

建水矿——一个黑锌锰矿族镁端元的新矿物

严桂英 张尚华 赵明开

(云南省地质矿产局测试中心, 昆明 650218)

丁建平 李德宇

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

提要 建水矿是一种类似黑锌锰矿的含镁新矿物, 它是含锰白云岩在表生条件下衍变的产物。

建水矿的单晶细小, ($5 \times 0.5 \mu\text{m}$), 不透明, 棕~棕黑色, 密度 $3.50 \sim 3.60 \text{g/cm}^3$ 。平均反射率 (SiC标准, 空气中) 23.0%, 470nm, 19.9%, 546nm, 19.1%, 589nm, 18.6%, 650nm。化学成分 (%): CaO 1.97, MgO 5.29, MnO 8.02, MnO_2 67.65, H_2O^+ 13.37, K_2O 0.00, Zn 0.00, SiO_2 1.20, Al_2O_3 0.78, P_2O_5 0.59, Fe_2O_3 0.52, 总计 99.39。实验式: $(\text{Mg}_{0.61}\text{Mn}^{2+}_{0.44}\text{Ca}_{0.00})_{\Sigma 1.05}\text{Mn}^{4+}_{3.05}\text{O}_{7.10} \cdot 2.90\text{H}_2\text{O}$ 。X射线衍射和红外图谱类似于黑锌锰矿。三斜晶系, 空间群 $P\bar{1}$ 。晶胞参数 $a = 0.7534(4) \text{nm}$, $b = 0.7525(6) \text{nm}$, $c = 0.8204(8) \text{nm}$, $\alpha = 89.753(8)^\circ$, $\beta = 117.375(6)^\circ$, $\gamma = 120.000(6)^\circ$

在同一矿区还曾发现少量接近镁端元的建水矿, 其化学成分 (%) 为: MgO 8.52, CaO 2.03, MnO 0.92, MnO_2 68.49, H_2O^+ 12.60, SiO_2 3.94, Al_2O_3 0.91, Fe_2O_3 1.41, P_2O_5 1.63, 总计 100.45 扣除杂质后得到的实验式为: $(\text{Mg}_{0.85}\text{Mn}_{0.05})_{\Sigma 0.91}\text{Mn}^{4+}_{3.15}\text{O}_{7.20} \cdot 2.80\text{H}_2\text{O}$ 。

关键词 建水矿 黑锌锰矿 碳酸盐岩 表生矿物 新矿物 云南

JIANSHUIITE—A NEW MAGNESIC MINERAL OF CHALCOPHANITE GROUP

Yan Guiyin Zhang Shanghua Zhao Mingkai

(Testing Center, Geology and Mineral Resources Bureau of Yunnan, Kunming, 650218)

Ding Jianping Li Deyu

(Shanghai Institute of Ceramics, Academic Sinica, Shanghai)

Key words jianshuiite; chalcophanite; carbonate rock; hypergenic mineral; new mineral; Yunnan

Abstract

Jianshuiite is a new magnesian mineral similar to chalcophanite, which was formed from Mn-dolomite under hypergenic conditions.

Jianshuiite crystals are very small in grain size (up to $5 \times 0.5 \mu\text{m}$). Opaque,

brown-brownish black, density = 3.50~3.60g/cm³. The mean reflectance values (SiC standard, in air) were determined. Four wavelengths are (23.0%) 470nm, (19.9%) 546nm, (19.1%) 589nm, and (18.6%) 650nm.

