

在我国首次发现的三种磷酸锌矿物

赖未仁

(冶金部桂林冶金地质研究所)

施悦承

(武汉地质学院北京研究生部)

在广东某锰矿区的南部,笔者发现三种罕见的磷酸锌矿物——副磷锌矿、磷钙锌矿、三斜磷锌矿。这三种矿物在我国均属首次发现。笔者对这三种矿物作了物理性质、化学性质、晶体光学性质、晶体结构、红外吸收光谱、差热分析等方面的测试,所得数据与国外资料对比基本相同。但经多次测定,该副磷锌矿为二轴晶负光性而与丹纳氏矿物学描述不同。本文较详细地描述了这些矿物的光性特征。另外,补充了这三个矿物的红外吸收光谱、差热分析数据和三种矿物的鉴定特征。

一、地质产状

某锰矿为堆积—淋积型次生氧化锰矿床。锰矿体呈层状、似层状赋存于砂、砾石层之上的亚粘土层中。锰矿石由锰土、钾硬锰矿、铅硬锰矿、锂硬锰矿、软锰矿、褐铁矿、石英、粘土矿物等组成。三种磷酸锌矿物与微晶磷灰石、锰土、针铁矿等一起组成块状高磷高锌的氧化矿石。该矿石呈巨砾状与氧化锰矿石、锰土、褐铁矿及各种成分的砂、砾石一起堆积于坡积表层中,由于雨水的冲刷而裸露地表,笔者共发现七块直径为30—60厘米的这种矿石。

据R.J.希尔报导,澳大利亚的利福山锌矿区铁锰帽带曾发现有这三种矿物共生的产状。

二、矿物物理、化学性质

1. 副磷锌矿 [Parahopeite $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$]

该矿物于1908年由Spencer发现于罗德西亚波罗肯山的矿床氧化带,其后在美洲及澳大利亚等地亦有发现,是典型的表生矿物。

该地的副磷锌矿呈不规则脉状、团块状穿切交代角砾状微晶磷灰石集合体,颜色为白色、浅绿色、

浅黄色,被铁锰氧化物污染后可呈浅褐色,玻璃光泽,(010)一组解理发育,断口呈参差状,条痕为白色,晶形为沿〔001〕方向的长柱状和沿〔100〕方向的板状。长柱状集合体近乎平行排列或呈扇形排列(见图版I-1)。板状晶集合体呈致密块状。实测比重为3.29,显微硬度 $VHN_{25} = 170 - 194$ Kg/mm²,无电磁性。

易溶于HCl、HNO₃、H₂SO₄,酸溶后加钼酸铵呈黄色。单矿物化学分析含ZnO 53.68%、P₂O₅ 31.00%、CaO 0.05%、MgO 0.02%、Fe₂O₃ 0.04%、H₂O 14.50%,总量99.29%。该成分含量与丹纳氏矿物学所述对比仅H₂O含量偏低,其矿物化学式为 $3ZnO \cdot 2P_2O_5 \cdot 4H_2O$ 。

薄片在透射光显微镜下为无色透明,受铁锰氧化物污染后呈浅褐色,正突起中等,略显糙面,(010)解理完全,(100)解理不太完全。切面呈板柱状或纤维状、不规则粒状。油浸法测得折光率 $N_g = 1.633 \pm 0.002$, $N_m = 1.625 \pm 0.002$, $N_p = 1.614 \pm 0.002$ 。

正交偏光下见(100)面聚片双晶发育,双晶纹多数为参差状,少数平直(见图版I-2)。干涉色为一级灰至一级黄。斜消光,消光角 $36^\circ - 4^\circ$,负延性。锥光下为二轴晶负光性, $2V = 78^\circ$, (010) $\Delta N_g = 76^\circ$,光轴角色散 $r < v$,不太明显。丹纳氏矿物学所述副磷锌矿为二轴晶正光性, $2V = 54^\circ \pm 2^\circ$,而该地的副磷锌矿经多次测定均为二轴负晶。

