

文章编号: 0258-7106 (2013) 05-0884-15

石碌钴-铜矿床流体包裹体和稳定同位素特征及成因*

余金杰¹, 任军平², 陈福雄³, 王永辉³, 梁 将³, 车林睿⁴

(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 天津地质调查中心, 天津 300170; 3 海南矿业联合有限公司, 海南 昌江 572700; 4 中国地质大学, 北京 100083)

摘 要 海南石碌钴-铜矿体赋存于石碌群第六层的下段,即介于铁矿体与石碌群第五层片岩之间的含钴-铜层位中,容矿岩石主要为白云岩、透辉石透闪石化白云岩。钴-铜矿床的形成经历了海底喷溢沉积期、石英-硫化物期(热液期)和表生期。海底喷溢沉积期石英包裹体均一温度变化于 112~205℃,多集中在 130~205℃;盐度 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 为 1.74%~6.59% 密度变化于 0.88~0.95 g/cm³。温度范围与很多古代沉积喷流矿床及正在活动的海底热液成矿作用的温度相似,盐度低于曾报道的多数沉积喷流矿床的流体包裹体盐度值,但与那些同为低密度成矿流体的喷流沉积矿床极为相近。海底喷溢沉积期形成的硬石膏 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 +21.4‰~+21.8‰,平均值为 +21.6‰,强烈富集重硫,硬石膏 $\delta^{34}\text{S}$ 值代表着新元古代石碌群沉积时海水的 $\delta^{34}\text{S}$ 值。石英-硫化物期石英、白云石和方解石均一温度多集中在 170~270℃ 盐度 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 为 1%~7% 密度变化于 0.88~0.95 g/cm³。成矿流体属于中温低盐度流体。石英-硫化物期成矿流体 δD 值为 -63‰~-83‰,成矿流体 $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 值变化于 1.3‰~6.8‰之间,指示成矿流体来源于岩浆,成矿后期有大气降水的加入。石英-硫化物期硫化物 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 +8.1‰~+21.2‰,硫源来源于石碌群中蒸发岩的溶解作用。石碌钴-铜矿床属中温热液充填交代矿床,与矿床周围花岗岩岩浆活动有关。

关键词 地球化学 流体包裹体 稳定同位素 钴-铜矿床成因 石碌

中图分类号: P618.62; P618.41

文献标志码: A

Fluid inclusions, stable isotopes and origin of Shilu Co-Cu deposit, Hainan Province

YU JinJie¹, REN JunPing², CHEN FuXiong³, WANG YongHui³, LIANG Jiang³ and CHE LinRui⁴

(1 MLR Key Laboratory of Metallogeny and Mineral Assessment, Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China; 2 Tianjin Center, China Geological Survey, Tianjin 300170, China; 3 Hainan Mining United Co. Ltd., Changjiang 572700, Hainan, China; 4 China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract

The Shilu Co-Cu ore bodies hosted in lower 6th member of the Neoproterozoic Shilu Group occur between schist of 5th member of the Neoproterozoic Shilu Group and the iron ore bodies. These ore bodies are hosted by dolomite and diopsidic and tremolitic dolomite. The Shilu Co-Cu ore-forming process has experienced exhalative sedimentation, epigenetic silicification and sulfidation, and supergene enrichment stages. The homogenization temperatures of fluid inclusions in exhalative sedimentary quartz vary from 112℃ to 205℃, mostly between

* 本文得到国土资源部公益性行业科研专项经费项目“我国典型金属矿科学基地研究(编号:200911007-24)”和国家重点基础研究发展规划项目(编号:2012CB416803)联合资助

第一作者简介 余金杰,男,1966年生,博士,研究员,从事金属矿成矿作用研究。Email:yjjchina@sina.com

收稿日期 2012-07-21;改回日期 2013-05-13。张绮玲编辑。

130℃ and 205℃, similar to those of the ancient and modern seafloor exhalative sedimentary deposits. The salinities $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ of sedimentary fluid inclusions vary from 1.74% to 6.59%, lower than those of many exhalative sedimentary deposits and equal to those of the lower dense exhalative sedimentary deposits. The densities of sedimentary fluid inclusions vary from 0.88 to 0.95 g/cm³. The $\delta^{34}\text{S}$ values of exhalative sedimentary anhydrites present a narrower range, from +21.4‰ to +21.8‰, indicating that sulfur was derived directly from sea water. The homogenization temperatures of fluid inclusions in quartz, dolostone and calcite of the quartz-sulfide period are mostly concentrated on 170~270℃, with a salinity $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ range of 1% to 7% and a dense range of 0.88 to 0.95 g/cm³, indicating that the ore-forming fluids of the quartz-sulfide period were mesothermal and had low salinities. The $\delta^{34}\text{S}$ values of sulfides in Co-Cu ores of the quartz-sulfide period vary from +8.1‰ to +21.2‰, indicating that the sulfur was derived either directly from an anhydrite source or from a dissolution of evaporite rocks rather than being of magmatic origin. The δD values of quartz of the quartz-sulfide period vary from -63‰ to -83‰ and the $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ values of quartz are between +1.3‰ and +6.8‰, suggesting that the ore-forming fluid was mainly from magma with the later addition of some meteoric water. The authors hold that the Shilu Co-Cu deposit is a mesothermal metasomatic and infilling deposit associated with the granitoids in the Shilu ore district.

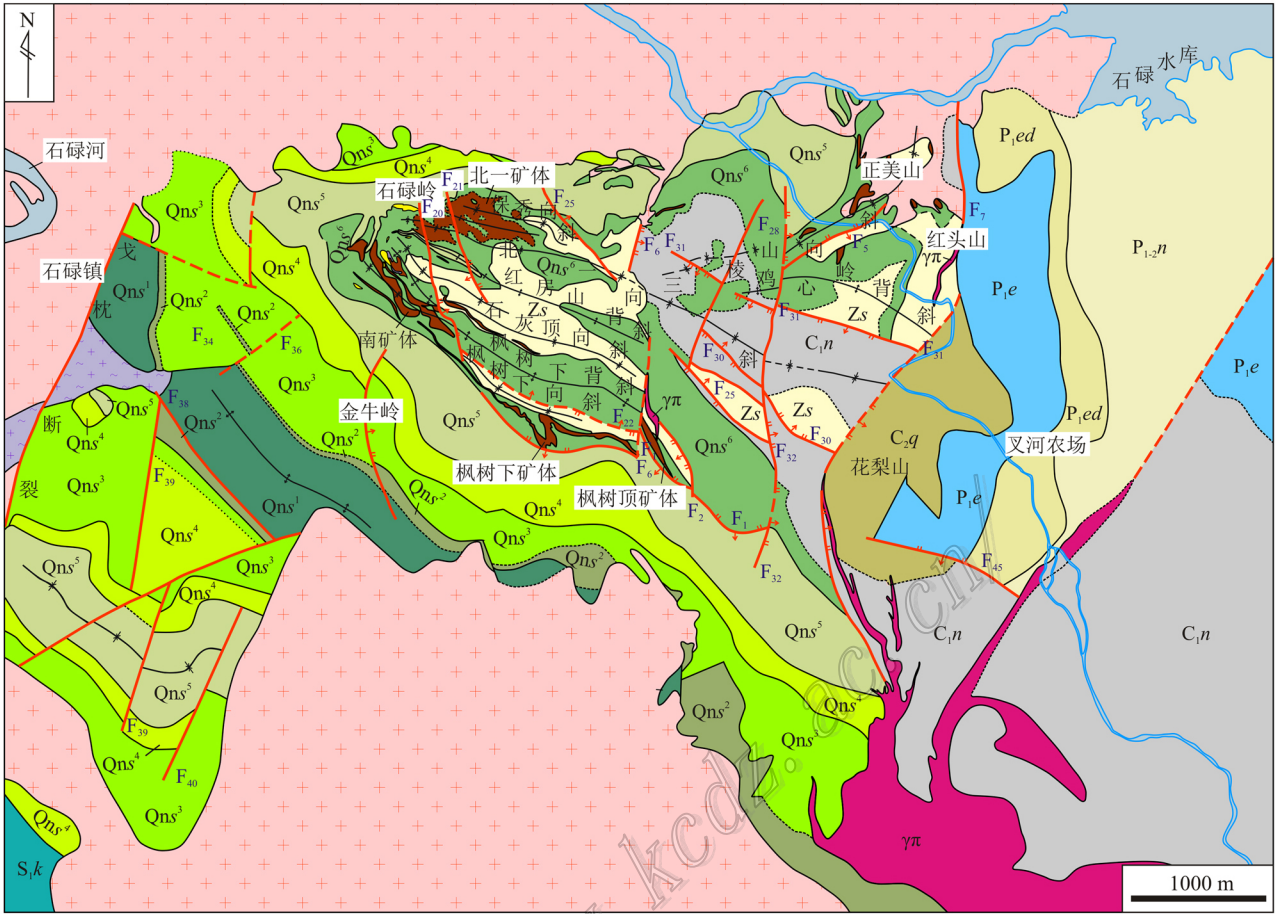
Key words: geochemistry, fluid inclusions, stable isotopes, origin of the Co-Cu deposit, Shilu

在海南石碌铁-钴-铜矿区内发现了大大小小的铁矿体 38 个、钴矿体 17 个、铜矿体 41 个,所探明铁矿石储量达 460 Mt 以上(平均品位 51.15%,最高达 69% 以上),钴矿石储量约 4.07 Mt (平均品位 0.294%,最高达 1.1% 以上),铜矿石储量约 6.65 Mt(平均品位 1.18%,最高达 18% 以上),为一大型-超大型富铁矿和中型富钴-铜矿床(海南省地质勘查局资源环境调查院,2010)。石碌铁矿床的成因与找矿预测一直是研究者探讨的主题(中国科学院华南富铁科学研究队,1986;许德如等,2009;肖勇等,2010),普遍认为石碌铁矿为沉积变质+热液叠加改造成因,但对成矿作用过程及矿区石碌群的沉积作用、变形变质作用和花岗质岩浆活动与成矿的关系还存在许多不同的认识。相对于铁矿而言,对钴-铜矿床的研究更为薄弱,人们对钴-铜矿床的成矿物质来源和成矿流体性质、来源知之甚少,几乎为空白,因而无法建立钴-铜矿床的成矿模型。本文在矿床地质研究的基础上,对钴-铜矿床的流体包裹体及 S、H、O 同位素进行了初步研究,认为矿床的形成经历了喷溢-沉积期、石英-硫化物期和表生期,主体形成于石英-硫化物期,为一中温热液交代矿床。

