

<http://www.geojournals.cn/dzxb/ch/index.aspx>

新矿物马兰矿——自然界中首次发现 三价铂、三价铱与铜的硫化物

於祖相

(中国地质科学院地质研究所, 北京)



马兰矿最先在遵化橄榄辉石岩内的浸染状铜、镍硫化物矿石中发现,其后又在燕山双峰村含铂的铬矿石中发现。在前者矿石中马兰矿呈八面体及菱形十二面体,与磁黄铁矿、镍黄铁矿、砷铂矿、硫铂矿等共生。在后者矿石中,它嵌生在硫铱矿的裂隙中,呈块状或他形粒聚晶,与等轴铱铱矿、粗铂矿、硫铱矿等共生。钢灰色,金属光泽,不透明,粉末黑色。 $H_M 5.0$, $VHN_{20} 417 \text{ kg/mm}^2$, 性脆。解理 $\{111\}$ 有时可见。计算密度 7.57 g/cm^3 。反射色为白色微带淡绿,内反射无,均质性,双反射及反射多色性在空气中未见。根据其样品电子探针的分析,其实验式(按原子数7计算)为: $(\text{Cu}_{0.95}\text{Fe}_{0.07})_{\Sigma 1.02}(\text{Pt}_{1.37}\text{Ir}_{0.45}\text{Co}_{0.11}\text{Rh}_{0.08})_{\Sigma 2.01}\text{S}_{3.97}$ 。或 $(\text{Cu}_{0.93}\text{Fe}_{0.06})_{\Sigma 0.99}(\text{Pt}_{1.03}\text{Ir}_{0.66}\text{Rh}_{0.04}\text{Pd}_{0.03}\text{Co}_{0.21}\text{Ni}_{0.03})_{\Sigma 2.00}\text{S}_{4.03}$ 。马兰矿5条最强衍射线: hkl, d, I 分别为: $311, 2.98, 6; 400, 2.48, 5; 333, 1.90, 7; 440, 1.75, 10; 731, 1.29, 5$ 。根据X射线粉晶指标化的结果,求得马兰矿为等轴晶系,空间群: $Fd\bar{3}m, a 0.9940(3) \text{ nm}, V = 0.9821 \text{ nm}^3$ 或 $a 0.9910 \text{ nm}, V = 0.9732(3) \text{ nm}^3, Z = 4$ 。马兰矿样品存放在中国地质博物馆。

关键词 新矿物 马兰矿 铬矿石

1 产状

马兰矿产状有二种。(1)产在遵化县境内的一橄榄辉石岩岩脉的浸染状铜、镍硫化物矿石中。与磁黄铁矿、镍黄铁矿、黄铜矿、砷铂矿、砷铱矿及硫铂矿等共生。(2)产在燕山双峰村含铂纯橄榄岩铬矿石或矿体附近砂矿中,与铁自然铱、铱铱矿、粗铂矿、硫铱矿等共生。

2 外形及物理性质

在铜镍矿石中,马兰矿常呈八面体及菱形十二面体自形晶体产出,直径 $0.1-0.2 \text{ mm}$ 。在铬矿石中马兰矿分布在硫铱矿的裂隙中,呈脉状交代硫铱矿。马兰矿大多呈块状(图版 I-1—4),块体大小为 $200 \times 100 \mu; 100 \times 30 \mu; 80 \times 33 \mu$ 。在某些较狭的脉中(宽 $5-10 \mu$, 长 $100-200 \mu$),马兰矿为半自形聚晶状(图版 I-5—8)。呈钢灰色,条痕黑色。不透明,金属光泽,硬度

注:本文为国家自然科学基金资助项目(编号 49572095)。

本文 1996 年 7 月收到,8 月改回,刘淑春编辑。

H_M 5.0。显微硬度 $VHN_{20} 417 \text{ kg/mm}^2$ (范围 403—405 kg/mm^2)。性脆,有时可见 {111} 解理,断口无。由于颗粒太小,密度不能直测,由计算求得密度 $D(\text{cal})$ 为 7.57 g/cm^3 。

显微镜下马兰矿反射色为白色带淡绿,内反射无,均质性。双反射及反射多色性在空气中未见。矿物反射率用德国 Zeiss 厂 MPM 400 型显微光度计进行测定,以国际矿相学会 (COM) 公布的 WTiC 数据为标准,测得马兰矿反射率数值列入表 1,其反射色散曲线示于图 1。

表 1 马兰矿反射率数值 (样品 2)

