

湖南郴州铅磷灰石矿物光谱学特征

朱桂军, 王干珍, 彭君*, 田宗平, 侯治华

湖南省地质测试研究院, 湖南长沙 410007

摘要 近期,在湖南郴州市东南15 km 柿竹园铅锌矿区黏土层中发现宝石级铅磷灰石标本。因该矿物罕见,且与多种磷酸盐矿物的谱学特征类似,难以鉴别。本文采用常规测试方法结合红外光谱、拉曼光谱、能量色散X射线荧光光谱(EDXRF)和X射线粉末晶体衍射(XRD)分析技术,对该地区的4块铅磷灰石样品的微观结构、元素组成和光谱特征进行了综合测试和对比分析,并将其与鉴定特征类似的磷酸盐矿物进行了简单比较,以探讨该矿物的光谱鉴别特征。常规测试显示,该矿物为半透明黄绿~绿色六方柱微晶簇;晶面呈玻璃~油脂光泽;粒径0.1~0.8 mm,高0.1~1 mm;相对密度为4.487~5.331 g·cm⁻³;白色条痕;Mohs(莫氏)硬度为4。样品的红外指纹光谱主要由磷氧四面体分别位于~1 090~1 010和~589~546 cm⁻¹的伸缩和弯曲振动组成,与氟-铅磷灰石的特征指纹光谱一致。除PO₄³⁻特征谱带外,部分样品在804~797和843~852 cm⁻¹出现AsO₄³⁻和CO₃²⁻振动弱带,可能是结构中的部分PO₄³⁻被替代所致。拉曼光谱分析显示,样品具有铅磷灰石特有的磷酸根基团位于976/936 cm⁻¹的拉曼位移,402/426/558/586 cm⁻¹系列PO₄³⁻弯曲振动和170~214 cm⁻¹晶格振动带。此外,820~826 cm⁻¹谱带为(AsO₄)³⁻特征振动。EDXRF半定性分析显示,样品主要由Ca, Pb, P, 和Cl等元素组成,与铅磷灰石(Ca₂Pb₃(PO₄)₃Cl)的主要组成元素一致。XRD主要谱线的2θ角、d值和相对强度分别为10.603/22.351/28.261/31.047°, 8.336 5/3.974 4/3.155 3/2.878 2°, 59.1/36.4/30.0/100,分别对应100/110/210/211面网,与氟-铅磷灰石的衍射d值基本一致。综合样品的相对密度值、振动光谱和XRD数据等分析结果可知,实验样品属于铅磷灰石系列矿物中的氟-铅磷灰石。该工作对国内首次发现的氟-铅磷灰石的多种光谱特征进行了分析,为认识、准确鉴别该类矿物和进一步研究提供参考。

关键词 湖南郴州; 铅磷灰石; 光谱分析; 元素; 鉴定特征

中图分类号: P575 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)10-3017-07

引言

磷灰石超族矿物(具有磷灰石结构)种类繁多,广泛分布于沉积岩、火成岩和变质岩中,是动物牙齿、骨骼的主要成分,部分磷灰石矿物具有环境修复的功能。因此在矿物学、环境治理、生物医学和材料研究方面具有重要的理论和实际意义,受到学界的长期关注。其中铅磷灰石是磷灰石超族矿物砷钙铅矿族中罕见的成员。Kampf^[1]等2006年首次描述了智利卡皮塔娜铜-铅-银矿氧化带中发现的铅磷灰石, Ca₂Pb₃(PO₄)₃Cl, 5.92 g·cm⁻³。此后相继在俄罗斯、哈萨克斯坦、美国、苏格兰和澳大利亚等地发现该矿物,但国内一直未发现。氟-铅磷灰石被发现后(Kampf, Housley,

2008^[2]), 铅磷灰石被国际矿物学会(IMA)认定为系列矿物的名称。因此前磷灰石超族矿物命名不一, IMA于2010年重新制定、颁布了命名规则,依据该系列矿物晶体结构中阴离子的不同可分为铅磷灰石、氟-铅磷灰石、碳-铅磷灰石和羟基-铅磷灰石等。2020年Martin Ondrejka^[3]等报道了在斯洛伐克发现的碳-铅磷灰石和羟基-铅磷灰石(IMA未确认)。

2020年9月,湖南郴州柿竹园铅锌矿区发现一种磷灰石标本。初步的研究显示,标本并非常见的氟磷灰石,属于不久前发现的铅磷灰石系列矿物。此前研究报道的样品多为微型标本,具有重要的矿物学研究意义。本次在郴州发现的属宝石级铅磷灰石,部分为价值不菲的艳绿色标本,因此有必要探讨该矿物无损的光谱鉴别特征。此外,郴州铅磷灰石的矿物光谱学特征与其他产地的样品是否一致,其具体种属等

