

文章编号: 1000-6524(2003)03-0285-05

云南兰坪富锶文石的发现及其研究

刘 琰^{1,2}, 喻学惠¹, 李成国¹, 赵庆祝¹, 罗 曼¹

(1. 中国地质大学, 北京 100083; 2. 国家珠宝玉石监督检验中心, 北京 100013)

摘要: 对发现于云南兰坪多金属矿床中的富锶文石进行了粉晶 X 光衍射、电子探针、显微硬度、折射率等测试, 并通过电子探针成分和晶胞参数的变化分析, 探讨了其晶胞参数变化的原因。在此基础上, 对兰坪富锶文石的颜色成因进行了讨论, 并对其作为宝石资源的利用优势及可能性进行了展望。

关键词: 矿物学; 富锶文石; 碳酸盐; 兰坪; 云南省

中图分类号: P578.6⁺1

文献标识码: A

The discovery and study of strontianiferous aragonite in Yunnan Province

LIU Yan^{1,2}, YU Xue-hui¹, LI Cheng-guo¹, ZHAO Qing-zhu¹ and LUO-Man¹

(1. China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 2. National Gemstone Testing Center, Beijing 100013, China)

Abstract: Strontianiferous aragonite occurs at the Yanqidong Cu deposit in the northern part of Lanping basin, Yunnan Province. Examination by such means as X-ray, EMB, test of microhardness and index of refraction together with gemological studies have revealed that this strontianiferous aragonite is a special kind of aragonite, the change of the crystal lattice and genesis of the colour have also been analyzed. In addition, the advantage and possibility of the application of the aragonite as a kind of gem have been studied.

Key words: mineralogy; strontianiferous aragonite; carbonate; Lanping; Yunnan Province

文石是方解石的同质多相不稳定变体, 其化学成分中部分 Ca 常常可以被 Sr 置换, 是表生作用的产物(Deer *et al.*, 1962)。富锶文石是文石的变种, 为菱锶矿-文石(SrCO_3 - CaCO_3)系列的中间成分矿物, 合成实验表明 SrCO_3 和 CaCO_3 间可以形成完全的类质同像(王濮等, 1987)。目前对富锶文石的发现报道很少, 国内梁有彬(1990)曾报道过产于内蒙古白云鄂博铁、铈、稀土矿床的碳酸盐岩中的富锶文石, 在该矿区碱性基性岩-碳酸岩岩墙中锶元素也有一定的富集(郝梓国等, 2002)。笔者近日于云南兰坪首次发现富锶文石, 鉴于其具一定特殊性, 对其做了一系列矿物学研究。

1 产出概况

云南兰坪银多金属矿集区位于云南兰坪中、新生代沉积盆地的北缘, 区内除了发育一套古元古代变质岩外, 以广泛发育一套中、新生代的沉积建造和一组近 SN 向断裂构造为主

要特征, 岩浆岩以火山岩为主^①。富锶文石产于燕子洞多金属矿近地表或裂隙发育的氧化带附近的空洞中, 呈皮壳状、肾状、钟乳状产出, 厚度 0.5~5 cm, 最厚可达 8 cm, 浅天蓝色或浅天蓝绿色, 半透明至不透明, 玻璃光泽, 质地细腻, 可见颜色深浅不同的条纹, 外观极像异极矿。共生矿物有水晶、方解石、蓝铜矿、孔雀石等。

2 物理性质和化学性质

云南兰坪富锶文石集合体由大量胶状、显微粒状或纤维交织状文石晶体组成, 手标本有密集的同心环状构造, 各个同心环中的文石在粒度和颜色上有所不同(图 1a)。半贝壳状断面, 加盐酸起泡。表面环带分层较多, 多达 10~20 层。该矿物集合体的结构比较致密, 与一般优质玉石的结构相似, 颜色鲜艳, 呈浅蓝色或蓝绿色, 条痕白色, 不同于内蒙古白云鄂博碳酸盐岩中白色的富锶文石(梁有彬, 1990)。蓝色系列的