Table 1 Reflectance values for malanite (sample 2)

nm	R	nm	R	nm	R
400	36.5	510	37.5	620	38.4
410	36.6	520	37.5	630	38.5
420	36.8	530	37.6	640	38.5
430	37.1	540	37.7	650	38.6
440	37.1	550	37.7	660	38.7
450	37.2	560	37.8	670	38.8
460	37.2	570	37.9	680	38.9
470	37.3	580	38.0	690	38.9
480	37.3	590	38.1	700	38.9
490	37.4	600	38.2		
500	37.4	610	38.3		

注: S_E Rvis37.9; x 0.336; y 0.335; λd 581.5; Pe 0.015

S_A Rvis38.0; x 0.450; y 0.408; λd 491.8; Pe 0.020

S_C Rvis37.8; x 0.312; y 0.317; λd 586.5; Pe 0.007

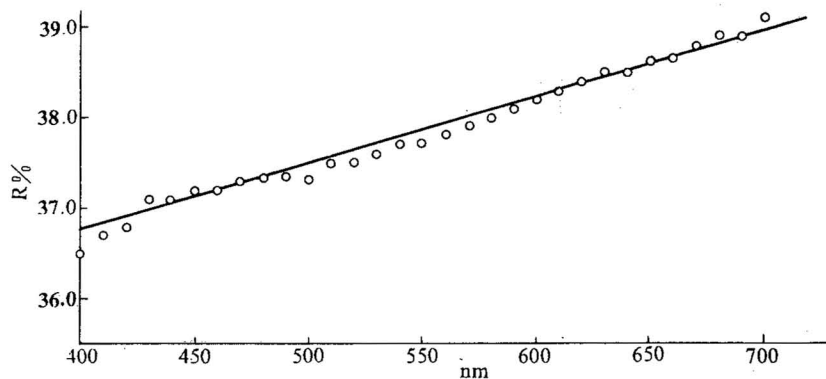


图 1 马兰矿反射色散曲线

Fig. 1 Dispersive curve of the reflectance for malanite

3 化学成分

首先用美国 Edax 公司“9900”能谱进行定性分析,其后用日本电子公司“JCMS-733”电子探针进行定量分析。工作电压 20kV,在样品电流与束流稳定条件下进行测定。用纯金属铁、镍、

钴、铜、铈、钼、铑、铱、铂与硫(黄铁矿)、铅(方铅矿)为标样,分析用晶体 $SK\alpha$, $RhL\alpha$, $PdL\beta$, $PbM\alpha$ 为 PET; $FeK\alpha$, $CoK\alpha$, $NiK\alpha$, $CuK\alpha$, $OsL\alpha$, $IrL\alpha$, $PtL\alpha$ 为 LIF; $AsL\alpha$ 为 TAP。从 2 个马兰矿样品中取得数据都经 ZAF 修正,并列入表 2 中。平均成分(%)与其范围(样品 2): S 22.6 (21.9—23.3), Fe 0.7 (0.3—1.1), Co 1.1 (0.7—1.5), Cu 10.7 (9.9—11.7), Rh 1.5 (1.3—2.0), Ir 15.4 (14.3—17.3), Pt 47.4 (45.8—48.9), 总量 99.4。其实验式(按原子数 7 计算): $(Cu_{0.95}Fe_{0.07})_{\Sigma 1.02}(Pt_{1.37}Ir_{0.45}Co_{0.11}Rh_{0.08})_{\Sigma 2.01}S_{3.97}$ 。铜镍硫化物矿石中马兰矿样品(样品 1)平均成分(%)与其范围: S 23.8 (23.2—24.2), Fe 0.6 (0.2—0.9), Co 2.2 (1.73—2.74), Ni 0.3 (0.1—0.5), Cu 10.9 (10.1—11.8), Rh 0.7 (0.5—0.9), Pd 0.5 (0.3—0.9), Ir 23.2 (22.2—24.0), Pt 37.0 (36.4—37.8), 总量 99.21。其实验式: $(Cu_{0.93}Fe_{0.06})_{\Sigma 0.99}(Pt_{1.03}Ir_{0.66}Rh_{0.04}Pd_{0.03}Co_{0.21}Ni_{0.03})_{\Sigma 2.00}S_{4.03}$; 其理论式: $CuPt_2S_4$ 。理论成分: S 22.0, Cu 10.9, Pt 67.1, 总量 100.00。

表 2 马兰矿电子探针分析数据(%)

