

云南东川铜矿床沉积变质作用的地球化学

王可南

(冶金工业部第一冶金地质勘探公司)

本区铜矿床赋存于震旦系昆阳群中,严格地受地层控制。主要矿体均赋存于紫色层与白云岩之间的过渡层(泥、砂质白云岩)以及其上的底部含藻白云岩中。

铜的硫化物主要为斑铜矿及黄铜矿,次为辉铜矿、铜蓝及硫砷铜矿;脉石矿物主要为白云石、方解石和石英,次为黄铁矿、绿泥石和绢云母等。

铜矿物的伴生有益组分主要为银、金和锗。铜矿床附近常有前寒武纪辉长辉绿岩分布。在矿区西南部尚有华力西期辉长岩出露。本区铜矿床属沉积-变质成因。现将其地球化学特征分述如后。

一、沉积作用的地球化学

(一) 矿床中有益元素的平均含量

1. 铜的含量分布(见表 1): 本区为一铜的地球化学区。全区各岩层中铜的平均含量均高于铜在地壳中的克拉克值(0.01%); 每一沉积岩中铜的平均含量均高于地壳中各相应沉积岩的平均含量^[1]。其中尤以无矿过渡层含量最高,达 0.059%,为地壳克拉克值的 5~6 倍; 火成岩以华力西期辉长岩含铜量最高,达 0.03%。这种情况与二迭纪玄武岩中偶含囊状或鸡窝状自然铜的事实是吻合的。在前寒武纪火山岩中含铜量有所降低。

铜 含 量 分 布

表 1

岩石名称	黑色板岩	紫 色 层	无矿的过渡层	红色白云岩	石英岩	前震旦纪 火 山 岩	前震旦纪辉 长辉绿岩	华力西期 辉 长 岩
铜含量(%)	0.015	0.023*	0.059*	0.024*	0.013	0.014	0.02	0.03

有*号者为众数值,其余为算术平均值,据东川勘探队资料整理而成。

2. 锗的含量分布: 经光谱分析,一般紫色板岩和白云岩中,均未发现锗的存在; 经化学分析,过渡层中的泥、砂质白云岩和所夹的薄层板岩(一般有一定程度的铜矿化),锗的含量在 0.2ppm 至 3 ppm 之间; 锗只富集在过渡层上盘白云岩中的脉状黄铜矿和硫砷铜矿中,而在过渡层沿层分布的辉铜矿,斑铜矿或黄铜矿中,含锗量均甚低,甚至有的不含锗(见表 2); 当脉状黄铜矿或硫砷铜矿不发育时,即使过渡层的铜矿石含锗,在精矿中锗也不富集。可见并非所有铜矿物均含锗,锗仅存在于部分铜矿物中,另一部分则存在于围岩中; 作为同生沉积的锗,主要赋存于过渡层及其上下毗邻的岩层中,与泥、砂质同时沉

铜矿物中锗含量化学分析统计表

表 2

矿物种类及构造	辉铜矿 (沿层分布)	斑铜矿 (沿层分布)	黄铜矿 (沿层分布)	黄铜矿 (脉状)	硫砷铜矿 (脉状)	孔雀石
锗的含量(ppm)	0~11	0~12	0~12	12~322	42~365	0~15

据东川勘探队资料整理而成

积；在变质过程中，锗迁移富集于脉状铜矿物之中。

3. 银的含量分布：对铜矿石、铜精矿和铜矿物进行了化学分析，对其他岩石进行了光谱分析。根据分析资料，发现银与铜之间存在正相关关系， $Cu/Ag \approx 2000$ （图1）。由于银主要富集在铜矿物中，并随铜量增高而增高，故银量与本区硫化物分带顺序颇为一致。即在各硫化物带的含量由高到低的顺序为：辉铜矿带>斑铜矿带>黄铜矿带>黄铁矿带。

