

# 我国首次发现的磷铝铁钡石的研究

杨岳清 倪云祥 郭永泉  
(中国地质科学院矿床地质研究所)

张亚萍 刘加斌  
(福建省地矿局中心实验室)

磷铝铁钡石<sup>1)</sup>最早发现于1974年<sup>[1]</sup>,并以发现者名字(Alan Kulan)命名为Kulanite,其产地是加拿大育空地区东北部。该区出露地层主要是上白垩统的页岩和富铁岩石(菱铁矿建造),两类岩石呈互层产出,磷铝铁钡石仅出现在菱铁矿建造的局部裂隙中。根据J. A. 曼达里诺和B. D. 斯特曼(1976)<sup>[1]</sup>的研究,磷铝铁钡石是从富磷酸盐的菱铁矿层中派生出来的,其形成温度较低。区内磷酸盐矿物发育,含量颇少的磷铝铁钡石主要和石英、菱铁矿、磷灰石共生。

1981年,D. 仑登和D. M. 巴尔特<sup>[2]</sup>在研究了美国亚利桑那州怀特皮卡乔地区的富锂花岗伟晶岩后,也发现了磷铝铁钡石,但由于该矿物稀少,他们除了在镜下和加拿大的磷铝铁钡石进行比较作了定性鉴定外,未能深入进行较详细的物、化性质的定量研究工作。

1983年,笔者在福建南平地区工作时,在该区的溪源头花岗伟晶岩中,首次发现了我国的磷铝铁钡石。根据对国内外大量文献查阅表明,我国福建溪源头则是世界上磷铝铁钡石的第三个已知产地,其产状有点类似于美国怀特皮卡乔的磷铝铁钡石的产状,但分布范围及数量则大于前两个已知产地,而且形态特征及产状也较复杂,因此,福建溪源头伟晶岩遂为详细研究该矿物提供了良好的条件。迄今,笔者不仅获得了该矿物世界上最完整的化学分析数据,而且在X光结构分析方面也较前人大大前进了一步。此外,在红外光谱,差热研究方面也获得了完善的资料。

## 一、产状及矿物共生组合

我国磷铝铁钡石产于福建溪源头白云母—钠长石—锂辉石型伟晶岩脉中,该类脉体规模较大,分异良好,其内部可分出八个成带状分布的矿物组合,磷铝铁钡石主要产于脉体中部的石英—磷锂铝石带中,有时也出现于邻近的石英—钠长石—磷锂辉石(锂辉石的绢云母假象集合体)带中。

磷铝铁钡石有两种具体产状:其一,在早期块状磷锂铝石中呈黄绿色的集合体,以浸染状和不规则状交代主矿物(照片1);第二,呈细脉沿磷锂铝石的裂隙分布。这表明该矿物是

1) 磷铝铁钡石在我国最初根据英语谐音称为库兰石,后来又改称羟磷钡铁石,现根据我国新矿物及矿物命名委员会审定的“英汉矿物种名称”一书改用此名。

磷锂铝石形成后的蚀变产物。与其伴生的矿物有光彩石(照片2),磷铁锂矿,天蓝石,磷铝锶石,柱磷锶锂矿,磷灰石等磷酸盐矿物。有时也见磷铝铁钡石交代光彩石。

## 二、物理性质及光学性质

福建溪源头的磷铝铁钡石基本呈不规则的粒状集合体形式出现,所见较好晶形主要呈不完整的板状体(部分似片状体),其板面 $\parallel \{101\}$ 。相对来说,在伟晶岩的磷锂铝石和石英组合的裂隙中发育的磷铝铁钡石晶形较好一些。单晶粒径最大可达5毫米,一般为0.3—1毫米。颜色随产状不同有较明显的差异,在磷锂铝石中呈粒状集合体或细网脉状分布者呈黄绿色或浅蓝绿色,而在磷锂铝石裂隙中分布者则呈墨绿色。但不论何种颜色的磷铝铁钡石基本均呈玻璃光泽,黄绿色者有时也带油脂光泽。条痕呈略带浅绿的白色。贝壳状断口。在双目镜下,墨绿色的透明度较好,黄绿色者稍差一些。硬度:  $Hv_{100} = 810.3 \text{ kg/mm}^2$ , 相当于摩氏硬度6.2。在万分之一天平上,于四氯化碳液体中对30—50毫克纯矿物测得比重,黄绿色者为3.99,墨绿色者为3.97,后者的理论计算比重为4.01(根据  $D_{\text{计算比重}} = \frac{Z \cdot M \cdot 1.66}{V}$ )。弱—中等电磁性。有两组解理(照片3),较发育者为 $\{010\}$ ,次为 $\{100\}$ 。在紫外灯下不发萤光。

单偏光镜下具弱多色性,其中以墨绿色者稍强,正突起高,二轴晶正光性,  $2V = 34^\circ$ (实测)。折光率  $N_g = 1.722$ , 带黄褐色的绿色,  $N_m = 1.705$ , 蓝绿色,  $N_p = 1.701$ , 浅黄绿色,吸收性公式为  $N_g > N_m > N_p$ 。正交偏光镜下干涉色达二级蓝—绿。光性方位:  $N_m = b$ ,  $C \wedge N_g = 11^\circ$ , 色散较强,  $r > v$ 。

