

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

评我国近年来发现的铂族元素新矿物

彭志忠 张建洪 西门露露

(武汉地质学院 X 光实验室)

在开展铂矿的普查勘探工作过程中,为了弄清楚铂族元素存在的形式以及阐明矿床的成因等目的,开展了铂族矿物学研究。所采用的方法一般是用光片矿相学的方法研究矿物的形态特点、反光性质、显微硬度等,用电子探针 X-射线微区分析方法测定矿物的化学成分,用 X-射线粉晶分析方法测定矿物的结构型式。工作中,找到了不少有意义的矿物,丰富了铂族元素矿物的内容;将这些成果恰当地整理发表,是很有意义的。

近年来,在各种正式刊物上刊登的有关我国铂族元素矿物研究的文章数量大增^[1-8];在这些文章中发表了 36 种新矿物,其中 16 种是命名的,在一些手册和内部出版物中,铂族元素新矿物的数量还超过此数。仔细阅读了这些文章后,发现存在一些问题,有碍于我国铂族元素矿物学研究的开展。我们本着互相切磋,共同提高的目的就这一问题的问题谈些看法。由于我们对铂族元素矿物缺乏专门研究,不妥之处在所难免,希识者指正。

“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”^[1]一文十分引人注目,文章总结了作者们对某地区铂族元素矿物研究的成果,发表了 14 种新矿物,其中 10 种是正式命名的(有一种非铂族元素矿物),另 4 种为“未名新矿物”,取得的成就是不小的,文中提供了不少极有意义的资料,引起国内外有关人士的注意。但在我们细读了此文后感到其中所发表的资料不足。粗略地翻阅似乎感到捉摸不定,一些矿物好像是“新矿物”,但又难以肯定,经仔细研究,发现一些矿物的化学成分与 X 光资料有矛盾,X-射线粉晶资料误差太大,粉末图指标化错误较多,由此算得的晶胞参数随之也就错了,因而对矿物的了解也不可能正确;还有几种矿物可与已知矿物比较。为了去伪存真,我们就文章所提供的资料提出我们的看法:

一、“伊逊矿”(Yixunite) Pt In 与自然铂(Pt……)的关系有待澄清。

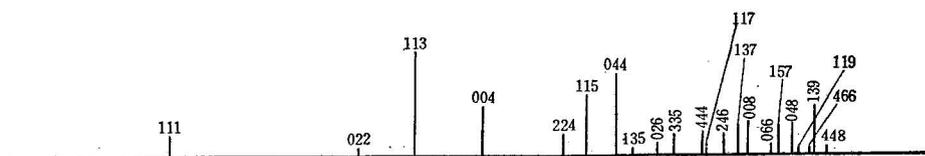
Pt-In 系列中已合成 Pt In₂、Pt₂ In₃、Pt₃ In₇ 等,但 Pt In 至今人工未合成^[9]。即令能合成,其晶体结构和晶胞参数与自然铂当相差甚远,Pt 的原子半径为 1.38 Å,单质为立方心格子, $a_0 = 3.92 \text{ \AA}$; In 的原子半径 1.62 Å,其单质呈四方体心格子, $a_0 = 3.2530 \text{ \AA}$, $c_0 = 4.9455 \text{ \AA}$,为了与自然铂比较可选成四方面心格子($a_0 = 3.2530 \times \sqrt{2}$, $c_0 = 4.9455 \text{ \AA}$)。设若 Pt In 具有立方心格子构造,其晶胞参数应为 $a \approx 4.23 \text{ \AA}$ 左右,而所谓“伊逊矿” $a_0 = 3.94 \text{ \AA}$,所以不可能是 Pt In 成分的物质。我们将文中所发表的“伊逊矿”的粉晶数据与标准的自然铂的粉晶数据加以比较,它们从低角度到高角度都是完全吻合的。

“伊逊矿”的成分与 X 光资料有矛盾,可能是由于电子探针 X-射线微区分析有误;或者是探针分析与 X 光分析不是同一样品。所有这些都应澄清。

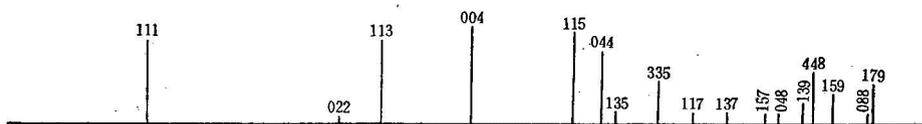
二、“大营矿”(Dayingite) Cu(Co, Pt)₂S₄ 是具尖晶石型结构(AB₂X₄)的矿物。

