

# 异类矿物结构基元层间层矿物 及墨铜矿的研究\*

曹正民 秦 善 王启明

(北京大学地质系, 北京 100871)

**主题词** 间层矿物 异类矿物结构基元层 墨铜矿

**提 要** 本文提出了“异类矿物结构基元层间层矿物”这一新概念, 从五个方面限定了其含义, 扩展了“间层矿物”的内涵。对其典型矿物墨铜矿进行了X射线、电子探针和高分辨透射电镜的初步研究, 取得了一些新认识: 墨铜矿在c方向有序, 重复周期为11.45 Å, 在a、b方向无序, 不存在超晶胞。

## 1 间层矿物

指具有两种或两种以上的不同结构基元层交互堆叠而形成的矿物。

### 1.1 同类结构基元层间层矿物

矿物的间层现象自1934年由J. W. Gruner在研究蛭石的过程中提出以来, 一直被认为是层状硅酸盐的一种特殊结构现象, 因而, 间层矿物通常被归类为粘土矿物。Macewan (1949) 把间层矿物划分为规则、不规则和具有分凝作用的三大类。C. E. Weaver (1956)<sup>[1]</sup> 研究了美国不同地区六千多个粘土矿物样品, 发现约70%是间层矿物, 并可存在于多种地质环境中。1982年, 国际粘土矿物协会(AIPEA)命名委员会推荐了一个该类矿物的命名原则(S. W. Bailey)<sup>[2]</sup>。目前公认的典型规则间层粘土矿物有8个<sup>[2-4]</sup>, 分别是:

Aliettite	滑石间皂石
Corrensite	绿泥间蛭石
Hydrobiotite	黑云间蛭石(水黑云母)
Kulkeite	绿泥间滑石
Lunijianlaite	绿泥间蜡石
Rectorite	伊利间蒙脱石(累托石)
Tarasovite	云母间蒙脱石
Tosudite	绿泥间蒙脱石(羟硅铝石)

上述8种矿物均是间层的粘土矿物, 其结构基元层都属于层状硅酸盐亚类。

### 1.2 异类结构基元层间层矿物

在自然界矿物中, 还存在有结构基元层不属于同一类矿物的间层矿物, 为此, 作者提出

\* 国家自然科学基金资助项目

本文于1994年6月1日收到, 1994年7月7日改回。

“异类矿物结构基元层间层矿物 (Interstratified Mineral with Basic Structure Sheets of Different Classes)”这一新概念, 以描述这一类矿物。“异类矿物结构基元层间层矿物”的概念包含有下列五方面含义<sup>[5]</sup>:

- (1) 是独立的矿物种, 即有一定的成分、结构和稳定的物理性质。
- (2) 具有可分辨的、两种以上的结构基元层, 且结构基元层不归属同一大类矿物。
- (3) 结构基元层在非间层状态时, 可分别代表成分和结构与之相同或相似的矿物。
- (4) 结构基元层的底面衍射 (X射线或电子衍射) 要达到一定级数, 且符合  $d_{001} = l \cdot d_{00l}$  的规律。
- (5) 结构基元层在 a、b 方向的叠置周期可有序, 也可无序。

上述含义是针对规则间层矿物而限定的, 不包括不太规则的、化学组成偏离理想成分较大的、结构基元层有缺陷的以及层电荷非常不均匀的间层矿物。目前, 已认识的异类矿物结构基元层间层矿物种类尚少, 数量小且研究程度差。这类矿物典型的有<sup>[6-9]</sup>:

Valleriite	墨铜矿	$4(\text{Fe}, \text{Cu})\text{S} \cdot 3(\text{Mg}, \text{Al})(\text{OH})_2$
Tochilinite	羟镁硫铁矿	$6\text{Fe}_{0.9}\text{S} \cdot 5(\text{Mg}, \text{Fe})(\text{OH})_2$
Koenenite	氯氧镁铝石	$(\text{Na}_{0.65}\text{Mg}_{0.35}\text{Cl}_2) \cdot 1.78(\text{Mg}_{0.64}\text{Al}_{0.36})(\text{OH})_2$
Haapalaite	叠镁硫镍矿	$4(\text{Fe}, \text{Ni})\text{S} \cdot 3(\text{Mg}, \text{Fe})(\text{OH})_2$
	未命名矿物	$2\text{FeS} \cdot 0.84(\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$

