

## 砷铜矾的发现与研究\*

赖来仁 李 艺

施倪承

(中国有色金属工业总公司矿产地质研究院, 桂林 541004)

(中国地质大学, 北京 100083)

主题词 砷铜矾 砷酸盐矿物 广西德保

**提 要** 砷铜矾 (Parnauite) 在 1978 年首次发现于美国, 1984 年笔者在广西德保矿区也发现了这种矿物。笔者发现的这种矿物有两种形态, 即纤维状和薄片状。纤维状砷铜矾的化学成分为 (%): CuO 58.69, As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 17.41, SO<sub>3</sub> 6.54, FeO 0.86, SiO<sub>2</sub> 0.08, (H<sub>2</sub>O 17.70), 其理想分子式为: Cu<sub>9</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)(OH)<sub>10</sub>·7H<sub>2</sub>O, 与美国产出的砷铜矾的化学成分基本一致。而薄片状砷铜矾的化学成分为 (%): CuO 56.09, As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 18.39, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.21, FeO 0.40, SiO<sub>2</sub> 0.56, SO<sub>3</sub> 5.20, CO<sub>2</sub> 3.83, H<sub>2</sub>O<sup>+</sup> 14.40, 总量为 99.08, 其理想矿物分子式为: Cu<sub>9</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)(CO<sub>3</sub>)(OH)<sub>8</sub>·6H<sub>2</sub>O, 这与美国所产出的砷铜矾有一定的差别。该矿物呈翠绿色至灰绿色, 透明, 玻璃光泽或珍珠光泽, 硬度  $H=2$ 。薄片状砷铜矾的实测比重  $D_m=3.33$ , 计算比重  $D_c=3.35$ , 二轴晶负光性,  $N_p=1.709$ ,  $N_m=1.732$ ,  $N_g=1.738$ ,  $2V=54.63^\circ$ 。纤维状砷铜矾的 X 射线粉晶衍射数据与美国砷铜矾基本一致。薄片状砷铜矾的主要衍射强线为 14.85 (100)、10.45 (15)、7.20 (10)、6.46 (12)、4.55 (60)、4.03 (20)、2.867 (17)、2.818 (10); 斜方晶系, 空间群为  $P2_122$ , 单晶胞参数为:  $a=14.92\text{A}$ ,  $b=14.28\text{A}$ ,  $c=6.02\text{A}$ , 计算的晶胞参数为:  $a=15.052(18)\text{A}$ ,  $b=14.320(7)\text{A}$ ,  $c=6.002(6)\text{A}$ ,  $Z=2$ 。

砷铜矾 (Parnauite) 是在 1978 年发现于美国内华达州 Majuba Hill 矿山的新的矿物<sup>[1]</sup>。1984 年笔者在广西德保铜矿区也发现了这一矿物, 因此, 我国广西是砷铜矾的第二产地。研究表明, 在化学成分上广西产出的薄片状砷铜矾中的 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 含量较美国的高, 而 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的含量则比美国的低, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 和 H<sub>2</sub>O<sup>+</sup> 的含量有一定的变化范围, 折光率和比重随之变化。本文即为中国广西德保铜矿区所产出的砷铜矾矿物的研究结果。

### 1 地质产状与共生矿物

在广西发现的砷铜矾产出于德保砂卡岩型铜锡矿床的氧化带中。该矿床的原生矿石的主要矿物成分为黄铜矿、黄铁矿、毒砂、磁铁矿、磁黄铁矿等, 以含毒砂多为其特征。有部分矿体露出地表经风化而形成铁帽, 在铁帽中产出有众多的砷酸盐矿物<sup>[2,3]</sup>和铜的硫酸盐、碳酸盐矿物。在这些表生矿物中, 砷铜矾与羟砷铜石、水胆矾共生产出, 并交代早期生成的橄榄铜石、墨绿砷铜石; 伴生矿物有光线石、砷铜铅石、乳砷铅铜石、蓝铜矿和孔雀石等。

