

# 中国的磷铁锂矿-磷锰锂矿系列矿物

倪云祥 杨岳清 郭立鹤 邹天人 林月英

(地矿部矿床地质研究所)

**关键词:** 磷铁锂矿; 磷锰锂矿; 类质同象; 晶胞参数; 红外吸收光谱

**提 要:** 磷铁锂矿与磷锰锂矿是一完全类质同象系列中两个端员矿物。磷锰锂矿在我国新疆伟晶岩中已有大量发现。笔者于1984年在福建南平稀有金属花岗伟晶岩中发现了典型的磷铁锂矿。此外,早在1980年笔者还在新疆青河富铍伟晶岩中发现了成分介于该类质同象系列中间的磷锰铁锂矿。对后两个产状的矿物进行了较详细的矿物化学成分和物理性质研究。结合前人的资料,文中系统地讨论了国内所发现的六个产状的磷铁锂矿-磷锰锂矿系列矿物的化学成分特征及变化规律,化学成分与光学性质、物理性质、晶胞参数等之间的相互关系,并系统地引用了大量国外资料作对比。讨论了矿物中Mg、Ca等含量对这些特征的影响。另外,笔者还研究了该系列矿物成分与红外光谱之间的关系,指出矿物的红外吸收谱带频率与铁锰比值间呈良好的线性关系,并给出了相关关系式。

磷铁锂矿与磷锰锂矿是类质同象系列  $\text{Li}(\text{Fe}, \text{Mn})[\text{PO}_4]$  中据  $\text{Fe} > \text{Mn}$  和  $\text{Mn} > \text{Fe}$  二分法分成的两个矿物种。该系列矿物与橄榄石族矿物结构类似, Li及(Fe, Mn)八面体共棱连成链状,链间以  $[\text{PO}_4]$ 四面体连接之<sup>(1)</sup>。晶体化学式可写成:  $\text{M}(1)\text{M}(2)[\text{PO}_4]$ 。目前认为,八面体M(2)位中Fe与Mn能以任何比例相互置换<sup>(2)</sup>。该系列矿物几乎总产在稀有金属花岗伟晶岩中,而其中又以在锂伟晶岩中最常见。只见一个例外,产于钠长石化片麻岩中<sup>(3)</sup>。它们在伟晶岩的某些结构带中可属造岩矿物,常呈粗粒或块体产出,大者可达15英尺,很引人注目,所以该系列矿物早在上世纪中叶就被发现。一个多世纪以来,各国矿物学家对该系列矿物研究积累了不少资料,Chapman<sup>(4)</sup>和Fransolet<sup>(2)</sup>曾研究了磷铁锂矿-磷锰锂矿中  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  等离子相互取代与物性、光性及晶胞参数间的关系,但目前还未见到系统研究该系列矿物红外光谱的资料。

国内对该系列矿物发现较晚,目前积累的资料也较零星。王贤觉等<sup>(5)</sup>、张如柏<sup>(6)</sup>及邹天人<sup>①</sup>分别对新疆阿尔泰地区的可可托海、小虎斯特及柯鲁木特伟晶岩中的磷锰锂矿进行了矿物学研究。1980年,笔者之一杨岳清在新疆青河伟晶岩中发现了该系列的中间成员——磷锰铁锂矿。而富铁端员是笔者1984年研究福建南平花岗伟晶岩时才首次发现的<sup>②</sup>。1985年,陕西地矿局西安测试中心<sup>③</sup>也报道了在陕西商县伟晶岩中发现有含铁较高的该类矿物。这

① 邹天人等,1980,新疆112伟晶岩脉的物质成分、矿化特征及成因研究(科研报告)。

② 倪云祥,1985,福建南平31号花岗伟晶岩脉磷酸盐矿物学及锂、铷、铯地球化学,中国地质科学院研究生部(硕士论文)。

③ 陕西地矿局西安测试中心,1985,陕西矿物, p.194。

样,此系列矿物在我国都已完全找到。显然,现在有必要系统地对我国磷铁锂矿-磷锰锂矿系列矿物进行比较研究。鉴于笔者对南平磷铁锂矿做了较多工作,所以本文讨论中对之有所侧重。

## 一、产状及共生组合

目前国内发现的六个磷铁锂矿-磷锰锂矿都产在演化比较完全的稀有金属花岗伟晶岩中,这些伟晶岩普遍具有工业意义。在伟晶岩中,该系列矿物基本只产在中部或核部的结构带中。个体粗大,多为半自形或他形,其量也可多到构成伟晶岩这些结构带的造岩矿物之一。与石英、叶片状钠长石、糖粒状钠长石、微斜长石、大片状白云母、绿柱石、铌钽矿物及常见的锂矿物如锂辉石、磷锂铝石等共生。但由于产地不同,产状也各有某些特殊性。例如新疆青河磷锰铁锂矿产在铍矿化较好的花岗伟晶岩中,绿柱石数量很多,但不见锂辉石和磷锂铝石;陕西商县和新疆柯鲁木特的磷铁(锰)锂矿则不与磷锂铝石共生。从成因看,它们一般都在伟晶岩的原生结晶作用偏晚期生成,这与它们在伟晶岩脉中的产出位置相一致。从矿化关系看,该系列矿物的产出与否常能反映伟晶岩的稀有金属矿化程度,经常是含量越高,矿化越好。

南平磷铁锂矿的产状与国内外同类矿物相比较为特殊。它产于福建南平花岗伟晶岩田中Ta(Nb)、Li、Be、Sn等矿化最好、结构分带最发育、规模最大的31号伟晶岩脉中,其矿物见于脉体中部的石英-磷锂铝石结构带中,以细脉形式穿切块体状早期磷锂铝石,脉长一般10—20厘米,宽0.1—1.5厘米。脉壁常见细鳞白云母,脉中几乎全为磷铁锂矿,仅见少量磷锂铁钽石、晚期磷锂铝石、石英及黄铁矿等与之伴生。从产状看,南平磷铁锂矿形成于原生结晶分异作用基本结束,伟晶岩基本固结之后,晚期富含稀碱金属的少量流体沿已形成的磷锂铝石块体裂隙充填结晶而成。从含量来看,磷铁锂矿在该伟晶岩中较稀少,且目前只发现一处。