收稿日期: 2002-12-26; 修订日期: 2003-04-22

作者简介: 刘 琰(1982-), 男, 硕士研究生, 岩石学、矿物学、矿床学专业。

① 云南省地质矿产勘查开发局第三地质大队, 1995. 1/5 万和西幅、安乐街幅、拖枝幅地质图及说明书。



图1 富锶文石的标本及镜下照片

Fig.1 Photo of the sample and microphotographs of strontianiferous aragonite

- a—富锶文石标本; b—纤维结构, +, ×80; c—羽状结构, -, ×80; d—生长环带, -, ×80; e—生长环带的结合缝, +, ×80; f—文石内部的尘埃和粘土矿物, -, ×80
- a—sample of strontianiferous aragonite; b—fibrous texture, +, ×80; c—feather texture, -, ×80; d—growth zone, -, ×80; e—conjugated fracture of the growth zone, +, ×80; f—motes and clay minerals inside the aragonite, -, ×80

文石在自然界非常少见, 故蓝绿色和蓝色文石比较珍贵, 国外有少量褐色和淡黄色文石产出(张蓓莉, 1997)。云南兰坪的这种蓝色富锶文石特有的较为细腻的环带使其显得很独特, 加之光泽比较柔和, 可以作为观赏石进行开发利用。显微镜下观察发现, 杂质较多(主要为尘埃或粘土类物质)(图 1f), 其内部具纤维结构、羽状结构, 并具有生长环带及其结合缝等现象(图 1b c d e)。矿物的硬度、密度等主要物理性质测试结果见表 1。

表 1 云南兰坪富锶文石的主要物理性质

Table 1 Main physical characteristics of strontianiferous aragonite from Lanping, Yunnan Province

样品	Hv/kg · mm ⁻²	Hm	密度/g · cm ⁻³	来源
1	252.23	4.27	2.960	本文
2	303.30	4.54	3.067	
3	284.04	4.44	2.977	
单晶文石		3.5~4.25	2~3	王濮等, 1987
异极矿		4~5	3.40~3.50	

显微硬度测试采用德国产 Leitz_ORTHOLUXPOL_BK 显微硬度测试仪, 室温 20℃, 反光强度 50 W, 放大倍数 500, 负荷压力 50 N, 加压时间 45 s; 利用静水力学法对 3 组样品进行密度测试。

富锶文石晶体属斜方晶系, 正交偏光下高级白干涉色, 正高突起, 有明显的闪突起, 二轴晶负光性。由于该矿物以非常

致密的集合体形式存在, 折射率测量非常困难, 故采用点测法对样品集合体的抛光面进行测试, 得到 3 个样品的折射率分别为 1.66、1.66 和 1.67, 与一般文石的折射率($N_g = 1.686$, $N_m = 1.682$, $N_p = 1.530$)相近, 比一般异极矿的折射率($N_g = 1.636$, $N_m = 1.617$, $N_p = 1.614$)稍高。

3 化学成分

笔者利用电子探针对 3 块样品进行随机取点分析, 结果(表 2)显示, 大部分点的化学成分以 CaCO₃ 为主, SrO 含量较高。因样品具典型的环带状结构, 笔者特选取 2 号样品薄片的一个连续环带, 对其环带的各层均选取 2 个点进行探针分析(表 2 中 2_1_1 至 2_8_2), 结果发现同层两点的 CaO 与 SrO 含量接近, 各层的 SrO 含量均较高, 变化范围为 40.77%~11.14%, 反映了矿物形成时流体中含锶浓度的变化。

4 X 射线粉晶衍射

富锶文石的 X 射线粉晶衍射分析数据见表 3。该数据与 JCPDS(1974)卡片中标准文石的数据基本相同, 谱线类似。通过相同面网(*hkl*)的 *d* 值比较, 发现本区文石的 *d* 值比 JCPDS_5_0453 给出的 *d* 值普遍高, 其特征谱线如下: (样品 1) 3.424(100) 3.307(39) 2.393(26) 2.118(42) 1.989(81);