综上所述，本区沉积岩中的铜、锗、银均以过渡层的平均含量为最高。而过渡层对本区铜矿化又起着主导的控制作用，因而有理由认为它就是铜、锗、银等元素的有利沉积场所，是一个与紫色层同等重要或比紫色层更为重要的“矿源层”。

（二）常量元素与铜矿化的关系

现将紫色层，过渡层和白云岩的岩石化学分析结果列于表3，由表3看出：

岩石化学分析统计表（%） 表 3

岩层及岩性 化学组分	紫色层 (板岩夹白云岩)	过渡层 (泥砂质白云岩)	白云岩 (红色白云岩)
CaO	6.74	21.37	24.60
MgO	6.24	15.78	17.08
SiO ₂	46.76	22.22	17.43
Al ₂ O ₃	12.49	3.89	0.64
Fe ³⁺	4.73	0.55	0.63
Fe ²⁺	0.68	1.03	0.37
K ₂ O	4.66	2.51	0.36
Na ₂ O	0.015	0.02	0.03
TiO ₂	0.58	0.22	0.06
P ₂ O ₅	0.14	0.11	0.05
MnO	0.34	1.06	0.67
Cu	0.023	0.059	0.024
Fe ³⁺ /Fe ²⁺	7	0.53	1.70

据东川勘探队资料整理而成。

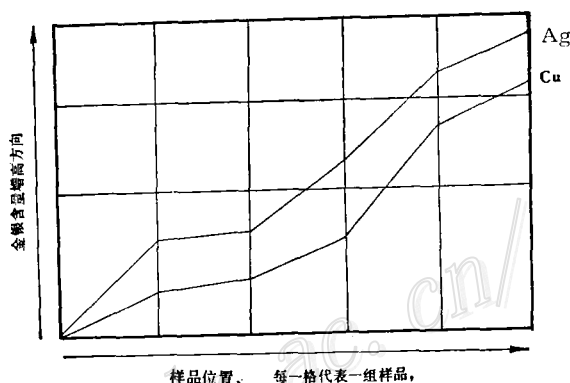


图1 甲矿段银铜曲线图

(Ag放大2000倍表示)

1. 随着由碎屑岩到碳酸岩的海侵式沉积，岩层中SiO₂和Al₂O₃的含量递减，CaO与MgO的含量递增。而铜的含量与SiO₂，Al₂O₃的含量存在着正相关关系，与CaO，MgO呈负相关关系。这说明泥、砂质沉积与铜矿化关系密切，而纯白云岩的化学沉积条件不利于铜的沉积。

2. Fe³⁺/Fe²⁺比值以过渡层为最低。表明过渡层的沉积处于相对的还原环境。这种关系只适用于沿层分布的斑铜矿带和黄铜矿带，而当辉铜矿含量增多时，这种关系就要改变。这就是由于辉铜矿常与赤铁矿共生，导致Fe³⁺含量增高而造成的。

3. TiO₂与P₂O₅随泥、砂质含量增高而增高。而在白云岩中含量大降，这是由于碎屑岩中存在着金红石、磁铁矿和磷灰石所致。

4. MnO在白云岩中含量较高,在过渡层中含量最高,不仅反映了白云岩沉积时 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 与 Mn^{2+} 之间易于发生等价替换作用,而且再一次反映了在沉积(成岩)阶段,含锰碳酸盐矿物沉淀时所应具备的缺氧、封闭、还原和碱性介质的地球化学条件。

总之,铜的沉积主要与过渡层形成时的地质、地球化学环境密切相关。

(三)微量元素对成因的指示意义

根据大量光谱分析资料,将铜矿石和火成岩中的微量元素含量列于表4,由表4可见:(1)Ni、V、Ti在基性岩中含量高,沉积岩中含量低是这些元素在岩浆作用和沉积作用中的正常地球化学行为^[1,2]。B在火成岩和沉积岩中含量相似,在沉积岩中的含量主要由电气石碎屑引起。基性岩中B的赋存状态待研究。(2)Bi、Sb、Be主要存在于铜矿石及铜的硫化物中,火成岩中Bi、Sb含量均低于分析灵敏度,偶见痕量的Be;Ag、Ge、Mo多存在于铜矿石中,在火成岩中很少出现。