根据所列的数据来看,“大营矿”是一种尖晶石型结构的矿物,空间群为 $O_h^3 = Fd3m$,

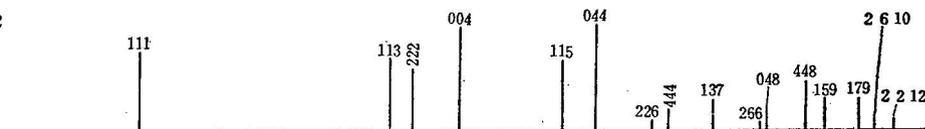
Carrollite

 $a_0 = 9.48$ 

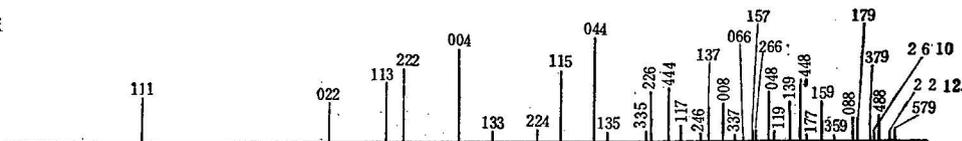
大营矿

 $a_0 = 9.723$ 

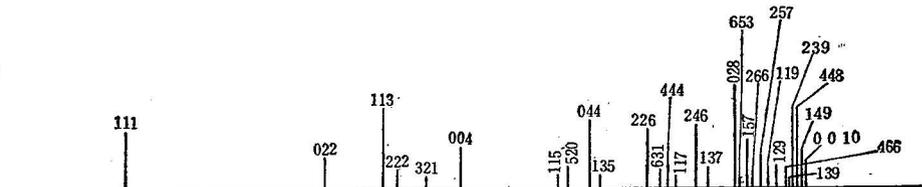
. 马兰矿

 $a_0 = 10.002$ 

Tyrrellite

 $a_0 = 10.001$ 

兴中矿

 $a_0 = 10.010$ 

Pentlandite

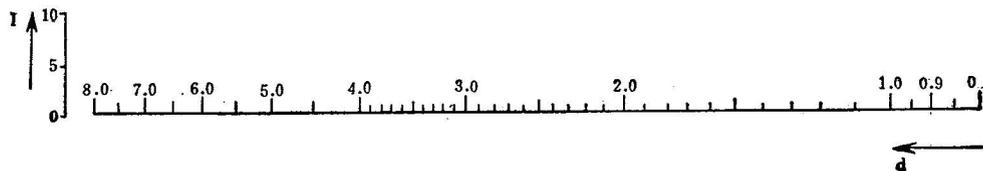
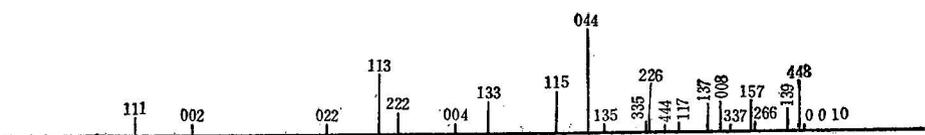
 $a_0 = 10.07$ 

图 1

粉末图中各衍射线的指数应为全奇或全偶, 文中表 2 中 $d = 0.8495 \text{ \AA}$ 的线条的指标化有误; 应为 11.3.1、179、955 由图 1 可看出“大营矿”的粉末图与硫铜钴矿 (Carrollite, CuCo_2S_2 , $a_0 = 9.48 \text{ \AA}$) 相似, 只是晶胞较大, 看来“大营矿”是一种铂-硫铜钴矿即 Pt-Carrollite。国际新矿物委员会完全否定这一矿物, 是不太合理的。

“大营矿”应进行单晶结构分析, 以期求得 Pt 与 Co、Cu 的类质同象代替关系和 Pt 的

表 1 大营矿 X-射线粉晶数据*

线 序	l/l_0	d (测量值)	d (计算值)	hkl
1	80	5.71	5.61	111
2	5	3.47	3.44	022
3	80	3.06	2.93	113
4	100	2.435	2.431	004
5	90	1.869	1.871	115
6	70	1.730	1.719	044
7	10	1.666	1.643	135
8	40	1.490	1.483	335
9	10	1.362	1.361	117
10	10	1.242	1.265	137
11	10	1.125	1.127	157
12	10	1.083	1.087	048
13	20	1.020	1.019	139
14	50	0.9928	0.9923	448
15	30	0.9402	0.9399	159
16	10	0.8582	0.8593	088
17	40	0.8495	0.8495	179

* 表中 l/l_0 与 d (测量值)取自 [1]。

表 2 兴中矿 X-射线粉晶数据*

线序	l/l_0	d (测量值)	d (计算值)	hkl	线序	l/l_0	d (测量值)	d (计算值)	hkl
1	60	5.99	5.78	111	16	20	1.301	1.303	137
2	30	3.57	3.54	022	17	100	1.208	1.213	028
3	80	3.02	3.02	113	18	10	1.195	1.196	653
4	20	2.91	2.89	222	19	50	1.167	1.156	157
5	10	2.70	2.68	321	20	20	1.149	1.148	266
6	30	2.47	2.50	004	21	30	1.132	1.133	257
7	15	1.919	1.926	115	22	20	1.109	1.098	119
8	20	1.875	1.859	520	23	20	1.081	1.079	129
9	70	1.769	1.769	044	24	20	1.065	1.067	466
10	10	1.718	1.692	135	25	10	1.049	1.049	139
11	60	1.506	1.509	226	26	80	1.034	1.032	239
12	20	1.470	1.475	631	27	80	1.020	1.021	448
13	20	1.439	1.444	444	28	40	1.015	1.011	149
14	10	1.412	1.402	117	29	30	1.005	1.001	010
15	60	1.340	1.338	246					

