

一种硼酸盐的新矿物——袁复礼石

黄作良

王濮

(化学工业部化学矿产地质研究院, 涿州 072754)

(中国地质大学, 北京 100083)

关键词 袁复礼石 硼酸盐 新矿物 辽宁宽甸

摘要 袁复礼石是一种Mg、Fe²⁺、Al和Ti的硼酸盐新矿物, 发现于辽宁省宽甸县砖庙硼矿区。该矿物黑色, 近不透明, 金刚光泽一半金属光泽。反射色亮灰, 内反射深红褐色。非均质性弱, 偏光色红褐。晶体呈细柱状, 0.1×0.2×1mm。晶体化学式为: (Mg_{0.91}Fe_{0.09})_{1.00}(Fe_{0.66}Al_{0.34}Mg_{0.17}Ti_{0.11}Fe_{0.10})_{1.13}(B_{3.02}O_{5.50})O。空间群 *Pnmm*, *a*=9.268(1) Å, *b*=9.351(4) Å, *c*=3.081(2) Å, *V*=266.80(2) Å³, *Z*=4, *D*=3.80g/cm³, *H*=5—6, *VHN*₅₀=843 kg/mm²。{100}解理完全。红外光谱吸收谱带为: 1387, 1213, 1024, 951, 733, 600, 510和408cm⁻¹。穆斯堡尔谱证明, 以三价铁为主, 二价铁较少。Fe³⁺占据M(1)晶位, Fe²⁺占据M(1)和M(2)晶位。袁复礼石为硼钛镁石的富Fe³⁺类似物。

在辽吉内生硼矿矿物学研究过程中, 在辽宁省宽甸县砖庙硼矿区发现了一种新的硼酸盐矿物——袁复礼石 (yuanfuliite)。为缅怀我国著名地质学家袁复礼教授 (1893—1987), 在纪念他诞辰百年之际, 该新矿物以他的名字命名。该矿物及其名称已于1994年4月1日经国际矿物学协会新矿物及矿物命名专业委员会作为94-001号新矿物正式批准。其标本现存放在中国地质博物馆。

1 地质产状

在辽宁宽甸砖庙硼矿床内, 袁复礼石产于早元古代宽甸群上部含硼岩系镁质大理岩所夹的硼矿层中, 主要与透闪石及少量硬石膏、磷灰石共生, 是高角闪岩相区域变质的产物。

2 晶体形态与物理性质

袁复礼石主要呈细小的长柱状晶体, 分布在透闪石晶体内或晶粒之间 (照片1)。柱延长方向平行于*c*轴, 横断面呈菱形, 晶体大小一般为0.1×0.2×1mm。

矿物为黑色, 近不透明, 金刚光泽一半金属光泽; 单偏光下, 极薄的边缘呈半透明, 呈红褐色。有两组解理, {100}完全, {010}不完全。在Leitz ORTHOLUX硬度计上测定的显微硬度 (*VHN*₅₀) 为724.4—962.0kg/mm², 平均为843.0kg/mm²; 摩氏硬度 (*H*) 5—6。计算密度 *D*=3.80g/cm³。弱磁性。反射色亮灰 (或灰白), 内反射红褐, 弱非均质性, 偏光色红褐。实测反射率值见表1。

本文于1994年6月2日收到, 7月4日改回。

表 1 袁复礼石的反射率值
Table 1 Reflectance values of yuanfuliite

R_{max}	$\lambda(\text{nm})$	R_{max}	$\lambda(\text{nm})$
—	400	9.40	560
1.2	420	9.38	580
7.70	440	9.29	589
9.77	460	9.27	600
9.99	470	9.22	620
10.11	480	8.98	640
10.12	500	8.79	650
10.03	520	8.79	660
9.66	540	5.33	680
—	546	1.33	700

测试条件：使用MPV-3型显微光度计在空气中测定，电流 $782 \times 10^{-2} \text{mA}$ ，电压 355.6V，光源 钨钨灯，标准 SiO_2 。
测试者：中国地质大学 孙庆云

