



硒矿物综述*

温汉捷 肖化云

(中国科学院地球化学研究所, 贵阳 550002)

主题词 硒 硒矿物 分散元素

提 要 本文对分散元素硒的矿物种类进行了初步总结,列出了自然界发现的已被 IMA CNMMN 承认的 90 种硒矿物,并对硒矿物的元素组成、产出条件以及中国的硒矿物学研究进行了综述,指出了硒矿物学研究中存在的问题。

硒在不同的地球化学环境中显示出不同的地球化学性质。硒在地壳中一般趋于分散,属于典型的分散元素,但在局部区域却可以有高度的富集,并出现硒的独立矿物和富硒矿床。

1 硒矿物种数

硒,元素符号 Se,在元素周期表上属第六主族氧亚族,与硫的性质颇为相似,原子量 78.96,电子构型为 $4S^24P^4$,与金属及氢化合时表现为 2^- 价,而与氧化合时则表现为 4^+ 价、 6^+ 价,属铜型离子^[1]。

硒与硫的地球化学参数比较接近,因此,它们能形成广泛的类质同象,硒绝大部分分散在硫化物的晶格中。自然界中形成硒的独立矿物的条件比较苛刻,仅见于硫明显不足的矿床中。但在许多矿床中,尤其是与火山作用有关的矿床中,已发现硒的独立矿物,如在太平洋和地中海成矿带的许多金银矿床中,经常遇到大量的硒铅矿、硒铋矿等矿物。尤为重要的是,硒常常成为火山成因的 Au、Ag、Cu、Sn 等矿床的许多硫酸盐矿物中的标型元素。因此,众多金属(Ag、Bi、Pb、Cu、Fe 等)的硒化物很早以前就引起了从事与火山作用有成因关系矿床研究的学者们的注意。

据有关资料统计,1980 年以前已发现硒矿物(包括硒硫化物)69 种(IMA CNMMN 认可)^[2]。近十年来,由于广泛采用电子探针、高分辨电镜等技术,不仅扩大了对已知硒化物的产地和产状的认识,而且发现了一批新的硒的独立矿物(如:硒铋矿、砷硒铜矿、硫硒碲金银矿、砷硒黝铜矿等)。1981 年至今,又发现了硒矿物 30 余种(包括未命名的硒矿物),其中被 IMA CNMMN 正式承认的有 21 种矿物。

已发现的百余种硒矿物(包括未命名的硒矿物)中硒化物、硒硫酸盐及含氧酸盐占绝大多数,而其它种类硒矿物数量甚少(表 1)。

* 国家自然科学基金资助项目(49633110)
第一作者简介 温汉捷,男,1971 年生,博士生,从事矿床地球化学专业。
收稿日期 1997-07-02,改回日期 1997-10-17

