

# 墨绿砷铜石与假孔雀石的中间端 员组份矿物——砷假孔雀石的发现

## The Discovery of Arsenopseudomalachitean Intermediate Member of Cornwallite Pseudomalachite Isomorphic Series

赖来仁  
Lai Lairen

郑巧荣  
Zheng Qiaorong

施妮承  
Shi Nicheng

(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)  
(Research Institute of Geology for Mineral (China University of  
Resources CNNC, Guilin, 541004) Geosciences, Beijing, 100083)

**摘要** 砷假孔雀石是墨绿砷铜石与假孔雀石的中间端员组份矿物,首先发现于中国广西德保矿区硫化铜矿床铁帽带,该物的发现使不同族的墨绿砷铜石和假孔雀石联成一类质同象系列。该物的化学成份为 CuO 63.32%、As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 22.20%、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 8.93%、SO<sub>3</sub> 0.56%、H<sub>2</sub>O 5.53%。晶体呈翠绿色粒状,斜方柱状,透明,硬度 H=4,实测比重 4.59,χ 射线衍射特征强线为 4.83 (59) 4.59 (91) 3.96 (45) 3.21 (95) 3.11 (100) 3.02 (93) 2.89 (60) 2.49 (61) 2.47 (97) 2.415 (96) 1.878 (44) 1.793 (44) 1.764 (45),晶胞参数 a<sub>0</sub>=16.95 (5) Å、b<sub>0</sub>=5.84 (1) Å、c<sub>0</sub>=4.60 (2) Å、β=93°.00 (7),Z=2。单斜晶系,空间阵 P2<sub>1/a</sub>。

**关键词** 砷假孔雀石 砷酸盐矿物 矿物学特征 广西

**Abstract** Arsenopseudomalachite was found with other secondary copper arsenate minerals in shuangwall hill, Debao mine, Guangxi China. Its chemical composition was CuO 63.32%, As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 22.20%, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 8.93%, SO<sub>3</sub> 0.56% (by EPMA), H<sub>2</sub>O 5.53% (by thermal gravimetric analysis), giving a chemical formular of Cu<sub>5.00</sub>[(As<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>1.21</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>0.79</sub>]<sub>2.00</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>0.04</sub>(OH)<sub>3.85</sub>. Its crystals were short prism, emeral green in color, Transparent, D(mean)=4.59, D(calc)=4.61, H=4. Average refractive index was 1.885, the stronger lines in X-ray diffraction pattern were: 5.51(37) (110), 4.83(59)(210), 4.59(91)(001), 3.96(45)(201), 3.54(88)(111), 3.33(50)(211), 3.21(95)(401), 3.11(100)(311), 3.02(93)(401), 2.98(55)(311), 2.89(60)(120), 2.74(64) (220), 2.59(50)(320), 2.53(54)(511), 2.49(61)(601), 2.47(97)(021), 2.415(96)(700), 2.346(58)(221), 2.283(58)(321), 2.223(44)(321), 2.169(46)(611), 2.117(43)(800), 1.878(44)(801), 1.794(44)(031), 1.770(41)(430), 1.764(45)(231), 1.756(43)(721), 1.689(42)(530), 1.637(45)(431), 1.631(41)(422), 1.606(39)(802), 1.581(38)(920), 1.579(43)(821), 1.549(38)(812), 1.517(38)(730), 1.453(37)(232), 1.441(40)(1111), 1.440(39)(240), 1.433(37)(830), 1.422(37)(332), 1.393(36)(041), 1.386(34)(141), 1.346(35)(341), 1.337(38)(632), 1.331(35)(441), calculated unit cell parameters: a<sub>0</sub> = 16.95(5) Å, b<sub>0</sub> = 5.84(1) Å, c<sub>0</sub> = 4.60(2) Å, β = 93°.00(7), and Z = 2, monoclinic system, space group: P2<sub>1/a</sub>.

The infrared spectra showed absorption bands at 3427, 3350, 1810 (cm<sup>-1</sup>) of (OH)<sup>-</sup>; at 1082, 1027, 992, 611, 525 (cm<sup>-1</sup>) of (PO<sub>4</sub>)<sup>3-</sup>; at 831, 800, 770, 447 (cm<sup>-1</sup>) of (As<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sup>3-</sup>, Thermal analysis showed endothermic peak at 560°C lost 5.53% of weight.