矿石与火成岩微量元素统计表

表 4

含量 ppm 元素	地 区	甲矿矿石	乙矿矿石	丙矿矿石	前寒武纪火成岩 (1)	前寒武纪火成岩 (2)	二迭纪辉长岩
Ag		5	6	2	0	0	0
Ge		4	1	<1	0	0—痕	0—痕
Mo		0—10	0—10	3	0	0	0—13
Ga		3	1	2	4	5	5
Pb		16	5	4	<10	<15	36
Ni		7	5	5	46	66	57
V		7	3	5	148	212	291
Ti		735	520	750	>4500	>5000	12000
B		37	7	12	6	13	0—5
Be		0	痕	痕	0—痕	0—痕	0—痕
Bi		0	4	3	0	0	0
Sb		40	0	0	0	0	0

据东川勘探队资料整理而成

微量元素的地球化学性状是鉴别物质来源和矿床成因的一项标志。本区昆阳群铜矿床中与铜有关的元素在火成岩中或未发现,或仅见痕量,因而没有理由认为前寒武纪辉长辉绿岩是成矿母岩。根据上述资料,我们认为,铜矿石或铜矿物中的某些伴生元素具有明显的沉积成因。

二、变质作用的地球化学

本区铜矿床形成于围岩褶皱之前,矿质的富集基本上是沿沉积层进行的。矿体与围岩成同步褶皱。铜矿床在变质过程中所受的改造作用是多方面的。本文只研究脉状铜矿形成过程中有关各元素受变质而发生的迁移与再沉淀现象。

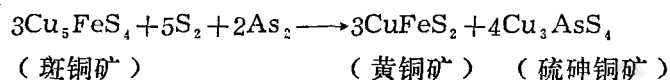
(一)铜的迁移与再沉淀

层状铜矿床在变质过程中发生了铜的迁移,突出表现为含铜石英脉、含铜方解石脉、

含铜白云石脉和含铜硫化物脉的形成。这些矿脉一般受张断裂的控制。其中以硫化物脉含铜最高,有时为层状铜矿平均品位的10倍以上。当这种情况出现时,其附近的层状铜矿就发生明显的贫化,甚至缺失或尖灭。这种铜量的互为补偿,是铜在变质过程中发生迁移、再沉淀的结果。以过渡层的顶面为基准、铜的迁移距离可以由几厘米直至二百米以上。

1.辉铜矿脉:辉铜矿具不等粒镶嵌结构,成粗大片状连晶,解理清楚,常交代斑铜矿;辉铜矿中常包有密集的片状赤铁矿。辉铜矿与赤铁矿的共生,主要与热液条件下介质的碱性和氧化程度增高有关。“介质碱性愈强,Fe²⁺就愈容易氧化为Fe³⁺,而Fe³⁺的氧化物将愈完全地从溶液中析出”^[3]。铁全部从铜铁硫化物中分离出来,贫铁的斑铜矿为无铁的辉铜矿所代替。此时全部铁氧化为赤铁矿,形成赤铁矿与辉铜矿的组合。至于黄铜矿脉和斑铜矿脉的出现,无疑也和含矿溶液或变质副热液的pH和Eh值的相应变化有关。

2.硫砷铜矿脉:硫砷铜矿(可能包括少量的砷黧铜矿)为他形粒状镶嵌结构,多沿裂隙充填成脉状或块状,有时与少量黄铜矿、斑铜矿共生,并交代黄铜矿。由于硫砷铜矿有As⁵⁺存在,其形成条件应为变质过程中较强的氧化环境。根据对Cu-As-S系中相平衡的研究^[8],它是在半开放系统中,砷、硫的有效分压(fAs₂, fS₂)增高的情况下生成的。其反应式为:



综上所述,在浅变质过程中,铜的迁移可以形成一些小铜矿体。其基本特点是:(1)铜的金属储量较层状铜矿要少,但有时品位高;(2)铜矿体均位于断裂构造发育的地段,呈囊状,平行或穿插层理的脉状;(3)铜矿体一般离开矿源层而到达上(下)盘的岩层中,有时位于构造角砾岩中。

(二) 锆的迁移与再沉淀

根据少量电子探针的分析资料,本区铜矿物中锆的存在状态有二:(1)锆在铜的硫化物中呈类质同象,这种状态所占比例最大;(2)在硫砷铜矿中呈少量显微锆矿物,可能为锆石,尚待进一步鉴定。根据甲矿段矿石分析资料,锆量与砷、锑的含量呈微弱正相关关系(图2)。

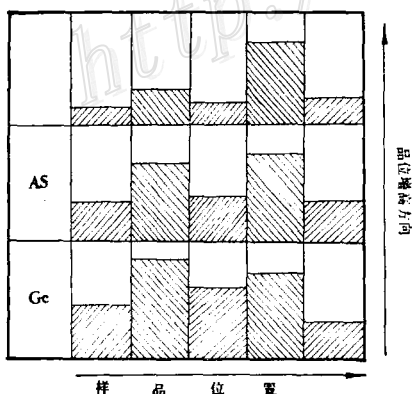


图2 甲矿段中锆、砷、锑含量对比图

锆在变质过程中的迁移性能是:(1)强还原条件下,锆呈二价,有明显的亲铁性,离子半径为0.72Å,与Fe²⁺离子半径0.74Å近似^[4],故Ge²⁺等价置换黄铜矿中的Fe²⁺而呈类质同象;(2)氧化条件下,Ge⁴⁺具亲铜性,在硫砷铜矿中以异价类质同象置换砷,其电价补偿^[5]: 2Ge⁴⁺→As³⁺+As⁵⁺,故硫砷铜矿可作为本区锆的指示矿物;(3)对照楚梅伯锆矿床的规律:“形成锆的最有利条件是围岩应为不吸收锆的石灰岩”^[6];本区白云岩也是促使变质副热液中锆富集的有利围岩。由此可见,本区白云岩中硫砷铜矿脉和部分黄铜矿脉中锆的富集,乃是变质作用的结果。

(三) 银和金的迁移与再沉淀

电子探针资料说明, 银在铜矿物中分布颇均匀, 未发现银的独立矿物, 推测银可能在铜矿物中呈类质同象。而在散点状的黄铜矿中却发现了显微金矿物。这说明银和金地球化学性质上的差异。故在铜的硫化物中 Ag/Au 各异: 斑铜矿 Ag/Au=2543; 黄铜矿 Ag/Au=2464; 硫砷铜矿 Ag/Au=500。

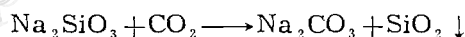
本区变质脉中, 银的含量因硫化物种类而异: 脉状斑铜矿和黄铜矿中银量均大于硫砷铜矿。但金却与银相反, 主要富集在硫砷铜矿中。根据少数分析资料, 硫砷铜矿中金的含量为斑铜矿中金含量的 2.5 倍。银、金在这些矿物中互相消长的原因, 可能与二元素的地球化学性质的差异有关, 即金较银亲铁、砷; 而银则较金亲铜; 当然两者与铜之间也常进行类质同象代替。

(四) 硅的迁移与再沉淀

本区铜矿床中硅的迁移与再沉淀主要表现为围岩的“硅化”。又可表现为两种形式:

(1) 铜矿床中有含铜石英脉或石英脉出现, 但并不普遍; (2) 石英交代白云石的现象, 有时形成“猪板油”状的硅化白云岩, 此时 SiO_2 的含量高达 40~65%。