收稿日期: 2021-07-29, 修订日期: 2021-12-03

基金项目: 国家质量基础的共性技术研究与应用重点专项(2016YFF020110307)和中央引导地方科技发展专项(2018KT5001)资助

作者简介: 朱桂军, 1971年生, 湖南省地质测试研究院工程师 e-mail: bauhi@foxmail.com

* 通讯作者 e-mail: pengjun6539@126.com

有待进一步研究。本文在常规测试的基础上,采用红外光谱、拉曼光谱、能量色散 X 射线荧光光谱和 X 射线粉末晶体衍射分析技术,对该地区的 4 块铅磷灰石样品的微观结构、元素组成和光谱特征进行了综合测试和对比分析,对其具体种属进行鉴定,并将其与鉴定特征类似的磷酸盐矿物进行比较,以探讨该矿物的光谱鉴别特征。

1 地质概况

柿竹园铅锌矿位于湖南省郴州市苏仙区东南方,距市区约 15 km,地质区位上位于南岭成矿带中部的西山山脉与五盖山山脉间,处于华南褶皱系与扬子准地台间的过渡带,湘东南加里东褶皱与湘中印支褶皱带衔接处。区域地层中的钨、锡、铅和铋等成矿元素比地壳平均值高出几倍~几十倍。其中钨、铋、铅在不同年代地层中的丰度都偏高。独特的资源禀赋和强烈的岩浆运动,以及加里东、印支与燕山区

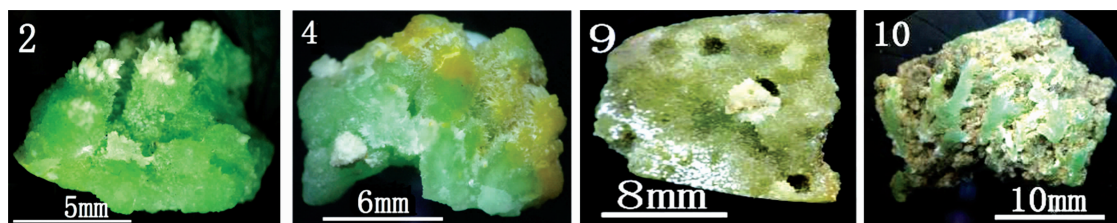


图 1 实验样品照片

Fig. 1 Picture of experimental samples

2.2 仪器及测试条件

使用 GI-M2S6E 型宝石显微镜(南京宝光)和 DM-2500P 型 LEICA 立体显微镜(德国徕卡公司),对取自 4 号样品的微晶体进行镜下观察,顶部光源。使用 ME204 型分析天平(瑞士梅特勒公司),采用静水称重法测量样品的相对密度值,取三次测量数据的平均值。

使用 NICOLET iS10 型红外光谱仪(美国 Thermo Fisher 公司),搭配漫反射附件,直接反射法测试样品抛光部位。选择 4 cm^{-1} 分辨率,扫描 16 次,采集 $1\ 200\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 范围光谱。

使用 G6Dual+(台湾联合分析有限公司)双光源便携式拉曼光谱仪进行拉曼光谱测试。连续调节激光功率 $0\sim 200\text{ mW}$, 2.2 cm^{-1} 分辨率,785 nm 光源。单次扫描 0.4 s,10 次平均,采集 $100\sim 1\ 200\text{ cm}^{-1}$ 范围光谱。

使用 EDX-7000 型(日本岛津)光谱仪,选择真空环境,基本参数法,对样品抛光面进行元素半定量分析。X 射线光斑面积约 1.3 mm^2 , SDD 检测器,管压 $0\sim 42\text{ keV}$,分析元素范围:钠(Na)-铀(U)。

使用 D8 型衍射仪(德国 Bruker 公司)进行物相分析。管压 40 kV,管流 20 mA, Cu 靶($K\alpha_1$, $\lambda=1.5406\text{ \AA}$)。选择步进扫描模式,步长 0.01° , $0.25\text{ s}\cdot\text{步}$,采集 $10^\circ\sim 65^\circ$ 数据。从 9 和 10 号样品取样研磨至 100 目以下,装盒测试。

域性造山运动,造就区内众多的金属矿床^[4]。产出铅磷灰石的坑洞位于铅锌矿上面,洞壁主要为疏松、含水的黏土矿物。标本以黄绿色晶簇为主,部分标本由底部的黄绿色向顶部的黄色~白色渐变,这反映了结晶过程中成矿溶液的变化趋势。标本晶洞发育,一般带有黄~黑色黏土围岩,晶簇与围岩呈同心层状构造。晶体微小,肉眼难辨,众多微晶体聚集成豆状、菠萝状或放射状、雪松状等。

2 实验部分

2.1 试样

位于湖南省矿物宝石市场的“矿晶馆”为本次实验提供样品,从 12 块样品中选择 4 块具有代表性的样品进行测试分析(图 1)。其中 2、10 号样品主体呈绿色,局部为白色;4 号样品呈绿色,局部为黄色;9 号样品灰绿色。因样品夹带有黏土围岩,原石称量后,用清水清洗,晾干后再次称量备用。

