

我国云南江城氯氧镁铝石的研究

中国地质科学院矿床地质研究所

刘金定 刘 群

氯氧镁铝石(Koenenite)是一种少见矿物,最初发现于德国Göttingen。后来, F. 里勒(F. Rinne)、R. 库恩(R. Kühn)、H. -H. 洛斯(H. -H. Lohse)、R. 奥勒曼(R. Allmann)等人先后都作过报导^[1,2,3],而在我国还是首次发现。氯氧镁铝石结构比较特殊,性质上是一个多变的矿物。

氯氧镁铝石为浅黄色,风化后呈暗褐色,沿[0001]面解理完全,解理面显珍珠光泽,在热水中碎裂成细小鳞片。实测比重为1.82—2.08,硬度为2.06—2.1,水浸后降低为1.97。一轴晶正光性,有时为异常二轴晶, $2V < 10^\circ$ 。其多色性: Ne为无色, No为浅褐色。实测折光率 $No = 1.529$, $Ne = 1.556 - 1.557$, $Ne - No = 0.028$ 。最高干涉色为二级紫红。

一、地质产状及物理性质

氯氧镁铝石产于云南勐野井钾盐矿区的坑道中,多呈脉状和不规则团块状分布于灰绿色泥砾质网脉状钾盐层中,偶见于棕红色含钾石盐质泥砾岩中。脉宽一般为0.2厘米,长1—2厘米,团块直径一般为0.3—1厘米。

二、氯氧镁铝石的晶体结构

氯氧镁铝石是具有两个不可通约晶格的双层结构,由化学组成为 $[Na_4(Ca, Mg)_2 \cdot Cl_{12}]^{4-}$ 和 $[Mg_7Al_4(OH)_{22}]^{4+}$ 两个三角形为基础的分结构组成。在共同的C轴方向以与

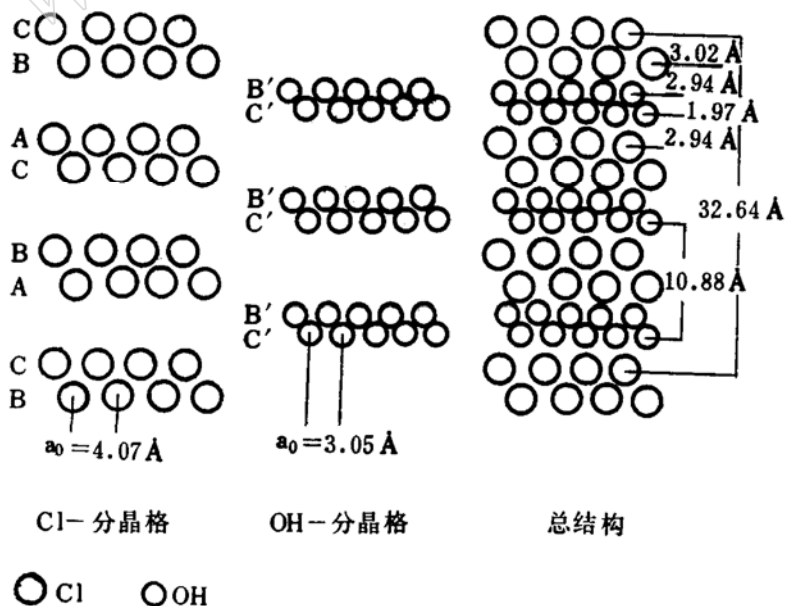


图1 氯氧镁铝石的Cl-分晶格, OH-分晶格和总结构图

NaCl相似的Cl双层和与水镁石相似的OH双层互相交替,而全部的八面体配位中心为金属离子占据,大的金属阳离子如 Na^+ 、 Ca^{2+} 填充在Cl-分晶格中,而小的金属阳离子如 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 填充在OH-分晶格中^[1],如图

