岩石 矿物

# 羟铟石研究的新进展

张宝贵,张 忠,姚林波,胡 静,王明再,王三学

(中国科学院地球化学研究所,贵阳 550002)

[摘 要] 羟铟石 (Jalindite) 产在云南个旧马拉格锡石 —多金属矿床氧化带中,是一种铟的次生矿物。 镜下观察白色透明,均质体。折光率 1.725 ±0.002, a<sub>0</sub>=7.9514 ×10<sup>-7</sup> mm。主要粉晶谱线 (nm) :0.395 (10),0.279(8),0.178(10),0.163(8),0.1325(7),0.1260(7),0.1200(8),0.1065(10)。电子探针 8 个测试 点平均含铟 69.34%。元素分析含 H 1.78%,计算 OH 30.26%,不含 C、S、N。矿物成因和实验研究表明, 羟铟石中铟来源于原生硫化物矿物。铟在氧化铁矿石中主要呈独立矿物,其他形式均占极次要地位。

[关键词]羟铟石 锡石硫化物矿床 铟赋存形式 实验研究 云南省

[中图分类号]P618.82 [文献标识码]A [文章编号]0495 - 5331(2002)06 - 0030 - 04

1 地质产状

本文研究的羟铟石矿物发现于云南省个旧马拉 格锡石—多金属硫化物矿床氧化带顶部的氧化铁矿 石中。矿区位于云南省个旧市的东北,马松穹窿构造 的北西端倾没部分之北翼。矿区主要地层和矿体直 接围岩均为中三叠纪灰岩和白云岩,总厚度达二千多 米。区内褶皱和断裂均很发育,主要褶皱和断裂方向 均为北北西和北北东向。含铟矿体产状因受构造和 层位控制多呈柱状和似层状。马拉格矿区地势较高, 海拔二千多米,相对高差较大。气候温和,雨量充 沛,构造断裂极为发育,故区内喀斯特发育良好。在 诸多利于氧化带发育因素长期的,反复的作用下,使 马拉格锡石—多金属矿床氧化带极为发育,深达七 百多米。原生矿石几乎都全部氧化殆尽,残留无几。

马拉格矿床氧化带中已发现的表生矿物达 40 多种,其中以铁的氧化物(赤铁矿,水赤铁矿)和氢氧 化物(针铁矿,水针铁矿)占绝对优势。羟铟石就产 在氧化矿石中,与铁的氧化物和氢氧化物矿物紧密 共生。与羟铟石紧密相伴产出的矿物还有锌日光榴 石<sup>[1~2]</sup>说明羟铟石是来自夕卡岩中的含铟硫化物 矿物,是含铟和铟矿物的氧化产物。铟在氧化矿石 中分布普遍,通常含量范围在 10<sup>-5</sup>~10<sup>-4</sup>(表 1),含 铟矿物较多,但铟主要富集在赤铁矿和褐铁矿中。 羟铟石产在紫红色—铁黑色的土状和块状氧化铁矿

石中,与水赤铁矿和赤铁矿紧密共生。

	表 1 氧化硕	「石中铟的含	量 10 <sup>-6</sup>
序 号	赤铁矿矿石	序 号	针铁矿矿石
1	7	1	25
2	770	2	930
3	65	3	61
4	210	4	39
5	1480	5	58
6	40	6	110

分析单位:中国科学院地球化学研究所中心分析室。

#### 2 物化性质

羟铟石在氧化矿石中呈白色粉末状,粒状和皮 壳状产出。见到的最大颗粒直径为0.016~ 0.05 mm,通常0.01~0.005 mm,粉末状集合体略 大,可达0.5~1 mm。镜下观察白色,透明至半透 明,均质体。折光率  $N = 1.725 \pm 0.002$ 。矿物属立 方晶系,空间群  $Pn_3m$ , Z = 8。X射线衍射资料计 算晶胞参数  $a_0=7.9514 \times 10^{-8}$  cm,相对体积质量 D= 4.384,体积  $V = 502.718 \times 10^{-7}$  mm<sup>3</sup>。测得粉末 状集合体显微硬度 Hv = 120~170 kg/ mm<sup>2</sup> (2 g: 120;5 g:127;10 g:170),摩氏硬度  $Hm = 2.7 \sim 3.5$ 。 羟铟石用稀酸 11 (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>) 和稀碱 11 (KOH, NaOH)浸蚀 2min 不见任何浸蚀溶解反应。

