,有如下特征:(1)瘤体顺层排列,大小不等,大者直径达5—20cm,小者仅3—4cm;钙镁质页岩或薄层状泥灰岩围绕瘤体弯曲分布,两者无切割关系。露头上瘤体边缘界线明显,风化后突出表面,有些自然脱落后散布于地表。(2)瘤体颜色较浅,呈浅灰色,基质(钙镁质页岩)颜色较深,呈灰黑色,两者成分有较大差别。据X射线衍射分析,瘤体矿物成分以方解石为主,次为石英和粘土矿物,基质则富含海泡石、滑石等粘土矿物,含少量方解石。(3)瘤体中生物化石丰富,产有腕足类、腹足类、有孔虫、筴等。(4)瘤体无位移、无搬运、无磨圆和无分选等现象。

关于瘤状灰岩的成因有种种解释,可归纳为深海成因、暴露成因和成岩成因三种^[2-4],笔者根据本区瘤状灰岩的特征认为,它是在成岩期由于差异压实作用形成。发生差异压实作用要求承压岩层本身在物质成分或形态上有差异性,本区含瘤状灰岩层位的原始沉积物是石灰质与粘土质互层,如果两者之间的界面不平整或内部结构不均一,在成岩期由于上覆岩层的压力,就会发生差异溶解,而将石灰岩压扁“切割”成块体。如果压溶作用强烈,形成孤立的瘤状灰岩;强度中等形成断链状瘤状灰岩,压溶作用弱则形成链状瘤状灰岩。粘土沉积物较石灰质沉积物具韧性,因而在压溶过程中可以围绕瘤体发生弯曲。灰岩瘤状体与菊花状天青石共生,则说明两者在成因上有密切联系。

瘤状灰岩及钙镁质页岩中的海泡石指示当时海水的地球化学特征是高镁、富硅、贫铝的碱性环境,一般只有在干旱、半干旱的气候条件下的高盐度蒸发环境才能满足它的苛刻沉积条件,因而只能是海水循环受限制的局限台地。与菊花状天青石共生的方解石具石膏假象,亦能反映环境中水体含盐度较高及其封闭性。

2 天青石的矿物学特征

研究区下二叠统瘤状灰岩中的菊花状天青石晶体多呈长柱状,以硅质为核心,由中心向外生长,形似盛开的菊花(照片2、3),其大小不一,花径多在3—20cm之间,分布不均,一个瘤体中可含一团或数团天青石集合体。

2.1 天青石的物理性质

天青石晶体因含少量的微量元素而呈灰白、淡黄、淡红等色,透明至半透明,玻璃光泽,解理面为珍珠光泽,断口参差不齐,硬度3—3.5,比重3.9—4.0,性脆。晶体常沿a轴或b轴延伸,呈长柱状,横切面呈菱形(照片4),集合体为放射状。其物理性质介于石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)与重晶石(BaSO_4)之间。

偏光镜下观察,天青石晶体呈无色至淡蓝色,形态因切面方位而异,以长柱状或菱形常见,具两组解理(照片5),与围岩接触处边缘参差不齐,呈平行消光,正延性,2V(+)

等, 油浸法测定折光率 $N_g=1.630$, $N_p=1.622$ 。

2.2 X 射线衍射分析

用日本理学转靶X射线衍射仪(型号D/MAX-RX)对天青石进行分析, 其图谱见图3。结果表明, 标准天青石的衍射峰在研究区天青石分析数据中全部出现, 因而可以确定其为较纯天青石。另外, 图谱中没有出现重晶石和石膏的衍射峰, 说明化学分析中出现的Ba、Ca是以固溶体形式存在于天青石中。粉晶衍射数据中, 宜春慈化、浏阳永和天青石的 d 值比标准值略小, 而萍乡包公庙的 d 值则比标准值略大, 这可能是与Sr离子被其它离子交代引起晶胞参数变化有关。