## 三、X光分析

本次研究既进行了X光粉晶衍射工作,也作了单晶测定。

粉晶衍射工作主要是在Philips Pw1700自动粉末衍射仪上完成的,粉末衍射数据见表1,其数据经外标法标定,以石英为标样。为便于对比,表中也列出了JCPDS卡片中的加拿大磷铝铁钡石等矿物数据。从表看出,福建溪源头和加拿大育空地区的磷铝铁钡石的d值、指标化的hkl几乎是完全一致的,特别是低角度处更是如此。尽管相应的I值并不完全相同,但基本是类同的。例如,d值3.096(溪源头)或3.108(育空),hkl为(031)的面网反射强度最大,此外,二者hkl为(100), $(\bar{1}31)$ , (211), (320),  $(\bar{2}31)$ 的面网其反射强度也均较大,这反映了它们晶体结构的一致性。但它们之间也存在着微小差异,例如在溪源头的磷铝铁钡石中不存在d值为4.175(111), 2.869(140), 2.513(321)等面网。

磷铝铁钡石和富镁的类似物—磷铝镁钡石的X光衍射特征基本一致,但是和富锰的类似物——磷铝锰钡石则稍有差别,相似的面网所产生的衍射强度差距较大,例如在磷铝锰钡石中,d值为2.01时,所产生的反射强度最大,而且分裂成(060)和 $(\bar{2}31)$ 两部分。此外,(221)面网(d值为2.681)在磷铝铁钡石中是不存在的,而在磷铝锰钡石中不存在(020), (230),  $(\bar{2}31)$ 等面网。这说明同一类矿物中,由于成分的不同,其晶体中的点阵也有一定差异。

溪源头磷铝铁钡石的晶系及空间群是在CAD-4四圆衍射仪上对单晶测定后确定的。根据晶体的对称性表明,该矿物中的确存在一个二次螺旋轴或者还有一个垂直该轴的镜面对称面,因此空间群的符号是  $P2_1$  或  $P2_1/m$ 。前人<sup>(1)</sup>对他们所研究的磷铝铁钡石经过X射线单晶

表 1. 磷铝铁钽石的X射线粉晶数据  
Table 1. X-ray powder data for kulanite

福建溪源头							加拿大育空				美国巴勒莫		
磷 铝 铁 钽 石							磷 铝 铁 钽 石				磷 铝 钼 钽 石		
序号	2θ (实测)	d (实测)	2θ (计算)	d (计算)	I/I <sub>0</sub>	hkl	d (实测)	d (计算)	I/I <sub>0</sub>	hkl	d	I/I <sub>0</sub>	hkl
1	9.965	8.8689	9.959	8.8742	25	100	8.84	8.88	60	100	8.81	7	100
2	14.660	6.0374	14.654	6.0397	4	020	6.05	6.06	5	020			
3	17.760	4.9900	17.749	4.9930	15	120	5.01	5.01	40	120	4.97	4	120
4	19.220	4.6141	19.205	4.6178	10	$\bar{1}01$	4.62	4.63	30	$\bar{1}01$	4.59	2	$\bar{1}01$
5	19.740	4.4937	19.736	4.4945	15	011	4.51	4.51	50	011	4.47	4	011
6							4.322	4.322	5	$\bar{1}11$			
7	21.310	4.1660		4.1650	10	210	4.175	4.171	5	210	4.124	1	210
8	24.885	3.5751	24.879	3.5758	25	220	3.583	3.583	50	220	3.564	2	220
9	25.695	3.4642	25.705	3.4629	10	$\bar{2}11$	3.475	3.476	20	$\bar{2}11$	3.447	1	$\bar{2}11$
10	26.880	3.3141	26.905	3.3111	8	121	3.324	3.321	5	121	3.295	1	121
11	28.810	3.0963	28.813	3.096	100	031	3.108	3.107	100	$\bar{2}21$	3.090	2	031
								3.105		031			$\bar{2}21$
12	29.395	3.0360	29.407	3.0348	40	$\bar{1}31$	3.044	3.043	70	$\bar{1}31$	3.024	3	$\bar{1}31$
13	29.930	2.9829	29.942	2.9818	18	230	2.988	2.989	20	230			
14	30.580	2.9210	30.579	3.9211	50	211	2.927	2.928	80	211	2.910	4	211
15	31.110	2.8724	31.102	2.8732	50	310	2.883	2.877	30	310	2.852	2	310
16							2.868	2.868	20	140			
17	31.640	2.8255	31.669	2.8230	22	131	2.829	2.831	40	131	2.811	2	131
18	33.250	2.6923	33.282	2.6898	71	$\bar{2}31$	2.698	2.695	50	$\bar{2}31$			
19							2.690	2.690	60	$\bar{3}11$			
20											2.681	7	221
21	33.715	2.6562	33.711	2.6566	65	320	2.659	2.661	70	320	2.643	3	320
22							2.531	2.534	5	$\bar{1}41$	2.514	1	311
23							2.515	2.511	5	321	2.495	2	141
24							2.503	2.503	1	240			321
25	36.600	2.4532	36.626	2.4515	17	$\bar{1}02$	2.458	2.457	30	$\bar{1}02$	2.444	2	$\bar{1}02$
26	37.095	2.4216	37.102	2.4211	18	002	2.428	2.428	40	002	2.413	1	002
27							2.409	2.408	5	141			
								2.408		$\bar{1}12$			
28							2.389	2.388	10	330	2.377	1	330
29							2.271	2.272	15	$\bar{2}12$	2.261	2	$\bar{2}12$
30	40.600	2.2202	40.632	2.2185	5	004							
31							2.186	2.185	15	410	2.177	2	410
32	42.150	2.1421	42.181	2.1406	35	$\bar{1}51$	2.146	2.146	30	$\bar{1}51$	2.137	3	$\bar{1}51$
33	43.085	2.0978	43.168	2.0939	11	$\bar{1}32$	2.100	2.100	10	$\bar{1}32$			
34	44.260	2.0448	44.285	2.0437	20	$\bar{4}21$	2.045	2.046	5	$\bar{4}21$			
35							2.040	2.040	10	$\bar{3}41$	2.039	2	$\bar{3}12$
								2.040		$\bar{3}12$			
36	44.970	2.0141	44.991	2.0132	31	060	2.020	2.020	30	060	2.01	10	060