按照上述的含义, 绿泥石是典型的异类矿物结构基元层间层矿物, 它是由硅酸盐类的滑石和氢氧化物类的水镁石的结构基元层按1:1规则间层而形成的矿物。从目前掌握的材料看, 这类矿物的结构基元层可为硫化物、氢氧化物、氯化物、碳酸盐和硅酸盐; 产出环境可为铜、铁等硫化物矿床蚀变带、盐类沉积物和粘土矿物; 此外, 在球粒陨石中也发现有类似物相的间层矿物<sup>[10]</sup>。

## 2 墨铜矿的初步研究

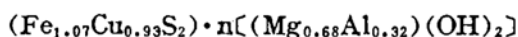
### 2.1 墨铜矿的一般特征及样品产状

墨铜矿是典型的异类矿物结构基元层间层矿物。在我国, 墨铜矿的确切产地有五个, 分别为河北寿王坟、河北涞源、甘肃金川、广西大厂和湖南桂阳; 国外产地主要有南非、瑞典、前苏联、美国、日本和塞浦路斯; 此外, 日本还人工合成了墨铜矿<sup>[11]</sup>。墨铜矿是低温、低压和碱性环境下的交代蚀变产物<sup>[12]</sup>, 可呈细脉状充填金属硫化物缝隙、或交代金属硫化物而赋存在其边缘、或交代蛇纹石和水镁石而呈其纤维状假象, 也可呈薄片状赋存在碳酸盐矿物表面。墨铜矿的形成与蛇纹石化作用关系密切。

研究样品采自河北寿王坟和涞源两个铜矿床蚀变带中, 蛇纹石化作用强烈, 墨铜矿与蛇纹石、黄铜矿、黄铁矿等矿物共生。

### 2.2 分析结果及讨论

理想成分的墨铜矿结构式<sup>[6]</sup>为:



其中,  $n$  是硫化物层和氢氧化物层分子数之比, 为1.562。从作者电子探针分析结果(表

1) 可以看出, 两种墨铜矿的成分变化较大, 这反映了类质同象的广泛性和交代蚀变的不均匀性。实际计算的14个结构式中,  $n$ 值从1.39到1.71, 平均1.53, 与统计的 $n$ 值(1.23—2.08)一致; 人工合成墨铜矿的 $n$ 值更高, 约2.0—2.3<sup>[11]</sup>。上述结果表明, 在二维空间(层平面方向), 硫化物层和氢氧化物层的失配度较高。

表1 墨铜矿的电子探针分析结果

Table 1 Electron microprobe analyses of valleriite

产地	元素 (%)					总量
	Fe	Cu	S	Mg	Mn	
寿王坟	29.99	15.11	22.83	10.85	0.11	78.89
凉源	23.33	23.14	22.16	11.01	—	79.64

分析单位: 北京大学地质系探针室

H. T. Evans(1968)认为, 墨铜矿的硫化物(Cu, Fe)S层和氢氧化物(Mg, Al)(OH)<sub>2</sub>层规则堆叠(图1)而构成超晶胞, 其中硫化物层(S):  $R\bar{3}m$ ,  $a_s = 3.79 \text{ \AA}$ ,  $c_s = 34.10 \text{ \AA}$ ; 氢氧化物层(H):  $P3m$ ,  $a_H = 3.07 \text{ \AA}$ ,  $c_H = 11.37 \text{ \AA}$ , 两种亚晶胞失配公度因子为 $a_s:a_H = 21:17$ ,  $c_s:c_H = 3:1$ , 因此存在超晶胞, 其空间群为 $R\bar{3}m$ , 轴长为 $a = 64.46 \text{ \AA} = 17a_s = 21a_H$ ,  $c = 34.10 \text{ \AA} = 1c_s = 3c_H$ 。该结构模型的实验证据不足。

由X射线分析结果(表2)可清楚见到 $d_{001} - d_{007}$ 的各级衍射, 符合 $d_{001} = l \cdot d_{00l}$ 的规律, 重复周期为 $11.45 \text{ \AA}$ , 没有发现超晶胞的 $43.10 \text{ \AA}$ 重复周期。

