

论 文

与峨眉山玄武岩有关的沉积型铜矿——“马豆子式”铜矿的成因研究

王富东^{①②}, 朱笑青^{①*}, 王中刚^①

① 中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002;

② 中国科学院研究生院, 北京 100049

* 联系人, E-mail: zhuxqcas@sohu.com

收稿日期: 2011-01-08; 接受日期: 2011-06-15

国家重点基础研究发展计划项目(编号: 2007CB411401)、矿床地球化学国家重点实验室专项经费以及国家自然科学基金(批准号: 40773035)资助

摘要 峨眉山玄武岩之上宣威组中的沉积型铜矿, 矿石矿物以铜硫化物和自然铜为主, 矿石构造大多具有结核状, 前人根据此特征将其命名为“马豆子式”铜矿。本文对该矿床中的铜结核进行了矿物学和同位素方面研究。矿物学研究表明, 铜结核由含铁非晶质矿物、粘土以及碳质碎屑共同胶结铜的硫化物而组成, 并以交代作用和沉积作用的方式形成; 结核的原始形态是凝胶状物质组合体。同位素分析显示, 碳沥青的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 值在 $-24.8\text{\textperthousand}$ ~ $-23.9\text{\textperthousand}$ 之间, 表明碳沥青是原地植物沉积变质的产物; 辉铜矿的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ 值为 $7.6\text{\textperthousand}$ ~ $13.1\text{\textperthousand}$, 与二叠纪海水的 $\delta^{34}\text{S}$ (约 $11\text{\textperthousand}$)接近, 斑铜矿、黄铜矿的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ 值为 $21.6\text{\textperthousand}$ ~ $22.2\text{\textperthousand}$, 和海相硫酸盐的硫同位素组成($20\text{\textperthousand}$)类似, 显示硫的来源不同。以上特征表明铜结核的形成过程是, 含铜玄武岩经风化淋滤, 铜质迁移到水体中后被粘土、含铁非晶质矿物和植物碎屑吸附, 并成凝胶团悬浮与搬运, 在湖泊或沼泽环境下与沉积物同生沉积成核; 后期再经变质交代和热液叠加, 斑铜矿交代辉铜矿、黄铜矿又叠加于斑铜矿之上, 最终形成了“马豆子式”结核铜矿。

关键词

峨眉山玄武岩
铜结核
胶体
同位素
沉积型铜矿

扬子地块西缘的晚古生代峨眉山大陆地幔柱活动形成了晚二叠世玄武岩(图 1(a)), 它从壳幔深部带来了大量成矿元素^[1~6], 使峨眉山玄武岩具有高铜背景值(平均 170×10^{-6})的特征^[7~9], 并为该地区铜的成矿作用提供了物质来源, 形成了以下三种类型的铜矿: ① 玄武岩之上宣威组中的沉积型铜矿; ② 玄武岩中的热液型铜矿; ③ 玄武岩(底部)与茅口灰岩接触面上的风

化淋滤型铜矿^[10]。它们的空间分布关系如图 2 所示。

峨眉山玄武岩之上宣威组中的沉积型铜矿典型代表有四川荥经宝峰, 云南巧家大龙潭、会泽大黑山以及水槽子, 贵州雨坝、铜厂沟^[11~15]。矿石矿物主要以铜硫化物和自然铜为主。而荥经宝峰铜矿床中矿石矿物大多具有结核状构造特征, 前人将其命名为“马豆子式”铜矿^[1]。本文对采自四川荥经宝峰“马豆

1) 四川省地质局第一区域地质测量队四分队. 四川荥经县幅 1:20 万区域地质调查报告(矿产部分). 1974

子式”铜矿中的铜结核作了矿物学研究和同位素分析,解释了川滇黔接壤地区产于峨眉山玄武岩之上沉积型铜矿床的成因.

1 地质背景

研究区位于四川雅安荥经天风背斜轴部及其西北翼, 该背斜由上二叠统峨眉山玄武岩、宣威组粘土岩, 以及下三叠统飞仙关组紫色钙质砂页岩、嘉陵江组白云质灰岩等组成, 轴向北东-南西, 东南翼陡, 西北翼缓, 为两翼迅速倾没的不对称短轴背斜(图 1(b)).

赋矿岩系(宣威组)呈环形出露于背斜的轴部及北东倾没端, 为一套以粘土岩为主的陆相沉积岩(图 3), 上部为黑色碳质页岩夹条带状无烟煤, 产大羽羊

齿和细羽羊齿等植物化石, 厚 0.2~0.3 m; 下部为灰绿色、深灰色砾状铁质粘土岩, 夹与层面平行的黑色碳质条纹或条带, 厚 0.4~2.3 m. 含矿层居于含矿岩系的中下部, 层位稳定, 呈层状或大凸镜状产出. 铜矿体呈凸镜状断续分布于含矿层中, 产状与围岩一致, 倾向北西, 倾角为 5°~10°.