\* 国家自然科学基金资助项目  
本文于 1996 年 2 月 26 日收到, 1996 年 12 月 6 日改回。

## 2 物理性质及光学性质

广西德保矿区产出的砷铜矾呈翠绿色、浅绿色、蓝绿色和灰绿色等。有两种结晶形态: 一种呈纤维状集合体, 一种呈薄片状集合体并组合呈玫瑰花状或扇状。薄片状砷铜矾 {010} 解理发育, 压碎后呈云母片状, 略具柔性, 玻璃光泽或珍珠光泽, 条痕浅绿色, 硬度  $H=2$ , 用重液悬浮法测得比重为 3.33, 计算比重  $D_c=3.35$ ; 纤维状砷铜矾的实测比重为 3.20。

薄片状砷铜矾在偏光显微镜下呈浅绿至浅黄绿色, 具弱多色性, 正突起中等, 糙面中等, 平行消光, 干涉色二至三级黄绿色, 正延性, 二轴晶负光性, 用旋转针台法测得  $2V=54.63^\circ$ , 计算的  $2V$  为  $53.5^\circ$ , 在旋转针台上定向用油浸法测得其折光率为:  $N_p=1.709$ ,  $N_m=1.732$ ,  $N_g=1.738$ ,  $X=a$ ,  $Y=b$ ,  $Z=c$ ,  $r<v$ 。该折光率值与美国砷铜矾的折光率有一定的差异<sup>[1]</sup>。

## 3 化学成分

用电子探针分析了纤维状砷铜矾的主要化学成分, 共分析了 4 个颗粒, 结果见表 1。从表 1 可见, 该纤维状砷铜矾的化学成分平均值与美国所产出的砷铜矾的化学成分十分相近。根据其平均值及  $H_2O^+$  含量参考美国砷铜矾的数值计算出的矿物分子式为:  $Cu_{9.07}Fe_{0.14}(AsO_4)_{1.86}(SO_4)_{1.01}(OH)_{10.41} \cdot 6.8H_2O$ , 其理想分子式为:  $Cu_9(AsO_4)_2(SO_4)(OH)_{10} \cdot 7H_2O$ , 与美国砷铜矾的分子式一致。

表 1 砷铜矾的化学成分 (%)

Table 1 Chemical composition of parnaute (%)

矿物	成分	成分 (%)									备注
		CuO	As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	SiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	
纤维状砷铜矾	1	58.14	17.18			1.55	0.06	6.43			探针分析
	2	58.48	17.87			0.33	0.04	6.40			
	3	59.41	17.75			0.98	0.08	6.71			
	4	58.73	16.85			0.60	0.16	6.64			
	平均	58.69	17.41			0.86	0.08	6.54			
薄片状砷铜矾		56.09	18.39	-	0.21	0.40	0.56	5.20	3.83	14.40	化学分析
美国砷铜矾		58.10	13.69	2.56	0.42	-	-	6.33	0.7	17.7	

对于薄片状砷铜矾, 笔者先用电子探针做定性分析, 然后用湿法化学分析方法做了单矿物全分析, 结果见表 1。表 1 中的 SO<sub>3</sub> 是用离子色谱分析, CO<sub>2</sub> 用电位滴定法分析, H<sub>2</sub>O<sup>+</sup> 的含量是取热重分析结果。热重分析结果表明, 薄片状砷铜矾由 109℃至 350℃其失重量为 13.76%, 而在 400℃焙烧半小时其失重量为 14.40%, 两者的结果非常接近。为了考证上述分析结果的可靠性, 笔者用电子探针同时对广西德保薄片状砷铜矾和美国的砷铜矾 (样品由美国华盛顿自然博物馆提供) 作了对比分析, 结果为: 美国的砷铜矾含 CuO 58.14%, SO<sub>3</sub> 6.43%, 而广西德保的薄片状砷铜矾含 CuO 为 56.29%, SO<sub>3</sub> 4.45%, 与表 1 结果对照, 说明湿法化学分析的结果是准确可靠的, 广西薄片状砷铜矾的 SO<sub>3</sub> 含量确实比美国的低一些。根据表 1 结果计算出广西薄片状砷铜矾的矿物分子式为:  $Cu_{8.78}Al_{0.05}Fe_{0.05}(AsO_4)_{1.99}(SiO_4)_{0.12}(SO_4)_{0.81}(CO_3)_{1.10}(OH)_{7.75} \cdot 6.1H_2O$ , 其理想分子式为:  $Cu_9(AsO_4)_2(SO_4)(CO_3)(OH)_8 \cdot 6H_2O$ ; 而美国砷铜矾的理想分子式为:  $Cu_9$

