

文章编号: 0258-7106 (2000) 03-0223-12

兰坪—思茅盆地砂页岩中铜矿床 同位素地球化学

刘家军 李朝阳 潘家永 胡瑞忠 刘显凡 张 乾

(中国科学院地球化学研究所矿床地球化学开放研究实验室, 贵阳 550002)

提 要: 兰坪—思茅中生代盆地中的铜矿床, 主要产于由砂岩、粉砂岩和页岩组成的含盐红色碎屑岩建造中。对矿床的同位素组成研究表明: 成矿溶液主要来自大气降水, 矿化和蚀变作用是在水/岩比值较低的体系中的; 铅来自赋矿的沉积岩与基底岩石的混合; 硫、碳和硅则具有多来源的特性。矿床地质特征和同位素组成特点表明, 所研究的铜矿床与典型砂页岩型铜矿床存在显著差异, 而与一些地热区的矿化作用相似。说明研究区砂页岩中的铜矿床具有特殊的成矿机理, 即在经历了沉积成岩作用发生矿质初步聚集后又通过陆相喷流作用而形成工业矿床的。

关键词: 砂页岩 铜矿床 同位素 地球化学 兰坪—思茅盆地 云南

中图法分类号: P618.41

文献标识码: A

砂页岩型铜矿床是世界上一重要类型。此类矿床主要集中出现在元古宙、二叠纪—三叠纪和侏罗系—第三纪^[16, 29]。其典型实例为赞比亚铜矿带、扎伊尔铜矿带、中欧含铜页岩矿床、俄罗斯乌多坎铜矿床、美国怀特派恩和斯珀湖铜矿床以及我国滇中、湘中等地中生代陆相盆地中的铜矿床。砂页岩型铜矿床具有的共同特点^[29]是: 矿体呈层状、似层状; 品位低, 规模大; 铜的金属矿物主要是黄铜矿、斑铜矿和辉铜矿。然而, 在滇西兰坪—思茅盆地中、新生代砂页岩中的铜矿床, 其产出形式既有层状、似层状和透镜状, 又有脉状、网脉状。尤其是后者, 品位高、分布广, 但规模小, 其中在铜的金属矿物中, 黝铜矿占有相当大的比例, 从而构成了铜矿床的一种主要而又特殊的矿石类型。深入研究此种特殊类型铜矿床的同位素组成特征, 对于其成因认识无疑相当重要。

1 矿床地质概况

1.1 成矿地质背景

侏罗纪以来, 兰坪—思茅盆地处于具有拉张性质的地质环境中, 古地热活动相当强烈, 并在盆地中留有明显的迹象^[1], 如一系列的喷流沉积岩 (如硅质岩、天青石岩、重晶石岩) 和现代温泉 (古地热活动的残余) 的存在; 主干断裂带中出现古泉华和喷流角砾岩; 大量早喜山

基金项目: 国家重点基础发展规划 (编号: G1999043208)、中国科学院“百人计划”和中国科学院与云南省科技攻关合作联合资助项目

第一作者简介: 刘家军 (1963—), 男, 研究员, 矿床地球化学专业

收稿日期: 1999-11-18; 修订日期: 2000-04-18

期热卤水金属矿化等。盆地中这种高地热异常与拉张构造环境, 有利于喷流作用的发生。

1.2 矿体产出形式

产于第三系砂页岩中的铜矿床(如登海山、草地龙、油炸房、蛮坡等), 矿体主要呈层状、似层状、透镜状或扁豆状, 矿石构造多为条带状、层纹状、结核状、皮壳状和浸染状等; 而产于三叠系—白垩系砂页岩中的铜矿床(如金满、白龙厂、水泄、西萨等), 矿体主要呈脉状、网脉状形式产出, 矿石构造普遍出现块状、角砾状和脉状。其中角砾状矿石中的角砾, 棱角明显, 无挤压磨蚀现象, 表明角砾状矿石系构造活动期间水热喷发形成的^[1,17]。在部分矿石中具有生物结构, 如黄铁矿、黄铜矿和斑铜矿的草莓状结构、木质结构等, 并可见这种具有生物结构的黄铁矿、黄铜矿沿层理分布, 显示清晰的层理构造。

1.3 矿物组合

盆地内铜矿床中的矿物组合, 从北至南有变复杂的趋势。北部的铜矿床(如金满), 矿物组合为毒砂-黄铜矿-(砷)黝铜矿-斑铜矿-石英-重晶石, 但向南, 矿床中黄铜矿、斑铜矿、石英所占比例逐渐减小, 而辉铜矿、重晶石则逐渐增多, 并在南部的瑶家山等铜矿床中出现了雄黄-雌黄-辰砂等典型的低温矿物组合。说明北部成矿环境处于相对还原、高温条件, 而南部则处于相对氧化、低温条件。矿床中的 As 元素, 不是以-1 价形式存在于相对还原环境下形成的毒砂中, 而主要以+3 价形式存在于相对氧化条件下形成的(砷)黝铜矿中, 说明铜矿床的形成具有其特殊性。

1.4 元素组合

从盆地北部至南部, 矿物组合由简单到复杂。其中北部的元素组合为 Cu-As-Sb-Ag-Zn, 中部为 Cu-As-Sb-Ag-Zn-Co, 而南部为 Cu-As-Sb-Hg-Ag-Zn-Co-(Au-Ga)。显然这种元素组合明显不同于典型砂页岩型铜矿床中常见的元素组合(Cu-Pb-Zn-Ag-Co)^[29], 但类似于国内外一些典型地热矿化区的成矿元素组合^[2,18,19]。

1.5 稀土元素特征

矿石中稀土元素总量大都较低($< 100 \times 10^{-6}$), 在球粒陨石标准化配分图上出现一组明显富集中稀土的样品。此组样品与盆地中啦井温泉区的泉华^[2]、加拿大不伦瑞克块状硫化物喷流型矿床中的矿石^[20]所具有的稀土配分特征类似, 反映了盆地中铜矿床是高地热环境下喷流作用的产物。

2 同位素组成

2.1 硫同位素组成

对盆地砂页岩中铜矿床 96 件硫化物和 5 件重晶石中的硫同位素的分析结果(部分数据引自文献[3, 4]以及颜文^[1]、季红兵^[1]、和肖荣阁^[1]的资料)表明, $\delta^{34}\text{S}$ 值变化范围(-36.8‰ ~ +16.8‰)很宽(图1), 极差达 53.6‰。其中各矿物的 $\delta^{34}\text{S}$ 值范围分别是: 黄铁矿(Py) -12.4‰ ~ -11.0‰, 平均+0.4‰(样品数 $N=6$); 黄铜矿(Cp) -20.5‰ ~ +1.3‰, 平

