

氟铝石膏和氟铝钙矿的矿物学研究

何明跃 王 濮 陈代璋

(中国地质大学, 北京)

主题词: 氟铝石膏; 氟铝钙矿; 锑矿床; 锡矿山; 湖南

提 要: 在我国湖南锡矿山锑矿床中发现了两种罕见的氢氧氟化物矿物——氟铝石膏和氟铝钙矿。氟铝石膏在电子显微镜下呈粒状, 粒径为1—10 μ , 化学成分近于其理论值, 计算得出的晶体化学式与其理想式十分近似, X射线粉晶衍射数据、差热曲线和红外光谱与国外已发现矿物的特征基本一致。氟铝钙矿在电子显微镜下呈自形板状或片状, 粒径为2—5 μ , 化学成分和晶体化学式更接近于其理论值和理想式, X射线粉晶衍射数据和差热曲线同已知者相近。红外吸收光谱属首次获得的资料。

湖南锡矿山锑矿是闻名中外的巨大锑矿床之一。近年来, 笔者在对其进行矿物学及矿化蚀变作用的研究中, 首次发现了氟铝石膏和氟铝钙矿, 这两种矿物在国外也属罕见^[1]。本文对其进行了较系统的矿物学研究, 获得了一系列新的有关资料。

一、氟铝石膏(Creedite)

氟铝石膏是1916年在美国科罗拉多州的克里特(Creede)由Esper S. Larsen和Roger C. Wells发现的^[2], 以发现地名而命名。以后在苏联、中国北京密云^①、玻利维亚等地也相继发现。

锡矿山氟铝石膏产于童家院矿床525中段矿体围岩——硅化岩中, 沿断裂带断续分布(照片1)。矿物呈白色菜花状微细粒集合体(照片2), 是晚期热液活动的产物。

扫描电子显微镜下可见矿物呈自形粒状晶体(照片3), 大颗粒粒径为10 μ , 小者为1 μ , 晶体的晶面数目较多, 晶面花纹明显, 单形种类较复杂, 说明高指数单形的晶面未能随其生长而最终消失形成完美晶体, 这与其呈粉末状集合体的产状相符合。

1. 化学成分特点

氟铝石膏的化学成分分析结果列于表1。其成分以Al₂O₃、CaO、SO₃、F和H₂O为主, 含极少量Fe、Na、K、Ti、Mn、P等杂质(均小于0.1%)。

扣除杂质后, 以阳离子Ca²⁺为3作标准, 计算出晶体化学式见表2。由表可见, 锡矿山样品同美国科罗拉多州样品^[3]相比, F、SO₃、H₂O略偏高, (OH)略偏低, 但两者都接近于其理想式。

① 张建洪, 1964, 北京某热液脉状钨矿床中氟化物的研究。中国地质学会第一届矿物、岩石、地球化学专业学术会议论文集。

表1 氟铝石膏的化学全分析数据(%)

Table 1 Chemical composition of creedite (in weight percentage)

组 份	湖南锡矿山	美国科罗拉多州 ⁽³⁾		理论计算值
		1916年	1922年	
SiO ₂	0.05	—	—	—
Al ₂ O ₃	20.87	21.89	21.42	20.71
Fe ₂ O ₃	0.01	—	—	—
CaO	33.71	33.57	35.18	34.17
Na ₂ O	0.076	—	—	—
K ₂ O	0.015	—	—	—
TiO ₂	0.006	—	—	—
MnO	0.001	—	—	—
H ₂ O ⁺	11.46	11.08	10.72	10.98
H ₂ O ⁻	0.00	0.72	—	—
SO ₃	16.21	15.29	15.91	16.26
P ₂ O ₅	0.010	—	—	—
F	31.07	30.35	30.30	30.88
-O=2F	-13.08	-12.78	-12.76	-13.00
总 量	100.40	100.12	100.77	100.00

