红透山铜矿床氧化带内硒的地球化学 及其资源-环境利用方向

杨敏之

(天津地质研究院, 天津 300061)

摘 要: 在红透山铜矿床区域地质、矿床地质、氧化带发育特征研究基础上,着重对氧化带内的 硒矿物进行了单矿物提纯、化学分析、物理性质测定、X光衍射分析和电子探针分析。确定了含硒 载体矿物的富集序列;新鉴定出含硒铜蓝;通过重液分离试验、浸取试验、电渗析分析,查明了硒的 赋存状态;从氧化带剖面、矿物组合、元素组合、化学反应过程等方面,总结了硒的地球化学演化阶 段;提出红透山铜矿床及其氧化带为硒的富集区;指出该区硒的资源-环境利用方向。

关键词: 氧化带;含硒矿物;硒的赋存状态;地球化学演化阶段;辽宁省

中图分类号: P595; P618.76 文献标识码: A 文章编号: 1001-1412(2004) 03-0143-04

1 铜矿床地质及其氧化带的发育特征

1.1 铜矿床地质

红透山铜矿位于辽北一吉南太古宙地体北东部 清源一浑北花岗岩-绿岩带内。铜矿床产于太古宙 清源群红透山组上部的石榴黑云斜长片麻岩、夕线 黑云斜长片麻岩、角闪斜长片麻岩^[5](原岩为英安质 -流纹质凝灰岩、玄武质凝灰岩火山岩系), Rb Sr 等 时线年龄为(3 258 ± 37) Ma^[4]。

铜矿床产出于两端封闭的倒转向形褶皱内^[5], 褶皱走向为 NEE – EW 向,轴面向 S 陡倾,铜矿体呈 扁豆状、不规则脉状、似层状,矿体长 550 m,斜深> 1 500 m,矿体走向 NEE 向,倾向 SSE,倾角 70°85°。

铜矿石类型有黄铜矿-闪锌矿-黄铁矿矿石(矿体 中部)、黄铁矿-磁黄铁矿-黄铜矿矿石(矿体边部)、磁 黄铁矿矿石(最边部)^[1]。矿石具斑杂状、角砾状、褶 皱状、条带状、网脉状构造。发育有固溶体分离结 构、似海绵晶铁结构、板状变晶结构等。成矿作用有 两个阶段:①古海底火山喷气阶段;②中-高级变质 改造阶段。铜矿床类型为古海底喷气变质改造型 矿床。 1.2 氧化带的发育特征

1.2.1 氧化带的分带

露天采场和坑道地质编录结果显示了氧化带的 矿物组合及其空间变化特征。氧化带自上而下出现 3 个带:①针铁矿-水针铁矿带(铁帽带):标高 430400 m,厚 2025 m,组成矿物有水针铁矿、针铁矿、赤铁矿、 水赤铁矿、孔雀石、高岭石、皂石、伊利石、石英等,矿 石具有蜂窝状构造、角砾状构造、网格状构造。氧化 矿石内 w(Cu) = 0.3%0.8%, w(Se) = 0.0014%0.044%;②次生硫化物富集带:出现在标高 390400 m, 厚 610 m。矿石具有被膜状构造、粉末状构造,交代 残留结构。矿物组合有含硒铜蓝、斑铜矿、黄铁矿、 黄铜矿、铁闪锌矿、石英、水云母等,矿石中 w(Cu) =5% 19%, w(Se) = 0.34%0.48%;③原生硫化物带: 产出在标高 390 m 以下地段,矿物组合有磁黄铁矿、 黄铜矿、闪锌矿、黑云母、角闪石等矿物,矿石具有斑 杂状构造、网脉状构造,变双晶结构等。

1.2.2 氧化带的形成条件

①氧化带位于中山区,受NEE—NE向断裂带的 控制;②受季节性地下水面的变化所制约;③所处的 气候为湿润冷湿区;④围岩为夕线黑云斜长片麻 岩;⑤地下水的水化学类型为HC+Na,HCO+SO²⁺-Ca²⁺-Na⁺¹, pH= 4.028.25。