表1 硒矿物一览表

Table 1 List of selenium minerals

分 类	序号	中文名称	英文名称	化学式
自然元素及 金属互化物	1	自然硒	Selenium	Se
	2	碲硒矿	Selen-tellurium	(Se, Te)
硒 化 物	3	硒锑矿	Antimonselite	Sb ₂ Se ₃
	4	斜方硒铜矿	Athabascaite	Cu ₅ Se ₄
	5	碲硒铜矿	Bambollaite	Cu(Se, Te) ₂
	6	灰硒铜矿	Bellidoite	Cu ₂ Se
	7	硒铜矿	Berzelianite	Cu ₂ Se
	8	硒铋银矿	Bohdanowiczite	AgBiSe ₂
	9	方硒钴矿	Bornhardtite	Co ₃ Se ₄
	10	硒铈铁铜矿	Bukovite	Tl ₂ (Cu, Fe) ₄ Se ₄
	11	镉硒矿	Cadmoselite	CdSe
	12	硒铅矿	Clausthalite	PbSe
	13	硒铈银铜矿	Crookesite	Cu ₇ (Tl, Ag) ₂ Se ₄
	14	硒铁矿	Dzharkenite	FeSe ₂
	15	硒黄铜矿	Eskebornite	CuFeSe ₂
	16	硒铜银矿	Eucairite	CuAgSe
	17	白硒铁矿	Ferroselite	FeSe ₂
	18	硒金银矿	Fischesserite	Ag ₃ AuSe ₂
	19	六方硒钴矿	Freboldite	CoSe
	20	硒铋矿	Guanajuatite	Bi ₂ Se ₃
	21	白硒钴矿	Hastite	CoSe ₂
	22	硒砷镍矿	Jolliffeite	NiAsSe
	23	硒碲铋矿	Kawazulite	Bi ₂ Te ₂ Se
	24	硒碲镍矿	Kitkaite	NiTeSe
	25	硒铜蓝	Klockmannite	CuSe
	26	斜方硒镍矿	Kullerudite	NiSe ₂
	27	硒铂矿	Luberoite	Pt ₅ Se ₄
	28	三方硒镍矿	Makinenite	γ-NiSe
	29	莫砷硒铜矿	Mgriite	Cu ₃ AsSe ₃
	30	铋硒碲钨矿	Merenskyite	(Pd, Pt)(Te, Se, Bi) ₂
	31	硒银矿	Naumannite	Ag ₂ Se
	32	硒铜钨矿	Oosterboschite	(Pd, Cu) ₇ Se ₅
	33	硒铋钨矿	Padmaite	PdBiSe
	34	硒钨矿	Palladseite	Pd ₁₇ Se ₁₅
	35	硒铜镍矿	Penroseite	(Ni, Co, Cu)Se ₂
	36	硒锑铜矿	Permingeatite	Cu ₃ SbSe ₄
	37	硒铋铅汞铜矿	Petrovite	PbHgCu ₃ BiSe ₅
	38	硒铈铜矿	Sabatierite	TlCu ₄ Se ₃
	39	六方硒镍矿	Sederholmite	β-NiSe
	40	碲硒铋矿	Skippenite	Bi ₂ Se ₂ Te
	41	方硒锌矿	Stilleite	ZnSe
	42	硒汞矿	Tiemannite	HgSe
	43	硬硒钴矿	Trogtalite	CoSe ₂
	44	方硒镍矿	Trustedite	Ni ₃ Se ₄
	45	硒铜钴矿	Tyrrellite	(Cu, Co, Ni) ₃ Se ₄
	46	红硒铜矿	Umangite	Cu ₃ Se ₂
	47	斜硒镍矿	Wilkmanite	Ni ₃ Se ₄

