

硼镁铁矿的新亚种——富锡硼镁铁矿

杨光明 潘兆椿 彭志忠

(武汉地质学院, 武汉)

主题词: 富锡硼镁铁矿, 新亚种, 造种元素, 湖南

摘要: 富锡硼镁铁矿是硼镁铁矿的含锡亚种。它产于湖南常宁县七里坪镁质砂卡岩硼矿床中。矿物中 SnO_2 变化范围为4.6—12.0%, 其分子式为 $(\text{Mg}_{1.04}\text{Fe}^{2+}_{0.95}\text{Mn}^{2+}_{0.01})(\text{Fe}^{3+}_{0.55}\text{Sn}_{0.16}\text{Mg}_{0.28})\text{BO}_6$, 这是迄今未见详细报导过的。笔者从矿物的光学物理性质、化学成分、X射线晶体学以及晶体化学等方面进行了研究。同时, 与它的类似矿物在晶体学方面作了对比讨论。

从以上研究中得出结论： Sn^{4+} 在结构中占据 Fe^{3+} 的位置，并以伴随着的 Mg^{2+} 作电荷补偿。还提出了Sn元素在硼镁铁矿中不仅作为微量元素存在，而且可以作为造种元素存在的新见解。

一、前言

1978至1981年期间，笔者在深入研究我国湖南大型内生硼矿床的富锡镁铁硼酸盐矿物工作中，发现该矿物与硼镁铁矿晶体结构相同，但组份中富锡。其中在一颗单晶中 SnO_2 高达16.40%（能谱分析）。据此，笔者曾以新矿物——锡硼镁铁矿向我国新矿物委员会提交了研究简报（于1980年5月在杭州新矿物会议上讨论）。由于该样品在探针分析中丢失，未能继续有针对性作深入的结构分析。尔后，在工作中未能找到 SnO_2 含量如此高的单晶。在其它经华盛顿照相分析检查的样品中作激光光谱分析、探针分析和化学分析后，发现 SnO_2 的变化范围在4.6—12.0%。通过精细结构测定（结构偏离因子 $R_{hkl}=0.81$ ），确定 Sn^{4+} 在结构中占据部分 Fe^{3+} 的位置，二者为有限固溶体置换，属硼镁铁矿型结构。从现有样品研究表明， Sn^{4+} 代替 Fe^{3+} 尚未超过该结晶学位占有度的50%，根据国际和我国新矿物命名委员会颁发的矿物命名原则^[1]，取名富锡硼镁铁矿（Tinan ludwigite），并在笔者的论文中加以肯定^①，本文就有关研究资料予以发表。根据该矿物中Sn含量变化大的特点来看，笔者认为在本地区有可能找到硼镁铁矿的富锡端员新矿物，这有待进一步研究证实。

二、矿物产状及共生组合

矿物产于湖南大义山燕山期黑云母花岗岩与中石炭纪白云质灰岩接触的镁质矽卡岩硼矿床中。该矿床位于常宁县七里坪地区。矿体受破碎构造控制，呈似层状及透镜状分布。围岩普遍夕卡岩化、大理岩化和蛇纹石化。富锡硼镁铁矿主要产于紧靠母岩的矿体中心部位。

矿区矿物共生组合比较复杂，矿物共达七十余种。主要硼矿物有硼镁石、小藤石、刹哈石*、氟硼镁石、富锡硼镁铁矿、黑硼锡镁矿^[2]以及一种未定名的矿物（研究不详的矿物）^②。后三种矿物为本次工作中发现和确定的新矿物和新亚种。脉石矿物主要有白云石、方解石、镁橄榄石、粒硅镁石、水镁石、透辉石、石榴石和金云母等。金属矿物常见磁铁矿和铜、铁硫化物。上述矿物反映了镁质矽卡岩矿物组合特征。

三、矿物学特征

1. 形态、物理性质及显微镜下特征

富锡硼镁铁矿晶体为长柱状、沿c轴延长（照片1，3）。集合体为放射柱状（照片2）。一般粒度为 $0.3 \times 0.05 \times 0.05\text{mm}$ 。黑色，条痕棕褐至棕黑色。半金属光泽。硬度约5.5。性脆。具弱磁性，强电磁性。实测比重 $D_o=4.0$ （比重瓶法），计算比重 $D_c=4.05$ 。晶面光滑无饰纹。

薄片在透射光下矿物为半透明至不透明，具明显吸收性， N_g =墨绿至黑色， N_p =浅墨绿色。用色散法实测折射率 $N_g=1.850$ ， $N_p'=1.785$ 。用干涉相差法测定 $N_g=1.856$ ^③，与

