

滇黔交界地区玄武岩铜矿流体包裹体地球化学特征

李厚民, 毛景文, 张长青

(中国地质科学院矿产资源研究所 国土资源部成矿作用与资源评价重点实验室, 北京 100037)

摘要: 为了探讨玄武岩铜矿成矿流体的特征, 对滇黔交界地区峨眉山玄武岩铜矿3个成矿期次铜矿石中石英和方解石的气液包裹体进行了激光拉曼成分研究和均一温度、盐度测定, 对古石油包裹体通过荧光显微镜进行了成分鉴定。结果表明: 第1、2期次成矿流体主要为盆地卤水, 其气液包裹体气液比小(一般5%~10%), $w(\text{NaCl})$ 为8%~22%, 气相为甲烷, 液相为水, 无子晶及液相 CO_2 , 均一温度为80℃~260℃; 第2期次成矿流体除盆地卤水外, 还有以古石油为代表的有机流体, 古石油包裹体由液态烃、固体沥青和气相组成, 均一温度变化大(30℃~290℃), 液态烃以荧光性强的芳烃为主; 第3期次成矿流体具有大气降水成因, 其气液包裹体气液比一般为5%~10%, $w(\text{NaCl}) < 4\%$, 无子晶及液相 CO_2 , 均一温度140℃~270℃, 但以小于200℃为主。从第1期次到第3期次, 成矿流体盐度逐渐降低, 特别是第3期次的盐度非常低, 但温度变化不明显。本区最重要的自然铜沉淀富集成矿是第2期次不同性质成矿流体混合或成矿流体与有机流体混合、有机质的还原的结果。

关键词: 气液包裹体; 古石油包裹体; 成矿流体; 玄武岩铜矿; 滇黔交界地区

中图分类号: P618.41 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-6561(2011)01-0014-10

Geochemistry of Fluid Inclusions of the Basalt Copper Deposits in Adjacent Area of Northeastern Yunnan and Western Guizhou, China

LI Hou-min, MAO Jing-wen, ZHANG Chang-qing

(Key laboratory of Metallogeny and Mineral Assessment of Ministry of Land and Resources,
Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China)

Abstract In order to understand the characteristics of ore-forming fluids of the Emeishan basalt copper mineralization in adjacent area of northeastern Yunnan and western Guizhou, studies on the composition, homogenization temperature and salinity of the fluid inclusions and palaeo-petroleum inclusions in quartz and calcite of three metallogenic stages have been carried out by means of laser Ramman microprobe, fluorescent microscope and micro-thermometry. The results show that the ore-forming fluids of the first and the second metallogenic stages are of basinal saline fluids, which are composed of liquid H_2O and gas CH_4 with the ratios of gas to liquid 5%-10%, salinity of 8%-22% (mass fraction of NaCl), and homogenization temperatures range from 80℃ to 260℃, without liquid CO_2 or daughter minerals. Besides, there also are palaeo-petroleum inclusions that are composed of liquid hydrocarbon dominating of fluorescent aromatic hydrocarbon, solid bitumen and gas phase with homogenization temperature from 30℃ to 290℃ in the second metallogenic stage. The ore-forming fluids in the third metallogenic stage are of meteoric source, which is composed of liquid and vapor H_2O with the ratios of gas to liquid 5%-10%, lower salinity than 4% (mass fraction of NaCl), and homogenization temperatures mainly range from 140℃ to 200℃, without liquid CO_2 or daughter minerals. The salinity of the ore-forming fluids decreases from the first stage to the third stage, especially low in the third stage, while the homogenization temperature changes slightly. The main ore depositions are developed in the second stage, which may resulted from the mixing of different ore-forming fluids, or mixing of ore-forming fluids and organic fluids with reduction of organic matter.

Key words: fluid inclusion; palaeo-petroleum inclusion; metallogenic fluid; basalt copper mineralization; adjacent area of northeastern Yunnan and western Guizhou

收稿日期: 2010-10-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(40572060); 中国地质调查局项目(1212010535804; 1212010634002; 1212010633903)

作者简介: 李厚民(1962-), 男, 陕西山阳人, 研究员, 理学博士, 从事矿床学研究。E-mail: lihoumin2002@163.com

0 引言

峨眉山玄武岩中普遍发育铜矿化, 虽然以前有过多次大规模找矿勘查, 但是研究程度很低, 仅依据铜矿化发生于玄武岩中认为其与基性岩浆活动有关。2002 年以来, 随着该类铜矿风险勘查热潮的重新兴起, 研究工作逐步展开, 尤其是滇黔交界地区玄武岩铜矿中大量沥青等有机质的发现激起了学者的研究兴趣, 李厚民等对该类铜矿的基本特征、稳定同位素地球化学和有机地球化学特征进行了研究^[1-12]。在 2009 年 12 月于成都召开的“第四届全国成矿理论与找矿方法学术讨论会”上, 笔者以会议摘要的形式对峨眉山玄武岩铜矿的 3 种成矿流体进行了报道^[13]。为了更好地与同行交流, 本文将系统、详细地介绍笔者对滇黔交界地区峨眉山玄武岩中铜矿化的流体包裹体特征、铜矿的流体性质及成矿物理化学条件等进行研究的成果。

1 玄武岩铜矿成矿期次

笔者曾根据矿石中矿物之间的穿插关系初步将

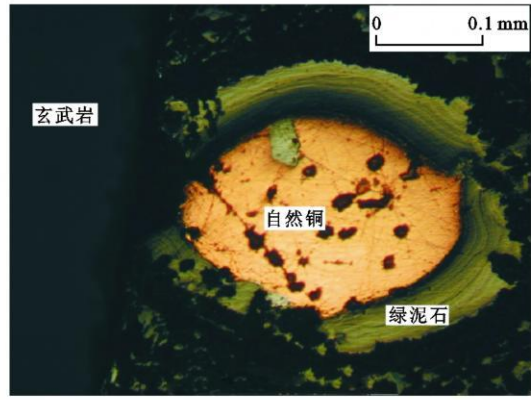
玄武岩铜矿化作用划分为早期铜矿化、晚期铜矿化及表生氧化 3 个期次^[1]。通过深入研究, 将玄武岩铜矿化的期次进一步完善为 3 个原生矿化期次和最早的表生氧化期次共 4 个期次, 其中 3 个内生热液矿化蚀变期次及其产物特征如下。

1.1 第 1 期次铜矿化

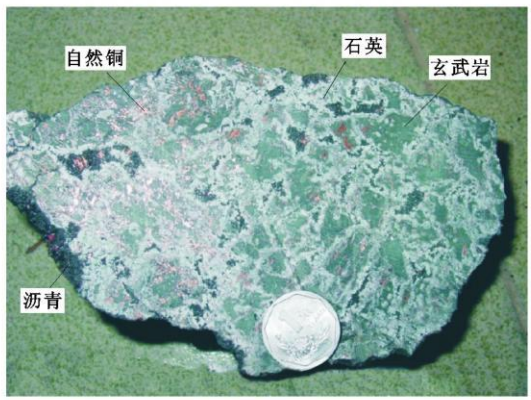
本期次铜矿化表现为自然铜及少量硅孔雀石与石英、沸石、绿帘石、绿泥石、钠长石、楣石、铁阳起石等共生, 产于玄武岩的气孔中, 呈豆状、环状及弯月状产出(图 1a)。该期次铜矿化早于古石油的贯入, 野外可见沥青沿玄武岩中的破裂裂隙分布, 穿插、错断了第 1 期次铜矿化阶段的石英玛瑙杏仁体, 并充填于石英玛瑙晶洞中及浊沸石晶簇核心。该期次铜矿化典型矿物组合为: 自然铜(+硅孔雀石)+石英+绿帘石+沸石等。

