

<http://www.geojournals.cn/georev/ch/index.aspx>

我国硅灰石膏的发现及其矿物特征

江绍英

(建材地质中心实验所)

硅灰石膏 (thaumasite) 是复杂的盐类化合物。1978年前, 已知有八个国家发现并报导了硅灰石膏。首先被冈梅留斯 (Gumaelius, 1874) 发现于瑞典沃雷斯库塔 (Åreskuta) 地区别拉克 (Bjelke) 矿山的硫化物中^[1]。1878年被诺登许尔德 (Nordenskiöld) 描述和命名, 名称来自希腊语“惊奇”之意。以后威德曼 (Widman, 1890)、巴克斯特龙 (Backström, 1897) 和弗利尼克 (Flinik, 1917) 在瑞典其它硫化物矿床中相继发现硅灰石膏^[1]。

在美国, 最早是彭菲尔德 (Penfield) 和普拉特 (Prat) 在1896年报导了新泽西州沃特群 (Watchung) 山区的帕特森 (Paterson) 和沸石共生的硅灰石膏, 产在基性熔岩的空洞中^[1]。其次有巴特勒 (Butler) 和肖尔 (Schauer) 在1911、1912年描述犹他州奥德希克里 (Old Hickory) 矿山硫化物矿床裂隙中的硅灰石膏^[1]。斯蒂芬和布雷 (Stephens and Bray, Eldon, 1973) 描述过犹他州宾厄姆 (Bingham) 浸染型铜矿床中的硅灰石膏^[2], 它由硅化灰岩经热液交代形成, 共生矿物有沸石、鱼眼石、十四埃雪硅钙石、白钙沸石和水纤钙石等。福谢 (Foshag, 1920)、拉森和福谢 (Larsen and Foshag, 1921), 以及拉森和邓纳姆 (Larsen and Dunham, 1933), 曾报导了细脉状硅灰石膏产在灰岩与花岗闪长岩、石英二长岩的接触带中^[1]。卡彭特 (Carpenter, 1963) 提出加里福尼亚州硅灰石膏产在矽卡岩中, 与钙矾石、灰硅钙石、镁硅钙石、钙黄长石等共生^[3]。梅迪西 (Medici, 1972) 描述了弗吉尼亚州森特维尔 (Centerville)、费尔法克斯 (Fairfax) 采石场的硅灰石膏产在玄武岩岩管中, 与纤闪石、水纤钙石、脆硫铜铋矿、铜一辉铋矿、斑铜矿共生^[4]。海厄格 (Higharger) 发现弗吉尼亚州的布尔库恩 (Bull Kunn) 采石场的硅灰石膏与鱼眼石和叶绿泥石共生^[5]。在苏联, 首先由别梁金 (Белянкин, 1941) 报导了苏联高加索灰岩接触带中的硅灰石膏^[6]。其次有巴达洛夫 (Бадалов) 和图列谢别科夫 (Туресебеков) 在1968年描述乌兹别克和塔吉克卡拉玛札尔 (Карамазар) 地区沉积物中的硅灰石膏, 它与重晶石、明矾石、硬石膏和石膏等共生^[7]。此外, 莫里兹 (Mauritz, 1931) 报导了匈牙利普拉顿西 (Plattensee) 附近的硅灰石膏, 产在基性熔岩的空洞中^[1]。柯斯托夫等 (Kostov, 1964) 发现保加利亚东南爱尔霍伏 (Elhovo) 地区的硅灰石膏产在钙镁质矽卡岩中, 与硅镁钙石、石榴石、符山石、方解石共生, 呈平行排列的纤维状产出^[8]。黛安尼尔 (Diane C. Knill, 1960) 报导了北爱尔兰大不列颠第三纪粗玄岩岩床中的硅灰石膏^[1]。沃格特 (Vogt, 1938) 描述了挪威苏利特玛 (Sulitelma) 的硅灰石膏产在硫化物矿床的裂隙中^[1]。另在南非摩撒 (Mothac) 金伯利岩中也发现过硅灰石膏。

