

文章编号: 0258-7106 (2004) 02-0232-09

滇黔交界地区玄武岩铜矿同位素地球化学特征*

李厚民^{1,2} 毛景文^{1,3} 张长青¹ 许虹¹ 陈毓川⁴ 王登红³(1 中国地质大学地球科学与资源学院, 北京 100083; 2 长安大学, 陕西 西安 710054; 3 中国地质科学院矿产
资源研究所, 北京 100037; 4 中国地质科学院, 北京 100037)

摘要 对滇黔交界地区玄武岩铜矿进行了同位素地球化学示踪。铜矿石中沥青 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 为 $-33.1\% \sim -30.9\%$, 炭质 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 为 $-23.2\% \sim -20.2\%$; 方解石的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 一般为 $-13.5\% \sim -19.4\%$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 一般为 $19.0\% \sim 23.5\%$; 石英流体包裹体水 δD 为 $-69\% \sim -89\%$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{石英-SMOW}}$ 为 $15.7\% \sim 17.4\%$, 与其平衡的流体的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{水-SMOW}}$ 为 $2.2\% \sim 3.9\%$; 各种矿物的铅同位素组成一般为 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ $17.855 \sim 18.923$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ $15.503 \sim 15.694$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ $38.293 \sim 39.036$; 辉铜矿 $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ 为 19.2% 和 20.7% 。这些特征综合显示峨眉山玄武岩铜矿的成矿作用与盆地流体的对流循环及从玄武岩中萃取成矿物质有关, 有机质对成矿流体的还原和对成矿物质的吸附作用可能是成矿的重要机制。

关键词 地球化学 有机碳同位素 碳氧同位素 氢氧同位素 铅同位素 硫同位素 铜矿 玄武岩**中图分类号**: P618.41; P597**文献标识码**: A

自朱炳泉等(2002a; 2002b)报道在滇黔交界地区峨眉山玄武岩中发现铜矿床并进行研究以来, 这类铜矿化已引起人们的关注, 地质大调查和矿业公司的风险勘探工作正在进行中。这类铜矿化发育于玄武岩中及玄武岩喷发间歇期形成的含炭沉积岩中, 王砚耕等(2003)将其称为玄武岩铜矿, 目前, 对其成因的研究相当薄弱, 仅毛景文等(2003)对其沥青的成因进行了初步研究。本文拟通过对滇黔交界地区玄武岩铜矿同位素地球化学特征的深入研究, 探讨这类铜矿化的成因。

1 玄武岩铜矿基本特征

上二叠统峨眉山玄武岩组一般自下而上分为4个岩性段(云南省地质局, 1989)。滇黔交界地区的玄武岩铜矿主要产于第四岩性段($P_2\beta$)的下部, 含矿层厚度约为第四岩性段厚度的1/2(约50~80m), 由4~6个玄武岩流(旋回)组成, 每个玄武岩流下部一般为致密块状玄武岩, 向上杏仁逐渐增多, 顶部有时过渡为角砾状杏仁玄武岩, 各玄武岩流之间有时有含炭泥质粉砂岩、凝灰岩等沉积岩的薄夹层。

铜矿化主要发育于玄武岩流顶部的角砾状玄武岩、杏仁玄武岩和含炭沉积岩夹层中, 受岩性及岩石裂隙控制。含铜矿物以自然铜为主, 与有机质关系密切。玄武岩中自然铜与沥青关系密切, 沉积岩夹层中自然铜与各种炭质关系密切。

原生铜矿化有2个期次:

(1) 早期铜矿化: 玄武岩中早期铜矿化表现为自然铜及少量硅孔雀石与石英、沸石、绿帘石、绿泥石、钠长石、榍石、铁阳起石等共生, 产于玄武岩的气孔中, 自然铜呈豆状及环状产出, 并见呈弯月状产于绿泥石杏仁中, 显示自然铜是成矿流体在气孔中沉淀形成的, 如果成矿流体中的铜只是在短期内过饱和沉淀, 则形成环状或保留了液面形态的弯月状。玄武岩中的杏仁体可被沥青网脉穿插及错断, 据此判断早期铜矿化早于沥青。该期矿化铜品位变化大, 规模小, 工业意义不大。

(2) 晚期铜矿化: 晚于沥青, 有3种产出状态: ①自然铜呈片状与沸石或方解石一起穿插于玄武岩中的沥青或沉积岩中的炭质层的横裂纹中; ②自然铜呈浸染状与沥青一起分布于角砾状破碎玄武岩中或者与炭质一起分布于沸石硅质岩中; ③呈自然铜-石

* 本文得到中国地质调查局地质调查课题(200310200002)和国家重点基础规划发展项目(G1999043211)的资助
第一作者简介 李厚民, 男, 1962年生, 中国地质大学(北京)在站博士后, 矿床学专业。
收稿日期 2003-12-10; 改回日期 2004-04-02。李岩编辑。

英网脉穿插于石英绿帘石化玄武岩中。该阶段矿化铜品位高,高者可达 20% 以上,是民采的主要对象,找矿前景看好。

在表生氧化阶段,自然铜被氧化为赤铜矿、黑铜矿、孔雀石等铜的氧化物,但其中常有自然铜的残留。

2 采样位置和样品特征

研究样品主要采自滇东北的茂林向斜和小寨向斜各铜矿(化)点(图 1),其次采自贵州威宁县黑山坡(样号 Hst)、铜厂河(样号 Tch)、彭家院子(样号 Pjy)铜矿(化)点及滇东北会泽县水槽子向斜铜矿(化)点(样号 Shuic)。

有机碳同位素分析样品主要为玄武岩中铜矿石内的沥青及玄武岩喷发间歇期含炭沉积岩中铜矿石内的炭质。沥青呈网脉状及团块状分布于玄武岩中,炭质呈块状、薄层状及炭化木形式产出,它们与铜矿化关系密切,常见自然铜呈片状产于沥青及炭质的裂隙中。此外,还挑选了区域上少量茅口组灰

岩中的沥青和梁山组、宣威组煤以资对比(表 1)。

碳氧同位素分析样品主要为铜矿石中的方解石,它们呈粗晶团块状分布于铜矿石中,与自然铜、沥青及炭质密切共生。为便于对比,还分析了少量茅口组灰岩及其中的方解石脉样品(表 2)。

