

文章编号: 0258-7106(2012)05-1101-10

新疆东天山小热泉子铜锌(硒)矿床硒的赋存状态及硫硒比值研究*

刘敏^{1,2}, 陈文明¹, 洪为¹, 蒋宗胜¹, 姚富贵³, 武承贺³

(1 中国地质科学院矿产资源研究所 国土资源部成矿作用与资源评价重点实验室, 北京 100037; 2 中国地质大学地质过程与矿产资源国家重点实验室, 北京 100083; 3 吐鲁番工企矿冶有限责任公司, 新疆 吐鲁番 838000)

摘要 小热泉子矿床是中-大型富铜、锌(硒)多金属矿床。文章通过电子探针较系统地分析了该矿床不同矿体中的不同容矿岩石的各种硫化物(241件)的微量元素。测定结果表明,该矿床的硫化物明显富硒,硫化物中 $\omega(\text{Se})$ 平均为0.045%, S/Se比值平均为829。经初步计算,该矿床硒资源量为813吨,已达大型规模。首次发现硫化物中方铅矿含硒最高, $\omega(\text{Se})$ 最高可达11%,为硒方铅矿;其他硫化物黄铜矿、闪锌矿、铜蓝、黄铁矿中平均 $\omega(\text{Se})$ 分别为0.048%、0.041%、0.034%、0.054%; S/Se平均值分别为717、803、955、976。毒砂含硒最低, $\omega(\text{Se})$ 均小于0.001%。不同矿体、不同容矿岩中硫化物的含硒量也有明显差别。I号矿床硫化物的硒含量明显高于III号矿床,二者硒平均含量分别为0.076%与0.013%, S/Se平均值分别是495和2802。不同容矿岩中凝灰质碎屑岩、绿泥石岩、石英脉中的硫化物 $\omega(\text{Se})$ 平均分别是0.056%、0.047%、0.018%; S/Se平均值分别为635、495、2102。这些数据表明该矿床的硫化物形成于较高温度,具岩浆热液作用的特征;I、III号矿床具不同的成矿环境及成矿多期性的特点,它对该矿床的成因及硒的赋存状态研究具有重要意义。

关键词 地球化学 硫化物 硫硒比值 电子探针 小热泉子铜锌(硒)矿床 新疆
中图分类号: P618.41; P618.43; P618.76 文献标志码: A

Occurrence states of Se and S/Se ratios study of Xiaorequanzi copper, zinc (selenium) deposit in East Tianshan, Xinjiang

LIU Min^{1,2}, CHEN WenMing¹, HONG Wei¹, JIANG ZongSheng¹, YAO FuGui³ and WU ChengHe³
(1 MLR Key Laboratory of Metallogeny and Mineral Assessment, Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China; 2 State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 3 Tulufan Gongqi Mining and Metallurgy Limited Liability Company, Tulufan 838000, Xinjiang, China)

Abstract

The Xiaorequanzi deposit is a medium-large size copper, zinc (selenium) deposit. In this paper, trace elements of sulfide (241) in different ore bodies and different host rocks have been systematically determined by electron micro probe analysis. As a result, sulfide of the deposit has a high content of selenium, the average value is 0.045%, and the value of S/Se is average 829. After the preliminary calculation, the reserve of selenium in the deposit is 813 t, and has reached a large quantity. Among all kinds of sulfide in the deposit, gellenite con-

* 本文为中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金(编号为K1002及K1104)、国家自然科学基金青年基金(编号为41003020)和地质调查项目(编号:1212011085060)联合资助的成果

第一作者简介 刘敏,女,1983年生,助理研究员,矿物学、岩石学、矿床学专业。Email: liuminhello@163.com

收稿日期 2012-07-01; 改回日期 2012-08-30。张绮玲编辑。

tains highest selenium, up to 11%, the high content makes it a clausthalite (which has firstly been found in this deposit). The selenium contents in chalcopyrite, sphalerite, covellite and pyrite are 0.048%, 0.041%, 0.034% and 0.054% respectively, average values of S/Se are 717, 803, 955 and 976. Arsenopyrite contains the lowest selenium, average less than 0.001%. Selenium contents of sulfide in different ore bodies or host rocks have significant differences as well. The selenium contents of sulfide in ore body No. I is much higher than ore body No. III, the average values are 0.076% and 0.013% respectively, and S/Se average as 495 and 2802. Average selenium contents of sulfide in tuffaceous clastic rock, chlorite rock and quartz vein are 0.056%, 0.047% and 0.018%; average S/Se values are 635, 804 and 2102. These results suggest that sulfide of the deposit is formed at higher temperature and possess a feature of magmatic hydrothermalism. Ore body No. I and No. III have characteristics of different metallogenic environments and mineralization periods, which is of great significance for studying the ore genesis and selenium occurrence of the deposit.

Key words: geochemistry, sulfide, S/Se ratio, electron microprobe analysis, Xiaorequanzi copper, zinc (selenium) deposit, Xinjing

新疆小热泉子铜、锌(硒)多金属矿床是1993年发现的具有较好经济前景的中型以上的富铜锌(硒)矿床(王宗社等,1997^①;孟贵祥等,2000;孟贵祥,2002^②;李凤鸣等,2002),它位于塔里木板块与准噶尔板块交合部位的哈尔里克-大南湖岛弧带上,中天山隆起带东北缘早石炭世火山群间沉积盆地中,区内主要出露下石炭统小热泉子组的一套滨海、浅海相的杂色-黑色沉凝灰岩、凝灰岩夹正常沉积岩、火山碎屑岩、酸-基性的侵入岩及次火山斑岩。该矿床总体上矿石品位高,伴生有用元素多,主要有硒、金、银等。硒是其主要伴生元素,硫化物普遍含硒,但迄今尚未综合利用(铜、锌矿正在开采)(刘光海等,1997)。该矿床自发现以来受到了众多地质工作者的关注,对其成因类型的认识也是众说纷纭,包括斑岩型、块状硫化物火山岩型、火山热液型、火山(喷气)热液型、火山热液(喷气)沉积改造型(陈文明等,1998;陈文明,1999;王宗社等,2006)、喷流沉积-混合热液改造型(徐新煌等,1998;温春齐等,1998;2002)和中温热液充填-交代型(孙立等,1998)等。本文主要通过小热泉子铜锌矿床硒的赋存状态及S/Se比值研究,探讨了成矿过程中硒在不同矿体、不同容矿岩、不同硫化物(黄铁矿、黄铜矿、方铅矿、闪锌矿)中的赋存状态,对了解成矿环境及矿床成因提供参考。

1 地质概况

小热泉子铜(硒)矿床位于塔里木板块与准噶尔板块交合部位的哈尔里克-大南湖岛弧带上,中天山隆起带东北缘早石炭世火山群间沉积盆地中,区内出露的地层主要是下石炭统小热泉子组的一套滨海、浅海相的杂色-黑色沉凝灰岩(混合的火山沉积碎屑岩)、凝灰岩夹正常碎屑岩和中石炭统底坎尔组的一套火山碎屑岩夹少量化学沉积岩。矿区内构造复杂,褶皱、断裂十分发育。总体表现为一北西-南东向的穹隆构造。断裂构造主要为北东向同生断裂和北西向韧性剪切带和脆性断裂,它们对矿化有不同级别的控制作用。矿区岩浆岩,除火山岩外,还有不同规模的次火山岩体,呈不规则岩株及岩脉产出,其岩石类型主要有流纹斑岩、花岗斑岩以及石英粗安斑岩。在钻孔岩芯中常可观察到流纹斑岩岩枝,上下的火山碎屑沉积岩均发育硅化和矿化,局部可见由石英粗安斑岩胶结的矿化隐爆角砾岩(刘光海等,1997;陈文明等,1998;李凤鸣等,2002;李华芹等,2002)。

矿区的矿化范围东西长约2 km,南北宽2.5 km。主要由I号、III号两个矿床,V号矿点及II号、IV号两个矿化蚀变带组成(图1)。

① 王宗社,赵银臣. 1997. 新疆小热泉子铜矿地质普查报告. 内部资料.

