

# 湖南浏阳永和碳酸盐岩中的天青石

方邨森 方金满 袁旭音

(南京大学)

**内容提要** 湖南浏阳永和天青石赋存于二叠系栖霞组,由生物屑泥灰岩或泥晶灰岩构成的灰岩瘤状体中。瘤状体中含一团或数团呈放射状类似菊花的天青石晶簇。

分析结果证实,本区天青石晶体成分纯净,仅含有少量方解石。据化学分析数据,运用氧原子法计算,其晶体化学式是 $(\text{Sr } 0.97600, \text{Ba } 0.0012) \text{SO}_4$ 。

野外和镜下观察以及碳、氧同位素分析表明,菊花状天青石是在碳酸盐沉淀后,在成岩阶段,由于介质性质(Eh、pH等)的变化,原先呈分散状分布的天青石重新溶解,向弱酸性和氧逸度较高的地方聚集结晶而成。

**主题词** 天青石 沉积矿物学 碳酸盐岩 湖南浏阳

**第一作者简介** 方邨森 男 52岁 副教授 矿物岩石学

天青石矿在我国已有数处发现,如江苏、内蒙、四川等,但多属热液成因或沉积-热液改造型。湖南浏阳永和天青石产于二叠系栖霞组海相碳酸盐岩中,呈菊花状产出(俗称“菊花石”),为沉积成因。其成分纯净、形貌独特,是一种重要的工艺矿物原料。1984年在湖南省地矿局402地质队的支持和帮助下,前往该区进行工作,并对天青石进行了X射线衍射、红外吸收光谱、热谱等单矿物分析。本文拟探讨该区天青石的矿物学特征和形成条件,不妥之处请批评指正。

## 一、地质概况及天青石赋存层位

永和地区为一轴向近东西的向斜构造,核部地层由二叠系上统龙潭组、下统茅口组和栖霞组组成,岩层产状极为平缓,倾角 $0 \sim 10$ 度。南翼被区域性东西向逆冲断层所切割、挤压,岩石破碎,破碎带宽近60m,造成震旦系地层推覆于二叠系之上。由于断层切割,永和盆地呈顶朝北的三角形封闭状,岩层走向随地层分布而呈有规律的变化(图1)。

天青石的赋存层位——下二叠统栖霞组,由于被第四系沉积物覆盖,在地表出露不连续。据钻孔资料,可分为三个岩性段,而第三岩性段又可分为五个亚段。下段(第一岩性段)以厚层生物屑泥晶灰岩为主,夹少量钙镁质页岩;中段(第三岩性段)以生物

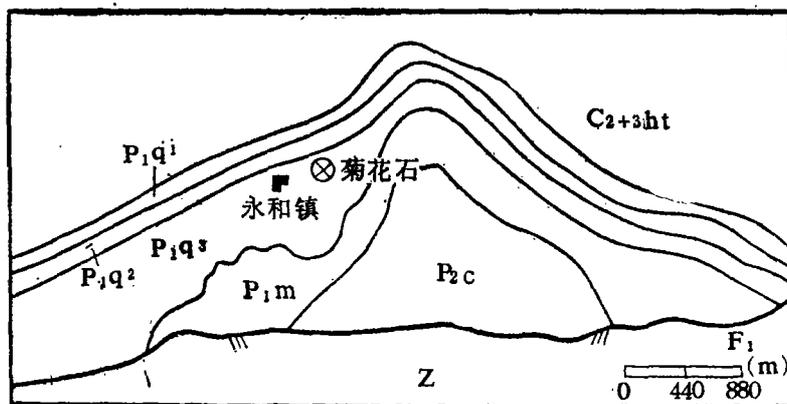


图1 湖南浏阳永和地区地质图

Fig.1 Geological map of Yonghe, Liuyang county, Hunan Province

屑泥晶灰岩为主，夹有泥灰岩，底部为薄层燧石岩，上段（第三岩性段）本身又构成韵律，五个亚段中，第二、四亚段以燧石岩为主，厚度不大，其他各亚段以泥晶灰岩、钙镁质页岩为主，最后为钙镁质页岩。