2 矿石结构特征

2.1 铜结核的构造特征和物质组成

铜结核产于宣威组下部灰绿色、深灰色砾状铁质粘土岩中, 沿层理呈零星状随机分布, 多数结核独立存在(图 4(a)~(e)), 只有在碳质条带发育处可见有连

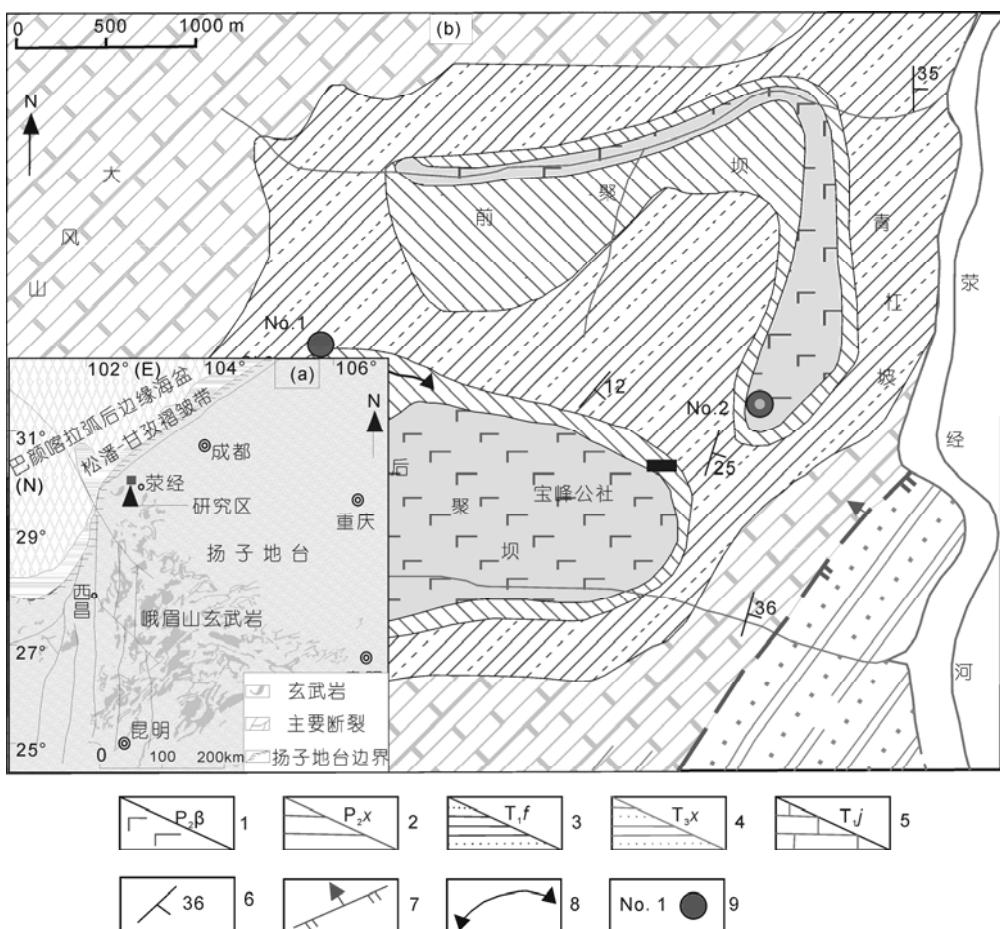


图 1 四川荥经前聚坝、后聚坝铜矿大地构造位置(a)和地质平面图(b)

(a) 引自文献[1], (b) 根据 1:20 万荥经幅矿产地质报告改编. 1. 上二叠统峨眉山玄武岩; 2. 宣威组粘土岩; 3. 下三叠统飞仙关组紫色钙质细砂岩、砂质页岩; 4. 上三叠统须家河组砂岩; 5. 嘉陵江组石灰岩; 6. 岩层产状; 7. 逆断层; 8. 矿层露头; 9. 矿床编号. No.1 是玄武岩之上的“马豆子式”沉积型铜矿床; No.2 是玄武岩中的石英方解石脉热液型铜矿床

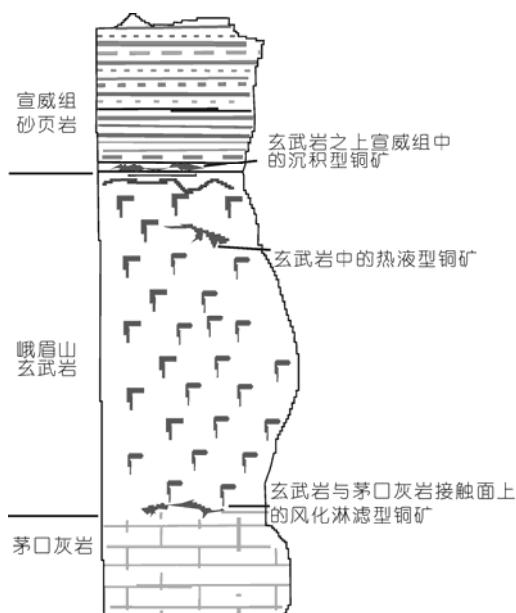


图2 与玄武岩有关的铜矿类型空间分布关系示意图

在一起的呈团块状或肠状的结核铜(图 4(f)),且碳质条带越发育,结核也越发育(图 4(f)~(h))。碳质条带里发育大量裂隙,裂隙经常被粘土中白色网脉、斑铜矿以及黄铜矿细脉充填(图 4(g)),同时也见有黄铜矿呈浸染状沿层理分布,但不斜穿层理(图 4(c))。结核与围岩具有清晰的界线,且围岩层理在其边缘圆滑地绕过(图 4(d),(f),(h))。结核粒径大者大于 5 cm,小则只能在显微镜下观察到,且呈不规则豆状、瘤状、肾状(即马豆子)嵌布于灰绿色砾状铁质粘土岩中,表面光滑(图 4(a))。有些结核明显被压实后呈扁平状(图 4(h))。结核碎裂后,断口新鲜面往往被氧化成锖色(图 4(c),(e))。

通过粉晶 X-衍射分析(数据另发表)和电子探针能谱定性分析表明:铜结核由非晶质矿物、粘土和植物碎屑胶结金属矿物而成。对此,进一步做了电子探针能谱的测定。

用电子探针能谱对铜结核中大量浅色矿物组合(图 5(a))进行分析,得出其氧化物的成分为 FeO 、 MgO 、 Al_2O_3 和 SiO_2 ,其中 FeO 的含量普遍高于 40%。而对电子探针 BSE 图像中较亮的矿物(图 5(a),(e),(k),(l))的分析表明,它们是辉铜矿、斑铜矿以及黄铜矿。结合前面的粉晶 X-衍射数据可得如下结论:充当胶结物的浅色矿物是一些非晶质矿物和含铁的粘土类矿物,其中粘土类矿物有高岭石、蒙脱石、伊利石等;

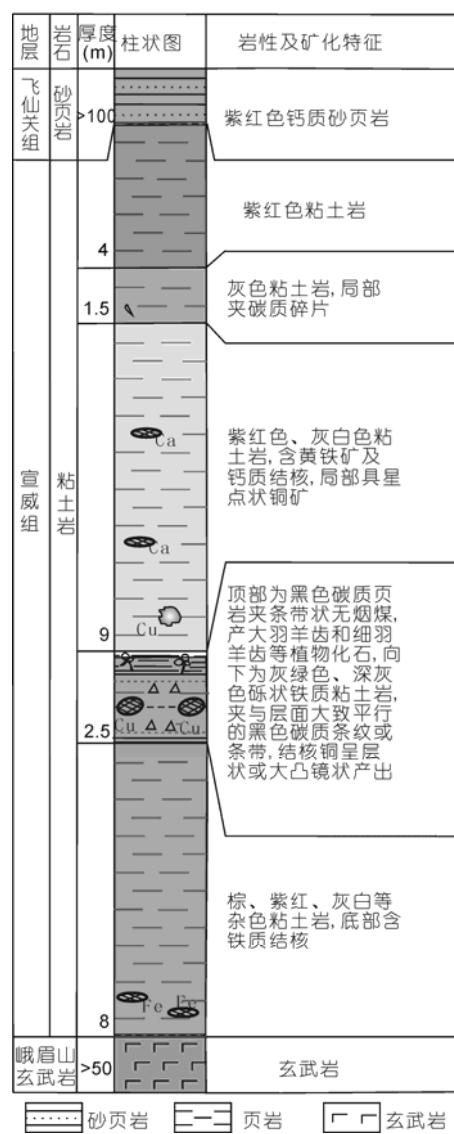


图3 矿区宣威组柱状图

根据 1:20 万荣经幅矿产地质报告改编¹⁾

粘土中还经常夹有石英、赤铁矿,石英环绕着赤铁矿周围生长,并且石英具有完好的生长晶形(图 5(b));铜矿物以斑铜矿、黄铜矿为主,次为辉铜矿、铜蓝以及次生蓝铜矿等。故而,结核是以含铁非晶质矿物、粘土矿物以及植物碎屑为基质,胶结铜矿物而成。