颜文, 1993. 一种新类型铜矿床的地球化学研究, 中国科学院地球化学研究所(硕士论文)

[1] 季红兵, 1993. 滇西金满铜矿床地质、地球化学特征及成矿机理, 中国科学院地球化学研究所(硕士论文)

[1] 肖荣阁, 1989. 含矿热卤水储备与突发成矿作用, 中国科学院地球化学研究所(博士后科研论文)

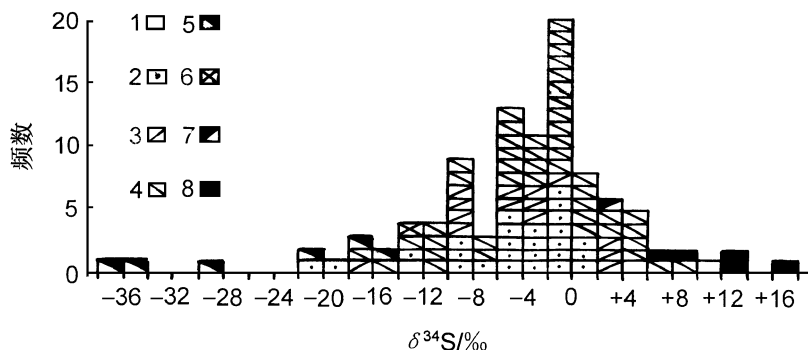


图 1 兰坪—思茅盆地铜矿床 (点) 硫同位素组成分布图

1—黄铁矿; 2—黄铜矿; 3—斑铜矿; 4—黝铜矿; 5—辉铜矿; 6—方铅矿; 7—辉锑矿; 8—重晶石

Fig. 1. Histogram showing sulfur isotopic composition of copper deposits (spots)

in Lanping-Simao basin.

1—Pyrite; 2—Chalcopyrite; 3—Bornite; 4—Tetrahedrite; 5—Chalcocite; 6—Galena; 7—Stibnite; 8—Barite

均- 4.1‰ ($N = 24$); 黝铜矿 (Fh) - 16.9‰ ~ + 9.3‰, 平均- 2.3‰ ($N = 45$); 斑铜矿 (Bn) - 9.8‰ ~ + 2.1‰, 平均- 4.5‰ ($N = 12$); 辉铜矿 (Cc) - 36.8‰ ~ - 6.2‰, 平均- 21.6‰ ($N = 8$); 辉锑矿 (Sti) + 3.0‰ ($N = 1$); 方铅矿 (Gn) - 13.2‰ ($N = 1$); 重晶石 (Bar) + 7.7‰ ~ + 16.8‰, 平均+ 11.8‰ ($N = 5$)。上述矿物的 $\delta^{34}\text{S}$ 值尽管变化很大, 但具塔式分布特征, 其丰值范围为- 10‰ ~ + 6‰, 主丰值为- 1‰, 比封闭体系环境中的硫轻得多。硫同位素组成变化较大, 且多相对富 ^{32}S , 似乎具有生物成因的硫同位素组成。同时硫同位素组成呈塔式分布, 且主丰值接近零, 又似乎说明硫来自深部。由此所得到的结论似乎相互矛盾。但深入分析这一“矛盾”现象时便会发现, 这种硫同位素组成特点, 正是成矿流体化学性质的改变以及硫的多来源特点所致。

我们知道, 导致硫同位素组成呈大范围分布的原因有多种: ① 由细菌或/和还原所致; ② 与成矿流体的温度、氧逸度和 pH 值的改变、形成环境的开放程度以及矿物的形成时间有关; ③ 硫具有多来源的性质。从矿床中每种硫化物的硫同位素组成的均值来看, 具有 $\delta^{34}\text{S}_{\text{Py}} > \delta^{34}\text{S}_{\text{Cp}} > \delta^{34}\text{S}_{\text{Bn}} > \delta^{34}\text{S}_{\text{Cc}}$ 以及矿床中普遍存在黄铜矿与斑铜矿、黝铜矿及少量黄铁矿共生在一起的现象, 说明硫同位素组成的均值符合硫同位素平衡分馏。同时, 矿床中也存在黄铜矿交代黄铁矿、斑铜矿交代黄铜矿等现象, 即它们的生成顺序大致为: Py-Cp-Bn (Fh) -Cc, 故矿床中硫化物 $\delta^{34}\text{S}$ 值的变化可能与矿物形成的时间有关。根据 H Ohmoto^[21]模式, 在具有一定 ΣS 同位素组成的热液中, 形成含硫矿物组合及其 $\delta^{34}\text{S}$ 值, 随 t 、pH、 f_{O_2} 等条件的变化而发生相应的变化, 特别是当 $\lg f_{\text{O}_2}$ 较高时 (大于- 42), $\delta^{34}\text{S}$ 对 f_{O_2} 和 pH 值的变化十分敏感, 较小的 f_{O_2} 和 pH 改变将导致硫化物 $\delta^{34}\text{S}$ 值变化很大^[5]。随着热液作用的进行, 若早期形成的矿物 (如黄铁矿) 富集 $\delta^{34}\text{S}$ 值, 则后期残余热液相中相对富集 ^{32}S , 这样在其中所形成矿物 (如辉铜矿) 的 $\delta^{34}\text{S}$ 值也相应降低。

至于硫同位素组成呈塔式分布特征, 且主丰值接近零值, 说明成硫环境可能是一种半封闭环境^[6], 或硫来自盆地内中基性火山岩, 或有深源火山硫的补充。此外, 在金满铜矿床中存

