

文章编号: 1009-6248(2008)02-0056-07

湖北竹山寒武纪碳硅质板岩中磷钙铝矾 ——纤磷钙铝石矿物的特征及研究意义

石振荣^{1,2}, 蔡克勤², 龚明权³

(1. 北京经济管理职业学院, 北京 102602; 2. 中国地质大学, 北京 100083;
3. 中国地质科学院地质力学研究所, 北京 100081)

摘要: 湖北竹山寒武纪碳硅质板岩层间破碎带内大量块状、结核状磷钙铝矾——纤磷钙铝石系列矿物, 与绿松石伴生, 是地表水淋滤作用形成的, 化学成分分析显示, SO_4^{2-} 浓度是磷钙铝矾——纤磷钙铝石系列矿物形成的决定因素。该系列矿物是一个复杂的多矿物组成的微晶集合体, 主要矿物种属有磷铝矾、磷钙铝矾、纤磷钙铝石、沸水硅磷铝石等。该系列矿物磷和硫的含量高, 能够吸附较丰富的多金属元素, 并能聚集多种阴离子团, 形成一道有效的地球化学障, 对环境保护和生态学研究具有独特的意义。

关键词: 磷钙铝矾——纤磷钙铝石系列矿物; 地球化学障; 竹山; 湖北省

中图分类号: P618.45 **文献标识码:** A

含水铝磷酸盐-硫酸盐矿物磷钙铝矾 ($\text{CaAl}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)(\text{PO}_4)$)——纤磷钙铝石 ($\text{CaAl}_3(\text{OH})_6(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)$) 系列矿物是一种具有工业价值的新材料 (Roland. G. et al., 2000)。它们或是无硫酸根的磷酸盐矿物 (纤磷钙铝石、磷铈铝矿、磷铈铝石) (Wilson, 1984; Triplehorn 等, 1991; Rasmussen, 1996), 或是无磷酸根的硫酸盐矿物 (明矾石、钠铈云母、黄钾铁矾等) (Dill, 2001), 这种混生的磷酸—硫酸盐矿物 (磷钙铝矾) 被 Mordberg (2004) 称为“同构型的明矾石超大族”, 常形成于含磷、硫地层的风化岩石中 (Roland. G. et al., 2000)。在我国, 从秦岭到大巴山硅质板岩带一直延伸到苏鲁大陆高压变质的片麻岩、石英云母片岩等地表风化壳内都发育有这种混合的磷酸—硫酸盐矿物 (姜泽春等, 1983; Qi Lijian et al., 1998; Ru Y. Zhang, et al., 2002)。

产自秦岭东段的湖北省竹山县境内的磷钙铝矾

——纤磷钙铝石矿物系列矿物矿点分布上常与绿松石为同一个矿洞, 相互伴生, 并多呈结核状、团块状、薄层或脉状产出。有关该矿物组合的形成条件前人 (汪训一, 1982; 姜泽春, 1983; Dill, 2001; Ru Y. Zhang, 2002) 的研究中已经得到很好的界定, 笔者主要阐述该矿物组合特征及其研究意义。

1 地质背景

湖北竹山位于秦岭东段武当山隆起的西南缘, 武当山复背斜的南翼 (姜泽春等, 1983; 涂怀奎, 1997)。本区为绿松石的南含矿带 (陕西白河—郧西县—郧县地带为北矿带), 也是磷钙铝矾——纤磷钙铝石系列矿物的主要分布区域, 主要构造线为北西方向 (图 1)。下寒武统水沟口组含绿松石矿体及磷钙铝矾——纤磷钙铝石系列矿物集合体的地层由含碳硅质板岩和硅质板岩组成, 夹有碳质绢云片岩、

收稿日期: 2007-09-05; 修回日期: 2008-04-25

作者简介: 石振荣 (1964-), 女, 中国地质大学 (北京) 博士在读, 北京市经济管理职业学院教师, 主要从事宝玉石教学、鉴定及科研工作。通讯地址: 102602, 北京市在兴区榆垓镇, 北京经济管理职业学院宝石教研室。电话: 010-69215466。

黄铁绢云片岩、钙泥质硅质板岩。地层厚度为 120 ~ 250 m 不等，顶部被 100 多米的白云岩覆盖（马玉兴，1989）。本区褶皱、断裂、破碎带、节理及层间裂隙等非常发育^①。磷钙铝矾——纤磷钙铝石系列

