

# 北京西山侏罗纪煤系硬绿泥石的矿物学特征

李阔,刘钦甫,胡媛,侯子健,胡鲁昌

(中国矿业大学(北京)地球科学与测绘工程学院,北京 100083)

**摘要:**通过偏光显微镜,X射线衍射,傅里叶变换红外光谱和电子探针等手段对北京西山潘润沟侏罗纪窑坡组底部的硬绿泥石泥岩进行分析.研究发现,硬绿泥石与硬水铝石,0.7 nm绿泥石,叶蜡石,伊利石共生.偏光显微镜下硬绿泥石呈菊花状集合体,{001}解理缝和(010)裂理都十分发育,正交光下干涉色为一级灰.通过X射线衍射结果分析得出其为单斜晶系,晶胞常数为 $a=0.948\ 728\ \text{nm}$ , $b=0.543\ 418\ \text{nm}$ , $c=1.811\ 236\ \text{nm}$ , $\beta=102.019\ 1^\circ$ .电子探针数据计算其化学式为 $(\text{Fe}_{1.93}^{2+}\text{Mn}_{0.33}\text{Ti}_{0.06})\text{Al}_{3.92}\text{Si}_{2.11}\text{O}_{12.18}$ .研究表明,中生代末期房山花岗岩侵入窑坡组底部地层,在岩浆热变质作用下窑坡组底部岩层结晶出硬绿泥石.

**关键词:**北京西山;窑坡组;硬绿泥石;热变质

**中图分类号:**P571 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-9102(2014)02-0094-05

## Mineralogical study on Chloritoid from the Jurassic coal measures in western hills of Beijing

LI Kuo, LIU Qin-fu, HU Yuan, HOU Zi-jian, HU Lu-chang

(School of Geoscience and Surveying Engineering, China University of Mining and Technology, Beijing 100083, China)

**Abstract:** Chloritoid, collected from the argillite in the bottom of Yaopo Formation of Western Hills of Beijing, was studied based on the polarizing microscope, X-ray diffraction combined with Fourier infrared spectroscopy and electron probe. The results show that chloritoid is in paragenesis with diaspore, 0.7 nm chlorite, pyrophyllite and illite. Chloritoid under polarized microscope is in the shape of chrysanthemum-like, radial and bundle. Its {001} cleavage and (010) partings are obvious, and the interference colour is the first order grey under the cross-polarizer. The X-ray diffraction pattern indicates this mineral as monoclinic syngony. Its cell parameters are calculated as  $a=0.948\ 728\ \text{nm}$ ,  $b=0.543\ 418\ \text{nm}$ ,  $c=1.811\ 236\ \text{nm}$ ,  $\beta=102.019\ 1^\circ$ . Its chemical formula can be written as  $(\text{Fe}_{1.93}^{2+}\text{Mn}_{0.33}\text{Ti}_{0.06})\text{Al}_{3.92}\text{Si}_{2.11}\text{O}_{12.18}$  base on the electron probe data. The research shows that the chloritoid was formed by magmatic thermal metamorphism when granite intruded in the bottom of Yaopo Formation in the late Mesozoic.

**Key words:** Western hills of Beijing; Yaopo formation; chloritoid; thermal metamorphism

硬绿泥石是一种低级变质作用形成的矿物.国内在上世纪50年代就已经开始了硬绿泥石方面的研究.王嘉荫<sup>[1]</sup>(1951)在北京西山地区划出了一条北东-南南西走向的硬绿泥石带,认为硬绿泥

石的这种分布与岩浆活动关系不大而与地质构造有密切关系.上世纪后期,一些学者在这条硬绿泥石带之外也发现了硬绿泥石,并进行了相关研究.例如,李安宁等<sup>[2]</sup>(1989)认为发育于九龙山-香

收稿日期:2013-12-04

基金项目:国家自然科学基金资助项目(41072119);北京市共建项目(20121141301);中国矿业大学(北京)煤炭资源与安全开采国家重点实验室大学生创新计划项目

通信作者:刘钦甫(1964-),男,河南长葛人,教授,博士生导师,主要从事煤系共生矿产资源地质学、应用粘土矿物学、纳米粘土材料的开发等研究. E-mail: lqf@cumt.edu.cn