A wet chemical analysis gave: CaO 1.97, MgO 5.29, MnO 8.02, MnO₂ 67.65, H₂O+13.37, K₂O 0.00, Zn 0.00, SiO₂ 1.20, Al₂O₃ 0.78, P₂O₅ 0.59, Fe₂O₃ 0.52, totaling 99.39wt.%. The empirical formula (based on O=10) is (Mg_{0.51} Mn⁴⁺_{0.44} Ca_{0.08})_{Σ1.03} Mn⁴⁺_{3.03} O_{7.10} · 2.90H₂O. In the same mining area, a few samples were found to be approximate to the Mg-end member and the analytical data are: MgO 8.52, CaO 2.03, MnO 0.92, MnO₂ 68.49, H₂O+12.60, SiO₂ 3.94, Al₂O₃ 0.91, Fe₂O₃ 1.41, P₂O₅ 1.63, totaling 100.45 wt.%. The empirical formula (based on O=10) is (Mg_{0.55} Mn²⁺_{0.05})_{Σ0.90} Mn⁴⁺_{3.15} O_{7.20} · 2.80H₂O.

Jianshuiite and chalcophanite are similar in X-ray powder patterns and infrared spectra.

Triclinic $P\bar{1}$, $a=7.534(4)$, $b=7.525(6)$, $c=8.204(8)\text{Å}$; $\alpha=89.753(8)$, $\beta=117.375(6)$, $\gamma=120.000(6)^\circ$

1985年作者对云南省建水县白显锰矿床芦寨矿区的“偏锰酸矿”[按新矿物及矿物命名委员会审定科学出版社出版的《英汉矿物种名称》(1984)应译为水羟锰矿]进行研究时,发现一种含镁带结晶水的锰矿物,其X射线粉末衍射图谱及红外光谱与黑锌锰矿相似。云南省地质矿产局测试中心对该矿物的物理和化学性质进行了研究,中国科学院上海硅酸盐研究所对晶体结构进行了研究。本矿物于1990年5月经国际矿物协会新矿物和矿物命名委员会(IMA)投票通过,被承认为新矿物。矿物以产地命名为建水矿。标本保存在北京地质博物馆和云南省地质陈列馆。

1 产 状

建水矿产于一种被描述为“偏锰酸矿”的矿石中,该矿石是一种质轻,体重近于1g/cm³的疏松多孔具棕黑色的富氧化锰矿石,分布于地表,向下渐变为含锰灰岩和含锰白云岩。

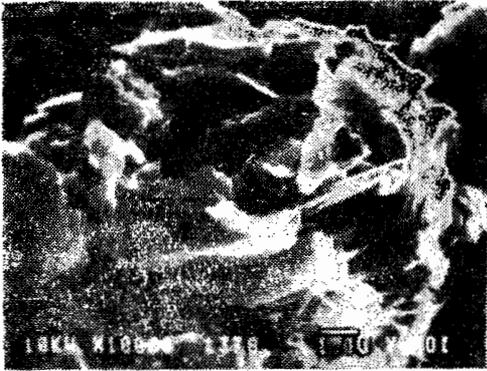
“偏锰酸矿”是由含锰碳酸盐岩在表生氧化条件下,碳酸钙和碳酸镁呈Ca(HCO₃)₂、Mg(HCO₃)₂被地下水带走,二价碳酸锰变为四价锰的准胶体矿物残留下来所形成的。原岩的结构如(藻)层纹结构在“偏锰酸矿”中仍可辨认。

芦寨矿区的“偏锰酸矿”经X射线衍射粉晶分析,确定的矿物有钙锰矿、建水矿、塔锰矿、锰钾矿、钙锰石(钙硬锰矿)、软锰矿等。显然“偏锰酸矿”作为矿物名称是不恰当的。钙锰矿和建水矿是芦寨“偏锰酸矿”的主要矿物,它们可以分别或同时出现。单一的建水矿矿石由纯的含锰白云岩演变而来。