矿物和绿松石矿充填于上述地层层间破碎带、褶皱的核部、鞍部或张性裂隙等构内，分布范围非常广泛，主要呈透镜状和各种形态的结核状、脉状、条带状或块状。

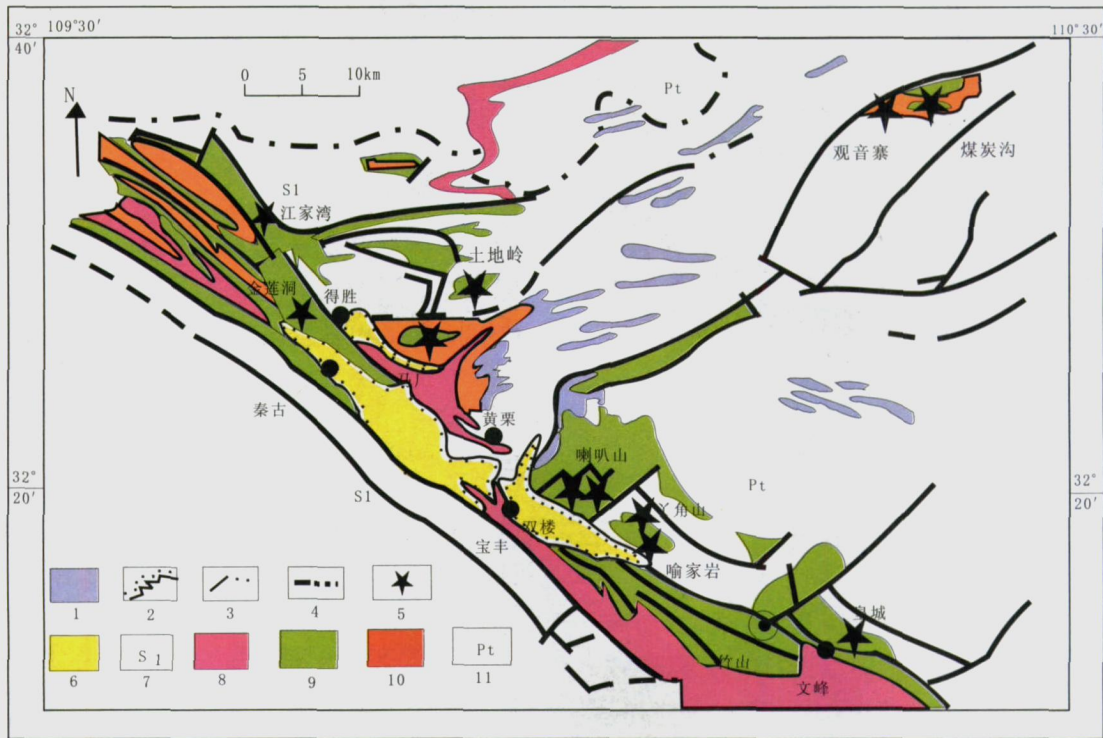


图 1 湖北竹山绿松石及磷钙铝矾——纤磷钙铝石系列矿物区域地质简图

Fig. 1 Location map of the turquoise and woodhouseite and crandallite series deposits in Zhushan, Hubei province

- 1. 辉绿岩；2. 不整合地质界线；3. 实测及推测地质界线；4. 实测及推测断层；5. 绿松石及磷酸盐矿物矿点；
- 6. 白垩—第三系红色砂砾岩夹灰白色黏土岩；7. 下志留统砂岩、石英绢云母片岩、硅质板岩；8. 中上寒武统泥灰岩、白云质灰岩、白云岩；9. 下寒武统灰质板岩、硅质板岩夹泥灰岩；10. 下震旦统耀岭河群基性、中基性火山岩，上部为凝灰岩、凝灰质砾岩；11. 元古界中下部为武当山群中酸性、中基性火山岩、绢云母片岩、黑云母浅粒岩等

2 样品特征

样品来自竹山县喻家岩矿区的绿松石矿硐。呈奶白色结核状（图 1a），外观很象蛋白石，与资料（Eugene E. Foord, 1998；R J. king, 2002）描述的钙绿松石也非常相似。在当地被称为“牛筋蛋”，经常被用作仿绿松石的原料进行加胶染色处理。