收稿日期: 2004-03-16

作者简介:杨敏之(1931-),男,山东安丘人,教授,博士生导师,长期从事矿床地质、地球化学研究工作。

据氧化带的形成条件、矿区和区域地质环境对 比,说明红透山铜矿床氧化带形成于第四纪近代时 期。

2 硒的载体矿物及其富集序列

通过对 7 种矿物 39 个单矿物内硒的化学定量 分析结果(表 1),可划分出原生矿石矿物内硒的富集 序列为:黄铜矿>磁黄铁矿> 白铁矿> 黄铁矿> 闪 锌矿。氧化矿石矿物内硒的富集序列是:含硒铜蓝 > 水针铁矿> 针铁矿(w(Se)= 0.0074)。 3 硒的赋存状态及其实验研究

3.1 重液分离试验

用二碘甲烷做重液,对含硒铜蓝的氧化矿石粉 末用离心机转动 0.5 小时后,重液内出现 3 层:上层 灰绿色,为脉石矿物绢云母和绿泥石, w(Se) = 0.056%;中层黑蓝色,比重 3.3, w(Se) = 0.14%,为 含硒铜蓝;下层深黄色,为黄铁矿、闪锌矿, w(Se) = 0.063%。由此说明Se 主要赋存于含硒铜蓝内。

= 1	4丁:禾山.1	亡态T再Tr	トルカエエ 百万 F	チョン	钻兀官官	三/立 米/
	4 1751111	/ = 11/41/	2///11/9/11/1	ГГ 88 77 7		=1〒 ※1

Table 1 w (Se) and its concentration coefficient in Hongtoushan Cu mine

矿物及样品名称	矿石类型	产出位置	样品数	w(Se東均) / %	$w({\rm Se}_{\rm {\ensuremath{\Xi}}{\rm {\psi}}})/10^{-6}$	$w(\mathrm{Se}_{$ 地売})/10 ⁻⁶	富集倍数
水针铁矿	氧化矿石	针铁矿-水针铁矿带(铁帽带)	4	0.0859	859	0.08	10738
含硒铜蓝	次生硫化矿石	次生硫化物富集带	23	0.48	4800		60000
磁黄铁矿	原生矿石	原生硫化物带	10	0.0148	148		1853
黄铜矿	原生矿石	原生硫化物带	4	0.0426	426		5329
黄铁矿	原生矿石	原生硫化物带	6	0.0055	55		688
闪锌矿	原生矿石	原生硫化物带	1	0.0041	41		513
白铁矿	原生矿石	原生硫化物带	1	0.0077	77		963
铜精矿	选矿产品		10	0.0125	125		1563
锌精矿	选矿产品		10	0.0071	71		888
硫精矿	选矿产品		10	0.0082	82		1025

* 富集系数= w(Setty)/w(Setun,);量和单位:w(Se)/10⁻⁶。

3.2 浸出试验

不同 pH 值条件下, 含硒铜蓝的浸出试验结果见 表 2。硒的浸出率为 0. 75% 1. 54%, 硒的浸出量为 0.0362%0.073%;两者都很低,这表明硒是以Se²⁻ 形式替代铜蓝晶格内的S²⁻,Se²⁻→S²⁻,是以类质同 像形式赋存于含硒铜蓝内。

表 2 含硒铜蓝在不同 pH 值、Eh 值条件下的浸出结果

	Table 2	Se leachir	ng from covellite at	varied pH, Eh con	ditions		
今 研 铜茈内(Se)10%	pH 值	Eh 值	浸取持续时间 硒的浸取结果			水长药色	
		(mV)	(h)	浸出量(%)	浸出率 (%)	小竹十多则巴	
	3.5	338. 1	144	0.0640	1. 33	淡黄色	
0.49	5.5	187.5	144	0.0739	1.54	黄绿色	
0.48	7.5	137. 5	144	0.0362	0. 75	蓝色	
	9.0	110.5	144	0.0369	0. 77	深蓝色	