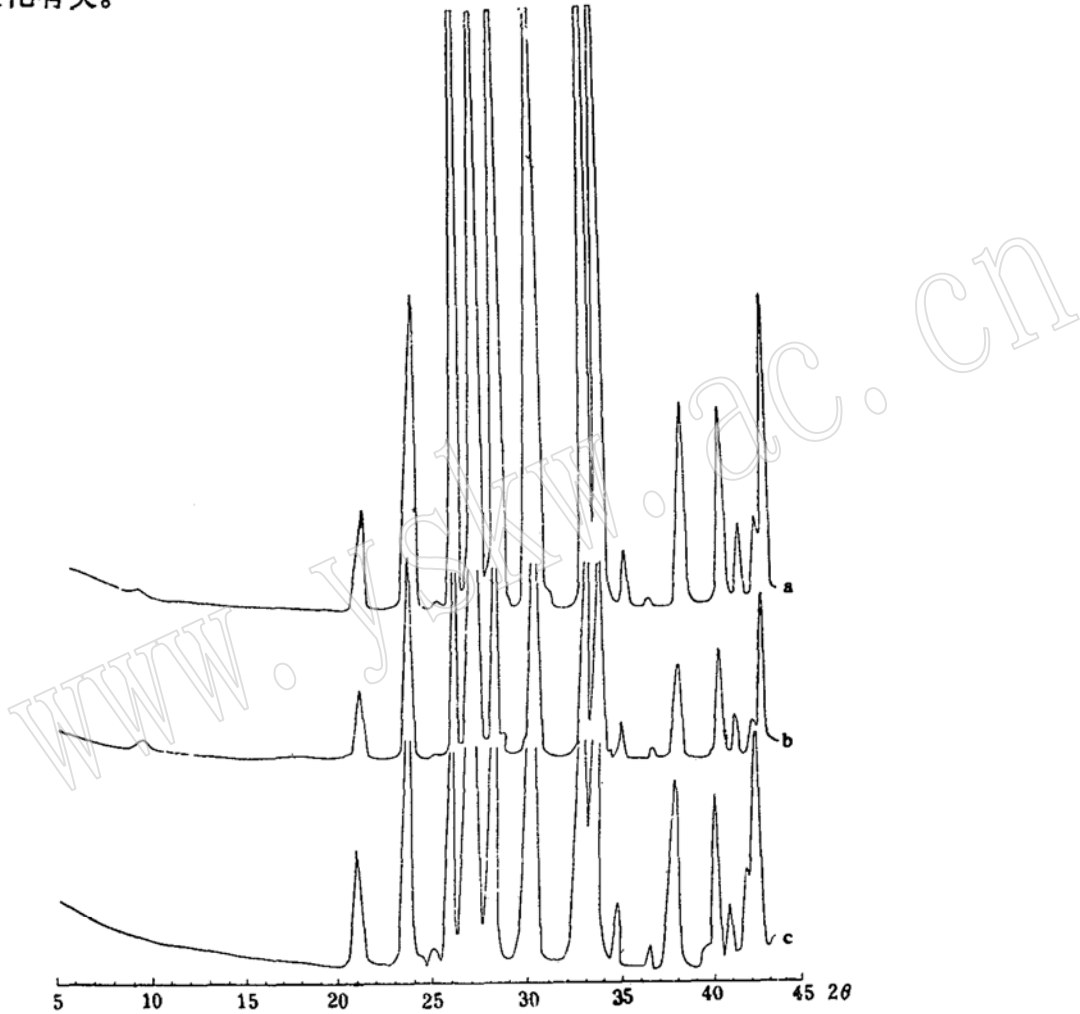


图 3 赣西湘东地区天青石的X射线衍射图谱
a—浏阳永和; b—宜春慈化; c—萍乡包公庙

Fig. 3 X-ray diffraction pattern of the chrysanthemum-shaped celestite in western Jiangxi-eastern Hunan area

(测试者: 南京大学现代分析中心 叶宇达)