薄片中间副磷锌矿交代三斜磷锌矿(见图版I-3),同时见有副磷锌矿被磷钙锌矿交代的现象。

2. 磷钙锌矿 [Scholzite, $CaZn_2(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$]

该矿物于1948年由H.Strunz发现于玻利维亚,其后在苏联、捷克、澳大利亚等地也有发现。

该区的磷钙锌矿呈球粒放射状、晶簇状,与副磷锌矿、三斜磷锌矿、微晶磷灰石密切连生(见图版I-4)。手标本为白色、浅黄色或无色透明,受

氧化铁锰质污染可呈浅褐色。玻璃光泽。条痕白色。单晶为假六方长柱状或菱形长柱状。实测比重为3.05。显微硬度 $VHN_{25} = 180 - 194 \text{ Kg/mm}^2$ 。无电磁性。

易溶于 HCl 、 HNO_3 ，稍难溶于 H_2SO_4 。溶于酸后加钼酸铵显黄色。单矿物化学分析含： ZnO 40.72%、 P_2O_5 35.10%、 CaO 13.88%、 Fe_2O_3 0.15%、 SiO_2 0.14%、 H_2O 9.5%，总量99.49%。

薄片在透射光显微镜下呈无色透明，多数呈放射柱状集合体，少数呈长柱状，可见有假六边形横切面（见图版 I—5）。受氧化铁锰质污染后呈浅褐色。正突起低，糙面不显。（100）解理极完全，（010）解理不完全。油浸法测得折光率 $N_g = 1.591 \pm 0.002$ ， $N_m = 1.581 \pm 0.002$ ， $N_p = 1.576 \pm 0.002$ 。

正交偏光下见一级灰干涉色，平行消光，简单双晶少见，有些横切面见聚片双晶，双晶纹平直。正延性。横切面可见清晰的二轴晶干涉图，二轴晶正光性， $2V = 30^\circ - 50^\circ$ ， $(100) \Delta N_m = 3^\circ$ ， $(100) \Delta N_g = 87^\circ$ ， $(100) \Delta N_p = 89^\circ$ 。

H. Strunz 于1950年发表的磷钙锌矿化学式为： $\text{Ca}_3\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ， $N_g = 1.604$ ， $N_m = 1.589$ ， $N_p = 1.583$ ， $2V$ 小。同一作者在1956年又发表了该矿物的新资料，其化学成分为： ZnO 35.70%、 P_2O_5 35.99%、 CaO 14.29%、 FeO 0.38%、 MnO 1.36%、 MgO 0.94%、 H_2O 10.36%，其化学式为 $\text{Ca}_3\text{Zn}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ， $N_g = 1.596$ ， $N_m = 1.586$ ， $N_p = 1.581$ ， $2V = 70^\circ (+)$ 。并做了单晶 X 射线分析测得空间群为 Pbmm ， $a = 17.14 \text{ \AA}$ ， $b = 22.19 \text{ \AA}$ ， $c = 6.61 \text{ \AA}$ ，确定为斜方晶系。该区的磷钙锌矿与 H. Strunz 1956 年的资料较为接近，唯光轴角较小。

薄片下可见磷钙锌矿穿切交代副磷锌矿和三斜磷锌矿现象。

3. 三斜磷锌矿 [Tarbuttite $\text{Zn}_2(\text{PO}_4)(\text{OH})$]

该矿物于1907年由 Spencer 首次发现于罗德西亚波罗肯山矿床氧化带。

该区的三斜磷锌矿与微晶磷灰石密切伴生。常呈脉状穿切交代角砾状微晶磷灰石集合体。手标本呈无色透明，玻璃光泽或珍珠光泽，（100）及（010）解理发育完好。解理面呈珍珠光泽可与副磷锌矿相区别。条痕白色，破碎后见参差状或阶梯状断口。实测比重为4.15。显微硬度 $VHN_{25} = 260 - 266 \text{ Kg/mm}^2$ ，无电磁性。