3 化学成分

由于该矿物细小，数量很少，只能进行电子探针成分分析和 B_2O_3 的湿法化学分析，其分析结果见表 2。为了对比，将硼钛镁石的化学分析^(1,2)也列入表内。用电子探针分析了 4 个

表 2 袁复礼石与硼钛镁石的化学成分 (wt%) 对比

Table 2 Compositional comparison between yuanfuliite and warwickite (wt%)

	袁 复 礼 石					硼 钛 镁 石 ^(1,2)		
	1	2	3	4	平均	美国	美国	朝鲜
Na_2O	0.73	0.56	0.80	0.72	0.70			
K_2O	0.04	0.03	0.00	0.05	0.03			
MgO	27.33	27.87	28.19	27.46	27.71	36.80	35.71	34.25
CaO	0.01	0.03	0.03	0.07	0.035			
MnO_2	0.47	0.38	0.08	0.008	0.025			
FeO	37.07	36.08	35.45	38.69	36.87	7.02	9.15	15.97
Fe_2O_3								
Al_2O_3	6.13	6.15	6.12	6.66	6.02	2.21	2.91	5.94
Cr_2O_3	0.11	0.00	0.07	0.00	0.04			
SiO_2	0.01	0.16	0.00	0.12	0.07	1.00	1.39	
P_2O_5	0.14	0.46	0.00	0.00	0.15			
NiO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00			
TiO_2	6.15	6.15	6.15	4.62	5.76	23.82	24.86	23.26
CoO	0.01	0.00	0.00	0.15	0.04			
B_2O_3					20.41*	27.81	21.39	21.521
Σ					97.83	98.66	100.07	100.941

1, 2, 3, 4 是不同颗粒袁复礼石的电子探针分析结果；分析者：中国地质大学 毕先梅；使用仪器：JXA-733 型电子探针及 Link-880 II 能谱仪；实验条件：加速电压 15 kV，工作电流 $0.2 \times 10^{-7} \text{A}$ ，计数时间 100s

* B_2O_3 为湿法化学分析；分析者：中国地质大学 龙 梅

不同颗粒。从分析结果看,除 Na_2O 、 K_2O 、 CaO 、 SiO_2 和 P_2O_5 作为杂质,且不参与化学式计算外,袁复礼石的主要成分Fe、Ti、Mg、Al等数量变化范围较大,标准偏差也较大,恰为其类质同象替代的反映。另外,从袁复礼石与硼钛镁石的化学成分对比看,袁复礼石除了镁低于后者、铝高于后者以外,明显富铁贫钛,而后者则富钛贫铁,这正是两者最突出的差别。

4 X射线衍射分析

在X射线衍射仪上对袁复礼石进行了X射线粉晶衍射分析(表3)。由表3可见,袁复

表3 袁复礼石的X射线衍射分析数据

Table 3 X-ray diffraction data of yuanfuliite

袁复礼石 ^①				硼钛镁石 ^②		
<i>hkl</i>	<i>l</i>	<i>d</i> _{实测}	<i>d</i> _{计算}	<i>hkl</i>	<i>l</i>	<i>d</i> _{实测}
110	23	6.569	6.579	110	40	6.68
				200	10	4.60
120	33	4.173	4.173	120	40	4.25
130	33	2.957	2.954	130	40	2.99
				011	20	2.86
320	100	2.570	2.576	320,230	100	2.58
				201	10	2.50
121	16	2.481	2.479	121	10	2.45
				400	10	2.31
330	6	2.210	2.193	330	10	2.19
240	20	2.088	2.087	311	40	2.10
				420	10	2.02
231	16	1.978	1.980	231	30	1.98
401	8	1.850	1.851	150	20	1.85
				141	20	1.82
411	6	1.815	1.816	411	20	1.79
331	17	1.788	1.787	331	10	1.77
				440	10	1.66
350	11	1.603	1.599			
431	18	1.591	1.591	051,351	50	1.60
511	19	1.550	1.547	511,160	40	1.55
112	14	1.500	1.600	502	50	1.50
351	5	1.421	1.420	022	20	1.43
161	6	1.375	1.375	360	20	1.40
261	7	1.329	1.332	161	30	1.38
				550	10	1.32
270	5	1.283	1.283			
				640	20	1.29
				361	30	1.27

