

盐类沉积中的钙芒硝及其成因

魏 东 岩

(化学矿产地质研究院)

【摘要】 钙芒硝是硫酸钠矿床的主要矿石矿物。它在现代盐湖,尤其是在中生代含盐系有广泛的产出。钙芒硝的成因可归纳为:(1)直接从硫酸盐溶液晶出;(2)交代石膏成因;(3)从卤水中先沉积水钙芒硝后脱水变为钙芒硝;(4)硫酸钠溶液与含钙淤泥之间发生离子交换而生成。

与菱镁矿紧密共生产出于海相地层之钙芒硝很可能形成于潮坪盐湖环境。因此,海相碳酸盐—蒸发岩建造中的钙芒硝可作为一种很好的指相标志。

一九六八年以来,笔者曾先后对我国著名的内陆盐湖—山西运城盐湖和中国东部若干中生代湖相钙芒硝沉积进行过矿床学和盐类矿物学的研究。近几年,在编写《中国矿床》盐类矿床中芒硝矿床以及编写《中国工业矿物岩石》书有关盐类的章节时,又系统地对钙芒硝进行了研究。

钙芒硝是硫酸钠矿床中主要矿石矿物之一。过去国内外的地质学家对其研究得不多。本文着重对钙芒硝在盐类沉积中的地位,钙芒硝的矿物学以及钙芒硝的成因进行初步探讨。

一、盐类沉积中的钙芒硝

作为硫酸钠矿床主要矿石矿物的钙芒硝,在过去相当一段时间鲜为人知,被认为是一种分布不太广的矿物。这是由于人们常把它误认为石膏,有时也误认为是石盐的缘故。其实,钙芒硝是含盐系中分布极广的盐类矿物,可以毫不夸张地说,地史上各个时代的含盐系地层中几乎都能找到钙芒硝。

钙芒硝不仅在现代盐湖有产出,而在古代湖相沉积中尤多。在我国,第三纪、白垩纪以及侏罗纪内陆湖相地层中都有可观的储量。笔者作过统计,在我国硫酸钠储量中,钙芒硝类型占92%,而芒硝类型却只占8%。

陆相碎屑岩系中有钙芒硝的广泛产出,就是海相碳酸盐岩系中也发现了钙芒硝或钙芒硝矿层。例如,在我国四川长宁盆地的最古老的震旦纪海相含盐系以及四川三叠纪海相含盐系都发现了厚层钙芒硝;在华北奥陶系石膏沉积中还发现了钙芒硝假晶;在北美早志留世岩盐、石膏矿层和美国三叠纪红色含盐的泥质页岩中都找到了钙芒硝;在德国二叠纪含盐沉积层中也发现钙芒硝与石盐共生。

在我国东部的类裂谷系中,广泛分布中生代湖相石盐—钙芒硝矿床。南自南岭,北至燕山都有分布。此外,上白垩统和下第三系的钙芒硝沉积也见于云南中部和四川西部以及西

宁盆地。近来又在云南昆明附近发现上侏罗统的特大型石盐-钙芒硝矿床。由此可见，钙芒硝矿床是不容忽视的具有重大意义的硫酸钠矿床。毋庸置疑，研究盐类矿床中的主要矿石矿物钙芒硝，不仅具有理论意义，而且也具有实际意义。

二、钙芒硝的矿物学研究

(一) 钙芒硝的地质产状

钙芒硝在不同时代不同层位中产出状态和共生伴生矿物亦不同。例如，在震旦纪古盐矿中，钙芒硝与石盐、菱镁矿共生；在四川三叠纪含盐地层中钙芒硝与杂卤石、硬石膏和菱镁矿共生；在中新生代湖相石盐-钙芒硝矿床中，钙芒硝或与石盐和硬石膏共生，或单独产出，后者为四川新津钙芒硝矿床；在第四纪盐矿和芒硝矿床中，钙芒硝或单独呈层产出，或与芒硝、石盐、白钠镁矾等共生。

现以山西运城盐湖为例，简要叙述钙芒硝的产出状况。

山西运城盐湖系第四纪白钠镁矾-芒硝矿床。矿床包括表部、浅部和深部矿层，而钙芒硝则在上述三种矿层中均有分布。钙芒硝层一般介于下部石膏层与上部芒硝层（或白钠镁矾层或无水芒硝层或石盐层）之间。这反映了原始卤水之成分和析盐规律。

