

矿物学岩石学论丛

10



地质出版社

85
64
0

矿物学岩石学论丛

(10)

中国地质大学矿物学岩石学论丛编辑部 主编

地质出版社

·北京·

(京)新登字085号

图书在版编目(CIP)数据

矿物学岩石学论丛(10)/中国地质大学矿物学岩石学论丛编辑部主编. -北京:地质出版社,1995.2

ISBN 7-116-01778-X

I. 矿… II. 中… III. ①矿物学-文集②岩石学-文集 VI. ①P57-53②P58-53

中国版本图书馆CIP数据核字(94)第13509号

地质出版社出版发行

(100013 北京和平里七区十楼)

责任编辑:王洪兴 许继锋 郑长胜

北京地质印刷厂印刷 新华书店总店科技发行所经销

开本: 787×1092¹/₁₆ 印张: 7.25 字数: 170000

1995年2月北京第一版·1995年2月北京第一次印刷

印数: 1—500册 定价: 6.40 元

ISBN 7-116-01778-X

P·1420

目 录

- 钙硅铈石在我国的发现及矿物学研究.....杨光明 马长林 (1)
- 叶蜡石的多型及其鉴别.....彭长琪 王寒竹 (9)
- 东秦岭区域变质方解石和白云石地质压力计的研究.....赵旭东 (15)
- 湖北随州黑龙潭金矿石英标型特征的研究.....王洪兴 (20)
- 湖北大冶铜山口铜矿片沸石和浊沸石的矿物学特征及其意义.....张 德 (30)
- 浙江诸暨—东阳金(银)矿绢云母标型特征及矿床成因分析.....郭 芳 (35)
- 绍兴—江山断裂带绿泥石等造岩矿物研究.....王礼胜 (43)
- 粤西云开隆起区前寒武纪变质地体镁铁质岩石的地球化学.....周汉文等 (54)
- 河南鹤壁地区碱性玄武岩及包体的成分特征.....徐耀荣 许继锋 (64)
- 北京地区元古宙大红峪火山岩岩石学特征.....杨 眉 邱家骧 (73)
- 广西隆林常么乡下石炭统岩关组鲕粒加积特征和粒度分布的环境意义.....郭金华 (84)
- 北京密云柏岔山花岗质杂岩体含环斑长石岩石的成因.....郑建平等 (93)
- 哀牢山西侧太忠上二叠统岛弧火山岩研究.....魏启荣 沈上越 (102)

Contents

- Discovery of Lessingite-(Ce) in China and its Mineralogy
.....*Yang Guangming et al.* (8)
- Polytypism and Identification of Pyrophyllite.....*Peng Changqi et al.* (14)
- Geobarometers of Regional Metamorphic Calcite and Dolomite in
Eastern Qinling.....*Zhao Xudong* (19)
- The Typomorphic Peculiarities of Quartz in Heilongtan Gold Depo-
sit, Suizhou, Hubei.....*Wang Hongxing et al.* (28)
- Mineralogical Characteristics and Significances of Heulandite and
Laumontite in Tongshankou Cu-Deposit, Dayei, Hubei.....*Zhang De* (34)
- The Typomorphic Characteristics of Sericite and the Analysis of
Genesis in Zhuji-Dongyang Au(Ag)-Deposits, Zhejiang Province
.....*Guo Fang* (42)
- Study of Chlorite and Some other Rock-forming Minerals in Sha-
xing-Jiangshan Fault Zone.....*Wang Lisheng* (53)
- Geochemical Features of Mafic Rocks from Precambrian Metamo-
rphic Terranes of Yunkai Uplifted Area.....*Zhou Hanwen et al.* (63)
- The study on the Compositional characteristics of Alkaline Basalts
and Inclusions from Hebi Area, Henan.....*Xu Yaorong et al.* (72)
- The Petrological Characteristics of the Volcanic Rocks in Daho-
ngyu, Beijing.....*Yang Mei et al.* (83)
- Environmental Significance of the Ooide Accretion and Grain
Distribution of the Yanguan Group, Lower Carboniferous, Chang-
mo, Longlin, Guangxi.....*Wu Jinhua* (92)
- The Genesis of Rapakivi Feldspar phenocryst in Baichashan Com-
plex Miyun, Beijing.....*Zheng Jianping et al.* (101)
- The studies on the Island Arc Volcanic Rocks of Late Permian in
Taizhong Area, Western MT. Ailao.....*Wei Qirong et al.* (112)

钙硅铈石在我国的发现及矿物学研究^①

杨光明 马长林

(中国地质大学, 武汉)

提 要 钙硅铈石属磷灰石型结构的硅酸盐矿物,在我国尚属首次发现,它产于四川 昌北某稀土矿床中。化学分析结果计算的化学式为: $(RE_{5.115}Ca_{3.91}M_{0.533})_{9.565}(Si_{4.03}P_{1.955}Al_{0.403}C_{0.085}Fe_{0.658}Ti_{0.010})_{5.552}(O, OH, F)_{26}$, (M为一、二价阳离子), 六方晶系, $a = 0.9602nm$, $c = 0.7023nm$ 。对它的物理性质, 粉晶X射线分析, 红外光谱及热重分析进行了研究, 还对具磷灰石型结构的稀土磷、硅酸盐类的矿物学问题进行了讨论。

