

新矿物—硒锑矿*

陈露明

(贵州科学院 贵阳 550001)

李德忍

(中国科学院地球化学研究所 贵阳 550002)

王冠鑫

(中国科学院地球化学研究所 广州 510640)

张启发

(贵州科学院 贵阳 550001)

提 要 硒锑矿是一种锑的硒化物新矿物,化学式为 $(Sb_{1.87}Hg_{0.06}Cu_{0.05}As_{0.01})_{1.99}(Se_{2.99}S_{0.02})_{3.01}$,产于贵州省504铀汞钼多金属矿床内的含铀方解石脉中。颗粒细微,几微米至十几微米,呈他形粒状和自形针状,集合体为放射状。肉眼观察为黑色,反光显微镜下为白色、非均质。 $R'_\alpha = 39.7$, $R'_\gamma = 42.2$ 。计算密度为 $5.88g/cm^3$ 。晶胞参数: $a = 1.1593(3)$, $b = 1.1747(3)$, $c = 0.3984(1)nm$ 。斜方晶系,空间群为 $Pbnm$ 。共生矿物有硒汞矿、白硒铁矿、硒铅矿以及尚未确定的大量硒矿物。此外,还有黄铁矿、胶黄铁矿、闪锌矿、方铅矿、辰砂、沥青铀矿、赤铁矿和方解石。其形成温度为 $135\sim 148^\circ C$ 。

键 词 硒锑矿 新矿物 贵州

ANTIMONSELITE—A NEW MINERAL

Chen Luming Zhang Qifa

(Guizhou Academy of Sciences, Guiyang, 550001)

Li Deren

(Institute of Geochemistry, Academia Sinica, Guiyang, 550002)

Wang Guanxin

[Institute of Geochemistry(Guangzhou Branch), Academia Sinica
Guangzhou, 510640]

Key words antimonelite; new mineral; Guizhou

Abstract

Antimonelite, $(Sb_{1.87}Hg_{0.06}Cu_{0.05}As_{0.01})_{1.99}(Se_{2.99}S_{0.02})_{3.01}$, is a new mineral found in U-bearing calcite veins in an U-Hg-Mo polymetallic deposit in Guizhou, China. It is very fine in grain size, ranging from a few to less than twenty μm across, and occurs as anhedral grains and euhedral acicular crystals in radiating aggregates. Antimonelite is black in hand specimen, with white reflection and distinct anisotropism under reflected light. $R'_\alpha = 39.7$, $R'_\gamma = 42.4$. Calculated density, $5.88g/cm^3$. It is rhombic, with a space group of $D_{2h}^{19}-Pbnm$, $a = 1.1593nm$, $b = 1.1747nm$, $c = 0.3984nm$. Associated minerals include coccinite, ferroselite, clausthalite and a number of unidentified selenium minerals. Other minerals in association with antimonelite are pyrite, coll-

oidal pyrite, sphalerite, galena, cinnabar, uraninite, hematite and calcite. Antimonoselite was formed between 135 and 148°C.

1 产状及物理光学性质

硒锑矿产于贵州省504铀汞钼多金属矿床中。该矿床的Ni、Se、Re、Tl也达到综合利用指标。矿床内下寒武统清虚洞组、中寒武统高台组和石冷水组的白云岩遭受复杂而强烈的围岩蚀变,形成黑色蚀变硅化岩和黑色蚀变白云岩。黑色蚀变为多种使岩石变黑的蚀变总称,主要包括微粒黄铁矿化和胶黄铁矿化、烟灰状金属硫化物矿化和有机质化等。矿床中各种矿化绝大部分分布在黑色蚀变硅化岩及黑色蚀变白云岩中。

硒锑矿发现于黑色蚀变白云岩里的含铀方解石脉中,共生矿物有硒汞矿、硒铅矿、白硒铁矿以及尚未确定的汞-铁、汞-铜-锑、铜-锑的硒矿物,除大量硒矿物外,还有黄铁矿、胶黄铁矿、闪锌矿、方铅矿、辰砂、沥青铀矿、赤铁矿和方解石等。