X射线粉晶分析列于表 2 中,主要粉晶谱线 (nm):0.395(10),0.279(8),0.252(4),0.228(5),

<sup>[</sup>收稿日期]2001 - 11 - 23;[修订日期]2002 - 02 - 04;[责任编辑]曲丽莉。

<sup>[</sup>基金项目]国家自然科学基金(批准号:49633110)资助项目。

<sup>[</sup>第一作者简介]张宝贵(1935年-),男,1960年毕业于长春地质学院,1965年中国科学院地质研究所矿床专业研究生毕业,研究员,长期 从事矿床地球化学研究工作。

0.199(6),0.178(10),0.163(8),0.1405(4),
0.1325(7),0.1260(7),0.1200(8),0.1105(5),
0.1065(10),0.1036(4),0.0995(4)。为对比将

1957 年 A P EHKO 合成羟铟石和 1963 年 EHK H MYPABbEBA 报道的新矿物 资料一并列于表 2 中。

	表 2	羟铟石	X射线粉晶分析
--	-----	-----	---------

	本	文			文 献	<b>[</b> ]		文 献[3	3]
I	d(10 <sup>-8</sup> cm)	hkl	2	Ι	d(10 <sup>-8</sup> cm)	d(10 <sup>-8</sup> cm)计算	Ι	d(10 <sup>-8</sup> cm)	hk1
_	_	_	_	5	(4.36)	_	_	_	_
10	3.95	200	28.372	10	3.96	3.975	很强	3.980	200;210
_	—	_	—	4	3.35	_	_	al-	_
_	—	_	—	3	3.14	1 = 1	17A (		_
_	—	_	—	1	(3.10)	1 7 7	11 40	$\underline{\bigcirc}$	_
8	2.79	220	40.603	9	2.80	2.81	很强	2.818	220;310
4	2.52	310	45.180	3	2.52	2.51	—	—	_
5	2.28	222	50.247	6	2.29	2.29	很弱	2.297	222
—	—	777	55 - 17	10	2.19	—	—	—	—
—	-77)	S I+ \\		1	2.14	2.12	—	—	—
—	- \/		J	1	2.10	—	—	—	_
6	1.99	400	58.214	4	1.991	1.987	弱	1.991	400
—	—	—	—	2	(1.961)	—	—	—	—
10	1.78	420	65.890	9	1.778	1.777	很弱	1.782	420
8	1.630	422	72.865	7	1.624	1.623	强	1.626	422;510
—	—	—	—	2	1.552	1.559	—	—	—
—	—	—	—	2	1.511	—	—	—	—
—	—	—	—	1	(1.462)	—	—	—	—
4	1.405	440	87.099	3	1.406	1.405	—	—	440
—	_	_	—	2	(1.384)	—	—	—	_
7	1.325	600	93.870	6	1.324	1.325	中	1.328	600;442
7	1.260	620	100.398	5	1.257	1.257	中	1.259	620
8	1.200	622	107.546	5	1.198	1.198	中	1.201	622
3	1.175	631	110.944	2	1.175	1.172	—	—	631
3	1.150	444	114.625	2	1.143	1.147	—	_	444
5	1.105	640	122.336	4	1.103	1.103	—	—	640
—	_	_	—	2	1.082	1.082	弱	1.105	721
10	1.065	642	130.719	4	1.061	1.062	中	1.065	642
4	1.036	731	138.257	—	—	_	—	_	—
4	0.995	800	153.254	—	—	_	—	_	—
3	0.985	652	158.693	—	_	_	_		_
实	验条件	鉄靶;电压3	35 kV;电流 10 r	nA ;曝光	1.5 h;相机直径	57.3 mm			