1 地质背景

海南石碌铁-钴-铜矿床位于东西向昌江-琼海断裂和北东向戈枕断裂的交汇部位的南东侧,沿着昌

江-琼海断裂出露有变基性岩,代表着古特提斯洋残片,昌江-琼海断裂为华南地块与印支地块的板块缝合线(Li et al., 2002; Xu et al., 2007, 2008)。矿区出露的地层主要有青白口系石碌群、震旦系石灰顶组,矿区东部还广泛分布着石炭系南好组、青天峡组和二叠系峨查组、鹅顶组、南龙组(图 1)。石碌群是石碌铁-钴-铜矿床的主要含矿岩系,是一套以低绿片岩相为主的(局部达角闪岩相)浅海相、浅海-泻湖相含铁火山-碎屑岩建造和碳酸盐岩建造(中国科学院华南富铁科学研究队,1986;吕古贤,1988;许德如等,2009)。石碌群自下而上又分为 6 层,第 1、3、5 层主要岩性为石英绢云母片岩;第 2 层岩性为白云岩和透辉石透闪石岩;第 4 层岩性为石英片岩和石英岩;最上部第六层是铁、钴、铜等矿产的主要赋存层位,该层自下而上分为下、中、上三段。下段以透辉石透闪石化白云岩及白云岩为主,夹似层状石英岩、铁质碧玉岩等,含钴、铜矿 2~3 层,是重要的含钴、铜岩性段,下段顶部向中段含铁岩系过渡部位断续可见硬石膏、石膏岩;中段是含铁的主要层位,由条带状透辉石透闪石岩和含石榴子石的条带状透辉石透闪石岩、条带状透辉石透闪石岩化白云岩及铁质千枚岩或铁质砂岩组成,局部夹火山质凝灰岩、石膏和碧玉铁质岩等。与铁矿体直接接触的条带状透辉石透闪石岩(图 2a),通常表现为透辉石和透闪石或阳起石组成的条带交替出现;上段主要由白云岩、含泥质或碳质白云岩及透辉石透闪石岩组成,夹



- | | | | | |
|------|------|------|-------------------------|------------------------------|
| 二叠系 | 下-上统 | 南龙组 | P _{1.2n} | 砂岩、粉砂质千枚岩、硅质团块灰岩、灰岩透镜体 |
| | 下统 | 鹅顶组 | P _{1ed} | 泥质条带状灰岩、灰岩、千枚岩 |
| | | 峨查组 | P _{1e} | 砂岩、千枚岩夹灰岩、底部为砾岩 |
| | 石炭系 | 上统 | 青天峡组 | C _{2q} |
| 下统 | | 南好组 | C _{1n} | 千枚岩、含碳千枚岩、白云岩、 |
| | | 空列村组 | S _{1k} | 碳质泥质板岩、千枚岩、片岩、砂岩 |
| 震旦系 | 石灰顶组 | Zs | 砂岩、千枚岩夹薄层含锰铁矿，底部有不稳定的砾岩 | |
| 青白口系 | 石碌群 | 第六层 | Qns ⁶ | 透闪石透辉石岩、白云岩、石膏岩、石英岩、片岩、含铁铜钴矿 |
| | | 第五层 | Qns ⁵ | 绢云母石英片岩或石英绢云母片岩 |
| | | 第四层 | Qns ⁴ | 石英岩、石英片岩夹绢云母石英片岩 |
| | | 第三层 | Qns ³ | 石英绢云母片岩或绢云母石英片岩、绢云母片岩 |
| | | 第二层 | Qns ² | 白云岩、镁橄榄石白云岩、透辉石透闪石岩 |
| | | 第一层 | Qns ¹ | 绢云母石英片岩或石英绢云母片岩、绢云母片岩 |
| | | | | |
| | | | | 中元古代片麻状中细粒黑云母混合花岗岩 |
| | | | | 燕山期花岗岩斑岩(脉) |
-
- | | |
|--|--------------|
| | 背斜轴线 |
| | 向斜轴线 |
| | 正断层及编号 |
| | 推测正断层及编号 |
| | 逆断层及编号 |
| | 推测逆断层及编号 |
| | 性质不明确层及编号 |
| | 推测性质不明确断层及编号 |
| | 实测地质界线 |
| | 推测地质界线 |
| | 铁矿体 |
| | 铜矿体 |
| | 钴矿体 |

图 1 石碌矿区地质图(据海南省地质勘查局资源环境调查院, 2009 修改)

Fig. 1 Geological map of the Shilu Fe-Co-Cu deposit (modified after Mineral Resources and Environment Survey, Hainan Province, 2009)

碳质板岩或千枚岩,含藻类化石。

石碌矿区矿体的产出主要受北一复式向斜控制,北一复式向斜轴为NW向,地层局部倒转,复式向斜轴向北西翘起和闭合,向东南倾伏并且变得开阔。自北而南由保秀向斜、三棱山向斜、鸡心岭背斜、北一向斜(中心)、红房山背斜、石灰顶向斜、枫树下背斜和枫树下向斜等多个次级褶皱所组成(图1),且它们的褶皱轴均呈弧形弯曲,因而整体上该复式向斜显示出S型褶皱构造特征,即褶皱轴线平面上呈S型展布,褶皱中段轴面近于直立,北西段轴面倾向北东,南东段轴面波状起伏。北一主体向斜及其两侧北一复式向斜的次级背斜、向斜,明显地控制着矿体的赋存形态、产状与厚度变化。矿区断裂构造也较发育,有NW-NNW向、NE向及NNE-近SN向3组(图1)。

石碌矿区南、北、西三面均被花岗岩所包围(图1),这些花岗岩为印支期碰撞后的二长花岗岩,其锆石LA-ICP-MS U-Pb年龄为230~248 Ma(另文发表)。矿区南东侧出露花岗斑岩,矿区内尚发育有花岗斑岩、闪长玢岩、煌斑岩、辉绿岩等各类脉岩,并主要沿NNW-NW向和NNE-NE向两组断裂和(或)不同岩层界面侵入(许德如等,2009),闪长玢岩、煌斑岩和辉绿岩岩脉规模较小,图1中未标出,煌斑岩和辉绿岩时代为97~100 Ma(中国科学院华南富铁科学研究所,1986),而酸性花岗斑岩岩脉形成更晚,其锆石LA-ICP-MS U-Pb年龄为 (93 ± 2) Ma(王智琳等,2011)。石碌矿区中较大的铁矿体为北一矿体、南矿体、枫树下矿体等,较大的钴-铜矿体为Cu1矿体和Co1矿体。近来年的勘查工作,新发现了北一东铁矿体和北一东Co-Cu矿体,它们实际上为北一铁矿体的东部延伸。

2 矿床地质特征

2.1 钴-铜矿体赋存层位和分布规律

钴-铜矿体赋存于石碌群第六层的下段,即介于铁矿体与石碌群第五层片岩之间的含钴-铜层位中,容矿岩石主要为白云岩和透辉石透闪石化白云岩、微粒石英岩。钴-铜矿体赋存部位主要是透辉石透闪石化白云岩和微晶石英岩与白云岩过渡部位。含矿层厚度变化大,薄者小于10 m,甚至尖灭(如在北一向斜西段南翼,钴-铜矿体直接与上覆铁矿体和下伏石碌群第五层片岩接触),最厚87 m在北一向斜

西段北翼,含矿层厚度大于20 m,未见钴-铜矿体与铁矿体直接接触的现象。在向斜东段钴-铜矿体分布范围内,含矿层厚度大于50 m,钴-铜矿体与铁矿体的距离约30~60 m。含矿层厚度总体特点是,褶皱鞍部厚、翼部薄,北翼厚、南翼薄,东部厚、西部薄。

钴-铜矿体除有稳定的层位外,还与褶皱关系密切。钴-铜矿体主要产于向斜翼部向槽部过渡地段,而背斜的鞍部一般无矿。在垂直方向上,除一些零星小铜矿体外,自上而下,具铁→钴→铜平行叠置的分带现象。在水平方向上,铜矿体(如Cu1、Cu6、Cu8、Cu9)主要分布于西段,而钴矿体主要分布于中段和东段,在中段见钴、铜矿体共生在一起。

2.2 钴-铜矿体形态、产状、规模和品位

前人的勘查工作表明,在矿区约11 km²范围内,发现钴矿体17个,铜矿体41个。规模较大者有一号、四号铜矿体及一号、三号钴矿体。根据勘探工作的先后,大概以E6~E8勘探线为界,将石碌矿区的钴-铜矿体分成北一区段和北一东区段。其中北一区段的Co1矿体占该区段钴矿石储量的98%,Cu1矿体占该区段铜矿石储量的92%。北一东区段主要为北一东Co-Cu矿体。现将各主要矿体形态、产状、规模和品位分述如下:

Co1矿体:矿体主要赋存于北一复向斜的槽部,某些地段矿体可由槽部扩延至两翼,但以南翼为主。矿体规模:已控制延长1222 m,矿体真厚度最大为34.44 m,一般为2~5 m,平均为4.35 m。矿体形态呈透镜状、似层状,以似层状为主,与地层同步褶皱。矿体产状随褶皱向西扬起,向东南倾伏,倾伏角Ⅴ线以西平均42°,Ⅴ线以东平均10°,总体而言,矿体形态产状的变化明显受向斜构造形态产状的局部变化所制约,上部复杂,深部稳定,北翼复杂,南翼稳定,西部复杂,东部稳定。Co1矿体平均品位: $w(\text{Co})$ 0.308%, $w(\text{Cu})$ 0.75%, $w(\text{Ni})$ 0.09%,为富钴矿体;