1所示。

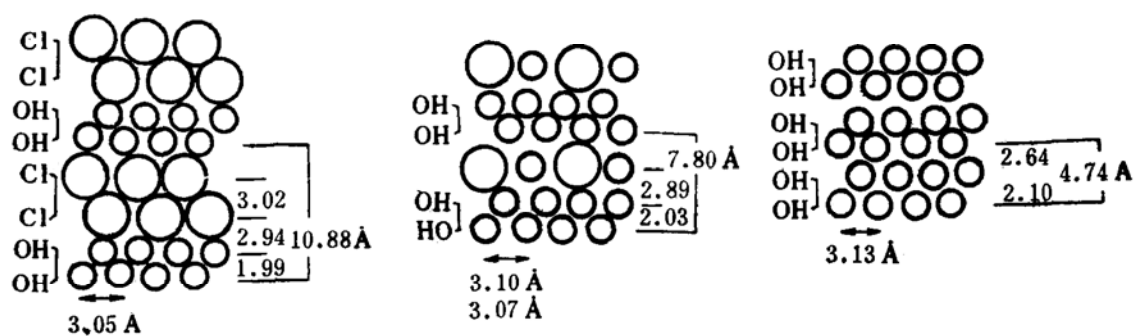
因没有找到适合于做单晶结构分析的单晶体,故只进行了x光粉晶的研究。由粉晶资料,用两个渗透的分结构的数据,分别进行了指标化和晶胞参数的测定,见表1。

氯氧镁铝石X光粉晶数据

表 1

德国 Bergmannsseggen 氯氧镁铝石 ^[1]				本 区 氯 氧 镁 铝 石				
d(Å)	I	Cl-分晶格	OH-分晶格	d实测(Å)	d计算(Å)	I	Cl-分晶格	OH-分晶格
		h k l	h k l				h k l	h k l
10.0	25	003	001					
				7.7		10*		
				6.2		10**		
5.43	100		002	5.45	5.442	90	006	002
				3.82		10*		
3.62	12	009	003	3.62	3.628	20	009	003
3.49	5	101		3.50	3.506	10	101	
3.44	10	012		3.44	3.447	10	012	
3.23	10	104		3.24	3.237	50	104	
3.05	5	015		3.09	3.102	10	105	
2.82	25	107		2.812	2.8127	100	107	
2.75	5	0012	004					
2.64	10		100	2.641	2.6426	10		100
2.57	35		104	2.565	2.5680	40		101
2.35	25	1010	102	2.380	2.3772	70	1010	102
2.28	25	0111		2.275	2.2705	40	0111	
2.14	17		103	2.130	2.1361	60		103
2.04	30	110						
1.99	36	113		1.990	2.0013	60	113	
1.94	5	0114						
1.90	5		104					
1.80	5	0018	006	1.815	1.8142	10	0018	006
1.73	5	024						
1.70	5	{0117 205}		1.688	1.6863	40	0117	
1.65	5	027		1.648	1.6494	30	027	
1.55	5	{0021 0210}	007					
1.53	25		110	1.525	1.5257	40		110
1.51	17		111					
1.50	10	2011	106	1.490	1.4956	20		106
1.49	10		112					
1.41	10	2014		1.400	1.4038	20	2014	
晶胞参数		$a_{\text{Cl}} = 4.072 \text{ Å}$ $C_{\text{Cl}} = 32.64 \text{ Å}$ $Z = 3$		$a_{\text{OH}} = 3.052 \text{ Å}$ $C_{\text{OH}} = 10.88 \text{ Å}$ $Z = 1$		$a_{\text{Cl}} = 4.070 \text{ Å}$ $C_{\text{Cl}} = 32.646 \text{ Å}$ $Z = 3$		$a_{\text{OH}} = 3.051 \text{ Å}$ $C_{\text{OH}} = 10.882 \text{ Å}$ $Z = 1$
单位晶胞分子数								
空间群		$R \bar{3} m$		$P \bar{3} m1$		$R \bar{3} m$		$P \bar{3} m1$