样品在矿洞内很湿，搬运至洞口会因失水过快而破碎成渣状。干燥情况下致密坚硬，具贝壳状断口，但略显粗糙，小刀可以划出刻痕。

样品切片表面坑凹不平，非常粗糙，颗粒感强。放大观察样品不同部位其特征不一样，结核中心（图 2b-D）由放射状纤维状微晶或显微晶体组成，结核表皮（图 2b-A，B）则为同心环状的椭圆到圆状微晶团粒（或球粒）比较紧密地接触在一起，颗粒边界比较清楚。在皮和核心之间的过渡部分（图 2b-C）呈放射状和同心环状，形态从卵形到次圆状，为非常细小的晶体团粒，几乎为隐晶质，伴随有不规则的团粒轮廓，边界模糊不清。一般团（球）粒大小范围为 50 ~ 200 μm，并显示很大的孔隙度。上述

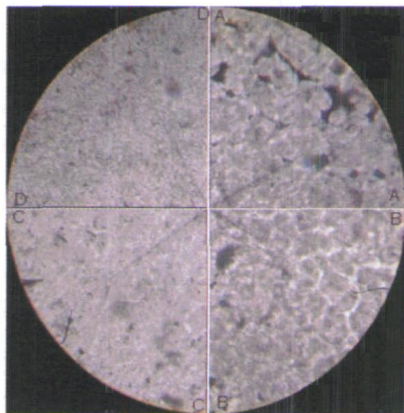
① 湖北省第五地质大队，湖北省郧阳地区绿松石地质调查报告，1984。

现象表明样品的边界结晶程度明显比核心好, 而且是从结核的表层向核心结晶程度逐渐降低。单偏光

下无色, 正交偏光下颗粒边界接触的地方为全消光, 颗粒内呈现放射状波状消光现象。



a 奶白色样品



b 显微镜下特征(65×10, 单偏光)

图 2 ZS-1 样品及镜下图

Fig. 2 ZS-1 sample & picture under mono-polarized light

3 测试方法及测试结果分析

本次测试的样品, 采自竹山县喻家岩矿区的绿松石矿洞, 开始被当作奶白色绿松石来研究, 首先切磨薄片进行镜下成分和结构观察, 进一步将样品破碎研磨至 200 目以下进行了下列测试工作: ①红外光谱测试。仪器型号为 PE983G, 分辨率为 3 cm^{-1} , 扫描范围在 $4\,000 \sim 180\text{ cm}^{-1}$ 。实验条件为室温, 电压 $220 \sim 240\text{ V}$, 频率 $50 \sim 60\text{ Hz}$, 功率 250

VA。②X 射线粉晶衍射分析, 确定样品的主要物相组成。仪器型号为 D/MAX-RC, 实验条件为: Cu 靶, 管压为 40 kV , 管流为 80 mA , 狭缝 $1, 0.30, 1$, 扫描速度为 8 度/分 , 步宽为 0.02 度 。③X 射线荧光光谱分析, 测试样品的化学成分, 并定性、半定量分析。测试仪器: ARL-XRF, 最大功率: 4.2 千瓦 。

