DOI：10.13745/j.esf.yx.2017-5-21

云南因民铜矿床构造沉积环境及成矿机制研究

代鸿章[1,2]， 刘家军[2,*]， 朱文兵[2]

1. 中国地质科学院 矿产资源研究所，北京 100037
2. 中国地质大学 地质过程与矿产资源国家重点实验室，北京 100083

DAI Hongzhang[1,2]， LIU Jiajun[2,*]， ZHU Wenbing[2]

1. *Institute of Mineral Resources*, *Chinese Academy of Geological Sciences*, *Beijing* 100037, *China*
2. *State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources*, *China University of Geosciences*, *Beijing* 100083, *China*

DAI Hongzhang, LIU Jiajun, ZHU Wenbing. Studies on tectonic setting, sedimentary environment and mineralization mechanism of the Yinmin copper deposit in Yunnan Province. *Earth Science Frontiers*, 2018, 25(1): 108-124

Abstract: The Yinmin deposit is an important deposit in the Dongchuan copper ore field in Yunnan Province. It has two mineralization types, one is the Fe-Cu deposit of Xikuangshan type from the Yinmin Formation of the Kunyang Group, the other is the Cu deposit of Dongchuan type from the Luoxue Formation. In this paper, major and trace elemental analyses were combined with thermodynamic calculation to reveal rock characteristics, tectonic setting, sedimentary environment, and mechanism of migration and accumulation of iron and copper. Results show that the Yinmin and Luoxue formations mainly consist of dolomites and siliceous dolomites with dolomitic sandstone as a minor component. Comprehensive analyses of various diagrams, such as $100(Fe_2O_3/SiO_2)-100(Al_2O_3/SiO_2)$, $Fe_2O_3/TiO_2-Al_2O_3/(Al_2O_3+Fe_2O_3)$, La-Th-Sc and Th-Co-Zr/10 graphs, indicate that the contents of carbonate samples from the two formations were consistent with an active continental margin sedimentary system. Discrimination diagrams of redox environment, such as V/Cr, V/(V+Ni) and Ce/La, indicate that the Yinmin and Luoxue formations were deposited in a deep water to semideep-water transitional dysaerobic basin. Thermodynamic calculation results show that iron and copper transported mainly in the form of Cl complex. First, temperature, Eh and $f(S_2)$ decreased while pH increased in the ore-forming system as ore-forming fluid transported to the surface and mixed with the reduced water. Then instability occurred in the complexes of copper and iron. Finally, oxides including hematite and magnetite, sulfides including pyrite, chalcopyrite, bornite and chalcocite changed sequentially with changes in the physical and chemical environment, and formed the ferro-copper and copper ore bodies of the Xikuangshan and Dongchuan types, respectively.

Key words: tectonic setting; sedimentary environment; mineralization mechanism; Yinmin copper deposit

摘　要：因民铜矿床是云南省东川铜矿田中一个重要的矿床，发育有两种矿化类型，分别为赋存于因民组中的稀矿山式铜铁矿体以及赋存于落雪组地层中的东川式铜矿体。文中采用主、微量元素地球化学方法并结合相关热力学计算，探讨含矿岩系因民组及落雪组的岩石特征、沉积环境、构造背景及其铁、铜迁移机制和富集机理。结果表明，因民组及落雪组中以白云岩、硅质白云岩为主，并含少量白云质砂岩，综合 $100(Fe_2O_3/SiO_2)$-$100(Al_2O_3/SiO_2)$、Fe_2O_3/TiO_2-$Al_2O_3/(Al_2O_3+Fe_2O_3)$、La-Th-Sc 及 Th-Co-Zr/10 关系图解，指示因民组及落雪组具有大陆边缘区的沉积特点。V/Cr、V/(V+Ni)及 Ce/La 氧化-还原环境判别图显

收稿日期：2016-12-01；**修回日期**：2017-02-24
基金项目：国家重点基础研究发展计划“973”项目(2014CB440903)
作者简介：代鸿章(1985—)，男，博士，矿物学、岩石学、矿床学专业。E-mail：303829636@qq.com
*通讯作者简介：刘家军(1963—)，男，教授，博士生导师，主要从事矿床学、矿床地球化学研究。E-mail：liujiajun@cugb.edu.cn

示,因民组及落雪组整体形成于贫氧过渡状态下的深水-半深水沉积环境。热力学计算表明,在流体迁移过程中,铁、铜主要以氯的络合物形式进行迁移,当成矿流体运移到表层与含硫碱性较还原性水体发生混合时,导致成矿体系温度、Eh 和 $f(S_2)$ 降低,pH 值升高,铜、铁络合物发生失稳,先后生成磁铁矿、赤铁矿等氧化物以及黄铁矿、黄铜矿、斑铜矿、辉铜矿等硫化物,在因民组及落雪组中分别形成稀矿山式铜铁矿体和东川式铜矿体。

关键词:构造背景;沉积环境;成矿机制;因民铜矿床

中图分类号:P618.41;P611.22 **文献标志码**:A **文章编号**:1005-2321(2018)01-0108-17

东川铜矿田是我国著名的产于元古宙中的超大型铜矿,位于云南省昆明市辖区范围,由因民、落雪、汤丹、滥泥坪、石将军、白锡腊、新塘等一批大中型及小型铜矿床组成,经过 60 多年的地质勘探工作,预计其铜储量可达 500 万吨以上的超大型铜矿规模。东川铜矿田中主要包括 4 种矿床类型,分别为因民组稀矿山式铜铁矿床、落雪组东川式铜矿床、黑山组桃园式铜矿床及陡山沱组滥泥坪式铜矿床。其中,以稀矿山式铜铁矿床和东川式铜矿床两种类型铜矿床规模最大,矿区地层内发育有大量碳酸盐岩建造,稀矿山式铜矿床含矿层位主要为因民组;东川式铜矿床含矿层位主要为落雪组,其中常见硅质白云岩发育[1]。

对稀矿山式铜铁矿床和东川式铜矿床的成因的研究,前人从控矿因素、成矿流体及成矿物质来源等方面已做了大量工作和系统分析,但认识尚未完全统一。对稀矿山式铜铁矿床来说,有学者认为其属于火山-喷流沉积含铜铁矿床[2-5]或(火山)沉积-(叠加)改造成因[6-8],而另一批学者则认为其与 IOCG 型矿床具有诸多相似特征[9-13]。关于东川式铜矿床的成因,前人同样有不同观点,主要包括岩浆热液矿床[14-16]、(火山)沉积-变质型矿床[17-20];而对其元古宇因民组及落雪组中硅质白云岩的古构造沉积环境以及这两类矿床中铁、铜的迁移形式和沉淀机制尚缺乏精细研究,这在一定程度上制约了对区内铜矿床成矿机制和成矿规律的研究。

因民铜矿床是云南省东川铜矿田中一个重要的矿床,同时发育有这两种不同类型的铜矿体。因此,在总结前人研究成果的基础上,本文选取因民铜矿床为研究对象,通过野外地质调查结合室内的岩石学、矿物学与元素地球化学的综合研究,对因民组及落雪组的构造背景、初始沉积环境及矿物形成时的物理-化学条件进行研究,探讨其成矿物质迁移形式及富集机理,为进一步揭示矿床成因提供一定理论依据。

1 成矿地质背景

东川铜矿田在大地构造位置上处于扬子板块西缘,属于昆阳元古宙大陆裂谷内会理—东川东西向裂陷槽东端的一个梯形断陷盆地。该断陷盆地以同生断层(生长断层)为边界而被围限,北部和南部以东西向宝九断裂和麻塘断裂为界,西部以普渡河断裂为界,东部以南北向小江断裂为界(图 1)。东川梯形断陷盆地和本区域构造格局被上述边界断裂所控制,使区内形成了南北向与东西向两组主干断裂。其中南北向落因破碎带和东西向汤丹—滥泥坪断裂,黄水箐—新塘断裂,四棵树—面山断裂与双水井断裂等具生长断裂特征(且后期发生多次构造活动),使东川断陷盆地进一步分解成一些半地堑式的沉积洼地。区内历经多次构造旋回,对其地层沉积厚度、岩相古地理、岩浆活动乃至构造形态均起显著控制作用,同时亦作为各期岩浆、热液活动的通道而长期存在。

东川铜矿田内矿产丰富,金属矿产以铜为主,次为铁、铅、锌、金、银。主要铜矿区有汤丹铜矿区、滥泥坪铜矿区、因民—落雪铜矿区、新塘铜矿区等。非金属矿产以建材为主,次为煤、石棉、石膏等。目前已勘探发现铜矿床(点)150 多个,铁矿床和矿点 18 个,铅锌矿床(点)10 多个,砂金矿点 4 个,褐煤矿床 1 个,石棉和滑石矿点 5 个,还有非金属和放射性矿产等。

2 矿床地质特征

因民铜矿床出露的主要地层由老到新依次为小溜口组、因民组、落雪组和黑山组。矿区内南北向的早期断裂和东西向的晚期横向断裂,往往错移矿体。较大的横断裂常为矿段的分界线,将因民铜矿床分为稀矿山、小溜口、月亮硐、猴跳崖、鹦歌架、面山等矿段(图 2)。