铜矿(化)区石英及玛瑙常见,经室内外研究将其分为 2 个世代:早世代石英及玛瑙充填于玄武岩中的气孔和晶洞中,呈杏仁状及团块状产出,与绿帘石、绿泥石、钠长石、沸石、榍石、铁阳起石等共生,常常有玛瑙在杏仁及晶洞充填物的最外层圈出现,早于沥青;可见沥青充填于晶洞核心的空洞中,或呈沥青网脉穿插、错断石英杏仁及团块,往往不含矿;晚世代石英晚于沥青或与沥青同期,在玄武岩中以交代产物出现,多与自然铜共生。在苏家箐 Zht9 和 Zht11 样品中可见沥青网脉穿插由细粒石英组成的硅质岩,与硅质岩中活化重结晶的粗粒石英网脉共生,细粒石英应为早世代产物,而粗粒石英应为晚世代活化产物。本次石英流体包裹体氢氧同位素分析样品包括早世代不含矿石英和晚世代含矿石英(表 3)。样品 ML27 虽不含矿,但其充填于玄武岩中的断层裂隙中,表明其也为晚世代石英。

铅同位素样品主要选自铜矿石,包括炭质、沥青、方解石、石英、沸石、黄铁矿、炭质、沥青、方解石、石英的特征前已述及,沸石呈粗晶“菊花状”、晶簇状分布于玄武岩中的铜矿石中,或呈脉状、团块状分布于含炭沉积岩中的铜矿石中;铜矿石中黄铁矿仅见于贵州威宁县铜厂河铜矿区,呈网脉状与方解石一起分布于矿化蚀变的玄武岩中。此外还分析了矿(化)区内少量 MVT 型铅锌矿的硫化物(Maop3)、二叠纪梁山组煤(Dapj3)及其中的黄铁矿(Dapj4 和 Dapj5)、茅口组灰岩(Maop4 和 Dagan4)及其中的脉状方解石(Maop5 和 Dagan2)的铅同位素组成用于对比(表 4)。

由于铜矿石中硫化物少见,因此仅在铜矿石中选定 2 件辉铜矿和 1 件黄铁矿样品进行了硫同位素组成测试(表 5)。辉铜矿产于含炭沉积岩中,呈斑团状,光片中见辉铜矿交代生物体,仍保留了生物内部的结构假象。为了便于对比和讨论,笔者还测试了 3 件 MVT 型铅锌矿中的硫化物(Maop3)和 2 件梁山组煤层中的黄铁矿(Dapj4 和 Dapj5)的硫同位素组成(表 5)。

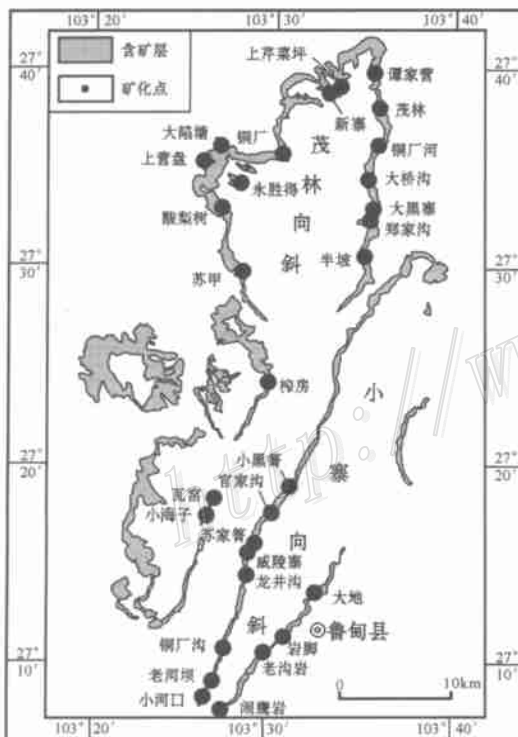


图 1 滇东北茂林向斜和小寨向斜玄武岩铜矿分布图

Fig.1 Distribution of the basalt copper deposits in Maolin syncline and Xiaozhai syncline in northeast Yunnan Province

3 分析方法和测试结果

为了使单矿物样品既易于挑选又能保证其纯度,笔者在野外采样时就尽可能采集粗大、纯度高的样品,然后在室内将样品纯度提高到 > 99%。煤、灰岩等岩石样品也尽可能挑选无蚀变、无杂质的样品并磨细至 200 目。

有机碳、碳-氧、氢-氧及硫同位素测试分析均在

中国地质科学院矿产资源研究所稳定同位素实验室完成。按照分析流程对样品进行化学处理后,有机碳同位素组成在 MAT-251 EM 质谱仪上进行测试,分析流程参见毛景文等(2003),分析结果列于表 1,测试误差为 $\pm 0.2\%$;碳氧同位素组成采用 100%磷酸法在 Finningan MAT-251 EM 质谱仪上测试,分析流程参见毛景文等(2003),分析结果列于表 2,测试误差为 $\pm 0.2\%$ 。