2.2 铜结核的微观特征

通过粉晶 X-衍射分析和能谱分析确定了铜结核的成分后,对其微观结构特征作了进一步观察。电子探针 BSE 图像显示,结核是由多个小结核组合而成

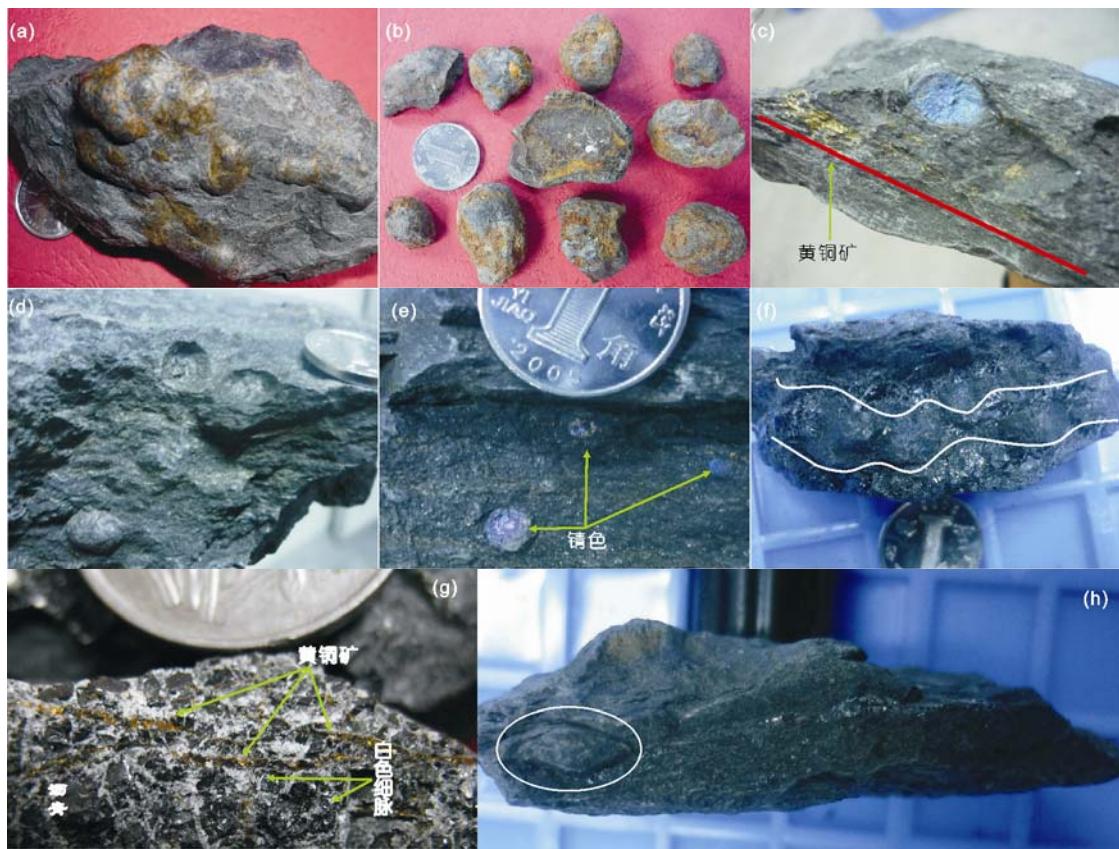


图 4 四川荣经宝峰“马豆子式”铜矿手标本照片

(a) 肾状铜结核, 其表面光滑; (b) 豆状铜结核; (c)~(e) 粘土层中镶嵌着的豆状铜结核, 其中(c)和(e)里铜结核新鲜面被氧化呈锖色, (c) 中还有微层状黄铜矿分布; (f) 为沥青脉中豆状、肠状铜结核; (g) 沥青脉中浸染状黄铜矿, 其中白色矿物为网脉状粘土; (h) 压实后的扁平状铜结核

(图 5(a), (j)), 而每个小结核的核心部分是铜矿物, 外部是含铁非晶质矿物和粘土类矿物, 这一点与在肉眼下看到的瘤状结核表面鼓起圆滑体是一致的(图 4(a), (d)), 这些小结核里的铜矿物纯度都较高, 在 BSE 图上显示为灰白色且明显发亮, 其周围往往呈絮凝状和胶状结构(图 5(d), (e))。

小结核的核心部分进一步放大后显示为似文象结构的辉铜矿-斑铜矿组合(图 5(i), (j)), 即斑铜矿交代辉铜矿, 在部分薄片中还见有黄铜矿网脉交代斑铜矿的交代结构(图 5(c)). 而在结核边部, 常常充填有碳质、石英颗粒或黄铜矿细脉(图 5(f)), 可以看出黄铜矿和石英是后期沿着斑铜矿边部生长的. 石英颗粒形状规则, 具有较好晶形, 普遍沿着赤铁矿边部或者周围生长(图 5(b)). 尤其引人注意的是结核内部是具有木质细胞结构的斑铜矿(图 5(g), (h)), 即斑铜矿交代原始木质细胞而呈现的假象, 而细胞周围已

碳化、硅化, 但还残留有碳质碎屑以及木质细胞, 黄铜矿则沿着木质细胞周围进一步交代, 或沿着硅化带、碳质碎屑体交代.

放大后的碳质条带不仅可见大量的微裂隙, 还见有星点状的斑铜矿颗粒(图 5(l)), 从各种矿物之间的穿插顺序来看, 星点状的斑铜矿和碳质条带最先形成, 石英+粘土脉、斑铜矿(第二期)、黄铜矿细脉再沿着碳质条带裂隙充填, 且粘土细脉充填早于硫化矿物细脉(图 5(k), (l)). 根据以上特征来看, 铜的硫化物的生成顺序是: 辉铜矿→斑铜矿→黄铜矿.