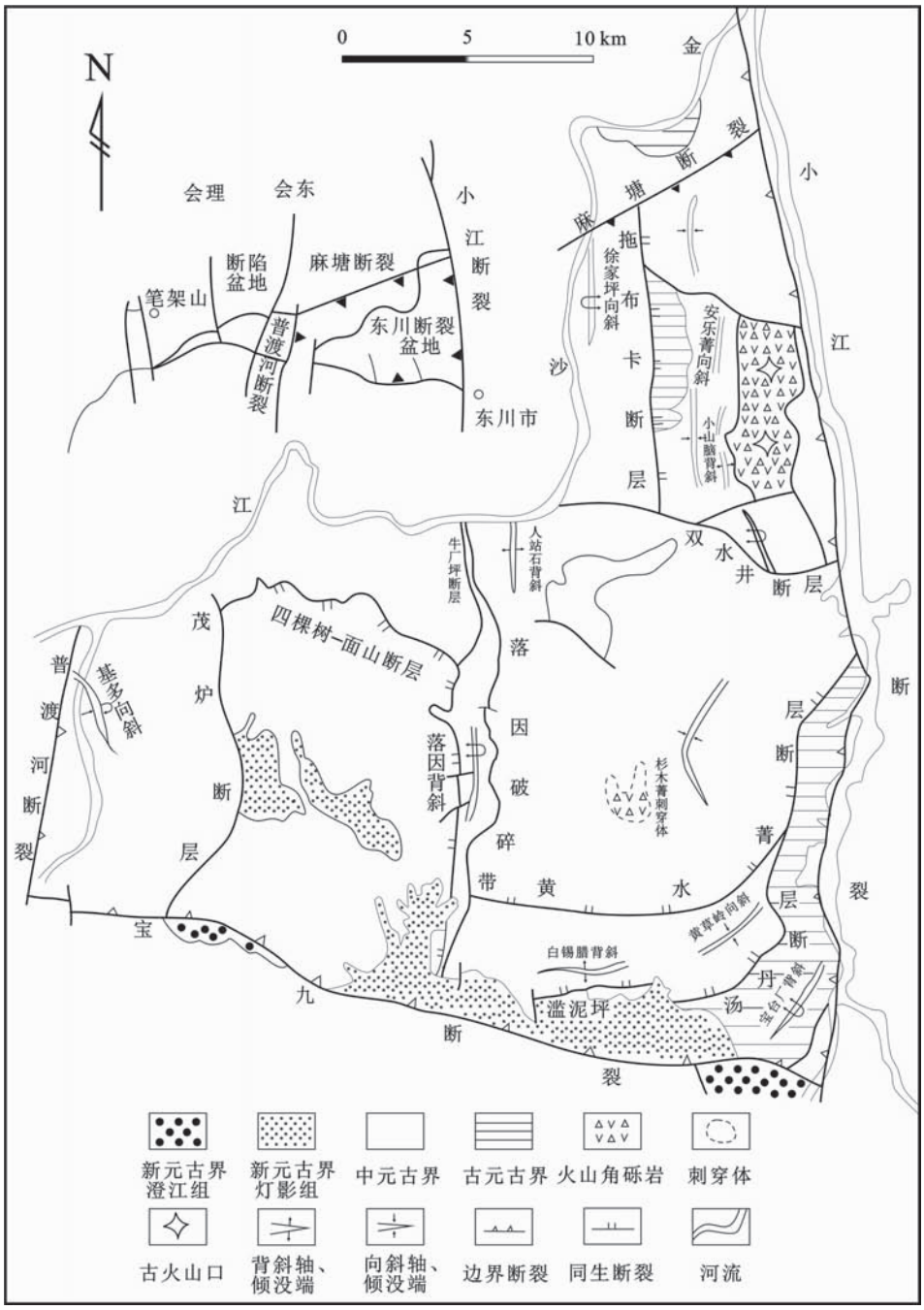
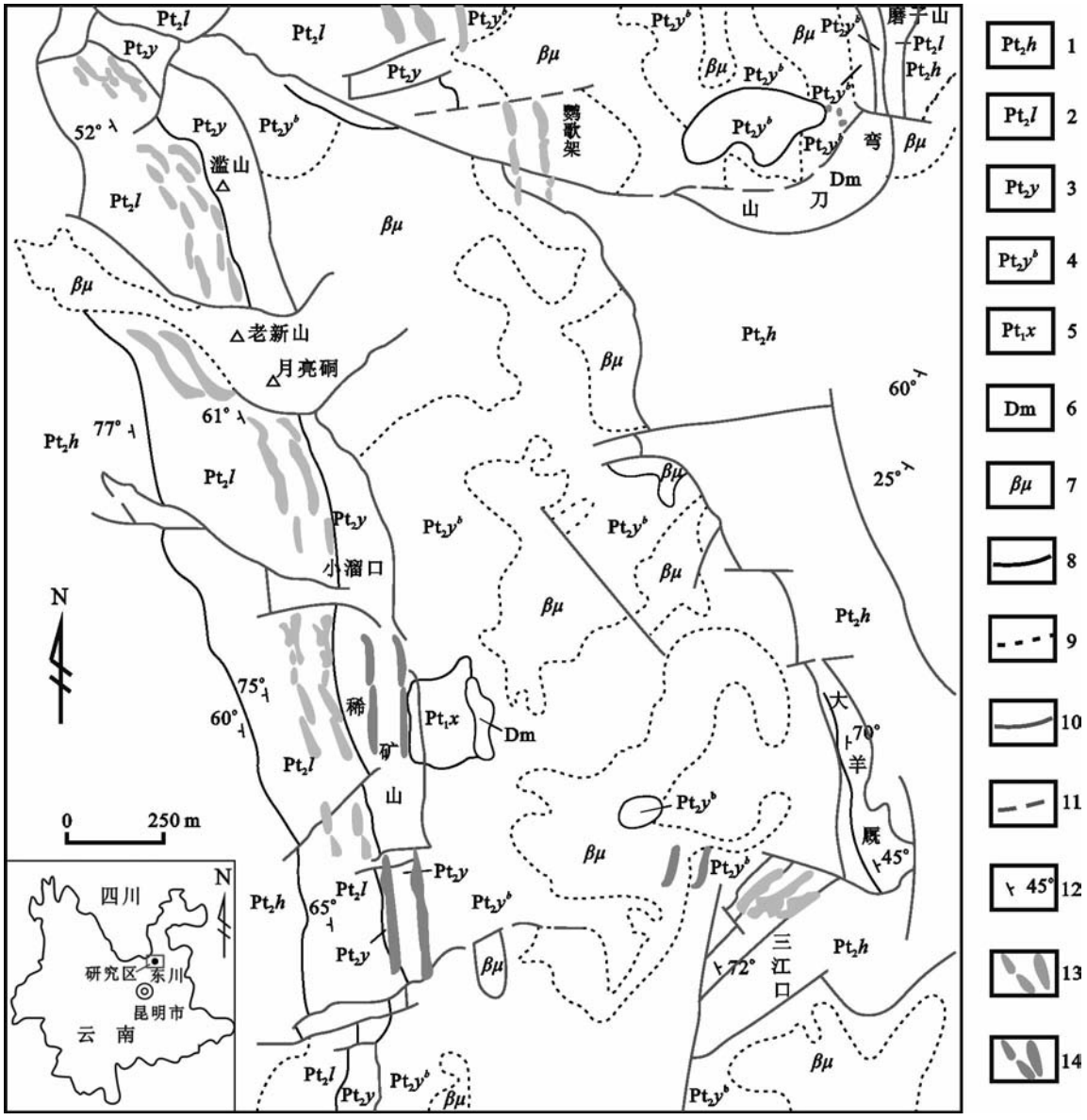


图 1 东川铜矿田地质构造纲要图

(据参考文献[2],略有修改)

Fig. 1 Geological and structural framework map of the Dongchuan copper ore field

区内出露岩体包括侵入岩和火山岩,沿落因破碎带分布。基性侵入活动在区内极为发育,其中较大规模主要有呈岩墙状产出的面山南岩体、磨子山岩体及滥山岩体;其次有部分岩枝,在断裂和坑道中也揭露出大量岩脉(图 3)。小溜口组中火山岩主要为一套碱性"钠质岩",夹一部分火山凝灰岩及细碧岩(钠质火山熔岩)。因民组是本区火山岩最发育的层位,各种钠质基性火山熔岩、火山角砾岩、火山凝灰岩均较发育。黑山组火山岩主要有玄武岩、变基性岩及火山凝灰岩。岩体表现出与铜矿层形影相随的特征,并出露于黑山组至小溜口组各地层中。岩体中金属矿物含量较高,尤以蚀变强烈的岩体为多,且富含黄铜矿。当辉长岩体与含矿层位(主要为因民组)接触时,矿石品位增高,矿体变富,说明岩浆活



1—黑山组白云岩夹板岩;2—落雪组白云岩;3—因民组白云岩、砂泥岩及凝灰岩;4—因民组角砾岩;5—小溜口组凝灰岩;6—白云岩;7—基性岩;8—地质界线;9—推测地质界线;10—断层;11—推测断层;12—岩层产状;13—东川式铜矿体;14—稀矿山式铜铁矿体。

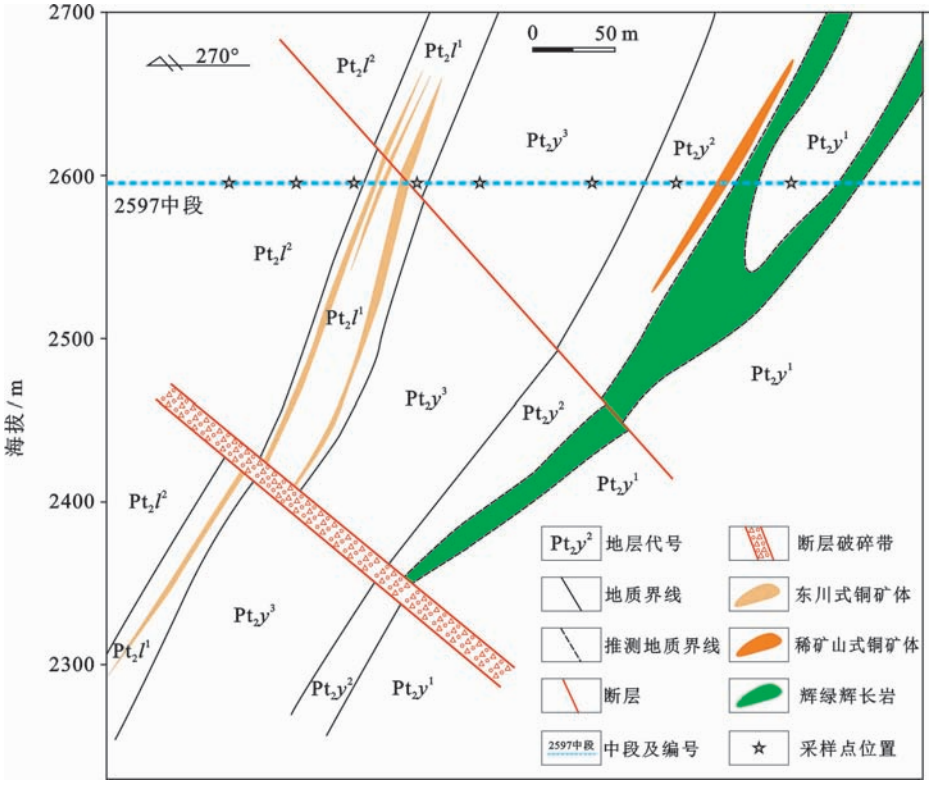
图 2 因民铜矿床地质略图

(据参考文献[8],略有修改)

Fig. 2 Geological sketch map of the Yinmin copper deposit

动与铜矿层富集关系密切。

因民铜矿床矿体规模较大,主矿体长约 4.5 km,呈层状、似层状产出,走向近南北向,向西倾斜,局部倒转,倾角为 60°～85°(图 3)。根据赋矿地层特征及与其中侵入岩和火山岩关系不同,将因民铜矿床的矿体划分为稀矿山式铜矿体和东川式铜矿体,两种类型的矿体分别近平行展布于因民组、落雪组中(图 4A—D)。稀矿山式铜铁矿体为矿区内主矿体,主要赋存于因民组第二岩性段紫色—紫红色薄—中厚层凝灰岩、硅质白云岩及地层底部与下段基性火山岩的过渡部位(图 3),呈层状、似层状产出,其中铁矿体主要是火山喷溢喷流作用形成,由高温至低温矿物相为:钛磁铁矿、磁铁矿→钛赤铁矿、赤铁矿→胶体沉积的豆状、鲕状、凝胶状铁矿。铜矿体则主要为后期热液的叠加富化,但喷流沉积期也有铜矿化存在,在铁矿物中常包有铜矿物散点,铜矿物主要为斑铜矿、黄铜矿。铁铜矿层基本上赋存在喷流沉积岩中。东川式铜矿体主要赋存于落雪组一段白云岩与因民组三段紫色层顶部过渡层,呈层状、似层状产出,少数为透镜状和脉状,脉状矿体大多数切割



Pt_2l^2—落雪组二段硅质白云岩;Pt_2l^1—落雪组一段硅质白云岩;Pt_2y^3—因民组三段紫红色中—厚层白云质砂岩;Pt_2y^2—因民组二段紫灰—紫红色薄—中厚层凝灰质砂板岩、硅质白云岩;Pt_2y^1—因民组一段基性火山岩夹凝灰岩。

图 3 因民铜矿床 80 号勘探线剖面图①

Fig. 3 No. 80 prospecting line profile map of the Yinmin copper deposit①

矿层和围岩,产状较陡,一般大于 60°。此外,因民铜矿床中的东川式铜矿体在水平方向和垂直方向上都有明显分带现象(图 4A,B),在水平方向上表现为由水盆中心向边缘依次为黄铁矿带、黄铜矿带、斑铜矿带、辉铜矿带;在垂直方向上一个矿层由底部到顶部也有类似的情况[7]。