另一些文章讨论了已知产地的硅灰石膏的构造、成分、物理性质、热分解、红外光谱等特征。硅灰石膏的构造在1956年由韦林 (Welin) 以X光测定, 他提出硅和硫按四次配位, 碳在平面上按三次配位, 提出构造式为 $\text{Ca}_3\text{H}_2(\text{CO}_3)(\text{SO}_4)\text{SiO}_4 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ ^{[9][8]}。芒凯 (Moenke) 在1964年通过红外光谱分析指出, 硅灰石膏中的硅是按八面体六次配位^[10]。他认为红外吸收 $765-638\text{cm}^{-1}$ 和 $935-887\text{cm}^{-1}$ 振动是由 SiO_6 引起的, 并指出硅灰石膏是硅在正常压力下按六次配位的第一个

矿物,与韦林提出的构造有很大的差别。1971年埃奇(Edge)和泰勒(Taylor)用X光重新测定了硅灰石膏的构造^[9],他们指出,硅灰石膏中有 $\text{Si}(\text{OH})_6^{2-}$ 八面体,提出构造式为 $[\text{Ca}_3\text{Si}(\text{OH})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}](\text{SO}_4)(\text{CO}_3)$ 。

不久前,在湖北省阳新县三叠系白云质灰岩与石英闪长斑岩接触处,湖北省非金属地质公司在普查找矿中发现了一种白色针状矿物,采集了标本,经实验室赖敏逵同志送我所鉴定,通过X光粉晶照相、油浸、差热分析确定为硅灰石膏。在此基础上,用双目镜挑选了纯净单矿物样品,分别进行了化学成分分析、硬度、比重、光性常数测定、X光粉晶衍射分析、红外吸收光谱分析、差热和热失重分析。对伴生矿物也进行了发射光谱、激光光谱、X光粉晶照相、油浸等分析。并重点对硅灰石膏的受热分解产物做了较详细的工作。根据已获得资料,与前人资料做了对比,在基本一致的前提下,与前人有些不同的看法。差热和热失重曲线与前人提供资料有些不同,对前人工作做了一些补充。在地质产状与矿物伴生方面与前人资料不完全相似。

硅灰石膏产于湖北阳新县丰山洞岩体与围岩接触带中。丰山洞岩体主要呈岩株产出的花岗闪长斑岩—闪长玢岩体。直接与岩体接触的围岩为三叠系中统薄层白云质灰岩。接触带处形成较宽的矽卡岩带。硅灰石膏产于硅灰石矽卡岩中,为低温热液产物,含量较多。伴生矿物有:硅灰石、石榴石、透辉石、透闪石、斑铜矿、辉钼矿等。

化 学 成 分

硅灰石膏的化学全分析(%): SiO_2 11.96; CaO 27.73; H_2O 39.97; SO_3 12.49; CO_2 6.7; MgO 0.56; Fe_2O_3 0.145; Al_2O_3 0.062。总量为99.62%。

硅灰石膏计算的化学式: $\text{CaCO}_3 \cdot \text{CaSiO}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ 。晶体构造式为: $[\text{Ca}_3\text{Si}(\text{OH})_6 \cdot 11\text{H}_2\text{O}](\text{SO}_4)(\text{CO}_3)$ (按埃奇和泰勒的构造模式计算)。从文献资料硅灰石膏中的结晶水是可变的,它的分子数比率可为15、14.5、14。本文中的硅灰石膏化学分析计算水的分子数比率为14。故在晶体构造式中水的分子数比率为11,比埃奇和泰勒少1。

物 理 性 质

硅灰石膏为白色针状或柱状集合体(颗粒大者 $2 \times 0.2 \times 0.2\text{mm}$,小者 $0.2 \times 0.2 \times 0.1\text{mm}$)。在显微硬度计测定的维氏硬度 $H=131\text{kg}/\text{mm}^2$,按 $H_0=0.7\sqrt{H}$ 换算为摩氏硬度等于3.5。比重1.98(比重瓶法)。显微镜下无色透明,针状或柱状,可见完全的柱面解理。无多色性,负突起,负延性,一轴负晶。实测 $N_o=1.5055$, $N_e=1.4705$,重折率 $N_o-N_e=0.035$ 。可被稀 HCl 、 HNO_3 、 H_2SO_4 分解,放出 CO_2 。

X 光 粉 晶 衍 射

X光粉晶衍射数据(表1)与美国弗吉尼亚州森特维尔的基本一致,指标化按方特—阿尔泰伯(Font—Altaba, 1960)。X光粉晶衍射图见图1。

硅灰石膏属六方晶系,空间群 $P6_3$ 。计算的晶胞参数($\text{\AA}$): $a=11.08$; $c=10.31$; $c/a=0.93$ 。与美国弗吉尼亚州森特维尔($a=10.992$; $c=10.311$)^[5]和美国新泽西州帕特森($a=11.04$; $c=10.39$)^[9]的数据基本一致。