* 表中 l/l_0 与 d (测量值)取自 [1]。

晶体化学性质。这一研究十分必要。如果确定在尖晶石型硫化物中可有 Pt 族元素作类质同象代替, 这为我们找寻铂矿提供了新的线索。

三、“兴中矿”(Xingzhongite) (Ir, Cu, Rh)₃S 的粉末图指标化有误。

文中认为“兴中矿”属等轴或假等轴(?) $a_0 = 8.72 \text{ \AA}$, 实际上如果按文中所说的将粉末图的第一根衍射线 ($d = 5.99 \text{ \AA}$) 当作 (110), 则粉末图根本不能按等轴晶系指标化。我们将“兴中矿”的粉末图重新进行了指标化, 重新指标化的数据列于表 2, 按重新指标化的粉末图, 用高角度的衍射线求出晶胞参数 $a_0 = 10.01 \text{ \AA}$ 。

“兴中矿”的粉末图与镍黄铁矿 (Fe, Ni)₃S₈ 的粉末图十分相似(图 1)。但还有一些区别: 镍黄铁矿 $a = 10.07 \text{ \AA}$, 空间群为 $O_h^3 = Fm\bar{3}m$; 衍射线 hkl 中为全奇或全偶; “兴中矿”的所有强线是符合这一条件的, 但有些弱线不符合这个条件。这里有两种可能, 一是由于杂质混入; 还有一种可能是“兴中矿”具有与超导体 Rh₁₇S₁₅ 相同的结构^[11]。超导体 Rh₁₇S₁₅ 与镍黄铁矿结构相似, 但金属离子配位多面体变形, 对称下降, 空间群变为 $Pm\bar{3}m$; 成为原始格子, 此时就没有上述面心格子的消光条件, 可以出现非全奇全偶的衍射线。假如这样, 则“兴中矿”的分子式应写作 (Ir, Rh, Cu)₁₇S₁₅, 这将是一种十分有意义的新矿物。所有这些都还有待新的可靠的资料来证实。

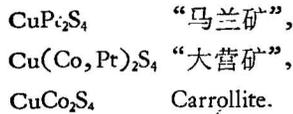
四、“马兰矿”(Malanite) (Cu, Pt, Ir) S₂ 其粉末图指标化和成分有误。

文中认为“马兰矿”属等轴晶系, $a_0 = 6.030 \text{ \AA}$ ^[12]。George. Y. Chao 和 Louis. J. Cabri^[12] 认为“马兰矿”具有黄铁矿型结构, 与 CuS₂ 相当 (CuS₂, $a_0 = 5.79 \text{ \AA}$), 我们认为这种看法是不对的。设若“马兰矿”具有黄铁矿型结构, 按其成分来看, 晶胞参数应该: $a = 5.80 \text{ \AA}$, 应远远小于 PtAs₂ ($a_0 = 5.967 \text{ \AA}$), 与文中所列的数据 $a_0 = 6.030 \text{ \AA}$ 完全矛盾。再者“马兰矿”的粉末图与黄铁矿完全不符。我们分析了文中所列的数据, 发现粉末图指标化错了。重新指标化的粉末图数据列于表 3。据此求得“马兰矿”的晶胞参数 $a_0 = 10.002 \text{ \AA}$ 。

“马兰矿”的粉末图也具有尖晶石结构的特点, 与“大营矿”相比只是晶胞较大。图 1 中列出了尖晶石结构的 Tyrrellite ($a_0 = 10.005 \text{ \AA}$) 的粉末图, 可以与之对比。

文中所列“马兰矿”的成分不符合 AB₂X₄ 的要求, 可能有误, 应重新测定。

“马兰矿”与“大营矿”及 Carrolite 密切相关, 可能为类质同象系列:



三者不应取完全不相关的三个名字。

五、“道马矿”(Daomanite) CuPtAs₂S₂和“红石矿”(Hongshiite)PtCuAs 可能为新矿物, 但成分和晶胞参数有误。

道马矿的成分与粉末图很独特, 应进一步工作完全肯定它。文中晶胞参数是由粉末法引出的, 很不可靠。

“红石矿”的成分^[2]与粉末图也很独特, 文中所列出的六方晶胞很大, 依据不足, 如此复杂的矿物现有资料尚不能确定这一新矿物。

1) 马兰矿的化学成分、晶胞参数原作者在 1976 年有关资料中更正为 $\text{Cu}(\text{PtIr})_2\text{S}_4$, $a_0 9.997 \pm 0.01 \text{ \AA}$ 。——编者