**Key words** Arsenopseudomalachite, Hydrated Arsenate Mineral, Mineralogic Characteristics, Guangxi

1994-09-07 收稿, 1994-11-07 修回稿。

砷假孔雀石于1993年2月发现于中国广西德保铜矿床的双瓦山。其化学成分介于墨绿砷铜石  $[Cu_5(A_3O_4)_2(OH)_4]$  与假孔雀石  $[Cu_5(PO_4)_2(OH)_4]$  之间,即取两者各约1/2的  $(A_3O_4)^{3-}$  和  $(PO_4)^{3-}$ ,其比值接近1:1。砷假孔雀石的发现将原属不同族的两矿物墨绿砷铜石与假孔雀石联成一类质同象系列,而砷假孔雀石属中间端员矿物。

### 1 地质产状

德保铜矿是沉积变质型(砂卡岩型)矿床,全矿区共分8个矿段,其中ⅡⅣⅥⅧ4个矿段为主要矿段,原生矿石主要由黄铜矿、毒砂、黄铁矿、磁铁矿、石榴子石、透辉石、绿帘石等组成,在Ⅱ、Ⅳ矿段矿床氧化带较为发育,铁帽中发现有丰富的砷酸盐矿物及其它铜的表生矿物。其中光线石、橄欖铜矿、羟砷铜石、墨绿砷铜石、乳砷铅铜石、绿砷钡铁石、砷铜矾等8种砷酸盐矿物均为国内首次发现的矿物,另还有砷铅矿、砷铜铅矿、砷铅铁矾、臭葱石等,此次又在Ⅳ矿段新发现砷假孔雀石。与这些砷酸盐矿物伴生的有孔雀石、硅孔雀石、水胆矾、胆矾、白铅矿、水针铁矿、针铁矿、黄钾铁矾等。

砷假孔雀石与硅孔雀石、孔雀石共生,一起产在褐铁矿的空洞中。硅孔雀石呈凝胶状被膜覆在葡萄状的褐铁矿表面,而砷假孔雀石则呈粒状或被膜状覆在硅孔雀石表面,有时还见有毛发状的孔雀石生长在砷假孔雀石的表面。砷假孔雀石颜色呈翠绿色并且比墨绿砷铜石的颜色更为鲜艳,因此其外貌特征易与墨绿砷铜石相区别。

### 2 物理性质

砷假孔雀石呈翠绿色、粒状、假斜方柱状,粒度0.03~0.1mm,玻璃光泽、透明,未见解理,断口

表1 砷假孔雀石的化学成份((W,%)

Table 1 Chemical composition of Arsenopseudomalachite

成份 Composition	颗粒 Particulate					平均值 Average value
	1	2	3	4	5	
CuO	63.37	63.15	63.26	62.83	63.99	63.32
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21.61	20.96	22.69	22.31	23.45	22.20
(P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	9.20	9.83	8.93	9.19	7.49	8.93
SO <sub>3</sub>	0.89	0.72	0.28	0.53	0.47	0.56
H <sub>2</sub> O						5.53

注: H<sub>2</sub>O 为热重分析结果, 其余均为电子探针分析值

呈贝壳状或参差状, 条痕灰绿色。硬度 H=4, 实测比重 4.59, 计算的比重 D<sub>r</sub>=4.61。透光显微镜下多色性不明显, 浅黄绿色, 平行消光或斜消光, 最大消光角 20°, 负延性, 二轴晶负光性, 用格拉斯顿公式计算的折光率为 n=1.896。

### 3 化学成份

用电子探针分析其化学成份, 加速电压为 15 kV, 样品电流(在 ZrO<sub>2</sub> 上)是 10 nA。以《电子探针矿物标样》作为标准样品, 其中 CuO、As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 用光线石标样, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 用磷钇矿标样, SO<sub>3</sub> 用重晶石标样, 测得的特征 X 射线强度比用 B-A 法校正成浓度值。5 个颗粒的化学成份 (W,%) 见表 1。