* 刹哈石在新订的“英汉矿物种名称”中为萨碳硼镁钙石。

① 杨光明，1981，湖南某地内生硼矿床中富锡镁铁硼酸盐矿物学及晶体，化学研究（硕士论文）。

② 仅在华盛顿照片上发现，尚待进一步研究。

③ 由中国地质科学院矿床地质研究所洪大卫测定。

表 1 富锡硼镁铁矿的反射率及颜色指数

Table 1. Reflectivity and colour indices of tinan ludwigite,

波长(nm)	反射率(%)	
	R ₁	R ₂
405	10.00	13.13
436	9.87	12.67
480	9.50	12.45
526	9.04	12.02
546	8.85	11.77
589	8.55	11.81
644	7.77	11.36
656	7.78	11.38
700	7.86	10.93
视觉反射率	R _{vis}	8.76 11.89
色度坐标	x	0.319 0.325
	y	0.323 0.327
主波长	λ _d	467 480
反射色浓度	P _c	0.046 0.035

实验条件: MPV-1光度计, SiC为标准, 物镜 50×, 相对误差±2%。

测定者: 中国地质科学院矿床地质研究所 邹星。

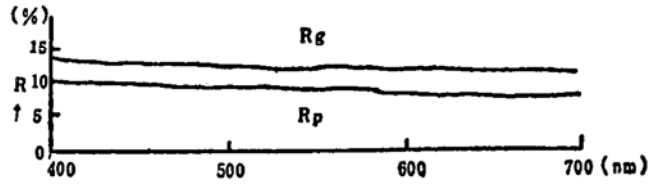


图 1 富锡硼镁铁矿反射率色散曲线
Fig. 1. Reflectivity dispersion curve of tinan ludwigite.



图 2 富锡硼镁铁矿成分能谱图 (两个样, (1)为结构分析样品; (2)为另一单晶颗粒)

Fig. 2. Energy spectrum pattern of tinan ludwigite.

色散法测得折射率值吻合。平行消光, 正延长。反射光下呈灰白色, 弱非均质性。矿物反射率及颜色指数的测量(空气中)计算结果列于表 1。反射率色散曲线见图 1。

从单位晶胞参数计算的轴率 $a:b:c=0.75252:1:0.24573$ 。

2. 化学成分

样品化学分析前做 X 射线粉晶分析检查, 在衍射谱中除了发现几条黑硼锡镁矿微弱衍射线外(属于少量连晶所致), 未发现其它矿物杂线。考虑该矿物成分与黑硼锡镁矿相近, 因此, 认为样品的化学分析结果有代表性, 其分析结果为①: MgO 36.05, FeO 11.70, Fe₂O₃ 20.18, SnO₂ 11.11, B₂O₃ 20.68, CaO 0.10, MnO 0.41, 总计 100.23。选取一颗经华盛顿照相确认的晶体做探针分析, 其分析结果为②: MgO 32.49, FeO 40.47, SnO₂ 5.71, Al₂O₃ 2.35, MnO 0.44, CaO 0.07, SiO₂ 0.17, 总计 81.70% (未分析 B₂O₃)。经激光半定量分析和能谱分析表明, 不同晶体中 SnO₂ 含量变化较大(4.6—12.0%)。其中两颗矿物晶体的能谱成分分析曲线见图 2。由于探针分析不能测定 B₂O₃, 而且未能将 Fe²⁺ 和 Fe³⁺ 分开, 因此依化学成分分析结果计算矿物化学分子式, 其分子式为: (Mg_{1.64}Fe_{0.35}³⁺Mn_{0.01})_{2.00}(Fe_{0.55}²⁺Sn_{0.16}Mg_{0.28})_{0.99}BO₅。

① 分析人: 湖南地质局实验室 邢德彩。

② 分析人: 中国地质科学院矿床地质研究所 陈克楹。

f值^①为17, 属于硼镁铁矿—硼铁矿系列中的硼镁铁矿富锡的镁端员。

对进行过结构分析的晶体在JSM-35C扫描电镜上做成分面扫描分析, 证明Sn的面型分布与晶体形状一致, 呈均匀分布(照片3, 4), 排除了Sn在矿物中呈超显微包体存在的可能性。