天青石产于栖霞组第三岩性段第三、五亚段中，被灰黑色生物屑泥灰岩或泥晶灰岩构成的“瘤状灰岩”所包裹。灰岩瘤状体在剖面中呈透镜状和椭球状，大小不等，大者长轴直径达8—12cm，小者为3—4cm，周围被钙镁质页岩、薄层泥灰岩环绕（图版I，1）。瘤状体中可含有一团或数团菊花状天青石晶簇，但不是每个瘤状体中都能见到。

## 二、天青石的矿物学特征

本区天青石的伴生矿物有海泡石、方解石、白云石、滑石、石英等。因它与海泡石共生，所以是该区寻找海泡石矿的重要找矿标志。

### 1. 物理性质

本区天青石通常呈白色、淡红色和灰白色，透明至半透明，玻璃光泽，解理面上呈珍珠光泽，断口参差不齐，硬度3—3.5，比重中等，外观多具柱状晶形，沿a轴或b轴延伸，集合体呈菊花状（图版I，2、3），即以硅质碎屑为核心，成放射状貌似菊花的天青石晶簇。按花朵的形态，在工艺上可分为：（1）绣球花：花径在20cm以上；（2）蝴蝶花：花径在4—20cm之间；（3）铜钱花：花径在4cm以下；（4）蟹爪花：相邻花瓣长短不一；鸡爪花：花瓣数量较少。

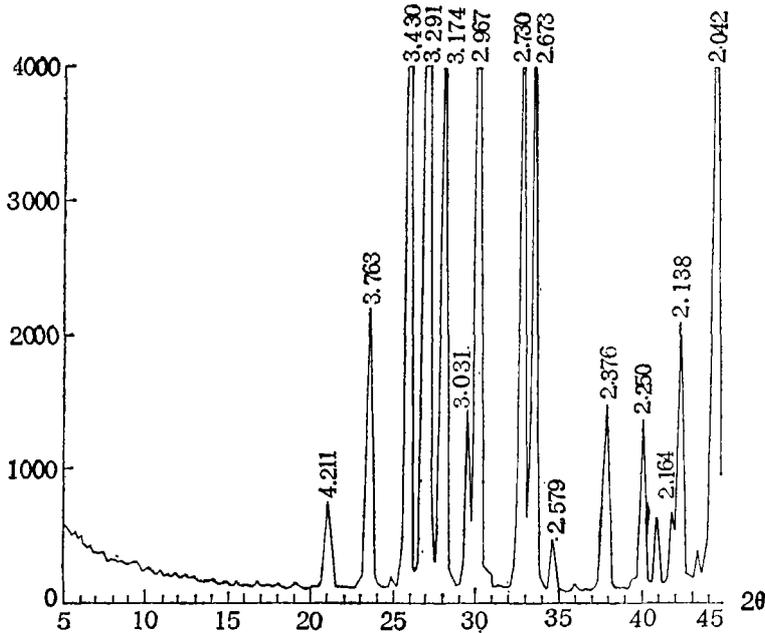
### 2. 光学性质

偏光显微镜下，天青石呈无色至浅天兰色，形态随切面方位而变，以长柱状和菱形常见（图版I，4）。用油浸法测定折光率与标准天青石折光率相同（ $N_g = 1.630$ ， $N_p = 1.622$ ），正延性，正光性，（2V）中等。常被方解石交代，偶见由方解石构成

的生物屑被包裹在天青石中(图版 I, 5)。

### 3. X射线衍射分析

用日本理学转靶X射线衍射仪(D/MAX—RA型)对天青石进行分析,其图谱见图 2。



工作参数:  $\text{Cu K}\alpha$  40Kv 150mA

图 2 浏阳永和菊花状天青石X射线衍射图谱

Fig. 2 X-ray diffraction pattern of the chrysanthemum-shape celestite of Yonghe, Liuyang county