表2 砷假孔雀石粉晶 X 射线数据表

Table 2 X-powder diffraction data for Arsenopseudomalachite

dobs	dcalc	hkl	I/Io	dobs	dcalc	hkl	I/Io
5.51	5.52	110	37	1.878	1.877	801	44
4.83	4.81	210	59	1.793	1.794	031	44
4.59	4.59	001	91	1.773	1.770	430	41
4.44	4.36	101	42D	1.764	1.764	231	45
3.96	3.93	201	45	1.756	1.756	721	43
3.54	3.56	111	88	1.682	1.689	530	42
3.33	3.33	211	50	1.638	1.637	431	45
3.21	3.21	401	95	1.630	1.631	422	41
3.11	3.11	311	100	1.607	1.606	802	39
3.02	3.02	401	93	1.590	1.581	920	38
2.98	2.98	311	55	1.577	1.579	821	43
2.89	2.88	120	60	1.548	1.549	812	38
2.74	2.76	220	64	1.517	1.517	730	38
2.59	2.60	320	50	1.453	1.453	232	37
2.53	2.53	511	54	1.446	1.441	1111	40
2.49	2.47	601	61	1.440	1.440	240	39
2.47	2.47	021	97	1.433	1.433	830	37
2.415	2.417	700	96	1.423	1.422	332	37
2.346	2.346	221	58	1.392	1.393	041	36
2.283	2.288	321	58	1.386	1.386	141	34
2.223	2.232	321	44	1.347	1.346	341	35
2.169	2.171	611	46	1.338	1.337	632	38
2.117	2.115	800	43	1.331	1.331	441	35

用最小二乘法计算的晶胞参数为: a<sub>0</sub>=16.59(5) Å b<sub>0</sub>=5.84(1) Å c<sub>0</sub>=4.60(2) Å β=93°.00(7) V=454.72(5) Å<sup>3</sup> SG P<sub>21</sub>/a Z=2

平均化学成分为 CuO 63.32%、As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 22.20%、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 8.93%、SO<sub>3</sub> 0.56%、H<sub>2</sub>O 5.53%、总量 100.54%。计算其分子式为 Cu<sub>5</sub> [(AsO<sub>4</sub>)<sub>1.21</sub>, (PO<sub>4</sub>)<sub>0.79</sub>]<sub>2.00</sub> (SO<sub>4</sub>)<sub>0.04</sub> (OH)<sub>3.85</sub> M=631.78, 理想分子式为 Cu<sub>5</sub> [(AsO<sub>4</sub>, PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (OH)<sub>4</sub>。

#### 4 X射线晶体分析

因该矿物结晶较细, 未获得单晶衍射结果, 粉晶

X射线衍射数据见表 2, 它与墨绿砷铜石相似。试用墨绿砷铜石 [Cu<sub>5</sub> (As<sub>5</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (OH)<sub>4</sub>] 的粉晶面网指标对砷假孔雀石的粉晶数据进行指标化, 然后求出晶胞参数, 结果所有衍射面网均能指标化。从所获得的晶胞参数和粉晶衍射数据可看出, 砷假孔雀石与墨绿砷铜石有一定的差别 (见表 3), 尤其是 d 值小于 1.877 Å 的衍射线差别明显, 晶胞参数 a<sub>0</sub> 值差别也较大。

表 3 砷假孔雀石、墨绿砷铜石、假孔雀石 X射线粉晶衍射数据表

Table 3 X-ray powder diffraction data for Arsenopseudomalachite Cornwallite and Pseudomalachite