② 孟贵祥,等. 2000. 新疆吐鲁番市小热泉子铜矿区综合物探详查工作报告. 内部资料.

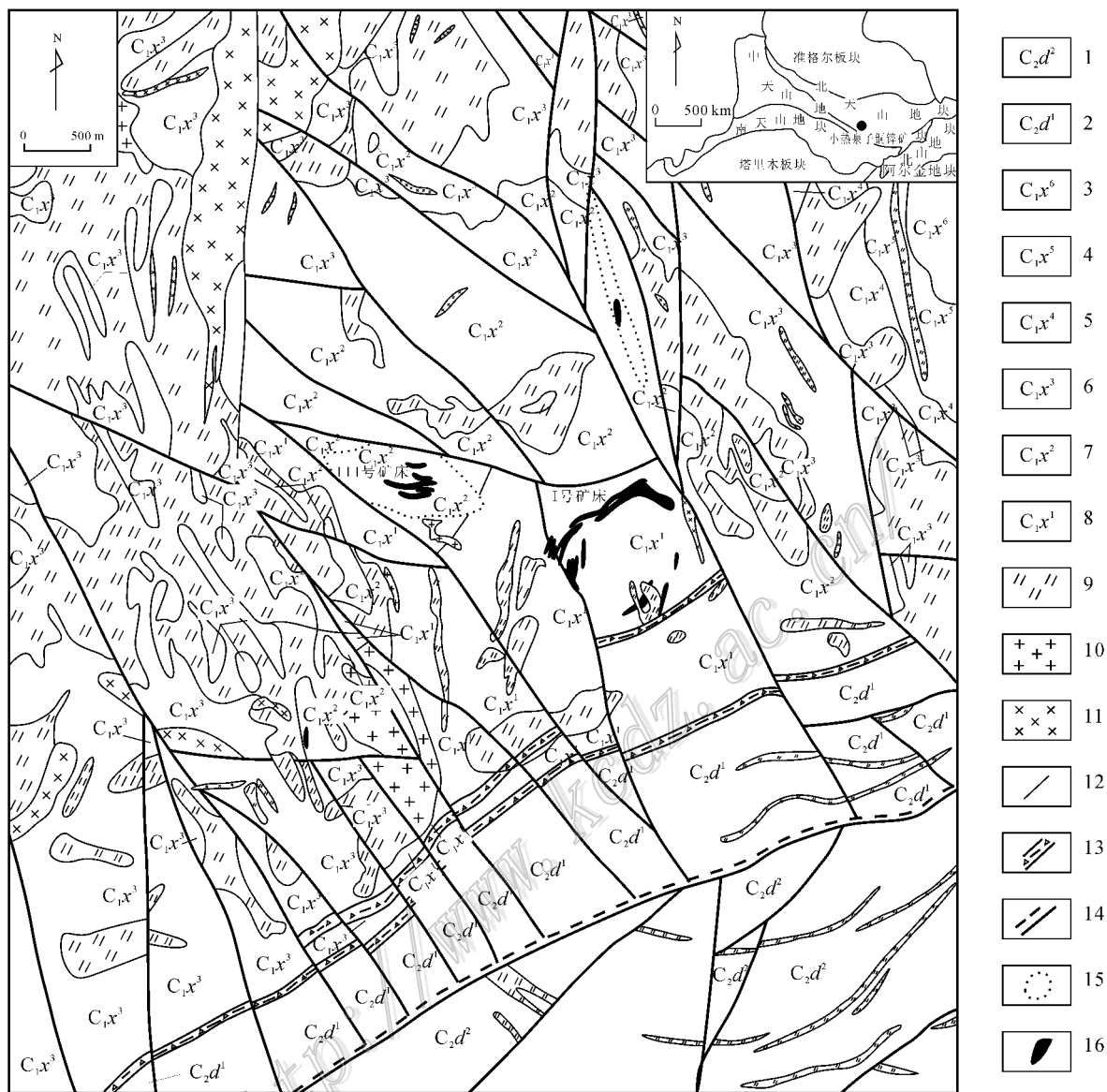


图 1 小热泉子铜锌矿床地质图(据王宗社,1997 修改)

1—底坎尔组第一岩性段；2—底坎尔组第二岩性段；3—小热泉子组第六岩性段；4—小热泉子组第五岩性段；5—小热泉子组第四岩性段；6—小热泉子组第三岩性段；7—小热泉子组第二岩性段；8—小热泉子组第一岩性段；9—花岗斑岩；10—流纹斑岩；11—辉绿岩；12—断层；13—破碎带；14—区域断层；15—蚀变带；16—矿体

Fig. 1 Geological map of the Xiaorequanzi copper-zinc deposit(modified after Wang, 1997)

1—First lithologic section of Dikaner group；2—Second lithologic section of Dikaner group；3—Sixth lithologic section of Xiaorequanzi group；4—Fifth lithologic section of Xiaorequanzi group；5—Fourth lithologic section of Xiaorequanzi group；6—Third lithologic section of Xiaorequanzi group；7—Second lithologic section of Xiaorequanzi group；8—First lithologic section of Xiaorequanzi group；9—granite porphyry；10—rhyolite porphyry；11—diabase；12—fault；13—fracture zone；14—regional fault；15—alteration zone；16—ore body

I 号矿床位于矿区东南部,已圈出原生硫化物矿体 20 个。矿体主要呈多层似层状、透镜状及带状产于矿区穹隆构造的边缘,呈环状产出,北部、西南部矿体大致呈东西走向,西部及东部矿体大致呈南北走向,矿体产状与地层基本一致。已控制的矿体

长 80~360 m,东西宽 40~120 m,最大厚度 43.61 m,一般厚 2~10 m。原生硫化物矿体的容矿岩石主要为杂色含铜凝灰质粉砂岩、凝灰岩;黑色(含碳)含铜凝灰质泥岩、深绿色绿泥石岩及火山灰凝灰岩和灰白色硅质凝灰岩、凝灰质角砾凝灰岩。上述 3 种

容矿岩石分别位于小热泉子组上、中部。其中多层、似层状及透镜状矿体产于上部和中部,而薄层状、透镜状、条带状及脉状矿体主要产于下部,矿化以细脉浸染型为主。

Ⅲ号矿床分布于矿区西部,距Ⅰ号矿床西北1 km处。它产于矿区穹隆构造的翼部,赋矿地层为小热泉子组第一岩性段中上部的一套混合火山沉积碎屑岩、凝灰岩夹少量石英砂岩透镜体及薄层灰岩。深部硫化物矿体的容矿岩石主要是灰黑色硅化、绿泥石化凝灰质泥岩与灰色硅化凝灰质粉砂岩。矿体南侧有花岗闪长岩及斜长花岗斑岩产出(刘光海等,1997;李凤鸣等,2002;李华芹等,2002;刘申态等,2010,2012)。该矿床已圈出7个铜矿体,8个锌矿体,其中1~6号铜矿体为地表氧化矿,7号铜矿体及8个锌矿体均为深部原生硫化物矿体。