石英的氧同位素组成采用 BrF_3 法在 Finningan

表 1 铜矿石中有机质碳同位素组成

Table 1 Carbon isotope composition of organic matter in copper ore

序号	样号	样品	产出部位	$\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}/\%$	序号	样号	样品	产出部位	$\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}/\%$
1	Dapj3	煤	大坡脚梁山组	- 25.6	17	ML4	沥青	茂林玄武岩中铜矿石	- 32.2
2	Wzq2	煤	窝子箐宣威组	- 23.1	18	ML10	沥青	新寨玄武岩中铜矿石	- 31.6
3	Wzq3	煤		- 23.4	19	ML13	沥青		- 31.8
4	Hst4	炭质	黑山坡玄武岩流沉积夹	- 22.3	20	ML20	沥青		- 31.5
5	Hst10	炭质	层中铜矿石	- 22.7	21	ML30-1	沥青	谭家营玄武岩中铜矿石	- 32.7
6	Lyy8	炭质		- 21.7	22	ML33	沥青		- 32.2
7	Lyy14	炭质	闹鹰岩玄武岩流间沉积	- 20.8	23	Tch4	沥青	威宁铜厂河玄武岩中铜矿石	- 27.3
8	Lyy15	炭质		夹层中铜矿石	- 20.2	24	ML30	沥青	大桥沟玄武岩中铜矿石
9	Nyy3	炭质		- 23.2	25	SJQ7	沥青		- 33.2
10	Nyy9	炭质		- 23.2	26	SJQ9	沥青	苏家箐玄武岩中铜矿石	- 32.8
11	Ysd11	炭质	永胜得玄武岩流间沉积	- 22.8	27	Zht3	沥青		
			夹层中铜矿石		28	Zht6	沥青		- 32.5
12	Daguan4	沥青	大关茅口组含沥青灰岩	- 26.5	29*	YHC-10	沥青		- 32.6
13	Maop4	沥青	毛坪茅口组含沥青灰岩	- 30.1	30*	YHC21	沥青	闹鹰岩玄武岩中铜矿石	- 31.0
14	DD2	沥青		- 32.9	31*	YHC22	沥青		- 30.9
15	DD5	沥青	大地玄武岩中铜矿石	- 32.8	32*	YHC23	沥青		- 31.0
16	DD9	沥青		- 33.1					

分析者:中国地质科学院矿产资源研究所。* 来自毛景文等(2003)。

表 2 铜矿石中方解石的碳-氧同位素组成

Table 2 C-O isotope composition of calcite from copper ore

样号	样品	产状	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ / ‰	$\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ / ‰	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ / ‰	样号	样品	产状	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ / ‰	$\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ / ‰	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ / ‰
Tch-5	方解石	威宁铜厂河铜矿石	- 19.4	- 13.9	16.6	YHC-11*	方解石	闹鹰岩铜矿石	- 14.3	- 11.5	19.0
DD-2	方解石	鲁甸大地铜矿石	- 14.7	- 9.0	21.6	TCG-10*	方解石	铜厂沟铜矿石	- 16.8	- 8.2	22.4
DD-5	方解石	鲁甸大地铜矿石	- 15.2	- 8.6	22.0	TCG-21*	方解石	铜厂沟铜矿石	- 16.6	- 8.0	22.6
Zht2	方解石	苏家箐铜矿石	- 19.0	- 14.3	16.2	TCG-20*	方解石	铜厂沟铜矿石	- 18.4	- 7.7	22.9
SJQ10	方解石	苏家箐铜矿石	- 22.7	- 17.1	13.3	TCG-21*	方解石	铜厂沟铜矿石	- 18.2	- 7.7	23.0
Hst-1	方解石	黑山坡铜矿石	- 19.1	- 7.1	23.5	TCG-31*	方解石	铜厂沟铜矿石	- 14.3	- 10.5	20.1
Hst-2	方解石	黑山坡铜矿石	- 18.2	- 9.0	21.6	TCG-23*	方解石	铜厂沟铜矿石	- 13.5	- 10.2	20.4
Hst-8	方解石	黑山坡铜矿石	- 15.0	- 11.3	19.2	Daguan2	方解石	茅口组灰岩中方解石脉	- 1.8	- 14.3	16.1
ML-22	方解石	谭家营铜矿石	- 26.2	- 17.3	13.1	Maop5	方解石	茅口组灰岩中方解石脉	3.5	- 10.3	20.3
Lyy-3	方解石	闹鹰崖铜矿石	- 15.6	- 11.4	19.1	Maop4	灰岩	茅口组灰岩	4.2	- 4.7	26.0
YHC-10*	方解石	闹鹰岩铜矿石	- 14.6	- 11.4	19.1	Daguan4	灰岩	茅口组灰岩	4.0	- 5.2	25.6

分析者:中国地质科学院矿产资源研究所。* 来自毛景文等(2003)。

表 3 铜矿石中石英包裹体的氢-氧同位素组成

Table 3 H-O isotope composition of quartz from copper ore

样号	矿物	采样地点	$\delta^{18}\text{O}_{\text{矿物-SMOW}}/\text{‰}$	$\delta\text{D}_{\text{水-SMOW}}/\text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{水-SMOW}}/\text{‰}$
ML-2	石英	茂林石英脉铜矿石	15.7	-75	2.2
Zht1	石英	昭通苏家院乡苏家箐铜矿石	16.9	-69	3.4
XTC12	石英	伍寨铜厂沥青石英铜矿石	17.4	-85	3.9
ML-4	石英	茂林含沥青铜矿化石英脉	17.3	-84	3.8
ML-14	石英	茂林铜厂河含铜(阳起石)石英蚀变多杏仁玄武岩	17.0	-89	3.5
Shuic4	石英	水槽子向斜绿帘石石英玄武岩	17.2	-80	3.7
SJQ10	石英	苏家箐含孔雀石石英脉铜矿石	17.3	-85	3.8
XTC25	石英	伍寨铜厂无矿石英晶洞	19.8	-69	5.1
ML-6	石英	新寨无矿石英晶洞	21.3	-86	6.6
ML-18	石英	茂林铜厂河无矿石英晶洞	20.4	-90	5.7
Pjy-1	石英	彭家院子无矿石英晶洞	18.9	-86	4.2
XTC24	石英	伍寨铜厂无矿石英晶洞	19.9	-84	5.2
ML-5	玛瑙	新寨无矿玛瑙晶洞	20.8	-87	6.1
Pjy-1-1	玛瑙	彭家院子无矿玛瑙晶洞	19.3	-90	4.6
Zht9	石英	苏家箐被沥青细脉穿插的硅质岩中石英	20.4	-82	5.5
Zht11	石英	苏家箐被沥青细脉穿插的硅质岩中石英	21.2	-89	6.5
ML27	石英	新寨无矿顺层石英脉	17.8	-87	4.3

分析者:中国地质科学院矿产资源研究所实验室。

MAT-251 EM 质谱仪上测试,测试误差为 $\pm 0.2\text{‰}$; 测定石英流体包裹体水氢同位素组成的样品经清洗、去吸附水和次生包裹体后,再采用加热爆破法从样品中提取原生流体包裹体中的 H_2O , H_2O 与 Zn 在 400°C 条件下反应 30 min 制取 H_2 , 在 Finnigan MAT-251 质谱仪上测定 H_2 的 δD 值,测试误差为 $\pm 3\text{‰}$ 。氢-氧同位素组成测定结果列于表 3 中。