关键词 钙硅铈石; 硅酸盐矿物; 四川。

引 言

钙硅铈石[lessingite-(Ce)]是一种含磷很少具磷灰石型结构的稀土硅酸盐矿物, 其产地、产量均极稀少, 仅在原苏联乌拉尔 Kyshtym 地区一处发现^[8]。我们在四川昌北某稀土矿床进行稀土矿物研究时证实钙硅铈石的存在, 与我国山东某稀土矿产出的铈磷灰石成分类似^②。半个多世纪以来, 对具磷灰石型结构的稀土磷—硅酸盐矿物研究存疑较多, 同种矿物有不同轴性和不同晶系的报道^[8-13]。近期对这类矿物的结构分析结果也不一致, 对同一产地(原苏联)的钙硅铈石, 有的认为是斜方晶系^[8], 有的为单斜晶系^[11], 大多数则认为与磷灰石结构有关的六方晶系^[9], 从而导致对该类矿物的矿物学和晶体化学认识的不一致。因此, 对这类稀土矿物开展深入研究具有重要意义。

一、产状及矿物共生组合

钙硅铈石产于四川昌北某霓石碱性花岗岩, 岩体呈岩株状, 它是区内各类稀土矿脉的直接围岩, 破碎强烈, 稀土矿化明显, 近矿碱性花岗岩本身即为稀土贫矿石。矿物样品采自北矿区ZK321含矿岩心, 在人工重砂中获得, 但在碱性伟晶岩型稀土矿脉(富矿石)中也可偶见。主要共生稀土矿物为氟碳铈矿, 次为硅铈铈矿, 氟碳钙铈矿, 独居石及含稀土贝塔石、钍石、磷灰石, 其它主要伴生矿物为长石、石英、霓辉石、霓石、钠铁闪石、金云母、萤石、重晶石、方解石以及磁铁矿和黄铁矿等。

① 国家教育委员会博士学科点基金资助项目 (No. 2849104)。

② 王厚伦, 阎守民, 1980, 山东省某稀土矿矿化及主要稀土矿物特征。山东地质情报No. 2, 38。

二、物理光学性质

经人工破碎后,一般粒度为0.1—0.5 mm,形态多为不规则椭圆粒状,偶见部分晶面,但很粗糙(图1)。不规则一贝壳状断口,黄棕色略带浅玫瑰色调,半透明,玻璃至油脂光泽,实测相对密度4.81—4.89,显微硬度 $HV(100g)=243-429\text{ kg/mm}^2$,折射率 $N>1.780$,重折射率极低。砂薄片显弱多色性,高倍镜下呈纤维束状(图2),负延性,在不同颗粒截面上测定轴性有一轴晶,也常见二轴晶,2V值变化在 $5^\circ-20^\circ$ 。

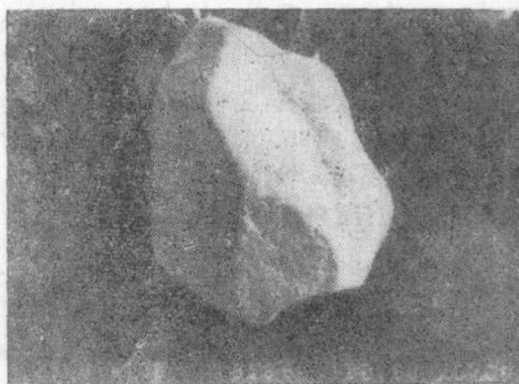


图1 钙硅铈石晶体形态二次电子像

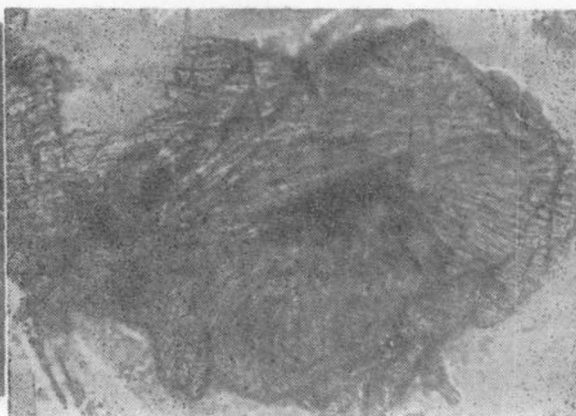


图2 钙硅铈石呈纤维束状 斜交光 $\times 260$

三、化学成分

样品采用化学分析和电子探针定量分析。化学分析前经X射线物相检查,并用能谱仪对部分颗粒进行Ca、Si、Ce、P随机检查,保证分析样品纯度在98%以上。不同分析方法分析结果列于表1。从表1中可以看出,我国发现的钙硅铈石与原苏联产出者成分相似,但我国的含P和F较高。除II号样稀土分量及总量偏低外,其余方法分析结果吻合。采用I号样化学分析结果计算的晶体化学式为: $(\text{RE}_{5.115}\text{Ca}_{3.917}\text{Na}_{0.152}\text{Mg}_{0.123}\text{K}_{0.120}\text{Sr}_{0.082}\text{Mn}_{0.041}\text{Ba}_{0.015})_{9.565}(\text{Si}_{4.037}\text{P}_{0.955}\text{Al}_{0.406}\text{Co}_{0.086}\text{Fe}_{0.058}\text{Ti}_{0.010})_{5.552}(\text{O}_{24.104}\text{OH}_{0.828}\text{F}_{1.068})_{26}$,理想分子式为 $(\text{RE},\text{Ca}\cdots)_5(\text{RE},\text{P})_3\text{O}_{12}(\text{OH},\text{F})$ 。