$(AsO_4)_2(SO_4)(OH)_{10} \cdot 7H_2O$ 。由此可见, 两者的化学成分和矿物分子式均有明显的差别。

#### 4 X射线衍射分析

广西纤维状砷铜矾的X射线粉晶衍射数据见表2。由表2可见, 其与美国砷铜矾的粉晶数据基本一致。

表2 砷铜矾X射线衍射结果  
Table 2 X ray powder data of parnaute

砷铜矾 (美国)			砷铜矾 (薄片状) (德保)			砷铜矾 (纤维状) (德保)	
<i>hkl</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>hkl</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>
			100	14. 85	100		
010	14. 22	100				14. 24	100
110	10. 31	24	110	10. 45	15	10. 30	13
020	7. 11	10	020	7. 20	10	7. 13	2
120	6. 42	8	120	6. 46	12	6. 42	4
101	5. 58	2					
220	5. 16	1				5. 14	1
030	4. 74	2					
310	4. 71						
130	4. 52	60	130	4. 55	60	4. 53	28
230	4. 00	21	230	4. 03	20	4. 01	16
040	3. 56	6				3. 57	2
140	3. 46	6	140	3. 49	5		
330	3. 44	7	330	3. 47	5	3. 44	5
240	3. 21	4				3. 22	3
			401	3. 198	3		
			(430)				
510	2. 93	4	510	2. 95	5	2. 93	5
340	2. 90	3					
050	2. 845	19	050	2. 867	17	2. 85	6
150	2. 795	8	150	2. 818	10	2. 80	3
			(022)				
520	2. 761	3	520	2. 771	1	2. 75	2
250	2. 659	3	501	2. 690	4	2. 66	2
051	2. 585	6					
302	2. 577	7	302	2. 571	3	2. 571	2
312	2. 536	6					
530	2. 532	7				2. 525	4
402	2. 346	2					
160	2. 341		160	2. 356	1	2. 344	1
412	2. 314	1					
450	2. 265	5					
332	2. 264					2. 261	2
360	2. 141	2				2. 141	1
640	2. 043	1					
640	2. 003	2	460	2. 014	1	2. 017	1
270	1. 961	1	270	1. 973	2	1. 969	1
			380	1. 684	3	1. 677	1
				1. 60	1		
				1. 542	1		
				1. 514	3		
				1. 508	2	1. 507	1
				1. 406	1		

对薄片状砷铜矾先用直径 57.3mm 的粉晶照相机拍摄了德拜图, 然后又用衍射仪进行了粉晶 X 射线衍射分析, 其多次分析结果基本一致。与此同时, 还做了单晶 X 射线衍射分析, 测得其晶胞参数为:  $a = 14.92\text{Å}$ ,  $b = 14.28\text{Å}$ ,  $c = 6.02\text{Å}$ , 斜方晶系, 空间群为  $P2_122$ 。粉晶数据经指标化后用最小二乘法计算出的晶胞参数为:  $a = 15.052(18)\text{Å}$ ,  $b = 14.320(7)\text{Å}$ ,  $c = 6.002(6)\text{Å}$ ,  $Z = 2$ 。现将薄片状砷铜矾及美国砷铜矾的粉晶 X 射线衍射数据列于表 2。从表 2 中可以看出, 广西德保薄片状砷铜矾与美国砷铜矾的粉晶数据有一定的差异, 特别是前者的 14.85(100) 这一根强线是后者所没有的。

