

富硒硫银锗矿的矿物学研究

王月翠 张荣英*

(湖北省地质矿产局实验室)

彭志忠

(武汉地质学院北京研究生部)

一九八〇年,我们在研究湖北某银钒矿物质成分及其赋存状态的过程中,发现一种亮黑色银矿物。随即测定了有关物理常数,并作了X射线粉晶(德拜法)分析;一九八一年作了电子探针和化学定量分析,红外吸收光谱分析及差热分析;一九八二年进行了单晶X射线结晶学方面的研究,拍摄了C轴方向的迴摆照片及hk0、hk1两层魏森堡照片。用四园衍射仪收集了部分衍射数据,并测得晶胞参数: $a_0=15.164 \text{ \AA}$, $b_0=7.511 \text{ \AA}$, $c_0=10.687 \text{ \AA}$, 晶胞体积 $v=1217 \text{ \AA}^3$ 。单胞中分子数 $z=4$, 空间群为 $Fna2_1$ (或 $Pnam$)。

一、地质产状

富硒硫银锗矿产于黄陵背斜西北缘,震旦系上统陡山沱组地层中。该地层为一套滨海相沉积岩,按岩性组合特征自下而上可分为四个岩性段:含磷厚层白云岩(Zbd_1),泥质白云岩(Zbd_2),含燧石条带白云岩(Zbd_3)及黑色炭质页岩夹薄层白云岩(Zbd_4)。富硒硫银锗矿及其它银矿物呈星散状分布于第四岩性段下部银钒矿层中。组成矿石的主要矿物为水云母(50—75%),其次有白云石、黄铁矿及炭质。此外,还有少量蒙脱石、石英、重晶石、闪锌矿、方铅矿、黄铜矿、白铁矿、硫钒铜矿等。

与富硒硫银锗矿伴生的银矿物有:硒银矿、辉银矿、辉硒银矿、螺状硫银矿及自然

银等。

二、物理性质

富硒硫银锗矿为亮黑色,强金属光泽,不透明,脆性,具贝壳状断口,条痕为深灰色,多呈半自形粒状,粒径为0.3—0.005毫米。在双目镜下,有的颗粒具完好的晶形和晶面,少数呈假八面体、立方体和菱形十二面体聚形,个别颗粒为完好八面体形态(见图版I—1)。常见的单形有: $\{111\}$ 、 $\{110\}$ 、 $\{100\}$ 。双晶、连晶较为普遍,常见的双晶具尖晶石双晶律,双晶面平行(111)晶面。

在反光镜下,呈暗灰色,有微弱非均性。若入射光较弱,往往误认为均质。用强入射光,非均性清楚。反射率 $R=25.5$ (波长=546微米)。显微压入硬度 $VHN_{50}=75$,相应的摩氏硬度约为2.8。实测比重 $D=6.70$ (克/厘米³),计算比重为6.68(克/厘米³)。

三、化学成分

样品经重砂分离富集,在双目镜下挑选,用纯净试样作化学定量分析、光谱分析,并磨制光片,作扫描电镜及电子探针微区定量分析。分析结果列于表1和表2。

* 参加工作的还有喻启安、袁佩文、杨明爱、孔燕萍、刘俊林。本文由张荣英执笔。

化学分析结果 表 1

分析元素	百分含量	换算为100%	原子量	原子数 × 1000	原子比例 Se + S = 6 为基准
Ag	66.82	70.52	108	653	8.08
Se	13.65	14.41	79	182	2.25
S	9.17	9.68	32	303	3.75
Ge	5.11	5.39	72.6	74	0.92
总量	94.75*	100.00			

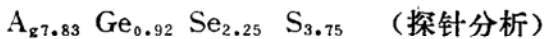
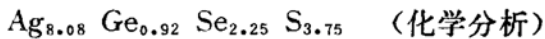
* 试样曾作过X射线衍射分析, 样中约有4%的加拿大树胶, 因此, 总量偏低。由湖北省地质实验室化三组分析。

电子探针分析结果 表 2

分析元素	百分含量	原子量	原子数 × 1000	原子比例以 Se + S = 6为基准
Ag	69.41	108	643	7.83
Se	14.59	79	185	2.25
S	9.85	32	308	3.75
Ge	5.53	72.6	76	0.92
总量	99.38			

由中国地质科学院矿床地质研究所周剑雄测定。

从表1、表2所列数据看, 两种方法分析结果十分吻合。电子探针分析和光谱分析均未见Sn的谱线, 这表明该矿物不含锡, 属硫银锗矿端员。以Se+S=6为基准, 分别计算化学式如下:



理想化学式为: $\text{Ag}_8 \text{Ge} \text{Se}_2 \text{S}_4$ [或 $\text{Ag}_8 \text{Ge}(\text{S}, \text{Se})_6$]

扫描电镜分析结果: 富硒硫银锗矿的背散射电子图象(图版I-2)与AgL α 特征X射线图象(图版I-3)、GeL α 特征X射线图象(图版I-4)、SeL α 特征X射线图象(图版I-5)及Sk α 特征X射线图象(图版I-6)完全一致。各元素的面分布十分均匀。这证明Ag、Ge、Se、S是组成一个矿物, 而不可能是以包体形式存在。

四、射线分析

用小直径(57.3 mm)的相机拍摄富硒硫银锗矿的x射线粉晶德拜图(图版I-7), 其衍射数据列于表3右边。由于德拜法分辨力和灵敏度较低, 使少数弱衍射线未能记录下来, 或未分开。观察到的衍射线, 经指标化后, 发现有 $h+k+l=2n$ 的假消光规律, 假晶胞边长 $a_c=21.44 \text{ \AA}$, 为假立方体心格子。用Pw1010型衍射仪记录的衍射数据列于表3左边。此法分辨率高, 光源强, 衍射图中出现少量立方晶胞不能指标的衍射线。后来, 单晶分析证明该矿物应是斜方晶系, 用斜方晶胞参数可将全部衍射线指标。

用日本Rotaflex Ru-200型高功率旋转阳极x射线仪, 拍摄了c轴方向的迴摆照片及hk0、hk1两层魏森堡照片(图版II-8, 9, 10), 各照片上的衍射点指标化后, 按其消光规律, 确定富硒硫银锗矿的空间群为: $Pna2_1$ 或 $Pnam$ 。从单晶照片上测得晶胞参数: $a_0=15.20 \text{ \AA}$, $b_0=7.52 \text{ \AA}$, $c_0=10.70 \text{ \AA}$, 又用RARS-II S型四园单晶衍射仪, 收集了部分强衍射点(见表4), 并确定了晶胞参数: $a_0=15.167 \text{ \AA}$, $b_0=7.511 \text{ \AA}$, $c_0=10.687 \text{ \AA}$, $V=1271 \text{ \AA}^3$ 。

在c轴迴摆照片上, 除 $c_0=10.70 \text{ \AA}$ 周期的层线外, 在主要层线之间还出现少数 $3c_0$ 周期的衍射点, 有的还相当强(见图版II-8), 不大可能为超结构的衍射点。另外, 表4中的9号点, 用所取斜方晶胞参数, h和l不能取整数, 要用 $3a_0$ 和 $3c_0$ 才能得整数指标。显然, 9号点为另一个晶体的衍射点。在hk0和hk1的魏森堡照片上, 绝大多数衍射点可指标, 也有少数不能指标, 个别点要用 $2b_0$ 才能指标(见图版II-10中B类点)。有的要用 $3b_0$ 方可指标(见图版II-9、10中A类点)。b轴轴长加倍是(210)双晶的反映,

富硒硫银锗矿的X射线粉末数据

表3

用衍射仪记录*				用德拜法记录**		
d 计算	d 实测	I	hkl(O)	d 实测	I	hkl(I)
6.18	6.19	27	201	6.19	50	222
3.507	3.506	8	410	3.50	30	620
3.219	3.220	31	013	3.23	30	622
3.073	3.076	100	022	3.08	100	444
3.011	3.010	12	122	2.98	10	640
2.963	2.955	12	213			
2.932	2.898	12	412			
2.812	2.823	15	510	2.817	20	730
2.715	2.719	67	313	2.723	80	732
2.692	2.689	27	004	2.676	30	800
2.626	2.627	15	322	2.604	15	820
2.548	2.550	12	123	2.530	10	660
2.489	2.495	39	831	2.487	50	743
2.446	2.451	15	223	2.456	10	662
2.407	2.413	15	131	2.394	30	842
2.389	2.386	15	214			
2.337	2.346	8	611			
2.242	2.249	19	132	2.255	20	930
2.186	2.191	23	612	2.187	40	844
2.105	2.094	15	414	2.098	30	864
2.061	2.067	42	603	2.059	100	666
1.995	2.006	8	205	2.005	20	871
1.967	1.975	12	523	1.972	30	961
1.905	1.901	8	424			
1.862	1.871	50	800	1.864	100	880
1.836	1.846	8	604			
1.820	1.811	19	433	1.812	40	10.62
1.783	1.785	15	614	1.782	40	884