高分辨透射电镜的分析结果(图版中照片)也清楚地显示了 $c$ 方向的 $11.4 \text{ \AA}$ 周期的格子象, 这是首次获得的墨铜矿格子象。在相应的电子衍射图上(图2), 沿 $a$ 轴的层方向, 结构基元层分别出现弧形弥散线, 没有显示出 $a$ 、 $b$ 方向的有序特征, 不构成超晶胞。该结果与X射线结果一致。此外, 从照片中还可以看出, 墨铜矿沿蛇纹石层面交代蛇纹石, 两者在 $c$ 方向一致。

表2 墨铜矿的X射线分析结果

Table 2 X-ray analyses of valleriite

$d(\text{\AA})$	11.450	5.717	3.818	2.858	2.289	1.903	1.641
$l/l_0$	70	100	30	20	10	5	5
$hkl$	001	002	003	004	005	006	007

样品由北京大学地质系X光室分析

实验条件: 波长  $\text{CuK}\alpha$   $1.54056 \text{ \AA}$ ; 电压  $30 \text{ kV}$ ; 电流  $36 \text{ mA}$ ; 扫描速度  $4^\circ/\text{min}$ ; 步宽  $0.02^\circ$

对典型的同类矿物结构基元层间层矿物而言, 其层性质相似,  $a$ 、 $b$ 方向的匹配性较好, 也常仅表现出一维有序<sup>[3,4]</sup>; 对典型的异类矿物结构基元层间层矿物而言, 结构基元层在 $a$ 、 $b$ 方向的紧密堆积和配位的几何条件较差, 没有明显方向性的化学键, 因而更难有确定的公度值, 结构式中 $n$ 值的变化较大也证明了这一点。

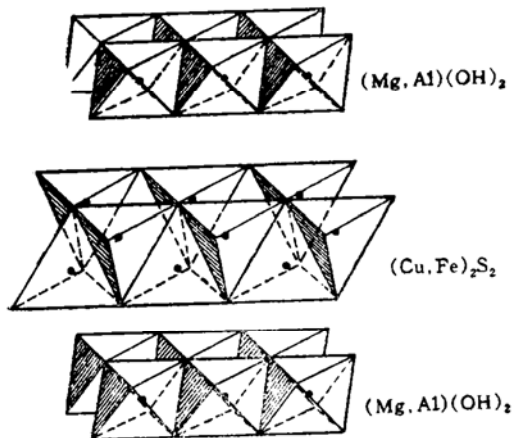


图1 墨铜矿  $(\text{Cu, Fe})\text{S}$  层和  $(\text{Mg, Al})(\text{OH})_2$  层排列示意图<sup>[13]</sup>

Fig. 1 Arrangement of  $(\text{Cu, Fe})\text{S}$  and  $(\text{Mg, Al})(\text{OH})_2$  layers in valleriite

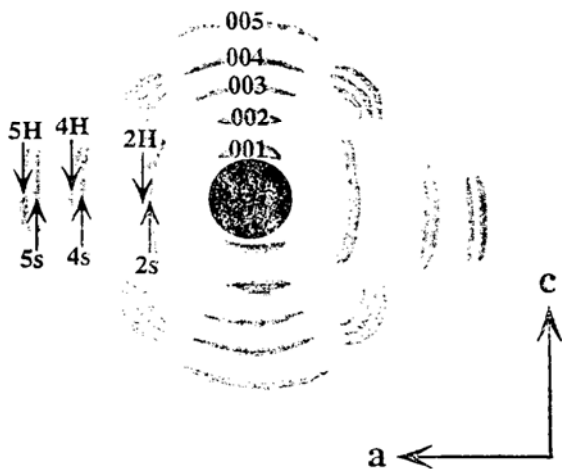


图2 墨铜矿的电子衍射图

Fig. 2 Electron diffraction pattern of valleriite

分析者：北京大学电镜室

实验条件：H-9000NAR高分辨透射电镜，点分辨率 0.18 nm，Cs 0.7mm，双倾台  $\pm 15^\circ$ ，明场成像条件，放大率 20—30万倍，曝光时间 2 秒

### 3 结语

本文提出了“异类矿物结构基元层间层矿物”这一新概念，毫无疑问，这拓展了间层矿物的范围，但同时也提出了现实的问题：异类矿物结构基元层间层矿物在系统分类中的地位是怎样的？如何表征其结构特征？相信随着研究的深入及更多的这类矿物被认识，能够建立起合理的分类和命名原则。