方解石、石英、沸石、黄铁矿及灰岩的铅同位素组成的测试分析在中国科学院地质与地球物理研究所同位素实验室完成,炭质、沥青及煤的铅同位素组成在中国地质科学院地质研究所同位素地质年代学实验室完成。铅同位素组成的分析流程如下:① 石英、沸石等硅酸盐样品:称 0.15 g 样品,加 2~3 滴硝酸,加 2 ml 浓 HF,在低温下分解样品 2~3 昼夜,然后加数滴 HClO_4 ,在高温下驱赶剩余的 HF 及 SiF_4 ;② 方解石、灰岩等碳酸盐样品:称取 0.5 g 样品,用 $c(\text{HCl}) = 2 \text{ mol/l}$ 的 HCl 分解样品至不冒 CO_2 气泡,离心分离,将溶液蒸干;③ 黄铁矿、方铅矿、闪锌矿及辉铜矿等硫化物样品:称 0.15 g 样品,加王水,在低温下分解样品 2~3 昼夜,然后蒸干。以上样品残渣,采用 HBr 体系,在阴离子树脂交换柱(AG1 × 8, 200~400 目)上分离,提纯 Pb,采用硅胶做发射剂,在英制 VG354 固体源质谱计上测定铅同位素组成,测定结果见表 4,采用 NBS981 标准样标定,测定误

差 $< 3\text{‰}$;④ 沥青、炭质及煤等有机质样品:采用王水溶液溶解,后过阴离子交换树脂,提取 Pb,蒸干备质谱测试。用磷酸提取已蒸干的样品,用单铯带,硅胶做发射剂点样,质谱测试。质谱测定时使用热离子质谱计 MAT262,同位素分馏优于千分之一, NBS981 优于万分之一。

硫同位素分析流程为:硫化物与氧化铜和五氧化二钒混合氧化剂在高温真空条件下反应制取 SO_2 ,采用 MAT230C 质谱计测定 SO_2 的硫同位素组成,测定结果见表 5,采用国际标准 V-CDT,测定方法总精确度为 $\pm 0.2\text{‰}$ 。

4 讨论

4.1 有机质的来源

赋存于玄武岩中的铜矿石沥青是幔源非生物成因的[如塔里木盆地干酪根、沥青那样(张景廉等, 1998)]还是生物成因的?毛景文等(2003)的研究认为上述沥青是生物成因的。那么,这些沥青是否来自玄武岩喷发间歇期形成的含炭沉积岩夹层?

从表 1 及图 2 可见,除 Tch4 的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ 为 -27.3‰ 外,玄武岩中铜矿石沥青的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ 均小于 -31.0‰ ,与含沥青灰岩中沥青(Maop4)的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ 为 -30.1‰ 接近,也与姜海定(1996)测定的浙江省腐泥

表4 铜矿石中矿物的铅同位素组成

Table 4 Lead isotope composition of minerals from copper ore

样号	样品	产状	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁴ Pb	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁴ Pb	样号	样品	产状	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁴ Pb	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁴ Pb
Lyy8	炭质	闹鹰岩铜矿石	18.557	15.627	38.698	Zht1	石英	苏家箐铜矿石	18.133	15.603	39.021
Lyy14	炭质	闹鹰岩铜矿石	18.463	15.574	38.432	ML6	石英	新寨铜矿石	18.923	15.694	39.036
Nyy9	炭质	闹鹰岩铜矿石	18.885	15.555	38.559	XTCl2	石英	铜厂铜矿石	18.001	15.556	38.293
Hst4	炭质	黑山坡铜矿石	18.554	15.582	38.909	Zht-8	沸石	苏家箐铜矿石	18.611	15.617	39.012
ML4	沥青	茂林铜矿石	18.385	15.615	38.418	Lyy9	沸石	闹鹰岩铜矿石	18.517	15.644	38.823
ML20	沥青	谭家营铜矿石	18.094	15.503	38.301	Tch2	黄铁矿	威宁铜厂河铜矿石	18.328	15.535	38.401
ML30	沥青	大桥沟铜矿石	18.164	15.545	38.346	Maop3	黄铁矿	毛坪铅锌矿	18.708	15.848	39.468
Sjq9	沥青	苏家箐铜矿石	18.365	15.604	38.510	Maop3	闪锌矿	毛坪铅锌矿	18.685	15.810	39.443
Zht3	沥青	苏家箐铜矿石	18.303	15.574	38.393	Maop3	方铅矿	毛坪铅锌矿	18.617	15.710	39.061
Zht-2	方解石	苏家箐铜矿石	18.078	15.581	38.567	Dapj3	煤	大坡脚二叠梁山组	23.614	15.886	39.226
DD5	方解石	大地铜矿石	18.748	15.690	38.547	Maop5	方解石	茅口组灰岩中方解石脉	20.807	15.741	38.517
Hst8	方解石	黑山坡铜矿石	18.493	15.577	38.619	Daguan2	方解石	茅口组灰岩中方解石脉	18.158	15.361	37.814
ML2	石英	茂林铜矿石	18.404	15.661	38.702	Duguan4	灰岩	茅口组灰岩	54.204	17.489	38.874
Zht11	石英	苏家箐铜矿石	18.086	15.575	38.332	Maop4	灰岩	茅口组灰岩	40.692	16.756	38.805
Shuic4	石英	水槽子铜矿石	18.290	15.655	38.680	Dapj4	黄铁矿	大坡脚煤中	18.620	15.723	39.141
ML27	石英	新寨铜矿石	17.855	15.566	38.399	Dapj5	黄铁矿	大坡脚煤中	18.516	15.641	38.788

测试单位:煤、炭质和沥青由中国地质科学院地质研究所实验室测试,其余由中国科学院地质与地球物理研究所实验室测试。

表5 铜矿石中辉铜矿的硫同位素组成

Table 5 Sulfur isotope composition of chalcocite from copper ore

样号	产状	采样地点	矿物	$\delta^{34}S_{VCDT}/\%$
Nyy3	炭质辉铜矿自然铜矿石	闹鹰岩8号铜	辉铜矿	20.7
Nyy11	炭质辉铜矿自然铜矿石	闹鹰岩8号铜	辉铜矿	19.2
Maop3	铅锌矿石	彝良毛平乡	黄铁矿	18.7
Maop3	铅锌矿石	彝良毛平乡	方铅矿	16.4
Maop3	铅锌矿石	彝良毛平乡	闪锌矿	20.0
Tch-2	黄铁矿方解石化片理化玄武岩	铜厂河铜矿点	黄铁矿	-6.2
Dapj4	黄铁矿结核	大井大坡脚	黄铁矿	-24.7
Dapj5	黄铁矿层	大井大坡脚	黄铁矿	-35.1

