

<http://www.geojournals.cn/dzxb/ch/index.aspx>

滇黔交界地区玄武岩铜矿有机质的组成、结构及成因

李厚民^{1,2)} 毛景文^{1,3)} 张长青¹⁾ 许 虹¹⁾ 陈毓川⁴⁾

1) 中国地质大学地球科学与资源学院, 北京, 100083

2) 长安大学, 西安, 710054; 3) 中国地质科学院矿产资源研究所, 北京, 100037

4) 中国地质科学院, 北京, 100037

内容提要 滇黔交界地区玄武岩型铜矿有两种产出状态, 一类产于玄武岩中, 另一类产于玄武岩喷发旋回之间的沉积夹层中。两类铜矿石中均发育有机质。本文通过反射率测定、元素分析、红外光谱和碳同位素组成测定等方法对该区玄武岩铜矿有机质的成熟度、组成、结构及成因进行了研究。结果表明: ① 铜矿石有机质的反射率为1.04%~2.172%; 除个别样品外, n_H/n_C 值平均0.49, n_O/n_C 值平均0.062, 表明其有机质的成熟度均较高, 有机质的物理性质及红外光谱特征也显示了这一点。② 有机质的组成以C为主, 其次为H、O、N, 两种铜矿石中有机质的C、H、O元素含量类似, 仅N元素含量有一定差异。③ 有机质的结构中以羟基、烷烃、芳烃官能团为主, 有时有C=O官能团; 羟基红外吸收峰强度大, 表明有机质经历了强烈的热液流体交代作用。④ 玄武岩中铜矿石沥青的 $\delta^{13}C_{V-PDB}$ 为-27.3‰~-33.2‰, 平均-31.97‰, 沉积岩中铜矿石碳质的 $\delta^{13}C_{V-PDB}$ 为-20.2‰~-23.2‰, 平均-22.11‰, 表明二者无明显成因联系, 前者属腐泥型, 为石油的遗迹, 来自下部地层; 后者为腐植型, 来自原地沉积的陆生高等植物。两种铜矿石中不同来源有机质成熟度、组成及结构上的相似性是其经历了相同的成矿作用的反映。

关键词 有机碳同位素 有机质 玄武岩铜矿 滇黔交界地区

滇黔交界地区峨眉山玄武岩及其喷发间歇期的沉积夹层中均发育铜矿化, 王砚耕等(2003)将其统称为玄武岩型铜矿。虽然这类铜矿多为矿点、矿化点, 仅少数达小型矿床规模, 但由于其分布广泛, 矿石品位富, 而且最近在这类铜矿中发现了大量有机质, 因此引起了人们的关注, 风险勘探工作正在进行, 工程及地表露头揭示矿体长可达数百米, 厚1~3 m, 品位1%~5%, 高者可达20%, 找矿前景良好。初步研究表明铜矿物主要为自然铜, 玄武岩中铜矿化与沥青有关, 含碳沉积岩夹层中的铜矿化与碳质有关, 成矿的决定性因素是有机质造成的强还原性环境。因此, 这些有机质的组成、结构及两种不同有机质的来源等成为大家关注的科学问题。本文在地质研究的基础上, 拟采用有机质反射率测定、有机元素分析、红外光谱分析及碳同位素测定等手段对这些问题进行探讨。

1 采样位置及样品特征

本次研究的样品采自滇东北鲁甸县小寨乡闹鹰岩(样号 Lyy、Nyy 和 YHC)、大地(样号 DD)铜矿

点, 昭通市苏家院乡苏家箐铜矿点(样号 SJQ 和 Zht), 永善县伍寨乡下铜厂(样号 XTC)和永胜得(样号 Ysd)铜矿点, 永善县茂林镇茂林铜矿点(样号 ML), 黔西威宁县中水镇黑山坡铜矿点(样号 Hst)和威宁县铜厂河铜矿床(样号 Tch)。此外还采集了鲁甸县小寨乡窝子箐二叠系宣威组煤(样号 Wzq)和鲁甸县大井乡大坡脚二叠系梁山组煤(样号 Dapj)、大关县(样号 Daguean)和彝良县毛坪乡(样号 Maop)茅口组含沥青灰岩以资对比。样品编号与采样地的关系见表1。研究样品特征如下。

(1) 产于玄武岩中的铜矿石的有机质, 这种铜矿石中的有机质呈细脉状、网脉状充填于角砾状玄武岩的碎裂裂隙及杏仁玄武岩的杏仁中(图1), 具有明显的后生特征。有机质含量变化较大, 一般5%~10%, 最高可达40%, 与自然铜、石英、方解石等共生。有机质为致密固体, 黑色, 具玻璃质光泽, 断口呈贝壳状, 硬度较大, 性脆, 比重小, 不燃不熔化, 无臭无味, 在氯仿中溶解度小。与张厚福等(1999)总结的固体沥青中碳质沥青的物理特征类似, 本文称其为沥青。沥青与铜矿化关系密切, 常见自然铜充填于

注: 本文为中国地质调查局地质调查课题(编号 200310200002)和国家重点基础规划发展项目(编号 G1999043211)的成果。

收稿日期: 2003-10-25; 改回日期: 2004-05-16; 责任编辑: 章雨旭。

作者简介: 李厚民, 男, 1962年生。副教授, 中国地质大学(北京)在站博士后, 长期从事矿床学研究。通讯地址: 100083, 北京学院路29号, 中国地质大学地球科学与资源学院; 电话: 010-82322040; Email: lihomin2002@163.com。

