

# 在广西德保发现的墨绿砷铜石 和羟砷铜石

赖来仁 李艺

(中国有色金属工业总公司矿产地质研究院)

**主题词:** 墨绿砷铜石; 羟砷铜石; 表生矿物; 广西

**提 要:** 墨绿砷铜石和羟砷铜石为砷酸盐矿物, 于1984年发现于广西省德保砂卡岩型铜—锡矿床氧化带中, 在我国尚属首次发现。笔者对其进行了物理性质、化学成分的研究, 并进行了X射线粉晶分析、红外光谱分析以及差热分析, 其结果是化学成分与X光粉晶数据与国外已知数据基本一致, 补充了这两种矿物的红外光谱数据和差热分析数据, 从而提高了这两种矿物的研究程度。通过研究, 发现这两种矿物化学成分相近, 但结构晶系相异, 二者常密切共生。文章最后还探讨了这两种矿物的成因。

墨绿砷铜石 (Cornwallite) 和羟砷铜石 (Cornubite) 最早分别于1847年和1959年发现于英国的康瓦尔矿区<sup>(1,2)</sup>, 在我国尚未见有这两种矿物的公开报导。1984年笔者在广西德保矿区发现了这两种矿物, 并进行了矿物学研究。

## 一、产状及其共生矿物

广西德保砂卡岩型铜—锡矿床地表铁帽带比较发育, 并且, 在铁帽带发育有多种砷酸盐矿物。墨绿砷铜石和羟砷铜石即产在铁帽矿石的表面或裂隙面及空洞中, 常呈放射状、板状、葡萄状、肾状等形态产出, 羟砷铜石尤常见呈比较完好的葡萄状产出。

墨绿砷铜石和羟砷铜石常常共生在一起, 与之共生的矿物还常见有橄榄铜矿和光线石等, 伴生矿物有针铁矿、孔雀石、硅孔雀石和蓝铜矿等。

## 二、物理性质及光学性质

### 1. 墨绿砷铜石 (Cornwallite)

墨绿砷铜石常呈纤维放射状集合体, 也见有板状晶集合体呈葡萄状、针柱状集合体呈车轮状、翠绿色、蓝绿色, 玻璃光泽至珍珠光泽, 透明, 条痕灰绿色。硬度  $H=4$ , 实测显微比重  $D=4.43$ , 计算比重  $D_x=4.393$ 。易溶于稀盐酸。

在透射光显微镜下呈浅绿色, 多色性弱, 纤维状晶呈扇形排列, 高正突起, 糙面明显, 平行消光或近于平行消光, 常见波状消光。负延性, 二轴晶负光性, 光轴角  $2V=60^\circ-70^\circ$  (目估), 折射率为  $N_g=1.846$ ,  $N_m=1.843$ ,  $N_p=1.833 (\pm 0.002)$ 。

### 2. 羟砷铜石 (Cornubite)

羟砷铜石呈葡萄状、肾状的微晶集合体, 翠绿色、蓝绿色, 致密, 玻璃光泽, 断口呈贝

壳状，透明，硬度 $H=4$ ，实测显微比重 $D=4.51$ 。透光显微镜下呈浅绿色，多色性弱，纤维状晶集合体，高正突起，二轴晶负光性，目估光轴角为 $30^{\circ}$ — $40^{\circ}$ ，折射率为 $1.75$ — $1.85$ （油浸法目估），用格拉斯顿公式计算的平均折射率为 $1.798$ 。

### 三、化学成分

墨绿砷铜石的化学成分系用微化法定性发现含 Cu 和 As，然后用湿法化学分析测定其化学成分，结果如表 1。该化学成分与 L. G. Berry (1951) 的分析结果<sup>[1]</sup>基本一致。因矿物中的  $H_2O$  不是晶格中的固定成员，各地所产同一矿物可以有不同的含  $H_2O$  量，一般胶体或葡萄状微晶质者含  $H_2O$  较高。

表 1. 墨绿砷铜石的化学分析结果  
Table 1. Chemical analyses of cornwallite

成分	CuO	As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	FeO	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	Σ
Wt. %	60.96	30.53	0.13	0.68	0.50	0.15	6.98	99.93

