

# 碳硅钙石在我国的发现<sup>\*</sup>

曹正民 毕于润 王佩瑛

(北京大学地质系, 北京)

主题词: 碳硅钙石; 镁矽卡岩; 河北符山矿

提 要: 1982年笔者在河北符山矿镁矽卡岩的裂隙中发现了碳硅钙石, 具完好的板状晶体, 发育有{100}, {101}, {120}, {201}等单形。Ng=1.628, Nm=1.615, Np=1.609, (+)2V=67°; 比重为2.76; 空间群  $I 2/m$ ;  $a_0=10.1206 \text{ \AA}$ ,  $b_0=15.2058 \text{ \AA}$ ,  $c_0=6.6345 \text{ \AA}$ ;  $\beta=100^\circ 37'$ ;  $Z=2$ 。结构式为  $(\text{Ca}_{7.03} \text{Fe}_{0.01} \text{Mn}_{0.01} \text{K}_{0.002}) [\text{Si}_6 \text{O}_{18}]_{0.98} [\text{CO}_3]_{1.06} \cdot 2.1 \text{H}_2\text{O}$ , 主要 X-射线衍射线为  $3.02 \text{ \AA}$  (100),  $2.99 \text{ \AA}$  (80),  $2.78 \text{ \AA}$  (35),  $2.49 \text{ \AA}$  (40),  $1.896 \text{ \AA}$  (40)。红外光谱有21个吸收带,  $\text{CO}_3$  群的伸缩振动谱带有明显分裂。DTA 曲线表现有  $240^\circ\text{C}$  及  $757^\circ\text{C}$  两个吸热谷及  $895^\circ\text{C}$  的放热峰。该地产出的碳硅钙石是矽卡岩晚期的低温热液矿物, 与方解石, 钙沸石, 雪硅钙石, 吉水硅钙石和硅灰石膏等共生。

碳硅钙石(Scawtite)为一种罕见的含碳酸根的水钙硅酸盐矿物。最早由Tilley(1930)<sup>[1]</sup>发现于爱尔兰 Antrin 地方的 Scawt Hill 而得名, 后在美国、日本等地发现过<sup>[2][3][4]</sup>。1982年笔者在河北省符山铁矿也发现了该矿物。它产在燕山期闪长岩与奥陶系马家沟灰岩接触带内, 生长于钙镁橄榄石、透辉石、符山石与蓝色方解石组合的镁矽卡岩的裂隙中。共生矿物有方解石、雪硅钙石、钙沸石、吉水硅钙石及硅灰石膏等。

## 一、一般矿物特征

本区的碳硅钙石在上述矽卡岩的裂隙中发育成矩形板状单晶体(照片1、2)端面斜切晶体呈楔形(照片3), 也常成束状或轮辐状集合体(照片4), 或平行连生(照片3)。晶体皆无色晶莹剔透, 粒度最大可达2mm, 比Tilley和Murdoch<sup>[1][2]</sup>描述的更为完美, 有的单形发育较为复杂, 根据晶胞参数(见下文)和晶面夹角关系计有 {100}、{010}、{120}、{101}、{201}、{301}、{211}、{311}、{611}等, 为单斜晶系(见图1), 具{100}和{010}中等解理。 $21^\circ\text{C}$ 时测得Ng=1.628, Nm=1.615, Np=1.609, 根据Gledstone-Dele公式计算的 $N_{\text{均}}$ 为1.617, 费氏台测出(+) $2V=67^\circ$ , 光轴面与b轴垂直,  $c \wedge Ng=30\sim 35^\circ$ ; 重液悬浮法测得比重为2.76。在稀盐酸中缓慢起泡并溶解, 不留残渣。

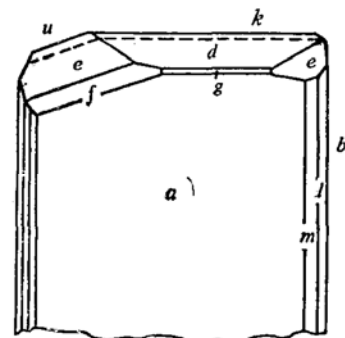


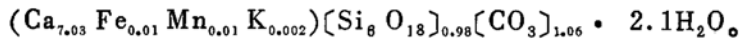
图1 碳硅钙石的晶体形态  
Fig.1 Crystal forms of scawtite

a(100), b(010), l(120), m(110),  
d(101), g(201), k(301), e(211),  
f(311), u(611)