3 结果与讨论

3.1 常规测试

显微镜下,样品晶体呈二次生长的六方柱, $\{100\}$ 和 $\{001\}$ 面发育完整,部分晶体清晰可见二次套长的六方柱形态,内部先期形成的小晶柱被后期形成的六方晶柱包裹[图 2(a, b)],部分后期晶体未完全包裹前期晶体,晶柱端部露出六方台[图 2(c)]。宝石显微镜下,样品呈不规则晶簇生长形态。其中,4 号样表面清晰可见半浮生的六方柱晶簇。晶面呈玻璃光泽,部分晶体呈不规则放射状或交错生长。一般单晶直径 $\leq 0.1\text{ mm}$,高 $\leq 1\text{ mm}$ 。9 号样表面的晶体呈短柱状晶簇,粒径接近 1 mm;以绿黄色为主,局部见深~浅黄色或白色晶簇。图 2(c)为微黄色穿插生长的透明的六方柱晶簇;图 2(d)显示内部为蓝绿色晶簇,表面生长一层白色粉末状隐晶质。滴加 5% 稀盐酸时,白色部分剧烈冒泡,暗示该矿物形成于中性~碱性环境中。样品的抛光面呈金刚光泽;刻划实验显示硬度为 4(=萤石);折射率大于 1.78;365 nm 紫外光下,2 号样绿色部分显示弱绿色荧光;静水称重法测得样品的相对密度见表 1。比较试样的晶洞发育程度与相对密度值可知,晶洞发育的试样相对密度值低。其中 4 号样晶洞发育程度低,围岩基本被清理,相对密度值最高,10 号样晶洞最发育,数据最小,2 号样晶洞不及 9 号样发育,相对密度较大。由折射率、硬度和相对密度值可知,样品不是常见的氟磷灰石。

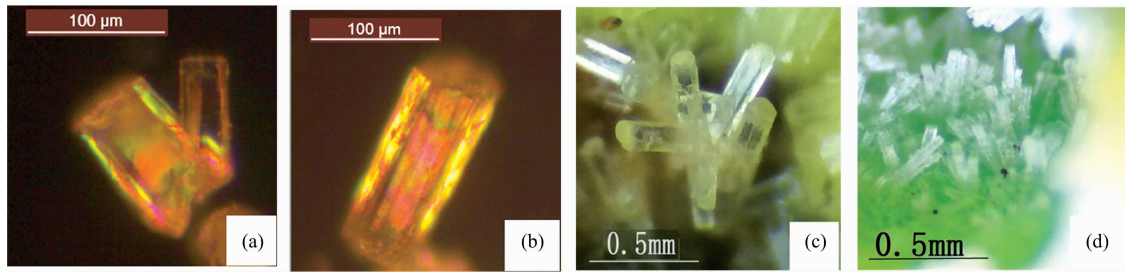


图 2 部分样品的显微照片
Fig. 2 Partial microview of samples

表 1 样品的相对密度
Table 1 Relative gravity of samples

编号	原石质量 /g	洗后质量 /g	水中质量 /g	相对密度 /($\text{g} \cdot \text{cm}^3$)
2	1.084	1.075	0.206	5.218
4	2.061	2.042	0.383	5.331
9	3.886	2.567	0.520	4.937
10	6.593	5.196	1.158	4.487

3.2 红外光谱测试

样品的红外光谱主要由位于 $1\ 100 \sim 900$ 和 $600 \sim 540$ cm^{-1} 间磷氧四面体中的磷氧键振动谱带组成。据 Anastasios Antonakos^[5]；Frost^[6] 等的研究， $1\ 090/1\ 010$ cm^{-1} 强峰是 $\nu_3(\text{PO}_4)^{3-}$ 非对称伸缩振动， 934 cm^{-1} 弱肩峰为 $\nu_1(\text{PO}_4)^{3-}$ 对称伸缩振动， $588/566/546$ cm^{-1} 属于 $\nu_4(\text{PO}_4)^{3-}$ 的 O—P—O 变形弯曲振动， $\nu_2(\text{PO}_4)^{3-}$ 主要谱带处于谱仪工作范围外的

低频区^[7]。此外，位于 $843 \sim 852$ cm^{-1} 可能为 CO_3^{2-} 振动弱带^[5]，位于 $804 \sim 797$ cm^{-1} 弱峰可能为 AsO_4^{3-} 对称伸缩振动^[6, 8-9]。位于 $852 \sim 797$ cm^{-1} 弱肩峰可能是样品晶格中部分 PO_4^{3-} 离子团被 CO_3^{2-} 和 AsO_4^{3-} 离子团替换所致。

经比对，样品的红外光谱明显不同于 Frost^[6] 等报道的铅磷灰石(美内华达州)光谱，其最强峰 $\nu_3(\text{PO}_4)^{3-}$ 非对称伸缩振动位于 $1\ 077$ cm^{-1} ，次强峰 $\nu_1(\text{PO}_4)^{3-}$ 对称伸缩振动位于 990 cm^{-1} ； $500 \sim 600$ cm^{-1} 之间也未见本文样品所具有的 $\nu_4(\text{PO}_4)^{3-}$ 弯曲振动系列谱带^[5]，说明二者为不同的铅磷灰石系列矿物。样品光谱与 Kampf 和 Housley^[10] 报道的氟-铅磷灰石(美加州) $\text{Ca}_2\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_3\text{F}$ 光谱基本匹配，二者的峰形、峰位和相对强度基本一致。略有不同的是加州样品缺失位于 ~ 566 cm^{-1} $\nu_4(\text{PO}_4)^{3-}$ 的 O—P—O 变形弯曲振动弱肩，推测是因为采用 Kbr 粉末压片法测试所致。