表 1 硅灰石膏 X 光粉晶衍射数据

湖 北 阳 新 硅 灰 石 膏			美国弗吉尼亚州 (森特维尔) ASTM 13-156	
<i>hki</i> <i>l</i>	<i>d</i> (Å)	<i>I</i>	<i>d</i> (Å)	<i>I</i>
1010	9.612	100	9.66	100
1011	7.069	10	7.075	12
1120	5.565	80	3.535	45
0002	5.155	5	5.221	6
2020 1121	3.840	15	4.889	18
	4.790	30		
1012	4.5847	25	4.582	65
2020	4.358	12	4.355	10
1121	3.798	45	3.792	75
2130	3.625	15	3.623	4
2022	3.528	30	3.529	30
2131	3.424	55	3.422	35
1031	3.267	5	3.263	20
3030	3.196	60	3.188	16
	3.097	6		
	3.058	5		
2132	2.998	8	2.981	4
1123	2.950	6	2.935	10
2240	2.767	12	2.756	4
3032	2.722	40	2.714	35
3140	2.658	20	2.6465	6
0004	2.607	8	2.5950	40
3141	2.576	35	2.5630	18
2242 2133 1014	2.508	30	2.4965	65
3142	2.368	12	2.3571	12
2024	2.286	6	2.2770	10
3250	2.198	35	2.1885	8
	2.161	6		
4042	2.151	40	2.1546	40
			2.1421	18
3142 2134	2.111	20	2.1012	20
	2.093	15		
			2.0665	6
4151	2.049	5	2.0495	4
3252 1015	2.023	12	2.0110	18
3034	1.973	8	2.0010	10
4043	1.945	12	1.9500	4
1125	1.918	45	1.9285	10
			1.9200	8
			1.9070	8
			1.8945	10
			1.8785	2
3360 3253 3144	1.840	4	1.8430	6
4260 3361	1.813	22	1.7990	8

表 1 (续)

湖 北 阳 新 硅 灰 石 膏			美国弗吉尼亚州-(森特维尔) ASTM 13-156	
hkl	$d (\text{\AA})$	l	$d (\text{\AA})$	l
5052 4153 2135	1.784	14	-1.7892	10
			1.7666	8
4044	1.736	14	1.7480	4
5160 0006 3362	1.721	8	1.7205	45
5161 4262 1016	1.681	9	1.6920	20
1126	1.657	6	1.6410	11
5161 3145	1.631	20	1.6254	8
3363 4154 2026	1.600	22	1.6152	11
4263 6060	1.575	8	1.5822	3
6061 4370 4045	1.553	10	1.5598	3
4371 2136	1.542	10	1.5431	4
			1.5384	3
			1.5338	7
4264	1.471	14	1.4715	4
6170 5272 2246	1.461	3	1.4580	9
4373 5164	1.435	9	1.4222	6
4480 6172 5273 4046	1.404	1	1.3914	3
7070 5380	1.370	4	1.3757	1
4481 3365	1.365	5	1.3655	4
			1.3550	2
			1.3515	3
			1.3415	1
			1.3384	1
			1.3303	1
			1.3227	3

