云南金满热液脉状铜矿床 Cu 同位素组成的初步测定

蒋少涌[①] J. Woodhead[②] 于际民[①] 潘家永[①] 廖启林[①] 吴南平[①]

(①南京大学地球科学系成矿作用国家重点实验室, 南京 210093; ②School of Earth Sciences, Melbourne University, Vic 3010, Australia.
E-mail: shyjiang@public1.ptt.js.cn)

摘要 报道产于兰坪-思茅盆地中侏罗系沉积砂岩、泥岩中的金满低温热液脉状铜矿床中含 Cu 硫化物的 Cu 同位素组成, 发现其δ^{65}Cu 值较低, 变化范围为–3.70‰ ~ 0.30‰, 明显不同于高温岩浆热液铜矿床(δ^{65}Cu 值为–0.62‰ ~ 0.40‰)和大洋底块状硫化物矿床(δ^{65}Cu 值为–0.48‰ ~ 1.15‰). 根据研究结果认为: 较低的成矿温度、不同的成矿物质来源、不同的成矿阶段和有机质参入成矿等因素, 可能是造成金满型低温热液脉状铜矿床 Cu 同位素分馏的原因.

关键词 Cu 同位素 含 Cu 矿物 热液脉状矿床 云南金满

Cu 同位素地球化学是国际上刚刚发展起来的一种新的稳定同位素方法. 虽然早在 20 世纪 50 及 60 年代, 就有人开展过自然界中 Cu 同位素组成的测定[1,2], 但由于当时分析测试手段的落后, 测定的 Cu 同位素组成与分析方法的误差在同一个数量级(1‰~2‰), 因而无法发现自然界中 Cu 同位素组成的变化. 最近几年来, 由于新一代的多接收等离子体质谱仪(MC-ICPMS)在同位素地球化学中的应用, 使得像 Cu, Zn, Fe, Hf, W 等这样一些十分难电离的、难于用传统的热电离质谱测量的元素的同位素的高精度测量成为现实[3,4]. 目前, 国外已有几家实验室开始了 Cu 同位素的研究, 化学和质谱分析测量方法已经成熟, 并发现了 Cu 同位素在自然界中变化的一些规律[5,6]. 为了进一步弄清 Cu 同位素在自然界中的组成和变化规律, 特别是能否将 Cu 同位素作为一种有效的地球化学示踪剂用于研究含 Cu 金属硫化物矿床的成矿物质来源、形成机理和矿床成因, 我们开展了热液脉状铜矿床的 Cu 同位素研究. 本文报道了我国云南金满热液脉状铜矿床的 Cu 同位素分析初步成果.

1 矿床地质概况

金满热液脉状铜矿床, 位于云南兰坪-思茅盆地的西北边缘, 澜沧江断裂的东侧. 兰坪-思茅盆地地处欧亚板块与印度板块的拼接带, 是在海西期基底上发育起来的中新生代陆相裂谷沉积盆地. 该盆地内储藏有十分丰富的矿产资源, 并发现了一系列的脉状富铜矿床和矿化点. 金满铜矿是其中最具规模、最典型的、且研究程度最高的一个矿床[7~9].

矿区出露的地层主要为三叠系至第三纪, 赋矿地层为中侏罗纪花开佐组(J_2h)的紫红色砾岩、长石石英砂岩、含碳钙质板岩和绢云母板岩、局部夹膏盐层. 矿化明显受断层破碎带控制, 矿体主要以大脉状产于 NNE 走向、NWW 倾向, 倾角 15~70°, 沿倾角断层的破碎带中(图 1), 矿体厚度变化大, 最小 1.2 m, 最大 14.6 m, 平均 8.1 m. 矿区内各类岩石的劈理十分发育, 在赋矿的泥质板岩和砂岩的裂隙和劈理中常可见浸染状或细脉状分布的石英-方解石-硫化物脉, 富集时可构成细脉型矿体.