所有磷铁锂矿-磷锰锂矿系列矿物在晚期流体活动中及表生氧化作用下都多少表现出不稳定性,常发生交代蚀变和表生氧化作用。在切片中,沿矿物解理面及边缘,常见褐色不透明或半透明蚀变矿物,主要为磷锂锰矿: $\text{Li}_{1-x}(\text{Mn}_{1-x}, \text{Fe}^{3+})_x(\text{PO}_4)$ 。可以认为,这些蚀变矿物主要是通过Li的淋滤, $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ 的氧化作用而形成的。国内六个产地中,新疆可可托海磷锰锂矿的蚀变作用最为强烈,在地表,原生磷锰锂矿大部分已蚀变成“锰褐磷锂矿”(即磷锂锰矿)及少量绿磷锰石等<sup>[5]</sup>。南平磷铁锂矿比较新鲜,薄片观察只在矿物边缘、裂隙中见到很少量绿色或褐色的蚀变矿物(磷锂铁矿)及绢云母。相对说来,新疆青河磷锰铁锂矿的蚀变作用最不明显,在地表仍保持其新鲜状态,

## 二、化学成分

笔者对南平磷铁锂矿和青河磷锰铁锂矿作了化学全分析。连同我国其他地区的4个样品,共收集了1920年以来国内外47个样品的化学全分析资料,选择其中26个较有代表性的结果列于表1。由表看出,Li的含量变化较大,但普遍只有很少量的 $\text{Na}^+$ 取代 $\text{Li}^+$ 进入八面体M(1)位。有的样品还含有较高的 $\text{Fe}^{3+}$ ,如南平磷铁锂矿中 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 为5.91%,商县磷铁锂矿中达9.62%。仔细分析表中数据还可发现, $\text{Li}^+$ 与 $\text{Fe}^{3+}$ 的含量间表现出负相关,而 $\text{Fe}^{3+}$ 与 $\text{H}_2\text{O}^+$ 则呈正消长

表 1 磷铁锂矿-磷锰锂矿系列矿物的化学成分、折光率、光轴角及比重

Table 1 Chemical composition, refraction indices, optic angles and specific gravities of triphylite-lithiophilite series

样号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26
产地	福建南平	陕西高县	新疆青河	新疆小虎特	新疆柯鲁特	新疆可可海	美国	西德	西德	苏联	芬兰	美国	瑞典	瑞典	瑞典	阿根廷	卢旺达	苏联	美国	美国	苏联	澳大利亚	美国	瑞典	美国	美国
资料来源	笔者	陕西地矿局	笔者	〔6〕	〔5〕	〔5〕	〔4〕	〔7〕	〔8〕	〔9〕	〔10〕	〔11〕	〔12〕	〔9〕	〔8〕	〔13〕	〔14〕	〔15〕	〔16〕	〔17〕	〔3〕	〔8〕	〔18〕	〔12〕	〔19〕	〔16〕
发表时间	1985	1985	1985	1981	1981	1981	1943	1935	1920	1964	1974	1938	1957	1964	1931	1968	1980	1964	1924	1930	1976	1937	1985	1957	1926	1925
Na <sub>2</sub> O	0.05		0.05	0.73	0.04	0.07	1.05	0.20		0.64		0.15	0.16	2.28	0.12	0.03	0.04	0.60	0.24	0.30	2.32	1.48	0.03	2.4	0.49	0.24
Li <sub>2</sub> O	7.70	4.77	8.16	9.30	8.22	8.51	8.36	8.44	8.59	6.83	7.80	8.86	8.52	6.06	8.36	9.40	9.00	8.80	9.23	9.55	6.88	5.51		6.7	8.61	9.11
C <sub>2</sub> O	0.96	0.27	0.02		1.31		0.00	0.60		0.16	0.12	0.31	1.82	1.36	0.65	0.00	0.10	0.72	0.00		2.89	9.70	0.05	3.0	0.08	0.00
MgO	5.26	0.31	1.46		0.26	1.72	7.38	0.66		3.03	2.72	0.42	0.00		0.23	6.33	0.06	0.85			0.05	0.00	<0.03	0.0		
MnO	4.21	14.59	22.51	30.65	38.50	45.10	3.11	8.58	11.40	11.52	12.10	15.96	18.95	20.16	21.13	22.6	30.74	29.60	32.65	31.90	29.86	30.53	36.46	29.9	40.13	42.58
FeO	28.85	21.35	19.67	14.80	5.89	1.15	32.93	37.31	35.06	32.28	29.03	29.13	24.33	18.21	21.70	12.8	14.94	13.02	12.57	10.96	9.28	7.45	8.01	6.4	5.16	2.94
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.91	9.62	3.54	1.07		2.04	0.00			1.14	0.65	0.00	6.30				0.00				1.32					
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	42.61	42.50	42.40	42.40	43.77	41.25	46.03	43.36	44.43	44.54	45.87	44.87	44.10	44.47	46.41	47.0	44.33	43.58	45.05	46.35	42.19	43.43	45.87	40.5	44.90	44.95
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	1.70	3.20	0.56	0.16	1.09	1.00	0.57	0.52		0.24	0.48	0.28	0.31	0.51	0.99	0.15	0.14		0.30	0.40	0.42	1.81		0.3	0.41	0.65
其余	1.66	1.21	0.79	0.02	0.497	0.01	4.17	0.21	0.60	0.00	1.22	0.28	0.64	0.38	0.64	1.38	0.63	3.20	0.17	0.16	4.70	0.50	0.03	10.3	0.16	0.16
总和	98.91	97.82	99.16	99.13	99.577	100.85	103.60	99.88	100.08	100.38	99.51	100.46	98.83	99.73	100.23	99.69	99.98	100.37	100.21	99.62	99.91	100.41	90.45	100.0	99.94	100.63
FeX100 Fe+Mn	88.9	67.0	50.1	32.3	13.1	6.1	91.3	81.1	75.2	74.1	70.7	64.3	55.9	53.9	50.3	35.9	32.4	30.3	27.5	25.3	23.5	19.4	17.8	17.4	11.3	6.4
Np	1.676		1.675	1.665	1.673	1.668	1.675			1.688		1.686	1.686			1.665			1.674	1.675			1.669	1.660		1.663
Nm	1.683		1.676	1.668	1.677	1.673	1.684			1.688		1.687	1.687			1.669			1.677	1.679			1.673			1.666
Ng	1.686		1.684	1.685	1.688	1.683	1.685			1.692		1.693	1.692			1.672			1.684	1.688			1.680	1.678		1.673
2V	-57.5		+15	+41		+65	-25					+20	+26			-80			+55	+60			+70	+64		
D	3.48	3.54	3.47	3.36		3.355	3.44					3.422			3.482	3.365				3.481			3.42			