分析者：余敬芳

根据化学成分，计算出墨绿砷铜石的化学式为： $(Cu_{4.936} Fe_{0.013} Al_{0.017}) [(AsO_4)_{1.711} (SiO_4)_{0.073} (PO_4)_{0.045}] (OH)_4 \cdot \frac{1}{2} H_2O$ ，理想化学式为： $Cu_5(AsO_4)_2(OH)_4 \cdot H_2O$ 。

羟砷铜石的化学成分采用电子探针分析测定，共分析了 4 个颗粒，其成分变化不大，结果见表 2。因矿物量少未做  $H_2O$  的分析，今按 G. F. Claringbull 等人的资料<sup>[2]</sup>，取  $H_2O=5.43$ ，进行该矿物化学式的计算，其化学式为： $(Cu_{5.28}, Fe_{0.019}) [(AsO_4)_{1.85}, (SiO_4)_{0.015}] (OH)_{4.07}$ ，近于理想的化学式为： $Cu_5(AsO_4)_2(OH)_4$ 。

表 2. 羟砷铜石的电子探针分析结果  
Table 2. Electron microprobe analyses of cornubite

成分 Wt. % 序号	CuO	As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	FeO	SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	Σ
1	60.92	30.62	0.13		未测	
2	63.25	31.46	0.27		未测	
3	62.47	30.49			未测	
4	62.54	33.58		0.13	未测	
平均	62.29	31.54	0.20	0.13	5.43*	99.59

\* 据 G. F. Claringbull 的理论成分数据

分析者：王凤阁 郑巧荣

### 四、X射线粉晶分析

墨绿砷铜石：该矿物因未分离出好的单晶，故单晶衍射分析有困难。粉晶 X 射线分析结果与 JCPDS12-287 基本一致（见表 3）。粉晶数据用最小二乘法计算了晶胞参数，也与

表 3. 墨绿砷铜石的粉晶衍射数据  
Table 3. X-ray powder data of cornwalite

墨绿砷铜石(德保)			JCPDS12-287		墨绿砷铜石(德保)			JCPDS12-287	
I	d	hkl	I	d	I	d	hkl	I	d
		200	40	8.76	2	1.616			
1	5.52	110	55	6.47	3	1.587			
3	4.77	210	70	4.82	1	1.555			
7	4.56	001	80	4.60	3	1.532			
		400	10	4.25	0.5	1.509			
		$\bar{2}01$ 310	20	4.11	0.5	1.491			
		N 杂	10	3.91	3	1.461			
10	3.52	111	90	3.53	2	1.430			
		$\bar{2}11$	20	3.35	2	1.404			
8	3.21	$\bar{4}01$	100	3.22	2	1.373			
5	3.12	$\bar{3}11$	90	3.10	0.5	1.346			
5	3.02	311	80	3.02	1	1.307			
		510	20	2.974	0.5	1.285			
1	2.89	600	50	2.890	2	1.249			
		$\bar{4}11$	10	2.817	1	1.230			
5	2.74	411	60	2.740	2	1.215			
0.5	2.60	320 610	40	2.590	2	1.207			
0.5	2.55	$\bar{5}11$	50	2.539	0.5	1.188			
4	2.49	511	80	2.478	1	1.166			
6	2.43	601	90	2.414	2	1.154			
2	2.36	221	60	2.350	1	1.139			
6	2.30	$\bar{6}11$	70	2.292	1	1.127			
1	2.23	520	50	2.223	2	1.114			
2	2.18	800	60	2.177	1	1.094			
1	2.12				2	1.085			
1	2.07				2	1.074			
0.5	2.02				2	1.064			
0.5	1.954				2	1.052			
3	1.888				2	1.036			
2	1.842				1	1.030			
1	1.792				4	1.024			
4	1.773				1	1.013			
2	1.734				1	1.006			
2	1.688				2	0.999			
7	1.651				2	0.991			

实验条件: 照相法,  $D = 57.3\text{mm}$ ,  $\text{FeK}\alpha$ ,  $35\text{kV}$ ,  $15\text{mA}$ , 未滤波