续表

福建溪源头							加拿大育空				美国巴勒莫		
磷铝铁钽石							磷铝铁钽石				磷铝锰钽石		
序号	2θ (实测)	d (实测)	2θ (计算)	d (计算)	I/I <sub>0</sub>	hkl	d (实测)	d (计算)	I/I <sub>0</sub>	hkl	d	I/I <sub>0</sub>	hkl
37							2.007		2				
38	45.735	1.9822	45.800	1.9795	4	202	1.982		2				
39	46.410	1.9549	46.403	1.9552	20	$\bar{3}22$	1.956		15		1.956	2	132
40							1.912		1				
41	48.280	1.8835	48.345	1.8811	7	222	1.883		7		1.880	2	222
42							1.788		5		1.786	1	$\bar{4}02$
43	51.430	1.7753	51.444	1.7748	10	500	1.776		2				
44	51.465	1.7741	51.478	1.7737	8	$\bar{5}01$	1.765		1				
45	52.000	1.7571	52.037	1.7560	12	510	1.758		1				
46											1.733	1	510
47											1.702	1	$\bar{3}42$
48	54.500	1.6823	54.524	1.6816	9	351	1.684		5		1.681	1	351
49	56.545	1.6262	56.559	1.6259	15	$\bar{3}61$	1.629		15				
50	57.415	1.6036	57.449	1.6028	15	441	1.604		7		1.600	2	441
51	58.435	1.5780	58.498	1.5765	7	501	1.578		10		1.578	2	501
52	59.235	1.5586	59.292	1.5573	20	$\bar{2}71$	1.553		1		1.556	3	$\bar{1}62$
53							1.529		15		1.528	3	$\bar{5}14$
54	61.305	1.5109	61.347	1.5099	1	080	1.522		2				
55	61.83	1.4993	61.859	1.4987	37	$\bar{3}42$	1.501		40		1.495	5	$\left\{ \begin{array}{l} 033 \\ \bar{6}01 \end{array} \right.$
56	62.165	1.4920	62.185	1.4916	45	$\bar{3}23$	1.495		30				
							1.468		25				

测试条件:  $\text{CuK}\alpha$ , 电压 50kV, 电流 40mA, 单色器滤波。

衍射分析, 认为晶胞参数非常类似于磷铝锰钽石 (空间群为  $P2_1/m$ ), 但是通过光性研究后认为它应该是三斜晶系 (假单斜), 因而把空间群定为  $P\bar{1}$ 。笔者认为用 X 光对晶体内部构造对称要素组合的研究是确定矿物晶系及空间群的最重要依据, 因此, 笔者根据这方面的研究工作, 确定磷铝铁钽石属单斜晶系 (至少对于我国溪源头的该矿物是如此)。它和磷铝锰钽石应属同一类质同象系列。

磷铝铁钽石及同类矿物的晶胞参数见表 2。从表 2 看出, 我国溪源头的磷铝铁钽石和加拿大的该矿物及磷铝锰钽石, 磷铝锰钽石在晶胞参数上是十分相似的, 其轴长的差异基本在误差范围以内, 因此也更进一步说明了它们同属一个类质同象系列。

#### 四、化学成分

用于化学成分测定的我国磷铝铁钽石样品是在双目镜下对小于 0.15mm 的颗粒挑选单矿物所获得的。表 3 中 1、2、3 栏是我国磷铝铁钽石的湿法化学分析和电子探针分析结果, 为便于对比, 也列出了加拿大的该矿物和其它地区的类似矿物化学成分。

