

云南乐红铅锌矿床氧化带中异极矿 的矿物学特征及其意义*

黄典豪

(中国地质科学院矿产资源研究所, 北京 100037)

主题词 异极矿 矿物学特征 形成条件及其意义 乐红

提要 云南乐红铅锌矿床氧化带十分发育, 呈细脉或葡萄状产于氧化矿石中的白色矿物曾被认为是菱锌矿。笔者对该矿物作了物理、光学性质, 化学成分, X射线衍射, 红外光谱及失重和差热分析研究, 确定其为异极矿。其晶体化学式为 $Zn_{3.98}(Si_{2.01}Al_{0.01})_2O_7(OH)_{2.03} \cdot 0.88H_2O$, 晶胞参数 $a = 0.8380(4) \text{ nm}$, $b = 1.0718(7) \text{ nm}$, $c = 0.5125(6) \text{ nm}$ 。对异极矿矿物学特征的全面研究, 丰富了国内的矿物学资料。该矿物是乐红铅锌矿床中次生的主要工业锌矿物, 因此, 具有现实的工业利用价值并对寻找原生铅锌矿体有重要的指示意义。

1 地质产状及矿物组合

乐红铅锌矿床位于滇东台褶带的滇东北台褶束内, 铅锌矿床呈脉状、囊状或扁豆状产出, 主要受上震旦统灯影组白云岩内的北北西向断裂控制。原生矿石矿物组合为富铁闪锌矿+贫铁闪锌矿+方铅矿+黄铁矿+毒砂+黄铜矿+硫锑铅矿等。因地处亚热带, 在海拔标高1700 m以上, 矿石的硫化物多已被氧化, 氧化矿石的主要矿物组合为褐铁矿+水针铁矿+异极矿+菱锌矿(少量)+次生碳酸钙等。异极矿多呈葡萄状或肾状细晶集合体附生于氧化矿石空洞表面, 或呈纯净细脉充填于氧化矿石的裂隙内, 其中包裹形态不规则的褐铁矿或水针铁矿团块。

2 异极矿的矿物学特征

2.1 形态、物理和光学性质

异极矿主要呈葡萄状或肾状细晶集合体, 有的呈纯净的细脉状, 细脉厚度1~6 mm。矿物呈乳白色, 玻璃光泽, 硬度4~5, 计算的密度为 3.473 g/cm^3 。

该矿物在薄片呈无色透明, 无多色性, 中等突起, 解理{100}完全。干涉色二级蓝, 板条状晶体呈平行消光, 正延性; 在自然光下, 实测折光率: $N_g = 1.637$, $N_m = 1.618$, $N_p = 1.615$, $N_g - N_p = 0.022$; 二轴晶(+), $2V = 45^\circ$ 。

* 本文得到国土资源部'95定向基金项目(编号:96-18)的资助。

第一作者简介 黄典豪, 男, 1937年生, 研究员, 长期从事矿床地质及地球化学研究。

收稿日期 1999-11-30

2.2 化学成分

异极矿的主要和次要成分用电子探针分析,对其3个颗粒各分析2个点,用6个点的测定结果求得有关组分的平均含量;异极矿的 H_2O^+ 和 H_2O^- 含量用化学分析方法测定。分析结果(表1)表明:(1)本次研究的异极矿的 SiO_2 、 ZnO 和 H_2O^+ 含量与Бетехтин的异极矿^[1]的十分接近。(2)异极矿(LH96-5)含有微量的 Al_2O_3 、 CaO 、 Fe_2O_3 、 As_2O_3 和 P_2O_5 。(3)按该矿物通式中6个阳离子和考虑电价平衡的计算,求得本研究异极矿的晶体化学式为: $\text{Zn}_{3.98}(\text{Si}_{2.01}\text{Al}_{0.01})_{2.02}\text{O}_7(\text{OH})_{2.03}\cdot 0.88\text{H}_2\text{O}$ 。

