

<http://www.geojournals.cn/dzxb/ch/index.aspx>

蓝硒铜矿的发现及其地质意义

钱汉东¹⁾, 赵振华¹⁾, 郑翔¹⁾, 林承毅²⁾, 曾家湖¹⁾, 吴雪枚³⁾, 陈武¹⁾

1) 南京大学地球科学系, 南京大学内生矿作用国家重点实验室, 210093

2) 南京大学分析测试中心, 210093; 3) 中国科学院广州地球化学研究所, 510640

内容提要: 本文对产自湖北省恩施市双河硒矿鱼塘坝矿段氧化带中的极其罕见的富铜亚硒酸盐矿物——蓝硒铜矿进行了详细的矿物学特征研究。蓝硒铜矿呈蓝色或天蓝色, 透明, 玻璃光泽, 柱状晶体, 一般颗粒非常细小, 粒径大多在 20~100 μm , 个别可 >200 μm 。分散状, 偶见穿插状、放射状聚晶分布分布在碳质硅质页岩或粘土化火山碎屑岩的岩石裂缝中或岩层表面。与蓝硒铜矿共生矿物主要为星染状黄铁矿、微晶石英、伊利石、白云石和硒铜蓝等。利用电子探针 (EMPA) 和背散射电子衍射仪 (EBSD) 分析的蓝硒铜矿的化学组分表明, 仅含 Cu, Se 和 O 元素, 成分单一, 其中 SeO_2 44.355%~49.778% (平均值 47.684%), CuO 37.419%~41.354% (平均值 39.479%)。计算的化学分子式为: $\text{Cu}_{5.35\sim 6.5}[\text{SeO}_3]_5 \cdot 6.2\sim 9.95\text{H}_2\text{O}$, 属于富铜的蓝硒铜矿, 实际晶体化学式为: $\text{Cu}[\text{SeO}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。蓝硒铜矿在显微镜下呈菱形横切面, 平行消光, 显示出正交晶系的光学特征。本文首次对蓝硒铜矿单晶体进行了“原位”拉曼光谱的测试分析, 获得了清晰的拉曼谱线, 其主要位移谱线为 3506 cm^{-1} 、3182 cm^{-1} 、2917 cm^{-1} 、1600 cm^{-1} 、1328 cm^{-1} 、814 cm^{-1} 、727 cm^{-1} 、555 cm^{-1} 、378 cm^{-1} 、288 cm^{-1} 。蓝硒铜矿的傅里叶红外光谱主要特征吸收峰则与 Sathianandan 等 (1964) 合成的化合物相类似。根据蓝硒铜矿的产出地质特征、矿物组合和成矿环境条件, 笔者认为蓝硒铜矿的形成是由于风化和淋滤富集作用所致。

关键词: 蓝硒铜矿; 亚硒酸盐矿物; “原位”拉曼光谱和傅立叶红外光谱; 硒矿床; 鱼塘坝; 恩施市; 湖北

蓝硒铜矿是自然界氧化表生带中稀少的铜的亚硒酸盐矿物, 其结构有两种形式, 即正交晶系的蓝硒铜矿 (chalcocomenite) 和单斜晶系的单斜蓝硒铜矿 (clinochalcocomenite), 晶体化学式同为 $\text{Cu}[\text{SeO}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 二者构成同质二象。

蓝硒铜矿最先由 Cloizeaux 和 Damour (1881) 发现于阿根廷 Mendoza 的 Cerro de Cacheuta 矿山, 并命名了该矿物, 尔后也见于 La Rioja 地区的 Sierra de Umango 和 Sierra Famatina 矿山, 以及玻利维亚的 Pacajake 的 Hiaco 矿山 (Palache, 1937); 近年在爱尔兰的 Co. Kerry 地区的 Ballybunnion (Francis et al., 1987) 和意大利 Sardinia 地区的 Baccu Locci 矿区 (Pasero et al., 1989; Carlo et al., 1997) 也有所发现, 系由铜和铅的硒化物氧化而成的次生矿物。我国学者姚林波等 (2001) 在鱼塘坝硒矿床研究中曾提及蓝硒铜矿, 并给出了一个电子探针的分析结果。