由于磷铝铁钽石和其它类似矿物在自然界产出甚少, 所以前人所获得的化学成分大多不

表 2. 磷铝铁钡石和类似矿物晶胞参数比较

Table 2. Comparison of unit cell data for kulanite and analogues

矿 物	溪源头磷铝铁钡石*		加拿大育空磷铝铁钡石	加拿大育空磷铝镁钡石	卢旺达布兰加磷铝钡钡石
晶 系	单 斜		三 斜 (?)	三 斜 (?)	单 斜
空间群	P <sub>2</sub> <sub>1</sub> /m 或 P <sub>2</sub> <sub>1</sub>		P $\bar{1}$	P $\bar{1}$ 或 P <sub>1</sub>	P <sub>2</sub> <sub>1</sub> 或 P <sub>2</sub> <sub>1</sub> m
a <sub>0</sub> (Å)	9.024 (1)	9.027	9.023	8.999	9.103 ± 0.003
b <sub>0</sub> (Å)	12.079 (4)	12.087	12.119	12.069	12.204 ± 0.004
c <sub>0</sub> (Å)	4.924 (1)	4.928	4.936	4.921	4.959 ± 0.002
α	90°	90°	90°	~90°	90°
β	100.462°	100.43°	100.23°	100.31°	100.28° ± 1'
γ	90°	90°	90°	~90°	90°
Z	2	2	2	2	2
a : b : c	0.747:1:0.408	0.747:1:0.408	0.745:1:0.407	0.746:1:0.408	0.746:1:0.408
V (Å <sup>3</sup> )	527.76	528.8	531.44	525.49	524 ± 2
资料来源	本次研究工作		J.A.曼达里诺 <sup>(1)</sup>	J.A.曼达里诺 <sup>(3)</sup>	O.V.诺尔林 <sup>(4)</sup>

\* X光衍射数据及晶胞参数计算者为中国地质科学院矿床地质研究所王立本。

表 3. 磷铝铁钡石及类似矿物的化学成分

Table 3. Chemical analyses of kulanite and analogues

产地及 化 学 物 质 成 分	1	2	3	4	5	6
	福 建 溪 源 头		加 拿 大 育 空		卢 旺 达	
	墨绿色磷铝铁钡石	黄绿色磷铝铁钡石	磷铝铁钡石	磷铝镁钡石	磷铝钡钡石	
Na <sub>2</sub> O	0.12	0.02		0.02		
K <sub>2</sub> O	0.08	0.14				
CaO	0.67	0.46	0.1	0.77	0.55	
MgO	1.78	0.80	0.69	3.08	5.81	
MnO	6.1	8.34	6.09	6.32	0.30	15.84
BaO	25.40	24.02	25.68	23.66	24.42	23.35
FeO	11.03	10.40	12.25	10.50	12.55	5.54
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.36	1.20		2.14		3.74
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.37	17.37	15.34	14.30	17.04	13.33
SiO <sub>2</sub>	1.23	0.84	0.17	0.19		
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	32.65	32.13	33.76	33.28	36.66	33.74
Cl <sup>-</sup>	0.005	0.012				0.3*
F <sup>-</sup>	0.042	0.14				
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	4.23	4.37		3.83	3.90	4.81
合计	100.05	100.19		98.09	101.23	99.65

注: 1、2 栏的成分由福建省地矿局中心实验室测定。

3 栏成分由中国地质科学院矿床地质研究所用 JCA-733 电子探针测定。

4 栏为加拿大的作者<sup>(1)</sup>(1976)用差热分析后的残留物所做的湿法化学分析结果。

5 栏为加拿大作者<sup>(3)</sup>(1977)探针分析结果, H<sub>2</sub>O<sup>+</sup>由差热分析测定。

6 栏根据 O.V.诺尔林<sup>(4)</sup>(1975)的资料, 有 \* 号者为不溶解物成分。

甚完全。世界上第一个磷铝铁钒石<sup>[1]</sup>的化学成分是用进行完DTA—TGA实验工作后的残渣测定的,因而人为地做了一些换算工作。美国的磷铝铁钒石至今未报道过化学成分,所以我国溪源头的磷铝铁钒石的化学成分数据是世界上较为完全和系统的。

从表3看出,溪源头两种磷铝铁钒石的化学成分是十分相近的,但相对来说,黄绿色者 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnO}$ 含量较高,而墨绿色者 $\text{MgO}$ 、 $\text{FeO}$ 含量较高,这对于造成它们颜色的差异可能具有重要影响。和加拿大的磷铝铁钒石相比,其总体成分也是很相近的,共同点是 $\text{FeO}$ 的含量较高, $\text{FeO} \gg \text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO} > \text{MgO}$ ,  $\text{FeO} > \text{MnO}$ 。不同点是加拿大的 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 含量相对高一些,而 $\text{BaO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的含量较低。

磷铝镁钒石化学成分的突出特点是 $\text{MgO}$ 的含量明显偏高,虽然 $\text{FeO}$ 的含量从表面看起来也较高,但由于该值是用电子探针测定的,因此实际上还包括了部分 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。此外,该矿物也以 $\text{P}_2\text{O}_5$ 较高而区别于磷铝铁钒石。

磷铝锰钒石则以 $\text{MnO}$ 含量较高为特征,是磷铝铁钒石的2~2.5倍,是磷铝镁钒石的50余倍,反之, $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ 则较后两种矿物偏低,此外, $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的含量也较二者低。