矿石结构和构造主要为他形充填结构(图2f)、固溶体分离结构(图2d、2h、2i)、碎屑结构(图2e)、压碎结构、火焰状结构及条带状、豆荚-浸染状构造(图2b)、块状构造(图2a)和层状构造、胶结状(图2g)、脉状构造(图2c、2j、2k)、斑点状构造和网脉状构造。矿石矿物主要有黄铜矿、闪锌矿、黄铁矿、磁黄铁矿、铜蓝、孔雀石、毒砂、方铅矿、硒方铅矿、碲铅矿及金银矿等,其中硒方铅矿主要呈自形-半自形粒状分布于黄铜矿、闪锌矿及黄铁矿边缘(图2l),或呈自形粒状、碎斑状分布,粒度约50~100 μm。脉石矿物主要有石英、绿泥石、碳酸盐、绢云母、金红石、石膏和萤石等。显微镜下常见黄铜矿和闪锌矿呈他形充填于碎屑角砾或脉石矿物中,闪锌矿中出溶有乳滴状的黄铜矿(图2f),闪锌矿、黄铜矿、黄铁矿的形成具有多期性。刘申态等(2010)通过对小热泉子铜锌(硒)矿床的显微结构及稳定同位素分析,认为闪锌矿中的黄铜矿可能为应力作用使其再活化富集,硫化物在后期构造作用下发生的活化富集可能是成矿作用过程中重要的成矿机制。

矿床的围岩蚀变主要有硅化、碳酸盐化、绿泥石化、绢云母化,地表氧化带中常发育孔雀石化、黄钾铁矾化、褐铁矿化。其中硅化、碳酸盐化及绿泥石化与矿化关系密切,发育于地表氧化矿及深部原生矿,常呈脉状、网脉状产出。块状黄铜矿闪锌矿、浸染状黄铜矿、石英脉型黄铜矿闪锌矿矿石是该矿床重要

的矿石类型。

2 样品测试与结果

本次研究测试对象是小热泉子Ⅰ、Ⅲ号矿床中不同容矿岩石,即凝灰质碎屑岩、绿泥石岩(包括绿泥石化凝灰质泥岩)及石英脉中不同结构构造产出的各种硫化物。测试方法主要是电子探针分析及少量化学分析。电子探针测试由中国地质科学院矿产资源研究所电子探针室完成,分析仪器为JXA-8230,电压20 kV,电流 2×10^{-8} A,束斑2~5 μm,Se采用CuSe标样,背景时间10 s,峰值时间20 s,检测限 $93 \times 10^{-6} \sim 110 \times 10^{-6}$,其他硫化物元素采用天然或合成矿物,峰值时间10 s,背景5 s。

测试样品241件,其中黄铜矿99件、闪锌矿65件、黄铁矿50件、铜蓝8件、方铅矿3件、硒方铅矿6件、毒砂10件。化学分析由中国地质科学院国家地质实验测试中心测定,测试样品11件,来自新疆小热泉子铜矿冶炼厂,是炼铜过程中不同阶段的产物。测试结果见表1、2、3及图3、4。

测试结果表明,所测的10件毒砂中均不含硒,方铅矿、黄铁矿、黄铜矿、闪锌矿、铜蓝、硒方铅矿中 $w(\text{Se})$ 平均分别为0.033%、0.054%、0.048%、0.041%、0.034%、8.907%,S/Se平均比值分别为405、976、717、803、955、1.05,其中Ⅰ号矿床中黄铁矿、黄铜矿、闪锌矿、铜蓝、硒方铅矿中 $w(\text{Se})$ 平均值分别为0.090%、0.084%、0.069%、0.039%、10.373%,S/Se平均比值分别为590、413、481、831、0.83;Ⅲ号矿床中方铅矿、黄铁矿、黄铜矿、闪锌矿、硒方铅矿中平均 $w(\text{Se})$ 分别为0.033%、0.018%、0.011%、0.013%、7.442%,S/Se平均比值分别为405、2864、2984、2615、1.35。黄铁矿、黄铜矿、闪锌矿等Ⅰ号矿床硫化物的硒含量明显高于Ⅲ号矿床,二者平均 $w(\text{Se})$ 分别为0.076%与0.013%,S/Se平均值分别是495和2802。不同容矿岩中凝灰质碎屑岩、绿泥石岩、石英脉的硫化物平均 $w(\text{Se})$ 分别是0.056%、0.047%、0.018%;S/Se平均值分别为635、495、2102。对11份铜精粉、锌精粉、冰铜、白冰铜、电除尘、烟灰等所测得的 $w(\text{Se})$ 为7.22~945 μg/g,S/Se比值为152~41357。