本文利用电子探针、背散射电子衍射 (EBSD) 分析结果, 结合光学显微镜、红外和拉曼振动吸收光谱, 包括“原位”测试分析结果, 对我国发现的蓝硒铜

矿的矿物学特征进行了详细研究, 并对其形成的成矿机理作了探讨。

1 地质产状

现发现的蓝硒铜矿见于湖北省恩施市双河硒矿床的鱼塘坝矿段中。双河硒矿的大地构造位置处于鄂西南扬子准地台上扬子台坪的北东段, 区域内最显著的构造形迹是 NNE 至 NE 向褶皱和断裂。硒矿区内寒武系、奥陶系、志留系、泥盆系、二叠系和三叠系的岩层出露齐全 (虞人育, 1993)。硒矿主体主要位于双河向斜西北翼中段 (图 1), 向斜构造控制赋硒地层的展布, 沿走向长数千米至数十千米。赋硒地层层位为中二叠统孤峰组的黑色层状碳质硅质岩和硅质碳质岩岩系内, 与下伏茅口组灰岩呈假整合接触, 与上覆吴家坪组也呈假整合接触。孤峰组地层可分为上、中、下 3 个岩性段, 硒矿化主要富集在下段的上部和中段的下部的硅质碳质岩或碳质碎屑岩中。

迄今鱼塘坝矿段已发现的硒化物矿物包括: 自然硒 (native selenium Se) (朱建明等, 2001, 2004),

注: 本文为国家自然科学基金项目 (编号 40272025) 资助成果。

收稿日期: 2006-02-09; 改回日期: 2006-05-08; 责任编辑: 刘淑春。

作者简介: 钱汉东, 男, 1952 年生。副教授, 主要从事矿物学研究。Email: qhd760@sohu.com。

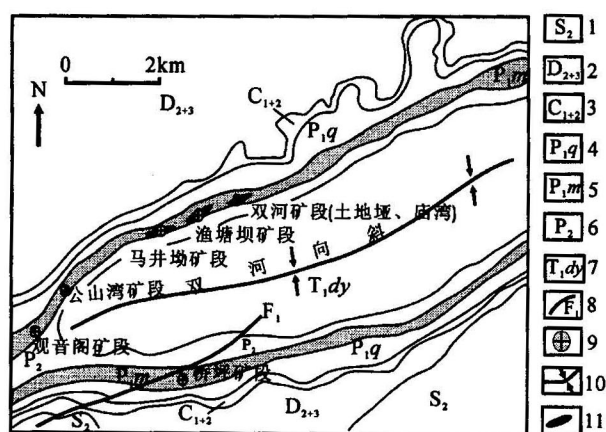


图 1 双河硒矿区地质简图

Fig. 1 The geological sketch map of Shuanghe selenium ore deposits

1—中志留统; 2—泥盆系中、上统; 3—石炭系中、下统; 4—下二叠统(栖霞组); 5—下二叠统(茅口组); 6—上二叠统; 7—下三叠统(大冶组); 8—断层; 9—采样点; 10—向斜轴; 11—矿体
1—Middle Silurian; 2—Middle and Upper of Devonian; 3—Middle and Lower of Carboniferous; 4—Lower Permian (Qixia Formation); 5—Lower Permian (Maokou Formation); 6—Upper Permian; 7—Lower Triassic (Daye Formation); 8—fault; 9—sample locality; 10—synclinal axis; 11—ore body

水硒铁石 [mandarinoite, $\text{Fe}_2^{3+}(\text{SeO}_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] (Belkin et al., 2003)。在前人工作研究资料中提及的还有硒铁铜矿 [achavalite $(\text{Cu}, \text{Fe})\text{Se}_2$] (宋成祖, 1989), 方硒铜矿 (krutaite, CuSe_2)、硒铜蓝 (klockmanite, CuSe) (姚林波等, 2001) 和硒银矿 (naumannite, Ag_2Se) 等, 但未见详细的矿物学资料报道。