从磷铝铁钒石,磷铝镁钒石和磷铝锰钒石成分之间的相似性及差异性看出,它们共同构成了一个较完整的系列,成分的差异显然是由于 $\text{Fe}$ — $\text{Mg}$ — $\text{Mn}$ 之间的类质同象替换所造成,若用 $\text{Fe}$ — $\text{Mg}$ — $\text{Mn}$ 三角图(图1)来表示它们之间的相互关系,似乎磷铝镁钒石代表这个系列中的贫 $\text{Mn}$ 端员,磷铝锰钒石则代表了贫 $\text{Mg}$ 端员,而磷铝铁钒石实际上则成为这个系列中的过渡成员。从图1还可看出,目前在自然界还未发现在 $\text{Fe}$ — $\text{Mg}$ — $\text{Mn}$ 三元素中只有其中一元素占显著优势的情况,而往往是两种或三种元素共存,只是其中某一元素相对较多而已。

此外,在上述三种相似矿物中,两种价态的铁都存在,而且均以两价铁占明显优势,说明在该矿物形成时,氧化还原电位较低。 $\text{Fe}^{3+}$ 在矿物中基本占据了 $\text{Al}^{3+}$ 的位置, $\text{Si}^{4+}$ 在磷铝铁钒石中是普遍存在的,它可能占据了 $\text{P}^{5+}$ 的位置。

它们的分子式可表达为(序号同表3):

1.  $\text{Ba}_{1.04}(\text{Fe}^{2+}_{0.97}\text{Mn}_{0.54}\text{Mg}_{0.28}\text{Ca}_{0.08}\text{Na}_{0.02}\text{K}_{0.01})_{1.90}(\text{Al}_{2.04}\text{Fe}^{3+}_{0.03})_{2.07}[(\text{P}_{2.90}\text{Si}_{0.13})_{3.03}\text{O}_{12}](\text{OH}_{2.96}\text{F}_{0.01})_{2.97}$
2.  $\text{Ba}_{0.98}(\text{Fe}^{2+}_{0.91}\text{Mn}_{0.74}\text{Mg}_{0.12}\text{Ca}_{0.05}\text{K}_{0.02}\text{Na}_{0.01})_{1.85}(\text{Al}_{2.14}\text{Fe}^{3+}_{0.09})_{2.23}[(\text{P}_{2.84}\text{Si}_{0.09})_{2.93}\text{O}_{12}](\text{OH}_{3.04}\text{F}_{0.05})_{3.09}$

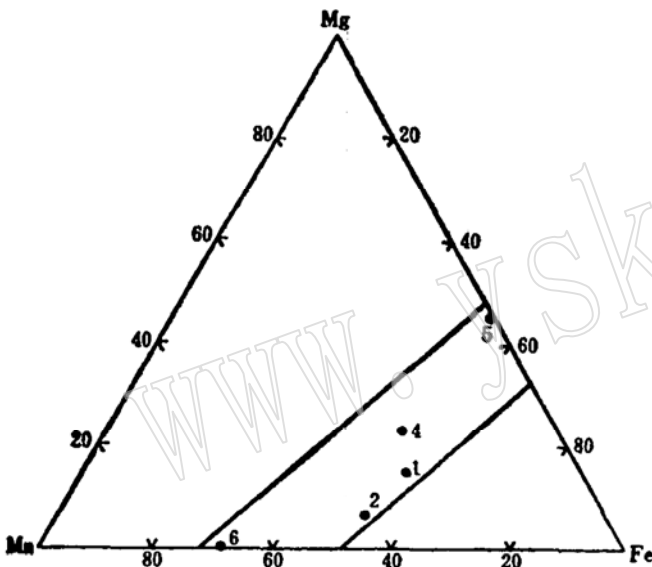


图1. 在 $\text{Fe}$ — $\text{Mg}$ — $\text{Mn}$ 三角图中,磷铝铁钒石、磷铝镁钒石和磷铝锰钒石的位置(样号同表3序号)  
Fig. 1. Site of kulanite, penikisite and bjarebyite in the  $\text{Fe}$ — $\text{Mg}$ — $\text{Mn}$  diagram (see table 3 for number of sample)

4.  $\text{Ba}_{1.00}(\text{Fe}^{2+}_{0.94}\text{Mn}_{0.57}\text{Mg}_{0.49}\text{Ca}_{0.09})_{2.09}(\text{Al}_{1.81}\text{Fe}^{3+}_{0.17})_{1.98}(\text{PO}_4)_{3.02}(\text{OH})_{2.74}$
5.  $\text{Ba}_{0.96}(\text{Mg}_{0.95}\text{Fe}_{0.78}\text{Ca}_{0.15})_{1.88}\text{Al}_{2.09}\text{P}_{3.09}\text{O}_{12.44}(\text{OH})_{2.56}$
6.  $\text{Ba}_1(\text{Mn}_{1.45}\text{Fe}^{2+}_{0.53})_{1.98}(\text{Al}_{1.67}\text{Fe}^{3+}_{0.28})_{1.95}(\text{PO}_4)_{2.97}(\text{OH})_{2.90} \cdot 0.22\text{H}_2\text{O}$