钙芒硝单独成层的不多，常与粘土和淤泥构成泥质钙芒硝矿层和淤泥质钙芒硝矿层。在泥质钙芒硝矿层中，钙芒硝之晶体形态、大小和含量在垂直剖面上依一定规律分布，即临近芒硝和白钠镁矾矿层时，钙芒硝变小、变多，晶形变得不甚好，多集合成球状，甚至形成单矿物薄层。相反，在远离芒硝和白钠镁矾矿层时，钙芒硝变少，晶形变大且自形（菱形厚板状）。这种矿物标型特征规律性的变化，反映出富含硫酸钠的原始卤水浓度从临近钠镁硫酸盐层到远离钠镁硫酸盐层是由浓逐渐变淡的。

1968年，在距地表1—2m之下的灰绿-棕红色淤泥中发现了星散分布的淡黄色呈粟状准稳定钙芒硝。这在国内属首次发现*。

钙芒硝与芒硝、白钠镁矾、无水芒硝和石盐共生，与石膏伴生。而与粘土矿物—伊利石和水云母伴生或生长于粘土之中为其重要特征。

(二) 晶体形态

钙芒硝属单斜晶系。晶体形态有：菱形厚板状、薄片状、柱状和针状（图版Ⅶ-1）。其中以菱形板状者为常见。晶形大小不一，最大者达5—6cm，最少者仅0.1mm或更小。微晶状钙芒硝集合体可呈致密块状，其外表酷似白云岩，这在云南安宁盆地侏罗系石盐-钙芒硝矿床中可以见之。

菱形厚板状之钙芒硝最发育的晶形有两种：1.平行双面{001}为晶体上最发育之单形，晶体依其发育为板状。平行(001)的解理完全；在(001)面常浮生着一个至数个钙芒硝晶体；2.平行双面{110}发育程度次于{001}双面；平行(110)解理清楚¹⁾。

(三) 物理性质

晶体无色透明，或因含有铁质为淡黄色，或因含泥质染为浅灰色。玻璃光泽。微具咸

* 魏东岩：山西运城盐湖钠镁硫酸盐层物质成份研究及成因探讨。（存地矿部资料局内），1970年。

味,部分溶于水,完全溶于酸。火烧之易破裂且熔成白磁釉状物质。比重实测为2.78。钙芒硝性脆,硬度较芒硝和石膏为大,约为3。

(四) 光学性质

钙芒硝镜下颜色为透明无色,有时亦见呈淡黄色。二轴晶负光性。 $N_g = 1.5418 \pm 0.0725$, $N_m = 1.5345$, $N_p = 1.5160 \pm 0.0065$ 。重折率 $\Delta = 0.0212$ 。

这里应当特别指出的是,钙芒硝光轴角(2V)是个饶有兴味的问题。以往的矿物学文献^[8,9]中钙芒硝的2V一般在10°以下(2V=7°),最高为17°。1968年笔者对山西运城盐湖三十余个钻孔钙芒硝岩心进行大量精心地鉴定,发现钙芒硝2V一般均小于10°,极个别的高达40°^{[2]*}。之后,进一步工作又发现2V有两个区间^[1]: 1) 10—40°, 2) 0—17°。这是在钙芒硝矿物学研究中之首次报导。限于当时的工作条件,2V变化的原因未作研究。时隔15年即1983年高建华等^[3]在研究安宁盐矿床钙芒硝时也发现:该矿床中的钙芒硝2V除大量为7°左右外,还有相当部分可从10°一直连续变化到接近40°。高建华等并对2V角变化原因作了探讨。

笔者还用水浸法对钙芒硝进行了系统地鉴定。现将水浸鉴定特点描述如下:钙芒硝在水中,其细小颗粒为二级蓝绿干涉色。遇水后数秒内即在表面和周围水体中析出针状,二连晶的石膏晶体,随后晶体相联变为云雾般毡状。然而,钙芒硝原颗粒表面轮廓形态保持不变。至此,二级干涉色渐变为一级灰色,终则失去光性。

对粟状准稳定钙芒硝进行水浸鉴定,其特点与钙芒硝相似。当被水浸湿后即在其表面和四周水滴中析出单体或连晶的石膏。之后,石膏又连成毡片状。

(五) 钙芒硝与其他盐类矿物之关系

镜下研究表明,芒硝晶体中常见自形钙芒硝包裹体(图版Ⅶ-2);钙芒硝被白钠镁矾所交代(图版Ⅶ-3);钙芒硝晶体被石盐所交代;钙芒硝晶体中包裹有针状之石膏晶体(图版Ⅶ-4);在江汉油田钻孔中,曾见到硬石膏-钙芒硝-无水芒硝-石盐之互层中有钙芒硝和硬石膏相互交代之现象。