分析者:中国科学院地球化学研究所 龚国洪、姚林波。

化学组成,经电子探针分析(表 3),8 个测试点平 均化学成分为: In 69.34%,略高于理论值69.24%。 羟铟石背散射电子图象和 X 射线面分布图见照片 1 和 2。电子探针分析表明,除铟外,试样不含任何原 子序数大于 12(镁)的元素。用美国产 PE2400 Series 元素分析仪分析羟铟石含 H 1.78%,不含 C,S、N。 根据 H 计算 OH 为 30.26%,略低羟铟石羟基含量 30.76%。这些均说明测试的羟铟石比较纯。除 In、 H,O 外,其它元素含量均低于电子探针的检测限。分

2

析铟标样为 InSb, In 48.54%, Sb 51.46%。

## 3 实验研究

铟属于分散元素,迄今为止,不仅没发现铟矿 床,就是铟矿物也很少,羟铟石在我国发现很少就是 其例。铟在矿床,特别是锡石—多金属硫化物矿床 中分布普遍,常形成富集。我国个旧马拉格锡石—多 金属矿床和广西大厂锡石—多金属矿床就是其 例<sup>[4~5]</sup>。铟在马拉格锡石—多金属矿含量为 n ×10<sup>-5</sup>

	表 3	羟铟石电子	探针分析	%
序号	In	Н	0	合计
1	66.82			
2	71.87			
3	67.27			
4	71.87			
5	68.12	1.78	28.48	
6	68.12			
7	67.98			
8	72.63			
	69.34	1.78	28.48	99.60

分析者:中国科学院地球化学研究所 王明再。



图 1 羟铟石背散射电子图象 X360



图 2 羟铟石铟的 X 射线面分布图 X360

 $~n \times 10^{-4}$ 范围变化。分析 28 种单矿物中铟含量, 除4种表生矿物全部不含铟外,其余24种矿物均不 同程度含铟(表 4)。铟在氧化矿石中主要富集在赤 铁矿和针铁矿中,含铟可达26×10<sup>-4</sup>;铟在黄铁矿、 磁黄铁矿、毒砂、铁闪锌矿、黝铜矿、辉铜矿、锌日光 榴石和锡石等原生残留矿物中可高达1 ×10<sup>-3</sup>:在 白铅矿、砷铅矿、彩钼铅矿、硅锌矿、砷钙铜矿、臭葱 石、孔雀石和硅孔雀石等铜铅锌砷的表生矿物中铟 含量亦普遍较高。砷钙铜矿中含铟可达 17 ×10<sup>-4</sup>, 且 6 个样品都含铟。从表 4 矿物中铟含量变化,矿 物组合.原生矿物和表生矿物关系可以看出.表生矿 物和氧化矿石,包括羟铟石中铟是来自原生硫化物 矿物,羟铟石形成是由含铟高的原生矿物,可能由铟 石(indite)等矿物<sup>[3]</sup>氧化而成。