2 物理性质

建水矿呈棕色、棕黑色,集合体疏松多孔,质轻并染手。扫描电镜下最大晶体为5×0.5μm,为平行双面晶类的板片状或鳞片状晶体(照片1)。扭力天平法实测密度为3.60(1)

g/cm³(标本L-25)。



照片1 建水矿在扫描电镜下的形貌

在反光镜下建水矿呈灰白色, 非均质性清楚, 与钙锰矿比较, 显灰色色调, 反射率低于钙锰矿, 内反射显棕色。

建水矿的晶体十分细小, 且微孔隙非常发育, 无法测量反射率值。为此作者应用红外光谱的压片机, 使建水矿在8100kg/cm²压力下压实, 由于上、下压块具有很好的镜面, 压实块可以直接用来测量集合体的平均反射率。用Leitz MPV-Ⅱ显微光度仪, SiC为标准, 介质为空气, 得到的反射率值为: 470nm, 23.0%; 546nm, 19.9%; 589nm, 19.1%; 650nm, 18.6%(标本L-25)。

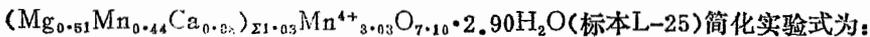
3 化学成分

从野外采集的大量“偏锰酸矿”中, 经X射线粉晶衍射检查, 选出只由建水矿组成且杂质少色调均匀的标本, 再对这一标本的不同部位分别用X射线粉晶衍射检查, 以确认实验用的标本全由建水矿组成。经选择本实验用的标本(L-25)为棕黑色, 纯度近于95%。

研究用的标本经扫描电镜能谱分析: 建水矿的组成元素由镁、锰及少量钙组成。杂质元素硅、铝、铁、磷等分别有独立矿物, 它们是石英、针铁矿、伊利石、磷灰石等(图1)。

建水矿的能谱标样定量分析结果列于表1。从元素变化范围及标准偏差可以看出: SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、K₂O等元素都不应是建水矿的组成元素。

建水矿的湿法化学分析结果列于表2。扣除杂质矿物石英、针铁矿、磷灰石、粘土矿物后的化学成分亦列于表2中。由表1, 2看出: 湿法化学分析与能谱定量分析的结果十分相近。实验式(氧原子数=10)为:



在同一矿区尚发现少量棕色建水矿(标本号S8-3), 其混入杂质稍多, 化学分析值亦列于表2。扣除杂质后的实验式(氧原子数=10)为:



二价金属离子Mg : Mn = 0.94 : 0.06, 这是接近MgMn₃⁴⁺O₇·3H₂O端元的建水矿。

4 结晶学特征

建水矿中没有发现>50μm的晶体, 不能作单晶结构分析, 对建水矿的晶体结构只能采用Rietveld方法^[1,2]进行研究。在日本理学D/max-ⅢA衍射仪上按步进扫描方式收集多晶粉末的逐点衍射强度数据, X射线为Mn滤波的FeKα射线(λ=0.193604nm), 在2θ14°~56°范围内收集到建水矿的62个不重叠的衍射峰, 参照黑锌锰矿的晶胞参数对衍射线进行指标化, 然

