

邛莫金矿床中块硫锑铜矿含硒性及其特征

刘家军^{1, 2}, 刘建明³, 卢文全⁴, 刘显凡¹, 凌洪飞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, 贵州 贵阳 550002;

2. 南京大学 内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室, 江苏 南京 210093;

3. 中国科学院 矿物资源勘查研究中心, 北京 100101;

4. 地质矿产部 矿产综合利用研究所, 四川 成都 610041)

摘要: 含硒的块硫锑铜矿产于西秦岭邛莫金矿床中, 与其伴生的矿物有硒汞矿、硒铅矿、硒锑矿、斜方硒镍矿、硒铜镍矿、硒质辉锑矿、自然金以及石英、重晶石等。含硒的块硫锑铜矿平均显微硬度 $VHN_{50}=247.5\text{kg/mm}^2$, 相当于摩氏硬度 4.2。电子探针分析结果 ($w, \%$) 为: Sb 25.79, Cu 38.20, S 21.12, Se 12.76, Hg 0.00~1.49(平均 0.58), Ag 0.00~0.33(平均 0.09), As 0.00~2.01(平均 0.76)。根据成分中 $\text{Se}/(\text{S}+\text{Se})$ 比值(原子比) < 0.2 或 ≥ 0.2 , 可将所测矿物划分为含硒质块硫锑铜矿与硒质块硫锑铜矿。它们的化学分子式分别为: $(\text{Cu}_{2.84}\text{Hg}_{0.01})_{2.85}(\text{Sb}_{1.00}\text{As}_{0.07})_{1.07}(\text{S}_{3.54}\text{Se}_{0.46})_{4.00}$ 和 $(\text{Cu}_{3.05}\text{Hg}_{0.03})_{3.08}(\text{Sb}_{1.07}\text{As}_{0.03})_{1.10}(\text{S}_{2.77}\text{Se}_{1.23})_{4.00}$ 。代表性的反射率(%): (470nm) $R_\gamma'=22.84\sim22.50$, $R_\alpha'=27.92\sim27.99$; (550nm) $R_\gamma'=22.63\sim22.76$, $R_\alpha'=27.79\sim28.11$; (590nm) $R_\gamma'=22.92\sim22.08$, $R_\alpha'=28.27\sim28.72$; (650nm) $R_\gamma'=23.08\sim23.76$, $R_\alpha'=28.79\sim29.13$ 。

关键词: 块硫锑铜矿; 含硒性; 金矿床; 邛莫; 西秦岭

中图分类号: P578.2

文献标识码: A

1 矿物产状

所研究的块硫锑铜矿普遍含硒, 产于西秦岭川、甘交界地带的邛莫金矿床中。矿床赋存于寒武系太阳顶群中, 含矿层位由碳质硅岩与碳质板岩组成。块硫锑铜矿矿物呈浸染状产于碳质硅岩中的石英-重晶石脉内。与其密切共生的矿物主要是一些硒矿物(如硒汞矿、硒铅矿、硒锑矿、斜方硒镍矿、硒铜镍矿)以及自然金、石英和重晶石等。通过对与其共生矿物石英、重晶石包裹体均一法测温表明, 邛莫的块硫锑铜矿形成温度主要在 $150\text{ }^\circ\text{C}\sim210\text{ }^\circ\text{C}$ 之间^[1]。

2 物理性质和光学性质

邛莫块硫锑铜矿呈铅灰色, 金属光泽, 不透明, 它形粒状, 粒度细小, 一般为 $0.01\sim0.1\text{ mm}$ 。经显微硬度计测试, 两个测点的硬度值 VHN_{50} 分别为 235kg/mm^2 和 260kg/mm^2 , 平均 247.5kg/mm^2 , 相当于摩氏硬度 4.2。