L.G.Berry 的结果<sup>[1]</sup>基本一致,  $a = 17.547\text{\AA}$ ,  $b = 5.914\text{\AA}$ ,  $c = 4.666\text{\AA}$ ,  $\beta = 91.6^\circ$ ,  $Z = 2$ , 单斜晶系, 空间群为  $P2_1/a$ 。

羟砷铜石: 其粉晶 X 射线分析结果与 JCPDS 12-288 卡基本一致, 列表对比如表 4 所示。由于未找到好的单晶, 其晶体结构未能查清, G.F.Claringbull 等人<sup>[2]</sup> (1959) 也只根

表 4. 羟砷铜石的粉晶衍射数据  
Table 4. X-ray powder data of cornubite

羟砷铜石(德保)				JCPDS 12-228					
I	d	I	d	I	d	I	d	I	d
20	5.355	20	1.953	60	5.35	40	2.240	10	1.492
10	4.924	10	1.918	10	5.22	20	2.180	50	1.467
100	4.711	10	1.875	10	4.88	40	2.143	10	1.457
30	4.585	10	1.827	100	4.72	60	2.090	20B	1.442
10	4.291	10	1.796	10	4.53	50	2.071	20	1.408
5	3.91	30	1.746	40	4.31	10B	2.027	10	1.392
30	3.587	5	1.662	20	3.93	40	1.973	60	1.373
70	3.492	10	1.645	60	3.59	60	1.957	10	1.353
10	3.326	10	1.605	80	3.49	40	1.919	40	1.340
30	3.101	10	1.598	10	3.42	10	1.899		
10	2.928	20	1.593	60	3.33	10	1.853		
20	2.871	30	1.571	60	3.10	40	1.829		
80	2.683	30	1.519	60	2.932	40	1.797		
40	2.557	20	1.490	70	2.868	60	1.747		
10	2.526	10	1.464	90	2.688	20	1.720		
40	2.483	10	1.447	20	2.616	10	1.696		
30	2.408	5	1.400	100	2.562	40B	1.662		
20	2.357	20	1.374	10	2.523	10	1.630		
50	2.300	10	1.344	100	2.489	10	1.608		
10	2.238	10	1.340	40	2.443	50	1.593		
10	2.133	10	1.333	40	2.390	70	1.575		
20	2.090	10	1.304	50	2.358	10	1.544		
10	2.076	10	1.214	70	2.303	70	1.524		
10	1.989	10	1.152	20	2.265	60	1.515		

实验条件: 衍射仪, 35kV, 15mA, CuK $\alpha$

据该矿物的纤维集合体照相确定  $d_{100} = 5.35 \text{ \AA}$ ,  $d_{010} = 4.27 \text{ \AA}$ ,  $\gamma^* = 88^\circ$ ,  $V = 228 \text{ \AA}^3$ , 并初步定为三斜晶系。

## 五、红外吸收光谱与差热分析

**墨绿砷铜石:** 该矿物的红外吸收光谱(图1)是用KBr压片在Perkin—Elmer580—B型仪器上记录的(后同)。从图1可看出在波数3415、3355( $\text{cm}^{-1}$ )处有 $\text{H}_2\text{O}$ 和OH的伸缩振动吸收带; 1645 $\text{cm}^{-1}$ 处有 $\text{H}_2\text{O}$ 的弯曲振动吸收带; 在波数885、858、835、785( $\text{cm}^{-1}$ )处有 $\text{AsO}_4$ 的 $\nu_3$ 振动吸收带; 在472、452( $\text{cm}^{-1}$ )处有 $\text{AsO}_4$ 的 $\nu_4$ 振动吸收带; 另外, 还有1030、1015、980、550、517、362( $\text{cm}^{-1}$ )等振动吸收带。

用10毫克墨绿砷铜石样品做了微量差热分析(图2)。从图2看出, 在540 $^\circ\text{C}$ 处有OH释放的吸热反应, 在940 $^\circ\text{C}$ 、975 $^\circ\text{C}$ 处有紧邻的双峰吸热反应, 这是由 $\text{AsO}_4$ 分解和相变引起的, 是砷酸盐矿物的特征。