* 实验条件: $CuK\alpha$, 40kv 20mA DS/SS=1°, RS=0.15mm, CSP=1000。

** 实验条件: $FeK\alpha$, 30kv, 10mA, 露光: 2小时, 相机直径: 57.3mm。

斜方晶胞的(210)晶面与假立方晶胞的(100)晶面见图1a。凡用三倍轴长才能指标的衍射点, 则是(201)双晶中另一晶体的衍射。因为斜方晶胞的(201)晶面相应于假立方晶胞的(111)面(见图1b)。这类型的双晶与外形所观察到的尖晶石双晶律一致。前一类双晶, 在外形上显示不出来。

富硒硫银锗矿斜方晶胞三轴长之间有下列关系: $a_0 \approx 2b_0 \approx \sqrt{2}c_0$, 因此, 可将这一简单斜方晶胞转换为假立方体心晶胞, 如图1所示。若取 $a'_{c_{假立方}} = 2C_0 = 21.37 \text{ \AA}$,

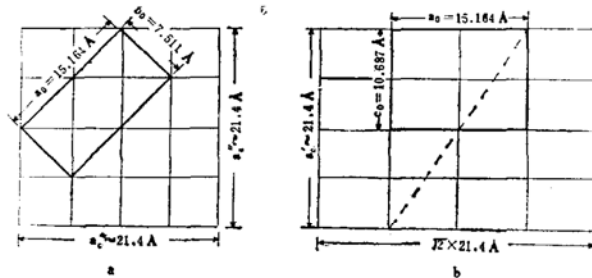


图1 富硒硫银锗矿的斜方晶胞(粗线)与假立方晶胞的关系示意图

- a表明斜方晶胞的(210)方向与假立方晶胞的(100)方向一致
- b表明斜方晶胞的(201)方向与假立方晶胞的(111)方向(虚线)一致

部分四园单晶衍射数据

表 4

点号	2θ	W	x	ϕ	l	hkl
1	6.610	4.410	-17.999	-27.479	1692	$20\bar{1}$
2	6.600	4.365	-27.449	49.860	2020	201
3	6.640	4.330	39.370	73.050	2184	011
4	12.600	6.435	-47.449	-22.159	884	$4\bar{1}\bar{1}$
5	13.200	6.455	-27.619	51.210	4877	402
6	13.180	6.200	-18.049	-25.919	3735	$40\bar{2}$
7	12.630	6.252	-4.559	-53.349	986	$20\bar{3}$
8	12.640	6.546	-4.079	31.900	1244	411
9	13.190	6.440	15.010	-89.569	1035	1, 36, 0, 3.33
10	12.630	6.505	29.728	-61.729	1012	$0\bar{1}\bar{3}$
11	13.260	6.210	39.310	74.928	7517	022
12	13.260	6.430	52.000	-35.199	5059	$0\bar{2}\bar{2}$
13	15.240	8.505	-72.129	-12.929	2677	$4\bar{2}\bar{0}$
14	14.440	8.380	-50.129	3.850	1735	$5\bar{1}\bar{0}$
15	15.000	8.620	-42.119	79.820	1723	313

* 用Mok α 辐射。

再沿 c 轴转 45° 的方向, 取 $a'_c \approx a''_c \approx \sqrt{a_0^2 + (2b_0)^2} \approx 21.35 \text{ \AA}$, 则 $a'_c \approx a''_c \approx a''_c$ 。这种真斜方与假立方之间的几何关系, 亦可说明晶体外形保持立方晶系单形假象的原因。

五、红外光谱与差热分析

用付里叶红外光谱仪, 以1535的扫描速度、扫描次数为128的条件, 分别用石蜡涂片法及溴化钾压片法制样, 两种方法记录的红外吸收谱(图2)完全一致。在200—500 cm^{-1} 区, 有四个明显的振动吸收带:

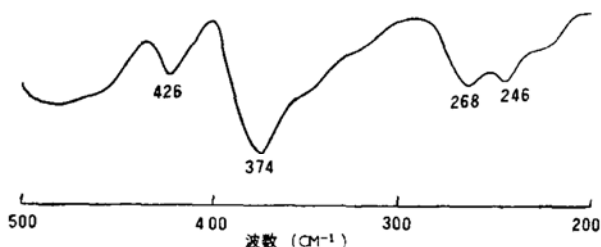


图2 富硒硫银锗矿的红外吸收谱

426 cm^{-1} (中强)、374 cm^{-1} (最强)、268 cm^{-1} (中强)及246 cm^{-1} (中强)。由于Ag、Ge

与S、Se的结合力主要属共价键, 因而吸收频率低, 吸收带强度不大, 这是硫、硒化合物的共同特征。该矿物红外吸收峰的派定, 只有在晶体结构测定之后, 才有可能作出解释。