## 五、红外吸收光谱

福建溪源头磷铝铁钡石的红外光谱图如图2所示。根据V. C.法默<sup>(5)</sup>对磷酸盐矿物的红外吸收光谱研究认为, 3200—3600  $\text{cm}^{-1}$  范围内主要体现为(OH)基团的伸缩振动, 其中在3210  $\text{cm}^{-1}$ 和3545  $\text{cm}^{-1}$ 处出现两个较大和较强的谱带, 这是含羟基矿物的一个普遍特点。

823  $\text{cm}^{-1}$ 则可能是(OH)基团的面外弯曲振动。900—1200  $\text{cm}^{-1}$ 之间的波数和较强的频率, 显然是孤立的 $[\text{PO}_4]^{3-}$ 四面体非对称性伸缩振动。

对200—700  $\text{cm}^{-1}$ 范围内各个吸收峰的确是较为困难的, 但400—700  $\text{cm}^{-1}$ 的谱带大概是 $[\text{PO}_4]^{3-}$ 四面体基团的弯曲振动, 可能也包括有 $[\text{Al}_2\text{O}_6(\text{OH})_3]$ 链内的Al—O振动。

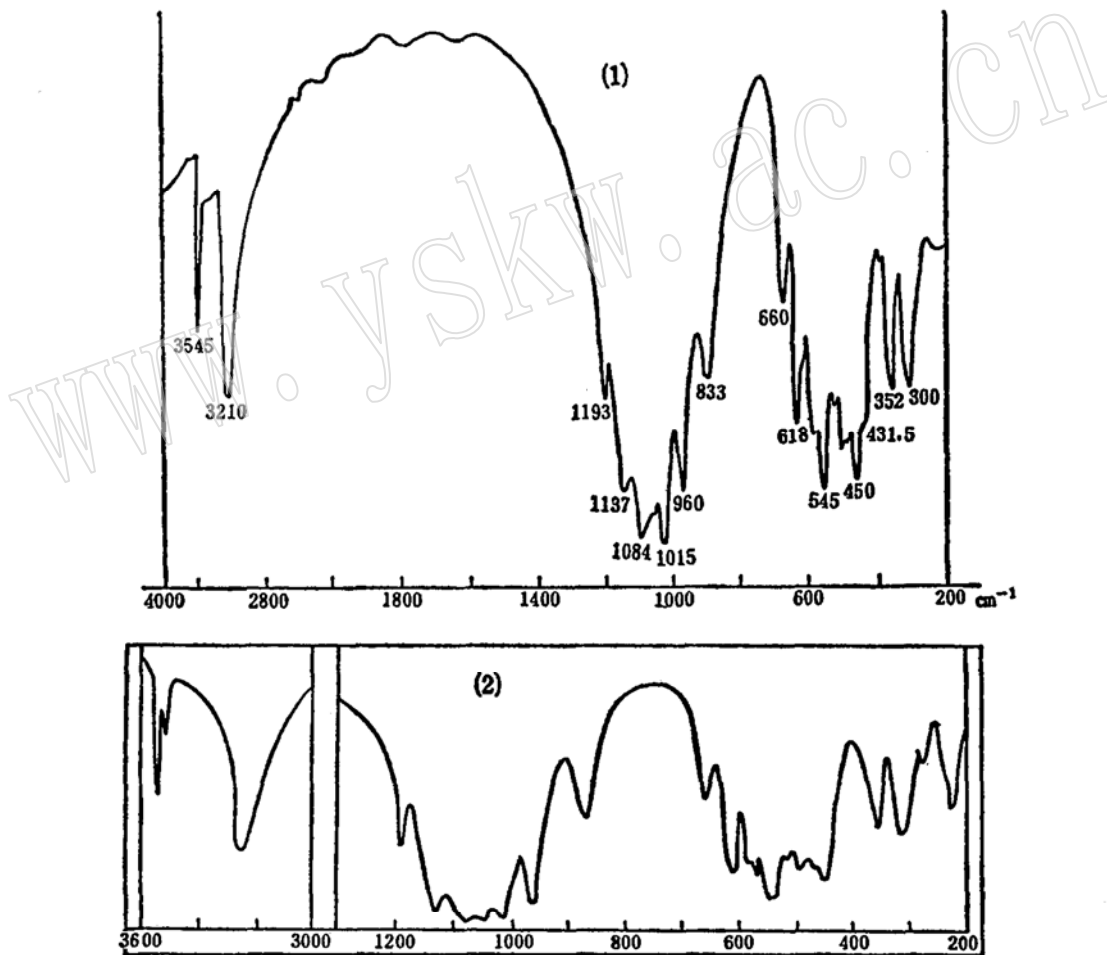


图 2. 溪源头磷铝铁钡石(1)和卢旺达磷铝锰钡石(2)的红外吸收光谱

Fig. 2. Infrared absorption spectrum of kulanite (1) in Xiyuantou and bjarebyite (2) in Rwanda