1.2 第 2 期次铜矿化

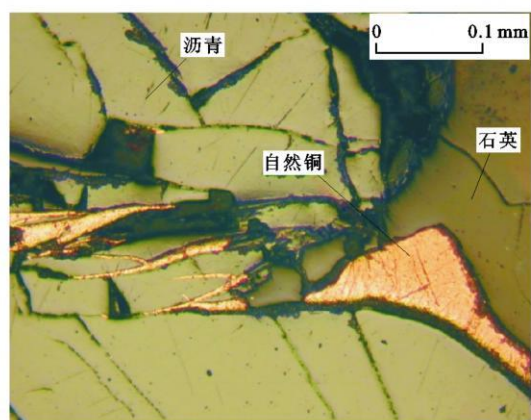
这一期次的铜矿化表现为: 自然铜与石英、方解石一起呈网脉状穿插于玄武岩中沥青的裂纹中(图 1b、c), 或自然铜与沸石一起穿插于含碳沉积岩中碳质的裂纹中, 或自然铜与沥青、石英呈浸染状共生。



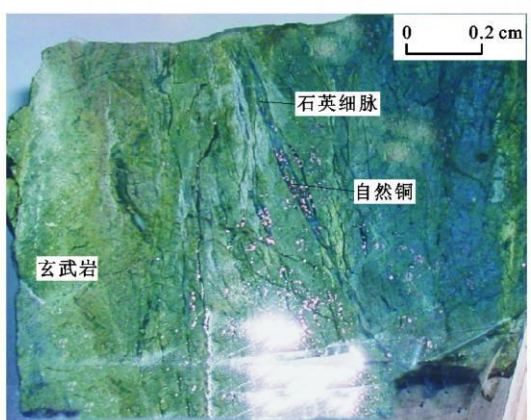
a 光片、单偏光, 下铜厂铜矿点



b 铜矿化玄武质角砾岩, 小寨向斜苏家箐铜矿点



c 光片、单偏光, 小寨向斜苏家箐铜矿点



d 铜矿石切面, 云南会泽水槽子铜矿点

图 1 玄武岩铜矿 3 个期次铜矿化特征

Fig. 1 Ore Features of the Three Stages of Basalt Copper Mineralization

典型矿物组合为自然铜+沥青(碳质物)+石英(+方解石+沸石)。

1.3 第 3 期次铜矿化

自然铜与石英一起呈细脉状穿插于石英绿帘石化玄武岩中(图 1d), 该期次铜矿化可能晚于第 2 期次铜矿化, 没有共生的有机质, 有时有方解石脉。典型矿物组合为自然铜+石英(+方解石)。

综上所述可以看出, 3 个期次铜矿化均有石英与其共生, 有的还有共生的方解石, 为通过包裹体研究成矿流体提供了条件。

2 不同期次流体包裹体特征

为了研究不同期次的成矿流体特征, 笔者选择了 3 个期次代表性样品的石英(及方解石)进行了包裹体研究。

2.1 第 1 期次流体包裹体特征

样品 XTC24 和 XTC25 采于滇东北茂林向斜铜厂铜矿点附近玄武岩中, 石英粒径粗大, 常呈晶洞状、晶簇状及团块状分布于玄武岩及其气孔中, 常与玛瑙、绿帘石、绿泥石、钠长石、沸石、楣石、铁阳起石及少量自然铜等共生, 早于沥青, 可见沥青呈网脉穿切、错断玄武岩中晶洞状石英及玛瑙。因此, 样品 XTC24 和 XTC25 中石英为第 1 期次铜矿化的产物。

样品 XTC24 和 XTC25 的石英中包裹体发育, 以原生包裹体为主, 次生包裹体较少, 均为气液两相包裹体, 透明无色—淡褐色, 未发现子矿物, 气液比(气态体积与液态体积之比)低, 一般为 5%~10%, 直径一般为 10 μm 左右, 负晶形、半自形粒状及它形不规则状, 多成群分布(图 2a、b)。

2.2 第 2 期次流体包裹体特征

样品 ML2 采于滇东北茂林向斜茂林铜矿点, 样品 XTC12 采于滇东北茂林向斜铜厂铜矿点, 石英呈团块状与沥青和自然铜共生, 晚于样品 XTC24 和 XTC25 的粗粒充填石英。样品 Tch4 采于黔西威宁县铜厂河铜矿床, 该矿床中铜矿化蚀变发育于角砾状玄武岩中, 石英与沥青及黄铜矿共生, 以充填玄武岩气孔及胶结玄武岩碎块的形式产出。因此, 样品 ML2 和 XTC12 中的石英是第 2 期次铜矿化的产物。

样品 ML2 和 XTC12 的石英中包裹体发育, 以原生包裹体为主, 均为气液两相包裹体, 透明无色—淡褐色, 未发现子矿物, 气液比低, 一般为 5%~10%, 直径一般为 10 μm 左右, 负晶形、半自形粒状

及它形不规则状, 多成群分布(图 2c)。

样品 Tch4 的石英中存在有机和气液两种包裹体。有机质包裹体为古石油包裹体, 为原生或假次生包裹体, 较规则, 个大, 可达 50 μm , 中心为淡褐色液体, 体积分数占 30%~50%, 气相占 5%~10%, 四周为暗黑色固体沥青, 占 40%以上(图 2e、g、h); 不含沥青的原生气液两相包裹体, 无色, 较规则, 直径为 5~15 μm , 气液比 5%~10%(图 2e)。

2.3 第 3 期次流体包裹体特征

样品 Shuic9 采于滇东北水槽子铜矿点, 无沥青, 自然铜与石英密切共生, 呈网脉状穿插于绿帘石化玄武岩中。样品 Tch1 采于黔西威宁县铜厂河铜矿床, 为穿插于铜矿石中较晚期次的黄铁矿方解石网脉。因此, 样品 Shuic9 中石英和样品 Tch1 中方解石是第 3 期次铜矿化的产物。

样品 Shuic9 的石英中包裹体发育, 以原生包裹体为主, 为气液两相包裹体, 无色透明—淡褐色, 未发现子矿物, 气液比低, 一般为 5%~10%, 大小一般为 5~10 μm , 负晶形、半自形粒状及它形不规则状, 多成群分布于自然铜边部的石英中(图 2d)。

样品 Tch1 方解石中包裹体有原生和次生两种, 均为气液两相包裹体, 无色, 较规则, 大小为 4~12 μm , 气液比一般为 5%~10%。

3 包裹体成分、温度及盐度特征

3.1 包裹体成分

笔者选择第 1 期次铜矿化样品 XTC24 和 XTC25、第 2 期次铜矿化样品 ML23 和 Tch4 包裹体片进行了成分研究。第 3 期次铜矿化包裹体太小, 不适宜采用激光拉曼测定包裹体成分, 只进行了均一温度测定。

3.1.1 激光拉曼探针气液包裹体成分研究

笔者采用激光拉曼探针针对样品 XTC24、XTC25 和 ML2 石英中气液包裹体的气、液相组成进行了测试。测试工作在中国地质科学院矿产资源研究所流体包裹体实验室完成, 仪器为 Renishaw-2000 型显微共焦激光拉曼光谱仪, 光源为 Spectra-Physics 氩离子激光器, 波长为 514 nm, 激光功率 20 mW。

测试结果表明: 第 1 期次铜矿化样品 XTC24 和 XTC25 石英中气液两相包裹体的气泡主要为 CH_4 , 拉曼位移在 2 918 cm^{-1} 附近; 液相主要为水, 拉曼位移在 3 500 cm^{-1} 附近有宽缓的峰值(图 3)。图 3 中 1 160、465、357、207 cm^{-1} 附近的峰为主矿物石英的拉曼位移。因此, 所研究包裹体的流体为含少量甲