差热分析是在日本DT-30型热分析仪上、用铝样品盘、以10 $^\circ\text{C}$ /分钟的加热率、在氮气气氛中(以50毫升/分钟的流量)进行。样品用量: 1毫克富硒硫银锗矿加4毫克 Al_2O_3 研磨混匀。差热曲线(图3)表明: 在250—450 $^\circ\text{C}$ 区间内, 为两个叠加在一起的宽放热峰。应是富硒硫银锗矿分解、Se、S成分的释放, 并氧化为 SeO_2 及 SO_2 。峰顶约300 $^\circ\text{C}$ 的放热, 可能为硒氧化; 而400 $^\circ\text{C}$ 左右的峰大概是硫氧化。由于样少, 又混有大量 Al_2O_3 , 氮气气氛使氧化作用不充分,

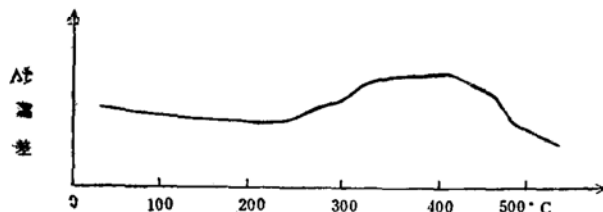


图3 富硒硫银锗矿的差热曲线

Se、S分解的同时，还可再与金属化合，因而形成宽放热带。

六、讨论

富硒硫银锗矿是硫银锗矿的含硒亚种，含Se达14.4%，在硫银锗矿—硒银锗矿（合

成）系列中，Se、S比例按原子比Se占37.5%，仍属S端员，由于Se的比重相当大，从而在物性上，偏离S端员矿物的特征十分明显。据所查文献，到一九八〇年为止，在硫银锗矿—硫银锡矿系列中，尚未见含硒如此之高的天然矿物。为便于比较，将本族矿物的化学成分及有关物性分别列于表5和表6。

富硒硫银锗矿与有关矿物的化学成分

表5

矿物名称 分析元素	富硒硫银锗矿	硫银锗矿	硫银锡矿	含硒硫银锡矿	含碲硫银锡矿	碲硫银锡矿
Ag	70.52	76.05	74.10	69.9	65.12	62.9
Ge	5.39	6.55	1.82			
Sn			6.94	10.9	10.57	8.40
Fe		0.13				
Zn			0.21			
Bi						0.70
Se	14.41			5.5		0.40
Te					8.69	18.60
S	9.68	17.04	16.22	13.6	13.95	9.00
残渣		0.29				
总量	100.00	100.06	99.20	99.9	98.33	100.00
产地	中国	波利维亚	波利维亚	苏联	加拿大	苏联
文献	本文	[1]	[1]	[2]	[3]	[4]

从表5、表6可以看出，与硫银锗矿相比，在化学成分上，含硒高是富硒硫银锗矿的特征之一。在物性方面，由于有相当大一部分硫被硒取代，导致该矿物反射率增高、比重增大、晶胞扩大、硬度降低。另外，X射线粉晶衍射数据也有明显区别。我们认为，在硫银锗矿—硫银锡矿族中划出一个富硒新亚种是合适的。1971年在苏联^[4]曾发现一种含碲亚种，称为碲硫银锡矿，属锡端员含碲亚种。富硒硫银锗矿属锗端员含硒亚种。

通过对富硒硫银锗矿的X射线结晶学研究，证实天然产出的硫银锗矿族中，富硒硫银锗矿的内部结构为斜方对称，空间群为 $Pna2_1$ 或 $Pnam$ ，与N. Wang的合成硫银锗矿类似^[5]。以往的文献^{[1],[3],[6]}所记载的x