表 2 云南兰坪富锶文石的化学成分

Table 2 Chemical composition of strontianiferous aragonite

样品	CaO	SrO	MgO	MnO	FeO	ZnO	NiO	CoO	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	总计
1_1	18.95	39.29	0.16	0.00	0.19	0.00	0.06	0.00	2.09	0.03	0.00	0.13	0.22	0.45	0.22	61.79
1_2	46.16	10.75	0.09	0.23	0.24	0.33	0.14	0.25	0.67	0.00	0.08	0.07	0.03	0.01	0.56	59.58
2_1	12.30	47.89	0.04	0.17	0.00	0.00	0.03	0.25	3.84	0.00	0.19	0.00	0.00	0.00	0.60	65.31
2_2	52.15	0.03	0.27	0.20	0.35	3.06	0.00	0.12	0.00	0.07	0.00	0.00	0.01	0.64	0.09	56.99
3_1	46.45	11.75	0.08	0.00	0.27	1.06	0.00	0.13	0.96	0.13	0.00	0.13	0.02	0.09	0.18	61.26
3_2	49.75	10.48	0.00	0.28	0.14	0.47	0.00	0.00	0.78	0.00	0.41	0.00	0.18	0.65	0.57	63.71
2_1_1	28.71	35.38	0.20	0.08	0.00	0.18	0.00	0.16	1.17	0.37		0.05	0.00	0.30	0.57	67.16
2_1_2	38.78	27.23	0.00	0.18	0.04	0.00	0.00	0.07	0.94	0.00		0.28	0.03	0.00	0.45	68.00
2_2_1	21.35	40.77	0.00	0.06	0.05	0.32	0.00	0.00	2.11	0.00		0.17	0.00	0.66	0.49	65.97
2_2_2	22.46	40.66	0.12	0.00	0.00	0.10	0.00	0.00	1.67	1.11		0.09	0.00	0.93	0.40	66.55
2_3_1	22.96	37.57	0.00	0.00	0.00	0.46	0.00	0.23	1.59	0.00		0.04	0.04	0.44	0.40	63.72
2_3_2	25.28	36.04	0.00	0.01	0.09	0.08	0.34	0.00	1.41	0.03		0.09	0.00	0.00	0.00	63.36
2_4_1	20.46	38.68	0.16	0.00	0.00	0.22	0.59	0.06	1.97	0.04		0.00	0.00	0.00	0.19	62.40
2_4_2	21.98	38.51	0.22	0.00	0.17	0.00	0.00	0.14	1.66	0.03		0.16	0.00	0.49	0.49	63.87
2_5_1	53.46	14.51	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.16	1.13	0.00		0.00	0.00	0.00	0.45	69.71
2_5_2	53.56	14.02	0.00	0.12	0.26	0.69	0.00	0.00	0.69	0.00		0.00	0.04	0.16	0.32	69.85
2_6_1	56.94	11.14	0.00	0.00	0.00	0.30	0.18	0.00	0.61	0.05		0.00	0.00	0.00	0.63	69.85
2_6_2	54.58	12.54	0.00	0.00	0.16	0.00	0.15	0.00	0.76	0.00		0.06	0.00	0.00	0.66	68.90
2_7_1	50.15	14.41	0.08	0.00	0.00	0.16	0.09	0.06	0.70	0.08		0.00	0.14	0.53	0.30	66.69
2_7_2	50.40	13.51	0.24	0.05	0.00	1.31	0.00	0.16	1.32	0.00		0.00	0.00	0.38	0.47	67.82
2_8_1	55.12	14.12	0.00	0.14	0.00	0.47	0.00	0.19	0.96	0.00		0.32	0.00	0.00	0.19	71.52
2_8_2	51.44	17.43	0.12	0.00	0.32	0.48	0.21	0.22	1.46	0.00		0.00	0.08	0.20	0.71	72.67