矿物在H₂SO₄和HNO₃中不溶, 在1:5HCl中难溶, 在浓HCl中溶解极缓慢。矿物经次生变化易形成褐铁矿。

四、矿物X射线研究

富锡硼镁铁矿的X射线粉晶分析结果列入表2。单晶结构分析是在Ru-200型X射线发生器上进行的, 采用华盛顿照相法(条件: Cu靶, 电压40kV, 电流120mA)。从沿c轴迴摆图和其它方向的华盛顿图测定, 晶体具D_{2h}-mmm对称。从c轴[001]方向获得hk0、hk1、hk2衍射图和a轴[100]方向获得0kl和1kl衍射图以及从四圆单晶衍射仪收集的衍射强度统计规律, 可以看出具如下消光规律: hkl无消光条件, hk0无消光条件, 0kl中k=2n+1消光, h0l中h=2n+1消光(四圆衍射强度统计消光规律)。据此确定该矿物的晶体衍射符号为mmm pba-, 可能的空间群为Pba2或Pbam, 但在沿c轴方向的迴摆图出现劳埃对称面, 因此确认晶体空间群为Pbam。测定其晶胞参数为a=9.24 Å, b=12.25 Å, c=3.02 Å(测量精度为±0.2%)。

表2 富锡硼镁铁矿X射线粉晶数据

Table 2. X-ray powder diffraction analyses of tinan ludwigite

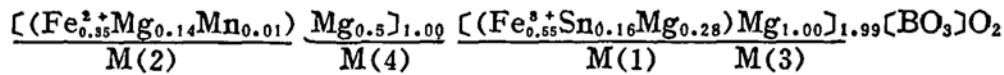
I	d(Å)	hkl	I	d(Å)	hkl
7	5.11	120	2	1.669	161
4	3.05	001	6	1.580	441
4	2.80	{ 320 240β	4	1.531	{ 521 002
10	2.54	240	3	1.500	171
2	2.34	400	2	1.474	531
5	2.16	250	6	1.381	640
2	2.12	041	5	1.309	{ 281 242
7	2.04	321	3	1.160	800
2	1.992	160	3	1.089	2.11.0
1	1.962	241	7	1.024	{ 690 5.10.0
4	1.907	{ 331 350	5	1.002	2.12.0
3	1.774	341			

实验条件: 相机直径57.3mm, Fe靶, 工作电压35kV, 管电流10mA, 曝光时间7hr。

为精确测定富锡硼镁铁矿晶胞参数和解析其晶体结构, 将经华盛顿照相的单晶(照片3)移置RASA-II S四圆单晶衍射仪上收集强度数据, 取 $2\theta > 20^\circ$ 的16个较强的衍射点, 对定位参

① $f = \frac{\text{FeO}}{\text{FeO} + \text{MgO}} \times 100\%$ (分子百分数)

数进行最小二乘修正, 求出富锡硼镁铁矿晶胞参数为 $a=9.225(4) \text{ \AA}$, $b=12.245(5) \text{ \AA}$, $c=3.009(1) \text{ \AA}$ 。晶胞体积 $V=339.9 \text{ \AA}^3$ 。 $z=4$ 。经结构解析后排列的晶体化学式为:



金属阳离子占据四个结晶学位置 (M(1)—M(4)), 均为八面体六次配位。B为三次配位。一个独立分子中有两个 O^{2-} 不直接与 $[\text{BO}_3]^{3-}$ 离子团相连。在单位晶胞中有八个这样的附加 O^{2-} , 形成典型的具附加氧离子的岛状硼酸盐结构。

五、讨 论

在天然产出的硼镁铁矿中已发现富Mn、Al、Ti的硼镁铁矿的亚种^[3, 5]。从1980年以前230多处产地的硼镁铁矿的成分资料来看, 在硼镁铁矿中一般不含Sn或只做为微量组分存在 ($\text{SnO}_2 < 0.5\%$)。本区硼镁铁矿中含锡较高 ($\text{SnO}_2 4.6-12.0\%$), 这是罕见的。这种富锡硼镁铁矿的成分与本区新发现的黑硼锡镁矿 (Magnesiohulsite, 单斜晶系) 的成分十分相近 (表3), 属同质多象的两种不同变体, 因此, 可定名为斜方黑硼锡镁矿 (Orthomagnesiohulsite)。但本次研究的富锡硼镁铁矿的晶体结构与已知硼镁铁矿相同, 且 Sn^{4+} 代替 Fe^{3+} 尚未超过 Fe^{3+} 位置的50%, 所以, 仍以硼镁铁矿的亚种命名——富锡硼镁铁矿。