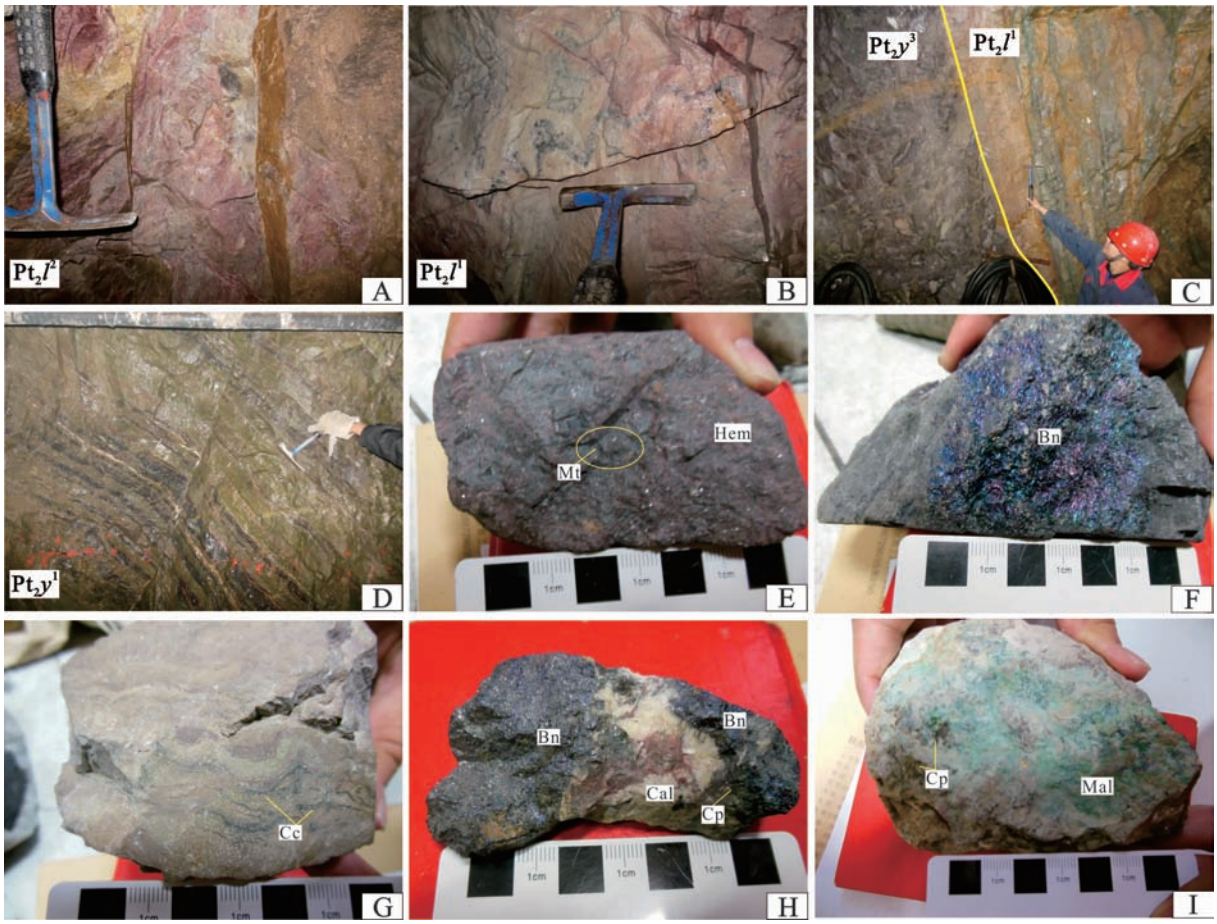
稀矿山式铜铁矿石类型主要包括赤铁矿型(图 4E)和含铜磁铁矿型(图 4F)两种类型。矿物组成较简单,以磁铁矿、赤铁矿、黄铁矿为主,其次为镜铁矿;含铜矿物以黄铜矿、斑铜矿为主,其次为辉铜矿、蓝辉铜矿、方铅矿、闪锌矿和孔雀石。脉石矿物以石英、方解石、白云石为主。矿石结构主要有自形粒状结构(图 5A,B)、他形粒状结构(图 5A)、固溶体分离结构(图 5C)、胶状结构(图 5D)等。矿石构造主要为块状构造、细脉状构造、网脉状构造、角砾状构造。

东川式铜矿石则可大致分为白云岩型层状铜矿石(图 4G)、白云岩型脉状铜矿石(图 4H)和氧化型铜矿石(图 4I)3 种类型。矿石矿物主要为辉铜矿、斑铜矿、黄铜矿,次为赤铁矿、磁铁矿、黄铁矿,以及少量的蓝辉铜矿、方铅矿、闪锌矿等,脉石矿物以石英、方解石、白云石为主。矿石结构主要有自形粒状结构(图 5E)、他形晶结构(图 5F)、固溶体分离结构(图 5F)、交代残余结构(图 5G,H)等。矿石构造主要有马尾细丝条带状构造(图 4G)、脉状构造(图 4H)、浸染状构造(图 4I)等。

稀矿山式铜铁矿体中,蚀变类型主要有硅化、碳酸盐化、绿泥石化、绢云母化、黑云母化、镜铁矿化等。东川式铜矿体中赋矿围岩普遍发生硅化、绢云母化、碳酸盐化等。与蚀变基性岩体接触带有小范围滑石化、透闪石化、绿泥石化、角闪石化、碳酸盐化等。

综上所述,根据矿床地质特征、矿体产出特征、脉体穿插关系、矿石组构和矿物组合,本文将因民铜矿床的成矿期次大致划分为(火山)沉积成矿期、构造-岩浆改造期以及表生氧化期。其中(火山)沉积成矿期与构造-岩浆改造期是最主要的成矿期。

① 有色金属矿产地质调查中心. 东川铜矿因民铜矿区基础地质工作、地质综合研究与找矿预测总结报告. 2009.



A—落雪组二段肉红色白云岩;B—落雪组一段硅质白云岩,发育铜矿化;C—因民组三段紫红色白云质砂岩、硅质白云岩与落雪组一段条带状白云岩分界线;D—因民组二段绿色与紫色互层状砂板岩和硅质白云岩;E—稀矿山式铜铁矿体中块状赤铁矿矿石;F—稀矿山式铜铁矿体中块状铜铁矿石;G—东川式铜矿体中白云岩型"马尾丝"状铜矿石;H—东川式铜矿体中热液脉型团块状铜矿石;I—东川式铜矿体中氧化型铜矿石。Bn—斑铜矿;Cal—方解石;Cc—辉铜矿;Cp—黄铜矿;Hem—赤铁矿;Mal—孔雀石;Mt—磁铁矿;Py—黄铁矿。

图 4 因民铜矿床典型地层及矿石特征

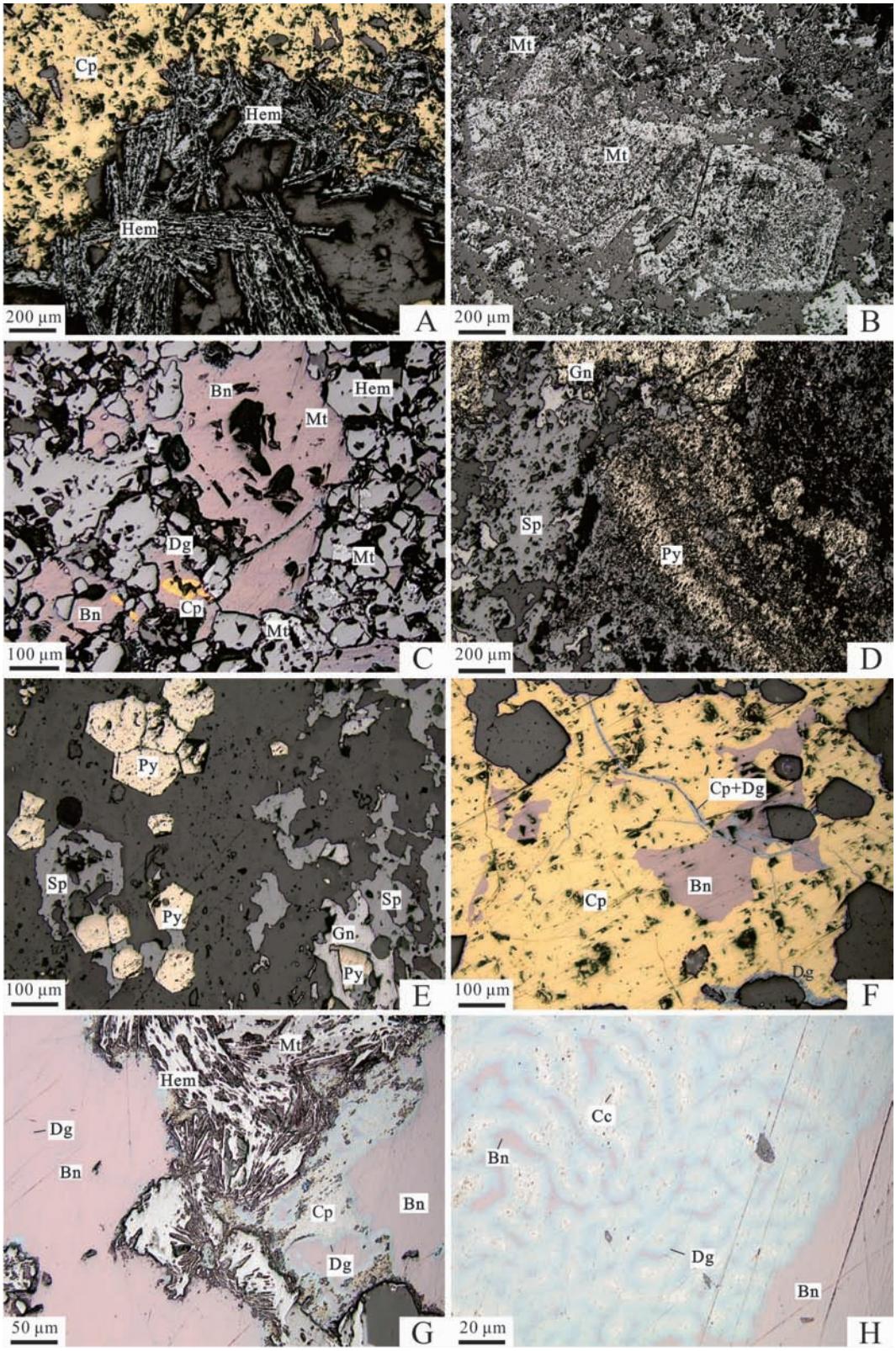
Fig. 4 Typical strata and ore features in the Yinmin copper deposit

3 样品采集与测试

对因民铜矿区内 80 号勘探线中 2597 中段因民组、落雪组的 8 件岩(矿)石进行了主微量元素测试。样品处理及测试工作均在河北省区域地质矿产调查研究所实验室进行,样品加工采用刚玉腭板腭式破碎机破碎,再放入刚玉罐中在行星式粉碎机中粉碎至 200 目。主量元素(SiO_2、TiO_2、Al_2O_3、Fe_2O_3、MgO、MnO、K_2O、Na_2O、CaO、P_2O_5)分析采用的仪器是 X 射线荧光光谱仪(帕纳科公司产 $Axios^{max}$),碱溶制备成晶体片后上机测定,分析精度为 0.05%;FeO 采用滴定分析完成;灼烧减量、H_2O^+ 和 H_2O^- 用重量法完成。大多数微量元素和稀土元素的分析采用酸溶法将样品制备好后,使用电感耦合等离子质谱仪(赛默飞世尔公司产 X Serrise2)测试完成,而 Zr 采用 X 射线荧光光谱法测试。稀土元素分析精度为 0.1×10^{-6},微量元素的测试精度均为$\leqslant5\times10^{-6}$,测试方法详见参考文献[21]。

4 岩石地球化学特征

研究区岩(矿)石样品主量元素化学成分见表 1。从表 1 可见,落雪组硅质白云岩中 $w(CaO)=15.59\%\sim22.62\%$(平均值为 19.63%,$n=3$),$w(MgO)=10.65\%\sim14.72\%$(平均值为 12.89%),$w(SiO_2)=27.36\%\sim34.02\%$(平均值为 30.68%),$w(Al_2O_3)=0.24\%\sim8.98\%$(平均值为 3.22%),$w(TiO_2)=0.02\%\sim0.36\%$(平均值为 0.14%),CaO/MgO=1.46~1.56(平均值为 1.52)。落雪组矿化白云岩中 $w(CaO)=26.91\%$,$w(MgO)=16.52\%$,$w(SiO_2)=6.93\%$,$w(Al_2O_3)=1.6\%$,$w(TiO_2)=0.11\%$,CaO/MgO=1.63。



A—稀矿山式铜铁矿体中呈放射状结构的赤铁矿集合体,呈它形结构黄铜矿;B—稀矿山式铜铁矿中呈五角十二面体自形晶结构磁铁矿;C—稀矿山式铜铁矿体中呈它形结构斑铜矿与黄铁矿固溶体,呈它形结构赤铁矿交代磁铁矿;D—稀矿山式铜铁矿体中呈胶状结构黄铁矿;E—东川式铜矿体中呈自形晶结构黄铁矿、呈它形结构方铅矿、闪锌矿;F—东川式铜矿体中呈它形晶结构的黄铜矿、斑铜矿;G—东川式铜矿体中交代磁铁矿形成假象赤铁矿,辉铜矿交代斑铜矿;H—东川式铜矿体中蓝辉铜矿交代斑铜矿、辉铜矿交代蓝辉铜矿。Bn—斑铜矿;Cc—辉铜矿;Cp—黄铜矿;Dg—蓝辉铜矿;Gn—方铅矿;Hem—赤铁矿;Mt—磁铁矿;Py—黄铁矿;Sp—闪锌矿。

