

拉尔玛-邛莫层控金矿床中金-硒共生机理^{*}

刘家军¹ 郑明华² 刘建明³ 周渝峰² 顾雪祥² 张 斌²

(1 中国科学院地球化学研究所矿床地球化学开放研究实验室, 贵阳; 南京大学内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室, 南京 2 成都理工学院矿床地质研究所, 成都 3 中国科学院矿物资源探查研究中心, 北京)

提 要: 西秦岭寒武系中的拉尔玛、邛莫层控金矿床, 产于由碳质硅岩和碳质板岩组成的硅岩建造中。前期研究表明, 无论是围岩还是金矿石, 均普遍含有较高的硒, 达到工业综合利用的要求, 在局部地段甚至可以圈出独立的硒矿体。在金矿石中, 硒主要呈独立矿物和以类质同象形式存在于硫化物中, 且硒与金呈密切的正相关关系。尤为重要的是, 在金矿石中常常见到自然金与一些硒矿物紧密连生在一起。该文抓住这一特殊现象, 论述了金矿床中金与硒共生的可能性和必然性。

关键词: 层控金矿床 金硒共生机理 西秦岭

1 问题的提出

硒在自然界中一般呈分散状态, 它虽能形成一些独立矿物, 但极少形成具有工业意义的独立矿床, 因而它属于分散元素之列^[1]。一般认为, 自然界中有利于硒独立矿物形成的条件很稀少, 形成硒的矿化富集体的有利条件就更为罕见。然而近几年来, 作者在对西秦岭寒武系中拉尔玛、邛莫层控金矿床作物质组分研究时, 不仅发现了数种硒的独立矿物与含硒矿物(如灰硒汞矿、灰硒铅矿、硒锑矿、硒镍矿、硒硫锑矿、硒硫锑铜矿以及一种尚未定名的硒矿物—— $\text{Ni}_3\text{As}_3\text{S}_3\text{Se}$, 而且也发现了硒的矿化富集体^[2,3]。在含硒的金矿石中, 硒含量一般在 $n \times 10^{-5} \sim n \times 10^{-4}$ 范围内, 最高达 7700×10^{-6} 。在拉尔玛、邛莫层控金矿床中硒的高度富集, 不仅具有重要经济和理论意义, 动摇“分散元素不能成矿”的传统观念, 而且展示出一种金-硒共生矿化的新类型, 同时为我国对分散元素富集成矿以及把硒富集必备的条件与金矿成因有机联系起来进行研究, 提供了有利条件和良好机会。

一般说来, 分散元素硒多在银矿床中富集, 而西秦岭寒武系拉尔玛、邛莫层控金矿床中几乎不含银, 但硒在金矿床中却如此富集, 这是一个尤为奇特的现象。是什么原因导致了硒的矿化富集? 硒在金的成矿过程中起何作用? 金、硒为何共生在一起? 等等。有关传统理论均无法解释上述问题, 而对这些问题的研究, 可能是揭示硒为何在金矿床中高度富集, 甚至可能形成独立硒矿床的关键所在。

^{*} 国家自然科学基金和中国-奥地利国际合作(批准号 4880099)、国家自然科学基金(批准号 49773197)、中国博士后科学基金(中博基[1997 年]第 7 号文)和南京大学内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室基金(编号 049805)资助项目