矿床中硒富集在单铀、铀-汞、铀-汞-钼各类含铀矿体中,而在单汞、单钼矿体中含量甚微。铀与硒呈明显正相关。根据对铀的成矿研究,铀矿化是Ca-Na-SO₄-Cl型卤水成矿的晚期产物,其成矿温度为130~148°C^[1],由于铀的成矿温度较低,而且又有大量硫化物的生成,成矿溶液中硫浓度降低,相应硒浓度增加,硒得以形成大量独立的硒矿物。硒锑矿就是大量硒矿物中的一种。根据与硒锑矿共生的方解石中包体测温结果,硒锑矿形成温度为135~148°C。

肉眼观察硒锑矿为黑色粉末状,条痕亦为黑色。显微镜下呈他形粒状及自形针状(照片1),集合体呈放射状,不透明,具金属光泽,反射色为白色,有清楚的双反射,呈白色、灰白色,并具清楚的非均质性。矿物颗粒微细,一般只有数微米至数十微米,最大粒径为21×23μm,最长针状晶体为2.5×45μm。

用莱兹MPV-3型显微光度计以SiC为标样测定其反射率,测得四个COM反射率值分别为:470nm; R'_α = 42.62, R'_γ = 40.55; 546nm; R'_α = 41.95, R'_γ = 39.02; 589nm; R'_α = 42.23, R'_γ = 39.42; 650nm; R'_α = 44.39, R'_γ = 41.56。详细反射率数据见表1。计算的颜色指数见表2。由于该矿物稀少,而且颗粒细小,难找到非均质性最大颗粒,测得的双反射率偏低。

表1 硒 锑 矿 反 射 率 数 据
Table 1. Reflectivity data of antimonselite

λ(nm)	420	430	440	450	460	470	480	490	500	510
R' _α	44.66	44.24	43.2	43.27	42.88	42.62	42.11	42.95	42.65	43.07
R' _γ	43.8	43.5	42.42	41.62	40.75	40.55	40.11	40.38	40.52	40.95
λ(nm)	520	530	540	546	560	570	580	589	600	610
R' _α	44.61	43.8	42.11	41.95	41.72	41.63	42.01	42.23	41.8	41.94
R' _γ	42.2	41.05	39.28	39.02	38.95	39.98	39.97	39.42	38.34	38.74
λ(nm)	620	630	640	650	660	670	680	690	700	
R' _α	42.37	42.64	42.84	44.39	45.23	47.74	47.61	48.77	50	
R' _γ	39.59	39.68	39.73	41.56	42.71	45.73	45.49	47.14	47.65	

表2 硒锑矿颜色指数

Table 2. Color indices of antimonelite

视觉反射率 $R(\%)$	色度坐标		主波长 $\lambda d(\text{nm})$	饱和度 Pe
	x	y		
R'_a 42.4	0.3318	0.3315	473	0.0072
R'_v 39.7	0.3286	0.3279	475	0.0216

用631型显微硬度计在最大颗粒上测定其硬度。测定载重砝码为30g。测得显微硬度为120kg/mm²,相当于莫氏硬度3.3。由于矿物颗粒细小,压痕局部超出矿物颗粒范围,对测得数据可能有所影响。

计算密度为5.88g/cm³。

2 化学成分

使用JXA-733型电子探针X射线微分

析仪测定硒锑矿化学成分。实验条件:加速电压20kV,电子束直径1 μ m,探针电流4 \times 10⁻⁸A,所用标样Se为HgSe, Sb为InSb, Hg为HgS, Cu为纯Cu, As、Fe、S为FeAsS。6个颗粒14个测点测得结果见表3。结果表明,硒锑矿化学成分以Se、Sb为主,含有少量Hg、Cu和微量As、S、Fe。根据分析结果计算,其化学式为(Sb_{1.87}Hg_{0.06}Cu_{0.05}Hs_{0.01})_{1.99}(Se_{2.99}S_{0.02})_{3.01},简化式为Sb₂Se₃。矿物中的Hg、Cu可能是以Hg²⁺+Cu⁺取代Sb³⁺形式存在,因为矿物中Hg与Cu基本上呈正消长关系,而Hg、Cu与Sb基本为反消长关系。同时样品中也发现有富含Hg、Cu、Sb的硒化物矿物相存在,表明硒锑矿中可能含有少量Hg与Cu,当然也不排除可能受混入物以及矿物颗粒极小测量时受周围含汞硒矿物的影响。