沥青的裂隙中。

表 1 样品编号与采样位置对照表

Table 1 Relations between the No. of the samples and the sampling site

样品编号	采样地点
Dapj	鲁甸县大井乡大坡脚二叠系梁山组煤
Daguan	大关县茅口组含沥青灰岩
DD	滇东北鲁甸县小寨乡大地铜矿点
Hst	黔西威宁县中水镇黑山坡铜矿点
Lyy	滇东北鲁甸县小寨乡闹鹰岩铜矿点
Maop	彝良县毛坪乡茅口组含沥青灰岩
ML	永善县茂林镇茂林铜矿点
Nyy	滇东北鲁甸县小寨乡闹鹰岩铜矿点
SJQ	昭通市苏家院乡苏家箐铜矿点
Tch	威宁县铜厂河铜矿床
Wzq	鲁甸县小寨乡窝子箐二叠系宣威组煤
XTC	永善县伍寨乡下铜厂铜矿点
YHC	滇东北鲁甸县小寨乡闹鹰岩铜矿点
Ysd	永善县伍寨乡永胜得铜矿点
Zht	昭通市苏家院乡苏家箐铜矿点

(2)产于沉积岩夹层中的铜矿石的有机质,这种铜矿石中的有机质产于玄武岩流间的沉积岩夹层中,以碳质扁豆体、炭化木或硅质岩中的浸染状碳质等形式产出(图 2),沉积层理发育,显示原地沉积特点,可能为原煤层、植物躯干或含碳沉积岩变质而来,本文将其中的有机质统称为碳质。碳质与铜矿化关系密切,常见沸石及自然铜片呈网脉状分布于碳质扁豆体及炭化木的横裂纹及裂隙中。碳质为黑色,致密固体或粉末状,玻璃质光泽,断口呈贝壳状,硬度较大,性脆,比重小,不燃不熔化,无臭无味,在氯仿中溶解度小。

上述两种矿石中的有机质除产状不同外,其物

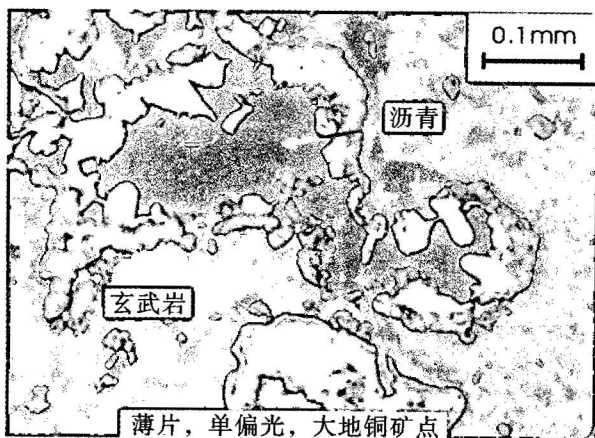


图 1 大地铜矿点玄武岩杏仁中沥青

Fig. 1 Bitumen in the amygdale of basalt in Dadi copper occurrence

理性质类似,有时肉眼不能区分。

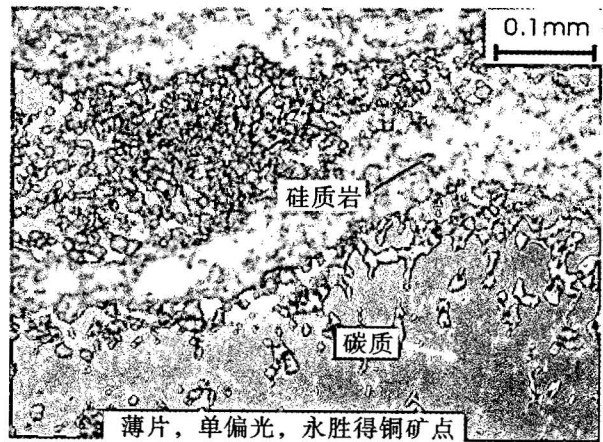


图 2 永胜得铜矿点含碳沉积岩中碳质

Fig. 2 Carbon materials in carbonolite in Yongshengde copper occurrence

2 分析方法及分析结果

本文的分析测试包括有机质反射率测定、元素组成分析、红外光谱分析及有机碳同位素测试。其分析流程和分析结果如下。

表 2 滇黔交界地区峨眉山玄武岩铜矿中有机质的反射率

Table 2 Reflectance of organic matter in Emeishan basalt copper ores in northeast Yunnan and western Guizhou

名称	样品号	测点 数	平均 反射率 (R_{ran})	偏差 (δ_{n-1})	换算镜质 体反射率 (R_0)	计算 温度 ($t^{\circ}\text{C}$)
玄武岩中铜矿石内的沥青	DD2	41	1.156	0.049	1.12	168
	DD8	44	1.491	0.1059	1.34	191
	ML19	53	2.172	0.115	1.80	229
	Zht4	48	1.624	0.0685	1.43	200
	SJQ5	14	1.413	0.114	1.29	187
		36	1.819	0.092	1.56	211
	ML23	35	1.957	0.163	1.65	218
	SJQ4	50	1.851	0.107	1.58	213
	XTC1	50	2.036	0.111	1.71	223
	Tch4	54	1.040	0.1000	1.04	159
	ML12	50	1.789	0.075	1.54	209
沉积岩中铜矿石内的碳质	Nyy15	52	1.547	0.0547	1.38	195
	Nyy3	55	1.679	0.110	1.47	203
	Nyy4	47	1.627	0.0806	1.43	200
	Nyy5	46	1.935	0.259	1.64	217
	Nyy9	54	1.232	0.061	1.17	174
	Ysd15	53	1.751	0.112	1.52	208
灰岩中沥青	Maop4	52	1.986	0.169	1.67	220

注:样品由中国地质大学(北京)材料科学与工程学院实验室孙庆云测试。

(1)有机质反射率测定:在中国地质大学(北京)材料物理实验室完成,测试仪器为 Leitz MPV-3 偏反光显微镜。测定结果列于表 2。

(2)有机质元素组成测试:在中国石油天然气股份有限公司中国石油勘探开发研究院实验中心使用 vario-EL 元素分析仪进行测试,各元素分析的最大绝对误差为:C 和 N, <1.5%; H, <0.8%; O, <1.2%。测试结果列于表 3。

表 3 滇黔交界地区峨眉山玄武岩铜矿有机质的 N、C、H、O 元素含量

Table 3 N, C, H and O contents of organic matter in Emeishan basalt copper ores in northeast Yunnan and western Guizhou