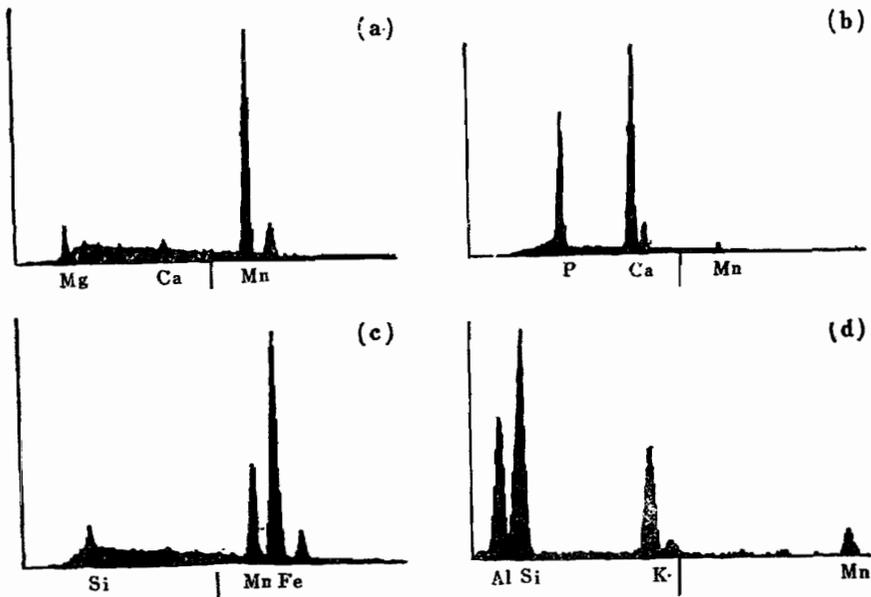


图1 建水矿及其伴生矿物的扫描电镜能谱图
 Fig.1. SEM-energy spectrograms of jianshuiite and its associated minerals.
 A. 建水矿 jianshuiite (Mg, Ca, Mn); B. 磷灰石 apatite (P, Ca, Mn);
 C. 针铁矿、石英 goethite, quartz (Si, Mn, Fe); D. 伊利石 illite (Al, Si, K, Mn)

表1 建水矿能谱定量分析结果标本(L-25)
 Table 1. Quantitative analyses of jianshuiite(L-25)

成 分	重量百分比*	变化范围	标准偏差	探针标准
MgO	5.26	4.53~6.45	0.61	橄辉石
CaO	1.06	0.68~1.78	0.28	辉 石
MnO ₂	77.18	75.31~78.76	1.11	菱锰矿
K ₂ O	0.35	0.12~0.79	0.11	黑云母
SiO ₂	0.58	0.00~1.56	0.58	辉 石
Al ₂ O ₃	0.59	0.00~1.37	0.45	锰铝榴石
Fe ₂ O ₃	0.33	0.00~1.07	0.40	橄辉石
总 计	85.35	H ₂ O = 100.00 - 85.35 = 14.65		

* 13个分析点的平均值。

后,以黑锌锰矿的原子坐标作初始结构模型,用LHPMI程序^[3, 4]对晶胞参数和晶体结构进行最小二乘法修正。黑锌锰矿的晶体结构 Wadsley^[5]报道为三斜晶系,空间群 $P\bar{1}$ 。Post和Appleman^[6]对 Wadsley研究的同一标本进行了研究,得到的晶体结构为三方晶系,空间群 $R\bar{3}$ 。我们以三斜晶胞和三方晶胞的晶体结构为初始模型分别进行结构修正,结果表明按三斜晶系修正得到的结构参数合理, X射线粉末衍射峰的计算值与观察值十分吻合(表3);而用三方晶系的坐标参数作为起始模型修正时,结构参数发散,得到的键长键角值不合理。这表明建水矿的晶体结构为三斜晶系(见结构讨论)。

4.1 单位晶胞参数

建水矿为三斜晶系, 空间群 $P\bar{1}$, $a=0.7534(4)$ nm, $b=0.7525(6)$ nm, $c=0.8204(8)$ nm; $\alpha=89.753(8)^\circ$, $\beta=117.375(6)^\circ$, $\gamma=120.000(6)^\circ$; $V=34.195(47)$ (nm)³。分子重量370.485, $Z=2$, $D_c=3.598$ g/cm³, 品质因素 $^{(7)}F_{30}=309(0.0014, 71)$ 。

4.2 X射线粉末衍射参数

实验条件为长细焦点可析式Fe靶X射线管($\lambda=0.193604$ nm), 20 mA, 1° 入射线束发散狭缝, 0.15 mm接收狭缝, Mn滤波, 衍射仪用Si粉末标准校准。由实验得到的衍射强度数据 $I^0 d_{00}$ 和衍射峰的米勒指数 hkl 列于表3。表中还列出了根据晶体结构模型由LHPMI程序计算得到的 I_c 和 d_c , 结果表明计算得到的衍射峰与实验值基本一致。