E. H. Димаи等人^[4]在研究人工合成富锡的单斜系列黑硼锡铁矿 (Hulsite) 时指出, 在人工合成的黑硼锡铁矿和硼镁铁矿中 SnO_2 含量上限值可达28%。如果 SnO_2 达到这个上限值, 则 Fe^{3+} 的位置被 $0.5\text{Sn}^{4+} + 0.5\text{Mg}^{2+} (\text{Fe}^{2+})$ 取代。这里的 $\text{Mg}^{2+} (\text{Fe}^{2+})$ 的加入是对 Sn^{4+} 代换 Fe^{3+} 引起的电荷不平衡的补偿。如果 SnO_2 达14%, 则有 0.5Fe^{3+} 被 $0.25\text{Sn}^{4+} + 0.25\text{Mg}^{2+} (\text{Fe}^{2+})$ 取代。很明显, 本区硼镁铁矿中富锡, 而且 SnO_2 含量在4.6—12.0%变化, 即 Sn^{4+} 的原子数接近 0.25Sn^{4+} 。一旦 $\text{Sn}^{4+} + \text{Mg}^{2+}$ 在该结晶学位 (M(1)) 占有率大于50%时, 即可出现硼镁铁矿的端员矿物——锡硼镁铁矿 (Sn-ludwigite)。这种情况与A. A. Конев^[5]研究的硼镁铁矿中 Ti^{4+} 占据 Fe^{3+} 位置的情况十分相似, 即 Ti^{4+} 在硼镁铁矿中取代 Fe^{3+} 的位置超过50%时, 就形成新种——硼镁铁钛矿 (表3)。本次研究的富锡硼镁铁矿是处在硼镁铁矿—锡硼镁铁矿的过渡位置。从本区硼镁铁矿中Sn的成分变化趋势可以预测, 在自然界可以存在硼镁铁矿锡的端员——锡硼镁铁矿 (或硼镁铁锡矿), 且在本区有可能发现这种富锡的新端员矿物。

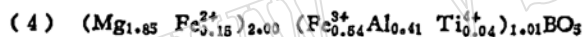
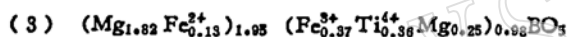
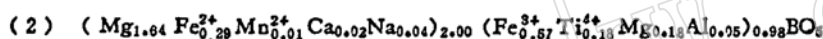
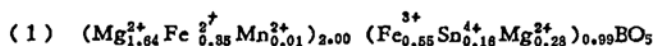
B. L. Leonard在研究大量的天然硼镁铁矿时, 认为Sn在硼镁铁矿和硼铁矿 (斜方晶系) 中只能以微量元素存在, 而在黑硼锡铁矿 (单斜晶系) 中才以主要组分元素出现。这一“结论”在Konnerf. J. A.^[6]和Александров С. М.^[7]等许多矿物学家的研究工作中得到承认。但根据笔者对该矿区富锡硼镁铁矿晶体结构与晶体化学研究表明, Sn在硼镁铁矿中不仅以常见的微量元素存在, 而且可以作为造种元素出现, 即可形成硼镁铁矿的锡端员新矿物——锡硼镁铁矿 (或硼镁铁锡矿)。

富锡硼镁铁矿的研究, 对进一步查明本矿床中锡的赋存状态和分布状况、为矿石综合利用提供了可靠的矿物学数据。同时, 为Sn元素地球化学提供了新资料。此外, 研究本矿床中硼镁铁矿的Sn元素含量及其含量在空间上的变化, 可作为探讨该矿床形成的物理化学条件的重要佐证^[3, 6], 对成矿环境的分析颇有助益。

笔者在野外工作期间, 得到湖南417地质队肖大涛总工程师、卢瑾珩、彭代嘉工程师的

表3 富锡硼镁铁矿及其类似矿物的晶体学数据
Table 3. Crystallographic data of tinan ludwigite and its analogues

晶体学特征	硼镁铁矿族				黑硼锡铁矿
	富锡硼镁铁矿 Tinan ludwigite	富钛硼镁铁矿	硼镁铁钛矿 Azoproite	富铝硼镁铁矿	Magnesiohulsite
对称	斜方	斜方	斜方	斜方	单斜
空间群	Pbam	Pbam	Pbam	Pbam	P2/m
a (Å)	9.225(4)	9.23(1)	9.26(1)	9.25 ± 0.2%	10.70(10)
b (Å)	12.245(5)	12.29(1)	12.25(1)	12.21 ± 0.2%	3.06(3)
c (Å)	3.009(1)	3.02(1)	3.01(1)	2.998 ± 0.2%	5.45(3)
β (°)					94.6°(5)
V (Å ³)	339.9	342.6	341.7	338.6	177.9
Z	4	4	4	4	2
比重(实测)	4.00	3.79	3.63	3.64	4.18
比重(计算)	4.05			3.60	4.15
化学式	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
资料来源	本文	文献[5]	文献[5]	文献[3]	文献[2]