此外,钙芒硝与稀少硼矿物——硼磷镁石常相共生^[4]。

(六) 钙芒硝的次生变化

钙芒硝在与水作用可形成一种呈钙芒硝假象的石膏或水钙芒硝的混晶。我们称之为水化钙芒硝(图版Ⅶ-5)。钙芒硝这种水化作用,可导致硫酸钠的次生富集带的形成。在干旱少雨、钙芒硝矿体裸露地表的我国西北地区,例如,青海西宁即有此类矿床之实例。

钙芒硝水化作用之全过程可从钙芒硝水浸鉴定中看到,对钙芒硝的水化作用,我们曾作过这样的试验:将钙芒硝置于水中,在常温下3天后大部分变为石膏,7天后便全部变为石膏。然而,钙芒硝的水化作用常常是进行不彻底的。因而,在自然界常可见呈混晶的状态。

水化钙芒硝呈钙芒硝之假象,但其晶面、晶棱、晶面夹角均发生了弯曲和变异。

水化钙芒硝的镜下特点是,颗粒表面不“干净”,呈不均匀之一级灰至稻草黄干涉色。以此即可与钙芒硝和原生石膏相区别。

三、钙芒硝的成因探讨

钙芒硝是盐类沉积中之广泛分布的矿物。它的成因问题已引起了注意。国外盐类矿床工

作者, 对这方面的研究工作不多。最初是范特—霍夫和谢尔宾纳, 认为钙芒硝是交代石膏而成的; 瓦利亚什科和兹科维也夫则根据实验结果指出, 钙芒硝可以从卤水蒸发沉淀, 但必须经过一个准稳定状态(即先形成 $\text{CaSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 继而变为 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 最后才变成钙芒硝 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$); 而别列希科夫对威海卤水的蒸发试验和格拉西莫娃对费尔干纳含盐系的研究, 则认为钙芒硝多半是直接从硫酸盐溶液中晶出的。

现代盐湖钙芒硝沉积和中新生代湖相钙芒硝沉积研究表明, 上述国外研究者提出的直接从硫酸盐溶液晶出, 即原生成因和交代石膏成因, 以及从卤水中先沉积水钙芒硝后脱水变为钙芒硝的次生成因, 似乎在同一个钙芒硝矿床中都能看到。例如, 笔者在研究山西运城盐湖时, 就发现钙芒硝在含盐系中具不同成因的六种产出状态:

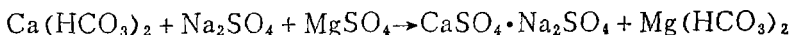
1. 钙芒硝与粘土一起构成泥质钙芒硝矿层。其作为芒硝和白钠镁矾矿层的顶底板, 亦可作为芒硝矿层和白钠镁矾矿层的夹层。泥质钙芒硝矿层之下为含石膏泥岩;
2. 淡黄色致密块状薄层状钙芒硝分布于泥质钙芒硝和芒硝沉积层之间;
3. 泥质钙芒硝中之白色细粒单矿物钙芒硝薄层(图版Ⅶ-6);
4. 作为芒硝矿物之包裹体存在;
5. 淡黄色粟状准稳定钙芒硝呈星散状产出于灰绿色-棕红色淤泥中;
6. 钙芒硝在石盐层中作为夹层或在石盐层中星散分布(图版Ⅶ-4)。

在上述产出状态中, 其中2.3.4和6为自原始硫酸钠卤水中直接沉积而形成的。钙芒硝从卤水中析出当是早于石盐、芒硝、无水芒硝和白钠镁矾沉积阶段, 而晚于石膏(硬石膏)沉积阶段。这种认识可从钙芒硝与其他矿物相互交代包裹关系得到证实。