* 氯氧镁铝石转化物谱线。* * 杂质谱线。照相条件: CuK α , 30KV, 20ma, 15小时, 自制岗多尔菲照相机拍摄, 相机直径57.3mm。



氯氧镁铝石结构图

氯氧镁铝石变化物结构图

水镁石结构图

图2 氯氧镁铝石、氯氧镁铝石变化物与水镁石结构的比较

氯氧镁铝石转化物和磷镁铁矿、水滑石的粉晶数据对比表

表2

本区氯氧镁铝石转化物			德国氯氧镁铝石转化物 ⁽²⁾		磷 镁 铁 矿 A.S.T.M 24-1110		水 滑 石 A.S.T.M 22-700		
d _{实测} (Å)	d _{计算} (Å)	l	d(Å)	l	d(Å)	l	d(Å)	l	h k l
7.735	7.7300	100	7.56	很强	7.796	100	7.84	100	003
3.835	3.8650	100	3.81	很强	3.9004	25	3.90	60	006
2.5751	2.5738	80	2.58	强	2.6241	16	2.60	40	012
2.2858	2.2941	90	2.29	强	2.3340	18	2.33	25	015
					1.9820	17	1.990	30	018
1.9352	1.9325	80	1.96	中强			1.950	6	0012
1.7417	1.7422	20	1.76	很弱	1.7666	4			1010
1.6459	1.6473	20	1.65	弱	1.6699	4			0111
1.5266	1.5240	90	1.53	很强	1.5547	5	1.541	35	110
1.4953	1.4952	80	1.50	很强	1.5249	6			113
1.4741	1.4780	10			1.4969	3	1.498	25	1013
1.4100	1.4093	30	1.43	弱	1.4443	2			116
					1.4208	1	1.419	8	0114
1.3142	1.3114	30	1.32	弱	1.3376	1			202
1.2690	1.2694	40	1.27	中强	1.2941	1			205
1.2002	1.2090	30	1.20	弱	1.2232	1			208
1.1456	1.1470	20							2010
0.9951	0.9940	30	0.995	弱					122
0.9753	0.9754	30	0.974	弱	0.9947	1			125
0.9432	0.9434	30							128
0.9171	0.9164	10							1210
0.9015	0.9018	10							1211
0.8800	0.8799	30	0.880	中强					300
0.8743	0.8742	20	0.873	中强					303
a* = 3.048 Å c = 23.190 Å v = 186.578 Å ³ D _x = 1.82 - 2.08 D _x = 1.95 空间群 R			a = 3.10 Å c = 23.2 Å		a = 3.1095 Å c = 23.4126 Å v = 196.047 Å ³ D _x = 2.102 Z = 3/8 空间群 R3m		a = 3.102 Å c = 23.404 Å v = 195.031 Å ³ D = 1.969 D _x = 1.92 Z = 3/8 空间群 R		

* 按六方晶系计算

照相条件: CuKα, 30kv, 20ma, 15小时, 用自制岗多尔菲57.3mm相机拍摄。

从氯氧镁铝石的晶胞参数和分子式的关系可以说明以下几点:

(1) Cl-分晶格的晶胞参数 $a_{Cl}=4.070$ Å, 相当于在 NaCl 结构中 $a/\sqrt{2}=3.98$ Å Cl-Cl 的间距; OH-分晶格的晶胞参数 $a_{OH}=3.051$ Å, 相当于水镁石结构中 3.31 Å OH-OH 的间距, 见图 2。

(2) 氯氧镁铝石的分子式为: $4NaCl \cdot 4MgCl_2 \cdot 5Mg(OH)_2 \cdot 4Al(OH)_3$, 其中的阴离子 $OH:Cl=22:12=1.83$, 与两个分晶格的晶胞参数 $a_{Cl}^2:a_{OH}^2=4.070^2:3.051^2=1.78$ 基本一致。