表2 建水矿的湿法化学分析结果

Table 2. Wet chemical analyses of jianshuiite

成分	标本号 L-25		标本号 S8-3	
	重量百分比	扣除杂质后含量(%)	重量百分比	扣除杂质后含量(%)
CaO	1.97	1.24	2.03	0.00
MgO	5.29	5.54	8.52	9.41
MnO	8.02	8.40	0.92	1.02
MnO ₂	67.65	70.82	68.49	75.65
H ₂ O ⁺	13.37	14.00	12.60	13.92
SiO ₂	1.20		3.94	
Al ₂ O ₃	0.78		0.91	
P ₂ O ₅	0.59		1.63	
Fe ₂ O ₃	0.52		1.41	
Zn	0.00		0.00	
K ₂ O	0.00		0.00	
总计	99.89	100.00	100.45	100.00

注: 用H₂SO₄分解Na₂C₂O₄还原测定MnO₂, 用HClO₄+HF溶解测定总Mn量, MnO为计算值。

4.3 晶体结构

建水矿的晶体结构用Rietveld方法修正, 最终的峰形拟合因子 $R_p=0.038$, Bragg衍射偏差 $R_B=0.009$ 。建水矿的晶体结构是由以



为顺序的层状结构组成, Mn⁴⁺与六个氧原子配位形成畸变的[MnO₆]八面体层, 每七个八面体位置中有六个为Mn⁴⁺占据, 一个空缺, Mg(Mn²⁺)位于此空缺上、下。水分子层为空心六方环, 即每七个水分子位置有六个为水分子, 一个空缺。水分子层位于两个[Mn⁴⁺]结构层之间, 每三个水分子一组分别与上、下相邻的Mg(Mn²⁺)相配位。这样Mg(Mn²⁺)层分别与[Mn⁴⁺O₆]层中的三个氧原子和水分子层中的三个水分子氧形成不规则的八面体。

4.4 结构讨论

Wadsley^[5]得到黑锌锰矿的三斜晶胞参数与Post和Appleman^[6]得到的三方晶胞参数列于表5。两者在结构上没有本质的区别, 都具—Mn⁴⁺—O—Zn—H₂O—Zn—O—Mn⁴⁺—层状结构。[MnO₆]八面体层、Zn原子层以及水分子层都具有六方对称轴。三斜晶胞由两层[MnO₆]八面体组成, 八面体层与水分子层空位(六方对称轴位置)的连线构成三斜六面体。四层[MnO₆]八面体层叠置即可出现六方晶胞-双重体心的菱方柱形格子(图2)。建水矿的 $a \approx$

表3 建水矿的X射线粉末衍射数据

Table 3. X-ray powder diffraction data for jianshuiite

$d_0(\text{nm})$	I_0	$d_c(\text{nm})$	I_c	h	k	l
0.6965	100.0	0.6964	100.0	0	0	1
0.6230	1.4	0.6230	1.4	0	1	0
0.5539	3.3	0.5539	2.7	1	0	0
		0.5539	0.7	1	-1	-1
0.4086	7.5	0.4086	3.6	0	1	1
		0.4074	2.3	1	0	-2
		0.4071	1.8	1	-1	1
0.3522	4.9	0.3523	1.8	1	-1	-2
		0.3522	3.1	1	0	1
0.3483	11.4	0.3482	11.4	0	0	2
0.3317	2.3	0.3317	0.9	1	-2	-1
		0.3313	0.6	2	-1	0
		0.3304	0.5	1	-2	1
0.3115	2.1	0.3115	2.0	0	2	0
0.2770	2.9	0.2770	1.6	2	-2	-2
		0.2758	0.9	0	2	-2
0.2576	1.5	0.2576	0.9	0	2	1
		0.2569	0.4	2	0	-3
0.2557	2.4	0.2558	0.8	2	-1	-3
		0.2557	1.6	2	-1	1
		0.2551	0.8	1	1	-3
0.2449	6.5	0.2449	2.1	3	-1	-2
		0.2448	1.4	1	2	-1
		0.2445	1.8	2	-3	0
0.2427	1.1	0.2426	0.7	1	0	2
		0.2401	1.8	3	-1	-1
		0.2400	1.5	2	-3	-1
0.2396	6.2	0.2396	1.8	1	2	-2
		0.2394	0.8	1	-3	1
		0.2232	7.0	1	2	0
0.2230	22.7	0.2230	7.4	3	-1	-3
		0.2225	7.4	2	-3	1