名称	样品号	N (%)	C (%)	H (%)	O (%)	总计 (%)
玄武岩中铜矿石内的沥青	Zht3	0.29	92.42	4.22	0.31	97.24
	ML10	0.19	30.93	1.20	14.38	46.70
	SJQ9	0.33	86.28	3.55	0.38	90.54
	ML20	0.36	78.66	2.80	10.04	91.96
	ML30	0.29	33.39	1.61	23.78	59.07
	ML30-1	0.27	75.36	2.78	1.54	79.95
	ML4	0.33	73.76	3.05	7.45	84.59
	ML13	0.39	81.35	3.25	9.72	94.71
	Tch4	0.72	67.71	3.83	6.32	78.56
	ML33	0.66	86.21	3.58	5.38	95.83
灰岩中沥青	Maop4	0.71	63.27	2.50	12.88	79.36
沉积岩中铜矿石内的碳质	Nyy3	0.61	35.26	1.67	3.67	41.21
	Nyy9	0.88	69.88	2.47	3.79	77.02
	Lyy15	0.69	38.02	1.47	3.51	43.69
	Hst4	0.64	32.11	1.72	26.80	61.27
	Hst10	0.49	18.05	1.03	13.03	32.60
	Ysd11	0.64	54.18	1.94	1.78	58.54
	Lyy8	0.84	51.73	1.88	6.94	61.39
硅化木	Lyy14	0.34	3.90	0.89	7.35	12.48
梁山组煤	Dapj3	0.69	76.73	2.46	1.56	81.44
宣威组煤	Wzq3	0.57	31.82	2.03	7.58	42.00
宣威组煤	Wzq2	0.66	45.22	2.69	5.40	53.97

注:样品由中国石油天然气股份有限公司中国石油勘探开发研究院实验中心李力分析测试。

(3)有机质红外光谱测试:在中国石油天然气股份有限公司中国石油勘探开发研究院实验中心使用德国 BRUKER 公司 IFS-113V 傅里叶变换红外光谱仪分析测试,采用 KBr 压片法制样,仪器分辨率为 4 cm^{-1} 。测试结果见图 3、4。

(4)有机碳同位素测试:有机碳同位素测试分析在中国地质科学院矿产资源研究所稳定同位素实验室完成。按照分析流程对样品进行化学处理后,在 MAT-251EM 质谱仪上进行测试,分析流程参见毛景文等(2003),分析结果列于表 4,测试误差为 $\pm 0.2\text{‰}$ 。

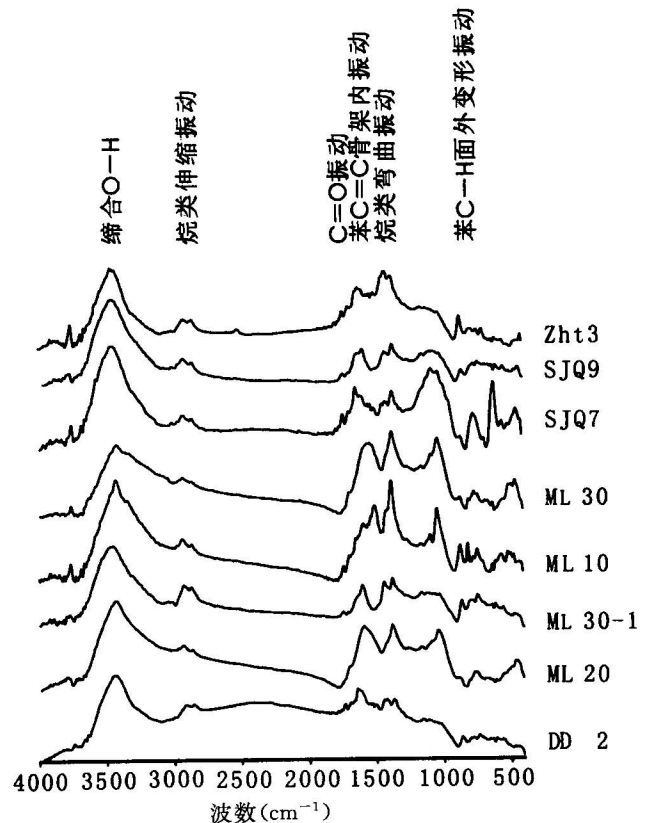


图 3 产于玄武岩中的铜矿石中有机质的红外吸收光谱图

Fig. 3 Infrared absorption spectra of organic matter in the copper ores hosted in basalts

3 讨论

3.1 铜矿石中有机质的成熟度

铜矿石中沥青及碳质的平均反射率(R_{ran})大于 1%, 最高为 2.172%(表 2)。据刘德汉(1988)的公式 $R_0 = 0.668R_{\text{ran}} + 0.346$ 计算的镜质体反射率(R_0)为 1.04%~1.80%, 平均 1.46%, 据 Barker(1986)的公式:

$$\ln R_0 = 0.0078 t^{-1.2}$$

计算的温度(t)为 159~229℃, 表明有机质成熟度较高, 这与前述沥青及碳质物理特征所反映的一致。

铜矿石中有机质的 $n_{\text{H}}/n_{\text{C}}$ 值小于 0.8, $n_{\text{O}}/n_{\text{C}}$ 值绝大多数小于 0.2(个别 $n_{\text{O}}/n_{\text{C}}$ 值在 0.3~0.7 之间, 可能是无机矿物中 O 混入的结果)。在 Tissot 等(1984)的干酪根热演化图(图 5)上, $n_{\text{O}}/n_{\text{C}}$ 小于 0.3 的投点集中分布于镜质体反射率大于 1 的后生—变生作用范围, 与上述有机质反射率结果一致, 表明热演化程度高, 已经不能有效地区分其来源。但宣威组煤 Wzq2、Wzq3 的投点落在来源于陆地高等植物的