蓝硒铜矿在空间上的分布主要是沿着黑色碳质硅质岩、碳质碎屑岩或泥化碳质岩岩层面展布, 岩层产状倾斜近陡立。蓝硒铜矿赋存岩石的主要氧化物特征与硅质岩相比主要表现为低硅、高铝、富镁、钾, 而贫锰 (Qian et al., 2005); 微量元素中则表现为 Se, Te, Mo 元素超异常富集, 它们分别是沉积丰度 (黎彤, 1992) 的 4783, 660 和 449 倍; 此外, Cr、V、Ag、Sb、U、Cu 等元素相对富集, 其中 Mo 和 V 元素亦分别达到工业经济品位; 而稀土元素 Ce 含量则表现出明显亏损。

2 矿物的化学成分与物理性质

利用电子探针 (EMPA) 和背散射电子衍射分析仪 (EBSD) 对蓝硒铜矿“原位”测试分析的结果表明 (表 1 和图 2), 该矿物的化学组分较纯净和简单, 除 Cu、Se 和 O 外, 基本不含其他组分。其中 Cu : Se 元

素的原子比率变化不大, 为 $1.07 : 1 \sim 1.12 : 1$, 个别为 $1.30 : 1$, 接近该矿物的理论值。但与阿根廷产出的蓝硒铜矿相比 (Palache, 1937), CuO 含量略高, 最高值达 41.354% (平均值为 39.479%, 高于阿根廷 35.26%)。SeO₂ 含量除 2 号样品的略低外 (表 1), 其他均与阿根廷的蓝硒铜矿相近。由于电子探针和背散射电子衍射仪不能直接分析测试出矿物中水分子的实际含量, 但在红外和拉曼光谱中都可以清晰地看到结晶水的存在, 因此根据电子探针分析的 CuO 和 SeO₂ 结果, 计算给出相应的水分子含量。本区的蓝硒铜矿中 H₂O 含量除 2、4、5 号样品略低外, 3、7 号样品表现较低, 最低值为 10.045%, 5 个样品的平均值为 12.837%, 这可能是由于部分样品风化脱水所致。计算的蓝硒铜矿化学分子式约为 $\text{Cu}_{5.35 \sim 6.5}[\text{SeO}_3]_5 \cdot 6.2 \sim 9.95\text{H}_2\text{O}$, 实际晶体化学式应为 $\text{Cu}[\text{SeO}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 属富铜的蓝硒铜矿。

蓝硒铜矿单晶体颗粒微细, 一般粒径大多为 $30 \sim 100 \mu\text{m}$, 个别可达 $200 \mu\text{m}$ 以上。单晶体呈针状、柱状或短柱状, 局部偶见放射状或聚晶状集合体形态。晶体单形发育较完整, 根据 10 多颗晶体形态观测, 其主要出现的单形有菱方柱 $m\{110\}$ 、 $n\{120\}$ 和菱方四面体 $o\{111\}$ 等。单晶体的横断面呈菱形。蓝硒铜矿多形成于岩层表面、岩石裂隙处或粘土化碎屑岩内, 局部可见微细脉状。蓝色、天蓝色, 玻璃光泽, 无解理 (图 3)。晶体性脆, 易破碎, 硬度介于 $2 \sim 2.5$, 密度 (根据“原位”部分单晶衍射数据计算) 为 3.282。二轴晶 (—), $2V$ 约为 0° , 近似平行消光。单晶体折射率分别约为 $N_g = 1.733$, $N_m = 1.732$, $N_p = 1.712$ 。与蓝硒铜矿共生的矿物组合特征表现为以伊利石为主的粘土矿物、少量微晶石英、星染状黄铁矿、白云石和硒铜蓝等。

3 拉曼和红外振动光谱

Nakamoto (1970) 认为硒化物离子的振动光谱的出现具有六个谱带的极大值, 具 C_{3v} 对称的自由离子将有四个振动模式, 即 $2A_1 + 2E$ 。振动模式的频率分别为 807 cm^{-1} , $432 \text{ cm}^{-1} (A_1)$; 737 cm^{-1} , $374 \text{ cm}^{-1} (E)$ 。

