

## 斜方氯砷铅矿在我国的首次发现

李万茂 陈国英

(兰州大学地质系, 兰州)

**关键词:** 斜方晶系; 氯砷铅矿; 青海

**摘要:** 本文的斜方氯砷铅矿呈粗叶片状或粒状集合体产出。颜色绿黄到淡黄; 解理面玻璃光泽, 断口面油脂光泽; 粉末淡黄白色; 半透明。 $Hv = 95.6 \text{ kg/mm}^2$ , 摩氏硬度 3.2。近于完全的(011)解理。比重7.1417 (比重瓶法), 7.36 (计算值)。二轴晶、负光性; 光轴角 $2V = 35 - 40^\circ$ ; 双折射率低。化学分析结果:  $\text{PbO} 80.21, \text{CaO} 0.05, \text{MgO} 0.007, (\text{Fe}, \text{Mn})\text{O} 0.601, \text{ZnO} 0.01, \text{As}_2\text{O}_3 12.28, \text{Sb}_2\text{O}_3 0.048, \text{P}_2\text{O}_5 0.039, \text{Cl} 8.05$ , 总和99.45。计算的化学式为  $(\text{Pb}_{6.52} \text{Fe}^{2+}_{0.14} \text{Ca}_{0.01})_{6.07} \text{As}_{2.03} \text{O}_{7.03} \text{Cl}_{2.91}$ 。晶胞参数  $a = 10.7986 \text{ \AA}, b = 10.7663 \text{ \AA}, c = 25.5601 \text{ \AA}; Z = 8$ 。粉末衍射最强线为3.65(7), 3.19(5), 2.845(10), 2.699(7), 2.06(5), 1.641(4), 1.585(5)。红外光谱图包括388—805和700—842  $\text{cm}^{-1}$  两个主要吸收带和255—323  $\text{cm}^{-1}$  一个次要吸收带。

斜方氯砷铅矿(Heliophyllite)是一种极少见的砷酸盐矿物, 最早由 Flink 发现<sup>[1]</sup>。后来, Sillén, Melander, 又在瑞典哈斯蒂格矿山(Harstigen Mine)找到了此种矿物<sup>[2]</sup>。1967年, 英国牛津大学地质矿物学系对哈斯蒂格矿山的斜方氯砷铅矿, 进行了X射线粉晶分析; 测定了晶胞参数<sup>[3]</sup>。

1982年, 笔者在我国青海省锡铁山铅锌矿也发现了该矿物, 这在国内是首次。因此, 对它进行全面的矿物学研究, 不仅为祖国矿物学增添了新的内容, 而且对我矿也具有一定的实际意义。

## 一、地质产状与共生矿物

斜方氯砷铅矿产于锡铁山铅锌矿的氧化带中。矿床所在地区位于青海省柴达木盆地东北缘, 产于上奥陶统(Q) 滩间山群变质岩中。含矿围岩主要为大理岩与绿片岩。矿体形态为层状及似层状; 矿石具块状或条带状构造; 主要矿石矿物为方铅矿、闪锌矿、黄铁矿、白铁矿等。由于矿床所在地区属内陆沙漠性气候, 终年干旱少雨, 气候极端干燥, 加之地形条件特殊, 使得该矿床氧化带极其发育, 次生矿物种类繁多, 大量的是各种硫酸盐矿物。我们所发现的斜方氯砷铅矿, 仅产于该矿床西矿区主要由锰和铁的氧化物及碳酸盐组成的锰铁帽中。斜方氯砷铅矿分布在锰铁帽的局部地段, 呈粗粒块状集合体或不规则状产出。共生矿物除锰和铁的氧化物外, 还有砷铅矿、白铅矿、方解石等; 但与砷铅矿和白铅矿关系尤为密切, 常分布于一种浅褐色球状砷铅矿或晶体粗大而形态完好的方解石晶体之间, 白铅矿又围绕斜方氯砷铅矿或沿其裂隙生长。斜方氯砷铅矿、砷铅矿和白铅矿在成因上有密切的关系。

## 二、物理性质及化学组成

斜方氟砷铅矿多呈结晶粗大的叶状或粒状集合体，肉眼未见完整晶形，但在薄片中间偶而可见其自形晶切面(照片1)。颜色浅绿黄到浅黄色。半透明。条痕浅黄白色。解理面玻璃光泽断口面油脂光泽。解理(011)完全，不平整断口。在国产HX-1型显微硬度计上，测定硬度为95.6kg/mm<sup>2</sup>，相当于摩氏硬度3.2。实测比重7.19(扭力天平)，7.1417(比重瓶)，计算的比重为7.36。显微镜下观察，浅黄白色，极高正突起，无多色性。折射率极高，但双折射率低，干涉色一级灰到黄白。二轴晶，负光性， $2V=35-40^\circ$ 。色散 $r < v$ 。在底切面上可见到成直角相交的叶片，形成镶嵌构造(照片2)。偶而还可见到近于四方形的底切面，此种切面上，可看到 $2V$ 极小，接近于一轴晶的干涉图。