刘家军, 男, 1963 年生, 副教授。从事矿床学、地球化学研究。邮政编码: 550002

2 金、硒共生机理

2.1 理论依据

在金矿床中,金与硒是否可以共生在一起呢?从理论上讲,它们既有共生的可能性,又有共生的必然性。

众所周知,硒位于周期表中第四周期第六主族,属于 S-Se-Te 系列。由于硒与硫的结晶化学和它们的某些地球化学性质,如离子半径、晶格能系数、离子电位等较相似,因而硒易进入硫化物的结晶格架,以类质同象形式广泛存在于硫化物中。在热液中,除其它条件外,温度是控制硒活动的主要因素之一。实验证明^[1]在高温条件下能扩大硫和硒的类质同象范围,中高温形成的硫化物矿物中含硒较富,相反在低温情况下形成的硫化物中含硒少且分散,但此时若硫少硒多时,则有利于硒的独立矿物的形成。因此对硒来说,热液作用是最主要的阶段,其能以大量的呈分散形式或独立矿物存在于这一阶段的地质体中。也就是说,几乎所有热液成因的硫化物矿床和部分金矿床都可能含有硒元素。对于层控金矿床来说,热液活动是成矿不可缺少的条件之一。层控金矿床中的金虽然难以进入硫化物晶格,但还是大都赋存于部分硫化物中,即以细分散质点或包裹体为硫化物所捕获。从这种意义上讲,金与硒有共生的可能性。

另一方面,金与硒都是亲硫元素,它们的某些性质,如电负性(金 2.3 eV, 硒 2.4 eV)、共价半径(金 0.134 nm, 硒 0.1076 nm)等相差不大,且金与硒在热液中都是相当活泼、易活化迁移的元素。它们也能结合形成一些金的硒化物,如硒金银矿、碲硒硫金银矿等。这也说明,金与硒存在共生的可能性。

2.2 金、硒共同迁移形式

如前所述,拉尔玛、邛莫金矿床中具有很高的硒含量,并且有数种独立硒矿物产出,这表明矿床形成时具有特殊的成矿环境。事实上它们是在中—低温条件下,且硫逸度低(贫还原硫)或硫以 SO_4^{2-} 形式为主时方能生成。因此矿床中多种独立硒矿物的出现,尤其是自然金与硒矿物经常连生在一起,且金矿石中金与硒具有强烈的正相关性,说明在热液活化迁移过程中,硒和金有紧密相关的地球化学性状。

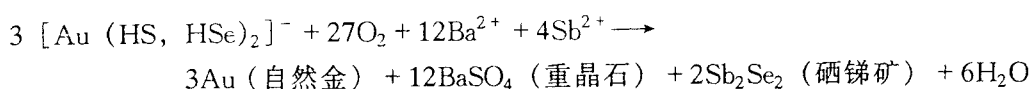
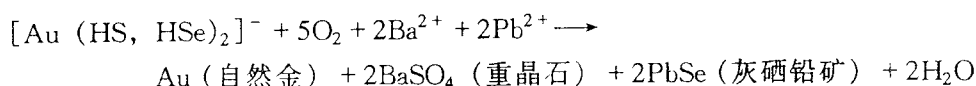
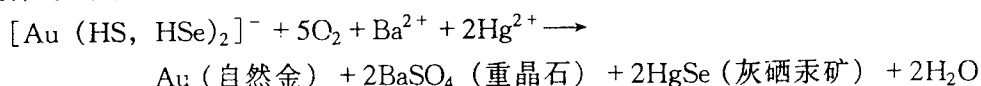
就与金结合的络阴离子团类型来看,在氧-硫-硒-碲族元素中,已知有氧、硫、碲与金组成的络合物 22 种,但未见金与硒组成络合物存在的报道。作为络合物的配位体来说,硒与硫具有极为相似的地球化学行为^[8]。Se 与 S 的价电子构型相同,化学性质相近,均易成负二价,显共价键非金属性。 H_2Se 分子构型与 H_2S 相似,均为弯曲线型。 $\text{H}-\text{Se}-\text{H}$ 的键角约为 90° , 稍小于 $\text{H}-\text{S}-\text{H}$ 的键角。这可能是由于元素的电负性减小导致键合轨道的极化而使其相互靠近。 H_2Se 与 H_2S 一样,在水中离解出氢离子,并与重金属离子生成硒化物,但其酸性和还原性均强于 H_2S 。对硒在热液中的地球化学性质的研究表明^[9,10],在温度高于 200°C 时,在含硫、硒的水溶液中, H_2S 和 H_2Se 占主导地位,且 $m_{\text{H}_2\text{S}}/m_{\text{H}_2\text{Se}}$ 活度比值,接近于 $m_{\text{SSe}}/m_{\text{SS}}$; 而温度低于 150°C 时, HSe^- 则是含硒溶液中的主要离子。此时活度比值 $m_{\text{H}_2\text{Se}}/m_{\text{H}_2\text{S}}$ 与 $m_{\text{SSe}}/m_{\text{SS}}$ 不相等。实验还表明^[9,10], pH 值和氧逸度 (f_{O_2}) 对 $m_{\text{Se}^{2-}}/m_{\text{S}^{2-}}$ 活