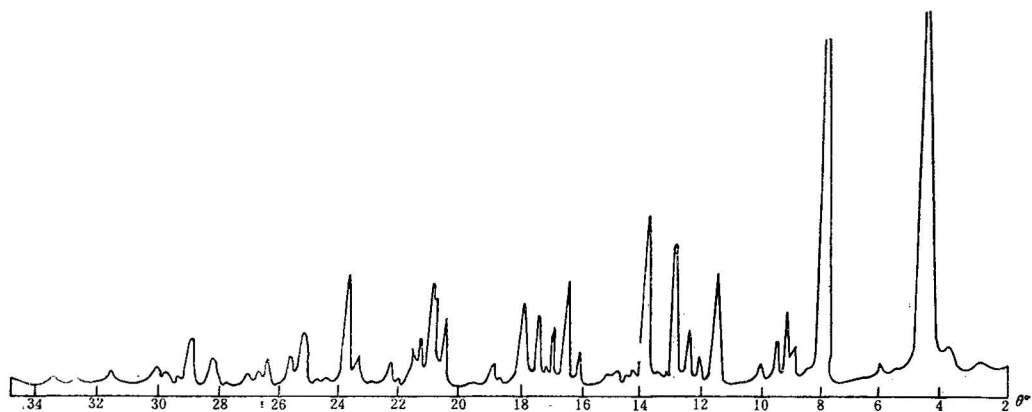


图 1 硅灰石膏的X射线衍射图

红 外 吸 收 光 谱

硅灰石膏用帕金—埃尔默 (Perkin—Elmer) 577 型, KBr 压片, 实验获得的红外吸收光谱图 (图 2) 与芒凯 (1962, 1966) 提供美国新泽西州帕特森的硅灰石膏红外光谱图 (4000—400

cm^{-1}) 完全相似。

硅灰石膏的红外吸收谱带以下几个特征：

1. 在 $3300\text{--}3500\text{cm}^{-1}$ 是一个宽而很强的吸收带，由硅灰石膏中结晶水 H_2O 振动所引起；

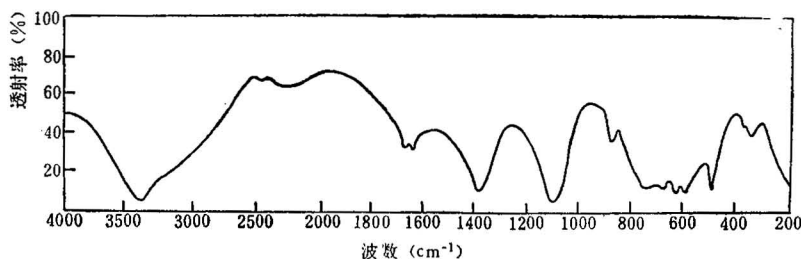


图 2 硅灰石膏的红外光谱图

硅灰石膏的红外吸收谱带：3400、2450、2225、1700、1650、1395、1105、884、760、671、637、590、500、369、335 cm^{-1}

2. 在 1395cm^{-1} 是宽而强的吸收带，由硅灰石膏中 CO_3 振动所引起；

3. 在 1105cm^{-1} 位置是宽而强的吸收带，由硅灰石膏中的 SO_4 振动所引起；

4. 在 884cm^{-1} 和 $760\text{--}637\text{cm}^{-1}$ 位置吸收带较强，由硅灰石膏中 $\text{Si}(\text{OH})_6$ 八面体振动所引起。

差热和热失重

试验条件：岛津 DT-20BC 热分析仪，差热升温速度 $15^\circ\text{C}/\text{分}$ ，样重 40mg。热失重升温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ ，样重 20mg。

差热做了五次重复实验（升温和降温），热失重做两次重复实验，获得的曲线再现性都很好。

由差热曲线（图 3）可以看出，硅灰石膏在 165°C 出现大而明显的吸热谷，在 700°C 有较明显的吸热谷，紧接着在 735°C 有较明显的放热峰。在 1225°C 有弱而不明显的吸热谷，在 1295°C 和 1337°C 各有一个较明显的吸热谷。

实验获得硅灰石膏的差热曲线与方特-阿尔泰伯（1960）和伊瓦诺娃（Ив-анова, 1974）^[11]（图 4）的对比，本文差热曲线的温度间隔（ $18\text{--}1390^\circ$ ）比方特-阿尔泰伯（室温— 1000°C ）和伊瓦诺娃（ $20\text{--}1300^\circ\text{C}$ ）大，出现的峰谷的数量、形状和位置不完全相同，第一个大而显著的吸热谷本文出现在 165°C ，比他们的低的多。

