

四川某地沉积铀矿床中的白硒铁矿 (斜方硒铁矿ferroselite)

巫声扬 王德生

(00289部队研究所)

马占文

(00283部队实验室)

白硒铁矿 (ferroselite) 是一种罕见的硒矿物。首先是由 E. Z. 布里亚诺娃和 A. U. 科姆科夫 (1955)^[1] 在苏联图瓦 (Тува) 盆地发现的。其后, R. G. 科尔曼 (1957)^[2] 在美国西部的沉积铀矿床中也发现了白硒铁矿。G. 库勒鲁德等 (1958)^[3] 曾对人工合成的白硒铁矿与天然产出的白硒铁矿进行了矿物学方面的研究。自 1959 年以来, R. G. 科尔曼 (1959)^[4]、E. S. 桑托斯 (1968)^[5]、J. H. 豪瓦尔德 (1976)^[6] 都陆续对该矿物进行过研究。就目前所知, 白硒铁矿在成因上与风化沉积作用有关, 主要产于沉积型的铀—钒矿床之中。

关于白硒铁矿的资料, 国内只有地质部第九实验室曾作过一些研究, 而国外所报导的各种数据也还需补充。最近我们在研究四川某地沉积型铀矿床的物质成份时, 发现了一种钢灰色的不透明金属矿物。经研究确定为白硒铁矿。现将研究结果报导如下:

一、地质产状

白硒铁矿产于四川某地下白垩纪剑门关组底部陆相红色碎屑岩建造浅色砂岩层间的灰黑色砂岩中。灰黑色砂岩呈中细粒砂状结构, 砂屑粒径为 0.1—0.3 毫米, 碎屑成份为石英、岩屑和少量长石, 而白云母、黑云母很少, 另有极少的炭屑, 胶结物为方解石。

白硒铁矿就产于碎屑边缘及方解石胶结物内 (照片 1), 局部还产于“假杂基”^{*}之中。

二、物理性质

白硒铁矿的单体呈针状、矛头状、短柱状; 其集合体呈晶簇状、放射状。单个的白硒铁矿晶体非常细小, 长 0.02—0.06 毫米, 宽 0.00n 毫米, 长:宽 = 2:1—5:1。垂直 C 轴的断面为规则的菱形, 横切面见有生长环 (照片 2)。

在双目镜下, 白硒铁矿呈钢灰色, 条痕为黑色, 金属光泽, 无磁性, 极脆。在 ISOMA-M104 型显微硬度计上测得其绝对硬度为 630 kg/mm² (25 克负荷), 相当于摩氏硬度 6.2。平行延长方向具中等解理。

三、光学性质

在反光显微镜下, 白硒铁矿的反射色为乳白色—淡玫瑰色, 双反射明显, 在定向切片中, 白硒铁矿的反射多色性为: R_r = 淡玫瑰色; R_m = 淡黄白色; R_p = 带有浅黄色的乳白色。

以单晶硅为标样, 在 OPTON-01 型显微光度计上测得白硒铁矿的反射率如表 1。

* 假杂基系指柔软的层状碎屑因受挤压变形或压扁, 挤入到坚硬的碎屑颗粒之间, 形成类似杂基充填物质。大都是由泥质岩类变形而成。

白硒铁矿的反射率 表 1

反射率 (%) \ 波长 (nm)	440	460	480	500	520	540
R_g	45.75	45.92	47.00	47.36	48.50	48.53
R_p	39.41	39.48	39.20	39.53	40.35	40.45

反射率 (%) \ 波长 (nm)	560	580	600	620	640	660
R_g	48.53	50.93	52.32	53.99	55.42	57.31
R_p	41.67	42.40	42.69	43.12	43.69	44.50