3.1 X 射线粉末衍射分析结果

样品衍射峰数量很多 (图 3, 表 1), 低强度衍射峰非常多。依据衍射强度和衍射峰宽度与样品的

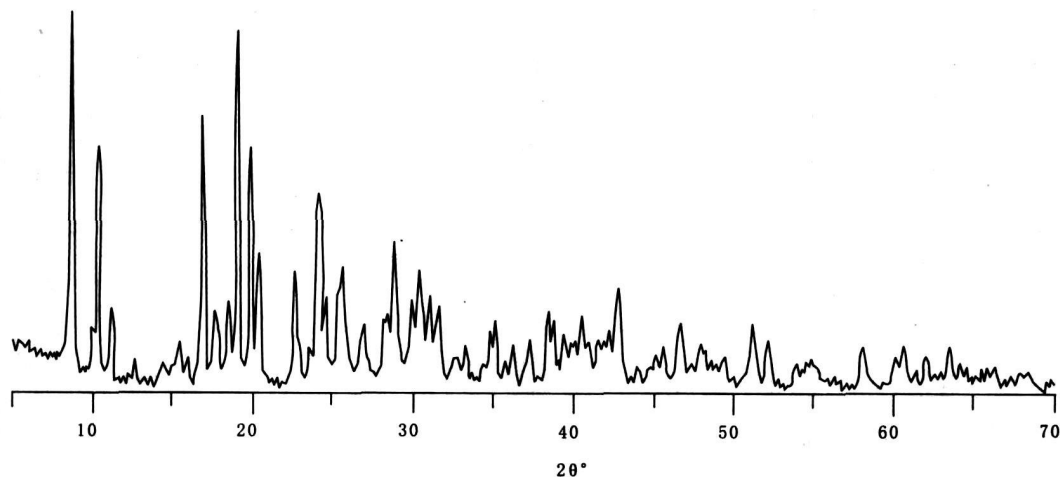


图 3 ZS-1 X 射线粉末衍射图

Fig. 3 X-ray powder diffraction diagram of sample ZS-1
(测试单位: 北京大学微结构分析实验室。分析人: 王佩英和江超华教授)

表 1 ZS-1 样品的 X 射线粉晶衍射数据表

Tab. 1 Ray-X analysis results of sample ZS-1

衍射数据		物 相 鉴 定 检 索 结 果							
I/10	d	JCPDS48- 1856		JCPDS04- 0670		JCPDS33- 0257		JCPDS5- 616	
		磷铝 矾(Al ₅ (PO ₄)(SO ₄)(OH)10)		磷钙 铝矾(CaAl ₃ (PO ₄)(SO ₄)(OH)6)		纤磷钙 铝石(CaAl ₃ (PO ₄)(PO ₃ OH)(OH)6)		磷方沸石(NaCa ₅ [(H ₃) ₆ Al ₁₀ Si ₃ P ₅]O ₄₈ ·8H ₂ O)	
		I/10	d	I/10	d	I/10	d	I/10	d
90	10.022 1	100	10.020						
60	8.450 3	70	8.43						
23.2	7.845 4	15	7.81						
7.3	6.946 9	3	7.00						
15.6	5.684 2					14	5.698		
10.1	5.505 4								
74.0	5.217 4	50	5.21						
21.2	5.007 6					20	4.863		
25	4.775 1	20	4.77						
100	4.632 0	80	4.64						
67.4	4.442 0	60	4.43						
37	4.339 3	20	4.34						
40	3.914 3	20	3.91						
12.1	3.755 0								
66	3.666 7	40	3.67						
29.7	3.612 6	10	3.61						
30.4	3.495 9			37	3.49				
38.6	3.467 9	30	3.46					50	3.46
16.8	3.300 1	10	3.29						
19.2	3.150 8	15	3.14						
21	3.128 9								
42.9	3.084 9	25	3.08			50	2.98		
25.4	2.977 9			100	2.94	100	2.96	100	2.94
31.6	2.928 0					100	2.938		
23	2.870 5			6	2.85				
19.8	2.823 6								
6.6	2.732 0			18	2.71				
11.8	2.684 0					19	2.699		
14.6	2.566 8	15	2.55						
21.9	2.550 6								
7.5	2.503 9								
12.4	2.472 2								
15	2.405 2			16	2.42				
22	2.334 7								
21.9	2.314 9								
14.3	2.280 6								
17.4	2.222 4					18	2.209		
10.2	2.165 3			86	2.19	40	2.16		
13.4	2.135 4								
24.6	2.107 7					60	2.163		
2.3	2.055 4								
8.6	2.003 5			8	1.99				
12.3	1.985 6								
18.7	1.941 1								
9.8	1.893 6								
5.5	1.842 7			4	1.84				
21.7	1.783 0								
16	1.750 0							60	1.74
8.3	1.695 7			8	1.69				
10.3	1.672 2								
4.2	1.631 5					4	1.647 8		
13.2	1.586 6			16	1.60				
8.9	1.536 1								
14.2	1.525 5			18	1.52				
5.8	1.507 8					3	1.509 2		
9.4	1.493 6					6	1.491 7		
13.3	1.463 0					10	1.469 0		

结晶程度和物相组分含量的关系(廖立兵, 2001) 分析主要矿物相为磷铝矾($\text{Al}_5(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})_{10}$), 其次有磷钙铝矾($\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$)、纤磷钙铝石($\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)(\text{PO}_3\text{OH})(\text{OH})_6$)。其中还可能有少量磷方沸石($\text{NaCa}_5[(\text{H}_3)_6\text{Al}_{10}\text{Si}_3\text{P}_5]\text{O}_{48} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), 这与后面的红外光谱分析中出现少量 SiO_4^{4-} 离子团一致。

