

我国首次发现的砷钙锌石和羟砷锌石的矿物学特征及其意义*

黄典豪

(中国地质科学院矿床地质研究所, 北京 100037)

王宝林

(内蒙古自治区第一地球物理地球化学勘查院, 呼和浩特 010020)

吴澄宇 王立本

(中国地质科学院矿床地质研究所, 北京 100037)

主题词 砷钙锌石 羟砷锌石 形成条件及其意义 金矿床 内蒙古老硇沟

提要 我国首次发现的砷钙锌石和羟砷锌石产于内蒙古自治区额济纳旗老硇沟金矿脉氧化带矿石的空洞中。砷钙锌石多呈半自形或自形晶体, 绿或淡绿色, 透明, 比重 4.32(计算)。 $N_g = 1.778$, $N_m = 1.760$, $N_p = 1.756$, 二轴晶(+), $2V = 46^\circ$ 。化学分子式为 $Ca_{0.99}(Zn_{0.94}Cu_{0.07})_{1.01}[(AsO_4)_{0.97}(CO_3)_{0.03}]_{1.00}(OH)$, 其中 $(CO_3)^{2-}$ 取代部分 $(AsO_4)^{3-}$ 为红外光谱分析所证实, 这不同于国外报道的砷钙锌石。据 X 射线粉末衍射分析的主要谱线, 计算得其晶胞参数: $a = 0.7473nm$, $b = 0.9017nm$, $c = 0.5916nm$ 。羟砷锌石常呈集合体或单个晶体产出, 淡黄绿色或无色, 透明, 比重 4.44(计算)。 $N_g = 1.761$, $N_m = 1.738$, $N_p = 1.719$, 二轴晶(+), $2V = 87^\circ$ 。化学分子式为 $(Zn_{1.97}Ca_{0.02})_{1.99}(AsO_4)(OH)$ 。据 X 射线粉末衍射分析的主要谱线, 计算得其晶胞参数: $a = 0.8304nm$, $b = 0.8516nm$, $c = 0.6054nm$ 。

氧化矿石的主要矿物组合为: 臭葱石+ 褐铁矿+ 针铁矿+ 砷钙锌石+ 羟砷锌石+ 自然金+ 自然银+ 石英+ 方解石+ 蛋白石等。研究表明, 羟砷锌石和砷钙锌石都可自酸-中性溶液中晶出, 不过, 前者是在 Zn^{2+} 活度较大时才结晶。这两种矿物的发现, 对于寻找氧化淋滤型金矿床有一定的指示意义。

众所周知, 砷酸盐矿物种类较多, 其大多数见于多金属硫化物矿床(体)的氧化带, 而溶解度在决定常见的次生砷酸盐矿物的性质方面起着重要作用。A. S. Povarennykh (1972)^[1]、W. L. Roberts 等(1974)^[2]报道了羟砷锌石的矿物学特征, 但无具体的化学成分分析资料; R. J. Hill(1976)^[3]研究了羟砷锌石的晶体结构和红外光谱特征; D. Radcliffe 和 W. B. Simons(1971)^[4]研究过砷钙锌石的化学成分(电子探针分析)和物理性质, 但无红外光谱分析资料。

* 本文于 1996 年 1 月 29 日收到, 1996 年 5 月 9 日改回。

本区前人^①的工作没有提到本文所确定的这两种砷酸盐矿物。笔者在研究内蒙古额济纳旗(下简称额旗)老硐沟金矿床时,于正在开采的 98 号矿脉氧化带矿石的空洞中,首次发现了砷钙锌石和羟砷锌石,并对它们作了全面的矿物学研究,不仅丰富了这两种矿物的资料,而且发现砷钙锌石的化学成分以含少量 CO₂ 不同于国外报道的该矿物的成分特征。同时,探讨了这两种次生砷酸盐矿物的生成条件和找矿意义。

1 地质产状及矿物组合

国外资料表明,有 30 多种砷酸盐矿物是多金属硫化物矿床(体)氧化带中较常见的次生矿物。羟砷锌石比砷钙锌石更为常见。在不同的硫化物矿床(体)的氧化带内,砷酸盐矿物与其他次生矿物的组合不尽相同。这主要取决于有关矿床的原生硫化物矿物组合和这些矿物在次生变化过程中的溶解度。本文研究的砷钙锌石和羟砷锌石通常不在 98 号矿脉氧化矿石的同一空洞中产出。98 号矿脉产于额旗老硐沟蓟县系平头山群白云石大理岩的近东西向构造破碎带内,其氧化带十分发育,矿石的主要矿物组合为:臭葱石+褐铁矿+针铁矿+砷钙锌石+羟砷锌石+自然金+自然银+石英+方解石+蛋白石等。这表明其氧化带矿石富含锌、铁等次生砷酸盐矿物。

2 砷钙锌石和羟砷锌石的矿物学特征

2.1 形态、物理和光学性质

砷钙锌石多呈晶簇或单个晶体产出,偶见呈球粒状。单个晶体大小为 1.0mm × 0.8mm—4.0mm × 3.0mm。晶体聚形可能由斜方柱和斜方四面体组成(照片 1)或由两组斜方柱所组成(照片 2, 3)。其晶形不同于国外报道的呈细柱状、针状或放射纤维状集合体产出的砷钙锌石。绿或淡绿色,透明,金刚光泽,性脆,比重为 4.32(计算)。

该矿物在薄片中为无色透明,无多色性。解理{011}中等。干涉色二级绿。平行消光,有的颗粒呈扇形消光。正延性。实测折光率(自然光): $N_g = 1.778$, $N_m = 1.760$, $N_p = 1.756$, 二轴晶(+), $2V = 46^\circ$ 。