由中国地质大学(北京)电子探针室李树岩采用 JCA-X733 仪器测试, 标样为氧化物, 加速电压 15 kV, 束流 2 × 10⁻⁸ A, 束斑直径 0.5 μm。

表3 富锶文石 X射线粉晶衍射数据

Table 3 X-ray analyses of strontianiferous aragonite

hkl	$d_{\text{实测}}/\text{\AA}$	$d_{\text{理论}}/\text{\AA}$	hkl	$d_{\text{实测}}/\text{\AA}$	$d_{\text{理论}}/\text{\AA}$
111	3.424 0	3.421 5	041	1.898 0	1.896 7
021	3.307 0	3.301 0	202	1.891 0	1.891 1
121	2.756 0	2.752 7	132	1.830 0	1.829 8
012	2.727 0	2.728 4	141R	1.757 0	1.772 9
200	2.495 0	2.493 8	113R	1.740 0	1.759 4
112	2.393 0	2.393 7	311	1.567 0	1.567 5
130	2.359 0	2.358 0	241	1.507 0	1.509 7
211	2.204 0	2.203 2	321	1.486 0	1.484 9
220	2.118 0	2.118 3	151	1.478 0	1.477 9
221	1.989 0	1.989 8	312R	1.412 0	1.419 7

由中国地质大学北京 X 光粉晶衍射室陈荣秀采用日本理学 Rigaku 公司产 D/Max-RC 仪器测试, 实验条件: Cu 靶, 50 kV, 60 mA, 连续扫描速度: 8 度/min, 狭缝 DS=SS=1°, RS=0.15 mm; $d_{\text{理论}}$ 值引自 JCPDS (1974)。

(样品 2) 3.427(100) 3.305(43) 2.494(58) 2.118(55); (样品 3) 3.429(100) 3.309(42) 2.497(49) 2.119(72) 1.990(74)。样品 2 中由于出现方解石等杂质矿物而对衍射图谱有一定的影响。

利用“9214”程序对衍射峰进行指标化并计算出晶胞参数(表 4)。该富锶文石的晶胞参数值大于文石的标准值, 这可能与 CaCO_3 与 SrCO_3 之间的类质同象置换使晶格发生变化有关。富锶文石和普通文石的 X 射线粉晶数据类似, 因此二者是成分相似、结构相同的矿物, 富锶文石是文石的成分变种, 而不是新的矿物。根据前人研究成果(梁有彬, 1990), 自然界文石中的钙成分可能大量地被锶置换但未引起晶体内部结构的根本变化。在兰坪富锶文石的粉晶衍射图谱中没有菱锶矿的特征谱线出现, 从而可以认为这种置换使文石的晶胞参数发生变化但是结构未发生根本变化。和内蒙富锶文石相比, 虽然同是富锶文石, 而且锶的百分含量相近, 但从它们的晶胞参数来看, 内蒙富锶文石的 a_0 和 b_0 比一般文石的值要低, 兰坪富锶文石的 a_0 、 b_0 、 c_0 值普遍要比一般文石高。晶胞参数值的变化应与内部类质同象替代的方式和位置有关。在碳酸盐晶体结构中, C 被 3 个 O 以平面的方式包围(温克勒, 1960), $[\text{CO}_3]^{2-}$ 结构中的原子水平排布, $[\text{CO}_3]^{2-}$ 与阳离子之间以离子键结合, 文石晶体呈六方紧密堆积, $[\text{CO}_3]^{2-}$ 位

表4 富锶文石的晶胞参数 nm

Table 4 Crystal lattice parameters of strontianiferous aragonite

样品号	a_0	b_0	c_0	来源
1	0.498 8	0.802 8	0.580 2	
2	0.498 6	0.804 2	0.579 9	本文
3	0.498 9	0.803 9	0.580 9	
内蒙富锶文石	0.491	0.789	0.578	梁有彬, 1987
文石	0.495 0	0.796 0	0.573 0	王濮等, 1987
菱锶矿	0.512 8	0.842 1	0.609 4	