发现的蓝硒铜矿由于晶体颗粒细小, 数量较少, 因此利用显微激光拉曼光谱仪对其单晶体进行“原位”测试。激光拉曼光谱的测试是在英国产 Renishaw RM2000 型显微激光拉曼光谱仪上 (Ar 离子激光器作为激光源) 完成, 首次获得了清晰的蓝硒铜矿的拉曼光谱图 (图 4)。实测的蓝硒铜矿拉曼振

表 1 蓝硒铜矿化学成分的电子探针分析结果(%)

Table 1 Electron microprobe analyses of chalcomenite for its chemical composition (%)

样品号	湖北恩施双河硒矿床						阿根廷(Palache, 1937)	
	2	3	4	5	7	平均值	1	2
SeO ₂	44.355	49.778	48.781	47.367	48.137	47.684	48.12	48.98
CuO	41.354	40.177	37.419	38.359	40.087	39.479	35.4	35.12
H ₂ O	14.291	10.045	13.80	14.274	11.776	12.837	15.3	15.9

分析者: 南京大学内生矿作用国家重点实验室电子探针室张文兰; 测定条件: 20 kV, 探针电子束直径 5 μm 。

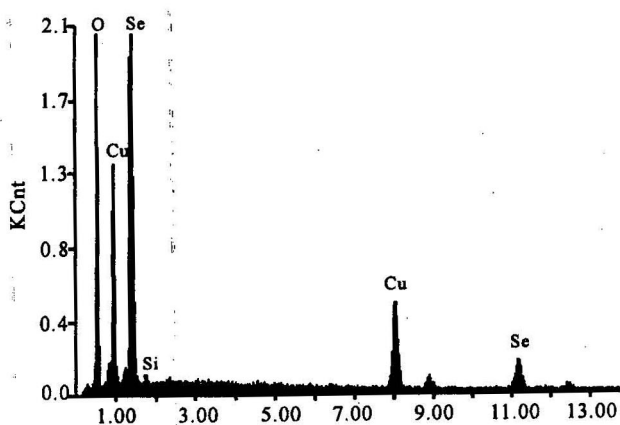


图 2 蓝硒铜矿背散射电子衍射分析谱图

Fig. 2 Spectrum of EBSD for chalcomenite

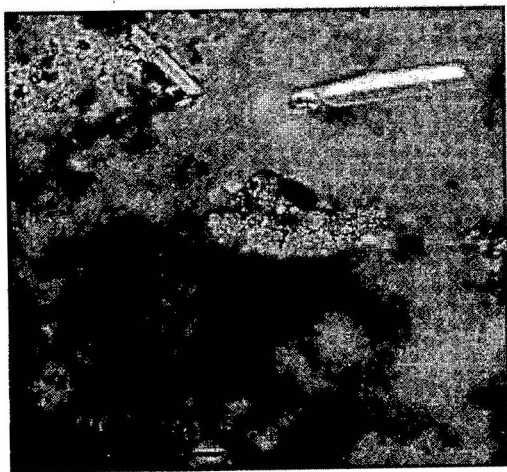


图 3 蓝硒铜矿晶体显微照片

Fig. 3 Column crystal of chalcomenite under microscopy

动光谱主要表现为 3505.7 cm^{-1} , 3181.6 cm^{-1} , 2916.8 cm^{-1} , 1599.9 cm^{-1} , 1328.2 cm^{-1} , 931.1 cm^{-1} , 813.9 cm^{-1} , 727 cm^{-1} , 554.6 cm^{-1} , 378.1 cm^{-1} , 288.4 cm^{-1} 谱线位移。