射线分析资料，多数人认为硫银锗矿属立方体心格子，其实这是一假像。实际上为真斜方、假立方。其结构原因在于斜方晶胞三轴长之间的 $a_0 \approx 2b_0 \approx \sqrt{2}c_0$ 关系。经过座标转换可导出一个非常近似立方的晶胞。由图1指示的关系可计算出：

$$a'_c \text{假等轴} = 2c_0 \text{斜方} = 21.374 \text{ \AA},$$

$$a''_c \text{假等轴} = \sqrt{2} a_0 \text{斜方} = 21.445 \text{ \AA},$$

$$a'''_c \text{假等轴} = \sqrt{2} 2b_0 \text{斜方} = 21.244 \text{ \AA},$$

$$\text{从而 } a'_c \approx a''_c \approx a'''_c$$

我们曾从四园单晶衍射仪上测得一个十分近似立方的晶胞参数： $a' = 21.42 \text{ \AA}$ ， $a'' = 21.47 \text{ \AA}$ ， $a''' = 21.32 \text{ \AA}$ ， $\alpha = 90.3^\circ$ ， $\beta = 89.9^\circ$ ， $\gamma = 89.8^\circ$ ，比上述计算轴长稍稍偏大（大0.05—0.08 \AA），角度偏差仅0.1—0.3°，这是仪器误差允许范围。这一事实表明：如果

表 6 富硒硫银锗矿与有关矿物的晶体结构数据及物性比较

矿物名称	理想化学式	晶胞参数	空间群	单胞分子数	比重	反射率 R% λ = 546mμ	显微硬度	非均性	颜色	主要粉末衍射数据	文献
富硒硫银锗矿 (Selenium-rich argyrodite)	Ag ₈ GeSe ₂ S ₁₁	a = 15.164 b = 7.511 c = 10.687	Pna2 ₁ 或 Pnam	4	6.70	25.5	75(50)	弱	亮黑色	6.19(50), 308(100), 2.723(80), 2.487(50), 2.059(100), 1.894(100)	本文
硫银锗矿 (Argyrodite)	Ag ₈ GeSe ₆	a = 21.11	Im3m (?)	32	6.1 6.3	21.5--22(7)	154(7) — 172 (50)		钢灰色	3.02(100), 2.66(40), 2.44(30), 2.03(30), 1.863(50)	[4]
合成硫银锗矿 (Synthetic argyrodite)	Ag ₈ GeSe ₆	a = 15.133 b = 7.463 c = 10.583	Pna2 ₁ 或 Pnam	4	6.27						[5]
合成硫银锡矿 (Synthetic canfieldite)	Ag ₈ SnS ₆	a = 15.298 b = 7.548 c = 10.699	Pna2 ₁ 或 Pnam	4	6.32					3.249(45), 3.225(30), 3.110(45), 3.082(100), 3.024(25), 2.725(45)	[5]
含碲硫银锡矿 (Tellurium-bearing canfieldite)	Ag ₈ Sn(S,Te) ₆	a = 21.72		32	6.242	21.5--22(7)	154(7) 172 (50)		黑色	3.24(60), 3.28(50), 3.14(100), 2.214(50), 1.912(50), 1.841(50)	[3]

只用德拜法分析, 无高强度、高分辨率衍射仪测量的数据, 又未作单晶分析, 势必得出立方体心对称的结论。硫银锗族矿物是否真有立方晶体形态存在, 据有关合成研究的资料看来, 本族矿物在高温状态确实有立方形态晶体存在, 但常温下不存在。Gorochov^[8]在合成 Ag₈GeS₆ 样品的差热分析曲线上, 发现在 223℃ 有一可逆相变峰, 用高温 x 射线粉末相机测出立方晶胞参数, 并由单晶高温衍射证实。从而, 可推测自然界也许存在高温立方形态的硫银锗矿。在富硒硫银锗矿的差热曲线上, 未见此可逆相变, 也许是样太少, 又混有四倍的 Al₂O₃, 再加上邻近大放热峰, 使这一弱热效应无法记录下来。目前因无法取得大量试样做热分析, 也无法证实此热相变。总之, 富硒硫银锗矿是真斜方、假立方确实无疑。至于 Se—S 取代方式问题, 是有序取代还是无序取代? Se—S 是完全混溶还是有一定比例? 有待将来晶体结构分析结果再作定论。

在研究过程中, 曾得到中国地质科学院矿床地质研究所郭宗山先生、陈正先生的帮助, 另外, 武汉地质学院研究生部马喆生同志及湖北省地质实验室周观庸同志参加了部分实验工作, 在此一并致谢。

参 考 文 献

- (1) Frondel, C., 1944, In Dana's system of Mineralogy, 7th, ed., 1, p. 356 New York.
- (2) Некрасова, А. Н. Бородаев, Ю. С., 1972. Первая находка селенсодержащего канфильдита, ДАН. СССР. Том 203, No. 4 908.
- (3) Harris, D. c. and Owens, D. R., 1971, A tellurium-bearing canfieldite, from Revelstoke, B. C. -Canad. Miner. 10, 895-898.
- (4) Онтоев, Д. О., Тронева, Н. В., Ценин, А. И., Вяльсов, Л. Н., 1971 Первая находка теллуристого канфильдита, Дан. СССР, Том 201., No3, 695.