$b, a \approx 90^\circ$, 在由三斜晶胞转换为六方晶胞时, α 仍为 89.753° , 只能出现近似于六方或假六方对称的晶胞。因此, 建水矿的结构以三斜更为合理。表5中列出了假六方晶胞的结构参数。

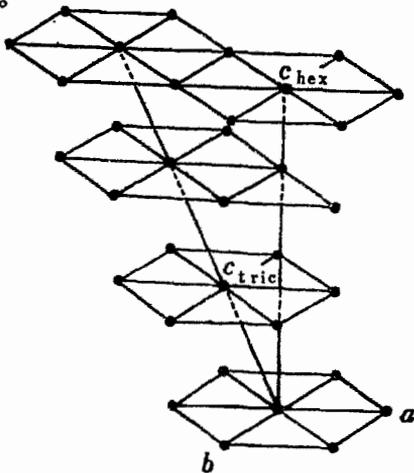


图2 黑锌锰矿三斜转换为六方或三方晶胞图解
(黑点示 Mn^{4+} 层空位)
Fig.2. Transformation diagram showing the transformation of triclinic cell into hexagonal or trigonal cell of chalcophanite.

5 红外光谱及差热热重分析

建水矿的红外光谱(图3)与黑锌锰矿相同, 在 $3399 \sim 3340 \text{cm}^{-1}$ 及 1635cm^{-1} 附近出现 H_2O 的伸缩振动和弯曲振动吸收峰, 700cm^{-1} 以下出现阴离子与氧的振动吸收峰。

建水矿的差热曲线出现若干个吸收峰(图4)。最强的吸热效应在 230°C 和 635°C 。在热重曲线上则出现相对应的阶梯状的失重效应。

在 $135 \sim 445^\circ\text{C}$ 的吸热为失去结晶水, 失重率为 $16.7 - 2.5 = 14.2\%$, 这与化学分析 H_2O^+ 13.37% 相近; 635°C 的吸热与结构解体新的矿物相形成有关。建水矿中 MnO_2 、 MnO 转变为 Mn_2O_3 时需失去 5.34% 的氧, 这与热重曲线上

表4 建水矿与黑锌锰矿红外光谱对比

Table 4. IR spectra of jianshuiite and chalcophaniite

矿物	对应吸收峰 (cm ⁻¹)				
黑锌锰矿 ^[8]	620 弱	530 次强	496 强	474 次强	440 强
建水矿	620 弱	530 次强	498 强	475 次强	442 强

635℃时出现的失重率 21.1 - 16.7 = 4.4% 相近。

6 建水矿与黑锌锰矿主要特征对比

建水矿与黑锌锰矿主要特征对比列于表5，6。

建水矿和黑锌锰矿的X射线粉晶衍射数据相似。建水矿是黑锌锰矿结构中，锌的位置完全被镁和二价锰替代的矿物。随着这种替代矿物的物理性质发生一系列的变化，颜色由蓝色~铁黑色变成棕黑色或棕色，比重由4变成3.50,3.60，晶胞参数及d值略小；在结构上黑锌锰矿的α = 90°，三斜晶胞可以转换为三方晶胞，而建水矿的α = 89.75°，三斜晶胞只能转换为近似三方或假三方晶胞。

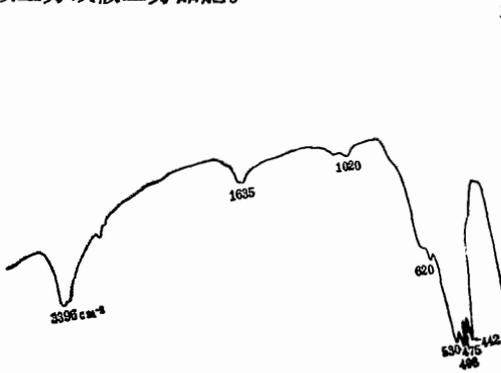


图3 建水矿(L-25)红外光谱图谱
Fig.3. IR spectrum of jianshuiite(L-25).