峪地区南大岭组与窑坡组接触面附近的硬绿泥石片岩是动力变质的产物. 李东旭<sup>[3]</sup>等(1990)认为窑坡组底部硬绿泥石与局部应力强度增大有关. Hanscom<sup>[4]</sup>(1975, 1980)通过单晶X射线分析发现硬绿泥石存在单斜晶系和三斜晶系两种同质多相变体. Deer<sup>[5]</sup>(1982)研究表明,高温变质作用更容易形成单斜晶系的硬绿泥石,而在低温高压条件下,容易形成三斜晶系的硬绿泥石,并且,自然界中,单斜型硬绿泥石比较常见. 铁硬绿泥石比镁硬绿泥石显得更为稳定,因此,自然状态下,镁硬绿泥石比较少见,当石英含量过高时,镁硬绿泥石会分解成铁硬绿泥石、蓝晶石和滑石<sup>[6]</sup>.

虽然前人对北京西山硬绿泥石进行了一定程度的研究,但对其成因仍存在争议. 本文从矿物学角度,对采自京西潘涧沟的硬绿泥石进行分析,并探讨其成因及地质意义.

## 1 区域地质背景

潘涧沟位于京西门头沟髻髻山-庙安岭地区,木城洞煤矿北侧,发育有侏罗纪早期南大岭组辉绿岩和中侏罗纪窑坡组的含煤岩层(图1). 本文所研究的硬绿泥石位于潘涧沟窑坡组底部与南大岭组接触的泥岩中. 窑坡组底部与南大岭组辉绿岩之间夹有少部分岩墙侵入体,最底部泥岩层发生轻度角岩化. 窑坡组为一套陆源碎屑内湖沉积,主要由中细粒砂岩、粉砂岩及泥岩组成,下段含有13层煤.

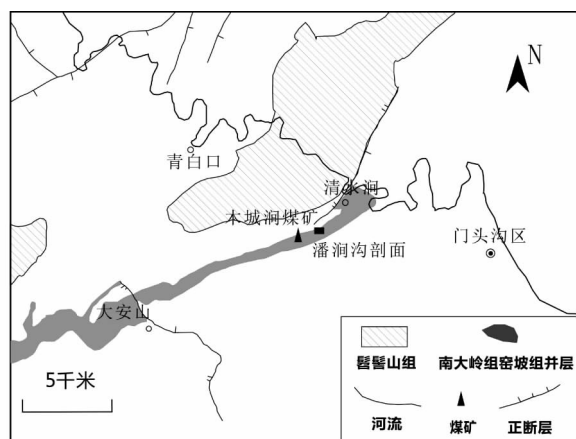


图1 研究区位置及区域地质略图

## 2 测试方法

X射线衍射分析使用日本RIGAKU公司的D/MAX-2500PC全自动粉末X射线衍射仪测定. 测定条件: Cu靶;电压: 40 kV;电流: 100 mA;扫描步宽: 0.02°;狭缝系统: DS = SS = 1°, RS = 0.3

mm;扫描速度 2°/min.

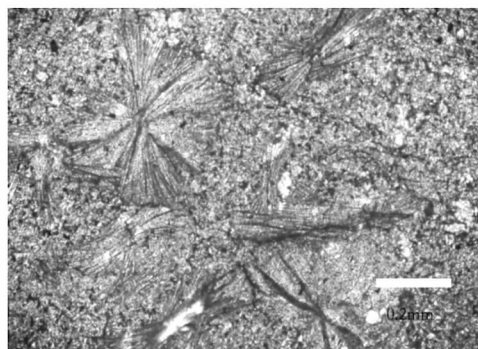
采用 Nicolet 6700 傅里叶变换红外光谱仪,对样品进行定性分析及官能团的分析,利用 KBr 压片技术制样,测试条件为:扫描次数为 32 次,分辨率为 4 cm<sup>-1</sup>,波数范围为 4 000 ~ 400 cm<sup>-1</sup>,光栏大小为 100,动静移动速度为 0.632 9 m/s.