斜方氟砷铅矿在硝酸中溶解，在冷盐酸中溶解极缓慢，但在热盐酸中可溶，在强碱中也溶解。

经光谱半定量分析，锡铁山所产的斜方氟砷铅矿，除主要元素铅外，尚含少量铁、锌、镁、钙等(表1)。化学全分析如表2，并与瑞典哈斯蒂格矿山的斜方氟砷铅矿及合成矿物作了对比<sup>[2]</sup>，可以看出，它们在化学组成上极相似，并接近其理论组成<sup>[4]</sup>。

表1 斜方氟砷铅矿光谱半定量分析结果

Table 1 Semi-quantitative spectral analyses of heliophyllite

1				2			
元素	含量(%)	元素	含量(%)	元素	含量(%)	元素	含量(%)
Pb	>1	Mn	0.005	Pb	50	As	18
Ba	<0.01	Al	<0.01	Sr	0.1	Sb	0.07
Sr	<0.01	Si	0.001	Ca	0.1		
Ca	0.05	As	>1	Fe	0.02		
Mg	0.04	Na	0.15	Zn	0.01		
Fe	<0.01	Ag	0.005	Cu	0.02		
Ni	0.001	Cr	<0.001	Ag	0.001		
Cu	0.006	Ti	<0.001	Ti	0.001		

1. 中国科学院地质研究所张利燕分析；2. 甘肃省地质局兰州中心实验室分析。

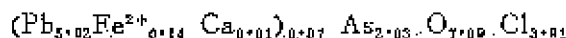
表2 斜方氟砷铅矿化学全分析结果及对比

Table 2 Bulk chemical analyses of heliophyllite

编号	化 学 成 分 (%)										总和
	PbO	CaO	MgO	(Fe, Mn)O	ZnO	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cl	-O=Cl <sub>2</sub>	
1	80.04					13.09			8.53	1.92	97.74
2	80.21	0.05	0.007	0.601	0.01	12.28	0.048	0.039	8.05	1.85	99.46
3	81.32					12.01			8.61	1.94	100.00
4	80.70			0.54		11.69			8.00	1.81	99.12
5	81.03	0.08		0.07		10.85	0.56		8.05	1.82	98.82
6	80.99	0.11		0.16		10.49	1.38		7.94	1.80	99.29

1. 青海省锡铁山矿的斜方氟砷铅矿，沈阳地质矿产研究所分析；2. 青海省锡铁山矿的斜方氟砷铅矿，甘肃省地质局兰州中心实验室分析；3.  $Pb_5As_2O_7Cl_4$ ；4. 瑞典Harstigen矿；5. 瑞典Harstigen矿(I型)；6. 瑞典Harstigen矿(II型)。

根据化学全分析结果,以11个(O,Cl)为基础(表3),计算的化学式如下:



正电价总和 $W_k = +18.23$ , 负电价总和 $W_n = -18.09$ , 正负电价平衡, 上列化学式最后可简化成 $\text{Pb}_6\text{As}_2\text{O}_7\text{Cl}_4$ 。

表3 斜方氯砷铅矿化学式计算结果

Table 3 The calculated chemical formula of heliophyllite

组 分	含量 (%)	分子数×1000	氧原子数	阳离子数	氧原子11时阳离子数
PbO	80.21	361.5877	361.5877	361.5877	59.9243
CaO	0.06	0.8916	0.8916	0.8916	0.0149
MgO	0.007	0.1736	0.1736	0.1736	0.0028
FeO	0.60	8.3507	8.3507	8.3507	0.1368
MnO	0.001	0.0141	0.0141	0.0141	0.0002
ZnO	0.01	0.1229	0.1229	0.1229	0.0020
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.28	62.0766	186.2298	124.1532	2.0341
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.048	0.1647	0.4940	0.3269	0.0081
P <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.039	0.0001	0.0003	0.0002	0.0009
Cl	8.05	227.0856	227.0856		3.9178
总 和	104.20		784.9004		
-O = Cl <sub>2</sub>	-1.85		113.6178		
结 果	99.36		671.2826		