图 5 因民铜矿床矿物组成及结构特征

Fig. 5 Mineral composition and structure in the Yinmin copper deposit

表 1　因民铜矿床岩石主微量元素组成

Table 1　Major and trace element compositions of rocks in the Yinmin copper deposit

样品号	岩性	主量元素 w_B/%															微量元素 $w_B/10^{-6}$					
		SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	MnO	P_2O_5	H_2O^+	H_2O^-	LOI	Total	Ag	As	Sb	Hg	Se	S
YM-01	落雪组二段矿化白云岩	6.93	1.6	0.11	0.89	2.33	26.91	16.52	1.09	0.06	2.76	0.044	0.72	0.18	38.86	98.11	5.37	0.7	0.16	0.26	0.01	3934
YM-15	落雪组二段硅质白云岩	34.02	0.44	0.03	0.03	0.85	20.67	13.29	0.19	0.04	0.312	0.027	1.05	0.16	30.09	99.98	0.04	0.6	0.28	0.01	0.03	63.86
YM-25	落雪组二段肉红色硅质白云岩	27.36	0.24	0.02	0.03	0.69	22.62	14.72	0.12	0.05	0.173	0.043	1.13	0.13	33.88	99.95	0.04	1.3	0.15	0.01	0.01	46.57
YM-13	落雪组一段硅质白云岩	30.67	8.98	0.36	0.99	2.53	15.59	10.65	4.44	0.07	0.794	0.202	2.6	0.3	24.6	99.88	0.04	0.7	0.16	0.01	0.09	65.37
YM-03	因民组紫红色硅质白云岩	39.67	7.25	0.77	1.25	1.35	13.48	7.67	6.16	0.12	1.375	0.131	0.73	0.23	20.61	99.83	0.03	0.9	0.25	0.01	0.01	38.53
YM-11	因民组红色硅质白云岩	28.41	0.3	0.03	0.03	0.12	22.33	15.13	0.14	0.04	0.108	0.018	0.72	0.11	33.29	99.96	0.03	0.7	0.06	0	0.01	68.59
YM-21	因民组灰紫色白云质粉砂岩	60.9	13.07	0.49	0.19	1.23	5.23	3.5	1.99	4.18	0.073	0.091	1.4	0.22	8.96	99.89	1.43	11.2	0.43	0.68	0.04	176.85
YM-24	因民组灰紫色白云质粉砂岩	60.65	10.75	0.47	2.39	0.88	5.35	3.83	3.24	0.32	0.089	0.277	2.88	0.61	11.67	99.91	0.05	62	0.84	0.02	1.45	9 288.39

样品号	岩性	微量元素 $w_B/10^{-6}$																				
		Ga	Sc	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Pb	Rb	Sr	Zr	Mo	Ba	Hf	Ta	W	Bi	Th	U	Y
YM-01	落雪组二段矿化白云岩	2.61	3.5	42.16	9.27	29.79	14.1	11151	58.45	3.37	18.46	67.95	70.34	0.71	166.3	2.24	0.11	0.11	8.97	3.59	0.45	6.63
YM-15	落雪组二段硅质白云岩	0.74	0.94	6.51	2.28	4.2	5.41	27.19	33.36	4.37	6.69	50.19	3.21	0.39	30.01	0.09	0.04	0.09	0.01	0.3	0.27	2.6
YM-25	落雪组二段肉红色硅质白云岩	0.56	0.68	11.79	2.82	2.17	4.82	207.18	18.22	2.39	2.76	47.78	5.15	0.25	22.54	0.14	0.03	0.1	0.02	0.31	0.21	2.52
YM-13	落雪组一段硅质白云岩	18.3	10.5	125.88	36.45	36.28	37.67	16.88	44.48	2.36	103.25	53.24	86.54	1.22	558.4	2.32	0.36	0.49	0.02	5.82	0.99	11.4
YM-03	因民组紫红色硅质白云岩	5.39	5.56	42.67	46.05	12.2	5.47	126.63	34.06	3.08	80.52	32.71	183.24	0.25	763.4	4.18	0.29	0.53	0.17	6.22	1.12	7.67
YM-11	因民组红色硅质白云岩	0.97	0.94	12.89	6.27	1.53	4.68	26.59	45.87	0.58	4.19	47.1	5.14	0.14	20.07	0.12	0.06	0.13	0.01	0.54	0.49	1.36
YM-21	因民组灰紫色白云质粉砂岩	19.18	11.56	339.91	103.5	2.68	7.89	18.27	115.17	160.93	90.05	18.65	150.9	22.94	50.11	3.78	0.25	0.81	0.01	16.59	11.21	10.5
YM-24	因民组灰紫色白云质粉砂岩	14.7	9.16	245.48	55.62	19.22	55.86	60.8	11.84	10.96	140.15	14.12	98.94	10.22	141	2.63	0.36	0.51	0.37	11.61	3.97	14.08

样品号	岩性	微量元素 $w_B/10^{-6}$															LREE/HREE	δEu	δCe	V/(V+Ni)	Ni/Co	Ce/La
		La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	∑REE						
YM-01	落雪组二段矿化白云岩	8.67	11.6	1.57	5.72	1.32	0.5	1.38	0.28	1.45	0.26	1.07	0.1	0.62	0.1	34.6	5.59	1.09	0.63	0.75	0.47	1.34
YM-15	落雪组二段硅质白云岩	2.55	5	0.68	2.7	0.52	0.15	0.52	0.09	0.48	0.09	0.25	0.04	0.26	0.04	13.37	6.56	0.87	0.82	0.55	1.29	1.96
YM-25	落雪组二段肉红色硅质白云岩	1.59	3.04	0.38	1.67	0.43	0.08	0.33	0.06	0.35	0.07	0.18	0.04	0.21	0.03	8.45	5.64	0.6	0.83	0.71	2.23	1.91
YM-13	落雪组一段硅质白云岩	85.9	153	16.8	57.5	8.69	2.39	7.11	0.77	2.82	0.47	1.87	0.2	1.46	0.25	339.29	21.69	0.88	0.82	0.77	1.04	1.78
YM-03	因民组紫红色硅质白云岩	7.34	14.2	1.91	7.47	1.63	0.51	1.64	0.3	1.6	0.31	1.18	0.11	0.72	0.12	39.01	5.52	0.92	0.81	0.89	0.45	1.93
YM-11	因民组红色硅质白云岩	0.96	1.5	0.22	0.73	0.16	0.04	0.15	0.03	0.15	0.03	0.07	0.01	0.09	0.02	4.16	6.58	0.82	0.68	0.73	3.05	1.56
YM-21	因民组灰紫色白云质粉砂岩	1.36	3.72	0.44	2.05	0.8	0.14	1.09	0.26	1.85	0.39	1.79	0.2	1.4	0.3	15.8	1.17	0.44	1.06	0.98	2.95	2.74
YM-24	因民组灰紫色白云质粉砂岩	30.85	55.93	6.62	25	4.65	0.44	3.99	0.6	2.95	0.57	2.29	0.26	1.8	0.35	136.31	9.63	0.3	0.91	0.81	2.91	1.81

因民组硅质白云岩中 $w(CaO)=13.48\%\sim22.33\%$(平均值为 17.90%,$n=2$),$w(MgO)=7.67\%\sim15.13\%$(平均值为 11.4%),$w(SiO_2)=28.41\%\sim39.67\%$(平均值为 34.04%),CaO/MgO=1.48~1.76(平均值为 1.62),同时 $w(Al_2O_3)=0.3\%\sim7.25\%$,$w(TiO_2)=0.03\sim0.77$;因民组白云质砂岩中 $w(SiO_2)=60.65\%\sim60.90\%$(平均值为 60.78%,$n=2$),$w(Al_2O_3)=10.75\%\sim13.07\%$(平均值为 11.91%),$w(CaO)=5.23\%\sim5.35\%$(平均值为 5.29%)、$w(MgO)=3.50\%\sim3.83\%$(平均值为 3.66%)。

落雪组与因民组中硅质白云岩和矿化白云岩 CaO、MgO 含量均低于纯白云岩($w(CaO)=30.4\%$,$w(MgO)=21.8\%$)而 SiO_2 含量较高,指示普遍发生了硅化作用,而与纯白云岩的 CaO/MgO 比值(1.39)较为接近,表明白云岩中的方解石含量非常少,整体以白云岩为主。

落雪组硅质白云岩中 $w(V)=(6.51\sim125.88)\times10^{-6}$,$w(Cr)=(2.279\sim36.45)\times10^{-6}$,$w(Ni)=(4.822\sim37.674)\times10^{-6}$,$w(Sr)=(47.78\sim53.24)\times10^{-6}$,$w(Ba)=(22.54\sim558.4)\times10^{-6}$,$w(Cu)=(16.882\sim207.18)\times10^{-6}$;落雪组矿化白云岩中 $w(V)=42.161\times10^{-6}$,$w(Cr)=9.27\times10^{-6}$,$w(Ni)=14.103\times10^{-6}$,$w(Sr)=67.95\times10^{-6}$,$w(Ba)=166.3\times10^{-6}$,$w(Cu)=11\ 151\times10^{-6}$;因民组硅质白云岩中 $w(V)=12.892\times10^{-6}\sim42.674\times10^{-6}$,$w(Cr)=6.27\times10^{-6}\sim46.05\times10^{-6}$,$w(Ni)=4.68\times10^{-6}\sim5.47\times10^{-6}$,$w(Sr)=(32.71\sim47.1)\times10^{-6}$,$w(Ba)=(20.07\sim763.4)\times10^{-6}$,$w(Cu)=(26.586\sim126.63)\times10^{-6}$;因民组白云质砂岩中 $w(V)=(245.48\sim339.91)\times10^{-6}$,$w(Cr)=(55.62\sim103.5)\times10^{-6}$,$w(Ni)=(7.887\sim55.863)\times10^{-6}$,$w(Sr)=(14.12\sim18.65)\times10^{-6}$,$w(Ba)=(50.11\sim141)\times10^{-6}$,$w(Cu)=(18.27\sim60.795)\times10^{-6}$。

落雪组硅质白云岩中 $\sum REE=(8.45\sim339.29)\times10^{-6}$,LREE/HREE=5.64~21.69,Ce/La=1.78~1.96,$\delta Eu=0.6\sim0.88$,$\delta Ce=0.82\sim0.83$;落雪组矿化白云岩 $\sum REE=34.60\times10^{-6}$,LREE/HREE=5.59,Ce/La=1.34,$\delta Eu=1.09$,$\delta Ce=0.63$;因民组硅质白云岩 $\sum REE=(4.16\sim39.01)\times10^{-6}$,LREE/HREE=5.52~6.58,Ce/La=1.56~1.94,$\delta Eu=0.82\sim0.92$,$\delta Ce=0.68\sim0.81$;因民组白云质砂岩 $\sum REE=(15.80\sim136.31)\times10^{-6}$,LREE/HREE=1.17~9.63,Ce/La=1.81~2.74,$\delta Eu=0.30\sim0.44$,$\delta Ce=0.91\sim1.06$。

5 讨论

地层在沉积过程中,若有陆源物质的输入,会使得 Al、Ti 以及稀土元素一定程度上富集[22],δCe 值也会偏大[23-24]。由测试结果可以看出,除个别样品外,因民组及落雪组中硅质白云岩 Al_2O_3 及 TiO_2 含量虽变化较大,但总体含量较低,同时对应稀土元素总量也远低于北美页岩(173.2×10^{-6})[25]及澳大利亚后太古宙页岩(184.77×10^{-6})[26],以上特征均表明两组地层中白云岩沉积时可能混染了少量陆源物质,但总体影响不大,其元素地球化学特征能够判别古构造沉积背景并用来指示其氧化-还原环境。