样品的电子探针分析在中国地质大学北京实验中心电子探针室完成. 使用仪器型号: EPMA-1600;工作条件:加速电压 15 kV,束流 10 × 10<sup>-8</sup> A,电子束斑直径 1 μm. 以美国 SPI 公司 53 种矿物为标准样品,采用国家标准电子探针定量分析方法.

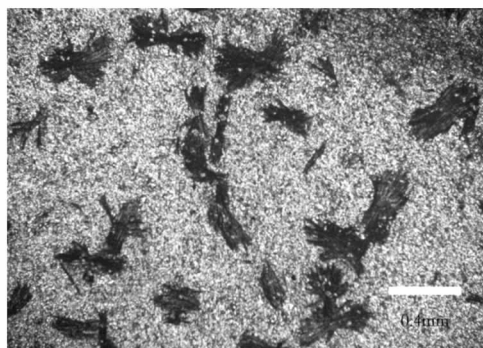
## 3 硬绿泥石的矿物学特征分析

### 3.1 偏光显微镜下观察

单偏光下硬绿泥石呈针状、放射状集合体,正高突起, {001} 解理缝和 (010) 裂理都十分发育. 正交光下硬绿泥石呈斜消光,负延性,干涉色呈一级灰(图2). 镜下硬绿泥石含量约为 35%,可见少量的硬水铝石(经电子探针验证). 硬水铝石呈现正高突起,糙面显著,晶形不完整,含量少于 10%. 其余为黏土基质,其晶体颗粒较小,不易观察到晶体形态,含量约 55%.



(a)单偏光镜



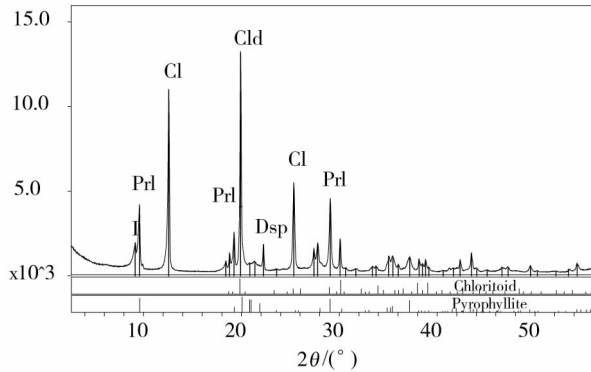
(b)正交偏光镜

图2 偏光显微镜下硬绿泥石特征

### 3.2 XRD 分析

研究区样品 X 射线衍射分析表明,主要矿物

包括:硬绿泥石,0.7 nm 绿泥石,叶蜡石,伊利石.硬绿泥石属单斜晶系,特征衍射峰为  $d_{(111)} = 0.444\ 86\ \text{nm}$ (图3).不同层位样品硬绿泥石的含量相差较大(表1),一般在30%~60%之间,部分层位高达73.4%.利用Jade软件对XRD图谱所得的数据进行分析,计算出研究区硬绿泥石的晶胞结构参数: $a = 0.948\ 728\ \text{nm}$ , $b = 0.543\ 418\ \text{nm}$ , $c = 1.811\ 236\ \text{nm}$ , $\beta = 102.019\ 1^\circ$ , $z = 4$ (表2).该结果与Jefferson<sup>[7]</sup>实验得到单斜晶系的硬绿泥石晶胞参数一致.



I-伊利石;Prl-叶蜡石;Cld-硬绿泥石;Cl-绿泥石;  
Dsp-硬水铝石

图3 样品全岩XRD衍射图谱

表1 基于XRD全岩分析的主要矿物含量(%)

样品号	粘土矿物	硬绿泥石	硬水铝石
1-1	58.3	38.4	3.3
1-2	25.7	73.4	0.9
2-1	65.9	29.0	5.1
2-2	38.2	59.9	1.9
2-3	69.4	28.5	2.1