续表 1

分 类	序号	中文名称	英文名称	化学式
硒	48	辉硒银矿	Agularite	Ag_4SeS
	49	砷硒铜矿	Chameanite	$(\text{Cu}, \text{Fe})_4\text{As}(\text{Se}, \text{S})_4$
	50	硒硫碲铋矿	Csiklovaite	$\text{Bi}_2\text{Te}(\text{S}, \text{Se})_2$
	51	硒钼矿	Drysdallite	$\text{Mo}(\text{Se}, \text{S})_2$
	52	盖硒铜矿	Geffroyite	$(\text{Ag}, \text{Cu}, \text{Fe})_9(\text{Se}, \text{S})_8$
	53	砷硒黝铜矿	Giraudite	$(\text{Cu}, \text{Zn}, \text{Ag})_{12}(\text{As}, \text{Sb})_4(\text{Se}, \text{S})_{13}$
	54	硒黝铜矿	Hakite	$(\text{Cu}, \text{Hg}, \text{Ag})_{12}\text{Sb}_4(\text{Se}, \text{S})_{13}$
	55	脆硫铋矿	Ikunolite	$\text{Bi}_4(\text{S}, \text{Se})_3$
	56	硒硫砷矿	Jeromite	$\text{As}(\text{S}, \text{Se})_2$
	57	硒硫铋铜铅矿	Junoite	$\text{Pb}_3\text{Cu}_2\text{Bi}_8(\text{S}, \text{Se})_{16}$
	58	硫硒碲金银矿	Kurilite	$(\text{Au}, \text{Ag})_2(\text{Te}, \text{Se}, \text{S})$
	59	硫铋矿	Laitakarite	$\text{Bi}_4(\text{Se}, \text{S})_3$
	60	硒雌黄	Laphamite	$\text{As}_2(\text{Se}, \text{S})_3$
	61	三方硒铋矿	Nevskite	$\text{Bi}(\text{Se}, \text{S})$
	62	辉硒铋铜铅矿	Nordstromite	$\text{Pb}_3\text{CuBi}_7\text{S}_{10}\text{Se}_4$
	63	副硒铋矿	Paraguanajuatite	$\text{Bi}_3(\text{Se}, \text{S})_3$
	64	皮硫铋铜铅矿	Pekoite	$\text{PbCuBi}_{11}(\text{S}, \text{Se})_{18}$
	65	硫硒金银矿	Penzhinite	$(\text{Ag}, \text{Cu})_4\text{Au}(\text{S}, \text{Se})_4$
	66	硫硒银金矿	Petrovskaitite	$\text{AuAg}(\text{S}, \text{Se})$
	67	硫铋铋矿	Platynite	$\text{PbBi}_2(\text{Se}, \text{S})_3$
	68	硒碲铋矿	Poubaite	$\text{PbBi}_2\text{Se}_2(\text{Te}, \text{S})_2$
	69	硒硫铋铅铜矿	Proudite	$\text{Cu}_{0-1}\text{Pb}_{7.5}\text{Bi}_{9.3-9.7}(\text{S}, \text{Se})_{22}$
	70	硒脆银矿	Selenostephanite	$\text{Ag}_3\text{Sb}(\text{Se}, \text{S})_4$
	71	铋车轮矿	Soucekite	$\text{PbCuBi}(\text{S}, \text{Se})_3$
	72	硒硫碲铅银矿	Tsnigriite	$\text{Ag}_9\text{SbTe}_3(\text{S}, \text{Se})_3$
73	硒铜铋铅矿	Watkinsonite	$\text{PbCu}_2\text{Bi}_4(\text{Se}, \text{S}, \text{Te})_8$	
74	硒硫铋铅矿	Weibullite	$\text{Pb}_6\text{Bi}_8(\text{S}, \text{Se})_{18}$	
75	威硒硫铋铅矿	Wittite	$\text{Pb}_9\text{Bi}_{12}(\text{S}, \text{Se})_{27}$	
含 氧 酸 盐	76	水硒镍石	Ahlfeldite	$\text{NiSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	77	蓝硒铜矿	Chalcomenite	$\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	78	斜蓝硒铜矿	Clinochalcomenite	$\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	79	水硒钴石	Cobaltomenite	$\text{CoSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	80	硒铜铅铀矿	Demessaekerite	$\text{Pb}_2\text{Cu}_5(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_3)_6(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	81	多硒铜铀矿	Derrikssite	$\text{Cu}_4(\text{UO}_2)(\text{SeO}_3)_2(\text{OH})_6$
	82	硒钼铀矿	Guilleminite	$\text{Ba}(\text{UO}_2)_3(\text{SeO}_3)_2(\text{OH})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
	83	哈伊内斯石	Haynesite	$(\text{UO}_2)_3(\text{SeO}_3)_2(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
	84	水硒铁石	Mandarinoite	$\text{Fe}_2\text{Se}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
	85	硒铜铀矿	Marthozite	$\text{Cu}(\text{UO}_2)_3(\text{SeO}_3)_3(\text{OH})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
	86	白硒铅石	Molybdomenite	PbSeO_3
	87	硒铅矾	Olsacherite	$\text{Pb}_2(\text{SeO}_4)(\text{SO}_4)$
	88	羟硒铜铅矿	Schmiederite	$\text{Pb}_2\text{Cu}_2(\text{SeO}_3)(\text{SeO}_4)(\text{OH})_4$
	89	氯硒锌石	Sophiite	$\text{Zn}_2(\text{SeO}_3)\text{Cl}_2$
氧化物	90	氧硒石	Downeyite	SeO_2

据参考文献[2]~[11]

2 硒矿物的化学成分

已发现并被正式命名的 90 种硒矿物按其晶体化学的性质可分为 5 大类(表 1), 其中硒化物类矿物(45 种)占硒矿物总数的一半, 其次是硒硫酸盐(28 种)和含氧酸盐(14 种), 而自然元素及金属互化物(2 种)和氧化物(1 种)种数极少。

从组成硒矿物的元素组合看, S 显然是组成硒矿物最重要的元素, 含硫的硒矿物种类为 28 个。正如所知的, 由于 Se 与 S 的地球化学性质的相似性, Se 可以进入硫化物的晶格形成含硒的硫化物。同样, S 也可以取代 Se 形成含硫的硒化物。除 S 外, Cu、Bi、Pb、Ag、Te 是形成硒矿物的主要元素, 其次是 Co、Ni、Fe、Sb, 而 Zn、Mo 等较少(见图 1)。杨敏之(1980)根据自然界中硫化物的含硒性确定了 Se 与其相关元素的亲和力, 大致可分为三组(由强到弱): (1)Pb、Ag、Bi、Hg、Cu; (2)Co、Ni; (3)Fe、Zn。这与自然界中实际出现的硒矿物元素组成基本是一致的。值得一提的是, Se 与贵金属(Au、Ag、Pt、Pd)能形成较多的硒矿物, 数量为 18 个。

