

苏州高岭土中的变磷铝石及其成因探讨

周国平 郑直

(中国地质科学院矿床地质研究所)

变磷铝石 ($\text{Al}[\text{PO}_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 为含水的铝磷酸盐矿物, 其化学成分和磷铝石 ($\text{Al}[\text{PO}_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 相同, 但晶体结构截然不同, 两者为同质二相体, 前者属单斜晶系, 后者属斜方晶系。变磷铝石结构中的Al可被 Fe^{3+} 置换, 和红磷铁矿 ($\text{Fe}[\text{PO}_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 共同组成类质同象系列。变磷铝石在自然界中的产状国内很少报导。经笔者研究在苏州高岭土矿体的底部发现富集有一种球状变磷铝石, 其产状特征对研究苏州高岭土成矿后期的淋滤改造很有意义。本文报导该矿物的矿物学特征并对其成因进行了探讨。

一、磷酸盐矿物产状及种类

苏州高岭土可以分为阳东, 阳西, 观山三大主要矿区。经笔者研究, 三个矿区的高岭土中均发现有含水的铝磷酸盐矿物, 其中球状变磷铝石, 产于阳东矿区西段高岭土矿底部靠近下伏二叠系下统栖霞组含有有机质灰岩 (P_1) 附近。图1是各个矿区含磷酸盐矿物的高岭土的X射线粉末衍射图。衍射图中除高岭石类矿物(以高岭石为主, 含少量 $7(10^{-10}\text{m})$ 埃洛石)的反射外, 还出现铝磷酸盐矿物的5.64、4.83、2.93—2.95、1.89和1.75(10^{-10}m)等一系列反射。根据光谱半定量分析, 这些样品Sr, Ca, Pb明显富集的特点判断, 主要是磷钙铝石、菱磷铝锶石、纤磷钙铝石和磷铝锶石这四种矿物以不同的含量存在^[1]。表1是高岭土中磷酸盐矿物的主要强反射, 以及与上述四种已知磷酸盐矿物的主要强反射d值和相对强度对比表。表2是含磷酸盐矿物高岭土的光谱半

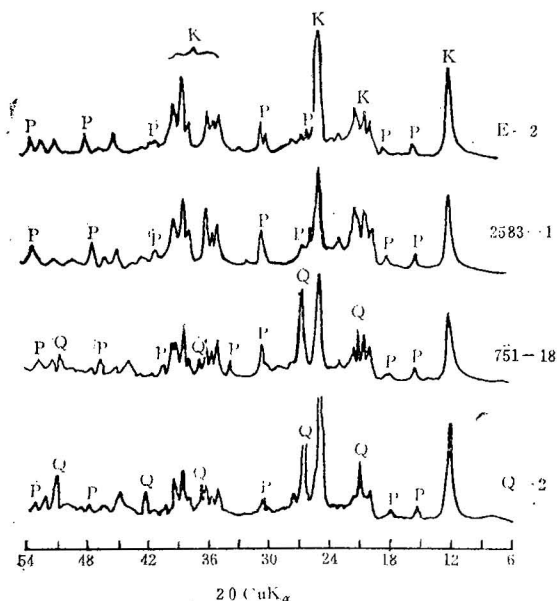


图1 含磷酸盐矿物高岭土的X射线衍射图
(50kV, 40mA, $1^\circ(2\theta)/\text{min}$)

E-2—阳东矿区西段含磷酸盐矿物的高岭土; 2583-1—阳西矿区-25m坑道中含磷酸盐矿物的高岭土; 751-18—观山矿区751钻孔85m深处含磷酸盐矿物的高岭土; Q-2—青山矿含磷酸盐矿物的高岭土; K—高岭石; P—磷酸盐矿物; Q—石英。分析者: 周国平

Fig. 1 X-ray powder diffraction patterns of phosphates-bearing kaolin

E-2—phosphates-bearing kaolin in western part of Yangdong Mine; 2583-1—phosphates-bearing kaolin at -25m depth of Yangxi Mine; 751-18—phosphates-bearing kaolin at 85m depth of No.751 drill hole in Guansan Mine; Q-2—phosphates-bearing kaolin in Qingsan altered kaolin ideposit; K—kaolinite; P—phosphates; Q—quartz