羟砷锌石常呈集合体或单个晶体产出,晶体大小为 1.8mm × 1.5mm—3.5mm × 2.5mm。其晶体单形均为斜方双锥(照片 4, 6),晶体聚形可能由两组斜方柱所组成(照片 5)。淡黄绿色,有的无色,透明,玻璃光泽,在紫外线下呈黄绿色,性脆,断面呈贝壳状。比重 4.44(计算)。

该矿物在薄片中为无色透明,无多色性。解理{101}完全,{010}不完全。干涉色二级蓝绿。平行消光。正延性。实测折光率(自然光): $N_g = 1.761$, $N_m = 1.738$, $N_p = 1.719$, 二轴晶(+), $2V = 87^\circ$ 。

2.2 化学成分

本文研究的砷钙锌石、羟砷锌石的化学分析和一些相同或等结构矿物(A1、A4—A8)的

① 甘肃地矿局第四地质队,内蒙古额济纳旗老硐沟金铅矿区详查地质报告。1984。

表 1 额旗老铜沟及其它产地的砷钙锌石和羟砷钙锌石的化学成分(wt%)

Table 1 Chemical composition of austinite and adamite from Laodonggou, Ejimsqij and others(wt%)

样号	产地	矿物	CaO	ZnO	CuO	MnO	MgO	PbO	Fe ₂ O ₃	As ₂ O ₃	P ₂ O ₅	CO ₂	H ₂ O ⁺	总和	分子式	纯矿物(mol%)
L93-0	内蒙古额旗老铜沟	砷钙锌石 Austinite	21.57	29.61	2.29	0.002	—	—	0.02	43.07	—	0.43	3.68	100.67	Ca _{0.99} (Zn _{0.94} Cu _{0.07}) _{1.01} [(AsO ₄) _{0.97} (CO ₃) _{0.03}] _{1.00} (OH)	砷钙锌石 ₉₅ 砷钙铜石 ₅
A1	墨西哥杜兰戈	砷钙锌石 Austinite	21.1	30.7	—	—	0.3	—	—	43.9	—	—	3.5	99.5	(Ca _{0.98} Mg _{0.02}) _{1.00} Zn _{0.99} (AsO ₄)(OH)	砷钙锌石 ₁₀₀
A4	犹他州戈德希尔	砷钙锌石 Austinite	21.5	31.0	—	—	—	—	—	43.6	—	—	3.5	99.6	Ca _{1.01} Zn _{0.99} (AsO ₄)(OH)	砷钙锌石 ₁₀₀
A5	亚利桑那比斯比	砷钙铜石 Conicalcite	21.6	0.7	30.1	—	—	—	—	42.6	1.4	—	3.5	99.9	Ca _{0.99} (Cu _{0.97} Zn _{0.02}) _{0.99} [(AsO ₄) _{0.95} P _{0.05}] _{1.00} O ₄](OH)	砷钙铜石 ₉₈ 砷钙锌石 ₂
A7	西南非洲	砷钙锌石 Austinite	21.5	29.9	1.2	—	0.2	—	—	43.8	—	—	3.5	100.1	Ca _{1.00} (Zn _{0.98} Cu _{0.04} Mg _{0.01}) _{1.01} (AsO ₄)(OH)	砷钙锌石 ₉₆ 砷钙铜石 ₄
A6	波兰	砷质砷钙铜石 Staszcite	21.3	9.6	20.4	—	0.6	—	—	42.9	1.2	—	3.5	99.5	(Ca _{0.98} Mg _{0.04}) _{1.02} (Cu _{0.66} Zn _{0.30}) _{0.96} [(AsO ₄) _{0.96} P _{0.04}] _{1.00} O ₄](OH)	砷钙铜石 ₆₇ 砷钙锌石 ₃₀ 砷钙镁石 ₃
A8	犹他州	砷钙铜石 Conicalcite	21.7	—	30.7	—	—	—	—	44.0	—	—	3.5	99.9	Ca _{1.01} Cu _{1.00} (AsO ₄)(OH)	砷钙铜石 ₁₀₀
L93-15	内蒙古额旗老铜沟	羟砷钙锌石 Adamite	—	56.18	0.46	—	—	0.13	0.004	39.89	—	—	3.31	99.97	(Zn _{0.97} Cu _{0.02}) _{1.00} (AsO ₄)(OH)	羟砷钙锌石 ₉₉ 微晶铜石 ₁

注: 1. 本文的砷钙锌石(L93-0)和羟砷钙锌石(L93-15)的成分为化学分析结果。分析者: 中国地质科学院岩矿测试技术研究所 李玉珍

2. A1、A4—A8 样品的成分为电子探针分析结果, 其中 H₂O 为理论含量。据 D. Radcliffe 和 W. B. Simmons, JR. (1971)^[4]

电子探针分析结果(表1)表明:(1)砷钙锌石除主成分 ZnO 、 CaO 、 As_2O_5 和 H_2O^+ 外,有的含有少量 CuO 、 MnO 、 Fe_2O_3 或 MgO 。(2)本文研究的砷钙锌石的 CaO 、 ZnO 、 As_2O_5 和 H_2O 的含量与国外的砷钙锌石十分接近。 CaO 含量为 21.1%—21.6%, ZnO 含量变化于 29.61%—30.7%, As_2O_5 含量介于 43.07%—43.9% 之间, H_2O^+ 含量介于 3.5%—3.68% 之间。(3)本文的砷钙锌石含 CO_2 0.43%, 不同于国外相同矿物的电子探针分析结果。(4)本文的羟砷锌石除主成分 ZnO 、 As_2O_5 和 H_2O^+ 外,尚含少量 CuO 、 PbO 和 Fe_2O_3 。