**羟砷铜石:** 从该矿物的红外吸收光谱图(图3)看出, 在波数3260 $\text{cm}^{-1}$ 处有OH的伸

缩振动吸收带；在  $792\text{cm}^{-1}$  处有  $\text{AsO}_4$  的  $\nu_3$  吸收带，在  $455\text{cm}^{-1}$  处有  $\text{AsO}_4$  的  $\nu_4$  吸收带；在  $1645\text{cm}^{-1}$  (?) 处也有一弱的  $\text{H}_2\text{O}$  的弯曲振动吸收带；另外，还有  $282\text{cm}^{-1}$  处的吸收带。该矿物的红外光谱与其它砷酸盐矿物有明显的差别。

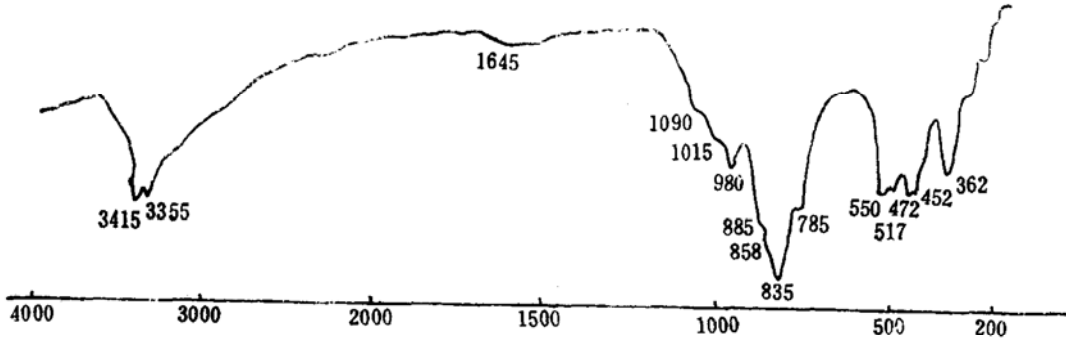


图 1 墨绿砷铜石的红外吸收光谱

Fig. 1 Infrared absorption spectrum of cornwallite

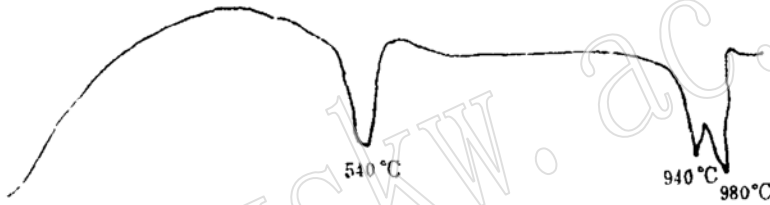


图 2 墨绿砷铜石的差热曲线

Fig. 2 Differential thermal curve of cornwallite

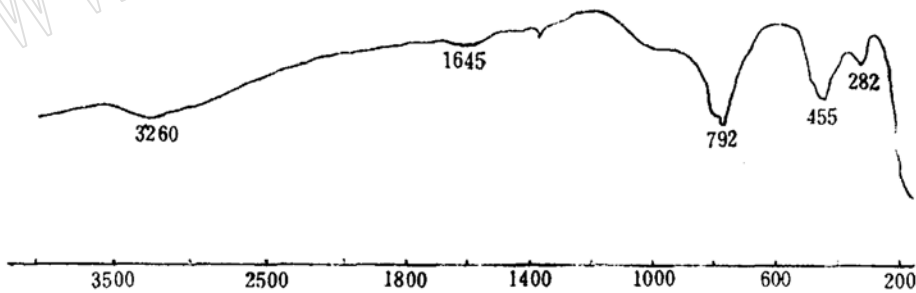


图 3 羟砷铜石的红外吸收光谱

Fig. 3 Infrared absorption spectrum of cornubite

## 六、讨 论

上述两种矿物在我国尚属首次发现，它们常常密切共生。羟砷铜石和墨绿砷铜石化学成分相近，但结构晶系相异，因此，羟砷铜石是墨绿砷铜石的同质异象矿物。它们常见于硫化矿床的氧化带中，是在高温多雨的亚热带气候条件和酸性淋滤作用下形成的次生矿物。这类矿物的发育与原生矿石中的毒砂含量和黄铜矿含量有密切关系，也与氧化带铁帽的发育程度有关。广西德保矿区原生矿床属铜—锡砂卡岩型矿床，黄铜矿和毒砂含量高。该矿床上部氧化