邛莫的块硫锑铜矿在反光显微镜下呈浅紫色或浅棕色, 双反射、反射多色性和非均质性较

明显。用莱兹 MPV-3 型显微光度计, 以 SiC 为标准, 测定了不同硒含量的块硫锑铜矿的可见光连续波段的反射率数据(表 1)。根据测试结果, 作者计算了两种标准光源(光源 A、光源 C)^[2,3]以及仅具理论意义的等能光源 E 条件下的颜色指数值(表 1)。所测的颜色指数值除饱和度略偏低外, 其它均与一般的块硫锑铜矿类似。

表 1 含硒质和硒质块硫锑铜矿的反射率数据及颜色指数

Table 1 Reflectivity data and colour indexes of Se-bearing and selenium famatinite

样品	Cm48-3		M92-1		样品	Cm48-3		M92-1		样品	Cm48-3		M92-1	
波长 (nm)	Rγ'	R'α	Rγ'	R'α	波长 (nm)	Rγ'	R'α	Rγ'	R'α	波长 (nm)	Rγ'	R'α	Rγ'	R'α
400*	21.30	27.40	21.20	26.36	510	22.86	28.09	22.37	27.63	610	22.84	28.83	23.12	28.32
410*	21.37	27.43	21.30	26.44	520	22.91	28.13	22.89	28.01	620	22.68	28.79	23.01	28.42
420*	21.42	27.45	21.40	26.54	530	22.85	28.21	22.64	27.87	630	22.42	29.01	23.54	28.53
430	21.45	27.81	21.45	26.78	540	23.10	28.12	22.66	27.87	640	22.69	29.20	23.39	28.68
440	22.12	27.96	22.27	27.27	550	22.76	28.11	22.63	27.79	650	23.08	29.13	23.56	28.79
450	22.79	27.92	23.56	28.23	560	22.63	28.29	22.82	27.92	660	22.39	29.21	23.48	28.67
460	22.86	27.92	22.98	27.99	570	22.72	28.23	22.74	27.99	670	22.74	29.33	23.58	28.82
470	22.50	27.99	22.84	27.99	580	23.09	28.56	22.92	28.13	680	23.07	29.65	23.34	28.76
480	22.37	28.12	23.09	28.19	590	22.92	28.27	22.08	28.27	690	22.71	29.11	24.00	29.11
490	23.00	28.00	23.11	28.23	600	22.99	28.81	23.12	28.32	700	23.37	29.97	24.09	29.32
500	23.43	28.01	22.44	27.77										
等能光源 E					标准光源 A					标准光源 C				
Y%	22.856	28.380	22.787	28.051	Y%	22.848	28.469	22.829	28.11	Y%	22.856	28.357	22.780	28.038
x	0.335	0.337	0.3352	0.336	x	0.448	0.451	0.449	0.450	x	0.311	0.313	0.312	0.312
y	0.337	0.335	0.3343	0.335	y	0.409	0.407	0.407	0.407	y	0.320	0.318	0.317	0.318
Pe%	1.466	1.477	0.8775	1.241	Pe%	0.751	1.915	0.697	1.254	Pe%	1.230	1.223	0.585	0.965
λd	566	586	585	582	λd	572	594	618	595	λd	563	585	587	581

成都理工学院测试中心测定(1993)

* 根据反射率曲线的外推值

3 化学成分

对邛莫矿床所产的 5 个块硫锑铜矿颗粒作了电子探针分析。使用仪器是 JXA-733 型。以黄铁矿、黄铜矿、ZnSe、InSb 和纯辰砂(HgS)等为标样, 分别对 S、Cu、Se、Sb 和 Hg、Ag、As 等元素进行了定量分析。并经计算机进行 ZAF 修正计算, 结果见表 2。

从表 2 可知, 邛莫块硫锑铜矿成分中均含有一定量的 Se, 高者达 23.89%。根据电子探针结果中的 Se/(S+Se) 比值(原子比), 可将所测矿物划分为含硒质块硫锑铜矿(Se-bearing famatinite, Se/(S+Se)<0.2)和硒质块硫锑铜矿(Selenium famatinite, Se/(S+Se)≥0.2)。其中含硒质块硫锑铜矿的阴离子中有 8.75%~14.1% 的硫被硒呈类质同象置换, 而硒质块硫锑铜矿的阴离子中则有 25%~40% 硫被硒呈类质同象置换。

