

某些矿床中硫化物的硒硫比值及其地质意义探讨*

张红雨^{1, 2}, 翟德高^{1, 2}

(1 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; 2 中国地质大学岩石圈构造、深部过程及探测技术教育部重点实验室, 北京 100083)

硒作为分散元素之一, 在自然界通常极难形成工业富集, 甚至硒的独立矿物也很少(涂光炽等, 2003)。这是因为硒在地壳中的丰度(为 0.05×10^{-6})比硫低上千倍, 并且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(S^{2-} 为 0.184 nm, Se^{2-} 为 0.191 nm)、晶格能系数(S^{2-} 为 1.15, Se^{2-} 为 1.10)、离子电位(S^{2-} 为 -1.09 eV, Se^{2-} 为 -1.05 eV)等颇相似, 故硒易取代硫化物中的硫而不易形成硒化物(刘家军等, 2001)。目前已确定的含硒矿物 117 种, Se 在自然界可以与 Cu、Pb、Bi、Pt、Pd、Au、Ni、Hg、Sb、Ag、Fe 等重金属结合形成硒化物、硒酸盐、硒酸盐、亚硒酸盐矿物。Se 元素在国民经济建设中有着广泛的用途, 特别在高科技领域中, 如通讯用的高性能电池、集成电路、超导材料、光纤和半导体材料、特种玻璃、钢铁和橡胶工业等(涂光炽等, 2003)。

1 矿床中硒的赋存状态

一般认为分散元素(通常是指镉、镓、锗、铟、硒、碲、铊和铷等)在地壳中的平均含量低(一般为 $10^{-9} \sim 10^{-6}$ 级), 它们不易形成独立矿物, 难以发生有意义的富集。因此, 长期以来, 分散元素多被作为其它矿床的伴生组分对待, 并未开展分散元素成矿的研究。直至 20 世纪 80 年代末至 90 年代初, 在我国西南地区(包括四川石棉大水沟碲矿床、湖北双河鱼塘坝硒矿床、云南临沧锗矿床和贵州滥木厂铊矿床等)发现了一批分散元素独立矿床, 分散元素成矿、特别是分散元素独立成矿这一问题才逐渐引起人们的重视。研究表明分散元素的富集程度须高达 3~4 个数量级以上方能成矿(涂光炽等, 2003)。不同分散元素形成独立矿床的能力所区别, 其中硒和碲可形成独立矿床的能力较强。在个别矿床中 Se 可以发生高达 10^5 级(鱼塘坝硒矿床)的超常富集(高振敏等, 1999), 从而形成单硒型独立矿床。硒除了以独立矿物的方式成矿之外, 还可以吸附方式和类质同象代替主成矿元素的方式发生成矿或超常富集(涂光炽等, 2003)。分散元素在矿床中的赋存状态分为独立矿物、类质同象和有机结合态及吸附三大类, 这 3 种形式在硒矿床中都可存在(涂光炽等, 2003)。