砷假孔雀石 Arsenopseudomalachite			墨绿砷铜石 Cornwallite			假孔雀石 Pseudomalachite			砷假孔雀石 Arsenopseudomalachite			墨绿砷铜石 Cornwallite			假孔雀石 Pseudomalachite		
d	hkl	I	d	hkl	I	d	hkl	I	d	hkl	I	d	hkl	I	d	hkl	I
			8.76	200	40	8.51	200	<10				2.001	402	10	1.993	810.111	10
5.51	110	37	5.47	110	55										1.961	521	10
4.83	210	59	4.82	210	70	4.78	210	10							1.945		<10
4.59	001	91	4.60	001	80B	4.49	001	100							1.906		<10
			4.35	400	10				1.878	801	44	1.880	230	50	1.855		30
3.96	201	45	4.11	201.310	20							1.831	910.330	50	1.816		10
			3.91	201	10				1.794	031	44	1.798	122	45	1.791		10
3.54	111	88	3.53	111	90	3.46	111.410	50	1.770	430	41	1.772	131	60			
3.33	211	50	3.36	211	20	3.34	111	<10	1.764	231	45				1.756		40
3.21	401	95	3.22	401	100	3.26	211	<10	1.756	721	43	1.753	222	20			
3.11	311	100				3.11	401	40				1.729	721	50	1.730		50
3.02	401	93	3.02	311	80	3.05	401	30				1.700	322	10	1.703		10
						3.02	311	<10	1.689	530	42	1.683		40	1.692		10
2.98	311	55	2.974	510	20	2.98	311	40	1.637	431	45	1.646		60			
2.89	120	60	2.89	600	50	2.867	020	10	1.631	422	41				1.624		20
			2.817	411	10				1.606	802	39	1.612		40			
2.74	220	64	2.740	220.411	60	2.724	411.220	30				1.598		10	1.595		30
						2.700	411	10	1.581	920	38						
2.59	320	50	2.590	320.610	40	2.561	320.610	20	1.579	821	43	1.580		50	1.575		10
2.53	511	54	2.539	511	50	2.468	511	30	1.549	812	38	1.555		50	1.560		40
2.49	601	61							1.517	730	38	1.523		50B	1.527		30
2.47	021	97	2.478	601.511	80	2.443	511	60	1.453	232	37	1.506		20	1.505		20
2.415	700	96	2.414	121.601	90	2.418	601.021	60	1.446	1111	40	1.490		20D	1.492		10
2.346	221	58	2.350	221	60	2.386	601.121	70	1.440	240	39	1.437		40	1.464		20
2.283	321	58	2.292	002.611	70	2.324	221	50	1.423	332	37	1.425		50	1.433		30
2.223	321	44	2.223	520	50	2.234	321.611	40	1.392	041	36	1.407		40	1.417		20
2.169	611	46	2.177	800	60	2.196	520	10	1.386	141	34	1.398		40	1.395		30
			2.141	012	10	2.129	421	10	1.347	341	35	1.369		50	1.384		10
2.117	800	43	2.112	112	40	2.094	421	20	1.338	632	38	1.346		60	1.366		10
			2064	402.212	20	2.018	620.711	10	1.331	441	35	1.333		40	1.347		20

## 5 红外吸收光谱与差热分析

红外吸收光谱显示 3427、3350( $\text{cm}^{-1}$ )处有 OH 的伸缩振动吸收带,1810( $\text{cm}^{-1}$ )处有  $\text{OH}^-$  的弯曲振动吸收带,1082、1027、992( $\text{cm}^{-1}$ )处有  $(\text{PO}_4)^{3-}$   $\nu_3$  振动吸收带,831、800、770( $\text{cm}^{-1}$ )处有  $\text{AsO}_4^{3-}$   $\nu_3$  吸收带,611.525( $\text{cm}^{-1}$ )处有  $\text{PO}_4^{3-}$   $\nu_4$  吸收带,447( $\text{cm}^{-1}$ )处有  $(\text{AsO}_4)^{3-}$   $\nu_4$  吸收带(见图 1)。

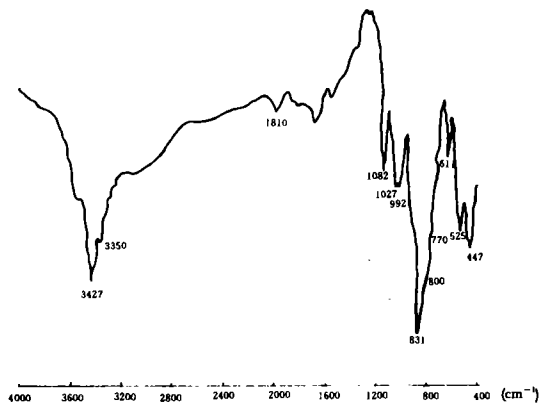


图 1 砷假孔雀石红外吸收光谱

Fig. 1 IR absorption spectra of Arsenopseudomalachite

差热分析结果显示 560 $^{\circ}\text{C}$ 处有  $\text{OH}^-$  释放的吸热谷,950 $^{\circ}\text{C}$ 和 980 $^{\circ}\text{C}$ 处各有一吸热谷是许多砷酸铜矿物共有的特征,热重分析结果显示 650 $^{\circ}\text{C}$ 左右失重