表 1 高岭土中磷酸盐矿物和已知同类矿物的主要反射d值和强度对比表

Table 1 Comparing table of principal diffraction d value and intensity between phosphates in kaolin and analogous minerals

E—2		2583—1		751—18		Q—2		磷钙铝石*		菱磷铝锶石*		纤磷钙铝石*		磷铝锶石*	
d 10 ⁻¹⁰ m	I	d 10 ⁻¹⁰ m	I	d 10 ⁻¹⁰ m	I	d 10 ⁻¹⁰ m	I	d 10 ⁻¹⁰ m	I	d 10 ⁻¹⁰ m	I	d 10 ⁻¹⁰ m	I	d 10 ⁻¹⁰ m	I
5.64	MW	5.68	MW	5.64	MW	5.66	MW	5.68	6	5.72	7	5.76	6	5.74	10
4.83	MW	4.93	MW	4.85	MW	4.95	MW	4.86	5	4.85	2	4.90	6	4.95	4
3.394	MS	3.49	MW	3.48	MW			3.50	6	3.50	7	3.52	7	3.51	8
2.97	S	2.97	S	2.96	MS	2.97	MS			2.95	10	3.00	4	2.97	9
2.93	VS			2.93	S	2.93	S	2.935	10			2.95	10		
2.84	W	2.85	MW					2.85	1					2.86	3
2.71	W							2.70	4	2.74	4	2.71	4	2.79	2
2.45	W							2.425	3	2.43	5	2.45	2	2.46	5
2.195	MS	2.21	MS			2.18	MS	2.202	5	2.20	9	2.22	4	2.22	7
2.166	MS							2.160	9	2.005	3	2.17	8	2.02	3
1.89	S	1.903	S	1.91	S	1.89	S	1.89	8	1.894	8	1.898	8	1.903	6
1.749	S	1.75	S	1.749	S	1.749	S	1.749	7	1.747	6	1.753	7	1.754	5
								Woodhouseite		Svanbergite				Goyazite	

* 数值引自《矿物X射线粉晶鉴定手册》，1978，科学出版社。VS—很强；S—强；MS—中强；MW—中弱。样号产地见图1说明。
* The date from «Hand book for X-ray powder diffraction ditermination of minerals» 1978, Scientific Pabl-cation. VS---very strong; S---strong; MS---niddle strong; MW---middle weak. Numbers of samples and their occurrence» are same as Fig.1.

表 2 含磷酸盐矿物高岭土（E—2）的微量元素成分（ppm）

Table 2 Trace elements composition of phosphates—bearing kaolin (E—2)

Ba	Be	Si	Al	P	Sb	Mg	Mn	Pb	Fe
100	<10	160 000	>100 000	1 000	<100	50	<10	50	10 000
Cr	Ni	Ti	Ca	V	Cu	Yb	Sr	K	
100	10	40	1 000	150	<10	<10	300	5 000	

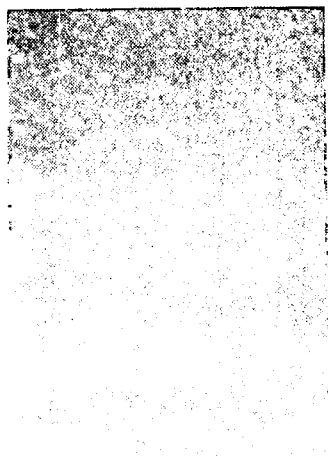
分析者：中国地质科学院岩矿测试研究所，刘素明。样号E—2产地见图 1 说明。

定量分析值。

二、变磷铝石的矿物学研究

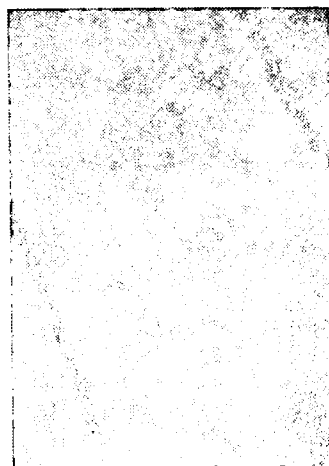
（一）矿物形态特征

对含球状变磷铝石矿物的高岭土，剖面中从上至下切制了 6 个薄片（编号为 E—1，E—2，E—3，E—4，E—5，E—6，以下同），偏光显微镜观察表明最上部白色致密状高岭土中不含变磷铝石，依次往下隐晶质高岭土中开始出现星散状顺层分布的变磷铝石，有时可形成细纹层（照片1），再往下部开始出现细小的球状集合体（照片 2）。球状体的数量随深度增加，直径变大，从平行高岭石细纹层分布过渡至部分高岭石细纹层绕球状体分布（照片 3）。直至底部，球状体数量剧增，直径达最大，平均为 0.3mm（照片4）。平行偏光下，球状变磷石呈无色至乳白色，有时被有机质浸染成脑纹状。折光率大于1.54，最高干涉色达一级灰，二轴正光性。球状体呈



