

安徽铜陵冬瓜山热液叠加改造型铜矿床 流体包裹体地球化学特征

黄顺生, 徐兆文, 倪 培

(南京大学 地球科学系, 江苏 南京 210093)

摘 要: 研究了安徽冬瓜山热液叠加改造型铜矿床流体包裹体地球化学特征(包裹体均一温度、盐度、压力、成分、流体的 H、O、C 和 Cu 同位素), 探讨了成矿流体的性质及其来源。认为该矿床是在岩浆水和后期少量大气水的加入而形成的混合热液共同作用下, 活化碳酸盐岩地层和石英闪长岩中的铜等成矿元素, 形成含矿热液, 并以铜的氯络合物方式运移, 在弱还原性条件下使原始沉积矿胚层加厚变富。

关键词: 热液叠加; 流体包裹体; H、O 和 C 同位素; 冬瓜山铜矿; 安徽省

中图分类号: P611; P618.41 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-1412(2003)01-0034-05

安徽省冬瓜山热液叠加改造型铜矿床是狮子山矿田的一个深部矿床, 它是古铜陵湾海相硫化物沉积矿胚层受到燕山期岩浆叠加和改造的产物, 岩浆沿岩层间空隙贯入交代, 使得原有沉积矿胚层加大变富, 而且在侵入体与灰岩的接触带上形成夕卡岩型铜矿石, 但矿体基本保持层状、似层状。容矿层位主要是石炭系中上统黄龙-船山组(及其与泥盆系上统五通组的沉积界面)(图 1)。前人^[1-5]对狮子山矿田浅部矿床已经作了一些研究, 但对冬瓜山矿床的研究却较少, 特别是流体特征的研究鲜有报道。笔者通过接触带夕卡岩各阶段石英中流体包裹体的地球化学特征研究, 探讨该矿床的成因, 为今后在本区开展深部找矿提供理论依据。

1 矿床地质

1.1 矿床地质概述

狮子山矿区地表和钻孔所见地层主要为上泥盆统五通组至第四系(图 1), 岩浆岩主要为燕山期石英闪长岩、石英闪长斑岩。下二叠统大隆组、栖霞组和中上石炭统黄龙-船山组为赋矿层位, 尤其是中上石炭统中所赋存的矿体规模最大, 在区域上分布具有一定的稳定性和延伸性, 底板五通组砂岩中有含铜

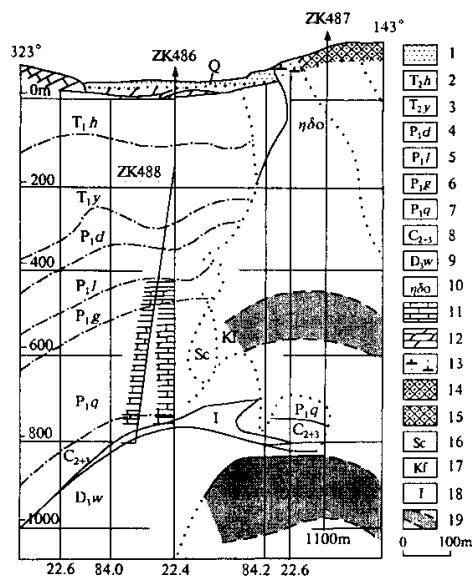


图 1 铜陵狮子山矿区 48 线剖面图(据文献[6]修改)

Fig. 1 Section of 48 line in Shizishan copper mine, Tongling

1. 第四系
2. 和龙山组
3. 殷坑组
4. 大隆组
5. 龙潭组
6. 孤峰组
7. 栖霞组
8. 黄龙-船山组
9. 五通组
10. 石英闪长岩
11. 大理岩
12. 角岩
13. 夕卡岩夹角岩
14. 块状夕卡岩
15. 角砾状内夕卡岩
16. 绢云母化带
17. 钾化蚀变带
18. 铜矿体及编号
19. 铜矿体