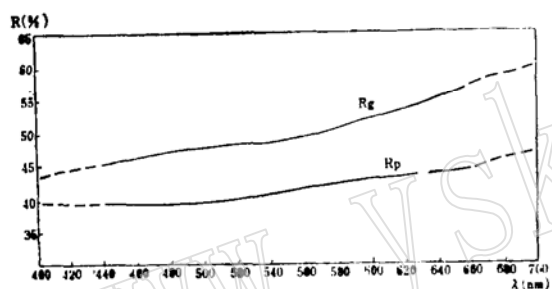


图 1 白硒铁矿的反射率色散曲线

图 1 是根据表 1 的数值绘出的白硒铁矿的反射率色散曲线。根据上述资料, 我们计算了白硒铁矿的颜色指数, 其结果列于表 2 中。从反射率色散曲线可以看出, 白硒铁矿的最大和最小的两个反射率差在短波段较小, 而在长波段较大。因此, 该矿物的双反射和反射多色性以长波段较明显, 短波段较不明显。这与镜下所见是吻合的。

白硒铁矿的颜色指数 表 2

反射率	$R_{V/S}$	x	y	λ_d	P_0	资料来源
R_g	50.3	0.347	0.342	580	0.106	本文 (1982)
R_p	41.9	0.341	0.340	582	0.053	
R_g	48.2	0.354	0.347	584	0.103	〔7〕
R_p	44.4	0.344	0.339	586	0.049	

四、化学成份

由于白硒铁矿的颗粒太小, 未能挑出足够化学分析用的样品。因此, 矿物的化学成份是用电子探针仪分析的。表 3 中的化学成份是在 JXA-50 型电子探针仪上测出的。为

白硒铁矿的化学成份 表 3

含量 (%) \ 产地	中 国*		苏 联	美 国	理 论 值
Fe	28.64	27.43	26.43	25.20	26.13
Se	71.59	71.52	68.42	73.80	73.87
Co	—	—	—	—	—
S	1.00	0.44	—	—	—
残渣	—	—	4.00	—	—
总计	101.23	99.39	98.85	99.00	100.00
计算化学分子式	$Fe(Se_{1.78}S_{0.08})_{1.84}$	$Fe(Se_{1.85}S_{0.02})_{1.87}$	$FeSe_{1.88}$	$FeSe_{2.07}$	$FeSe_{2.00}$
资料来源	本文 (1982)		〔1〕	〔4〕	

* 分析者: 北京铀矿地质研究所 黄裕柱

分析条件: 出射角 35° , 加速电压 $25kV$, 吸收电流 $1.75-1.80 \times 10^{-8}A$

了对比起见, 列出了国外资料。

从表 3 可以看出, 该矿物的主要化学成份是 Fe 和 Se, 与世界各国的白硒铁矿的化

学成分十分接近, 只是铁稍偏高, 硒略偏低。含微量硫, 可能与其形成时的地球化学条件有关, 即与有机质有关。因为 S 和 Se 无

论是原子半径还是离子半径均比较相近, 所以 S 很可能与 Se 呈类质同象存在于该矿物之中。

为了研究该矿物中铁、硒元素的分布特点, 拍摄了它们的特征的 X 射线相 (照片 3—1.2.3)。从照片中可以看出, 这两种元素在矿物中分布均匀, 说明同属一个矿物相。

根据以上分析结果, 计算出某地沉积铀矿床中的白硒铁矿的化学分子式为: $Fe(Se_{1.78}S_{0.06})_{1.84}$, $Fe(Se_{1.85}S_{0.02})_{1.87}$

五、X 射线粉晶分析

白硒铁矿的 X 射线粉晶照片是用菲利普 X—光机拍摄的。实验条件是: FeKa, Ni 滤波, 34kV, 12 mA, D=57.3mm, 曝光 12 小时。其粉晶数值列于表 4。

应当指出, 由于白硒铁矿的颗粒十分细小, 且又与石英或方解石胶结在一起, 因此, 所得到的白硒铁矿的德拜图含有石英的衍射线。

对德拜图用分析的方法进行指标化, 求得其晶胞参数为: $a=4.78 \text{ \AA}$, $b=5.755 \text{ \AA}$, $c=3.58 \text{ \AA}$, 单位晶胞分子数 $Z=2$, $V=98.48 \text{ \AA}^3$, $D_x=7.212 \text{ g/cm}^3$ 。所得数值与文献 [1]、[4] 中的数值十分相近。

