Vol. 88 No. 12 Dec. 2014

铜陵矿集区冬瓜山矿床斑岩一矽卡岩型矿床成矿作用过程中的 Cu 同位素地球化学行为初步研究

王跃1),朱祥坤1),毛景文2),程彦博2),李志红1)

- 1) 中国地质科学院地质研究所,国土资源部同位素地质重点实验室, 大陆构造与动力学国家重点实验室,北京,100037;
- 2) 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

内容提要:本文报道了长江中下游铜陵矿集区内冬瓜山斑岩一砂卡岩型 Cu-Au 矿床中硫化物、石英闪长岩体和赋矿围岩的 Cu 同位素组成特征。其中,硫化物的 ♂ Cu 变化范围为一0.54%~0.95%,变化范围较大,达1.5%,表明高温成矿体系下铜同位素发生分馏,铜同位素具有示踪高温成矿作用过程的潜力。不同空间位置的黄铜矿的铜同位素组成呈现出空间分带特征,表现为从岩体和斑岩型矿体→近岩体砂卡岩→砂卡岩型矿体,随着远离岩体,黄铜矿的铜同位素组成逐渐变重。导致斑岩一砂卡岩型矿床铜同位素出现空间分带的主要原因是矿化过程中铜同位素发生分馏。并且,对于冬瓜山矿床来讲,导致铜同位素组成空间分带的分馏不是发生在 Cu 在气一液两相之间分配的过程中,而是发生在硫化物从流体中沉淀出来的过程中。在硫化物的沉淀过程中,铜的重同位素优先在流体中富集,轻同位素在沉淀中富集,随着流体向外迁移,硫化物沉淀的进行,残余热液流体会逐渐富集铜的重同位素。硫化物的铜同位素组成可以用来反演和指示成矿流体的迁移方向。

关键词:冬瓜山矿床;斑岩一矽卡岩型矿床;Cu同位素;硫化物沉淀;成矿流体迁移

成矿物质来源和成矿作用过程是成矿理论研究中的两个核心内容。已有多种同位素示踪技术被广泛应用于成矿物质来源和成矿作用过程研究。但从成矿学角度讲,传统的 H、C、O、S 等稳定同位素对成矿物质来源与集聚过程的研究毕竟是间接的,其主要研究对象是矿化剂元素,而不是矿化元素本身,因此研究仍带有一定的推断性和不确定性。作为成矿元素本身,Fe、Cu、Zn 等过渡族元素同位素高精度测试方法的建立为成矿理论的研究提供了一种新的途径。

自 Maréchal 等(1999)和 Zhu X K 等(2000)建立了铜同位素比值的高精度测定方法之后,国内外学者先后对 Cu 同位素在矿床学领域的应用进行了开拓性研究,包括:岩浆矿床(Maréchal et al.,1999;Zhu X K et al.,2000; Larson et al.,2003)、斑岩型矿床(Larson et al.,2003; Graham et al.,2004; Zhu X K et al.,2002; Asael et al.,2007; Mathur et al.,2009,2010,2012; 钱鹏等,2006;Li W Q et al.,2010)、砂卡岩型矿床(Larson et al.,

2003; Graham et al., 2004; Maher et al., 2007; 陆建军等, 2008)、热液脉型矿床(Markl et al., 2006; Haest et al., 2009; 蒋少涌等, 2001, 2003; Jiang S Y et al., 2002)、块状硫化物矿床(Mason et al., 2005; Zhu X K et al., 2000; Rouxel et al., 2004)以及沉积矿床(Asael et al., 2009),显示出Cu同位素在示踪成矿温度、成矿源区变化和成矿作用过程方面具有应用潜力(王跃等, 2010; 朱祥坤等, 2013)。总体上,高温成矿体系中铜同位素组成变化相对较小,集中分布在零值附近,而低温成矿体系铜同位素组成变化范围较大。