从图 2 可以看出,浏阳永和天青石的主要衍射峰和标准天青石的特征衍射数据,即  $d_{(211)} = 2.972 \text{ \AA}$ 、 $d_{(210)} = 3.295 \text{ \AA}$ 、 $d_{(112)} = 2.731 \text{ \AA}$  极为相近<sup>[1]</sup>,因而可以说明该区天青石成分较纯。此外,在X射线衍射图谱中还出现d值为  $3.031 \text{ \AA}$ 、 $2.088 \text{ \AA}$  的方解石特征衍射峰,但强度较弱,证实含有少量方解石。

### 4. 热谱分析

分析是在CR—G型高温差热仪中进行,坩埚容积为  $0.06 \text{ ml}$ ,差热量程为  $100 \mu\text{V}$ ,升温速度  $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ,其差热曲线如图 3。曲线中出现两个吸热谷,第一个吸热谷的热效应幅度较小,可能是样品中含少量碳酸盐矿物所致。第二个吸热谷的热效应幅度较大,是天青石的特征吸热谷,为天青石同质多象转变所引起。

### 5. 红外吸收光谱分析

用美国Nicolet傅立叶变换红外光谱仪(型号170SX)分析,波长范围  $4000\text{—}400 \text{ cm}^{-1}$ ,波长精度  $0.01 \text{ cm}^{-1}$ ,最高分辨率  $<0.06 \text{ cm}^{-1}$ ,样品用量 1 毫克,  $\text{KBr}$  压片。所测红外吸收光谱如图 4。

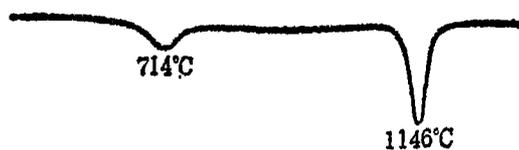


图3 浏阳永和菊花状天青石差热曲线

Fig. 3 DTA curve of the chrysanthemum-shape celestite of Yonghe, Liuyang county

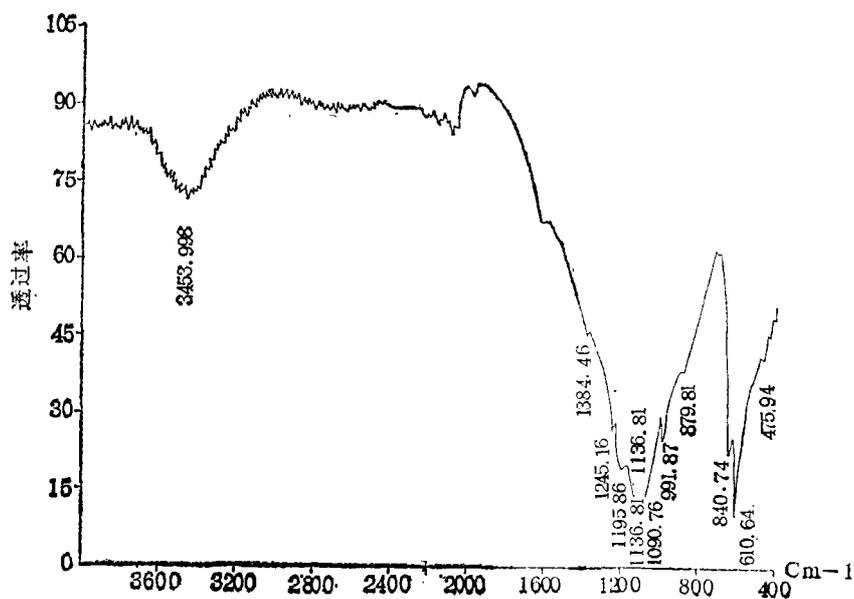


图4 浏阳永和菊花状天青石红外吸收光谱图谱

Fig.4 Infrared absorption spectrum of the chrysanthemum-shape celestite of Yonghe, Liuyang county