蓝硒铜矿红外光谱分析分别采用单晶体“原位”分析和粉末压片法, 测试是在美国 NICOLET 公司

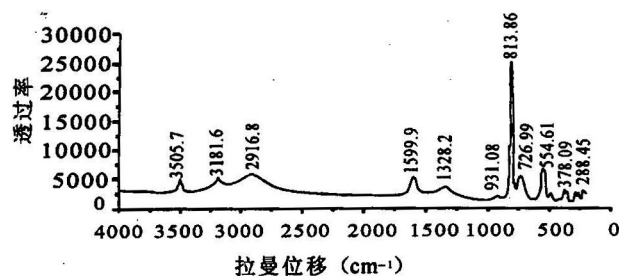


图 4 蓝硒铜矿激光拉曼光谱图

Fig. 4 Spectrum of Raman for chalcomenite

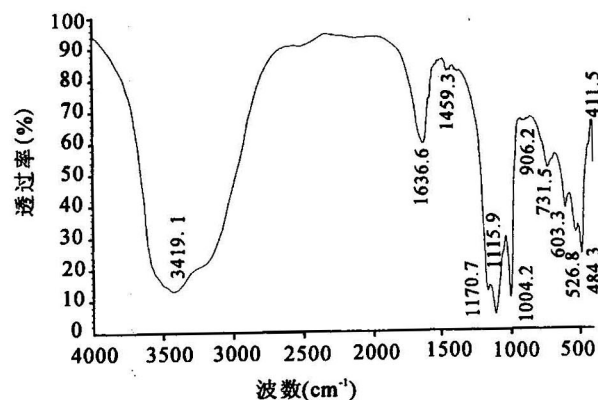


图 5 鱼塘坝蓝硒铜矿的红外光谱

Fig. 5 IR spectrum of chalcomenite in Yutangba

NEXUS 870 型 FTIR 红外光谱仪及红外显微镜下完成(图 5), 测试波数范围为 4000~400 cm^{-1} 。

鱼塘坝蓝硒铜矿的红外振动光谱特征吸收带主要表现为 3419 cm^{-1} (3610~3200 cm^{-1}) 附近有一个较大的水区包络吸收峰, 1637 cm^{-1} 和 1459 cm^{-1} , 1171 cm^{-1} , 1116 cm^{-1} , 1004 cm^{-1} , 732 cm^{-1} , 603 cm^{-1} , 527 cm^{-1} , 484 cm^{-1} 和 412 cm^{-1} 。所分析的红外光谱与拉曼光谱两者间有着很好的对应关系。

Sathiananden 等(1964)和 Makatun 等(1970)曾先后获得了包括水合的蓝硒铜矿($\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)在内的亚硒酸盐的红外光谱。Sathianandan 等

(1964)研究认为水合的亚硒酸铜红外光谱中三个 O-H 键的伸缩模式分别出现在 3510 cm^{-1} , 3178 cm^{-1} , 2910 cm^{-1} ; 而弯曲模式则出现在 1558 cm^{-1} , 1665 cm^{-1} ; $700\sim 800\text{ cm}^{-1}$ 附近的伸缩模式是亚硒酸盐化合物的特征吸收模式。

4 产出的物理化学条件

双河硒矿床的赋硒岩石总体主要为一套黑色薄层状碳质硅质岩、硅质页岩、碳质碎屑岩或泥化碳质岩,具水平和纹层理构造,是形成于氧化电位小的偏碱性碳酸盐台地的海盆浅部(藻沼相)的还原环境中,属滨海相黑色建造。

蓝硒铜矿是自然界极其少见的亚硒酸盐矿物之一,它的形成和富集在地质环境和成矿理论上具有重要的科学意义。本区蓝硒铜矿的产出和展布主要是存在于碳质页岩、碳质泥岩和泥化火山碎屑岩(另文发表)的一些特殊富硒岩层表面和裂隙处,局部偶可见微细脉状。虽然晶体颗粒发育微细,多为微米级,但晶形发育却较完整。结合蓝硒铜矿的化学组成及其空间的分布特征,笔者认为该矿物是原岩中铜和硒化物在氧化带经风化和淋滤作用的富集而形成的次生矿物。与蓝硒铜矿共存的矿物组合表明,其形成温度范围不超过 $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Simon et al., 1996)。本区蓝硒铜矿的发现和方硒铜矿、硒铜蓝、含硒黄铜矿等多种铜硒矿物的出现表明,“鱼塘坝目前的地质环境有利于 Cu-Se 矿物的形成”,同样“表明了铜在硒沉淀、迁移和转化过程中的重要作用”(朱建明等, 2004)。因此,地表氧化带中的表生风化作用、淋滤富集作用,甚至热液活动是包括蓝硒铜矿在内的表生硒化物矿物形成的重要成矿作用。