分析单位：中国地质大学(北京)化学分析室

表2 氟铝石膏的晶体化学式

Table 2 Crystallochemical formula of creedite

湖南锡矿山	$\text{Ca}_2\text{Al}_{2.043}\text{F}_{0.162}(\text{OH})_{1.947}(\text{SO}_4)_{1.021} \cdot 2.204\text{H}_2\text{O}$
美国科罗拉多州 ⁽³⁾ 1916年	$\text{Ca}_2\text{Al}_{2.152}\text{F}_{0.006}(\text{OH})_{2.536}(\text{SO}_4)_{0.957} \cdot 1.817\text{H}_2\text{O}$
美国科罗拉多州 ⁽³⁾ 1922年	$\text{Ca}_2\text{Al}_{2.010}\text{F}_{7.627}(\text{OH})_{2.502}(\text{SO}_4)_{0.950} \cdot 1.598\text{H}_2\text{O}$
理想式	$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{F}_2(\text{OH})_2(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

2. X射线粉晶衍射分析及晶胞参数

获得的粉晶数据见表3。从表中可见，锡矿山样品与美国科罗拉多州样品的衍射数据十分一致，只是在衍射峰的强度和数目上稍有差别，此为测量条件不同所致。

通过IBM微机9214程序面网指标化和计算，得出其晶胞参数值为 $a_0 = 14.123 \text{ \AA}$ ， $b_0 = 8.510 \text{ \AA}$ ， $c_0 = 9.950 \text{ \AA}$ ， $\beta = 96^\circ 54'$ ，与玻利维亚氟铝石膏的晶胞参数值⁽⁴⁾($a_0 = 13.936 \text{ \AA}$ ， $b_0 = 8.606 \text{ \AA}$ ， $c_0 = 9.985 \text{ \AA}$ ， $\beta = 94^\circ 23'$)相比，锡矿山氟铝石膏的 a_0 和 β 值偏大，而 b_0 和 c_0 值偏小。

3. 差热分析

锡矿山氟铝石膏的差热曲线(图1)具有两个明显的吸热谷，与美国⁽³⁾和苏联⁽⁵⁾样品的差热曲线相比，形态基本一致。第一吸热谷较大，可能由矿物中结晶水和部分羟基水的析出引起，锡矿山样品的吸热谷温度值较高些；第二吸热谷可能与矿物结构中羟基水和其它挥发组份(如：氟)的析出有关，各产地样品的吸热谷温度值十分接近，均在790℃到820℃之间，说明这部分羟基和挥发组份(氟)在矿物结构中占有固定的结构位置。570—600℃有一明显的放热峰，可能与矿物内部结构的变化有关。在690—700℃苏联和锡矿山的样品均有一小放

表 3 氟铝石膏的X射线粉晶衍射数据

Table 3 X-ray powder diffraction data of creedite

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>I</i>	<i>d</i>
1	1	0	7	7.326	-2	0	4	2	2.436	1	4	3	1	1.751
2	0	0	5	6.964	-3	3	1	1	2.403	5	0	4	0.5	1.707
-1	1	1	1	6.039	1	0	4	1	2.347	-1	5	1	1	1.680
1	1	1	2	5.792	-3	0	4	1	2.319	1	5	1	0.5	1.668
-2	1	1	2	4.981	-5	0	3	1	2.286	-5	3	4	1	1.638
-1	1	2	2	4.204	-5	1	3	1	2.225	0	4	4	1	1.612
1	2	0	2	4.082	5	1	2	1	2.190	-8	2	2	1	1.600
3	0	1	3	3.945	-1	3	3	3	2.158	7	3	1	1	1.574
-3	0	2	3	3.660	-4	1	4	1	2.100	-8	1	4	1	1.512
4	0	0	10	3.478	-2	4	1	2	2.020	3	5	2	0.5	1.501
0	0	3	2	3.263	-5	0	4	1	1.999	-9	2	2	0.5	1.453
1	2	2	2	3.068	6	0	2	1	1.973	8	3	1	0.5	1.437
-2	2	2	1	3.005	-4	2	4	1	1.935	0	5	4	0.5	1.403
-3	0	3	1	2.892	5	1	3	1	1.913	-10	2	1	0.5	1.335
2	2	2	1	2.810	7	0	1	1	1.888	9	3	1	0.5	1.319
-3	1	3	1	2.754	3	3	3	1	1.875	0	5	5	1	1.289
-1	3	1	1	2.709	-2	3	4	1	1.850	10	2	2	0.5	1.229
-5	0	2	1	2.604	1	3	4	1	1.811	12	0	0	0.5	1.157
1	2	3	1	2.491	-5	3	3	0.5	1.791	-12	1	4	0.5	1.106