## 5 红外吸收光谱与差热分析

笔者对广西德保的薄片状砷铜矾与美国的砷铜矾用溴化钾压片在傅里叶变换红外光谱仪上同时进行了红外吸收光谱对比分析, 结果如图 1 所示。

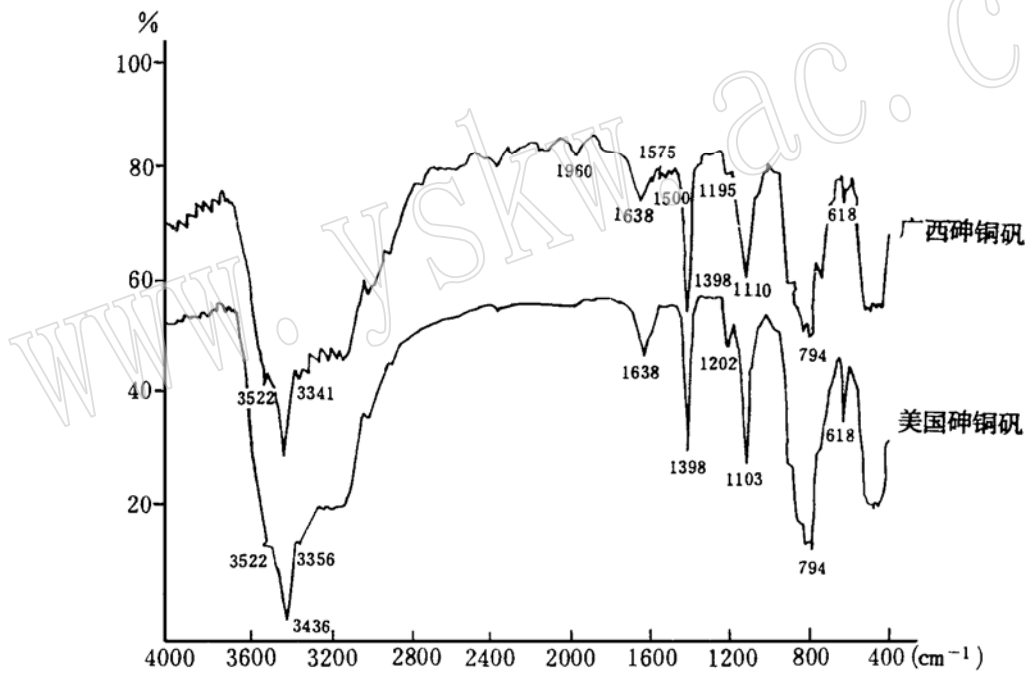


图 1 砷铜矾的红外吸收光谱

Fig. 1 IR spectra of parnauite

1- 广西砷铜矾; 2- 美国砷铜矾

从图 1 可以看出两者的图谱较相似, 它们在  $3436\text{cm}^{-1}$  处有  $\text{OH}^-$  的振动, 在  $3522$ 、 $3341$ 、 $1638\text{cm}^{-1}$  处有  $\text{H}_2\text{O}$  的振动, 在  $1195$ 、 $1110$ 、 $618\text{cm}^{-1}$  处有  $\text{SO}_4^{2-}$  的振动, 在  $1398\text{cm}^{-1}$  处有  $\text{CO}_3^{2-}$  的振动, 在  $794\text{cm}^{-1}$  处有  $\text{AsO}_4^{3-}$  的振动吸收。对两者比较可见其差别, 当它们的  $\text{CO}_3^{2-}$  在  $1398\text{cm}^{-1}$  处的振动吸收强度相当时, 广西德保薄片状砷铜矾在  $1960$ 、 $1515$ 、 $1500\text{cm}^{-1}$  处仍有  $\text{CO}_3^{2-}$  振动; 而美国砷铜矾的  $\text{SO}_4^{2-}$  的振动吸收强度明显比广西德保的砷铜矾强。这些差异与化学成分中广西砷铜矾含  $\text{CO}_3^{2-}$  高、含  $\text{SO}_4^{2-}$  低是相符的。

