

# 我国邯邢地区黑铝钙石的发现及其研究\*

曹正民 秦 善 毕于润 王建伟

(北京大学地质学系, 北京 100871)

主题词 黑铝钙石 镁铝夕卡岩 河北邯邢

提 要 黑铝钙石是一种罕见矿物,在邯邢地区镁铝夕卡岩中,发现一种呈六方片状、黄色半透明的黑铝钙石晶体。本文对该晶体进行了粉晶X射线、四元衍射、电子探针和红外光谱测量,并认为黑铝钙石是镁铝夕卡岩早期阶段的产物,处在一种富铝、贫硅的地球化学环境和高温条件。

## 1 序 言

黑铝钙石 (Hibonite)最早由 P. Hibon 发现于马达加斯加 (Madagascar),起初被认为是黑铝镁钛矿 (Hogbomite)。Curien 等 (1956)<sup>[1]</sup>根据 X 射线分析,确定它是一新矿物种,给出的结构参数为:  $P6_3/mmc$ ,  $a_0 = 0.56\text{nm}$ ,  $c_0 = 2.212\text{nm}$ , 化学式为:  $(\text{Ca}_{1.61}\text{Ce}_{0.31})\text{Al}_{20.31}\text{Fe}_{0.53}\text{Ti}_{1.48}\text{Mg}_{1.11})\text{O}_{37.9}$ , 或写成  $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ 。其后, Kato 和 Saalfeld (1968)<sup>[2]</sup>对其结构进行了精测,确定的结构参数为: 空间群  $P6_3/mmc$ ,  $a_0 = 0.5564(2)\text{nm}$ ,  $c_0 = 2.1892(5)\text{nm}$ 。黑铝钙石与磁铁铅矿 (magnetoplumbite)<sup>[3]</sup>和沂蒙矿 (yimengite)<sup>[4]</sup>等结构,其基元层特征与  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  相似。文献中记载的黑铝钙石为黑褐色,产在变质岩、伟晶岩及沉积砂矿中<sup>[5]</sup>,且富含稀土元素。本文发现的黑铝钙石为黄色,产在镁铝夕卡岩中,不含稀土元素,几乎是纯的钙端员组份,十分罕见,其物理性质与文献记载也有一定的差异。

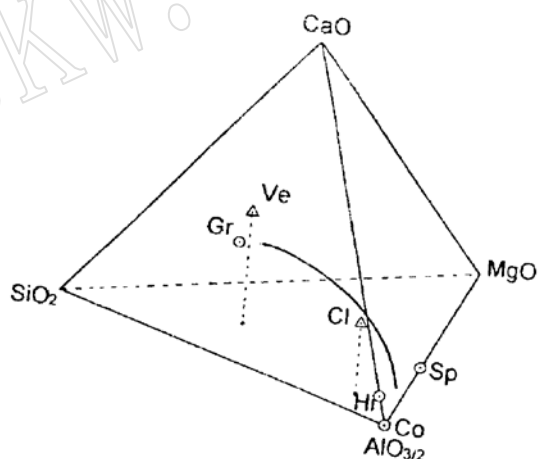


图1  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{CaO}$  四元组份矿物共生图解  
Co-刚玉, Hi-黑铝钙石, Sp-尖晶石, Cl-绿脆云母,  
Gr-钙铝榴石, Ve-符山石; ⊙-在四面体面上, △-在四面体内  
Fig. 1 Mineral paragenesis diagram of  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{CaO}$  system  
Co - Corundum, Hi - Hibonite, Sp - Spinel,  
Cl - Clintonite, Gr - Grossular, Ve - Vesuvianite  
⊙ - on the face, △ - inner the tetrahedron