易溶于 HCl 、 HNO_3 、 H_2SO_4 ，溶于酸后加钼酸铵

显黄色。电子探针分析其化学成分为： ZnO 67.43%、 P_2O_5 30.8%，气相色谱分析含 H_2O 1.42%、 CO_2 0.70%，总量100.35%。其成分含量与丹纳氏矿物学所述相近。其化学式为： $4\text{ZnO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

薄片在透射光显微镜下为无色透明，自形或半自形粒状，与副磷锌矿及微晶磷灰石密切连生。受氧化铁锰质污染呈浅褐色。正突起中至高，糙面明显。（100）及（010）两组解理发育完全，两组解理夹角为 70° 。自形晶呈短柱状。油浸法测得折光率 $N_g = 1.701 \pm 0.002$ ， $N_m = 1.695 \pm 0.002$ ， $N_p = 1.660 \pm 0.002$ 。

正交偏光下，简单双晶少见。最高干涉色二级兰至三级橙黄。斜消光，消光角 15° 。负延性。锥光下干涉色圈明显，二轴晶负光性， $2V = 50^\circ$ ，光轴角色散 $r > v$ 明显。

薄片下见三斜磷锌矿交代微晶磷灰石，同时也普遍见副磷锌矿和磷钙锌矿交代三斜磷锌矿的现象（见图版 I—3、6）。

上述三种矿物手标本特征明显：三斜磷锌矿为短柱状、板状，解理完全，解理面呈珍珠光泽，比重大；副磷锌矿多呈纤维柱状，近乎平行排列或扇形排列，虽有短柱状集合体，但其光泽比三斜磷锌矿暗，解理无三斜磷锌矿完好，比重较轻；磷钙锌矿呈球粒放射状或晶簇状，常充填于孔穴中，晶体较副磷锌矿小，具有很好的菱柱状或假六方柱状晶形。

在薄片下这三种矿物的差别较明显：（1）折光率：磷钙锌矿的折光率最低，表现为低正突起，粗面不显；副磷锌矿折光率中等，表现为正突起中等，稍显糙面；三斜磷锌矿折光率较高，表现为中至高正突起，糙面明显。（2）双晶：副磷锌矿聚片双晶很发育，并且双晶纹多不平直；而其它两矿物则很少见双晶，磷钙锌矿虽有聚片双晶但其双晶纹平直而与纳长石双晶相似。（3）干涉色：磷钙锌矿的干涉色最低，绝大多数为一级灰色，副磷锌矿的干涉色稍高，有时可见到一级黄色；三斜磷锌矿干涉色则较高，最高干涉色达三级中部。（4）光轴角：副磷锌矿的光轴角最大， $2V = 78^\circ$ ；三斜磷锌矿 $2V = 50^\circ$ ；磷钙锌矿的光轴角多数为 $30^\circ \pm$ ，少数达 50° 。但三斜磷锌矿为负光性，而磷钙锌矿为正光性。