Cu1矿体:矿体主要赋存于北一向斜的槽部和两翼。矿体规模:已控制延长440 m,矿体真厚度最大为35.71 m,一般为3~8 m,平均为6.11 m。矿体形态呈似层状-透镜状,类似于向西扬起、向东倾伏的箕斗,与地层同步褶皱。矿体走向大体为NW315°,北翼倾向南西,倾角陡立,甚至向南倾形成斜歪褶皱,南翼产状较稳定,倾向北东,倾角47~75°。Cu1矿体平均含 $w(\text{Co})$ 0.004%, $w(\text{Cu})$ 1.89%,为富铜矿体;



图 2 石碌矿区围岩和矿石照片

a. 铁矿围岩条带状透辉石透闪石岩, 条带由透辉石和透闪石相间排列所显示, 北一采场 72 m 台阶; b. 铁碧玉岩被黄铁矿网脉穿入, 北一

采场;c. 石榴子石脉穿入赤铁矿矿石中,赤铁矿呈磷片状,北一采场 72 m 台阶;d. 石榴子石脉穿入赤铁矿矿石中,北一采场 72 m 台阶;e. 石英-透闪石脉穿入赤铁矿矿石,南矿采场 240 台阶;f. 网脉状黄铁矿穿入赤铁矿矿石中,南矿采场;g. 网脉状含钴磁黄铁矿脉穿入白云岩中,Cu-Co 矿-150 m 中段;h. 网脉状含钴磁黄铁矿-黄铁矿脉穿入白云岩中,Cu-Co 矿-200 m 中段。矿物和岩石代号:Dip—透辉石;Tre—透闪石或阳起石;Jas—铁碧玉岩;Py—黄铁矿;Gar—石榴子石;Hm—赤铁矿;Q—石英;Do—白云岩;Po—磁黄铁矿

Fig. 2 Photographs of country rocks and ores of the Shilu Cu-Co deposit

a. Banded diopsidic and tremolitic rock shown by alternating diopside and tremolite at 72 m level of Beiyi open pit;b. Jasperite cut by pyrite stockworks, Beiyi open pit;c. Schistose hematite ores cut by garnet vein at 72 m level of Beiyi open pit;d. Massive hematite ores cut by garnet vein at 72 m level of Beiyi open pit;e. Quartz-tremolite vein cutting massive hematite ores at 240 m level of South 6th open pit;f. Hematite ores cut by stockwork pyrite, South 6th open pit;g. Stockwork Co-bearing pyrrhotite veins cutting dolostones at -150 m level of Cu-Co ores;h. Stockwork Co-bearing pyrrhotite and pyrite veins cutting dolostones at -200 m level of Cu-Co ores.

Dip—Diopside;Tre—Tremolite or actinolite;Jas—Jasperite;Py—Pyrite;Gar—Garnet;Hm—Hematite;Q—Quartz;Do—Dolomite;Po—Pyrrhotite

北一东 Co-Cu 矿体:应属于前人命名的 Cu1 矿体、Co1 矿体的东延部分(海南省地质勘查局资源环境调查院,2010),故暂称北一东 Co-Cu 矿体。主要分布在石灰岭至鸡心坳一带,位于北一东铁矿体范围内。北一东 Co-Cu 矿体主要赋存于北一复向斜的槽部,层位上大多处于主要铁矿层之下,与主要铁矿层分布区域大体一致。矿体规模:走向断续延长 1750 m,钴-铜矿一般 1~2 层,最多见 4 层(如 ZK1105 孔),矿体累计厚度一般 2~3 m,最厚 23.93 m。钴-铜矿体时分时合,多数以钴矿为主,同时含铜矿,单纯的铜矿体较少。矿体形态呈透镜状、似层状,与地层同步褶皱。单工程 $w(\text{Co})$ 变化于 0.111%~0.557%,平均为 0.168%,单工程 $w(\text{Cu})$ 变化于 0.35%~2.88%,平均为 1.04%。钴-铜矿石中伴生 Ni、Ag、S 等可综合利用元素,平均 $w(\text{Ag})$ 为 8.58 g/t, $w(\text{Ni})$ 为 0.0484%, $w(\text{S})$ 为 12.59%,为富钴-铜矿体。

2.3 矿石矿物成分、结构和构造

钴矿石中的主要金属矿物为含钴黄铁矿和含钴磁黄铁矿,次要金属矿物为黄铜矿、白铁矿、辉钴矿、辉砷钴矿、硫钴镍矿-硫镍钴矿、硫铜钴矿、赤铁矿、黝铜矿和菱铁矿;脉石矿物主要为白云石、石英、透闪石和绿泥石,次为蛇纹石、钾长石和绢云母。铜矿石中的主要金属矿物为黄铜矿,次要金属矿物为含钴黄铁矿和含钴磁黄铁矿、白铁矿、斑铜矿、辉铜矿、硫铜钴矿、硫镍钴矿-硫钴镍矿、黝铜矿、硫银铋矿、镍黄铁矿、菱铁矿;脉石矿物主要为透闪石、方解石、白云石和石英,次为钾长石、绿泥石、绢云母、重晶石和滑石。铜、钴矿石中主要矿物特征如下。

含钴黄铁矿:是主要的钴矿物,包括胶状-隐晶状含钴黄铁矿、细粒含钴黄铁矿、斑晶状或粗粒状含钴黄铁矿 3 种形态。胶状-隐晶状含钴黄铁矿不具晶形或一侧有不完整晶形,晶粒之间没有完整界面,

粒度肉眼难以分辨。集合体形成致密块状和条带状构造,产于不纯白云岩中。一旦胶状-隐晶状含钴黄铁矿遭受重结晶或脱玻化作用,常形成细粒黄铁矿或成为斑晶黄铁矿的浸染状包体。细粒含钴黄铁矿呈自形或半自形结晶,常见为八面体、立方体,少数为五角十二面体,粒度 0.0156~0.25 mm,一般无杂质包体,偶见钴镍矿物小包体。粗粒状含钴黄铁矿为自形-半自形晶,晶体中常见隐晶状、脱胶状、细粒状含钴黄铁矿和他形粒状辉钴矿等矿物包体,也能见到围岩成分的包体。

含钴磁黄铁矿:是仅次于含钴黄铁矿的主要钴矿物。古铜色,细粒或中粗粒结晶,粒度为 0.0156~0.5 mm,一般 0.0312~0.25 mm,他形和自形晶都有。矿物集合体内常包裹有辉钴矿、砷方硫钴矿、钴镍黄铁矿、硫镍钴矿、富钴黄铁矿和镍黄铁矿等矿物或矿物集合体。

黄铜矿:呈他形不规则状、填隙状产于围岩裂隙以及黄铁矿中,与透闪石、绿泥石密切共生,常有早期晶出的钴镍矿物及含钴镍矿物包裹物,但不含类质同象的钴镍元素。粒度为 0.0025~0.0156 mm,是铜矿石的主要矿物。在各类钴矿石中,除胶状含钴黄铁矿矿石外,大多具有数量不等的黄铜矿。

辉钴矿:银白色或亮钢灰色,有自形晶和他形晶 2 种,除胶状-隐晶状含钴黄铁矿外,它是各类型钴矿石中常见的钴矿物,但在黄铜矿矿石中极少见,辉钴矿在矿石中分布极不均匀,有局部富集现象,但未见独立的辉钴矿矿石存在。

其他钴镍矿物和含钴镍矿物还包括方钴矿、辉砷钴矿、砷方硫钴矿、硫钴矿、钴镍黄铁矿、锑硫镍矿、紫红色镍铁矿、红砷镍矿、砷镍矿和硫铜钴矿等,虽然种类众多,但含量甚低,对铜、钴品位影响甚微。

钴、铜矿石结构构造较为复杂,主要为条带状和致密块状构造,其次为不规则脉状-网脉状、小团块

状及浸染状构造,局部为角砾状构造。矿石结构主要有胶状结构、隐晶(微晶)致密块状结构,其次为细粒、中粗粒晶粒结构及他形-半自形粒状结构。其中含钴黄铁矿呈胶状-隐晶状、细晶状、斑晶状或粗晶状结构,不含钴磁黄铁矿结晶粗大,呈脉状、浸染状分布于矿石及围岩裂隙中。

2.4 成矿期和成矿阶段的划分

根据矿体特征、穿插关系、矿物共生组合、生成顺序及矿石组构等特征,将石碌铁-钴-铜矿床的成矿过程划分为 5 期:海底喷溢沉积期、区域变质期、矽卡岩期、石英-硫化物期和表生期。

海底喷溢沉积期的主要地质证据包括:① 赤铁矿石的鲕状结构、细小赤铁矿在铁矿石中呈花斑结构(中国科学院华南富铁科学研究队,1986);② 矿石中有铁碧玉岩存在(图 2b),铁碧玉岩中赤铁矿呈浸染状展布于微晶石英中;③ 铁矿体下盘层状重晶石的存在(如枫树下铁矿体);④ 胶状-隐晶状含钴黄铁矿的出现;⑤ 石碌群第六层为一套泥砂质、镁质碳酸盐岩含铁建造,其成矿的古地理环境是一个高盐度的封闭-半封闭海盆地(中国科学院华南富铁科学研究队,1986);⑥ 铁矿体下盘断续见硬石膏岩、石膏岩(中国科学院华南富铁科学研究队,1986)。海底喷溢沉积期形成胶状-隐晶状含钴黄铁矿。

区域变质期主要形成矿区磷片状赤铁矿(图 2c)和条带状透辉石透闪石岩(图 2a)。

矽卡岩期早期阶段表现为:① 石榴子石呈不规则脉状或囊状穿插于铁矿石中(图 2c、d),在石榴子石脉中有板状赤铁矿结晶;② 见透闪石脉或石英-透闪石脉穿插(图 2e)于铁矿石中。矽卡岩期晚期阶段形成青磐岩化热液蚀变。区域变质期和矽卡岩期早期阶段和晚期阶段与钴、铜矿的关系不大。

石英-硫化物期是钴-铜矿床的主要成矿期。除在铁矿体下部形成石碌钴-铜矿体外,在铁矿石中主要形成少量黄铁矿、磁黄铁矿、黄铜矿、石英、方解石、绿泥石等,常见黄铁矿脉穿切铁矿石(图 2f),表明硫化物的形成比赤铁矿晚。