从表 2 中还可看出, 相对阴离子而言, 阳离子 Cu+Ag 的含量在含硒质块硫锑铜矿中明显不足, 但在硒质块硫锑铜矿中则过剩。这是否与块硫锑铜矿形成的先后顺序、颗粒大小及其所处形成环境(相对贫硫富硒)有关, 有待今后深入研究。另外, 块硫锑铜矿中 Se 与 S 之间的类质同像替代量, 在理论上应是连续递变的, 但含硒质和硒质块硫锑铜矿中的硒原子数, 在 0.56~1.00 之间有一个明显的间隙, 这可能与分析样品数不多有关。

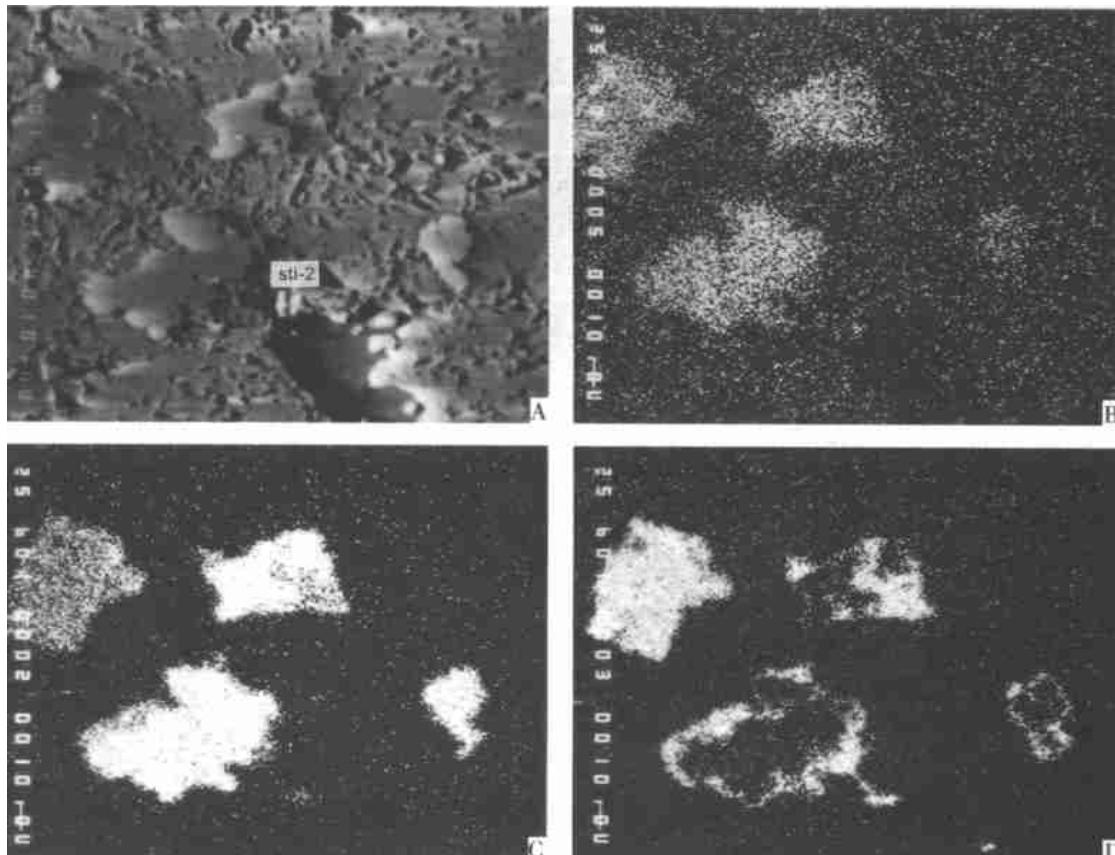
作者还对邛莫块硫锑铜矿进行了背散射电子图像(图 1A)及 Se、Sb 和 Cu 的 X 射线扫描图像(图 1B~D)的研究, 结果表明, Se、Sb 和 Cu 元素在含硒质和及硒质块硫锑铜矿中都呈均