在大量生物结构, 故矿床中硫同位素组成变化大, 也可能与生物作用有关。

总之, 矿床中 $\delta^{34}\text{S}$ 值变化大, 且具塔式分布特征, 表明其不仅与成矿物理化学条件有关, 而且具有多来源的性质。

2.2 铅同位素组成

在所研究的铜矿床中很难见到方铅矿以及其它富铅矿物, 故作者以及其他研究者仅对矿石中黄铁矿、黄铜矿、斑铜矿、黝铜矿、石英等微量铅进行铅同位素组成测定。为便于对比, 同时还对部分矿床(点)围岩铅同位素进行了测定。测定结果表明, 矿床中铅同位素组成变化范围不大。热液金属硫化物的 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 为 18.120~18.962; $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 为 15.556~15.793; $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 为 38.552~39.298。它们的变化率分别为 4.65%、1.52%、1.94%。热液石英的 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 为 18.750~18.800; $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 为 15.699~15.724; $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 为 39.015~39.082。它们的变化率分别为 0.27%、0.16%、0.17%。金满矿区岩石的 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 为 18.524~18.725, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 为 15.589~15.599; $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 为 38.578~38.911。它们的变化率分别为 1.09%、0.06%、0.86%。无论是热液矿物或是岩石, 相对而言, ^{207}Pb 、 ^{208}Pb 变化较小, 而 ^{206}Pb 变化稍大, 说明所测样品中蜕变成 ^{207}Pb 的 ^{235}U 相对于 ^{238}U 较小以及 Th 含量较均匀。在 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ - $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 的坐标图上, 57 件样品绝大多数位于正常铅演化曲线的右侧, 说明所研究样品的铅同位素体系不是始终在一个 U-Th-Pb 系统中演化的, 即从地球形成到矿石形成未能保持封闭体系, 具有正常铅和异常铅混合的特征^[22]。57 件样品的 H-H 法模式年龄多出现负值, 表明此模式不适合这些数据。同时说明这些样品有不同程度的放射成因铅混入^[7, 8]。

在 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ - $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 坐标图上(图 2), 57 件样品的线性关系尽管不很理想, 但还是具有两条明显的线性趋势线。其中第一条为热液矿物组成的线性趋势线(I), 其直线斜率为 0.2741, 截距为 10.5234, 相关系数 $r=0.6325$ 。第二条为赋矿砂页岩和部分火山岩组成的线性趋势线(II), 其直线斜率为 0.0590, 截距为 14.4955, 相关系数 $r=0.7806$ 。沉积岩铅同位素组成的投点落于两条线性趋势线交汇处附近。由此说明, 铜矿床中铅的来源有 3 个端员: 一是赋矿沉积岩石(硅质岩、砂岩和板岩); 二是赋矿火山岩(安山岩、玄武岩); 三是可能为深部及基底岩石。很明显, 砂页岩铜矿床热液矿物中的铅可能主要来自赋矿的沉积岩与基底岩石的混合; 而以火山岩为赋矿岩石的科登洞铜矿点, 其热液矿物中的铅则主要来自沉积岩与火山岩的混合。

2.3 碳同位素组成

盆地内各铜矿床中碳质、干沥青、方解石、铁白云石以及石英包裹体中 CO_2 、 CH_4 的碳同位素组成值列于表 1 中。从中可知, 14 件铁白云石、方解石的碳同位素组成 ($\delta^{13}\text{C}=-7.4\text{‰} \sim +0.8\text{‰}$, 平均 -3.6‰) 与 10 件石英包裹体中 CO_2 的碳同位素组成 ($\delta^{13}\text{C}=-10.8\text{‰} \sim -3.1\text{‰}$, 平均 -5.7‰) 十分接近, 而 3 件碳质物、干沥青的碳同位素组成成为 $-23.7\text{‰} \sim -22.4\text{‰}$, 平均 -23.3‰ , 与 6 件石英包裹体中 CH_4 的碳同位素组成值 ($\delta^{13}\text{C}=-32.1\text{‰} \sim -22.2\text{‰}$, 平均 -27.0‰) 接近。因在矿床中未见石墨与碳酸盐矿物共生, 且包裹体中 CO_2 含量远高于 CO 和 CH_4 含量, 即热液系统中 CO_2 为主要含碳组分, 故可假定 $\delta^{13}\text{C}_{\text{流体}}=\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ ^[11]。因此流体中 $\delta^{13}\text{C}_{\text{流体}}=-5.7\text{‰}$ 左右。另外, 矿床中 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化范围不大 ($-10.8\text{‰} \sim +0.8\text{‰}$), 且绝大部分集中于 $-8\text{‰} \sim -3\text{‰}$ 之间。此特点说明, 盆地内砂页岩中各铜矿床成矿流体中碳

的来源基本一致。

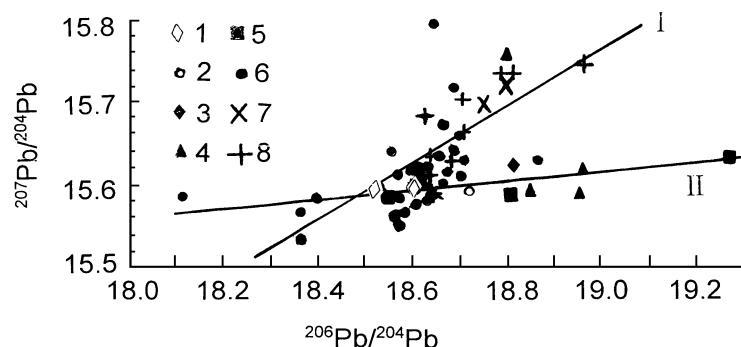


图2 兰坪—思茅盆地中铜矿床(点)矿床 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ - $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 图解
1—硅质岩; 2—板岩; 3—砂岩; 4—科登洞硫化物; 5—科登洞安山岩、玄武岩;
6—金满硫化物; 7—金满石英; 8—盆地内其它矿床中硫化物

Fig. 2. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ versus $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ diagram of copper deposits (spots) in Lanping-Simao basin.

1—Silicified rock; 2—Slate; 3—Sandstone; 4—Sulfides from Kedengjian ore spot; 5—Andesite and basalt from the Kedengjian ore spot; 6—Sulfides from the Jinman copper deposit; 7—Quartz from the Jinman copper deposit; 8—Sulfides from other copper deposits in the basin.