分析者:中国地质科学院矿产资源研究所实验室。

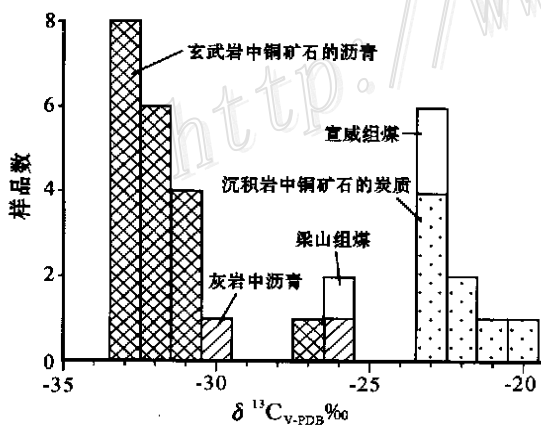


图2 铜矿石中沥青、炭质及方解石的碳同位素组成

Fig.2 Carbon isotope composition of bitumen, carbonaceous matter and calcite from copper ore

型碳沥青的 $\delta^{13}C$ (-28.5‰ ~ -31.5‰) 类似;玄武岩流间含炭沉积夹层中铜矿石炭质的 $\delta^{13}C_{V-PDB}$ 值大于 -23.2‰,与陆相的宣威组煤的 $\delta^{13}C_{V-PDB}$ (-23.2‰、-23.4‰) 接近,也与姜海定(1996)测定的浙江省腐植型碳沥青的 $\delta^{13}C$ (为 -22.5‰ ~ -25‰) 接近。上述特征表明,含炭沉积岩夹层中铜矿石内的有机质来自原地的植物,属腐殖型,事实上该类铜矿石中可见植物碎片及炭化木;而玄武岩中的铜矿石沥青属腐泥型,不是来自含炭沉积夹层,而是异地来源的,可能来自下部早古生代以前的地层,因为较古老的地质时代无高等植物,其地层中沉积的有机质一般均属富含类脂化合物和蛋白质的低等菌藻类动植物,其 $\delta^{13}C$ 值较低,如湘西北灯影组固体沥青的 $\delta^{13}C$ 为 -28.69‰ ~ -29.14‰,灯影组白云

岩 $\delta^{13}\text{C}$ 为 -31.36% 、寒武纪牛蹄塘组石煤和页岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 分别为 -29.02% 和 -28.86% 、志留系石煤 $\delta^{13}\text{C}$ 为 -27.73% (金强等, 2001), 美国 White Pine 铜矿区元古代 Nonesuch Formation 中薄层页岩和砂岩中有机质的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ 为 -31.32% ~ -33.58% (Eileen et al., 1990; 1993)。

茅口组含沥青灰岩样品 Dagan4 中沥青的碳同位素组成与梁山组煤(样品 Dapj3)类似, 可能是受煤污染所致, 因为在样品 Dagan4 附近就有产于梁山组中的煤矿正在开采。Tch4 沥青与其他沥青的碳同位素特征不同的原因尚不清楚。

4.2 成矿流体的来源

4.2.1 碳氧同位素示踪

从表 2 可见, 铜矿石中方解石的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 为 -26.2% ~ -13.5% , 平均 -17.32% , 与茅口组灰岩 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 为 4.2% ~ -4.0%) 及其中方解石脉 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 为 -1.8% 和 3.5%) 的碳同位素组成有明显差别, 而灰岩中方解石脉的碳同位素组成与灰岩接近。该特征表明: 铜矿石中方解石的碳不是直接从茅口组灰岩而来, 而灰岩中方解石脉的碳来自围岩。铜矿石中方解石的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 为 13.1% ~ 23.5% , 平均 19.76% , 与茅口组灰岩中方解石脉的氧同位素组成 ($\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 为 16.1% 和 20.3%) 类似, 表明它们与氧同位素组成类似的流体有关。方解石的氧同位素组成比茅口组灰岩 ($\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 为 25.6% 和 26%) 低 2% ~ 6% 。灰岩中方解石与灰岩氧同位素组成的明显差异表明, 氧同位素组成受水岩反应影响比碳同位素大, 热液流体同灰岩发生水岩交换使氧同位素发生分馏, 较轻的 ^{16}O 富集于流体中形成方解石。

从图 3 可见, 铜矿石中方解石的碳-氧同位素组成位于火成碳酸岩(及幔源碳)与成岩结核和与甲烷有关的胶结物的 C-O 同位素组成之间。由于铜矿为后生热液矿床, 在玄武岩喷发后再没有深部岩浆活动的显示, 因此这种 C-O 同位素组成特征可能是由沉积物成岩脱水形成的盆地流体与大面积分布的玄武岩发生水岩反应及同位素交换的结果, 石英中气液包裹体的气相以甲烷为主可能就反映了这一点(另文发表); 灰岩中方解石脉的 C-O 同位素组成位于火成碳酸岩与灰岩之间, 可能是这种改造了的盆地流体与灰岩作用的结果, 方解石的氧与流体进行了明显的同位素交换, 而碳基本保留了原灰岩的碳同位素组成特点。发育于碳酸盐岩中的云南会泽铅锌矿的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 为 -2.1% ~ -3.5% , $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 为

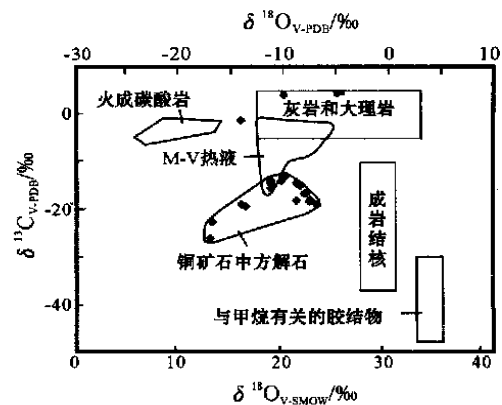


图 3 铜矿石中方解石的碳-氧同位素组成 (其余范围据 Rollison, 1993)