钙芒硝与粘土矿物密切伴生, 并呈泥质钙芒硝大量产出为其一大特点。而在泥质钙芒硝矿层中大量分布的粗大的厚板状且具浮生、交生现象的钙芒硝晶体的成因较为复杂。依笔者之见, 这种菱形厚板状钙芒硝晶体则是由硫酸钠弱饱和溶液与淤泥互相作用, 发生离子交换而生成的。在生成过程中, 很可能经历了钙芒硝准稳定阶段。这种设想, 由物化实验为依据, 并从淤泥中发现了粟状准稳定钙芒硝(产状5)而得到证实; 由离子交换而形成之钙芒硝, 其钙的组份主要源自淤泥, 硫酸钠来自卤水。由于硫酸钠溶液饱和程度较低, 又加之淤泥松散有自由空间, 故常形成巨大的钙芒硝菱形板状自形晶。又因钙芒硝在生长过程中, 晶面对淤泥胶体微粒的吸附作用较强, 所以, 常形成沿(001)晶面之浮生和交生现象。这种钙芒硝应视为同生一成岩早期之产物。

·高建华等¹³在研究侏罗纪安宁盐矿的钙芒硝时, 也认为钙芒硝存在原生、交代和次生成因之说。并按成因将钙芒硝分为四种类型即原生钙芒硝、重结晶钙芒硝、交代型钙芒硝和次生钙芒硝。

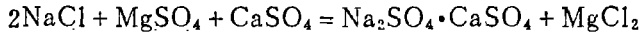
根据已有的水-盐体系相平衡实验资料^{5,6}, 钙芒硝形成的物理化学条件是: 1) 在 $\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{MgSO}_4-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ 体系中, 接近 $\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{SO}_4$ 一边, 包括无水芒硝区在内的区域中存在一个副反应。在该富含硫酸钠的溶液中形成钙芒硝:



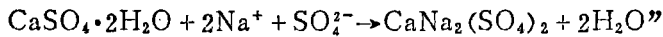
在这一反应过程中形成的钙芒硝必须要经过准稳定形态; 2) 在25—35℃常温条件下, 耶奈克三角图中富硫酸钠的一角, 易沉淀准稳定的水钙芒硝, 平衡后转变成钙芒硝; 3) 钙芒硝

由较富镁卤水中直接析出。其形成的下限温度是35℃。随温度升高，钙芒硝相区向富镁的一角扩展，利于钙芒硝的形成。

这里，笔者要强调论及的是：交代石膏形成钙芒硝的作用和地位问题。苏联学者B.B.格拉西莫娃**认为，如果硫酸盐卤水中之氯化钠较丰富，那末，早先沉淀的石膏则被钙芒硝取而代之，其反应式为：



韩蔚田***也认为“在硫酸盐水体中，钙的浓度是微量的，因此，依靠水体中自身的钙离子能够形成钙芒硝的数量是有限的……已经沉积的石膏与卤水反应是形成钙芒硝的主要方式：



从理论上说，上述论点是合理的。或许在有的含盐系中可以看到。然而，在实际矿床的研究中，比如，笔者在研究运城盐湖时便发现了与上述论点相抵触的事实：1）含石膏亚粘土与含钙芒硝亚粘土层总是界限泾渭分明，未发现因交代使其接触界限参差不齐之现象；2）大量薄片研究表明，还未发现钙芒硝交代石膏之现象，相反，却见钙芒硝包裹石膏之事实；3）在厚层纯芒硝层中既发现钙芒硝薄层也发现白色微粒石膏薄夹层（已故矿物学家彭志忠曾用X光分析过此种石膏，因为矿物颗粒极细是迄今石膏X光粉晶分析所取数据最好的一个）。

如果按照石膏被交代的理论，上述所列事实是不好解释的。既然已经沉积的石膏与卤水反应形成钙芒硝，那为什么芒硝夹层中之石膏不被交代成钙芒硝呢？既然钙芒硝是交代石膏形成的，那为什么却不见石膏被交代而恰恰看到石膏被包裹的现象呢？因此，交代石膏形成钙芒硝的论点，虽然不能被排除，但无论如何也不能占主导地位。

根据运城盐湖钙芒硝产出的地质特征和钙芒硝矿物学以及钙芒硝与其他矿物之关系分析，钙芒硝应有三种成因：其一，是直接由硫酸盐溶液中结晶而成的；其二，从硫酸盐溶液中先晶出水钙芒硝，继而脱水变为钙芒硝；其三，硫酸钠弱饱和溶液与富含钙的淤泥，发生离子交换而形成的；决定三种形成方式的主导因素是：溶液的成分、浓度和温度。

前已叙及，我国钙芒硝不仅分布于现代盐湖和中新生代陆相碎屑岩建造中，而且也分布于震旦纪和三叠纪海相碳酸盐建造中。海相碳酸盐建造中产出的钙芒硝的一个显著特征是与大量原生沉积的菱镁矿共生。根据许靖华等^[7]的研究，菱镁矿具原生沉积的特征，其形成环境“当为一萨布哈台上的孤立湖盆”。