对薄片状砷铜矾用 7.7mg 样品做了热重分析, 另外还做了差热分析, 其结果见图 2。

从图 2 中的热重分析曲线可看出, 该矿物从 40℃ 开始失重, 至 109℃ 时的失重量为 1%; 109—350℃ 的失重量为 13.76%, 该失重量是 H<sub>2</sub>O 和 OH 释放的结果; 350—750℃ 的失重为 9.22%, 这是 SO<sub>3</sub> 和 CO<sub>2</sub> 释放的结果, 这与该矿物的化学分析结果中的 SO<sub>3</sub>+CO<sub>2</sub> 的和量 (9.03%) 也是较为吻合的。

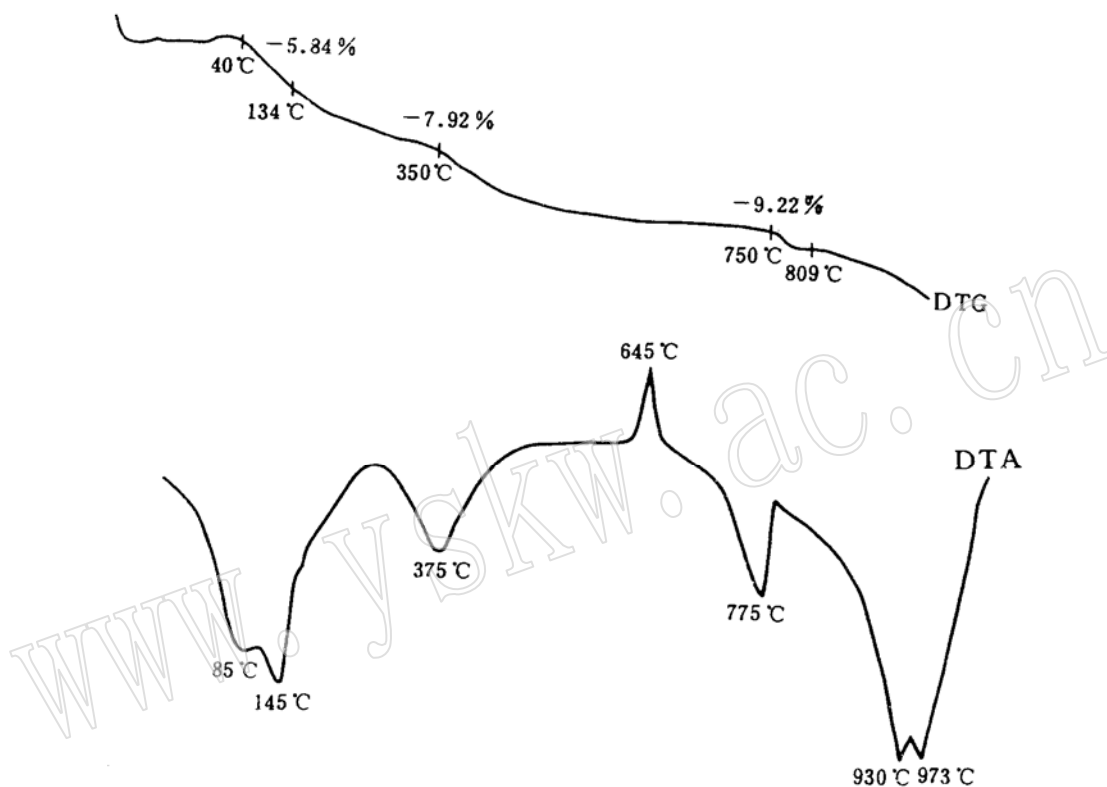


图 2 广西薄片状砷铜矾的热重和差热分析曲线

Fig. 2 DTG and DTA curve of foliated parnaute from Guangxi

从图 2 中的差热分析曲线可看出, 该矿物在 85℃ 处有一吸热谷, 与 40—109℃ 的失重一致, 在 145℃ 和 375℃ 处各有一个明显的吸热谷, 与失重的温度基本一致, 它们是由 H<sub>2</sub>O 和 OH 释放所引起。在 645℃ 处有一放热峰, 这是 CO<sub>2</sub> 释放的结果, 775℃ 处的吸热谷是 SO<sub>3</sub> 释放的结果, 在 930℃ 和 970℃ 处有双峰吸热谷, 这是砷酸盐矿物所共有的 AsO<sub>4</sub> 的分解反应。