5.1 古构造沉积背景

物源区的岩石和化学组成特征能够反映其古构造沉积背景。通常来说,在正常的海相环境中,海相碳酸盐岩沉积物常具有 Ce 的负异常[27],并有从大陆架至开阔海盆地逐渐增强的趋势,而在相对封闭的海水环境下 Ce 异常可能保存正常[28]。研究[23-24]表明:大陆边缘硅质岩中通常表现为弱的 Ce 负异常,$\delta Ce\approx1.09\pm0.25$,$(La/Ce)_N$ 值为 0.5~1.5;远洋盆地中表现为相对较强的 Ce 负异常,$\delta Ce\approx0.60\pm0.13$,$(La/Ce)_N$ 值为 1.0~2.5;洋中脊硅质岩中表现为显著的 Ce 负异常,$\delta Ce\approx0.30\pm0.13$,$(La/Ce)_N$ 值约为 3.5。落雪组硅质白云岩中 δCe 为 0.82~0.83,$(La/Ce)_N$ 为 1.08~1.19;因民组硅质白云岩中 δCe 为 0.68~0.81,$(La/Ce)_N$ 为 1.09~1.35;因民组白云质砂岩中 δCe 为 0.91~1.06,$(La/Ce)_N$ 为 0.77~1.16。落雪组及因民组中硅质白云岩及白云质砂岩 δCe 及 $(La/Ce)_N$ 数值特征总体与大陆边缘沉积接近,而与洋中脊及远洋盆地有一定差异。

结合 $100(Fe_2O_3/SiO_2)-100(Al_2O_3/SiO_2)$ 和 $Fe_2O_3/TiO_2-Al_2O_3/(Al_2O_3+Fe_2O_3)$ 关系图(图 6a,b),落雪组及因民组硅质白云岩及白云质砂岩样品投影点落于大陆边缘区内或靠大陆边缘区一侧分布。此外,有研究显示从大洋岛弧到大陆岛弧、活动大陆边缘至被动大陆边缘,有 La 和 Th 逐渐富集,而过渡性元素 Sc、Co、Zr 逐渐亏损的趋势[29],在 La-Th-Sc 和 Th-Sc-Zr/10 图解(图 6c,d)中落雪组及因民组硅质白云岩投影点位于大陆岛弧区内或在其附近,而因民组白云质砂岩样品投影点主要位于活动大陆边缘区内及附近,仅有少量投影点较为离散。

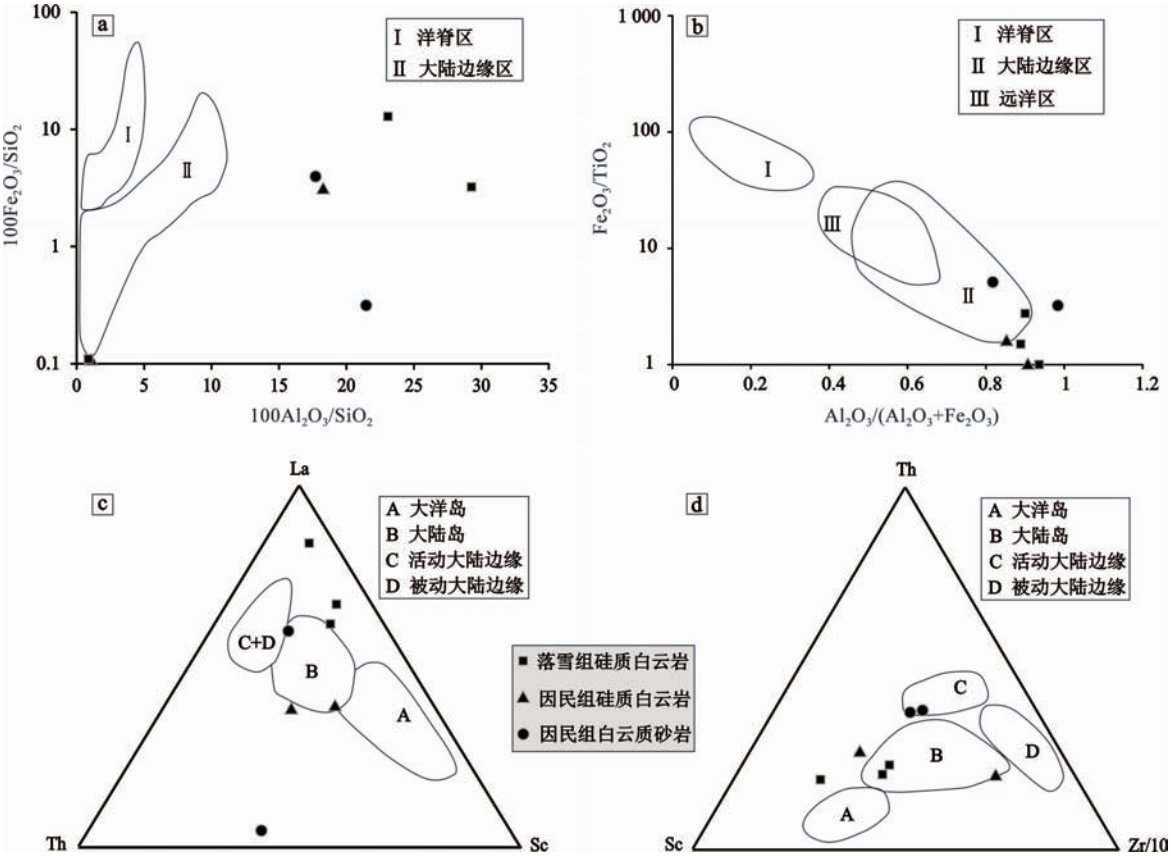


图 6 因民铜矿床因民组和落雪组构造-沉积背景判别图解
(a、b 据参考文献[24],c、d 据参考文献[29])

Fig. 6 Diagram indicating structural-sedimentary backgrounds for the Yinmin Formation and the Luoxue Formation in Yinmin copper deposit

上述图解显示因民铜矿床中落雪组、因民组硅质白云岩和白云质砂岩样品的地球化学特征与洋脊区及被动大陆边缘区内沉积岩石差异较大,而总体上与大陆岛弧和活动大陆边缘区内的沉积岩石相似。经北美页岩标准化[25]的落雪组、因民组硅质白云岩稀土元素配分曲线型式也与活动大陆边缘的稀土元素配分型式相似(图 7)。综合以上分析,因民铜矿床中因民组及落雪组岩石地化特征总体表现为大陆边缘区岩石特征,这与前人认为川滇地区的铜矿成矿作用与川滇古大陆边缘裂谷带关系密切的认识一致[30]。

5.2 氧化-还原环境判别

已有研究表明,对于古老沉积层沉积环境的判别,由于受 Th 元素放射性衰变减少或 U 元素热液活动增加的影响,U/Th 比值的判别效果不佳[31],而采用 V/Cr、V/(V+Ni)、Ce/La 等微量元素比值作为判别标志则相对准确[32-34],其比值分别大于 4.25、0.84 和 2.0 指示为缺氧还原环境,小于 2、0.6 和 1.5 代表富氧氧化环境,比值分别介于二者之间说明其为过渡环境或贫氧环境。

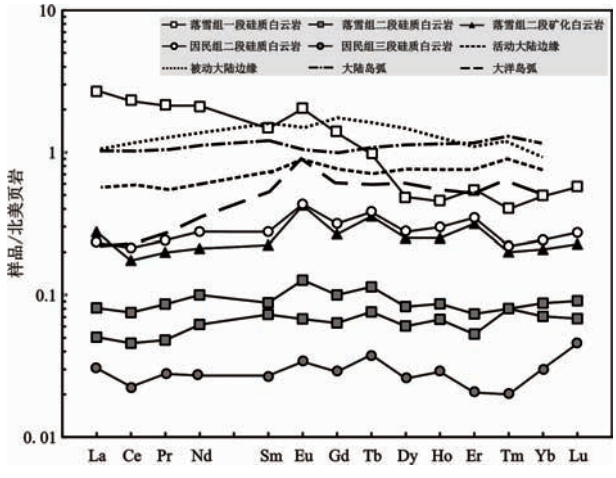


图 7 因民铜矿床因民组和落雪组白云岩稀土元素配分型式
(活动大陆边缘、被动大陆边缘、大陆岛弧及大洋岛弧稀土配分型式见参考文献[29])

Fig. 7 Normalized REEs patterns of dolomites from the Yinmin Formation and the Luoxue Formation, Yinmin copper deposit

V/Cr、V/(V+Ni)及 Ce/La 氧化-还原环境判别图(图 8)显示因民铜矿床中因民组及落雪组硅质白云岩及白云质粉砂岩样品数据点总体落于贫氧过

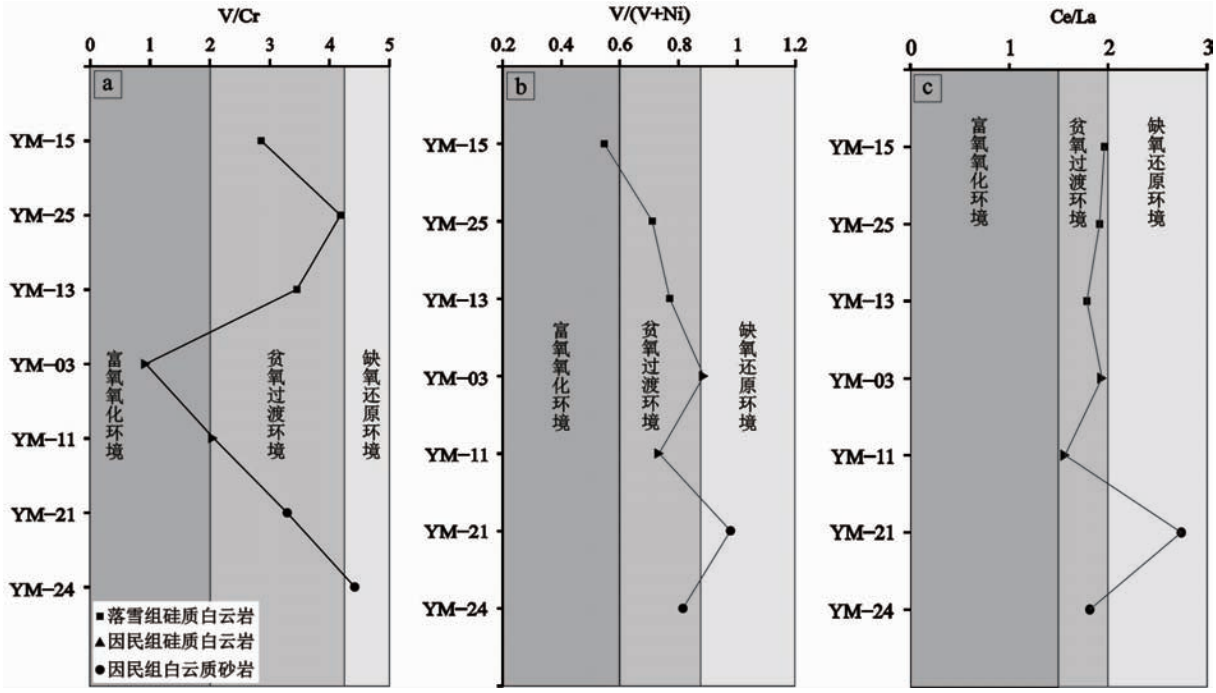


图 8 因民铜矿床因民组、落雪组样品 V/Cr、V/(V+Ni)和 Ce/La 沉积环境判别图

Fig. 8 Sedimentary environment identified by V/Cr, V/(V+Ni) and Ce/La of the Yinmin Formation and the Luoxue Formation in Yinmin copper deposit