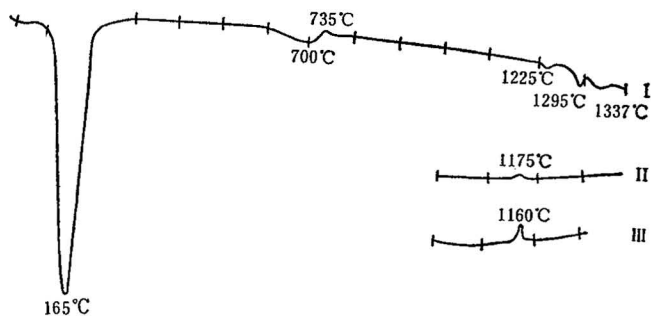


图 3 硅灰石膏的差热曲线（I）和加热到 1390°C （II）、 1320°C （III）的降温差热曲线

从硅灰石膏热失重曲线（图 5）可以看出：加热到 200°C 时失重为 38%，到 250°C 时失重为 39.4%。继续加热，缓慢失重， 530°C 失重为 44.4%，加热直到 1000°C ，总失重为 46.3%。与化学分析结果 $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = 46.67\%$ 基本一致。热失重与方特-阿尔泰伯的资料不完全相同，他们提出：在 205°C 失重 41.9%， $240\text{--}250^\circ\text{C}$ 失重 43.35%，在 330°C 总失重 59%，加热到 1000°C 不再失重。他们所得总失重比本文大，是因样品中含水较多，分子式中水的分子数比率为 14.5。另外，我们认为 330°C 后继续失重的原因是 CO_2 在 330°C 仍然存在，直到 1000°C 才完全失掉，后文有

详细论述。

硅灰石膏的受热分解产物，我们在不同的加热温度下进行了X光粉晶照相及红外光谱分析，结合差热和热失重曲线，提出初步看法如下。

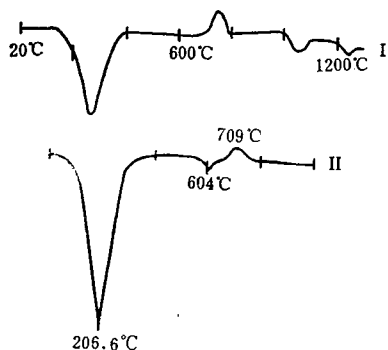


图 4 伊瓦诺娃 (I) 和方特-阿尔泰伯 (II) 的差热曲线

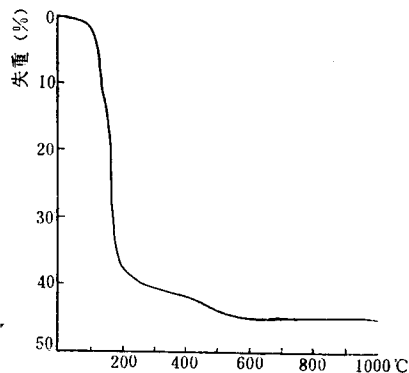


图 5 硅灰石膏的热失重曲线

对硅灰石膏在分别加热到 500℃、900℃、1242℃、1320℃和 1390℃时，进行 X 光粉晶照相，获得数据（表 2）证明：300—500℃线少而弱，硅酸钙开始结晶；900℃主要结晶产物为硬石膏， β - Ca_2SiO_4 开始出现；1242℃以硬石膏为主，仅 3.50、2.30 线的强度比 900℃时相应的线有明显减弱；1320℃是硬石膏和 β - Ca_2SiO_4 几乎相等的混合物；1390℃主要结晶产物为 β - Ca_2SiO_4 。此时，硬石膏的强线 3.49、2.85 明显减弱，2.32 消失，说明硬石膏在 1390℃已开始分解熔融。这也可从样品的降温差热曲线上得到证明，即加热到 1390℃的降温差热曲线上硬石膏相转变的放热峰极不明显（峰的温度 1175℃，图 3Ⅱ），而加热到 1320℃的降温差热曲线上，硬石膏相转变的放热峰则相当明显。（峰的温度为 1160℃，图 3Ⅲ）。

硅灰石膏加热在 300℃、500℃、1390℃后，进行了红外光谱分析，结合热失重曲线可以得出结论，在 165℃时 H_2O 大量脱出到 250℃全部失掉。加热到 300℃，进行红外光谱分析（图 6）在 1650cm^{-1} 、 1700cm^{-1} 没有吸收带振动，说明样品中无结晶水。1400—1500 cm^{-1} 宽而强的吸收带为 CO_3 振动引起。300℃的样品进行化学分析，证明 CO_2 未失去。用 10% HCl 处理 300℃时的样品，剧烈起泡，与未加热的样品结果相同。500℃的样品进行红外光谱分析证明有 CO_3 存在，并用 10% HCl 处理微弱起泡。1390℃的样，进行红外光谱分析， CO_3 的吸收带消失。

硅灰石膏受热分解产物，与前人资料进行对比（表 3），提出了一些不同的看法。

总之，这次工作为硅灰石膏提供了较全面的矿物学数据，丰富了前人的资料，填补了硅灰石膏在国内资料的空白。可供野外地质及室内工作参考。硅灰石膏在我国发现，对于进一步研究