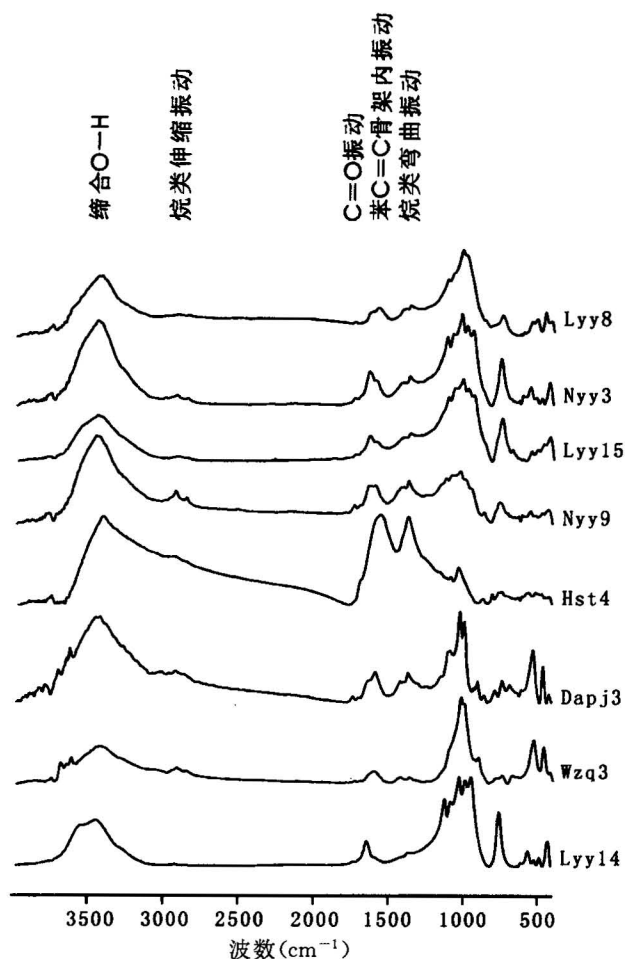


图 4 产于沉积岩中的铜矿石中有机质的红外吸收光谱图

Fig. 4 Infrared absorption spectra of organic matter in the copper ores hosted in the sedimentary rocks

Ⅲ 型干酪根热演化线上,与其成因吻合。

物理性质、反射率及 $n_H/n_C - n_O/n_C$ 值均表明铜矿石中有机质成熟度高。产于玄武岩中的铜矿石中的沥青和产于沉积岩夹层中的铜矿石中的碳质的反射率及温度无明显差异,表明它们经历了类似的地质作用过程。

3.2 铜矿石中有机质的组成

由于样品不易挑纯,造成分析结果中元素含量变化大,无法与张厚福等(1999)的沥青等有机质的元素组成对比。但表 3 仍反映出一定的规律性:产于玄武岩中的铜矿石中沥青含杂质较少,C、N、H、O 含量较高,除 ML10 和 ML30 外,其余样品四元素含量合计在 78% 以上,最高可达 97%,其中 C 含量 67.71%~92.42%;O 含量 0.31%~9.72%;H 含量 2.78%~4.22%;N 含量 0.27%~0.72%。产于沉积岩夹层中的铜矿石中的有机质含杂质较多,C、

N、H、O 含量较低,四种元素含量合计一般 30%~77%,其中 C 含量 18.05%~69.88%,O 含量 1.78%~26.80%,H 含量 1.03%~2.47%,N 含量 0.49%~0.88%。煤的 C、N、H、O 含量变化也较大。Lyy14 为硅化木,C、N、H、O 含量低。

岩矿鉴定表明沥青及碳质中的无机杂质主要为石英。由于石英不含 C、H、N 元素,其在加热的过程中也不会发生分解放出 O 而影响分析结果中 O 的相对含量,因此笔者将表 3 中的 C、H、O、N 含量换算为 100%并统计于表 5 中(表中没有包括含 O 元素含量较高的 ML10、ML30、Hst4、Hst10 四件样品,

表 4 滇黔交界地区峨眉山玄武岩铜矿有机质碳同位素组成

Table 4 Carbon isotopic composition of organic matter in Emeishan basalt copper ores in northeast Yunnan and western Guizhou

序号	样品名称	样品号	产出部位	$\delta^{13}C_{V-PDB}$ (‰)
1	煤	Dapj3	大坡脚梁山组	-25.6
2	煤	Wzq2	窝子箐宣威组	-23.1
3	煤	Wzq3	窝子箐宣威组	-23.4
4	碳质	Hst4	黑山坡玄武岩流沉积夹层中铜矿石	-22.3
5	碳质	Hst10	黑山坡玄武岩流沉积夹层中铜矿石	-22.7
6	碳质	Lyy8	闹鹰岩玄武岩流沉积夹层中铜矿石	-21.7
7	碳质	Lyy14	闹鹰岩玄武岩流沉积夹层中铜矿石	-20.8
8	碳质	Lyy15	闹鹰岩玄武岩流沉积夹层中铜矿石	-20.2
9	碳质	Nyy3	闹鹰岩玄武岩流沉积夹层中铜矿石	-23.2
10	碳质	Nyy9	闹鹰岩玄武岩流沉积夹层中铜矿石	-23.2
11	碳质	Ysd11	永胜得玄武岩流沉积夹层中铜矿石	-22.8
12	沥青	Daguan4	大关茅口组含沥青灰岩	-26.5
13	沥青	Maop4	毛坪茅口组含沥青灰岩	-30.1
14	沥青	DD2	大地玄武岩中铜矿石	-32.9
15	沥青	DD5	大地玄武岩中铜矿石	-32.8
16	沥青	DD9	大地玄武岩中铜矿石	-33.1
17	沥青	ML4	茂林玄武岩中铜矿石	-32.2
18	沥青	ML10	新寨玄武岩中铜矿石	-31.6
19	沥青	ML13	新寨玄武岩中铜矿石	-31.8
20	沥青	ML20	谭家营玄武岩中铜矿石	-31.5
21	沥青	ML30-1	谭家营玄武岩中铜矿石	-32.7
22	沥青	ML33	谭家营玄武岩中铜矿石	-32.2
23	沥青	Tch4	威宁铜厂河玄武岩中铜矿石	-27.3
24	沥青	ML30	大桥沟玄武岩中铜矿石	-32.3
25	沥青	SJQ7	苏家箐玄武岩中铜矿石	-33.2
26	沥青	SJQ9	苏家箐玄武岩中铜矿石	-32.8
27	沥青	Zht3	苏家箐玄武岩中铜矿石	-33.0
28	沥青	Zht6	苏家箐玄武岩中铜矿石	-32.5
29	沥青	YHC10	闹鹰岩玄武岩中铜矿石	-32.6
30	沥青	YHC21	闹鹰岩玄武岩中铜矿石	-31.0
31	沥青	YHC22	闹鹰岩玄武岩中铜矿石	-30.9
32	沥青	YHC23	闹鹰岩玄武岩中铜矿石	-31.0