笔者对四川震旦纪长宁盐矿和四川、陕南三叠纪钙芒硝矿层和硬石膏-菱镁矿层的研究结果认为，富含菱镁矿的钙芒硝矿层很可能形成于潮坪（乃至潮上）盐湖环境。在这种盐湖中，海水是主要来源，同时，也接受大陆地下水流的补给。富含CaSO₄和Na₂SO₄的水溶液与输入的富含MgSO₄的溶液相反应而形成钙芒硝和菱镁矿。因此，海相硫酸盐-蒸发岩建造中的钙芒硝可作为一种很好的指相标志。

** B.B.格拉西莫娃：《卤素沉积矿物学和地质学》，1963年，北京地质学院，第69页。

*** 韩蔚田等：《化工地质》，1987年，第1期，第1—12页。

四、结 束 语

本文的主要结论是:

(一) 钙芒硝是硫酸钠矿床的主要矿石矿物。它在不同时代的含盐系地层中有着广泛的分布。在我国硫酸钠储量中, 钙芒硝类型占92%。因此, 研究钙芒硝不仅具有矿物学意义, 而且也具有重要的实际意义;

(二) 在作为芒硝矿层和白钠镁矾矿层顶底板的泥质钙芒硝矿层中, 从远离芒硝层(或白钠镁矾层)到临近其矿层, 钙芒硝的结晶形态、晶形大小以及数量多寡均作有规律的变化。这种具成因矿物学意义的矿物标型特征, 很有研究价值;

(三) 钙芒硝光轴角(2V)的研究具有重要意义。笔者于1968年发现“钙芒硝2V一般均小于10°, 极个别的可高达40°”之后, 又发现2V存在有两个区间即10—40°, 0—17°。笔者认为, 导致钙芒硝2V角变化的根本原因很可能是与形成时硫酸盐溶液成分、浓度和温度有关, 因为, 不同成分、浓度和温度的溶液形成了不同结晶形态的钙芒硝;

(四) 钙芒硝的成因还在争论中, 但多成因已获普遍赞同。一般认为有三种成因: 1) 直接从硫酸盐溶液晶出即原生成因; 2) 交代石膏即交代成因; 3) 先以水钙芒硝晶出, 继之脱水变为钙芒硝即次生成因。笔者认为, 主要的当为原生成因和次生成因。交代成因只居次要地位。此外, 富含硫酸钠溶液与富含钙质之淤泥发生离子交换而形成粗大自形之菱形厚板状钙芒硝的成因不容忽视。在中新生代地层广泛分布的泥质钙芒硝矿层中的钙芒硝均为此种成因。

(五) 古代海相盐矿中, 与菱镁矿密切共生之钙芒硝形成于潮坪(乃至潮上)盐湖环境。这种盐湖主要来源于海水, 同时, 也接受大陆地下水流的补给。富含CaSO₄和Na₂SO₄的水溶液与输入的富含MgSO₄的溶液相反应而形成钙芒硝和菱镁矿。因此, 海相碳酸盐—蒸发岩建造中的钙芒硝可作为一种很好的指相标志。

致谢: 本文写作过程中, 得到了袁见齐教授、霍承禹教授、蔡克勤副教授、关绍曾高级工程师的指导和帮助, 特此致谢。

(收稿日期: 1987年7月29日)

参 考 文 献

- [1] 魏东岩: 矿物学报, 1985, Vol. 5, №3, 第257—263页。
- [2] 魏东岩: 河北地质学院学报, 1978, №2, 第47—66页。
- [3] 高建华等: 地球科学—武汉地质学院学报, 1985, Vol. 10, №4, 第35—42页。
- [4] 魏东岩: 岩石矿物及测试, 1985, Vol. 4, №4, 第313—317页。
- [5] Валяшко, М. Г.: 钾盐矿床形成的地球化学规律, 中国工业出版社, 1962年, 第44—45页。
- [6] 谷树起: 科学通报, 1985, №14, 第1100—1102页。
- [7] 许靖华等: 中国地质科学院成都地质矿产研究所刊, 1983年, 第4号, 第4—11页。
- [8] Шербина В. Н.: Глаубериг, Глауберитовая порода и их кора выветривания. Изд—во Кирг. Фил. АН СССР, Фрунзе, 1952.
- [9] Яржемский, Я. Я.: Микроскопическое изучение галогенных пород, 1966, стр. 40.