注: 样1“其余”指: SiO<sub>2</sub> 0.40, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.84, TiO<sub>2</sub> 0.11, K<sub>2</sub>O 0.06, F<sup>-</sup> 0.31, Sr 607ppm.

样3“其余”指: SiO<sub>2</sub> 0.40, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.12, TiO<sub>2</sub> 0.09, K<sub>2</sub>O 0.01, F<sup>-</sup> 0.29.

样1、3测试单位: 北京地质研究所。

关系。这种相关现象在国内样品中表现得更为明显,这显然可由被分析样品中含有磷锂铁(锰)矿( $\text{Li}_{1-x}(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}^{3+})[\text{PO}_4]$ )分子来解释,这种分子中所具有的空位使 $\text{H}_2\text{O}$ 得以进入矿物晶格。一般认为这部分分子以磷锂铁矿独立矿物形式混入磷铁锂矿-磷锰锂矿样品之中,因为磷锂铁(锰)矿是该系列矿物最常见、最先产生的氧化产物。由于 $\text{Fe}^{3+}$ 对 $\text{Fe}^{2+}$ 的部分取代,也导致矿物中的 $\text{Li}^+$ 发生一定程度的流失。磷铁锂矿与蚀变产生的磷锂铁矿在颜色、透明度等物性上的差异显然也与此有关。

磷铁锂矿-磷锰锂矿八面体M(2)位中阳离子占位情况是反映该系列矿物化学成分变化的最重要的特征。把收集到的47个化学分析资料投在Mn-Fe-Mg、Mn-Fe-Ca和Mn-Fe-Mg+Ca三角图中(图1),图中小圆圈表示国内六个产地。可清楚地发现,Mg、Ca一般以一定的量,即有限类质同象形式取代矿物中的Fe、Mn(图1中虚曲线以下范围),Mg+Ca在M(2)位中的原子含量最高不超过27%。目前在自然界中尚未见有成分为 $\text{LiCa}[\text{PO}_4]$ 与 $\text{LiMg}[\text{PO}_4]$ 的矿物,可能在伟晶岩内不具有这类矿物的形成条件。尽管 $\text{Mg}^{2+}$ 与 $\text{Ca}^{2+}$ 都可进入M(2)位,但其特征有所不同。从图1-a可以看出,越靠近Fe端员,Mg的类质同象取代范围就越大,Mg在M(2)位中最多可占26.7%<sup>[4]</sup>。而Ca正好相反,靠近Mn端员含量常较高(图1-b)。上述情况表明, $\text{Mg}^{2+}$ 更易以类质同象取代 $\text{Fe}^{2+}$ ,而 $\text{Ca}^{2+}$ 则易取代 $\text{Mn}^{2+}$ 。这与 $\text{Mg}^{2+}$ 与 $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Ca}^{2+}$ 与 $\text{Mn}^{2+}$ 的晶体化学性质较相似是一致的。不过,图2-a中有一个点例外(表1中样16),它位于虚曲线之上。据Hurlbut(1968)研究<sup>[13]</sup>,此矿物并不象其它该类矿物那样是由正常的结晶作用形成,而是先从伟晶岩的原始熔体-溶液中结晶出成分为 $(\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ca}, \text{Mg})_8[\text{PO}_4]_2(82\%) + \text{Li}(\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ca})[\text{PO}_4](18\%)$ 的固熔体,待温度下降时,固熔体分离成为磷铁锰矿和磷锰锂矿两相的细条状集合体,在此过程中, $\text{Mg}^{2+}$ 进入磷锰锂矿可能在能量上更有利,致使该样品中Mg含量异常高。自然界正常结晶形成的磷铁锂矿-磷锰锂矿的成分投点一般都在图1的虚线之下,多数在底线附近。

值得注意的是图1-a、c右下角的小三角处无点,这表明到现在为止,还没有发现 $\text{LiFe}[\text{PO}_4]$ 分子含量大于80%的近端员磷铁锂矿。其原因很简单,即越靠近Fe的端员Mg的取代越大。但人工则可合成纯的磷铁锂矿<sup>[2]</sup>。对另一端员,自然界有较纯的磷

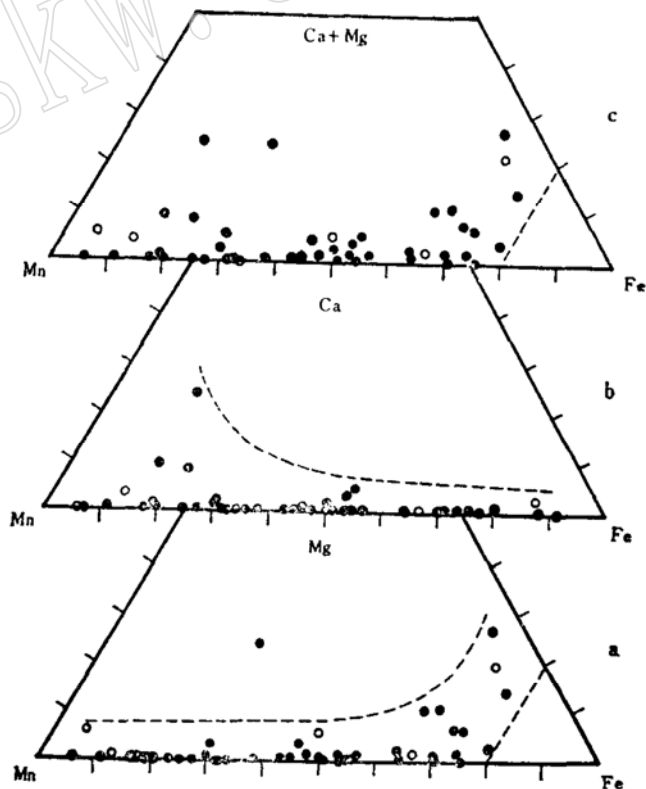


图1 磷铁锂矿-磷锰锂矿系列矿物中M(2)位内Mn-Fe-Ca(Mg)三角图解

Fig. 1 Ternary diagram of Mn-Fe-Mg(Ca) at M(2) site of triphylite-lithiophilite series