测试单位：中国地质大学(武汉)X光实验室
 实验条件：D_{max}-ⅢA型衍射仪，CuKα辐射，镍滤波片，接收狭缝为0.15mm，电压40kV，电流20mA，扫描速度2/min。

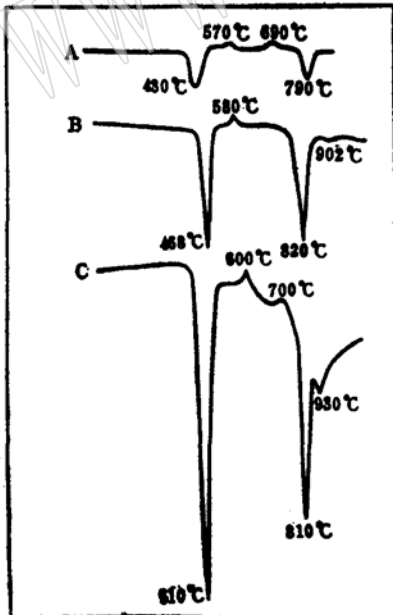


图 1 氟铝石膏的差热曲线

Fig. 1. Differential thermal curve of creedite

A—苏联⁽⁵⁾；B—美国⁽³⁾；C—锡矿山

热峰。锡矿山样品在930℃、美国样品在902℃还有一小吸热谷。

用化学分析方法对锡矿山氟铝石膏样品进行加热失水分析可知，随着温度升高失水具不连续性，而集中在几个温度值：<105℃、320℃、365℃和570℃，失水量分别为：0.01%（吸附水）、0.24%、11.24%和0.06%。从失水的情况可知，结晶水与羟基水在365℃时均有脱出。

4. 红外光谱

锡矿山样品的红外光谱图与其标准红外光谱图⁽⁶⁾是十分一致的(图2)，只是在吸收谷的波数和强度上略有差异，说明样品为较纯的氟铝石膏矿物，而没有其它矿物相伴生。

矿物的红外吸收光谱中，3750—3000cm⁻¹波数范围内的吸收谷显示出水分子和羟基的伸缩振动频率，而1670cm⁻¹左右的吸收谷显示出水分子弯曲振动频率，说明矿物结构中有结