工作条件: 岛津IR—450红外分光光度计, 样品的混合剂为KBr  
测定者: 中国地质科学院矿床地质研究所郭立鹤和陈燕知

和卢旺达的磷铝锰钽石相比,其红外吸收光谱的特点基本是相似的,但通常是磷铝铁钽石的相应吸收谱带波数稍大。

## 六、热谱分析

图3为溪源头磷铝铁钽石的差热及热失重曲线,两种不同产状及颜色磷铝铁钽石 DTA和 TGA 曲线的相似性,实质上反映了它们成分及形成时物、化条件的共同性。二者在700℃时均伴随有H<sub>2</sub>O的释出,并出现一个明显的吸热峰,但墨绿色的谷峰更为清楚一些,这和它比黄绿色者释放出更多的水有明显关系。从矿物失重所确定的 H<sub>2</sub>O含量(黄绿色者4%,墨绿色者为6.6%)和湿法化学分析所测得的H<sub>2</sub>O<sup>+</sup>基本相当,TDA曲线中所标的940℃和960℃,表明该矿物结构分解而转变为新的相。

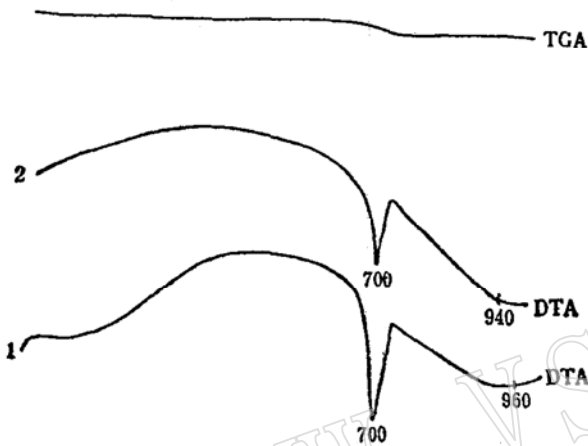


图3. 溪源头磷铝铁钽石的DTA—TGA曲线  
Fig. 3. The DTA—TGA chart of kulanite in Xiyuantou

1—墨绿色磷铝铁钽石; 2—黄绿色磷铝铁钽石。  
工作条件 起止温度: 室温—1000℃, 灵敏度: DTA ±100μv, TGA: 50mg, 纸速2.5mm/min, 升温速度 20k/min 中性体: α—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 测定者: 中国地质科学院矿床地质研究所郑立焯

## 七、结 论

1. 磷铝铁钽石的产状目前在世界上有两种: (1)菱铁矿建造的裂隙,磷铝铁钽石为该建造中富磷酸盐层位的派生产物。(2)花岗伟晶岩,在这类岩石中,它与磷锂铝石密切伴生,为磷锂铝石的蚀变产物。相对而言,后一种产状较为普遍,我国溪源头花岗伟晶岩则是目前世界上产磷铝铁钽石最多的岩石。

2. 我国所产两种不同颜色及不同产状的磷铝铁钽石,在成分及结构特征上并无很大差异,说明该矿物在同一环境中,其形成有多期性。

3. 我国所产磷铝铁钽石属单斜晶系,空间群为P2<sub>1</sub>或P2<sub>1</sub>/m,前人曾将加拿大的该矿物定为三斜晶系,但他们没有较完善的X光分析数据,因此其结论值得推敲。

4. 磷铝铁钽石的化学成分基本介于磷铝镁钽石和磷铝锰钽石之间,并以富铁为特征。目前在上世界上还未发现该系列中仅富铁或富锰或富镁而极少含其他两元素的端员矿物。

该项工作是笔者对溪源头一带花岗伟晶岩进行研究的组成部分,工作过程中得到闽北地质一分队的大力支持,该队的仇年铭,陈成湖等同志还参加了部分工作。在磷铝铁钽石的研究过程中,郭宗山研究员给予热情指导,特向他们表示谢意。



## 参 考 文 献

- [1] Mandarino, J. A. and Sturman, B. D., 1976. Kulanite, a new barium iron aluminum phosphate from the Yukon Territory, Canada. *The Canadian Mineralogist*, Vol.14, 127—131.
- [2] London, D. et al., 1982. Alteration of spodumene, montebrasite and lithiophilite in pegmatites of the Whitepicacho district, Arizona. *Am. Min.*, Vol.61, 97—113.
- [3] Mandarino, J. A. and Sturman, B. D., 1977. Penikisite, the magnesium analogue of kulanite, from Yukon Territory. *The Canadian Mineralogist*, Vol.15, 393—395.
- [4] Knorring Oley Von and Fransolet Andre-Mathieu, 1975. An occurrence of bjarebyite in the Buranga pegmatite, Rwanda. *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.*, 55, 9—18.
- [5] 法默, V. C. 编, 应育浦等译, 1982, 矿物的红外光谱。

## Study of Kulanite Discovered First in China

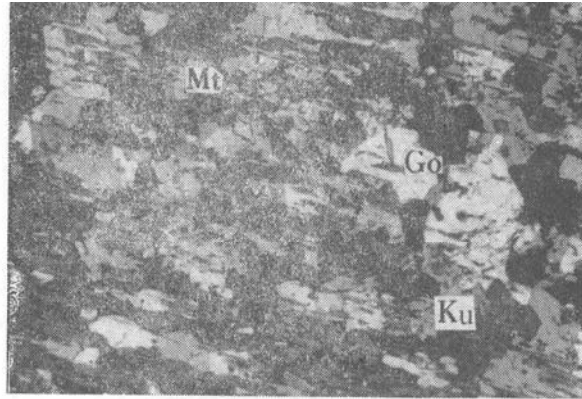
Yang Yueqing, Ni Yunxiang, Guo Yongquan  
Zhang Yaping, Liu Jiapin