为查明主要组成元素分布状况,经La, Ce, Ca, Si和P的成分面扫描,元素分布均匀,且与颗粒形貌像一致(图3)。

四、粉晶X射线分析

粉晶采用纪尼叶照相法和衍射仪法,前者使用黄棕色样品,后者分别为浅黄棕色和黄色试样,两种实验方法获得的粉晶数据吻合(表2),与原苏联产出者对比,结果基本一致,仅在相同衍射范围内出现的弱线数目有所不同,个别强度相差较大。粉晶数据采用9214计算程序进行指标化及晶胞参数修正计算,求得不同颜色试样的晶胞参数,经过硅标

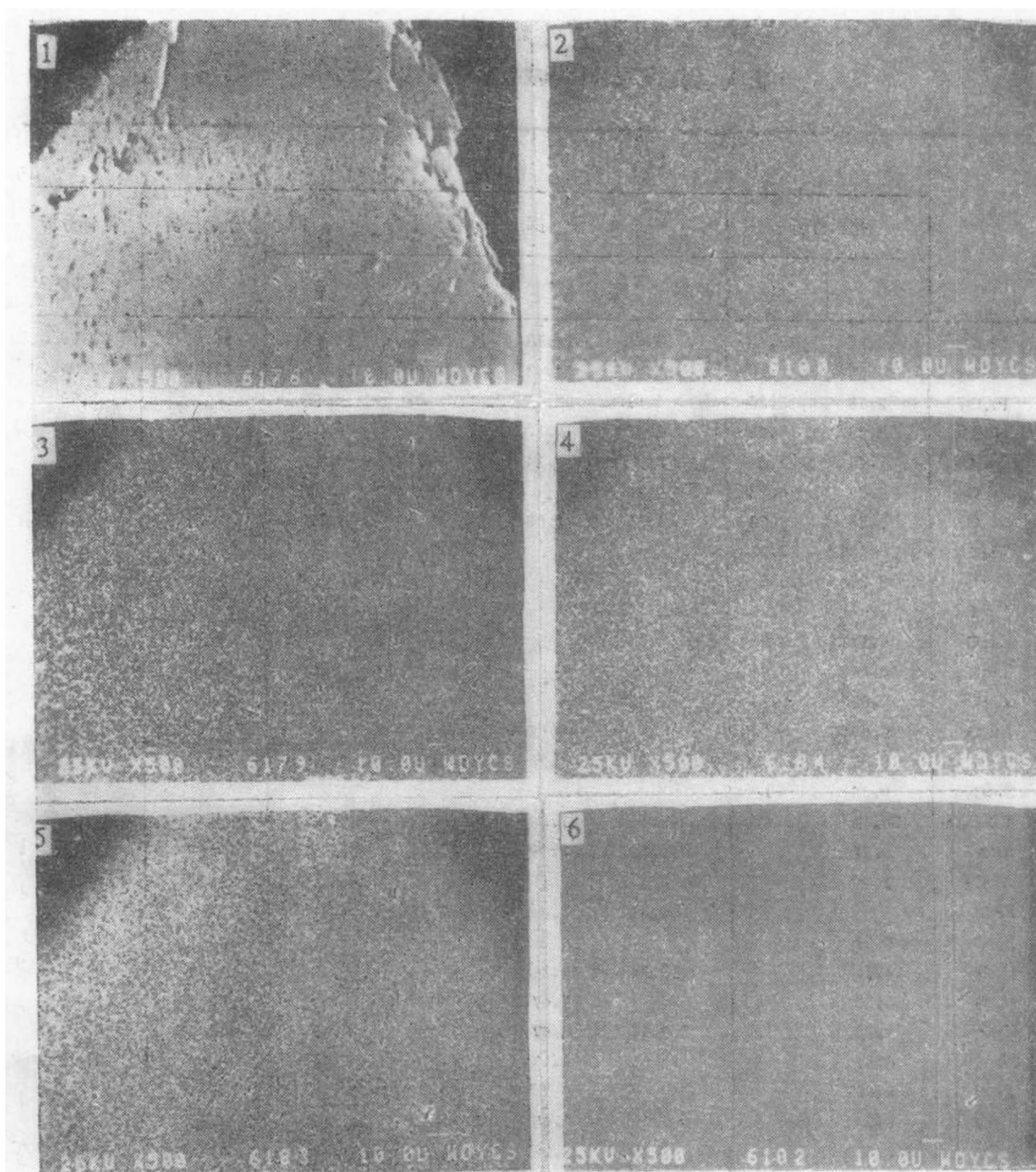


图 3 钙硅铈石的扫描电镜图像

1—背散射电子形貌像；2—6分别为La、Ce、Si、Ca、P成分面扫描像

样校正的黄棕色试样的晶胞参数为： $a=0.9602\text{nm}$ ， $c=0.7023\text{nm}$ ， $c/a=0.7314$ 。

五、红外吸收光谱分析

图 4 是 3 种不同色调的钙硅铈石红外吸收光谱图。对比谱图可见，所有试样的图谱基本一致，在 $3437-3230\text{cm}^{-1}$ 出现极弱的吸收带，对 1 号样扫描 8 次，在相同谱带位置出现较敏锐的吸收峰，此带为 OH 伸缩振动； $1454-1424\text{cm}^{-1}$ 为中—弱峰，属 CO_2 的伸缩振动； $1096-1031\text{cm}^{-1}$ 为中等强度吸收峰，属 PO_4 的伸缩振动； $947-868\text{cm}^{-1}$ 为强吸收峰，

表 1 钙硅铈石的化学成分分析结果 (%)