将浏阳永和天青石和标准天青石红外吸收光谱进行对比,其数据见表1。从表1的数据表明,浏阳永和天青石的红外吸收谱带与标准天青石的吸收光谱带基本一致。此外,在高频区出现的 $3453、998\text{cm}^{-1}$ 吸收峰,可能是天青石中含粘土矿物杂质所致。

表1 浏阳永和菊花状天青石红外吸收光谱数据

Table 1 Infrared absorption spectrum data of the chrysanthemum-shape celestite of Yonghe, Liuyang county

标准天青石	1250~40 (肩)	1207~90 (强)	1145~31 (强)	1096~80 (很强)	998~93 (尖锐)	644~41 (强)	613~10 (强)
永和天青石		1245.16	1195.86	1136.81	1090.76	991.87	640.74

## 6. 化学分析

浏阳永和天青石的化学分析数据见表 2。根据氧原子计算法, 得出天青石的结构式为  $(\text{Sr}_{0.97600}, \text{Ba}_{0.0012})\text{SO}_4$ 。

表 2 浏阳永和菊花状天青石的化学成分

Table 2 Chemical composition of the chrysanthemum-shape celestite of Yonghe, Liuyang county

样品 \ 成分	SrO	CaO	MgO	BaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	总 计
浏阳永和天青石	54.81	1.65	0.25	0.01	0.04	0.02	43.32	100.50
标准天青石	56.42	/	/	/	/	/	43.58	100.00

## 三、形成条件探讨

### 1. 永和地区早二叠世沉积环境

湖南浏阳永和地处江南古陆南侧, 萍(乡)-乐(平)海西-印支拗陷带的西南端。加里东运动以后, 沉积了一套浅水碳酸盐和硅质岩建造, 厚近1000m。二叠纪栖霞组主要由碳酸盐岩及其相关岩石组成, 并含少量燧石岩。碳酸盐岩主要为泥晶生物屑灰岩、生物屑泥晶灰岩、含生物屑泥晶灰岩、泥晶灰岩等。在天青石富集的层位, 碳酸盐岩中常含有海泡石等泥质矿物, 形成碳酸盐岩与泥质岩之间的过渡类型岩石, 如生物屑泥灰岩、生物屑泥质灰岩、含生物屑页岩等。上述不同类型的岩石在垂直剖面中交替出现。标志着早二叠世永和盆地沉积环境的周期性变化, 天青石则产于由泥晶灰岩构成的灰岩瘤状体中, 有时也呈星散状分布于含生物屑的页岩中。

栖霞组地层中生物化石十分丰富, 而且种类繁多, 有腕足类、有孔虫、介形虫、腹足类、苔藓虫、海百合、瓣鳃类、藻类等。

构成栖霞组地层的各类岩石多具水平层理、微波状层理, 交错层理少见; 岩层厚度比较稳定, 说明当时处于波浪运动微弱的低能环境。

据以上相标志, 结合湖南省区域古地理图, 笔者认为早二叠世时, 永和地区是一个三面被古陆环抱的海湾, 仅西南端与开阔的陆棚相连(图 5)。当地壳下降或潮流作用较强时, 海湾与广海的流通性好, 海水进入, 并带来大量的浅海生物, 形成碳酸盐沉积。当地壳上升或潮汐作用弱时, 则海水的循环受限, 盐度增大, 生物大量死亡, 导致泥质岩和钙镁质页岩的沉积。沉积物中几乎不含粗的陆源碎屑物质, 富吸海泡石等粘土矿物, 则说明当时盆地周围古陆地形平坦, 具有富镁、富硅、贫铝的碱性地球化学条件。

### 2. 锶的来源和天青石沉淀问题

在碳酸盐矿物中, 碳酸钙的同质二象矿物——文石和方解石对阳离子的选择性有所不同。在文石中, 锶可以很容易地代替钙, 造成文石中锶的含量较高, 其中SrO含量可达4.08%, 而在方解石中, 由于晶体结构的关系, 锶的含量相对较少, SrO的含量很少