于八面体空隙中, 但不在中心, 而在沿 c 轴的 $1/3$ 或 $2/3$ 处(廖立兵, 2000)。由于锶替代了部分钙, 锶的原子半径大于钙原子, 而且 Sr^{2+} 的物理半径和有效半径比 Ca^{2+} 均大(郑轶, 1992), 所以在锶离子与 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 的结合过程中导致晶胞参数 a_0 、 b_0 、 c_0 在不同程度上有所增大, 但因为类质同像不完全, 增大的程度有限, 最终使晶胞参数的值比菱锶矿晶胞参数的值小。

5 颜色成因讨论

因兰坪当地产天青石, 天青石的成分是 SrSO_4 , 所以有人认为此种文石是锶致色。梁有彬(1990)对内蒙古白云鄂博富锶文石进行研究时发现, 富锶文石中 SrO 含量变化范围为 37.58%~48.38%, 锶的丰度较高且稳定, 但是当地的文石仍为白色, 可见富锶文石中锶与颜色并无直接关系。本文在实验中对不同深浅颜色的环带定点分析, 也发现 SrO 含量高低与颜色没有直接关系。选取样品中的蓝色部位再次进行电子探针分析, 并针对可能致色的元素进行了着重分析, 在补测的 12 个样品点的分析结果(略)中, 一般出现 CuO, 除 2 个点以外, CuO 含量为 0.00%~0.39%, 并且部分样品出现了 Cr_2O_3 , 其含量为 0.00%~0.13%。因 Cu^{2+} 、 Cr^{3+} 也是蓝色或绿色的色素离子, 可能成为致色元素(吴瑞华, 1994), 而纯净的文石是无色的, 故认为兰坪富锶文石的颜色属他色, 可能由这些微量元素致色。

6 小结

通过上述研究认为, 兰坪富锶文石晶胞参数较大应是由类质同像替代和钙被锶大量替代而引起的, 其颜色属他色, 致色元素可能为 Cu^{2+} 、 Cr^{3+} 。兰坪地区有富锶文石和异极矿产出, 这两种矿物的颜色、结构非常相似, 从外观很难分辨。对比研究表明, 二者的密度、折射率及晶体光性均有所不同, 遇盐酸所表现出的性质也明显不同。兰坪富锶文石颜色绚丽, 条带独特, 但是硬度较低, 作为宝玉石材料开发有一定的局限性, 可以作为观赏石进行开发利用。另外, 其内部含有大量的锶, 或许可以作为锶原料进行开发利用。

致谢 在成文过程中, 得到导师张蓓莉教授和中国地质大学蔡克勤教授、罗照华教授、何明跃副教授及中国地质大学校团委林善园、张大林老师的大力支持和帮助, 在此一并致谢。

Reference

- Deer W A, Howie R A, Zussman J. 1962. Rock-forming Minerals (Vol. 5) [M]. New York: John Wiley, 307.
Hao Ziguang, Wang Xibin, Li Zhen, et al. 2002. Petrological study of al-