产地 组 分	中 国 四 川						原苏联乌拉尔	
	化学分析		电 子 探 针 分 析●				化学分析	探针分析
	I	II	1	2	3	4	1957 ⁽¹⁾	1990 ⁽²⁾
La ₂ O ₃	13.57	12.48	15.49	14.13	13.20	13.44	36.65	27.00
Ce ₂ O ₃	26.68	24.15	27.46	29.44	28.87	28.41	22.48	29.50
Pr ₂ O ₃	2.73	2.25	2.61	2.52	3.07	2.48		1.50
Nd ₂ O ₃	9.38	8.65	8.63	8.87	8.81	9.04		3.70
Sm ₂ O ₃	1.26	1.14	0.32	0.34	0.73	0.82		
Eu ₂ O ₃	0.28	0.23	0.26	—	—	0.02		
Gd ₂ O ₃	0.56	0.58	1.08	1.09	1.10	1.12		
Tb ₂ O ₃	0.037	0.07						
Dy ₂ O ₃	0.27	0.24						
Ho ₂ O ₃	—	0.05						
Er ₂ O ₃	0.127	0.09						
Tm ₂ O ₃	0.013	0.01						
Yb ₂ O ₃	0.055	0.05						
Lu ₂ O ₃	0.011	0.006		0.07				
Y ₂ O ₃	1.059	1.02	2.34	1.20	2.50	2.53	3.42	
Sc ₂ O ₃	0.08	—						
ΣRE ₂ O ₃	56.11	51.02	58.19	57.66	58.28	57.86	62.55	61.70
SiO ₂	16.28		17.13	17.58	17.53	17.52	19.85	22.30
Al ₂ O ₃	1.89						0.26	
FeO			0.41	0.44	0.42	0.44		
Fe ₂ O ₃	0.31						0.65	
CaO	14.74		13.24	13.26	13.33	13.40	11.71	12.40
MgO	0.33			0.07			0.17	
K ₂ O	0.38		0.06	0.07	0.06	0.07		
Na ₂ O	0.31		0.02	0.19	0.10	0.24	0.08	0.00
TiO ₂	0.057							
MnO	0.23		0.46	0.45	0.45	0.45	0.88	
P ₂ O ₅	4.55		3.99	3.98	4.57	4.38	1.13	1.00
SrO	0.57		0.10	0.10	0.12	0.10		
BaO	0.16							
F	2.36		4.64	4.71	4.42	4.73	0.54	
CO ₂	0.25						0.35	
H ₂ O ⁺	0.89						1.56	
H ₂ O ⁻	0.11						0.38	
合计	99.03		98.24	98.51	99.28	99.19	100.11	97.40
-O=F ₂	0.99		1.95	1.98	1.86	1.99		

分析者: I. 中国地质科学院测试所; II. 湖北岩矿测试所;

● 湖南岩矿测试所 (1、2. 黄棕色, 3. 浅黄棕色, 4. 黄色)。

表 2 钙硅铈石粉末X射线分析数据

hkl	中 国 四 川				原苏联〔8〕				hkl	中 国 四 川				原苏联	
	$d(\text{nm})^{1)}$	$d(\text{nm})^{2)}$	$d(\text{nm})^{3)}$	I	$d(\text{nm})$	I	$d(\text{nm})$	I		$d(\text{nm})$	I	$d(\text{nm})$	I	$d(\text{nm})$	I
110	0.488	0.490	0.489	10	0.472	VW	401	0.2012	0.2015	0.2013	5	0.2019	VVW		
200	0.416	0.416	0.414	30	0.419	VW	222	0.1986	0.1978	0.1974	50	0.1995	W		
111	0.396	0.396	0.395	30	0.399	W	312	0.1930	0.1924	0.1921	30	0.1941	VW		
201	0.357	0.357	0.356	10	0.358	W	320	0.1897	0.1896	0.1893	5	0.1894	W		
002	0.352	0.350	0.350	30	0.354	W	213	0.1879	0.1873	0.1870	60	0.1890	W		
102	0.324	0.323	0.322	40	0.326	W	321	0.1842	0.1838	0.1835	30	0.1855	VW		
210	0.314	0.314	0.313	50	0.316	mW	410	0.1815	0.1811	0.1808	30	0.1827	VW		
211	0.2869	0.2862	0.2859	100	0.289	S	402	0.1791	0.1785	0.1781	40	0.1822	W		
112	0.2840	0.2840	0.2840	70	0.286	m	004	0.1755	0.1752	0.1749	10	0.1769	VVW		
300	0.2773	0.2766	0.2762	70	0.279	mW	420	0.1574	0.1571		5	0.1577	VVW		
202	0.2687	0.2663	0.2659	5			331	0.1559	0.1556	0.1555	5				
220	0.2442	0.2430	0.2420	5			214	0.1531	0.1530	0.1526	10	0.1547	VVW		
310	0.2306	0.2301	0.2298	10	0.232	VVW	502	0.1505	0.1498	0.1498	10	0.1516	VVW		
113	0.2108	0.2098	0.2097	15	0.212	VW	304	0.1481	0.1477	0.1475	20	0.1495	VVW		
400	0.2079	0.2073	0.2072	5	0.210	VVW									
203	0.2055	0.2051	0.2050	5	0.205	VVW									

1) 纪尼叶照相法: VB-200转靶发生器, $\lambda\text{CuK}\alpha_1$, 50kV, 120mA, 2小时, Si标定; 2), 3) 衍射仪法: D/max-III A仪, Cu靶, Ni滤波, 35kV, 35mA。