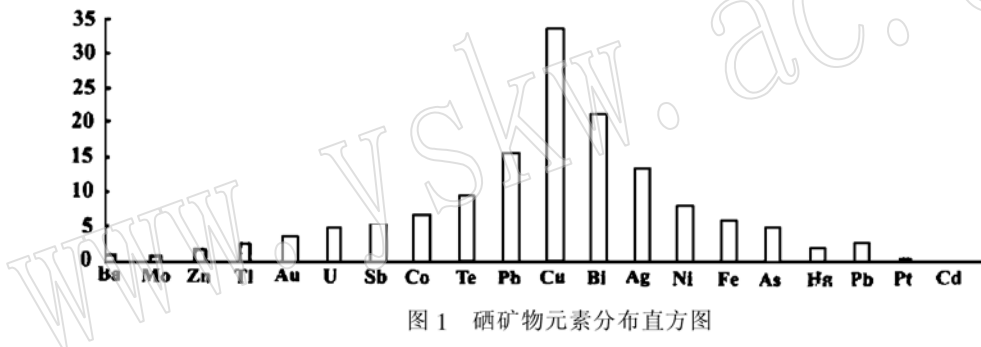


图 1 硒矿物元素分布直方图

Fig. 1 Distribution of elements in selenium minerals

3 硒矿物的产出条件

硒矿物的产出条件多种多样, 产状多种多样。由于硒矿物的种类繁多, 不可能将所有的硒矿物产出条件一一列出, 笔者择其主要的硒矿物产出条件列于表 2。由表 2 可见, 各种碳酸盐脉是硒矿物主要的产出条件, 其中既有高温的矿物组合, 也有低温的矿物组合。从各种产出条件的典型矿物组合看, 硒铅矿、铜的硒矿物、铋的硒矿物在各种条件下均有出现, 而有些硒矿物(如铀-硒矿物)只在一定条件的环境下出现。应该看到, 表 2 中所列的产出条件只是根据现有资料总结而成, 硒矿物的产出条件可能远远不止这些, 还有待于进一步的工作。

4 中国新发现的硒矿物

近年来, 由于在“黑色岩系”的研究中发现一系列含硒矿床和高硒层位, 硒矿物的研究也得到了重视。我国学者在硒矿物的发现和鉴定方面作了许多工作, 硒锑矿就是我国于 1993

年发现的一种硒化物类新矿物。硒铋矿首先由陈露明(1993)在贵州 504 铀汞钼多金属矿床内的含铀方解石中发现,矿物颗粒细微(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。晶胞参数: $a = 1.1593(3)\text{nm}$, $b = 1.1747(3)\text{nm}$, $c = 0.3984(1)\text{nm}$,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,其形成温度为 $135\sim 145^\circ\text{C}$ ^[12]。此后,闵茂中(1995)在湖南某岩溶热液铀矿床中也发现硒铋矿的存在,并首次测得该矿物的单晶结构^[13,14]。郑明华(1993)在西秦岭南亚热带川、甘交界的拉尔玛微细浸染型金矿床中也发现了此矿物^[15]。硒铋矿已被 IMA CNMMN 正式批准为新矿物,现保存于中国地质博物馆。

表 2 硒矿物的产出条件

Table 2 Modes of occurrence of selenium minerals

产出条件	典型硒矿物组合	
砂矿	硒铅矿、三方硒镍矿、白硒铁矿、镉硒矿、自然硒	
锡矿床	硫硒铋矿、硒铅矿、硒铋矿	
金银矿床	硒金银矿、硒银矿、硒铅矿、硒铜矿、硒铋矿、副硒铋矿	
铀矿床	硒铜铅铀矿、多硒铜铀矿、硒钼铀矿、哈伊内斯石、硒铜铀矿、硒铋矿、红硒铜矿、硒铁矿、硒铜矿	
接触交代矿床	硒铅矿、硒铋矿、副硒铋矿	
铜钴硫化物矿床氧化带	硒铜银矿、硬硒钴矿	
碳酸盐脉	方解石脉	硒铅矿、硒铋矿、副硒铋矿、硒汞矿、硒银矿、灰硒铜矿、硒铜矿、红硒铜矿、硒铋银铜矿、硒铁矿、硒铋矿、辉硒银矿、斜方硒铜矿
	白云石脉	硒铅矿、白硒钴矿、硬硒钴矿、方硒钴矿
	菱铁矿脉	硒铅矿、硒铜镍矿、硒银矿、硒汞矿
石英脉	硒铋铋矿、硫硒铋矿	
碳酸盐-钠长石脉	硒铅矿、硒铋镍矿、副硒铋矿、硒铜镍矿、镍-硒化物	
石英-直闪石脉	硫硒铋矿	