表1 乐红铅锌矿床异极矿的化学成分

w / %

Table 1 Chemical composition of hemimorphite from the Lehong Pb-Zn deposit

样号	SiO_2	Al_2O_3	ZnO	CaO	MnO	Fe_2O_3	As_2O_3	P_2O_5	H_2O^+	H_2O^-	总和	资料来源
LH96-5												
范围	24.93 ~ 25.60	0.03 ~ 0.10	67.25 ~ 68.05	0.01 ~ 0.05	0.00 ~ 0.03	0.00 ~ 0.07	0.01 ~ 0.08	0.00 ~ 0.02				
平均	25.29	0.06	67.72	0.03	0.01	0.02	0.04	0.01	7.12	0.44	100.74	本文
前苏联	25.0	/	67.5	/	/	/	/	/	7.5(H_2O)		100.0	[1]

注:1) JXA-800R型电子探针,采用法国氧化物定量分析标样;分析条件:加速电压20kV,束流 2×10^{-9} A(2nA)。

分析者:中国地质科学院矿产资源研究所电子探针组陈克维。

2) H_2O^+ 和 H_2O^- 由中国地质科学院岩矿测试技术研究所戴朝玉分析。

2.3 X射线粉末衍射分析

本研究异极矿(LH96-5)的X射线粉末衍射分析(表2)表明,其粉末衍射数据与卡片号5-0555^[2]同名矿物的基本相同,属斜方晶系,空间群 $C_{2v}^{20}-Imm2$,分子数 $Z=2$ 。其较强谱线为:3.275(61),3.094(90),2.556(36),2.395(54)。经角标校正和最小二乘法精化后,求得 $a=0.8380(4)$ nm, $b=1.0718(7)$ nm, $c=0.5125(6)$ nm。

2.4 红外光谱分析

本研究异极矿的红外光谱分析(图1)表明:(1)吸收带 3597 cm^{-1} 为羟基的伸缩振动, 3470 和 1634 cm^{-1} 为水的伸缩和弯曲振动。(2)吸收带 1086.934 和 864 cm^{-1} 为硅-氧四面体Si-O键的伸缩振动。(3)吸收带 678.604 、 561 和 449 cm^{-1} 主要是Zn-O键振动和硅-氧四面体的弯曲振动。这证实了异极矿为含水的锌硅酸盐矿物。

2.5 差热和失重分析

本研究异极矿的差热和失重分析结果(图2)表明:(1)差热分析曲线上有 434.608 和 $710\text{ }^\circ\text{C}$ 三个吸热效应;在 583 和 $886\text{ }^\circ\text{C}$ 有两个放热效应。第一个吸热谷应为结晶水开始失去,第二个吸热谷应为结晶水完全失去,第三个吸热谷代表失去羟基。第一个放热峰说明异极矿发生相转变,其产物可能为 $\gamma\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$ ^[3],第二个放热峰应为 $\gamma\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$ 转变为 $\alpha\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$ ^[3]所致。(2)失重分析曲线表明,在 $167\text{ }^\circ\text{C}$ 时异极矿开始损失重量,在 $434\text{ }^\circ\text{C}$ 时其失重1.7%(相当于1.03mg)。在 $720\text{ }^\circ\text{C}$ 时失重6%(相当于3.65mg)。在 $758\text{ }^\circ\text{C}$ 时失重达最大值6.97%(相当于4.24mg),这些重量的损失主要是该矿物完全失去所含 H_2O^+ 和 H_2O^- 的结果。

表2 乐红铅锌矿床异极矿的X射线粉末衍射数据

Table 2 X-ray powder diffraction data of hemimorphite from the Lehong Pb-Zn deposit