○为表1中样1-6; ·为国外资料,包括表1中样7-26

锰锂矿存在, 矿物中 $\text{LiMn}(\text{PO}_4)$ 分子最高可达98%以上。

有趣的是在图1中, 国内的六个样品从Mn端员到Fe端员基本呈等距分布, 这表明在我国磷铁锂矿-磷锰锂矿系列矿物已完全发现。靠Mn端员的四个样品均产在新疆阿尔泰地区及附近, 看来新疆伟晶岩多以富Mn为特征。伴生的其它矿物也表现出这些特征。国内的富Fe端员产于福建南平伟晶岩中,  $\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Mn})$ 达0.889, 该值和Mg含量仅次于Chapman(1943)在美国新罕布什尔伟晶岩中发现的磷铁锂矿<sup>[4]</sup>, 与摩洛哥稀有金属花岗伟晶岩中产出者类似<sup>[2]</sup>。这和南平伟晶岩原生结晶作用的残余流体相相对贫Mn富Fe、Mg的特征相一致。如与之共生的磷铝铁钽石中 $\text{Fe}/\text{Mn}$ 为1.78<sup>[20]</sup>, 另外还见有与磷铁锂矿大致同时形成的交代蚀变产物天蓝石<sup>[21]</sup>及纤维状的镁电气石<sup>[22]</sup>。从图1还可看出, 相对地, 国内六个样品的Mg含量较国外的样品高, Ca则较低。

从以上讨论中可以得出, 自然界磷铁锂矿-磷锰锂矿中Mg、Ca含量除受形成它们的流体相中这两种元素的浓度影响外, 同时还受该系列矿物中Fe(Mn)含量的影响, 即Fe端员矿物往往富Mg, 而Ca则更易进入富Mn的磷锰锂矿。

### 三、物理性质及光学性质

1. 颜色 随着化学成分的变化, 磷铁锂矿-磷锰锂矿系列矿物的颜色呈现规律性变化。南平磷铁锂矿为灰绿色, 商县磷铁锂矿为黄绿色, 青河磷锰铁锂矿为灰褐带绿色调, 其他逐渐接近Mn端员的4、5、6号样品(表1)颜色分别为浅肉红色、黄棕色、浅棕色带黄色调。由此可见, 近Fe端员矿物颜色最深, 带绿色调, 而近Mn端员矿物颜色趋浅, 带黄色调, 中间系列介于二者之间。国外的资料也是如此。这说明矿物的颜色在一定程度上可用来判定该系列矿物的成分特征。

2. 比重 南平、青河、可可托海三个样品的比重是在克列里奇溶液中, 用比重玻璃测定的, 精度为0.02。表1中其余样品的比重一般误差在 $\pm 0.01-0.02$ 间。把国内五个样品和国外的六个数据作成图2, 可看出, 成分与比重之间呈一定的线性关系。随 $\text{LiFe}(\text{PO}_4)$ 分子增加比重逐渐增加。人工合成的纯 $\text{LiFe}(\text{PO}_4)$ 的比重最大, 达 $3.615\text{g}/\text{cm}^3$ <sup>[23]</sup>。图2中投点的分散性主要与矿物中Mg、Ca、 $\text{Fe}^{3+}$ 含量及测定误差等因素有关, 如MgO含量大于5%的三个点

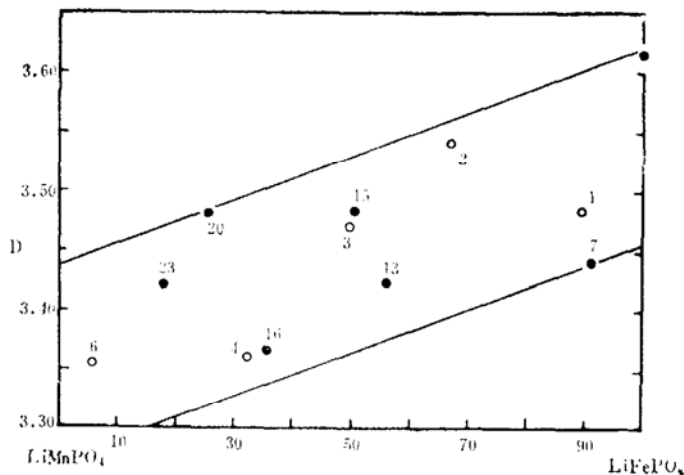


图2 磷铁锂矿-磷锰锂矿系列中化学成分与比重间的关系

Fig. 2 Specific gravities plotted against chemical composition of triphylite-lithiophilite series

○为国内样品; ●为国外资料

(见表1)

(样1、7、16)的比重都偏小,其中尤以Mg含量最高的样7比重偏小最明显。 $Fe^{3+}$ 、Ca含量增高似乎也会使比重减小。这些因素使矿物中Fe/Mn与比重间关系复杂化了。

3. 光学性质 笔者对南平磷铁锂矿及青河磷锰铁锂矿等的光轴角、折光率及光性方位的测定结果见表1。光轴角是在五轴旋转台上测定的,误差为 $\pm 2^\circ$ 。由于青河磷锰铁锂矿的光轴角很小,因而在一定程度上影响了测定精度( $\pm 4^\circ$ 左右)。折光率是在钠光下油浸法测定的,精度可达0.001。对南平磷铁锂矿的光性方位测定表明: $Ng \parallel b, Np \parallel c, Nm \parallel a$ ,这与可可托海磷锰锂矿的特征有所不同,后者为 $Ng \parallel b, Nm \parallel c, Np \parallel a$ ,但它们都属于斜方晶系。