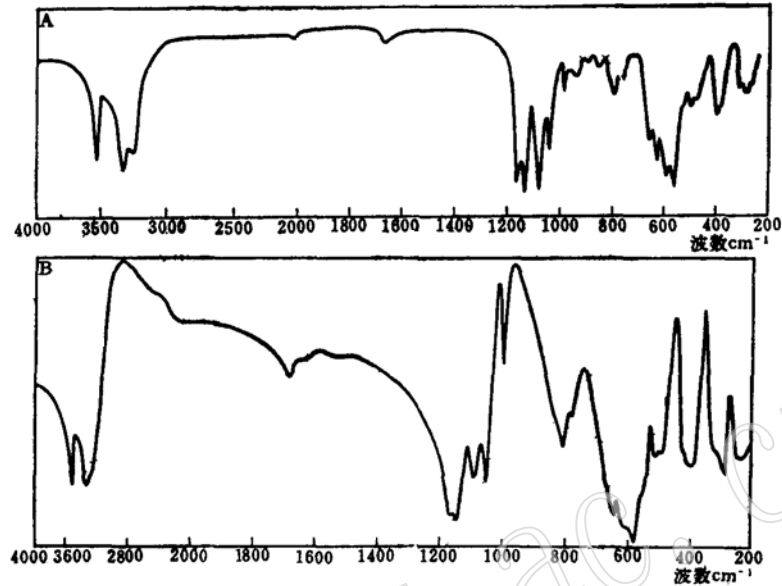


图2 氟铝石膏的红外光谱图

Fig.2. Infrared absorption spectra of creedite

A—标准图谱⁽⁶⁾; B—锡矿山样品图谱

晶水和羟基离子, 此结论与其晶体化学式相一致; 而且, 据伸缩振动频率移到 $3600-2900\text{ cm}^{-1}$ 、弯曲振动频率增高到 $1610-1700\text{ cm}^{-1}$, 均显示了氢键对配位水分子内振动的影响⁽⁷⁾, 说明氟铝石膏晶体结构中存在很明显的氢键, 这与 G. Giuseppetti 等⁽⁸⁾解得此矿物的结构模型是相符合的。其它吸收峰的归属较复杂, 有待进一步研究。

二、氟铝钙矿(Gearksutite)

氟铝钙矿首先由 J. Thomsen 于 1862 年在格陵兰冰晶石矿床中发现, 是一种白色土状矿物。1868 年丹纳正式定名为 Gearksutite (氟铝钙矿)⁽⁹⁾。以后在美国科罗拉多州⁽⁶⁾、苏联乌拉尔⁽⁹⁾、澳大利亚和中国北京密云等地相继有过发现。

由于该矿物常呈白色高岭土状, 常被误认为粘土矿物, 因此, 不易被发现。直至目前尚未找到较大单晶来进行结构研究, 因此, 它的晶系、空间群、晶胞参数以及晶体结构尚未确定。

锡矿山氟铝钙矿发现于童家院矿床 525 中段和老矿山一中段。有三种产状: 一种为致密隐晶呈脉状充填于硅化岩裂隙中 (照片 4); 另外两种呈致密豆状和松散豆状, 沿裂隙呈串珠状分布。该矿物粉末在电子显微镜下可见其颗粒十分细小, 一般粒径为 $2-5\mu$, 自形程度较好的颗粒呈板状自形晶 (照片 5), 自形程度较差的颗粒呈薄板状、片状。

1. 化学成分特点

锡矿山三种产状的矿物样品和科罗拉多州氟铝钙矿的化学成分分析数据列于表 4, 其主要成分 CaO 、 Al_2O_3 、 F 、 H_2O 的含量值十分接近, 前者含有少量杂质成分, 如: Si 、 Fe 、 Mg 、 Na 、 K 、 Ti 、 Mn 、 SO_3 和 P_2O_5 。扣除杂质成分, 以阳离子 Ca^{2+} 为 1 作为标准, 计算出它们的

表 4 氟铝钙矿的化学成分全分析数据(%)
Table 4 Chemical composition of gearksutite

成 分	湖 南 锡 矿 山			美国科罗拉多州 ⁽⁸⁾
	脉 状	致密豆状	松 散 豆 状	
SiO ₂	0.56	0.23	0.01	—
Al ₂ O ₃	28.53	28.70	28.61	28.52
Fe ₂ O ₃	0.058	0.010	0.011	痕 量
MgO	0.01	0.08	0.02	痕 量
CaO	30.43	30.62	30.94	31.27
Na ₂ O	0.120	0.094	0.062	0.05
K ₂ O	0.023	0.012	0.020	0.08
TiO ₂	0.003	0.003	0.003	—
MnO	0.003	0.002	0.001	—
H ₂ O ⁺	15.85	15.85	16.18	15.20
H ₂ O ⁻	0.21	0.30	0.00	0.44
SO ₃	0.184	0.102	0.066	—
P ₂ O ₅	0.018	0.010	0.002	—
F	41.63	42.12	41.69	41.00
-O=2F	-17.53	-17.74	-17.56	-17.30
总 量	100.10	100.38	100.04	99.36