LH96- 5			卡片号 5- 0555 ^[2]			LH96- 5			卡片号 5- 0555 ^[2]		
<i>hkl</i>	<i>d</i> /nm	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>hkl</i>	<i>d</i> /nm	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>hkl</i>	<i>d</i> /nm	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>hkl</i>	<i>d</i> /nm	<i>I</i> / <i>I</i> ₀
110	0.6563	24	110	0.660	86				312	0.1857	4
020	0.5331	23	020	0.536	55	042	0.1849	7	042	0.1851	7
011	0.4602	18	011	0.462	41	341	0.1806	23	341	0.1808	17
200	0.4175	28	200	0.418	38	060, 251	0.1783	21	060, 251	0.1786	16
			220	0.3296	73	431	0.1707	7	431	0.1702	6
130	0.3275	61	130	0.3288	75				350	0.1699	4
211	0.3094	90	211	0.3104	100				242	0.1693	4
031	0.2921	26	031	0.2929	40	013	0.1686	3	013	0.1686	3
			310	0.2698	10	332	0.1667	16	332	0.1668	10
040	0.2670	6	040	0.2679	7	161	0.1654	10	161	0.1654	6
002	0.2556	36	002	0.2559	51				440	0.1650	8
301	0.2445	29	301	0.2450	32				260	0.1644	4
231	0.2395	54	231	0.2400	54	402	0.1620	6	402	0.1620	3
022	0.2306	2	022	0.2309	3	123, 501	0.1591	7	123, 501	0.1590	3
141	0.2278	2	141	0.2284	2	213	0.1563	11	213	0.1563	8
321	0.2225	14	321	0.2229	11	033	0.1539	6	033	0.1540	6
330	0.2195	25	330	0.2198	19	521	0.1525	6	521	0.1526	4
202	0.2182	20	202	0.2183	16	530	0.1516	30	530	0.1516	14
400	0.2091	9	400	0.2092	10						
			150	0.2077	1						
222	0.2016	150	222	0.2020	13						
051	0.1973	2	051	0.1977	2						
						<i>a</i> = 0.08380(4) nm			<i>a</i> = 0.8370 nm		
						<i>b</i> = 1.0718(7) nm			<i>b</i> = 1.0719 nm		
						<i>c</i> = 0.5125(6) nm			<i>c</i> = 0.5120 nm		

实验条件: Philips PW-1730 X射线衍射仪; 用硅粉作内标, 校正角标范围为 20- 65° (2θ), 狭缝发散 1, 接收 0.16, 防散射 1, 扫描速度 2°/min, 步宽 0.02°。CuKα, λ= 0.154056 nm, 40kV, 40mA。