2.3 红外光谱分析

用美国 Nicolex. Dx 傅立叶变换红外光谱仪进行分析, 波数范围是 $4000-400\text{cm}^{-1}$, 样品用量1mg, KBr 压片, 所测红外光谱见图4。图谱中的吸收峰主要由 SO_4 基团的内振动引起, 其中伸缩振动的变化与阳离子半径和质量均成反比。 1245cm^{-1} 肩峰是由对称伸缩振动

引起，1208—1061 cm^{-1} 区间的吸收峰是由非对称伸缩振动引起，它们是三重简并的；波数为 990—994 cm^{-1} 的吸收峰亦是对称伸缩振动引起，而 642—611 cm^{-1} 、466—470 cm^{-1} 这些吸收峰则是弯曲振动引起^[5]，这些波数变化均处于标准天青石的范围。

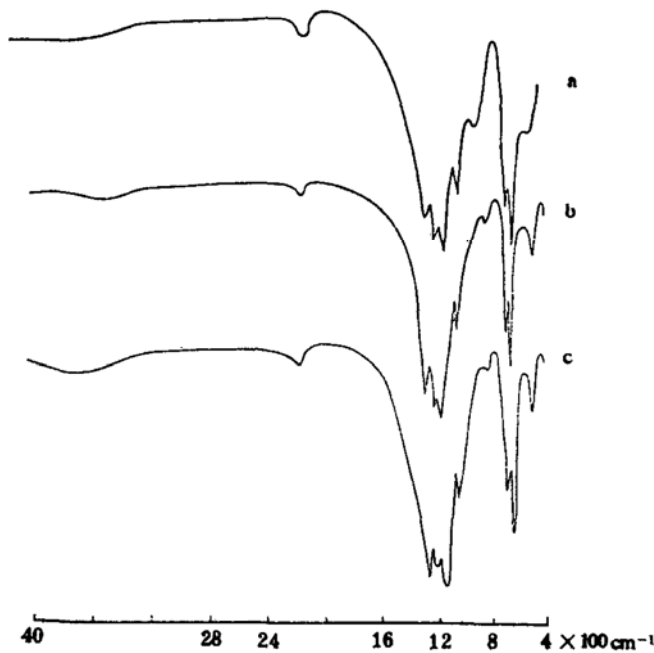


图 4 赣西湘东地区天青石的红外吸收光谱

a—浏阳永和；b—宜春慈化；c—萍乡包公庙

Fig. 4 Infrared absorption spectrum of chrysanthemum-shaped celestite in western Jiangxi-eastern Hunan area

(测试者：南京大学现代分析中心 江善根)

2.4 化学分析

研究区天青石与国外著名天青石的化学成分^[6]对比见表 1。分析数据表明，本区天青石成分较纯，钡、钙含量较低，它们是以类质同象存在于天青石中。Bernstein 研究了天青石的呈色机理后认为，天青石呈色主要是少量离子的存在引起的，例如，由于 K^+ 置换 Sr^{2+} 可以呈蓝色，有 Cu^+ 存在时则出现淡黄或橙色，而某些绿色天青石则是蓝色天青石和黄色硫酸盐包裹体的综合效应^[7]。化学成分中含少量 SiO_2 、 MgO 、 Al_2O_3 ，结合 X 射线衍射分析，指示共生矿物主要为石英和滑石。考虑 Sr^{2+} 主要被 Ba^{2+} 、 Ca^{2+} 置换，根据氧原子

子计算法^[8]，研究区和国外著名天青石的结构式分别为：

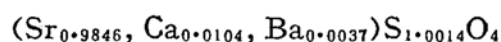
表 1 研究区天青石与国外天青石化学成分对比

Table 1 Comparison of chemical composition between celestite from the studied area and celestite abroad