\* 本文于1997年7月9日收到,9月1日改回。

## 2 产状及物理性质

黑铝钙石产于邯邢符山矿区燕山期闪长岩与奥陶系灰岩接触带内带的镁铝夕卡岩中,晶体呈六方片状,晶粒大小为0.2—0.6mm, (0001)晶面上可见六方形生长阶梯,集合体成束状和放射状,黄色半透明,具(0001)完全解理。折射率  $N_o = 1.791$ ,一轴晶负光性,  $2V$  有时可达  $1^\circ$ — $3^\circ$ ,理论密度为3.858,具脆性,实测硬度  $H_v = 1203.6 \text{ kg/mm}^2$ ,相当于摩氏硬度  $H_m = 7.4$ 。共生矿物有尖晶石、蓝色刚玉、绿脆云母、钙铝榴石、符山石等。黑铝钙石是该矿物组合中晶出最早的矿物。这是一种  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{CaO}$  四元组份典型的高温共生组合。图1表示了其矿物共生组合的成分关系。箭头表示晶出顺序,可见早期镁、铝浓度高,而晚期钙、硅浓度增加。

## 3 X射线衍射分析

利用四元衍射仪(NICOLET-R3型)测定的空间群为  $P6_3/mmc$ ,  $a_0 = 0.56076 \text{ (4)}$ ,  $c_0 = 2.20227 \text{ (5)}$  nm,  $V_0 = 0.59965 \text{ nm}^3$ ,  $Z = 2$ ,是六方晶系的层状结构矿物,基元层属  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  型结构。Ca离子占据六次配位位置,可被少量Na离子代换;Al离子占四次配位位置,而被少量  $\text{Fe}^{3+}$ 、Ti、Si、Mg和  $\text{Fe}^{2+}$  等置换(见晶体化学式)。黑铝钙石的X射线粉晶数据列于表1,因样品少,制样有一定平行底面的择优取向。1986年,申顺喜等<sup>[6]</sup>在我国发现的新矿物钓鱼岛石( $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ )至今未见其详细结构资料发表,可能是富Na端员的等结构矿物,其六次配位主要由Na占据。

## 4 化学成分

黑铝钙石的化学成分列于表2,同时列入文献资料。可见本区黑铝钙石的Ca、Al含量均较高,且不含稀土元素。成分有一定的变化,Al和Ti呈明显增减关系,因它们都位于四次配位位置,Ca和Mg也有相互增减趋势,因此,Mg是否能进入六次配位位置尚须进一步研究。根据电子探针结果,计算的晶体化学式为:  $(\text{Ca}_{0.99}\text{Na}_{0.004})_{0.994}(\text{Al}_{10.79}\text{Ti}_{0.40}\text{Si}_{0.09}\text{Mg}_{0.32}\text{Fe}_{0.52})_{12.12}\text{O}_{19}$ ,理想式为:  $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ 。

## 5 红外吸收光谱

黑铝钙石的红外光谱有12个吸收频带(图2),显示出复杂氧化物特征,没有(OH)及

表1 黑铝钙石的X射线粉晶衍射数据

Table 1 X-ray powder diffraction data of hibonite

$d$ (nm)	$I$	$d$ (nm)	$I$
1.104	10	0.2392	5
0.702	25	0.2392	5
0.550	20	0.2201	60
0.470	30	0.2130	30
0.399	20	0.2023	10
0.366	55	0.1925	20
0.3175	30	0.1817	5
0.2968	80	0.1731	35
0.2797	10	0.1634	25
0.2556	30	0.1574	30
0.2495	20	0.1542	30

测试者:北京大学地质系X光室 王佩瑛

H<sub>2</sub>O 的吸收带。其频带波数及吸收率数值列于表 3。

表 2 黑铝钙石的化学成分 (%)

Table 2 Chemical composition of hibonite (%)

样品	CaO	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO	TR <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	总量
N1	8.43	0.03	1.51	1.37	83.52		5.38	0.97		101.21
N2	8.09	0.03	4.05	0.54	78.51		6.98	1.35		99.55
N3	7.94		5.84	0.70	79.35		4.65	2.55		100.67
N4	7.94		6.05	0.69	78.70		4.77	2.55		100.70
平均	8.10	0.02	4.27	0.83	80.025		5.44	1.86		100.53
文献 [1]	6.50		8.50	1.50	74.00	0.45	0.23	3.20	3.50	99.95
文献 [2]	6.45		8.59		77.20			3.14	4.49	99.87