带铁帽较为发育。在上部矿体氧化过程中,活动性较强的铜往往呈溶液状态,并与由毒砂分解形成的砷酸根离子结合形成砷酸铜盐类矿物沉淀下来。在该氧化带除出现大量的砷酸铜矿物外,还出现有砷酸铜、硫酸铜、碳酸铜、硅酸铜的复合盐类矿物。此外,还有少量 Fe、Pb、Ba 的砷酸盐矿物,种类极其繁多而复杂。这些矿物多数具有胶体结晶的特征,常产在铁帽矿石的表面或裂隙面和晶洞中,形成皮膜状、放射状、葡萄状、肾状、球粒状、玫瑰花状集合体。墨绿砷铜石和羟砷铜石的发现填补了我国矿物学砷酸盐类矿物族的空白,同时,也可揭示硫化物矿床氧化带矿石中砷、铜的赋存状态,为解决氧化铜矿石中的铜、砷分离提供有用的参考资料。此外,通过对氧化带次生矿物的研究,也可提供一定的深部找矿标志。

该项研究工作曾得到施倪承、任磊夫、蒋寄云、刘鸾玲、何双梅、何政才等同志的热情帮助,特在此一并向他们致谢。

### 参 考 文 献

- [1] The American Mineralogist, 1951, vol. 36, 488—490.  
 [2] Mineralogical Magazine, March 1959, vol. 32, no. 244, 1—5.

## Cornwallite and Cornubite Discovered in Debao, Guangxi

Lai Lairen, Li Yi

(Research Institute of Geology for Mineral Resources, CNNC)

**Key words:** Cornwallite; cornubite; hypergene mineral; Guangxi

### Abstract

Cornwallite and cornubite were found in oxidized zone of the Debao skarn type Cu-Sn ore deposit in Guangxi. The former is jade green and bluish green in color and radial-fibrous, platy and botryoidal in form. The wet chemical analysis shows its composition to be CuO 60.96, As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 30.53, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.13, SiO<sub>2</sub> 0.68, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.50, FeO 0.15, H<sub>2</sub>O<sup>+</sup> 6.98, totally 99.93 (in percentage), with the ideal chemical formula being [Cu<sub>5</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O]. The X-ray powder data agree with JCPDS 12—287, and the strong diffraction lines are 4.77(210)(3), 4.56(001)(7), 3.52(111)(10), 3.21( $\bar{4}$ 01)(8), 3.12( $\bar{3}$ 11)(5), 3.02(311)(5), 2.74(411)(5), 2.49(511)(4), 2.43(601)(6), 2.30( $\bar{6}$ 11)(6), 1.888(3), 1.773(4), 1.651(7), 1.532(3). Calculated cell dimensions  $a = 17.547 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.914 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.666 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 91.6^\circ$ ,  $Z = 2$ ; monoclinic, space group  $P2_1/a$ ,  $H = 4$ ,  $D(\text{mean}) = 4.43$ . Refractive indices:  $N_g = 1.846$ ,  $N_m = 1.843$ ,  $N_p = 1.833 (\pm 0.002)$ . Biaxial negative,  $2V = 60^\circ - 70^\circ$ .

The cornubite is green or greyish green in color and botryoidal in form. The electron microprobe analyses of four grains are CuO 62.29%, As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 31.54%,

FeO 0.20% and SiO<sub>2</sub> 0.13% (H<sub>2</sub>O<sup>+</sup> undetermined), suggesting an ideal chemical formula of [Cu<sub>8</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>4</sub>]. The X-ray powder data are basically consistent with JCPDS 12-228. The strong diffraction lines are 5.355(20), 4.711(100), 4.585(30), 3.587(30), 3.492(70), 3.101(30), 2.683(80), 2.557(40), 2.483(40), 2.300(50), 1.746(30), 1.571(30), 1.519(30), 1.374(20). H=4. D(mean)=4.51. Biaxial negative, 2V=30°-40° (eye estimation). Refractive indices n=1.75-1.85± (n=1.798 as calculated by Graston formula).

www.yskw.ac.cn