笔者将表1所列矿物的成分按通式中5个氧原子为标准进行了分子式计算。结果表明,本文的砷钙锌石分子式为 $Ca_{0.99}(Zn_{0.94}Cu_{0.07})_{1.01}[(AsO_4)_{0.97}(CO_3)_{0.03}]_{1.00}(OH)$, 其以 $(CO_3)^{2-}$ 取代 0.03 个 $(AsO_4)^{3-}$ 而不同于 A1、A4 和 A7 砷钙锌石。基于磷灰石中 $(CO_3)^{2-}$ 可部分取代 $(PO_4)^{3-}$, 故推断砷钙锌石中可存在 $(CO_3)^{2-}$ 部分取代 $(AsO_4)^{3-}$, 这为该矿物的红外光谱分析结果所证实(见下述)。

已有的研究资料表明,砷钙锌石 $[CaZn(AsO_4)(OH)]$ 、砷钙铜石 $[CaCu(AsO_4)(OH)]$ 和砷铜铅石 $[PbCu(AsO_4)(OH)]$ 同属砷钙镁石 $[CaMg(AsO_4)(OH)]$ 族矿物成员,且为等结构矿物^[4], 因此,在该族矿物中既可有端员矿物,也可在其间存在固溶体系列,这主要取决于这些矿物形成时可呈类质同象置换元素的情况。从表1可见, L93-0 和 A7、A5 砷钙锌石为二元固溶体矿物,其组成中的纯矿物摩尔百分数如下: L93-0 为砷钙锌石₉₅砷钙铜石₅, A5 为砷钙铜石₉₈砷钙锌石₂, A7 为砷钙锌石₉₆砷钙铜石₄。A6 为砷钙铜石₆₇砷钙锌石₃₀砷钙镁石₃ 的三元固溶体矿物。

羟砷锌石 $[Zn_2(AsO_4)(OH)]$ 、羟磷铜石 $[Cu_2(PO_4)(OH)]$ 和伊羟砷锰石 $[Mn_2(AsO_4)(OH)]$ 为橄榄铜石 $[Cu_2(AsO_4)(OH)]$ 族矿物的成员,且与红柱石 (Al_2SiO_5) 呈等结构,并以 5 次和 6 次配位的二价阳离子存在为特征^[3]。本文羟砷锌石的分子式为 $(Zn_{1.97}Cu_{0.02})_{1.99}(AsO_4)(OH)$, 其结构中有 0.02 个 Cu 原子取代 Zn 的位置,表明其为羟砷锌石₉₉橄榄铜石₁ 的二元固溶体矿物。

2.3 X 射线衍射分析

本研究的砷钙锌石和羟砷锌石的 X 射线粉末衍射分析(表2)表明,它们的粉末衍射数据分别与 A4^[4]、卡片号 37-445^[5] 和 39-1354^[6] 同名矿物的数据基本相同。砷钙锌石属斜方晶系,空间群为 $P2_12_12_1$, 分子数 $Z=4$ ^[5]。本文研究的砷钙锌石的较强谱线为 4.909(41), 3.154(34), 2.783(43), 2.626(100), 2.470(46), 1.6116(36) 和 1.4802(33)。羟砷锌石属斜方晶系,空间群为 $Pnmm$, 分子数 $Z=4$ ^[3]。其较强谱线为 5.90(30), 4.915(44), 4.862(100), 4.226(36), 2.969(72), 2.693(78), 2.466(51), 2.443(100), 2.413(52), 1.6063(44)。为了获得这两种矿物统计上精确的晶胞参数,笔者对表2中带星号的 32 条衍射线进行了指标化,据此求得砷钙锌石的 $a=0.7473nm$, $b=0.9017nm$, $c=0.5916nm$ 。羟砷锌石的 $a=0.8304nm$, $b=0.8516nm$, $c=0.6054nm$ 。它们分别与表2中所列卡片号的同名矿物的晶胞棱长相接近。

2.4 红外光谱分析

红外光谱对鉴定矿物,尤其是对确定矿物中所含水的属性和阴离子团的性质有着其他方法不可替代的作用。笔者对本研究砷酸盐矿物的分析结果表明:(1)砷钙锌石(图1)具有宽且明显的伸缩振动吸收带 $3263cm^{-1}$, 代表其含有 $(OH)^-$ 。伸缩振动吸收带 ν_3 $790cm^{-1}$ 、

842cm⁻¹以及变形振动吸收带 ν₄ 524cm⁻¹和 462cm⁻¹表示存在(AsO₄)³⁻ 阴离子团。伸缩振动吸收带 ν₃ 1401cm⁻¹和 1446cm⁻¹代表晶体结构中存在有(CO₃)²⁻ [它取代部分(AsO₄)³⁻]。而 914cm⁻¹和 980cm⁻¹可能代表 M-O-H 变形振动, 因目前尚无砷钙锌石的红外光谱分析先例, 故难以对比。(2) 羟砷锌石(图 2) 呈陡折的伸缩振动吸收带 3544cm⁻¹, 代表晶体结构中有(OH)⁻, 而非结晶水。伸缩振动吸收带 ν₃ 824cm⁻¹和 891cm⁻¹以及变形振动吸收带 ν₄ 472cm⁻¹和 534cm⁻¹代表存在(AsO₄)³⁻ 阴离子团。吸收带 1023cm⁻¹未指定, 可能是 M-O-H 的变形振动所致。其红外谱特征与 R. J. Hill^[3]所报道的羟砷锌石的相类似。