三、晶体 X-射线学研究

对上述三种矿物均做了单晶 X-射线分析和粉

三种磷酸锌矿物的X射线粉晶分析数据对照表

表 1

副磷锌矿* (本区)		副磷锌矿 JCPDS24-1461		磷钙锌矿 (本区)		磷钙锌矿 JCPDS 13-445		三斜磷锌矿 (本区)		三斜磷锌矿 JCPDS 12-200	
d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I
7.50	10	7.53	100			9.43	10	7.30	1		
5.80	3	5.78	30	8.50	10	8.50	100	6.05	8	6.12	90
5.30	2	5.27	40	6.67	1	5.58	8			5.77	5
4.50	8	4.64	10	4.65	1	4.73	4			5.39	60
		4.53	10	4.49	5	4.51	20			4.60	50
		4.44	70	4.34	1	4.27	40	4.58	6	3.87	20
		4.20	15	4.25	8	4.15	4	3.70	10	3.70	90
3.90	2	3.85	10	3.70	5	3.72	16	3.26	6	3.27	80
3.77	4	3.77	30	3.39	4	3.39	30			3.18	5
3.54	2	3.53	20	3.22	3	3.33	6			3.07	10
3.34	3	3.34	15			3.24	10	2.96	8	2.967	70
3.20	2	3.19	15	3.17	1	3.19	10	2.88	8	2.886	90
3.14	2	3.16	20	3.09	5	3.096	25	2.78	7	2.780	100
2.99	3	2.981	80	2.85	4	2.863	16			2.710	40
2.88	6	2.887	40	2.79	9	2.797	60	2.52	2	2.530	60
2.72	5	2.776	30	2.67	5	2.627	8			2.475	40
2.64	5	2.672	30	2.63	1	2.574	4	2.42	4	2.417	70
		2.638	30	2.47	6	2.472	30	2.36	3	2.351	60
2.57	1	2.535	20	2.41	1	2.448	12B			2.300	5
2.50	3	2.510	30			2.361	20			2.273	5
2.42	1	2.418	15	2.32	7	2.319	40			2.220	20
		2.380	10	2.26	8	2.258	40			2.094	40
2.32	1	2.320	15	2.14	1	2.141	B	2.06	7	2.070	5
2.17	2	2.280	20	2.085	2	2.078	B			2.051	50
2.12	3	2.139	15B	1.990	3	1.967	20			2.016	40
2.04	3	2.044	20	1.970	1	1.905	6	1.950	2	1.945	40
1.960	3	1.9673	10	1.905	7	1.872	40			1.888	5
		1.9244	10	1.845	2	1.844	2	1.840	4	1.846	50
		1.8780	10	1.800	3	1.809	2			1.819	10
		1.8039	15	1.737	1	1.750	16			1.803	10
1.788	1	1.7851	10	1.707	2	1.715	6	1.750	3	1.762	5
1.760	4	1.7620	15	1.655	4	1.658	8	1.700	4	1.744	50
		1.7341	10			1.634	25			1.708	40
		1.6879	10			1.621	6			1.690	20
1.670	1	1.6340	10	1.612	1	1.611	8			1.650	10
1.635	1	1.5956	30	1.583	1	1.592	12B			1.639	5
1.590	2	1.5721	10	1.556	2	1.555	16B			1.623	5
		1.559	20	1.544	2			1.600	4	1.606	40
1.550	1	1.548	12	1.522	5					1.595	50
		1.539	12	1.469	1					1.576	10
		1.526	8	1.456	1					1.557	5
				1.418	1			1.540	1	1.540	20
1.485	1			1.392	2					1.512	20
1.476	1			1.372	2					1.503	5
1.440	4			1.329	1			1.490	2	1.490	40
1.430	2			1.314	1			1.460	1	1.460	20
1.370	1			1.290	2			1.440	1	1.443	40
1.349	1			1.235	1			1.390	4	1.398	50
1.304	2			1.221	3					1.352	10
1.260	1			1.211	1			1.310	1	1.306	20
1.229	1									1.298	5
1.155	1									1.286	20
1.120	2										
1.095	2							1.260	2		
1.018	2							1.240	2		
1.001	2							1.164	1		
								1.151	1		
								1.078	2		
								1.054	3		
								1.038	1		
								1.028	4		
								0.994	5		

* 由广东冶金地质研究所分析

晶X-射线分析。

1. 单晶X-射线分析

(1) 副磷锌矿的晶胞参数 $a = 5.771(1) \text{ \AA}$, $b = 7.515(2) \text{ \AA}$, $c = 5.335(2)$, $\alpha = 95.94(3)^\circ$, $\beta = 90.15(3)^\circ$, $\gamma = 91.84(3)^\circ$, 空间群为 $P\bar{1}$ 。属三斜晶系。

(2) 磷钙锌矿的晶胞参数 $a = 17.130 \text{ \AA}$, $b = 22.425 \text{ \AA}$, $c = 6.659 \text{ \AA}$, 空间群为 $Pbmm$, 属斜方晶系。

Hill等(1973)曾测得磷钙锌矿为单斜晶系, 而该区的磷钙锌矿属斜方晶系, 所测数据与H. Strunz(1956)的数据基本一致。

(3) 三斜磷锌矿的晶胞参数 $a = 5.686 \text{ \AA}$, $b = 6.453 \text{ \AA}$, $c = 5.541 \text{ \AA}$, $\alpha = 102.80^\circ$, $\beta = 93.13^\circ$, $\gamma = 77.35^\circ$, 空间群为 $P\bar{1}$ 。

