

湘黔汞矿带中的黑辰砂和硒汞矿

陈殿芬 孙淑琼

(中国地质科学院矿床地质研究所)

主题词: 黑辰砂; 硒汞矿; 湖南; 贵州

提 要: 黑辰砂和硒汞矿是 HgS-HgSe 系列的端员矿物。黑辰砂产于湘黔汞矿带大洞喇、纸坊、茶田汞矿床, 硒汞矿产于新晃汞矿床外围的蚀变石英岩中。本文通过对黑辰砂和硒汞矿的物理光学性质、化学成分、X 光衍射及红外吸收光谱的研究, 表明这两个矿物上述诸方面特征均很相似, 但又表现出有规律的变化。

黑辰砂和硒汞矿是 HgS-HgSe 类质同象系列的端员矿物, 前者是富硫的端员, 后者是富硒的端员。自然界中这两种矿物均较少见, 研究程度也较低。作者在近几年汞矿石研究过程中, 对湘黔汞矿带中出现的这两种矿物做了较为详细的研究。

一、产状及共生矿物

黑辰砂主要产于黔东大洞喇汞矿床、纸房汞矿床及湘西茶田汞矿床。大洞喇汞矿床的黑辰砂产于辰砂-白云石-石英晶洞中。纸房汞矿床的黑辰砂产于辰砂-石英脉和辰砂-碳酸盐脉中。在这些矿床中, 黑辰砂与辰砂密切共生。茶田汞矿床的黑辰砂虽然也产于石英脉和碳酸盐脉中, 但除辰砂外, 还与大量闪锌矿共生。硒汞矿产于湘西新晃汞矿床外围(上关溪)的蚀变石英岩中, 与石英密切共生, 未见辰砂、闪锌矿等硫化物。

黑辰砂和硒汞矿的生成温度都比较低。大洞喇汞矿床中与黑辰砂共生的石英的均一温度是 $100-215^{\circ}\text{C}$ 。黑辰砂的爆裂温度^①为 220°C (大洞喇) 和 190°C (纸房)。硒汞矿的形成温度略高于黑辰砂, 爆裂温度为 $230-265^{\circ}\text{C}$ 。

二、物理性质及光学性质

黑辰砂呈它形粒状集合体, 很难见到完整的晶形。产于晶洞中的黑辰砂粒径较粗, 为 $1-3\text{mm}$ 左右; 产于石英脉和碳酸盐脉中的黑辰砂粒径较细, 约 $0.025-0.5\text{mm}$ 。颜色为灰黑色, 金属光泽。比重 $7.41-7.59$ (计算), 比合成的黑辰砂 ($G=7.7$)^[1] 略低。压入硬度是用 ITM-3 型显微硬度计测定的, $H_v=69\text{Kg/mm}^2$ (负荷 20P , 4次平均), 相当于摩氏硬度 $2.5-3$ 。

硒汞矿与黑辰砂一样, 也呈它形粒状, 粒径 $0.025-5\text{mm}$ 。钢灰色, 金属光泽。比重 8.4

① 本文的矿物爆裂温度均由中国地质科学院矿床地质研究所陈伟十测定, 未经压力校正。

(计算), 比合成的硒汞矿 ($G = 8.29$)^[12]略大。用西德莱兹自动显微硬度计测定矿物的压入硬度, $H_v = 44 \text{ kg/mm}^2$ (负荷100P, 5次平均), 相当于摩氏硬度2.5。

在显微镜下, 黑辰砂和硒汞矿均是灰白色, 无内反射, 系均质性矿物。为了定量地表述矿物的光学性质, 作者用 Orthoplan MPV-1 型显微光度计测得黑辰砂和硒汞矿的反射光谱和颜色指数 (表1)。它们的反射光谱值变化不大, 主波长 (λ_d) 近似, 纯度 (Pe) 均很低。因此, 这两种矿物的反射色都是灰白色, 微带蓝色色调, 与镜下观察一致。黑辰砂和硒汞矿相似的光学性质给镜下鉴定带来很大困难, 但由于硒汞矿的反射率略高于黑辰砂, 若能准确地测定矿物反射率, 二者是可以区分的。