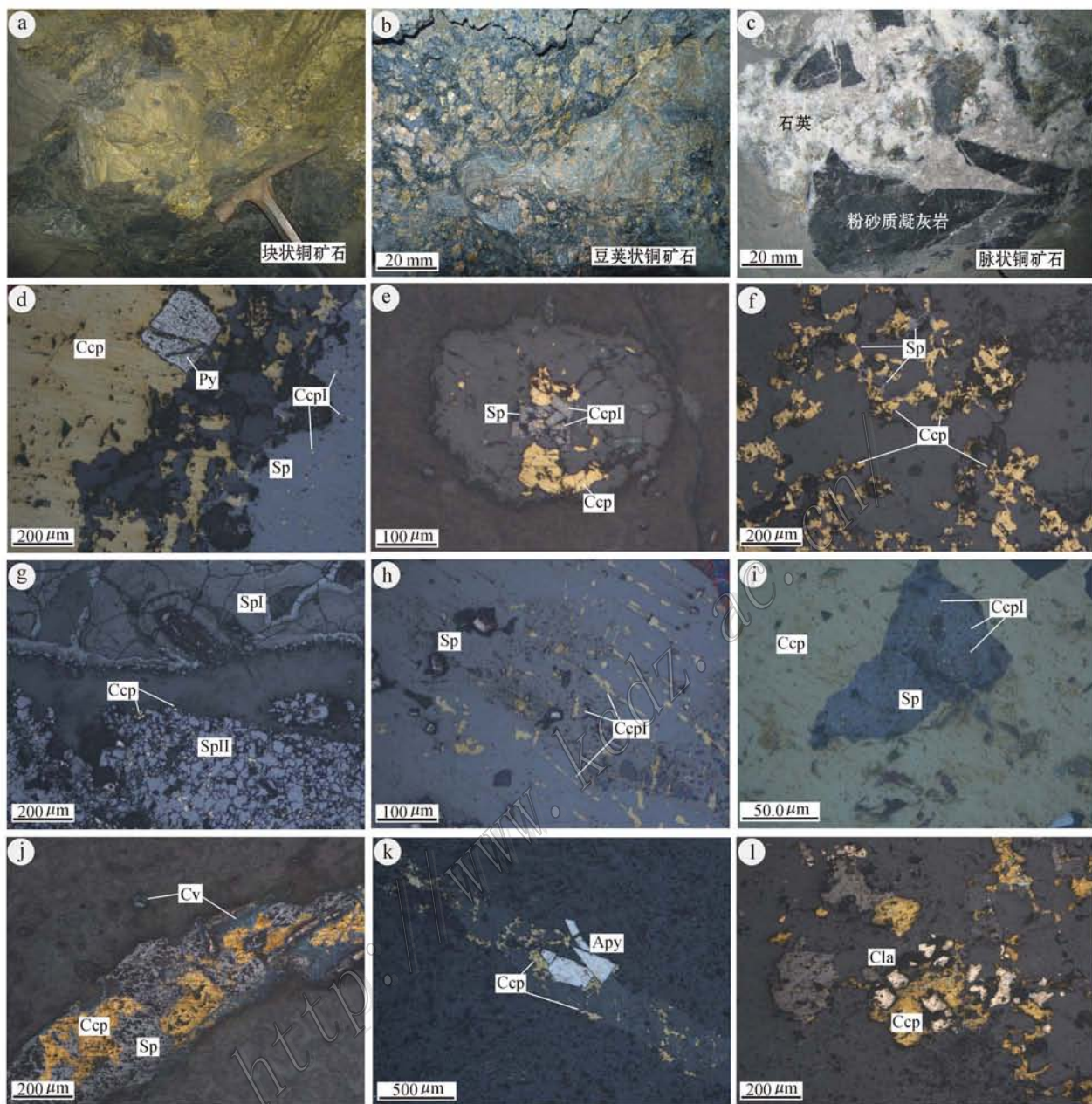


图2 小热泉子铜锌矿床矿石及显微镜下照片

a. 块状铜矿石, 主要的矿石矿物为黄铜矿(铜黄色); b. 豆荚状矿石, 黄铜矿呈豆状, 粒径可达5~30 mm; c. 脉状矿石, 石英、黄铜矿、黄铁矿脉胶结、穿插灰黑色的粉砂质凝灰岩; d. 早期自形的黄铁矿(Py)被块状黄铜矿(Ccp)穿插, 而块状闪锌矿(Sp)中有乳滴状黄铜矿(CcpI); e. 凝灰岩的碎屑中发育他形的黄铜矿(Ccp)、闪锌矿(Sp), 后者中有乳滴状黄铜矿(CcpI); f. 黄铜矿(Ccp)和闪锌矿(Sp)充填在碎屑角砾的缝隙中; g. 胶状的闪锌矿(SpI)呈条带状(上侧), 粒状的闪锌矿(SpII)粒间充填细小的黄铜矿(Ccp); h. 黄铜矿(Ccp)在闪锌矿中呈格子状固溶体分离结构; i. 黄铜矿(Ccp)中角砾状的闪锌矿(Sp), 后者内部发育乳滴状黄铜矿(CcpI)构成固溶体分离结构; j. 闪锌矿(Sp)穿插黄铜矿(Ccp), 两者的边部分布着铜蓝(Cv); k. 较为自形的毒砂(Apy)被脉状的黄铜矿(Ccp)所切穿; l. 硒方铅矿(Cla)分布于黄铜矿边缘。d~l均为反射光下的显微照片

Fig. 2 Ore and micrograph of Xiaorequanzi copper, zinc (selenium) deposit

a. Massive copper ore, the main ore mineral was chalcopyrite (with color of copper yellow); b. Podiform ore, chalcopyrite was in pisolitic structure, with sizes among 5~30 mm; c. Vein ore, quartz-chalcopyrite-pyrite vein cemented and intersected dark grey silty tuff; d. Early automorphic pyrite (Py) was intersected by massive chalcopyrite (Ccp), and there were droplet-like chalcopyrite (CcpI) in Sphalerite (Sp); e. Xenomorphic chalcopyrite (Ccp) and sphalerite (Sp) in silty tuff fragments; f. Chalcopyrite (Ccp) and sphalerite (Sp) filling in fracture spaces; g. Gelatinous sphalerite (SpI) in band-like (upper side), granular sphalerite (SpII) particles filled with fine chalcopyrite (Ccp); h. Chalcopyrite (Ccp) in sphalerite (Sp) in grid-like solid solution separation structure; i. Chalcopyrite (Ccp) in angular sphalerite (Sp), the latter developed droplet-like chalcopyrite (CcpI) to form solid solution separation structure; j. Sphalerite (Sp) intersected by chalcopyrite (Ccp), copper blue (Cv) was distributed at the edges of both; k. Self-forming arsenopyrite (Apy) was cut by massive chalcopyrite (Ccp); l. Lead antimonate (Cla) was distributed along chalcopyrite (Ccp) edges. d~l were micrographs under reflected light

(Ccp) and sphalerite (Sp) within the clast of tuff, and there were droplet-like chalcopyrite (CcpI) in the sphalerite (Sp); f. Chalcopyrite (Ccp) and sphalerite (Sp) fill into fissure of clastic breccia; g. Colloidal sphalerite (Sp I) shows banded structure (upper side), granular sphalerite (Sp II) have small-grain sized chalcopyrite (CcpI) filled in intergranular; h. Chalcopyrite (Ccp) shows grid-shaped solid-solution separation texture within sphalerite; i. Brecciated sphalerite (Sp) within chalcopyrite (Ccp), and with droplet-like chalcopyrite (CcpI) inside, combined as a solid-solution separation texture; j. Sphalerite (Sp) intersected chalcopyrite (Ccp), and there are covellite (Cv) distributed at edges of both; k. Automorphic arsenopyrite (Apy) was cut by vein chalcopyrite (Ccp); l. Clausthalite (Cla) distributed on the margin of chalcopyrite (Ccp). d~l are micrograph under the reflected-light

表1 小热泉子铜(硒)矿不同矿物电子探针分析结果($w(B)\%$)

Table 1 Table of Electron microprobe analysis in different minerals in Xiaorequanzi copper, zinc (selenium) deposit [$w(B)\%$]

矿物	矿床	样品个数	S	Fe	Cu	Zn	Pb	Se	As	Ge	Ga	Ag	Au	总和	S/Se
毒砂	I + III	10	21.790	35.705	0.064	0.038	0.110	0.000	42.608	0.001	0.045	0.025	0.008	100.394	
毒砂	I	3	23.140	36.090	0.110	0.010	0.166	0.000	40.452	0.000	0.059	0.046	0.014	100.087	
毒砂	III	7	21.212	35.540	0.045	0.050	0.086	0.000	43.533	0.001	0.039	0.015	0.005	100.526	
方铅矿	III	3	13.418	0.112	0.003	1.275	83.286	0.033	0.000	0.203	0.652	0.005	0.000	98.987	404.558
黄铁矿	I + III	50	52.817	46.380	0.113	0.428	0.187	0.054	0.055	0.001	0.036	0.009	0.027	100.107	976.283
黄铁矿	I	25	52.988	46.381	0.107	0.484	0.146	0.090	0.087	0.001	0.039	0.012	0.040	100.375	589.930
黄铁矿	III	25	52.646	46.380	0.119	0.372	0.227	0.018	0.022	0.002	0.032	0.006	0.014	99.838	2864.323
黄铜矿	I + III	99	34.456	29.758	34.467	0.614	0.076	0.048	0.006	0.005	0.001	0.018	0.081	99.530	716.780
黄铜矿	I	50	34.624	29.818	34.675	0.377	0.058	0.084	0.007	0.009	0.001	0.019	0.148	99.820	412.580
黄铜矿	III	48	34.285	29.697	34.254	0.857	0.094	0.011	0.005	0.002	0.001	0.017	0.013	99.236	2983.963
闪锌矿	I + III	65	33.043	2.983	0.041	63.042	0.076	0.041	0.004	0.005	0.037	0.005	0.014	99.291	802.714
闪锌矿	I	33	33.146	3.609	0.069	62.090	0.051	0.069	0.005	0.006	0.040	0.009	0.015	99.109	481.299
闪锌矿	III	32	32.936	2.337	0.013	64.023	0.102	0.013	0.002	0.005	0.035	0.001	0.014	99.481	2615.288
铜蓝	I + III	8	32.843	1.466	65.905	0.173	0.010	0.034	0.000	0.008	0.000	0.034	0.022	100.494	955.440
铜蓝	I	7	32.651	1.568	65.972	0.045	0.011	0.039	0.000	0.003	0.000	0.039	0.017	100.345	831.120
铜蓝	III	1	34.188	0.755	65.432	1.068	0.000	0.000	0.000	0.029	0.000	0.000	0.060	101.532	
硒方铅矿	I + III	6	9.333	0.273	0.007	4.064	76.604	8.907	0.000	0.127	0.669	0.007	0.000	99.991	1.048
硒方铅矿	I	3	8.590	0.366	0.008	2.161	77.336	10.373	0.000	0.099	0.634	0.000	0.000	99.567	0.828
硒方铅矿	III	3	10.075	0.181	0.006	5.966	75.871	7.442	0.000	0.156	0.704	0.013	0.000	100.414	1.354