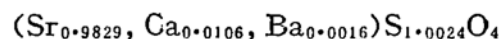
名 称	化 学 成 分 (%)									总 量
	SrO	BaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	
萍乡包公庙天青石*	51.84	0.29	5.58	0.05	0.296	0.06	0.005	0.002	40.68	98.807
宜春慈化天青石*	50.90	0.12	6.18	0.22	0.296	0.72	0.002	0.002	40.01	98.454
浏阳永和天青石*	54.81	0.01	—	0.04	1.65	0.25	—	—	43.32	99.48
印度乔切天青石 ^[6]	54.67	0.79	0.32	—	0.46	—	—	—	43.04	99.27
美国密支根天青石 ^[6]	53.76	1.29	0.22	—	0.46	0.13	—	—	43.59	99.45
伊朗塔耳赫天青石 ^[6]	54.66	0.91	0.03	0.04	0.33	—	0.01	0.05	43.21	99.24
天青石理论成分	56.42								43.58	

* 测试者：华东地质勘探局地质研究所 徐娟娟

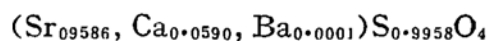
萍乡包公庙



宜春慈化



浏阳永和



印度乔切	$(\text{Sr}_{0.9766}, \text{Ca}_{0.0153}, \text{Ba}_{0.0096})\text{S}_{0.9995}\text{O}_4$
美国密支根	$(\text{Sr}_{0.9537}, \text{Ca}_{0.0152}, \text{Ba}_{0.0156})\text{S}_{1.0052}\text{O}_4$
伊朗塔耳赫 (热液成因)	$(\text{Sr}_{0.9774}, \text{Ca}_{0.0109}, \text{Ba}_{0.0110})\text{S}_{1.0012}\text{O}_4$

表1数据表明,本区天青石 SiO_2 含量较高,这与其具有硅质核心有关,它对菊花状天青石的形成是至关重要的。

3 天青石的物质来源和成因

3.1 天青石中锶的来源和地球化学性质

锶是自然界广泛分布的微量元素,要形成如此丰富的天青石,需要大量锶的来源,正常海水中 Sr^{2+} 的浓度是有限的,达不到 SrSO_4 沉淀所需的浓度,要形成天青石的大量沉淀,必须有一个特殊的介质条件和高浓度的 Sr^{2+} 。赣西湘东地区大地构造上位于萍乐凹陷带西段,毗邻江南古陆和武功古陆,锶的最初来源可能是古陆物质的风化。古陆风化物质一方面形成粘土物质,另一方面也使 Sr^{2+} 游离出来。J. M. 布瑞曾对美国科罗拉多州詹姆斯顿地区火成岩中各种造岩矿物锶的含量进行研究^[9],结果表明钾长石和角闪石中锶的含量最高。而这两种矿物在萍乐凹陷两侧古陆的花岗岩和混合岩中大量存在,因而为早二叠世萍乐海槽提供了丰富的 Sr^{2+} 。

但是,锶是一种易迁移的元素,海水中的 Sr^{2+} 是游离的,只有进入矿物中才能固定下来。 Sr^{2+} 和 Ca^{2+} 的离子半径相近 ($r_{\text{Sr}^{2+}}=1.12 \text{ \AA}$, $r_{\text{Ca}^{2+}}=0.99 \text{ \AA}$),因而 Sr^{2+} 可以置换 CaCO_3 中的 Ca^{2+} 而存在于文石中,而本区天青石与海相碳酸盐密切共生,其锶来源于碳酸盐应顺理成章,这也可以从湖南浏阳天青石样品的研究得到证实:

(1) $\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86}$ 比值:据文献报道,现代大洋中锶同位素组成比较一致, $\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86}$ 的比值为 0.7090 ^[10];古代海相碳酸盐中的 $\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86}$ 比值平均为 $0.708 \pm$ ^[11]。永和天青石的 $\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86}$ 比值为 0.70318 ± 0.0005 ,说明研究区天青石中的 Sr 来自海相碳酸盐岩,与火山岩无关(火山来源 $\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86}$ 比值为 0.704)。