照片 1 高岭土中顺纹层分布的细分散变磷铝石矿物（正交偏光， $\times 30$ ，E—4）

Phot. 1 Metavariscites distributing along bedding in kaolin (crossed polarizer, $\times 30$, E—4)



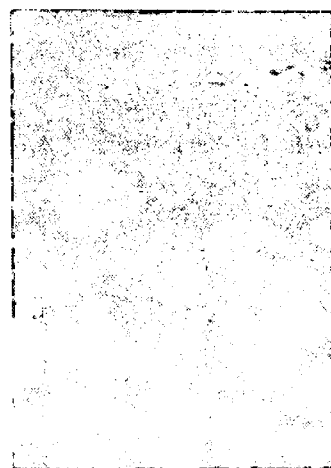
照片 2 E—4底部的变磷铝石细颗粒聚集成小的球状体，球状体顺层分布（正交偏光 $\times 30$ ，E—4）

Phot. 2 Fine grain metavariscites on the bottom of E—4 form small spheroidal bodies distributing along bedding (crossed polarizer, $\times 30$, E—4)



照片 3. 变磷铝石球状体顺层分布，球状体从上至下变大，部分高岭土细纹层绕球状体分布，部分则被切穿（平行偏光， $\times 30$ ，E—5）

Phot. 3 Metavariscite spheroidal bodies distributing along bedding with bigger bodies from the upper to the lower, kaolinitic fine bedding distributes partly around spheroidal bodies (plainlight, $\times 39$, E—5)



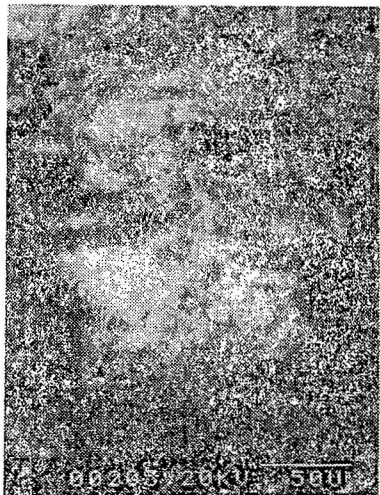
照片 4. E—5底部的变磷铝石球状体，球状体变大，数量增多（平行偏光， $\times 30$ ，E—5）

Phot. 4 Metavariscite spheroidal bodies on the bottom of E—5 with bigger bodies and more quantities (plainlight, $\times 30$, E—5)

同心层状的圈层构造，放射状消光（照片 5）。扫描电镜下观察，球状变磷铝石呈大小均匀的似圆形结核，直径一般为 $500\mu\text{m}$ ，小的 $300\mu\text{m}$ 左右。结核由高岭石和埃洛石胶结。据球状体断面观察，其呈同心层状的皮壳结构（照片 6）。高倍镜下观察，球状结核中很少见到完好的变磷铝石晶体，而是呈极细粒的胶质晶态存在。可以认为，这种变磷铝石球状体是由含易溶磷酸盐的胶体



照片 5 变磷铝石球状体具同心层状圈层构造，具放射状消光特征（正交偏光， $\times 80$, E-6）
Phot. 5 Metavariscite spheroidal bodies with concentric bedded structure (crossed polarizer, $\times 80$, E-6)



照片 6 变磷铝石球状体断面，具多层的同心层状结构（扫描电镜， $\times 240$, E-6）
Phot. 6 The section of metavariscite spheroidal body with more than one concentric bedded structure (scanning electron micrograph, $\times 240$, E-6)