Table 2 Electron microprobe analyses data(%) for malanite

样品号	No.	S	Fe	Co	Ni	Cu	As	Rh	Pd	Os	Ir	Pt	Pb	总量
样品 1	1	24.1	0.2	2.47	0.1	11.8	0.0	0.8	0.3	0.0	22.8	36.5	0.0	99.07
	2	24.2	0.3	2.11	0.2	11.1	0.0	0.7	0.3	0.0	23.9	36.4	0.0	99.21
	3	23.8	0.8	1.98	0.4	10.9	0.0	0.6	0.4	0.0	24.0	36.8	0.0	99.68
	4	23.9	0.9	1.73	0.5	10.8	0.0	0.5	0.5	0.0	23.1	37.5	0.0	99.43
	5	23.2	0.9	2.74	0.4	10.1	0.0	0.9	0.9	0.0	22.2	37.8	0.0	99.14
	平均	23.8	0.6	2.21	0.3	10.9	0.0	0.7	0.5	0.0	23.2	37.0	0.0	99.21
样品 2	1	22.4	0.8	0.7	—	10.2	—	1.5	0.0	—	15.1	48.9	—	99.6
	2	23.3	0.6	1.3	—	10.5	—	1.3	0.0	—	14.9	47.7	—	99.6
	3	23.1	0.3	1.1	—	11.1	—	2.0	0.0	—	14.3	47.9	—	99.8
	4	23.0	0.7	1.5	—	11.0	—	1.5	0.0	—	15.5	45.8	—	99.0
	5	22.0	0.5	0.9	—	10.9	—	1.7	0.0	—	15.7	47.4	—	99.1
	6	21.9	1.1	0.8	—	10.3	—	1.0	0.0	—	17.3	46.7	—	99.1
	平均	22.6	0.7	1.1	—	10.7	—	1.5	0.0	—	15.5	47.4	—	99.5

注:样品 1 为铜镍硫化物中马兰矿;样品 2 为铬铁矿中马兰矿。

4 X 射线结晶学

粉晶用铁靶锰滤光片过滤及铜靶镍滤光片过滤的两种射线摄取马兰矿 X 射线粉晶图谱,从中测得 I, d 数值列入表 3 中。从分析结果看,马兰矿为硫尖晶石型矿物。以尖晶石结构型进行粉晶指标化,得出马兰矿为等轴晶系,空间群 $Fd3m$ 。 a 0.9940(3)nm, $V=0.9821\text{nm}^3$ 或 a 0.9910nm, $V=0.9732(3)\text{nm}^3$, $Z=4$ 。

新矿物马兰矿早在 1972 年就被发现,于 1974 年在《地质学报》上作过初步报道^[1],由于当时所用电子探针仪器很原始(实际上是定性的),马兰矿的分析结果为铂、铱的二硫化物,晶胞及空间群的计算则误为黄铁矿型矿物,这一错误早在 1976 年第 1 期《地质矿产研究》上^[2]更正。

表 3 马兰矿 X 射线粉晶数据

Table 3 X-ray powder diffraction data for malanite

马兰矿(样品 2) a 0.9940nm				马兰矿(样品 1) a 0.9910nm			
I	d_{meas}	d_{cal}	hkl	I	d_{meas}	d_{cal}	hkl
4	5.72	5.739	111	5	5.70	5.72	111
1	3.50	3.514	220	1	3.50	3.50	220
6	2.98	2.997	311	6	2.98	2.99	311
5	2.48	2.485	400	8	2.48	2.48	400
7	1.90	1.913	333	8	1.90	1.91	333
10	1.75	1.757	440	10	1.75	1.752	440
3	1.69	1.680	531	1	1.67	1.675	531
2	1.51	1.516	533	2	1.50	1.511	533
2	1.43	1.435	444	1	1.43	1.430	444
1	1.38	1.392	551	1	1.38	1.388	551
1	1.31	1.328	642	1	1.31	1.324	642
5	1.29	1.294	731	2	1.288	1.290	731
2	1.240	1.243	800	3	1.240	1.239	800
1	1.203	1.205	644	1	1.200	1.202	644
2	1.146	1.1478	751	2	1.142	1.144	751
2	1.111	1.1113	840	2	1.110	1.108	840
1	1.091	1.0911	911	1	1.087	1.088	911
5	1.014	1.0145	844	7	1.011	1.011	844
1	0.999	0.9990	771	1	0.995	0.9960	771
—	—	—	951	2	0.958	0.9580	951
—	—	—	880	4	0.876	0.8759	880
—	—	—	971	1	0.865	0.8658	971
—	—	—	11.3.3	3	0.840	0.8406	11.3.3
—	—	—	12.0.0	2	0.826	0.8258	12.0.0
—	—	—	975	1	0.796	0.7960	975
—	—	—	12.4.0	8	0.783	0.7835	12.4.0