\* 该矿物原名为片柱钙石, 现为与新矿物及矿物命名委员会审订的《英汉矿物种名称》(1984年版)取得一致, 改叫碳硅钙石。

## 二、成分及结构式

Pluth及Smith(1973)<sup>(5)</sup>曾给出了碳硅钙石的理想结构式为 $Ca_7[Si_6O_{18}](CO_3) \cdot 2H_2O$ 。本样品探针测定的成分<sup>①</sup>  $SiO_2$  40.45,  $Al_2O_3$  0.02,  $TiO_2$  0.03,  $CaO$  45.31,  $FeO$  0.08,  $MnO$  0.06,  $K_2O$  0.01, 按热失重分析得知含  $H_2O^-$  1.30,  $H_2O^+$  4.52,  $CO_2$  5.53。根据以上分析数据确定的结构式为:



## 三、X-射线研究

利用 Nicolet R3 型四圆衍射仪测得结构参数如下: 空间群  $I2/m$ ,  $a_0 = 10.1206 \text{ \AA}$ ,  $b_0 = 15.2058 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 6.6345 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 100^\circ 37'$ ,  $Z = 2$ , 选择这一体心晶胞可使晶面具有简单的晶面指数。这一结果与 Pluth 及 Smith<sup>(5)</sup> 基本一致。X-射线粉晶衍射数据列入表1, 同时列入 Murdoch<sup>(2)</sup> 的美国加利福尼亚样品的数据。

## 四、红外吸收光谱分析

利用 PE-983G 型红外光谱仪测得碳硅钙石有21个吸收带(见图3)。碳硅钙石的结构是由  $[CaO_6]$  八面体组成结构层, 层间夹有  $[Si_6 O_{18}]$  六方环及  $[CO_3]$ , 每个水分子中的氧原子都作为  $[CaO_6]$  八面体中氧原子的一员。按上述结构特征分析可知,  $3475\text{cm}^{-1}$  频带为水分子的非对称伸缩振动  $1589\text{cm}^{-1}$  为  $H_2O$  的弯曲振动。  $1486$  及  $1448\text{cm}^{-1}$  频带皆属  $CO_3$  的  $\nu_3$  (非对称伸缩) 振动, 在某些碳酸盐中只出现一个吸收带, 但在碳硅钙石中由于  $CO_3$  平面不再是等边三角

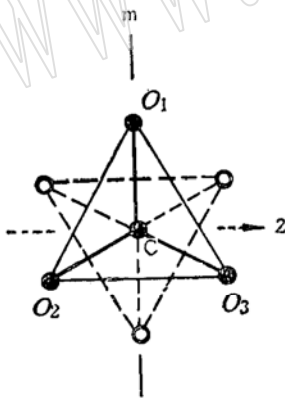


图2 碳硅钙石中围绕C原子氧的排列及  $CO_3$  群的两种可能位置

Fig.2 Schematic diagram showing the apparent situation around c atom and a probable interpretation in terms of two positions for the  $CO_3$  group in scawtite (after Pluth 1973)

注:  $C-O_2=C-O_3=1.253\text{ \AA}$ ,  $C-O_1=1.243\text{ \AA}$ ,  
 $CO_2 \wedge CO_3 = 115.7^\circ$ ,  $CO_3 \wedge CO_1 = 120.2^\circ$

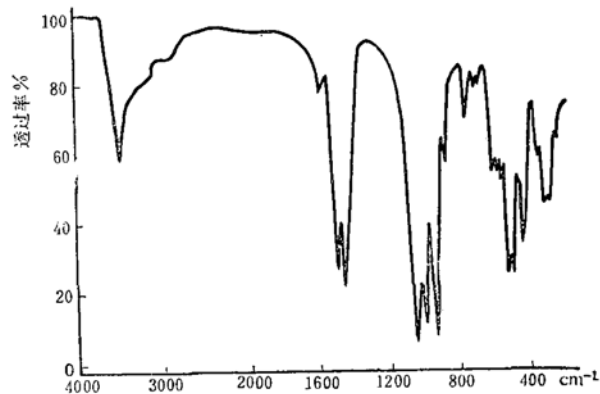


图3 碳硅钙石的红外吸收光谱

Fig.3 Infrared spectra of scawtite

测定者: 北京大学地质系红外光谱室朱炜炯  
 工作条件: PE-983G 红外分光光度计,  
 样品混合剂 KBr.

① 地质科学院探针室陈克槐分析, 两个点的数值十分接近, 该数值为其平均值。

表1 碳硅钙石X-射线粉晶衍射数据  
Table 1 X-ray powder diffraction data of scawtite.