### 三、矿物X射线及红外光谱分析

对斜方氯砷铅矿进行了X射线粉晶照相及衍射分析。对用德拜相机(直径114.6mm)所拍摄的粉末衍射图,测出 $d$ 值,目测估计强度(表4),在电子计算机上利用自编程序,计算出晶胞参数为: $a = 10.7936 \text{ \AA}$ ,  $b = 10.7663 \text{ \AA}$ ,  $c = 25.5601 \text{ \AA}$ ;  $V = 2970.266 \text{ \AA}^3$ 。按 $\text{Pb}_6\text{As}_2\text{O}_7\text{Cl}_4$ 来计算理论密度 $D$ ,因为晶胞体积 $V = 2970.266 \text{ \AA}^3$ ,  $M = 1646.85$ ,则

$$D = \frac{N \cdot M \times 1.66}{V}, \text{ 根据初步的结构分析,令 } N = 8, \text{ 则 } D = \frac{8 \times 1646.85 \times 1.66}{2970.266} = 7.3630,$$

同样,  $N = \frac{D \times V}{M \times 1.66} = \frac{21870.06}{2733.771} = 8$ 。以上数值同最新文献中的 $D_2 = 7.33$ 甚为符合<sup>[2]</sup>。

矿物的红外光谱分析,是用Perkin-Elmer 683型红外光谱仪,采取KBr压片法,所得曲线如图1。由图可以看出,388, 443, 470, 545, 605 $\text{cm}^{-1}$ 为砷酸根( $\text{AsO}_4$ )的 $\nu_1$ 弯曲振

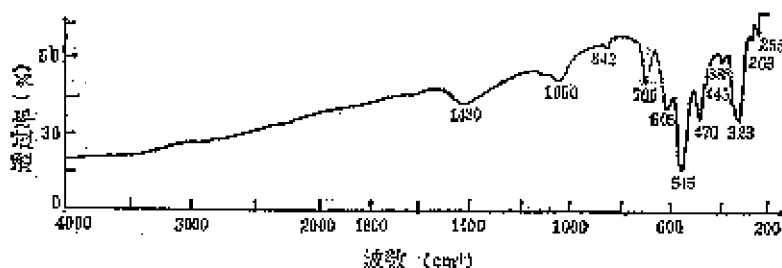


图1 斜方氯砷铅矿红外吸收光谱  
Fig. 1 Infrared absorption spectrum of heliophyllite

表 4 斜方氟砷铅矿的X射线粉晶分析结果  
Table 4 X-ray powder analyses of keliophyllite

青海锡铁山矿的斜方氟砷铅矿				青海锡铁山矿的斜方氟砷铅矿				瑞典, Harstigan矿的斜方氟砷铅矿				瑞典, Harstigan矿的斜方氟砷铅矿			
No.	<i>hkl</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	No.	<i>hkl</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	No.	<i>hkl</i>	<i>d</i>	<i>F</i>	No.	<i>hkl</i>	<i>d</i>	<i>I</i>
1	004	6.40	< 1	18	6011	1.520	1b	1	004	6.38	6	18	—	—	—
2	007,222	3.65	7	19	1317,178	1.425	2	2	007,222	3.66	35	19	0011	1.425	4b
3	125	3.19	5	20	654,800	1.375	1	3	125	3.19	20	20	1317,178	1.376	4
4	009,135	2.845	10	21	—	1.361	< 1	4	009,135	2.84	100	21	654,800	1.353	4
5	040	2.699	7	22	—	—	—	5	040	2.70	40	22	082,746	1.341	2
6	140	2.620	2	23	—	1.280	<< 1	6	140	2.62	46	23	—	1.250	2b
7	—	2.49	<< 1	24	—	1.270	<< 1	7	—	—	—	24	—	1.270	2b
8	—	—	—	25	—	1.249	3	8	050,340	2.16	4	25	—	1.249	10b
9	052,147	2.13	3	26	—	1.225	2	9	052,147	2.13	10	26	—	1.223	6b
10	048,230	2.06	5	27	—	1.210	2	10	048,230	2.06	25	27	—	1.210	6b
11	—	1.999	1	28	—	1.160	< 1	11	—	—	—	28	—	1.160	2b
12	440,254	1.915	4	29	—	1.145	<< 1	12	440,254	1.911	20	29	—	1.145	2b
13	—	1.850	1	30	—	1.130	2	13	—	—	—	30	—	1.132	2b
14	065,159	1.699	1	31	—	1.115	1	14	065,159	1.695	10	31	—	1.116	2b
15	165,2411	1.675	1	32	—	1.030	1	15	165,2411	1.674	12	32	—	1.032	2b
16	3213,264	1.641	4	33	—	0.964	2	16	3213,264	1.647	256	33	—	0.9648	2b
17	026	1.565	5	34	—	—	—	17	026	1.587	25	34	—	0.9172	2b