5.53%(见图 2)。

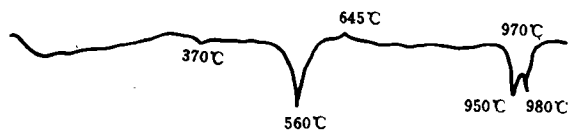


图 2 砷假孔雀石差热分析曲线

Fig. 2 DTA curves for Arsenopseudomalachite

## 6 讨论

墨绿砷铜石  $[\text{Cu}_5(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_4]$  与假孔雀石  $[\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4]$ , 除阴离子不同外, 化学分子式相近, 晶胞参数也相近。墨绿砷铜石为单斜晶系,  $a_0 = 17.61 \text{ \AA}$ 、 $b_0 = 5.81 \text{ \AA}$ 、 $c_0 = 4.60 \text{ \AA}$ 、 $\beta = 92^{\circ}15'$ , 空间阵为  $\text{P}2_{1/c}$ 。假孔雀石为单斜晶系,  $a_0 = 17.08 \text{ \AA}$ 、 $b_0 = 5.75 \text{ \AA}$ 、 $c_0 = 4.47 \text{ \AA}$ 、 $\beta = 91^{\circ}07'$ , 空间阵  $\text{P}2_{1/a}$ 。过去没有把它们当作类质同象系列联系起来。砷假孔雀石的发现, 把这两种矿物联系起来, 墨绿砷铜石、砷假孔雀石、假孔雀石成了类质同象系列, 砷假孔雀石的晶胞参数  $a_0 = 16.95 \text{ \AA}$ 、 $b_0 = 5.84 \text{ \AA}$ 、 $c_0 = 4.60 \text{ \AA}$ 、 $\beta = 93^{\circ}$ , 其  $a_0$  值与假孔雀石相近, 而  $b_0$ 、 $c_0$  与墨绿砷铜石相似。从矿物分子式看  $\text{AsO}_4^{3-}$  与  $\text{PO}_4^{3-}$  的比值接近 1:1, 是属该类质同象系列的中间成分的矿物。

(责任编辑:梁积全、唐铃弟、何启彬)

(上接第 29 页 Continue from page 29)

### 参考文献

- 1 Spiro T. G(Ed), Molybdenum Enzymes. New York Wiley, 1985:411~441.
- 2 Cramer S P, Wahl R, Rajagopalm K V. Molybdenum sites of sulfite oxidase and xanthine dehydrogenase a comparison by EXAFS. J Am Chem. Soc. 1981. 103:7721.
- 3 康北笙等. 邻巯基苯酚过度金属配合物研究和  $(\text{Et N})[\text{Mn}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{SSC}_6\text{H}_4\text{O})]$  的晶体结构. 中国科学(B 辑), 1991, 1: 18.
- 4 Filowitz M et al.  $^{17}\text{O}$  Nuclear magnetic resonance spectroscopy of polyoxometalate. Sensitivity and Resolution. Inorg. chem. 1979, 18:93.
- 5 程应离, 王修建等. 二邻巯基苯酚-苯甲酰肼合钼(IV)酸

双三乙基铵三元固态配合物的合成及谱学特性. 高等学校化学学报, 1992, 10:1197.

- 6 Grace J. Chen J et al. Synthetic utility molybdenum-diaiene adducts preparation reactions and spectral properties of oxo-free and  $(^{18}\text{O})$  oxo-molybdenum complexes. Inorg. chem. 1985, 24:2327.
- 7 王修建等. 混合价多核钼邻巯基苯酚配合物的合成及表征. 广西师范大学学报, 1994, 2:43.
- 8 Joel L M et al. Complexes of the early transition metals with o-mercaptophenol and 1, 2-dihydroxybenzene. Canad. J chem. 1975, 53:572.
- 9 Julia A C, Edgar W H. et al. Oxomolybdenum (IV, V, VI) complexes: Structure reactivities and criteria of detection of binuclear (u-oxo) molybdenum (V) products in oxygen atom transfer. Inorg. chem. 1989, 28:2082.

(责任编辑:莫鼎新、唐铃弟、何启彬)