分析单位：中国地质大学（北京）化学分析室

表 5 氟铝钙矿的晶体化学式
Table 5 Crystallochemical formula of gearksutite

湖 南 锡 矿 山	脉 状	$\text{CaAl}_{1.032}\text{F}_{4.038}(\text{OH})_{1.058} \cdot 1.094\text{H}_2\text{O}$
	致 密 豆 状	$\text{CaAl}_{1.031}\text{F}_{4.060}(\text{OH})_{1.033} \cdot 1.100\text{H}_2\text{O}$
	松 散 豆 状	$\text{CaAl}_{1.017}\text{F}_{3.977}(\text{OH})_{1.074} \cdot 1.092\text{H}_2\text{O}$
美国科罗拉多州 ⁽⁸⁾		$\text{CaAl}_{1.008}\text{F}_{3.870}(\text{OH})_{1.139} \cdot 0.945\text{H}_2\text{O}$

晶体化学式（表5），可以看出矿物的化学式具有如下特点：

- (1) Ca:Al为1:1, F:OH为4:1, 含1个分子H₂O;
- (2) F与OH在化学式中的总量为5（理想），它们的数量互为消长。因此，F和OH在晶体结构中可能占据同一结构位置，而具有一定程度的类质同象代替；
- (3) 锡矿山三种产状的氟铝钙矿样品，晶体化学式与理想式十分接近，结晶水稍过剩，而科罗拉多州样品的晶体化学式中OH代替F的量较多，而且结晶水出现亏损。

2. X射线粉晶衍射分析

表6所列三个锡矿山氟铝钙矿样品的粉晶衍射数据十分接近，与科罗拉多州样品数据可以进行对比，只是某些衍射峰的强度稍有差异。由于矿物的结晶颗粒很细，笔者目前尚未找到较大完好的单晶来进行结构分析。

3. 差热分析

氟铝钙矿的集合体貌似高岭石，但其差热曲线与之完全不同，利用差热分析很容易将它们区分。

表6 氟铝钙矿的X射线粉末衍射数据
Table 6 X-ray powder diffraction data of gearsutite

湖南锡矿山锡矿床				美国科罗拉多州 ⁽³⁾		湖南锡矿山锡矿床				美国科罗拉多州 ⁽³⁾	
脉状	致密豆状	松散豆状		粉末状		脉状	致密豆状	松散豆状		粉末状	
<i>I</i>	<i>d</i> (Å)	<i>d</i> (Å)	<i>d</i> (Å)	<i>I</i>	<i>d</i> (Å)	<i>I</i>	<i>d</i> (Å)	<i>d</i> (Å)	<i>d</i> (Å)	<i>I</i>	<i>d</i> (Å)
2	6.755	6.770	6.667	1	6.690	1	2.006	2.005	1.938	0.5	2.010
2	5.238	5.247	5.167	2	5.230	1	1.969	1.971	1.961	0.5	1.967
10	4.581	4.584	4.538	10	4.540	3	1.928	1.928	1.920	8	1.924
1	3.812	3.814	3.768	1	3.770	2	1.900	1.900	1.892	3	1.901
2	3.531	3.533	3.501	3	3.520	1	1.820	1.821	1.811	3	1.819
3	3.376	3.379	3.351	7	3.370	1	1.738	1.738	1.731	6	1.741
2	3.169	3.170	3.147	8	3.140	0.5	1.699	1.700	1.689	1	1.702
5	2.709	2.709	2.687	1	2.710	1	1.670	1.670	1.663	3	1.670
1	2.641	2.642	2.622	1	2.630	0.5	1.615	1.614	1.605	0.5	1.611
0.5	2.471	2.474	2.455	0.5	2.460	0.5	1.597	1.598	1.592	1	1.593
0.5	2.374	2.374	2.356	0.5	2.360	0.5	1.540	1.539	1.533	0.5	1.531
3	2.286	2.286	2.276	8	2.280	0.5	1.488	1.488	1.482	2	1.488
1	2.252	2.253	2.243	1	2.240	0.5	1.456	1.457	1.455	3	1.457
2	2.160	2.160	2.151	6	2.150	0.5	1.437	1.437	1.433	2	1.435
1	2.108	2.109	2.099	1	2.110	0.5	1.367	1.367	1.378	4	1.364
2	2.074	2.074	2.065	4	2.070						