(3) 氯氧镁铝石晶体中阴离子数 $(12+22=34)$ 和阳离子数 $(4+4+5+4=17)$ 之比为 2:1, 故可看作一种 AB_2 型复杂结构类型。

三、氯氧镁铝石的性质

氯氧镁铝石是一个多变化的矿物, 晶体很容易破碎、变形、卷曲及平行 $[0001]$ 裂开。而且, 此矿物通过水处理很容易除去 $4NaCl$ 和一部分 $(Mg, Ca)Cl_2$, 同时, 形成另外一个新的物相。作者将氯氧镁铝石浸泡在水中, 并在双筒镜下观察其变化情况, 发现晶体在水中逐渐溶解, 而且晶片和晶片之间隙溶解最明显, 最后剩下垒起来的一片片晶片。取出一片晶体用自制岗多尔菲相机照相, 见图版 I—1, b。对 x 光粉晶数据进行指标化, 求出晶胞参数, 见表 2。新物相属于菱面体变化物, 其 x 光粉晶数据、实测 d 值和计算 d 值基本一致, 并与文献[2]的数据也很吻合, 与水滑石和磷镁铁矿的粉晶数据非常相似。

氯氧镁铝石晶体对机械负荷很灵敏, 在经过较长时间研磨之后, NaCl 作为独立物相出现, 见图版 I—1, c 和表 3。除了出现氯氧镁铝石的谱线外, 还出现 NaCl 的谱线, 而

氯氧镁铝石本身谱线变弱和扩散。这也说明氯氧镁铝石是一个很容易变化的矿物。

氯氧镁铝石研磨后的粉晶数据 表 3

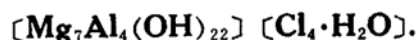
本区氯氧镁铝石研磨后		NaCl A.S.T.M 5-0628	
d(Å)	I	d(Å)	I
2.7	80		
5.4	10 (宽)		
3.83	80		
3.32	20	3.258	13
2.81	100 (宽)	2.821	
2.57	40		
2.28	70		
1.99	90 (宽)	1.994	55
1.94	40		
1.64	10		
1.62	20	1.628	15
1.525	40 (宽)		
1.490	40		
1.405	40 (宽)	1.410	6
		1.294	1
1.260	50	1.261	11
1.151	40	1.1515	7

照相条件: $CuK\alpha$, 30kv, 20ma, 5小时,
相机直径 57.3mm.

四、化学分析

对本区氯氧镁铝石转化物作了化学分析, 为了便于与国外同类矿物的化学成分相对比, 将有关资料列于表 4。同时, 作了电子探针分析, 其结果是: MgO 34.65, Al_2O_3 24.25, Cl 4.59。而且, 原样还作了能谱分析, 见图 3。根据化学分析资料, 计算了矿物化学式, 见表 5。

根据表 5 计算出矿物化学式为:



氯氧镁铝石及其转化物的化学成分 表 4

成分	德国 Justus I Volprichusen 氯氧镁铝石 ⁽³⁾	德国 Justus Volprichusen 粗一氯氧镁铝石转化物 ⁽³⁾	丹纳矿物学 上的氯氧镁铝石 ⁽⁴⁾	本区氯氧镁铝石转化物*
KCl	0.98			
NaCl	16.26			
MgCl	28.62		35.70	
MgO	13.76	32.33	21.10	32.49
Al ₂ O ₃	14.11	25.39	17.79	23.98
H ₂ O	24.32	33.67	25.41	25.30
Cl				15.52
CO ₂		7.83		
SiO ₂	0.27			0.63
Fe ₂ O ₃				0.96
CaO				0.18
MnO				0.17
烧失量	0.21	0.66		
总计	98.53	99.88	100.00	99.23