表2 含硒质和硒质块硫锑铜矿电子探针分析数据及化学成分式

Table 2 Electron microprobe analyses and chemical formula of Se bearing and selenium famatinite

序号	点号	名称	重量(%)							化学分子式	
			Sb	Cu	S	Se	Hg	Ag	As		
1	1-1	含	25.50	39.05	23.65	9.57	0.51	0.01	1.08	99.37	$(Cu_{2.88}Hg_{0.01})_{2.87}(Sb_{0.98}As_{0.07})_{1.03}(S_{3.44}Se_{0.56})_{4.00}$
2	1-2	硒	26.02	38.69	23.74	8.56	0.69	0.00	0.88	98.58	$(Cu_{2.87}Hg_{0.02})_{2.89}(Sb_{1.01}As_{0.06})_{1.07}(S_{3.49}Se_{0.51})_{4.00}$
3	1-3	块	26.29	38.83	23.71	8.50	0.42	0.00	1.39	99.14	$(Cu_{2.89}Hg_{0.01})_{2.90}(Sb_{1.01}As_{0.09})_{1.10}(S_{3.49}Se_{0.51})_{4.00}$
4	2-1	硫	26.88	39.94	25.48	6.11	0.00	0.33	0.00	98.74	$(Cu_{2.88}Ag_{0.01})_{2.89}Sb_{1.01}(S_{3.64}Se_{0.36})_{4.00}$
5	2-2	锑	28.12	38.49	25.13	6.93	0.40	0.13	2.01	101.21	$(Cu_{2.78}Ag_{0.01}Hg_{0.01})_{2.80}(Sb_{1.05}As_{0.12})_{1.18}(S_{3.60}Se_{0.40})_{4.00}$
6	2-3	铜	25.96	39.60	25.74	7.73	0.40	0.20	1.07	100.70	$Cu_{2.77}Sb_{0.95}(S_{3.56}Se_{0.44})_{4.00}$
	平均	矿	26.46	39.10	24.58	7.90	0.40	0.11	1.07	99.62	$(Cu_{2.84}Hg_{0.01})_{2.85}(Sb_{1.00}As_{0.07})_{1.07}(S_{3.54}Se_{0.46})_{4.00}$
7	3-1	硒	25.12	37.11	18.24	14.97	1.49	0.12	1.02	98.07	$(Cu_{3.08}Ag_{0.01}Hg_{0.03})_{3.12}(Sb_{1.09}As_{0.07})_{1.16}(S_{3.00}Se_{1.00})_{4.00}$
8	3-2	块	25.46	37.88	18.55	15.31	1.16	0.10	0.00	98.46	$(Cu_{3.09}Hg_{0.03})_{3.12}Sb_{1.08}(S_{3.00}Se_{1.00})_{4.00}$
9	4	硫	25.29	37.00	18.40	16.14	1.33	0.09	0.51	98.76	$(Cu_{2.99}Hg_{0.03})_{3.02}(Sb_{1.07}As_{0.03})_{1.10}(S_{2.94}Se_{1.05})_{4.00}$
10	5-1	锑	24.62	36.60	14.49	23.89	0.00	0.00	0.24	98.84	$(Cu_{3.05}Sb_{1.07}As_{0.02})_{1.09}(S_{2.40}Se_{1.60})_{4.00}$
11	5-2	铜	24.42	37.02	15.21	22.67	0.00	0.00	0.21	99.53	$Cu_{3.06}(Sb_{1.05}As_{0.01})_{1.06}(S_{2.49}Se_{1.51})_{4.00}$
	平均	矿	24.98	37.12	16.98	18.60	0.99	0.08	0.40	98.94	$(Cu_{3.05}Hg_{0.03})_{3.08}(Sb_{1.07}As_{0.03})_{1.10}(S_{2.77}Se_{1.23})_{4.00}$