3.2 红外光谱特征

本次研究的样品红外光谱线图(图 4) 与已知矿物的红外光谱资料(彭文世等, 1982; 闻轲等, 1988; V. C. Farmer, 1982; 应育浦, 1982) 比对, 发现 $3\,421\text{ cm}^{-1}$ 位置 H_2O 水及羟基 OH 的伸缩振动吸收非常强, $1\,636\text{ cm}^{-1}$ 处为 H_2O 水分子弯曲振动吸收峰, 推断样品中有含水矿物, 且含量较多(闻轲等, 1988; V. C. Farmer, 1982)。 $1\,475\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,436\text{ cm}^{-1}$ 处 CO_3^{2-} 离子团的两个特征吸收峰窄、吸收强度较小, 碳酸根成分含量较少。 $1\,062\text{ cm}^{-1}$ 及 607 cm^{-1} 处 PO_4^{3-} 离子团特征吸收峰较宽、吸收强度大, 磷酸根成分的量也较多。 $1\,218\text{ cm}^{-1}$ 为 SO_4^{2-} 离子团特征吸收峰(吸收峰非常小, 不易观察到)。 SiO_4^{4-} 离子团振动吸收峰在图谱中不明显, 当将图谱放大后, 927 cm^{-1} 附近有微弱的 SiO_4^{4-} 离子团振动吸收峰存在。根据它们的峰值大小及宽度可以推断, 样品所含的阴离子团主要是 PO_4^{3-} 。另外, 可能含有微量的 SO_4^{2-} 、 SiO_4^{4-} 和 CO_3^{2-} , 反映出样品组成成分复杂。红外光谱分析虽然不能确切鉴定矿物种类, 但与 X 射

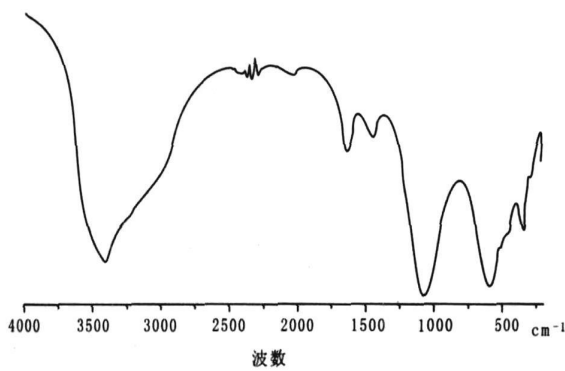


图 4 ZS-1 样品红外光谱图

Fig.4 Infrared absorption spectroscopy diagram of sample (测试单位: 北京大学造山带与地壳演化教育部重点实验室。分析人: 赵印香)

线粉末衍射分析得出的以磷铝矾为主的矿物组合相吻合。

3.3 化学成分

样品的化学成分非常复杂, 经 X 射线荧光光谱分析得出样品化学成分种类及含量如表 2 所示。主要元素有 Al、Ca、Cu、Ba、Fe、Mg、Sr、K、Zn、Na、Si、P、S 和 O。另外, 还含有较丰富的稀土元素及微量的放射性元素钍 (Th)。

表 2 ZS-1 X 射线荧光分析结果 (%)
Tab.2 Geochemical analysis results of sample ZS-1

氧化物	含量 (%)	氧化物	含量 (%)
Al_2O_3	33.12	Cl	0.0166
Fe_2O_3	0.113	TiO_2	0.0134
CaO	3.32	PbO	0.0083
Na_2O	0.054	MnO	0.0071
BaO	0.595	ThO_2	0.0052
SrO	0.534	Pr_6O_{11}	0.047
CuO	0.0282	Nb_2O_5	0.0040
MgO	0.203	Nb_2O_3	0.026
ZnO	0.0101	PuO_2	0.0020
K_2O	0.029	GeO_2	0.026
ZrO_2	0.0192	Rh_2O_3	0.00098
V_2O_5	0.129	Ta_2O_5	0.00072
Cr_2O_3	0.0515	Ho_2O_3	0.0007
P_2O_5	10.22	Y_2O_3	0.00069
SO_3	7.18	La_2O_3	0.0006
As_2O_3	0.0735	Eu_2O_3	0.00053
SiO_2	5.46	Yb_2O_3	0.00050
		Bi_2O_3	0.00010
合计			61.29992