热情帮助,采集了大量钻孔标本和收集了有关野外地质资料。工作中得到马喆生、西门露露、张建洪同志的帮助。王濮教授、曲一华高级工程师审阅了本文,并提出了宝贵意见。还得到陈克樵、邢德彩、洪大卫、邹星等同志的帮助。笔者谨向以上同志和对本工作有过帮助的同志一并致谢。

参 考 文 献

- [1] 中国新矿物及矿物命名委员会, 1982年, 通告。矿物学报, 第一期, 第77—80页。
- [2] 杨光明等, 1985年, 黑硼锡镁矿——一种富锡的硼酸盐新矿物。矿物学报, 第二期, 第97—101页。
- [3] Silva D. A., Clark J. R., et al., 1956. Crystal structure of ludwigite, Geol. Soc. Am. Bull., vol. 66, no. 12, p. 1540-1541.
- [4] Дьяман Е. Н., Некрасов И. Я., 1969. Экспериментальное изучение условий образования бората олова—гулсита. ДАН СССР, Том 189, №6, 1351—1354.
- [5] Конев А. А., 1970. Азоприт—Новый минерал из группы людвигита. ЗАП. ВЕС. МИН. общ., вып. 2, 225—231.
- [6] Konnerf J. A., et al., 1976, Crystal structure and cation distribution of hulsite, a tin-borate. Amer. Miner., vol. 61, no 1-2, p. 116—122.
- [7] Александров С. М., 1975, Геохимические особенности образования борооловяк-

ных руд на месторождениях. АЛЯСКИ, США. ГЕОХИМИЯ. №4, 483—495.

A New Subspecies of Ludwigite——Tinan Ludwigite

Yang Guangming, Pan Zhaolu, **Peng Zhizhong**

(Wuhan College of Geology)

Key words; tinan ludwigite, new subspecies, species-forming element, Hunan

Abstract

Tinan ludwigite, a new Sn-rich subspecies of ludwigite, occurs in a magnesian skarn borate deposit at Qiliping, Changning County, Hunan province. The SnO₂ content of the mineral varies from 4.6 to 12.0 wt. %, and the chemical formula is $(Mg_{1.64}Fe^{2+}_{0.35}Mn_{0.01})_{2.00}(Fe^{3+}_{0.55}Sn_{0.16}Mg_{0.28})_{0.99}BO_5$, which has never been previously reported. The authors have studied the mineral in such aspects as its optical and physical properties, chemical composition, X-ray crystallography, and crystallochemistry, with a crystallographic comparison given between this mineral and its analogues.

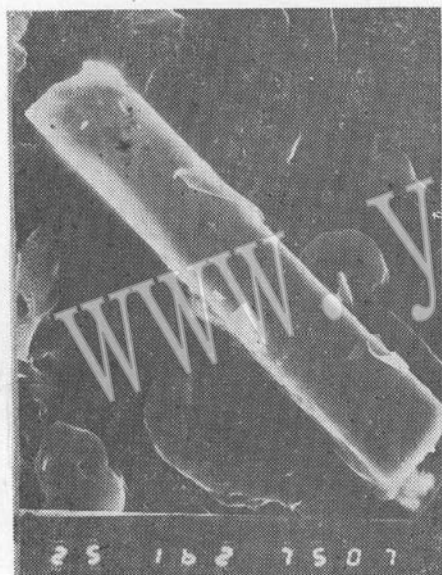
From the above investigation, the authors have come to the conclusion that Fe³⁺ position has been occupied by Sn⁴⁺ in the crystal structure and the charge is compensated by having Mg²⁺. It is also the authors' opinion that tin not only is a minor component but also serves as a species-forming element ludwigite.



照片1. 富锡硼镁铁矿（黑色）呈柱状，产于白云石大理岩中。（单偏光 ×93）
Photo 1. Columnar crystals of tinan ludwigite (black) occurring in dolomitic marble. (parallel polarized ×93)



照片2. 富锡硼镁铁矿（黑色）呈放射柱状，集合体产于白云石大理岩中。（单偏光 ×93）
Photo 2. Radiate-columnar aggregates of tinan ludwigite in dolomitic marble. (parallel polarized ×93)



照片3. 富锡硼镁铁矿的二次电子像
Photo 3. Secondary electron image of tinan ludwigite.



照片4. 富锡硼镁铁矿Sn的面形扫描像（对应照片3）
Photo 4. Scanning electron image of tin face distribution in tinan ludwigite (corresponding to Photo 3)