把国内五个该类矿物的光轴角,连同收集到的国外发表的同类矿物的资料(表1中样7、12、13、16、19、20、23、24),一并投到图3。图中曲线由C. A. Chapman(1943)给出<sup>[4]</sup>。可以看出,2V和矿物中Fe/Mn一般呈较好的相关性,比较符合所给出的曲线关系。但有三个样品例外(表1中样1、7、16)。它们之共同特点是其Mg含量颇高,且同为负光性。这显然表明,Mg的高含量将明显影响矿物的光性。

折光率与化学成分关系不十分理想。由表1可见,总的趋势是随Fe含量增高,矿物的三个折光率值相应增加。

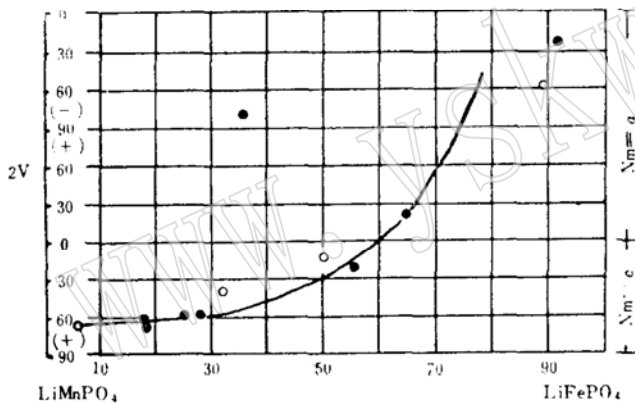


图 3 磷铁锂矿-磷锰锂矿的光性特征与成分间关系

Fig. 3 Correlation between optical properties and chemical composition of triphylite-lithiophilite series

○为国内样品; ●为国外资料(见表1)

4. 其它性质 南平磷铁锂矿在镜下无色透明,玻璃光泽,断口较平整,摩氏硬度4—4.5,解理{100}完全,{101}较完全。正交偏光下显一级灰白干涉色,色散不明显,二轴晶负光性。青河磷锰铁锂矿的性质也类似,但为二轴晶正光性,光轴角很小,正交偏光下常见亮墨水蓝和暗褐红色异常干涉色,光轴角色散很明显, $r > v$ 。该系列矿物的其它特征也均大致类似上述两样品。另外,笔者注意到,目前见到的该系列矿物的b轴都毫无例外地与Ng方向一致,但a轴在磷锰锂矿中与Np方向一致,在磷铁锂矿中变为与Nm方向一致(图3)。这样,依此特征可迅速判定是磷铁锂矿还是磷锰锂矿。

#### 四、X射线衍射分析

1. X射线粉末衍射 在PHILIPS-PW1700自动粉末衍射仪上对国内四个产状的磷铁锂矿-磷锰锂矿系列样品进行了X射线粉末衍射分析,结果列于表2。表中“新疆某地”样具体地点已佚,由于样少仅做了X射线分析和Mn简项分析, $MnO = 31.3\%$ 。表2总的特征是四个样品的衍射峰较类似,从样1到样6,d值一般呈明显增加趋势。



2. 晶胞参数 对上述数据用计算机进行指标化和计算后, 得出它们各自的晶胞参数(表3)。笔者同时也收集了国外四个样品以资对比, 其中有一个为人工合成的纯  $\text{LiFe}(\text{PO}_4)$  样品。

随着成分的变化, 该系列矿物晶胞参数与之相对应的关系如图4所示。图中虚线表示在没有别的阳离子的影响下, 即合成矿物中  $\text{LiMn}(\text{PO}_4)$  和  $\text{LiFe}(\text{PO}_4)$  分子数与晶胞参数间关系<sup>(2)</sup>。从图可以看出, 随着矿物中  $\text{LiFe}(\text{PO}_4)$  分子含量的增高,  $a$ 、 $b$ 、 $c$  都明显地表现为减少趋势, 而且都表示出明显的线性关系, 如图4中实线所示。其中  $a$  与  $\text{LiFe}(\text{PO}_4)$  分子含量间关

表2 磷铁锂矿-磷锰锂矿系列X射线粉末衍射数据

Table 2 X-ray powder diffraction data of triphylite-lithiophilite series

样号	1		3		新疆某地		6	
	福建南平		新疆青河				新疆可可托海	
产地								
$hkl$	$d$	$l/l_0$	$d$	$l/l_0$	$d$	$l/l_0$	$d$	$l/l_0$
020	5.141	15	5.171	17	5.174	15	5.180	18
011	4.259	44	4.288	48	4.289	35	4.299	31
	3.951	20	3.926	17	3.940	11	3.933	10
101	3.729	13	3.711	9	3.710	6	3.719	6
111	3.470	54	3.503	52	3.496	49	3.501	55
200	2.993	96	3.021	94	3.025	100	3.035	100
031	2.768	57	2.786	33	2.791	27	2.794	31
	2.546	26						
131	2.514	100	2.531	100	2.534	72	2.538	81
211	2.452	33	2.468	34	2.475	25	2.480	29
	2.387	13	2.382	26	2.387	15	3.393	17
	2.363	19					2.387	15
	2.285	17	2.297	17	2.300	12	2.303	15
230	2.257	30	2.271	29	2.275	20	2.278	23
112	2.135	21	2.148	20	2.150	15	2.155	17
141	2.098	3						
231	2.075	6	2.047	6	2.052	5	2.051	9
122			2.020	7	2.024	5	2.029	6
	1.895	5						
	1.864	6						
202	1.846	19	1.858	12	1.862	10	1.866	11
311	1.810	15	1.824	17	1.829	14	1.834	15
241	1.796	9						
222	1.738	39	1.751	32	1.754	25	1.755	33
142	1.652	24	1.677	21			1.684	15
	1.650	23	1.663	26			1.669	18
331	1.622	22	1.632	22	1.637	15		
	1.580	14	1.592	12	1.597	9	1.601	8
	1.498	38	1.500	20			1.509	21