### 3.3 红外光谱分析

研究区硬绿泥石的红外光谱图吸收峰可分为3个波段(图4): $3\ 673 \sim 3\ 401\ \text{cm}^{-1}$ 的羟基吸收峰, $1\ 118 \sim 836\ \text{cm}^{-1}$ 的Si-O非对称伸缩振动区, $600 \sim 400\ \text{cm}^{-1}$ 的M-O伸缩振动和Si-O弯曲振动峰. $670\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰吸收的减弱与 $\text{Fe}^{3+}$ 的氧化致使羟基的溢出有关<sup>[8]</sup>. $1\ 630\ \text{cm}^{-1}$ 与 $1\ 380\ \text{cm}^{-1}$ 2个振动谱带,可能与有机质中的N-O或C=O键有关.在 $500\ \text{cm}^{-1}$ 左右出现的 $538\ \text{cm}^{-1}$ 和 $480\ \text{cm}^{-1}$ 吸收峰,主要由 $\delta_{\text{si-o}}$ 振动引起,属于二重简并E模式分裂产生<sup>[9]</sup>.图谱中的 $2\ 119\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 970\ \text{cm}^{-1}$ 峰为硬水铝石矿物的特征吸收峰,吕夏<sup>[10]</sup>在研究豫西铝土矿时发现硬水铝石这两处吸收峰的强度和尖锐程度与其含量和结晶程度呈正相关.

表2 硬绿泥石的XRD衍射图谱晶胞精修结果

	$a/\text{nm}$	$b/\text{nm}$	$c/\text{nm}$	$\beta/(^\circ)$	$V/\text{nm}^3$	$D/(\text{g}/\text{cm}^3)$
1-1	0.948 512	0.548 007	1.816 342	101.852 1	0.923 99	3.577 1
1-2	0.964 519	0.545 014	1.827 633	102.991 7	0.936 15	3.530 6
2-1	0.947 595	0.549 402	1.811 974	101.700 6	0.923 73	3.578 1
2-2	0.941 908	0.536 005	1.798 329	101.617 7	0.889 32	3.716 5
2-3	0.941 105	0.538 660	1.801 902	101.933 3	0.893 71	3.698 3
D. A. Jefferson <sup>[7]</sup>	0.947 000	0.548 000	1.814 000	101.020 0		
Cell Type <sup>[7]</sup>	Monoclinic	C2/c(15)				
Chemical Formula <sup>[7]</sup>	$\text{Fe}_{1.81}\text{Mg}_{0.27}\text{Al}_{3.92}\text{Si}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_4$					

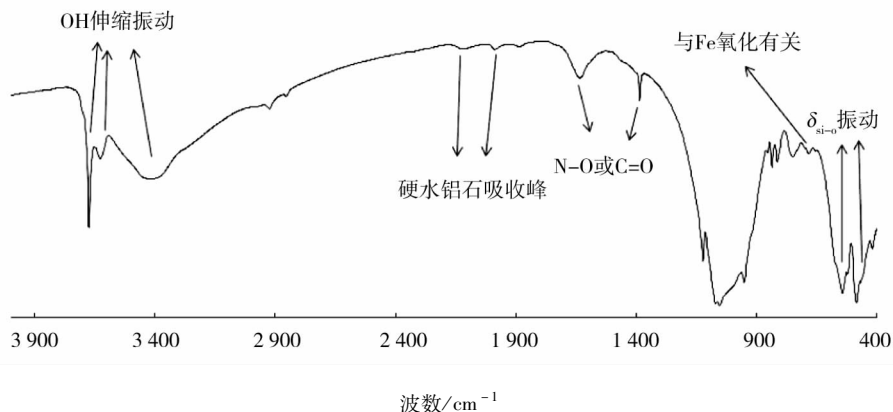
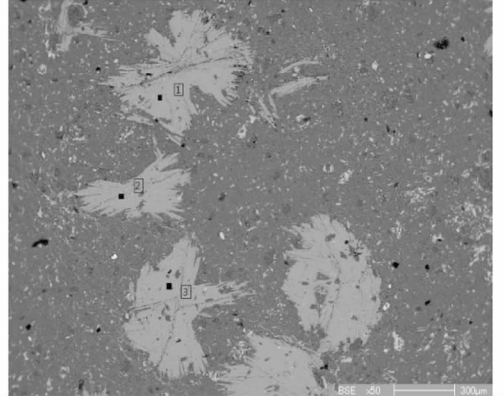