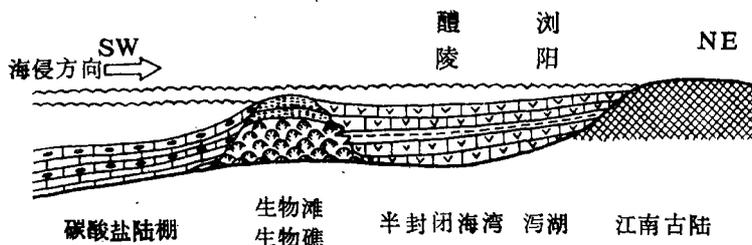


图5 浏阳永和一带早二叠世沉积模式图

Fig. 5 Sedimentary model of Early-Permian system of Yonghe, Liuyang county

超过1%。文石在向低镁方解石转变过程中要放出 $\text{Sr}^{2+}$ 。此外,在早期成岩阶段,富镁的卤水和文石反应可以形成白云石。在上述转变过程中,一个含 $\text{Sr}$  8000ppm的普通文石质点向含 $\text{Sr}$  600~700ppm的白云石转化,可以游离出 $\text{Sr}^{2+}$ ,形成 $\text{Sr}$ 的富集。文石是现代海洋碳酸盐沉积物中的主要矿物成分,它是不稳定的,在成岩期要转变为低镁方解石和白云石。因此笔者认为当时永和地区地处江南古陆边缘,古陆中的基岩风化后, $\text{Sr}^{2+}$ 被带入海洋,然后与 $\text{CaCO}_3$ 一起沉淀形成文石,在成岩过程中,当文石向低镁方解石或白云石转化时,又被释放出来。文石向低镁方解石或白云石转化是所谓的“湿转变”〔3〕,因而 $\text{Sr}^{2+}$ 是可以迁移的。随着海水的蒸发和碳酸盐矿物的沉淀,海水中的 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 的浓度不断增大,而这些 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 能大量地固定 $\text{Sr}^{2+}$ ,使得 $\text{Sr}^{2+}$ 向有 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 富集的方向移动,在适宜的物化条件下导致天青石的形成〔2〕。

当然也不排斥天青石在海水中直接沉淀而成,其理由是,天青石常与海泡石共生,而且在碳酸盐中常见石膏晶体假象,说明当时天青石也可以由于海水含盐度高,通过海水的蒸发直接沉淀形成。

### 3. 菊花状天青石形成机制解释

浏阳永和天青石不论通过何种方式沉淀形成,许多现象表明,目前所见的“菊花状”晶体是在成岩期聚集结晶形成,证据有:(1)天青石晶体生长时,可绕过如腕足类(图版I, 6)、介形虫等生物碎屑,甚至包裹生物化石;(2)天青石在瘤状灰岩的瘤状体中特别发育,而瘤状体一般是成岩阶段形成的;(3)天青石可以交代早期形成的方解石;(4)与天青石共生的某些较大的方解石有机械双晶,系成岩作用受力引起;(5)不同成岩条件下,碳酸盐岩中 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 的数值有明显区别,并可作为成岩作用强度的标志。未经成岩作用, $\delta^{18}\text{O}$ 为正,成岩作用越强, $\delta^{18}\text{O}$ 越负。根据分析资料,本区 $\delta^{18}\text{O} = -4.264$ ,  $\delta^{13}\text{C} = 3.720$ ,  $Z$ (盐度值) = 132.99,因而 $\delta^{18}\text{O}$ 的数据可以说明碳酸盐曾遭受过一定强度的成岩作用,而菊花状天青石晶体则是成岩作用期高盐度条件下形成的。