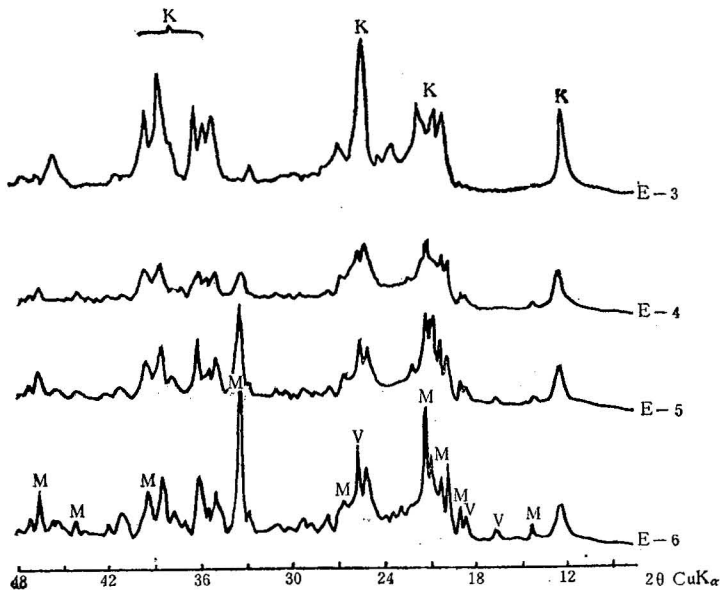


图 2 含球状变磷铝石高岭土的X射线衍射图
从 E-3 至 E-6 按由上至下顺序分布。K—高岭石 + 埃洛石；M—变磷铝石；V—磷铝石。分析者：周国平（实验条件同图 1）

Fig. 2 X-ray powder diffraction patterns of spheroidal metavariscite-bearing kaolin
The order of distribution is from E-3 (upper) to E-6 (bottom). K—kaolinite + halloysite; M—metavariscite; V—variscite.

溶液转变而成。

(二) X 射线衍射分析

图 2 是剖面中自上向下 4 个含球状变磷铝石矿物样品的 X 射线衍射图 (样品号同薄片号)。变磷铝石矿物的鉴定主要根据其在 X 射线衍射图中出现的特征强反射, 其中三条最强反射为 2.70、4.214 和 4.538 (10^{-10}m)。从 E—3 至 E—6, 变磷铝石的反射强度不断增加, 相应的高岭石反射强度逐渐变弱。E—6 取自高岭土矿底部球状体最富集的部位, 衍射图中变磷铝石的反射已占主导地位, 高岭石类矿物仅以胶结物的形式存在。变磷铝石主要反射的 d 值和强度与已知变磷铝石的反射 d 值和强度的对比见表 3^[1]。

表 3 变磷铝石主要反射 d 值和相对强度与已知矿物对比表

Table 3 Comparing table of principal diffraction d value and intensity of metavariscite and analogous mineral

hkl	1		2		hkl	1		2	
	$d(10^{-10}\text{m})$	I	$d(10^{-10}\text{m})$	I		$d(10^{-10}\text{m})$	I	$d(10^{-10}\text{m})$	I
110	6.3	22	6.3	60	410,240	2.064	13	2.058	30
020	4.75	41	4.74	50	222,032	2.010	13	2.010	10
011	4.538	70	4.53	80	331	1.960	37	1.950	60
101	4.42	54	4.40	10		1.933	12	1.921	10
120,200	4.214	93	4.22	90		1.899	7	1.890	10
111	4.008	36	4.01	10		1.818	5	1.813	10
021	3.50	63	3.50	70		1.765	8	1.768	20
	3.35	35	3.35	20		1.72	13	1.712	40
121	3.24	12	3.24	30		1.664	38	1.662	40
211	3.106	10	3.10	20		1.623	34	1.642	20
310,221	2.70	100	2.70	100		1.613	27		
320,311	2.42	13	2.43	30		1.588	24		
	2.39	16	3.385	30		1.54	28		
321,202	2.201	30	2.203	50		1.512	26		
041,212	2.159	11	2.158	40					

1—苏州高岭土中的球状变磷铝石 (E—6), 强度以最强反射为 100 计算; 2—变磷铝石, 数值引自《矿物 X 射线粉晶鉴定手册》1978, 其中强度以 10 为基础换算成以 100 为基础, 以便对比。

1—Spheroidal metavariscite in Suzhou kaolin (E—6), the intensity is calculated on the bases of the strongest diffraction as 100; 2—Metavariscite from «Hand book for X-ray powder diffraction determination of minerals» 1978, Scientific Publication.