渡环境。表明整体形成于贫氧过渡状态下的深水-半深水沉积环境,这与本区因民组处于半深水-深水局限性断陷盆地[7,12]的认识一致。

5.3 铁、铜的迁移形式和沉淀机制

结合前人对稀矿山式铜铁矿床的研究可以得知,稀矿山式铜铁矿体的成矿流体的均一温度为 180～280 ℃[6,8],盐度为 15.81%～33.92%,密度主峰值范围为 1.01～1.10 g/cm^3[6];本文通过对因民铜矿床成岩成矿期东川式铜矿体形成阶段以及构造-岩浆改造期的石英、方解石中流体包裹体的研究可以得出,东川式铜矿体的包裹体均一温度为 137.6～214.3 ℃,盐度为 5.71%～20.22%,密度为 0.97～1.06 g/cm^3,成矿压力为(3.4～17.8)×10^5 Pa,深度为 12.6～71.2 m;构造-岩浆改造期的包裹体均一温度为 235.9～281.3 ℃。

在热液体系中,矿物稳定存在以及和其他矿物的平衡关系与体系的温度、Eh、pH 及溶液中各种离子活度有关。应用能斯特方程式计算反应方程式的 Eh:

$$Eh = Eh_0 + (RT/\ln F)\ln K \quad (1)$$

$$Eh_0 = \Delta G_{R,T}/nF \quad (2)$$

$$K = \prod_i^n a_i^{c^i} \quad (3)$$

式中:R 为理想气体常数,其值为 8.314 J/(K·mol);F 为法拉第常数,其值为 96 500 C/mol;n 为氧化-还原反应中得失电子数;T 为温度;$\Delta G_{R,T}$ 为在温度为 T 时化学反应中吉布斯自由能变化;K 为反应平衡常数;a_i 为参加反应的第 i 个成员(包括产物共有 n 个)的活度,并且规定固体的活度为 1;C_i 是第 i 个成员的反应系数,且规定产物的符号为正,反应物的符号为负。在 Cu-Fe-O-S 热液体系中,各种离子均有多种稳定存在的形式,在特定条件下当这些离子相遇时发生反应生成不同的矿物共生组合,因此可以根据 Eh-pH 相图圈定出不同矿物的优势场,并估算不同温度下矿物形成时的 Eh 和 pH 值范围。

根据上述包裹体测温结果,东川式铜矿体成矿温度相对稀矿山式铜铁矿体成矿温度较低,故以 26 ℃为间隔,选取东川式铜矿体成矿温度范围,分别做出 410、436、462 和 488 K 4 个温度下的 pH-Eh 相图。在 pH-Eh 相图的构建和绘制中,首先根据文献[35]中的标准热力学参数,利用内插法获取温度为 410、436、462 和 488 K 时各个矿物的吉布斯自由能(表 2),建立 Cu-Fe-O-S 体系中化学反应方程式(表 3)。本文假设热液体系中∑S 浓度为 0.02 mol/L,∑Fe 浓度为 10^{-8} mol/L,∑Cu 浓度为 10^{-8} mol/L,然后利用公式(1)～(3)计算出 pH-Eh 关系式(表 3),最后根据公式绘制不同温度下各个矿物稳定存在的优势场(图 9)。

表 2 化合物及离子的吉布斯自由能

Table 2 Gibbs free energy of compounds and ions

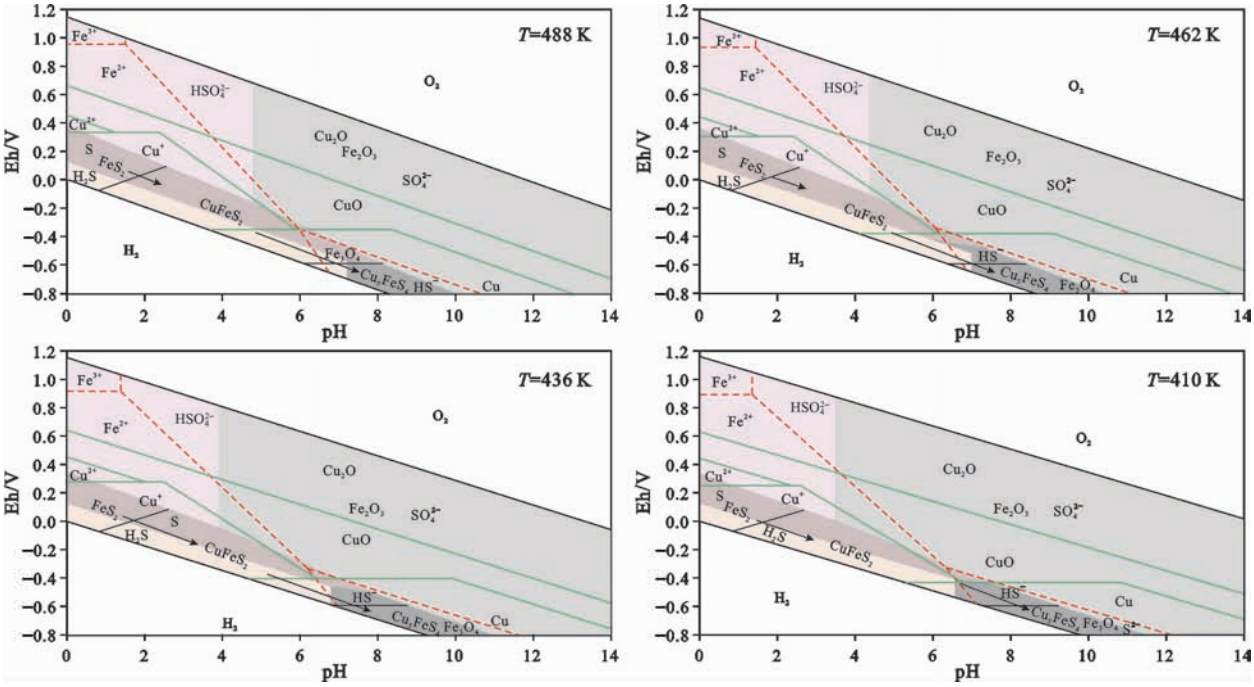
温度	E/(kJ·mol^{-1})								
	H_2O	HSO_4^-	SO_4^{2-}	H_2S	HS^-	S^{2-}	Fe^{3+}	Fe^{2+}	Fe_2O_3
410 K	−223.43	−700.94	−673.56	−24.43	27.17	115.93	10.68	−75.66	−711.94
436 K	−222.17	−686.94	−653.83	−24.39	32.39	126.60	13.04	−75.22	−704.96
462 K	−220.91	−672.94	−634.10	−24.36	37.61	137.27	15.40	−74.78	−697.99
488 K	−219.65	−658.95	−614.37	−24.33	42.83	147.94	17.77	−74.34	−691.01

温度	E/(kJ·mol^{-1})								
	Fe_3O_4	FeS_2	Cu^+	Cu^{2+}	Cu_2O	CuO	$CuFeS_2$	Cu_5FeS_4	Cu_2S
410 K	−974.52	−155.57	40.54	65.23	−136.82	−119.30	−174.44	−307.54	−89.81
436 K	−965.88	−154.14	37.95	65.03	−135.18	−116.95	−173.94	−306.93	−90.63
462 K	−957.24	−152.71	35.37	64.83	−133.54	−114.60	−173.45	−306.31	−91.45
488 K	−948.60	−151.27	32.78	64.63	−131.91	−112.25	−172.96	−305.70	−92.27

表 3 相关的化学反应方程式和 pH-Eh 关系式

Table 3 Related chemical reaction equations and pH-Eh equations

化学反应方程式	不同温度下 Eh 与 pH 关系式			
	410 K	436 K	462 K	488 K
$2H_2O=O_2+4H^++4e^-$	Eh=1.157 7−0.081 4pH	Eh=1.151 1−0.086 5pH	Eh=1.144 6−0.091 7pH	Eh=1.138 1−0.096 8pH
$H_2=2H^++2e^-$	Eh=−0.081 4pH	Eh=−0.086 5pH	Eh=−0.091 7pH	Eh=−0.096 8pH
$HSO_4^-=SO_4^{2-}+H^+$	pH=3.487 6	pH=3.966 4	pH=4.391 3	pH=4.771 0
$S+4H_2O=HSO_4^-+7H^++6e^-$	Eh=0.325 0−0.094 9pH	Eh=0.340 5−0.100 9pH	Eh=0.355 9−0.106 9pH	Eh=0.371 4−0.113 0pH
$S+4H_2O=SO_4^{2-}+8H^++6e^-$	Eh=0.372 3−0.108 5pH	Eh=0.397 6−0.115 3pH	Eh=0.423 0−0.122 2pH	Eh=0.448 4−0.129 1pH
$HS^-=S+H^++2e^-$	Eh=−0.132 9−0.040 6pH	Eh=−0.159 8−0.043 3pH	Eh=−0.186 9−0.045 8pH	Eh=−0.213 9−0.048 4pH
$H_2S=S+2H^++2e^-$	Eh=0.134 5−0.081 4pH	Eh=0.134 4−0.086 5pH	Eh=0.134 2−0.091 7pH	Eh=0.134 0−0.096 8pH
$H_2S=HS^-+H^+$	pH=6.572 2	pH=6.801 8	pH=7.005 7	pH=7.187 8
$HS^-+4H_2O=SO_4^{2-}+9H^++8e^-$	Eh=0.250 0−0.091 5pH	Eh=0.262 3−0.097 3pH	Eh=0.274 6−0.103 1pH	Eh=0.286 8−0.108 9pH
$HS^-=S^{2-}+H^+$	pH=11.306 2	pH=11.284 9	pH=11.266 1	pH=11.249 2
$S^{2-}+4H_2O=SO_4^{2-}+8H^++8e^-$	Eh=0.135 0−0.081 4pH	Eh=0.140 2−0.086 5pH	Eh=0.145 4−0.091 7pH	Eh=0.150 7−0.096 8pH
$2Fe_3O_4+H_2O=3Fe_2O_3+2H^++2e^-$	Eh=0.190 0−0.081 4pH	Eh=0.202 3−0.086 5pH	Eh=0.214 7−0.091 7pH	Eh=0.227 0−0.096 8pH
$Fe^{2+}=Fe^{3+}+e^-$	Eh=0.894 7	Eh=0.914 6	Eh=0.934 5	Eh=0.954 5
$2Fe^{2+}+3H_2O=Fe_2O_3+6H^++2e^-$	Eh=1.219 1−0.244 1pH	Eh=1.272 4−0.259 5pH	Eh=1.325 6−0.275 0pH	Eh=1.378 9−0.290 5pH
$3Fe^{2+}+4H_2O=Fe_3O_4+8H^++2e^-$	Eh=1.733 7−0.325 4pH	Eh=1.807 4−0.346 0pH	Eh=1.881 1−0.366 7pH	Eh=1.954 8−0.387 3pH
$2Fe^{3+}+3H_2O=Fe_2O_3+6H^+$	pH=1.329 2	pH=1.378 4	pH=1.422 1	pH=1.461 1
$Cu^++e^-=Cu$	Eh=−0.430 3	Eh=−0.404 1	Eh=−0.378 0	Eh=−0.351 8
$Cu^+=Cu^{2+}+e^-$	Eh=0.255 8	Eh=0.280 6	Eh=0.305 3	Eh=0.330 0
$2Cu+H_2O=Cu_2O+2H^++2e^-$	Eh=0.448 8−0.081 4pH	Eh=0.450 7−0.086 5pH	Eh=0.452 7−0.091 7pH	Eh=0.454 6−0.096 8pH
$Cu_2O+H_2O=2CuO+2H^++2e^-$	Eh=0.630 3−0.081 4pH	Eh=0.639 6−0.086 5pH	Eh=0.649 0−0.091 7pH	Eh=0.658 3−0.096 8pH
$2Cu^++H_2O=Cu_2O+2H^+$	pH=8.352 8	pH=8.663 9	pH=8.940 0	pH=9.186 7
$Cu^{2+}+H_2O=CuO+2H^+$	pH=6.477 8	pH=6.407 3	pH=6.344 7	pH=6.288 7
$2Cu^{2+}+H_2O+2e^-=Cu_2O+2H^+$	Eh=0.443 7−0.081 4pH	Eh=0.445 3−0.086 5pH	Eh=0.447 0−0.091 7pH	Eh=0.448 6−0.0968 pH
$Cu^++H_2O=CuO+2H^++e^-$	Eh=0.669 1−0.162 7pH	Eh=0.707 9−0.173 0pH	Eh=0.746 6−0.183 3pH	Eh=0.785 3−0.193 7pH
$2FeS_2+Cu^{2+}+4H^++4e^-=CuFeS_2+Fe^{2+}+2H_2S$	Eh=−0.137 4+0.081 4pH	Eh=−0.141 7+0.086 5pH	Eh=−0.146 0+0.091 7pH	Eh=−0.150 4+0.096 8pH
$2CuFeS_2+3Cu^{2+}+4e^-=Cu_5FeS_4+Fe^{2+}$	Eh=−0.594 6	Eh=−0.592 8	Eh=−0.591 0	Eh=−0.589 2
$15Cu_2S+2Fe_3O_4+7H^++9HS^-=6Cu_5FeS_4+8H_2O+2e^-$	Eh=−3.009 7+0.284 7pH	Eh=−3.207 8+0.302 8pH	Eh=−3.405 9+0.320 8pH	Eh=−3.604 0+0.338 9pH