原先呈分散状分布的天青石,在成岩作用期如何聚集成菊花状晶簇呢?浏阳永和含天青石的碳酸盐岩中,含有丰富的生物化石,这些生物当初死亡腐烂后,在细菌的作用

下，分解释放出 $\text{NH}_3$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{CO}_2$ 和其它有机酸，使介质的性质（Eh、pH等）发生变化。由于生物分布的不均匀性，导致沉积物物理化学条件的不均匀性，因而物质发生重新迁移和再分配。据文献报道，方解石结晶要求 $\text{pH}=7.8-9.5$ ，天青石结晶要求 $\text{pH}=6.2-6.6$ ，两者沉淀的Eh值也不同，方解石沉淀的Eh值为 $0.45-0.65$ ，天青石沉淀的Eh值为 $0.82-0.85$ 〔7〕。因此，笔者认为永和栖霞组碳酸盐岩中的天青石晶簇是在成岩阶段，由于原先呈分散状态分布的天青石重新溶解，向弱酸性和氧逸度较高的地方聚集，再结晶而成。

收稿日期1986年7月7日

### 参 考 文 献

- 〔1〕 南京大学地质系，1980，粉晶X射线物相分析，地质出版社。
- 〔2〕 Milliman, J.D., 1978, 现代沉积碳酸盐，第一卷，海洋碳酸盐，地质出版社。
- 〔3〕 Bathurst, R.G.L., 1977, 碳酸盐沉积物及其成岩作用，科学出版社。
- 〔4〕 王英华等，1983，地质论评，第3期，278—284页。
- 〔5〕 刘宝君，1980，沉积岩石学，地质出版社。
- 〔6〕 Veizer, J., and Demovic, R., 1974, Jour. Sed. Petrology, V.44. p.93-115
- 〔7〕 West, I.M., 1973, Jour. Sed. Petrology, V.43, p.278-279

## CELESTITES OF CARBONATE IN YONGHE, LIUYANG COUNTY, HUNAN PROVINCE

Fang Yesen      Fang Jinman      Yuan Xuying

(Department of Geology, Nanjing University)

### Abstract

The celestites ( $\text{SrSO}_4$ ), found in Yonghe, Liuyang County, Hunan Province, which occur in carbonates of the Chhsia formation of the Lower Permian, are associated with sepiolite deposits. Since the celestite is an important industrial mineral, the discovery of it in this area is of some economic value.

The single crystals of the celestite in Yonghe are long-column. Commonly surrounds the siliceous detritus and shows druses texture as chrysanthemum shape. Therefore, it is called "chrysanthemum-stone" too. By the observation of microscope, the refractive index and the other optical properties of the celestite are as follows:  $N_g=1.630$ ,  $N_p=1.622$ , positive biaxial crystal and middle ( $2V$ ) angle. Its X-ray diffraction pattern is characterised by peaks,  $d=2.731\text{Å}$ ,  $d=3.972\text{Å}$ ,  $d=3.295\text{Å}$ . There is another characteristic peak of the calcite,  $d=3.03\text{Å}$ . In the infrared absorption

spectrum pattern there is spectrum of the standard celestite such as  $1295.16\text{cm}^{-1}$ ,  $1195.56\text{cm}^{-1}$ ,  $1136.81\text{cm}^{-1}$ ,  $1090.76\text{cm}^{-1}$ ,  $991.81\text{cm}^{-1}$ ,  $640.74\text{cm}^{-1}$ , and  $610.64\text{cm}^{-1}$ . The differential thermal analysis (DTA) curve shows two endothermic peaks. One is related to  $740^\circ\text{C}$ , perhaps this results from a small amount of the carbonate mineral in the sample. Another appears at  $1146^\circ\text{C}$  and its shape is sharp and wide. This is the characteristic peak of celestite created by the isodimorphism. From the analysis results mentioned above, the authors consider that the mineral composition of the celestite deposited in Yonghe is mainly celestites and a few calcites.