属 SiO_4 伸缩振动； 605cm^{-1} 附近有中弱峰可能为 PO_4 弯曲振动； $549\text{—}491\text{cm}^{-1}$ 强峰为 SiO_4 弯曲振动。样品经 1200°C 加热后谱带强度有增大趋势，并在 417 cm^{-1} ($\text{RE}_2^{1/2}$) 和 427 cm^{-1} ($\text{RE}_2^{1/2}$) 处出现中-弱强度的新谱带，可能出现一少量新相 (CeO_2 ?) 所致。

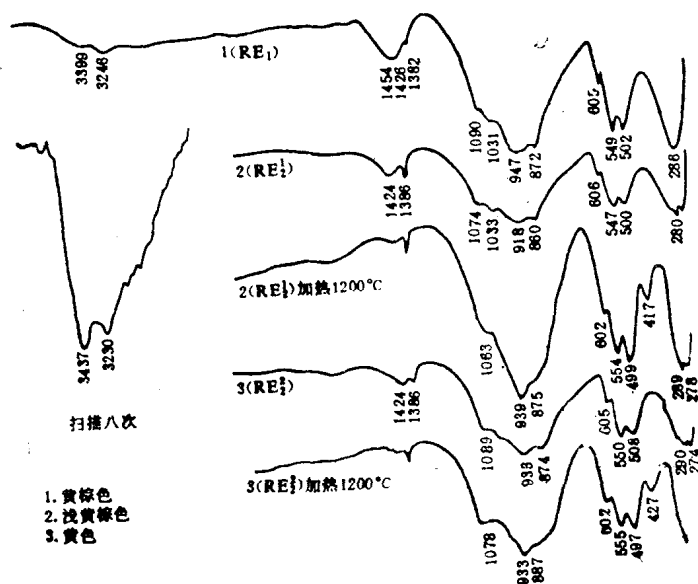


图 4 钙硅铈石的红外光谱

分析者：湖南省测试利用所

钙硅铈石的红外谱图与红外图谱集（彭文世，1982）中的铈硅磷灰石相似，但后者无 $1454\text{—}1424\text{cm}^{-1}$ 的吸收峰^[7]。

六、差热及失重分析

使用TG-DTA-DSC 自动热重分析仪对矿物进行热重分析，图 5 是钙硅铈石的失重曲线（上图）和差热曲线（图 5）。失重曲线较平坦，仅有两处稍明显的失重温度区间，即 $397\text{—}492^\circ\text{C}$ 失重 2.598% ， $877\text{—}943^\circ\text{C}$ 失重 1.496% ，总失重量为 4.094% ，失重是由 H_2O^+ ，

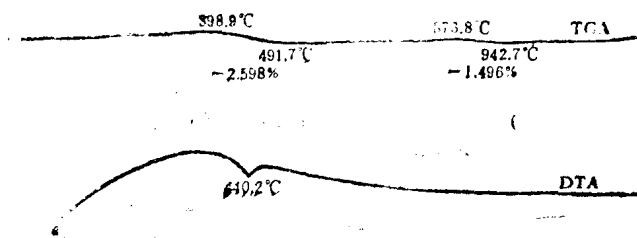


图 5 钙硅铈石失重曲线（上）和差热曲线（下）

实验条件：升温 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ ，样重 12.7 g

分析者：湖南岩矿测试所

CO_2 和 F 逃逸所致，与化学分析（表 1）所得的 $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{F} = 3.61\%$ 接近；差热曲线只在 440°C 出现明显的吸热谷，可能为失去结构水所致。

七、讨 论

1. 钙硅铈石属磷灰石型结构, 晶胞参数与磷灰石接近, 但化学成分完全不同于磷灰石类矿物, 这种成分的改变主要通过两种形式的类质同象置换: 一是 $\text{RE}^{3+}\text{M}^{1+} \rightleftharpoons 2\text{Ca}^{2+}$, 即阳离子间的变换; 另一种是 $\text{RE}^{3+} + [\text{SiO}_4]^{4-} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + [\text{PO}_4]^{3-}$, 即阳离子与络阴离子的耦合置换。前一种置换形式, 在磷灰石成分与结构中, RE^{3+} 的代入是相当有限的, 有人研究其 RE^{3+} 代入极限在 5 % 以下^[6], 这符合矿物成分与结构统一的规律。钙硅铈石是稀土硅酸盐矿物, 元素的置换主要是通过阴阳离子的耦合变换, 其 RE^{3+} 连续代入的变化区间较大, 因而使大量的 RE^{3+} 进入磷灰石型结构而形成富稀土的磷—硅酸盐类矿物, 但这种成分置换仍然是有限的, 在一个钙硅铈石晶胞中 RE^{3+} 代入的极限应为 $\text{RE}:\text{Ca}=6:4$, 一个分子中为 3:2, 小于这个比值可形成似磷灰石型结构的稀土磷酸盐、硅酸盐矿物, 即有限固溶体系列。

2. 由于上述原因, 钙硅铈石不可能完全继承磷灰石的结构光学特征, 耦合代入的量越大, 偏离磷灰石结构 ($\text{P6}_3/\text{m}$) 的程度越大, 磷灰石结构中的多面体几何畸变也越大, 因此出现低于 $\text{P6}_3/\text{m}$ 的 P6_3 对称, 乃至 P2_1 对称都是可能的, 随之引起光学轴性由一轴晶向二轴晶转变, 因此, 在钙硅铈石中出现二轴晶并非一轴晶光学异常现象, 是结构变化引起的二轴光性。