① 分析者:中国地质大学 张建洪;使用仪器:DMAX-RC型X射线衍射仪;实验条件:CuK α ,管电压50kV,管电流80mA,扫描速度8°/分钟

② 据JCPDS卡片12-171

礼石的衍射数据与硼钛镁石的衍射数据十分相似。利用RASA-II S型四圆单晶衍射仪($\text{MoK}\alpha$)对单晶的测定结果为:斜方晶系,空间群 $Pnam$, $a=9.186(1)\text{\AA}$, $b=9.357(3)\text{\AA}$, $c=3.094(1)\text{\AA}$, $V=265.766\text{\AA}^3$, $Z=4$ 。表明袁复礼石的晶体结构与硼钛镁石基本相同。以上述 a , b , c 值做为初始值,利用CD/9214程序对X射线粉晶衍射数据进行指标化,计算得袁复礼石的晶胞参数为: $a=9.258(6)\text{\AA}$, $b=9.351(4)\text{\AA}$, $c=3.081(2)\text{\AA}$, $V=266.80(2)\text{\AA}^3$ 。

5 红外光谱

对袁复礼石进行了红外光谱分析。袁复礼石的红外光谱振动频率为1387, 1210, 1024, 951, 733, 600, 510和408 cm^{-1} (图1)。谱图表明,它是以 BO_3^{2-} 阴离子基团为特征的硼酸盐矿物。1387和1210 cm^{-1} 谱带为 BO_3^{2-} 的非对称伸缩振动(ν_3), 1024和951 cm^{-1} 谱带为 BO_3^{2-} 的对称伸缩振动(ν_1), 733 cm^{-1} 谱带为 BO_3^{2-} 的面外弯曲振动(ν_2), 600 cm^{-1} 谱带为 BO_3^{2-} 的面内弯曲振动(ν_4)。510和408 cm^{-1} 谱带为阳离子与氧间的振动。

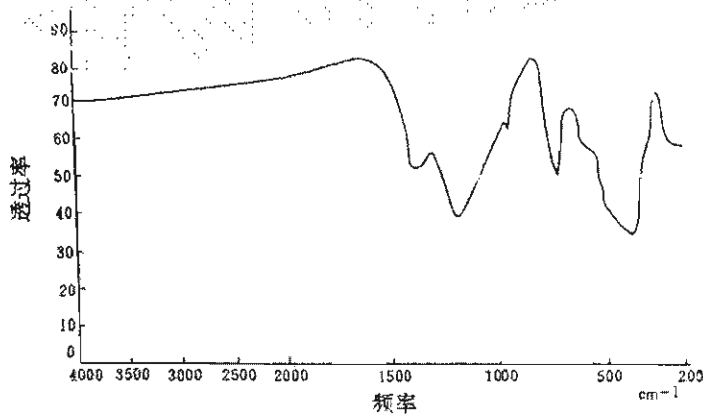


图1 袁复礼石的红外光谱图

Fig. 1 Infrared spectrum of yuanfuliite

测试者: 化工部化学矿产地质研究院 黄作良; 使用仪器: PE-783型红外光谱仪;
实验条件: KBr压片, 狭缝程序3, 扫描时间6分钟, 噪音1

6 穆斯堡尔谱

对袁复礼石进行了穆斯堡尔谱分析。袁复礼石的穆斯堡尔谱(图2)及谱参数(表4)清晰表明,其化学组成中,铁存在两种价态,以三价铁(Fe^{3+})为主,二价铁(Fe^{2+})次之, $\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+}=76.2:23.7$ 。