分析者: 中国地质科学院矿产资源研究所 X光实验室张桂兰、王立本。

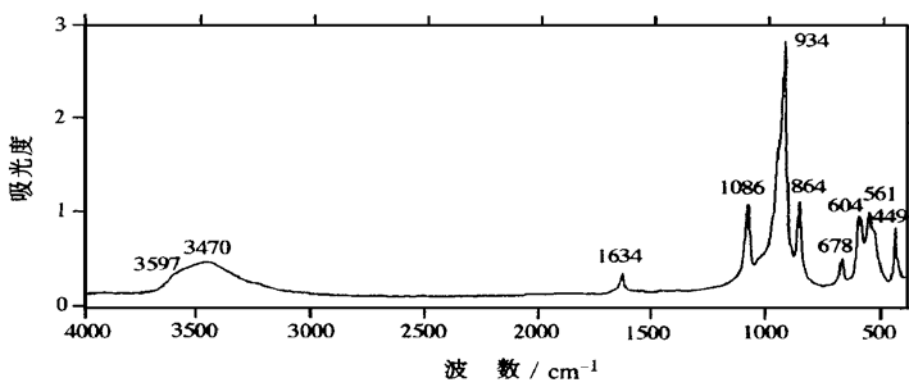


图1 乐红铅锌矿床异极矿的红外光谱图

Fig. 1 Infrared spectrum of hemimorphite from the Lehong Pb-Zn deposit

分析者: 中国地质科学院矿产资源研究所郭立鹤

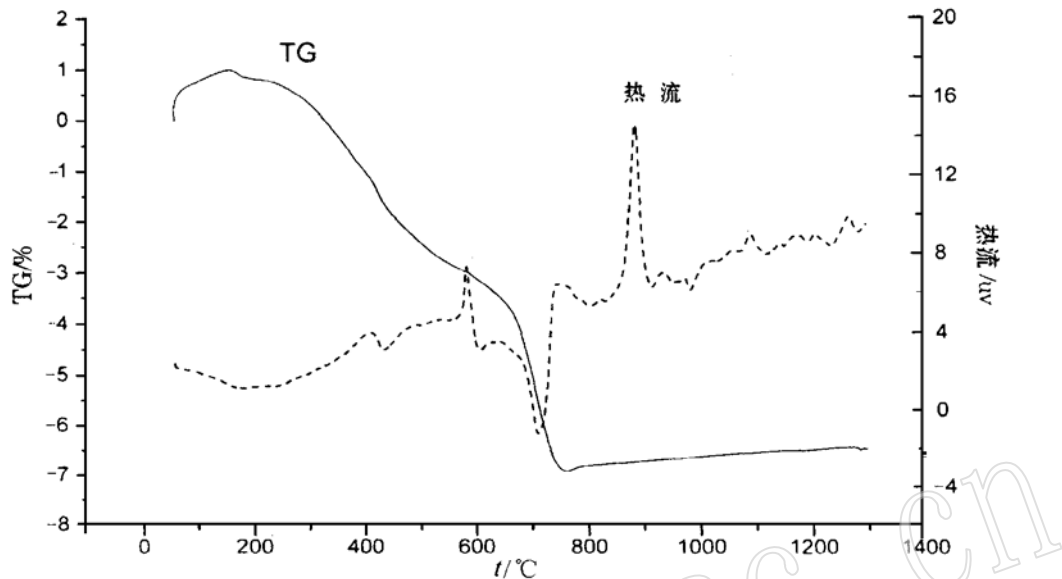


图 2 乐红铅锌矿床异极矿的失重及差热分析曲线

Fig. 2 Thermal gravimetric and differential thermal curves of hemimorphite from the Lehong Pb/Zn deposit

实验条件: 仪器 SETARAM-TGA92, 温度 50~1300 °C, 升温速度为 10 °C/min, 灵敏度为 DTA ±1μV。

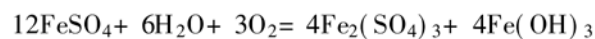
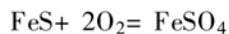
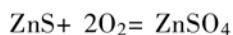
TG: 8.92 mg。样重: 60.8 mg。

分析者: 清华大学热分析室 张青

3 形成条件探讨及其意义

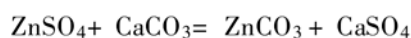
现有实验资料表明, 硫化物的氧化速度从闪锌矿 → 磁黄铁矿 → 黄铜矿 → 黄铁矿 → 方铅矿是依次递减的^[4], 这与本矿床氧化矿石中除偶见残留的方铅矿小团块外, 其余原生硫化物均已荡然无存的实际情况相吻合。在氧化-淋滤作用条件下, 富铁闪锌矿、贫铁闪锌矿、黄铁矿等往往发生化学变化, 生成硫酸盐。

富铁闪锌矿实质上主要是 ZnS 和 FeS 的固溶体。在氧化条件下, 富铁闪锌矿比贫铁闪锌矿更易于氧化。富铁闪锌矿的氧化变化可用以下反应来表述:



褐铁矿

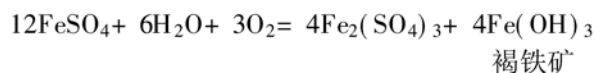
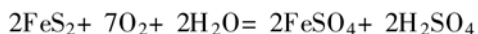
当含 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 的水遇到碳酸盐岩时, 发生化学反应生成褐铁矿: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{CaCO}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{Fe}(\text{OH})_3$ (褐铁矿) + $3\text{CaSO}_4 + 3\text{CO}_2$, 而大部分 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 消耗后, 主要含 ZnSO_4 的水与碳酸盐反应, 可生成菱锌矿, 如



菱锌矿

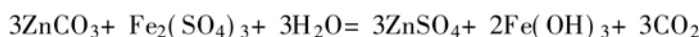
随着氧化-淋滤作用继续进行, 矿石中的富铁闪锌矿和水中的 ZnSO_4 也随之减少, 这