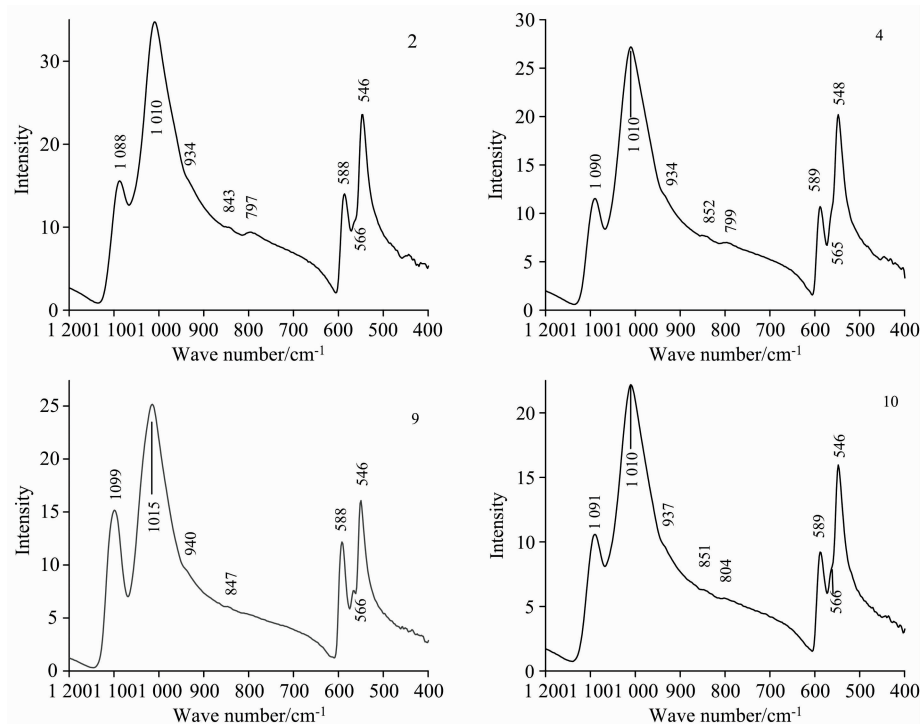


图 3 样品的红外光谱
Fig. 3 Infrared spectra of samples

3.3 拉曼光谱测试

样品的拉曼光谱主要显示铅磷灰石系列矿物特有的磷酸根基团特征频率。其中 $174/214\text{ cm}^{-1}$ 谱带归属于 Ca-PO_4 之间的晶格振动； $402/426\text{ cm}^{-1}$ 属于 $\nu_2(\text{PO}_4)^{3-}$ 弯曲振动， $558/586\text{ cm}^{-1}$ 是 $\nu_4(\text{PO}_4)^{3-}$ 面外弯曲振动， $820\sim 826\text{ cm}^{-1}$ 拉曼峰为 $\nu_1(\text{AsO}_4)^{3-}$ 对称伸缩振动， $936/976\text{ cm}^{-1}$ 强峰为 $\nu_1(\text{PO}_4)^{3-}$ 对称伸缩振动^[6]， $1\ 058\text{ cm}^{-1}$ 为 $\nu_3(\text{PO}_4)^{3-}$ 非对称伸缩振动和 $\nu_1(\text{CO}_3)^{2-}$ 对称伸缩振动， $1\ 090\text{ cm}^{-1}$ 可能为 $\nu_4(\text{PO}_4)^{3-}$ 或 $\nu_1(\text{CO}_3)^{2-}$ 变形振动^[5-6]。其中， 822 cm^{-1} 左右

拉曼峰暗示晶体结构中部分 P 被 As 替代。表 2 列出了样品与不同产地铅磷灰石的拉曼峰位。样品峰位与智利铅磷灰石、美国铅磷灰石和斯洛伐克碳-铅磷灰石的拉曼峰位基本一致。值得注意的是，加州样品缺失 AsO_4^{3-} 位于 $810\sim 830\text{ cm}^{-1}$ 间的振动模式，说明该样品可能不含 AsO_4^{3-} 离子团或低于检出限；斯洛伐克 b/d/e 号样品位于 971 cm^{-1} 处仅显示振动弱峰^[3]，可能受试样限制，测试方向//C 轴所致。此外，样品谱中未发现位于 $3\ 614\sim 3\ 624\text{ cm}^{-1}$ 羟基峰^[3]，因此可以排除羟-铅磷灰石的可能。