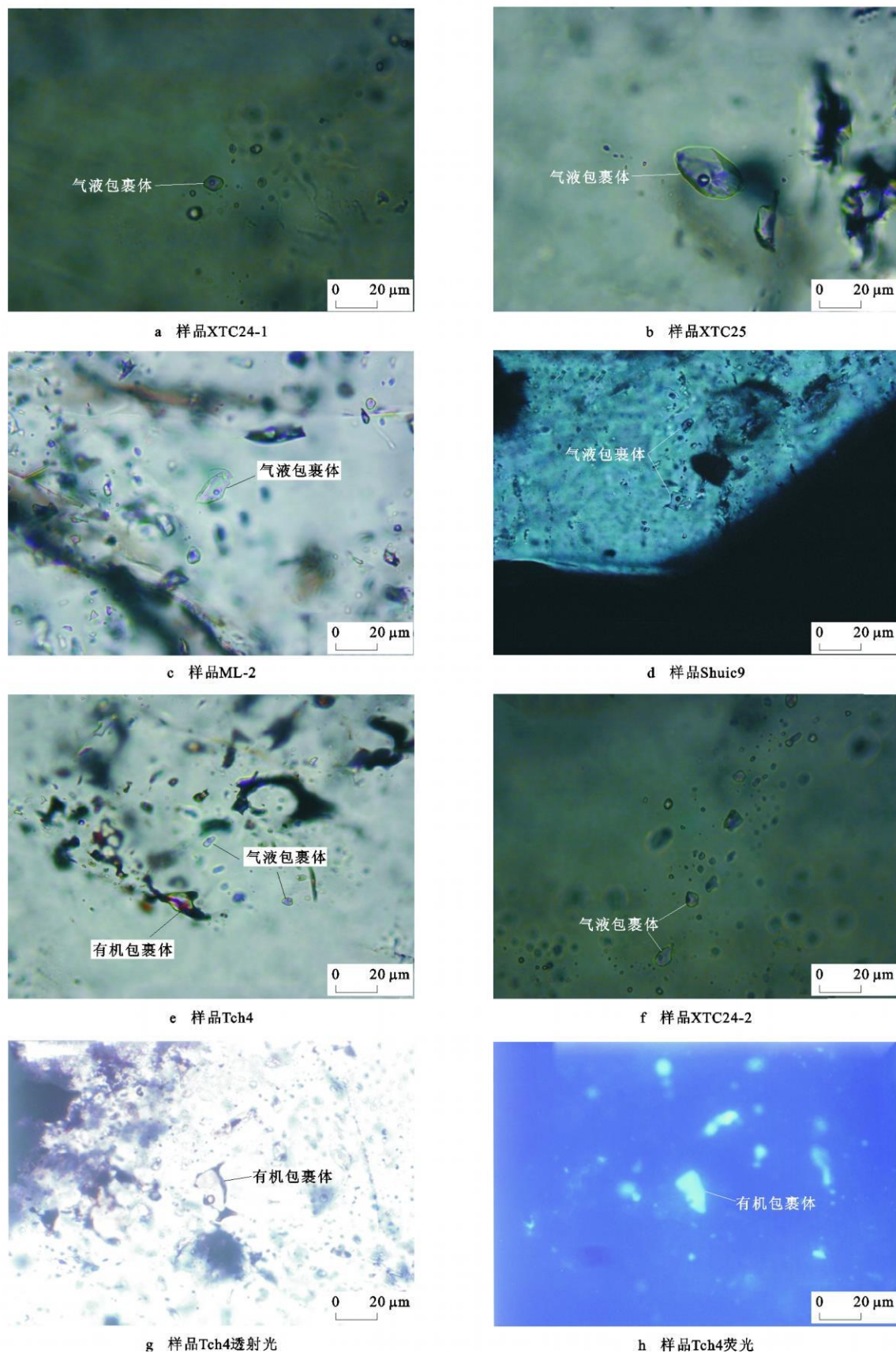


图 2 玄武岩铜矿石英中各种流体包裹体

Fig. 2 Organic and Inorganic Fluid Inclusions in Quartz of Basalt Copper Mineralization

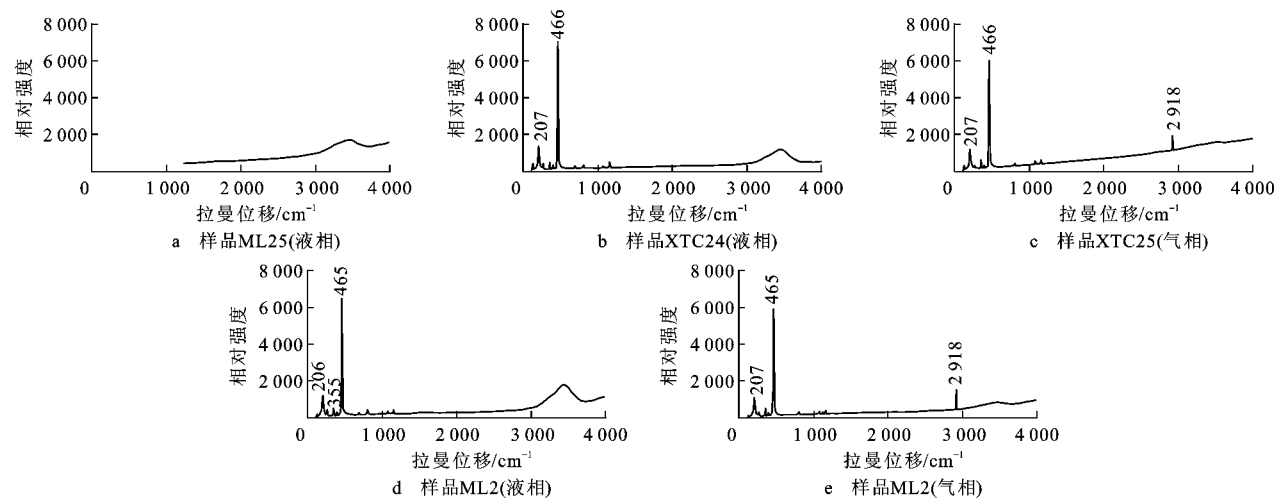


图 3 玄武岩铜矿石英中气液两相流体包裹体激光拉曼图谱

Fig. 3 Patterns of Laser Ramman Microprobe of the Fluid Inclusions in Quartz of Basalt Copper Mineralization

烷的盐水溶液。

第 2 期次铜矿化样品 ML2 石英中气液两相包裹体的成分与第 1 期次铜矿化类似(图 3), 气泡主要为 CH₄, 液相主要为水。

3.1.2 古石油包裹体组成

第 2 期次铜矿化样品 Tch4 石英中古石油包裹体因为荧光太强, 强烈干扰激光拉曼探针的成分测试。因此, 采用中国地质科学院矿产资源研究所包裹体实验室 LEITZ MPV-III 荧光显微镜对该类包裹体进行了荧光观察。该古石油包裹体边部的黑色固体不发荧光, 特征与矿石中固体沥青类似(图 2g); 包裹体中液相发强荧光, 气相不发荧光(图 2h)。由于石油中多环芳香烃和非烃发荧光, 而饱和烃和沥青质则完全不发荧光。因此, 古石油包裹体中液相组成可能为含芳烃等较多的液态烃, 气

泡为以甲烷为主的饱和烃, 边部黑色均质的固体为沥青。

3.2 包裹体均一温度

均一温度和盐度在中国科学院地质与地球物理研究所包裹体实验室和中国地质大学(北京)包裹体实验室的 LINKAN 显微冷热台上进行。

3.2.1 第 1 期次铜矿化包裹体均一温度

从第 1 期次铜矿化样品 XTC24 和 XTC25 石英包裹体均一温度直方图(图 4a)可以看出, 原生包裹体的均一温度分布于 110 ℃~220 ℃, 平均值为 142 ℃, 主要集中分布于 130 ℃~140 ℃; (假)次生包裹体的均一温度分布于 120 ℃~280 ℃, 平均值为 170 ℃, 集中于 120 ℃~130 ℃和 160 ℃~200 ℃两个区间内, 以后者为主, 可能表明该类石英经历了后期较高温