注:样品在中国地质科学院矿产资源研究所同位素实验室分析。序号 29~32 数据为据毛景文等(2003)。

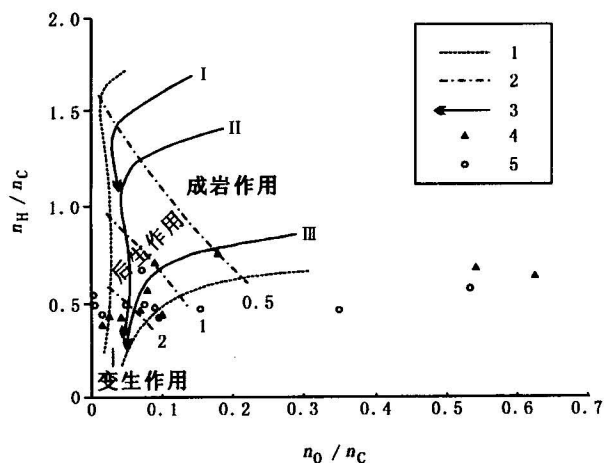


图5 不同类型干酪根热演化图(据 Tissot 等,1984)

Fig. 5 Thermo-evaluation of different kinds of kerogen
(after Tissot et al., 1984)

1—干酪根范围的边界;2—镜质组反射率的近似等值线;3—主要干酪根类型的演化途径;4—沉积岩中有机质;5—玄武岩中有机质

1—Boundary of kerogen distribution, 2—quasi-isarithm of vitrinite reflectance, 3—evolution curve for main types of kerogen, 4—organic materials hosted in sedimentary rocks, 5—organic materials hosted in basalts

它们的O元素含量可能包含了除石英外其他无机矿物如沸石、方解石和粘土矿物中的O)。从该表可以看出:①玄武岩中铜矿石沥青比张厚福等(1999)总结的碳质沥青的C含量稍高,H含量低,O、N含量接近,表明前者比后者成熟度高,但达不到碳沥青程度,总体上仍属碳质沥青;②玄武岩中铜矿石沥青比灰岩中沥青C含量稍高,O含量稍低,H、N含量接近,表明其成熟度比灰岩中沥青高,这可能与矿石中热液活动强有关;③沉积岩中铜矿石碳质与张厚福等(1999)总结的烟煤的C、H、O含量接近,也与下伏的梁山组煤的元素含量接近,但与上覆的宣威组煤相比,其C含量高而O含量低,表明其成熟度高于上覆的宣威组煤;④玄武岩中铜矿石沥青与

沉积岩夹层中铜矿石碳质相比,二者的C、H、O含量类似,但前者的N含量明显低于后者。胡见义等(1994)在研究重油沥青的元素组成时认为,由于生物细菌降解作用,O、S、N元素含量增高,其中N含量0.7%~1.2%。本区沉积岩中铜矿石碳质N含量高的原因尚不清楚,是否也与生物细菌降解作用较强有关有待进一步工作。

3.3 铜矿石中有机质的结构

有机物的红外光谱可以反映其化学结构特点,不同的特征振动频率(吸收峰)指示了不同官能团的存在(彭文世等,1982;陈儒庆等,1997;赵海舟等,1997;陈建平等,1998;廖泽文等,2001)。产于玄武岩中的铜矿石中沥青的红外吸收光谱(图3)有如下特点:

(1)缔合O—H伸缩振动:峰值在3406~3450 cm^{-1} ,强度均很大。

(2)烷烃:普遍存在烷烃 CH_3CH_2 的C—H伸缩振动吸收双峰2913~2923 cm^{-1} 和2854~2858 cm^{-1} ,强度较低,2913~2923 cm^{-1} 峰强度明显大于2854~2858 cm^{-1} 峰,有时仅出现单峰;烷类 CH_3CH_2 的C—H弯曲振动吸收峰强度高,多为1377~1383 cm^{-1} 强于1424~1437 cm^{-1} 的双峰或1380~1383 cm^{-1} 单峰。

(3)芳烃: $=\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动峰3002~3071 cm^{-1} 强度很弱或消失; $\text{C}=\text{C}$ 骨架内振动峰为1593~1599 cm^{-1} 强于1627~1650 cm^{-1} 的双峰或1593~1598 cm^{-1} 、1547 cm^{-1} 或1627~1649 cm^{-1} 单峰。芳烃C—H面外变形振动吸收峰867~875 cm^{-1} 、779~818 cm^{-1} 、745~750 cm^{-1} 变化较大。

(4) $\text{C}=\text{O}$:存在 $\text{C}=\text{O}$ 官能团1741~1743 cm^{-1} 振动吸收峰,有时有1698~1706 cm^{-1} 和1794~1797 cm^{-1} 振动吸收峰,但强度较弱。