通过成分、X射线和高分辨透射电镜的初步研究，对墨铜矿有了新的认识：在  $c$  方向有序，重复周期为  $11.45 \text{ \AA}$ ，不存在超晶胞，在  $a$ 、 $b$  方向无序。关于这类矿物的一些基本问题，如类质同象、结合键性、配位及微结构等，作者正在做进一步的深入研究。

近年在碳质球粒陨石中发现了类似于墨铜矿的物相<sup>[10]</sup>，因此，深入讨论墨铜矿以及这一类矿物形成的物理化学条件及所能提供的成因信息显得更有意义。

### 参 考 文 献

- 1 Weave C E. Mixed-layer clays in sedimentary rocks. *American Mineralogist*, 1956, 41, 202—221.
- 2 Bailey S W. Nomenclature for regular interstratifications. *American Mineralogist*, 1982, 67, 394—398.
- 3 曹正民. 我国发现的板石(累托石)的研究. *矿物学报*, 1981, 1, 180—185.
- 4 孔佑华等. 新的间层矿物——绿泥间蜡石. *矿物学报*, 1991, 10, 289—298.
- 5 曹正民等. 异类矿物结构基元层间层矿物研究. *矿物岩石地球化学通讯*, 1994, 2, 75—76.
- 6 Evans H T, Jr and Allmann R. The crystal structure and crystal chemistry of valleriite. *Z. Kristallogr.* 1968, Bd. 127, 73—79.
- 7 Harris D C and Vanhan D J. Two fibrous iron sulfides and valleriite from Cyprus with new data on valleriite. *American Mineralogist*, 1972, 57, 1037—1052.
- 8 Oen I S et al. Fe-Mn-rich, Mg-rich, and Fe-rich aluminous and non-aluminous valleriites, Silbbergs-

- fallet, Nordmark, Sweden. *N. Jb. Miner. Mh.* 1985, H5, 209—220.
- 9 Pick T et al. Die paragentische Stellung und chemische Zusammensetzung der Minerale Mackinawite und Valleriite. *Fortschr. Miner.* 1987, B65, 153.
- 10 Mackinnon I D R and Zolensky M E. Proposed structures for poorly characterized phases in C2M carbonaceous chondrite meteorites. *Nature*, 1984, 309, 240—242.
- 11 Ihshi K et al. Syntheses of Valleriite. *Miner. Notes*, 1970, 55, 2107—2114.
- 12 王 濮等. 系统矿物学 (下册). 北京: 地质出版社, 1987.
- 13 Springer G. Electronprobe analyses of Mackinawite and Valleriite. *N. Jb. Miner. Mh.*, 1968, 8, 252—258.

## Interstratified Mineral with Basic Structure Sheets of Different Classes and a Preliminary Study on Valleriite

Cao Zhengmin, Qin Shan, Wang Qiming

(Department of Geology, Peking University, Beijing 100871)

**Key words:** interstratified mineral; basic structure sheets of different classes; Valleriite

### Abstract

The phenomena of interstratification (mixed layer) have been considered as special structural phenomena in silicates since they were recognized. Therefore, interstratified minerals, whose basic structure sheets (BAS) belong to the subclass of layer silicate, have been classified into the category of clay minerals. However, there exists another kind of interstratified minerals whose BAS belong to more than one class (such as sulfides, chlorides, hydroxides, carbonates and silicates). In order to compare with the traditional interstratified minerals, we propose a new concept—interstratified mineral with basic structure sheets of different classes, and restrict this concept within five respects from the structure and composition of BAS to the stacking regularity of BAS.

Valleriite, a typical interstratified mineral with basic structure sheets of different classes, is also studied in this paper. Electron microprobe analyses indicate that the degree of mismatch between sulfide layer and hydroxide layer is higher, the results of X-ray analyses show clearly the diffractions from  $d_{001}$  to  $d_{007}$ , and repetition interval of  $11.45 \text{ \AA}$ ; The studies by means of high resolution transmission electron microscopy also reveal the lattice fringe image of  $11.4 \text{ \AA}$  in  $c$ -direction, and disorder in  $a$ - and  $b$ -directions, so there is no supercell in Valleriite, and this differs from the view held by H. T. Evans (1968) that Valleriite is a mineral with supercell with  $c=34.10 \text{ \AA}$  and  $a=64.46 \text{ \AA}$ .