3 同位素特征

从野外采集的样品中挑选出碳质(沥青)和铜矿物, 进行了 C 和 S 同位素分析. 其中 C 同位素样选择的是碳质条带中的沥青, 同时也挑选了云南地区玄

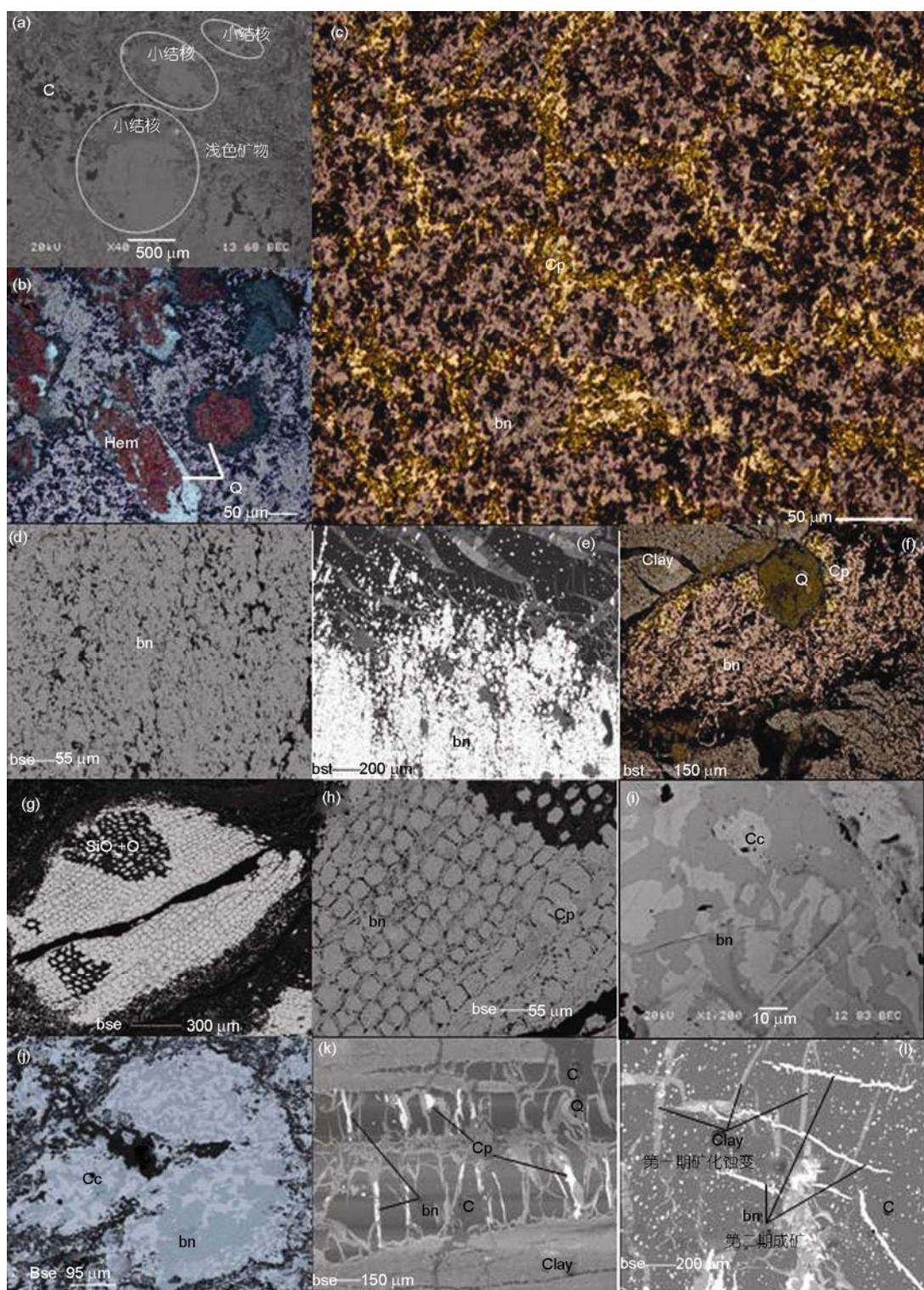


图 5 四川荥经宝峰“马豆子式”铜矿铜结核显微照片和 BSE 图像

(b), (c), (f) 结核的偏光显微镜下反射光图像; (a), (d)~(e), (g)~(l) BSE 图像, 其中(d)和(e)为絮凝状铜结核; (g)和(h)为铜矿石的木质细胞结构; (i)和(j)为铜矿石的似象形结构; (k)和(l)为不同期次的粘土、斑铜矿细脉穿插碳质条带, (l)中灰黑色底面为碳质, 广泛分布于黑色底面中的小亮点为星点状斑铜矿, 浅灰色细脉为粘土, 白色细脉为斑铜矿。Hem 为赤铁矿; Q 为石英; Clay 为粘土; Cp 为黄铜矿; bn 为斑铜矿; Cc 为辉铜矿; C 为碳酸盐。

武岩铜矿中的两个沥青样, 以作对比; S 同位素样选择的是铜结核中的辉铜矿、斑铜矿以及粘土岩层理中的黄铜矿, 另外还选了产于玄武岩里石英碳酸盐岩脉中的三个黄铜矿样(来自图 1 中 No. 2 热液铜矿床)进行对比。样品测试在中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室完成。同位素分析流程由中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室提供, C 同位素结果列于表 1, 测试误差为 $\pm 0.2\%$; S 同位素分析在连续流同位素质谱仪 CF-IRMS(EA-IsoPrime, 型号为 Euro3000, GV instru-

ments)上完成, 测定数据采用以国际硫同位素 CDT 标准标定的国家硫同位素标准(硫化银)GBW-4414($\delta^{34}\text{S}=-0.07\%$)和 GBW-4415 ($\delta^{34}\text{S}=22.15\%$)校正, 结果列于表 2, 测量误差小于 $\pm 0.2\%$ ($n=5$)。

3.1 C 同位素特征

从图 6 中清晰的看出“马豆子式”铜矿中碳沥青的 C 同位素 $\delta^{13}\text{C}$ 值在 $-24.8\% \sim -23.9$ 之间, 均值为 -24.2% , 大于云南、贵州、四川玄武岩热液型铜矿中沥青的 $\delta^{13}\text{C}$ 值($-36.4\% \sim -27.3\%$); 与李厚民等^[16]测

表 1 铜矿石中有机质 C 同位素组成^{a)}

| 样品号 | 样品名称 | 产出部位 | $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} (\%)$ |
|---------------------|------|-----------------|---|
| Etb-1 | 碳质沥青 | 荣经宣威组中结核铜矿石 | -24.2 |
| Etb-2 | 碳质沥青 | 荣经宣威组中结核铜矿石 | -24.8 |
| Etb-3 | 碳质沥青 | 荣经宣威组中结核铜矿石 | -23.9 |
| Etb-4 | 碳质沥青 | 荣经宣威组中结核铜矿石 | -23.9 |
| Wzq2 [*] | 煤 | 窝子箐宣威组煤层 | -23.2 |
| Wzq3 [*] | 煤 | 窝子箐宣威组煤层 | -23.4 |
| Tch4 [*] | 沥青 | 威宁铜厂河玄武岩中铜矿石 | -27.3 |
| YHC22 ^{**} | 沥青 | 闹鹰岩玄武岩中铜矿石 | -30.9 |
| YHC21 ^{**} | 沥青 | 闹鹰岩玄武岩中铜矿石 | -31.0 |
| Gu-4 | 沥青 | 东川姑海乡玄武岩 | -33.4 |
| Yin | 沥青 | 鲁甸银河铜矿石 | -32.4 |
| E-23 | 沥青 | 峨嵋龙池么店村含自然铜玄武岩中 | -36.2 |
| E-24 | 沥青 | 峨嵋龙池么店村含自然铜玄武岩中 | -36.3 |
| E-25 | 沥青 | 峨嵋龙池么店村含自然铜玄武岩中 | -36.4 |

a) 分析由中国科学院地球化学研究所完成(表 2 同)。^{*} 引自文献[16], ^{**} 引自文献[17]