用Rigaku型全自动X射线四圆单晶衍射仪对副磷锌矿作了晶体结构精确修正后, 发现该区的副磷锌矿与IsiK Kumbasar等(1968)所测副磷锌矿的结构有所不同, 前者C轴方向与后者b轴方向一致, 这正是该区的副磷锌矿属二轴负光性的原因。

2. X射线粉晶分析

(1) 副磷锌矿见有42条衍射线, 其中强线有7.50(10), 4.50(8), 2.88(6), 2.72(5), 2.64(5), 1.760(4), 1.440(4), 与JCPDS数据基本一致, 唯 $d = 2.99(3)$ 这条衍射线明显偏弱, 详见表1。

(2) 磷钙锌矿测得43条衍射线, 其中的强线有8.50(10), 4.25(8), 2.79(9), 2.67(6), 2.47(6), 2.32(7), 2.26(8), 1.905(7), 1.655(4), 1522(5), 与JCPDS13-445数据相近, 详见表1。

(3) 三斜磷锌矿测得33条衍射线, 其中的强线有6.05(8), 4.58(6), 3.70(10), 3.26(6), 2.96(8), 2.88(8), 2.78(7), 2.06(7), 0.994(5), 与JCPDS的数据基本一致, 详见表1。

四、红外吸收光谱及差热分析结果

三种矿物的红外吸收光谱如图1, 差热分析曲线如图2。

从红外吸收曲线看出, 阴离子团 $(\text{PO}_4)^{3-}$ 及 H_2O 的吸收明显。

副磷锌矿在波数947、1015、1060(cm^{-1})处有

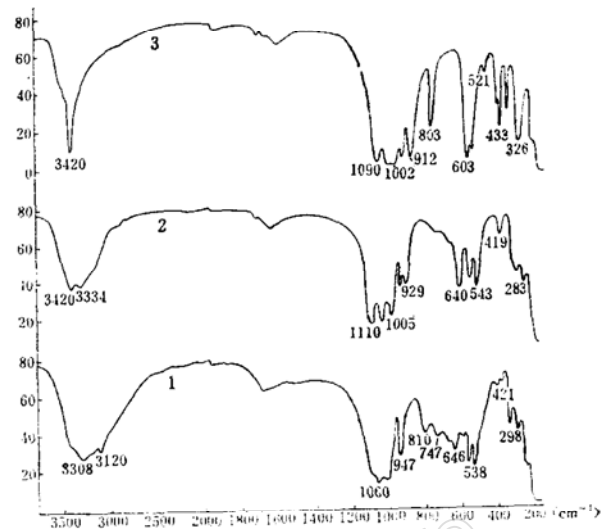


图1 红外光谱吸收曲线

1. 副磷锌矿; 2. 磷钙锌矿; 3. 三斜磷锌矿

明显的吸收谷, 是 $(\text{PO}_4)^{3-}$ 的 ν_2 振动所引起; 波数810(cm^{-1})处的吸收谷为 $(\text{PO}_4)^{3-}\nu_1$ 振动所引起; 波数538、566、603、646、680(cm^{-1})处的吸收谷为 $(\text{PO}_4)^{3-}\nu_4$ 振动所引起; 波数3120、3308(cm^{-1})的吸收谷为结晶水振动所引起。

磷钙锌矿在波数为929、958、1005、1024、1057、1110(cm^{-1})处有明显的吸收谷是 $(\text{PO}_4)^{3-}\nu_3$ 振动引起; 波数543、580、640(cm^{-1})处也有明显吸收谷是 $(\text{PO}_4)^{3-}\nu_4$ 振动所引起; 波数3334、3420(cm^{-1})的吸收谷是结晶水振动引起。