收稿日期: 2002-07-22; 修订日期: 2002-10-29

基金项目: 国家自然科学基金(编号: 49873016)资助。

作者简介: 黄顺生(1975-), 男, 江西婺源人, 硕士生, 现为南京大学 2000 级硕士研究生, 从事矿床学成矿流体的研究。

石英闪长岩矿体。侵入体与大理岩接触,形成夕卡岩矿石,岩浆贯入中上石炭统层间空隙富集成矿。本次研究是在-730 m 中段 48 线穿脉中侵入体与大理岩的接触带上自东向西采样,根据上覆地层的厚度推算,其侵位的顶面深度为 730~850 m,静岩压力约为 17.4~22 MPa。

1.2 矿石类型和成矿阶段

根据矿床矿物组合和镜下特征,将接触带的铜矿石分为以下 3 类:

(1) 夕卡岩型矿石:产于侵入体与大理岩的接触带。其矿物组合主要有石榴石、透辉石、绿帘石和石英,矿石矿物以黄铜矿和磁铁矿为主,含少量磁黄铁矿等。在手标本和镜下可以看到细小石英颗粒充填在石榴石、透辉石的间隙中,方解石脉切割硫化物。镜下看到透辉石局部发生绿泥石化。

(2) 石英-硫化物型矿石:主要产于石英闪长岩与大理岩的接触带以及岩体内部。硫化物主要为黄铁矿、黄铜矿、磁黄铁矿,赋存于石英脉中。

(3) 石英-碳酸盐型矿石:呈脉状穿插于早期夕卡岩中。脉宽数毫米至数厘米,脉内不含或含少量黄铁矿、黄铜矿。

2 包裹体特征

夕卡岩各阶段矿物中的包裹体特征见表 1。包裹体类型主要以气液包裹体为主,大小为 6~19.6 μm。部分包裹体含一个到多个子晶,个别子晶较大(达 6 μm)。所见子晶有石盐(钾盐)、方解石、板状和柱状非均质矿物。

表 1 夕卡岩各阶段流体包裹体特征
Table 1 Characteristics of fluid inclusion in various skarn stages

矿化阶段	主矿物	大小(μm)	填充度(%)	均一温度(℃)	形 状	包裹体类型及特征
夕卡岩	石英	8~12	40~65	237~462	负晶形、不规则	包裹体数量较少,85%包裹体含子晶,孤立分布
石英-硫化物	石英	10~19.6	35~85	225~420	椭圆形、负晶形	包裹体数量较多,以气液包裹体为主,少数包裹体中有 NaCl 子晶的出现
石英-碳酸盐	石英	6~15	55~75	140~273	椭圆形	包裹体数量较多,为气液包裹体

包裹体温度与盐度的测定及压力和密度的估算。在南京大学成矿作用国家重点实验室采用 LinKam THMS600 对各阶段石英中的包裹体进行均一温度法测温和冷冻法测盐度,冷冻和均一温度测定误差分别为±0.1℃和±2℃,结果见表 2,并据所获数据绘制包裹体均一温度直方图(图 2)。

表 2 夕卡岩各阶段流体包裹体的
温度、盐度、密度和压力表

Table 2 Temperature, salinity, density and pressure of fluid inclusions for varied skarn stage					
成矿阶段	温 度 (℃)	盐 度 (w(NaCl) _{eq} /%)	密 度 (g/cm ³)	压 力 (MPa)	样品 数
夕卡岩	237~462	16.5~52.3	0.8~1.2	15.4~30.2	4
	平均 395	平均 33	平均 1.02	平均 20.8	
石英-硫化物	225~420	11.8~33.6	0.6~1.1	10.2~23.0	13
	平均 367	平均 17.2	平均 0.75	平均 17.6	
石英-碳酸盐	140~273	7.8~23.8	0.4~0.72	2.5~9.2	2
	平均 205	平均 9.6	平均 0.6	平均 6.2	