2 矿床中的 Se/S 比值

大量研究表明不同来源的流体中具有不同的 Se/S 比值, 如海水中 Se/S 比值为 $2 \times 10^{-8} \sim 10 \times 10^{-8}$ (Measures et al., 1980), 而在岩浆流体中该值为 $5 \times 10^{-5} \sim 20 \times 10^{-5}$ (Schneider, 1975)。Se/S 比值在不同的岩石中也有所不同, 如酸性岩中该值要比镁铁质岩石中高。不同矿床的硫化物中 Se 的含量和 Se/S 比值有所不同。如研究表明 VMS 或 VHMS 矿床的硫化物中 Se 含量的变化主要有以下几个因素控制: 温度改变使得 Se 发生分馏, 使得溶液中 Se/S 比值发生改变(图 1D) (Bethke et al., 1971); 热液中硫化物沉淀过程有选择性的吸收 Se 或 S, 从而改变流体的 Se/S; 氧化还原或 pH 发生改变使得 Se 发生分馏 (Yamamoto et al., 1976); 成矿流体与海水发生混合。研究表明, 火山热液来源的流体(温度高于 200°C) 中 Se 和 S 的液相组成主要为 H_2Se 和 H_2S (图 1A、1B)。有人通过研究认为 pH 和 f_{O_2} 对成矿流体中 $m\text{Se}^{2-}/m\text{S}^{2-}$ 比值有很大的影响 (Yamamoto et al., 1976)。然而在成矿流体中 Se^{2-} 和 S^{2-} 的含量是很低的, 这是由于它们仅在高碱性的溶液中才稳定而大量存在。所以一般认为, 在温度高于 200°C 的热液体系中, H_2Se 和 H_2S 是最主要的液相组成, 而且流体中 $m\text{Se}^{2-}/m\text{S}^{2-}$ 的比值接近 $m\Sigma\text{Se}/m\Sigma\text{S}$ (图 1C)。而在温度低于 150°C 的条件下, 溶液中 HSe^- 为主要的液相组成(图 1A)。在 150°C 条件下, 岩浆源的流体含有 Se 的量能达到 $10^{-6.5}$, 该值可与自然 Se 在溶液中饱和态的含量相比较(图 1A)。如果流体中含 S 的量为 $10^{-2.5}$, 那么该流体中 $m\Sigma\text{Se}/m\Sigma\text{S}$ 比值的最大值为 10^{-4} 。由于自然 Se 在温度高于 150°C 条件下溶解度随温度升高而降低, 所以在较高的温度条件下能产生更为高的 $m\Sigma\text{Se}/m\Sigma\text{S}$ 比值 (Huston et al., 1995)。

*本文得到中国地质大学(北京)地质过程与矿产资源国家重点实验室科学基金项目(GPMR0944)和高等学校科技创新引智计划(B07011)及教育部长江学者和创新团队计划的联合资助

