

6H多型尼日利亚石的发现与研究

丁奎首

(中国科学院地质研究所)

盛桂仙 王超群

(冶金工业部有色金属研究院)

一、前言

尼日利亚石 (Nigerite) 系自然界稀有的一种含锡矿物, 在我国发现得很少, 目前国内有关它的研究报告有彭志忠教授等人的文章^[1]。该矿物首先由雅克布逊等于1947年从尼日利亚某伟晶岩中发现, 后又在苏联^[2]、葡萄牙、西班牙、巴西^[3]以及芬兰^[4]等国找到了一些新产地。最近在对我国湖南一个接触交代类型锂、铍等稀有金属矿床的物质成份进行研究时又发现了这一矿物, 并且属6H多型结构。该矿物产于燕山期花岗岩与泥盆纪白云质大理岩的接触变质带所形成的绿色条纹岩中, 与其它诸矿物如新矿物南岭石及塔菲石、金云母、针六方石、硅镁石类、尖晶石类、锡石、六方磁黄铁矿以及毒砂等共生。

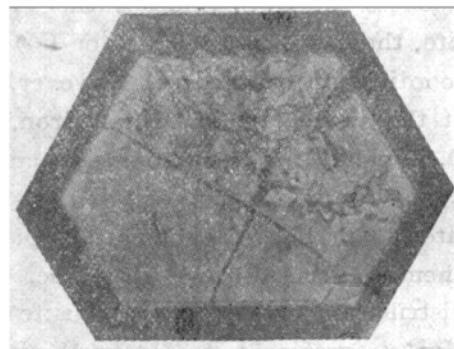
二、矿物一般特征

矿物晶体形态呈两类: 一种是底面(0001)异常发育而柱面及锥面很不发育, 形成薄板状晶体; 另一种却是以很发育的锥面(10 $\bar{1}$ 1)与底面所形成的短柱状晶体, (见照片1, 2), 晶粒0.1~0.5mm。矿物颜色变化很大, 由琥珀黄到深绿甚至绿黑色, 底面具强玻璃光泽, 在此面上测得显微硬度为1027.4公斤/毫米²(负荷为50克)。镜下透明, 一轴晶正, 具弱多色性及低的重折射率。从文献知道

其光性大多为一轴正, 但亦有一轴负晶的报道, 如迈耶尔及万·塔塞尔(1965年)在葡萄牙所发现的尼日利亚石大多为一轴负^[5]。

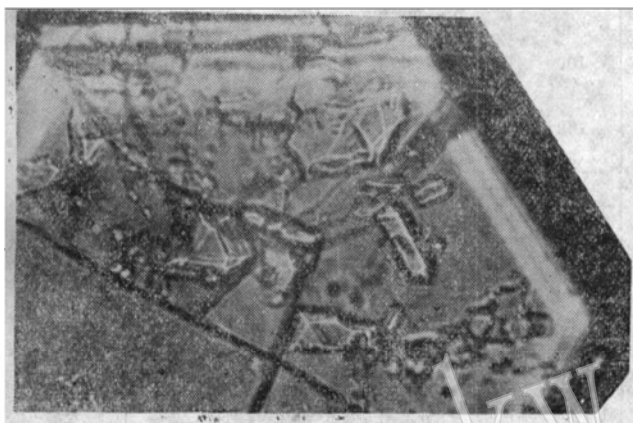


照片1 6H尼日利亚石的扫描电子显微镜照相, $\times 200$ (照片左上角呈定向连生关系的3H型晶体)



照片2 3H尼日利亚石在普通显微镜下的照相 $\times 143$ (单偏光)

在单偏光下观察其光性时发现在晶体内部存在有大小不等的固态包裹体, 经鉴定系含Zn和Fe的铁铝尖晶石, (见照片3)。有趣的是上述尖晶石包体有一部份和主矿物尼日利亚石有一定的取向关系, 即尖晶石以三角形的(111)面出现, 并平行于尼日利亚石的底面(0001), 呈现有规律的定向连生。