序号	河北 符山 (本文)		hkl	美国 加利福尼亚 <sup>[2]</sup>	
	d	I		d	I
1	8.39	5	110	8.40	1
2	7.57	5	020	7.75	0.5
3	6.01	15	011	6.05	3
4	5.02	10	200	5.03	2
5	4.70	5	210	4.76	0.5
6	4.53	35	130	4.56	4
7	4.19	20	121	4.22	3
8	4.17	15	$\bar{2}11$		
9	4.00	5	031	4.05	0.5
10	3.80	20	040	3.83	2
11	3.55	30	240	3.57	3
12			002	3.36	0.5
13	3.21	30	$\bar{1}12$	3.24	3
14	3.02	100	022	3.04	10
15	2.99	80	$\bar{2}02$	3.017	5
16	2.96	20	$\bar{3}21$	2.97	1
17	2.89	5	112	2.91	0.5
18			$\bar{2}22$	2.83	0.5
19	2.78	35	330	2.79	4
20	2.542	5	060	2.56	0.5
21	2.522	20	202	2.543	2
22	2.489	40	042	2.495	5
23	2.332	5	222	2.41	0.5
24			251	2.56	0.5
25			332	2.307	0.5
26	2.260	5	260	2.285	0.5
27	2.234	30	$\bar{4}31$	2.240	5
28	2.216	15	$\bar{1}03$	2.224	1
29			$\bar{4}02$	2.199	0.5
30	2.171	5	013	2.175	0.5
31	2.151	6	170	2.164	0.5
32	2.118	15	$\bar{2}13$	2.130	2
33	2.011	15	440	2.017	3
34	1.901	20	$\bar{4}51$	1.938	0.5
35	1.896	40	080	1.898	6
36	1.866	15	213	1.871	1
37	1.811	5	262	1.817	0.5

测试条件: CuK $\alpha$ , 35kV, 30mA, 滤波Ni, 扫速2°/分, 内标Si.

形, 而变为等腰三角形(Pluth 1973)<sup>[5]</sup>, 两个 C—O 键长为1.253 Å, 夹角115.7°(14), 一个 C—O键长为1.243 Å, 与其他两键的夹角是 120.2°(7)(见图2), 后者平行于晶体的对称面。CO<sub>3</sub>群的对称从D<sub>3h</sub>降为C<sub>2v</sub>则简并消失, 而分裂为相近的两吸收带。Števlua(1978)<sup>[6]</sup>等认为

$933\text{cm}^{-1}$ 谱带是与 $\text{CO}_3-\text{CaO}_6$ 的结合键有关。 $877\text{cm}^{-1}$ 可指派给 $\text{CO}_3$ 的 $\nu_2$ (面外弯曲)振动, $700\text{cm}^{-1}$ 附近可指派给 $\text{CO}_3$ 的 $\nu_4$ (面内弯曲)及 $\text{Si}_6\text{O}_{18}$ 环的呼吸振动<sup>(7)</sup>, $550-600\text{cm}^{-1}$ 是 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 的弯曲振动吸收带, $430-517\text{cm}^{-1}$ 可能和 $\text{CaO}_6$ 的伸缩振动有关。

## 五、差热及热失重分析

图4为碳硅钙石的热失重及差热曲线。从热失重曲线可知 $80^\circ\text{C}$ 之前为吸附水脱失,失重占样品重量的1.30%; $80^\circ\text{C}$ 之后的热失重归结为结晶水及 $\text{CO}_2$ 的逸失,这部分损失量占样品重量的10.05%,作为计算矿物结构式的依据之一。从图4中可见差热曲线与失重曲线相互对应,结晶水从 $80^\circ\text{C}$ 之后陆续逸失,在 $240-400^\circ\text{C}$ 逸失殆尽,有相应的吸热谷,接着矿物开始分解放出 $\text{CO}_2$ 直至 $757^\circ\text{C}$ 造成第二个吸热谷,嗣后碳硅钙石结构彻底破坏产生 $815^\circ\text{C}$ 的小吸热肩,并开始形成新相硅灰石而产生 $895^\circ\text{C}$ 的尖锐放热峰。吸热谷的左壁较陡可能是由于样品的用量较大及比热较高而引起的。

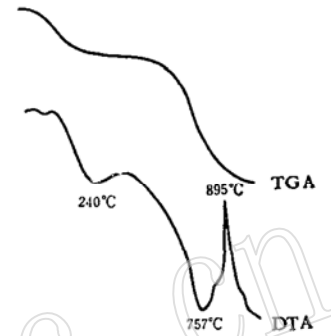


图4 碳硅钙石的热失重及差热曲线

Fig.4 TGA and DTA curves of scawtite.