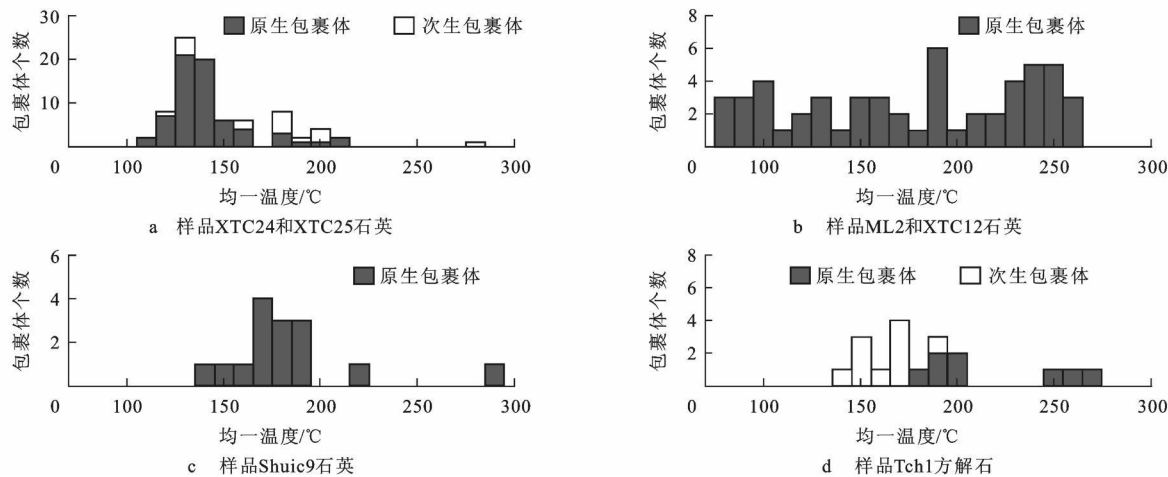


图 4 玄武岩铜矿石英及方解石中流体包裹体均一温度直方图

Fig. 4 Histograms Homogenization Temperatures of the Fluid Inclusions from Quartz (and Calcite) of Basalt Copper Mineralization

度流体的改造。

3.2.2 第2期次铜矿化包裹体均一温度

从第2期次铜矿化样品XTC12和ML2石英流体包裹体的均一温度直方图(图4b)可以看出,该类石英中以原生气液包裹体为主,均一温度变化范围大,为80℃~260℃,平均值为176℃,具多峰分布特点,可能是多期次热液矿化叠加的结果。

样品Tch4含沥青和液态烃的古石油包裹体原始流体应为均一、低温的石油等液态有机流体,但由于受到捕获时高温热液流体或捕获后某种热力的影响,被捕获的均一石油变质为目前含固体沥青和液态烃的包裹体。含沥青、液态烃包裹体的均一温度变化范围很大,为30℃~290℃,均一温度平均值为143℃,无明显峰值。前人研究表明,古石油包裹体的均一温度不能代表其包裹体捕获温度,这从本次研究中古石油包裹体均一温度的巨大变化也得到证明。笔者认为,造成本区古石油包裹体均一温度变化巨大的原因之一可能是古石油包裹体捕获后,在后期变化中原来均一的液态有机质部分变为固态的沥青,改变了包裹体的体积,而这种改变在加温均一时,由于固体沥青不熔融或不溶解,其体积不能恢复原状,因此造成其均一温度的变化。但是,含古石油包裹体的石英中也有原生气液包裹体。样品Tch4石英中与含沥青液态烃包裹体共生的原生气液包裹体的均一温度集中于190℃~290℃,均一温度平均值为238℃。铜矿石中沥青反射率为1.04%~2.172%,据其计算的温度为159℃~229℃,平均187℃^[12],也表明古石油包裹体经历了较高温流体的变质作用。

3.2.3 第3期次铜矿化包裹体均一温度

样品Shuic9不含沥青的绿帘石化玄武岩中自然铜石英网脉中石英流体包裹体的均一温度直方图如图4c。该类包裹体以原生气液两相包裹体为主,均一温度平均值为182℃,集中分布于140℃~190℃范围内,峰值在170℃左右。

样品Tch1中方解石的包裹体均一温度数据不多,仅供参考。原生包裹体均一温度集中于180℃~200℃和250℃~270℃两个区间;次生包裹体均一温度较低,分布于140℃~190℃范围内,均一温度平均值为162℃(图4d)。

3.3 包裹体盐度

由于没有测定到CH₄笼合物的融化温度,因此第1、2期次铜矿化包裹体的盐度近似采用盐水溶液的冰点温度来求得。

3.3.1 第1期次铜矿化包裹体盐度

第1期次铜矿化样品XTC24和XTC25石英中原生气液两相流体包裹体 $w(\text{NaCl})$ 平均值为16.2%,分布于9%~14%和15%~23%范围内;次生流体包裹体 $w(\text{NaCl})$ 平均值为14.3%,主要集中于13%附近(图5a)。

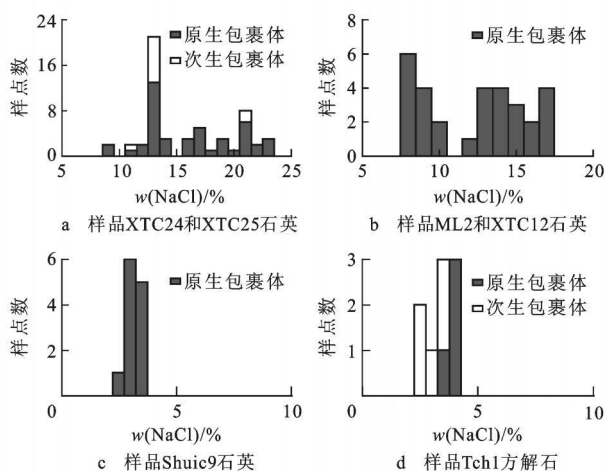


图5 玄武岩铜矿石英及方解石流体包裹体盐度直方图

Fig. 5 Salinity Histograms of Fluid Inclusions from Quartz (and Calcite) of Basalt Copper Mineralization

3.3.2 第2期次铜矿化包裹体盐度

第2期次铜矿化样品XTC12和ML2的交代石英中原生流体包裹体 $w(\text{NaCl})$ 平均值为12.2%,分布于8%~10%和12%~17%两个区间内(图5b),总体上比第1期次铜矿化石英原生包裹体的盐度低。

古石油包裹体中由于含液态烃,冷冻到-150℃以下也不能冻结。产于同一石英中的气液两相流体包裹体也未测得冰点数据。

3.3.3 第3期次铜矿化包裹体盐度

第3期次铜矿化样品Shuic9不含沥青的自然铜石英网脉中石英原生气液两相流体包裹体的盐度较低, $w(\text{NaCl})$ 平均值为3.3%,分布于2.5%~3.5%区间内(图5c),比第1、2期次铜矿化石英流体包裹体盐度低很多。

第3期次铜矿化样品Tch1方解石包裹体中原生及次生流体包裹体盐度均较低,原生流体包裹体 $w(\text{NaCl})$ 平均值为3.9%,分布于3.5%~4%区间内;次生流体包裹体 $w(\text{NaCl})$ 平均值为3.1%,分布于2.5%~3.5%区间内(图5d)。

3.4 均一温度与盐度关系

3.4.1 第1期次铜矿化包裹体均一温度与盐度关系

由图6a可见,样品XTC24石英中原生包裹体集中于盐度较高($w(\text{NaCl})$ 一般高于15%),均一温

度较低(一般低于 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$)的区域,而次生包裹体集中于盐度较低($w(\text{NaCl})$ 一般低于 15%)、均一温度较高(一般高于 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$)的区域。这一特征表明第 1 期次铜矿化的热液(以原生包裹体为代表)和后期热液(以次生包裹体为代表)的物理化学条件和组成有所差异。总体上,原生包裹体的均一温度与盐度有呈反相关的趋势,即温度越高盐度越低。样品 XTC25 石英中原生包裹体也有盐度高者均一温度较低、盐度低者均一温度较高的趋势(图 6b)。