照片3 3H尼日利亚石在单偏光下的显微照相。
×300 (晶体内部透明高突起者系铁铝尖晶石包裹体)

(见照片3)从最近资料得知, 产自芬兰克米奥岛及罗森达尔地区的伟晶岩中的尼日利亚石亦普遍存在一种黑色的锌、铁尖晶石的包裹体, 粒度有时竟达到包裹它的尼日利亚石的 $1/3 \sim 1/2$, 上述同时发现的情况对于探讨尼日利亚石的成因颇有意义。为了配合对其多型的进一步研究我们将6H型尼日利亚石单晶在扫描电子显微镜下作了观察, 在(0001)面上可以看到极清晰的金字塔状的表面堆垛层错结构(见照片1)。此外也观察到较为发育的环带构造(见照片3), 这反映了在成矿作用的过程中热液的运移是具有脉动性的, 由于每次作用的物理化学条件不尽相同, 这就引起了各个环带之间的化学成份及物理性质(比如光学性质)出现了明显的差异。在6H型尼日利亚石的(0001)面上还可见到很小的3H型浅绿色的尼日利亚石晶体, 两者呈定向连生关系。

三、结 晶 学

关于尼日利亚石的晶体结构前人已有过分析^[1,7], 此次发现之所以引起注意, 是在同一产地的矿物具两种不同的多型结构, 即3H和6H呈共生关系。3H晶体一般呈六方薄板状, 颜色浅, 呈琥珀黄或深绿色。从X射线资料来看, 文献^[1]以及最初产地尼日利亚还有东西伯利亚所发现的尼日利亚石均属于3H型, 其空间群为 $\bar{p}31m$, 晶胞参数 $a=5.72 \text{ \AA}$, $c=13.86 \text{ \AA}$ 。至于6H晶体, 其颜色却深得多, 呈绿黑色, 其特征前已述及。从世界上所产尼日利亚石的结晶学资料对比, 只有南美巴西阿玛帕地区伟晶岩中的尼日利亚石以及我们这次所论及的同属6H多型。它们的X射线粉晶图谱同3H相比有所差异, (见表I)

在此尚须指出, 尼日利亚石和同其结构密切有关的黑铝镁铁矿(Högbomite)以及塔菲石等一样也经常产生一系列的不同种类的多型结构, 如本文论及的6H型、3H型。其次, 尚有24R型等, 但在我国还尚未遇到。对黑铝镁铁矿, 塔菲石以及尼日利亚石三种矿物多型的研究最早始于Mckie, D^[6], 按照他的多型命名规定, 我们将湖南两种晶形的晶体分别作了X射线单晶测定。六方薄板状晶体经周转法与魏森堡照相测得的晶胞参数 $a=5.72 \text{ \AA}$, $c=13.86 \text{ \AA}$, 空间群和前人所测相同; 至于六方短柱状晶体的晶胞参数除 a 基本相同外, c 值却增大了一倍即($a=5.71 \text{ \AA}$ $c=27.72 \text{ \AA}$)。按Mckie, D所规定, 将 c 值除以 4.62 \AA 后即为6, 因之本文所论的多型是6H型, 而文献^[1]所论则属3H型。顺便指出, 在A. S. T. M卡片组中的26-1391号卡片关于巴西阿玛帕地区尼日利亚石的X射线粉末衍射数据上存在着错