3 讨论与结论

硒是微量(分散)元素,在自然界中一般呈分散状态存在。在地壳中 $w(Se)$ 为 $0.05 \times 10^{-6} \sim 0.09 \times 10^{-6}$,其中大陆壳中 $w(Se)$ 为 0.07×10^{-6} ,大洋中 $w(Se)$ 为 0.056×10^{-6} (黎彤等,1980)。硒在超基性岩、基性岩、中性岩及酸性岩中均为 0.05×10^{-6} 。它一般不形成独立的矿床,由于硒与硫的地球化学特征相似,在硫化物中硒可以置换硫,因此硒在自然界中广泛存在于硫化物中,硒的独立矿物相对较少,它一般形成于低硫的环境中(Huston et al., 1995a; 1995b; Simon et al., 1996; 1997; Hannington et al., 1999; Layton-Matthews et al., 2005; 2008; 刘家军, 2011)。硫化物中硒含量有较大差别,由于硒的沸点(682.9°C)高于硫的沸点(444.6°C),同时实验也证明高温条件下能扩大硫硒的类质同象置换

范围,因此,一般高温下形成的硫化物中的硒含量高于低温形成的硫化物中硒含量;岩浆成因硫化物的硒含量高于沉积成因硫化物的硒含量(Goldschmidt, 1954; Hawley et al., 1959; Tischendorf, 1966; Bethke et al., 1971; 宋成祖, 1989; Huston et al., 1995b; Hannington et al., 1999; 刘家军等, 2000; 2005; 朱建明等, 2000; 姚林波等, 2001; 温汉捷等, 2008; Zhu et al., 2002)。因此,人们常用硫硒比值作为硫化物形成环境的一个研究参数。根据国内外资料,一般认为沉积成因硫化物(黄铁矿) $w(Se)$ 为 $0.5 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-6}$, S/Se比值高达几万~十几万,而岩浆内生作用形成的硫化物(黄铁矿)的 $w(Se)$ 大于 20×10^{-6} , S/Se比值较小,一般小于15 000(Goldschmidt, 1954; Hawley et al., 1959; Tischendorf, 1966; Yamamoto, 1976; 黎彤, 1980; 刘英俊等, 1987; Ripley et al., 2002),因此人们常用硫硒比值作为硫化物形成环境的一个研究参数(Yamam-

表 2 不同容矿岩石的电子探针分析结果($w(B)\%$)

Table 2 Table of Electron microprobe analysis in different host rocks in Xiaorequanzi copper, zinc (selenium) deposit ($w(B)\%$)															
容矿岩	矿物	样品数	S	Fe	Cu	Zn	Pb	Se	As	Ge	Ga	Ag	Au	总和	S/Se**
I 号矿床 绿泥石岩															
	铜蓝	5	32.205	1.385	66.146	0.048	0.016	0.055	0.000	0.003	0.000	0.038	0.017	99.913	585.54
	黄铁矿	15	52.950	46.487	0.154	0.434	0.143	0.053	0.021	0.000	0.041	0.010	0.037	100.330	1008.570
	黄铜矿	24	34.521	29.690	34.890	0.497	0.068	0.062	0.010	0.014	0.000	0.026	0.154	99.932	553.075
	闪锌矿	19	33.026	3.064	1.123	62.687	0.051	0.060	0.008	0.012	0.044	0.007	0.014	100.096	552.857
	硒方铅矿	3	8.590	0.366	0.008	2.161	77.336	10.373	0.000	0.099	0.634	0.000	0.000	99.567	0.828
	硫化物*	63	38.274	23.413	18.916	19.202	0.076	0.059	0.011	0.005	0.023	0.017	0.073	100.069	652.489
I 号矿床 凝灰质碎屑岩															
	毒砂	3	23.140	36.090	0.110	0.010	0.166	0.000	40.452	0.000	0.059	0.046	0.014	100.087	351.539
	铜蓝	2	33.768	2.026	65.538	0.038	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.041	0.018	101.429	
	黄铁矿	10	53.044	46.222	0.036	0.557	0.152	0.146	0.186	0.001	0.037	0.016	0.045	100.442	363.813
	黄铜矿	26	34.718	29.936	34.478	0.265	0.049	0.104	0.005	0.004	0.001	0.014	0.143	99.717	334.574
	闪锌矿	14	33.310	4.348	1.166	61.281	0.052	0.081	0.002	0.000	0.035	0.012	0.015	100.302	409.909
	硫化物	55	37.026	25.704	18.991	15.827	0.073	0.096	2.243	0.002	0.019	0.016	0.081	100.078	384.689
	I 号矿床平均*	118	37.692	24.481	18.951	17.629	0.075	0.076	1.051	0.004	0.021	0.017	0.077	100.074	494.783
III 号矿床 绿泥石岩															
	黄铁矿	4	53.051	46.636	0.037	0.198	0.239	0.007	0.054	0.000	0.037	0.003	0.017	100.279	6432.552
	黄铜矿	9	34.192	30.018	34.419	0.686	0.077	0.012	0.000	0.001	0.000	0.024	0.011	99.440	2930.743
	闪锌矿	6	32.671	2.759	1.050	63.726	0.091	0.010	0.004	0.000	0.036	0.005	0.028	100.380	3187.390
	硫化物	19	37.682	24.908	16.643	20.490	0.115	0.010	0.013	0.001	0.019	0.013	0.017	99.911	3662.171
III 号矿床 凝灰质碎屑岩															
	毒砂	5	21.483	35.780	0.007	0.043	0.091	0.000	42.749	0.000	0.025	0.020	0.003	100.201	
	铜蓝	1	34.188	0.755	65.432	1.068	0.000	0.000	0.000	0.029	0.000	0.000	0.060	101.532	
	黄铁矿	7	52.825	46.584	0.011	0.164	0.197	0.011	0.012	0.003	0.029	0.006	0.013	99.855	4740.712
	黄铜矿	7	34.501	29.491	34.199	1.049	0.083	0.008	0.007	0.004	0.003	0.013	0.012	99.370	4219.498
	闪锌矿	13	33.165	2.061	0.402	64.318	0.065	0.005	0.003	0.005	0.024	0.000	0.009	100.057	6387.259
	方铅矿	3	13.418	0.112	0.003	1.275	83.286	0.033	0.000	0.203	0.652	0.005	0.000	98.987	404.56
	硫化物	46	34.115	22.483	14.177	18.700	5.521	0.008	4.652	0.017	0.058	0.008	0.011	99.750	4086.672
III 号矿床 石英脉															
	毒砂	2	20.535	34.939	0.140	0.068	0.072	0.000	45.491	0.004	0.075	0.004	0.012	101.340	
	黄铁矿	14	52.441	46.204	0.197	0.526	0.239	0.025	0.018	0.002	0.032	0.008	0.014	99.706	2082.777
	黄铜矿	23	34.162	29.723	34.230	0.783	0.109	0.014	0.005	0.001	0.000	0.018	0.014	99.059	2463.113
	闪锌矿	13	32.831	2.419	0.178	63.864	0.144	0.021	0.000	0.006	0.044	0.001	0.012	99.520	1557.651
	硒方铅矿	3	10.075	0.181	0.006	5.966	75.871	7.442	0.000	0.156	0.704	0.013	0.000	100.414	1.354
	硫化物*	52	38.226	27.535	15.243	16.456	0.151	0.018	1.757	0.003	0.023	0.010	0.013	99.435	2102.356
	III 号矿床平均*	117	36.521	25.122	15.051	17.994	2.256	0.013	2.612	0.008	0.036	0.010	0.013	99.636	2801.977
	全矿床平均*	235	37.109	24.800	17.010	17.811	1.161	0.045	1.828	0.006	0.034	0.013	0.045	99.862	829.424
绿泥石岩															
	铜蓝	5	32.205	1.385	66.146	0.048	0.016	0.055	0.000	0.003	0.000	0.038	0.017	99.913	585.538
	黄铁矿	19	52.971	46.519	0.129	0.385	0.163	0.043	0.028	0.000	0.040	0.008	0.033	100.319	1232.641
	黄铜矿	33	34.431	29.780	34.761	0.549	0.070	0.049	0.007	0.009	0.000	0.025	0.115	99.796	708.818
	闪锌矿	25	32.941	2.991	1.105	62.936	0.060	0.048	0.007	0.007	0.042	0.007	0.018	100.162	688.272
	硒方铅矿	3	8.590	0.366	0.008	2.161	77.336	10.373	0.000	0.099	0.634	0.000	0.000	99.567	0.828
	硫化物*	82	38.137	23.759	18.389	19.501	0.085	0.047	0.011	0.004	0.022	0.016	0.060	100.031	494.783
凝灰质碎屑岩															
	毒砂	8	22.104	35.896	0.046	0.031	0.119	0.000	41.888	0.000	0.038	0.030	0.007	100.159	
	铜蓝	3	33.908	1.602	65.503	0.381	0.000	0.000	0.000	0.010	0.000	0.027	0.032	101.463	
	黄铁矿	17	52.954	46.371	0.026	0.396	0.171	0.090	0.115	0.002	0.034	0.012	0.032	100.203	586.077
	黄铜矿	43	34.632	29.760	34.367	0.575	0.062	0.066	0.005	0.004	0.002	0.013	0.092	99.578	524.917
	闪锌矿	27	33.240	3.247	0.798	62.743	0.058	0.045	0.003	0.003	0.030	0.006	0.012	100.185	744.694
	方铅矿	3	13.418	0.112	0.003	1.275	83.286	0.033	0.000	0.203	0.652	0.005	0.000	98.987	404.558
	硫化物	101	35.700	24.237	16.799	17.136	2.554	0.056	3.340	0.011	0.037	0.013	0.049	99.932	635.067
石英脉															
	毒砂	2	20.535	34.939	0.140	0.068	0.072	0.000	45.491	0.004	0.075	0.004	0.012	101.340	
	黄铁矿	14	52.441	46.204	0.197	0.526	0.239	0.025	0.018	0.002	0.032	0.008	0.014	99.706	2082.777
	黄铜矿	23	34.162	29.723	34.230	0.783	0.109	0.014	0.005	0.001	0.000	0.018	0.014	99.059	2463.113
	闪锌矿	13	32.831	2.419	0.178	63.864	0.144	0.021	0.000	0.006	0.044	0.001	0.012	99.520	1557.651
	硒方铅矿	3	10.075	0.181	0.006	5.966	75.871	7.442	0.000	0.156	0.704	0.013	0.000	100.414	1.354
	硫化物*	52	38.226	27.535	15.243	16.456	0.151	0.018	1.757	0.003	0.023	0.010	0.013	99.435	2102.356