矿床流体包裹体中 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 的值为 $-10.8\text{‰} \sim +3.1\text{‰}$, 与国内外许多研究者对各种成因 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 的变化范围相比较, 得知盆地内铜矿床中 CO_2 可能主要有两种成因: 一是碳酸盐热解成因; 二是内生无机成因。

铜矿床流体包裹体中 CH_4 的 $\delta^{13}\text{C}$ 的值为 $-32.1\text{‰} \sim -22.2\text{‰}$, 该变化范围与滇西腾冲-果河断裂带温泉中内生无机成因 CH_4 的 $\delta^{13}\text{C}$ 的值(-20‰ 左右^[9])相近, 也与美国黄石公园地热区 CH_4 ($-28.4\text{‰} \sim -10.4\text{‰}$ ^[10]), 前苏联堪察加热水中 CH_4 ($-32.6\text{‰} \sim -21.4\text{‰}$ ^[10]), 新西兰恩嘎瓦等4个地热区 CH_4 ($-29.5\text{‰} \sim -24.4\text{‰}$ ^[23])以及Faur指出 CH_4 的 $\delta^{13}\text{C}$ 的变化范围 $-30\text{‰} \sim -20\text{‰}$ ^[22]相近, 而不同于岩浆岩的封闭空隙和洞穴中 CH_4 ($-14.6\text{‰} \sim -3.2\text{‰}$ ^[9])、岩浆岩游离气中 CH_4 ($-19.3\text{‰} \sim -11.8\text{‰}$ ^[24]), 更不同于目前国外报道的天然气生物成因与实验室发酵生物成因 CH_4 的值($-111.0\text{‰} \sim -40.0\text{‰}$ ^[11, 24])。说明盆地中 CH_4 可能主要属于内生无机成因。但在 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ 与 $\delta\text{D}_{\text{CH}_4}$ 的关系图上, 4件样品均落于热成因甲烷区(肖荣阁, 1989), 且 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ 值与矿石中碳质物、干沥青的 $\delta^{13}\text{C}$ 组成($-23.7\text{‰} \sim -22.4\text{‰}$)相近, 又说明成矿流体中 CH_4 部分可能来自有机物质的热分解作用。

考虑到共生矿物的 CO_2 - CH_4 之间的碳同位素分馏, 在成矿温度为 $100 \sim 280\text{℃}$ 范围同位素分馏 $1000\ln\alpha_{\text{CO}_2-\text{CH}_4} = 48.9\text{‰} \sim 26.3\text{‰}$ ^[25], 而实际检测到的同位素 $\delta^{13}\text{C}$ 分馏 $\Delta_{\text{CO}_2-\text{CH}_4} = +18.9\text{‰} \sim +24.8\text{‰}$, 小于同位素平衡分馏理论值。这一差异说明, CO_2 、 CH_4 在 $100 \sim 280\text{℃}$ 成矿热液系统中不是处于平衡状态, 这与温度小于 250℃ 的大部分地质条件下, CO_2 、 CH_4 难

表 1 兰坪—思茅盆地铜矿床中热液矿物和成矿流体的碳、氧同位素组成

Table 1. Carbon and oxygen isotopic composition of hydrothermal minerals and ore-forming fluids in copper deposits of Lanping-Simao basin

序号	样号	采样地点	名称	$\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}/\text{‰}$ (PDB)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}/\text{‰}$ (PDB)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_2}/\text{‰}$ (SMOW)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}/\text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}/\text{‰}$
1	Hy-1	鸿尤	石英流 体包裹体	- 4.9	- 25.4	17.6		
2	Hy-2	鸿尤		- 3.1		19.2		
3	J130-2	金满		- 3.6	- 26.1	22.4		
4	J130-1	金满		- 6.0		31.0		
5	Jz3-16	金满		- 3.2	- 26.3	18.0		
6	L5-3	连城		- 8.1		7.8		
7	L2-5	连城		- 3.4	- 22.2	19.3		
8	v-11	连城		- 7.3	- 32.1	11.5		
9	Nq-4	恩棋		- 10.8	- 26.2	22.9		
10	Dw-15	甸尾		- 3.7		17.9		
11	Jd-1-1	金满	铁白云石				- 4.9	- 15.1
12	Jd-1-2	金满	方解石				- 4.9	- 15.1
13	d-12	大华	铁白云石				- 5.3	- 25.9
14	b-2	白龙厂	方解石				0.8	- 23.6
15	b-7	白龙厂	方解石				- 0.9	- 11.6
16	Ya-1-1	瑶家山	方解石				- 3.1	- 12.0
17	Zk1505-4-1	金满	方解石				- 4.8	- 16.0
18	Zk1505-4-2	金满	方解石				- 4.8	- 16.0
19	d-12	大华	方解石				- 5.1	- 22.2
20	d-2	大华	方解石				- 5.2	- 24.7
21	By-7-1	白秧坪	方解石				- 1.7	- 29.9
22	By-7-2	白秧坪	方解石				- 1.7	- 30.0
23	w-1	吴底山	方解石				- 1.9	- 28.5
24	y-12	金满	方解石				- 7.4	- 13.8
25	s-5	金满	碳质				- 22.4	
26	s-7-1	金满	干沥青				- 23.7	
27	s-7-2	金满	干沥青				- 23.7	

注: 1~ 10 据肖荣阁, 1989; 11~ 16 据颜文, 1993; 17~ 20 据文献[3, 4]; 21~ 27 为本文资料, 宜昌地质矿产研究所同位素室分析

于达到平衡特征^[26]一致。但在更高温度 (320~ 400℃) 条件下, 盆地内成矿流体中 CO_2 、 CH_4 碳同位素组成则处于平衡状态 (刘家军, 1998)。因此, 该特点不能排除成矿流体中的 CH_4 来源于 CO_2 或/和 CO 与 H_2 的反应 (沉积岩中碳酸盐脱气及含盐卤水与泥质岩的水岩相互作用) 生成 CH_4 的可能性。

由此可见, 盆地中各铜矿床的碳也具有多来源的特点。此特征在 $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta^{13}\text{C}$ 关系图上表现更为明显。

在 $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta^{13}\text{C}$ 图解 (图 3) 中, 给出了地壳流体中 CO_2 的三大主要来源 (有机源、海相碳酸盐岩和岩浆-地幔源) 的碳、氧同素值范围, 而且还用箭头标出了从这三个物源经五种主要过程产生 CO_2 时, 其同位素组成的变化趋势^[12, 13]。例如, 从岩浆源经结晶分异生成的 CO_2 , 其 $\delta^{18}\text{O}$ 值和 $\delta^{13}\text{C}$ 值都将高于其源区, 而且结晶程度越高, 这一差异就越大。样品数据在图中的