6H—, 3H—多型尼日利亚石的X射线粉末衍射数据

表 1

6H多型 (湖南) ¹			6H多型 (巴西阿玛帕) ²			3H多型 (尼日利亚) ³		
hkl	I	d	hkl	I	d	hkl	I	d
004	2	6.95	002	60	6.88			
100	1	4.95	100	40	4.93	10 $\bar{1}$ 0	1	4.86
102	5	4.67	101	90	4.65	10 $\bar{1}$ 1	1	4.66
104	4	4.02	102	90	4.00	10 $\bar{1}$ 2	1	4.02
008	<1	3.50		—	—	0004	1	3.50
106	<1	3.35	103	40	3.346			—
110,108	10	2.85	110,104	100	2.832	11 $\bar{2}$ 0	9	2.85
		—			—	11 $\bar{2}$ 1	2	2.71
202,116	10	2.43	201,113	100	2.420	11 $\bar{2}$ 3	10	2.42
206	3	2.180	203	80	2.169	20 $\bar{2}$ 3	1/2	2.14
10,12	1	2.100	106	10	2.134	10 $\bar{1}$ 6	1	2.10
208	3	2.020	204	80	2.010	20 $\bar{2}$ 4	1/2	2.02
11,1000,14	1	1.990	115,007	20	1.983	11 $\bar{2}$ 5	1	1.973
212	5	1.855	210,211	80	1.853	21 $\bar{3}$ 1	1	1.849
20,10,10,14	5	1.840	205,107					
214,11,12	2	1.810	212,116	20	1.799			
216,00,16	2	1.730	213,008	20	1.727			
300,218	9	1.650	300,214	90	1.643	21 $\bar{3}$ 4	4	1.647
10,16	<1	1.635	108	10	1.628	11 $\bar{2}$ 7	1/2	1.629
21,10,20,14	9	1.552	215,207	100	1.551	21 $\bar{3}$ 5	6	1.551
11,16	1	1.480	118	10	1.477			
10,18	1	1.470	109	10	1.463			
220	9	1.430	220	90	1.426	22 $\bar{4}$ 0	5	1.423
20,16	9	1.419	208,205	90	1.412			
226	1	1.361	223	10	1.359	22 $\bar{4}$ 3	1/2	1.364
314	1	1.345	312	10	1.342			
10,20	<1	1.331	10,10	10	1.329	10 $\bar{1}$,10	1/2	1.335
318	4	1.277	314	80	1.272	31 $\bar{4}$ 4	2	1.275
402	3	1.233	401	40	1.229	40 $\bar{4}$ 1	1	1.232
404	2	1.221	402	40	1.217	40 $\bar{4}$ 2	1/2	1.218
406	<1	1.198	403,308	10 d	1.192			
	1	1.190						
408	<1	1.168	404	10	1.162			
00,24	1	1.154	00,12,11,11	10	1.149			
322,40,10	1	1.131	321,405	10	1.127		1/2	1.131
30,18	1	1.124	309	10	1.119			
		1.114						
326	<1	1.104	323	10 d	1.099			
410,328	4	1.082	410,324	10 d	1.077		2	1.078
416,32,10	4	1.053	413,325	40	1.048		3	1.051
40,16	3	1.009	408	40	1.004		1	1.008

(注) 表中1 实验条件: FeK α , 35KV, 10mA, 相机 ϕ 114.6毫米及 ϕ 57.3毫米。

2 数据引自 A. S. T. M 无机部分26—1391

3 数据引自 X-ray powder data for ore minerals. p. 203

误, 因为正如卡片上所注明, 该矿物属 6H 多型, 那么其指标化和晶胞参数不应再采用 3H 多型的数据, 应予以更正。

四、化学成分

本文所论矿物的化学成份系由电子探针定量法而测定。仪器为 JAX-5A 型, 原始数据均在电子计算机上作了 ZAF 法校正和归一化处理。将最后结果同国外其他产地的数据相对比, 发现和巴西以及芬兰所产的尼日利亚石的组成非常接近, 所不同的是含铁较高, 下面列出它的组成 (见表 2) 以及晶体化学式的计算过程:

表 2

成份	重量 (%)	分子数	原子数		以氧离子为 8 作基础的阳离子数
			阴离子	阳离子	
MnO	2.48	0.0349	0.0349	0.0349	0.1288
MgO	3.00	0.0744	0.0744	0.0744	0.2747
ZnO	6.49	0.0797	0.0797	0.0797	0.2943
FeO*	5.22	0.0726	0.0726	0.0726	0.2681
Fe ₂ O ₃	17.95	0.11239	0.3372	0.2248	0.8301
TiO ₂	—	—	—	—	—
SiO ₂	—	—	—	—	—
Ta ₂ O ₅	—	—	—	—	—
Nb ₂ O ₅	—	—	—	—	—
SnO ₂	21.00	0.1393	0.2786	0.1393	0.5144
Al ₂ O ₃	43.80	0.4296	1.2888	0.8592	3.1731
总计	99.94				