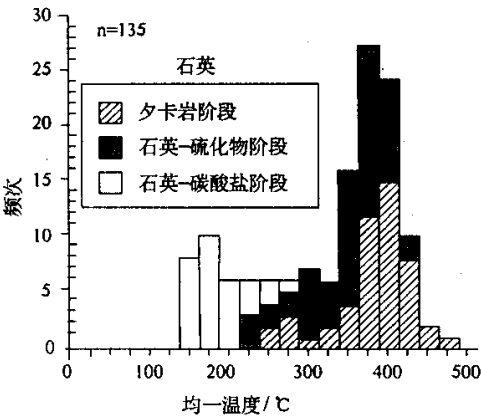


图 2 夕卡岩各阶段流体包裹体均一温度直方图
Fig. 2 Histogram of homogenous temperature of fluid inclusion for different skarn stage

由表 2 和图 2 可见:在夕卡岩阶段,包裹体均一温度为 237~462℃,平均为 395℃,集中在 375~

425℃之间;在石英-硫化物阶段,包裹体均一温度为225~420℃,平均为367℃,主要在350~400℃之间;而石英-碳酸盐阶段,包裹体均一温度为140~273℃,平均为205℃,主要介于150~225℃之间,对早期的矿化有一定的叠加改造作用。盐度换算公式^[7]为: $w(\text{NaCl})_s = 0.00 + 1.769858\theta - 0.043842\theta^2 + 0.00052778\theta^3$,式中 $w(\text{NaCl})_s$ 为溶液中NaCl的质量分数, θ 为冰点绝对温度值,含子晶包裹体盐度是由NaCl子矿物消失温度-盐度表^[8]查得。

根据包裹体的温度和盐度图^[8]估算出成矿流体密度和成矿压力,结果如表2,由表可见,在夕卡岩阶段,成矿流体的盐度 $w(\text{NaCl})_{\text{eq}} = 16.5\% \sim 52.3\%$,这与其他地区夕卡岩高盐度流体特征一致^[9,10],密度为0.8~1.2 g/cm³,成矿压力为15.4~30.2 MPa,平均为20.8 MPa;在石英-硫化物阶段流体压力平均为17.6 MPa,相当于静岩压力;而在石英-碳酸盐阶段流体压力平均为6.2 MPa,流体压力体系可能由静岩压力转换成静水压力。

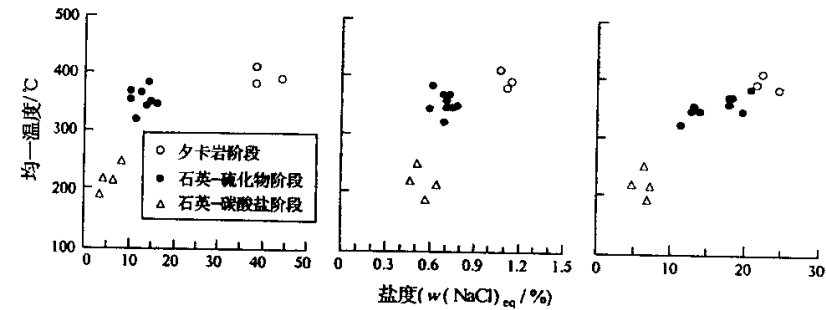


图3 夕卡岩各阶段流体包裹体均一温度与盐度、密度和压力关系图

Fig. 3 Homogeneous temperature vs salinity, density and pressure plot

同时由图3可见,从成矿早期到晚期,随着成矿的温度和压力的逐渐降低,流体的盐度和密度也有降低的趋势,可能是雨水混入导致成矿流体稀释的结果。

3 成矿流体的性质

3.1 成矿流体的气相成分

表3为成矿主、晚阶段包裹体气相成分,主要是H₂O,CO₂,CH₄,在石英-碳酸盐阶段CO₂质量分数急剧增高,流体氧逸度较小,说明成矿晚阶段流体体系处于弱还原环境。