表 2 额旗老硐沟砷钙锌石和羟砷锌石的 X 射线粉末衍射数据

Talbe 2 X-ray powder diffraction data of austinite and adamite from Laodonggou, Ejingqi

样号	L93-0			A4			卡片号 37-445			L93-15			卡片号 39-1354		
	内蒙古额旗老硐沟砷钙锌石 (Austinite)			美国犹他州戈德希尔砷钙锌石 (Austinite) ^[4]			砷钙锌石 (Austinite) ^[5]			内蒙古额旗老硐沟羟砷锌石 (Adamite)			羟砷锌石 (Adamite) ^[6]		
	hkl	d	I/I ₀	hkl	d	I/I ₀	hkl	d	I/I ₀	hkl	d	I/I ₀	hkl	d	I/I ₀
											6.55	1			
	110*	5.71	6	110*	5.781	5	110	5.78	25	110*	5.90	30	110	5.95	30
	011*	4.909	41	011*	4.987	5	011	4.956	25	011	4.915	44	011	4.939	40
										101*	4.862	100	101	4.893	70
	101	4.627	1				101	4.658	1						
										020	4.341	1			
	111*	4.105	15	111*	4.145	5	111	4.135	30	111*	4.226	36	111	4.247	35
	120*	3.848	4	120*	3.860	1	120	3.873	11	200	4.142	6	200	4.157	6
	200*	3.720	4	200*	3.748	1	200	3.753	19	120*	3.780	16	120	3.793	13
										210	3.726	18	210	3.733	20
	021*	3.570	3	021	3.563	1/2	021	3.597	3						
	210*	3.443	5	210*	3.481	1	210	3.468	18						
	121*	3.226	7	121	3.215	1/2	121	3.241	13	121	3.277	2			
	201*	3.154	34	201	3.173	10	201	3.173	90						
										002*	3.023	22	002	3.029	25
	002	2.950	24	022	2.955	1	002	2.964	12	220*	2.969	72	220	2.975	100
	220*	2.871	7	220	2.890	1	220	2.887	20						
	130*	2.806	16	130*	2.801	10	012	2.818	7						
	130	2.783	43				130	2.796	100						
										112*	2.693	78	112	2.700	70
													130	2.688	30
	112*	2.626	100	112*	2.637	10	112	2.637	75	221	2.664	14	221	2.671	17
	221*	2.585	21	221	2.592	5	221	2.598	40	310*	2.630	27	310	2.634	30
	131*	2.520	28	131	2.529	6	131	2.528	40	031*	2.569	13	031	2.573	15
	022*	2.470	46	022*	2.478	4	022	2.480	16	301*	2.517	29	301	2.519	20
										022	2.466	51	022	2.469	65
										131*	2.443	100	131	2.458	60
	310*	2.402	4	310*	2.416	1	310	2.412	8				202	2.448	55
	122*	2.346	21	122*	2.356	5	230	2.351	25	311*	2.413	52	311	2.415	65
	202*	2.318	12	202*	2.329	1/2	202	2.326	16	230*	2.348	34	212	2.352	40
	212*	2.250	3	212	2.254	1/2	040	2.260	4	320	2.320	3	320	2.323	3
							212	2.253	2						
							311	2.236	3	231	2.199	1			
							231	2.186	4						

续表 2

样号	L93—0			A4			卡片号 37—445			L93—15			卡片号 39—1354		
	内蒙古额旗老硐沟 砷钙锌石 (Austinite)			美国犹他州戈德希尔 砷钙锌石 (Austinite) ^[4]			砷钙锌石 (Austinite) ^[5]			内蒙古额旗老硐沟 羟砷锌石 (Adamite)			羟砷锌石 (Adamite) ^[6]		
	<i>hkl</i>	<i>d</i>	<i>I/I₀</i>	<i>hkl</i>	<i>d</i>	<i>I/I₀</i>	<i>hkl</i>	<i>d</i>	<i>I/I₀</i>	<i>hkl</i>	<i>d</i>	<i>I/I₀</i>	<i>hkl</i>	<i>d</i>	<i>I/I₀</i>
	140	2.156	1				140	2.164	1						
	222*	2.063	15	222*	2.069	4	222	2.069	16	400*	2.077	4	400	2.077	6
	141*	2.029	4	141	2.036	1/2	321	2.054	3						
							132	2.035	3	410*	2.009	5	132	2.011	6
										312	1.9852	3	312	1.9866	3
										103*	1.9616	13	013, 103	1.9640	15
										141	1.9519	8	141	1.9541	11
	240*	1.9293	4	240*	1.939	1/2	240	1.9359	7						
	302	1.9037	1							113*	1.9135	11	411	1.9139	11
	400*	1.8655	19	400	1.879	1/2	400	1.8765	5	240*	1.8836	10	331	1.8850	12
							113	1.8699	12						
							232, 241	1.8414	5	232*	1.8526	5	232	1.8550	6
										322	1.8424	3	322	1.8435	2
	331*	1.8265	9	331	1.830	5	331	1.8308	16						
	023	1.8068	7				023	1.8109	3	241*	1.8076	2	241	1.8102	2
	042*	1.7942	18	042*	1.798	5	042	1.7982	12	123*	1.7841	1	421	1.7846	1
	322, 123	1.7577	3				322, 123	1.7608	2						
							411	1.7556	2						
	142*	1.7445	15	142	1.747	3	203, 142	1.7484	11	042*	1.7419	5	042	1.7434	6
	420*	1.7298	8	420*	1.730	3	420	1.7335	19						
							213	1.7172	1	402	1.7119	18	402	1.7128	19
	151*	1.6829	5	151	1.687	2	151	1.6857	6	223	1.6695	8	223, 150	1.6707	15
										332	1.6585	22	332	1.6595	35
										332*	1.6581	12			
										033	1.6449	5	033	1.6462	8
										303*	1.6302	18	303, 510	1.6313	19
	223	1.6282	5				223	1.6311	4				341	1.6270	13
							242	1.6215	9	431*	1.6132	21	133	1.6147	13
	242*	1.6116	36	242	1.616	9	332, 133	1.6143	35	242	1.6063	44	151	1.6106	13
										501*	1.6016	33	242	1.6075	65
													313, 501	1.6025	35
										422*	1.5888	28	422	1.5897	35
	402*	1.5824	7	402*	1.586	2	402	1.5860	12						
							251	1.5700	< 1	511*	1.5750	25	511	1.5753	40
							313	1.5287	1	520	1.5483	3	520	1.5484	2
	431	1.5348	1										233	1.5305	1
							233, 152	1.5122	15	004*	1.5130	18	004	1.5153	40
	060*	1.5099	18	060	1.509	7	060	1.5062	6						
										440*	1.4874	16	440	1.4878	25
	004*	1.4802	33	004	1.482	5	510	1.4817	12						
										342	1.4744	2	342	1.4754	2
	323, 350	1.4628	5				350	1.4654	7	114*	1.4665	3	114	1.4578	5