图4 样品2-1的红外光谱图

### 3.4 矿物化学组成分析

将硬绿泥石含量高的样品 1-2 制成探针薄片,在探针显背散射模式下选取硬绿泥石 3 个点(图 5)进行能谱定量分析(表 3)。由于仪器不能测得相对原子质量小于 C 的元素的含量,且不能够区别  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Fe}^{2+}$ ,因此,所测得各元素含量之和小于 1。本文采用 Hanscom<sup>[4]</sup>的方法,基于阳离子数为 8,根据探针数据计算出硬绿泥石的化学式为  $(\text{Fe}_{1.93}^{2+}\text{Mn}_{0.33}\text{Ti}_{0.06})\text{Al}_{3.92}\text{Si}_{2.11}\text{O}_{12.18}$ 。计算过程中 Fe 视为二价。与标准卡片中硬绿泥石的化学式  $\text{Fe}_{1.81}\text{Mg}_{0.27}\text{Al}_{3.92}\text{Si}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_4$  相比,本地区硬绿泥石晶体结构中  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{2+}$  取代了  $\text{Mg}^{2+}$  的位置,同时部分  $\text{Fe}^{2+}$  被氧化成  $\text{Fe}^{3+}$  替换了  $\text{Al}^{3+}$ 。这与红外光谱分析中得出的  $\text{Fe}^{3+}$  使  $670\text{ cm}^{-1}$  处吸收峰减弱的结论相一致。碱性元素的含量相对较少,与硬绿

泥石氧化有关。探针分析结果显示有一定量的  $\text{P}_2\text{O}_5$  存在,这与产出硬绿泥石的层位为侏罗系的含煤岩系,有机质丰富有关。



注:图 5 的右下角为比例尺

图 5 硬绿泥石的电子探针照片

表 3 硬绿泥石的电子探针分析结果( $\omega_B/\%$ )

点号	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO	FeO	总和
1	0.08	0.01	39.57	25.16	0.26	0.05	0.08	0.11	0.43	28.03	93.78
2	0.08	0.00	39.36	25.08	0.05	—	—	0.15	0.58	28.66	93.96
3	0.12	0.09	40.78	25.32	0.20	0.07	0.02	0.03	0.33	26.50	93.46
平均	0.09	0.03	39.90	25.19	0.17	0.06	0.05	0.10	0.45	27.73	93.73

## 4 硬绿泥石成因

硬绿泥石是一种低级变质作用矿物,很多学者认为这种矿物是一种应力变质矿物。王嘉荫<sup>[1]</sup>在北京西山地区划出了一条北北东-南南西走向的硬绿泥石带,认为硬绿泥石的这种分布与岩浆活动关系不大而与西山地质构造有密切关系。黄杜斌、管新邦<sup>[11]</sup>在研究京西潭柘寺红庙岭组的硬绿泥石时,发现了硬绿泥石的定向排列现象,认为其为受构造应力影响的产物。

本文所研究的硬绿泥石采自木城涧煤矿北侧潘涧沟,远不在王嘉荫所划出的硬绿泥石带范围之内。笔者在观察研究大量研究区域的岩石薄片时未观察到硬绿泥石显微定向排列现象,且仅在窑坡组的底部泥岩一个层位发现有硬绿泥石产出,其他层位尚未见及。因此,硬绿泥石的应力挤压成因证据不足。

Monika<sup>[6]</sup>等人在 18-35 Kbar 大气压和 600~680 °C 温度下合成出硬绿泥石,同时伴随有硬水铝石、十字石、蓝晶石、刚玉、尖晶石、石英等变质矿物的生成。国外学者曾利用绿泥石-硬绿泥石-叶蜡石组合对南非威特沃特斯兰德金矿区之间的温度

变化进行梯度划分,研究显示变质温度均在 300~420 °C 之间<sup>[13]</sup>。而我国学者童玉明<sup>[3]</sup>估算出北京西山侏罗纪煤系地层最大埋深不超过 5 000 m。按照地温梯度 3 °C/100 m,侏罗系地层的最高温度不超过 200 °C。因此,区域变质作用对硬绿泥石形成的影响有限。