2) 红石矿成分原作者已在 1976 年有关资料中更正为 Pt Cu, Pt 73.0%; Cu 26.0%。——编者

表 3 马兰矿 X-射线粉晶数据*

线 序	I/I_0	d (测量值)	d (计算值)	hkl
1	80	5.86	5.78	111
2	70	3.00	3.02	113
3	60	2.833	2.888	222
4	100	2.501	2.501	004
5	70	1.921	1.925	115
6	100	1.761	1.767	044
7	10	1.516	1.508	226
8	20	1.444	1.444	444
9	30	1.297	1.302	137
10	10	1.146	1.147	266
11	20	1.125	1.119	048
12	50	1.014	1.021	448
13	30	0.9621	0.9672	159
14	30	0.8776	0.8741	179
15	5	0.8448	0.8455	2.6.10
16	10	0.8104	0.8115	2.2.12.
17	70	0.7854	0.7837	199

* 表中 I/I_0 与 d (测量值)取自[1]。

道马矿和红石矿的化学成分从一般硫化物的晶体化学规律分析都很不合理,需要有较详细的资料和单晶结构分析加以验证。若果真如此,则在硫化物晶体化学上有新的贡献。

特别是“红石矿”已为国际新矿物委员会所通过,也是迄今为止我国发现的唯一通过的铂族元素矿物,既然成分和晶胞都有问题,应该用新的资料向国际上澄清。

六、“广林矿”(Guanglinite) Pd_3As 、丰滦矿(Fenglunite) $Pd_3(As, Sb)$ 与砷钼矿(Arseno-palladinite)、砷钼钼矿(Mertieite)、等轴砷钼钼矿(Isomertieite)的关系尚待澄清。

“广林矿”和“丰滦矿”十分相似, Y. Chao^[9] 和 M. Hey^[10] 都指出这两种矿物应归在一起,不应取两个名字,以下的讨论我们也持这一观点。

就成分来讲“广林矿”、“丰滦矿”与已知的几种砷钼钼的矿物可以比较。参看表 4。

表 4

砷钼矿 ^[15] Arsenopalladinite	砷钼钼矿 ^[14] Mertieite	等轴砷钼钼矿 ^[15] Isomertieite	“广林矿”	“丰滦矿”
Pd 76.86—79.24	70.8—74.0	71.96—72.90	80.3	76.0
Cu 0.02—0.12	<0.1—2.5	0.93—1.13	—	—
As 17.48—18.83	2.8—9.4	10.74—10.99	20.1	10.1
Sb 5.01—6.10	15.2—25.5	15.41—15.74	—	13.2

砷钼矿的化学式原写作 Pd_3As , 现定为 Pd_5As_2 , 原来认为是六方晶系, 现据单晶 X-射线分析确定为三斜晶系。砷钼钼矿的分子式为 $Pd_{5+x}(Sb, As)_{2-x}$, 其中 $x = 0.1—0.2$, 因而分子式可能写成 $Pd_5(Sb, As)_2$ 、 $Pd_3(Sb, As)$ 以及 $Pd_6(Sb, As)_3$ 等形式。有两种构造型式: I 型为六方(或假六方-单斜、假六方-斜方); II 型为三方^[15]。等轴砷钼钼矿的分子式为

$\text{Pd}_5(\text{As}, \text{Sb})_2$, 式中 $\text{As} \approx \text{Sb}$ 。用粉末法求得: 等轴晶系, 空间群为 $Fd\bar{3}m$, 晶胞参数 $a_0 = 12.283 \pm 0.1 \text{ \AA}$ 。这些矿物的粉末图相近, 没有单晶资料难以区分。

“广林矿”、“丰滦矿”的粉晶资料与等轴砷铋钨矿符合的十分好(表 5), 只有一条 $d = 2.26 \text{ \AA}$ 的弱线不能比较, 这条线“丰滦矿”没有, 可能与样品混杂有关。

“广林矿”、“丰滦矿”原来的指标化完全错了, 因而求得的晶胞参数也是错误的。

我们用原来的粉末数据重新指标化, 求得晶胞参数为:

$$\text{“广林矿” } a_0 = 12.23 \text{ \AA}.$$

$$\text{“丰滦矿” } a_0 = 12.32 \text{ \AA}.$$

由此可见“丰滦矿”就其成分与构造来说与等轴砷铋钨矿是一个东西, 因而新名字是多余的。“广林矿”与“丰滦矿”为国际新矿物委员会所否定。

这里要着重指出, 无论是等轴砷铋钨矿或是“丰滦矿”, 在反光镜下都显示弱的非均质性, 看来所谓等轴砷铋钨矿可能并非严格的等轴矿物, 而是假等轴矿物。为了弄清楚这些矿物, 还必须深入的研究。