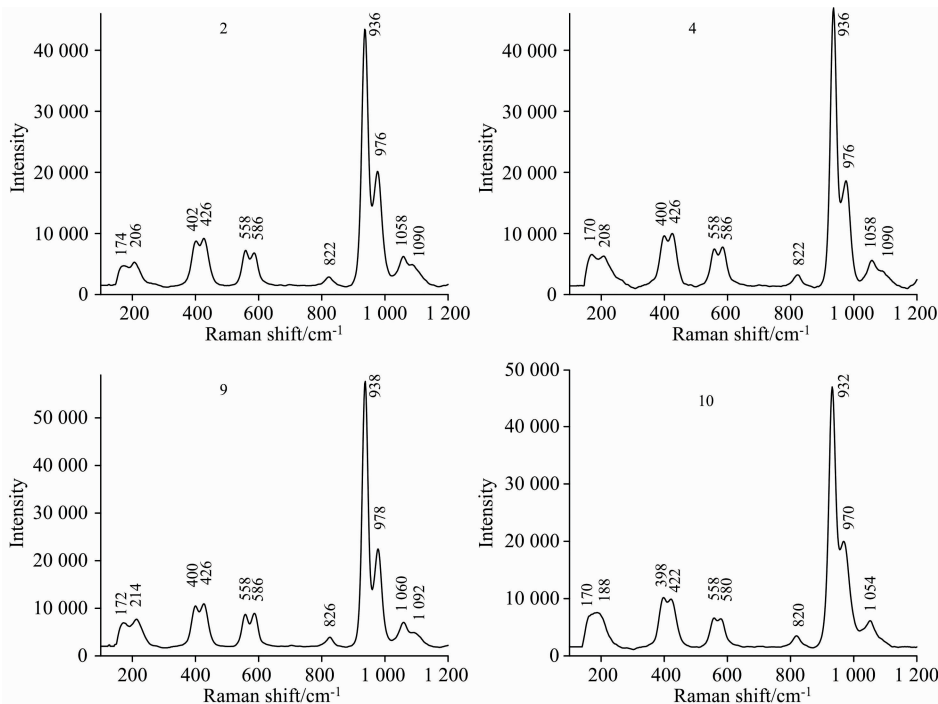


图 4 样品的拉曼光谱

Fig. 4 Raman spectra of samples

表 2 不同产地铅磷灰石的拉曼峰位

Table 2 Raman peak positions of phosphohedyphanes from different localities

RRUFF ID	产地	拉曼特征峰位/ cm^{-1}					
R060733	智利卡皮塔娜	-/-/-	398/430	555/593	831	929/972	1 069/-
R110037	美加州	-/-/198	397/428	556/588	-	928/966	1065/-
a	斯洛伐克	98/156/-	401/434	559/595	830	934/972	1 064/-
b	斯洛伐克	98/-/-	401/430	557/595	830	932/-	1 059/-
c	斯洛伐克	98/-/196	400/432	557/594	830	933/971	1 060/-
d	斯洛伐克	98/-/-	399/429	554/594	830	933/-	1 058/-
e	斯洛伐克	98/-/-	401/430	559/595	830	933/-	1 057/-
2	郴州	-/170/206	402/426	558/586	822	936/976	1 058/1 090
4	郴州	-/170/208	400/426	558/586	822	936/976	1 058/1 090
9	郴州	-/172/214	402/426	558/586	826	938/978	1 060/1 092
10	郴州	-/170/188	398/422	558/580	820	932/970	1 054/-

3.4 能量色散 X 射线荧光光谱分析

因 2 和 4 号样品含部分杂质矿物，选择较纯净的 9 和 10 号样品新鲜断面抛光，进行能量色散 X 射线荧光光谱分析。

结果显示，样品主要元素为 Ca, Pb, P 和 Cl，与铅磷灰石 $\text{Ca}_2\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ 的主要组成元素基本一致。还存在 Mg, Si 和 Re 等次要元素，以及微量的 Fe, Cu 和 Zn 等元素。

表 3 9 和 10 号样品的能量色散 X 射线荧光光谱分析结果 (Wt%)

Table 3 Results of EDXRF analysis of sample 9 and 10

编号	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	Cl	K ₂ O	CaO	Cr ₂ O ₃	MnO	Fe ₂ O ₃	NiO	CuO	ZnO	ReO ₂	PbO
9	1.018	—	1.142	23.73	1.354	0.047	26.91	0.016	0.032	0.097	0.016	0.081	0.525	1.174	43.27
10	1.153	0.452	2.329	21.72	1.355	0.068	25.18	—	0.083	0.361	—	0.130	0.472	1.042	44.92

3.5 X 射线粉晶衍射分析

铅磷灰石系列矿物为 P6₃/m 空间群的磷灰石型结构，其中 Ca 和 Pb 分别在两个不平衡大阳离子位点有序排列，Cl, F 或 OH 离子占据通道位置^[2]。因为 Cl 离子半径明显大于 F 和 OH 离子，所以当 Cl 离子占据通道时，与 Pb 形成 3.068 Å 键长，*d* 值增大；而 F 离子进入通道，与 Pb 形成 2.867 Å 键长，*d* 值减小^[10]。依据衍射 *d* 值，可以准确区分二者。

样品衍射谱线最强 6 个衍射峰的 2θ 角分别位于 10.603/21.269/22.351/25.270/28.261/31.047° 和 10.593/21.228/22.29/25.209/28.128/30.986°，对应 100/200/111/002/210/211 面网。9 和 10 号样品的衍射峰位、强度基本一致。其中 9 号样品衍射图案的峰形尖锐，表明其结晶度较好。经比对，样品衍射数据与 RRUFF 数据库中的铅磷灰石 (RRUFF ID R060733/R110037) 接近，但样品 *d* 值明显较小，与美国加州 Blue Bell Claims 的氟-铅磷灰石衍射数据基本吻