目前,对于低温成矿体系受氧化还原过程控制的铜同位素变化规律已经取得了基本共识(Zhu X K et al., 2002; Ehrlich et al., 2004; Asael et al., 2006; Kimball et al., 2009),但对于铜同位素能否示踪高温成矿作用仍存在不同的认识。例如, Graham 等(2004)对 Irian Jaya 中南部 GIC 杂岩体的矽卡岩矿体的铜同位素研究发现,矽卡岩型矿床铜同位素组成变化范围很大(8⁶⁵ Cu 变化范围为

注:本文为国家自然科学基金项目(编号 41203006)、国土资源公益性行业专项经费项目(编号 201011027)联合资助的成果。 收稿日期:2014-10-30;改回日期:2014-11-21;责任编辑:黄敏。

作者简介:王跃,女,助理研究员,地球化学专业。Email: wyivy@cags. an. cn。通讯作者:朱祥坤,Email: xiangkun@cags. ac. cn。

 $0.02\% \sim 1.34\%$), δ^{65} Cu 随着远离岩体逐渐增加。 Markl 等 (2006) 对德国南部 Schwarzwald 矿区的高温热液矿床的铜同位素研究认为,高温成矿作用过程中铜同位素并没有产生较大分馏,其铜同位素组成的变化主要是由于低温条件下的氧化还原导致的。Li W Q 等 (2010) 对澳大利亚 Northparkers 斑岩铜矿的铜同位素研究发现,斑岩型矿床铜同位素具有较大分馏 (δ^{65} Cu 变 化范围为 -1.67% \sim 0.85%),且相对于岩体,岩体外围样品富集铜的重同位素。

长江中下游地区是我国斑岩和砂卡岩型铜矿的主要产地之一,从成矿规模和成矿复杂性等方面均以铜陵矿集区为代表,冬瓜山铜金矿床是铜陵矿集区狮子山矿田内目前开采规模和埋藏深度最大的矿床,且同时发育层控砂卡岩型和斑岩型矿体,其地质特征具有典型性和代表性,是开展高温成矿作用过程中铜同位素地球化学行为研究的理想场所。

本次工作在野外地质观察和矿相学研究基础上,对冬瓜山斑岩一矽卡岩型矿床开展系统的 Cu同位素地球化学研究,结合前人的研究成果,进一步探讨高温成矿作用过程中的 Cu同位素地球化学行为,进而为今后运用 Cu同位素体系进行高温成矿作用过程研究提供有益的参考。

1 区域地质概况

冬瓜山矿床是狮子山矿田中目前规模最大,埋藏最深的铜矿床,位于青山背斜深部,主矿体受上泥盆统五通组与上石炭统黄龙组之间的层间滑脱构造带控制(图 1)。这一层间滑脱构造带伴随印支期褶皱变动而萌生,并在后期(主要是燕山早期)以断裂变动为主的强烈构造活动得到改造和强化,为矿区内最主要的构造。区内构造主要为北东向青山背斜和近 EW、近 SN、NNE 向断裂构造带,以及 NW—NNW 向断裂等。这些不同方向、不同性质的断裂相互交织形成网格状构造,这些网格状构造与层间构造相连接,组成了三维的复杂架状构造系统,对矿床的形成和分布起重要的控制作用(唐永成等,1998)。

矿区地层主要有上泥盆统五通组石英砂岩和砂页岩、上石炭统黄龙组白云岩和灰岩、船山组灰岩、下二叠统栖霞组灰岩和孤峰组硅质岩、上二叠统龙潭组含煤砂页岩、大隆组硅质灰岩和硅质岩以及下三叠统殷坑组、龙山组、南陵湖组钙质页岩和灰岩、中三叠统东马鞍山组,东南部外围还有零星上三叠