矿石矿物以砷黝铜矿、黝铜矿、斑铜矿和黄铜矿

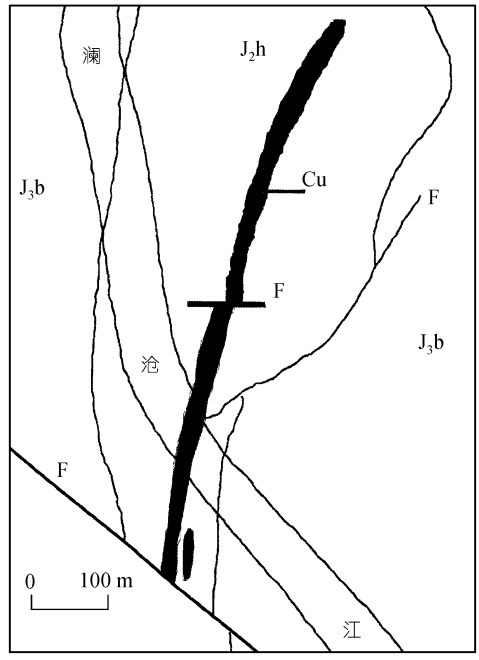

图 1 金满铜矿地质略图

J_2h: 中侏罗统花开佐组; J_3b: 中侏罗坝注路组; F: 断层; Cu: 铜矿体

为主, 也见少量黄铁矿、毒砂、辉铜矿、硫钴矿、方铅矿、闪锌矿和自然银. 脉石矿物以石英和方解石为主, 也见铁白云石、菱铁矿、重晶石、绢云母和绿泥石. 围岩蚀变以硅化为主, 表现为赋矿岩石的褪色蚀变和石英脉体沿层理或裂隙充填交代.

2 Cu 同位素分析方法

本次分析所用样品为黄铜矿和砷黝铜矿. 样品经手工和显微镜下挑纯后, 取约 2 mg 用 1 mL 王水溶解, 放在近于 80℃电热板上过夜, 样液蒸干后用 7 mol/L HCl + 0.001% H_2O_2 提取, 通过 AG MP-1 阴离子交换树脂(100~200 目, 氯离子型)进一步纯化[5], 获得纯的含 Cu 试样, 用于质谱分析.

Cu 同位素的质谱分析是在澳大利亚墨尔本大学的同位素实验室完成的. 分析所用的仪器为墨尔本大学 1999 年购置的专门用于同位素分析的 Nu Instrument 型多接收等离子体质谱仪(MC-ICPMS). 该仪器具有高灵敏度、高精度和多接收器同时测定不同同位素等优点, 是目前国际上用于 Cu 同位素测试的最好仪器.

测量过程中, 我们采用美国国家标准局的 NIST 976 Cu 同位素标样作为实验室标准. 采用标准匹配法(即 1 个标样, 1 个样品交替测量)来进行仪器质量歧视和同位素分馏校正.

同位素分析结果采用 δ^{65}Cu 表示:

$$\delta^{65}\mathrm{Cu}=\left[\frac{(^{65}\mathrm{Cu}/^{63}\mathrm{Cu})_{样品}}{(^{65}\mathrm{Cu}/^{63}\mathrm{Cu})_{标准}}-1\right]\times 1000,$$

所用标准 NIST 976 的 ^{65}Cu/^{63}Cu 比值为 0.4464. 样品分析测试精度优于 0.05‰.

3 分析结果及讨论

金满铜矿床 Cu 同位素分析结果见表 1, 其中大脉状矿体中一个黄铜矿的 δ^{65}Cu 值为 0.30‰, 一个砷黝铜矿的 δ^{65}Cu 值为–1.62‰. 一个碳质泥岩中细脉状黄铜矿的 δ^{65}Cu 值为–3.62‰~–3.70‰, 大大低于大脉状矿体中的 δ^{65}Cu 值. 一个采自兰坪盆地白秧坪铜银多金属矿床中的脉状黝铜矿具有与金满砷黝铜矿相近的 δ^{65}Cu 值(–1.32‰).