表生期在靠近地表部位形成孔雀石、蓝铜矿和褐铁矿。

与铁矿相比,钴-铜矿的围岩蚀变简单得多,主要蚀变有硅化、碳酸盐化、透闪石化和绿泥石化。其中,透闪石化形成于矽卡岩期早期阶段,绿泥石化大致相当于矽卡岩期晚期阶段,而硅化和碳酸盐化形

成于石英-硫化物期。另外,含钴黄铁矿和含钴磁黄铁矿大多经历了石英-硫化物期的重结晶作用,形成了斑状或粗晶状硫化物。

2.5 铁矿体与钴-铜矿体的关系

主要铁矿体和钴-铜矿体均赋存于石碌群第六层含矿层中。铁与钴-铜矿体在平面展布上走向大致相同,但分布范围铁矿体远大于钴-铜矿体,铁矿体的连续性和稳定性亦远比钴-铜矿体好。一般情况是,铁矿体规模大,相应部位的钴-铜矿体的规模也较大。在垂直方向一般是铁矿体在上面,钴-铜矿体在下面,钴-铜矿体一般位于主要铁矿层之下 3~61 m 的范围。在形成时间上,采坑和钻孔中普遍见到硫化物细脉-网脉穿入铁矿石中(图 2f),钴-铜矿体比铁矿体形成晚。

前已叙述,区域变质期和矽卡岩期与钴-铜矿的形成关系不大,本文主要叙述海底喷溢沉积期和石英-硫化物期包裹体特征,矽卡岩期包裹体特征将另文发表。

3 流体包裹体特征

3.1 样品描述和测试方法

本文的研究对象是海底喷溢沉积期和石英-硫化物期的脉石矿物石英、方解石和白云石中的原生包裹体。本文用于流体包裹体研究的 17 件样品采自北一区段正在开采的钴-铜矿体,分别位于 -150 m 和 -200 m 中段。各个样品的地质描述见表 1,海底喷溢沉积期野外最主要的标志就是胶状-隐晶状含钴黄铁矿与石英共生,石英往往产于含钴黄铁矿中,石英-硫化物期表现为硫化物-(石英)脉和硫化物-(石英)-(白云石)脉或网脉穿入围岩白云岩中(图 2g、h)。

流体包裹体显微测温工作在中国地质大学(北京)地球化学实验室英国产 Linkam THMSG 600 冷热台上进行,可测温范围为 $-196 \sim +600^{\circ}\text{C}$,在 10°C 以下加热速率为 $0.1 \sim 1^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$,在 $10 \sim 30^{\circ}\text{C}$ 之间加热速率为 $3 \sim 5^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$,精度为 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 。在 $>100^{\circ}\text{C}$ 温度条件下,加热速率为 $5 \sim 10^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$,精度为 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 。 $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ 包裹体的盐度是用测得的冰点通过 Bodnar(1993)的方程计算而得,然后再根据刘斌等(1999)提出的密度式和等容式,利用流体包裹体均一温度和盐度计算成矿流体的密度,计算结果列于表 2。

表 1 石碌钴-铜矿床流体包裹体样品的地质特征

Table 1 Geological characteristics of fluid inclusions sample from the Shilu Cu-Co ore deposit

样品号	地质描述	成矿期
SL10-91	隐晶状含钴黄铁矿与石英共生	海底喷溢沉积期
SL10-84-1	隐晶状含钴黄铁矿与石英共生	
SL10-85-1	隐晶状含钴黄铁矿与石英共生	
SL10-83	黄铜矿-含钴黄铁矿-石英脉穿入白云岩或硅化白云岩中	石英-硫化物期
SL10-84-2	黄铜矿-含钴黄铁矿-石英组合的铜钴矿石	
SL10-85-2	含钴黄铁矿-石英组合的钴矿石	
SL10-86	黄铜矿-含钴黄铁矿-方解石组合的铜钴矿石	
SL10-87	含钴黄铁矿-石英脉穿入白云岩或硅化白云岩中	
SL10-88	黄铜矿-含钴黄铁矿-石英脉穿入白云岩或硅化白云岩中	
SL10-89	黄铜矿-含钴黄铁矿-石英脉穿入白云岩或硅化白云岩中	
SL10-101	角砾状矿石,角砾成分为白云岩,胶结物为黄铜矿-含钴黄铁矿-石英脉和细网脉	
SL10-117	硫化物-石英脉或网脉穿入白云岩或硅化白云岩中	
SL10-118	硫化物-石英脉或网脉穿入白云岩或硅化白云岩中	
SL10-119	硫化物-石英脉或网脉穿入白云岩或硅化白云岩中	
SL10-123	硫化物-石英脉或网脉穿入白云岩或硅化白云岩中	
SL10-169	黄铜矿-含钴黄铁矿-(石英)-白云石脉穿入白云岩或硅化白云岩中	
SL10-173	黄铜矿-含钴黄铁矿-(石英)-白云石网脉穿入透闪石化白云岩中	

含 CO₂ 三相包裹体,根据 CO₂ 笼合物消失温度,利用 CO₂ 笼合物熔化温度与盐度关系表查得流体盐度(Collins,1979),利用经验公式,求出 CO₂-H₂O 体系密度(刘斌等,1999)。对纯 CO₂ 包裹体,利用经验公式计算出 CO₂ 体系密度(刘斌等,1999)。

3.2 流体包裹体类型

总体来看,海底喷溢沉积期的石英中流体包裹体细小,大小一般在 1~5 μm,少数达 7 μm,形状有圆形、椭圆形(图 3a、b)和不规则状。石英-硫化物期形成的石英、方解石和白云石中包裹体尤为发育,通常流体包裹体呈面状或线状沿晶体的生长面理方向分布,主要为原生包裹体,流体包裹体大小一般在 2~9 μm,少数达 14 μm,形状有圆形、椭圆形、规则状和不规则状等。

根据流体包裹体的充填度、主要相组成、均一方式等,可以将本区包裹体分为以下 3 种类型。

(1) 气液二相包裹体(Ⅰ型):该类型包裹体在本区最为发育,普遍见于海底喷溢沉积期石英(图 3a、b)和石英-硫化物期石英(白云石)-(方解石)-硫化物细脉或网脉中(图 3c、d、e),约占包裹体总数的 85% 以上。由气液两相组成,气相分数为 10%~30%,个别达到 40%。以 2~9 μm 居多。呈椭圆状、不规则状、规则状等。该类型包裹体在加热升温的过程中,首先出现气泡微动并向包裹体的某个角落移动,当温度接近均一温度时,气泡开始剧烈跳动,并逐渐变为一个小黑点,最后慢慢消失。此类包裹

体又可称之为 H₂O-NaCl 型包裹体。

(2) 纯 CO₂ 气液二相包裹体(Ⅱ型):该类型包裹体主要见于石英-硫化物期形成的石英细脉中,包裹体由 CO₂ 气相和富含 CO₂ 液相组成,气相分数在 20% 左右(图 3f、g)。包裹体多呈圆状和规则状,大小约 6 μm,在热台上加热时,气泡慢慢消失,最后整个包裹体均一至富含 CO₂ 液相。该类型包裹体又可称之为 CO₂ 包裹体或碳质包裹体。

(3) 含 CO₂ 三相包裹体(Ⅲ型):该类型包裹体主要见于石英-硫化物期形成的石英细脉中,包裹体由富含 CO₂ 气相、富含 CO₂ 液相和水溶液三相组成(图 3h、i),气相分数在 20% 左右。包裹体多呈规则状,大小在 4~6 μm,在热台上加热时包裹体最终均一至气相或液相。该类型包裹体又可称之为 CO₂-H₂O-NaCl 包裹体。

3.3 均一温度、盐度和密度

海底喷溢沉积期的石英流体包裹体均一温度变化于 112~205℃,多集中在 130~205℃(图 4) 盐度 ω(NaCl_{eq})变化于 1.74%~6.59%(表 2,图 5) 流体密度为 0.88~0.95 g/cm³。

石英-硫化物期的石英流体包裹体均一温度变化于 151~356℃,多集中在 170~270℃(图 4)。包裹体盐度 ω(NaCl_{eq})变化于 0.88%~8.14%(表 2,图 5),流体密度变化于 0.63~0.96 g/cm³。