* 为不包括硒方铅矿。 ** 单位为 1。

表3 小热泉子铜(锌)矿床微量元素分析表

Table 3 Table of trace element analysis in Xiaorequanzi copper, zinc (selenium) deposit

样品原号	样品名称	$w(B)/(\mu\text{g/g})$										S/Se
		S/%	Cu	Zn	Pb	Fe	Se	Ga	Cd	Lu	Ag	
XRQZ-04	铜精粉	30.44	188300	42940	32380	270100	277	4.71	394	5.74	143	1098.92
XRQZ-05	冰铜	24.39	354600	37190	47880	297900	458	1.22	112	9.31	240	532.53
XRQZ-06	白冰铜	16.39	880800	1397	5558	5036	945	<0.05	0.60	5.79	445	152.28
XRQZ-07	电除尘1	11.01	25150	94950	43100	24730	586	1.11	6541	0.48	25.5	187.88
XRQZ-08	电除尘2	11.16	17390	87870	78560	8032	558	0.89	7789	0.29	21.1	200.00
XRQZ-09	电除尘3	11.28	24230	80720	43580	20380	127	1.34	7225	0.28	23.0	888.19
XRQZ-10	烟灰	12.02	76170	52630	46400	5210	7.81	0.25	2096	0.54	38.8	15390.52
XRQZ-11	鼓渣	1.06	2897	44680	6126	326100	68.4	9.66	12.9	0.15	1.83	155.88
XRQZ-12	吹渣	1.34	50480	39500	17060	412100	70.8	3.87	2.48	0.26	28.7	189.27
XRQZ-13	锌精粉1	30.61	12900	543900	686	68590	96.0	14.6	2425	5.05	66.8	3188.54
XRQZ-14	锌精粉2	29.86	12400	521400	723	69190	7.22	14.5	2244	5.28	61.5	41357.34

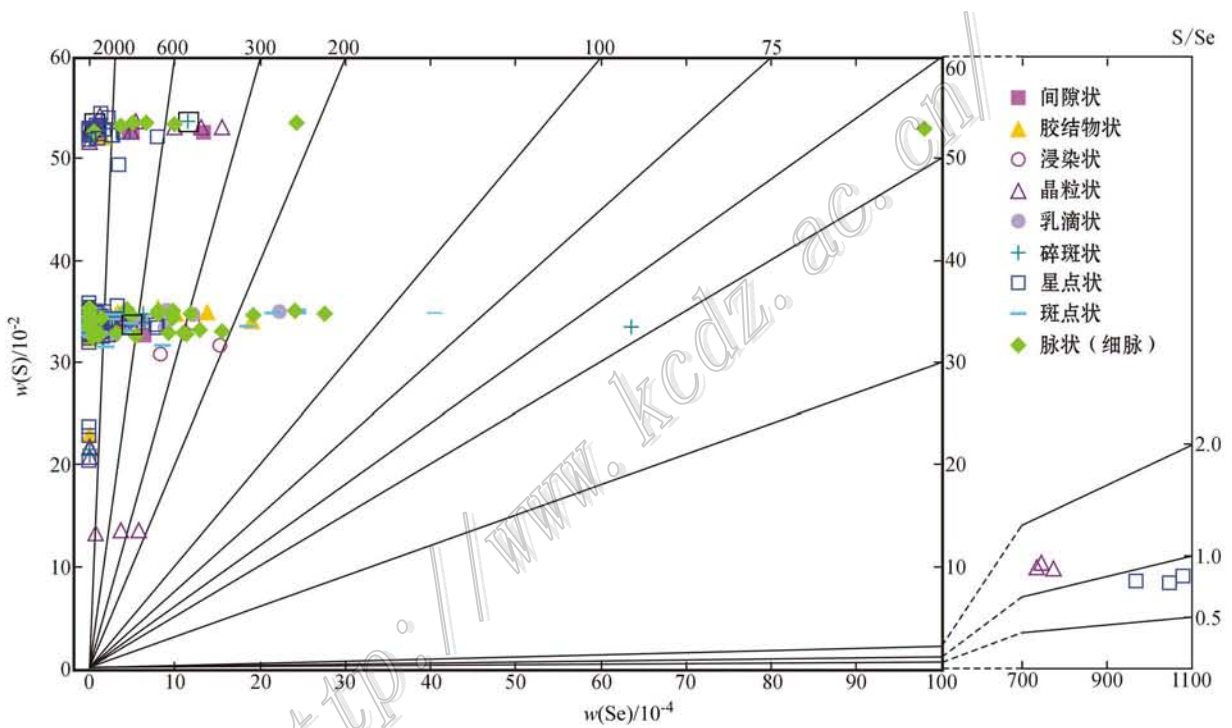


图3 不同结构硫化物的硫硒比值分布图

Fig. 3 Distribution map of S/Se ratio of sulfide in different mineral structure

oto, 1976),用以区分岩石、矿床及沉积物的来源(Fan et al., 2008),陨石类型的判断(Yi et al., 2000)等。根据上述资料,该矿床中硒具有以下几个特点:

(1) 根据显微鉴定和电子探针分析,新疆小热泉子铜(锌)矿床中硒主要分布于硫化物中,也形成硒的独立矿物——硒方铅矿。其分子式: $\text{Pb}(\text{Se}, \text{S})$,它是方铅矿中的S部分被Se代替、方铅矿 $\text{Pb}(\text{S})$ 与硒铅矿 $\text{Pb}(\text{Se})$ 之间完全类质同象系列中的一员(刘英俊等, 1987; 王濮等 1987)。该矿床中硒方铅矿主要呈碎斑状分布于黄铜矿、闪锌矿及黄铁矿的边缘,硒方铅矿的产出形态主要为自形-半自形粒状,

粒度约 50~100 mm。

(2) 小热泉子铜(锌)多金属矿床中的硫化物普遍富硒,硫化物中平均 $w(\text{Se})$ 为 0.045%, S/Se 比值平均为 829,铜精矿中 $w(\text{Se})$ 0.028%, S/Se 比值平均为 1 099, Cu/Se 值为 680(表 3)。以黄铁矿为例,该矿床中黄铁矿平均 $w(\text{Se})$ 0.054%,比一般沉积成因黄铁矿的 $w(\text{Se})$ ($0.5 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-6}$)高 1 080~270 倍,比一般岩浆内生作用形成的黄铁矿 $w(\text{Se})$ (20×10^{-6})高 27 倍,该矿床的硒含量已达到综合回收利用要求,经初步计算该矿床硒的资源量为 813 吨(按铜资源量 55.26 万吨, Cu/Se 值为 680 计算),已

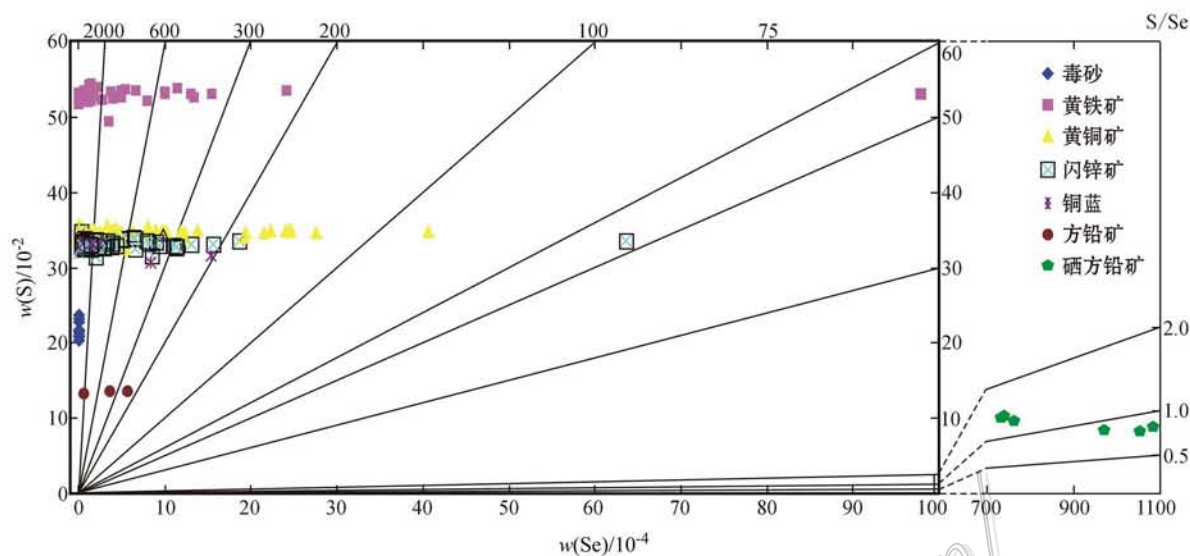


图4 不同硫化物的硫硒比值分布图

Fig. 4 Distribution map of S/Se ratio of different sulfide

为大型硒矿床。因此,该矿床在开采铜矿时应综合利用硒。同时也说明该矿床硫化物形成温度较高,是一个与岩浆内生作用有关的矿床。

(3) I号矿床硫化物的 $w(\text{Se})$ 平均为0.076%,明显高于III号矿床硫化物的 $w(\text{Se})$ 平均值(0.013%)。I号矿床中主要硫化物黄铜矿、闪锌矿、黄铁矿中的 $w(\text{Se})$ 平均0.084%、0.069%、0.09%,S/Se平均值分别为413、481、590。而III号矿床黄铜矿、闪锌矿及黄铁矿的 $w(\text{Se})$ 平均分别是0.011%、0.013%及0.018%;S/Se平均值分别是2984、2615及2864(表2)。这些数据说明I号与III号矿床具不同的成矿环境。I号矿床硫化物的形成温度可能高于III号矿床。近年来,陈文明(1998)、徐新煌(1998)和温春齐等(1998)通过对矿床的地质特征、稳定同位素地球化学和矿床流体包裹体地球化学的研究,提出小热泉子铜锌矿床的成矿作用应分为2期:早期矿化时代稍晚于火山喷发时间;而晚期矿化叠加应与区内潜火山岩侵位时间相同。李华芹等(2002)对I号矿床的含铜细脉及III号矿床内石英中流体包裹体的Rb-Sr年代学研究表明,早期矿化时代为 (291 ± 14) Ma,与下石炭统小热泉子组第四岩性段安山岩的年龄 (313 ± 8.5) Ma基本一致,即火山喷流沉积成矿作用发生于晚石炭世,晚期矿化时代为 (264 ± 20) Ma,与矿区内花岗斑岩的侵位时间 (266 ± 4.6) Ma在实验误差内一致。刘申态等(2012)通过对小热泉子矿床中闪锌矿和黄铁矿的微

量元素研究,表明成矿流体的硫逸度从早期到晚期逐渐降低。前人的研究成果也表明小热泉子矿床的形成具有多期多阶段性,I号与III号矿床的形成环境不同,成矿温度等物理化学条件的不同是导致其含硒量及硫硒比值不同的主要因素。

(4) 该矿床的容矿岩中凝灰质碎屑岩及绿泥石岩(包括绿泥石化凝灰质泥岩)中硫化物的 $w(\text{Se})$ 平均分别是0.056%、0.047%,S/Se平均值分别为635与804。而石英脉中硫化物的 $w(\text{Se})$ 平均为0.018%,S/Se平均比值为2102。表明石英脉硫化物中硒平均含量低于凝灰质碎屑岩及绿泥石岩中硫化物的硒平均含量,其硫硒比值也相对较高,石英脉型硫化物的形成温度应比凝灰质碎屑岩及绿泥石岩中硫化物的形成温度低。李华芹等(2002)认为石英脉与花岗斑岩的 $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i$ 初始比值、矿化时代与矿区内花岗斑岩的侵位时间在实验误差内一致,表明其为后期岩浆热液叠加的结果。

(5) 本次研究首次在I、III号矿床发现硒方铅矿(6件),它们的 $w(\text{Se})$ 平均分别为10.37%(I号)及7.44%(III号),S/Se平均值分别是0.83及1.35。样品产于I号矿床的绿泥石岩及III号矿床的石英脉中。由于硒方铅矿一般形成于低硫的环境中,这也说明该矿床的硫化物有不同的成矿环境和成矿多期性的特点。

纪工工程师及小热泉子铜矿冶炼厂总工程师路文殊、中国地质科学院矿产资源研究所余金杰研究员在野外工作期间给予大力支持,室内研究得到了中国地质科学院矿产资源研究所李九玲研究员、国土资源部成矿作用与资源评价重点实验室陈振宇副研究员、陈晓丹研究实习员的悉心指导和帮助,在此一并志谢。

参考文献/References

陈文明,周秀仲,刘国忠,王宗社. 1998. 新疆小热泉子铜(锌)矿床地质特征及矿床成因[J]. 矿床地质, 17(增刊): 647-650.