表1 黑辰砂和硒汞矿的反射光谱、颜色指数 (Se)

Table 1. Reflection spectra and color indices of metacinnabar and tiemannite

波 长 λ (nm)	矿 物		黑 辰 砂		硒 汞 矿	
	反 射 率 R (%)					
405		29.8	27.9	28	31.9	
436		28.3	27	29.7	33.2	
480		26.5	25.2	29.8	30.4	
526		25	24.2	28.7	29.3	
546		24.4	24.0	28.7	28.2	
589		23.2	23.7	28.3	27.7	
622		22.9	23.4			
644		22.6	23.2	27.6	26.7	
656		22.3	23.3	27.8	26.7	
700		22.2	23.6			
颜色 指数 (Se)	R_{vis}	24.2	24	28.54	28.31	
	x	0.3173	0.325	0.32801	0.31993	
	y	0.3188	0.323	0.32999	0.31983	
	λ_d (nm)	478	473	481	477	
	Pe (%)	6.6	3.9	1.8	5.8	
产 地		大 洞 喇	纸 房	上 关 溪		

三、化学成分

黑辰砂的理论成分是: Hg 86.22, S 13.78 (wt. %)。然而, 自然界中的黑辰砂却常含少量微量元素 (表2)。湘黔汞矿带中几个汞矿床的黑辰砂几乎均含铁, 但含量一般不高 (0.01—1.07 wt. %), 类质同象置换汞的数量有限。锌和硒是黑辰砂中典型的微量元素, 其含量高低常可反映成矿的区域地球化学特征。茶田汞矿床是在富锌和汞的成矿热液作用下形成的。矿石中辰砂、黑辰砂不但与浅色闪锌矿密切共生, 而且锌含量亦很高。其中尤以黑辰砂最为明显, 锌含量为5.7—6.57 wt. %, 也就是说, 黑辰砂中 ZnS 含量竟高达19—21mol%, 形成了黑辰砂的变种——锌黑辰砂 (表2)。Zn与Hg离子半径相差较大, Zn大量置换Hg比较困难, 但是, 由于黑辰砂属闪锌矿型结构^[2], 它们之间是否以“等构造”的方式进行置换, 尚待进一步研究。大洞喇汞矿床和纸房汞矿床是在富Se和Hg的区域地球化学环境中形成的,

汞矿物中Se含量均很高。辰砂中Se含量一般为0.02—0.87 wt. %。黑辰砂中Se含量更高, 据单矿物化学分析, 在纸房汞矿床的黑辰砂中, Se含量可高达2.68 wt. %[●]。在大洞喇汞矿床的黑辰砂中, Se含量为1—2 wt. % (表2)。由于Se与S的晶体化学性质相似, 它们彼此可类质同象置换⁽¹⁾。

硒汞矿的理论成分是: Hg 71.70, Se 28.30 (wt. %)。与黑辰砂一样, 自然界中的硒汞矿也常含少量微量元素, 如Fe、Te、S等 (表2)。Fe和Te含量均很低 (0.02—0.05%), S含量较高 (0.74—1.25%)。