根据对围岩、基性火成岩和断裂构造中物质成分的查定资料, 有充分证据说明, 本区硅化作用中的硅, 并非来自岩浆期后热液, 而主要来源于围岩中的泥砂质碎屑物质。在变质过程中, 含矿围岩的硅质发生迁移与再沉淀, 在节理、裂隙发育地段出现石英脉或含铜石英脉; 在节理、裂隙不发育地段, 则表现为石英交代白云石。关于“硅化与铜矿化之间的关系”有几个问题需要说明: (1) 本区层状铜矿床的围岩富石英碎屑和硅铝质沉积物, 硅含量高并非变质过程中的硅化所引起。(2) 在本区仅有的几条大型含铜石英脉(脉宽几十厘米至一米左右, 脉长一百至二百米)中, 没有看到铜特别富集的现象。这种石英脉的含铜品位一般低于层状铜矿床, 最高也仅及层状铜矿床的平均品位。(3) 关于硅的迁移与沉淀条件, A·Г·别捷赫琴^[3]指出: “在富碱金属 K、Na 的水介质中, SiO_2 以碱金属易溶硅酸盐形式被搬运”。“在 CO_3^{2-} 随温度降低而出现于这些溶液中时(借助于碳酸气的加入), 可发生下列反应导致 SiO_2 从溶液中析出”。



本区围岩均含有一定数量的 K、Na (参看表 3), 变质形成的付热液当为碱性, 有利于形成 Na_2SiO_3 , 使硅质迁移; 而当变质付热液通过较纯碳酸岩时, 因 CO_2 的大量供应, 而有利于 SiO_2 的再沉淀。(4) 关于铜的硫化物沉淀的条件, 依赖于“在溶液中作为 H_2S 分子的电解产物 S^{2-} 离子浓度的增加”^[3]; “碱性溶液有利于 S^{2-} 离子浓度的增高, 为重金属硫化物的沉淀造成有利条件”^[1]。因此, 溶液碱性减低将使铜的硫化物沉淀数量减少。本区变质溶液在层状铜矿附近碱性较高, S^{2-} 浓度增高, 故先形成硫化物矿脉, 随着溶液流经白云岩, 碱性减弱, S^{2-} 浓度减低而 CO_3^{2-} 浓度增高, 含铜石英脉及石英脉相继形成或石英交代白云石。于是出现硫化物减少, 石英增多的现象, 亦即“硅化强烈, 铜矿化反而减弱”的事实。总之, 沉积作用中泥、砂质和铜之间的密切关系是一回事, 变质作用中“硅化强烈, 铜矿化反而减弱”的现象又是一回事, 两者不能混淆。硅在沉积作用和变质作用中的地球化学行为是各不相同的。

综上所述, 无论铜、锗、银、金和硅, 在变质过程中均发生了迁移和再沉淀, 并形成

了局部的富集，或以不同距离进入围岩，形成了现在本矿床既具有沉积特征，又具有热液特征的一整套复杂的地球化学现象。

三、同位素地球化学

中国科学院地质研究所于1964年对赋存于本区昆阳群中的两个方铅矿脉中的样品进行了铅同位素测定，其中一个矿脉为闪锌矿与方铅矿共生，距离铜矿体较远；另一个为方铅矿

同位素年龄资料统计表 表 5

地质情况	A	B
地 层	昆阳群红色白云岩	昆阳群钙板岩
矿体形态	脉 状	脉 状
矿脉长度	>200公尺	60~120公尺
主要矿物	黄铜矿、方铅矿、 重晶石	闪锌矿、方铅矿
同位素年龄 (亿年)	10.39	11.63

据东川勘探队资料整理而成

与黄铜矿共生，位于层状铜矿附近。二者的同位素年龄分别为 11.63 亿年和 10.39 亿年^[6]（表 5）。如果把与方铅矿脉中共生的黄铜矿看做为二者生成时间大体相同，则可以说明，层状铜矿床的形成年龄至少在 10.39 亿年以上。二迭纪辉长岩不可能为其矿源。冶金部地质研究所同位素地质研究室用钾氩法对铜矿床附近的辉长辉绿岩进行了测定。其同位素年龄为 8.17 亿年^①。说明震旦纪侵入岩与层状铜矿间没有直接的矿源方面的联系。