- kaline basic dyke and carbonatite dyke in Bayan Obo, Inner Mongolia [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 21(4): 429~ 442 (in Chinese with English abstract).
- Liang Youbin. 1990. The discovery and study of strontianiferous aragonite[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 33(1): 79~ 83 (in Chinese with English abstract).
- Liao Libing. 2000. *Crystal Chemistry and Crystal Physics*[M]. Beijing: Geological Publishing House, 69 (in Chinese).
- International Centre for Diffraction. 1974. *Powder Diffraction File*[M]. Philadelphia: Joint Committee on Powder Diffraction Standards, 5~ 453.
- Wang Pu, Pan Zhaolu and Wong Lingbao. 1987. *Systematic Mineralogy* [M]. Beijing: Geological Publishing House, 369~ 371(in Chinese).
- Winkler H G F (translated by Shao Kezhong). 1960. *Kristallstruktur und Eigenschaften* [M]. Beijing: Science Press, 82 (in Chinese).
- Wu Ruihua, Wang Chunsheng and Yuan Xiaojiang. 1994. *Gem Stone Enhancement*[M]. Beijing: Geological Publishing House, 64 (in Chinese).
- Zhang Beili. 1997. *Systematic Gemology*[M]. Beijing: Geological Publishing House, 371 (in Chinese).
- Zheng Zhe. 1992. *Introduction to Structural Mineralogy*[M]. Beijing: Peking University Press, 166~ 172 (in Chinese).

附中文参考文献

- 郝梓国, 王希斌, 李 震, 等. 2002. 白云鄂博矿区碱性基性岩-碳酸岩岩墙岩石学研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 21(4): 429~ 442.
- 梁有彬. 1990. 富锶文石的发现及其研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 33(1): 79~ 83.
- 廖立兵. 2000. *晶体化学及晶体物理学*[M]. 北京: 地质出版社, 69
- 王 濮, 潘兆棹, 翁玲宝. 1987. *系统矿物学*[M]. 北京: 地质出版社, 369~ 371.
- 温克勒 H G F. 邵克忠译. 1960. *晶体构造和晶体性质*[M]. 北京: 科学出版社, 82.
- 吴瑞华, 王春生, 袁晓江. 1994. *天然宝石的改善及鉴定方法*[M]. 北京: 地质出版社, 64.
- 张蓓莉. 1997. *系统宝石学*[M]. 北京: 地质出版社, 371.
- 郑 轶. 1992. *结构矿物学导论*[M]. 北京: 北京大学出版社, 166~ 172.

关于国际矿物学协会新矿物及矿物命名委员会 (IMA_CNMMN) 机构变更的通知

国际矿物学协会新矿物及矿物命名委员会(IMA_CNMMN)于2002年9月在爱丁堡国际矿物学大会期间组成了新一届委员会,由33名委员构成,我国在该组织中的代表为於祖相(中国地质科学院地质研究所)。委员会的领导机构如下:

主席: Ernst A. J. Burke (Faculty of Earth and Life Sciences, Vrije Universiteit Amsterdam, De Boelelaan 1085, 1081 HV Amsterdam, Netherlands, Tel: + 31 20 444 7345; Fax: + 31 20 646 2457, E_mail: ernst.burke@faiw.vu.nl)

副主席: Giovaani Ferraris (Dipartimento di Scienze Mineralogiche e Petrologiche, Univertsita degle Studi di Torino, Via Valperga Caluso 35, L_10125 Torino, Italy, Tel: + 39 011 670 7121; Fax: + 39 011 670 7128, E_mail: giovanni.ferraris@unito.it)

秘书: William (Bill) D. Birch (Department of Mineralogy and Petrology, Museum of Victoria, GPO Box 666E, Melbourne, Victoria 3001, Australia, Tel: + 61 3 9270 5049; Fax: + 61 3 9270 5043, E_mail: bbirch@museum.vic.gov.au)

国内学者向 IMA_CNMMN 报送新矿物建议材料 (checklist), 请用电子邮件或航空邮件发送给主席; 向 IMA_CNMMN 报送矿物名称失效或重新定义的建议材料, 则请报送给副主席。

IMA_CNMMN 的网址为: www.geo.vu.nl/users/ima_cnmmn。登录该网站可以便捷地了解 IMA_CNMMN 批准的新矿物、失效矿物名称和重新定义的矿物名称及参考文献, 了解其最近批准的新矿物及其所做出的一系列有关矿物命名和矿物族命名原则的决定以及 1959 年以来 IMA_CNMMN 活动情况回顾, 亦可了解到新矿物申报程序等事宜。

王立本 供稿
2003年6月6日