陈文明. 1999. 新疆小热泉子铜锌矿床同位素研究[J]. 地球学报, 20(4): 349-356.

黎彤,倪守斌. 1980. 地球和地壳的化学元素丰度[M]. 北京:地质出版社.

李凤鸣,王宗社,侯文斌. 2002. 东天山小热泉子铜矿床综合找矿模式的建立[J]. 新疆地质, 20(1): 38-43.

李华芹,陈富文. 2002. 东疆小热泉子铜锌矿床成矿作用年代学及矿床成因讨论[J]. 矿床地质, 21(增刊): 401-404.

刘光海,孙德梅,陈文明,周秀仲,等. 1997. 新疆小热泉子铜矿快速综合评价及矿区外围靶区优选[R]. 地矿部定向基金项目研究成果.

刘家军,刘建明,郑明华,刘显凡,冯彩霞. 2000. 西秦岭寒武系金矿床中金-铜共生的物理化学条件[J]. 矿物岩石地球化学通报, 19(4): 231-232.

刘家军,李志明,刘建明,王建平,冯彩霞,卢文全. 2005. 自然界中的辉锑矿-硒锑矿物系列[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 35(5): 545-553.

刘家军,翟德高,刘新会,王建平,韩思宇,冯彩霞,张华峰,余超,李静闲. 2011. 金矿床中碲超常富集研究现状[J]. 矿物学报, S1: 267-369.

刘申志,吕新彪,曹晓峰,张平. 2010. 新疆小热泉子铜(锌)矿显微结构及稳定同位素对其成因的启示[J]. 矿床地质, 29(增刊): 477-478.

刘申志,吕新彪,曹晓峰,张平. 2012. 新疆小热泉子铜(锌)矿床硫化物显微结构及稀土、微量元素研究[J]. 地球学报, 33(2): 197-208.

刘英俊,等. 1987. 元素地球化学[M]. 北京:科学出版社.

孟贵祥. 2002. 小热泉子铜矿区物探找矿效果及综合找矿模式[J]. 物探与化探, 26(1): 32-38.

宋成祖. 1989. 鄂西南渔塘坝沉积型硫化区概况[J]. 矿床地质, 8(3): 83-89.

孙立,尚玲. 1998. 新疆小热泉子铜矿区构造特征及成矿模式[J]. 地质力学学报, 4(2): 83-90.

王濮,潘兆麟,翁玲宝,等. 1987. 系统矿物学(上册)[M]. 北京:地质出版社.

王宗社,吕新彪. 2006. 新疆小热泉子铜矿床成因[J]. 地质科技情报, 25(3): 68-72.

温春齐,徐新煌,杨法强,茅燕石,马天林,孙立倩,刘国忠. 1998. 新疆小热泉子铜矿床流体包裹体特征研究[J]. 矿床地质, 17(增刊): 1079-1082.

温春齐,徐新煌,茅燕石. 2002. 小热泉子铜矿床成矿过程分析[J]. 矿物岩石, 22(3): 29-32.

温汉捷,胡瑞忠,樊海峰,张羽旭. 2008. 硒同位素测试技术进展及其地质应用[J]. 岩石矿物学杂志, 27(4): 346-352.

徐新煌,温春齐,茅燕石,等. 1998. 新疆小热泉子铜矿床的矿石类

型及成因意义[J]. 矿床地质, 17(增刊): 679-682.

姚林波,高振敏,杨竹森,龙洪波,叶先贤,王明再. 2001. 渔塘坝独立硒矿床中硒赋存形式的电子探针分析研究[J]. 矿物学报, 21(1): 49-51.

朱建明,郑宝山,刘世荣,等. 2000. 多形态自然硒的首次发现及成因初探[J]. 矿物学报, 20(4): 327-334.

Bethke P M and Barton P B. 1971. Distribution of some minor elements between coexisting sulfide mineral[J]. Econ. Geol., 66: 140-163.

Fan H F, Wen H J, Zhang G S and Hu R Z. 2008. Selenium and sulfur systematics of Mafic dykes in western Fujian Province, Southern China[J]. Acta Geologica Sinica, 82(4): 884-895.

Goldschmidt V M. 1954. Geochemistry[M]. London: Oxford Univ. Press.

Hannington M D, Bleeker W and Kjarsgaard I. 1999. Sulfide mineralogy, geochemistry, and ore genesis of the Kidd Creek deposit, Part II. The bornite zone[J]. Economic Geology Monograph 10, 225-266.

Hawley J E and Nichol I. 1959. Selenium in some Canadian sulfide[J]. Econ. Geol., 54: 608-628.

Huston D L, Sie S H and Suter G F. 1995a. Selenium and its importance to the study of ore genesis-the theoretical basis and its application to volcanic-hosted massive sulfide deposits using PIXE analysis[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 104: 476-480.

Huston D L, Sie S H, Suter G F, Cooke D R and Both R A. 1995b. Trace elements in sulfide minerals from eastern Australian volcanic-hosted massive sulfide deposit[J]. Pt. 1. Proton microprobe analyses of pyrite, chalcopyrite, and sphalerite, and Pt. 2. Selenium levels in pyrite: Comparison with $\delta^{34}\text{S}$ values and implications for the source of sulfur in volcanogenic hydrothermal systems[J]. Econ. Geol., 90: 1167-1196.

Layton-Matthews D, Scott S D, Peter J M and Leybourne M I. 2005. Transport and deposition of selenium in felsic volcanic-hosted massive sulfide deposits of the Finlayson Lake District, Yukon Territory, Canada[A]. In: Mao J W, Bierlein F P, ed. Mineral deposit research: Meeting the global challenge[M]. Proceeding of the Eighth Biennial SGA meeting Beijing, China. 643-646.

Layton-Matthews D, Peter J M, Scott S D and Leybourne M I. 2008. Distribution, mineralogy and geochemistry of selenium in felsic volcanic-hosted massive sulfide deposits of the Finlayson lake district, Yukon Territory, Canada[J]. Econ. Geol., 103(1): 61-88.

Ripley E M, Li C and Shin D. 2002. Paragneiss assimilation in the Genesis of magmatic Ni-Cu-Co sulfide mineralization at Voisey's Bay, Labrador: $\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{13}\text{C}$, and Se/S evidence[J]. Econ. Geol., 97: 1307-1318.

Simon G and Essene E J. 1996. Phase relations among selenides, sulfides, tellurides, and oxides. 1. Thermodynamic properties and calculated equilibria[J]. Econ. Geol., 91: 1183-1208.

Simon G, Kesler S E and Essene E J. 1997. Phase relations among selenides, sulfides, tellurides, and oxides. 2. Applications to selenide-bearing ore deposit[J]. Econ. Geol., 92: 468-484.

Tischendorf G. 1966. On the distribution of selenium in sulfide[J]. Freiberg Forschungsh, 208: 162.

Yamamoto M. 1976. Relationship between Se/S and sulfur isotope ratios of hydrothermal sulfide mineral[J]. Mineralium Deposita, 11: 197-209.

Yi W, Halliday A N, Alt J C, Lee D C, Rehkamper M, Garcia M O, Langmuir C H and Su Y. 2000. Cadmium, indium, tin, tellurium and sulfur in ocean basalts: Implications for chalcophile element fractionation in the Earth[J]. J. Geophys. Res., 105(B8): 18927-18948.

Zhu J M and Zheng B S. 2002. Modes of occurrence of selenium in the black Se-rich rocks of Yutangba and its impact on the local environment[J]. Journal of the Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, 19(2): 219-221.