“丰滦矿”在我国早在 1972 年就发现了, 而发表也只稍晚于英国发表的等轴砷铋钨矿, 几乎是同时。可惜“丰滦矿”未能得到正确的研究, 发表了一些错误的结晶学数据。类似的例子还有我国 1974 年发表的六方铋钨矿^[6], 也只稍晚于加拿大发表的 Sudburyite^[17], 但把化学式写错了, 因而不能得到人们的承认。

七、“燕中矿”(Yanzhongite)¹ $\text{PdTe}-\text{PdTe}_{1-x}$ 与黄铋碲钨矿 (Kotulskite) $\text{Pd}(\text{Te}, \text{Bi})$ 为同一矿物。

“燕中矿”的成分与粉末图都与无 Bi 的黄铋碲钨矿一致, 许多学者^{[9][10][12]}都指出了这一点。在此不赘述, “燕中矿”一名词应废除。“燕中矿”已为国际新矿物委员会所否定。

八、“红旗矿”(Hongquite) TiO 的粉晶资料与成分有矛盾。

文中对“红旗矿”的描述, 与人工合成 TiO 完全不能对比, 所列的粉末数据与人工 TiO 相差甚远, 晶胞参数 $a_0 = 4.293 \text{ \AA}$ 与人工 TiO 的 $a_0 = 4.177 \text{ \AA}$ 也相差太大, 对此, 作者解释为“人造的 TiO 晶胞变小, 可能由于实验室条件与自然界的不同引起”。这种解释我们认为不妥当, 是否定了物质的客观性。同一种物质, 只要其成分与构造相同, 不论它产在自然界还是在实验室合成的, 晶胞参数应是完全相同的。

在较老的资料中, TiO 的立方晶胞参数 $a = 4.24 \text{ \AA}$, 但在较近的许多研究中, TiO 的成分为 $\text{TiO}_{0.98-1.33}$; 晶胞参数: $a = 4.18-4.152$ 。“红旗矿”的晶胞参数 $a = 4.293$, 已超出一般实验误差之外, 因此在成分与 X-射线资料之间存在矛盾。

George. Y. Chao 等^[9]指出“红旗矿”的晶胞可与“方铁矿”(Wustite) 对比, 我们看粉末图也确实可与之对比, 但物理性质不相似, 特别是“红旗矿”有明显的红色内反射, 不好比较。

所谓的“红旗矿”究竟是什么? 须要重新研究确定。

应该指出, 文中“红旗矿”的粉末数据是用单个晶体的周转图获得的, 其 d 值尚可信, I 值则不可信了。(还应指出, 文中图 19 所刊出的“红旗矿”X-射线照片显然是用 FeK_α 摄取的, 而误印作 CuK_α), 须要有新的 X-射线资料代替。

“红旗矿”为国际新矿物委员会所否定, 我们认为还有待于重做工作, 把问题搞清楚。

表5 “广林矿”与等轴铈铈钨矿粉末数据对比

广 林 矿*		等轴铈铈钨矿 (Isomerticite)		
<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>hkl</i>
—	—	2.502	<i>vw</i>	422
2.36	70	2.356	<i>vs</i>	333
2.26	20	—	—	—
2.18	100	2.167	<i>vvs</i>	440
2.08	30	2.044	<i>vu</i>	442
—	—	1.940	<i>vuu</i>	620
—	—	1.874	<i>vuu</i>	533
1.852	5	1.846	<i>w</i>	622
—	—	1.724	<i>vw</i>	711
—	—	1.597	<i>mw</i>	731
1.544	10	1.533	<i>ms</i>	800
1.490	20	—	—	820
1.448	10	1.446	<i>m</i>	822
—	—	1.418	<i>mw</i>	555
1.409	20	1.409	<i>mw</i>	662
1.340	10	1.340	<i>mw</i>	842
1.279	10	1.287	<i>m</i>	931
1.242	50	{1.253 1.234	<i>ms</i> <i>m</i>	844 755
—	—	1.204	<i>vw</i>	10.2.0
1.186	20	{1.188 1.182	<i>ms</i> <i>m</i>	733 666
1.136	30	1.145	<i>vuv</i>	953
—	—	1.106	<i>vuv</i>	775
1.100	?	1.086	<i>m</i>	880
—	—	1.070	<i>vw</i>	882
1.049	30	1.038	<i>m</i>	10.6.2
—	—	1.024	<i>vuv</i>	884
—	—	1.012	<i>vw</i>	777
—	—	0.9958	<i>ms</i>	10.6.4
0.9723	10	0.9712	<i>mw</i>	12.4.0
—	—	0.9612	<i>w</i>	991
0.9260	20	0.9364	<i>vw</i>	10.6.6.
0.9135	20	0.9179	<i>m</i>	.977
—	—	0.9054	<i>m</i>	12.6.2.
0.8951	10	0.8979	<i>m</i>	995
—	—	0.8863	<i>vuv</i>	888
0.8776	30	0.8795	<i>ms</i>	11.7.5.
—	—	0.8684	<i>ms</i>	10.8.6.
0.8595	40	0.8599	<i>s</i>	10.10.2
—	—	0.8519	<i>vuv</i>	12.8.0
—	—	0.8454	<i>vw</i>	997
—	—	0.8356	<i>w</i>	10.10.4
0.8265	50	{0.8300 0.8206	<i>ms</i> <i>s</i>	11.7.7 12.8.4
—	—	0.8154	<i>m</i>	11.9.5
0.8050	40	0.8065	<i>w</i>	14.6.0
0.7936	40	0.7996	<i>s</i>	10.10.6
0.7846	40	0.7881	<i>s</i>	999

