

国内发现锌铝磷酸盐矿物 ——水羟磷铝锌石

赖来仁 孙燕燕

(中国有色金属工业总公司矿产地质研究院, 桂林 541004)

主题词 水羟磷铝锌石 磷酸盐矿物 矿物学特征 广东

提要 水羟磷铝锌石是一种罕见的磷酸盐类矿物, 在我国该矿物于1983年始发现于广东宝坑的锰矿区。该矿物的化学成分为 ZnO 20.79, P_2O_5 34.76, FeO 0.67, Al_2O_3 24.38, H_2O 19.79(%)。晶体浅黄色、透明, X射线衍射特征强线为: 4.76(10), 9.095(8), 3.638(6), 3.333(6), 3.313(6), 3.095(6), 4.91(5), 晶胞参数 $a_0 = 7.274 \text{ \AA}$, $b_0 = 7.185 \text{ \AA}$, $c_0 = 9.788 \text{ \AA}$, $\beta = 110.244^\circ$, 单斜晶系, 其矿物学特征与澳大利亚发现的水羟磷铝锌石基本一致。

水羟磷铝锌石是一种产于氧化带中的罕见的磷酸盐类矿物, 1978年首次发现于澳大利亚南部的 Iron Knob 铁矿床中, 经国际新矿物委员会批准为新矿物种^[1]。1983年笔者在我国广东宝坑氧化锰矿床中发现了此种矿物, 对其矿物学特征进行了测试研究并与澳洲的同种矿物进行了详细对比。

1 地质产状

水羟磷铝锌石产于宝坑氧化锰矿床的地表冲沟中。该锰矿属堆积-淋积型次生氧化锰矿床, 呈层状、似层状赋存于第四系砂、砾石层之上的亚粘土层中。锰矿石主要由锰土、隐钾锰矿*、锂硬锰矿、铅硬锰矿**、软锰矿、针铁矿、石英和粘土类矿物组成。该锰矿区内的地表冲沟中出露由微晶磷灰石、副磷锌矿、磷钙锌矿、三斜磷锌矿等磷酸盐矿物及少量锰土组成的巨砾(笔者共发现7块直径为30—60 cm的巨砾), 水羟磷铝锌石与上述磷酸盐矿物密切伴生分布于这些巨砾的晶洞中。

2 物理性质与光学性质

水羟磷铝锌石集合体为浅黄色, 呈球粒状、晶簇状产在副磷锌矿板状晶体的表面或分布在磷钙锌矿长柱状晶体之间并围绕之。单晶体为细针状、柱状微晶, 宽0.002—0.005 mm, 长0.2—0.5 mm, 无色透明, 玻璃光泽, 条痕白色, 无电磁性, 摩氏硬度 H 为 $3 \pm$, 重液法测出比重为2.84。易溶于HCl、HNO₃、H₂SO₄中, 显微化学试验明显生成磷钼黄。

该矿物在薄片呈无色透明, 集合体显示为放射状、扇状、低正突起, 干涉色为一级灰白, 具正延性或负延性, 斜消光, 消光角为 30° — 40° , 油浸法测出折光率 $N_p' = 1.603 \pm 0.002$, $N_g' = 1.605 \pm 0.002$, 由格拉斯顿方法计算的平均折光率为1.606, 据澳大利亚E.

本文于1992年3月24日收到, 11月4日改回。

* 在《英汉矿物名称》上作钾锰矿

** 在《英汉矿物名称》上作铅锰矿

S. Pilkington 等人的报导^[1], 澳大利亚 Iron Knob 铁矿床中水羟磷铝锌石的 $Np=1.598 \pm 0.002$, $Ng=1.614 \pm 0.002$ 。按其光性特征初步确定为单斜晶系。

3 化学成分

该矿物的化学成分用电子探针定量分析方法作了多次测定, 其中水的含量是热重分析结果, 以多次分析所得结果的平均值计算出该矿物的化学式为: $Zn_{1.02}(Al_{1.90}, Fe_{0.04})(PO_4)_2(OH)_{2.01} \cdot 3.14 H_2O$, 理想的化学式为: $ZnAl_2(PO_4)_2(OH)_2 \cdot 3 H_2O$ 。澳大利亚 Iron Knob 发现的水羟磷铝锌石的化学成分为原子吸收方法测定, 计算化学式为: $Zn_{1.01}(Al_{1.90}Fe_{0.06}Mn_{0.07})(PO_4)_2(OH)_{2.08} \cdot 2.98 H_2O$ 。两地的水羟磷铝锌石对比, 化学成分基本一致, 但宝坑水羟磷铝锌石含 Fe 较低, 而且不含 Mn, 结晶更为纯净, 详见表 1。