石英-硫化物期的白云石中的流体包裹体均一温度变化于 171~297℃,多集中在 190~270℃(图 4),

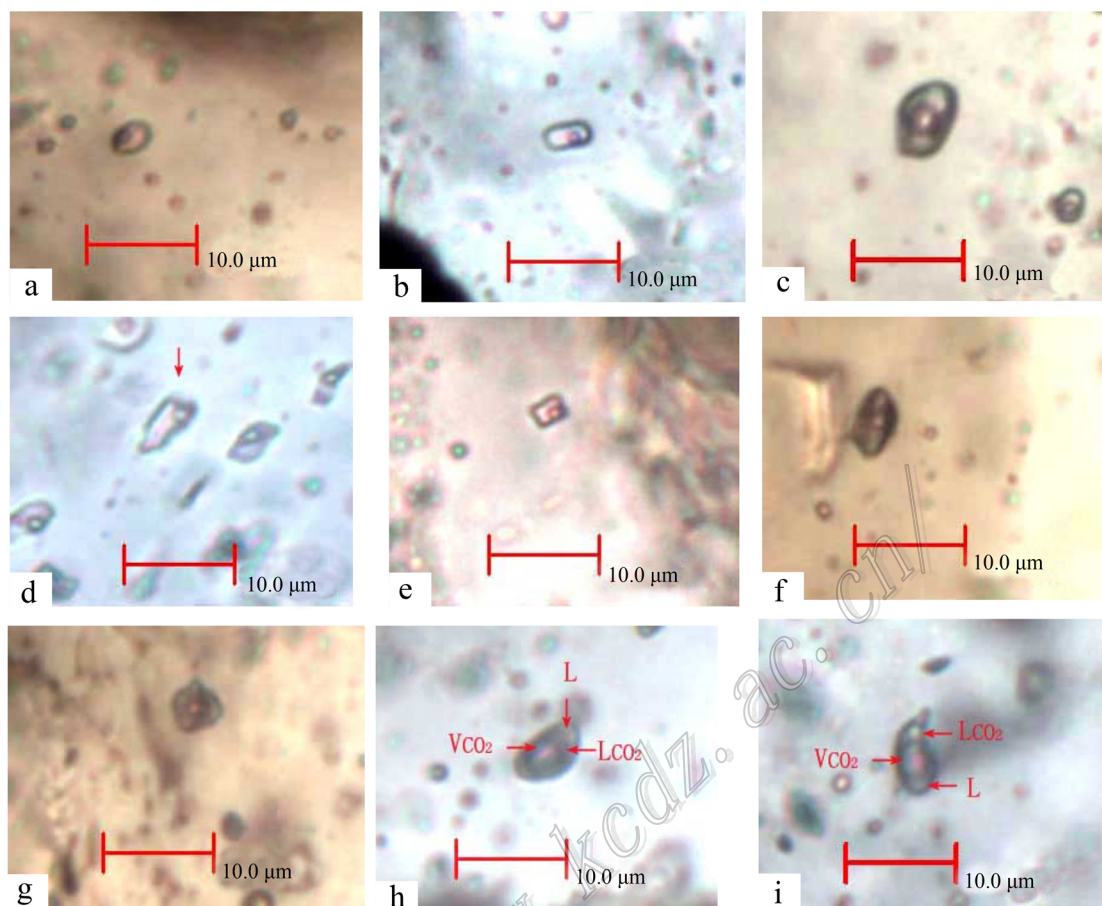


图 3 石碌钴-铜矿床流体包裹体的显微照相

a、b. 海底喷溢沉积期石英中气(V)-液(L)二相包裹体; c. 石英-硫化物期石英中 V-L 二相包裹体; d. 石英-硫化物期白云石中 V-L 二相包裹体; e. 石英-硫化物期方解石中 V-L 二相包裹体; f、g. 石英-硫化物期石英中纯 CO₂ 包裹体或碳质包裹体; h、i. 石英-硫化物期含 CO₂ 三相包裹体。V_{CO₂}—气相 CO₂; L_{CO₂}—液相 CO₂; L—液相

Fig. 3 Microphotographs of fluid inclusions of the Shilu Cu-Co deposit

a, b. Gas and liquid two-phase inclusions in exhalative sedimentary quartz; c. Gas and liquid two-phase inclusions in quartz of the quartz-sulfide period; d) Gas and liquid two-phase inclusions in dolomite of the quartz-sulfide period; e. Gas and liquid two-phase inclusions in calcite of the quartz-sulfide period; f, g. CO₂-bearing two-phase inclusions in quartz of the quartz-sulfide period; h, i. CO₂-bearing three-phase inclusions in quartz of the quartz-sulfide period. V_{CO₂}—Gas phase CO₂; L_{CO₂}—Liquid phase CO₂; L—Liquid phase

包裹体盐度 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 变化于 2.41% ~ 7.45% (表 2, 图 5), 流体密度变化于 0.78 ~ 0.92 g/cm³。

石英-硫化物期的方解石包裹体均一温度为 191 ~ 282℃, 包裹体盐度 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 变化于 0.88% ~ 4.03%, 流体密度变化于 0.74 ~ 0.89 g/cm³ (表 2)。

纯 CO₂ 包裹体 CO₂ 固相熔化温度 ($t_m(\text{CO}_2)$) 变化于 -64.4 ~ -60.1℃, CO₂ 相均一温度 ($t_h(\text{CO}_2)$) 变化于 1.0 ~ 15.0℃, 计算出 CO₂ 相密度变化于 0.83 ~ 0.92 g/cm³ (表 3)。

含 CO₂ 三相包裹体 CO₂ 固相熔化温度变化于 -65.6 ~ -61.5℃, CO₂ 相均一温度 ($t_h(\text{CO}_2)$) 变化于 13.4 ~ 24.9℃, 计算出 CO₂ 相密度变化于 0.23 ~ 0.84 g/cm³ (表 3)。2 个包裹体 CO₂ 笼形物消失温度 ($t_{cl}(\text{CO}_2)$) 介于 8.5 ~ 9.0℃, 对应的盐度 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 变化于 2.00% ~ 2.96%。3 个均一至气相的含 CO₂ 三相包裹体完全均一温度 t_h 变化于 253 ~ 426℃, 2 个均一至液相的含 CO₂ 三相包裹体完全均一温度 t_h 变化于 338 ~ 369℃ (表 3)。

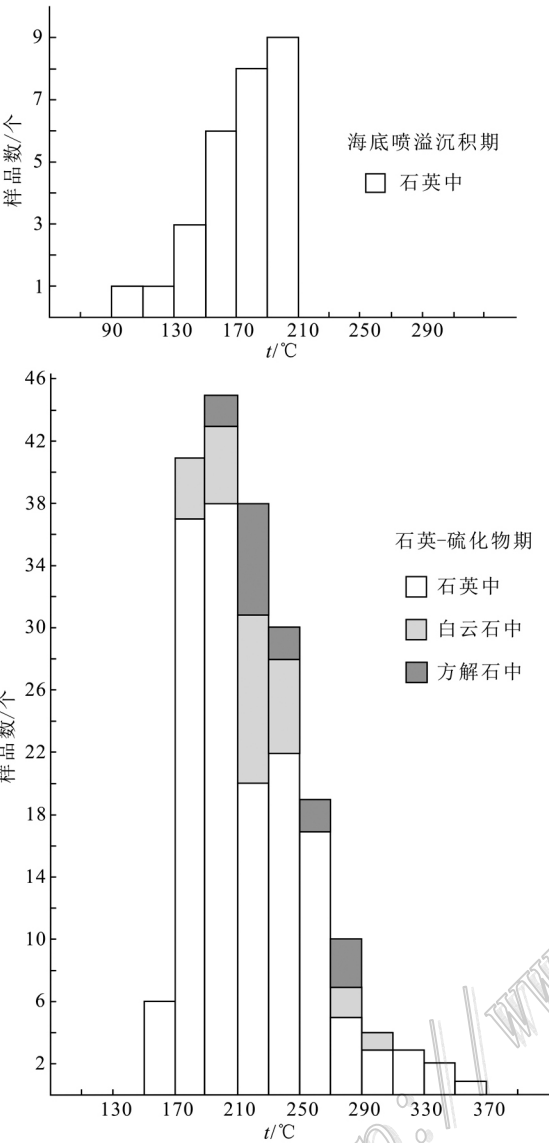


图 4 气液二相包裹体均一温度直方图
Fig. 4 Histogram of homogenization temperatures of gas-liquid two phase fluid inclusions

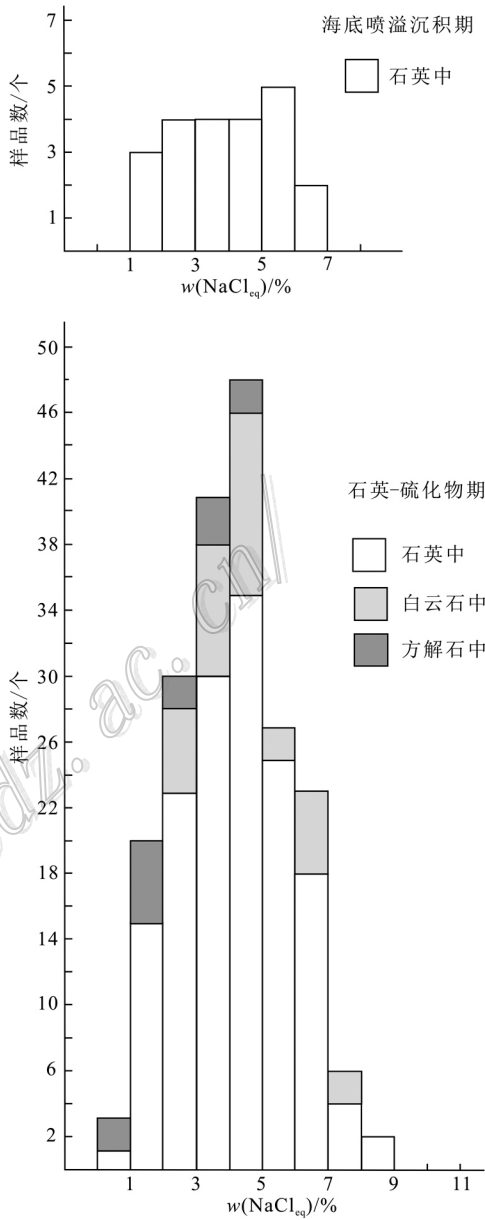


图 5 气液二相包裹体盐度直方图
Fig. 5 Histogram of salinities of gas-liquid two phase fluid inclusions

4 矿床的硫和氧同位素

4.1 样品分选和测试方法

在显微镜下观察薄片和流体包裹体研究的基础上,挑选出 15 件石英-硫化物期硫化物样品和 7 件石英-硫化物期石英样品分别进行 S、H、O 同位素测试。首先将选出的样品粉碎至 40~60 目,经筛分、清洗晾干、磁选后,在双目镜下挑选,得到纯度为 99% 的单矿物样品。

硫、氢和氧同位素测试在中国地质科学院矿产资源研究所同位素实验室完成。硫同位素测试方法

以 Cu₂O 作为氧化剂制备样品,用 MAT-251 型质谱仪测定,分析精度为 ±0.2‰。δD 测定采用高真空热爆法取水、锌法制氢,δ¹⁸O 测定采用 BrF₅ 法,氢、氧同位素用 MAT253EM 质谱计进行测试,分析精密度各自为 ±1‰和 ±0.2‰。

4.2 分析结果

硫同位素分析结果见表 4,为了便于深入研究,将前人硫同位素分析结果一并列入表 4。CK714 孔见纹层状硬石膏赤铁矿型矿石,总厚度达 200 多米,单层硬石膏厚度达 10 多米,它是由硬石膏、含硬石

表 2 石碌钴-铜矿床中石英、方解石、白云石中气液二相流体包裹体数据表

Table 2 Gas-liquid two phase fluid inclusion in quartz, calcite and dolostone at the Shilu Co-Cu deposit