(5) Wang, N., 1978, New Data for Ag_8SnS_8 (Canfieldite) and Ag_8GeS_8 (argyrodite), Neues. Jahrb. Min. Mh., 6, 269-272.

(6) Berry, L. G. and Thompson, R. M., 1962, X-ray powder data for ore minerals, The Peacock atlas-GSA Mem. 85.

(7) David, J. and James, R., 1976, Mineral Chemistry of Metal Sulfides, p. 378.

(8) Gorochov, O., 1968, Les composés Ag_8MX_8 (M = Si, Ge, Sn et, X = S, Se, Te), Bull. Soc. Chim. France, 2263-2275.

On the Mineralogy of Selenium Rich Argyrodite

Wang Yuecun, Zhang Rongying, Peng Zhizhong

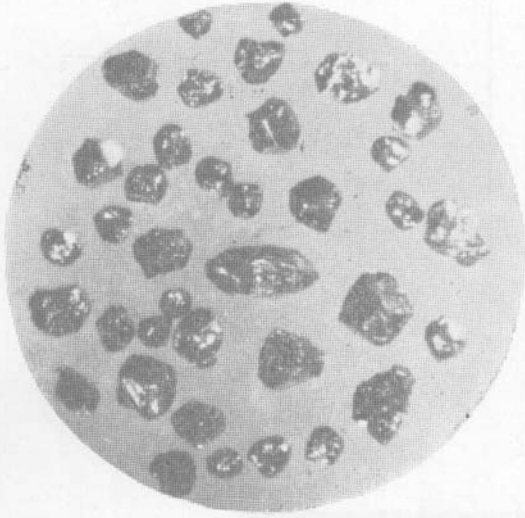
Abstract

Selenium rich argyrodite, is a new variety of argyrodite, found in the black shale of Bai-Guo-Yan, N. W. Hubei province.

Most crystals are irregular granules. A few grains are perfect octahedron. Twinning on the spinel type. Colour bright black, brittle, strong metallic luster, opaque, conchoidal fracture, streak grayish black. Under the microscope in reflected light, it is dark gray, very weak pleochroism, $R=25.5$ ($\lambda=546\text{m}\mu$). $H_{\text{VHN}50}=75$, $D=6.70$. Its chemical formula ($\text{Ag}_{8.08}\text{Ge}_{0.92}\text{Se}_{2.52}\text{S}_{3.75}$) is calculated from the results of chemical quantitative analysis.

The data of x-ray diffraction with the Debye method showed that it is a pseudo-body-centered cubic lattice. Pseudo-cell $a_0=21.44 \text{ \AA}$. Single crystal x-ray analysis showed that it belongs to the orthorhombic system: $a_0=15.164 \text{ \AA}$, $b_0=7.511 \text{ \AA}$, $c_0=10.687 \text{ \AA}$, $v=1217 \text{ \AA}^3$, $z=4$. The space group may probably be $Pna2_1$ or $Pnam$.

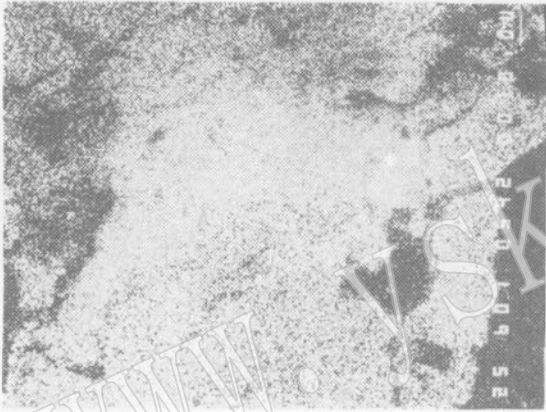
In the $200-500\text{cm}^{-1}$, the infrared absorption spectrum present obviously four absorbed bands: 426, 374, 268, and 246 cm^{-1} . On the differential thermal curve, there are two wide exothermal peaks folded together in the region of 250-450.