注：N1—N4 为本区样品

测试者：北京大学地质学系电子探针室 舒桂明

表 3 黑铝钙石的红外光谱数据

Table 3 IR spectrum data of hibonite

cm <sup>-1</sup>	T	cm <sup>-1</sup>	T
1190	60	454	16.8
967	49.6	391	23.6
911	44.8	284	57.7
758	8.7	247	74.0
710	9.3	236	71.0
593	7.3	236	74.6

测试者：北京大学地质系红外光谱

实验室 朱炜炯

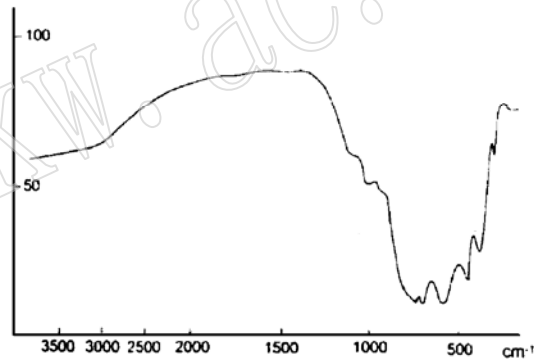


图 2 黑铝钙石的红外光谱

Fig. 2 IR spectrum of hibonite

参 考 文 献

- 1 Curine H, Guillemin C, Orcel J and Sternberg M. La hibonite, nouvelle espece minerale. Compt. Rend., 1956, 242: 2845—2847.
- 2 Kato K and Saalfeld H. Verfeinerung der Kristallstruktur von CaO 6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. N. Jb. Miner. Abh., 1968, 109: 192—200.
- 3 Berry L G. The unit cell of magnetoplumbite. Am. Min., 1951, 36: 512—514.
- 4 董振信, 周剑雄, 陆琦, 彭志忠. 沂蒙矿, K Cr, Ti, Fe, Mg)<sub>12</sub>O<sub>19</sub>——我国发现的一种新矿物. 科学通报, 1983, 28 (45): 932—936.
- 5 王 濮, 潘兆楹, 翁玲宝等. 系统矿物学 (上册). 北京: 地质出版社, 1982. 467—468.
- 6 申顺喜, 陈丽蓉, 李春安等. 新矿物——钓鱼岛石的研究. 矿物学报, 1986, 6 (3): 224—227.

## The Discovery and Preliminary Study of Hibonite from Handan-Xingtai Area, Hebei Province

Cao zhengmin, Qin Shan, Bi Yurun, Wang Jianwei

Department of Geology, Peking University, Beijing 100871)

**Key words:** hibonite; Mg-Al skarn; Handan-Xingtai area of Hebei Province

### Abstract

Hibonite, a rare mineral, was discovered for the first time in China from Mg-Al skarn in Handan-Xingtai Area, Hebei Province. It occurs as yellow semitransparent hexagonal flaky crystals associated with corundum, spinel, clintonite, grossular and vesuvianite. An analysis of the mineral paragenesis diagram suggests that hibonite was formed in an Al-rich and Si-poor as well as high temperature environment. The crystal parameters determined by four-circle diffractometer and X-ray powder diffraction are space group  $P6_3/mmc$ ,  $a_0 = 0.56076(4)$  nm,  $c_0 = 2.20227(5)$  nm. Electron microprobe analyses are CaO 8.10, Na<sub>2</sub>O 0.02, TiO<sub>2</sub> 4.27, SiO<sub>2</sub> 0.83, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 80.025, FeO 5.44, MgO 1.86, giving the chemical formula  $(Ca_{0.99}Na_{0.004})_{0.994}(Al_{10.79}Ti_{0.40}Si_{0.09}Mg_{0.32}Fe_{0.52})_{12.12}O_{19}$ , theoretically as CaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>. There exist 12 absorption bands in the infrared spectrum, showing the feature of complex oxides in hibonite.