(5)酚、醇、醚、脂的C—O—伸缩振动:较弱,峰多,干扰大,不易指认。

表5 换算后的有机质N、C、H、O元素含量

Table 5 N, C, H and O contents of organic matter after calculation

名称	样数	C(%)	H(%)	O(%)	N(%)	资料来源
玄武岩中铜矿石沥青	8	85.54~95.29(89.92)	3.04~4.88(3.08)	0.32~10.92(5.79)	0.30~0.92(0.48)	本文
灰岩中沥青	1	79.73	3.15	16.23	0.9	本文
碳质沥青		83~87	8~10	2~6.9	0.3~3.1	张厚福等,1999
沉积岩中铜矿石碳质	5	84.26~92.55(88.03)	3.06~4.05(3.40)	3.04~11.30(7.24)	1.09~1.58(1.33)	本文
梁山组煤	1	94.2	3.02	1.92	0.85	本文
宣威组煤	2	75.76~83.79	4.83~4.98	10.01~18.05	1.22~1.34	本文
烟煤		82~92	2.5~5	5~8		张厚福等,1999

注:①表中统计不包括O含量高的ML10、ML30、Hst4、Hst10四件样品。②括号内为平均值。

产于沉积岩中的铜矿石中碳质的红外吸收光谱(图4)特征如下:

(1) 缔合 O—H 伸缩振动: 峰值在 $3407\sim 3450\text{ cm}^{-1}$, 强度均很大。

(2) 烷烃: 烷烃 CH_3CH_2 的 C—H 伸缩振动吸收双峰强度很弱, $2920\sim 2924\text{ cm}^{-1}$ 稍强于 $2847\sim 2854\text{ cm}^{-1}$, 有时仅出现单峰; 烷类 CH_3CH_2 的 C—H 弯曲振动吸收峰强度高, 多为 $1377\sim 1384\text{ cm}^{-1}$ 单峰。

(3) 芳烃: 几乎没有 $=\text{C—H}$ 伸缩振动峰; $\text{C}=\text{C}$ 骨架内振动峰多为单峰, 峰值在 $1633\sim 1650\text{ cm}^{-1}$ 或 $1595\sim 1618\text{ cm}^{-1}$; 芳烃 C—H 面外变形振动吸收峰不发育, 即使存在, 由于受浊沸石等硅酸盐矿物吸收峰的干扰, 也不易指认。

(4) $\text{C}=\text{O}$: 强度很弱, 峰值为 $1741\sim 1744\text{ cm}^{-1}$, 有时消失。

(5) 酚、醇、醚、脂的 C—O—伸缩振动: 较弱, 峰多, 干扰大, 不易指认。

一般而言, 随有机物成熟度增高, 有机物中稠合度小的有机化合物不断脱落至消失, 导致红外光谱吸收峰的数目逐渐减少, 最终以稠合度大的芳烃吸收峰为主。陈儒庆等(1997)研究认为, 热液中水分子取代煤中脱落支链的位置可导致变质程度较高的煤中缔合 O—H 的吸收峰强度增加; 随变质程度增加, 烷类 CH_3CH_2 的 C—H 伸缩振动由 $(2913\sim 2923\text{ cm}^{-1}) > (2854\sim 2858\text{ cm}^{-1})$ 双峰 $\rightarrow 2913\sim 2923\text{ cm}^{-1}$ 单峰直至消失, 烷类 CH_3CH_2 的 C—H 弯曲振动吸收峰逐渐由 $(1424\sim 1437\text{ cm}^{-1}) > (1377\sim 1386\text{ cm}^{-1})$ 双峰 $\rightarrow (1424\sim 1437\text{ cm}^{-1}) < (1377\sim 1386\text{ cm}^{-1})$ 双峰 $\rightarrow 1386\text{ cm}^{-1}$ 单峰, 芳烃 $=\text{C—H}$ 伸缩振动 $(3394\sim 3439\text{ cm}^{-1})$ 逐渐消失, 芳烃 $\text{C}=\text{C}$ 骨架内振动峰 $(1593\sim 1599\text{ cm}^{-1}) > (1627\sim 1650\text{ cm}^{-1})$, 芳烃 C—H 面外变形振动吸收峰 $867\sim 875\text{ cm}^{-1}$, $779\sim 818\text{ cm}^{-1}$, $745\sim 750\text{ cm}^{-1}$ 最终消失, $\text{C}=\text{O}$ 峰 1700 cm^{-1} 降低直至消失, C—O—伸缩振动吸收峰增加。本区铜矿石中有机质的红外光谱特征表明其成熟度均较高, 并且, 高强度的缔合 O—H 振动吸收可能表明这种高成熟度是热液作用的结果。

由于成熟度高, 产于玄武岩和沉积岩中的铜矿石中有机质的红外光谱特征类似。但对比图1、2仍可发现二者有一定差异, 表现在: ① 碳质中浊沸石、高岭石等硅酸盐矿物的吸收峰强度大; ② 沥青的烷类伸缩振动吸收峰强度较强、弯曲振动吸收峰强度与苯类的 $\text{C}=\text{C}$ 骨架振动吸收峰强度相近, 而碳质的烷类伸缩振动吸收峰强度较弱、弯曲振动吸收峰

强度也较苯类的 $\text{C}=\text{C}$ 骨架振动吸收峰强度低, 表明沥青含饱和烃和芳烃均较高而碳质含饱和烃较低、含芳烃较高; ③ 碳质的 $\text{C}=\text{O}$ 振动 1650 cm^{-1} 附近吸收峰的强度较大, 并常常与苯类的 1600 cm^{-1} 附近的吸收峰重叠, 表明碳质含 O 高。这些差异表明二者的成因有差异, 碳质以芳烃及含氧官能团为主, 饱和烃链少, 可能来源于陆地高等植物。