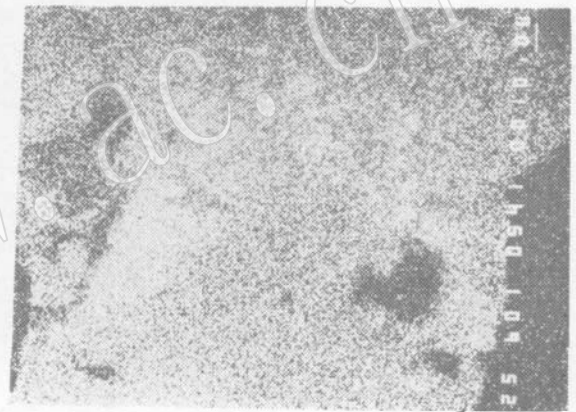
1



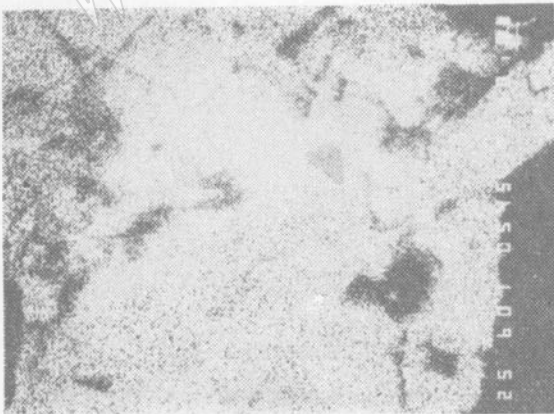
2



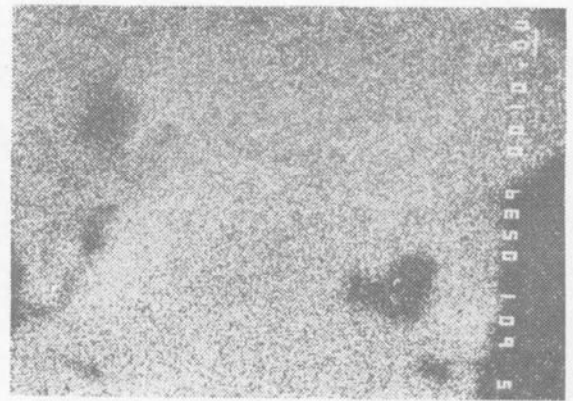
3



4



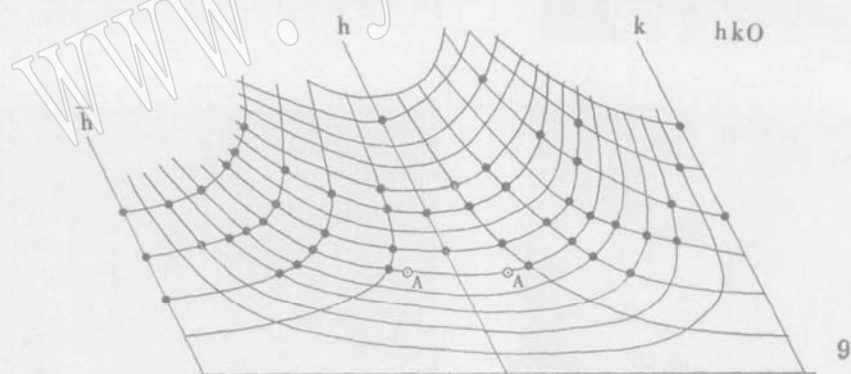
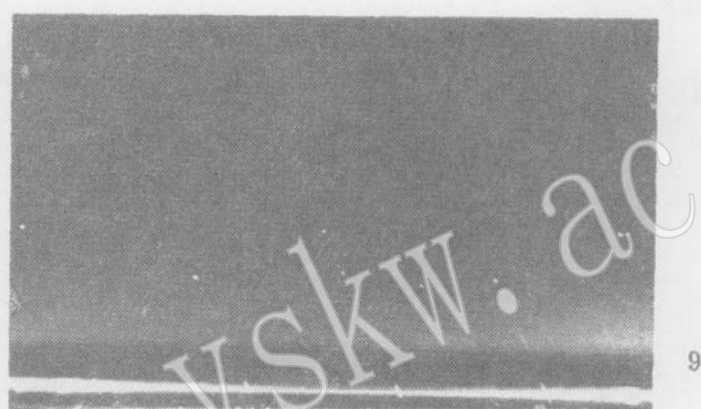
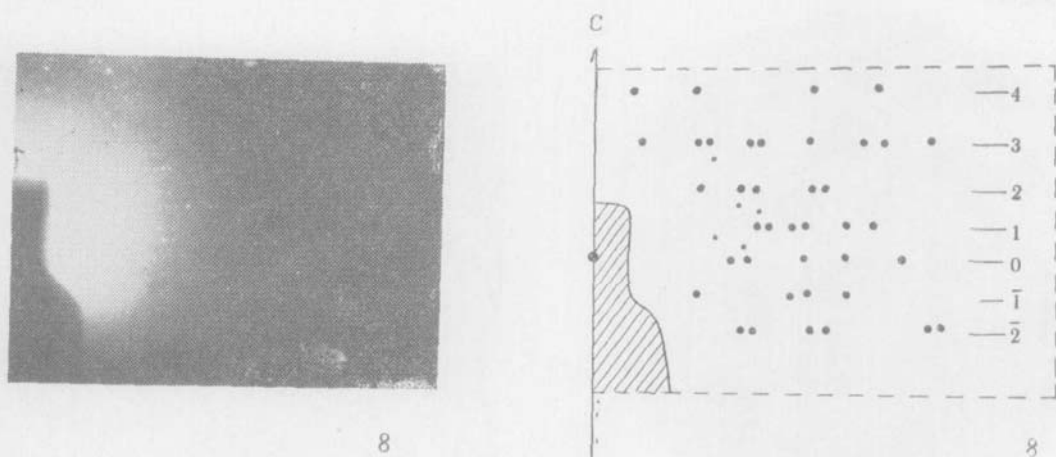
5