测试条件:  $\text{CuK}\alpha$ , 45kV, 50mA。测定者: 地矿部矿床所林月英。

表 3 磷铁锂矿-磷锰锂矿系列的晶胞参数 (Å)  
Table 3 Cell dimensions of triphylite-lithiophilite series

样号	1	3	新疆某地	6	11	13	17	合成矿物
产地	福建南平	新疆青河		新疆可可托海	芬兰	瑞典	加里福尼亚	
资料来源	作者				[10]	[12]	[18]	[23]
时间	1987				1974	1957	1985	1967
$\frac{Fe \times 100}{Fe + Mn}$	88.9	50.1	30.6	6.1	70.7	55.9	17.8	100.0
a	6.005	6.049	6.072	6.092	6.025	6.038	6.074	5.997
b	10.120	10.380	10.414	10.290	10.35	10.374	10.451	10.314
c	4.700	4.720	4.731	4.716	4.705	4.711	4.721	4.686
V	285.6	296.4	299.1	295.6	293.4	295.1	299.7	266.8

测试者：地矿部矿床所林月英。

系最好，呈明显的负相关，相关系数为 -0.993。图中多数点位于虚线以下，这很可能是由于矿物中较多量的  $Mg^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$  的存在所致，因  $Mg^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$  的离子半径比  $Fe^{2+}$  与  $Mn^{2+}$  要小。南平磷铁锂矿的  $b$  值特别小，该因素可能起着巨大的作用。当然还必须考虑到测定误差的影响。

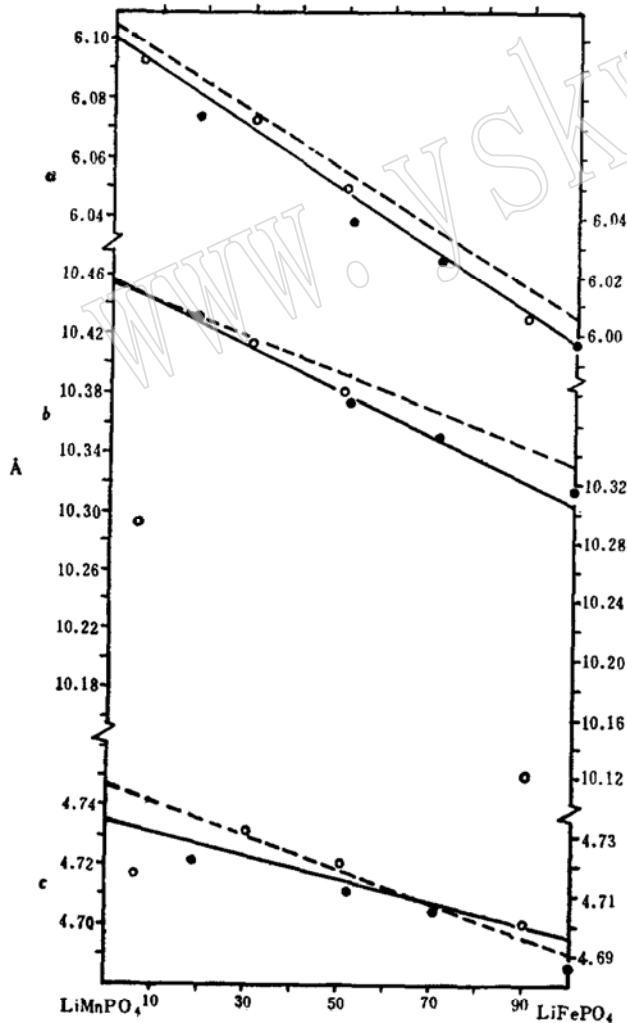


图 4 磷铁锂矿-磷锰锂矿的晶胞参数与成分间关系

Fig. 4 Unit cell dimensions versus chemical composition of triphylite-lithiophilite series

○为国内样品；●为国外资料（见表3）



## 五、红外吸收光谱分析

磷铁锂矿的红外吸收光谱,先后由Moenke<sup>[24]</sup>、Sadler研究实验室<sup>[25]</sup>及彭文世和刘高魁出版<sup>[26]</sup>。张如柏发表了新疆小虎斯特伟晶岩中磷锰锂矿的红外光谱<sup>[6]</sup>。Farmer对M<sup>1</sup>M<sup>2</sup>

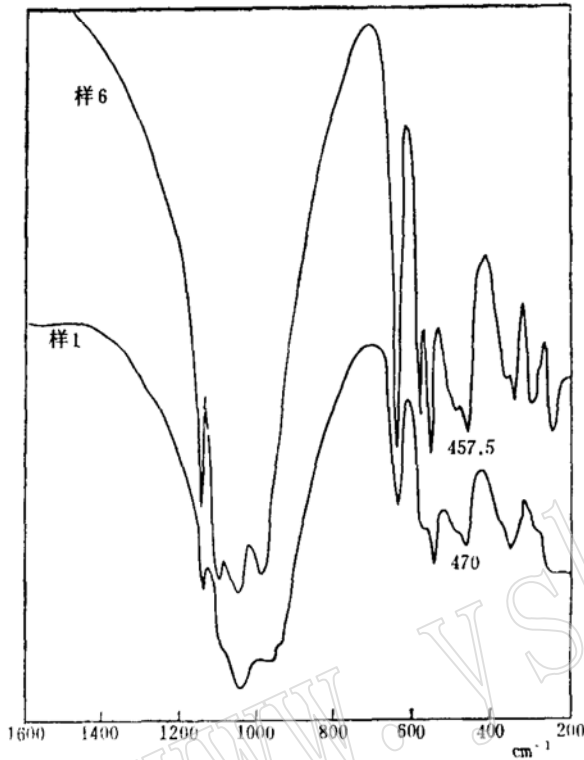


图5 磷铁锂矿-磷锰锂矿系列矿物的红外吸收光谱图

Fig. 5 IR spectra of triphylite-lithiophilite series

(样3、样5与之类似,省略)

Mn取代呈极好的线性关系,表达为下列关系式:

$$\nu(\text{cm}^{-1}) = 0.1479 \left( \frac{100 \times \text{Fe}}{\text{Fe} + \text{Mn}} \right) + 456.8$$

相关系数可达0.9992。当然,由于样品较少,这部分内容还需进一步完善。

表4 磷铁锂矿-磷锰锂矿红外吸收光谱频率( $\text{cm}^{-1}$ )