在 E—5 和 E—6 的衍射图中, 还出现 5.37、4.81、4.28 和 3.92 (10^{-10}m) 等反射。这些反射应属磷铝石的强反射^[1,2], 只是该矿物含量极少而已。

(三) 红外吸收光谱分析

图 3 是 E—6 样的红外光谱图, 在 OH 振动区出现高岭石类矿物的三个吸收, 在水分子振动区出现变磷铝石的三个吸收 (3640 波数, 3380 波数, 3120 波数)^[2,3]。晶格振动区因和高岭石类矿物的吸收重叠而特征不明显。为了消除样品中高岭石类矿物吸收谱带的影响, 以上部不含变磷铝石矿物的白色高岭土 (E—1) 做参比物, 用差谱法研究变磷铝石的谱带特征, 结果见图 3 的曲线 2。可见, 晶格振动区出现了变磷铝石矿物的特征吸收谱带。该吸收谱带和已知变磷铝石的吸收谱带位置的对比见表 4, 两者相当吻合。

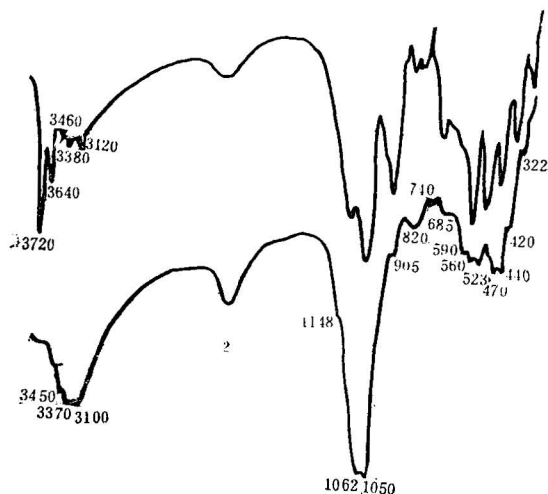


图 3 球状变磷铝石的红外吸收光谱图

1—E—6原样的红外吸收光谱图；2—用差谱法获得的变磷铝石红外吸收光谱图（分析者：中国地质科学院矿床地质研究所郭立鹤）

Fig. 3 IR spectra of spheroidal metavariscite

1—The spectra of primary sample (E-6); 2—The spectra from differential spectra method

表 4 高岭土中变磷铝石和已知变磷铝石红外吸收光谱波数值对比表 (cm^{-1})

Table 4 Comparing table of wave number value of IR spectra between metavariscite in kaolin and standard metavariscite (cm^{-1})

1	3450	3370	3100	1148	1062	1050	905*	820	740	685	590	560	523	470	440	420	322	
2	3450	3380	3120	1150	1065	1030		820	730	690	600	570	530	480	460	430	385	335
3	3640	3360	3120	1160	1075	1025		830	725	680	595	570	522	480	450	425		

1—苏州高岭土中的球状变磷铝石 (E-6); 2—变磷铝石,《矿物红外光谱图集》, 1982, 科学出版社, 3—合成变磷铝石⁽²⁾, *905波数的弱吸收由残留的高岭土矿物引起。

1—Spheroidal metavariscite in Suzhou kaolin (E-6); 2—Metavariscite from «IR spectra aggregation of minerals», 1982, Scientific Publication; 3—Synthesised metavariscite⁽²⁾; *The weak absorption at 905 cm^{-1} is from residual kaolin minerals.

含球状变磷铝石高岭土 (E-6) 的化学分析结果和微量元素成分见表 5。表中可见, 底部含球状变磷铝石高岭土中并不富集 Sr, Ba, Pb, Ca 等元素, 说明含二价阳离子的铝磷酸盐矿物已经消失, 主要出现不含二价阳离子的变磷铝石矿物。化学分析结果中 P_2O_5 , Al_2O_3 和 H_2O 的百分含量均很高。根据变磷铝石的理论化学成分 ($\text{Al}_2\text{O}_3=32.26$, $\text{P}_2\text{O}_5=44.93$, $\text{H}_2\text{O}=22.81$) 换算, 高岭土中球状变磷铝石的含量约达 33%。除去变磷铝石应占的百分含量后, 剩余组分为主要以胶结物形式存在的高岭石类矿物, 但 SiO_2 的含量偏高。根据高岭石类矿物的 Al/Si 值换算结果,