3.4.2 第 2 期次铜矿化包裹体均一温度与盐度关系

样品 ML2 石英中原生包裹体的均一温度-盐度关系与第 1 期次铜矿化石英包裹体类似,也有盐度高者均一温度较低、盐度低者均一温度较高的趋势(图 6c)。但样品 XTC12 则明显不同,其均一温度与盐度有呈正相关的趋势,即均一温度越高,盐度越大(图 6d)。这一特征表明第 2 期次铜矿化的流体较为复杂,是不同组成和不同物理化学条件流体的

混合。

3.4.3 第 3 期次铜矿化包裹体均一温度与盐度关系

样品 Shuic9 石英中包裹体的盐度明显低于第 1、2 期次铜矿化石英中包裹体的盐度,表明其来源于不同的成矿流体系统。而且该流体随温度降低,盐度也随之变小,但变化范围很小,显示大气降水流体冷却的特点(图 6e)。

样品 Tch1 方解石中次生包裹体的盐度也很低,其特征及成因机制与样品 Shuic9 石英类似(图 6f)。

4 讨论

4.1 不同期次成矿流体类型

通过包裹体研究可以看出,滇东北玄武岩铜矿不同期次成矿流体的类型各不相同。

4.1.1 第 1 期次成矿流体类型

样品 XTC24 和 XTC25 石英中原生气液包裹体均由气、液两相组成,无子矿物,气液比低($5\% \sim 10\%$),气

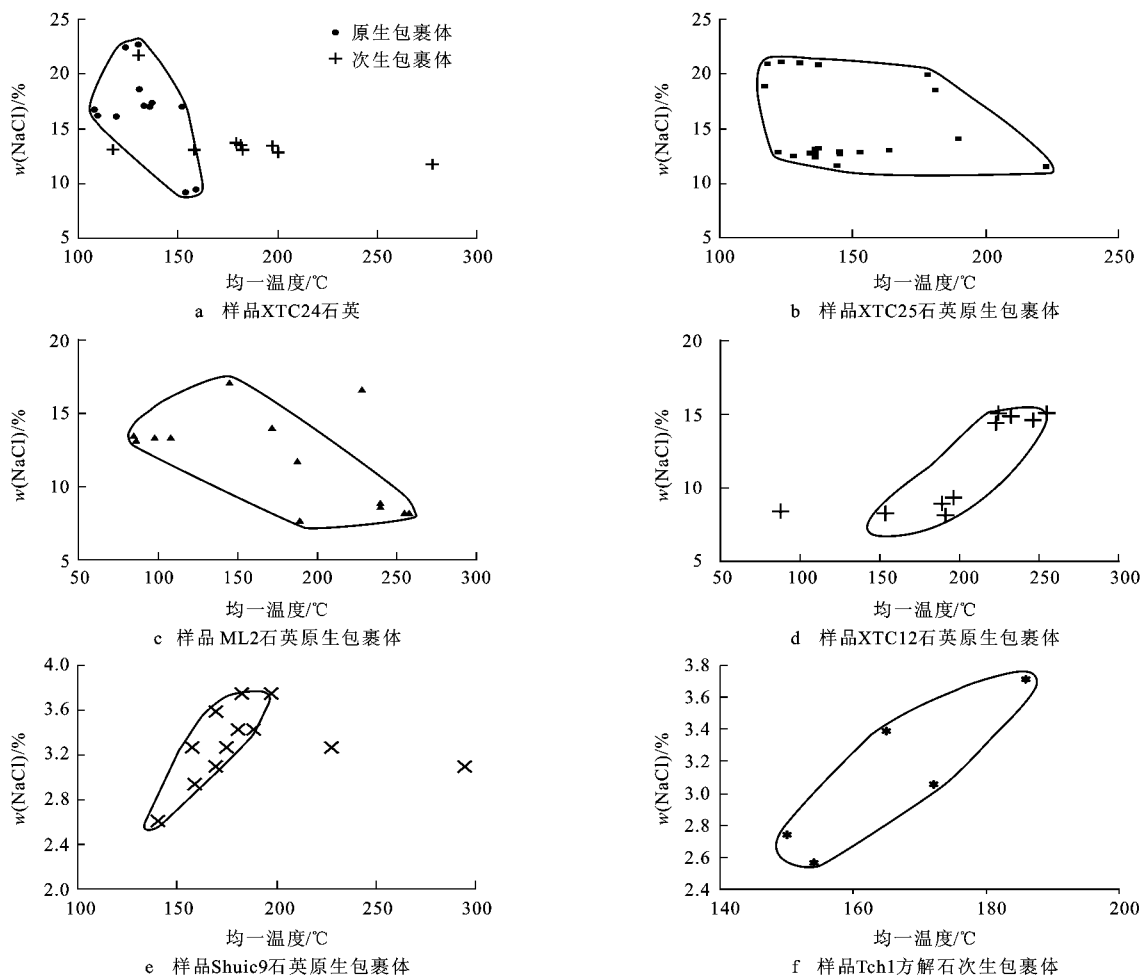


图 6 玄武岩铜矿石英、方解石中流体包裹体均一温度-盐度关系

Fig. 6 Scatter Plots of the Temperature Versus Salinity of the Fluid Inclusions from Quartz (and Calcite) of Basalt Copper Mineralization

相为甲烷,液相为水,均一温度较低($110\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 160\text{ }^{\circ}\text{C}$),盐度较高($w(\text{NaCl})$ 为 $15\%\sim 23\%$)。

上述特征与密西西比河谷型(Mississippi Valley Type, MVT)矿床和石油盆地卤水类似,如美国威斯康辛州东部古生代MVT矿床的白云石、闪锌矿、石英中两相卤水包裹体的均一温度为 $65\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 120\text{ }^{\circ}\text{C}$, $w(\text{NaCl})$ 为 $13\%\sim 28\%$ ^[14]; Appalachian盆地中部Pennsylvanian砂岩石英次生加大边中包裹体的均一温度多大于 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, $w(\text{NaCl})$ 为 15% 左右^[15];加拿大西部沉积盆地铅锌矿床成矿流体的均一温度为 $(150\pm 25)\text{ }^{\circ}\text{C}$, $w(\text{NaCl})$ 为 $20\%\sim 25\%$ ^[16];加拿大Elliot湖Matinenda组河流相石英砂岩砾岩中埋藏成岩期水-油包裹体 $w(\text{NaCl})$ 可达 25% ,温度为 $80\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[17];墨西哥东北部La Purisima矿山萤石中富烃包裹体均一温度为 $50\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 150\text{ }^{\circ}\text{C}$,与其共生的水溶液包裹体均一温度为 $75\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 155\text{ }^{\circ}\text{C}$, $w(\text{NaCl})$ 为 $10.7\%\sim 11.1\%$ ^[18]; Irish Zn-Pb矿田成矿流体均一温度为 $(120\pm 30)\text{ }^{\circ}\text{C}$, $w(\text{NaCl})$ 为 $3\%\sim 25\%$ ^[19];西班牙中北部以碳酸盐岩为主岩的铅锌矿床均一温度为 $170\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$, $w(\text{NaCl})$ 为 15% ^[20];北海南部Rotliegend Leman气藏石英包裹体 $w(\text{NaCl})$ 为 $26\%\sim 17\%$,均一温度小于 $111\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[21];巴基斯坦Kirthar岭区Kohi-Maran MVT矿床萤石中与石油运移有关的同生卤水均一温度为 $125\text{ }^{\circ}\text{C}$, $w(\text{NaCl})$ 为 10% ,富甲烷卤水均一温度为 $135\text{ }^{\circ}\text{C}$, $w(\text{NaCl})$ 为 7% ^[22];埃及Salam油田中侏罗系Khatatba砂岩与石油有关的高盐度卤水均一温度为 $112\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 134\text{ }^{\circ}\text{C}$, $w(\text{NaCl})$ 为 $21\%\sim 24\%$ ^[23]。