(2) $\delta^{34}\text{S}$:海相硫酸盐中 $\delta^{34}\text{S}$ 值是随地质历史的演化而变化,从早古生代的 $+20\%$ — $+30\%$ 下降到二叠纪的 $+11\%$,中生代又迅速上升,然后又经多次摆动而达到今天的 $+20\%$,一般认为海相硫酸盐矿物的 $\delta^{34}\text{S}$ 值能代表海水中硫同位素组成。郑瑞凡分析了永和天青石^[12],其 $\delta^{34}\text{S}$ 为 $+17.51\%$ — $+18.16\%$,大致接近二叠纪早期海水的 $\delta^{34}\text{S}$ 值,同样说明天青石中的硫来源于海相硫酸盐。

文石中的 Sr^{2+} 含量比方解石、白云石和石英高,因而天青石中锶的来源大致有以下几种方式:(1)文石向低镁方解石转变过程中释放 Sr^{2+} ;(2)文石通过白云石化作用释放出 Sr^{2+} ;(3)文石的溶解和硅化作用使 Sr^{2+} 游离;(4)成岩过程中循环热水将 Sr^{2+} 从下部石炭系碳酸盐岩和粘土岩缝隙中迁移出来。

3.2 菊花状天青石的形成机制

天青石的共生矿物海泡石的存在表明当时是高镁、富硅和贫铝的碱性还原环境,这种环境对天青石的沉积 ($\text{pH}=6.2-6.6$, $\text{Eh}=0.82-0.85$) 是不利的,但对 CaCO_3 的沉积则是有利的 ($\text{pH}=7.8-9.5$, $\text{Eh}=0.45-0.65$)^[13],因此, CaCO_3 将大量沉积, Sr^{2+} 便以类质

同象方式取代文石中的 Ca^{2+} ，在成岩过程中再从文石中游离出 Sr^{2+} 。另外，在半封闭的泻湖环境中，底部流水不畅，存在大量的 H_2S ，由于喜氧细菌的作用， H_2S 被氧化成 SO_4^{2-} ，随着 SO_4^{2-} 浓度的不断增加， SrSO_4 的沉淀就具备了条件。

地质和地球化学证据均表明菊花状天青石在成岩期形成，这些证据是：

(1) 天青石虽沿一定层位分布，但切割围岩的微层理；(2) 天青石晶体的生长受到其附近的泥晶灰岩限制，有时绕过甚至包裹生物化石（照片6）；(3) 瘤状灰岩是成岩阶段形成的，天青石则主要在瘤状灰岩中特别发育，晶形生长也最好；(4) 镜下见到天青石中有方解石包裹体，它与围岩的接触边界参差不齐；(5) 碳酸盐岩的 $\delta^{18}\text{O} = -6.82$ ， $\delta^{13}\text{C} = +4.897$ ，与我国各地碳酸盐岩的同位素值相比^[14]，碳酸盐岩经历了中等强度的成岩作用，天青石即在这样的成岩强度下形成。

笔者认为天青石的结晶过程类似于球粒菱铁矿的形成^[15]，在成岩期还原条件下，游离的 Sr^{2+} 与 SO_4^{2-} 结合先形成分散状 SrSO_4 ，随后形成星点状凝胶体，随着成岩作用进一步加强，便围绕核心呈放射状沿a轴生长发育（这一方向晶胞间原子距离最短），形成菊花状集合体。