3.3 电渗析试验

电渗析试验结果见表 3。电渗析过程中硒主要 富集在阳极室内,在酸性条件(pH=3)下,硒的总电 渗率为 13.85%,水萃取率低,为3.27%,电渗析后残 留物与原样内 Se 的质量分数相近(w (Se) = 0.48%)。说明硒主要赋存于铜蓝晶格内,少部分硒 在含硒铜蓝表面被吸附,呈 H_2SeO_3 形式存在。

			Table 3	Water extra	ction and el	ectric filrati	on of Se f	from covel	lite			
	硒的水萃 取量(%)	的水萃 硒的水萃 量(%) 取率(%)	中室 pH 值	电压梯度 (V/cm)	电渗电流 (mA)	电渗时间 (h)	电渗过程中硒的含量变化					
含硒铜蓝内 w(Se)/%							电渗过程中 w(Se)/%		分电渗率 (%)		总电渗	- 残留物内 w(Se)/%
							0.48	0.0157	3.27	3	25.3	65
					55	6	0.0208	0.0002	4.48	0.04		
					45	7	0.0154	0.0002	3.32	0.04		
					40	8	0. 01 15	0.0001	2.48	0.02		
					30	9	0.0077	痕量	1.66	痕量		
					25	12	0.0005	0.0008	0. 11	0.17		
											1385	0.48

表 3 含硒铜蓝内硒的水萃取及硒的电渗析结果表

3.4 岩矿鉴定、电子探针分析、X光衍射分析

含硒铜蓝(Se-Covellite) Cu² Cu²⁺ (S2Se) 2, 靛蓝色 黑蓝色, 六方薄板状、部分为粉末状、反射光鲜蓝色、 强双反射、强非均质性, 产于次生硫化物富集带内, 与斑铜矿、辉铜矿、白铁矿等矿物共生, 电子探针分 析: 23 个 点的定 量测定 结果, w (Se) = 0. 34%-0. 68%, 平均值为 0. 48%。X 光衍射分析的特征谱 线 d 值(I 强度): d = 3. 043(8), d = 2. 820(9), d = 2. 740(10), d = 2. 048(4), d = 1. 890(10), d = 1. 093 (8), d = 0. 950(4)。

4 硒的地球化学演化阶段

红透山铜矿床氧化带内硒的地球化学演化有 3 个阶段,以氧化物氢氧化物阶段和次生硫化物阶段 为主要发育阶段(图 1)。

4.1 硫酸盐阶段

在地表水作用下,原生矿石内含硒的硫化物(黄铜矿、磁黄铁矿等)在酸性条件(pH=24)氧化分解形成铜、铁的硫酸盐、硒酸盐:

 $CuFe(S, Se)_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow Cu(S, Se)O_4 + FeSO_4 + (含硒黄铜矿)$

 $2H_2S$

4.2 氧化物氢氧化物阶段

在弱酸性(pH=56)到中碱性条件(pH=78)下, 铜、铁硫酸盐、硒酸盐发生水解形成铁的氧化物、氢 氧化物,产生含硒水针铁矿、含硒针铁矿:

 $Fe_{2}[(S, Se) O_{4}]_{3} \frac{\text{水解}}{\text{Fe}(OH)_{3} + SeO_{4}^{2^{-}}} (含硒水针铁矿)$



图 1 100 kPa, 25℃, w(Se) = 1× 10⁻⁶条件下 Se 及 其化合物稳定区的 pH Eh 图解

(据R. Colemany 和M. Delevawx^[8])

Fig. 1 pH-Eh plot showing stable field of Se and its compounds at 100 kPa, 25° C and w (Se) = 1×10^{-6}

Fe2H2O+ HSeO₃ (含硒水赤铁矿)

4.3 次生硫化物阶段

铜、铁硒酸盐、硫酸盐搬运迁移到地下水潜水 面以下,与原生含硒的铜、铁硫化物进行交代,还原 条件下形成含硒铜蓝:

(1) CuFe(S, Se)2 + Cu (S, Se) O4 →
 (含硒黄铜矿)
 2Cu(S,Se) + FeSO4
 (含硒铜蓝)