3. 钙硅铈石, 铈硅磷灰石等具磷灰石型结构的稀土矿物类, 目前对它的晶体化学分类比较混乱, 有的将其归属磷酸盐类^[14], 有的载入硅酸盐类^[2-5], 还有的视为磷硅酸盐类^[4]。考虑该类矿物成分置换的复杂性, 同时也要考虑矿物分类约定俗成的原则, 该类稀土矿物的具体划分原则应是以 $\text{Si}:\text{P}=1:1$ 为界, 小于此比值的归属磷酸盐类, 反之应为硅酸盐类, 钙硅铈石为典型的硅酸盐类矿物。

4. 自然界不应存在同种矿物名称有两种轴性和两种结构对称, 由上面的讨论可以推断, 天然产出的钙硅铈石很可能存在同质二象变体, 确定其同质二象存在, 是统一前人对这类矿物结构光学争议的关键。因此, 对这类不多见的稀土矿物进行精细结构研究十分必要。

主要参考文献

- [1] 李德宇等, 1981, 磷灰石型富轻稀土族 lessingite 的晶体结构, 硅酸盐学报, 9(4), 422—432。
- [2] 宋春柳等, 1988, 我国发现的钇硅磷灰石, 矿物学报, 5(1), 62—65。
- [3] 张建洪等, 1992, 钇硅磷灰石晶体结构研究, 矿物学报, 12(2), 131—142。
- [4] 张培善等, 1986, 白云鄂博矿物学, 北京, 科学出版社。
- [5] 王濮等, 1984, 系统矿物学 (中册), 北京, 地质出版社。
- [6] 刘永康等, 1985, 磷灰石类质同象置换的限度, 矿物学报, 5(1), 62—65。
- [7] 彭文世等, 1982, 红外光谱图集, 北京, 科学出版社。
- [8] Gay, P., 1957, An X-ray investigation of some rare-earth silicates: cerite, lessingite, beekelite, britholite, and stillwellite. Mineral. Mag., 31, 455—468。
- [9] Kalsbeek, N., 1990, Crystal structures of rare earth elements rich apatite analogues. Z. Kristallogr., 191, 249—263。
- [10] Miyawaki, R. et al, 1990, Rare Earth. No. 19 (C. S. R. M. Japan)。

- [11] Ito, J., 1968, Silicate apatite and oxyapatites. *Am. Mineral.*, 53, 890—907.
- [12] Cockbain, A. G., et al, 1967, Aikalline—earth—rare—earth silicate and germanate. *Mineral. Mag.* 36, 411—421.
- [13] Купиянова, И. И. 1963, О минералах группы бритолита. *ДАН СССР*, 148(4), 912—915.
- [14] Strunz, H., 1977, *Mineralogisch Tabellen*.

DISCOVERY OF LESSINGITE-(Ce) IN CHINA AND ITS MINERALOGY

Yang Guangming Ma Changlin
(China University of Geosciences, Wuhan)

Abstract

Lessingite-(Ce) is a silicate mineral with apatite-type structure. It has been discovered for the first time in China. The mineral occurs in M rare-earth deposit within an aegirin alkali granite massif in Changbei area, sichuan province. It is yellow brown in colour. The crystal shape is ellipsoidal, specific gravity (meas.) = 4.81, $HV(100g) = 243-429 \text{ kg/mm}^2$, refractive indices $N > 1.780$ with low negative birefringence. The formula calculated on the basis of a chemical analysis is $(RE, Ca \cdots)_5(Si, P, \cdots)_3O_{12}(OH, F)$, $(RE > Ca, Si = P)$. It is hexagonal with $a = 0.9602$ and $c = 0.7023 \text{ nm}$. The strongest lines in the x-ray powder diffraction pattern are: 0.2869(100), 0.2840(70), 0.2773(70), 0.324(40), 0.352(30), 0.416(30), 0.396(40), 0.1986(50), 0.1879(60), 0.1791(40). Infrared analysis shows the major absorption bands appear at 3437, 1454, 1069, 947, 605 and 549 cm^{-1} . Its DTA curve shows only one endothermal reaction at temperature 440°C. The total lost weight of TGA is 4.096%. The mineralogy on the rare-earth minerals with apatite-type structure are discussed in the paper.

Key words: lessingite-(Ce), Silicate mineral, Sichuan.

叶蜡石的多型及其鉴别

彭长琪

王寒竹

(武汉工业大学)

(中国地质大学, 武汉)

提 要 本文简述了用X射线衍射方法识别叶蜡石多型(2M型、1TC型和混合型)的充分和必要的依据(在 2θ 为 $18^\circ-22^\circ$ 和 $28^\circ-30^\circ$ 等范围内的线组)和实验条件。此外,用电子衍射方法也可以有效地鉴别叶蜡石多型。最后,着重探讨了叶蜡石多型形成的内因,即大配位数配位多面体的充填率。

关键词 叶蜡石;多型;X射线衍射;电子衍射。

叶蜡石广泛分布于中酸性火山岩蚀变带中,是重要的非金属矿物材料,已广泛应用于耐火材料、陶瓷、建筑材料、橡胶、塑料和造纸等工业部门,也是重要的美术工艺原料。叶蜡石与滑石同属于一个层状硅酸盐矿物族,已发现其具有1TC和2M型两种多型,它们亦常混合共存。矿物多型性的研究对矿物的成因分析和矿物材料的实际应用都具有重要的意义。