成矿期及样品号	主矿物	均一温度/℃	冰点温度/℃	$w(\text{NaCl}_{\text{eq}})/\%$	密度/(g/cm ³)
喷溢-沉积成矿期					
SL10-91	石英	141~205(15)	-4.1~-1.6(12)	1.74~6.59	0.90~0.95(12)
SL10-84-1	石英	140~197(6)	-1.9~-1.0(5)	1.74~3.23	0.88~0.90(5)
SL10-85-1	石英	112~200(7)	-3.2~-2.2(5)	3.71~5.26	0.90~0.94(5)
石英-硫化物成矿期					
SL10-83	石英	194~294(13)	-5.2~-2.0(13)	3.39~8.14	0.81~0.90(13)
SL10-84-2	石英	199~312(7)	-3.1~-2.1(6)	3.55~5.11	0.72~0.90(6)
SL10-85-2	石英	221~312(9)	-4.1~-2.3(9)	3.55~6.45	0.73~0.89(9)
SL10-86	方解石	191~282(16)	-2.4~-0.5(14)	0.88~4.03	0.74~0.89(14)
SL10-87	石英	151~264(15)	-4.4~-0.5(14)	0.88~7.02	0.77~0.92(14)
SL10-88	石英	162~268(17)	-3.5~-2.0(17)	3.39~5.71	0.86~0.93(17)
SL10-89	石英	184~356(15)	-3.7~-2.0(15)	3.39~5.86	0.63~0.92(15)
SL10-101	石英	151~269(16)	-4.2~-1.4(16)	2.41~6.74	0.79~0.96(16)
SL10-117	石英	182~286(15)	-3.0~-0.8(15)	1.40~4.96	0.74~0.92(15)
SL10-118	石英	174~210(16)	-4.4~-1.9(16)	3.23~7.02	0.90~0.96(16)
SL10-119	石英	178~244(16)	-1.7~-0.8(15)	1.40~2.74	0.81~0.91(15)
SL10-123	石英	162~343(16)	-4.2~-1.2(16)	2.07~6.74	0.65~0.94(16)
SL10-169	白云石	200~297(17)	-4.7~-2.0(17)	3.39~7.45	0.78~0.90(17)
SL10-173	白云石	171~264(16)	-4.7~-1.4(16)	2.41~7.45	0.82~0.92(16)

注：括号内为测量的包裹体个数。

表 3 石碌钴-铜矿床中石英-硫化物期石英中纯 CO₂ 包裹体和含 CO₂ 三相包裹体数据表

Table 3 CO₂-rich two phase and CO₂-bearing three phase fluid inclusions in hydrothermal quartz from the the Shilu Co-Cu deposit

样品号	流体包裹体类型	$t_m(\text{CO}_2)/^\circ\text{C}$	$t_{\text{cl}}(\text{CO}_2)/^\circ\text{C}$	$t_{\text{h}}(\text{CO}_2)/^\circ\text{C}$	$t_{\text{K}}/^\circ\text{C}$	$w(\text{NaCl}_{\text{eq}})/\%$	CO ₂ 相密度/(g/cm ³)	总密度/(g/cm ³)
SL10-83	纯 CO ₂ 包裹体或 碳质包裹体	-60.7		9.4			0.87	
		-60.4		12.9			0.84	
		-60.1		11.4			0.85	
SL10-84-2	纯 CO ₂ 包裹体或碳质 包裹体	-64.2		1.0			0.92	
		-64.2		6.8			0.89	
		-65.6			426→V			
SL10-87	纯 CO ₂ 包裹体或碳质包裹体	-64.4		15.0			0.83	
		-64.2		20.1	369		0.78	
		-64.6		13.4	338		0.84	
SL10-117	含 CO ₂ 三相包裹体	-61.5	9.0	24.9→V	366→V	2.00	0.23	0.54
		-61.5	8.5	24.5→V	253→V	2.96	0.23	0.27

注：表中箭头 V 表示均一至气相，其余均一至液相； $t_m(\text{CO}_2)$ 为 CO₂ 固相熔化温度； $t_{\text{cl}}(\text{CO}_2)$ 为 CO₂ 笼形物消失温度； $t_{\text{h}}(\text{CO}_2)$ 为 CO₂ 三相均一温度； t_{K} 为完全均一温度。

膏的白云岩、沙泥岩(有的蚀变成透辉石和透闪石)和铁矿互层呈层纹状产出,沉积韵律明显(中国科学院华南富铁科学研究队,1986)。硬石膏 $\delta^{34}\text{S}$ 值变化于+21.4‰~+21.8‰之间(表4),平均值为+21.6‰,与新元古代海水值(+17.5‰,Claypool et al.,1980)比较接近。钴铜矿石中含钴黄铁矿、黄铜矿和含钴磁黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 值变化于+8.1‰~+21.2‰之间(表4),平均值为+15.39‰,总体来

讲,硫化物硫同位素富集重硫(图6)。

石英 H、O 同位素分析结果见表5。海底喷溢沉积期石英(样品 SL10-91) δD 值和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{水}}$ 值分别为-66‰和3.3‰(表5),石英-硫化物期石英的 δD 值变化于-83‰~-63‰,石英 $\delta^{18}\text{O}_{\text{矿物}}$ 值变化于11.9‰~18.1‰之间(表5),根据包裹体均一温度,采用石英分馏方程 $1000\ln\alpha_{\text{石英-水}}=3.38\times10^6T^{-2}-3.40$ (Clayton,1972),计算出 $\delta^{18}\text{O}_{\text{水}}$ 值变化于1.3‰~

表 4 石碌钴-铜矿床硫化物的硫同位素数据

Table 4 Sulfur isotope of sulfides in the Shilu Co-Cu deposit

序号	样品编号	测定对象	采样位置	产状	$\delta^{34}\text{S}/\text{‰}$
1	F9-04	含钴黄铁矿	北一一号钴铜矿体-150 m 中段	矿化白云岩中含钴黄铁矿	+15.7
2	F9-09	含钴黄铁矿	北一一号钴铜矿体-150 m 中段	钴铜矿石中含钴黄铁矿	+15.9
3	F9-11	含钴黄铁矿	北一一号钴铜矿体-150 m 中段	钴铜矿石中含钴黄铁矿	+16.9
4	N14-09	含钴磁黄铁矿	北一一号钴铜矿体-200 m 中段	钴铜矿石中含钴磁黄铁矿	+17.2
5	N21-10	含钴黄铁矿	北一一号钴铜矿体-200 m 中段	钴铜矿石中含钴黄铁矿	+15.3
6	SL-77-37-1	黄铜矿	北一矿体 377 台阶	铜钴矿体中的脉状黄铜矿	+13.8
7	SL-77-37-4	含钴黄铁矿	北一矿体 377 台阶	铜钴矿体中的含钴黄铜矿-黄铜矿脉	+17.4
8	SL-77-74-1	黄铜矿	北一矿体 388 台阶	铜钴矿体,黄铜矿呈不规则不连续脉状	+13.5
9	SL-77-139-2B	含钴黄铁矿	CK548 孔 466 m	与黄铜矿共生的含钴黄铁矿	+21.2
10	SL-77-140-1	黄铜矿	CK548 孔 468 m	硅质岩中的黄铜矿呈脉状	+15.7
11	SL-77-140-2	含钴黄铁矿	CK548 孔 468 m	硅质岩中的含钴黄铁矿	+15.6
12	SL-77-224-1-6	含钴黄铁矿	CK706 孔 666~605 m	白云岩中的细脉-浸染状黄铁矿	+11.1
13	SL-77-224-7A	含钴黄铁矿	CK706 孔 666~606 m	白云岩中的脉状含钴黄铁矿(脉中部)	+17.5
14	SL-77-224-7B	含钴黄铁矿	CK706 孔 666~606 m	白云岩中的脉状含钴黄铁矿(脉边部)	+16.6
15	SL-77-92	黄铁矿	CK714 孔 145 m	白云岩中的细粒黄铁矿	+17.4
16	SL-77-239	磁黄铁矿	CK706 孔 716 m	磁黄铁矿在透闪石化白云岩中呈团块状	+14.7
17	SL10-143	黄铜矿	ZK946 孔 18 m	白云岩中浸染状黄铜矿	+8.1
18	SL10-145-1	黄铜矿	ZK948 孔 29 m	白云岩中细脉状含钴磁黄铁矿和黄铜矿	+13.3
19	SL10-145-2	含钴磁黄铁矿	ZK948 孔 29 m	白云岩中细脉状含钴磁黄铁矿和黄铜矿	+13.4
20	SL10-146	含钴黄铁矿	ZK923 孔 11.6 m	白云岩中细脉状-浸染状含钴黄铁矿和黄铜矿	+15.0
21	SL10-147	黄铜矿	ZK946 孔 22.8 m	白云岩中浸染状-细脉状黄铜矿	+12.6
22	SL10-149-1	黄铜矿	北一一号钴铜矿体-200 m 中段	白云岩中团块状黄铜矿-含钴磁黄铁矿	+17.0
23	SL10-149-2	含钴磁黄铁矿	北一一号钴铜矿体-200 m 中段	白云岩中团块状黄铜矿-含钴磁黄铁矿	+17.6
24	SL10-150	含钴磁黄铁矿	ZK946 孔 36 m	白云岩中细脉状含钴磁黄铁矿和黄铜矿	+15.2
25	SL10-151	含钴黄铁矿	ZK923 孔 34 m	白云岩中细脉状含钴黄铁矿和黄铜矿	+17.3
26	SL10-152	含钴黄铁矿	ZK943 孔 0.2 m	白云岩中浸染状-网脉状含钴黄铁矿和黄铜矿	+12.7
27	SL10-153	含钴黄铁矿	ZK914 孔 4.2 m	白云岩中浸染状含钴黄铁矿	+12.4
28	SL10-154	含钴磁黄铁矿	ZK932 孔 1.6 m	白云岩中脉状黄铜矿-含钴磁黄铁矿	+17.7
29	SL10-155-1	黄铜矿	ZK946 孔 41.8 m	白云岩中细脉状黄铜矿-含钴磁黄铁矿	+15.4
30	SL10-155-2	含钴磁黄铁矿	ZK946 孔 41.8 m	白云岩中细脉状黄铜矿-含钴磁黄铁矿	+15.4
31	SL10-156	含钴黄铁矿	北一一号钴铜矿体-200 m 中段	白云岩中团块状含钴黄铁矿	+18.4
32	SL-77-114	硬石膏	CK714 孔 745m	硬石膏层	+21.8
33	SL-77-115	硬石膏	CK714 孔	硬石膏层	+21.4