度比值有很大影响。因此, 在还原性较强的含金热液中, 金主要以硫氢络合物形式迁移, 这时络合物中的 H_2S 被 H_2Se 取代, HS^- 被 HSe^- 取代, S^{2-} 被 Se^{2-} 取代, 即可生成 $[\text{HAu}(\text{HS}, \text{HSe})_2]^0$ 或 $[\text{Au}(\text{HS}, \text{HSe})_2]^-$ 形式的金-硫-硒络合物, 甚至最终生成 $[\text{HAu}(\text{HSe})_2]^0$ 或 $[\text{Au}(\text{HSe})_2]^-$ 形式的金-硒络合物。一旦这种络合物所需的稳定场被破坏, 这种金-硫-硒络合物就会分解而形成金与独立硒矿物紧密共生或连生在一起的现象, 甚至可能形成金的硒化物。矿床中自然金与众多硒矿物共生在一起的现象, 说明金是以金-硫-硒络合物形式进行迁移的。

2.3 金、硒共同沉淀富集

由于硒和硫被氧化的难易程度差别极大, 故两者的分离是发生在氧化环境中。硫易氧化, 其 $E_0 = -0.45\text{V}$, 而 Se 的 $E_0 = -0.74\text{V}$ 。因此在还原条件下, 硒主要呈类质同象形式进入硫化物晶格, 而在相对氧化性较强的环境中则单独形成硒的独立矿物。若金-硫-硒络合物主要通过大量硫化物的生成降低了成矿流体中的 H_2S 浓度而发生分解沉淀, 则硒主要进入硫化物晶格取代硫而分散; 只有当金-硫-硒络合物是通过混合的浅部富氧地下水氧化 H_2S 成为 SO_4^{2-} 而发生分解沉淀时, 硒则不可能分散进入硫化物, 只能形成硒的独立矿物。矿床中广泛存在硒的独立矿物和硒以类质同象形式进入硫化物晶格的现象, 说明金以硒络合物形式迁移, 并导致了金、硒的共同富集。

拉尔玛、邛莫层控金矿床中金、硒的共同富集, 主要是由于成矿流体的沸腾作用以及成矿流体与浅部富氧水相混合而发生的。其反应式大体写成:



因此, 在含金、硒成矿溶液中, 金与硒能一起迁移并基本同时沉淀, 导致金与硒的共同富集。

3 地质意义

迄今所了解的硒矿资源中, 大都是作为其它矿床(如岩浆型铜-镍矿床、斑岩型铜矿床、火山沉积型黄铁矿床等)的副产品加以综合利用, 即硒主要来源于综合性含硒矿床。但从这种综合性含硒矿床中冶炼提取硒时, 工艺复杂, 成本高, 且产量低。在现今所研究的中-低温层控金矿床中, 特别是微细浸染型金矿床中, 尚未见有硒的矿化富集体的报道。在某些与火山作用有关的热液金-银矿床(如太平洋和地中海成矿带的许多金-银矿床)中, 常常遇到一些灰硒铅矿、硒铋矿、硒银矿等硒的独立矿物^[11, 12, 15], 这些金属的硒化物既是这些金属的重要富集体, 又是形成含有这些金属矿物组合的物理-化学条件的良好指示剂, 尤其是硒常作为火山成因的 Au、Ag、Sn 等矿床中硫盐矿物的标型元素, 故硒及其有关金属的硒化物