注:样品 1 为铜镍硫化物中马兰矿;样品 2 为铬铁矿中马兰矿。

与马兰矿在同一篇文章上发表的还有大营矿(CuPtCoS_4 , 后称钴马兰矿^[3]), 它们同为铂的硫尖晶石型矿物, 不同的是大营矿成分中含有与铂等量的钴。它的晶面指数是以硫尖晶石型矿物指标化的, 并以此求得矿物晶胞。

马兰矿与大营矿发表后, 彭志忠等人曾对马兰矿的化学成分及晶胞等在 1978 年《地质学报》^[4]上提出异议。可是这些不是彭最初的意见, 他最初认为笔者发表大营矿成分中为三价铂, 不应在自然界中出现。彭的上述文章是见到《地质矿产研究》上笔者就马兰矿修改了的文章后

发表的,在这篇文章中改变了他最初的观点,他计算的马兰矿粉晶晶面指数与笔者在《地质矿产研究》中修改后的马兰矿是一致的,晶胞大小也相近。

笔者在1974年报道大营矿及1976年修改的马兰矿是首次报道自然界中含 Pt^{3+} , Ir^{3+} 的硫尖晶石型矿物。在当时实验室中铂的硫尖晶石的人工产物也仅有硫铜铱矿一种,它在1964年问世。

马兰矿在1974年发表后,没有被国际矿物委员会批准。1981年发表补充与修正材料后^[3],批准与否,说法不一。本文工作是笔者在国家自然科学基金委员会资助下,在燕山双峰村铬矿石中发现的马兰矿经研究后,送国际新矿物委员会审查并获得批准,批准号(95-003)。

继大营矿(钴马兰矿)、马兰矿发现后,各国学者相继在世界各地发现很多三价铂族元素的新矿物,如1984年在美国阿拉斯加古德牛斯贝伊铂矿区中发现硫铱铈矿(bowieite)^[5];1985年在俄罗斯发现硫铜铈矿(cuprorhodsite)^[5]、硫铜铱矿(cuproiridsite)^[5]、硫铅铜铈矿(inaglyite)、硫铅铜铈矿(konderite)等。这些矿物在本区含铬矿石中亦被发现,它与马兰矿共同产出,不同的是本区硫铅铜铈矿、硫铅铜铈矿是就地结晶的产物,常与硫铱铈矿紧密共生。有时它们之间为不混溶结构或交代结构,在晶体中常包有铱铈矿的晶体。而结晶较晚的硫铜铈矿、硫铜铱矿都呈自形粒状晶体交代硫铱铈矿。至于马兰矿则呈细脉状,充填并交代晚期硫铱铈矿。笔者认为晚期的硫铱铈矿成矿溶液含铜、贫铅,从中结晶的马兰矿沿着硫铱铈矿的裂隙进行沉积,形成最晚的铂矿物。同时笔者也认为本区铂矿石是在近地表较氧化环境下,成碱性成矿溶液中的产物。铂族元素易从二价状态转变为三价状态,使得本区铂矿石组合中形成较多含三价铂族元素的矿物。

在本区发现马兰矿的同时也发现铈马兰矿(CuPtRhS_4),有关这新变种铂矿物性质将会在以后报道。

矿物名称是根据遵化马兰峪产地进行命名,样品保存在中国地质博物馆。马兰矿的电子探针分析是在商检局研究所索志成、刘自远同志协助下取得的,笔者在此表示感谢。

参 考 文 献

- 1 於祖相,林树人,赵宝,方青松,黄其顺. 我国某地区含铂岩体中铂族元素的及伴生的新矿物初步研究. 地质学报,1974,(2):202-214.
- 2 於祖相,赵宝,方青松,林树人,黄其顺. 燕山地区含铂岩体中的铂族矿物. 地质矿产研究,1976,(1):44-61.
- 3 於祖相. 马兰矿,钴-马兰矿的补充与修正. 地质论评,1981,27(1):55-57.
- 4 彭志忠,张建洪,西门露露. 评我国近年来发现的铂族元素新矿物. 地质学报,1978,52(4):326-336.
- 5 Rudashevsky N S, Menishikov Yu P, Mochalov A G, Trubkin N V, Zhdanov V V. Cuprorhodsite CuRh_2S_4 , Cuproiridsite CuIr_2S_4 ——New platinum element of natural sulfospinel. 1985. Zap. Miner, 187-194.