研究区窑坡组角度不整合接触在南大岭组辉绿岩之上,窑坡组底部见有小型岩浆侵人体,且底部泥岩发生轻度角岩化,这是由于中生代末期燕山运动形成的房山花岗岩体侵入窑坡组底部,使窑坡组底部含煤地层产生强烈的变形、变质<sup>[13]</sup>。因此,笔者认为潘涧沟窑坡组底部泥岩中的硬绿泥石是由于花岗岩体的侵入导致周围泥岩发生热接触变质作用而生成。南大岭组顶部风化壳粘土含量丰富,且富含铁铝物质<sup>[14]</sup>,为硬绿泥石的形成提供了物质基础。

## 5 结论

1) 本区硬绿泥石为单斜晶系,晶胞参数为  $a = 0.948\ 728\text{ nm}$ ,  $b = 0.543\ 418\text{ nm}$ ,  $c = 1.811\ 236\text{ nm}$ ,  $\beta = 102.019\ 1^\circ$ ,  $z = 4$ 。以 8 个阳离子数为基准计算得到的硬绿泥石化学式为  $(\text{Fe}_{1.93}^{2+}\text{Mn}_{0.33}\text{Ti}_{0.06})\text{Al}_{3.92}$

$\text{Si}_{2.11}\text{O}_{12.18}$ .

2) 研究区硬绿泥石与伊利石、叶蜡石、0.7 nm 绿泥石、硬水铝石共生一起,表明形成于较高温度和压力条件下.

3) 研究区窑坡组底部泥岩中的硬绿泥石是由于燕山期花岗岩体侵入导致围岩发生热接触变质作用而形成,南大岭组古风化壳面上富含铁铝的黏土物质为硬绿泥石的形成提供了物质基础.

#### 参考文献:

- [1] 王嘉荫. 北京西山的硬绿泥石带[J]. 中国地质学会志, 1951, 31(1): 23 - 30.
- [2] 北京市地质矿产局. 北京市区域地质志[M]. 北京: 地质出版社, 1991.
- [3] 纪玉杰. 北京西山侏罗纪煤系变质特征与地质灾害的关系[J]. 北京地质, 2003, 15(2): 1 - 15.
- [4] Hanscom H. Refinement of the crystal structure of monoclinic chloritoid [J]. Acta crystal, 1975, 10 (B31): 780.
- [5] Deer W A, Zussman H. Rock forming minerals [J]. Orthosilicates, 1982, 1(A): 355.
- [6] Monika K M. Synthetic and natural Fe - Mg chloritoid: structural, spectroscopic and thermodynamic studies [J]. European Journal of Mineralogy, 2000(12): 293 - 314.
- [7] Jefferson D A, Thomas J M. High resolution electron microscopic and X - ray Layered silicate (Chloritoid) studies of non - random disorder in an unusual [J]. Proceedings of the Royal Society of London, 1978, 361 (A): 399 - 411.
- [8] 蒋永年, 曹秀兰. 山西袁家村铁矿硬绿泥石的初步研究[J]. 中国地质科学院天津地质矿产研究所所刊, 1984(11): 109 - 130.
- [9] 廖立兵, 王丽娟. 矿物材料现代测试技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.
- [10] 吕夏. 河南省中西部石炭系铝土矿中硬水铝石的矿物学特征研究[J]. 地质论评, 1985, 34(4): 293 - 301.
- [11] 黄杜斌, 管新邦. 京西潭柘寺东山红庙岭组硬绿泥石矿物学研究[J]. 矿物学报, 2012, 32(2): 200 - 204.
- [12] 周泰和. 南非威特沃特斯兰德金矿区之间变质温度的变化 叶蜡石 - 硬绿泥石 - 绿泥石组合的稳定性[J]. 地学研究, 1997(29): 136 - 138.
- [13] 杨荣丰, 刘钦甫. 北京地区岩浆岩和火山碎屑岩的特征及其对窑坡煤系的影响[J]. 煤田地质与勘探, 2003, 31(1): 8 - 10.
- [14] 冯宝华. 河北宣化于洪寺中生界南大岭组玄武岩古风化壳的粘土矿物及形成条件[J]. 地质评论, 1987, 33 (2): 181 - 185.