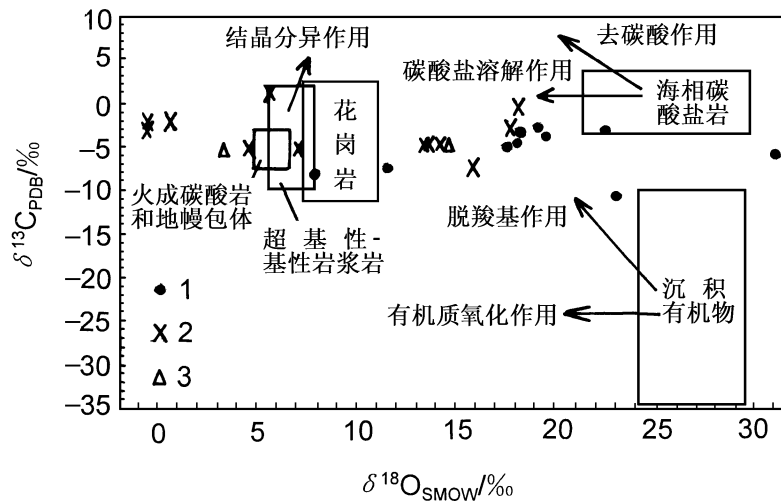


图 3 矿石中方解石、铁白云石以及石英流体包裹体的 $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta^{13}\text{C}$ 图解
(底图据文献[12, 13])

1—石英包裹体中 CO_2 ; 2—方解石; 3—铁白云石

Fig. 3. $\delta^{18}\text{O}$ versus $\delta^{13}\text{C}$ diagram of calcite, ankerite and fluid inclusions in quartz from the copper deposits.

1— CO_2 of fluid inclusions in quartz; 2—Calcite; 3—Anderite.

投点清楚地表明, 盆地内各铜矿床 (点) 中的 CO_2 主要是由海相沉积碳酸盐岩经溶解作用产生的, 并有岩浆-地幔 CO_2 和由沉积有机物经脱羧基作用生成 CO_2 的混入。尽管这一结论未考虑到碳酸盐矿物沉淀时的各种同位素分馏过程, 但总体趋势却极为清楚。

2.4 硅同位素组成

兰坪盆地内铜矿床中 3 件成矿期石英脉的 $\delta^{30}\text{Si}$ 值 (表 2) 为 $-0.3\text{‰} \sim +0.1\text{‰}$, 与赋矿硅质岩的硅同位素组成相近, 而与赋矿砂岩及盆地内玄武岩的硅同位素组成不同。说明成矿石英与喷流成因的硅质岩形成可能具有某种内在的联系。我们知道, $\delta^{30}\text{Si}$ 值的变化主要受硅同位素动力学分馏的控制。因为, 首先沉淀的硅, 其 $\delta^{30}\text{Si}$ 值最低, 随着沉淀所占份额的增加, 沉淀硅的 $\delta^{30}\text{Si}$ 不断升高, 最后沉淀硅的 $\delta^{30}\text{Si}$ 值为一大的正值^[14]。Clayton(1986)^[27]的研究表明, 热水从围岩中淋滤 SiO_2 时, 一般不会发生硅同位素的分馏, 但当热水中沉淀出 SiO_2 时, 则在沉淀和残留在热水中的 SiO_2 之间会发生程度不等的 $\delta^{30}\text{Si}$ 分馏。如热水温度较高, SiO_2 快速并较完全沉淀时, 此种分馏就不明显, 反之, 当温度较低, SiO_2 缓慢并小比例沉淀时, 则 SiO_2 出现低的 $\delta^{30}\text{Si}$ 值。鉴于盆地中铜矿床的形成温度变化较大 ($351 \sim 110^\circ\text{C}$), 故盆地中成矿硅质既可能由砂岩提供, 又

表 2 铜矿床中岩石、石英脉的 $\delta^{30}\text{Si}$ 值 (‰)

Table 2 $\delta^{30}\text{Si}$ values of rocks and quartz veins from copper deposits

样号	采样地点	样品名称	$\delta^{30}\text{Si}$ -NBS-28
jm-16	金满	硅质岩	-0.3
97jm2	金满	硅质岩	-0.2
97jm1	金满	石英	-0.3
s-12	金满	石英	+0.1
97jm2	金满	石英	+0.0
k-18	科登涧	砂岩	+0.3
K20	科登涧	玄武岩	+0.2

注: 中国地质科学院矿床地质研究所同位素室分析

可能与玄武岩有联系, 同时还可能来自深部。

2.5 氢、氧同位素组成及性质

对与矿化关系密切的石英、方解石、重晶石进行的氢、氧同位素测定结果(表3)表明, 矿石中石英 $\delta^{18}\text{O}$ 值为 $+15.8\text{‰} \sim +19.6\text{‰}$, 平均 $+17.4\text{‰}$; 包裹体水 δD 值为 $-136\text{‰} \sim -30\text{‰}$, 平均 -84‰ , 变化较大。方解石 $\delta^{18}\text{O}$ 值为 $-0.9\text{‰} \sim +7.9\text{‰}$, 平均 $+2.5\text{‰}$; 包裹体水 δD 值为 $-103\text{‰} \sim -63\text{‰}$, 平均 -87‰ 。重晶石 $\delta^{18}\text{O}$ 值为 $+5.7\text{‰} \sim +8.4\text{‰}$, 平均 $+6.9\text{‰}$; 包裹体水 δD 值为 $-97\text{‰} \sim -74\text{‰}$, 平均 -89‰ 。石英、方解石和重晶石的形成温度分别为 $170 \sim 352^\circ\text{C}$ 、 $110 \sim 235^\circ\text{C}$ 和 $141 \sim 230^\circ\text{C}$, 通过计算得到与石英、方解石和重晶石相平衡的成矿流体 $\delta^{18}\text{O}$ 值分别为 $+1.3\text{‰} \sim +8.4\text{‰}$ (平均 $+5.0\text{‰}$)、 $-10.4\text{‰} \sim -0.8\text{‰}$ (平均 -6.4‰) 和 $-5.7\text{‰} \sim +2.9\text{‰}$ (平均 -2.5‰)。显然, 从石英、重晶石到方解石, 它们的 $\delta^{18}\text{O}$ 值逐渐降低, 相应地包裹体水的 $\delta^{18}\text{O}$ 值也逐渐降低, 而 δD 值变化较大(见表3)。

为了探讨成矿流体的性质, 将表3中的数据投影在各种类型水的氢、氧同位素组成图解上得知, 除3件石英样品外, 其它样品的投点均落入岩浆水、变质水之外, 表明成矿流体水主要为大气降水补给的地下水。部分样品偏离雨水线较近, 而另一部分样品则偏离较远。这种所谓的“ $\delta^{18}\text{O}$ 漂移”现象, 反映了大气降水与岩石中的氧同位素发生不同程度交换的结果。