续表 2

样号	L93-0	A 4	卡片号 37-445	L93-15	卡片号 39-1354
	内蒙古额旗老硐沟 砷钙锌石 (Austinite)	美国犹他州戈德希尔 砷钙锌石 (Austinite) ^[4]	砷钙锌石 (Austinite) ^[5]	内蒙古额旗老硐沟 羟砷锌石 (Adamite)	羟砷锌石 (Adamite) ^[6]
	<i>hkl</i> <i>d</i> <i>I/I</i> ₀	<i>hkl</i> <i>d</i> <i>I/I</i> ₀	<i>hkl</i> <i>d</i> <i>I/I</i> ₀	<i>hkl</i> <i>d</i> <i>I/I</i> ₀	<i>hkl</i> <i>d</i> <i>I/I</i> ₀
			342,143 1.4595 2	350 1.4497 1 512* 1.4357 5	152 1.4628 3 350 1.4520 1 143 1.4436 4 512 1.4360 6
晶胞参数 (nm)	<i>a</i> = 0.7473(78) <i>b</i> = 0.9017(13) <i>c</i> = 0.5916(27)	<i>a</i> = 0.7506 ± 0.0006 <i>b</i> = 0.9046 ± 0.0009 <i>c</i> = 0.5932 ± 0.0066	<i>a</i> = 0.7507(5) <i>b</i> = 0.9039(7) <i>c</i> = 0.5930(4)	<i>a</i> = 0.8304(44) <i>b</i> = 0.8516(54) <i>c</i> = 0.6054(00)	<i>a</i> = 0.8309(3) <i>b</i> = 0.8527(3) <i>c</i> = 0.6058(2)
实验条件:	Philips 1700 自动粉末衍射系统; 自动 发散狭缝, 扫描范围 10-65°; 步长 0.02°, 测 量时间 1 秒; CuKα(石 墨单色器), 45kV, 40mA	CuKα 辐射, Debye Scherrer 相机, 直径 114.6mm	CuKα ₁ 辐射(单色 器), X 射线衍射仪	实验条件同本文研 究的砷钙锌石 (L93'0)	CuKα ₁ 辐射(单色 器), X 射线衍射仪