* 表中 l/l_0 与 d (测量值)取自 [1]

文中还列有四种未名铂族元素新矿物,因资料缺乏,在此不作讨论。

以上我们对“我国某地区含铂岩体中铂族元素的及其伴生的新矿物的初步研究”一文中的十种命名矿物作了具体分析,其他几篇有关铂族元素的文章也有类似的问题。下面我们就一些共同问题进行讨论。

1. 关于铂族元素矿物的成分测定问题,由于这种矿物数量少,颗粒细小,成分变化大,因此目前世界各国几乎都是应用电子探针方法来分析。并通过这一方法发现了成百的铂族元素“新矿物”。但在这种情况下新发现的矿物一般只能作“未名矿物”看待。在 1952—1972 年新发表的 244 种“未名矿物”中,有 155 种是用电子探针定的成分,虽然也有粉末数据和晶胞参数等资料,仍然不能作为新矿物而被承认。

有些命名的铂族元素矿物其成分可能也是用电子探针测定的。但这些铂族元素矿物是有人工合成的同一物质可以与之对比,或是通过 X-射线分析,弄清了它的结构,也就是从另一方面确定了成分的可靠性,在这种情况下新矿物可以成立。

当前我们在应用电子探针分析资料时应注意避免释谱的错误和解决干扰的问题。在定量方面待深入研究。更主要的是对分析结果应从矿物学方面和结晶化学方面作分析判断。

2. 由于样品少,颗粒细小,铂族矿物的比重资料往往难以获得。所评的文章中所有矿物都缺少这一资料。缺乏比重资料,则难以弄清楚矿物的结构组成。也有碍新矿物的确定,解决这个问题,一方面尽量克服实验的困难,如多获得一些样品,用微量方法测比重等等;另一方面则是利用人工合成物质对比,用 X-射线分析方法解决。求出晶胞的分子数 Z ;进而求出 X 光密度 D_x 。对一个新矿物来讲,没有有关比重的资料(直接或间接的),则无法了解晶胞中原子的数量,即使有分子式和晶胞参数,仍然对该矿物不甚了解。

3. 铂族元素矿物成分变化、类质同像代替普遍存在。纯净的端元矿物极少见。因此在研究这类矿物时,特别是在“新矿物”命名时,必须考虑这一点。对于类质同像系列中的矿物,除了端元矿物应有独立名字外,系列中间的矿物则不应取新名。否则名称将无限制地扩大。为此应引起我们严重注意,不要将成分变种按新矿物命名。

例如:文献 [6] 中就有 8 种矿物是属于具有红砷镍矿 (NiAs) 型结构的矿物,其成分为:

(Pd, Ni)(Sb, Bi, Te):

① (Pd, Ni)(Sb, Bi, Te) 矿;

② $\text{Pd}_2(\text{Sb, Te})_3$ 矿;

③ “六方碲铋钯镍矿” Hexatestibiopanickelite

$a = 3.98, c = 5.35, (\text{Ni, Pd})_2\text{SbTe}$;

④ $(\text{Ni, Pd})_2(\text{Sb, Bi, Te})_3$ 矿

⑤ “六方碲钯矿” Hexastibiopalladite

$\text{Pd}_4\text{Sb}_3, a = 4.67, c = 5.57$

⑥ PdSb 矿

⑦ PdTe 矿

⑧ (Pd, Ni)(Bi, Te) 矿

这些矿物都属于六方晶系,非均质矿物(有时因切面 $\parallel(0001)$ 而呈均质性)。它的几个端元矿物已有命名:

PdSb——Sudburyite	$a = 4.06,$	$c = 5.59;$
PdBi——Sobolevskite	$a = 4.23,$	$c = 5.69;$
PdTe——Kotulskite	$a = 4.19,$	$c = 5.67;$
NiSb——Breithauptite	$a = 3.946,$	$c = 5.148;$
NiTe——imgreite	$a = 3.98,$	$c = 5.35。$