3.2 成矿流体的液相成分

由表4可见,石英-硫化物阶段流体的阳离子以K⁺,Na⁺为主,阴离子以Cl⁻为主,石英-碳酸盐阶段流体的阳离子以Ca²⁺,Na⁺,K⁺为主,阴离子以Cl⁻,HCO₃⁻为主。从石英-硫化物阶段到石英-碳酸盐阶段,成矿流体中SO₄²⁻含量升高,F⁻的变化不明显,

pH也稍微升高,Mg²⁺含量也增大,表现为岩石产生绿泥石化。Cl⁻在成矿主阶段含量相对较高, $w(\text{F}^-)/w(\text{Cl}^-)$ 比值远小于1,说明Cu主要以铜的氯络合物如[CuCl₄]²⁻,[CuCl₂]⁻等形式搬运,我们的成矿模拟实验结果也佐证这一点。到了成矿晚阶段,由于Ca²⁺的加入,并且不断消耗流体中的CO₂,从而形成大量方解石脉。此外,流体中富Na⁺, $w(\text{Na}^+)/w(\text{K}^+) = 5.6 \sim 8.3$, $w(\text{Na}^+)/w(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) = 4.4 \sim 4.9$,Roedder^[11]认为,这种成矿流体是以岩浆为主的层控热液。同时有K⁺的大量出现,说明钾化作用对成矿有利,这与野外、镜下观察到的普遍钾长石化相吻合。由上述可知,成矿流体富碱(Na⁺,K⁺)和Cl⁻,SO₄²⁻热液,在其作用下,致使围岩中的铜元素活化转移并形成氯的络合物搬运,在合适的环境下,铜等成矿物质分解并沉积富集成矿。地质产状指示了冬瓜山热液叠加改造型铜矿产于石英闪长斑岩附近的地层虚脱部位,表明二者在成因和空间上的联系。

表 3 成矿主、晚阶段流体包裹体气相成分

Table 3 Gas composition of fluid inclusions of the main and late ore stages

成矿阶段	矿 物	气 相 成 分 ($w_B/10^{-6}$)						
		H ₂ O	CO ₂	CO	CH ₄	H ₂	lg <i>f</i> (CO ₂)	lg <i>f</i> (O ₂)
石英-硫化物	石 英	971.24	151.6	0.50	1.55	0.16	−17	2.45
		1010.4	196.4	1.25	2.11	0.18	−18	2.83
石英-碳酸盐	石 英	1050.7	217.2	1.20	2.34	0.18	−18	2.52
		1211.4	288.8	1.50	3.74	0.22	−19	2.55

注:中国地调局地质矿产研究所李桃叶采用气相色谱法分析。

表 4 成矿主、晚阶段流体包裹体液相成分

Table 4 Liquid composition of fluid inclusions of the main and late ore stages

成矿阶段	液相成分($w_B/10^{-6}$)										还原参数 R	Na/K	Na/Ca+Mg	F/Cl
	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Li ⁺	F [−]	Cl [−]	SO ₄ ^{2−}	HCO ₃ [−]	pH				
石英-	11.8	44.3	14.5	0.69	0.005	0.35	85.4	1.50	14.1	6.8	−0.75	0.057	6.3	0.008
硫化物	14.1	40.6	10.3	1.05	0.015	0.36	85.1	2.50	14.1	6.8	−0.87	0.06	4.9	0.008
石英-	15.7	51.8	19.4	0.78	0.005	0.35	96.2	1.75	27.0	6.9	−0.83	0.057	5.6	0.007
碳酸盐	14.5	71.6	24.1	2.00	0.005	0.41	120	5.0	28.2	7.0	−0.77	0.061	8.3	0.006

注:中国地调局地质矿产研究所李桃叶采用原子吸收光谱法和光度分析法分析。

4 稳定同位素特征

4.1 碳、氢、氧同位素

挑选了主、晚成矿阶段的石英分析其氢、氧和碳同位素组成,测试结果见表 5,通过换算出的 $\delta(^{18}\text{O})_{\text{水}}$ 值,投影到图 4 上发现,主矿阶段点都落在岩浆水区,表明主成矿阶段的流体来源于岩浆水,岩浆水的形成可能是中酸性岩浆侵入所带来,因此流体中