## 6 讨论

广西德保矿区产出的砷铜矾从结晶形态上可分为两种: 一种呈薄片状, 一种呈纤维状。这两者的化学成分也有所不同, 纤维状者含 SO<sub>3</sub> 高、CO<sub>2</sub> 低, 与美国砷铜矾的化学成分基本一致, 计算的理想分子式亦相同, 它们的粉晶 X 射线衍射数据亦非常一致。而薄片状砷铜矾则是含 SO<sub>3</sub> 低、CO<sub>2</sub> 高, 因此, 随之而变的红外吸收光谱及粉晶数据与美国砷铜矾相比均有一定的差别。并且, 由于它们的水含量不同, 使它们在矿物分子式中的羟基和水的数量也有差异。因此, 广西产

出的薄片状砷铜矾很可能为一新的矿物种, 或者该砷铜矾可分出含碳酸根和不含碳酸根的两个亚种, 但在对它们没有得出更详细的结构分析资料前尚不能作出定论, 这只能有待今后作更进一步的研究加以解决。

在本项研究工作中得到了本院郑巧荣、刘鸾玲和余敬芳同志的热情帮助, 在此谨向他们致以谢意。

### 参 考 文 献

- 1 Wise W S. American Mineralogist, 1978, vol. 63, 704—708.
- 2 赖来仁, 李 艺. 我国华南地区砷酸盐矿物的初步研究. 岩石矿物学杂志, 10 (1): 48—57.
- 3 李 艺, 赖来仁. 广西德保铜—锡矿床氧化带砷酸盐矿物组合特征及其成因探讨. 地质学报, 64 (4): 337—343.

## Discovery and Study of Parnauite

Lai Lairen Li Yi

(Institute of Geology and Mineral Resources, China National Nonferrous Metals Industry Corporation, Guilin 541004)

Shi Nicheng

(China University of Geosciences, Beijing 100083)

**Key words:** parnaute; arsenate mineral; Debao of Guangxi

### Abstract

Parnauite was first discovered in the United States in 1978. In China, it was first found in the Debao ore district of Guangxi in 1984. There are two forms of parnaute in Debao: foliated and fibrous. Chemical composition of the foliated parnaute is given as follows (in percentage): CuO 56.09, As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 18.39, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.21, FeO 0.40, SiO<sub>2</sub> 0.56, SO<sub>3</sub> 5.20, CO<sub>2</sub> 3.83, H<sub>2</sub>O<sup>+</sup> 14.40, totally 99.08, suggesting an ideal chemical formula of Cu<sub>9</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)(CO<sub>3</sub>)(OH)<sub>8</sub>•6H<sub>2</sub>O, which is somewhat different from that of parnaute from the United States; nevertheless, the composition of the fibrous parnaute is similar to that of parnaute from the United States. The foliated parnaute is jade green to greyish in color, and transparent, glassy to pearly in luster.  $H = 2$ ,  $Dm = 3.33$ ,  $Dc = 3.35$ , biaxial negative. Refractive indices  $N_p = 1.709$ ,  $N_m = 1.732$ ,  $N_g = 1.738$ ;  $2V = 54.63^\circ$ . The strongest lines in X-ray diffraction pattern of the foliated parnaute are 14.85 (100), 10.45 (15), 7.20 (10), 6.46 (12), 4.55 (60), 4.03 (20), 2.867 (17), 2.818 (10). Orthorhombic system, space group  $P2_122$ , cell dimensions  $a = 14.92\text{ \AA}$ ,  $b = 14.28\text{ \AA}$ ,  $c = 6.02\text{ \AA}$ , calculated cell dimensions  $a = 15.052 (18)\text{ \AA}$ ,  $b = 14.320 (7)\text{ \AA}$ ,  $c = 6.002 (6)\text{ \AA}$ ,  $Z = 2$ .