7 关于袁复礼石阳离子占位与晶体化学问题

袁复礼石与硼钛镁石属等结构。硼钛镁石的晶体结构是Takeuchi, Watanabe和Ito^[3]于

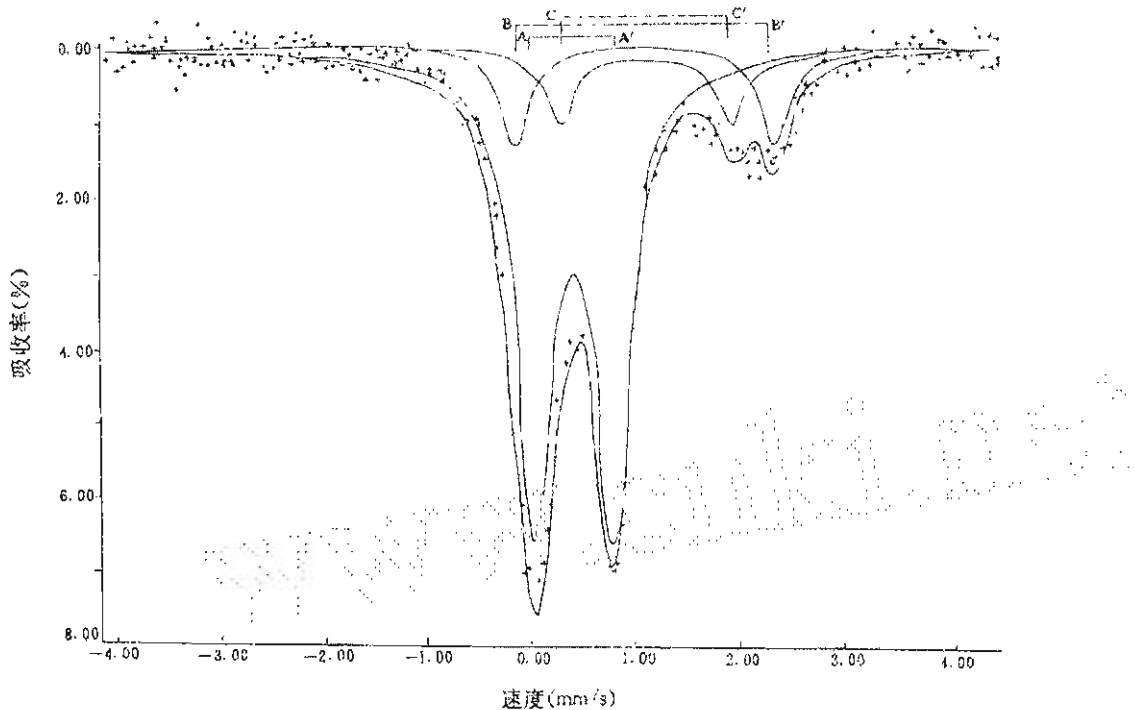


图 2 袁复礼石的穆斯堡尔谱图
Fig. 2 Mössbauer spectrum of yuanfuliite

表 4 袁复礼石的穆斯堡尔谱参数
Table 4 Mössbauer parameters of yuanfuliite

$I \cdot S$	$Q \cdot S$	$\Gamma_{1/2}$	$A\%$	四极双峰	指 派
0.3957	0.7418	0.208	76.2	AA'	$Fe^{2+}[M(1)]$
1.0895	2.4611	0.157	12.2	BB'	$Fe^{2+}[M(2)]$
1.1137	1.6024	0.183	11.5	CC'	$Fe^{2+}[M(1)]$

$I \cdot S$ —中心位移; $Q \cdot S$ —四极分裂; $\Gamma_{1/2}$ —线宽; A —面积百分数。测试者: 中国地质大学(北京)李 锐; 使用仪器: FH-1918 型穆斯堡尔谱仪; 实验条件: 室温, ^{57}Co 放射源(Pd基体), 强度 3 毫居里, 记录道数 512