三斜磷锌矿在波数912、950、1002、1030、1090(cm^{-1})的吸收谷是 $(\text{PO}_4)^{3-}\nu_3$ 振动引起; 波数803(cm^{-1})为 $(\text{PO}_4)^{3-}$ 的 ν_1 振动引起; 波数603、584(cm^{-1})的吸收谷是 $(\text{PO}_4)^{3-}\nu_4$ 振动引起; 波数3420(cm^{-1})的吸收谷为 (OH) 振动所引起。

从三个矿物的差热分析曲线看出, 副磷锌矿在200 $^\circ\text{C}$ 、348 $^\circ\text{C}$ 、403 $^\circ\text{C}$ 有吸热效应, 可能是结晶水逐步放出的结果。据丹纳氏矿物学所述, 副磷锌矿在加热过程中, 在139 $^\circ\text{C}$ 以下无水放出, 而在233 $^\circ\text{C}$ 时几乎全部水放出。因此, 200 $^\circ\text{C}$ 的大的吸热谷可与之对应。1055 $^\circ\text{C}$ 的吸热谷可能是晶格彻底破坏的反应。

磷钙锌矿在200 $^\circ\text{C}$ 、292 $^\circ\text{C}$ 、305 $^\circ\text{C}$ 的吸热谷可能是结晶水逐步放出的结果, 而主要的吸热反应在292 $^\circ\text{C}$ 左右, 945 $^\circ\text{C}$ 及1052 $^\circ\text{C}$ 的吸热谷可能是晶格彻底破坏的反应。

三斜磷锌矿在545 $^\circ\text{C}$ 、590 $^\circ\text{C}$ 有明显的吸热反应,

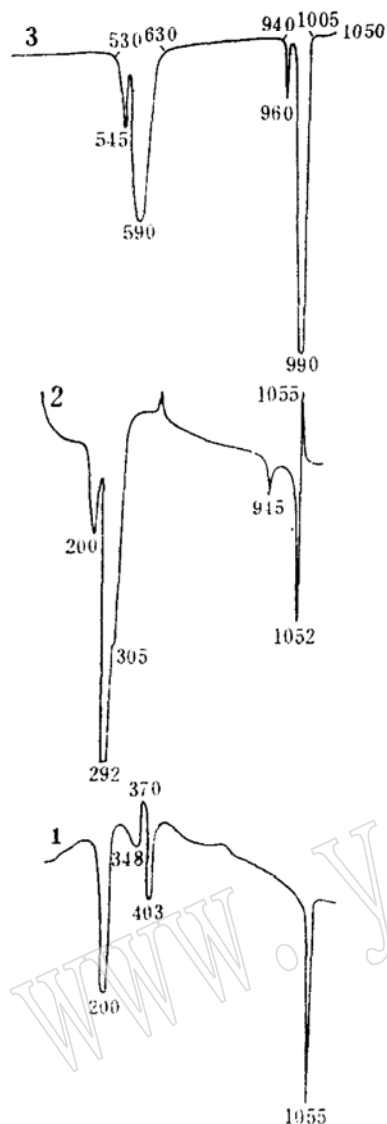


图 2 差热分析曲线

1. 磷钙锌矿 2. 副磷锌矿; 3. 三斜磷锌矿;

前两种矿物的高, 因此, 其中水的存在形式也不可可能是(OH)受破坏的结果, 这一反应温度显然比

能相同, 前两种矿物中的水显然是结晶水, 而三斜磷锌矿中的水则应属结构水。950℃、990℃的吸热谷可能是晶格彻底破坏的反应。

五、结 语

该区发现的三种磷酸锌矿物晶形完好, 较为罕见, 且在我国为首次发现。三种矿物的各种测试数据与国外资料对比基本一致。所补充的红外吸收光谱及差热分析结果为研究这些矿物的晶体结构提供了重要数据。

这些矿物与氧化锰矿石堆积一起充分说明该区锰矿应为次生堆积淋积锰矿床, 其成矿物质来源与原生铅锌矿床有密切联系, 其产状与澳大利亚利福山锌矿区相似。该区附近已证实有原生铅锌矿化, 因此, 在该地一带进一步找寻铅锌矿床是值得重视的。