照片2~5为硒锑矿形貌图及Se、Sb、Hg元素分布图。

表3 硒锑矿电子探针分析结果(%)

Table 3. Electron microprobe analyses of antimonelite(%)

测点 序号	Se	S	Sb	Hg	Cu	Fe	As	合计
1	49.01	0.01	45.12	4.73	0.48		0.42	99.79
2	48.97	—	43.78	4.64	2.43	0.04	0.13	99.99
3	49.30	0.01	44.93	3.60	1.50			99.34
4	49.72	—	47.16	2.80	0.63	0.03	0.07	100.41
5	48.88	0.27	47.54	2.44	0.75	0.04	0.17	100.09
6	48.50	0.48	48.40	1.61	0.44	0.02	0.16	99.61
7	48.87	—	48.04	1.65	0.27	0.06	0.48	99.37
8	49.16	—	48.96	1.48	0.22	0.06	0.02	99.90
9	48.55	0.18	49.43	0.94	0.26	0.02	0.16	99.54
10	47.80	0.14	48.74	1.52	0.22	0.05	0.38	98.85
11	49.45	—	45.55	3.02	0.63	0.03	0.10	98.78
12	49.11	—	47.19	1.46	0.22	0.06	0.03	98.07
13	48.60	0.71	46.55	1.59	0.44	0.01	0.25	98.15
14	48.75	—	51.14	1.48	0.10		0.29	101.76
平均	48.91	0.13	47.32	2.85	0.61	0.03	0.19	99.54

3 X 射线粉晶分析

由于硒锑矿粒度极为细小且数量不多,无法用衍射仪收集数据,仅能用德拜法获取粉末衍射图。实验条件:管压35kV,管电流1.5mA,曝光时间10h,相机直径57.3mm,X射线源为FeK α 。因样品量极少,衍射强度比较弱。粉晶数据见表4。数晶数据与人工合成Sb₂Se₃资料(JCPDS15~861)^[2]十分相近。经计算机数学拟合,并参照上述人工合成Sb₂Se₃资料,求得硒锑矿的结晶学参数。硒锑矿与人工合成Sb₂Se₃的粉晶数据及结晶学参数对比见表5^[2,3]。

表4 硒锑矿的X射线粉晶分析数据

Table 4. X-ray powder data of antimonselite

<i>I</i>	<i>d</i> 实测(nm)	<i>d</i> 计算(nm)	<i>hkl</i>	<i>I</i>	<i>d</i> 实测(nm)	<i>d</i> 计算(nm)	<i>hkl</i>
10	5.85	5.878	020	10	2.515	2.508	321
20	5.25	5.239	120	10	2.362	2.364	041
20	4.11	4.126	220	10	2.317	2.316	141
70	3.70	3.710	130	20	2.260	2.263	331
30	3.25	3.245	230	10	2.065	2.063	440
50	3.17	3.162	211	10	1.991	1.992	002
100	2.870	2.866	221	30	1.930	1.930	160
20	2.775	2.774	301	35	1.746	1.757	061
10	2.700	2.700	311	10	1.747	1.751	321
60	2.625	2.620	240				