* 中国地质科学院矿床地质研究所金秉慧分析

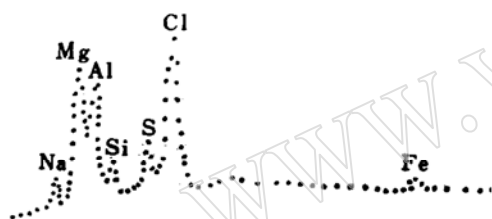


图 3 本区氯氧镁铝石能谱分析图

(分析者: 中国地质科学院矿床地质研究所杨明明)

本区氯氧镁铝石转化物化学式计算表 表 5

成分	重量(%)	分子数	原子数	单位晶胞原子系数		最简化学式原子系数
				阴离子	阳离子	
SiO ₂	0.63	0.0105	0.0105	0.0460	0.0230	
Fe ₂ O ₃	0.96	0.0061	0.0122	0.0401		
Al ₂ O ₃	23.98	0.2352	0.4704	1.5461	1.0307	4
CaO	0.18	0.0032	0.0032	0.0070	0.0070	
MgO	32.49	0.8058	0.8058	1.7657	1.7657	7
MnO	0.17	0.0024	0.0024	0.0052	0.0052	
H ₂ O	25.30	1.4056	2.8112	3.0801	6.1601	24
Cl	15.15	0.4377	0.4377	0.9591		4
总和	99.23					
结果	-3.57					
	95.66					

五、红外光谱分析

氯氧镁铝石的红外光谱分析是在 ZR-450 型红外分光光度计上进行的, 用 KBr 压制片。本区氯氧镁铝石的红外吸收光谱曲线和德国的氯氧镁铝石红外光谱曲线形态相似, 只是各反应的波数微偏低, 见图 4 和表 6。



图 4 本区氯氧镁铝石红外光谱曲线

本区氯氧镁铝石和德国氯氧镁铝石

红外光谱对比表 表 6

	波 数 (厘米 ⁻¹)					
德国氯氧镁铝石	475 (452)	560	690	860	1410	1640
本区氯氧镁铝石	395	452	550	670	820 (880)	1400

分析者: 中国地质科学院矿床地质研究所郭立鹤

六、氯氧镁铝石的形成

氯氧镁铝石是由 Cl-分晶格 [Na, (Ca, Mg)₂·Cl₁₂]⁴⁻ 和 OH-分晶格 [Mg₇Al₄(OH)₂₂]⁴⁺ 所组成, 其形成过程如下: 在每个水镁石层中, 通过填入 Al³⁺, 水镁石层得到正电荷, Cl⁻ 在正 OH- 双层表面粘附, 形成 Cl- 双层的晶核, 晶核是负电荷并吸附水化物 Mg²⁺ 和 Al³⁺, 继续生成水镁石层的晶核。因形成氯氧镁铝石的铝、钠、镁、钙、氯元素是

粘土的水化物成分,因此在盐粘土中适合形成这种晶体。

种包裹体形式存在于氯氧镁铝石中。

七、结语

1. 氯氧镁铝石是一个在结构上很特殊的矿物,是由两个分晶格 Cl^- -分晶格 $[\text{Na}, (\text{Ca}, \text{Mg})_2\text{Cl}_{12}]^{4-}$ 和 OH^- -分晶格 $[\text{Mg}, \text{Al}(\text{OH})_{22}]^{4+}$ 组成的两个不可通约的双层结构矿物。

2. 氯氧镁铝石是一个多变的矿物,通过水处理和研磨都会引起变化,而产生新的物相。

3. 本矿区的氯氧镁铝石在产状、物性、及矿物结构等方面与国外同类矿物总的特点相似。但是,本区的氯氧镁铝石又有其特点,即有时出现异常二轴晶, $2V < 10^\circ$ 。特别是通过一系列X光和电子探针的研究,我们还发现一个和氯氧镁铝石密切共生的含硫矿物。从图5x光衍射图谱中可以看出,除了氯氧镁铝石转变物谱线外,还出现d值为9.2, 6.28、4.56的弱小峰。从电子探针分析结果来看,在一些颗粒中含硫,见图3。而且,硫的含量分布不均匀,有些颗粒硫含量高些,有些颗粒含量低些,而这种含硫矿物是以一