表 1 宝坑水羟磷铝锌石与澳大利亚 Iron Knob 水羟磷铝锌石化学成分对比

Table 1 Comparison in chemical composition between Baokeng kleemanite and kleemanite from Iron Knob deposit, Australia

化学成分(%)	宝坑水羟磷铝锌石						澳大利亚水羟磷铝锌石 ⁽¹⁾
	1	2	3	4	5	平均	
ZnO	20.89	20.85	20.52	21.02	20.68	20.79	20.70
P ₂ O ₅	34.72	34.61	34.87	34.91	34.73	34.76	35.70
FeO	0.46	0.57	0.89	0.78	0.74	0.67	1.10
Al ₂ O ₃	24.21	24.45	24.05	24.73	24.49	24.38	24.40
MnO							1.30
H ₂ O						19.79*	18.20*

注: * 为热重分析结果。

4 X 射线结晶学

用纪尼叶相机作了宝坑水羟磷铝锌石的粉晶衍射分析, 其结果与澳大利亚 Iron knob 水羟磷铝锌石^[1]基本一致, 详见表 2。粉晶数据指标化后, 用最小二乘法计算了其晶胞参数: $a=7.274 \pm 0.007 \text{ \AA}$; $b=7.185 \pm 0.007 \text{ \AA}$; $c=9.788 \pm 0.014 \text{ \AA}$; $\beta=110.244^\circ \pm 0.112^\circ$, 据 E. S. Pilkington 等人用魏森堡 (Weissenberg) 照相机作单晶分析结果, 推测可能的空间群为: $P2$ 、 $P2_1$ 、 $P2/m$ 或 $P2_1/m$ 。

5 红外吸收光谱分析

用溴化钾压片法在 Perkin-Elmer 580-B 型仪器上进行了矿物红外吸收光谱分析, 结果如图 1 所示。

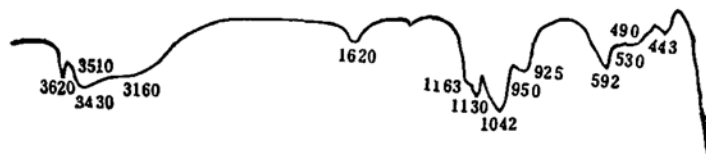


图 1 宝坑水羟磷铝锌石的红外吸收光谱曲线

Fig. 1 Infrared spectral curve of Baokeng kleemanite

表2 宝坑水羟磷铝锌石与澳大利亚 Iron knob 样品的粉晶衍射数据对比
 Table 2 Comparison in X-ray diffraction data between Baokeng
 kleemanite and kleemanite from Iron Knob deposit, Australia

澳大利亚 Iron Knob 水羟磷铝锌石 ⁽¹⁾		宝坑水羟磷铝锌石		粉晶数据指标化结果	
<i>I</i>	<i>d</i> _{obs}	<i>I</i>	<i>d</i> _{obs}	<i>d</i> _{calc}	<i>hkl</i>
6	9.09	8	9.095	9.183	001
1	6.91	2	7.015	6.825	100
1	6.68	1	6.645	6.699	10 $\bar{1}$
5	5.66	3	5.657	5.659	011
2	4.91	5	4.880	4.948	110
	4.85	2			11 $\bar{1}$
10	4.76	10	4.774	4.747	101
3	4.73	5	4.733		
4	3.97	5	3.977	3.961	111
5	3.88				11 $\bar{2}$
5	3.64	6	3.638	3.636	20 $\bar{1}$
1	3.42	3	3.409	3.412	200
5	3.33	6	3.333	3.349	20 $\bar{2}$
6	3.30	6	3.313	3.315	102
		5	3.134	3.197	120
8	3.09	6	3.095	3.082	210
2	3.06				003
4	3.04	3	3.043	3.036	21 $\bar{2}$
1	3.01	2	3.016	3.010	112
1	2.89	3	2.886	2.889	201
		5	2.857	2.865	121
2	2.81	3	2.826	2.809	20 $\bar{3}$
1	2.62	3	2.627	2.620	21 $\bar{3}$
		1	2.533		?
		1	2.460	2.474	220
1B	2.396	1	2.388	2.395	030
				2.332	023
1B	2.329	1	2.340		
1B	2.309	1	2.310	2.311	20 $\bar{4}$
1B	2.278				300
1/2	2.276				31 $\bar{2}$
		1	2.259	2.260	130
		1	2.252	2.260	130
		1	2.221	2.251	221
					22 $\bar{3}$
1/2	2.213	1	2.194	2.200	21 $\bar{4}$
1	2.193	1	2.171	2.169	310
1	2.175	1	2.142	2.138	131
1	2.142		2.121		
		1	2.053	2.002	321
1		1	1.977	1.853	215