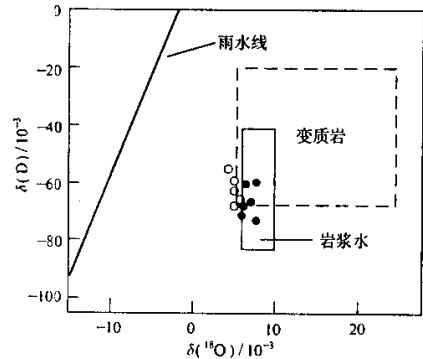


图 4 冬瓜山热液叠加改造型铜矿流体氢、氧同位素组成分布图(据文献[13]修改)

Fig. 4 Category of H, O isotope composition of Dongguashan hydrothermally reworked copper deposit
空心圆代表石英-碳酸盐阶段;
实心圆代表石英-硫化物阶段

的 K⁺很可能是来源于岩浆。晚期的投影点向雨水线

漂移,可能在成矿晚阶段,有少量天水的加入。研究表明这种富钾的岩浆水与天水混合而成的混合水作用于地层岩石和岩体时,很容易活化出铜等成矿元素富集成矿。 $\delta(^{13}\text{C}) = -1.43 \times 10^{-3} \sim 0.7 \times 10^{-3}$,表明碳主要来自于被岩浆同化的碳酸盐地层。

表 5 流体包裹体的氢、氧、碳同位素组成($w_B/10^{-3}$)

Table 5 H, O, C isotope composition of fluid inclusion

成矿阶段	样号	测定矿物	$\delta(^{13}\text{C})_{\text{流体}}$ (PDB)	$\delta(\text{D})_{\text{石英}}$ (SMOW)	$\delta(^{13}\text{D})_{\text{流体}}$ (PDB)	$\delta(^{18}\text{O})_{\text{水}}$
石英-硫化物	K3	石英	0.18	−67.9	11.82	5.90
	K4	石英	−0.43	−72.9	14.10	7.80
	K6	石英	0.11	−60.2	12.01	6.67
	S10-2	石英	−1.43	−66.0	12.50	6.98
	S13-1	石英	−0.49	−59.9	12.09	7.61
	S13-2	石英	−1.04	−71.3	11.53	6.05
	K2	石英	0.66	−67.7	12.12	5.12
石英-碳酸盐	S5	石英	1.72	−55.0	10.38	4.12
	S12	石英	−0.88	−59.3	11.23	4.85
	S11	石英	—	−66.2	12.48	5.54
	S14	石英	—	−62.7	10.43	4.84

注:由南京大学内生金属成矿机制重点实验室黄耀生分析。—为未检测出。成矿热液的 $\delta(^{18}\text{O})_{\text{水}}$ 同位素采用石英-水平衡方程^[12]计算获得: $\delta_{\text{石英}} - \delta_{\text{水}} \approx 3.38 \times 10^6 \cdot T^{-2} - 3.40$

4.2 铜同位素

分析不同类型矿石黄铜矿中铜同位素^[14], $\delta(^{65}\text{Cu}) = 0.34 \times 10^{-4} \sim 0.78 \times 10^{-4}$,平均为 0.51×10^{-4} ,前人^[15]在对比单质铜、碳酸盐中铜、与岩浆热液有关黄铜矿的铜同位素特征时,认为黄铜矿具有这种铜同位素特征是岩浆来源的铜在地层中得以富

集的结果。

5 讨论与结论

综上所述,通过对冬瓜山热液叠加改造铜矿床包裹体的研究,可以得出以下认识:

- (1)本矿床初始热液是富钾中酸性岩浆水,在晚期由于天水的加入形成混合流体。
- (2)混合流体在与地层和岩体发生作用时,其中的铜等成矿元素有活化转移能力和较高的溶解能力,有利于形成含铜热液。
- (3)由于含铜的热液中富 Cl^- ,因此铜很可能是以其氯络合物的形式搬运,在运移的过程中,由于物理化学条件的改变,铜在岩体附近和地层界面的屏蔽环境中沉淀成矿。

致谢:安徽省狮子山铜矿的陈邦国高工在野外工作中给予了大力的支持,陈培荣教授热情指导本文的研究,作者在此谨致谢忱。

参考文献:

[1] 凌其聪,周贵斌,黄许陈,等. “层控式”夕卡岩矿床特征及成矿机制——以铜陵大(金)矿床为例[J]. 贵金属地质,1997,7(2): 91-95.