由于 Cu 同位素的分析研究工作还刚刚起步, 积累的数据有限. Marechal 等人[5]首次分析了采自世界各地的 7 个含铜矿物, 发现了十分大的 Cu 同位素组成变化(δ^{65}Cu = –3.03‰~5.74‰), 其中最低值为一个自然铜样品, 最高值为一个黄铜矿样品. 由于他们所分析的样品地质情况不清楚, 无法进行对比和进一步分析其地质意义. 尽管如此, Marechal 等人的工作至少证明了含铜矿物间可能存在十分大的同位素分馏, 因而有可能将 Cu 同位素作为一种灵敏的地球化学示踪剂应用到解决实际地质问题中.

Zhu 等人[6]对某些与岩浆岩有关的高温热液铜矿床和现代大洋底块状硫化物矿床的 Cu 同位素组成进行了初步分析. 他们发现英国 Cornwall, 南非 Bushveld 和芬兰 Outokumpo 等地与岩浆岩有关的高温热液黄铜矿具有十分窄的 δ^{65}Cu 值变化(–0.23‰~ 0.13‰). 加拿大 Sudbury Cu-Ni 硫化物矿床中黄铜矿的 δ^{65}Cu 值变化稍大, 为–0.62‰~0.40‰. 现代大洋底块状硫化物的 δ^{65}Cu 值变化为–0.48‰~1.15‰, 变化范围不但大于岩浆热液矿床, 而且更加富集 ^{65}Cu.

金满铜矿床的 δ^{65}Cu 值明显不同于岩浆热液铜矿床和现代大洋底块状硫化物矿床(图 2). 金满铜矿床低的 δ^{65}Cu 值可能与下列因素有关:

(ⅰ) 较低的成矿温度. 流体包裹体研究表明, 金满铜矿床的形成温度较低, 并可分为两组, 一组为 150~202℃, 含盐度 w(NaCl)为 8.6%~10.7%; 另一组为 260~286℃, 含盐度 w(NaCl)为 13.2%~14.4%, 反映了

表 1 金满热液脉状铜矿床的 Cu 同位素组成与高温岩浆热液铜矿床和大洋底块状硫化物矿床的 Cu 同位素结果比较

样号	测试矿物	δ^{65}Cu/‰	样品地质情况	备注
JM-4	黄铜矿	+0.30	金满黄铜矿-石英脉	本文
JM-12	砷黝铜矿	–1.62	金满黝铜矿-石英脉	本文
JM-23①	黄铜矿	–3.62	金满碳质泥质中细脉状黄铜矿	本文
JM-23②	黄铜矿	–3.70	金满碳质泥质中细脉状黄铜矿	本文
HX-81	砷黝铜矿	–1.32	白秧坪方解石脉中砷黝铜矿	本文
5[a)]	黄铜矿	–0.23~+0.13	与岩浆岩有关的高温热液黄铜矿	文献[6]
6[a)]	黄铜矿	–0.62~+0.40	Sudbury 铜镍硫化物矿床	文献[6]
22[a)]	黄铜矿	–0.48~+1.15	现代大洋底块状硫化物矿床	文献[6]