另外, 成矿流体氢同位素组成变化较大, 从 -30‰ 至 -136‰ 。是什么原因导致了成矿流体中 δD 值的如此大的变化范围? 成矿流体除了大气降水来源外, 是否还有其它水的参与呢? 为此作者根据盆地内铜矿床产出的实际情况进行了探讨。

由于本区赋矿岩石主要为碎屑岩, 故设定未蚀变岩石的初始同位素组成为 $\delta^{18}\text{O}_{\text{岩石}} = +16.0\text{‰}$, $\delta\text{D}_{\text{岩石}} = -60\text{‰}$ ^[10]。因成矿流体 δD 值最低达 -136‰ , 并考虑到滇西温泉水的 δD 值为 $-113\text{‰} \sim -81\text{‰}$ ^[15], 且成矿时间较晚, 故取大气降水的 $\delta\text{D}_{\text{水}}$ 值为 -120‰ , 相应的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{水}}$

表3 铜矿床氢氧同位素(‰)组成

Table 3. Hydrogen and oxygen isotopic composition of copper deposits

序号	样号	采样地点	矿物	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{水}}$	δD
1	Hy-1	鸿尤	石英	15.8	3.3	-104
2	Hy-2	鸿尤	石英			-96
3	J3-2	金满	石英	19.6	8.4	-63
4	J3-1	金满	石英			-71
5	J3-16	金满	石英	16.9	3.4	-82
6	L5-3	连城	石英			-136
7	L2-5	连城	石英	18.1	5.5	-87
8	v-11	连城	石英	17.4	6.6	-109
9	Nq-4	恩棋	石英	16.9	3.7	-57
10	Dw-15	甸尾	石英			-53
11	Jm-1	金满	石英	17.5	5.4	-51
12	Jm1	金满	石英	16.9	7.3	-101
13	Jm2	金满	石英	17.5	5.2	-88
14	Jm3	金满	石英	16.8	4.4	-102
15	Lc-3	连城	石英	17.9	7.0	-95
16	Ym-1	金满	石英	17.3	4.0	-95
17	Tc-5	金满	石英	16.9	3.6	-74
18	Lk-5	弥罗岭	石英	16.9	3.6	-99
19	1505-2	金满	石英	17.0	4.3	-95
20	d-12	大华	方解石	5.3	-1.9	-96
21	d-2	大华	方解石	7.9	-0.8	-103
22	Sc-4	水泄	石英	18.4	4.5	-84
23	Sc25	水泄	石英	14.9	1.3	-79
24	s-1	水泄	重晶石	8.4	2.9	-74
25	d-16	德安	重晶石	6.6	-4.7	-97
26	d-17	德安	重晶石	5.7	-5.7	-97
27	y-12	金满	石英	15.9	4.2	-30
28	By-7	白秧坪	方解石	-0.8	-10.3	-86
29	By-7	白秧坪	方解石	-0.9	-10.4	-87
30	w-1	吴底山	方解石	0.7	-8.9	-63
31	Jm-1	金满	石英	15.5	4.1	-107

注: 1~10 据肖荣阁(1989), 11~15 据季红兵(1993); 16~26 据文献[3, 4]; 27~31 为本文资料, 宜昌地质矿产研究所分析

值为 -16.2‰ 。假设原始岩浆水的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{水}}$ 值为 $+7.5\text{‰}$, $\delta\text{D}_{\text{水}} = -70\text{‰}$ 。在不同温度和 W/R 比值下, 大气降水、岩浆水与矿床围岩发生交换后, 成矿流体氢、氧同位素组成的理想演化曲线见图4。从中可以看出, 成矿期流体水的 $\delta\text{D}_{\text{水}}$ 、 $\delta^{18}\text{O}_{\text{水}}$ 值大部分落于 150°C 与 250°C 之间的

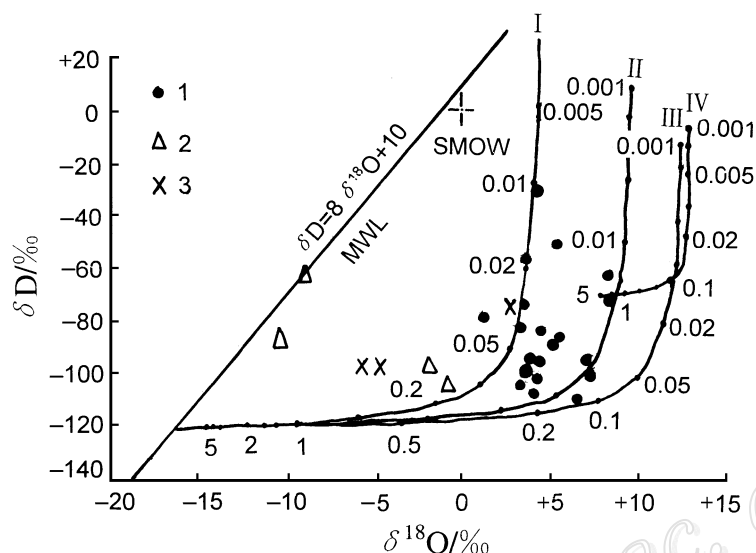


图4 成矿阶段水-岩氢氧同位素交换演化曲线

(假设条件: 围岩初始 $\delta^{18}\text{O}_{\text{岩石}} = +16.0\text{‰}$, $\delta\text{D}_{\text{岩石}} = -60\text{‰}$; 大气降水 $\delta\text{D}_{\text{水}} = -120\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{水}} = -16.2\text{‰}$; 岩浆水 $\delta^{18}\text{O}_{\text{水}} = +7.5\text{‰}$, $\delta\text{D}_{\text{水}} = -70\text{‰}$ 。图中I、II、III分别为大气降水在 150°C 、 250°C 、 350°C 时与围岩发生交换时同位素理想演化曲线; IV为岩浆水在 350°C 时与围岩发生交换时同位素理想演化曲线)

1—石英; 2—方解石; 3—重晶石

Fig. 4. Water-rock hydrogen and oxygen isotopic exchange evolutionary curves at the ore-forming stage.

Assuming: $\delta^{18}\text{O} = +16.0\text{‰}$ and $\delta\text{D} = -120\text{‰}$ for wall rock; $\delta\text{D} = -120\text{‰}$ and $\delta^{18}\text{O} = -16.2\text{‰}$ (calculated values) (MMW) for meteoric water; $\delta^{18}\text{O} = +7.5\text{‰}$ and $\delta\text{D} = -70\text{‰}$ (MW) for magmatic water. Evolution lines I, II and III stand for the results from the meteoric water (MMW) interacted with wall rock at 150°C , 250°C and 350°C respectively, line IV from the magmatic water (MW) interacted with wall rock at 350°C .