1950年首次测定的。他们指出, 在其晶体结构中存在 M(1)和M(2)两种配位八面体位置, 阳离子Mg和 Ti^{4+} 在其中的占位, 由于没有足够的实验资料, 而采取了无序的平均分布, 表示为 $(Mg, Ti)_I$ 和 $(Mg, Ti)_II$ 。1974年, Moore和 Araki^[4]对硼钛镁石晶体结构进行了精测, 提出主要阳离子的择优分布: $M(1) = Mg_{0.62}Ti_{0.38}$, $M(2) = Mg_{0.76}Ti_{0.04}$, 并将硼钛镁石理想化学式写为 $Mg(Mg_{0.5}Ti_{0.5})O[BO_3]$ 。同时, 他们根据散射密度及平均原子间距提出: $M(1) = Mg_{0.5}^{2+}Al_{0.5}^{3+}Ti_{0.5}^{4+}Fe_{0.5}^{3+}$, $M(2) = Mg_{0.5}^{2+}Al_{0.5}^{3+}Fe_{0.5}^{3+}$, 并指出 Fe^{3+} 的正确分布还期待于穆斯堡尔谱研究。

袁复礼石作为一个新矿物种, 它与硼钛镁石的主要不同是其组成中富铁, 而不是富钛。

其阳离子占位问题突出地集中于铁的占位。根据袁复礼石的穆斯堡尔谱参数(表 4),初步提出袁复礼石的阳离子占位为: $M(1) = Fe_{0.55}^{2+}Al_{0.55}^{3+}Mg_{0.17}^{2+}Ti_{0.11}^{4+}Fe_{0.55}^{3+}$, $M(2) = Mg_{0.51}^{2+}Fe_{0.49}^{2+}$ 。这与上述作者的见解及 Ven Katakrisman 和 Buerger (1972) 关于 $M(1) = Me^{3+}$, $M(2) = Me^{2+}$ 的认识是一致的。由于离子占位问题的复杂性,袁复礼石的阳离子占位还有待于晶体结构的精测予以印证。

为了对比,现将袁复礼石、硼钛镁石以及合成镁铁硼酸盐的化学式、晶胞参数、空间群、单位晶胞分子数(Z)列于表 5。由表 5 可确切地看出,袁复礼石与合成镁铁硼酸盐非常接近或近似,而与硼钛镁石却有较大不同,主要是硼钛镁石富钛,而袁复礼石富铁。因此,袁复礼石不仅是一种天然镁铁硼酸盐新矿物,而且是一种硼钛镁石富 Fe^{3+} 类似物。

表 5 袁复礼石、合成镁铁硼酸盐和硼钛镁石的化学组成和结构参数对比
Table 5 Comparison of chemical composition and structural parameters between yuanfuleiite, synthetic Mg-Fe-borate and warwickite

	袁复礼石	合成镁铁硼酸盐 ⁽¹⁾	硼钛镁石 ⁽²⁾	袁复礼石 ⁽³⁾
实验式	$Mg_{1.06}Fe^{2+}_{0.56}Fe^{3+}_{0.54}Al_{0.55}Ti_{0.11}(BO_3)_{0.99}O$	$Fe_2O_3 \cdot Fe_2O_3 \cdot 2MgO$	—	$Mg_{1.53}Al_{0.51}Fe^{2+}_{0.49}Ti_{0.11}(BO_3)O$
晶体化学式	$(Mg_{1.06}Fe^{2+}_{0.56}Fe^{3+}_{0.54}Al_{0.55}Ti_{0.11}Fe^{2+}_{0.10}Mg_{0.17})_{1.12}(BO_{3.09})O$	$2MgFe^{3+}(BO_3)O$	$(Mg,Ti)_2(Mg,Ti)_2 \cdot H_2O_3$	$(Mg_{1.53}Al_{0.51}Fe^{2+}_{0.49}Ti_{0.11}Fe^{3+}_{0.51})(BO_3)O$
简化式	$(Mg,Fe^{2+})(Fe^{3+},Al^{3+},Mg,Ti^{4+},Fe^{2+})(BO_3)O$	$2MgFe^{3+}(BO_3)O$	$Mg_2TiB_2O_5$	$Mg(Mg_{1.5}Ti_{0.5})(BO_3)O$
a (Å)	9.258(6)	9.258	9.20	9.197(7)
b (Å)	9.351(4)	9.427	9.45	9.358(9)
c (Å)	3.081(2)	3.104	3.01	3.085(2)
V (Å ³)	266.8(2)	270.9	261.7	265.5
空间群	$Pnam$	$Pnam$	$Pnam$	$Pnam$
Z	4	2	2	4