Table 4 Absorb peaks along IR spectra of triphylite-lithiophilite series

样号	产地	$\frac{\text{Fe} \times 100}{\text{Fe} + \text{Mn}}$	1	2	3	4	5	6	7	8
1	福建南平	88.9	1141	1099	1051	990	641	580	552	470
3	新疆青河	50.1	1137	1093	1048	982	639.5	578	549	464
5	新疆柯鲁木特	13.1	1138	1092	1044	987	639	577	550	459
6	新疆可可托海	6.1	1134.5	1091.5	1047	979	637.5	576	549.5	457.5

测试条件:岛津IR-450红外分光光度计,KBr混合压片。

测定者:地矿部床矿所郭立鹤。

[ $\text{PO}_4$ ]类化合物(磷铁锂矿-磷锰锂矿系列矿物属此类)的振动光谱作了指派<sup>[27]</sup>。位于1141—1044 $\text{cm}^{-1}$ 范围的三个强吸收谱带属于[ $\text{PO}_4$ ]<sup>3-</sup>的 $\nu_3$ 非对称伸缩振动,位于990—979 $\text{cm}^{-1}$ 范围的一谱带是[ $\text{PO}_4$ ]<sup>3-</sup>的 $\nu_1$ 对称伸缩振动,位于641—549 $\text{cm}^{-1}$ 范围的三个中强吸收谱带是[ $\text{PO}_4$ ]<sup>3-</sup>的 $\nu_4$ 弯曲振动,位于470—405 $\text{cm}^{-1}$ 二吸收谱带是[ $\text{PO}_4$ ]<sup>3-</sup>的 $\nu_2$ 弯曲振动。有关磷铁锂矿-磷锰锂矿系列矿物的类质同象取代的红外光谱研究尚未见报导。

笔者对我国不同产地的四个Fe(Mn)含量各不相同的磷铁锂矿-磷锰锂矿作了红外吸收光谱分析(图5),主要吸收谱带频率如表4所示。分析对比表明,随矿物中LiFe[ $\text{PO}_4$ ]分子含量减少,各吸收谱带频率呈现递减趋势,其中以第八个谱带表现最有规律性,与矿物中Fe/(Fe+Mn)比值的关系见图6。图6表明,位于475—455 $\text{cm}^{-1}$ 的 $\nu_4$ 弯曲振动谱带与矿物中Fe、

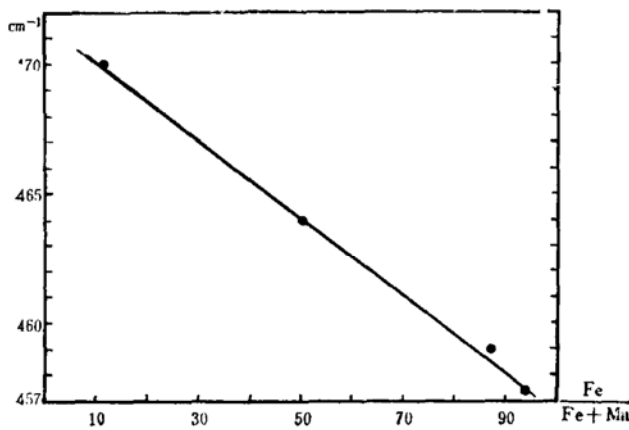


图6 磷铁锂矿-磷锰锂矿中  
频率在475—455cm<sup>-1</sup>的红外吸收谱带  
与成分间关系

Fig. 6 Correlation between  
composition and IR absorb peaks  
from 475 to 455cm<sup>-1</sup> in triphy-  
lithiophilite series

## 六、结 论

1. 南平稀有金属花岗伟晶岩田中的磷铁锂矿为自然界中少见的最靠近Fe端员的磷铁锂矿之一。另外,还在新疆青河铍伟晶岩中发现了Fe/Mn值近于1的磷锰铁锂矿。它们与新疆等四个产状的磷铁锂矿-磷锰锂矿一起,构成了我国较完整的这一类质同象系列矿物。

2. 化学成分研究表明, Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>可部分类质同象取代该系列矿物中的Fe<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>。一般来说, Mg<sup>2+</sup>更易取代Fe<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>更易取代Mn<sup>2+</sup>。自然界中还没有发现纯的LiFe(PO<sub>4</sub>), 其八面体M(2)位中Fe含量不超过80%, 但自然界中能形成很纯的LiMn(PO<sub>4</sub>)。磷铁锂矿中Fe<sup>2+</sup>易被氧化成Fe<sup>3+</sup>, 同时伴随Li<sup>+</sup>淋滤和H<sub>2</sub>O进入晶格。

3. 我国的磷铁锂矿-磷锰锂矿系列与国外的同类矿物一样,其化学成分(特别是Fe/Mn)的变化将引起矿物物理性质、光学性质、晶胞参数等有规律的变化。通过这些参数的测定反过来可半定量地判定矿物的化学成分特征,其中用光轴角结合光性方位来判断效果较好。

4. 通过对该系列矿物的化学成分与红外吸收光谱之间关系的系统研究,表明频率在475—455cm<sup>-1</sup>间的吸收谱带与成分之间具很好的线性关系:  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 0.1479(100 \times \text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Mn})) + 456.8$ 。因此用红外光谱间接判定该系列矿物化学成分具有一定的实用性。

工作过程中得到地矿部矿床所袁忠信研究员、余时美工程师的帮助和指导,谨致谢意!

## 参 考 文 献

- [1] Povarennykh, A. S., 1972. Crystal Chemical Classification of Minerals, vol. 2, Plenum Press, New York, p. 538.
- [2] Fransolet, A. M. et al., 1984. An X-ray determinative method for the divalent cation ratio in the triphylite-lithiophilite series, Mineral Magazine, 48, 373-381.
- [3] Косалс, Я. А., 1976. О находке литиофилите мангантан-талколумита и берилла в запахе альбитизаций гнейсов, АН СССР Сибирское отделение, Гео. и геоф. стр. 116-118.
- [4] Chapman, C. A., 1943. Large magnesia-rich triphylite crystals in pegmatite, Amer. Mineral., 28, 90-99.
- [5] 王贤觉、邹天人等, 1981, 阿尔泰伟晶岩矿物研究, 科学出版社, p. 67.
- [6] 张如柏, 1981, 阿尔泰伟晶岩中的铍尖晶石和磷锰锂矿, 地质论评, 第27卷, 第1期, p. 1-7.
- [7] Von Helmut, 1935. Die Rolle des Mangans in den Mineralien, Tscherm. Min. Pet. Mitt., 47, 7-140.