测试单位：中国地质大学(武汉)X光实验室

锡矿山氟铝钙矿三种产状的三个样品差热曲线的基本形态完全相同，只是热反应温度值及吸热谷的强度略有差异(图3)，与国内外其它产地样品的差热曲线相近^①。

差热曲线主要有三个吸热谷：390—410℃处有一大吸热谷；510℃处有一小吸热谷；850—870℃处有一尖锐的中等吸热谷。此外，还有两个不明显的放热峰，在450—460℃和550—560℃处。张建洪曾研究过三个吸热谷后的生成物，证明皆存在物相转变，分别为氟铝钙石+萤石、未定相及萤石+刚玉^①。

用化学分析方法对锡矿山致密豆状的氟铝钙矿进行加热失水分析得知，矿物失水的几个温度值为<105℃、290℃、310℃、330℃、480℃和1080℃，失水量分别为0.58%、3.20%、8.17%、2.91%、0.49%和0.26%。失水温度值较多，可能说明结晶水和羟基(OH)在晶体结构中占据多种不同的结构位置。

4. 矿物的红外光谱分析

锡矿山三种产状的氟铝钙矿样品的红外光谱图(图4)十分相近，只是在吸收谷的波数和强度上略有差别。以往还没有氟铝钙矿的红外光谱图，因此，该图谱可以作为氟铝钙矿的红外光谱新资料。

综上所述，氟铝石膏和氟铝钙矿这两种世界较罕见的氢氧氟化物矿物种在锡矿山锡矿床中的发现，不为对我国矿物学增添了新资料，而且，由于它们是成矿溶液演化到晚期热液阶段形成的产物，说明成矿溶液中含有一定数量的氟，因此，氟作为矿化剂在成矿过程中的作用