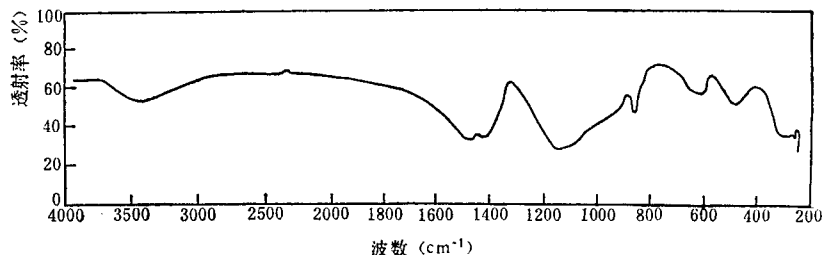


图 6 硅灰石膏加热到 300℃的红外光谱图

表 3

本 文	方 特 · 阿 尔 泰 伯 (1960)	居 洛 夫 - 包 雷 弗 (Kirov-Poulieff) (1968)	伊 瓦 诺 娃 (1974)
100—250℃脱水伴随构造破坏	260℃失水和CO ₂	220℃失水和CO ₂	100—300℃失水和CO ₂ 慢慢失去
CO ₂ 从300℃逐渐失掉,530℃CO ₂ 大量失去,到1000℃完全失掉			300—1100℃伴随构造破坏
300—500℃有硅酸钙新的物相结晶		220—550℃形成玻璃质无定形	
900℃结晶产物主要为硬石膏, β -Ca ₂ SiO ₄ 开始出现	706—950℃结晶产物为硬石膏和 β -Ca ₂ SiO ₄	800℃时形成Ca ₂ SiO ₄ 多形体和硬石膏。	700—800℃结晶产物为硬石膏和硅灰石
1320℃为硬石膏和 β -Ca ₂ SO ₄ 近相等的混合物	β -Ca ₂ SO ₄ 稳定在670—1420℃间	900℃后为硬石膏和硅—硫酸钙热分解产物	
1390℃主要结晶产物为 β -CaSiO ₄ ,硬石膏减少,1390℃硬石膏开始分解熔融。			1200℃为硬石膏多形转变

该矿物和探讨硅的地球化学特征,将起一定作用。

工作中得到了本所二组、三组同志们的大力支持和帮助,赖敏逵提供标本、张长乐提供地质产状;工作中还得到了张建洪、李幼琴、熊步和、胡恒敏多方面帮助;也得到了陈光远和彭志忠教授、黄振威工程师的指导,深表感谢。

考 参 文 献

- [1] Diane, C. Knill., 1960, Thaumasite from Co. Doun Northern Ireland, Min. Mag., 32, 416—418.
- [2] Stephens, J. D. and Bray, Eldon., 1973, Occurrence and Infrared Analysis of Unusual Zeolitic Minerals from Bingham, Utah. Min. Record, 4, 67—72.
- [3] Carpenter, A. B., 1963, Oriented Overgrowths of Thaumasite on Ettringite, Amer. Min., 48, 1394—1396,
- [4] Medici, John C., 1972, Minerals of the Fairfax Quarry Centreville, Virginia, Min. Record, 3, 173—179.
- [5] Font—Altaba, M., 1960, A Thermal Study of Thaumasite. Min. Mag., 32, 567—572.
- [6] Винчелл, А. Н. и Винчелл, 1953, Оптическая Минералогия, 174.
- [7] Вадалов, С. Т. и Туресебеков, О., 1968, О распространении и генетическом Значении Осадочных Метасоматических и Жильных Сульфатных Минералов В Карамазаре. Д. АН СССР, Т. 178, №6, 1369—1370.
- [8] Kirov, G. N. and Poulieff, C. N., 1968, On the Infra—Red Spectrum and Thermal Decomposition Products of Thaumasite, Min. Mag., 36, 1003—1011.
- [9] Edge, R. A. and Taylor, H. F. W., 1971, Crystal Structure of Thaumasite, Acta Cryst., B 27, 594—601.
- [10] Moenke, H., 1964, Ein Weiters Mineral Mit Silizium in 6 er—Koordination, Thaumasite. Nature, 51, 239.
- [11] Иванова, В. П., 1974, Термический анализ Минералов и Горных ПороД, 162.