参 考 文 献

- 1 徐兴国. 从锶的地球化学特征探讨天青石矿床的成因类型及找矿方向. 地质论评, 1984, 30(2): 148—154.
- 2 金若谷. 一种深水沉积标志——“瘤状结核”及其成因. 沉积学报, 1989, 7(2): 51—61.
- 3 冯增昭. 下扬子区中下三叠统青龙群岩相古地理研究. 昆明: 云南科技出版社, 1988.
- 4 Garrison R E, Kennedy W J. Origin of solution seam and flaser structure in upper cretaceous chalks of Southern England. Sed. Geology, 1977, 19(2): 107—137.
- 5 闻轲 编. 矿物红外光谱学. 重庆: 重庆大学出版社, 1988, 61—65.
- 6 Deer W A, Howie R A, Zussman J. Rock-forming Minerals, Non-Silicates, London, Longmans, 1962.
- 7 Lawrence R B. Coloring mechanisms in celestite, Amer Mineral., 1979, 64(2): 160—168.
- 8 徐登科. 矿物化学式计算. 北京: 地质出版社, 1977, 28—43.
- 9 刘英俊. 元素地球化学. 北京: 科学出版社, 1984.
- 10 G. 福尔. 同位素地质学原理. 北京: 科学出版社, 1983.
- 11 米利曼, J D., 海洋碳酸盐, 见: 现代沉积碳酸盐. 第一卷, 中科院地质所译, 北京: 地质出版社, 1974.
- 12 郑瑞凡. 浏阳菊花石矿物学特征及成因研究. 湖南地质, 1985, 4(4): 16—22.
- 13 West I M. Vanished evaporites—significance of strontium minerals, Jour. sed. petrology, 1973, 43(1): 278—279.
- 14 王英华等. 氧碳同位素组成与碳酸盐成岩作用. 地质论评, 1983, 29(3): 278—284.
- 15 曾允孚, 夏文杰. 沉积岩石学. 北京: 地质出版社, 1986, 243.

Characteristics and Origin of Chrysanthemum-shaped Celestite from Western Jiangxi-Eastern Hunan Area

Fang Yesen

(Department of Earth Sciences, Nanjing University, Nanjing 210008)

Yuan Xuyin

(Nanjing Institute of Geology and Mineral Resources, Nanjing 210016)

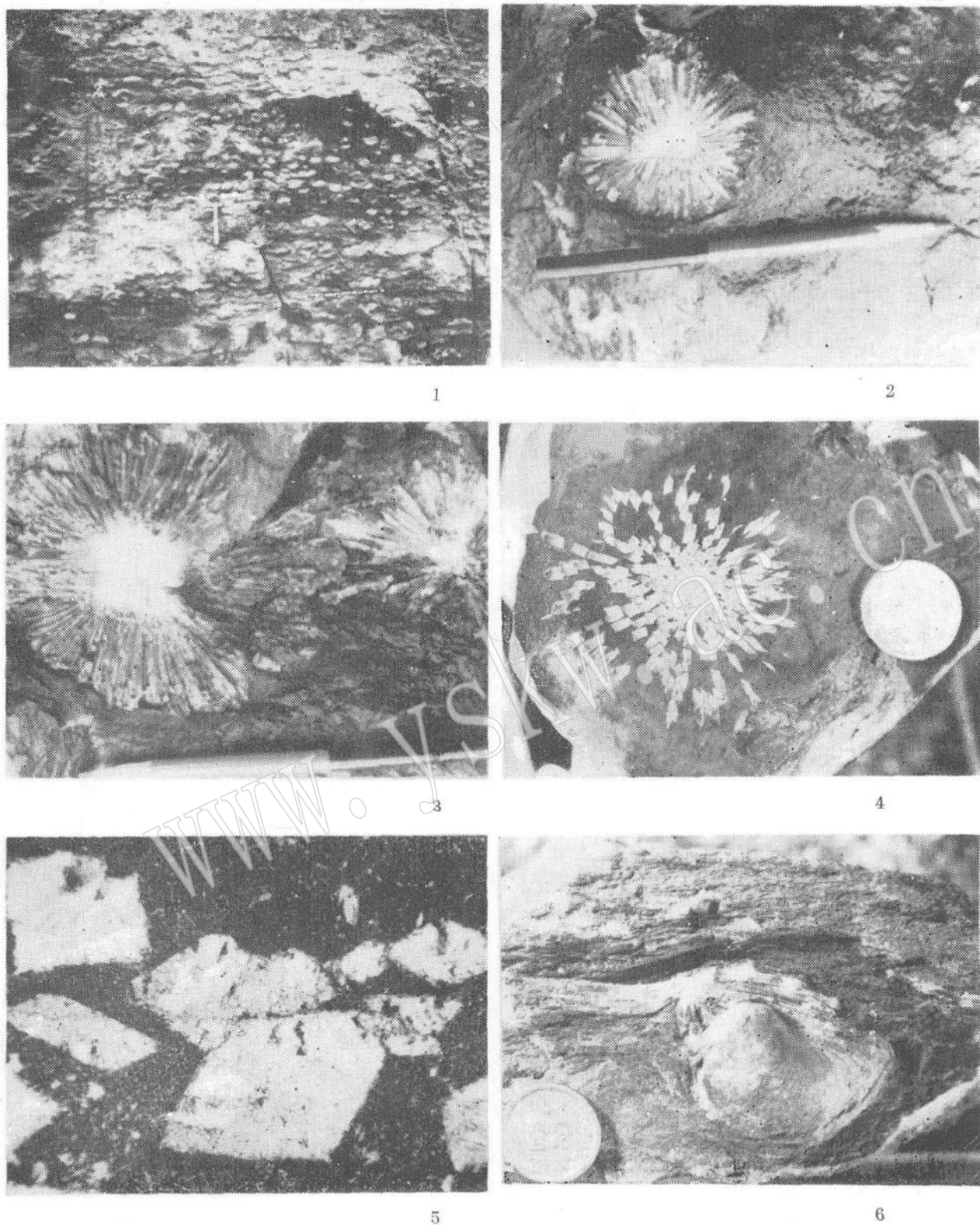
Key words: celestite; sulfide mineral; nodular limestone; Lower Permian