表2 黑辰砂和硒汞矿的电子探针分析

Table 2. Electron microprobe analyses of metacinnabar and tiemannite

矿物	顺序号	组份含量(wt.%)										化学式	产地	
		Hg	As	Fe	Zn	Sb	Ag	Te	Se	S	总计			
黑辰砂	1	85.54		0.04				0.07		12.67	98.32	Hg _{1.1} S	贵州纸房	
	2	85.58		0.06				0.08		12.41	98.13	Hg _{1.1} S	贵州纸房	
	3	84.06		0.01						2	12.51	98.58	Hg(S _{0.94} Se _{0.06})	贵州大洞喇
	4	82.67		1.07				0.96		1	14.8	100.5	Hg _{0.98} (S _{0.97} Se _{0.03})	贵州大洞喇
	5	77.96		0.06	5.7			0.08	0.04		14.92	98.76	(Hg _{0.79} Zn _{0.19}) _{0.98} S	湖南茶田
	6	76.57			6.13						15.50	98.20	(Hg _{0.79} Zn _{0.19}) _{0.98} S	湖南茶田
	7	77.24		0.04	6.57	0.13	0.06	0.04			14.96	99.04	(Hg _{0.83} Zn _{0.21}) _{1.04} S	湖南茶田
硒汞矿	8	72.02		0.03				0.04	26.96	0.88	99.93	Hg _{0.97} (Se _{0.93} S _{0.07})	湖南上关溪	
	9	72.27		0.02					27.03	0.77	100.09	Hg _{0.98} (Se _{0.93} S _{0.07})	湖南上关溪	
	10	72.38		0.02				0.05	26.51	0.74	99.70	Hg(Se _{0.94} S _{0.06})	湖南上关溪	
	11	73.04	0.12	0.05	0.01	0.02	0.02	0.05	24.05	1.25	98.61	Hg _{1.06} (Se _{0.89} S _{0.11})	湖南上关溪	
	12	74.06	0.01	0.03	0.02			0.10	24.13	1.11	99.46	Hg _{1.09} (Se _{0.9} S _{0.1})	湖南上关溪	

测试者: 中国地质地质科学院矿床研究所 陈克樵、余静

四、X射线衍射分析及红外吸收光谱

黑辰砂和硒汞矿都具闪锌矿型结构, 又是HgS—HgSe类质同象系列的端员矿物, 其衍射图谱很相似, 主要强线 d 值均很接近, 只是硒汞矿的 d 值比黑辰砂略大 (表3)。

由于Se对S的类质同象置换, 大洞喇汞矿床的黑辰砂的晶胞参数(5.8822—5.8929 Å)比合成的黑辰砂(5.854 Å)⁽¹⁾大。硒汞矿的情况相反, 由于S类质同象置换Se, 硒汞矿的晶胞参数(6.04668—6.04681 Å)比合成的硒汞矿(6.085 Å)⁽¹⁾小。

用IR450红外吸收光谱仪对黑辰砂和硒汞矿进行了红外吸收光谱分析, 其图谱见图1。黑辰砂和硒汞矿均有一个对称的宽而强的吸收带, 其形状酷似简单的正弦曲线。黑辰砂和硒汞矿吸收光谱带的位置靠得很近, 黑辰砂Hg—S共价键的伸缩振动位于600cm⁻¹位置; 硒汞矿的吸收谱带略向高频方向移动, Hg—Se共价键的伸缩振动位于625cm⁻¹位置。

● 贵州冶金一队, 1974.

表3 黑辰砂和硒汞矿的X射线衍射数据*
Table 3 X-ray diffraction data of metacinnabar and tiemannite

黑辰砂						硒汞矿					
3			4			8			9		
I/I_0	$d(\text{Å})$	hkl	I/I_0	$d(\text{Å})$	hkl	I/I_0	$d(\text{Å})$	hkl	I/I_0	$d(\text{Å})$	hkl
100	3.3916	111	100	3.3916	111	100	3.4863	111	100	3.4863	111
			2	3.1658		3	3.3269				
30	2.9421	200	39	2.9380	200	30	3.0175	200	47	3.0180	200
			5	2.8658							
48	2.0849	220	69	2.0794	220	80	2.1373	220	95	2.1371	220
			1	1.9851							
36	1.7780	311	46	1.7734	311	49	1.8230	311	60	1.8230	311
			5	1.6988		4	1.7459	222	3	1.7459	222
			9	1.4705	400	16	1.5122	400	21	1.5118	400
$a=5.8929 \text{ Å}$			$a=5.8822 \text{ Å}$			$a=6.04668 \text{ Å}$			$a=6.04681 \text{ Å}$		