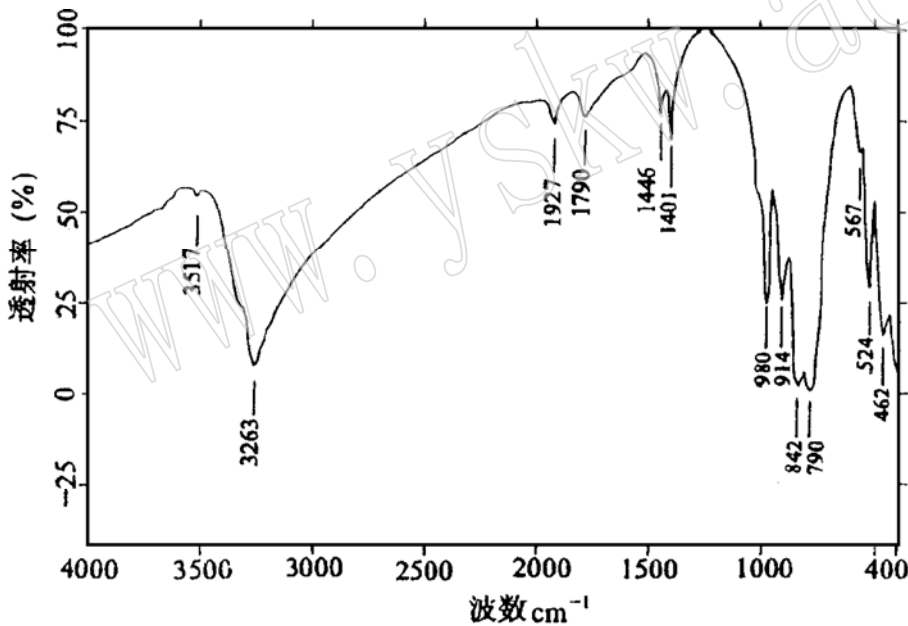


图 1 砷钙锌石的
红外光谱图

Fig. 1 Infrared spectrum
of austinite

分析者: 中国地质科学院
矿床地质研究所 郭立鹤

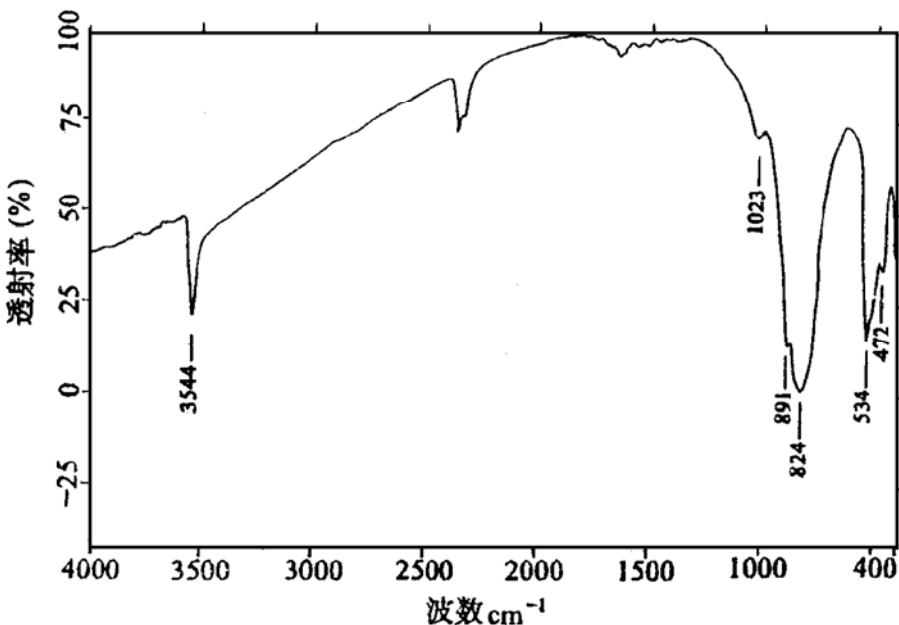


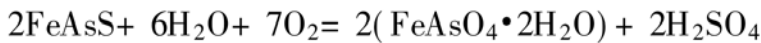
图 2 羟砷锌石的
红外光谱图

Fig. 2 Infrared spectrum
of adamite

分析者: 中国地质科学院
矿床地质研究所 郭立鹤

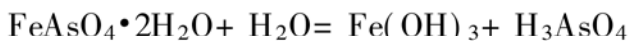
3 形成条件及其意义

研究表明,本矿床 98 号脉原生矿石的主要矿物组合为:毒砂+黄铁矿+闪锌矿+方铅矿+黄铜矿+自然金+自然银+螺状硫银矿+石英+方解石,它们形成后长期裸露地表,在地下水、大气降水和空气的作用下,发生了氧化作用,所以该矿脉氧化淋滤带发育,自地表向下深达 100m 左右。在氧化作用历程中,毒砂、黄铁矿、闪锌矿、黄铜矿等硫化物发生了次生变化。它们的变化过程可以用以下反应加以表述:

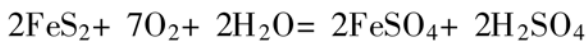


毒砂

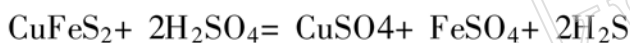
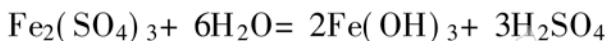
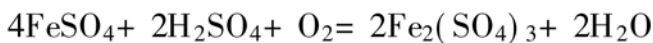
臭葱石



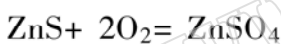
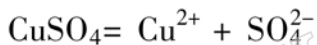
褐铁矿



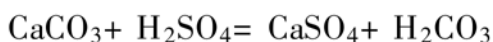
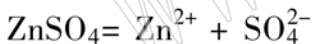
黄铁矿



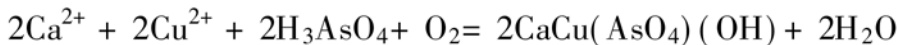
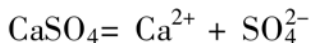
黄铜矿



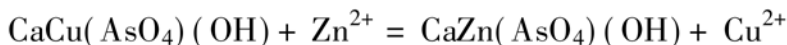
闪锌矿



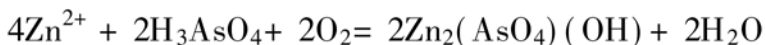
方解石



砷钙铜石



砷钙锌石



羟砷锌石

由此可见,本矿脉氧化带中虽未见到砷钙铜石,但该矿物有可能存在。上述反应反映了臭葱石、褐铁矿与砷钙锌石或羟砷锌石伴生的实际情况。通常羟砷锌石在含锌、砷硫化物矿床(体)氧化带中较常见,而砷钙锌石和水红砷锌石相对较罕见,但砷钙锌石与羟砷锌石往往可在氧化带内同时存在。这三种砷酸盐矿物生成的 pH 值和 Zn^{2+} 活度关系(图 3)表明,在氧化条件下,羟砷锌石和砷钙锌石都可自酸-中性溶液中晶出,不过前者是在 Zn^{2+} 活度较大时才结晶。本矿脉氧化带内未见水红砷锌石($\text{Koettigite}, \text{Zn}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)产出,可能与溶

液酸度未能满足其形成时的要求有关。

鉴于本矿脉是含有金、银的多金属硫化物原生矿化, 其中金和银在氧化带内通过淋滤作用进一步富集, 成为可采的金(银)矿体, 因此, 其氧化带内次生砷酸盐矿物——羟砷锌石和砷钙锌石的发现, 对寻找这种氧化淋滤型金矿床(体)有一定的指示意义。