1—Quartz; 2—Calcite; 3—Barite.

大气降水与围岩发生交换后的演化曲线附近, 在较小的有效 W/R 比值($0.01 \sim 0.1$)条件下, 大气降水氧同位素组成发生显著“漂移”, 而落于岩浆水区域内的两个石英样品则在 350°C 时岩浆水同围岩交换后的演化曲线附近, 但同时也在 250°C 时大气降水与围岩交换后的演化曲线附近。方解石的投点大都落于 W/R 比值较大($0.1 \sim 0.2$)的演化曲线附近。由于石英形成相对较早, 而方解石形成相对较晚, 说明成矿早期 W/R 比值较小, 岩石与成矿流体之间的同位素交换较强烈, 而成矿晚期 W/R 比值相对较大, 岩石与成矿流体之间的同位素交换较弱。这样导致了成矿早期形成的石英明显偏离大气降水线。此外, 3个方解石样品的投点偏离大气降水与围岩发生交换的演化曲线, 说明成矿流体与围岩之间的氧同位素交换又未完全达到平衡。显然, 成矿流体氢、氧同位素数据点漂移, 除与岩石中氢氧同位素组成、交换温度以及

停留时间有关外, 主要受交换过程中的水-岩比值 (W/R) 的控制^[28]。故在成矿早期, 因 W/R 比值较小, 交换水具较稳定的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{水}}$ 值, 可变的 $\delta\text{D}_{\text{水}}$ 值。在 $\delta\text{D}_{\text{水}}-\delta^{18}\text{O}_{\text{水}}$ 图中, 数据点呈垂向分布特征。在成矿晚期, 因 W/R 比值增大, 使交换水具有较稳定 $\delta\text{D}_{\text{水}}$ 值, 可变的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{水}}$ 值, 因而在 $\delta\text{D}_{\text{水}}-\delta^{18}\text{O}_{\text{水}}$ 图上, 数据点呈横向分布特征。

3 成因意义

根据各种同位素组成特征值, 使我们有可能对盆地内砂页岩中铜矿床的形成作出分析。 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 值表明成矿溶液主要来自大气降水, 矿化和蚀变作用是在水/岩比值较低的体系中进行的; $\delta^{30}\text{Si}$ 值主要来自深部; 铅来自赋矿的沉积岩与基底岩石的混合; $\delta^{34}\text{S}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 则具有多来源的特征。

目前对盆地中这种铜矿床成因的倾向性看法是, 在同生沉积初步富集的基础上经后期改造再富集成矿, 强调后生改造占主导地位, 并将其归之为砂页岩型或红层铜矿床。但通过对盆地内砂页岩中近 10 个典型铜矿床的地质特征和同位素组成特征研究后作者认为, 它们明显不同于国内外典型砂页岩型铜矿床, 而是一种与陆相喷流作用有关的新类型铜矿床 (刘家军, 1998)。其中盆地中的脉状铜矿床, 是陆相喷流矿床中一种重要而又较特殊的类型——地表浅部脉状-网脉状充填交代型, 它是上涌的含 Cu 热液因为上部压力过小而导致矿质过早地在通道 (喷流口区) 以角砾状、块状、脉状或网脉状形式沉淀下来的产物; 而盆地中的层状铜矿床则是陆相喷流矿床中的另一种类型——盆地沉积型, 它是上涌的含 Cu 热液在开放的盆地水体中以条带状、层纹状、结核状等形式沉淀下来的产物。

参 考 文 献

- 1 颜文, 李朝阳. 一种新类型铜矿床的地球化学特征及其热水沉积成因 [J]. 地球化学, 1997, 26 (1): 55~63.
- 2 肖荣阁, 李朝阳. 云南兰坪啦井温泉喷流沉积矿化体的发现及其地质意义 [J]. 地质论评, 1993, 39 (1): 73~78.
- 3 李峰, 甫为民, 冉崇英. 兰坪金满铜矿床成矿物质来源研究 [J]. 昆明理工学院学报, 1992, 17 (4): 8~15.
- 4 阙梅英, 程敦模, 张立生等. 兰坪-思茅盆地铜矿床 [M]. 北京: 地质出版社, 1998. 109.
- 5 张生, 李统锦, 王联魁. 广东长坑金银矿床成矿地球化学 [J]. 地球化学, 1997, 26 (4): 78~85.
- 6 陈好寿. 矿床同位素地球化学 [M]. 杭州: 浙江大学出版社, 1994. 49~55.
- 7 刘家军, 郑明华, 刘建明等. 西秦岭寒武系硅岩建造中金矿床成矿物质来源研究 [J]. 矿床地质, 1997, 16 (4): 330~339.
- 8 刘家军, 刘建明, 周德安等. 西秦岭隆扎地区金、铀矿床成矿年代学研究 [J]. 地质科学, 1998, 33 (3): 300~309.
- 9 戴金星. 云南省腾冲县硫磺塘天然气的碳同位素组成特征和成因 [J]. 科学通报, 1988, 33 (15): 1168~1170.
- 10 季红兵, 李朝阳. 滇西金满铜矿床成矿流体地球化学特征及来源 [J]. 矿物学报, 1998, 18 (1): 28~37.
- 11 戴金星, 陈英. 中国生物气中烷烃组分的碳同位素特征及其鉴别标志. 中国科学 (B 辑), 1993, 23 (3): 303~305.
- 12 刘建明, 刘家军. 滇黔桂金三角区微细浸染型金矿床的盆地流体成因模式 [J]. 矿物学报, 1997, 17 (4): 448~456.
- 13 刘建明, 刘家军, 顾雪祥. 沉积盆地中流体活动及其成矿作用 [J]. 岩石矿物学杂志, 1997, 16 (4): 341~352.
- 14 丁梯平, 蒋少涌, 万德芳等. 硅同位素地球化学 [M]. 北京: 地质出版社, 1994. 17~46.
- 15 上官志冠, 张仲禄. 滇西实验场区温泉的稳定同位素地球化学研究 [C]. 见: 现代地壳运动研究 (5). 北京: 地震出版社, 1991. 87~95.
- 16 Brown A C. World-class sediment-hosted stratiform copper deposits: characteristics, genetic concepts and metallogenesis [J]. Australian Journal of Earth Science, 1997, 44 (3): 317~328.