[2] 顾连兴,陈培荣,倪培,等. 长江中、下游燕山期热液铜-金矿床成因流体[J]. 南京大学学报(自然科学),2002,38(3): 392-408.

[3] 唐永成,吴言昌,储国正,等. 安徽沿江地区铜金多金属矿床地质[M]. 北京:地质出版社,1998.

[4] 肖新建,顾连兴,倪培. 安徽铜陵狮子山铜-金矿床流体多次沸腾及其与成矿的关系[J]. 中国科学(D 辑),2002,32(3): 199-206.

[5] 夏元法. 铜陵地区层控夕卡岩型矿床地质特征和成矿条件[J]. 矿产与地质,1999,6: 338-342.

[6] 安徽省地矿局三二一地质队. 安徽沿江重要成矿铜及有关矿产勘查研究[R]. 铜陵:安徽省地矿局三二一地质队资料室,1995.

[7] Bodnar B J. Revised equation and table for determining the freezing point depression of $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ solutions [J]. *Geochemica et Cosmochemica Acta*, 1993,57: 683-684.

[8] 卢焕章,李秉伦,沈昆,等. 包裹体地球化学[M]. 北京:地质出版社,1989.

[9] Marta B Franchini, Lawrence D Meinert, Teresita F Montenegro. Skarn related to porphyry-style mineralization at caicayén hill, Neuquén, Argentina: composition and evolution of hydrothermal fluids[J]. *Economic geology*, 2000,95: 1197-1123.

[10] Ahmad S B, Rose A W. Fluid inclusions in porphyry and skarn ore at Santa Rita[J]. *New Mexico: Economic Geology*, 1980,75: 229-250.

[11] Roedder E. Fluid inclusions[J]. *Reviews in Miner. Geology*, 1984,12: 57-72.

[12] Clayton J R, O’Neil M T. Oxygen isotope exchange between quartz and water[J]. *J Geophys Res*. 1972,77: 3057-3067.

[13] Taylor H P. Oxygen isotope relationships[A]. In : Bares H L ed. *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits* (2nd editions) [C]. New York: wiley, 1979. 236-277.

[14] 史有顺. 冬瓜山铜金矿床铜、硫、氢、氧同位素研究与成因分析(学士学位论文)[D]. 南京:南京大学地球科学系图书馆,2001.

[15] Zhu X K, O’Nions R K, Belshaw N S, *et al.* Determination of natural Cu-isotope variation by plasma-source mass spectrometry: implications for use as geochemical tracers[J]. *Chemical Geology*, 2000,163: 139-149.

INCLUSION GEOCHEMISTRY OF DONGGUASHAN HYDROTHERMAL SUPERIMPOSITION COPPER DEPOSIT IN THE TONGLING AREA, ANHUI

HUANG Shun-sheng, XU Zhao-wen, NI Pei

(Department of Earth Sciences, State Key Laboratory of Ore Deposit Research, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: The paper deals with the inclusion geochemistry of Dongguashan hydrothermal superimposition cooper deposit in Tongling area, including temperature, salinity, pressure and composition of H、O、C、Cu isotopes. revealing that the mixed hydrothermal fluid of magmatic water and meteoric water reactivated the ore elements in the carbonate rocks and quartz diorite. Copper was transported, as Cl-complexes in the ore fluid and precipitated to enrich and thicken the primary sedimentary protore.

Key words: hydrothermal superimposition; fluid inclusion; H, O isotopes; Dongguashan copper mine; Anhui