上述 8 种矿物只有六方碲铋钯矿是一种新变种。其命名方法应按变种命名,不应按新矿物命名。“六方碲铋矿” Hexastibiopalladite Pd_4Sb_5 等于 Sudburyite PdSb, 这一点 [9] 和 [10] 都曾指出。“六方碲铋矿 Hexastibiopalladite” 也为国际新矿物委员会所否定。

有关 PdBi-PdTe-PdSb 系列矿物的命名问题可以参考文献 [16]。

同样地,文献 [6] 中的“碲铋钯矿” Testibiopalladite $\text{Pd}(\text{Sb}, \text{Bi})\text{Te}$ 乃是方铋钯矿 (Michenerite) $\text{Pd}(\text{Bi}, \text{Te})_2$ 一种变种。命名时亦应考虑这一点。具有黄铁矿结构,成分由 PdBi_2 到 PdTe_2 的矿物都称为 Michenerite, 碲铋钯矿显然是一种 Antimony Michenerite。

铂族元素矿物的类质同像系列的研究已有文章发表^{[3]、[4]}。这已有了一个开端,目前的研究多着重在命名和分类上。这里也出现了乱取新矿物名称的问题,如文献 [5], 取了两个不必要的新矿物名称“铋碲铂矿”(Biteplatinit) 和“铋碲铂钯矿”(Biteplapalladite), 这是铋碲钯铂矿-铋碲铂钯矿系列 (Moncheite-Merenskyite Series) 的中间矿物, 不应取新名^[9]。

同样地“承铂矿”(Chengbolite)^[4] 也是 Moncheite 的一变种, 也应按变种命名, 不要取新矿物名称。

“燕山矿”(Yenshanite) $(\text{Pd}, \text{Pt})\text{S}^{[2]}$ 是一种无 Ni 的硫镍钯矿 (Vysotskite), 亦不应取新名称^[9,10]。

最近报导的“等轴铂铜矿”^[8], 作者将“等轴铂铜矿”的分子式写成 Pt_4Cu_5 , 而且晶胞中的“分子数” $Z = 4$; 这是错误的; 按作者提供的晶胞参数, 晶胞中只可能有 4 个 $(\text{Pt} + \text{Cu})$, 而不可能有 16 个 Pt 和 20 个 Cu, “等轴铂铜矿”的分子式和 Z 只可能写成: $(\text{Cu}_{0.56}\text{Pt}_{0.44})$; $Z = 4$; 或者为: CuPt , $Z = 2$; 而绝不能写成 Pt_4Cu_5 , $Z = 4$ 。其次, 根据对 Pt-Cu 合金系列的研究, 在 Pt-Cu 合金中, 当 Cu 的原子百分含量不超过 12% 时, Pt 和 Cu 作类质同像代替; 超过此数, 则发生固溶体有序化, 生成 Pt_3Cu 金属互化物, 晶胞参数加倍; Cu 的原子百分含量超过 38%, 则固溶体分离^[13]; Fe 的存在能够提高 Cu 在 Pt 中的含量, 但此时晶系晶胞要发生根本变化。此外, 根据近代有关金属的电子结构的理论, 可以预测一些金属化合物存在的可能性, E. M. Савицкий 等^[18]曾试用大型箭牌电子计算机 (ЭВМ) 对贵金属作过这类工作, 按照他们的说法, AB 型的 PtCu 合金是不可能存在的。在较早的资料中, 有等轴 PtCu 和三方 PtCu 的报导, 较晚的资料则只有三方 PtCu 的资料等, 其假立方晶胞参数为: $a = 7.56, \alpha = 90^\circ 54'$ 。“等轴铂铜矿”的发现, 应该对有关问题有所澄清; 作者应对固溶体有序化或分解等问题作深入的研究, 并作出相应的结论, 只有这样我们才能对“等轴铂铜矿”的客观性作出可靠的判断。此外, 尤应指出的是, “等轴铂铜矿”与产于同一地点的所谓“红石矿”在成分和粉晶资料方面有许多共同点, 它们之间究竟是何种关系, 也有待澄清。

在铂族矿物研究中,取新名出现的一些混乱现象,一方面是由于对矿物命名的问题缺乏斟酌,没有区分新矿物和新变种的命名区别;另一方面的原因是在将中文翻译成外文时产生的,如前面提到的“秘碲铂钯矿”(Biteplapalladite),作者本意可能是Palladium Merenskyite,而错译成了 Biteplapalladite,成了一个新矿物了,引起人们的非议。

铂族元素矿物的类质同像十分复杂,正、负离子都可能有多种代替现象,而且除了代替作用之外,正、负离子都还有缺席现象,这会改变正、负离子的比例,在这种情况下,如果不弄清矿物的结构型式,而单凭成分来定新矿物,也会出现许多不必要的“新矿物”。

因此,对铂族元素矿物来讲,弄清结构是十分必要的,为此,有时用粉末法即可,但在一般情况下,则必需采用单晶 X-射线分析方法来测定晶胞参数和空间群,并进而定出矿物的结构。尤其重要的是要从晶体化学角度来分析运用这些材料,从原子的尺度去理解分析所得的结果。