根据 46 个硫同位素测定资料，本区铜矿床中硫化物硫的同位素组成有以下几个特点：
（1） δS^{34} 的分散范围稍大，由 -3.76% 到 $+14.54\%$ ，差值为 18.3% ，以富集重硫同位素（ S^{34} ）为主，且大多数介于 $0 \sim +9\%$ 之间。（2）因民紫色层，落雪白云岩和其上的黑山组中硫化物硫同位素组成各具特点， δS^{34} 值因不同地层而异；而在白云岩层状铜矿中， δS^{34} 按自下而上的地层顺序依次增高（见图 3）。（3）变质脉或测分泌脉中硫化物硫的 δS^{34} 值较之层状铜矿体中沿层分布的硫化物硫的 δS^{34} 为高。

以上资料说明，本区铜矿床中硫化物硫的 δS^{34} 值具明显的岩性（岩层）和构造（断裂）控制特征。这些特征与火山硫源没有多少相似之处。主要应为海水硫酸盐源，并通过生物作用还原成 H_2S ，形成铜的硫化物。其原因是“在成岩阶段，在有限储备的 SO_4^{2-} 的细菌还原过程中，残余的 SO_4^{2-} 越来越富于 S^{34} ，当其继续还原时，所形成的 H_2S 也相对地富集 S^{34} ，故越近晚期，其硫化物越富集 S^{34} 。看来，这可能是本区铜矿床中生物成因硫的一个标志”^[7]。也是在矿体附近或矿体中存在藻类化石（迭层石）的一种具体反映。

基于以上资料，把本区铜矿床解释为沉积-变质成因仍然是比较合理的。即是说：铜矿床在矿质来源上是多源的，在成矿阶段上是多期的，在矿床成因上是多因的。这种认识，决不意味着把成矿诸因素等量齐观而是在掌握主要矛盾的基础上，力求弄清不同成矿阶段中各自的主导因素。根据西南冶金地质勘探公司卢金才最近的资料，在东川铜矿石的石英中发现“含有氯化钠的子矿物和高盐度的包体”，说明硅质和矿质的迁移可能与卤水有关；成都地质学院刘宝珩付教授指出：落雪白云岩为藻席潮坪相沉积，其成矿机理属萨