3.4 有机质的成因

由表4可见: 除 Tch4 的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ 为 -27.3‰ 外, 产于玄武岩中的铜矿石中沥青的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ 均小于 -31.0‰ , 并与 Maop4 含沥青灰岩中有机质 $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ 的 -30.1‰ 接近; 而产于沉积岩中的铜矿石中碳质的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}\text{‰}$ 大于 -23.2‰ , 与陆相的宣威组煤 $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ 的 -23.2‰ 、 -23.4‰ 接近。这种明显的差异表明产于玄武岩中的铜矿石中有机质不是来自含碳沉积夹层。从图6可以看出, 产于玄武岩中的铜矿石中有机质的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ 落入沉积有机碳范围, 属腐泥型; 产于沉积岩中的铜矿石中有机质及宣威组煤的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ 落入生物体范围, 属腐殖型。因此, 玄武岩铜矿中有机质有两种来源: 产于玄武岩中的铜矿石中有机质可能来自海洋或湖泊环境水下淤泥中的孢子及浮游类生物, 而产于沉积岩中的铜矿石中有机质是原地的, 来自有氧条件下沼泽环境的陆生植物。

茅口组含沥青灰岩(Daguan4)中沥青碳同位素

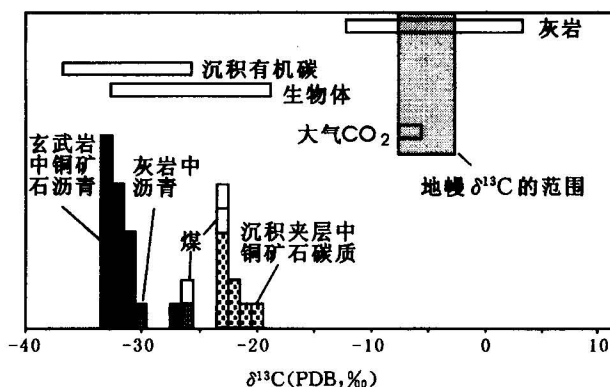


图6 铜矿石中有机质的碳同位素组成与其他成因物质碳同位素组成对比

(底图据 Rollison, 1993, 图中玄武岩中铜矿石沥青和沉积岩中铜矿石碳质来自本文)

Fig. 6 Comparison of C-isotopic composition of organic matter in copper ore with that of other matters (after Rollison, 1993. "The bitumen of copper ore in basalt" and "the carbonous matter of copper ore in sedimentary rocks" come from this paper)

组成与梁山组煤(Dapj3)类似,可能是受煤污染所致,因为在样品 Dagan4 附近就有产于梁山组中的煤矿正在开采。

3.5 有机质的变质与铜矿化的关系

笔者采用碘量法对铜矿石及有机质中铜含量进行了测定,10件含沥青的自然铜矿石铜品位为0.39%~12.14%,平均4.96%;6件含碳质的铜矿石铜品位为0.53%~13.78%,平均7.70%,可见两种含有机质的铜矿石铜品位均较高。但是,沥青、碳质中铜含量变化很大,9件沥青单矿物含Cu为0~18.242%,4件碳质单矿物含Cu为0~17.54%,表明有机流体成因的沥青和同生沉积的碳质中铜矿化是后生的。虽然两种铜矿石中有机质的来源不同,但它们经历了类似的成矿和热力作用过程:①在玄武岩喷发之后,来自深部的石油沿构造向上迁移,在角砾状玄武岩裂隙中就位。②成矿热液运移到含石油的角砾状玄武岩及其邻近的含碳沉积岩中,成矿热液使玄武岩中石油热变质为富含羟基官能团的固体沥青、液态烃和气体,但液态烃和气体均已溢散,仅固体沥青残留了下来,只是在与自然铜矿化密切共生的铜矿石石英中残留含固体沥青、发荧光的液态烃及气相的有机包裹体,表明石油早于成矿热液,且在成矿热液与其相遇时仍为液态;沉积岩中碳质也发生了类似的变质和富羟基化。在有机质变质的同时,受有机质的还原,成矿流体的物理化学条件发生变化,Cu以自然铜的形式在沥青的裂隙及碳质附近沉淀下来成矿,使得有自然铜沉淀的沥青及碳质铜含量较高,没有自然铜沉淀的有机质铜含量较低。因此,自然铜的沉淀与有机质有关,而有机质的变质也与成矿热液有关。由于经历了相同的热液成矿事件,导致两种有机质的成熟度、组成和结构具有很大的相似性。

4 结论

综上所述可以得出如下结论:

(1)有机质的物理性质、反射率、 $n_H/n_C - n_O/n_C$ 值及红外光谱特征表明两种铜矿石中有机质的成熟度均较高,且两种产状的有机质上述特征十分相似,表明二者经历了类似的成矿作用过程。

(2)有机质的组成以C为主,其次为H、O、N。沉积岩中铜矿石碳质除杂质含量较高外,N元素含量也可有效地将其与玄武岩中铜矿石沥青区分。

(3)两种铜矿石有机质的结构均以羟基、烷烃、芳烃为主,有时有C=O。结构特征除表明有机质成

熟度高外,还反映有机质经历了强烈的热液流体交代作用。沉积岩中铜矿石碳质比玄武岩中铜矿石沥青有更多硅酸盐矿物的红外吸收峰,二者的其他结构特征也有一定差异,这可能是成因及成分差异的表现。

(4)两种铜矿石中有机质碳同位素特征的差异,结合其产状、N元素含量表明,它们的来源不同:产于玄武岩中的铜矿石中沥青为来自下部地层的腐植型,是石油的遗迹;而产于沉积岩夹层中的铜矿石中碳质为原地的腐植型。

参 考 文 献

- 陈建平,罗平,李晋超. 1998. 用干酪根红外光谱划分烃源岩有机相. 科学通报,43(5):544~547.
- 陈儒庆,曹长春,阮贵华. 1997. 广西煤的红外光谱特征. 中国煤田地质,9(2):40~44.
- 胡见义,牛嘉玉. 1994. 中国重油沥青资源的形成与分布. 石油与天然气地质,15(2):105~112.
- 廖泽文,耿安松. 2001. 沥青质傅里叶变换红外光谱(FT-IR)分析及其在有机地球化学研究中的应用. 地球化学,30(5):433~438.
- 刘德汉. 1988. 碳酸盐岩中沥青在研究油气生成演化和金属矿床成因中的应用. 见:有机地球化学论文集. 北京:科学出版社,133~138.
- 毛景文,王志良,李厚民,王成玉,陈毓川. 2003. 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,49(6):610~615.
- 彭文世,刘高魁. 1982. 矿物红外光谱图集. 北京:科学出版社.
- 王砚耕,王尚彦. 2003. 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. 贵州地质,20(1):5~10,4.
- 张厚福,方朝亮,高先志,张枝焕,蒋有录. 1999. 石油地质学. 北京:石油工业出版社,14,34.
- 赵海舟,陈辉. 1997. 腐泥煤变质系列的红外光谱和X衍射特征. 中国煤田地质,9(2):20~23.