注: 测试单位: 北京大学造山带与地壳演化教育部重点实验室
实验室分析人: 杨斌。

含量较多的几种主要氧化物有 Al_2O_3 33.12%、 P_2O_5 10.22%、 SO_3 7.18%、CaO 3.32%, 它们都是组成磷铝矾、磷钙铝矾、纤磷钙铝石及磷方沸石等矿物的主要成分。 SO_3 的大量存在表明含矿溶液显示酸性。另外, SiO_2 (5.46%) 的较多含量, 除了参与磷方沸石矿物组成外, 大部分可能呈蛋白石(或玉髓)存在(在该区绿松石中常见), 也表明含矿溶液的 pH 值低(乐昌硕, 1984)。本区水沟口组含有磷结核, 并有较多黄铁矿分布, 局部有铀矿化出现。因此, 在地表风化过程中产生上述矿物组合。

4 研究意义

(1) 本次研究确定样品由磷铝矾、纤磷钙铝石、磷钙铝矾、磷方沸石以及玉髓等矿物组成。外观上与奶白色钙绿松石相似，它们是在酸性条件下形成的，是绿松石首次生淋滤作用形成的伴生矿物组合。

(2) 含水铝磷酸—硫酸盐矿物组合是一个复杂的多矿物组成的混合物，吸附了丰富的多金属元素和稀土元素，同时也聚集了多种阴离子团，特别是样品对重金属和稀土元素的吸附和固定作用显著，形成一道有效的地球化学障。Roland. G. (2000) 认为，“纤磷钙铝石”的这种天然地球化学习性，可作为处理环境污染的新材料，但我国对此类“纤磷钙铝石”类的研究还有待于加强。

参考文献 (References):

姜泽春, 陈大梅, 王辅亚, 等. 湖北、陕西一带绿松石的热性能及其共生矿物 [J]. 矿物学报, 1983, 3 (3): 198–206.

乐昌硕. 岩石学 [M]. 北京: 地质出版社, 1984.

廖立兵, 熊明, 杨中漪, 等. 现代测试技术简明教程 [M]. 北京: 地质出版社, 2001.

马玉兴, 等. 鄖阳地区绿松石地质特征及其经济评价 [J]. 湖北地质科技情报, 1989, (4): 6–14.

彭文世, 刘高魁, 等. 矿物红外光谱图集 [M]. 北京: 科学出版社, 1982.

涂怀奎. 绿松石与铀矿找矿方向的研究 [J]. 甘肃地质学报, 1997, 6 (1): P74–79.

汪训一. 桂林附近洞穴磷酸盐矿物 [J]. 矿物学报, 1982, 2 (2): 154–156.

闻铭, 梁婉雪, 章正刚, 等. 矿物红外光谱学 [M]. 重庆: 重庆大学出版社, 1988.

应育浦, 汪寿松, 李春庚, 等. 矿物的红外光谱 [M]. 北京: 科学出版社, 1982.

Dill H G. The geology of aluminium phosphates and sulphates of the alunite group minerals: a review [J]. Earth Science Reviews, 2001, 53: 35–93.

Eugene E. Foord and Joseph E. Taggart A reexamination of the turquoise group; the mineral aheylite, planerite (redefined), turquoise and coeruleolactite [J]. Mineralogical Magazine, 1998, 62 (2): 93–111.

JIANG Zechun, CHEN Damei, WANG Fuya, et al.

Thermal Properties of Turquoise and Its Intergrowing Minerals in A Certain District of China [J]. Acta Mineralogica Sinica, 1983, 3 (3): 198–206.

LE Changshuo. Lithology [M], Geology Press, Beijing, 1984.

LIAO Libin, XIONG Ming, YANG Zhongyi, et al. Testing technology tutorial for Modern-times [M]. Geology Press, Beijing, 2001.

MA Yuxing, et al. Geological Feature and Evaluation for Turquoise in Yun Yang District [J]. Hubei Geological Science and Technology Information, 1989, (4): 6–14.

Mordberg W M. Bundy, and C. Harver, Eds. Kaolin genesis and utilization [J]. The Clay Minerals Society. Boulder. Colorado. 2004: 75–98.