测试者：中国地质科学院矿床地质研究所 张汉卿

实验条件：铜靶，45kV，40mA

* 矿物的化学成分见表2，表3中3、4、8、9为序号

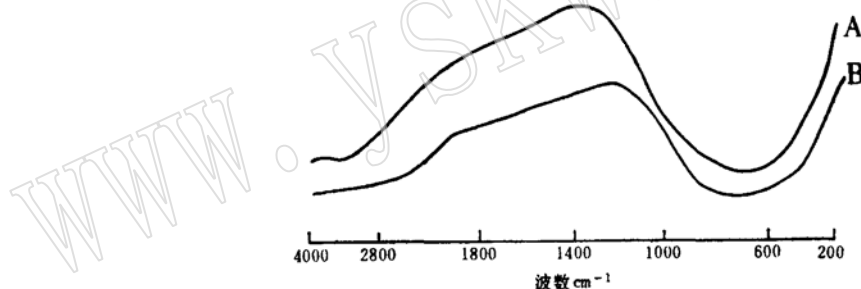


图1 黑辰砂与硒汞矿的红外吸收光谱

Fig. 1. Infrared absorption spectra of metacinnabar and tiemannite

A—黑辰砂，B—硒汞矿

实验条件：强度1，狭缝1，增益4，扫描范围4000—200cm⁻¹，扫描时间16min

五、结 语

1. 黑辰砂和硒汞矿是HgS—HgSe系列的端员矿物。黑辰砂是富硫端员，硒汞矿是富硒端员。黑辰砂中常见少量硒代替硫，锌代替汞。硒汞矿中常见少量硫代替硒。

2. 如同许多类质同象系列矿物一样，这两种矿物在物理性质、光学性质、X射线衍射及红外吸收光谱等方面都很相似，同时，在这些方面的特征又表现出有规律的变化。从黑辰砂到硒汞矿，矿物的比重、反射率增高，硬度降低，X射线衍射强线的 d 值和晶胞参数增大，红外吸收光谱强吸收带位置向高频方向移动。

3. 黑辰砂与辰砂、闪锌矿等硫化物共生，形成于富硫化物的环境，生成温度较低。硒汞矿与石英密切共生，未见辰砂、闪锌矿等硫化物，形成于贫硫化物的环境中⁽⁴⁾，生成温度比

黑辰砂稍高。

参 考 文 献

- [1] Berry, L.G. and Thompson, R. M., 1962, X-Ray powder data for ore minerals: The peacock atlas. New York.
- [2] 王 漠、潘兆椿、翁玲宝等, 1982, 系统矿物学(上册), 地质出版社。
- [3] Власов, К.А., И ДР, 1964. Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов; Том I, Геохимия редких элементов. Изд. «Наука», Москва.
- [4] Власов, К.А., И ДР, 1964. Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов; Том II, Минералогия редких элементов. Изд. «Наука», Москва.

Metacinnabar and Tiemannite in Hunan-Guizhou (Xiangqian) Mercury Metallogenic Belt

Chen Dianfen, Sun Shuqiong

(Institute of Mineral Deposits, Chinese Academy of Geological Sciences)

Key words: Metacinnabar; tiemannite; Hunan; Guizhou

Abstract

Metacinnabar and tiemannite are end members of HgS-HgSe series. In metacinnabar, selenium is often seen in place of sulfur, and zinc in place of mercury; in tiemannite, sulfur is frequently in place of selenium. Like minerals in many isomorphous series, these two minerals are quite similar to each other and show regular variation in physical-optical properties, X-ray diffraction patterns and infrared absorption spectra.

Metacinnabar, which is associated with such sulfides as cinnabar and sphalerite, was formed in a sulfides-rich environment at fairly low temperature (190-220°C). Tiemannite is associated only with quartz without such sulfides as sphalerite and cinnabar; it was therefore formed in a sulfides-poor environment at a bit higher temperature (230-265°C).