① 据孙延绵、陈民扬的资料。

布哈成岩成矿模式。这些资料和见解，的确为东川铜矿床的研究工作增加了新的内容，扩大了人们的思路，也与沉积-变质矿床成因之间并无本质的矛盾。

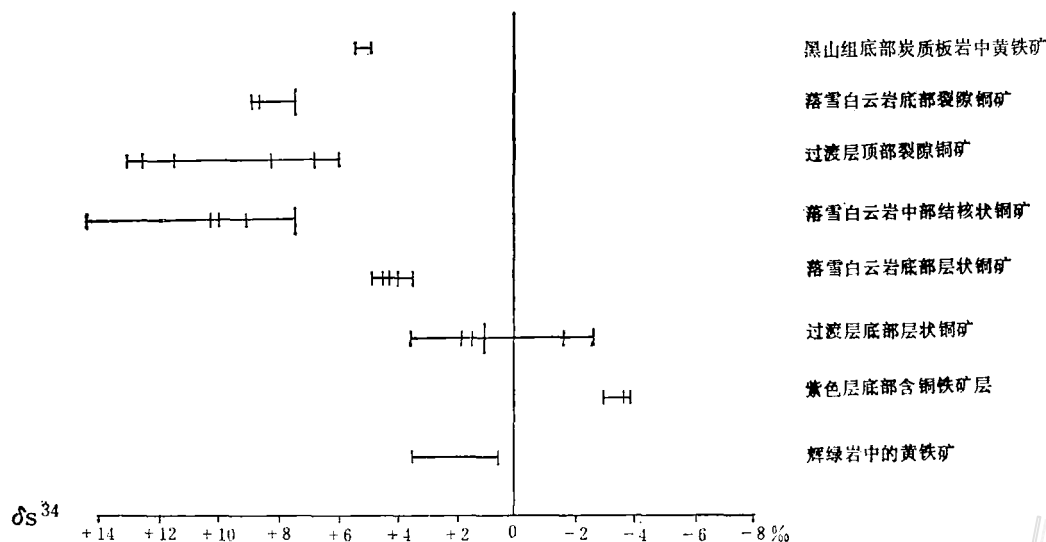


图3 东川铜矿硫化物的硫同位素组成图
(短垂线代表单样品,长垂线代表相同比值的两个样品)

本文所附插图承宋静言同志描绘，谨此致谢。

主要参考文献

- [1] 曹添等 1963 《地球化学》 113~114页 中国工业出版社
- [2] 南京大学地质系 1961 《地球化学》 223页 科学出版社
- [3] A·B·别捷赫琴 1957 《岩浆金属矿床基本问题》 (上册) 128、176、183页 地质出版社
- [4] B·马迹 1963 《地球化学原理》 中国工业出版社
- [5] A·U·金兹堡等 1960 《稀有元素矿床地质》 (第5辑) 地质出版社
- [6] 全国同位素地质年会数据汇编小组 1975 全国同位素地质年会数据汇编 地质出版社
- [7] 王可南 1978 云南东川铜矿床的硫同位素组成及其地质意义 地球化学 第三期
- [8] Gustafson, L.B., 1963, Phase equilibria in the system Cu-Fe-As-S, Econ. Geol., vol. 58, no. 5, p. 678.

GEOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF SEDIMENTATION AND METAMORPHISM OF DONGCHUAN COPPER DEPOSIT, YUNNAN PROVINCE

Wang Kenan

(The First Geological Exploration Company, Ministry of Metallurgical Industry)

Abstract

Geotectonically, Dongchuan mining district lies on the eastern margin of Sikang-Yunnan earth's axis, which is generally known as Dongchuan uplift. The major strata of this area, Kunyang group, are composed of slate, phyllite, sandstone, quartzite and dolomite. Two stages of magmatic intrusion and eruption can be differentiated, i. e. Precambrian stage and Variscian stage. They both formed basic rocks. The ore bodies are stratiform and conformable to the sedimentary rocks surrounding them. Their principal geological and geochemical features may be summarized as follows,

1. The ore bodies are chiefly located in the transitional beds between Yinmin purple beds and Loxue dolomites. The transitional beds have higher levels of copper and some other trace elements than all the other rock formations, indicating that the transitional bed and the purple beds are likely to be the source beds of copper.

2. In this deposit, bornite, chalcopyrite and chalcocite comprise the major copper-bearing sulfides, which demonstrate vertical zoning, i. e., from top downward appear in sequence chalcocite zone, bornite zone, chalcopyrite zone and pyrite zone.

3. Copper content of the deposit shows positive correlation with SiO_2 and Al_2O_3 and negative correlation with CaO and MgO , suggesting a probably sedimentary origin of this deposit.

4. The δS^{34} Values give the impression that sulfur of the copper sulfides derive mainly from the reduction of marine sulfate through the action of biological agents.

5. The absolute age of the ores and the surrounding sediments have been determined isotopically to be undoubtedly larger than 1039 million years.

6. The exhibition of Alpine copper mineral-veinlets in the hanging wall, rarely in the footwall, of ore bodies indicates that there once happened remobilization and redeposition of copper, germanium and silver under the influence of metamorphism.

The data quoted above give the author an impression that Dongchuan copper deposit favours a sedimentary-metamorphic origin,