测定者:北京大学化学系钱久信。  
工作条件:起止温度:室温— $950^\circ\text{C}$ ,  
灵敏度:DTA  $50\mu\text{V}$ , TGA量程10mg,  
样品重30.8mg,升温速度 $15^\circ/\text{分}$ ,  
中性体 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

## 六、成因分析

目前已知碳硅钙石有两种产状,即火成岩与钙质岩石的接触带,其次是产于基性火山岩的气孔中<sup>(1)(2)</sup>本样属于前者,产于中性岩(闪长岩)与石灰岩的接触带的内带钙镁橄榄石、透辉石、符山石组合的镁矽卡岩裂隙中,它附着在柱状方解石的晶体上,而 $14\text{Å}$ 雪硅钙石又附生在碳硅钙石的板状晶体上(照片2)。

有人曾在 $\text{CaCO}_3$ 及 $\text{SiO}_2$ 的水溶液中花费7天时间在 $350^\circ\text{C}$ 条件下合成了碳硅钙石<sup>(6)</sup>,但本区的碳硅钙石根据共生矿物及气液二相包体的均一温度<sup>(8)</sup>确定的生成温度在 $100^\circ\text{C}$ 左右,是矽卡岩晚期典型的低温热液作用产物,从它在晶洞中生长的状况及其清澈透明发育完整的晶体看,可以断定是直接从溶液中结晶生成的。

## 参 考 文 献

- [1] Tilley, C.E. and Hey, M.H., 1930. Scawtite, a new mineral from Scawt Hill, Co. Antrim. Min. Mag., 22, 223-224.
- [2] Murdoch, J., 1955. Scawtite from Crestmore, California. Amer. Min., 40, 505-509.
- [3] 草地功, 沼野忠之, 逸见吉之助, 1971. 広島県東城町, 久代産の接触鉱物(3). 鉱物学雑誌, 第10卷第4期, p.296-304.
- [4] McConnell, J.D.C., 1955. A chemical, optical and x-ray study of scawtite from Ballycraig, Larne, N. Ireland. Amer.Min., 40, 510-514.
- [5] Pluth, J.J. and Smith, J.V., 1973. The crystal structure of scawtite,  $\text{Ca}_7(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{CO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Acta Cryst., B29, 73-80.
- [6] Števíla, L., Pisárčik, M. and Petrovič, J., 1978. Infračervené absorpčné spektrum syntetického scawtitu. Silikaty, 22, 151-156.

〔7〕 法默V.C.编, 应育浦等译, 1982, 矿物的红外光谱, p.242—243, 地质出版社。

〔8〕 曹正民, 毕于润, 王佩瑛, 1986, 雪硅钙石族矿物在我国的发现及其研究. 北京大学学报 (自然科学版) 一九八六年 第2期, p.100—109。

## The Discovery of Scawtite in China

Cao Zhengmin, Bi Yurun and Wang Peiyang

(Department of Geology, Peking University, Beijing)

**Key words:** scawtite; magnesian skarn; Fushan mine; Hebei.

### Abstract

Scawtite, a rare carbonated calcium silicate hydrate mineral, was discovered at the Fushan mine, Hebei Province in 1982. It occurs in cavities of the magnesian skarn near the contact zone, coexisting with calcite, scolecite, tobermorite, gyrolite and thaumasite. Its colorless and transparent crystals look like rectangular tablets with such forms as  $\{100\}$ ,  $\{010\}$ ,  $\{101\}$ ,  $\{120\}$ ,  $\{201\}$ ,  $\{301\}$ ,  $\{211\}$ ,  $\{311\}$  and  $\{611\}$ . Its optical constants are  $N_g = 1.629$ ,  $N_m = 1.615$ ,  $N_p = 1.609$ ,  $(+ )2V = 67^\circ$ ,  $c \wedge N_g = 30 \sim 35^\circ$ , and its specific gravity is 2.76.

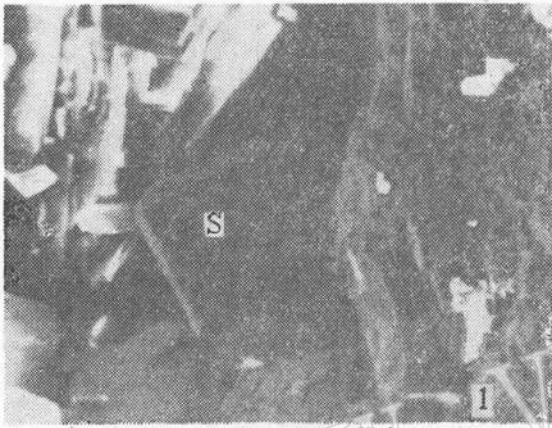
The structural parameters, determined on a Nicolet-R3 four-circle diffractometer, are as follows: space group  $I2/m$ ,  $a_0 = 10.1206 \text{ \AA}$ ,  $b_0 = 15.2058 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 6.6345 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 100^\circ 37'$  and  $Z = 2$ . The data obtained from microprobe analysis and loss in weight on ignition give a structural formula of  $(\text{Ca}_{7.03} \text{Fe}_{0.01} \text{Mn}_{0.01} \text{K}_{0.002}) [\text{Si}_6 \text{O}_{18}]_{0.98} [\text{CO}_3]_{1.06} \cdot 2.1 \text{H}_2\text{O}$ .