中国科学院地球化学研究所王冠鑫测

表5 硒锑矿与人工合成Sb₂Se₃的比较

Table 5. Comparison of antimonselite with synthetic Sb₂Se₃

	硒 锑 矿			人 工 合 成 Sb ₂ Se ₃		
	<i>I</i>	<i>d</i> (nm)	<i>hkl</i>	<i>I</i>	<i>d</i> (nm)	<i>hkl</i>
X射线粉晶数据	20	5.25	120	55	5.25	120
	70	3.70	130	30	3.720	130
	30	3.25	230	70	3.253	230 ¹⁾
	50	3.17	211	75	3.162	211
	100	2.870	221	100	2.868	221
	20	2.775	301	60	2.776	301
	60	2.625	240	60	2.629	240
	35	1.764	061	45	1.761	061
	晶 系	斜 方			斜 方	
空 间 群	<i>Pbnm</i>			<i>Pbnm</i>		
晶胞参数 ²⁾ (nm)	<i>a</i> = 1.1593(3) <i>b</i> = 1.1747(3) <i>c</i> = 0.3984(1)			<i>a</i> = 1.1633 <i>b</i> = 1.1784 <i>c</i> = 0.3985		
<i>Z</i>	4			4		
体 积(nm ³)	0.5426			0.5461		
轴 率	<i>A</i> 0.9869 <i>C</i> 0.3392			<i>A</i> 0.9875 <i>C</i> 0.3383		
计算密度(g/cm ³)	5.88			5.843		

1)原文中错误,正确的指数应为230,

2)指标化采用伊藤法,计算晶胞参数采用9214程序

4 讨 论

新矿物的主要化学成分为Se和Sb，故定名为硒锑矿。硒锑矿属于硫化物和硒化物大类的第六亚类简单链状基型的辉锑矿族^[4]。它虽与辉锑矿为同族矿物，但两者化学成分不同，硒锑矿(Sb_2Se_3)的阴离子为 Se^{2-} ，而辉锑矿(Sb_2S_3)的阴离子为 S^{2-} 。由于 Se^{2-} 半径(1.91)比 S^{2-} 半径(1.84)大，Se的原子量(78.96)比S的原子量(32.06)大。因此，硒锑矿的晶胞参数和密度均大于辉锑矿，同时反映在其他物理光学性质上也有差异，见表6^[2,5,6]。

标本现存中国地质博物馆。

表6 硒锑矿和辉锑矿的对比

Table 6. Comparison of antimonselite with stibnite

矿物名称	硒 锑 矿			辉 锑 矿		
化学式	Sb_2Se_3			Sb_2S_3		
晶 系	斜 方			斜 方		
空 间 群	$Pbnm$			$Pbnm$		
晶胞参数(nm)	$a=1.1593$ $b=1.1747$ $c=0.3984$			$a=1.122$ $b=1.130$ $c=0.384$		
Z	4			4		
粉末图最强线	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>hkl</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>hkl</i>
	20	5.25	120	55	5.052	120
	70	3.70	130	65	3.573	130
				70	3.556	310
	50	3.17	211	95	3.053	211
	100	2.870	221	100	2.764	221
	20	2.775	301	50	2.680	301
	60	2.625	240	45	2.525	240
	30	1.930	160	6	1.858	160
密度(计算)(g/cm ³)	5.88			4.63		
硬 度 (Mobs')	3.2			2.5~2		
颜色指数	R'_x	R'_y		R_x	R_y	
R_{vis}	39.7	42.4		30.9	46.3	
<i>x</i>	0.3286	0.3318		0.329	0.319	
<i>y</i>	0.3279	0.3315		0.335	0.325	
$\lambda d(nm)$	475	473		496	483	
P_s	0.0216	0.0072		0.013	0.054	

参 考 文 献

- 1 陈露明(1990) 504铀矿床成因探讨,《铀矿地质》,6(3),142~143.
- 2 PDF(1988) International Centre for Diffraction Data,15~861; 6~474.
- 3 NATL, BNR, STDE, U.S. MONO, 25, SEC. 37,(1964).
- 4 王 浪等(1982) 《系统矿物学》(上册),北京,地质出版社,357~360.
- 5 陈 正等(1979) 《金属矿物颜色指数研究》,北京,地质出版社,94.