本区气候潮湿、多雨,给地表风化作用提供了有利条件,饱含氧和二氧化碳气体的地表和地下水的渗透、淋滤作用等的物理化学共同作用下,使富硒矿源层解体,铜、硒等成矿元素被“释放”,并随水溶液发生不同程度的迁移。硒是一种反映氧化—还原条件变化的敏感元素 (Masscheleyn et al., 1990),在地表氧化带由于环境中溶液的 pH 值和氧化还原电位的变化,硒及其他成矿元素在构造有利部位自溶液中析离、沉淀出来,并得以重新组合。在此环境中,硒极容易由氧化态硒还原为元素硒或硒化物,形成或转变为相对稳定的自然硒和亚硒酸盐表生矿物,而硒酸盐却较难以发现。这是因为在氧化表生过程中,介质的酸碱度和氧化还原电位对自然硒和亚硒酸盐的形成和稳定起了很重要的作用。如双河硒矿鱼塘

坝矿段目前发现的与蓝硒铜矿 ($\text{Cu}[\text{SeO}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、水硒铁石 ($\text{Fe}_2[\text{Se}_3\text{O}_9] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 以及与之共生的自然硒等硒化物矿物组合就是很好的实例。它们的存在同时也表明元素硒的形态转化和富集已进入相对稳定的平衡状态。硒酸盐矿物不同于常见的硫酸盐矿物,在近于中性介质中,大多数亚硒酸盐比相应的硒酸盐溶解度要低,因此在表生氧化带形成的亚硒酸盐矿物相对也较稳定。由此也就不难理解在自然界现已发现的百余种硒化物矿物中 (Martin, 2003) 迄今还未发现有真正独立意义的硒酸盐矿物存在的原因。

致谢: 笔者在野外地质考察期间得到了恩施市国土资源局刘尚风局长、新塘乡政府张林乡长,以及双河和车营村委会邱宗云、张运松二位书记的热情帮助;拉曼光谱的测试得到南京大学内生金属成矿机制研究国家重点实验室丁俊英老师的帮助;背散射电子衍射分析得到东南大学黄海波老师的协助,在此一并表示真诚地感谢!

参 考 文 献

- 黎彤. 1992. 地壳元素丰度的若干统计特征. 地质与勘探, 28(10): 1~7.
- 宋成祖. 1989. 鄂西南鱼塘坝沉积型硒矿化区概况. 矿床地质, 8(3): 83~89.
- 姚林波, 高振敏, 杨竹森, 等. 2001. 鱼塘坝独立硒矿床中硒赋存形式的电子探针分析研究. 矿物学报, 21(1): 49~51.
- 姚林波, 高振敏, 杨竹森, 等. 2002. 鱼塘坝硒矿床富硒硅质岩的成因. 中国科学(D辑), 32(1): 54~63.
- 虞人育. 1993. 湖北双河硒矿床地质特征及成因浅析. 湖北地质, 7(1): 50~56.
- 朱建明, 郑宝山, 刘世荣, 等. 2001. 多形态自然硒的首次发现及其成因初探. 矿物学报, 20(4): 337~341.
- 朱建明, 李社红, 左维, 等. 2004. 恩施鱼塘坝富硒碳质岩中硒赋存状态. 地球化学, 33(6): 634~640.
- Belkin H E, Zheng Baoshan, Zhu Jianming. 2003. First occurrence of mandarinoite in China. Acta Geologica Sinica (English Edition), 77(2): 169~172.
- Carlo M G, Italo C, Paolo S. 1997. Die Baccu Locci Mine (Villaputzu, Cagliari) auf Sardinien. Mineralien-Magazin Lapis, 22(9): 13~26.
- Francis J G, Ryback G. 1987. Chalcomenite from Ballybunnion, Co. Kerry, Eire. Mineralogical Magazine, 51: 751~752.
- Makutun V N, Pechkovskii V V, Mep'nikova R Y, Gusev S S. 1970. Infrared spectra of copper selenites. Zh. Prikl. Spektrosk., 12: 497~503.
- Martin R F. 2003. Encyclopedia of mineral names; third update. The Canadian Mineralogist, 41: 1075~1096.
- Masscheleyn P, Delaune R D, Patrick W H Jr. 1990. Transformation of selenium as affected by sediment oxidation-reduction potential and pH. Environ. Sci. Technol., 24(1): 91~96.
- Nakamoto K. 1970. IR spectra of inorganic and co-ordination