郑明华、刘家军(1993)在拉尔玛金-铜-铀建造矿床中首次发现了硒硫铋矿、硒硫铋铜矿,这是铋、铜硫化物-硒化物系列中的过渡矿物^[11]。

5 存在问题

在硒矿物的研究中,有许多硒矿物早已被发现,但因产出少、颗粒细小及实验条件限制,矿物学研究程度甚差,如已知镍的硒化物有五种:方硒镍矿、斜硒镍矿、斜方硒镍矿、六方硒镍矿、三方硒镍矿,但均缺乏反射率和颜色指数的资料。

同时,对硒矿物的产出条件认识甚少。涂光炽(1994)大致总结了其形成条件为:(1)成矿时硫浓度相对较低,一般不大于 $3\% \sim 5\%$; (2)一般在中温和低温条件下形成; (3)多为改造作用的产物^[16]。但是总的来看,其形成机制目前尚不清楚。如硒、金之间的关系,自然界中往往可以发现硒矿物与金共生,但迄今为止尚未发现硒与金的独立矿物。

另外,硒与硫的替代方式问题,两者是有序替代还是无序替代,是完全混溶还是部分混

溶,以及出现硒独立矿物的硒、硫的比例关系等一系列问题还有待于研究。

随着技术的进步,已能对几个微米甚至更小的微细矿物作结构的分析,因而对前人已发现的和将来发现的硒矿物的研究,将丰富和完善硒矿物学资料,无论从矿物学、晶体化学、矿床学和地球化学的角度看,均具有十分重要的理论价值。

本文得到导师裘愉卓研究员的帮助,在此表示感谢!

参 考 文 献

- 1 刘英俊. 元素地球化学. 北京: 科学出版社, 1984. 407~414.
- 2 Fleischer M and Mandarino J A. Glossary of mineral species. The mineralogical Record Inc. 1991.
- 3 Jambor J L and Grew E S. New mineral names. American Mineralogist, 1992. 77: 208.
- 4 Jambor J L and Vanko D A. New mineral names. American Mineralogist, 1992. 77:447.
- 5 Jambor J L. and Puziewicz J. New mineral names. American Mineralogist, 1993. 78: 450~452.
- 6 Jambor J L and Grew E S. New mineral names. American Mineralogist, 1994. 79: 387~390.
- 7 Jambor J L and Grew E S. New mineral names. American Mineralogist, 1996. 81: 1013.
- 8 中国新矿物及矿物命名委员会 审订. 英汉矿物种名称. 北京: 科学出版社, 1984.
- 9 郭宗山, 叶庆同. 新矿物(1981—1988). 中国地质科学院矿床地质研究所刊, 1990, (1): 73~251.
- 10 郭宗山. 经国际矿物学会(IMA)新矿物及矿物命名委员会(CNMMN)批准 1990 年发表的新矿物. 岩石矿物学杂志, 1991, 10(4): 350~353.
- 11 黄蕴慧, 蔡剑辉, 曹亚文. 新矿物(1991.1—1992.6). 岩石矿物学杂志, 1993, 12(1): 51~75.
- 12 陈露明等. 新矿物——硒锑矿. 矿物学报, 1993. 13(1): 7~12.
- 13 闵茂中等. 我国再次发现硒锑矿. 科学通报, 1995. 39: 1536.
- 14 闵茂中等. 硒锑矿的某些新资料. 矿物学报, 1995. 15(3): 303~304.
- 15 郑明华等. 硒硫锑矿的首次发现及其初步研究. 矿物岩石, 1993. 13(2): 9~13.
- 16 涂光炽. 分散元素可以形成独立矿床. 中国矿物岩石地球化学研究新进展(一), 兰州: 兰州大学出版社, 1994. 234.

A Review of Selenium Minerals

Wen Hanjie Xiao Huayun

(Institute of Geochemistry, Academia Sinica, Guiyang 550002)

Key words: selenium; selenium minerals; dispersed elements

Abstract

Recent progress in the study of selenium minerals has been briefly summed up in this paper with a list of selenium minerals formally approved by IMA CNMMN. The elemental composition and modes of occurrence of selenium minerals and the achievements acquired in selenium mineralogy of China have also been described. Finally the problems concerning the further studies of selenium mineralogy and geochemistry are discussed.