(四) 差热分析

图 4 为 E-6 样的差热曲线。原样在低温约 190℃ 处出现一很深的吸热谷, 是由矿物失去结晶水引起。820℃ 出现一宽化的扩散放热效应。580℃ 的吸热谷和 980℃ 的放热峰是由样品中所含的高岭石类矿物在加热过程中产生的脱羟基和重结晶作用引起。同样也以上部白色高岭土 (E-1) 作中性体代替 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 以消除高岭石类矿物热效应的影响, 得到图 4 中曲线 1。可见, 180℃—190℃ 之间的吸热反应无疑是由变磷铝石矿物失去结晶水引起的。820℃ 的宽化反应可能是由样品中有机质的氧化引起。

(五) 化学分析

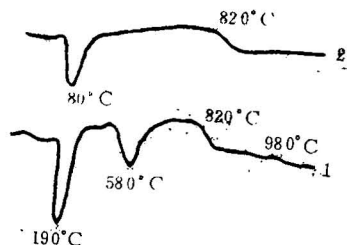


图 4 球状变磷铝石的差热曲线谱 (E-6)
1—差谱法得到的曲线; 2—E-6 原样的差热曲线;
(分析者: 周国平)

Fig. 4 DTA patterns of spheroidal metavariscite (E-6)

1—The pattern from differential spectra method;
2—The pattern of primary sample (E-6)

表 5 含球状变磷铝石的高岭土的化学成分 (%) 和微量元素成分 (ppm) (E—6)

Table 5 Chemical composition and trace elements composition of spheroidal metavaristite-bearing kaolin (E—6)

化 学 成 分 (%)									
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	TiO ₂	MgO	CaO	MnO	K ₂ O	
29.78	29.27	1.93	0.036	1.46	0.11	0.053	0.004	0.11	
Na ₂ O	SrO	ZnO	P ₂ O ₅	SO ₃	H ₂ O ⁺	H ₂ O	烧失*	Σ	
0.01	0.0052	0.011	14.75	0.19	16.68	0.66	4.52	99.58	
微 量 元 素 成 分 (ppm)									
Be	Si	Al	P	Sb	Mg	Mn	Pb	Fe	Ga
<10	100 000	>100 000	>10 000	<100	100	<10	30	6 000	<10
Cr	Ni	Ti	Mo	Ca	V	Cu	Zr	Sr	SC
150	<10	3 500	10	750	100	<10	100	<100	300

* 烧失量的百分含量已减去H₂O⁺和H₂O⁻的量 (分析者：中国地质科学院岩矿测试研究所刘素明)。

表 6 变磷铝石球状结核(E—6)和胶结物的电子探针定量分析值 (%)

Table 6 Electron microprob analysis of metavariscite nodule and cements (%)

分 析 样 品 项 目 item Sample	P ₂ O ₅	CaO	BaO	Al ₂ O ₃	MgO	SiO ₂	MnO	FeO
黑色胶结物 Black cements	0.41	2.49	0.44	18.81	1.42	30.06	0.10	2.59
黑色胶结物 Black cements	1.32	4.85	0.83	18.16	0.76	33.49	0.09	1.75
纯净球状体 Pure spheroidal nodule	19.07	0.34	0.02	17.64	0.04	6.53	0.04	1.20
纯净球状体 Pure spheroidal nodule	14.99	0.93	0.00	11.65	0.17	6.67	0.00	0.75
球状体 Spheroidal nodule	12.12	0.19	0.00	6.81	0.02	2.88	0.00	0.88
球状体 Spheroidal nodule	10.76	1.67	0.05	6.39	0.20	12.46	0.00	0.86
球状体边缘 outside part of spheroidal	1.23	2.41	0.00	0.94	0.41	25.86	0.02	0.28