X-ray diffraction shows the spacings and intensities of the five stronger lines to be  $3.02 \text{ \AA}$  (100),  $2.99 \text{ \AA}$  (80),  $2.78 \text{ \AA}$  (35),  $2.49 \text{ \AA}$  (40), and  $1.896 \text{ \AA}$  (40) respectively.

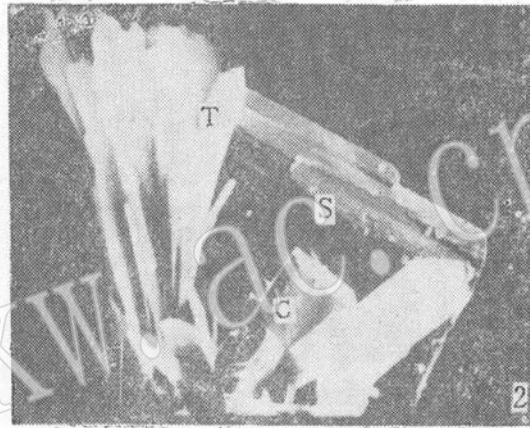
There are 21 absorption bands in the infrared spectra corresponding with the structure of scawtite. The stretch vibration of the  $\text{CO}_3$  group splits into two bands with wavenumber being  $1486$  and  $1448 \text{ cm}^{-1}$  respectively. The explanation is that the  $\text{CO}_3$  triangles are horizontal isosceles ones with the length of one C—O bond different from that of the other two C—O bonds, thus reducing the symmetry from  $D_{3h}$  to  $C_{2v}$  and resulting in the disappearance of the degeneration and the split of the absorption band.

The DTA curve shows two endothermic troughs at  $240^\circ \text{C}$  and  $757^\circ \text{C}$  and an exothermic crest at  $895^\circ \text{C}$ , resulting respectively from loss of crystallization water, escape of  $\text{CO}_2$  and formation of wollastonite as a new phase.

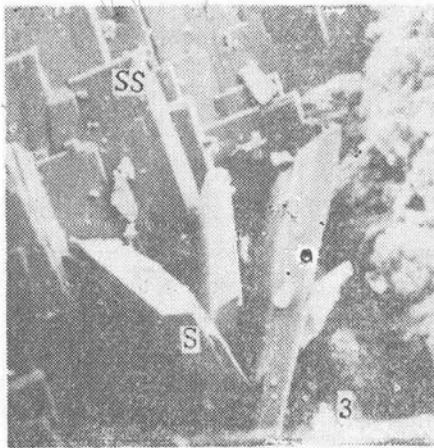
Scawtite is a typical low-temperature hydrothermal mineral formed at about  $100^\circ \text{C}$ .



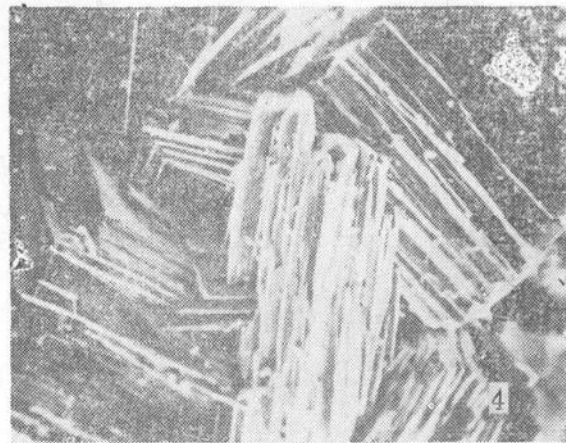
照片1. 矽卡岩晶洞中的碳硅钙石(S)  
板状晶体 ×60



照片2. 碳硅钙石矩形板状晶体(S)与方解石  
(C)及雪硅钙石(T)共生 ×60



照片3. 碳硅钙石(S)的楔形端面 (101)  
与平行连生晶体(SS) ×80



照片4. 碳硅钙石的束状, 轮辐状及平行连生  
集合体 ×30

(注: 照片由北京大学探针室舒桂明摄)