一、叶蜡石多型的鉴别标志

矿物多型的鉴别通常是借助于X射线衍射方法。由于同一矿物不同多型的结构单元层是不变的,故它们的主要衍射数据也是相一致的,只是叠置层堆积时发生的不同位移和旋转导致衍射数据的微小差别,使一些衍射线混灭或出现,它们是多型鉴别的最主要依据。因此,对每一种矿物必须收集大量可靠的衍射数据,从中找出其不同多型相互区别的特征线组,即多型鉴别标志。笔者收集了三十多个自己多年来积累的实验数据和文献中化学成分及衍射数据可靠的叶蜡石资料,其典型的衍射数据列于表1。由表可以看出,1TC和2M型叶蜡石的衍射数据有明显差异。2M型叶蜡石属单斜晶系,对称性相对较高,衍射线少,在 $2\theta_{\text{CuK}\alpha}=20^\circ-22^\circ$ 范围内只有一个钝而宽的峰,在 $28^\circ-30^\circ$ 范围内只有一条强线,在 $34^\circ-36^\circ$ 范围内有一个由三个分叉不明显的弱峰构成的宽峰。此外,衍射强度 $I_{004}(d=0.46\text{nm})$ 明显大于 $I_{110}(d=0.44\text{nm})$ 。1TC型叶蜡石属三斜晶系,对称性低,衍射线发生分裂,线条增多,在 $20^\circ-22^\circ$ 范围内出现两条较明锐的峰,在 $28^\circ-30^\circ$ 范围内出现三条线,在 $34^\circ-36^\circ$ 范围内有一个由三个相对较明显分叉的稍强峰构成的宽峰。此外, $I_{002}(d=0.46\text{nm})$ 明显地低于 $I_{110}(d=0.44\text{nm})$ 。根据这些衍射数据,笔者提出了作为鉴别标志的特征线组(见表2和图1),在 $18^\circ-22^\circ$ 和 $28^\circ-30^\circ$ 范围内的线组是鉴别叶蜡石多型的必要且充分条件。

表 1 不同多型叶蜡石的粉晶衍射数据

1TC型							2M型						
1		2		3		hkl	4		5		6		hkl
d(nm)	I	d(nm)	I	d(nm)	I		d(nm)	I	d(nm)	I	d(nm)	I	
0.920	9	0.9205	8	0.921	9	001	0.921	4	0.9167	8	0.923	9	002
0.460	3	0.4604	5	0.461	3	002	0.458	5	0.459	5	0.461	6	004
0.442	10	0.4418	3	0.442	10	110	0.440	2	0.444	1	0.443	4	020
0.426	8	0.4279	2	0.426	7	111							
							0.417	2	0.4172	1	0.420	4	111
0.406	6	0.4062	2	0.406	5	021							
0.349	1	0.3498	1			112							
0.318	2			0.3178	2	022							
0.307	9	0.3068	10	0.3068	10	003	0.308	10	0.3062	10	0.308	10	006
0.2953	2	0.2953	1	0.2952	2	112	0.297	1					114
0.2569	1	0.2570	2	0.2569	3	201	0.259	1	0.257	1			131
0.2547	3	0.2553	2	0.2550	3	122	0.255	1	0.2549	1	0.256	6	200
0.2532	3	0.2532	2	0.2532	4	131			0.2531	1			132
							0.244	2	0.2425	1	0.242	2	117
0.2416	4	0.2414	3	0.2416	8	202			0.2411	1			204
0.2341	1			0.2341	1	132							
0.2300	1	0.2300	1			004	0.2310	1	0.2297	1	0.230	2	008
0.2172	1	0.2174	1	0.2170	2	114	0.217	1	0.2165	1	0.217	3	042
0.2152	1	0.2153	1	0.2152	2	132			0.2158	1			206
									0.2148	1			221
0.2083	2	0.2083	1	0.2082	2	221	0.209	1	0.2084	1	0.209	3	043
0.207	1	0.2072	1			221							
0.2059	3	0.2064	1	0.2060	3	024	0.2060	1	0.2061	1	0.206	3	136
0.1998	1	0.1996	1			124							
0.1900	1	0.1893	1	0.1887	1	222	0.1895	1	0.1891	1	0.189	2	136
0.1841	1	0.1842	1	0.1841	1	034	0.1848	1	0.1838	1	0.1842	4	227

注：1、4分别取自JCPDS卡片25—22,12—203；2、5取自文献〔6〕；3、6笔者实测。

表 2 2M 和1TC型叶蜡石的特征衍射线组

$2\theta_{CuK\alpha}$	面网间距 (nm)	2M型		1TC型	
		I	hkl	I	hkl
18°—22°	0.460	4—6	004	3—5	002
	0.440	1—4	020	5—10	110
	0.427			2—8	11 $\bar{1}$
	0.418	1—9	111		
	0.406			2—6	02 $\bar{1}$
28°—30°	0.318			1—3	022
	0.307	10	006	10	003
	0.295			1—2	112
34°—36°	0.257	1—2	130	2—3	1 $\bar{1}$ 3
	0.255	1—2	202	2—3	20 $\bar{1}$
	0.253	2—3	026	3—4	13 $\bar{1}$