统分布。

矿区内岩浆岩出露面积约 3.0km²,多为浅成一超浅成的小型侵入体,呈岩墙或岩枝状,侵入于上泥盆统至中三叠统之中,造成区内地层岩石广泛的角岩化和大理岩化。与成矿关系最密切的侵入岩为青山脚岩体,分布于矿体的东南部,主要受北东向构造控制,岩性主要为石英闪长(斑)岩,属于碱质偏高的钙碱性岩石(徐兆文等,2005)。吴才来等(1996)对岩体和黑云母进行了 Ar-Ar 坪年龄测定,其 Ar-Ar 坪年龄为(135.8±1.1) Ma。徐晓春等(2008)对岩体中的锆石进行了 SHRIMP 定年研究,其锆石 U-Pb 年龄为(135.5±2.1) Ma。

2 矿床地质特征

冬瓜山矿床主要由缓倾层状稳定伸展的矿体组成,矿体底板与五通组粉砂质页岩近于与整合,顶板与围岩的界线跨层可达下二叠统栖霞灰岩,长近3000m,宽200~800m,厚度一般在35~45m,最厚可达85m,平均埋深一876m。矿石类型复杂,主要由含铜磁黄铁一黄铁矿型、含铜磁铁矿型、含铜黄铁矿一硬石膏型、含铜黄铁矿型及含铜矽卡岩型矿石等组成。

矿石构造主要有层纹状、条带状、浸染状、块状和晶洞一气孔状、斑状构造等。矿石主要有粒状结构、交代结构、胶状结构和似海绵陨铁结构等。矿石矿物主要为磁铁矿、黄铁矿、磁黄铁矿、黄铜矿等;少量有方铅矿、闪锌矿、白铁矿等。脉石矿物主要有钙铁榴石、透辉石一次透辉石、阳起石一透闪石、绿帘石、绿泥石、硅灰石、方解石、白云石、石英、硬石膏等。

在斑岩体中,通过坑道发现了比较好的矿体,矿体规模大、品位高。矿体以浸染状和脉状为主,主要由黄铜矿、磁黄铁矿构成。矿体自岩体向接触带,依次发育有弱硅化(有一定程度的钾长石化)、强硅化、硅化+绿泥石化,其上叠加有不规则的细脉,并不是典型的网脉状,而是沿一定方向排列的脉组。局部因隐爆作用产生富矿,球状、椭球状和不规则状巨晶黄铁矿集合体呈晶洞状或填隙于角砾之间或岩体孔洞中,为晚期产物。

矽卡岩型矿体自岩体向外,可见绿泥石+磁铁矿组合形成退化蚀变岩,向外出现块状磁铁矿矿石,块体 3~5m,其上叠加有黄铁矿+磁铁矿的细网脉。在磁铁矿矿石中,可以见到残留的矽卡岩呈残体出现。向外为块状黄铜矿磁黄铁矿矿石,并叠加有 5~20cm 厚的粗晶黄铁矿脉,还有较晚阶段形成的石