Fig. 3 C-O isotope composition of calcite from copper ore (other ranges after Hugh R. Rollison, 1993)

16.7% ~ 18.6% (黄智龙等, 2001), 与上述灰岩中方解石脉的 C-O 同位素组成类似, 也可能是这种原因。

4.2.2 氢氧同位素示踪

由表 3 可见, 不含矿的晶洞状石英、团块状石英、细粒硅质岩石英(早世代石英)及玛瑙的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 为 18.9% ~ 21.3% , 平均 20.22% ; 而铜矿石中石英(晚世代石英)的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 为 15.7% ~ 17.4% , 平均 16.97% , 可见它们的氧同位素组成有明显的差别, 但均高于火成岩石英而低于海相碳酸盐的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 。ML27 无矿顺层石英脉产于层间破碎带中, 基本顺层产出, 属晚世代石英, 虽然不含矿, 但其氧同位素组成与含矿石英脉的类似。

石英与铜矿石中的方解石虽然属不同阶段的产物(石英稍早于方解石), 但它们的氧同位素组成差异不大(图 3)。由于在 $100\sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内, 同位素分馏造成的石英与方解石的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 的差值为 2.7% ~ 1.7% [按 Chiba 等(1989)的公式 $1000\ln\alpha = 0.38 \times 10^6 / T^2$ 计算], 因此, 可以认为石英与铜矿石中的方解石是同一流体来源的, 也是与大面积分布的玄武岩发生水岩反应及同位素交换的盆地流体。

笔者测试的早世代石英流体包裹体的均一温度为 $159\text{ }^{\circ}\text{C}$, 晚世代为 $174\text{ }^{\circ}\text{C}$ (另文发表)。采用公式: $\delta^{18}\text{O}_{\text{石英}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{水}} = -3.40 + 3.38 \times 10^6 / T^2$ (Clayton et al., 1972), 将矿物氧同位素换算为与其平衡的水的氧同位素(如表 3 所示)。在 H-O 图解(图 4)上投点落入 Taylor(1974)岩浆水与建造水区的过渡部位。由于铜矿为后生矿床, 成矿时无明显的岩浆活

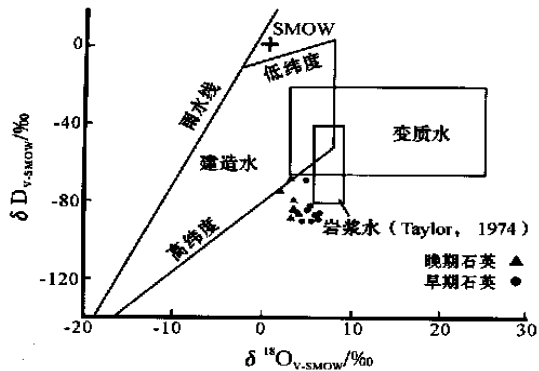


图4 石英流体包裹体的氢-氧同位素组成
(底图据 Rollison, 1993)

Fig.4 H-O isotope composition of fluid inclusions in quartz (after Rollison, 1993)

动,石英流体包裹体的均一温度较低(一般低于200°C),盐度较高〔 $w(\text{NaCl})_{\text{eq}} = 8\% \sim 22\%$ 〕,无子矿物,气相成分为甲烷,液相成分为水,显示盆地热卤水特征,最初可能来自大气降水(另文详述)。因此,这种H-O同位素组成特征可能不是大气降水与岩浆水混合的反映,而是最初来自大气降水的盆地热卤水与大面积分布的玄武岩发生水岩反应及同位素交换的结果。

4.3 成矿物质来源

4.3.1 铅同位素示踪

从表4可见,铜矿石中炭质、沥青、方解石、石英、沸石及黄铁矿的铅同位素组成变化均较小, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 为17.855~18.923,平均18.375,最大变化率(最大值与最小值之差除以最小值)为6%; $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 为15.503~15.694,平均15.597,最大变化率为2.4%; $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 为38.293~39.036,平均38.591,最大变化率为3.5%;在卡农的铅同位素演化三角图中,它们落在由 $^{206}\text{Pb} = 19\%$ 、 $^{207}\text{Pb} = 20\%$ 、 $^{208}\text{Pb} = 52\%$ 为边组成的正常铅小三角形内,属投点集中的正常铅。铜矿石中各矿物的铅同位素组成无明显差异,且与毛坪MVT型铅锌矿(Maop3)硫化物、梁山组煤层中黄铁矿(Dapj4, Dapj5)的铅同位素组成类似。而梁山组煤(Dapj3)及栖霞茅口组灰岩(Daguan4, Maop4)的 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 、 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 和 $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 均异常高,反映了浅表环境高U、Th的特点。由于灰岩的高 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 特点,由其活化的方解石Maop5也具高 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 的特点。

一般而言,富有机质的环境为强还原环境,有利于U的富集,因此有机质中富集放射性成因 ^{206}Pb 和

^{207}Pb 。张景廉等(1998)研究发现塔里木油田沥青的 ^{206}Pb 和 ^{207}Pb 很低($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 为17.083~18.587, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 为15.466~15.633, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 为37.899~39.087),并据此将该区石油及沥青解释为幔源非生物成因。但是滇黔交界地区玄武岩铜矿中的沥青及沉积炭质的碳同位素特征显示了明显的生物成因,并且沥青呈网脉穿插于玄武岩中,沥青的反射率(1.04%~2.172%)也显示其经历了159~229°C的热力变质而非高温岩浆或岩浆热液变质,这些均表明沥青为与玄武岩浆无关的后生生物来源。因此,本区沥青及沉积炭质不富集放射性成因 ^{206}Pb 和 ^{207}Pb 表明,沥青及其前身石油的有机质及沉积炭质的有机质可能形成于U不富集的还原环境,大坡脚梁山组煤层中生物成因黄铁矿内的铅也为正常铅,表明这种环境是存在的。