① 张建洪，1964，北京某热液脉状钨矿床中氟化物的研究。中国地质学会第一届矿物、岩石、地球化学专业学术会议论文集。

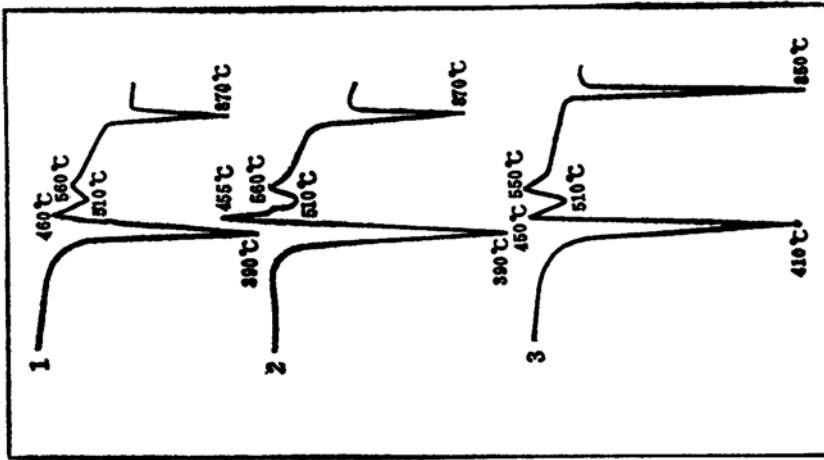


图3 氟铝钙矿的差热曲线

Fig. 3. Differential thermal curve of gearksutite

1—脉状; 2—致密豆状; 3—松散豆状

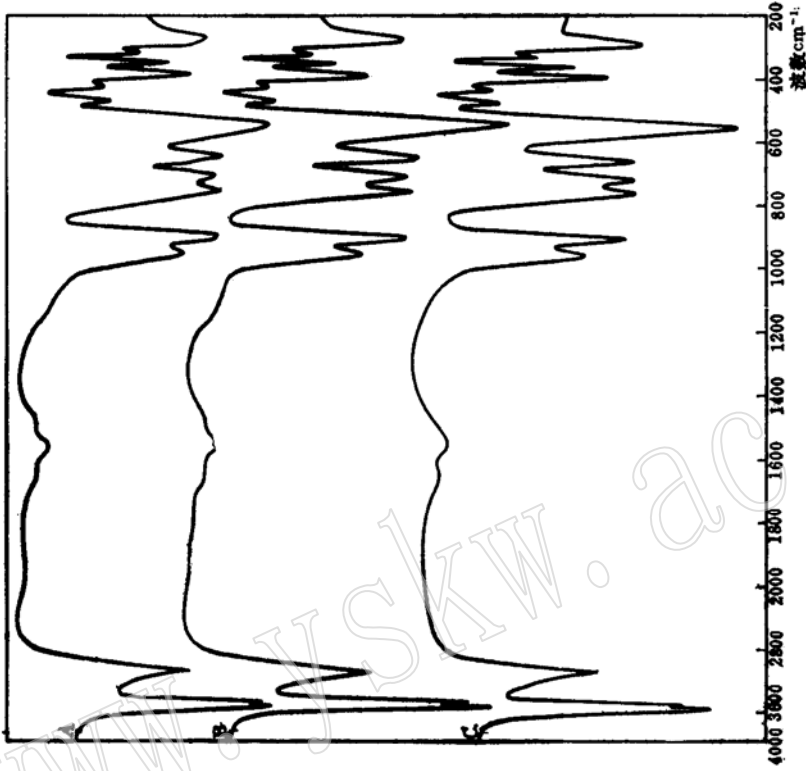


图4 氟铝钙矿的红外光谱图

Fig. 4. Infrared absorption spectra of gearksutite

A—脉状; B—致密豆状; C—松散豆状

以及进行矿床成因分析时都值得重视。

本研究系王濮教授博士点科学基金项目中的一部份。此两种矿物样品在野外采集过程中得到了锡矿山北矿地测科陈俊哲同志的大力协助,在此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] 王 濮等, 1987, 系统矿物学(下册). 地质出版社.
- [2] Foshag, W. F., 1932. Creedite from Nevada. *Am. Mineral.*, vol. 17, no. 2, pp. 74-77.
- [3] Fleischer, M., 1952. Probable identity of belyankite with creedite. *Am. Mineral.*, vol. 37, no. 9-10, pp. 785-790.
- [4] Giuseppetti, G. & Tadani, C., 1983. Structural analysis and refinement of Bolivian creedite, $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{F}_8(\text{OH})_2(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, the hydrogen atoms. *N. Jb. Miner. Mh.*, H. 2, pp. 69-78.
- [5] Дорфман М. Д., 1951. Новая алюмо-кальциевые Фториды, Тр. Мин. Музея, АН СССР, Выпуск 3, стр. 97-105.
- [6] Sadtler Research Laboratories, inc 1973. The sadtler standard spectra minerals infrared grating spectra.
- [7] 法默 V. C. 著, 应育浦译, 1982, 矿物的红外光谱, 科学出版社.
- [8] Simpson, E. S., et al, 1920. On gearksutite at Gingin, Western Australia. *The Mineralogical Magazine*, vol. 23, pp. 23-39.
- [9] Ferguson, R. B., 1949. Observations on some aluminium fluoride minerals. *Am. mineral.*, vol. 34, pp. 383-397.