表 2 结核铜矿及其他有关类型铜矿中硫化物铜矿的 S 同位素组成

| 样品号 | 矿物 | 采样地 | 产状 | $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}} (\%)$ |
|----------------------|-----|------------------|------------------|---|
| Tch-2 ^{a)} | 黄铁矿 | 贵州威宁铜厂河玄武岩中热液型铜矿 | 黄铁矿方解石化玄武岩 | -6.2 |
| Et-2 | 黄铜矿 | 四川荣经天风玄武岩中热液型铜矿 | 石英碳酸盐岩脉矿石 | -9.8 |
| Et-5 | 黄铜矿 | 四川荣经天风玄武岩中热液型铜矿 | 石英碳酸盐岩脉矿石 | -11.0 |
| Et-7 | 黄铜矿 | 四川荣经天风玄武岩中热液型铜矿 | 石英碳酸盐岩脉矿石 | -12.1 |
| Etb-6 | 辉铜矿 | 四川荣经宝峰“马豆子式”铜矿 | 粘土岩中被斑铜矿交代的辉铜矿结核 | 7.6 |
| Etb-3 | 辉铜矿 | 四川荣经宝峰“马豆子式”铜矿 | 粘土岩中被斑铜矿交代的辉铜矿结核 | 8.2 |
| Etb-2 | 辉铜矿 | 四川荣经宝峰“马豆子式”铜矿 | 粘土岩中被斑铜矿交代的辉铜矿结核 | 10.1 |
| Etb-4 | 辉铜矿 | 四川荣经宝峰“马豆子式”铜矿 | 粘土岩中被斑铜矿交代的辉铜矿结核 | 13.1 |
| Etb-4b | 斑铜矿 | 四川荣经宝峰“马豆子式”铜矿 | 粘土岩中被黄铜矿交代的斑铜矿结核 | 21.6 |
| Etb-5 | 斑铜矿 | 四川荣经宝峰“马豆子式”铜矿 | 粘土岩中被黄铜矿交代的斑铜矿结核 | 21.9 |
| Etb-1 | 黄铜矿 | 四川荣经宝峰“马豆子式”铜矿 | 粘土岩中结核铜 | 22.2 |
| XJ3-1 ^{b)} | 辉铜矿 | 云南巧家大龙潭沉积型铜矿 | | -12.4 |
| XJ18-1 ^{b)} | 辉铜矿 | 云南巧家大龙潭沉积型铜矿 | | 4.8 |
| XJ15-1 ^{b)} | 辉铜矿 | 云南巧家大龙潭沉积型铜矿 | | 28.0 |
| c) | 辉铜矿 | 云南会泽大黑山沉积型铜矿 | 铝土质泥岩中结核铜 | 17.2~19.3 |
| Nyy11 ^{d)} | 辉铜矿 | 云南鲁甸闹鹰岩玄武岩中热液型铜矿 | 碳质辉铜矿自然铜矿石 | 19.2 |
| Nyy3 ^{d)} | 辉铜矿 | 云南鲁甸闹鹰岩玄武岩中热液型铜矿 | 碳质辉铜矿自然铜矿石 | 20.7 |

a) 和 d) 引自文献[18]; b) 引自文献[11]; c) 引自文献[12]

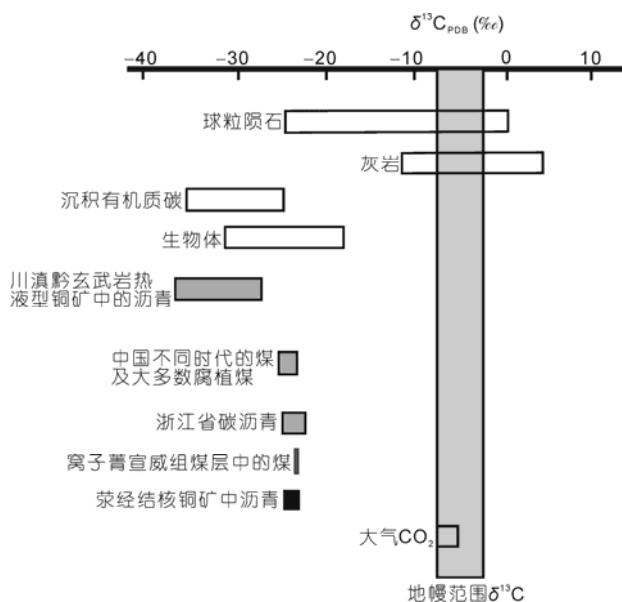


图 6 萍经结核铜矿中沥青的碳同位素($\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$)与其他有关物质碳同位素组成对比图

据文献[17]修改, 其他数据引自文献[18, 19]

定的陆相宣威组煤 $\delta^{13}\text{C}$ (-23.4‰, -23.2‰) 和姜海定^[19]测定的腐植型碳沥青 $\delta^{13}\text{C}$ 值(-25.0‰~ -22.5‰)一致; 也与中国不同时代的煤 $\delta^{13}\text{C}$ 值(平均-24.4‰)接近, 在大多数腐植煤 $\delta^{13}\text{C}$ 值(为-25.5‰~ -23.5‰)范围内^[20]. C 同位素特征表明结核铜矿石中的碳沥青源为原地陆生植物, 即在有氧条件下由河湖-沼泽环境的陆相植物变质而成, 成熟度较高, 属腐植型. 再结合镜下观察到的大量植物碎片及炭化木、硅化木(图 5(f)~(h))特征来看, 该类植物可能属于宣威组的代表性植物——大羽羊齿或细羽羊齿类^[21].

3.2 S 同位素特征

测定了三种铜矿物中的硫同位素组成: ① 辉铜矿(图 5(i),(j)), 肉眼下颜色呈棕色或紫色, 测得 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 7.6‰~13.1‰; ② 斑铜矿(图 4(b),(e)), 双目镜下颜色呈青黄色, 测得 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 21.6‰和 21.9‰; ③ 粘土微层理中浸染状黄铜矿 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 22.2‰(图 4(c), (g)).