a) 代表分析的样品数

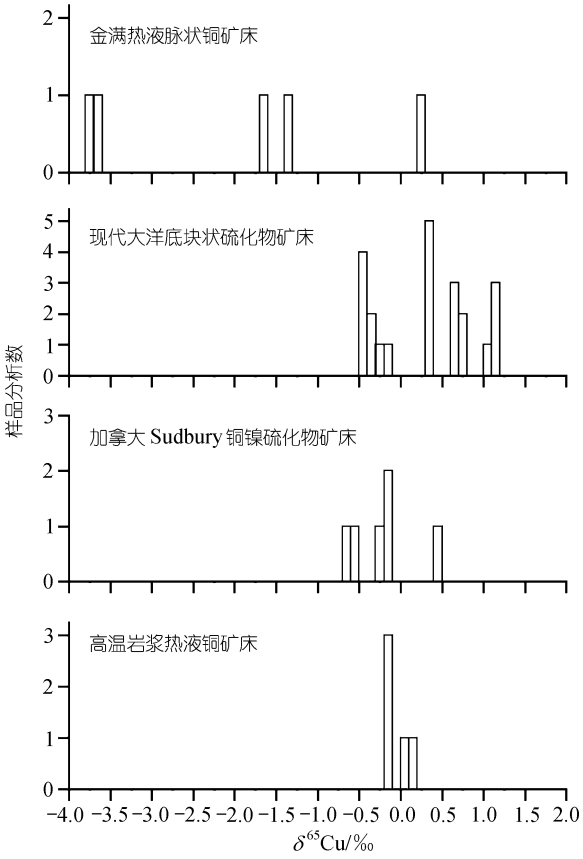

图 2 金满热液脉状铜矿床与高温岩浆热液及块状硫化物矿床的铜同位素组成对比

两个不同成矿阶段的成矿作用[9]. 在较低的温度下, 从热水溶液中沉淀含铜硫化物可能会造成较大的 Cu 同位素分馏[6]. 碳质泥岩中细脉状黄铜矿的δ^{65}Cu 值(−3.62‰~−3.70‰)明显低于大脉状矿体中黄铜矿和砷黝铜矿的δ^{65}Cu 值(−1.62‰~0.30‰), 也可能反映了它们是在不同温度条件下从热水溶液中沉淀出来的. 但是, 有关 Cu 同位素的分馏机理实验研究还没有开展, 我们还无法进一步回答为什么温度降低, Cu 同位素分馏加大, 硫化物会更加富集 ^{63}Cu. Zhu 等人[6]发现在低温表生阶段形成的自然铜, 孔雀石[$Cu_2(OH)_2CO_3$]和铜兰[$Cu(OH)_2(CO_3)_2$]具有明显较大的δ^{65}Cu 值变化范围(−0.33‰~1.25‰), 且比高温岩浆热液阶段形成的黄铜矿(δ^{65}Cu = −0.23‰~0.13‰)更富 ^{65}Cu. 但他们没有测定过低温热液形成的黄铜矿的 Cu 同位素组成.

(ⅱ) 不同的成矿物质来源. 金满铜矿床具有较负的δ^{65}Cu 值, 可能反映了成矿物质来源不同于岩浆热液铜矿和块状硫化物矿床. Zhu 等人[6]研究的这两类铜矿床, 前者的 Cu 来源于地幔岩或花岗岩, 后者由于产出于无沉积物覆盖的大洋中脊, Cu 可能是海底热水溶液从地幔玄武岩中淋滤出来的[6,10,11], 而金满铜矿床中的 Cu 很可能是来源于热水溶液淋滤萃取盆地沉积岩中的 Cu. 因此, 这三类矿床具有不同的δ^{65}Cu 值, 以 Cu 来自沉积岩中的金满矿床的δ^{65}Cu 值最低.

(ⅲ) 不同的成矿阶段. Zhu 等人[6]发现现代大洋底同一热液硫化物烟囱的不同部位δ^{65}Cu 值不同, 形成较早的底部δ^{65}Cu 值较高, 而顶部δ^{65}Cu 值降低. 因此, Zhu 等人[6]提出了一个两阶段模式来解释这一现象, 认为形成早期硫化物的成矿溶液可能优先获取了源岩中的 ^{65}Cu, 因而使得沉淀的硫化物具有较高的δ^{65}Cu 值, 而晚期阶段的硫化物形成于 ^{65}Cu 相对贫化的成矿溶液. 结合金满铜矿床的具体情况, 如果大脉状矿体形成较早, 则从中沉淀的硫化物具有较高的δ^{65}Cu 值, 相对贫 ^{65}Cu 的残余溶液进一步流向周围地层岩石中, 因而有可能在泥质板岩的裂隙中沉淀出δ^{65}Cu 降低的硫化物.