分析者：中国地质科学院矿床地质研究所杨明明。

多余的SiO₂含量可达7—8%。

电子探针成分分析表明 (表 6) 球状体本身的 P₂O₅ 含量平均可达14.24%。有机质浸染较少的部位可达19.07%，球状体边缘减少至1.23%，胶结物中仅含少量 P₂O₅。这种分布趋势说明磷元素是不断朝着球状体中富集的。和前述化学分析结果中提到的事实一样，电子探针分析结果也表明SiO₂含量明显偏高。球状体中多余的SiO₂含量可高达约7%，若包括高岭石类矿物的胶结物在内，多余的SiO₂含量平均可达10%。偏光显微镜和X射线衍射分析中均未发现有石英存在，因此，这种SiO₂可能以非晶质的胶态形式存在。在Si/Al为1:1的高岭石类矿物中，由磷酸盐化作用产生的磷和铝的结合必然要引起硅的释放，这已被国外一些学者的实验研究结果所证实^[4,5]，因此，上述多余的非晶质SiO₂就是高岭土磷酸盐化时释放出来的部分产物。

三、成因探讨

(一) 磷元素来源

粘土中难溶磷酸盐矿物的富集并不罕见，尤其在土壤中较常见^[6,7,8,9]。据前人研究表明，在

含磷的下渗水的影响下,只要时间足够长,含铝矿物(粘土矿物)就可能转变成磷酸盐矿物。磷酸盐与粘土和铁铝氢氧化物的反应实验也表明,在一价阳离子浓度很低的酸性土壤中,通过易溶磷酸盐和粘土的反应可形成化学成分类似于磷铝石和红磷铁矿的化合物^[5]。据笔者的研究认为,苏州高岭土中造成磷酸盐矿物富集的物质基础主要有两种来源。(1)高岭土矿区内及其周围广泛出露的晚侏罗纪火山岩中和火山作用早期或晚期侵入脉岩中大量分布的磷灰石矿物;(2)二叠系下统孤峰组(P₂)页岩中的磷质结核。这些含磷组分在高岭土形成后期经地表水和地下水的淋滤作用可以发生溶解,形成易溶磷酸盐向下迁移,与高岭土类物质反应,通过磷酸盐化作用富集形成含水的铝磷酸盐矿物。

(二) 变磷铝石球状体的成因探讨

经偏光显微镜和扫描电镜研究已表明,变磷铝石球状体具明显的同心层状结构。球状体本身并不完全切割其上下分布的含有机质的高岭土条纹和纹层。相反,某些条纹和纹层绕着球状体沉积(照片3、4)。这种特征说明变磷铝石球状体是在高岭土纹层形成后期及成岩作用早期形成的,同心层状结构是变磷铝石球状体在生长过程中从溶液中韵律性地吸附了含磷物质所致。从高岭土中磷元素从上至下富集和从球状体边缘向中心富集的事实可以推测,变磷铝石球状体是通过某些小质点选择性地吸附溶液中易溶磷酸盐中的磷质组分而形成的。粘土矿物本身就是很好的天然吸附剂。这种早期成岩作用中的选择性吸附促使溶液中的磷质组分不断富集集中,形成个体越来越大的变磷铝石球状体。

根据含磷酸盐矿物的高岭土的宏观沉积构造观察,上部主要呈大小不等的角砾状构造,这些部位的磷酸盐矿物含量很低。向下逐渐过渡到弯曲的细纹层状构造,中间夹有平行于细纹层分布的变磷铝石球状体,向下数量不断增加,直至底部几乎全由变磷铝石球状体组成。这说明变磷铝石球状体富集形成的环境是较稳定的。该环境若处于含有机质的酸性条件下,则非常有利于磷酸盐矿物的富集。

(三) 球状变磷铝石与高岭土后期改造的关系

苏州高岭土的成因,到目前为止各说不一。有认为由火山岩经热液蚀变作用形成,也有认为由风化淋滤作用形成^[11]。笔者之一曾提出苏州高岭土矿的成矿地质作用是复合的,既有热液蚀变作用的影响,又存在晚期风化淋滤作用的改造,仅是两种作用的强度因矿床所处环境不同而异^[10]。阳东高岭土矿底部发现的球状变磷铝石及其产状特征,说明是高岭土形成后期含磷的下渗水在底部与高岭土发生磷酸盐化作用的产物,反映了苏州高岭土矿在形成后期确实遭受了地表水和地下水地的淋滤作用,同时在局部出现了沉淀作用。这种成矿后期作用对早先形成的矿体进行了不同程度的改造,造成苏州高岭土上部具较明显的热液蚀变特征,下部具明显的风化淋滤作用和再沉淀特征的复合式格局。