很早以前就引起了地质学家们的重视。尽管如此,但在这些矿床中均没有形成硒的矿化富集体,它仅表明硒的浓度有所增大。在我国广东河台、陕西双王等层控金矿床中,亦具有硒的异常现象^[4,5]。这说明层控金矿床中硒异常的出现并非个别现象,尤其是在西秦岭寒武系拉尔玛、邛崃层控金矿床中硒高度富集,构成了金矿床的一种特殊类型。

金与硒能共生在一起,这是否意味着硒元素可以作为层控金矿床的指示元素呢?目前人们已经提出了多种元素作为热液金矿床的指示元素,这些元素包括 Sb、As、Cd、Tl、Mn、Hg、Ba、B 以及卤族元素等^[6,13,14]。作者对有关金矿床研究后也提出了硒元素可作为层控金矿床的指示元素之一^[7]。因此在层控金矿床中将硒富集所具有的某些特殊因素和异乎寻常的成矿条件与金矿成因有机联系起来,开展硒的示踪作用、金与硒的共生机制以及硒在金成矿过程中所起的作用等方面的研究,也颇具理论价值、学术意义和实际意义。

参 考 文 献

- 1 刘英俊,曹励明,王鹤年等.元素地球化学导论.北京:地质出版社,1987,244~257.
- 2 郑明华,周渝峰,刘建明等.喷流型与浊流型层控金矿床.成矿:四川科学技术出版社,1994,146~170.
- 3 刘家军,郑明华,刘建明等.西秦岭寒武系层控金矿床中硒的矿化富集及其找矿前景.地质学报,1997,71(3): 266~273.
- 4 汪启明.河台金矿床中 Se、Te 地球化学特征及其找矿意义.地质与勘探,1990,26(7): 6~50.
- 5 陕西省地质矿产局第三地质队等.陕西双王金矿床地质特征及其成因.陕西科学技术出版社,1989: 59~66.
- 6 张忠.卡林型金矿床指示元素研究.地质地球化学,1996,(1): 35~38.
- 7 刘家军,郑明华.硒——微细浸染型金矿床中一个重要的指示元素.地质与勘探,1994,30(6): 19~22.
- 8 Cotton, F A and Wilkinson G. Advanced Inorganic Chemistry (Fifth edition). New York: A Willy-Interscience Publication, 1988: 491~543.
- 9 Dyachkova I B and Khodakovskiy I L. Thermodynamic equilibrium in the systems S-H₂O, Se-H₂O, and Te-H₂O in the 25~300℃ temperature range and their geochemical interpretations: Geochemistry International, 1968, 5: 1108~1125.
- 10 Yamamoto M. Relationship between Se/S and sulfur isotope ratio of hydrothermal sulfide minerals. Mineralium Deposita, 1976, 11: 197~209.
- 11 Chil S, Vitaly D, Seong T Y, et al. Te- and Se-bearing epithermal Au-Ag Mineralization, Prasolovskoye, Kunashir island Kuril island arc. Econ. Geol., 1995, 90(1): 105~117.
- 12 Naetatsu Shikazono, Masataka Nakata, Masaaki Shimizu. Geochemical, mineralogic and geologic characteristics of Se- and Te- bearing epithermal gold deposits in Japan. Mining Geology, 1990, 40(5): 337~352.
- 13 Brookins G. Geochemical behavior of stibium, arsenic, cadmium and thallium. Chemical Geology, 1986, 54(3/4): 271~278.
- 14 Warren H V. Thallium, a biogeochemical prospecting tool for gold. Journal of Geochemical Exploration, 1986, 26(3): 215~221.
- 15 Некрасов И Я, Лунин С Е. Условия образования сульфидов, селенидов и сульфоселенидов серебра системы Ag-Sb-S-Se (По экспериментальным данным). Минералогический Журнал, 1987, 9(1): 25~28.