合^[10]，说明样品为铅磷灰石系列矿物中的氟-铅磷灰石。

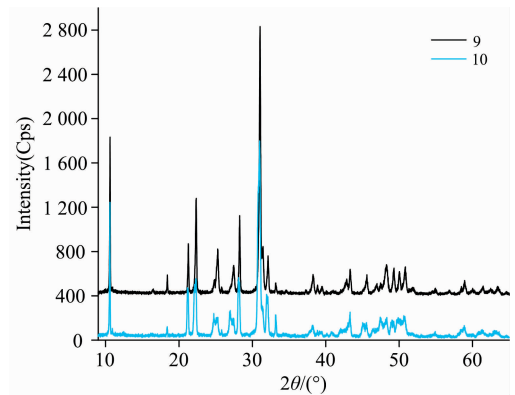


图 5 9 和 10 号样品的 X 射线粉晶衍射图谱

Fig. 5 Powder XRD patterns of samples 9 and 10

表 4 9 和 10 号样品的 X 射线粉晶衍射数据

Table 4 X-Ray powder diffraction data of sample 9 and 10

9 号样品						10 号样品					
<i>d</i> /Å	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>hkl</i>	<i>d</i> /Å	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>hkl</i>	<i>d</i> /Å	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>hkl</i>	<i>d</i> /Å	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>hkl</i>
8.336 5	59.1	100	2.782 8	15.1	300	8.344 5	69.2	100	2.794 9	22.4	300
4.174 0	19.6	200	2.350 4	8.2	122	4.200 0	26.3	200	2.352 8	7.4	122
3.974 4	36.4	111	2.086 7	10.1	400	3.985 2	30.6	111	2.087 2	14.1	400
3.521 5	17.7	002	1.987 7	8.1	222	3.524 3	11.3	002	1.990 3	8.8	222
3.248 5	11.5	102	1.883 7	11.8	213	3.243 8	10.8	102	1.884 8	9.9	213
3.155 3	30.0	210	1.847 1	10.6	321	3.169 9	31.4	210	1.847 8	9.4	321
2.878 2	100	211	1.821 6	9.3	140	2.883 7	100	211	1.827 2	11.3	140
2.842 7	18.6	112	1.796 3	10.2	402	2.862 6	19.8	112	1.797 6	11.9	402

3.6 与磷酸盐类似物对比分析

磷灰石族矿物以结构复杂而著名，一直是结晶学研究热点，不时有新矿物发现的报道。该族矿物结构中的 Ca 位点常被金属及稀土阳离子替换，通道及 P—O 四面体位置也可出现复杂的替代，使阴阳离子类质同像成分较多、变化大、矿物种类繁多，难鉴定。

在类似的磷酸盐矿物中，磷氯铅矿易与氟-铅磷灰石混

淆。Kampf^[1]等的分析显示，以往一些文献中报道的富钙磷氯铅矿实为铅磷灰石。因为磷氯铅矿 Pb₅(PO₄)₃Cl 结构中可混入或替入 Ca 和 As 等杂质元素，其元素特征与氟-铅磷灰石 Ca₂Pb₃(PO₄)₃F 类似^[10-11]。虽然二者从晶体形态和元素组成方面不易区分，但它们的振动光谱、相对密度和衍射 *d* 值等有较大差别。表 5 为天然磷氯铅矿和氟-铅磷灰石的振动光谱特征峰位。

表 5 磷氯铅矿和氟-铅磷灰石的红外、拉曼峰位

Table 5 Infrared and Raman peak positions of pyromorphites and fluorphosphohedyphane

磷氯铅矿	拉曼	R050085	90/107/177	392/409	552/574	818/851	919/948	1 019/1 129
氟-铅磷灰石	拉曼	9 号样品	—/176/216	402/428	558/590	826/	938/978	1 060/1 092
氟-铅磷灰石	红外	9 号样品			546/566/588	/847	940/	1 015/1 099
磷氯铅矿	红外	[10]			542/573/—	—/—	924/969	1 027/—

从表 5 可知, 氟-铅磷灰石位于 $1\ 100\sim 1\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 间的 $\nu_3(\text{PO}_4)^{3-}$ 红外振动峰位明显高于磷氯铅矿; 位于 $600\sim 540\ \text{cm}^{-1}$ 间的 $\nu_4(\text{PO}_4)^{3-}$ 的变形振动峰位也明显较磷氯铅矿高。氟-铅磷灰石 $\nu_1(\text{PO}_4)^{3-}$ 拉曼特征谱带 ($938/978\ \text{cm}^{-1}$) 也明显高于磷氯铅矿 ($919/948\ \text{cm}^{-1}$)。磷氯铅矿主要衍射谱线的 2θ 角、 d 值和相对强度大致为 $29.90/30.20/31.00^\circ$, $2.988\ 2/2.961\ 1/2.885\ 8\ \text{\AA}$, $68.9/100/47.0$, 对应 $211/112/300$ 面网^[11]。主要谱线的 2θ 角处在较低衍射角度, d 值明显较铅磷灰石大。此外, 磷氯铅矿的相对密度值 ($6.7\sim 7.109\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) 明显高于氟-铅磷灰石。