笔者对完成所研究矿物化学成分分析的李玉珍研究员、完成红外光谱分析的郭立鹤研究员、拍摄扫描电镜照片的黄成彦研究员和清绘图件的张淼工程师, 表示谢意。

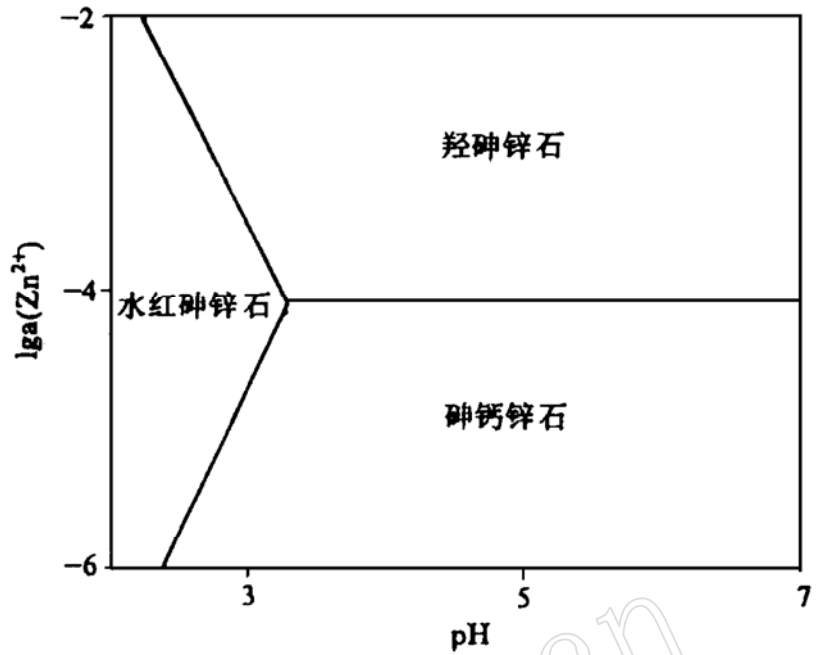


图3 在298.2°K条件下, 较简单的锌砷酸盐矿物稳定区图解 (稳定区界线按 Ca^{2+} 活度 = 10^{-3} 划定, 据 P. A. Williams, 1990^[7])

Fig. 3 Stability field diagram for the simpler zinc arsenate minerals at 298.2°K. The boundaries are drawn for $a(\text{Ca}^{2+}) = 10^{-3}$, (after P. A. Williams, 1990^[7])

参 考 文 献

- 1 Povarennykh A S. Crystal chemical classification of minerals. 1972.
- 2 Roberts W L, Rapp G R and Weber J. Encyclopedia of minerals. 1974.
- 3 Hill R J. The crystal structure and infrared properties of adamite. American Mineralogist, 1976, 61, 979—986.
- 4 Radcliffe D and Simons W B JR. Austinite: Chemical and physical properties in relation to conichalcite. American Mineralogist, 1971, 56, 1359—1364.
- 5 Blanchard F. 37—445. JCPDS Grant— in— Aid Report. 1986.
- 6 Blanchard F. 39— 1354, JCPDS Grant— in— Aid Report. 1987.
- 7 Williams P A. Oxide zone geochemistry. Ellis Horwood Limited, 1990.

Austinite and Adamite Discovered for the First Time in China and Their Significance

Huang Dianhao, Wang Baolin^{*}, Wu Chengyu, Wang Liben

(Institute of Mineral Deposits, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037)

^{*} (No. 1 Geophysical and Geochemical Exploration Academy of Inner Mongolia, Hohhot 010020)