注：序号 1~5 据许德如等,2009:6~16 和 32-33 据中国科学院华南富铁科学研究所,1986;其他据本文资料。

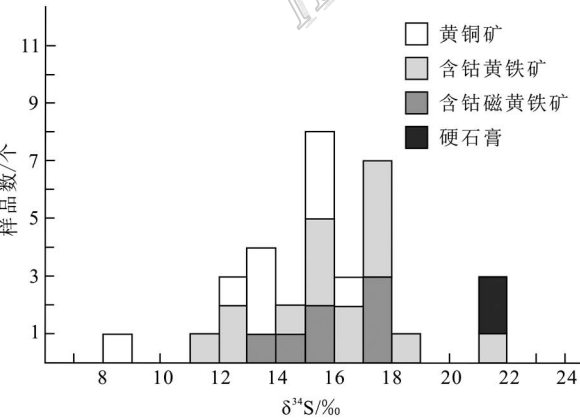


图 6 硫同位素直方图

Fig.6 Histogram of sulfur isotopes from sulfides

6.8‰之间(表 5,图 7)。

5 讨 论

5.1 流体性质和来源

运用纯 CO₂ 包裹体/碳质包裹体和含 CO₂ 三相包裹体中的 CO₂ 固相熔化温度可大致估计流体的成分。钴-铜矿床中纯 CO₂ 包裹体 CO₂ 固相熔化温度 $t_m(\text{CO}_2)$ 变化于 -64.4~-60.1℃,含 CO₂ 三相包裹体中的 CO₂ 固相熔化温度变化于 -65.6~-61.5℃,均小于 CO₂ 的三相点温度。由于这些含包裹体的熔化温度都小于 -60℃,说明除 CO₂ 外,还含有一定的 CH₄ 等其他组分。

表 5 石碌钴-铜矿床石英中氢、氧同位素组成

Table 5 Hydrogen and oxygen isotopes of quartz from the Shilu Co-Cu deposit

样品号	产状	$\delta^{18}\text{O}_{\text{矿物}}/\text{‰}$	$t/^\circ\text{C}$	$\delta\text{D}/\text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{水}}/\text{‰}$
SL10-87	白云岩中石英-含钴黄铁矿脉	17.9	209	-66	6.8
SL10-88	白云岩中石英-黄铜矿-含钴黄铁矿脉	18.1	202	-63	6.5
SL10-91	隐晶状含钴黄铁矿与石英共生	17	172	-66	3.3
SL10-117	白云岩中石英-硫化物脉和网脉	11.9	218	-68	1.3
SL10-118	白云岩中石英-硫化物脉和网脉	16.8	188	-63	4.3
SL10-119	白云岩中石英-硫化物脉和网脉	17	204	-83	5.5
SL10-123	白云岩中石英-硫化物脉和网脉	16.4	215	-79	5.6

采样位置：北—一号钴铜矿体 - 150 m 和 - 200 m 中段。

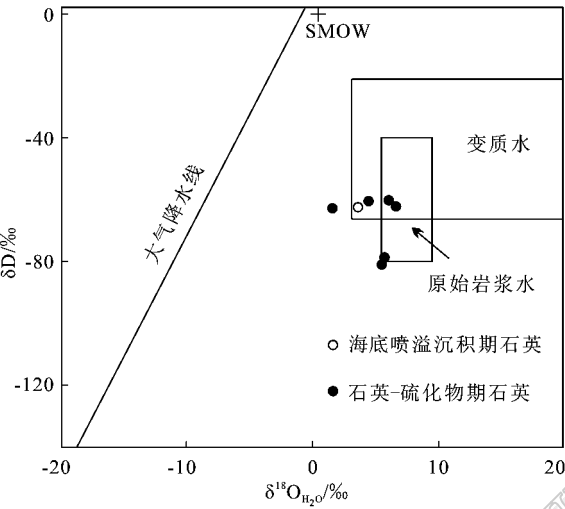


图 7 石碌钴-铜矿床 H、O 同位素图

Fig. 7 Hydrogen and oxygen isotopes of quartz from the Shilu Co-Cu deposit

石英-硫化物期石英中含 CO_2 三相包裹体的均一温度普遍略高于气液二相包裹体，引起的原因可能有二方面：① 这本身符合流体不混溶性特点，因为含 CO_2 三相包裹体代表着气液二相包裹体和富 CO_2 包裹体两个端员之混合物，应该有较高的均一温度；② 可能是流体在演化过程中的压力波动导致连续多次不混溶作用的结果 (Hagemann et al., 2003)。

海底喷溢沉积期石英包裹体均一温度变化于 $112\sim 205^\circ\text{C}$ ，多集中在 $130\sim 205^\circ\text{C}$ (图 4)。这一温度范围可以与很多古代沉积喷流矿床及正在活动的海底热液成矿作用相类比 (Peter et al., 1988)。海底喷溢沉积期包裹体盐度 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 变化于 $1.74\% \sim 6.59\%$ ，低于曾报道的多数沉积喷流矿床的流体包裹体盐度值 (Gardner et al., 1985; Samson et al., 1987; Ansdell et al., 1989)，但却与那些同为低密度成矿流体的喷流沉积矿床极为相近 (董树义等，

2008)。流体密度变化于 $0.88\sim 0.95\text{ g/cm}^3$ 。海底喷溢沉积期石英 (样品 SL10-91) δD 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{水}}$ 值分别为 -66‰ 和 3.3‰ ，落入变质水区域 (图 7)，反映出区域绿片岩相变质作用对沉积石英的影响。

石英-硫化物期流体均一温度大多变化于 $170\sim 270^\circ\text{C}$ (图 4)，包裹体盐度 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 大多为 $1\% \sim 7\%$ (图 5)。含钴黄铁矿爆裂温度为 $270\sim 310^\circ\text{C}$ ，磁黄铁矿爆裂温度为 $310\sim 340^\circ\text{C}$ ，黄铜矿爆裂温度为 $260\sim 300^\circ\text{C}$ (中国科学院华南富铁科学研究队，1986)。考虑到矿物爆裂温度大多远高于均一温度，矿石中脉石矿物均一温度大多变化于 $170\sim 270^\circ\text{C}$ ，盐度 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 变化于 $1\% \sim 7\%$ ，笔者认为钴-铜矿成矿流体属于中温低盐度流体。石英-硫化物期成矿流体 δD 变化于 $-83\text{‰} \sim -63\text{‰}$ ，除一个样品外，其余样品均落入岩浆流体范围内 ($-80\text{‰} \sim -40\text{‰}$ ，Taylor, 1986)。成矿流体 $\delta^{18}\text{O}_{\text{水}}$ 值变化于 $1.3\text{‰} \sim 6.8\text{‰}$ 之间 (表 5)，SL10-87、SL10-88、SL10-119 和 SL10-123 四个样品 $\delta^{18}\text{O}_{\text{水}}$ 值为 $5.5\text{‰} \sim 6.8\text{‰}$ ，位于岩浆流体 $\delta^{18}\text{O}_{\text{水}}$ 值范围内 ($5.5\text{‰} \sim 9.5\text{‰}$ ，Taylor, 1986)，指示其成矿流体来源于岩浆。余下的 2 个样品 $\delta^{18}\text{O}_{\text{水}}$ 值分别为 1.3‰ 和 4.3‰ ，一个落入变质水区，另外一个落入变质水外 (图 7)，考虑到区域变质作用比石英-硫化物期早，笔者认为这是由于成矿后期大气降水的加入所引起。另外，纯 CO_2 气液二相包裹体 (II 型) 成因目前仍不清楚，一种可能性为石英-硫化物期岩浆流体。考虑到石英-硫化物期之前矿区普遍遭受了绿片岩相-低角闪岩相区域变质作用，纯 CO_2 气液二相包裹体可能为碳质包裹体，为区域变质流体的“残留体”。

5.2 硫源

海底喷溢沉积期形成的硬石膏 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 $+21.4\text{‰} \sim +21.8\text{‰}$ ，平均值为 $+21.6\text{‰}$ ，强烈富集重硫，与新元古代海水值 ($+17.5\text{‰}$ ，Claypool et al.,

1980)比较接近,表明硬石膏 $\delta^{34}\text{S}$ 值代表着新元古代石碌群沉积时海水的 $\delta^{34}\text{S}$ 值。

在 $100\sim 200^\circ\text{C}$ 条件下,开放系统中硫酸盐热化学还原作用(TSR)产生的 ΔSO_4^{2-} 硫化物 $\delta^{34}\text{S}$ 值变化于 $10\text{‰}\sim 15\text{‰}$ 之间(Machel et al., 1995; McGowan et al., 2006; El Desouky et al., 2010)。封闭系统中硫酸盐热化学还原作用或在 $>200^\circ\text{C}$ 热化学还原作用条件下, ΔSO_4^{2-} 硫化物 $\delta^{34}\text{S}$ 值要小很多,可达到 5‰ (McGowan et al., 2006; El Desouky et al., 2010)。一个含钴黄铁矿(样品 SL-77-139-2B)的 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 $+21.2\text{‰}$,与硬石膏的 $\delta^{34}\text{S}$ 值基本一样,表明硫来源于硬石膏,SL-77-224-1-6 和 SL10-143 二个样品硫化物的 $\delta^{34}\text{S}$ 值最低,分别为 $+11.1\text{‰}$ 和 $+8.1\text{‰}$,可能与成矿晚期低温条件下($<200^\circ\text{C}$)硫酸盐热化学还原作用有关。其他硫化物样品 $\delta^{34}\text{S}$ 值变化于 $+12\text{‰}\sim +19\text{‰}$,有较小 ΔSO_4^{2-} 硫化物分馏值(5‰)或与新元古代石碌群沉积时海水的 $\delta^{34}\text{S}$ 值相当,前者与超过 200°C 条件下的 TSR 还原硫酸盐作用有关,石英-硫化物成矿期的流体包裹体均一温度也证实了这点,后者直接来源于石碌群中蒸发岩的溶解作用。无论是哪种情况,热液成矿期的硫源来源于石碌群中蒸发岩的溶解作用。