续表

澳大利亚 Iron Knob 水羟磷铝锌石 ⁽¹⁾		宝坑水羟磷铝锌石		粉晶数据指标化结果	
<i>I</i>	<i>d</i> _{obs}	<i>I</i>	<i>d</i> _{obs}	<i>d</i> _{calc}	<i>hkl</i>
1	1.950	1	1.958	1.948	23 $\bar{2}$
		2	1.935	1.935	024
		2	1.761	1.763	041
2	1.744	3	1.737	1.739	41 $\bar{1}$

晶胞参数 ⁽¹⁾ : $a = 7.290 \pm 0.006 \text{ \AA}$	$a = 7.274 \pm 0.007 \text{ \AA}$
$b = 7.194 \pm 0.006 \text{ \AA}$	$b = 7.185 \pm 0.007 \text{ \AA}$
$c = 9.762 \pm 0.009 \text{ \AA}$	$c = 9.788 \pm 0.014 \text{ \AA}$
$\beta = 110.20^\circ \pm 0.004^\circ$	$\beta = 110.244^\circ \pm 0.112^\circ$
空间群 ⁽¹⁾ : $P2_1, P2_1, P2/m$ 或 $P 2_1/m, Z = 2$	$D_{calc} = 2.76 \text{ g/cm}^3$

注: *d*_{obs}—观测值; *d*_{calc}—计算值

图 1 显示出在 3600 cm^{-1} 有(OH)弯曲振动吸收, $3510, 3430, 3160(\text{cm}^{-1})$ 有 H_2O 弯曲振动吸收, $1163, 1130, 1042(\text{cm}^{-1})$ 处有 $(\text{PO}_4)\nu_3$ 振动吸收, $950, 925(\text{cm}^{-1})$ 处有 $(\text{PO}_4)\nu_1$ 振动吸收, $592, 530, 490(\text{cm}^{-1})$ 有 $(\text{PO}_4)\nu_2$ 振动吸收。

6 差热、失重分析

用 10.8 mg 水羟磷铝锌石进行了差热、失重分析, 结果见图 2。在 $191^\circ\text{C} - 357^\circ\text{C}$ 之间出现一个大的吸热谷, 其中在 235.4°C 及 311.2°C 各有一个明显的峰值, 是结晶水释放的反应。在 651.8°C 有一个不太明显的吸热峰, 据 E. S. Pickington 等人的资料⁽¹⁾认为是矿物相变所致, 即有 $\text{Al}(\text{PO}_4)$ 和 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 相共同存在。经对比, 该曲线与澳大利亚水羟磷铝锌石的差热、失重曲线(图 3)相似。

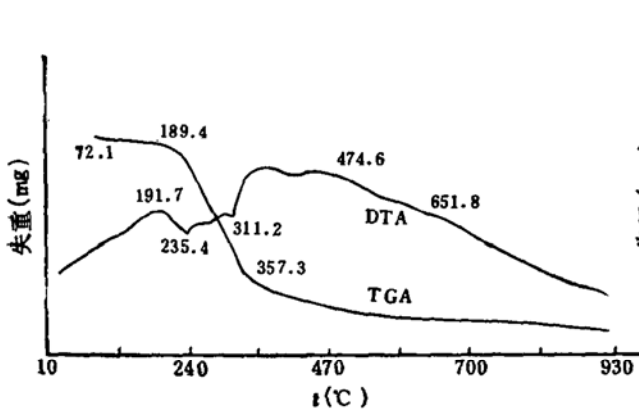


图 2 宝坑水羟磷铝锌石差热和失重分析曲线
Fig. 2 Differential thermal and weight-loss curves of Baokeng kleemanite