## Abstract

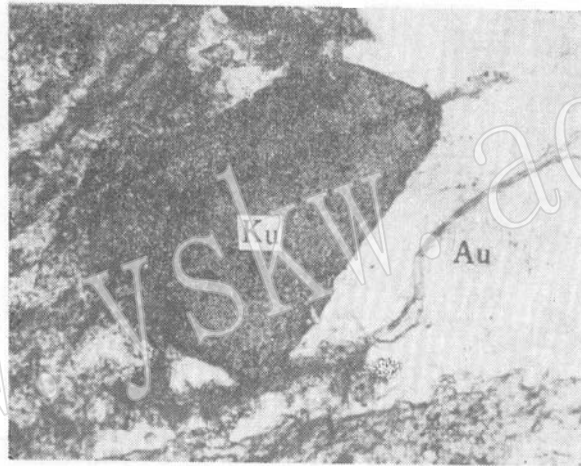
Xiyuantou of Fujian, China is the third place where kulanite is discovered in the world. The kulanite has been found in granitic pegmatite of Ms-Ab-Sp type in Xiyuantou. Kulanite replaces in part montebrasite in the form of disseminated and irregular assemblage or occurs in fractures of quartz-montebrasite assemblage. The associated minerals include augelite, palermoite, goyazite, lazulite, triphylite, apatite, quartz and so on.

Kulanite chiefly occurs as irregular fine-grained aggregates, and some as tablets. Yellow-green or dark-green in color. The lustre is vitreous. Conchoidal fracture, hardness (Vickers): 810.3 Kg/mm. Specific gravity: 3.973—3.997 (obs.), 4.01 (calc.). Biaxial(+),  $2V(\text{mean}) = 34^\circ$ . Weak pleochroism,  $N_g = 1.722$ —brownish green,  $N_m = 1.705$ —bluish green,  $N_p = 1.701$ —yellowish green. Absorption:  $N_g > N_m > N_p$ ,  $N_m = b$ ,  $c \wedge N_g = 11$ .

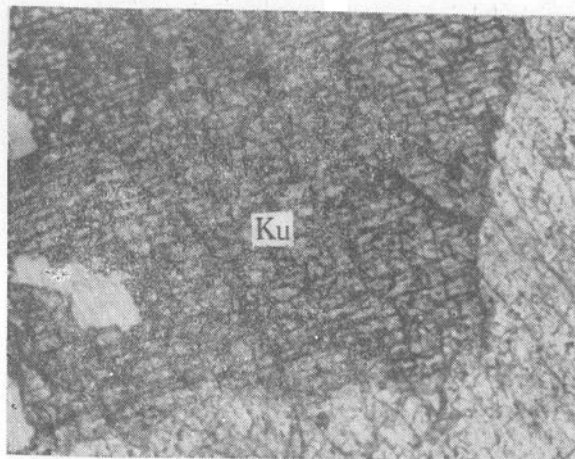
X-ray powder diffraction data are given in table 1. X-ray single crystal study shows it to be monoclinic, space group:  $P2_1$  or  $P2_1/m$ , unit cell:  $a_0 = 9.024$  (Å),  $b_0 = 12.079$  (Å),  $c_0 = 4.924$  (Å),  $\beta = 100.462$ ,  $V = 527.76$  (Å<sup>3</sup>), and  $Z = 2$ . Chemical analysis data are given in table 3 and are compared with those of penikisite and bjarebyite. The chemical formula is  $\text{Ba}_{1.04} (\text{Fe}^{2+}_{0.97} \text{Mn}_{0.54} \text{Mg}_{0.28} \text{Ca}_{0.08} \text{Na}_{0.02} \text{K}_{0.01})_{1.90} (\text{Al}_{2.04} \text{Fe}^{3+}_{0.03})_{2.07} [(\text{P}_{2.90} \text{Si}_{0.13})_{3.03} \text{O}_{12}] (\text{OH}_{2.96} \text{F}_{0.01})_{2.97}$ . IR absorption curve includes three principal absorption zones at  $3200\text{—}3600 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1193\text{—}833 \text{ cm}^{-1}$  and  $660\text{—}431.5 \text{ cm}^{-1}$ . DTA curves has one strong endothermic peak at  $700^\circ\text{C}$ .



照片 1. 磷铝铁钡石 (Ku) 和磷铝锶石 (Go) 一起沿磷锂铝石 (Mt) 双晶面定向交代。  
正交偏光 × 32



照片 2. 墨绿色透明的磷铝铁钡石 (Ku) 晶体较完好, 其插入光彩石 (Au)。  
单偏光 × 69



照片 3. 板状黄绿色磷铝铁钡石 (Ku) 具两组发育的解理。  
单偏光 × 85