PENG Wenshi, LIU Gaokui, et al. The Infrared Spectral Diagrams of Minerals [M]. Scienology Press, Beijing, 1982.

QI Lijian, YAN Weixuan, YANG Mingxin, et al. Turquoise from Hubei Province, China [J]. The Journal of Gemmology, 1998, 26 (1): 1–12.

Rasmussen, B. Early-diagenetic REE-phosphate minerals (florencite, gorceixite, crandallite and xenotime) in marine sandstones: a major sink for oceanic posporus [J]. American Journal of Science. 1996, 296, 601–632.

R J. King Turquoise [J]. Geology Today, 2002, 18 (3): 110–114.

Roland G. Schwab, Thomas H. Pimpl, Harald. Schukow, Dietrich K. Breitinge. Compounds of the crandallite type: material from the earth on its way to technical application [J]. Earth Science Frontiers (China University of Geosciences, Beijing), 2000, 7 (2): 485–497.

Ru Y. Zhang, Juhn G. Liou, Jin F. Shu. Hydroxyl-rich topaz in high-pressure and ultrahigh-pressure kyanite quartzites, with retrograde woodhouseite, from the Sulu terrane, Eastern China [J]. American Mineralogist, 2002, 87: 445–453.

Tripleorn D M., Stanton R W., Ruppert L F., Crowley S S. Volcanic ash dispersed in the Wyodak–Anderson coal bed [J]. Powder River Basin. Wyoming. Organic Geochemistry, 1991.

TU Huaikui. A Study for Mineral Resources Research about Turquoise and Uranium [J], Acta Geologica Gansu, 1997, 6 (1): 74–79.

V C. Farmer Compiler, YING Yupu, WANG Shousong LI Chungeng, et al. Translator. The Infrared Spectra of

Minerals [M]. Scienology Press, Beijing, 1982.

WANG Xunyi. Phosphate minerals in the karst cavities adjacent to Guilin, Guangxi province [J]. Acta Mineralogica Sinica, 1982, 2 (2): 154-156.

WEN Lu, LIANG Wanxue, ZHANG Zhenggang, et al. The Infrared Spectra of Minerals [M]. Chongqing University Press, Chongqing, 1988.

Wilson J A. Crandallite group minerals in the Helikian Athabaska Group in Alberta. Canada. Canadian [J]. Journal of Earth Sciences, 1984.

YING Yupu, WANG Shousong, LI Chungeng, et al. The Infrared Spectra of Minerals [M], Scienology Press, Beijing, 1982.

The Characteristics and Significance of Woodhouseite and Crandallite Series Minerals in Cambrian Carbon-Silicon-Slate, Zhushan, Hubei Province

SHI Zhen-rong^{1,2}, CAI Ke-qin², GONG Ming-quan³

(1. *Beijing Institute of Economic Management, Beijing 102602, China*; 2. *China University of Geosciences, Beijing 100083, China*; 3. *Institute of Geomechanics, CAGS, Beijing 100081, China*)

Abstract: Lots of blocky and nodular woodhouseite and crandallite series minerals, with paragenetic turquoise in interlayer-fracture zone of Cambrian Perild carbon-silicon-slate, Zhushan, Hubei province are caused by leaching of surface water. SO_4^{2-} concentration was a determinant factor of the formation of a series of minerals. And the series minerals assemblaged a complex and microcrystalline mineral mixture, including essential minerals: hotsonite, woodhouseite, crandallite and viseite. Geochemical analysis results of samples indicate that it is able to adsorb many kinds of metals and anion groups. They are geochemical barrier to protect the environment, and it has important significance for the ecological study.

Key words: woodhouseite and crandallite series minerals; geochemical barrier; Zhushan; Hubei province

投稿注意事项

近期很多作者在投稿时未留下详细通信地址, 导致《西北地质》编辑部与其本人联系不上, 以致延误了论文的发表, 现提醒作者在投稿时注意以下几点。

1 来稿务必写清楚详细通讯地址及工作单位, 一定要留下联系电话, 以便及时与作者联系。作者在投稿的过程中若工作单位有变动, 敬请迅速通知编辑部。

2 作者在投稿之前最好先了解一下《西北地质》征稿简则, 一般符合《西北地质》征稿简则的论文比较容易刊登。

3 作者投稿时应声明稿件为本刊专投, 切忌一稿多投。