(ⅳ) 有机质的影响. 金满铜矿床脉状矿体和赋矿围岩中均含有十分高的有机碳, 可见少量碳沥青和石墨. 对矿床中石英脉的包裹体成分同位素分析表明, 包裹体中气体组分含有 CO_2 和 CH_4, 其中 CO_2 的δ^{13}C 值为 −3.1‰~−10.8‰, CH_4 的δ^{13}C 值为 −22.2‰~−32.1‰[12]. 说明成矿作用过程中, 有机质的作用不容忽视. 国际上已有人开展过细菌和有机质对 Fe 同位素分馏的影响, 发现 Fe 同位素分馏与细菌活动关系密切[13]. 但是, Cu 同位素分馏是否受细菌和有机质的影响还需要实验的进一步证实.

4 结论

对云南金满低温热液脉状铜矿床的 Cu 同位素分析结果表明, 该矿床具有十分大的δ^{65}Cu 值变化范围, 为−3.70‰~0.30‰, 与高温岩浆热液铜矿床和块状硫化物矿床相比, 金满铜矿床具有明显较负的δ^{65}Cu 值. 分析结果表明, 较低的成矿温度, 不同的成矿物质来源, 不同的成矿阶段和有机质参入成矿等因素可能是造成金满铜矿床 Cu 同位素分馏和其十分特征的低δ^{65}Cu 组成的主要原因.

本文的研究表明, 含铜矿物的 Cu 同位素组成有可能作为一种灵敏的地球化学示踪剂, 来指示成矿物质来源、成矿作用过程和矿床形成机理.

致谢 本工作受国家重点基础研究发展规划项目(编号:

G1999043208)和国家杰出青年科学基金(批准号: 49925306)资助.

参 考 文 献

1 Walker E C, Cuttittla F, Senftle F E. Some natural variations in the relative abundance of isotopes. Geochim Cosmochim Acta, 1958, 15: 183~194

2 Shields W R, Goldich S S, Gamer E L, et al. Natural variations in the abundance ratio and atomic weight of copper. J Geophys Res, 1965, 70(2): 479~491

3 Walder A J, Freedman P A. Isotope ratio measurements using a double focusing magnetic sector mass analyzer with an inductively coupled plasma ion source. J Anal At Spectrom, 1992, 7: 571

4 Halliday A N, Lee D C, Christensen J N, et al. Recent developments in inductively coupled plasma magnetic sector multiple collector mass spectrometry. Int J Mass Spec Ion Proc, 1995, (146-147): 21~33

5 Marechal C N, Telouk P, Albarede F. Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry. Chem Geol, 1999, 156: 251~273

6 Zhu X K, O'Nions R K, Guo Y, et al. Determination of natural Cu-isotope variation by plasma-source mass spectrometry: Implications for use as geochemical tracers. Chem Geol, 2000, 16: 139~149

7 甫为民. 兰坪金满铜矿床成矿地质特征及成因探讨. 云南地质, 1992, 11(1): 63~67

8 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. 地球化学, 1997, 26(1): 54~63

9 阙梅英, 程敦模, 张立生, 等. 兰坪-思茅盆地铜矿床. 北京: 地质出版社, 1998. 109

10 Seewald J S, Seyfried W E Jr. The effect of temperature on metal mobility in subseafloor hydrothermal systems: constrains from basalt alteration experiments. Earth Planet Sci Lett, 1990, 101: 388~403

11 Seyfried W E Jr, Ding K. The effect of redox on the relative solubilities of copper and iron in Cl-bearing aqueous fluids at elevated temperatures and pressures: An experimental study with application to subseafloor hydrothermal systems. Geochim Cosmochim Acta, 1993, 57: 1905~1917

12 肖荣阁. 云南中新生代地质与矿产. 北京: 海洋出版社, 1993. 204

13 Madernack K W, Bazylinski D A, Shanks W C, et al. Oxygen and iron isotope studies of magnetite produced by magentotactic bacteria. Science, 1999, 285: 1892~1896

(2001-03-30 收稿, 2001-06-17 收修改稿)