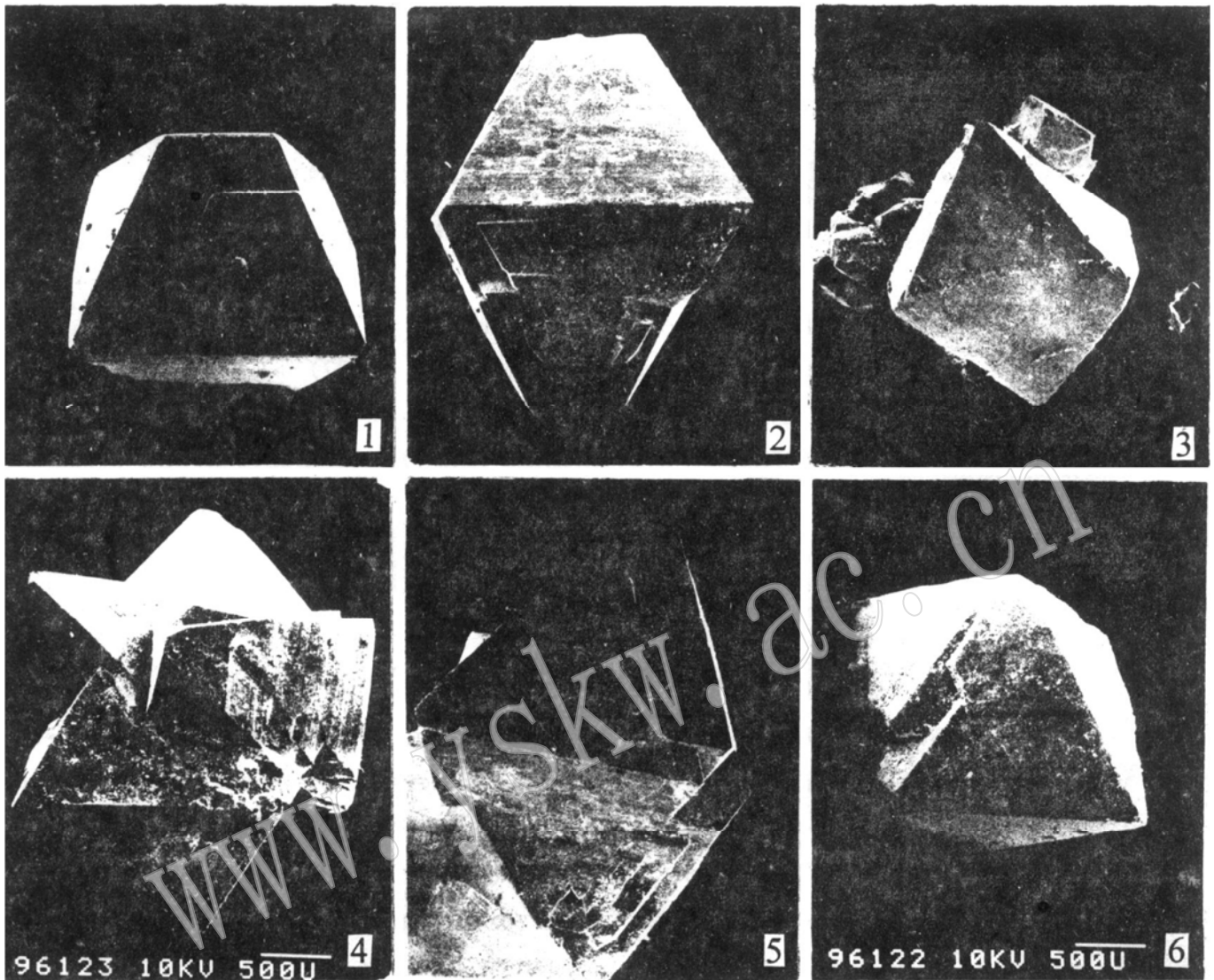
Key words: austinite; adamite; formation condition and its significance; gold deposit; Laodonggou of Inner Mongolia

Abstract

Austinite and adamite are secondary arsenate minerals, which were discovered for the first time in ore caves of the No. 98 gold vein oxidized zone within the Laodonggou gold deposit, Inner Mongolia. Austinite mostly occurs as subhedral or euhedral transparent crystals $1.0 \times 0.8 - 4.0 \times 3.0$ mm in size, with the color being green or greenish; its calculated specific gravity is 4.32. Adamite occurs commonly as transparent aggregates or crystal $1.8 \times 1.5 - 3.5 \times 2.5$ mm in size, with the color being light yellow-green or colorless; its calculated specific gravity is 4.44. Studies under microscope give the following optical characteristics: $N_g = 1.778$, $N_m = 1.760$, $N_p = 1.756$, positive optical character of biaxial crystal, with optic angle of 46° for austinite, and $N_g = 1.761$, $N_m = 1.738$, $N_p = 1.719$, positive optical character of biaxial crystal, with optic angle of 87° for adamite. Chemical analysis (wt %) shows that the composition of austinite is CaO 21.57, ZnO 29.61, CuO 2.29, MnO 0.002, Fe₂O₃ 0.02, As₂O₅ 43.07, CO₂ 0.43 and H₂O⁺ 3.68, making up a chemical formula of $\text{Ca}_{0.99}(\text{Zn}_{0.94}\text{Cu}_{0.07})_{1.01}[(\text{AsO}_4)_{0.97}(\text{CO}_3)_{0.03}]_{1.00}(\text{OH})$, and that the composition of adamite is ZnO 56.18, CuO 0.46, PbO 0.13, Fe₂O₃ 0.004, As₂O₅ 39.89 and H₂O⁺ 3.31, making up a chemical formula of $(\text{Zn}_{1.97}\text{Cu}_{0.02})_{1.99}(\text{AsO}_4)(\text{OH})$. As is detected by infrared spectral analysis, austinite contains minor CO₂, and this is different from the feature of austinite reported by D. Radcliffe et al. (1971). According to X-ray diffraction analysis, the unit cell parameters are $a = 0.7473$ nm, $b = 0.9017$ nm, $c = 0.5916$ nm for austinite and $a = 0.8304$ nm, $b = 0.8516$ nm, $c = 0.6054$ nm for adamite, respectively.

The main ore mineral assemblage of the vein oxidized zone is scorodite+ limonite+ austinite+ adamite+ native gold+ native silver+ quartz+ calcite+ opal. The result of the study shows that adamite and austinite may be crystallized from acid to neutral solution under oxidation condition; nevertheless, the former is crystallized only when the solution has relatively high zinc ion activity. As these two arsenate minerals are of indication significance, their discovery contributes to the prospecting for secondary leaching type gold deposits.

黄黄豪等: 我国首次发现的砷钙锌石和羟砷锌石的矿物学特征及其意义



砷钙锌石和羟砷锌石的扫描电镜照片

图 版 说 明

- 1 砷钙锌石(Austinite)晶体聚形可能由斜方柱和斜方四面体两单形组成 × 27
- 2 砷钙锌石晶体聚形可能由两组斜方柱组成 × 27
- 3 砷钙锌石晶体聚形可能由两组斜方柱组成 × 60
- 4 羟砷锌石(Adamite)集合体,其单形均为斜方双锥 × 28
- 5 羟砷锌石晶体聚形可能为两组斜方柱组成 × 27
- 6 羟砷锌石晶体单形为斜方双锥 × 28