4 结 论

经测试和对比分析, 我们获得以下郴州氟-铅磷灰石的

鉴别特征: (1) 郴州铅磷灰石折射率 > 1.78 , 相对密度为 $4.487\sim 5.331\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 硬度为 4, 明显不同于氟磷灰石。(2) 郴州铅磷灰石具有 PO_4^{3-} 位于 $\sim 1\ 090/1\ 010\ \text{cm}^{-1}$ 和 $\sim 589/566/546\ \text{cm}^{-1}$ 的特征红外光谱, 与氟-铅磷灰石基本吻合, 但明显不同于铅磷灰石和磷氯铅矿。(3) 郴州铅磷灰石具有 $400/426/558/586/936/976\ \text{cm}^{-1}$ 等铅磷灰石系列矿物特有的 PO_4^{3-} 拉曼谱带和 $822\ \text{cm}^{-1}$ AsO_4^{3-} 谱峰, 未发现羟基存在的证据。(4) EDXRF 光谱分析显示郴州铅磷灰石具有 Ca, Pb, PO 和 Cl 等特征元素, 明显不同于氟磷灰石和磷氯铅矿。(5) XRD 光谱分析显示, 郴州铅磷灰石的 d 值明显较铅磷灰石和磷氯铅矿小, 与氟-铅磷灰石基本吻合。

本文报道了国内发现的氟-铅磷灰石, 介绍了该矿物的微观结构、产状和产出特征, 贡献了该矿物的光谱学特征, 为该矿物的鉴别、评估和产地溯源提供参考。

References

- [1] Anthony R Kampf, Ian M Steele, Robert A Jenkins. *American Mineralogist*, 2006, 91: 1909.
- [2] Pasero M, Kampf A R, et al. *Eur. J. Mineral*, 2010, 22(3): 163.
- [3] Martin Ondrejka, Peter Bacik, Marian Putis, et al. *Canadian Mineralogist*, 2020, 58: 347.
- [4] WANG Chang-lie(王昌烈). *Geology of Shizhuyuan Polimetalliferous Mineral Deposits(柿竹园钨多金属矿床地质)*. Beijing: Geology Press(北京: 地质出版社), 1987. 8.
- [5] Anastasios Antonakos, Efthymios Liarokapis, Theodora Leventouri. *Biomaterials*, 2007, 28: 3043.
- [6] Ray L Frost, Ricardo Scholz, Andrés López, et al. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2014, 127: 237.
- [7] Kwasniak-Kominek M, Manecki M, Matusik J, et al. *Journal of Molecular Structure*, 2017, 1147(5): 594.
- [8] Justyna Flis, Olaf Borkiewicz, Tomasz Bajda. *Journal of Synchrotron Radiation*, 2010, 17: 207.
- [9] Bajda T, Mozgawa W, Manecki M, et al. *Polyhedron*, 2011, 30(15): 2479.
- [10] Anthony R Kampf, Robert M Housley. *American Mineralogist*, 2011, 96: 423.
- [11] MA Yan-hong, CUI Da-an, QIN Zuo-lu, et al(马艳红, 崔大安, 秦作路, 等). *Acta Mineralogica Sinica(矿物学报)*, 2006, 26(2): 165.

The Mineralogical and Spectroscopic Characteristics of Phosphohedyphane From Chenzhou of Hunan Province

ZHU Gui-jun, WANG Gan-zhen, PENG Jun*, TIAN Zong-ping, HOU Zhi-hua

Hunan Province Geological Testing Institute, Changsha 410007, China

Abstract Recently a rare mineral of the Phosphohedyphane series was discovered in Hunan Province of China. It occurs in the clay adits above the Pb-Zn deposit, the Shizhuyuan, about 15 km east-south of Chenzhou. Determination of the mineral is difficult because its mineralogical and spectroscopic characteristics are similar to some phosphate minerals. Routine determinative procedures and spectroscopy analysis were carried out to investigate the mineral morphology, microstructure, spectroscopy features and partial chemical compositions of 4 samples. The crystals occur as subtransparent, yellow-green to bluish-green, the aggregate of micro-crystals. Crystal faces exhibit vitreous to greasy luster. The mineral has a Mohs hardness of approximately 4. The relative gravity is $4.487\sim 5.331\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$. The observation by stereoscopic microscope shows that crystals are hexagonal prisms, as individuals up to about 1 mm in length and ≤ 0.8 mm in diameter. Crystals occur in subparallel intergrowths and irregular clusters. The specimens' infrared spectra show good agreement with Fluorophosphohedyphane. The vibration mode and frequency of PO_4^{3-} determine the infrared spectrum's main feature of samples. The phosphate ions' asymmetry stretching vibrations appear at about $1\ 090/1\ 010\ \text{cm}^{-1}$ and their symmetry stretching vibrations appear at $934\ \text{cm}^{-1}$. Correspondingly, their bending vibrations appear at about $589/566/546\ \text{cm}^{-1}$ with weak split bands of CO_3^{2-} and AsO_4^{3-} from the infrared