研究区中结核铜矿的 S 同位素变化较大, $\delta^{34}\text{S}$ 值为 7.6‰~22.2‰, 极差 14.6‰, 集中分布在 7.6‰~13.1‰和 21.6‰~22.2‰两个区间上(如图 7), 并且 $\delta^{34}\text{S}_{\text{辉铜矿}} < \delta^{34}\text{S}_{\text{斑铜矿}} < \delta^{34}\text{S}_{\text{黄铜矿}}$, 硫同位素的变化趋势与在电子探针 BSE 图像中观察到的铜硫化物生成顺序

一致; 单从矿物生成所经历的温度上来讲, 自辉铜矿到斑铜矿, 再到黄铜矿, 温度是递增的; 而在沉积变质过程中, 从沉积、成岩再到变质, 温度也是升高的(与铜硫化物生成所经历的温度一致), 故而, 本矿床在沉积变质过程中原地植物随着温度升高而降解, 植物形成沥青的同时, 也为成矿提供了一定的硫, 其表现在沥青中析出了星点状斑铜矿(图 5(l)), 是早期成矿的特征, 这一点同样与微观结构上观察到的现象一致, 即粘土和斑铜矿细脉均穿插在碳质沥青裂隙中(图 5(l)), 而黄铜矿却沿着斑铜矿边部或裂隙充填(图 5(c), (f)).

本次研究还列举了川滇黔接壤地区其他有关类型铜矿中的 S 同位素组成以作对比(表 2, 图 7). 结果显示, 所列举的相关类型铜矿床中的 S 同位素组成与研究区的 S 同位素组成均有所差异. 研究区的辉铜矿 $\delta^{34}\text{S}$ 值与二叠纪海水的 $\delta^{34}\text{S}$ 值(约 11‰)接近, 斑铜矿与黄铜矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值和海相硫酸盐的硫同位素组成(20‰)类似, 反映出硫来自沉积地层. 再者, 靠近该结核铜矿床的另一矿床(图 1 中 No. 2 热液铜矿床), 其黄铜矿 $\delta^{34}\text{S}$ 为负值(说明了硫为生物来源, 也有可能是烃源参与到了成矿过程中), 由此可以推断, 具有负值的硫同位素组成可能在后期成矿过程中也参与了成矿, 以至于造成具有海相硫酸盐特征的本矿床部分硫同位素组成向零值偏移, 从而显示出 $\delta^{34}\text{S}$ 值变化大的特征.

根据以上分析得出本矿床硫的来源为三种: 陆生植物降解提供的硫, 海相硫酸盐的硫, 异地有机流体携带的硫.

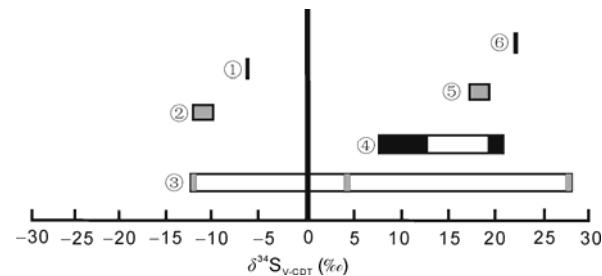


图 7 萍经结核铜矿床与川滇黔其他有关类型铜矿床的硫同位素组成对比图

其他数据引自文献[11, 12, 17, 18]. ① 四川荣经天风玄武岩中热液型铜矿; ② 贵州威宁铜厂河武岩中热液型铜矿; ③ 云南巧家大龙潭沉积型铜矿; ④ 四川荣经宝峰“马豆子式”铜矿; ⑤ 云南会泽大黑山沉积型铜矿; ⑥ 云南鲁甸闹鹰岩武岩中热液型铜矿

4 讨论

4.1 从风化淋滤到同生沉积

晚二叠世以康滇地轴为中心的裂谷作用导致峨眉山玄武岩“间歇性-多裂隙-多中心”式喷发^[22], 在四川西南的宣威组沉积区, 从康滇古陆向东、向南逐渐由陆相变为水陆交互相^[21]。该区以荣经喷发中心间歇性喷发峨眉山玄武岩²⁾, 形成了起伏不平的地形及彼此隔离的内陆盆地, 之后的风化淋滤剥蚀作用使得火山凹地形成河湖、沼泽环境, 使研究区在此环境中接受了源自峨眉山玄武岩中的铜, 形成上二叠统宣威组含铜沉积岩系^[14,15,22,23](如图 8(a))。

结核中的含铁非晶质矿物、粘土以及碳质碎屑是宣威组沉积过程中承载铜质的最原始载体, 且在搬运到沉淀过程中以凝胶形式进行(图 5(d), (e))。非晶质矿物常被认为是胶体成因, 而原始的粘土矿物成絮状体或絮凝胶团, 并带有一定的电荷^[24], 带电荷的凝胶体有着很强的吸附能力, 它们吸附各种金属阳离子^[25,26]。从玄武岩风化剥蚀后产生的铜质在水体中以离子或胶体形式存在, 并且充当了凝结剂, 中和了带负电荷的非晶质粘土矿物以及碳质碎屑而产生

絮凝作用, 形成凝胶体(胶团)悬浮在水体中, 当多个凝胶体再次聚集或者在水动力很低的条件下(如沼泽、湖泊), 这些带有铜质的凝胶体(胶团)就沉积下来, 成为结核最初的个体(图 8(b))。

另一个值得关注的问题是带有铜质的凝胶团形成结核的时间。观察围岩层理是否穿过结核可以很好地解释这个问题: 当结核有清晰的边界, 围岩层理与其边缘相切或圆滑地绕过, 说明结核的形成大致与围岩沉积同时; 当结核有清晰或不清晰的边界, 多切断围岩层理或保留有围岩层理的残余, 结核内部还含有围岩成分或含生物遗体或遗迹, 则为成岩期结核; 当围岩层理完全被结核切断, 且结核内部矿物多自形, 在其中心部位有时还有被填满的空隙, 此类结核在围岩固结之后形成的, 为次生结核^[25](参见图 9)。“马豆子式”铜矿中结核的形成大致与围岩沉积同时发生, 其边界清晰, 并且围岩层理在其边缘圆滑地绕过(图 8(c)), 结核里也没有保留有围岩层理的残余或围岩成分(图 4(c)~(e)), 属同生结核。也就是说, 铜最有可能被有机物碎屑及粘土矿物吸附而呈悬浮状态搬运, 并且在搬运过程中逐渐聚集长大成为球状胶团(结核的原始态)沉入水体底部, 镶嵌在淤泥中, 后被压实, 成岩, 成矿。