对类质同像系列的研究不能停留在分类命名上,还应深入研究系列中各种矿物的晶胞参数变化和物理性质变化的规律,为了真正弄清楚各系列的晶体化学规律,还要人工合成一些端元矿物来对比研究,方能奏效。

4. 对天然矿物和人工合成的产物都要进行综合研究。在目前情况下至少要作电子探针分析、矿相研究、X-射线粉晶分析和 X-射线单晶分析;对一些晶形好的应作晶体测量工作,数量较多的则应作化学全分析、比重测定和其他方面的全面研究,以此作参照标准。

样品混淆也是一个经常遇到的问题,特别是在摄取粉末图的时候容易发生。为了避免试样混淆,我们建议用单晶摄取矿物的 X-射线“粉末图”,这种方法国外称为 Gandolfi 照相法^[9],内蒙古地质局实验室刘学伦同志也设计制造出这种仪器,他是在一般粉末照相机上稍加改装实现的。这样,我们就可以在同一晶粒上收集到电子探针、矿相、X-射线粉晶资料和 X-射线单晶资料。避免各项资料不统一的问题。

我们相信,对我国丰富多样的铂族元素矿物进行深入细致的研究,我们一定能有更多的新发现,为我国找到更多的铂族元素矿物资源,也为铂族元素的矿物学和晶体化学作出贡献。

1977 年 11 月 19 日

参 考 资 料

- [1] 於祖相等 1974 我国某地区含铂岩体中铂族元素的及其伴生的新矿物初步研究。地质学报,第二期。
- [2] 任英忱、黄婉康 1973 几个铂族元素新矿物及新变种。地球化学,第二期。
- [3] 任英忱 1973 RuS_2 - OsS_2 - IrS_2 的类质同相矿物系列和 PdS-PtS 矿物系列。地球化学,第四期。
- [4] 孙未君等 1973 承铂矿 (Chengbolite)——前寒武榴辉斜长岩类中的一个铂族矿物。地质学报,第 1 期。
- [5] 黄婉康等 1974 我国某矿区的秘碲铂矿-秘碲钯矿系列,等轴秘碲钯矿及其分类命名问题。地球化学,第 4 期。
- [6] 中国科学院贵阳地球化学研究所 1974 钯和镍的碲铋化物及其他铂族金属新矿物、新变种。地球化学,第三期。
- [7] 张宝贵 1973 西北某铬铂矿床中铂族元素及铂族矿物研究。地球化学,第二期。
- [8] 红石 1976 新矿物等轴铂铜矿的发现及其命名问题。地球化学,第四期。
- [9] Fleischer, M. 1976 New mineral names, Am. Min. Vol. 61, 174.
- [10] Hey, M. H. 1976 Twenty-ninth list of new mineral names. Min. Mag. Vol. 40, 903.
- [11] Geller, S. 1962 The structure of the superconductor Rh_{17}Sis . Acta Crystal. Vol. 15, 12. 1198—1200.
- [12] Яковлевская, Т. А. 1977 Новые минералы XXXI, Зап. ввс. минер. общества. Вып. 1, 69.

- [13] Юшко-Захарова, О. Е. 1975 Платино сность рудных месторождений Москва, «Недра».
- [14] Desborough, A. 1973 Mertieite, A new palladium mineral from Goodnews bay, Alaska. Am. Min. Vol. 58, 1—10.
- [15] Clark, A. M., Criddle, A. J. and Fejer, E. E. 1974 Palladium Arsenide-Antimonides from Itabira, Minas Gerais, Brazil, Min. Mag. Vol. 39, 528.
- [16] Евстигнеева, Т. Л. и др. 1975 Зап. всес. минер. общества, вып. 5, 568—579.
- [17] Sabri, L. J., Laflamme, J. H. G. 1974 Canad. Miner., Vol. 12, pt. 4, 275.
- [18] Савицкий, Е. М. Грибуля, В. Б. 1977 Прогнозирование химических соединений благородных металлов при помощи ЭВМ, в «сплавы благородных металлов». 20—40.
- [19] Gandolfi, G. 1967 Discussion upon methods to obtain X-ray "powder pattern" from a single crystal. Mineral. Petrogr. Acta. 13, 67—74.

DISCUSSION ON PUBLISHED ARTICLES IN THE RESEARCH OF NEW MINERALS OF THE PLATINUM-GROUP DISCOVERED IN CHINA IN RECENT YEARS

Peng Zhizhong*, Chang Chienhung, Ximen Lovlov
(*X-ray laboratory of Wuhan Geologic College*)

Abstract

This paper discussed the published articles in the research of new minerals of the platinum-group discovered in China in recent years.

Some mistakes made in the above-mentioned articles are pointed out and some suggestions are put forward for further researches.

* Formerly Pen Chih-Zhong.