第一作者简介 张红雨, 女, 硕士研究生, 地球化学专业, 研究方向: 应用地球化学. Email: zhyzdg@126.com

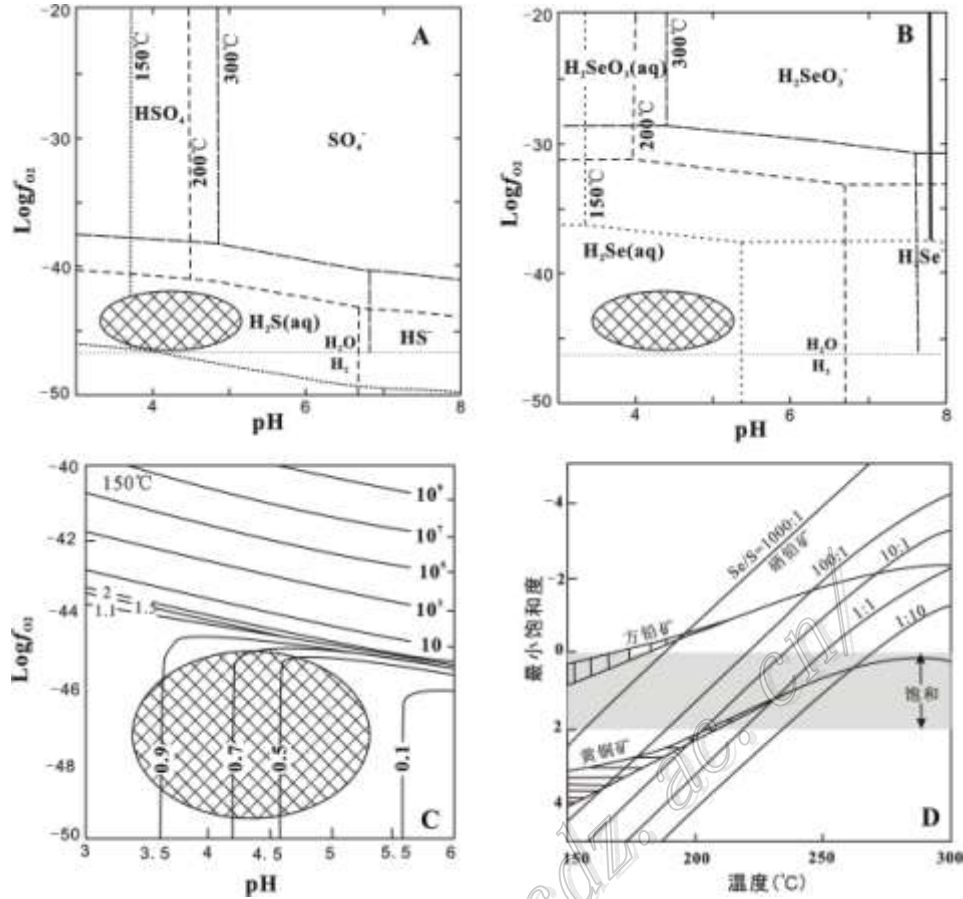


图1 Se、S及Se/S比值物理化学条件图解

A, B分别为300°C、200°C、150°C条件下流体中液相S和Se的主要组成, 椭圆区表示VHMS矿床成矿流体所在的位置 (Layton et al., 2008); C为150°C条件下 $(m\text{Se}^{2+}/m\text{S}^{2+})/(m\Sigma\text{Se}/m\Sigma\text{S})$ 的变化范围, 由于该比值大小较为一致, 所以可以用 $m\text{Se}^{2+}/m\text{S}^{2+}$ 来代替 $m\Sigma\text{Se}/m\Sigma\text{S}$ 的大小, 椭圆区代表了火山热液所在的范围 (Huston et al., 1995); D为在温度不断降低和不同的Se/S比值条件下, 铜和铅矿物的最低饱和值, 灰色区域表示流体饱和状态的范围 (Layton et al., 2008)

3 地质意义探讨

矿床中硫化物的 Se/S 比值可作为一个重要的地球化学示踪剂, 尤其在 VMS、VHMS 及 VSHMS 矿床中应用较为广泛 (Gaspar, 2002)。由于不同来源的流体具有不同的 Se/S 比值, 所以它可作为判别成矿流体来源的重要依据之一。如 Huston 等(1995)计算澳大利亚东部 VHMS 矿床中的 Se/S 比值得到如下结论: 早期在温度低于 200°C 或 250°C 环境下, 流体中 $\text{H}_2\text{Se}/\text{H}_2\text{S}$ 比值分别为 7×10^{-7} 和 1×10^{-6} , 该特征的流体最有可能来自演化的海水, 这种比较低的 Se/S 比值很有可能是由于海水与岩石发生反应产生了大量的 H_2S 所致; 温度达到 300°C 环境下, 流体中 $\text{H}_2\text{Se}/\text{H}_2\text{S}$ 的比值为 $5\text{-}25 \times 10^{-6}$, 该比值反映流体组成中岩浆组分有所增加 (可达 25%), 在富铜的矿床中该值为 $5\text{-}50 \times 10^{-5}$, 反映流体中岩浆组分可达 50% 以上。

由于 S 和 Se 之间具有相似的化学特征及在海水、原始地幔、沉积岩和火山热液中它们的含量存在差别, 因此利用 Se/S 比值可以非常有效的判别成矿体系中 Se 的来源。如 Layton-Matthews 等 (2008) 通过研究加拿大 Finlayson Lake 地区 VHMS 矿床中的 Se/S 比值后认为矿床中的 Se 可能来自同期的岩浆活动通过挥发分的脱气作用释放大量的 SeO_4 , 这些物质可被迅速还原为 H_2Se , 然后被带入到成矿流体中得到富集。根据 Se/S 比值的变化可以推测出该矿床中 Se 的来源主要有两个: 一个是同期的岩浆活动形成的岩浆岩, 另一个是地层中的黑色页岩。所以根据成矿流体中 Se/S 比值的变化可以反演出流体组成端元对成矿的贡献以及矿床中 Se 的来源。

矿床中硫化物的 Se/S 比值是研究成矿流体演化及成矿物质来源的重要地球化学标志, 今后的研究中应注意结合 Se/S 比值与其他元素 (微量或分散元素) 含量及 Se、S 同位素的相关研究。

参考文献 (略)