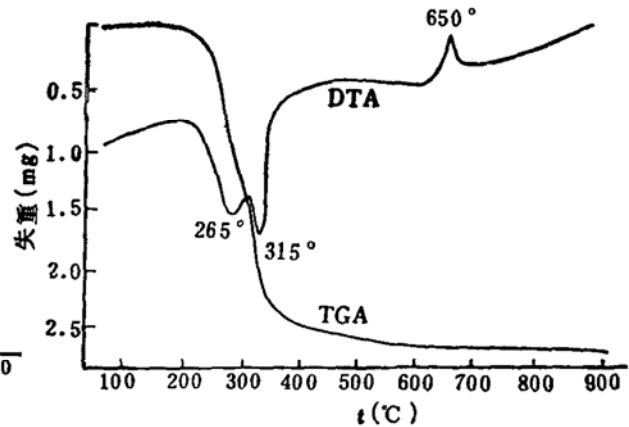


图 3 澳大利亚 Iron Knob 水羟磷铝锌石差热和失重分析曲线⁽¹⁾
Fig. 3 Differential thermal curves of kleemanite from Iron Knob deposit, Australia (Sample weight 15-34 mg; heating rate $10^\circ\text{C}/\text{min}$.)

通过对宝坑水羟磷铝锌石的矿物学特征研究和与国外有关资料的对比, 证明在我国发现

的水羟磷铝锌石与在澳大利亚发现的水羟磷铝石的晶体结构、物理性质及化学性质都具有有一致性，它们同属一种矿物。该矿物在我国是首次发现，广东宝坑是这种矿物的第二产地。

本文的X射线粉晶分析由上海硅酸盐研究所黄月鸿和中国地质大学施倪承教授分析；红外吸收光谱及探针分析分别由我院刘鸾玲和郑巧荣分析，差热、失重由广西师大测试中心分析，作者在此深表谢意。

参 考 文 献

- 1 Pilkington E S, Segnit E R, Watts J. and Francis G. Kleemanite, a new zinc aluminium phosphate. *Mineralogical Magazine*, 1979, 43: 93—95.
- 2 沈步明等. 微型计算机在岩石学和矿物学上的应用. 北京: 科学出版社, 1987.
- 3 彭志忠. X射线分析简明教程. 北京: 地质出版社, 1982.
- 4 南京大学地质学系矿物岩石学教研室. 粉晶X射线物相分析. 北京: 地质出版社, 1980.

The Discovery of Kleemanite, a Zinc Aluminium Phosphate in China

Lai Lairen, Sun Yanyan

(Research Institute of Geology for Mineral Resources, CNNC, Guilin 541004)

Key words: kleemanite; phosphate mineral; mineralogic characteristics; Guangdong

Abstract

Kleemanite, a rare phosphate mineral, was found in the Baokeng manganese oxide deposit, Guangdong, in 1983. It has the same mineralogical characteristics as kleemanite from the Iron Knob deposit in Australia.

Its chemical composition is ZnO 20.79%, P₂O₅ 34.76%, FeO 0.67%, Al₂O₃ 24.38% (by EPMA) and H₂O 19.79% (by DTA and TGA), giving a chemical formula of Zn_{1.02} (Al_{1.90} Fe_{0.04}) (PO₄)_{1.95} (OH)_{2.01} · 3.14 H₂O. Its crystals are pale yellow in color and transparent $D=2.84$ $H=3$. Average refractive index 1.606. Stronger lines in X-ray diffraction pattern are 4.76(10), 9.095(8), 3.638(6), 3.333(6), 3.313(6), 3.095(6), 4.91(5), 4.733(5), 3.977(5), 3.134(5), 2.857(5). Calculated unit cell parameters: $a_0=7.274$ Å, $b_0=7.185$ Å, $c_0=9.788$ Å, $\beta=110.244^\circ$ and $Z=2$, being of monoclinic system. Space group: $P2$, $P2_1$, $P2/m$ or $P2_1/m$. Infrared spectra show absorption bands at 3600, 3510, 3430, 3160, 1163, 1130, 1040, 592, 530 and 490(cm^{-1}), and differential thermal analysis demonstrated endothermal peaks at 235, 311 and 651(°C).