白硒铁矿的 X 光粉晶数据 表 4

I	d(实测)	hkl	I	d(实测)	hkl
3	4.20*	—	10	1.88	211
10	3.35*	—	3	1.79	002
4	3.04	011	4	1.69	031
6	2.88	101	1	1.58	131
10	2.57	111	1	1.53	310
9	2.48	120	4	1.456	122
3	2.24*	—	3	1.38*	—
1	2.02	121	3	1.19*	—
4	1.98*	—	2	1.18*	—

分析者: 四川省地质局中心实验室 曾昭平
* 为石英线条

六、白硒铁矿与铀矿化的关系

大量分析数据表明, 铀矿石中的硒含量普遍增高, 与铀呈明显的正相关关系 (图 2)。当硒含量为其克拉克值 ($8 \times 10^{-5} \%$) 的 1000 倍以上时, 则有零星白硒铁矿的出现, 当硒含量为其克拉克值的 3000—4000 倍时, 则该矿物富集。

放射性照相及镜下观察表明, 白硒铁矿与沥青铀矿紧密共生, 平行微细层理产出。铀的 α 轨迹以密集放射点状、不规则状为主, 分散状次之。说明矿石中铀主要以铀矿物形式存在。电渗析结果 (表 5) 表明, 其中铀

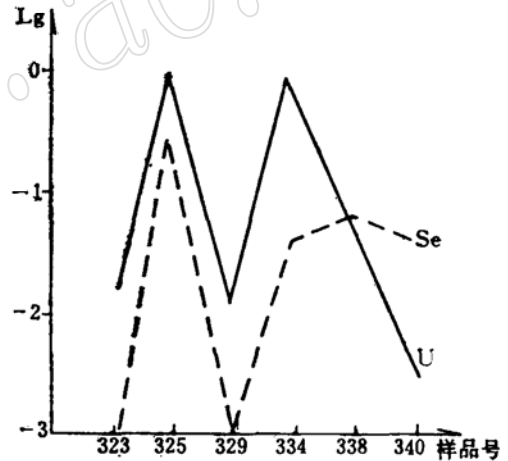


图 2 铀、硒含量相关曲线

电渗析结果 表 5

分析次数	铀含量 (%)	平均电渗析速度常数 k 值	铀的分配比例 (%)	
			沥青铀矿	吸附铀
1	0.963	6.61×10^{-3}	79.91	20.09
2	0.963	6.48×10^{-3}	80.36	19.64
平均	0.963	6.56×10^{-3}	80.14	19.86

分析者: 尹瑞璵、朱雪芳

• 南京大学地质系编《地球化学》95页, 科学出版社, 1961年

沥青铀矿电子探针分析结果

表 6

测 点 \ 元素	U	Pb	Ca	Si	Fe	Ti	Al	Mg	S	Se	Th
1	67.75	0.55	0.68	4.10	3.40	0.05	0.50	微	—	3.23	—
2	71.95	0.17	1.83	3.37	0.53	0.05	0.01	微	—	2.57	—
3	68.84	0.23	2.33	3.93	2.47	微	微	微	—	1.93	—
平 均	69.51	0.32	1.61	3.80	2.13	0.03	0.17	微	—	2.58	—

分析者：北京铀矿地质研究所 黄裕柱

矿物中铀占80.14%，吸附铀仅占19.86%。

经电子扫描证实，沥青铀矿呈微粒状、胶状产出在白硒铁矿的周围及其附近（照片3—4）。其电子探针分析结果见表6。

七、白硒铁矿形成条件探讨

自然界矿物的形成是多种地质因素综合作用的结果。既有内因（丰度），也有外因（环境）。现就白硒铁矿的形成环境作如下探讨。

硒在自然界常以单质（自然硒）、硒化物、亚硒酸盐和硒酸盐形式存在（图3）。由于价态不同，硒的迁移能力相差非常悬殊。当 SeO_4^{2-} 、 SeO_3^{2-} 、 HSeO_3^- 溶液进入到还原环境时， Se^{4+} 和 Se^{6+} 便被还原成 S^0 和 S^{2-} 。

为了探讨形成白硒铁矿的地球化学环境，计算了上述迁移形式在碱性条件标准状况下（ $T=298^\circ\text{K}$ ， $P=1$ 千大气压）还原为 S^{2-} 的标准电位值 E^0 。