单矿物分析由余敬芳、庄丽亨同志完成, 刘鸾玲、魏明秀等同志协助完成了红外和 X-射线粉晶分析, 还有一些同志给了有益的帮助, 在此一并致谢。

图 版 说 明

1. 实体照象, 原大, 副磷锌矿呈扇形集合体。
2. 薄片, 正交偏光, 57×, 副磷锌矿聚片双晶。
3. 薄片, 正交偏光, 38×, 副磷锌矿(下半部)交代三斜磷锌矿(右上角, 两组解理发育者)。
4. 实体照象, 原大, 磷钙锌矿球粒状、晶簇状。
5. 薄片, 正交偏光, 57×, 磷钙锌矿(白色柱状者及黑色假六边形者)交代三斜磷锌矿。
6. 薄片, 正交偏光, 57×, 磷钙锌矿呈放射状集合体。

Zinc phosphate minerals from Guangdong Province

Lai Lairen, Shi Nicheng

Abstract

Three uncommon zinc phosphate minerals occur in deposits of manganese oxide which are accumulation-leaching deposits in Guangdong, South China.

The physical, chemical, optical and crystal structure data of these three minerals are compared well with the published data abroad. The infra-red spectral and differential thermal analysis data are presented.

The parahopeite from Guandong is distinctively different from that in Dana's Mineralogy as its c-axis is shorter and b-axis is longer and with an optically negative character.

The infra-red spectra of parahopeite show ν_4 vibration wavenumbers at 538, 566, 603, 646, 680 (cm^{-1}) ν_1 vibration at 810 (cm^{-1}) ν_3 vibration at 947, 1015, 1060 (cm^{-1}) of $(\text{PO}_4)^{3-}$ ion. The differential thermal analysis shows endothermic peaks at 200°C, 348°C, 403°C resulting from H_2O release gradually. The endothermic peak at 1055°C is resulted from lattice destroying of parahopeite.

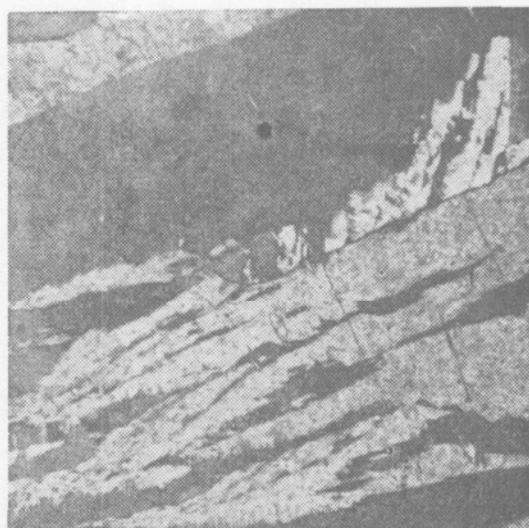
The scholzite from Guangdong is in accord with H. Strunz's (1956) data in composition and crystal structure, but 2ν is smaller. The infra-red spectra show ν_4 vibration at wavenumbers 543, 580, 640 (cm^{-1}), ν_3 vibration at 929, 958, 1005, 1024, 1057, 1110 (cm^{-1}) of $(\text{PO}_4)^{3-}$ ion and H_2O frequency stretches at 3334, 3420 (cm^{-1}). Differential thermal analysis displays endothermic peaks clearly at 200°C, 292°C, 305°C as a result of H_2O release gradually in crystal. The endothermal peaks at 945°C and 1052°C are resulted from lattice destroying.

The infra-red spectra of tarbuttite show ν_4 vibration at wavenumbers 548, 603 (cm^{-1}), ν_1 vibration at 803 (cm^{-1}), ν_3 vibration at 912, 950, 1002, 1030, 1090 (cm^{-1}) of $(\text{PO}_4)^{3-}$ ion. The differential thermal analysis displays endothermic peaks at 545°C, 590°C resulting from OH^- release in the crystal structure.

These are indications that the manganese deposits in Guangdong related to Pb-Zn deposits, because these minerals are accumulated together with manganese oxide and gothite.



1



2



3



4



5



6