- compounds. 2nd ed. Wiley-Inter- science, New York.
- Palache C. 1937. Chalcomenite from Bolivia. *American Mineralogist*, 22(6):790~795.
- Pasero M, Perchiázzzi N. 1989. Chalcomenite from Bacu Locci, Sardinia, Italy; mineral data and structure refinement. *Neues Jahrbuch fuer Mineralogie. Monatshefte*, (12): 551~556.
- Qian Handong, Zheng Xiang, Wu Xuemei. 2005. Genesis and geochemistry feature of carbonaceous siliceous rocks in Shuanghe Se-deposit, Enshi, Hubei province, China. 8th Biennial SGA Meeting, Beijing, China, Springer Press.
- Sathianandan K, McCorry L D, Margrave J L. 1964. Absorption spectra of inorganic solids, III, selenates and selenites. *Spectrochim. Acta*, 20: 957~963.
- Simon G, Essene E J. 1996. Phase relations among selenides, sulfides, tellurides and oxides; I. Thermodynamic properties and calculated equilibria. *Econ. Geol.*, 91: 1183~1208.

Chalcomenite and Its Geological Significance

QIAN Handong¹⁾, ZHAO Zhenghua¹⁾, ZHENG Xiang¹⁾, LIN Chengyi²⁾, ZENG Jiahui¹⁾,
WU Xuemei³⁾, CHEN Wu¹⁾

1) *Department of Earth Sciences, State Key Laboratory for Mineral Deposits Research, Nanjing University, Nanjing, Jiangsu, 210093*

2) *Analysis Center of Nanjing University, Nanjing, Jiangsu, 210093*

3) *Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, Guangdong, 510640*

Abstract

The rare copper selenite mineral, chalcomenite ($\text{Cu} [\text{SeO}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), enriched in the oxidation zone of Yutangba in the northern part of Shuanghe Town of Enshi City in SW Hubei Province, is studied in detail here. The mineral, brightly blue or sky blue, with vitreous luster and transparent elongated prism crystals up to 200 ~ 300 μm in size, but generally smaller, is scattered separately or in crossed or radiating clusters in joint crevices and on the surfaces of black carbonaceous siliceous shales or clayish pyroclastics. Assemblages with chalcomenite are identified, that include disseminated pyrite, microcrystalline quartz, illite, dolomite, klockmanite, etc. Only copper, selenium and oxygen isotopes are detected on five specimens of chalcomenite by the analyses of EPMA and EBSD. The results show that the SeO_2 content varies in the range of 44.355% ~ 49.778% (47.684% on average), CuO 37.419% ~ 41.354% (39.479% on average), and this chalcomenite clearly belongs to rich copper chalcomenite. The ideal chemical formula is calculated $\text{Cu}_{5.35 \sim 6.5} [\text{SeO}_3]_5 \cdot 6.2 \sim 9.95\text{H}_2\text{O}$. The mineral is brightly blue, and has a prismatic section and parallel extinction under microscope, indicating a rhombic system. The distinctive single-crystal in-situ Raman spectroscopy of this chalcomenite is acquired that shows main frequency shifts at 3506 cm^{-1} , 3183 cm^{-1} , 2919 cm^{-1} , 1605 cm^{-1} , 1335 cm^{-1} , 814 cm^{-1} , 727 cm^{-1} , 553 cm^{-1} , 379 cm^{-1} and 288 cm^{-1} . The FTIR absorption spectrum of this chalcomenite is analogous to that of synthetic chalcomenite. On the basis of the mineral assemblage, occurrence and the forming environments, we conclude that this chalcomenite is formed in weathering and eluviation.

Key words: chalcomenite; selenite; in-situ Raman; FTIR spectrum; selenium deposit; Yutangba, Hubei Province