Mineralogical Study of Creedite and Gearksutite, Two Rare Hydrus Fluorides

He Mingyue, Wang Pu, Chen Daizhang

(China University of Geosciences, Beijing)

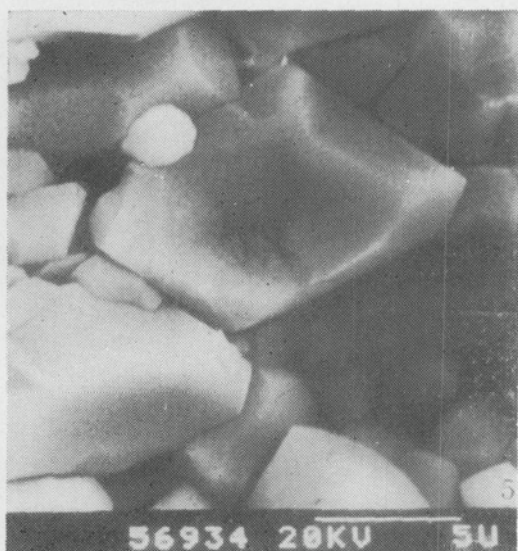
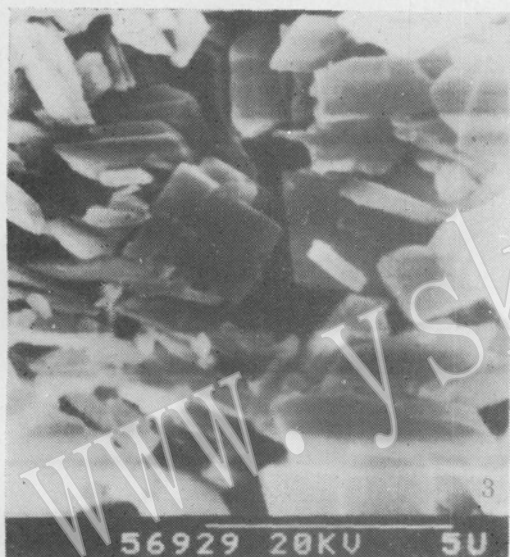
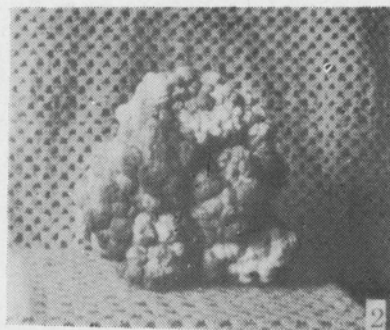
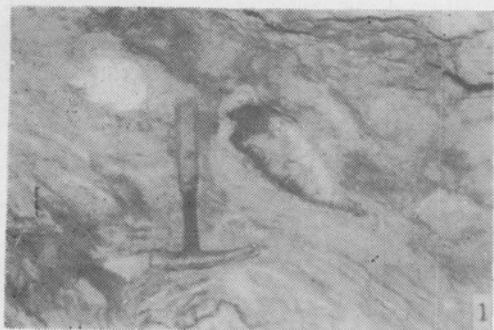
Key words: Creedite; gearksutite; antimony deposit; Xikuangshan; Hunan

Abstract

Creedite and gearksutite, two rare minerals of hydrus aluminium and calcium fluorides in the world, have been found in the Xikuangshan antimony deposit, Hunan province. They were formed in late hydrothermal stage, and their mineralogical characteristics, such as crystal form, chemical composition, X-ray powder diffraction data, unit cell parameters, differential thermal curves and infrared absorption spectra, have been studied.

Mineralogical study of creedite shows that its crystals are euhedral grains 1-

(下转第 104 页)



图版说明

- 照片1 呈粉末状集合体的氟铝石膏(白色)沿硅化岩中断裂分布。
- 照片2 氟铝石膏呈菜花状集合体,标本大小为30cm×30cm。
- 照片3 氟铝石膏的粒状小晶体(扫描电镜照片) ×4000
- 照片4 脉状氟铝钙矿(白色),产于硅化岩裂隙中,脉宽10cm。
- 照片5 自形板状氟铝钙矿晶体(扫描电镜照片) ×2800