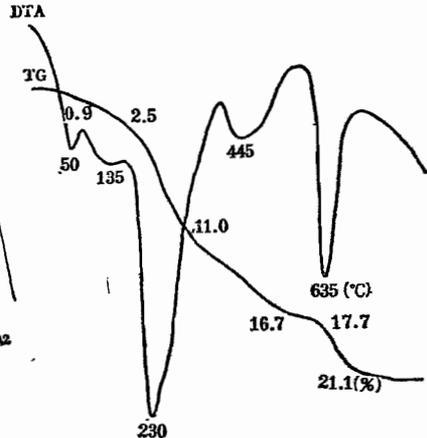


图4 建水矿(L-25)的差热曲线(DTA)与失重曲线(TG)
Fig.4. TG-DTA thermal curves of jianshuiite(L-25).

7 讨论

自Wadsley^[9]报道了化学式为ZnMn₃O₇·3H₂O(其中Mn全为四价)的黑锌锰矿以来，许多研究者发现黑锌锰矿有更复杂的化学成分，与黑锌锰矿同结构异成分的矿物时有发现。1955年Wadsley^[9]研究了含二价锰的黑锌锰矿，化学式为(ZnMn²⁺)_{1+x}(Mn⁴⁺_{2-x}Mn²⁺)O₇·3H₂O其x从0~25。1967年Radtke等^[10]报道了与黑锌锰矿同结构的黑银锰矿，化学式为(Mn²⁺, Ag, Ca)Mn₃O₇·3H₂O并认为黑锌锰矿化学式(R)R'₃O₇·3H₂O中,R可以是Mn²⁺、Ag、Ba、Ca、Mg、K、Pb和Cu,R'为Mn⁴⁺和Fe³⁺，可能有Al和Si。1981年Elias等^[11]报道了含镍不含锌的黑锌锰矿类似物。1979年Potter和Rossman^[12]报道，在美国加利福尼亚州Baja的沉积物中所

表 5 建水矿和黑锌锰矿的主要特征

Table 5. Main characteristics of jianshuiite and chalcophanite

矿 物	黑锌锰矿		建水矿(标本L-25)		建水矿(标本S8-3)	
二价金属离子	Zn主要, Mn量少		Mg:Mn:Ca = 0.49:0.43:0.08		Mg:Mn:Ca = 0.94:0.06:0.00	
MgO(%)			5.54		9.41	
CaO(%)			1.24		0.00	
MnO(%)	6.58		8.40		1.02	
ZnO(%)	21.70				75.65	
MnO ₂ (%)	59.94		70.82		13.92	
H ₂ O ⁺ (%)	11.58		14.00		3.50	
颜色	蓝色—铁黑色		棕黑色		棕色	
密度(g/cm ³)	4		3.60			
晶胞参数	三斜	三方	三斜	假三方		
a(nm)	0.754	0.7541(3)	0.7534(4)	0.753		
b(nm)	0.754		0.7525(6)			
c(nm)	0.822	2.0824(8)	0.8204(8)	2.088		
α(°)	90		89.753(8)	89.75		
β(°)	117.2		117.375(6)	90		
γ(°)	120		120.000(6)	120		