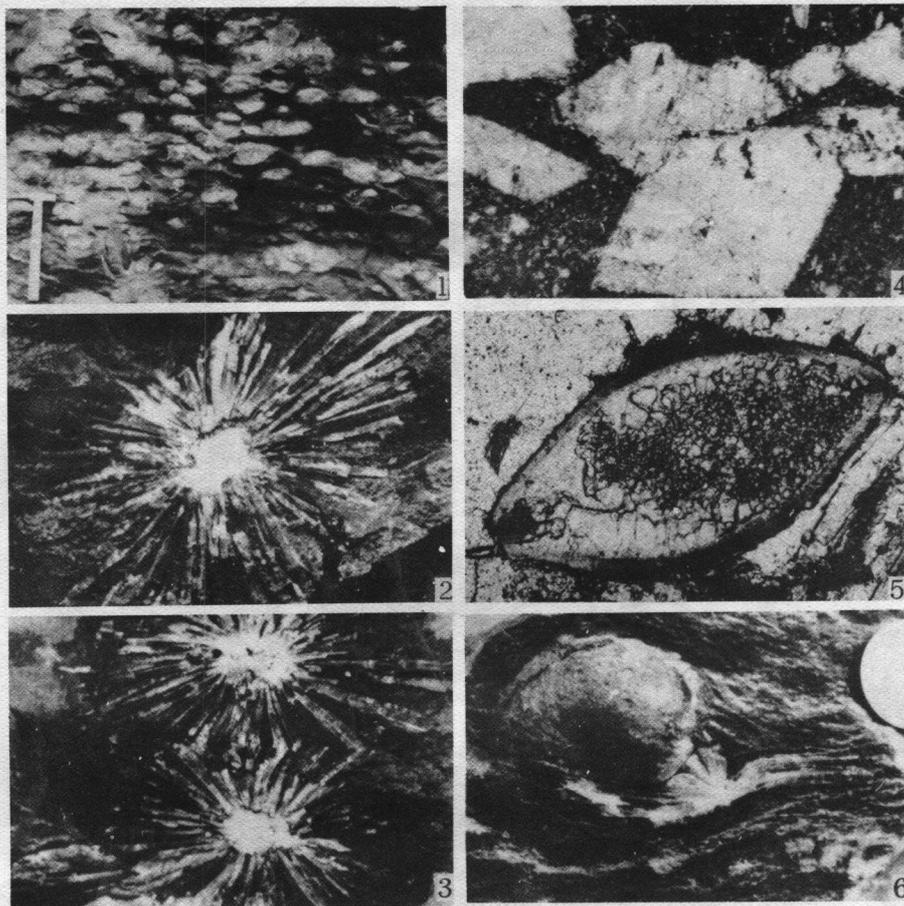
The chemical composition of the celestite from Yonghe is as follows, SrO 54.21%, CaO 1.65%, MgO 0.25%, BaO 0.01%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.04%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0.02% and  $\text{SO}_3$  43.32%. According to the calculation of oxygen atom, its crystal-chemical formula is  $(\text{Sr } 0.97600, \text{Ba } 0.0012) 0.97612\text{SO}_4$ .

The origin of the celestite in Yonghe is very interesting. The analysis of Sr-isotope indicated that the strontium of the celestite was derived from sea water. It can be suggested that the chrysanthemum-shape celestite formed during diagenetic period, after carbonates precipitated, according to the characteristics: (1) The chrysanthemum-shape celestites grew around fossil debris of brachiopoda and gastropoda. (2) The celestites are centred in the nodular limestones which formed during diagenetic period. (3) The celestites replaced the early calcites. (4) The carbonate suffered strong diagenesis based on the analysis results of carbon and oxygen isotope of calcite:  $\delta^{13}\text{C} = 3.720$ ,  $\delta^{18}\text{O} = -4.269$ .

方邨森等:  
Fang Yesen

湖南浏阳永和碳酸盐岩中的天青石  
CELESTITES OF CARBONATE

图版 I



1. 灰岩瘤状体, 露头照相 2. 菊花状天青石, 手标本照相  $\times 1/2$  3. 菊花状天青石, 手标本照相  $\times 1/3$  4. 天青石晶体, 横切面呈菱形正交偏光  $\times 24$  5. 天青石包裹介形虫 正交偏光  $\times 24$  6. 天青石晶体绕过腕足类生长 (右上圆形为面值1分的硬币) 手标本照相