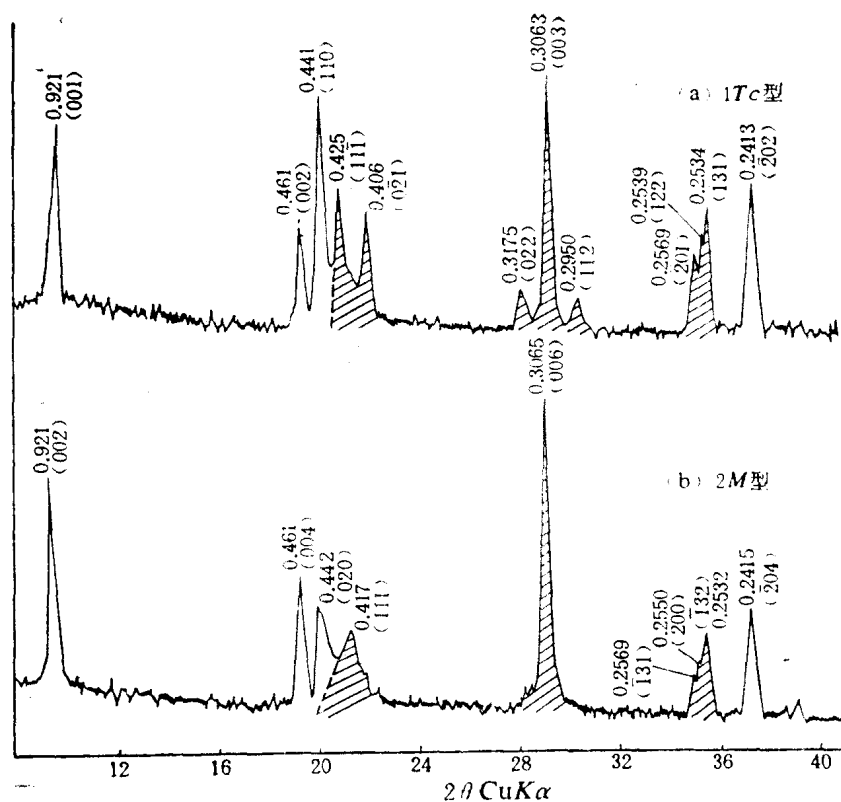


图 1 1TC和2M型叶蜡石的X射线粉晶衍射图
阴影峰为特征线组

2M与1TC混合型的衍射图是各自衍射图的叠加，根据必要且充分的衍射线组的强度可以计算出各自的含量。

二、多型的鉴别方法

矿物多型鉴别的主要依据是由结构单元层堆积时发生的不同位移和旋转所导致的微小差别的特征线组。因此,在衍射实验时要尽量使它们在衍射图上清晰可辨。这就要求样品纯,实验条件合适,特别是扫描速度和量程。

杂质矿物的衍射峰可能明显影响待测矿物的衍射峰。例如,经常与叶蜡石共(伴)生的石英、长石、方解石、水铝石、铁的氧化物、石膏和沸石等矿物,它们的某些衍射峰若恰巧和叶蜡石的特征衍射线组相重叠,这就影响了其多型的准确鉴别。因此,在衍射实验前必须首先分选,提纯待测单矿物,制样时要尽量避免择优取向。在衍射实验时用少量程和慢速扫描。对于常用的闭管式衍射仪,建议量程为500—1000cps,扫描速度以 0.5° — $1^{\circ}/\text{min}$ 为宜,对于叶蜡石,扫描范围为 18° — 36° 。若用照相法,建议用114.6mm的大直径相机,并适当增加曝光时间。这样就有可能使特征线组在衍射图上清晰可辨。

在分析实验结果时,首先要找出特征线组,要特别注意谱线的分裂情况、峰形和相对强度关系,有时弱线却起着重要作用。然后,和一般的粉晶物相分析一样,将实测的衍射数据和多型鉴别标志相对照,从而作出确凿的鉴别。根据上述图表可以准确地识别叶蜡石的不同多型。

另外,1TC和2M型叶蜡石的对称性和晶胞参数有明显差异,用电子衍射方法同样可以作出有效鉴别,其特点是所需样品量少,特别适合于微细粒矿物,结果直观可靠。在透射电镜下选择一个合适的颗粒,在选区衍射方式下用倾转测角台首先获得一个包含两个主倒易轴(如 a^* 和 b^*)的二维倒易截面(001) * 。再通过倾转测角台使晶体围绕 a^* (或 b^*)倾转,作大量的电子衍射操作,以获得几张不同倾转角的电子衍射图。根据它们的倾转角和矢量长度构筑出一个能提供第三维(c^*)信息的二维倒易截面(100) * 或(010) * 。这样,电子衍射实验就获得了一个矿物颗粒的包含三个倒易坐标轴的两个倒易截面,从而可以确定所测矿物的晶系、晶格类型、可能的空间群、晶胞参数等晶体对称性和晶体结构方面的信息,进而准确地确定矿物的多型。

三、讨 论

过去,人们对矿物多型的研究大多着重于地质成因,而对于同一矿物不同多型产生的本质原因及识别标志研究较少,在日常鉴定中往往得出似是而非的结果。矿物多型产生的原因,人们已作了多种解释,其中以螺旋生长位错理论较为成功。但是,笔者认为所有这些理论都未能从本质上对矿物多型的产生作出实质性解释。我们仔细思考一下,每一个矿物在生长过程中都产生螺旋位错,为什么不是所有矿物都有多型变体?为什么具层状结构的矿物常发育多型,但并不全都发育多型?例如,叶蜡石与滑石同属一个矿物族,前者为二八面体层状硅酸盐, Al^{3+} 只充填了2/3的八面体位置,多型变体常见。后者为三八面体层状硅酸盐, Mg^{2+} 充填了所有八面体位置,多型变体少见,但当变价元素Fe、Ni等取代 Mg^{2+} 时引起八面体位置充填率降低而出现多型。另外,在云母类矿物中多型比较发育,而二八面体型的白云母类特别发育,三八面体型的金云母类则较少发育,在变价元素Fe、