	表 4	矿物:	含铟分析	%
序号	矿物名称	分析 个数	不含铟 个数	含铟范围
1	羟铟石	8	_	66.82~72.63
2	针铁矿	52	2	0.001 ~ 0.26
3	赤铁矿	70	4	0.001 ~ 0.229
4	镜铁矿	4	2	0.001 ~ 0.013
5	假象针铁矿	4	1	$0.001 \sim 0.029$
6	白铅矿	4	_	0.0003 ~ 0.019
7	砷铅矿	3	_	$0.001 \sim 0.011$
8	砷钙铜矿	6	—	$0.0017 \sim 0.170$
9	绿水砷钙铜矿	5	5	—
10	臭葱石	2	—	0.002 ~ 0.019
11	孔雀石	6	2	$0.0002 \sim 0.005$
12	兰铜矿	5	1	$0.0003 \sim 0.001$
13	硅孔雀石	1	—	0.022
14	异极矿	6	3	$0.0004 \sim 0.002$
15	硅锌矿	4	—	$0.0008 \sim 0.010$
16	菱锌矿	4	4	—
17	水锌矿	4	4	—
18	方解石	4	4	—
19	彩钼铅矿	1	—	0.0014
20	粘土	13	10	0.001 ~ 0.012
21	锰土	13	10	$0.0008 \sim 0.012$
22	磁黄铁矿	1	_	0.03
23	黄铁矿	2	—	$0.05 \sim 0.07$
24	铁闪锌矿	2	—	0.029 ~ 0.1
25	辉铜矿	2	—	$0.0115 \sim 0.019$
26	黝铜矿	1	_	0.12
27	锌日光榴石	1	—	0.065
28	锡石	72	18	$0.002 \sim 0.006$
	备注	羟铟石 品均用 范围 0.	中铟为电子 甲基紫分光 00005 % ~	·探针分析;其余样 光度法测定,测定

分析单位:中国科学院地球化学研究所中心分析室。

当含铟硫化物矿物遭受氧化时,铟也象矿石中 主要元素 S、As、Fe、Cu、Pb、Zn 和微量元素 Ga、Ge、 Co、Ni 等一样,绝大部分从原生矿物中被淋滤出来, 进入表生地球化学循环,使元素重新进行组合,形成

32

一系列包括羟铟石在内的表生矿物,致使氧化带最 终产物以铁的氧化物和氢氧化物占优势。由于铟的 表生地球化学性质与铁相似,故与铁的氢氧化物一 道富集在氧化带顶部的氧化铁矿石中。羟铟石虽与 铁的氢氧化物表生地球化学性质相近,但又有明显 差别,只有在极特别的条件下才能形成。

当原生硫化物矿物氧化呈硫酸盐时,铟也随之 氧化呈硫酸盐。三价铟的硫酸盐易水解,从硫酸盐 溶液中沉淀出 In (OH)<sub>3</sub> pH 值 1.72~3.00,较 Fe (OH)<sub>3</sub>从硫酸盐溶液中沉淀 pH 值 2.2~3.2 略低。 当含铟硫酸盐溶液中有高价砷的存在会使 In (OH)<sub>3</sub> 从硫酸盐溶液中沉淀 pH 值更低<sup>[6]</sup>,导致 In (OH)<sub>3</sub> 和 Fe (OH)<sub>3</sub>从溶液中分离。不难看出羟铟石形成 条件较铁的氢氧化物更苛刻。含铟赤铁矿经电子探 针分析偶尔发现羟铟石,多数含铟微区电子探针无 法定量测定。可能是由于羟铟石粒级太小,多呈纳 米级原因。

综上所述,不难看出羟铟石在氧化矿石,特别是 赤铁矿石中主要呈独立矿物,其他形式均占极次要 地位。作者对赤铁矿和针铁矿中铟赋存形式的一系 列实验也证实这一结论<sup>[6~7]</sup>。根据浸溶实验和类 质同象替代规则可知三价铟替代三价铁可能性非常 小;通过离子交换和电渗析实验,交换液和极液中均 未发现铟析出,说明铟与铁矿石结合比较牢固,铟呈 独立矿物可能性更大,呈吸附形式是不可能的;在氢 氧化钠和盐酸溶液中浸溶,从铟和铁浸溶关系来看, 铟既不是呈类质同象,也不是呈吸附形式,而具有独 立矿物特点,特别在氢氧化钠溶液中更为明显, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>都不同程度浸溶出来,而铟却没有被浸溶出 来(表 5):重液分离和粒级分析亦表明铟具有独立 矿物特点,比重大的含铟亦高,在不同粒级中变化没 有规律。通过相关计算表明,氧化矿石中铟与铁、 铜、铅、锌关系不密切。铟在矿床氧化带中愈是晚期