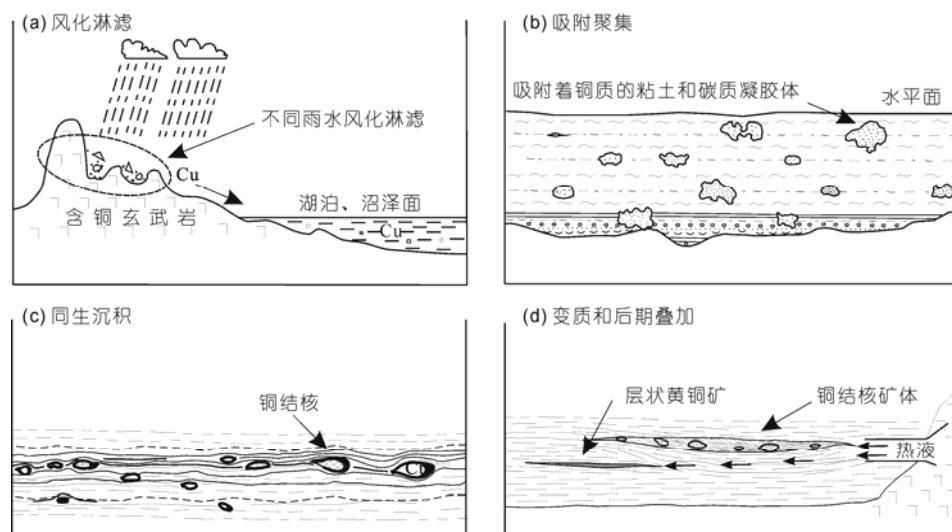


图 8 铜结核生成及成矿模式图

(a) 铜质被风化淋滤迁移到水体中; (b) 铜质被粘土和碳质碎屑吸附成凝胶体悬浮在水体中; (c) 铜结核与沉积层同时固结成岩; (d) 经热液变质后斑铜矿交代辉铜矿, 富 S 的热液叠加矿体

2) 胡正纲, 贺尚荣, 赵支刚. 康滇地轴东缘(四川部分)玄武岩铜矿远景调查报告. 成都: 四川省地矿局, 1995. 24-71

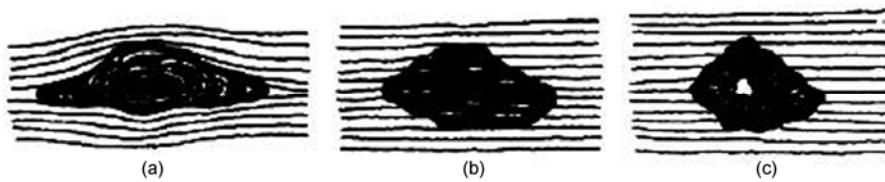


图9 结核的成因类型及与围岩的层理关系

(a) 同生结核; (b) 成岩结核; (c) 次生结核 (引自文献[25])

4.2 成岩-变质交代作用阶段

凝胶体沉入水体底部后与沉积物一起进入成岩作用以及低的变质作用阶段(图 8(d)), 成岩阶段的主要作用是压实、胶结和石化, 并以出现板状节理结束^[27]。在变质作用阶段, 沉积物中的植物碎屑变质成碳沥青, 同时析出大量星点状的斑铜矿颗粒。此过程中硫的来源可能与变质过程中有机质降解还原作用有关, 即有机质热解产生的 $\text{CH}_4(2\text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2)$ 与介质水中的硫酸盐进行还原作用 ($2\text{CH}_4 + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow 2\text{CO}_2 + \text{S}^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$), 为变质交代作用提供了一定的硫, 形成辉铜矿。部分铜矿物伴随着粘土脉生成(图 5(l)), 并且石英也相应地重结晶(图 5(b))。变质作用阶段还发生了金属矿物的交代现象和组构的变化^[28], 即斑铜矿交代辉铜矿成似文象结构(图 5(i), (j))。

此外, 变质过程中铁化合物的变化是明显的, 图 5(b)中的赤铁矿是从原始胶体中的氢氧化铁球粒脱水而来, 即 Fe(OH)_3 (氢氧化铁球粒) $\rightarrow \text{FeOOH}$ (针铁矿) $\rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$ (赤铁矿)^[25~29]。另外, 变质作用本身也是一种重要的成矿作用, 它能使矿物粒度增大。

4.3 后期叠加

从矿物的结构上来看, “马豆子式”结核铜矿应该还经历了一次后期矿化叠加(图 8(d)), 在矿物特征上表现为铜硫化物再次穿插于粘土脉或碳质条带(图 4(f), 5(l)), 表明这期矿化晚于前一期矿化。特别是黄铜矿呈网状穿插于沥青或粘土脉中, 或网格状交代斑铜矿(图 5(c), (k), (l)), 粘土脉的穿插与这期黄铜矿、斑铜矿矿化以及石英的结晶在时间上一致(图 5(k), (l)); 与前一期比较, 矿物成分上表现为 S 含量的进一步增加, 斑铜矿逐渐被黄铜矿交代, 即黄铜矿的形成晚于斑铜矿(图 5(c), (g)), 而石英在这两期成矿中均有析出。在微层理中也表现出黄铜矿明显叠加

富集的特点(图 3(c))。可以看出在这一成矿阶段还伴随着第二次硫的叠加作用。

从 S 同位素上看, 斑铜矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值在 21.6‰~21.9‰之间, 与粘土层理里的黄铜矿 $\delta^{34}\text{S}$ 值(22.2‰)相接近, 可能是同一期。其硫同位素组成与海相硫酸盐的类似, 表明硫源都来自沉积地层。而邻区的 NO.2 热液型铜矿床中黄铜矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值很低, 为 -9.8‰, -11.0‰, -12.1‰, 指示硫为生物成因。

此外, 在整个川滇黔峨眉山玄武岩分布地区, 如果玄武岩型铜矿存在两期成矿作用, 即朱炳泉用浊沸石测定的 ${}^{40}\text{Ar}/{}^{39}\text{Ar}$ 年龄 226~228 Ma, 片沸石测得的 ${}^{40}\text{Ar}/{}^{39}\text{Ar}$ 和矿石 U-Th-Pb 等时线年龄 134 Ma^[30], 那么“马豆子式”铜矿所经历的后期叠加在时间尺度上与上述两个成矿时代不矛盾。

4.4 川滇黔地区与峨眉山玄武岩有关的沉积型铜矿成矿作用及其系列变化

峨眉山玄武岩之上宣威组中的沉积型铜矿床(点), 在四川、云南、贵州均有发现(四川荣经宝峰; 云南巧家大龙潭、会泽大黑山以及水槽子; 贵州雨坝、铜厂沟), 矿体产出于沉积环境中, 明显具有层控特征。矿石矿物以类似于热液矿床中次生富集的硫化物和氧化物为主, 如斑铜矿、辉铜矿、蓝铜矿、赤铜矿、铜蓝、孔雀石以及自然铜。矿石构造多为豆状、结核状、薄板状、浸染状、饼状等, 矿床各个特征与世界各地的沉积矿床特征类似。

与玄武岩顶部的沉积型铜矿相比较, 玄武岩喷发间歇期含碳沉积岩中的铜矿的赋矿岩系为一套火山凝灰质沉积岩, 蚀变强烈, 矿石矿物以自然铜为主, 成矿经历的异地有机质的还原作用更为显著^[18]。