图 版 VII 说 明

照片 1 钙芒硝呈针状、柱状，有的具环带构造。黑色者为芒硝。正交偏光， 3.2×8

照片 2 芒硝中之自形钙芒硝包裹体。单偏光， 10×8

照片 3 钙芒硝（浅白色）被白钠镁矾（灰色）所交代。正交偏光， 6×8

照片 4 钙芒硝（白色者）被石盐（黑色者）交代。正交偏光， 3.2×8

照片 5 呈钙芒硝假象之水化钙芒硝晶体 实体照相。

照片 6 泥质钙芒硝中之钙芒硝（微粒）白色纹层。实体照相，原大。

GLAUBERITE IN SALINE DEPOSIT AND ITS ORIGIN

Wei Dongyan

(Geological Institute of Chemical Minerals, MCI, Zhuozhou, Hebei)

Abstract

Glauberite is a main ore mineral in sodium sulfate deposits widely distributed in modern salt lakes and Meso- and Cenozoic salt-bearing series. The origin of glauberite attributes to various processes, including (1) direct crystallization from sulphate solution; (2) substitution of glauberite for gypsum; (3) transformation from hydrous glauberite; and (4) ion exchange between sodium sulfate and calcium-bearing mud.

Glauberite occurring in association with magnesite in marine sediments may have formed at salt lakes in tide flat and can be regarded as facies indicator in marine carbonate-evaporite formations.

魏东岩: 盐类沉积中的钙芒硝及其成因

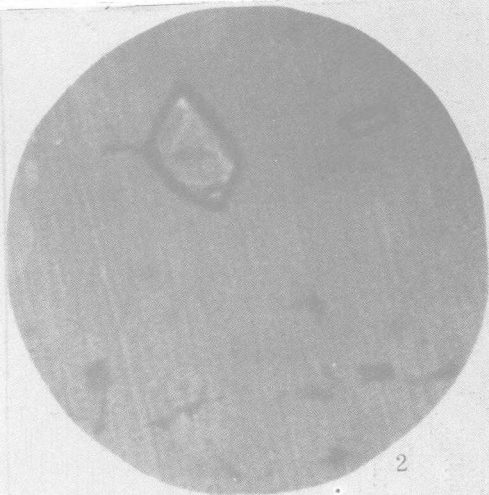
1-6

丰淑庄: 简析两种成因不同的矿物颗粒的区别——对《陕西某卡林型金矿床矿石结构特征》一文中若干问题的商榷”的答复 7

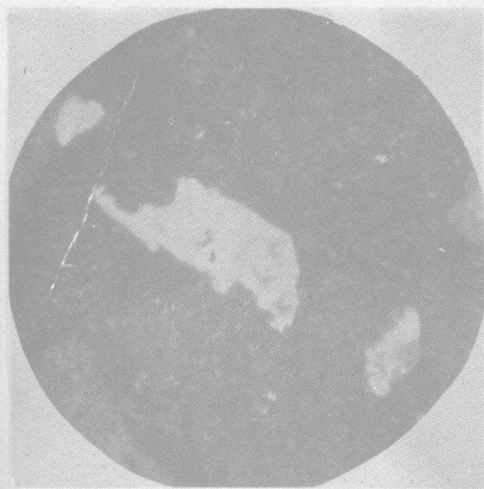
图版 VII



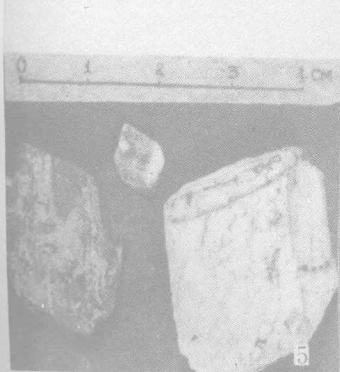
1



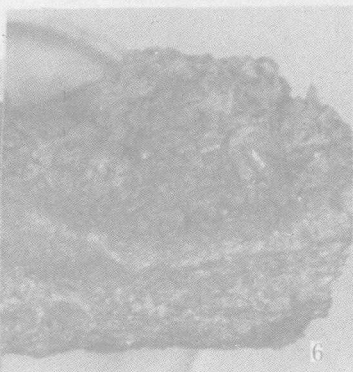
2



4



5



6



7