不同色块代表各离子及矿物稳定存在的区间;红色虚线为铁离子及其氧化物稳定存在的优势场;绿色实线为铜离子及其氧化物稳定存在的优势场;黑色实线为硫化物稳定存在优势场;箭头方向指示硫化物随 pH、Eh 变化方向。

图 9 各种元素和矿物在热水溶液中优势场 pH-Eh 相图

Fig. 9 The pH-Eh phase diagram of dominant field of different elements and minerals in hydrothermal solution

从图 9 可以看出,Cu^+ 和 Fe^{2+} 稳定存在范围较广,并随着温度的升高,其稳定存在的范围区间变大。通过稀矿山式铜铁矿床的流体包裹体研究可以得知,成矿流体为中-高温的 Na-K-Cl 型及硫酸盐型热卤水,而包裹体中 F^- 含量太低而未检出[8],成矿流体为以岩浆水为主并有海水与大气降水掺入的混合成矿热卤水[6,36]。有实验研究[37]表明挥发组分中以 Cl^- 对铁的搬运能力最强,其次为 F^-,铁卤化物主要的搬运形式可能是 $FeCl_2$ 和 FeF_2。而铁络合物和卤化物在高温气液相中的溶解度很大,且稳定性高,流体包裹体成分测试表明成矿流体中 F^- 含量较低,因此指示铁在热液体系中主要以氯的络合物进行迁移。

东川式铜矿体的原始成矿溶液是一种中-低温 Na-Ca-Cl 型及硫酸盐型卤水,并且 SO_4^{2-}/Cl^- 比值为 1.67~2.25[7],来源主要为地层水[38],与岩浆活动尚无直接关系。当溶液中硫以 SO_4^{2-} 离子为主要存在形式时,通过图 9 可以得出,其成矿溶液为较酸性流体,并且 HS^- 不会大量稳定存在,表明因民铜矿床中不可能以 SO_4^{2-} 离子为主要存在形式。

有实验已证明,在自然热水溶液中,Cu 呈+1 价,可形成高度稳定的、以共价键为主的氯化物和二硫化物[39]。而较高温度(800 ℃)下的实验表明,S 对 Cu 分配的影响很小,即使在 H_2S 逸度较高条件下,Cu 仍然分配进卤水相[40-41]。这与较低温度(22~350 ℃)下的 Cu 溶解度实验结果一致。相对于 Cu-HS 络合物,Cu-Cl 络合物的稳定性随温度升高而增加。多数地质条件下,Cu-Cl 络合物为占主导地位的相[42-44]。如在典型岩浆条件下,Cu 在溶液中的络合物以 CuCl 为主[40,45],而在低温热液中占主导地位的则是更高配位数的络合物($CuCl_2^-$,$CuCl_3^{2-}$,$CuCl_4^{3-}$)[46]。综上所述,因民铜矿床中铜、铁均以氯的络合物进行迁移。

促使铁的络合物沉淀富集的因素有很多,如温度、压力、pH 值和 Eh 值等的变化,其中热流体温度的下降和 pH 值的增大可能是铁质沉淀的主要原因[47]。在稀矿山式铜铁矿形成时期,因民组处于半深水-深水局限性断陷盆地[7,12],当含铜、铁流体运移到表层与海水混溶时,物理-化学条件发生急剧变化,温度、压力迅速降低,并与海水中的碳酸盐发生相互作用,促使铁的络合物或卤化物分解,从而形成大量的磁铁矿,并伴随着氧逸度的增加以及 Eh 的增加,形成赤铁矿。

$$FeCl_2+CaCO_3 \rightarrow FeO+CaCl_2+CO_2 \quad (4)$$

$$6FeO+O_2 \rightarrow 2Fe_3O_4\downarrow \quad (5)$$

$$2FeCl_3+3H_2O=Fe_2O_3\downarrow+6HCl \quad (6)$$

当热液演化到中低温阶段时,CO_2 和 S 逸度增大,铁主要和硫结合形成硫化物。相对纯的水与一个盐度更高的水混合,可以使热液系统配位基的浓度降低,驱动类似下面的化学反应向右进行,导致硫化物的沉淀[48-49]。

$$FeCl_n^{2-n} + 2H_2S + 1/2O_2 \rightarrow FeS_2 \downarrow + 2H^+ + H_2O + nCl^- \quad (7)$$

在东川式铜矿体形成时期,铜从热液流体中的沉淀机制与流体的物理-化学条件的改变有关。落雪组地层沉积时期的沉积作用发生在裂谷发展早期,大规模活动逐步趋于平息,沉积水体由强烈动荡过渡为平静[1],在沉积-成岩过程中,由于藻类死亡产生大量的有机质[50],使得厌氧细菌充分活动,将 SO_4^{2-} 还原成 H_2S,并通过解离作用,形成 S^{2-},而通过图 9 可以得知,S^{2-} 的优势场表现为低 Eh 高 pH 值,因此可以得知落雪组的沉积环境为较为封闭的碱性较还原环境,与前述分析结果一致。

当含有铜、铁的络合物的成矿流体运移当表层时,与落雪组沉积时的碱性较还原水体发生混溶,伴随着温度的降低,导致黄铁矿的沉淀富集。而矿物的形成受 Eh 和 pH 的双重控制,根据矿物之间的化学平衡关系,计算出东川式铜矿体不同温度条件下黄铁矿、黄铜矿和斑铜矿稳定存在的 Eh、pH 范围(表 4)。由图 9 和表 4 可以得知,随着成矿环境向碱性较还原的沉积环境过渡时,矿物生成顺序表现为黄铁矿→黄铜矿→斑铜矿→辉铜矿。当黄铜矿和和斑铜矿处于化学反应平衡状态时,成矿体系中的黄铜矿和斑铜矿随着温度的降低,形成固溶体分离结构。

通过对比不同温度下矿物稳定存在的范围,可以得知,温度的变化对矿物形成时的 Eh 值和 pH 值均有一定影响,通过表 4 可以得知,随着温度从 488 K 降低到 410 K,形成黄铁矿的 Eh 值范围由 -0.075～0.379 V 变为 -0.069～0.333 V,pH 值范围由 0～2.525 变为 0～2.668;形成黄铜矿的 Eh 值范围由 -0.589～0.094 V 变为 -0.595～0.080 V,pH 值范围由 0.777～8.099 变为 0.844～9.755;形成斑铜矿的 Eh 值范围由 -0.8～-0.589 V 变为 -0.8～-0.595 V,pH 值范围由 6.087～9.90 变为 7.305～11.486。

由上可知,在热液体系中,随着温度的降低,形成黄铁矿的 Eh 范围变小,并且 pH 值变大;形成黄铜矿的 Eh 值降低,pH 值范围较广且变大;形成斑铜矿的 Eh 值范围变化不明显,pH 范围明显变大并向碱性环境过渡。

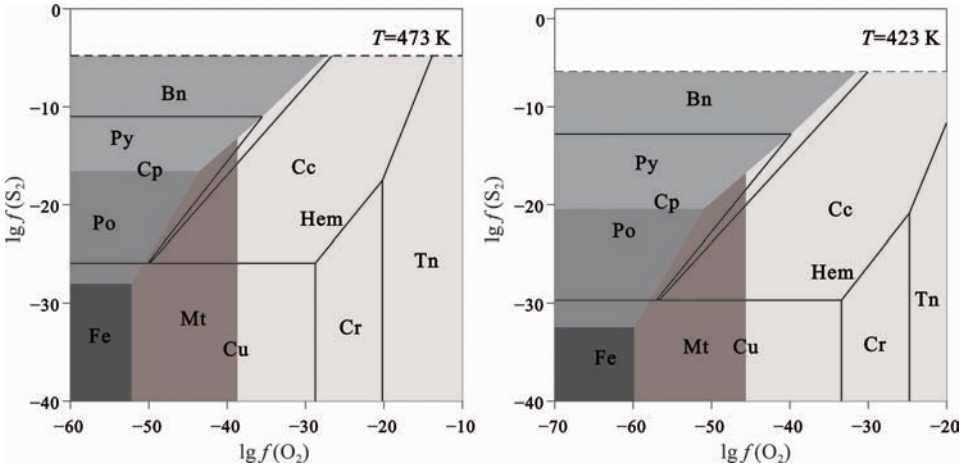
通过各矿物组合稳定存在 $\lg f(O_2)$-$\lg f(S_2)$ 相图(图 10),并结合因民矿区东川式铜矿矿物组合特征及其形成先后顺序,可以得出氧逸度和硫逸度随着成矿作用的进行而发生的变化。通过对比不同温度下的相图,随着成矿作用的进行,温度的下降,形成各矿物的 $f(O_2)$ 和 $f(S_2)$ 均减小。由于黄铁矿、黄铜矿、斑铜矿等矿物沉淀,消耗了成矿体系中的硫,使硫的含量减少,进而使成矿体系中硫逸度的降低[51]。因此当体系中成矿温度和 $f(S_2)$ 降低,使得早期形成的斑铜矿被辉铜矿所交代(图 5G,H),而且辉铜矿稳定存在的氧逸度和硫逸度范围较广,当成矿体系趋于平衡之后,随着成矿体系物理化学条件的改变,辉铜矿可以在很大范围的氧逸度和硫逸度条件下生成。因此可以得知,随着成矿作用的发生,当酸性较氧化的含矿热液流体运移到表层落雪组沉积环境中,二者发生混合,并伴随着温度的降低,使成矿物质发生黄铁矿→黄铜矿→斑铜矿→辉铜矿的有序沉淀,这也从一方面揭示了东川式铜矿体存在的矿物分带现象。

表 4 不同温度条件下各矿物稳定存在的 Eh-pH 值范围

Table 4 Range of Eh-pH for minerals stably existing at different temperatures

温度	参数	黄铁矿	黄铜矿	斑铜矿
488 K	Eh	(-0.075,0.379)	(-0.589,0.094)	(-0.8,-0.589)
	pH	(0,2.525)	(0.777,8.099)	(6.087,9.90)
462 K	Eh	(-0.073 0,0.364)	(-0.591 0,0.089 4)	(-0.8,-0.591 0)
	pH	(0,2.568)	(0.796,8.933)	(6.445,10.423)
436 K	Eh	(-0.071,0.348)	(-0.593,0.083)	(-0.8,-0.591)
	pH	(0,2.615)	(0.819,9.325)	(6.450,10.918)
410 K	Eh	(-0.069,0.333)	(-0.595,0.080)	(-0.8,-0.595)
	pH	(0,2.668)	(0.844,9.775)	(7.305,11.486)

注:Eh 单位为 V。



不同阴影区块为铁的硫化物、氧化物优势场;黑色实线区块为铜的硫化物和氧化物优势场。Bn—斑铜矿;Cc—辉铜矿;Cp—黄铜矿;Cr—赤铜矿;Cu—铜单质;Fe—铁单质;Hem—赤铁矿;Mt—磁铁矿;Po—磁黄铁矿;Py—黄铁矿;Tn—黑铜矿。