- (2) 4Fe(S, Se)₂ + 7Cu(S, Se) O₄+ 4H₂O[→] (含硒黄铁矿)
 7Cu(S, Se) + 4FeSO₄+ 4H₂SO₄ (含硒铜蓝)
- 5 硒的资源 环境利用方向

(1)通过工作说明红透山铜矿床及其氧化带为 硒的超常富集区,应加强硒资源的综合评价和综合 利用工作。

(2) 红透山铜矿的选冶产品:铜精矿 w(Se) =
0.013%,硫精矿 w(Se) = 0.0082%,锌精矿 w(Se) =
0.0071%,内都含有硒。需对生产出的铜、硫、锌精矿和有关选矿厂、冶炼厂产生的尾矿、烟尘、炉渣内的硒进行查定和综合利用工作。

(3) 对红透山矿床氧化带及矿区土壤、地表水、 河流内的硒进行查定,进一步圈定硒的原生晕、次生 晕、富集晕,提出环境治理-利用方案和规划。

(4)加强清原一浑北地区铜矿床、金矿床、铜镍 矿床的查定和综合找矿工作。区域上,在该花岗岩-绿岩地体内找寻硒的独立矿床。

参考文献:

- [1] 杨敏之. 辽宁红透山铜矿床矿石物质成分及其综合利用研究报告[R]. 北京: 中国科学院地质研究所, 1965. 1-11.
- [2] 杨敏之.分散元素矿床类型、基本规律、成矿预测[J].矿物岩石 地球化学通报,2000,19(4):381-383.
- [3] 黎彤, 倪守斌. 地球和地壳的化学元素丰度[M]. 北京: 地质出版 社, 1990. 1-36.
- [4] 黄承义, 邵静波, 卢伟. 辽宁红透山铜锌矿床含矿系地层铷 锶等
 时线年龄研究[J]. 天津地质矿产研究所所刊, 1983, (第5号):
 75-79.
- [5] 芮宗瑶, 施林道, 方如恒 华北陆块北缘及邻区 有色金属矿床 地 质[M]. 北京: 地质出版社, 1994. 26-40.
- [6] Mercone D, Thomson J A. Coupled natural immobilisation mechanism for mercary and Selenium in deep Sea Sediments [J]. Geochimica et Cosmochimica acta, 1999, 63(10):1481-1488.
- [7] Kesler E, Essene E J. phase relation among Selenide, SulfIide, telluride and Oxide: II Application to selenide braring ore deposit[J]. Economic Geobgy, 1997, 92(4): 468-484.
- [8] E5 . ¶À/sĂ ' Ñ ¾¶ÄÄÀÄÀ, μ¶ċ Ñ Ă¶μ¼° Ç ¹½¶¼¶ċäij . Í ÁÄļ
 11. ¼À¹À´¶ċċͶ ¾¶ÄÄÄÄÀ, μ¶ċ°Ñ ö½¶ċ± [M] . Àļ³ ±
 ÀÄ́μ±ÂÄij¶ċċŶ ċ±ÉĖċÅ ЂБо ВЂ 町Бк ҵ Ђ ъ щ, 1962. 3-139.

Se GEOCHEMISTRY IN THE OXIDATION ZONE OF HONGTOUSHAN Cu DEPOSIT AND ITS RESOURCE ENVIRONMENTAL RECOVERY YANG Min-zhi

(Tianjin Geological Academy, Tianjin 300061, China)

Abstract: Based on the studies of regional geology, deposit geology, oxidation zone development of Hongtoushan Cu deposit the Se-beaing minerals in the oxidation zone are furtherly delt with by mono-mineral purification, chemical analysis, physical test, X-ray diffraction analysis and electronic probe analysis and assemblage of Se-bearing mineral-covellite is identified. Se geochemical behavior and occurrence is summarized with heavy fluid separation, leaching and electric filtration, analysis of profile, mineral assemblage, element association and chemical evuolution. Then is put forth Se concentration zone the oxdation zone and its resource envionmental utilization direction.

Key words: oxidation zone; Se bearing mineral; Se occurrence; geochemical evolution stage; Liaoning province