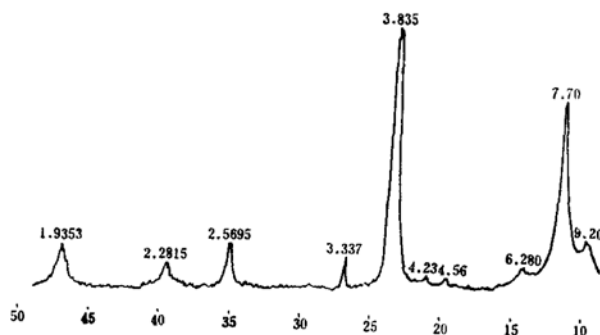


图5 本区氯氧镁铝石用水处理后的X射线衍射图谱

实验条件: 30KV, 20mA 量程 1×10^3 , 扫描速度 $1^\circ/\text{分}$ 。

工作中得到本所杨明明、许德明、袁鹤然等同志的协助, 谨此致谢!

参考文献

- [1] Allmann R., Lohse H.-H. und Hellner E., 1968, Die Kristallstruktur des koenenits, Zeitschrift für Kristallographie, Bd. 126, 7-22.
- [2] Allmann R., und Lohse H.-H., 1966, Die Kristallstruktur des Sjögrenits, Neues Jahrbuch für Mineralogie, Heft 6, 161-181.
- [3] Kühn R., 1951, Zur Kenntnis des Koenenits, Neues Jahrbuch für Mineralogie, Heft 1, 1-16.
- [4] Palache, C., Berman, H. and Frondel, C., 1951, Dana's System of Mineralogy, 7th edition, Volume II, P. 86-87.

On koenenite from Jiangcheng, Yunnan, China

Liu Jinding, Liu Qun

Abstract

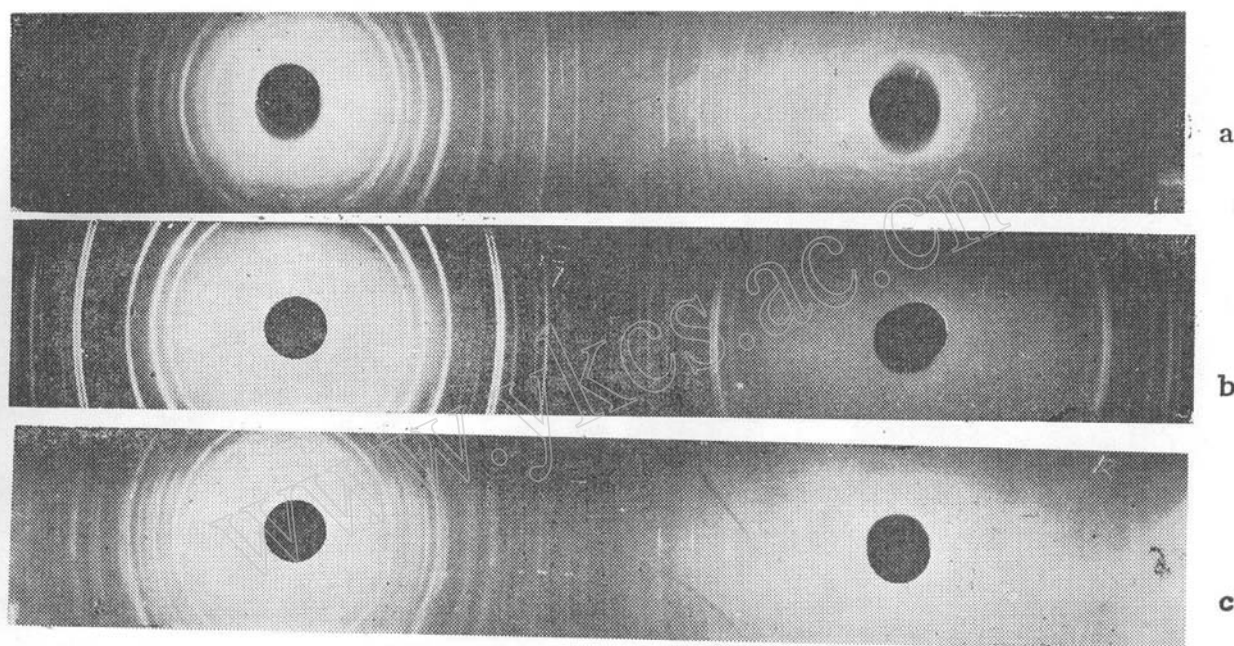
Koenenite $[4\text{NaCl} \cdot 4(\text{Mg}, \text{Ca})\text{Cl}_2 \cdot 5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{Al}(\text{OH})_3]$ from syrinite ore deposit, Jiangcheng, Yunnan is light yellow in color, and becomes dark brown due to weathering. It is foliate with cleavage $\{0001\}$ perfect. The specific gravity is 1.82-2.08, after soaking in water it reduces to 1.97. The hardness is 2.06-2.1. $n_o = 1.529$, reddish brown. $n_e = 1.557$, colorless. $n_e - n_o = 0.028$. It shows weakly,