图 版 说 明

照片1—8均为扫描电镜下背散射图象。

1. 块状马兰矿(黑色)沿硫铱铈矿(灰黑色)裂隙进入,基质为粗铂矿(白色),放大300倍。
2. 同照片1,放大940倍。
3. 块状马兰矿(黑色)沿硫铱铈矿(灰黑色)裂隙进入,基质为粗铂矿(白色),放大320倍。
4. 同照片2,放大540倍。
- 5,6. 细脉中半自形粒状马兰矿,放大100倍及放大400倍。
- 7,8. 细脉中半自形粒状马兰矿,放大780倍及放大400倍。

MALANITE—A NEW CUPRIC PLATINUM (Pt^{3+}) AND IRIDIUM (Ir^{3+}) SULFIDE

Yu Zuxiang

(*Institute of Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing*)

Abstract

Malanite was found: a) in a magmatic nickel-copper sulfide ore of olivine pyroxenite dikes, about 150 km east of Beijing, associated with pyrrhotite, pentlandite, chalcopyrite, bornite, moncheite, cooperite and sperrylite, and b) as a constituent of placer concentrates, near the village of Shuangfeng, about 200 km NNE of Beijing. Malanite replaces iridisite and is associated with iridosmine, ferric platinum and iridisite.

Malanite always occurs in idiomorphic octahedral or dodecahedral crystals 0.1–0.2 mm in diameter in magmatic nickel-copper sulfides. In chromite placer concentrates, malanite is massive and tends to occur along the cracks of iridisite (IrS_2) and replaces it to form veinlets. Colour steel-grey with black streaks; opaque; lustre metallic. H_M 5.0; VHN_{20} 417 kg/mm^2 ; brittle; cleavage {111} observed sometimes; fracture none; magnetism none; density (calc.) = 7.57 g/cm^3 ; reflective colour white with a greenish tint; internal reflection none; isotropic; birefractance and pleochroism not observed.

Five chemical analyses for malanite (sample 2, in chromite placers) were carried out by means of an electron microprobe. The mean analytical results (and ranges) for malanite are: S 22.6, Fe 0.7, Co 1.1, Cu 10.7, Rh 1.5, Ir 15.4, Pt 47.4, total 99.4. The empirical formula (based on 7 atoms) is $(\text{Cu}_{0.95}\text{Fe}_{0.07})_{\Sigma 1.02}(\text{Pt}_{1.37}\text{Ir}_{0.45}\text{Co}_{0.11}\text{Rh}_{0.08})_{\Sigma 2.01}\text{S}_{3.97}$. Six chemical analyses for malanite (sample 1, in Cu-Ni sulfide ore) gave the results: S 23.8, Fe 0.6, Co 2.2, Ni 0.3, Cu 10.9, Rh 0.7, Pd 0.5, Ir 23.2, Pt 37.0, total 99.21. The empirical formula (based on 7 atoms) is $(\text{Cu}_{0.93}\text{Fe}_{0.06})_{\Sigma 0.99}(\text{Pt}_{1.03}\text{Ir}_{0.66}\text{Rh}_{0.04}\text{Pd}_{0.03}\text{Co}_{0.21}\text{Ni}_{0.03})_{\Sigma 2.00}\text{S}_{4.03}$. The simplified formula is CuPt_2S_4 .

Malanite has been studied by the oscillation method and four circle diffractometer. The unit cell is a 0.990 nm, with space group $Fd\bar{3}m$. Six strongest lines $hkl d I$ are 311, 2.98, 6; 400, 2.48, 5; 333, 1.90, 7; 440, 1.75, 10; 731, 1.29, 5. The powder diffractions could be indexed as a cubic unit cell $Fd\bar{3}m$ (space group) with 0.9940 nm (sample 2) or 0.9910 nm (sample 1).

Malanite was discovered in 1972, and approved by CNMMN of IMA (95–003). The author supplements the study data about the occurrence of malanite in chromite placer.

Trivalence state of platinum and iridium is first discovered in natural.

Key words: new mineral, malanite, chromite ore

作者简介

於祖相,生于1930年11月。1953年毕业于北京地质学院地质系岩石矿物专业。现为中国地质科学院地质研究所研究员,长期从事矿物学研究。通讯处:北京西城百万庄路26号,中国地质科学院地质研究所,邮政编码:100037。

於祖相：新矿物马兰矿——自然界中首次发现三价铂、三价铌
与铜的硫化物

图版 I