* 由探针所作之全铁量以 FeO 表示, 而 FeO, Fe₂O₃ 的含量以及 Fe²⁺, Fe³⁺ 的原子数系由理论计算所得

将表 2 中的 Mn、Mg、Zn、Fe²⁺ 总称为 R²⁺, $\Sigma R^{2+} = 0.9659$; Al³⁺、Fe³⁺ 总称为 R³⁺, $\Sigma R^{3+} = 4.0032$ 。因此, 6H 尼日利亚石的化学通式可写成 R_{0.9659}Sn_xR_{4.0032}O₈ (其中 $X \cong 0.5$), 而晶体化学式则为 R_{0.9659}Sn_{0.4829}R_{4.0032}O₄₈。

五、成因探讨

作者们初步认为尼日利亚石为一次生矿

物, 即由原生的含锌的铁铝尖晶石或锌尖晶石经过后期的热液交代作用而形成。此一推论是从与之密切共生的尖晶石的探针结果以及镜下观察为依据。首先, 值得注意的是铁铝尖晶石与尼日利亚石两矿物之间的铁锌比 (全 Fe/Fe + Zn) 数值有着出乎寻常的一致性。比如前一矿物铁锌比为 0.788, 而后者为 0.781, 此即表明后者的化学组成是受前者所控制。除此, 还可进一步将巴西以及本文所论的共 6 个产地的尼日利亚石矿物化学数据画在由巴尼斯特所推导的 ZnO—SnO₂—Al₂O₃ 三元系相图 (图 1) 中, 这对探讨成因将有所助益。

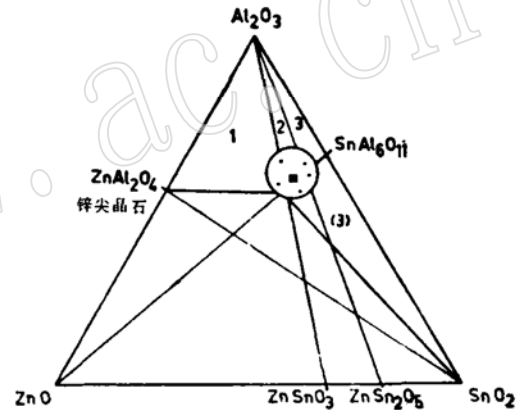


图 1 Zn—SnO₂—Al₂O₃ 三元系相图 (原图引自⁽³⁾)

① 1 区可形成尼日利亚石 + 锌尖晶石, ② 2 区只形成尼日利亚石, ③ 3 区可形成尼日利亚石 + 锡石; 图中圆内 5 个小黑点为巴西的 5 个尼日利亚石, ■ 小正方形系我国所产。

从图中可看出要形成尼日利亚石首先要求成矿溶液富含铝质, 其次, 必须有一定量的 Sn 和 Zn, 在 SnO₂/Al₂O₃ 近于 1:3 及 Zn/Sn 为 1:1 或 1:2 的情况下均可形成该矿物。但在实际复杂的地质环境下不可能存在这种纯粹的氧化物多元系, 由于元素之间的类质同像相互替代, 像 MgO、FeO 以及 ZnO 等氧化物完全有可能进入溶液之中, 因之应将 FeO 等一同并入 ZnO 中, 由此算得 ZnO/SnO₂ = 1:

1.43, 同样, 可将 Fe_2O_3 并入 Al_2O_3 中, 则 $\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=1:2.94$ 。按此比值, 我们所论的 6H 尼日利亚石恰落于相图内的圆圈中心偏左下处, 此表明本地区成矿溶液中 Al_2O_3 、 SnO_2 以及 ZnO 的配比有利于尼日利亚石的形成。如进而追溯到 Sn、Zn 等物质来源, 无疑是和燕山晚期花岗岩的侵入、特别是岩浆期后的水热成矿作用有关, 而在岩体中如尖晶石及其他高铝的氧化物广为出现, 则是由于花岗岩浆因后期的“脱硅作用”而使得 Al_2O_3 相应地大量过剩的结果。由于本区在中生代以后成矿作用是多旋回的, 故尖晶石曾不止一次地受到过含 Sn 的热液所交代。当溶液中 Sn 含量较低时不易形成锡石, 而只生成一些不含锡的黑铝镁铁矿及少量的尼日利亚石。从显微镜下亦可观察到尖晶石是在逐步地被交代(见图 2), 最终以至完全变为尼日利亚石。近期文献^[4]报道了芬兰西部克米奥岛上的细晶岩脉以及罗森达尔伟晶岩体中所发现的尼日利亚石也遇到类似情况。这里顺便指出, 不久前在本文所论矿物的同一产地又发现了一种含锡的黑铝镁铁矿的新变种(待发表), 证明了尼日利亚石是按照下述过程形成的, 即含锌的铁铝尖晶石(或锌尖晶石)→富锡黑铝镁铁矿→尼日利亚石。如果溶液中 Sn 继续增多以至过剩时则能形成大量的尼日利亚石及锡石, 因此, 在本地区尖晶石相当发育的地段一般很难见到尼日利亚石, 只有在锡石出现较多之处才能够找到它。

至于涉及到尼日利亚石多型的成因, 我们认为这是晶体生长过程中因螺旋位错控制

的堆垛层错的扩展起着主导作用, 当然也不排除其生长期间因受温度、压力的变化而带来的其他影响^[8]。所有这些, 有待于进行必要的人工合成以及辅以 x 射线形貌学方法作进一步深入研究。

六、结 语

6H 尼日利亚石在我国系首次发现, 研究它不仅有助于矿物多型成因机理上的探讨, 而且对了解南岭地区锡的元素地球化学行为也有一定的意义。

应育浦同志在审阅原稿当中曾提出不少宝贵的意见, 作者在此谨致谢意。

参 考 文 献

- [1] 彭志忠等: 1964 年 11 月地质论评, 第 2 卷, 第 6 期
- [2] Ginzburg, A. I., Nazarova, A. S and Sukhomazova, L. L. (1963) Negerite from Siberian pegmatites. p. 42-46 in New data on rare element mineralogy, ed. by A. I. Ginzburg. Consultants bureau, New York.
- [3] Kloosterman, J. B., 1974 Mineral. Mag., 39 837-846.
- [4] Burke, E. A. J., Lof, P., Bull. Geol. Soc. Finland 49 (2) 1977, 151-157.
- [5] Van Tassel (R), 1965, Mineral. Mag., 34, 428-6.
- [6] Mckie, D. 1963, Mineral. Mag., 33 563-580. Ian E. grey &
- [7] bryan M. gatehouse, 1979 Amc. Min., 64, No. 11-12, 2155-64.
- [8] G. C. 特里冈艾亚特, 1981 年矿物的多型性(中译本), 第一版, 地质出版社。

The discovery and investigation of 6H-nigerite

Ding Kuishou, Sheng Guishan, Wang Chaoqun

Abstract

In this paper the occurrence and some characteristics of 6H-nigerite discovered for the first time in south China is reported, which was found in dolomitic marble in contact with Mesozoic granite. Associated minerals are, nanlingite, taaffeite, chrysoberyl, phlogopite, nocerite, nobergite, spinel group etc., This mineral occurs as a short hexagonal prismatic crystals, Which is different from that of 3H polytype.

The cell parameters were determined by using X-ray single crystal method as $a=5.71 \text{ \AA}$, $c=27.72 \text{ \AA}$. There is an obvious difference between that 6H and 3H on X-ray powder diffraction pattern. Microprobe analyses of the 6H nigerite were calculated by a general formula, $R_1^{2+}Sn_xR_2^{3+}O_8$, Where $R^{2+}=Zn, Fe, Mg$ and Mn , $R^{3+}=Al, Fe$, $x \approx 0.5$. Thus, the crystalchemical formula was written as $R_1^{2+}Sn_xR_2^{3+}O_8$. The genesis of this mineral was discussed.