1—3 为成都地质矿产研究所分析; 4—11 为中国科学院地球化学研究所分析



A. 背散射电子图像, back-scattered electron image, 600×; B. Se 的X射线扫描图像, X-ray scanning image of Se, 600×; C. Sb 的X射线扫描图像, X-ray scanning image of Sb, 600×; D. Cu X射线扫描图像, X-ray scanning image of Cu, 600×. 图中: sti-1—含硒质块硫锑铜矿 selenium famatinite; sti-2—硒质块硫锑铜矿 Se-bearing famatinite; stb—硒质辉锑矿 selenium stibnite

图1 含硒质和硒质块硫锑铜矿的背散射电子图像和Se、Sb、Cu元素X射线扫描图像

Fig. 1 Back-scattered electron images and X-ray scanning images of Se, Sb, Cu elements

匀分布状态, 排除了块硫锑铜矿中包裹独立硒矿物的可能性。同时, 部分含硒质和/或硒质块硫锑铜矿沿硒质辉锑矿边缘分布, 说明其比硒质辉锑矿的形成时间相对较晚。

4 成因意义

硒在地壳中的丰度比硫低上千倍, 但大于碲的地壳丰度^[4~6]。由于硒与硫的结晶化学和某些地球化学性质, 如离子半径(S^{2-} 为0.184nm, Se^{2-} 为0.191nm)、晶格能系数(S^{2-} 为1.15, Se^{2-} 为1.10)、离子电位(S^{2-} 为-1.09eV, Se^{2-} 为-1.05eV)等颇相似^[4], 加之硒与碲不同, 属强亲铜元素, 故硒易取代硫化物中的硫而不易形成硒化物。这就导致了在自然界中硒的独立矿物远少于硫化物和碲化物。迄今为止, 文献中所报道的有硒化物产出的金矿床, 多是一些与陆相火山作用有密切联系的、并有大量碲化物和银的硒化物产出的浅成热液金—银矿床^[5, 6]。然而, 邛莫金矿床既与陆相火山作用无关, 又无银的异常和碲矿物产出。而其中却存在大量硒的独立矿物和含硒矿物, 甚至存在硒的矿化富集体, 表明矿床形成时具有特殊的成矿环境, 这已为金矿床的物理化学条件研究所证实^[1, 7, 8]。即富硒、金成矿流体处于中低温(142~269℃)和低压(11~30MPa)的条件; 成矿时的pH值为3.69~5.48, Eh值为-0.5~+0.082。成矿流体中的金以硫—硒—金络合物进行迁移^[8]。在成矿早期, fO_2 、 fSe_2 相对较低, fS_2 较高, 且 $fSe_2/fS_2 < 1$, 有利于硫化物的沉淀。在此情况下, 成矿流体中硒的沉淀不能有效地与硫发生分离, 因而形成的多是一些含硒硫化物。在成矿主阶段, 随着硫化物的沉淀, fSe_2/fS_2 相应地增大, 且 fO_2 较高。高的 fO_2 阻止了硒进入硫化物, 而有利于硒化物的形成。特别是当硫被氧化成为硫酸根离子后, 更有利于硒与硫发生有效分离, 导致大量硒矿物的形成。因此, 相对矿床中其它独立硒矿物而言, 含硒质块硫锑铜矿和硒质块硫锑铜矿的形成时间相对较早。

第一作者简介: 刘家军, 男, 1963年生, 博士, 研究员。多年从事金、铜和分散元素硒的矿床地球化学研究。

参考文献:

- [1] 郑明华, 周渝峰, 刘建明, 等. 喷流型与浊流型层控金矿床[M]. 成都: 四川科学技术出版社, 1994. 146~170.
- [2] 刘建明. 计算矿物颜色指数的新检索表[J]. 矿物学报, 1993, 13(4): 391~401.
- [3] 刘建明. 求解矿物反射色主波长和饱和度的一种新检索表[J]. 成都理工学院学报, 1993, 20(4): 93~103.
- [4] 刘英俊, 曹励明, 王鹤年, 等. 元素地球化学导论[M]. 北京: 地质出版社, 1987. 244~257.
- [5] Simon G, Essene E J. Phase relation among selenides, sulfides, tellurides, and oxides: I. Thermodynamic data and calculated equilibria[J]. Econ. Geol., 1996, 91: 1183~1208.
- [6] Simon G, Kesler S E, Essene E J. Phase relation among selenides, sulfides, tellurides, and oxides: II. Application to selenide-bearing ore deposits[J]. Econ. Geol., 1997, 92: 468~484.
- [7] 刘家军, 郑明华, 刘建明, 等. 西秦岭寒武系金矿床中硒的富集规律及其找矿前景[J]. 地质学报, 1997, 71(3): 266~273.
- [8] 刘家军, 郑明华, 刘建明, 等. 拉尔玛-邛莫金矿床中金-硒共生机理[J]. 矿床地质, 1998, 17(增刊): 311~314.

Selenium Concentration and Characteristics of Famatinite from Qiongmo Gold Deposit, Western Qinling Mountains

LIU Jia-jun^{1,2}, LIU Jian-ming³, LU Wen-quan⁴,

LIU Xian-fan¹, LING Hong-fei²

(1. Open Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002 2. Key State Laboratory for Mineral Deposits Research, Nanjing University, Nanjing 210093 3. The Research Center of Mineral Resources Exploration, CAS, Beijing, 1001014. 4. Institute of Complex Utilization of Mineral Resources, Ministry of Geology and Mineral Resources, Chengdu, 610041)

Abstract: The Qiongmo gold deposit occurs in the Cambrian silicalite and slate in the south sub-zone of western Qinling Mountains. The Se-bearing and selenium famatinite are found in quartz-barite veins in the form of dissemination or veinlets. The associated minerals include tiemannite, clasthalite, antimonelite, kullerudite, penroseite, selenium stibnite, native gold, barite and quartz. The mineral is lead-gray in colour, brashy, with metallic luster, and 0.01~0.1mm in size. The average microhardness is 247.5kg/mm² (for 50g load) corresponding to Mohs' hardness =4.2. The reflectance values (SiC standard) are given in 10nm steps. The representative R values are: (470nm), R_{v'} = 22.84~22.50, R_{a'} = 27.92~27.99; (550nm), R_{v'} = 22.63~22.76, R_{a'} = 27.79~28.11; (590nm), R_{v'} = 22.92~22.08, R_{a'} = 28.27~28.72; (650nm), R_{v'} = 23.08~23.76, R_{a'} = 28.79~29.13. Electron microprobe analyses of eleven points on famatinite gave the results as follows (wt %): Sb, 24.42~28.12 (25.79 in average); Cu, 36.60~39.94 (38.20 in average); S, 14.49~25.74 (21.12 in average); Se, 6.11~23.89 (12.76 in average). Based on Se/(S+Se) ratios of microprobe analyses the mineral is classified as Se-bearing famatinite and selenium famatinite, corresponding to the formula (Cu_{2.84}Hg_{0.01})_{2.85}(Sb_{1.00}As_{0.07})_{1.07}(S_{3.54}Se_{0.46})_{4.00} and (Cu_{3.05}Hg_{0.03})_{3.08}(Sb_{1.07}As_{0.03})_{1.10}(S_{2.77}Se_{1.23})_{4.00} respectively.

Key words: famatinite; selenium concentration; gold deposit; Qiongmo; western Qinling Mountains