样品XTC24和XTC25石英 $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 为 $(19.8\sim 19.9)\times 10^{-3}$,均高于火成岩而低于海相碳酸盐;其包裹体水的 $\text{D}_{\text{V-SMOW}}$ 为 $(-69\sim -84)\times 10^{-3}$,包裹体水的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 为 $(5.09\sim 5.19)\times 10^{-3}$,处于岩浆水和大气降水的过渡部位^[10],表明这种流体可能是与玄武岩发生了水岩交换的盆地卤水,与国外盆地卤水的同位素组成类似,如英国South Cornwall沿断裂裂隙形成铅锌矿化的盆地卤水 $\text{D}=(-80\sim -49)\times 10^{-3}$, $\delta^{18}\text{O}=(-0.1\sim 4.7)\times 10^{-3}$ ^[24];加拿大西部沉积盆地铅锌矿床成矿流体的 $\delta^{18}\text{O}=(-7\sim 0)\times 10^{-3}$, $\text{D}=(-70\sim -19)\times 10^{-3}$ ^[16]。

上述分析表明,该成矿期次的成矿流体可能为盆地卤水。

4.1.2 第2期次成矿流体类型

样品ML2和XTC12石英中原生气液包裹体

均由气、液两相组成,无子矿物,气液比低($5\%\sim 10\%$),气相为甲烷,液相为水,均一温度为 $80\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 270\text{ }^{\circ}\text{C}$, $w(\text{NaCl})$ 为 $7\%\sim 10\%$ 。样品ML2和XTC12石英 $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 为 $(15.7\sim 17.4)\times 10^{-3}$,均高于火成岩而低于海相碳酸盐;其包裹体水的 $\text{D}_{\text{V-SMOW}}$ 为 $(-75\sim -85)\times 10^{-3}$,包裹体水的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 为 $(2.18\sim 3.88)\times 10^{-3}$,处于岩浆水和大气降水的过渡部位^[10],表明这种流体可能是与玄武岩发生了水岩交换的盆地卤水,但与样品XTC24和XTC25石英包裹体相比更靠近大气降水区。

样品Tch4采自玄武岩中,由于玄武岩本身不可能生烃,因此该石英中古石油包裹体是异地迁移来源的。固体沥青的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ 为 $(-27.3\sim -33.1)\times 10^{-3}$,显示腐泥型有机成因^[10],与加拿大Elliot湖Matinenda组河流相石英砂岩砾岩中含油流体包裹体焦沥青的 $\delta^{13}\text{C}$ 为 -25.5×10^{-3} 类似^[17]。四川盆地西南部玄武岩气藏中天然气的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 为 -28.10×10^{-3} , $\delta^{13}\text{C}_2$ 为 -31.08×10^{-3} ,与本区玄武岩中沥青类似,也与威远震旦系和三叠系气藏中天然气的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 为 $(-32\sim -33)\times 10^{-3}$ 、下二叠统阳新组气层的 $\delta^{13}\text{C}_2$ 为 -31.5×10^{-3} 、上二叠统长兴组天然气的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 普遍为 -32×10^{-3} 、 $\delta^{13}\text{C}_2$ 普遍为 $(-35\sim -36)\times 10^{-3}$ 类似^[25],表明玄武岩沥青与天然气的源岩为下伏地层,受后期热液活动(或其他热的作用)影响,石油发生变质,其气相和液态烃散失,残留固体沥青,仅在个别铜矿区(如黔西威宁县铜厂河铜矿区)的矿石石英中保留含沥青的液态烃包裹体,均一温度为 $30\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 290\text{ }^{\circ}\text{C}$,平均值为 $143\text{ }^{\circ}\text{C}$,无明显峰值,与墨西哥东北部La Purisima矿山萤石中含油包裹体均一温度 $50\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 类似^[18]。

综上所述,第2期次成矿流体的类型比较复杂,既有高盐度的盆地卤水,又有以古石油为代表的有机流体。

4.1.3 第3期次成矿流体类型

样品Shuic9绿帘石化玄武岩中网脉状石英与自然铜共生,但不含沥青等有机质,该石英中原生包裹体均一温度为 $150\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$, $w(\text{NaCl})$ 为 $2.5\%\sim 3.8\%$;样品Tch1方解石中原生包裹体均一温度为 $180\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 270\text{ }^{\circ}\text{C}$, $w(\text{NaCl})$ 为 $3.5\%\sim 4\%$,次生包裹体均一温度为 $140\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 170\text{ }^{\circ}\text{C}$, $w(\text{NaCl})$ 为 $2.5\%\sim 3.5\%$ 。它们的共同特点为盐度很低,与美国内华达州Lone Tree金矿床演化的大气降水(包裹体均一温度为 $211\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $w(\text{NaCl})$ 为 $1.2\%\sim 8.1\%$ ^[26])、加利福尼亚州帝国峡谷Modoc热泉金

矿床与古湖水混合的大气降水(石英包裹体均一温度集中于 $145\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $200\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 230\text{ }^{\circ}\text{C}$, 方解石包裹体均一温度集中于 $145\text{ }^{\circ}\text{C}$, 包裹体总体上 $w(\text{NaCl}) < 1\%$ (27)) 类似。

研究区铜矿石中方解石的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 为 $(-13.5 \sim -18.4) \times 10^{-3}\text{‰}$ [8, 10], 介于有机质与碳酸盐岩碳同位素之间; 其 $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ 为 $(-17.3 \sim -7.1) \times 10^{-3}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 为 $(13.1 \sim 23.5) \times 10^{-3}\text{‰}$ [8, 10], 与灰岩等沉积岩的氧同位素组成类似, 也与比利时南部华力西前陆北缘与围岩发生强烈水岩反应的大气降水成因的热液方解石 ($\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}} = (-11 \sim -8) \times 10^{-3}\text{‰}$ [28]) 及西班牙中北部以碳酸盐岩为主岩的铅锌矿床中演化的海水成因的方解石及白云石 ($\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} = (11.5 \sim 16.2) \times 10^{-3}\text{‰}$ [29]) 的氧同位素类似; 但与不列颠哥伦比亚 Sikanni 地区上 Debolt 组密西西比碳酸盐岩中受后期热液流体重结晶的白云石 ($\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}} = (-3.8 \sim 10.8) \times 10^{-3}\text{‰}$ [29]) 有一定差异。这些特征也支持本区形成方解石的流体与大气降水有关的认识。

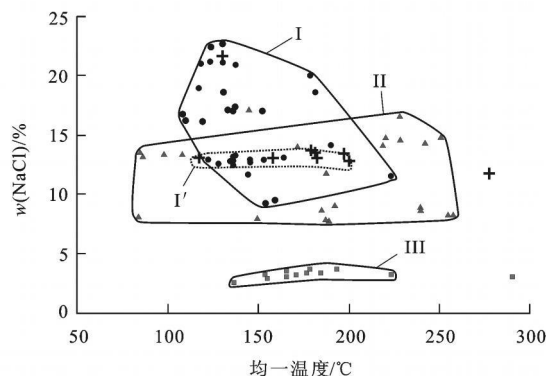
因此, 第 3 期次成矿流体具有大气降水成因。

4.2 成矿流体演化

根据前面的讨论结合地质特征, 本区铜矿化成矿流体具有如下演化特征。

(1) 第 1 期次热液活动明显早于有机流体的活动, 可见沥青网脉穿插该期次热液活动形成的石英及玛瑙等。该期次成矿流体为温度较低盐度较高并与玄武岩发生了水岩交换作用的盆地热卤水(图 7 中 I)。由于其温度较低, 主要以充填方式形成石英等热液矿物。此时由于主要是盆地热卤水活动, 因此铜矿化较弱。