笔者在野外工作期间,曾得到江苏省地质矿产局第四地质队的大力协助,冯墨林工程师给予笔者不少的帮助和指导。本文所附扫描电镜照片由中国地质科学院地质研究所扫描电镜组杨安国同志拍摄,在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] 张月明,孔祐华,1978,矿物X射线粉晶鉴定手册.科学出版社。
- [2] Salvador, P. S., Fayos, F., 1972, Some aspects of the structural relationship between "Messbach-Type" and "Lucin-Type" uvarovites. Amer. Mineralogist Vol. 57, pp. 36—44.
- [3] 彭世文 1982,矿物红外光谱图集,科学出版社。
- [4] Philip, P. L., 1950, Reactions of phosphate with kaolinite. Soil Sci., Vol. 70, pp273—290.

- [5] Haseman, J. F., 1950, Reactions of phosphate with clays and hydrous oxides of iron and aluminum. *Soil. Sci.*, Vol. 70, pp. 257—271.
- [6] Larsen, E. S., 1942, The mineralogy and paragenesis of the variscite nodules from near Fairfield, Utah., Part 1,2,3. *Amer. Mineralogist*, Vol. 27, pp. 281—451.
- [7] Szpila, K., Dzierza, P., 1980, Phosphate minerals with rare elements in kaolins. *Acta Min.-Petro.*, 24/1980, Proc. 10th Kaolin Symp. in Budapest. pp. 101—109.
- [8] Trip, aorn, D. M., Bohor, B. F., 1983, Goyazite in kaolinitic altered tu.f beds of Cretaceous Age near Denver Colorado. *Clay and Clay Minerals*, Vol. 31, pp. 299—304.
- [9] 汪训一, 1982, 桂林附近洞穴磷酸盐矿物. *矿物学报*, 第2期, 第153—156页。
- [10] Zheng Zhi, Lu Darun, Fen Moling, Fen Baohua and Jing Taiquan, 1981. Kaolin deposits of China. *Develop. in Sedimentology*, Vol. 35, pp. 719—731.
- [11] 袁又申, 1984, 苏州高岭土矿中玻屑、低温热液和蚀变矿物的发现以及对矿床成因的新认识. *沉积学报*, 第3期, 第101—105页。

METAVARISCITE IN KAOLIN OF SUZHOU AND ITS GENETIC SIGNIFICANCE

Zhou Guoping and Zheng Zhi

(Institute of Mineral Deposits, Chinese Academy of Geological Sciences)

Abstract

Spheroidal metavariscite occurs in the lower part of the kaolin deposit of the Yangdong mining area, adjacent to Lower Permian organic-bearing limestones. Spheroidal aggregates of metavariscite increase from above downwards and are cemented by kaolin minerals. It evidently shows a concentrically layered structure under the microscope and exhibits three intense reflections at 2.70, 4.224 and 4.538(10^{-10}m) in X-ray diffraction diagrams. In the region of water molecular vibrations of the IR spectra, spheroidal metavariscite exhibits three distinct absorption bands (3460, 3380, 3120 cm^{-1}), which are characteristic molecule absorption bands of the mineral. It shows a very intense endothermal reaction at 190°C in DTA diagrams.

Electron microprobe analysis shows that the content of P_2O_5 in the spheroidal concretions of metavariscite averages up to 14.24% and increases from outside of the concretions to the centres. The cement composed of kaolinite and halloysite contains P_2O_5 1.32—0.47%, indicating that the concentration of phosphorous elements in spheroidal metavariscite strengthens towards the centre of the concretion.

There are two phosphorous sources: (1) apatite distributed in Upper Jurassic volcanic rocks and dyke rocks; (2) phosphatic concretions distributed in the Lower Permian Gufeng shales. These phosphatic materials were dissolved through leaching of surface and underground water in the late stage of the formation of the kaolin deposit, and percolated downwards to form spheroidal metavariscite through phosphatization of kaolin materials. The fact that spheroidal metavariscite develops in the

environment with slow colloidal sedimentation indicates that the Suzhou kaolin deposit was subjected to leaching of surface and underground water and that precipitation of the dissolved materials took place locally. These processes are responsible for the composite structure of the Suzhou kaolin deposit with hydrothermal alteration features in the upper part and leaching and reprecipitation features in the lower part.