biaxial $2V < 10^\circ$. The X-ray powder pattern of the mineral has strongest lines, 5.45(90), 3.25(50), 2.812(100), 2.380(70), 2.130(60). Koenenite consists of two trigonal substructure layers: $[\text{Na}_4(\text{Ca}, \text{Mg})_2\text{Cl}_{12}]^{4-}$ and $[\text{Mg}_7\text{Al}_4(\text{OH})_{22}]^{4+}$. The Cl-lattice unit cell has parameters: $a = 4.070 \text{ \AA}$, $c = 32.646 \text{ \AA}$, $v = 541.23 \text{ \AA}^3$, space group $R\bar{3}m$. The OH-lattice unit cell has parameters: $a = 3.051 \text{ \AA}$, $c = 10.882 \text{ \AA}$, $v = 101.132 \text{ \AA}^3$, space group $P\bar{3}m1$.

The structure of koenenite, as viewed along c axis is one of regularly alternating NaCl-like chlorine and brucite-like OH double layers. All possible octahedral sites are randomly occupied by the metal ions.

The strongest lines of the X-ray powder pattern for the material formed by soaking koenenite in water are: 7.73(90), 3.835(100), 2.570(70), 2.285(80), 1.935(80), 1.526(80), 1.495(70), 1.316(50), 1.269(60), 1.200(50), 0.975 (50). The unit cell parameters $a = 3.048 \text{ \AA}$, $c = 23.190 \text{ \AA}$, $v = 186.578 \text{ \AA}^3$, space group R .

Chemical analysis of a water absorbed product after soaking koenenite in water gave: SiO_2 0.63, Fe_2O_3 0.96, Al_2O_3 23.98, CaO 0.18, MgO 32.49, MnO 0.17, H_2O 25.30, Cl 15.52, sum 99.23%, leading to the formula: $[\text{Mg}_7\text{Al}_4(\text{OH})_{22}][\text{Cl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]$.



照片 1: X射线粉晶照片

a. 氯氧镁铝石, b. 氯氧镁铝石用水处理后的变化物, c. 氯氧镁铝石经过研磨后 NaCl 成独立相出现。

实验条件: $\text{CuK}\alpha$, 30kV, 20ma, 相机直径 57.3mm, a、b 为用自制岗多尔非相机拍摄, c 为德拜粉晶相机拍摄。