Abstract

Celestite in western Jiangxi-eastern Hunan area occurs mainly in Lower Permian nodular limestone composed of bioclastic micritic limestone or marl, with a small quantity seen in calc-magnesian shale. Its crystals commonly elongate in prismatic form parallel to a or b axis, and the aggregates are spatially in radiate arrangement and hence look like chrysanthemum in full bloom. Such a crystal habit is rather unique in celestite.

The chrysanthemum-shaped celestite is greyish white, commonly with yellowish or reddish tint; transparent to translucent; vitreous luster; fragile; hardness 3—3.5; specific gravity 4.0. Crystals elongate in prismatic form parallel to a or b axis, and aggregates assume radiate form. Under microscope, the mineral is colorless to pale blue, its shape changes from prismatic to parallelogramic or rhombic depending on its orientation in thin section, and its cleavages are well developed. Refractive indexes measured by the immersion method: $N_g=1.630$, $N_p=1.622$. Its X-ray diffraction and infrared data are consistent with the data of standard celestite. Compared with celestite abroad, celestite from this area is purer in composition and contains lower barium and calcium, which exist in the form of isomorphous substitution.

Based on studies, the authors consider that the celestite may have been crystallized around the crystallite or the colloidal SiO_2 nucleus in favorable horizons of the carbonate mud during diagenesis. Its crystallization process is similar to the formation of spherulitic siderite; under the reduction condition of diagenesis, free Sr^{2+} combines with SO_4^{2-} to form dispersed SrSO_4 molecules, which, with the intensification of diagenesis, transform into tiny colloidal spots and grow around the nucleus and along the a axis in the form of radiate aggregates that look like chrysanthemum in full bloom.



图版说明

- 照片 1 瘤状灰岩露头，瘤体呈椭球状，顺层断续分布 野外人工露头
 照片 2 菊花状天青石，单体呈长柱状，集合体由中心向外呈放射状生长，形似盛开的菊花
 照片 3 瘤状灰岩中的菊花状天青石，内含两团天青石集合体 手标本
 照片 4 天青石晶体，横切面呈菱形 手标本磨光面
 照片 5 天青石晶体，横切面呈菱形，内具两组解理 单偏光 $\times 25$
 照片 6 天青石晶体绕过生物化石生长 手标本