(2) 第 2 期次成矿流体较复杂, 但与第 1 期次成矿



注: ● 为第 1 期次石英原生包裹体投点, 主要集中在 I 区域内; + 为第 1 期次石英次生包裹体投点, 主要集中在 I' 区域内; ▲ 为第 2 期次石英原生包裹体投点, 主要集中在 II 区域内; ■ 为第 3 期次原生包裹体投点, 主要集中在 III 区域内。

图 7 玄武岩铜矿成矿流体演化

Fig. 7 Evolution of the Basalt Copper Ore-forming Fluids

流体相比, 盐度较低而温度较高(图 7 中 II), 总体上仍为盆地卤水。样品 XTC24 石英中次生包裹体均一温度和盐度也落入该期次成矿流体的范围, 表明其可能为该期次产物(图 7 中 I')。该期次还有以古石油为代表的有机流体, 样品 Tch4 石英中与古石油包裹体共生的水溶液包裹体, 均一温度集中于 $190\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 290\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

(3) 第 3 期次成矿流体虽然温度与第 1、2 期次成矿流体相比变化不明显, 但盐度很低(图 7 中 III), 可能主要为大气降水成因, 流体单一, 成矿作用微弱, 有少量自然铜共生, 但矿石中无沥青。

综上所述, 3 期次成矿流体虽然温度变化规律性不明显, 但其盐度具有明显的演化规律: 从早到晚, 盐度逐渐降低; 较早的成矿流体以高盐度的盆地热卤水为主, 后来有大气降水不断加入, 晚期则主要以大气降水为主, 其间有有机流体的混合。总体来看, 各种流体的温度平均值为 $142\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 217\text{ }^{\circ}\text{C}$, 多低于 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, 盐度从中等盐度到低盐度, 没有高盐度含子晶的高温岩浆热液, 说明这些流体虽活动于玄武岩区, 但为后生的盆地热卤水和大气降水, 缺乏岩浆热液活动的证据。

4.3 流体混合成矿作用

许多学者认为流体混合在金属成矿过程中起了重要作用 [30-35]。埃及东部沙漠 El Hudi 重晶石矿床 [36]、加拿大西北部 Pine Point 矿床 [37-38] 和 Irish Zn-Pb 矿田 [39]、爱尔兰 Navan Zn-Pb 矿床 [39]、西班牙东部 Maestrat 盆地以碳酸盐岩为主岩的浅成低温热液 Zn-Pb 矿床 [40]、美国内华达州 Lone Tree 金矿床和加利福尼亚州帝国峡谷 Modoc 热泉金矿床等的成矿作用均与流体混合有关 [26-27]。本区玄武岩铜矿也不例外, 在第 2 期次铜矿化发生了广泛的流体混合, 包括有机流体和无机气水热液的混合及不同性质气水热液之间的混合。

4.3.1 无机流体间的混合

图 6c 中样品 M L2 石英包裹体均一温度和盐度有反相关的趋势, 图 6d 中样品 XTC12 石英的原生包裹体温度—盐度呈正相关趋势, 它们可能代表了 2 种不同来源或演化路径的流体。当两种流体相遇混合时, 混合流体可因物理化学条件的改变导致流体中成矿物质发生沉淀富集。

4.3.2 有机流体与无机流体的混合及有机质还原

样品 Tch4 石英中同时存在气液两相包裹体和含固体沥青及液态烃的古石油包裹体(图 2e), 表明曾发生有机流体和无机气水热液的混合作用。当温度较高的气水热液与较冷的古石油混合使石英沉淀

时,石英中捕获了气水热液和古石油,其中捕获的古石油受热变质为沥青、液态烃和气体并同时被捕获形成古石油包裹体,而未被石英捕获的有机流体同样受热变质,但仅有沥青被保留下来,液态烃和气体则溢散了。成矿热液与有机流体混合时,成矿热液被还原,其中Cu主要以自然铜(其次以辉铜矿或黄铜矿)的形式沉淀于变质的固体沥青裂隙中。可能由于玄武岩中缺硫,导致铜矿物以自然铜为主而不是铜的硫化物为主。

5 结语

通过对滇黔交界地区峨眉山玄武岩铜矿石中石英及方解石流体包裹体和古石油包裹体的研究,可以得出如下认识。

(1)3个内生热液矿化蚀变期次的成矿流体各有特点:第1期次以盆地卤水为特色;第2期次除盆地卤水外,还有以古石油为代表的有机流体;第3期次成矿流体为大气降水来源的低盐度热液。

(2)3个期次的成矿温度变化不明显,均为中低温条件;但盐度具有规律的变化:从第1期次到第3期次,盐度逐渐降低,特别是第3期次盐度非常低。

(3)主成矿期(第2期次)不同性质成矿流体的混合、成矿流体与有机流体的混合以及有机质的还原是导致本区自然铜沉淀富集成矿的主要机制。

工作中得到中国地质科学院矿产资源研究所李荫清研究员和徐文艺研究员、中国科学院地质与地球物理研究所王丽娟和朱和平以及中国地质大学(北京)诸惠燕等的帮助,谨致谢忱!

参考文献:

- [1] 李厚民,毛景文,徐章宝,等.滇黔交界地区峨眉山玄武岩铜矿化蚀变特征[J].地球学报,2004,25(5):495-502.
- [2] 李厚民,毛景文,张冠,等.滇黔交界地区玄武岩铜矿蚀变分带和有机包裹体特征及其地质意义[J].地质学报,2006,80(7):1026-1034.
- [3] 朱炳泉,常向阳,胡耀国,等.滇黔边境鲁甸沿河铜矿床的发现与峨眉山大火成岩省找矿新思路[J].地球科学进展,2002,17(6):912-917.
- [4] 朱炳泉,胡耀国,张正伟,等.滇黔地球化学边界似基韦诺(Keweenaw)型铜矿床的发现[J].中国科学:D辑,2002,32(增):49-59.
- [5] 朱炳泉,戴樟谟,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[J].地球化学,2005,34(3):235-247.
- [6] Zhu B Q, Hu Y G, Zhang Z W, et al. Discovery of the Copper

Deposits with Features of the Keweenaw Type in the Border Area of Yunnan and Guizhou Provinces[J]. Science in China: Series D, 2002, 46(S1): 60-72.

- [7] 王砚耕,王尚彦.峨眉山大火成岩省与玄武岩铜矿——以贵州二叠纪玄武岩分布区为例[J].贵州地质,2003,20(1):5-10.
- [8] 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[J].地质论评,2003,49(6):610-615.
- [9] 李厚民,毛景文,王登红,等.滇黔交界地区峨眉山玄武岩铜矿的PGE及微量元素特征[J].矿床地质,2005,24(3):285-291.
- [10] 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[J].矿床地质,2004,23(2):232-240.
- [11] 李厚民,毛景文,张长青,等.滇黔交界地区玄武岩铜矿中有机质的生物标志物特征及其地质意义[J].地质论评,2005,51(5):539-549.
- [12] 李厚民,毛景文,张长青,等.滇黔交界地区玄武岩铜矿有机质的组成、结构及成因[J].地质学报,2004,78(4):519-526.
- [13] 李厚民.峨眉山玄武岩铜矿的三种成矿流体[J].矿物学报,2009,29(增):219-220.
- [14] Luczaj J A. Epigenetic Dolomitization and MVT Mineralization in Paleozoic Rocks of Eastern Wisconsin, Implication for Regional Fluid Flow[J]. AAPG Bulletin, 2001, 85(8): 1534-1535.
- [15] Reed J S, Eriksson K A, Bodnar R J. Fluid Inclusions in Quartz Overgrowths, Implications for Paleothermometry and Quartz Authigenesis, Pennsylvanian Sandstones, Central Appalachian Basin[J]. Abstracts with Programs, Geological Society of America 2001, 33(6): 73.
- [16] Nesbitt B E, Muehlenbachs K. Paleohydrogeology of the Canadian Rockies and Origins of Brines, Pb-Zn Deposits and Dolomitization in the Western Canada Sedimentary Basin[J]. Geology, 1994, 22(3): 243-246.
- [17] Dutkiewicz A, Ridley J, Buick R. Oil-bearing $\text{CO}_2\text{-CH}_4\text{-H}_2\text{O}$ Fluid Inclusions: Oil Survival Since the Palaeoproterozoic After High Temperature Entrapment[J]. Chemical Geology, 2003, 194(1/3): 51-79.
- [18] Gonzalez P E, Carrillo C A. Petroleum-rich Fluid Inclusions in Fluorite, Coahuila, Mexico, Implications for Sources of Oil and Fluorine[J]. Abstracts with Programs, Geological Society of America, 2001, 33(6): 420.
- [19] Everett C E, Wilkinson J J. What Makes an Ore Body? A Composition of Fluid Inclusion and Sulfur Isotope Data from Prospects and Deposits in the Irish Zn-Pb Ore-field[J]. Abstracts with Programs, Geological Society of America, 2000, 32(7): 282.
- [20] Gomez-Fernandez F, Both R A, Mangas J, et al. Metallogenesis of Zn-Pb Carbonate-hosted Mineralization in the South-eastern Region of the Picos de Europa (Central Northern Spain) Province: Geological Fluid Inclusion, and Stable Isotope Studies[J]. Economic Geology, 2000, 95(1): 19-40.