- [8] Palache, C., Berman, H. and Frondel, C. 1951. *Dana's System of Mineralogy*, II, 7th ed., 664-669.
- [9] Власов, К. А., 1964. Минералогия редких элементов, Том II, Изд. "Наука", Москва.
- [10] Kallio, P. and Alviola, R., 1975. Triphylite and lithiophilite from the granite pegmatites of the communes of Kitee and Tahmajarvi, E. Finland, Special Issue, IMA-paper, 9th meeting, Fortschr. Miner., 52, 279-283.
- [11] Switzer, W., 1938. The paragenesis of the center Strafford, New Hampshire Pegmatite. *Amer. Mineral.*, 23, 811-820.
- [12] Quensel, P., 1957. The paragenesis of the Varutrask pegmatite. *Arkiv Mineral. Geol.*, 2, 9-125.
- [13] Hurlbut, C. S. and Aristarain, L. F., 1968. Beusite, a new mineral from Argentina and the graffonite-beusite series. *Amer. Mineral.*, 53, 1799-1814.
- [14] Fransolet, A. M., 1980. The eosphorite-childrenite series associated with the Li-Mn-Fe Phosphate minerals from the Buranga pegmatite, Rwanda. *Mineral. Magazine*, 43, 1015-1023.
- [15] Назарова, А. С., 1964. Литиофилит из пегметитов, Восточного Саяна, ЗВМО, 4, стр. 476-480.
- [16] Landes, K. K., 1925. The paragenesis of the granite pegmatite of central Maine. *Amer. Mineral.*, 10, 355-411.
- [17] Berman, H., 1930. Pegmatite minerals of Poland, Maine. *Amer. Mineral.*, 19, 375-387.
- [18] Shigley, J. E. and Brown, G. E. Jr., 1985. Occurrence and alteration of phosphate minerals at the Stewart pegmatite, Pala district, San Diego county, California. *Amer. Mineral.* 70, 395-408.
- [19] Schairer, J. E., 1926. Lithiophilite and other rare phosphates from Portland, Connecticut. *Amer. Mineral.*, 11, 101-104.
- [20] 杨岳清, 倪云祥等, 1986, 我国首次发现的磷铝铁钽石的研究, 岩石矿物学杂志, 第5卷, 第2期, p. 119-127.
- [21] 杨岳清等, 1985, 福建溪源头花岗伟晶岩中的天蓝石研究, 矿床地质研究所所刊, 第3号, p. 149-156.
- [22] 杨岳清, 倪云祥等, 1987, 福建西坑花岗伟晶岩成岩成矿特征, 矿床地质, 第6卷, 第3期, p. 10-21.
- [23] Santoro, R. P. and Newnham, R. E., 1967. Antiferromagnetism in  $\text{LiFePO}_4$ . *Acta Cryst.*, 22, 344-346.
- [24] Moenke, H., 1966. *Mineralspektren*, Akademie-Verlag, Berlin, vol. II, p. 5.1, 5.2.
- [25] Sadtler Research Laboratories, INC., 1973. Commercial Spectra IR Grating, Minerals, MN 274k.
- [26] 彭文世, 刘高魁, 1982, 矿物红外光谱图集, 科学出版社, p. 249.
- [27] Farmer, V. C., 1974. *The Infrared Spectra of Mineral*, p. 407.

## Triphylite-Lithiophilite Series in China

Ni Yunxiang    Yang Yueqing    Guo Lihou    Zhou Tianren  
Ling Yueying

(Institute of Mineral Deposits, Chinese Academy of Geological Sciences)

**Key words:** triphylite; lithiophilite; isomorphism; cell dimensions;  
IR spectra

### Abstract

Triphylite-lithiophilite, a perfect isomorphous series, has been found in six mineral occurrences of China. Of these, four are in the rare-metal granite pegmatites of Xinjiang where all of the samples are lithiophilite. The Mn-rich features

are also observed in other Fe, Mn minerals of Xinjiang pegmatites. In 1984, a few specimens of triphylite were discovered in Nanping rare-metal pegmatite of Fujian. The mineral is one of the few Fe, Mg-richest triphylites in the world. Another triphylite occurs in Shangxian pegmatite of Shanxi province. Up to now, a perfect triphylite-lithiophilite series has been found in China, whose mineralogical properties are all listed in the paper.

Researches on the chemical composition of triphylite-lithiophilite show that, besides the major constituents  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$ , the cations at the octahedral M(2) site in the minerals are  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ . The highest MgO content is 7.38 wt%. Generally speaking,  $\text{Mg}^{2+}$  replaces  $\text{Fe}^{2+}$  easily, while  $\text{Ca}^{2+}$  sometimes substitutes for  $\text{Mn}^{2+}$  at the M(2) site. Pure triphylite has not been found yet in the nature and  $\text{LiFe}(\text{PO}_4)$  contents of all native triphylites are lower than 80%. Nevertheless, there are very pure lithiophilites in nature.

The paper illustrates the relations of chemical composition (Fe/Mn) to physical properties, optical properties and unit cell dimensions of the series. With the increase in Fe/Mn ratio, the specific gravity and the index of refraction will grow up, the cell parameters will decrease, and the optic axial angle will vary regularly. The rising of  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  contents of the minerals, on the other hand, will also cause an obvious variation in the above properties.

The IR spectral analysis of four triphylite-lithiophilite samples collected in China has been made to find the correlation between chemical composition and IR absorb peaks. The results show that there exists good linear correlation between absorb peaks from  $475\text{-}455\text{cm}^{-1}$  and chemical composition; it is therefore feasible to use IR spectra for semi-quantitative determination of chemical composition of this series.