从图5可见,铜矿石中各矿物的投点主要集中于 μ 值为9的生长曲线附近,为单阶段铅,并靠近 $t = 0$ Ga的等时线(地球等时线),模式年龄平均值为188 Ma,表明源区单一且较新。图6a反映出矿石中矿物的铅源是上地壳与地幔或下地壳的混合源;而在图6b上,矿石中矿物的铅显示下地壳与上地壳或地幔的混合源,两图结合得出铅的来源应是以上地壳源为主的上、下地壳混合的单一源区。铜矿石中石英、方解石、沸石等的铅同位素组成与沥青、炭质相同也说明成矿物质来自地壳,主要来自上地壳。

4.3.2 硫同位素示踪

虽然辉铜矿样品数少,但表5仍反映出明显的规律:

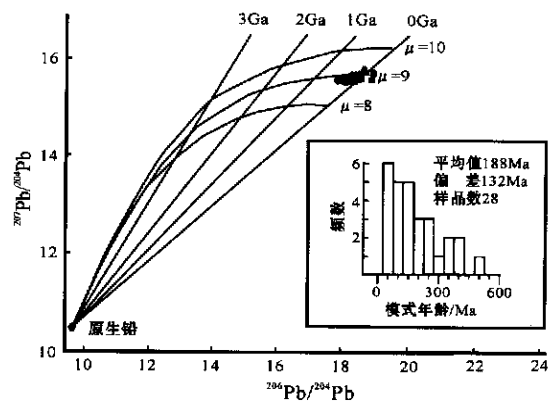


图5 玄武岩铜矿中矿物铅同位素模式年龄
(底图据 Rollison, 1993,图例同图6)

Fig.5 Model age of lead isotope of minerals from basalt copper deposits (after Rollison, 1993)

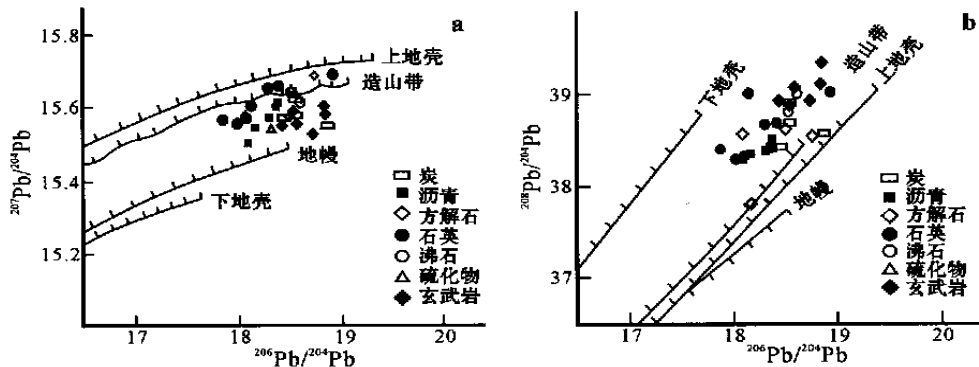


图 6 玄武岩铜矿矿物铅构造模式图(底图据 Rollison, 1993)

a. $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ - $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 图; b. $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ - $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 图

Fig.6 Diagram of Pb tectonic pattern of minerals in basalt copper deposits (after Rollison, 1993)

(1) 玄武岩铜矿石中辉铜矿的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{V.CDT}}$ 为 19.2‰和 20.7‰,与梁山组煤层中生物成因黄铁矿的硫同位素组成($\delta^{34}\text{S}_{\text{V.CDT}}$ 为 - 24.7‰ ~ - 35.1‰)明显不同,而与毛坪铅锌矿中硫化物的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{V.CDT}}$ 类似,表明它们有共同的硫源,且为异地的热液成因硫。而玄武岩中的黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}_{\text{V.CDT}}$ 为 - 6.2‰,也与辉铜矿明显不同。

(2) 铜矿石中的辉铜矿及铅锌矿石中硫化物的硫同位素组成与蒸发岩的硫同位素组成类似,反映了沉积地层(盆地流体)来源,而玄武岩中黄铁矿的硫同位素组成类似于火山 H_2S 或斑岩铜矿的硫同位素组成,可能与玄武岩浆火山喷气有关。

上述铅、硫同位素特征均表明,矿石中矿石矿物及脉石矿物的 Pb、S 主要来自地壳。

5 结 论

(1) 铜矿石中有机质具多来源特征,但均为生物成因:玄武岩中铜矿石的沥青为异地来源的腐泥型,来自下伏较老的沉积地层;而玄武岩流间含炭沉积夹层中的铜矿石炭质为原地来源的腐植型。

(2) 成矿流体可能为与玄武岩发生了水岩反应和同位素交换的最初来自大气降水的盆地热卤水。

(3) 成矿物质的源区为以上地壳为主的上、下地壳混合的单一源区,硫可能来自盆地膏盐层。

峨眉山玄武岩铜矿为后生铜矿,成矿与盆地流体的对流循环及从玄武岩中萃取成矿物质有关,有机质对成矿流体的还原和对成矿物质的吸附作用可能是成矿的重要机制。

References

Chiba H, Chachko T, Clayton R N, et al. 1989. Oxygen isotope fractionation involving diopside, forsterite, magnetite and calcite: application to geothermometry[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53: 2985 ~ 2995 .

Clayton R N, O'Neil J R and Mayeda T K. 1972. Oxygen isotope fractionation between quartz and water[J]. *J. Geophys. Res.*, 77: 3057 ~ 3067 .

Eileen S H, Philip A M and Jeffrey L M. 1990. Organic geochemical study of mineralization in the Keweenaw Nonesuch Formation at White Pine, Michigan[J]. *Advances in Organic Geochemistry*, 16 (1 ~ 3): 229 ~ 234 .

Eileen S H and Jeffrey L M. 1993. Relationship between organic matter and copper mineralization in the Proterozoic Nonesuch Formation, northern Michigan[J]. *Ore Geol. Rev.*, 11: 71 ~ 88 .

Huang Z L, Chen J, Liu C Q, et al. 2001. A preliminary discussion on the genetic relationship between Emeishan basalts and Pb-Zn deposits as exemplified by the Huize Pb-Zn deposit, Yunnan Province [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 21(4): 681 ~ 688 (in Chinese with English abstract) .