(下转第33页)

- Science Letters, 2002, 196(3/4): 227-238.
- [74] Tang Y J, Zhang H F, Nakamura E, et al. Lithium Isotopic Systematics of Peridotite Xenoliths from Hannuoba, North China Craton: Implications for Melt-rock Interaction in the Considerably Thinned Lithospheric Mantle[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, 71(17): 4327-4341.
- [75] Xu Y G. Evidence for Crustal Components in the Mantle and Constraints on Crustal Recycling Mechanisms: Pyroxenite Xenoliths from Hannuoba, North China[J]. *Chemical Geology*, 2002, 182(2/4): 301-322.
- [76] Liu Y S, Gao S, Lee C T A, et al. Melt-peridotite Interactions: Links Between Garnet Pyroxenite and High-Mg[#] Signature of Continental Crust[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2005, 234(1/2): 39-57.
- [77] Pearson N J, Griffin W L, Alard O, et al. The Isotopic Composition of Magnesium in Mantle Olivine: Records of Depletion and Metasomatism[J]. *Chemical Geology*, 2006, 226(3/4): 115-133.
- [78] Zhang J, Zhang H F, Kita N, et al. Secular Evolution of the Lithospheric Mantle Beneath the Eastern North China Craton: Evidence from Peridotitic Xenoliths from Late Cretaceous Mafic Rocks in the Jiaodong Region, East-central China[J]. *International Geology Review*, 2010, 53(2): 182-211.
- [79] Zhu X K, Guo Y, Williams R J P, et al. Mass Fractionation Processes of Transition Metal Isotopes[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2002, 200(1/2): 47-62.
- [80] Williams H M, Peslier A H, McCammon C, et al. Systematic Iron Isotope Variations in Mantle Rocks and Minerals: the Effects of Partial Melting and Oxygen Fugacity[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2005, 235(1/2): 435-452.
- (上接第23页)
- [21] Juhasz B K, Macaulay C I, Ramseyer K, et al. Poikilitic Quartz Cementation During Basin Inversion, Rotliegend Leman Gas Reservoir, Southern North Sea[R]. Washington DC: American Association of Petroleum Geologists, 2001.
- [22] Guilhaumou N, Ellouz N, Jaswal T M, et al. Genesis and Evolution of Hydrocarbons Entrapped in the Fluorite Deposit of Koh-I-Maran (North Kirthar Range, Pakistan)[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2000, 17(10): 1151-1164.
- [23] Rossi C, Goldstein R H, Ceriani A, et al. Fluid Inclusions Record Thermal and Fluid Evolution in Reservoir Sandstones, Khatatba Formation, Western Desert, Egypt: a Case for Fluid Injection[J]. *AAPG Bulletin*, 2002, 86(10): 1773-1799.
- [24] Wilkinson J J, Jenkin G R T, Fallick A E, et al. Oxygen and Hydrogen Isotopic Evolution of Variscan Crustal Fluids, South Cornwall, UK[J]. *Chemical Geology*, 1995, 123(1/4): 239-254.
- [25] 宋文海, 庞家黎. 四川盆地西南部上二叠统玄武岩含气性研究[J]. *天然气工业*, 1994, 14(5): 11-15.
- [26] Kamali C. ⁴⁰Ar-³⁹Ar Dating of Barite and Characterization of Ore Fluids at the Lone Tree Gold Deposit, Humboldt County, Nevada[R]. Socorro: New Mexico Institute of Mining and Technology, 1996.
- [27] VanBuskirk M C. A Petrographic, Fluid Inclusion and Stable Isotope Study of the Modoc Fossil Hot Spring Gold Deposit, Imperial Valley, California, USA[D]. Riverside: University of California, Riverside, 1993.
- [28] Muchez P, Slobodnik M, Viaene W A, et al. Geochemical Constraints on the Origin and Migration of Palaeofluids at the Northern Margin of the Variscan Foreland, Southern Belgium[J]. *Sedimentary Geology*, 1995, 96(3/4): 191-200.
- [29] White T, Al-Aasm I S. Hydrothermal Dolomitization of the Mississippian Upper Debolt Formation, Sikanni Gas Field, Northeastern British Columbia, Canada[J]. *Bulletin of Canadian Petroleum Geology*, 1997, 45(3): 297-316.
- [30] 张文淮, 张德会, 刘敏. 江西银山铜铅锌金银矿床成矿流体及成矿机制研究[J]. *岩石学报*, 2003, 19(2): 242-250.
- [31] 侯增谦, 李荫清, 张绮玲, 等. 海底热水成矿系统中的流体端员与混合过程: 来自白银厂和呷村 VMS 矿床的流体包裹体证据[J]. *岩石学报*, 2003, 19(2): 221-234.
- [32] 卢焕章. 现代海底烟囱中流体包裹体的研究[J]. *岩石学报*, 2003, 19(2): 235-241.
- [33] 林舸, Zhao C B, 王岳军, 等. 含矿流体混合反应与成矿作用的动力平衡模拟研究[J]. *岩石学报*, 2003, 19(2): 275-282.
- [34] 王可勇, 姚书振, 吕新彪. 川西北马脑壳金矿床成矿流体地球化学特征与性质[J]. *地球化学*, 2001, 30(3): 273-281.
- [35] 叶霖, 刘铁庚, 邵树勋. 陕南勉宁路地区铜厂铜矿包裹体地球化学特征研究[J]. *矿物学报*, 1997, 17(2): 194-199.
- [36] Abdel A Y M. Geochemical Studies of El Hudi Barite Deposits, Eastern Desert, Egypt[J]. *Bulletin of the Faculty of Science F: Geology*, 2002, 31(1): 79-88.
- [37] Adams J J, Rostron B J, Mendoza C A. Evidence for Two-fluid Mixing at Pine Point, NWT[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2000, 69: 103-108.
- [38] Adams J J, Muehlenbachs K, Qing H R. Stable Isotopic Compositions of MVT Carbonates Constrain Age of Mineralization and Ore Precipitation Mechanism at Pine Point, NWT[J]. *Abstracts with Programs Geological Society of America*, 2000, 32(7): 393.
- [39] Everett C E, Wilkinson J J, Boyce A J, et al. The Role of Bittern Brines and Fluid Mixing in the Genesis of the Navan Zn-Pb Deposit, Ireland[J]. *Abstracts with Programs Geological Society of America* 2001, 33(6): 338.
- [40] Grandia F, Cardellach E, Canals A, et al. Geochemistry of the Fluids Related to Epigenetic Carbonate-hosted Zn-Pb Deposits in the Maestrat Basin, Eastern Spain: Fluid Inclusion and Isotope (C, O, S, Sr) Evidence[J]. *Economic Geology*, 2003, 98(5): 933-954.