照相条件:  $\text{CuK}\alpha$  34kV

J.C.P.D.S. 卡片 20-471

24mA 相机: 114.6mm

动; 700, 842 $\text{cm}^{-1}$ 为砷酸根( $\text{AsO}_4$ )的 $\nu_2$ 伸缩振动; 255, 263, 323 $\text{cm}^{-1}$ 为 $\nu_2$ 弯曲振动。1050 $\text{cm}^{-1}$ 可能是( $\text{PO}_4$ )引起的弱吸收带<sup>[6]</sup>。1430 $\text{cm}^{-1}$ 的弱吸收带不详。从以上分析可知, 斜方氟砷铅矿的红外光谱与砷铅矿有明显的差别, 这显然是二者结构类型不同所致。

#### 四、结 语

斜方氟砷铅矿是一种极少见的砷酸盐矿物, 但在我国青海省锡铁山铅锌矿氧化带局部地段的锰铁帽中却形成了相当数量的矿物堆积。这显然与该处氧化带的地球化学特征有关。铅的硫化物, 在硫化矿床氧化过程中, 随着介质由酸性转变到中性—弱碱性以至碱性, 而顺序发生如下的转变: 方铅矿→铅矾→白铅矿→磷氯铅矿→钒铅矿(砷铅矿)。而且在氧化带发展过程中, 随着介质 pH 的增长, 前面的矿物可被溶解度较它为小、稳定性更高的后面的矿物所交代。而且由于岩石中砷的含量更高、更普遍, 所以砷铅矿作为铅的硫化物的氧化产物也较常见。在锡铁山铅锌矿氧化带的锰铁帽中, 就存在砷铅矿交代白铅矿, 并呈白铅矿假像出现的现象。斜方氟砷铅矿也正是在这一过程中形成的产物, 所以多分布于浅肉色球状砷铅矿间隙之中。

本文承蒙沈步明协助计算了晶胞参数, 王明刚及曹希雄完成了化学全分析, 李幼琴协助红外光谱分析, 孙淑荣参加了部分物性测试, 尤其是北京大学地质系崔文元副教授详细审阅了文稿, 并提出了宝贵的意见。特此一并致谢。

## 参 考 文 献

- [1] Strunz, H., *Mineralogische Tabellen*, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1977, s. 169.  
 [2] Palache, C. et al., *Dana's System of Mineralogy*, 7th ed., 1951, pp. 1037—1038.  
 [3] Joint Committee on Powder Diffraction Standards.  
*Powder Diffraction File Set 1—22*(ASTM—JCPDS).  
 [4] Hey, M. H., *Chemical Index of Minerals*, 2th ed., 1955, p. 287, p. 291.  
 [5] Farmer, V. C., *The Infrared Spectra of Minerals*, Mineral. Soc., London, 1973, p. 384.

## THE DISCOVERY OF HELIOPHYLLITE IN CHINA

Li Wanmao    Chen Guoying

(Lanzhou University, Lanzhou, Gansu)

**Key words:**    orthorhombic system; heliophyllite; Qinghai**Abstract**

The first occurrence of heliophyllite in China is reported in this paper. It occurs in the oxidation zone in a lead-zinc deposit at Xitiefshan, Qinghai Province. Associated minerals include mimetite, cerussite, calcite, etc. The mineral often occurs as coarsely foliated and granular aggregates. It is greenish yellow to yellowish with vitreous luster on cleavage planes or greasy luster on fracture surfaces. Translucent. Streak pale yellow white. Vickers hardness 95.6 kg/mm<sup>2</sup>. Cleavage [011] nearly perfect. Specific gravity 7.1417 (obs.), 7.36 (calc.). Biaxial(-) with low birefringence.  $2V$  35—40°. Chemical analysis gives PbO 80.21, CaO 0.05, MgO 0.007, (Fe, Mn)O 0.601, ZnO 0.01, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 12.28, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.048, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.037, Cl 8.05, total 99.45, corresponding to  $(\text{Pb}_{6.02} \text{Fe}_{0.14} \text{Ca}_{0.01})_{8.07} \text{As}_{2.03} \text{O}_{7.59} \text{Cl}_{3.01}$ . X-ray diffraction data are; unit cell parameters  $a=10.7936$ ,  $b=10.7663$ ,  $c=25.5601$ ;  $Z=8$ ; orthorhombic, strongest lines are 3.65(7), 3.19(5), 2.845(10), 2.699(7), 2.06(5), 1.641(4), 1.585(5). IR absorption curve includes two principal absorption zones at 388—605 cm<sup>-1</sup> and 700—842 cm<sup>-1</sup>, and one subordinate zone at 255—323 cm<sup>-1</sup>.