Rollison H R. 1993. Using geochemical data: Evaluation, presentation, interpretation[M]. New York: Longman Scientific and Technical Copublished in the United States with John Wiley Sons, Inc .

Jiang H D. 1996. Study on the genesis of the carbon-bitumen in Zhejiang Province[J]. *Coal Geol. China*, 8(4): 23 ~ 26, 62 (in Chinese) .

Jin Q, Tian H Q and Dai J S. 2001. Application of microelement composition to the correlation of solid bitumen with source rocks[J]. *Petroleum Geology and Experiment*, 23(3): 285 ~ 290 (in Chinese with English abstract) .

Mao J W, Wang Z L, Li H M, et al. 2003. Carbon and oxygen isotope components in the Permian basalt-hosted copper deposit in Ludian area, Yunnan: Implication for the mineralization process[J]. *Geol. Rev.*, 49(6): 610 ~ 615 (in Chinese with English abstract) .

- Taylor H P. 1974. The application of oxygen and hydrogen isotope studies to problems of hydrothermal alteration and ore deposit [J]. *Econ. Geol.*, 69: 843 ~ 883.
- Wang Y G and Wang S Y. 2003. Emeishan large igneous provinces and basalt copper deposits: an example from Permian basalt areas in Guizhou [J]. *Guizhou Geol.*, 20(1): 5 ~ 10, 4 (in Chinese with English abstract).
- Yunnan Geological and Mineral Resource Bureau. 1989. Encyclopedia of the geology of Yunnan Province [M]. Beijing: Geol. Pub. House (in Chinese with English summary).
- Zhang J L, Zhu B Q, Zhang P Z, et al. 1998. Pb-Sr-Nd isotopic systematics of kerogen and bitumen in the Tarim basin and their implications for its origin and evolution [J]. *Scientia Geologica Sinica*, 33(3): 310 ~ 317 (in Chinese with English abstract).
- Zhu B Q, Chang X Y, Hu Y G, et al. 2002a. Discovery of Yanhe copper deposit in the Yunnan-Guizhou border area and a new train of thought for copper prospecting in the large igneous province of Emeishan flood basalts [J]. *Advance in Earth Sciences*, 17(6): 912 ~ 917 (in Chinese with English abstract).
- Zhu B Q, Hu Y G, Zhang Z W, et al. 2002b. Discovery of the copper deposits with features of the Ke weenawan type in the border area of Yunnan and Guizhou Provinces [J]. *Science in China (series D)*, 46 (Supp.): 60 ~ 72.

附中文参考文献

- 黄智龙, 陈进, 刘从强, 等. 2001. 峨眉山玄武岩与铅锌矿床成因关系初探——以云南会泽铅锌矿为例 [J]. *矿物学报*, 21(4): 681 ~ 688.
- 姜海定. 1996. 论浙江省碳沥青的成因 [J]. *中国煤田地质*, 8(4): 23 ~ 26, 62.
- 金强, 田海芹, 戴俊生. 2001. 微量元素组成在固体沥青-源岩对比中的应用 [J]. *石油实验地质*, 23(3): 285 ~ 290.
- 毛景文, 王志良, 李厚民, 等. 2003. 云南鲁甸地区二叠纪玄武岩中铜矿床的碳氧同位素对成矿过程的指示 [J]. *地质论评*, 49(6): 610 ~ 615.
- 王砚耕, 王炳彦. 2003. 峨眉山大火成岩省与玄武岩铜矿——以贵州二叠纪玄武岩分布区为例 [J]. *贵州地质*, 20(1): 5 ~ 10, 4.
- 云南省地质局. 1989. 云南省地质志 [M]. 北京: 地质出版社.
- 张景廉, 朱炳泉, 张平中, 等. 1998. 塔里木盆地北部沥青、干酪根 Pb-Sr-Nd 同位素体系及成因演化 [J]. *地质科学*, 33(3): 310 ~ 317.
- 朱炳泉, 常向阳, 胡耀国, 等. 2002a. 滇黔边境鲁甸沿河铜矿床的发现与峨眉山大火成岩省找矿新思路 [J]. *地球科学进展*, 17(6): 912 ~ 917.
- 朱炳泉, 胡耀国, 张正伟, 等. 2002b. 滇黔地球化学边界似基韦诺 (Ke weenaw) 型铜矿床的发现 [J]. *中国科学 (D 辑)*, 32(增刊): 15 ~ 162.

Isotopic Geochemistry of Emeishan Basalt Copper Deposits in Northeastern Yunnan and Western Guizhou

Li Houmin^{1,2}, Mao Jingwen^{1,3}, Zhang Changqing¹, Xu Hong¹, Chen Yuchuan⁴ and Wang Denghong³
 (1 Faculty of Earth Sciences and Mineral Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China;
 2 Chang'an University, Xi'an 710054, Shaanxi, China; 3 Institute of Mineral Resources, CAGS, Beijing 100037, China)

Abstract

This paper has studied isotopic geochemistry of basalt copper deposits in northeast Yunnan Province and west Guizhou Province. $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ of bitumen from copper ore in basalts and carbonaceous matter from copper ore in carbonaceous sedimentary rocks are from -33.1‰ to -30.9‰ and from -23.2‰ to -20.2‰, respectively. $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ of calcite from copper ore are generally from -13.5‰ to -19.4‰ and from 19.0‰ to 23.5‰, respectively. $\delta\text{D}_{\text{V-SMOW}}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ of quartz from copper ore are from -69‰ to -89‰ and from 15.7‰ to 17.4‰, respectively, and the $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O-SMOW}}$ of fluids are from 2.2‰ to 3.9‰. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ of minerals from copper deposits are generally from 17.855 to 18.923, from 15.503 to 15.694 and from 38.293 to 39.036, respectively. The $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ of chalcocite from copper ore are 19.2‰ and 20.7‰. All these data suggest that Emeishan basalt copper deposits are epigenetic hydrothermal ones, and their mineralization is related to the convection of basin fluid and its extraction of copper from basalt as well as to the reduction and adsorption action of organic matters.

Key words: geochemistry, organic carbon isotope, C-O isotope, H-O isotope, Pb isotope, S isotope, copper deposit, basalt