以上 E_1^0 、 E_2^0 、 E_3^0 表示在碱性条件下， Se^{2-} 形成于介质 $\text{Eh} < -0.372 \sim -0.513(\text{V})$ 的贫硫弱还原环境，也就是说在此条件下可形成白硒铁矿。

由于 UO_2^{2+} 还原成 U^{4+} 的 Eh 更低（ -0.62V ），说明四价铀沉淀要求更为还原的环境。因此，白硒铁矿首先晶出。然后，随着氧化还原电位值的进一步降低，沥青铀矿才开始沉淀，产出在白硒铁矿的边缘及其附近。

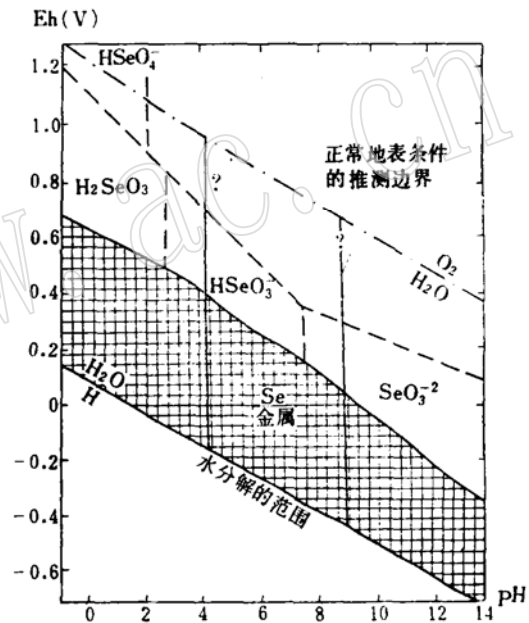
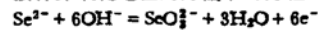


图 3 硒的稳定场

（据Далахей等人的资料）

按计算氧化电位的方法书写方程式如下：



计算结果 $E_1^0 = -0.513(\text{V})$ ；



计算结果 $E_2^0 = -0.372(\text{V})$ ；



计算结果 $E_3^0 = -0.440(\text{V})$ 。

结 语

本文对已发现的白硒铁矿的地质产状、物理性质、光学性质、化学成份、X—射线等方面进行了研究以及形成条件的探讨。该

矿物的良好晶形和生长环都较为罕见,因此,该矿物在矿物学研究上具有一定的意义。

由于白硒铁矿与沥青铀矿都是在还原环境下形成的,两者不仅在空间上,而且在成因上都有着紧密联系,因此,白硒铁矿可作为寻找砂岩型铀矿化的一种指示性矿物。

本次工作中曾得到北京铀矿地质研究所曹淑德、黄裕柱、四川省地质局中心实验室X光组,物探大队王翠云,成都地质学院老师叶韵琴、王剑峰,00282部队冯佩萃等同志的大力协助。本文完稿后,承蒙成都地质学院张如柏老师进行了详细审阅和修改,在此一并致谢。

参 考 文 献

- (1) Buryanova, E. Z. and Komkov, A., (1955), Doklady Akad. Nauk. U. S. S. R. Vol. 105 No. 4, P. 812-813.
- (2) Coleman, R. G., et al. (1957), Econ. Geol. Vol. 52, P. 499-527.
- (3) Kullerud, G., et al. (1958), Geochim. and Cosmochim. Acta, Vol. 13, No. 1-2, P. 73-79.
- (4) Coleman, R. G., (1959), Geochim. and Cosmochim. Acta, Vol. 16, No. 4, P. 296-301.
- (5) Santos, E. S., (1968), Am. Min. Vol. 53, P. 2075-2077.
- (6) Howard, J. H., (1976), Geochim. and Cosmochim. Acta, Vol. 41, P. 1665-1678.
- (7) 陈正, (1979) 金属矿物颜色指数研究, 地质出版社。

Discovery of Ferroselite in Sedimentary Uranium Deposit, Sichuan

Wu Shenyun, Wang Deshang, Ma Zhanwen

Abstract

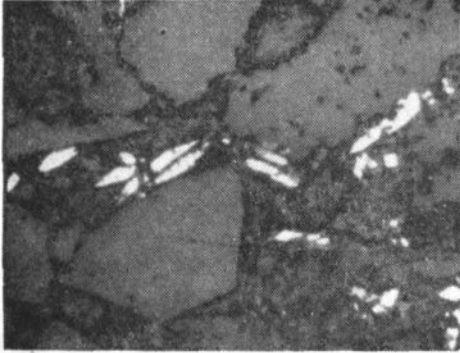
Ferroselite is found in sedimentary uranium deposit in Sichuan province. It occurs in grey-black sandstone.