图 10 主要温度条件下的 $\lg f(O_2)-\lg f(S_2)$ 相图

Fig. 10 The $\lg f(O_2)-\lg f(S_2)$ phase diagrams at different temperatures

6 结论

(1)因民铜矿床中发育有两种不同类型的铜矿体,分别为赋存于因民组中的稀矿山式铜铁矿体和赋存于落雪组中的东川式铜矿体。该矿床中金属矿物种类较少,主要有黄铁矿、黄铜矿、斑铜矿、辉铜矿、蓝辉铜矿、黝铜矿、铜蓝、孔雀石、赤铁矿、磁铁矿、方铅矿、闪锌矿。脉石矿物主要为白云岩、石英、方解石。矿石结构简单,主要有自形粒状结构、它形粒状结构、交代残余结构、胶状结构、固溶体分离结构等;主要矿石构造为"马尾丝"状构造、浸染状构造、块状构造等。

(2)综合 $100(Fe_2O_3/SiO_2)-100(Al_2O_3/SiO_2)$、$Fe_2O_3/TiO_2-Al_2O_3/(Al_2O_3+Fe_2O_3)$、La-Th-Sc 及 Th-Sc-Zr/10 关系图解,指示因民组及落雪组中岩石具有大陆边缘区岩石特征,形成于大陆边缘裂谷带内。V/Cr、V/(V+Ni)及 Ce/La 氧化-还原环境判别图显示,因民组及落雪组整体形成于贫氧过渡状态下的深水-半深水沉积环境。

(3)铁、铜在成矿流体中主要以氯的络合物形式进行运移,在稀矿山式铜铁矿体形成时期,含铜、铁流体与海水中的碳酸盐发生相互作用,促使铁的络合物或卤化物分解,从而形成大量的磁铁矿,并伴随着氧逸度的增加以及 Eh 的增加,形成赤铁矿。至中低温热液阶段,CO_2 和 S 逸度增大形成大量铁、铜硫化物。在东川式铜矿体形成时期,当酸性较氧化的含矿热液流体运移到表层落雪组较为封闭的碱性较还原沉积环境中,二者发生混合,并伴随着温度的降低,使成矿物质发生黄铁矿→黄铜矿→斑铜矿→辉铜矿的有序沉淀,在一定程度上揭示了东川式铜矿床中存在的矿物分带现象。

参考文献

[1] 李志群,蒋家申,林文达,等. 东川式铜矿地球化学研究[J]. 云南地质,1994,13(1):23-32.

[2] 龚琳,何毅特,陈天佑,等. 云南东川元古宙裂谷型铜矿[M]. 北京:冶金工业出版社,1996:78-133.

[3] 李天福. 东川矿区"小溜口组"地层特征及与因民组的接触关系[J]. 云南地质,1993,12(1):1-11.

[4] 张学诚,陈启良. 东川稀矿山火山-喷流沉积含铜铁矿成矿作用初步研究[J]. 西南矿产地质,1992,21(2):1-9.

[5] 黄永平,吴健民,王滋平. 东川铜矿田因民组热水沉积岩地质地球化学[J]. 地质与勘探,1999,35(4):15-18.

[6] 叶霖. 东川稀矿山式铜矿地球化学研究[D]. 贵阳:中国科学院地球化学研究所,2004.

[7] 陈国达,彭省临,戴塔根,等. 云南铜-多金属壳体大地构造成矿学[M]. 长沙:中南大学出版社,2004:1-423.

[8] 李元龙,胡煜昭. 云南东川稀矿山式铜铁矿床成矿物质来源的同位素示踪[J]. 岩石矿物学杂志,2013,32(2):167-179.

[9] 吴健民,黄永平. 稀矿山式铁铜矿床与奥林匹克坝式铜多金属矿床的对比研究[J]. 矿产与地质,1998,12(2):79-85.

[10] 方维萱,柳玉龙,张守林,等. 全球铁氧化物铜金型(IOCG)矿床的3类大陆动力学背景与成矿模式[J]. 西北大学学报(自然科学版),2009,39(3):404-413.

[11] 方维萱,杨新雨,郭茂华,等. 云南白锡腊碱性钛铁质辉长岩类与铁氧化物铜金型矿床关系研究[J]. 大地构造与成矿学,2013,37(2):242-261.

[12] 方维萱. 论扬子地块西缘元古宙铁氧化物铜金型矿床与大地构造演化[J]. 大地构造与成矿学, 2014, 38(4): 733-757.

[13] ZHAO X F, ZHOU M F, LI J W, et al. Late Paleoproterozoic to early Mesoproterozoic Dongchuan Group in Yunnan, SW China: implications for tectonic evolution of the Yangtze Block[J]. Precambrian Research, 2010, 182(1/2): 57-69.

[14] 谢家荣. 云南矿产概论[J]. 地质论评, 1941, 6(增刊): 1-42.

[15] 李洪谟, 王尚文. 东川铜矿地质初报[J]. 地质论评, 1941, 6(增刊): 43-72.

[16] MENG H, CHANG H, HSU S, et al. Geology of the Tungchuan district, northern Yunnan[J]. Academia Sinica, 1948, 1052: 44-51.

[17] 桂林冶金地质研究所变质岩铜矿专题组. 东川铜矿的地层岩石特征及其与成矿的关系[J]. 地质与勘探, 1975(4): 18-26.

[18] WALTER M R. Stromatolites[M]. Amsterdam: Elsevier Scientific Publication Co. 1976, 376-379.

[19] 冉崇英, 吴鹏. 东川—易门式铜矿床成矿作用研究的几个问题[J]. 大地构造与成矿学, 2014, 38(4): 848-854.

[20] 周新华, 李献华, 邱华宁. 云南东川铜矿$^{40}Ar/^{39}Ar$成矿年代研究[M]//赵振华, 涂光炽. 中国超大型矿床Ⅱ. 北京: 科学出版社, 2003: 204-223.

[21] 高剑峰, 陆建军, 赖鸣远, 等. 岩石样品中微量元素的高分辨率等离子质谱分析[J]. 南京大学学报(自然科学版), 2003, 39(6): 844-850.

[22] 黄虎, 杜远生, 黄志强, 等. 桂西晚古生代硅质岩地球化学特征及其对右江盆地构造演化的启示[J]. 中国科学: 地球科学, 2013, 43(2): 304-316.

[23] MURRAY R W, JONES D L, GERLACH D C, et al. Rare earth elements as indicators of different marine depositional environments in chert and shale[J]. Geology, 1990, 18(3): 268.

[24] MURRAY R W. Chemical criteria to identify the depositional environment of chert: general principles and applications[J]. Sedimentary Geology, 1994, 90(3/4): 213-232.

[25] GROMET L P, HASKIN L A, KOROTEV R L, et al. The "North American shale composite": its compilation, major and trace element characteristics[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1985, 48(12): 2469-2482.

[26] ROLLISON H R, 杨学明, 杨晓勇, 等. 岩石地球化学[M]. 合肥: 中国科技大学出版社, 2000.

[27] WRIGHT J, SEYMOUR R S, SHAW H F, et al. REE and Nd isotopes in conodont apatite: variations with geological age and depositional environment[J]. Special Paper of the Geological Society of America, 1984, 196: 325-340.

[28] 黄喜峰, 钱壮志, 逯东霞, 等. 贺兰山中南段奥陶系米钵山组的沉积环境与构造背景分析[J]. 地球学报, 2009, 30(1): 65-71.

[29] BHATIA M R, CROOK K A. Trace element characteristics of grey wackes and tectonic setting discrimination of sedimentary basins[J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 1986, 92(2): 181-193.

[30] 龚琳. 试论川滇古大陆边缘裂谷带及铜矿成矿作用[J]. 矿产与勘查, 1991(4): 1-7.

[31] 杨兴莲, 朱茂炎, 赵元龙, 等. 黔东前寒武纪—寒武纪转换时期微量元素地球化学特征研究[J]. 地质学报, 2007, 81(10): 1391-1397.

[32] HATCH J R, LEVENTHAL J S. Relationship between inferred redox potential of the depositional environment and geochemistry of the Upper Pennsylvanian (Missourian) Stark Shale Member of the Dennis Limestone, Wabaunsee County, Kansas, USA[J]. Chemical Geology, 1992, 99(1/2/3): 65-82.

[33] JONES B, MANNING D A C. Comparison of geochemical indices used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstones[J]. Chemical Geology, 1994, 111(1/2/3/4): 111-129.

[34] RIMMER S M, THOMPSON J A, GOODNIGHT S A, et al. Multiple controls on the preservation of organic matter in Devonian-Mississippian marine black shales: geochemical and petrographic evidence[J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 2004, 215(1/2): 125-154.

[35] 林传仙, 白正华, 张哲儒. 矿物及有关化合物热力学数据手册[M]. 北京: 科学出版社, 1985: 1-355.

[36] 吴健民, 黄永平. 扬子地台西缘稀矿山式铁铜矿床成矿条件与火山-喷流成矿作用研究[J]. 矿床地质, 1998, 16(增刊): 1-4.

[37] 王玉荣, 卢家烂, 樊文岭. 高温气热溶液中铁元素迁移形式的初步实验研究[M]. 北京: 科学出版社, 1979: 78-79.

[38] 冉崇英. 论东川—易门式铜矿的矿源与成矿流体[J]. 昆明理工大学学报(理工版), 1989, 14(4): 12-20.

[39] BARNES H L. Solubilities of ore minerals[J]. Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits, 1979, 36(2): 404-460.

[40] SIMON A C, PETTKE T, CANDELA P A, et al. Copper partitioning in a melt-vapor-brine-magnetite-pyrrhotite assemblage[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2006, 70(22): 5583-5600.

[41] FRANK M R, SIMON A C, PETTKE T, et al. Gold and copper partitioning in magmatic-hydrothermal systems at 800 ℃ and 100 MPa[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2011, 75(9): 2470-2482.

[42] MOUNTAIN B W, SEWARD T M. Hydrosulfide/sulfide complexes of copper (I): experimental confirmation of the stoichiometry and stability of $Cu(HS)_2^-$ to elevated temperatures[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2003, 67(16): 3005-3014.

[43] MOUNTAIN B W, SEWARD T M. The hydrosulphide/sul-

phide complexes of copper (I): experimental determination of stoichiometry and stability at 22 ℃ and reassessment of high temperature data[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1999, 63(1): 11-29.

[44] ZAJACZ Z, SEO J H, CANDELA P A, et al. The solubility of copper in high-temperature magmatic vapors: a quest for the significance of various chloride and sulfide complexes[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2011, 75(10): 2811-2827.

[45] HOOPER E C D. Fluid migration along growth faults in compacting sediments[J]. Journal of Petroleum Geology, 1991, 14(Suppl 1): 161-180.

[46] LIU W, MCPHAIL D C. Thermodynamic properties of copper chloride complexes and copper transport in magmatic-hydrothermal solutions[J]. Chemical Geology, 2005, 221(1): 21-39.

[47] 陈艳, 张招崇. 夕卡岩型铁矿的铁质来源与迁移富集机理探讨[J]. 岩矿测试, 2012, 31(5): 889-897.

[48] 张德会, 赵伦山. 地球化学[M]. 北京: 地质出版社, 2013: 384-423.

[49] 张德会. 流体的沸腾和混合在热液成矿中的意义[J]. 地球科学进展, 1997, 12(6): 546-552.

[50] 华仁民. 东川式层状铜矿的沉积-改造成因[J]. 矿床地质, 1989, 8(2): 3-13.

[51] 张艳, 韩润生, 吴鹏, 等. 陆相砂岩型铜矿床矿物组合分带的 $\log f O_2$-$\log f S_2$ 相图: 以云南大姚六苴铜矿床为例[J]. 矿物岩石, 2013, 33(2): 35-42.

欢迎向英文刊《Geoscience Frontiers》投稿

《Geoscience Frontiers》是 2010 年获国家新闻出版总署批准的新英文刊物,由中国地质大学(北京)、北京大学主办,2010 年 10 月创刊出版。《Geoscience Frontiers》的办刊宗旨为:瞄准国际地学领域学科前沿,发表国内外地学前缘研究成果,探索地学前缘发展态势,为推动地学事业和加速我国现代化建设服务。诚邀国内外地学专家向《Geoscience Frontiers》投稿。

本刊参考文献采用著者-出版年制。

投稿系统:http://www.elsevier.com/locate/gsf

地址:北京市学院路 29 号 中国地质大学(北京)《Geoscience Frontiers》编辑部

邮编:100083 电话/传真:010-82322283 E-mail:geofrontier@cugb.edu.cn