形成的铜、铅、锌矿物中含量愈低,然而在含砷高的 氧化铁矿物中有明显增加,这就进一步说明,铟在氧 化带发育的早期就被固定在氧化矿石中,而高价砷 的存在更有利于铟的固定<sup>[6,8]</sup>。

表 5 赤铁矿中铁和铟的浸溶关系

<u> </u>	浸溶		
序亏	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- NaOHH <sub>2</sub> O
1	18.78	没检出	11
2	15.97	没检出	12
3	15.17	没检出	15
4	3.19	没检出	110
5	2.40	没检出	120

分析单位:中国科学院地球化学研究所中心分析室。

#### [参考文献]

- [1] 矿床研究组电子探针分析组. 我国发现的几种分散元素矿物[J]. 地球化学,1972,(3):289~297.
- [2] 矿床研究组. 某锡石 多金属矿床氧化带的研究[J],地球化 学,1972,(3):275~288.
- [3] A H T (Dzhalindite) In (OH)<sub>3</sub>, EOX M ,M HEPA O EHET ECK E T MECTOPO EH PE K X EMEHTOB, TOM II M HEPA O PE K X E M E-HTOB[M]. 3 ATE b CTBO(HAYKA) MockBA, 1964, 572 ~ 573.
- [4] 李锡林,赵汝松.大厂矿田矿物学[M].北京,科学出版社, 1994,34~42.
- [5] 李锡林,章振根.广西大厂矿田分散元素的分布特征及其地球 化学[J].地质与勘探,1981,(7)19~25.
- [6] 张宝贵.个旧马拉格锡石—多金属矿床氧化带矿物学和地球化学研究[D].中国科学院地质研究所,北京,[研究生论文].
   1965.
- [7] С Н ЕЕВА Н , КУ КОВА М. Ф. РЕ К Е ЕМЕНТ В 30НЕ ОК С ЕН СУ ЬФ Н х МЕСТОРО ЕН , Тр. М Р ,ВЫ [М]. 10, 1963 , СТР. 268 ~ 290.
- [8] KY KOBA M. Φ. OBE EH E PACCE HH X E M
   EHTOB B 30 HE OK C EH O META E
   CK X MECTOPO E H BOCTO H O O
   A A KA b [M]. EOX M 1962, CTP. 154 ~ 163.

### THE RECENT RESEARCHING ADVANCES OF DZHAL INDITE

ZHAN G Bao - gui, ZHAN G Zhong, YAO Lin - bo, HU Jing, WAN G Ming - zai, WAN G San - xue (Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002)

Abstract :Dzhalindite, a secondary mineral of indium, occurs in the oxidized zone of Malage cassiterite - polymetallic ore deposit, Gejiu county, Yunnan province. It shows white, glassy luster, and transparency. Under the polaring microscope, it has colorless, homogeneity,  $N_{irrea}J$ . 725 ± 0.002, and  $a_0 = 7.9514$ . The strongest diffraction lines d[I]from the x - ray power diffraction data are 0.395(10), 0.279(8), 0.178(10), 0.163 (8), 0.1325(7), 0.1260(7), 0.1200(8), and 0.1065(10) nm. The average composition (%) of Dzhalindite is In 69.34, H 1.78, O 28.48, and with totaling 99.60. The mineral genesis and the empirical researches are suggested that indium in Dzhalindite came from the primary sulphide mineral. Indium mainly occurs as independent minerals, and less as other types in the ferric oxide ores.

Key words :Dzhalindite, cassiterite - polymetallic ore deposit, occurrence of indium, the empiric researches, Yunnan province