样黄铁矿氧化产生的 H_2SO_4 、 FeSO_4 和 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 则起主要作用, 并生成褐铁矿, 如:



同时, $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}_3$

在这种情况下, 先形成的菱铁矿可与 H_2SO_4 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 或 H_2CO_3 反应, 生成硫酸盐或重碳酸盐。如



有关铅锌矿床氧化带中异极矿的形成机制目前尚无统一的看法。基于氧化-淋滤带往往含有二氧化硅凝胶体, 可认为, 在氧化带进一步发育过程中, 在先形成的菱铁矿变为 $\text{Zn}(\text{HCO}_3)_2$ 和 ZnSO_4 的情况下, $\text{Zn}(\text{HCO}_3)_2$ 或 ZnSO_4 可与二氧化硅凝胶体相结合形成异极矿。这可认为是本矿床氧化矿石中主要次生锌矿物为异极矿, 并和褐铁矿等一起构成氧化矿石的主要矿物组合的原因, 同时可说明长期发育的氧化-淋滤作用导致菱铁矿相对稀少, 而异极矿广为发育的实际地质情况。

滇东北地区铅锌矿床的氧化带中, 异极矿或菱铁矿的发育程度取决于氧化-淋滤作用的强度。氧化-淋滤带内异极矿和(或)菱铁矿的普遍存在, 使得其不仅可被开采利用, 而且对寻找原生铅锌矿床(体)具有重要的指示意义。

笔者在此对帮助完成异极矿的化学成分、X射线粉末衍射、红外光谱和差热、失重分析的同志表示谢意。

参 考 文 献

- 1 Бетехгин А. Г. курс Минера ллии. Москва, 1956, 401.
- 2 Mineral Powder Diffraction File. JCPDS, 5_0555, 1980, 408.
- 3 Faust G T. Thermal analysis and X-ray studies of sauconite and of some zinc minerals of the same paragenetic association. Am. Mineral. 1951, 36: 795~ 822.
- 4 斯米尔诺夫 С. С. 硫化物矿床氧化带. 陈良, 等译. 北京: 地质出版社, 1956, 32.

Mineralogical Character of Hemimorphite from the Oxidized Zone of the Lehong Pb₂Zn Deposit in Yunnan Province and Its Significance

Huang Dianhao

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

Key words: hemimorphite; mineralogical character; formation condition and its significance; Lehong

Abstract

Hemimorphite has been found in the oxidized zone of the Lehong Pb₂Zn deposit, Yunnan Province. It occurs as veinlet-like or fine-grained botryoidal aggregates in fissures of cave walls within the oxidized ores. The mineral was studied by such means as physical and optical examination, chemical analysis, X-ray powder diffraction, IR spectral analysis, TG and DTA. Microscopic studies give the following optical data: $N_g = 1.637$, $N_m = 1.618$, $N_p = 1.615$, (+) 2V with optic angle of 45° . Chemical analyses show that the formula of this mineral is $Zn_{3.98}(Si_{2.01}Al_{0.01})_{2.02}O_7(OH)_{2.03} \cdot 0.88H_2O$, and X-ray powder diffraction data indicate that its unit cell parameters are $a = 0.8380(4)$ nm, $b = 1.0718(7)$ nm, $c = 0.5125(6)$ nm.

The mineral assemblage of the oxidized ore mainly includes limonite, goethite, hemimorphite, zinkspath and secondary carbonate. Studies show that most former zinkspaths were altered into zinc bicarbonate [$Zn(HCO_3)_2$] and zinc sulfate ($ZnSO_4$) under the strong acid oxidizing-leaching condition, whereas $ZnSO_4$ and $Zn(HCO_3)_2$ were combined with the silica gel in the oxidized zone to form hemimorphite. Therefore, it is considered that the development of hemimorphite depends on strong oxidizing-leaching process in the Pb₂Zn deposit, that is to say, the stronger the process, the more favorable the formation of hemimorphite. Hemimorphite is not only the main economic secondary zinc mineral but also an important indicator for the prospecting of primary Pb₂Zn deposits.