表 6 建水矿与黑锌锰矿X射线粉末衍射数据对比

Table 6. X-ray powder diffraction data for jianshuiite and chalcophanite

黑锌锰矿ASTM		建水矿(L-25)		建水矿(S8-3)	
d(nm)	I/I ₀	d(nm)	I/I ₀	d(nm)	I/I ₀
0.696	100	0.6965	100	0.6964	100
		0.5539	3	0.5545	14
0.408	50	0.4086	8	0.4082	16
				0.4050	15
0.350	60	0.3483	11	0.3471	28
0.277	20	0.2770	3	0.2763	13
0.257	40	0.2557	2	0.2560	14
				0.2546	12
0.246	20	0.2449	7	0.2449	15
0.241	20	0.2396	6	0.2400	14
0.224	50	0.2230	23	0.2230	35
0.213	20			0.2121	11
0.1900	30			0.1920	40
0.1849	10			0.1827	11
0.1795	20			0.1792	13
0.1668	10			0.1660	10
0.1597	40			0.1598	16

含的富锰结核中发现与黑锌锰矿类似的含镁的矿物,其化学式为(Mg_{0.8},Ba_{0.1},Fe_{0.1})(Mn_{3.0}Al_{0.1})O₇·2H₂O,这一类似物与建水矿相似。建水矿是黑锌锰矿族矿物中端元组分为MgMn₃⁺O₇·3H₂O的矿物,其中的Mg可被Mn²⁺和少量Ca置换,Mn²⁺在矿物中的变化可从0.06~0.43。

在表生条件下,黑锌锰矿族矿物可能是一种较常见矿物,但结晶细小分散而难于研究,像建水矿这样可以构成工业矿石尚属罕见。

在建水矿研究中,云南省地质矿产局测试中心张立平参加了野外标本采集和考查。能谱

定量分析、化学湿法分析、红外光谱、差热分析、反射率测定分别由云南地质矿产局测试中心孟醒、郑承华、贺安福、李健民、贾宏完成。本文研究过程中得到中国新矿物和矿物命名委员会主任郭宗山教授以及成都地质学院张汝柏教授的关心和支持, 谨致衷心感谢。

参 考 文 献

- [1] Rietveld, H. M. (1967) Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement, *Acta Crystallogr.*, vol. 22, pp. 151~152.
- [2] Rietveld, H. M. (1969) A profile refinement method for nuclear and magnetic structure, *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 2, pp. 65~71.
- [3] Hill, R. J. and Howard, C. J. (1986) *Australian Atomic Energy Commission (now ANSTO Report No. M112, Lucas Heights Research Laboratories, New South Wales, Australia.*
- [4] Young, R.A. and Wiles, D. B. (1982) Profile shape functions in Rietveld refinements, *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 15, pp. 430~438.
- [5] Wadsley, A. D. (1955) The crystal structure of chalcophanite, $ZnMn_3O_7 \cdot 3H_2O$, *Acta Crystallogr* vol. 8, pp. 165~172.
- [6] Post, J. E. and Appleman, D. E. (1988) Chalcophanite, $ZnMn_3O_7 \cdot 3H_2O$, new crystal structure determination, *Am. Miner.*, vol. 73, pp. 1401~1404.
- [7] Smith, G. S. and Snyder, R. L. (1979) F_N : A criterion for rating powder diffraction patterns and evaluating the reliability of powder-pattern indexing, *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 12, pp. 60~65.
- [8] 彭文世、刘高魁 (1982) 《矿物红外光谱图册》, 北京, 科学出版社。
- [9] Wadsley, A. D. (1950) Synthesis of some hydrated manganese minerals, *Am. Miner.* vol. 35, pp. 488~499.
- [10] Radtke, A. S. et al. (1967) Aurorite, argentian todorokite and hydrous silver-bearing lead manganese oxide, *Econ. Geol.*, vol. 62, pp. 186~206.
- [11] Elias, M. et al. (1981) Geology, mineralogy, and chemistry of lateritic nickel-cobalt deposits near Kalgoorlie, Western Australia, *Econ. Geol.*, vol. 76, pp. 1775~1783.
- [12] Potter, R.M. and Rossman, G.R. (1979) A magnesium analogue of chalcophanite in manganese-rich concretions from Baja California, *Am. Mineral.*, vol. 64, pp. 1227~1229.