The ferroselite is dark-grey in colour, with metallic luster on its fresh surface. $H_v = 630 \text{ kg/mm}^2 (25 \text{ g})$, $D_x = 7.212 \text{ g/cm}^3$, refraction colour is from milk-white to purplish, refraction polarizing $R_g = \text{purplish}$, $R_m = \text{yellowish-white}$, $R_p = \text{milk-yellow to yellowish}$.

Refraction indices are $R_g 45.75-57.31 (440-660 \text{ nm})$, $R_p 39.41-44.50 (440-660 \text{ nm})$ and the colour indices of ferroselite are $R_{v,1} = 50.30, 41.90, X = 0.347, 0.341, Y = 0.342, 0.340, \lambda_d = 580 \text{ nm}, 582 \text{ nm}, P_c = 0.106, 0.053$.

The chemical composition of ferroselite includes Fe 28.64, 27.43, Se 71.59, 71.52 and S 1.00, 0.44, totaling 101.23, 99.39. The powder data of ferroselite are, 3.04(4,011), 2.88(6,101), 2.57(10,111), 2.48(9,120), 2.02(1,121), 1.88(10,211), 1.79(3,002), 1.69(4,031), 1.58(1,131), 1.53(1,310), 1.456(4,122), Unit-cell $a = 4.78 \text{ \AA}$, $b = 5.755 \text{ \AA}$, $c = 3.58 \text{ \AA}$, $v = 98.48 \text{ \AA}^3$, $z = 2$.

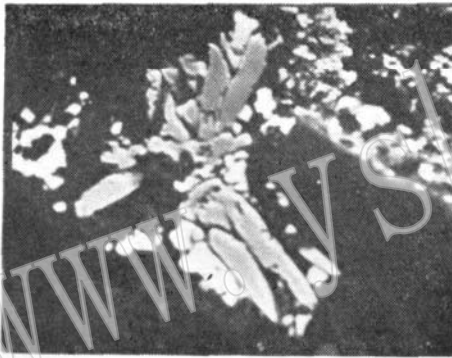
巫声扬等：四川某地沉积铀矿床中的白硒铁矿（斜方硒铁矿 ferroselite）



照片 1 白硒铁矿呈矛状产于胶结物中
(反光×300)



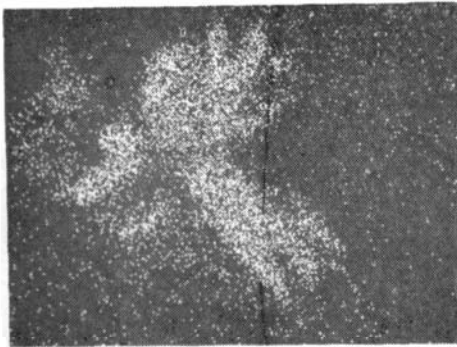
照片 2 白硒铁矿的生长环 (反光×900)



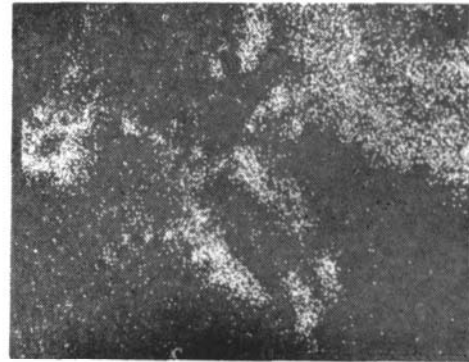
照片 3—1 背散射电子成分像



照片 3—2 硒的X射线像



照片 3—3 铁的X射线像



照片 3—4 铀的X射线像

照片 3(1—4)：白硒铁矿的电子探针分析图像及元素分布状况。晶簇状为白硒铁矿，
显微粒状为沥青铀矿 (光片DK-313×900)