5 结论

川滇黔地区与峨眉山玄武岩有关的三种类型铜矿是: 在玄武岩之上宣威组中的沉积型铜矿; 在玄武

岩中的热液型铜矿; 在玄武岩(底部)与茅口灰岩接触

面上的风化淋滤型铜矿。其中, 玄武岩顶部的沉积型铜矿形成过程为: 具有高铜背景值的峨眉山玄武岩经风化淋滤后, 铜质迁移到水体中, 水体中的含铁非晶质矿物、粘土以及植物碎屑吸附了铜并以絮凝状或凝胶团形式承载着铜质悬浮并搬运, 在有利的湖泊或沼泽环境下与沉积物同生沉积, 并成岩成核; 成岩变质过程中析出的铜与硫结合生成最初的辉铜矿与斑铜矿, 后来又经过热液的交代和叠加进一步富集生成黄铜矿, 最终形成了“马豆子式”结核铜矿。

“马豆子式”铜矿受峨眉山玄武岩及其顶部的宣威组地层控制明显, 矿体分布有规律, 延伸较好; 矿

化均匀, 具有连续性; 品位稳定, 局部很富集, 且易采选; 但矿层薄, 规模小, 目前寻找该类型大中型规模矿床的工作尚未有明显突破。希望本次研究在开展川滇黔地区与峨眉山玄武岩有关的铜矿找矿评价过程中, 为地质工作者在探寻铜矿与峨眉山玄武岩的空间分布关系、铜矿产出的地质环境、铜矿与玄武岩喷发旋回关系等方面提供研究基础, 更好的指导在玄武岩顶部宣威组中和在玄武岩喷发间歇期形成的火山质沉积岩中寻找沉积型铜矿; 在淬碎玄武质角砾岩(火山熔结玄武质角砾岩)、具有构造贯通的气孔杏仁玄武岩中寻找热液型铜矿; 在玄武岩底部与下伏茅口灰岩接触部位寻找淋滤型铜矿。

致谢 电子探针能谱分析得到了中国科学院地球化学研究所刘世荣研究员、郑文勤高级工程师的帮助; 同位素测试得到了中国科学院地球化学研究所安宁高级工程师的指导; 论文撰写中沈能平博士给予了积极的修改建议; 审稿专家对完善本文给予了宝贵意见和建议, 在此一并致以诚挚的感谢。

参考文献

- 1 张云湘, 骆耀南, 杨从喜. 攀西裂谷. 北京: 地质出版社, 1988. 11-12
- 2 Mahoney J J, Coffin M. Large igneous province: Continental, oceanic, and planetary flood volcanism. AGU Geophys Monog, 1997, 100: 438
- 3 侯增谦, 卢红仁, 汪云亮, 等. 峨眉火成岩省: 结构、成因与特征. 地质论评, 1999, 45(增刊): 885-891
- 4 Song X Y, Zhou M F, Hou Z Q, et al. Geochemical constraints on the mantle source of the Upper Permian Emeishan continental flood basalt, Southwestern China. Int Geol Rev, 2001, 43: 213-225
- 5 Xu Y G, Chung S L, Jahn B, et al. Petrologic and geochemical constraints on the petrogenesis of Permian-Triassic Emeishan flood basalts in southwestern China. Lithos, 2001, 58: 145-168
- 6 王登红, 李建康, 刘峰, 等. 地幔柱研究中几个问题的探讨及其找矿意义. 地球学报, 2004, 25: 489-494
- 7 云南省地质矿产局. 云南省区域地质志. 北京: 地质出版社, 1990. 291-296
- 8 贵州省地质矿产局. 贵贵州省区域地质志. 北京: 地质出版社, 1990. 531
- 9 高振敏, 张乾, 陶琰, 等. 峨眉山地幔柱成矿作用分析. 矿物学报, 2004, 24: 99-104
- 10 张正伟, 程占东, 朱炳泉, 等. 峨眉山玄武岩组铜矿化与层位关系研究. 地球学报, 2000, 25: 503-508
- 11 王居里, 郭建, 刘忠奎, 等. 滇东北峨眉山玄武岩区的沉积型铜矿床. 矿床地质, 2006, 25: 663-671
- 12 钱壮志, 候曙光, 章正军, 等. 滇东北发现铝土质泥岩铜矿. 地质通报, 2006, 25: 26-30
- 13 刘远辉. 贵州西南部与玄武岩有关的铜矿特征及找矿前景. 贵州地质, 2006, 23: 57-61
- 14 廖震文, 胡光道. 一种非传统铜矿资源——黔西北地区峨眉山玄武岩铜矿地质特征及成因探讨. 地质科技情报, 2006, 25: 47-56
- 15 王晓刚, 黎荣, 蔡俐鹏, 等. 川滇黔峨眉山玄武岩铜矿成矿地质特征、成矿条件及找矿远景. 四川地质学报, 2010, 30: 174-182
- 16 李厚民, 毛景文, 张长青, 等. 滇黔交界地区玄武岩铜矿同位素地球化学特征. 矿床地质, 2004, 23: 232-240
- 17 毛景文, 王志良, 李厚民, 等. 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. 地质论评, 2003, 49: 610-615
- 18 李厚民, 毛景文, 张长青. 滇东北峨眉山玄武岩铜矿研究. 北京: 地质出版社, 2009. 33-44
- 19 姜海定. 论浙江省碳沥青的成因. 中国煤田地质, 1996, 8: 23-26, 62
- 20 郑永飞, 陈江峰. 稳定同位素地球化学. 北京: 科学出版社, 2000. 195-200
- 21 四川省地质矿产局. 四川省区域地质志. 北京: 地质出版社, 1991. 184-194
- 22 宗实, 李汝宁, 薛康成, 等. 四川省康顺地轴及其东缘砂岩铜矿的基本地质特征和成矿作用. 四川地质科技情报, 1996, 1: 1-13
- 23 Wang F D, Zhu X Q, Han T. A simulating experiment on the weathering-leaching of the Emeishan basalt and its mineralization. Chin J Geochem, 2010, 29: 212-216

- 24 刘宝珺, 张锦泉. 沉积成岩作用. 北京: 科学出版社, 1992. 121–123
- 25 路凤香, 桑隆康. 岩石学. 北京: 地质出版社, 2004. 157–158, 183–184
- 26 陈正, 岳树勤, 陈殿芬. 矿石学. 北京: 地质出版社, 1985. 124–126
- 27 Frey M. Low Temperature Metamorphism. Elasgow: Blachie, 1987. 1
- 28 中国科学院矿床地球化学开放研究实验室. 矿床地球化学. 北京: 地质出版社, 1997. 260
- 29 梅纳德 J B. 沉积矿床地球化学. 北京: 地质出版社, 1986. 51–54
- 30 朱炳泉, 戴樟模, 胡耀国, 等. 滇东北峨眉山玄武岩中两阶段自然铜矿化的 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 与 U-Th-Pb 年龄证据. 地球化学, 2005, 34: 235–247