- 17 Hedenquist J W, Henley R W. Hydrothermal eruptions in Waiotapu geothermal system, New Zealand: their origin, associated breccias and relation to precious metal mineralization [J]. *Econ. Geol.*, 1985, 80: 1640~1648.
- 18 Krupp R E, Seward T M. Transport and deposition of metals in the Rotokawa geothermal system, New Zealand [J]. *Mineralium Deposita*, 1990, 25: 73~81.
- 19 White D E. Active geothermal system and hydrothermal ore deposit. *Econ. Geol.*, 1981, 75: 392~423.
- 20 Graff J L Jr. Rare elements as hydrothermal traces during the formation of massive sulfide deposits in volcanic rocks [J]. *Econ. Geol.*, 1977, 72: 527~548.
- 21 Ohmoto H. Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore deposits [J]. *Econ. Geol.*, 1972, 67: 551~578.
- 22 Faur G. Principles of isotope geology [M]. John Wiley & Sons (2nd. ed.), New York, 1986. 227~247.
- 23 Lyon G L, Hulston J R. Carbon and hydrogen isotopic compositions of New Zealand geothermal gases [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1984, 48 (6): 1161~1171.
- 24 Whiticar M J, Faber E, Schoell M. Biogenic methane formation in marine and freshwater environments CO₂ reduction vs. Acetate fermentation- isotope evidence [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1986, 50: 693~709.
- 25 Friedman I, O'Neil J R. Compilation of stable isotope fractionation factors of geochemical interest [C]. In: *Pata Geochem.*, 6th edn. *Geol. Surv. Prof. Pap.* 440kk, 1977.
- 26 Ohmoto H. Stable isotopes geochemistry of ore deposits. In: Valley J W (ed.). *Stable isotopes in high temperature geological processes*. 1986.
- 27 Clayton R N. High temperature isotope effects in the early solar system. In: Valley J W et al. ed. *Stable isotopes in high temperature geological processes* [J]. *Reviews in mineralogy*, 1986, 16: 129~139.
- 28 Campbell A et al. Hydrogen and oxygen isotope study of the Son Cristobal Mine, Peru: Implication of the role of Water to rock ratios for the genesis of wolframite deposits [J]. *Econ. Geol.*, 1984, 79: 1818~1832.
- 29 Габриэли И Ф. Особенности формирования крупных месторождений медистых песчаников и сланцев [J]. *Геология Рудных Месторождений*, 1997, 38 (4): 372~386.

ISOTOPIC GEOCHEMISTRY OF COPPER DEPOSITS IN SANDSTONE AND SHALE OF LANPING-SIMAO BASIN, WESTERN YUNNAN

Liu Jiajun, Li Chaoyang, Pan Jiayong, Hu Ruizhong, Liu Xianfan and Zhang Qian

(OLODG, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002)

Key words: sandstone and shale, copper deposit, isotopic composition, geochemistry, Lanping-Simao basin, western Yunnan

Abstract

The copper deposits occurring in Lanping-Simao basin of western Yunnan are a new type of copper deposits with many unique features. The copper deposits exist in Mesozoic and Cenozoic clastic formation composed of sandstone, siltite and argillite. The copper orebodies mostly occur in the host rocks not only in veinlike and network forms but also in bedded-quasibedded and lens-like forms. Ores have very simple mineral assemblages. Over 20

mineral species have been identified. Besides ordinary sulfides of such copper minerals as chalcopyrite, tetrahedrite, bornite and chalcocite, there are also other minerals like pyrite, galena, sphalerite, azurite, stibnite, quartz, calcite, ferroan dolomite and barite. Ore fabrics are characterized mainly by veinlike, network, brecciated forms and subordinately by bedded, laminated, disseminated forms. Wallrock alterations are mostly silication, calcitization and baritization.

$\delta^{34}\text{S}$ values in the copper deposits are $-35.6\text{‰} \sim +7.0\text{‰}$ in sulfides and $+7.7\text{‰} \sim +16.8\text{‰}$ in sulfates. $\delta^{13}\text{C}$ values are $-22.4\text{‰} \sim -23.7\text{‰}$ for organic carbon, $-7.4\text{‰} \sim +0.8\text{‰}$ for calcite and ferroan dolomite, $-10.8\text{‰} \sim -3.1\text{‰}$ for CO_2 of inclusion fluids in quartz and $-32.1\text{‰} \sim 22.2\text{‰}$ for CH_4 of inclusions in quartz. $\delta^{30}\text{Si}$ values are $-0.3\text{‰} \sim 0.0\text{‰}$ in quartz and $-0.3\text{‰} \sim +0.1\text{‰}$ in rocks. Lead isotopic ratios of hydrothermal minerals including sulfides and quartz are $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 18.120 \sim 18.962$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15.556 \sim 15.793$, and $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 38.552 \sim 39.298$, while those of rocks are $^{206}\text{Pb}/^{240}\text{Pb} = 18.524 \sim 19.268$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15.587 \sim 15.634$, and $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 38.431 \sim 38.914$. Hydrothermal fluids have $\delta^{18}\text{O}$ values of $-10.4\text{‰} \sim +8.4\text{‰}$, which were obtained on the basis of the isotope fractionation equation of quartz-water, barite-water and calcite-water and the δD values of $-137\text{‰} \sim -30\text{‰}$. The above-described isotopic studies show that the ore-forming solution was mainly derived from the paleometeoric water. The amount of the hydrothermal fluids in mineralizing and altering systems was relatively small. Lead in the ores came mainly from country rocks and underlying rocks and partly from deeper sources. Sulfur, silicon and carbon were derived from many sources such as the red clastic formation, volcanoclastic rocks and basic rocks.

The recent tendentious idea about the genesis of the deposits is that the deposits underwent two ore-forming periods, the sedimentary period and the hydrothermal mineralization period. The former was a stage of preliminary enrichment of ore materials and the formation of the source bed, whereas the latter was a stage of the formation of orebodies. Formed in the Mesozoic and Cenozoic clastic rock formation composed of sandstone, siltite and shale, the copper deposits are comparable with typical sandstone and/or shale-type copper deposits in other parts of the world. However, the authors have found through the systematic study of the deposits that there are obviously differences between the typical sandstone and/or shale type copper deposits and the studied type. Many features of the copper deposits are similar to those of hydrothermal mineralization areas. It is shown that the copper deposits of the study area have unique metallogenic mechanism.