6

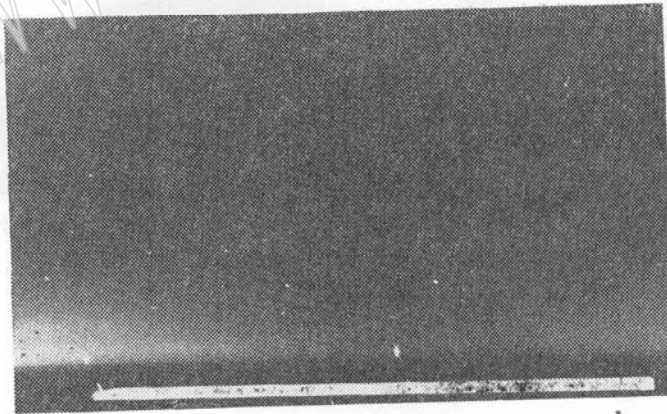


7

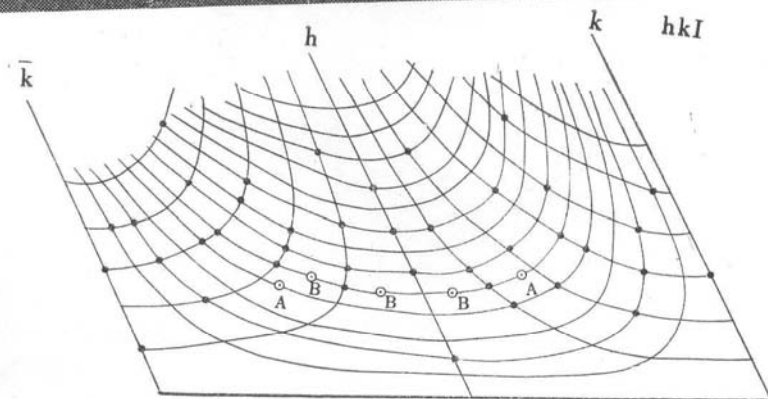


图版说明

- | | | |
|---------------------------------|-------|--|
| 照片1: 富锡硫银锗矿颗粒外形实体 | × 35 | 照片8: C轴迴摆照片和照片的人工复制图 |
| 照片2: 背散射电子图象 | × 600 | 工作条件: CuK α , 40KV, 80mA, 3小时 |
| 照片3: Ag, L α X射线图象 | × 600 | 相机半径: 28.7mm |
| 照片4: Ge, L α X射线图象 | × 600 | 照片9: hK0魏森堡照片及照片复制图 |
| 照片5: Se, L α X射线图象 | × 600 | 工作条件: CuK α , 40KV, 100mA, 25小时 |
| 照片6: S, K α X射线图象 | × 600 | 相机半径: 28.7mm |
| 照片7: 富硒硫银锗矿的X射线粉末照片 | | 照片10: hK1魏森堡照片及照片复制图 |
| 工作条件: FeK α , 30KV, 10mA | | 工作条件: CuK α , 40KV, 100mA, 25小时 |
| 相机半径: 28.65mm | | 相机半径: 28.7mm |



10



10