References

- Barker C E, Pawlewicz M J. 1986. The correlation of vitrinite reflectance with maximum temperature in humic organic matter. Lecture Notes in Earth Science, 5: 79~81.
- Chen Jianping, Luo Ping, Li Jinchao. 1998. Using the infrared spectrum of kerogen for dividing the organic facies of kerogenite. Chinese Science Bulletins, 43(5): 544~547 (in Chinese).
- Chen Ruqing, Cao Changchun, Ruan Guihua. 1997. In variable element geochemistry of coals in Guangxi. Coal Geology of China, 9(2): 40~44 (in Chinese with English abstract).
- Hu Jianyi, Niu Jiayu. 1994. Formation and distribution of heavy oil bitumen resources in China. Oil and Gas Geology, 15(2): 105~112 (in Chinese with English abstract).
- Liao Zewen, Geng Ansong. 2001. Characterization of FT-IR analysis of asphaltene and its geochemical implications. Geochimica, 30(5): 433~438 (in Chinese with English abstract).
- Liu Dehan. 1988. Application of the bitumen in carbonates to studying the genesis and evolution of oil and gas and the genesis of metal deposits. In: Corpus of organic geochemistry. Beijing: Science

- Press, 133~138 (in Chinese).
- Mao Jingwen, Wang Zhiliang, Li Houmin, Wang Chengyu, Chen Yuchuan. 2003. Carbon and oxygen isotope components in the Permian basalt-hosted copper deposit in Ludian area, Yunnan: Implication for the mineralization process. *Geological Review*, 49 (6): 610~615 (in Chinese with English abstract).
- Peng Wenshi, Liu Gaokui. 1982. *Album of Infrared Spectrum of Minerals*. Beijing: Science Press (in Chinese).
- Rollison H R. 1993. *Using geochemical data: Evaluation, Presentation, Interpretation*. Longman Scientific and Technical Copublished in the United States with John Wiley Sons, Inc., New York.
- Tissot B P, Welte D H. 1984. *Petroleum Formation and Occurrence* (Second Edition) Berlin: Springer-Verlag.
- Wang Yangeng, Wang Shangyan. 2003. Emeishan large igneous provinces and basalt copper deposits: an example from Permian basalt areas in Guizhou. *Guizhou Geology*, 20(1): 5~10, 4 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Houfu, Fang Chaoliang, Gao Xianzhi, Zhang Zhihuan, Jiang Youlu. 1999. *Petroleum Geology*. Beijing: Petroleum Industry Press, 14, 34 (in Chinese).
- Zhao Haizhou, Chen Hui. 1997. Infrared spectrum and X-ray diffraction characteristics of sapropelic coal series. *Coal Geology of China*, 9(2): 20~23 (in Chinese with English abstract).

The Composition, Texture and Origin of Organic Matter in Basalt-type Copper Deposits in the Northeastern Yunnan-Western Guizhou Area

LI Houmin^{1, 2)}, MAO Jingwen^{1, 3)}, ZHANG Changqing¹⁾, XU Hong¹⁾, CHEN Yuchuan⁴⁾

1) *Faculty of Earth Sciences and Mineral Resources, China University of Geosciences, Beijing, 100083*

2) *Chang'an University, Xi'an, Shaanxi, 710054*

3) *Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037*

4) *Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing, 100037*

Abstract

There are two modes of occurrence for the basalt-type copper deposits in the area of northeastern Yunnan Province and western Guizhou Province; one is hosted in basalts and the other in the sedimentary rocks between the basalt layers. Both types of copper ores are rich in organic matter. This paper presents studies on the maturity, composition, texture and origin of the organic matter from the basaltic copper ores in this area by using methods such as measurements of their reflectance, elemental analysis, infrared absorption spectra and C-isotope composition. The results show: (1) The reflectance and the n_H/n_C and n_O/n_C atomic ratios of organic matter in the copper ores are 1.04%~2.172%, 0.49 and 0.062, respectively, and there are no obvious differences between the two types of copper ores, which means that all the organic matter has reached high maturity. The physical properties and the feature of infrared absorption spectra of the organic matter also show the high maturity. The similarity in maturity between the two implies that they have undergone similar geologic processes. (2) The organic matter consists mainly of C, and secondarily of H, N and O. The C, H and O contents of organic matter in the two types of copper ores are similar, but their N contents are somehow different. (3) O—H, paraffin alkane and aromatics are the main function groups in the texture of the organic matter. There are a few C=O groups sometimes. The high intensity of O—H vibration in the infrared spectra implies that the organic matter has experienced strong hydrothermal metasomatism. (4) The $\delta^{13}C_{V-PDB}$ of bitumen from the copper ores in basalts are -27.3‰ to -33.2‰ (-31.97‰ on average) and that of carbon from the copper ores in the sedimentary rocks are -20.2‰ to -23.2‰ (-22.11‰ on average). The sharp difference suggests that they have different origins; the former comes from allochthonous sapropel-type organisms of the lower strata and is the remains of crude oil, and the latter is autochthonous humic-type organic matter of sedimentary rocks between the basalt layers. The similarity in maturity, composition and texture of the two types of organic matter from different origins are the results of having undergone similar metallogenic processes.

Key words: carbon isotope; organic matter; basaltic copper deposit; the northeastern Yunnan—western Guizhou area