在袁复礼石的研究过程中,中国地质大学 X 光实验室的马喆生、张建洪教授分别进行了晶体结构测定和 X 射线粉晶衍射分析,电子探针分析室的毕先梅以及穆斯堡尔谱实验室的李锐等同志给予了大力协助,在此深表感谢。

参 考 文 献

- 1 王 焱等,系统矿物学(下册),北京:地质出版社,1987,18—19.
- 2 Bradley W M. On the analysis and chemical composition of the mineral warwickite. Am. J. Sci., 1909, 27: 179—181.
- 3 Tackéuchi Y, Watanabe T and Ito T. The Crystal structure of warwickite, ludwigite and pinakioite. Acta Crystallogr. 1950, 3: 93—107.
- 4 Moore P B and Araki T. Pinakioite, $Mg_2Mn^{2+}O_2[BO_3]_2$ Warwickite, $Mg(Mg, Ti, Fe)(BO_3)$ Wightmanite,

$Mg_5(O)(OH)_5(BO_3) \cdot nH_2O$; crystal chemistry of complex 3\AA wallpaper structures. *Am. Mineral.*, 1974, 59, 985—1004.

5 Bertaut E F. Structures des boroferrites. *Acta Crystallogr.*, 1950, 3, 473—474.

Yuanfuliite—A New Borate Mineral

Huang Zouliang

(Geological Institute of Chemical Minerals, Ministry of Chemical Industry,
Zhuzhou 072754)

Wang Pu

(China University of Geosciences, Beijing 100083)

Key words: Yuanfuliite; borate; new minerals; Liaoning

Abstract

Yuanfuliite, a new mineral named after Prof. Yuan Fuli (1893—1987), was discovered in the Zhuanmiao boron deposit, Kuandian County, Liaoning Province. It is a borate mineral rich in such components as Mg, Fe^{3+} , Al^{3+} and Ti^{4+} . The mineral is black and has brownish black streak. It is nearly opaque with adamantine to submetallic luster. Reflection color light grey. Internal reflection dark reddish brown. Anisotropism weak. Pleochroism dark red to dark brown. Tiny prismatic crystals about $0.1 \times 0.2 \times 1\text{mm}$. Its crystallochemical formula is $(Mg_{0.91}Fe_{0.09}^{2+})_{1.00}(Fe_{0.56}^{3+}Al_{0.15}^{3+}Mg_{0.17}Ti_{0.11}^{4+}Fe_{0.76}^{2+})_{1.13}(B_{0.32}O_{3.00})O$. Space group *Pnam*; $a=9.258(6)\text{\AA}$, $b=9.351(4)\text{\AA}$, $c=3.081(2)\text{\AA}$, $V=266.8(2)\text{\AA}^3$, $Z=4$, $D=3.80\text{g/cm}^3$, $H=5-6$, $VHN_{50}=843\text{kg/mm}^2$. Cleavage {100} perfect. Infrared absorption bands: 1387, 1201, 1024, 951, 733, 600, 510 and 408cm^{-1} . Mössbauer studies show that Fe^{3+} has occupied the M(1), and Fe^{2+} the M(1) and M(2) respectively. Yuanfuliite is the Fe^{3+} -dominant analogue of warwickite.