总之,钴-铜矿床的硫主体与在 $>200^\circ\text{C}$ 条件下 TSR 还原硫酸盐的作用有关,少部分硫直接来源于海底喷溢沉积期形成的硬石膏,或与成矿晚期低温条件下硫酸盐的热化学还原作用有关,热液成矿期的硫源来源于石碌群中蒸发岩的溶解作用。

5.3 钴-铜矿床的成因

以往人们将注意力放在铁矿上,对钴-铜矿的成因基本上未涉及。胶状-隐晶状含钴黄铁矿、细粒含钴黄铁矿的产出表明其形成于海底喷溢沉积期。石碌群第六层为一套泥砂质、镁质碳酸盐岩含铁建造,其成矿的古地理环境是一个高盐度的封闭-半封闭海盆地(中国科学院华南富铁科学研究所,1986),纹层状硬石膏的存在证实了这一点。纹层状硬石膏的 $\delta^{34}\text{S}$ 值变化于 $+21.4\text{‰}\sim +21.8\text{‰}$,平均值为 $+21.6\text{‰}$,强烈富集重硫,硬石膏的 $\delta^{34}\text{S}$ 值代表着新元古代石碌群沉积时海水的 $\delta^{34}\text{S}$ 值。

尽管存在有海底喷溢沉积期胶状-隐晶状含钴黄铁矿、细粒含钴黄铁矿,但钴-铜矿体形态不规则,有明显的分枝复合、尖灭再现和膨缩现象,矿化富集与裂隙发育有关,呈细脉-网脉状展布(图 2g、h),矿石具有交代结构、角砾结构,还有硅化、透闪石化和绿

泥石化等围岩蚀变现象,野外观察到粗粒含钴黄铁矿脉穿插于铁矿体中(图 2f),镜下见到赤铁矿被还原成磁铁矿的现象(中国科学院华南富铁科学研究所,1986),这些事实说明,钴-铜矿体主体形成于赤铁矿体之后,结合本文的流体包裹体研究,说明钴-铜矿床主体属中温热液充填交代型矿床。钴-铜矿床的 H、O 同位素表明,成矿流体主体为岩浆流体,成矿晚期有大气降水的加入。石碌矿区的南、北、西三面均为印支期碰撞后花岗岩。矿区南东侧尚发育燕山晚期花岗质岩浆岩,其锆石 LA-ICP-MS U-Pb 年龄为 $(93\pm 2)\text{Ma}$ (王智琳等,2011)。目前,仍没有的钴-铜矿年代学数据,不能确定钴-铜矿的形成是与印支期碰撞后花岗岩有关,还是与燕山期花岗质岩浆活动有关。

石英-硫化物期成矿流体的硫来源于石碌群中蒸发岩的溶解作用,为什么成矿流体的盐度很低呢?一种可能的解释是,来源于富 S 的流体与来源于富金属流体的混和作用导致了钴-铜矿的沉淀,这种富金属流体可能是低盐度的,它与富 S 流体的混和稀释了成矿流体的盐度,成矿机制类似于密西西比河谷型铅锌矿(Kampunzu et al., 2009)。

6 结 论

(1) 石碌钴-铜矿床的形成经历了海底喷溢沉积成矿期、石英-硫化物期和表生期。海底喷溢沉积成矿期的古地理环境是一个高盐度的封闭-半封闭海盆地。钴-铜矿床主体形成于石英-硫化物期,属中温热液充填交代矿床,与周围的花岗质岩浆活动有关。

(2) 硫同位素组成表明,海底喷溢沉积期的硫来源于海水,石英-硫化物期的硫源来源于石碌群中蒸发岩的溶解作用。

(3) 氢、氧同位素分析表明,石英-硫化物期成矿流体主要为岩浆流体,成矿的晚期可能有大气水的加入。

志 谢 在野外考察期间,得到 Lawrence D. Meinert 教授、Pirajno Franco 教授、毛景文研究员和徐林刚博士的支持和帮助,在此深表谢意。

参考文献/References

董树义,顾雪祥, Oskar Schulz, Franz Vavtar, 刘建明, 郑明华, 程文

- 斌. 2008. 湖南沃溪 W-Sb-Au 矿床成因的流体包裹体证据[J]. 地质学报, 82(5): 641-647.
- 海南省地质勘查局资源环境调查院. 2009. 海南省昌江县石碌接替资源勘查报告[R]. 内部资料.
- 海南省地质勘查局资源环境调查院. 2010. 海南省昌江县石碌矿区铁多金属矿接替资源详查地质报告[R]. 内部资料.
- 刘斌, 沈昆. 1999. 流体包裹体热力学[M]. 北京: 地质出版社. 1-290.
- 吕古贤. 1988. 海南岛石碌铁矿含矿岩系中火山岩的新发现与研究[J]. 中国区域地质, (1): 52-56.
- 王智琳, 许德如, 张玉泉, 陈福雄, 王力, 吴俊. 2011. 海南石碌铁矿花岗岩闪长斑岩的锆石 LA-ICP-MS U-Pb 定年及地质意义[J]. 大地构造与成矿学, 35(2): 292-299.
- 肖勇, 蔡仁杰, 符启基, 刘朝露, 武占超, 陈炳金. 2010. 海南岛石碌铁、钴、铜多金属矿集区地质特征及找矿方向[J]. 矿产与地质, 24(3): 251-255.
- 许德如, 肖勇, 夏斌, 蔡仁杰, 侯威, 王力, 刘朝露, 赵斌. 2009. 海南石碌铁矿床成矿模式与找矿预测[M]. 北京: 地质出版社. 1-331.
- 中国科学院华南富铁科学研究所. 1986. 海南岛地质与石碌铁矿地球化学[M]. 北京: 科学出版社. 1-376.
- Ansdell K M, Nesbitt B E and Longstaffe F J. 1989. A fluid inclusion and stable isotope study of the Tom Ba-Pb-Zn deposit, Yukon, Canada[J]. Econ. Geol., 84 (4): 841-856.
- Bodnar R J. 1993. Revised equation and table for determining the freezing point depression of H₂O-NaCl solutions[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 57: 683-684.
- Claypool G E, Holser W T, Kaplan I R, Sakai H and Zak I. 1980. The age curves of sulphur and oxygen isotopes in marine sulphate and their mutual interpretation [J]. Chemical Geology, 28: 199-260.
- Clayton R N. 1972. Oxygen isotope exchange between quartz and water [J]. Journal of Geophysical Research, 77: 3057-3607.
- Collins P L F. 1979. Gas hydrates in CO₂-bearing fluid inclusions and the use of freezing data for estimation of salinity[J]. Econ. Geol., 74: 1435-1444.
- El Desouky H A, Muchez P, Boyce A J, Schneider J, Cailteux J L H, Dewaele S and Von Quadt A. 2010. Genesis of sediment-hosted stratiform copper-cobalt mineralization at Luiswishi and Kamoto, Katanga Copperbelt (Democratic Republic of Congo) [J]. Mineralium Deposita, 45: 735-763.
- Gardner H D and Hutchinson I. 1985. Geochemistry, mineralogy and geology of the Janson Pb-Zn deposits, Macmillan Pass, Yukon, Canada[J]. Econ. Geol., 80: 1257-1276.
- Hagemann S G and Luders V. 2003. P-T-X conditions of hydrothermal fluids and precipitation mechanism of stibnite-gold mineralization at the Wiluna lode-gold deposits, Western Australia: Conventional and infrared microthermometric constraints [J]. Mineralium Deposita, 38: 936-952.
- Kampunzu A B, Cailteux J L H, Kamona A F, Intiomale M M and Melcher F. 2009. Sediment-hosted Zn-Pb-Cu deposits in the Central African Copperbelt [J]. Ore Geology Reviews, 35: 263-297.
- Li X H, Zhou H W, Chung S L, Ding S J, Liu Y, Lee C Y, Ge W C, Zhang Y M and Zhang R J. 2002. Geochemical and Sm-Nd isotopic characteristics of metabasites from central Hainan Island, South China and their tectonic significance[J]. The Island Arc, 11: 193-205.
- Machel H G, Krouse H R and Sassen R. 1995. Products and distinguishing criteria of bacterial and thermochemical sulphate reduction[J]. Applied Geochemistry, 10: 373-389.
- McGowan R R, Roberts S and Boyce A J. 2006. Origin of the Nchanga copper-cobalt deposits of the Zambian Copperbelt [J]. Mineralium Deposita, 40: 617-638.
- Peter J M and Scott S D. 1988. Mineralogy, composition and fluid inclusion microthermometry of seafloor hydrothermal deposits in the southern trough of Guaymas Basin, Gulf of California[J]. Canadian Mineralogist, 26: 567-587.
- Samson I R and Russell M J. 1987. Genesis of the Silvermines zinc-lead-barite deposit, Ireland: Fluid inclusion and stable isotope evidence [J]. Econ. Geol., 82: 371-394.
- Taylor B E. 1986. Magmatic volatiles: Isotopic variation of C, H, and S [J]. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 16: 185-225.
- Xu D R, Xia B, Li P C, Chen G H, Ma C and Zhang Y Q. 2007. Protonolith natures and U-Pb sensitive high mass-resolution ion microprobe (SHRIMP) zircon ages of the metabasites in Hainan Island, South China: Implications for geodynamic evolution since the late Precambrian [J]. The Island Arc, 16: 575-597.
- Xu D R, Xia B, Nonna B C, Bachlinski R, Li P, Chen G and Chen T. 2008. Geochemistry and Sr-Nd isotope systematics of metabasites in the Tunchang area, Hainan Island, South China: Implications for petrogenesis and tectonic setting[J]. Mineralogy and Petrology, 92: 361-391.