absorption spectroscopy. The Raman spectra analysis proves the phosphate ions stretching vibrations appear at about $\sim 400/426\text{ cm}^{-1}$ while the bending vibrations appear at $\sim 558/586\text{ cm}^{-1}$ with symmetric stretch at $\sim 936/976\text{ cm}^{-1}$ and asymmetry vibration at about $1\ 060\text{ cm}^{-1}$. Two Raman bands at $\sim 170\sim 214\text{ cm}^{-1}$ are assigned to lattice vibration. In addition, there is a notable band of AsO_4^{3-} at $\sim 822\text{ cm}^{-1}$ in the Raman spectra. The results of semi-qualitative chemical composition analysis by Energy Dispersive X-ray Fluorescence (EDXRF) show the main elements of Pb, Ca, PO and Cl, with trace elements of Cu, Fe, Zn, et al. The $2\theta^\circ$, d-spacing, hkl and intensity of main Powder X-Ray Diffraction (XRD) lines are $10.603/22.351/28.261/31.047^\circ$, $8.336\ 5/3.974\ 4/3.155\ 3/2.878\ 2\ \text{\AA}$, $(100/111/210/211)$, $59.1/36.4/30.0/100$ respectively. The samples' d-spacing is smaller in comparison with Phosphohedyphane and closely matches Fluorphosphohedyphane's. The integrated analyses of relative gravity, vibrational spectroscopy and XRD data prove that the 4 experimental samples are Fluorphosphohedyphane. The present paper is the first report on the discovery of Fluorphosphohedyphane from Chenzhou of Hunan Province, China. This provides an initial spectroscopy analysis on which to undertake further studies of chemical quantitative analysis, composition, or structural refinement work.

Keywords Chenzhou of hunan province; Phosphohedyphane; Spectroscopy analysis; Element; Diagnostic character

* Corresponding author

(Received Jul. 29, 2021; accepted Dec. 3, 2021)

第 22 届全国分子光谱学学术会议暨 2022 年光谱年会 (第一轮通知)

由中国光学学会和中国化学会以及中国光学会光谱专业委员会主办的“第 22 届全国分子光谱学学术会议暨 2022 年光谱年会”将于 2022 年 11 月 11 日—14 日在云南昆明召开,会议由云南师范大学承办。本次大会是我国光谱科学工作者的又一次学术盛会,将秉承前 21 届分子光谱学学术会议之宗旨,全力展示我国在光谱及相关领域的最新研究进展及取得的成果。同时,会议为增进广大光谱科学工作者及其支持光谱事业的企事业单位的交流与合作搭建平台,共同促进我国光谱事业的发展。届时大会组委会将邀请国内外光谱及相关领域的院士、知名专家学者到会作大会报告,会议还将组织各类专题讨论和学术交流活动。

征文范围

分子光谱理论以应用研究,包括红外光谱、拉曼光谱、荧光光谱、磷光光谱、紫外-可见吸收光谱、化学发光等光谱技术在物理、化学、生物、材料科学、表面/界面科学、医药、环境、工业过程、催化学、地学、农林及其他领域的基础理论与应用研究的最新科研成果。光学工程、原子光谱、激光光谱、光谱成像等各类光谱技术的新理论和应用研究成果。同时也欢迎光谱相关技术新的基础研究和应用成果。

论文摘要要求

1. 论文内容必须是未在期刊杂志上发表过或其他全国或国际会议宣读过。
2. 提交论文扩展摘要一份,纸张大小用 A4 纸版式(用 Office word 软件排版,页边距为 2 cm,单倍行距)。
3. 扩展摘要按以下顺序排版:文题(三号黑体居中);作者(四号仿宋居中);单位(小四号宋体居中,含所在省市、邮政编码、电子邮址(如有));论文的创新性,研究意义与结果(五号宋体);关键词和主要参考文献(自版芯左起,五号宋体)。文稿中可穿插主要论据的图、表和照片,图题、图注和表题、表注一律用英文表述。摘要的字数,包括图,表,参考文献,总共不能超过 2 个页面。
4. 具体投稿要求可参看模板及《光谱学与光谱分析》征稿简则。稿件一经录用,将由《光谱学与光谱分析》以增刊或会议论文集形式发表。论文摘要模板请参考: <http://www.sinospectroscopy.org.cn/uploads/newsfile/20110928105323.doc>
5. 论文摘要截稿日期:2022 年 6 月 30 日。

论文摘要提交方式

欢迎大家通过网站提交论文,请您注册登陆光谱网(<http://www.sinospectroscopy.org.cn>),在会议主页会议会展栏目下的本次会议通道,点击会议投稿按提示要求上传您的论文摘要。论文摘要将组织专家评审或采用网上评审的方式,您可在网上浏览对您论文的评审结果和修改意见。若通过电子邮件方式提交论文,请发往: ouquanhong@163.com。

(下转 3038 页)