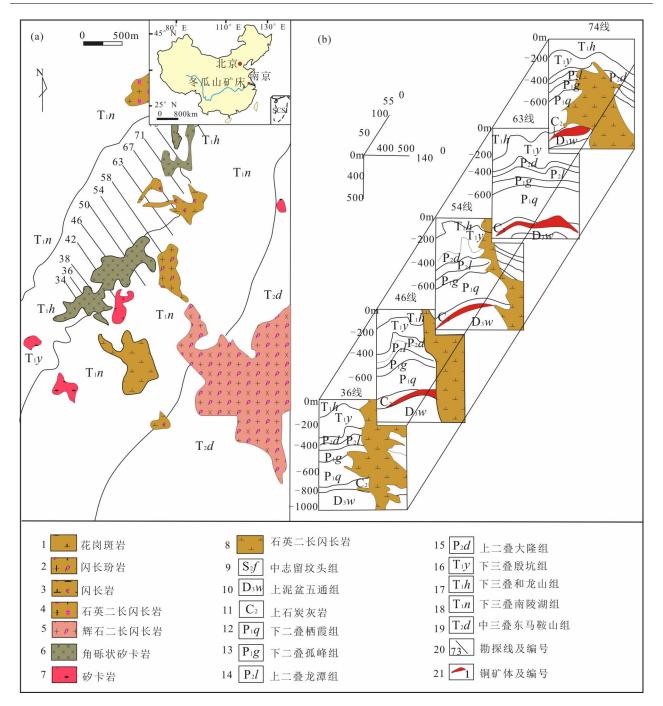


图 1 铜陵矿集区冬瓜山矿床地质平面图和联合剖面图(据曾普胜等,2005)

Fig. 1 Geological map(a) and cross section(b) of the Dongguashan deposit in the Tongling ore district (Modified after Zeng Pusheng et al. , 2005)

1—Granite porphyry; 2—quartz-diorite porphyry; 3—diorite; 4—quartz monzodiorite; 5—pyroxene monzodiorite; 6— brecciated skarn; 7—skarn; 8—quartz monzodiorite; 9—Middle Silurian Fentou Formation; 10—Upper Devonian Wutong Formation; 11—Upper Carbornite sediments; 12—Lower Permina Qixia Formation; 13—Lower Permina Gufeng Formation; 14—Upper Permina Longtan Formation; 15—Upper Permina Dalong Formation; 16—Lower Traissic Yinkeng Formation; 17—Lower Traissic Helongshan Formation; 18—Lower Traissic Nanlinghu Formation; 19—Lower Traissic Dongmaanshan Formation; 20—prospecting line; 21—Copper orebody

英硫化物脉,个别石英脉中含少量方解石。矿体中可见到由镁绿泥石、滑石、透闪石、黄铁矿、磁黄铁矿和黄铜矿组成的曲卷状矿石,为矽卡岩退化蚀变过程自组织交代的结果(图 2e, 2f)。虽然黄铁矿剖面

上呈现出断续相连的特点,但仍然显示为交代和改造的后生成矿特点。

在空间上, 斑岩型矿体和砂卡岩型矿体往往相间出现, 显示出同一岩浆热液体系的特征。

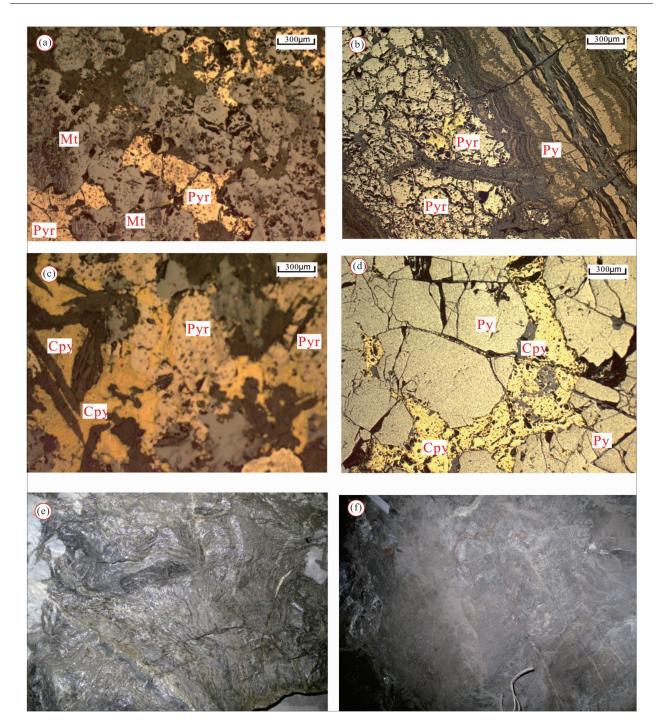


图 2 铜陵矿集区冬瓜山矿床典型矿石的矿物组成和结构构造

Fig. 2 Photographs and photomicrographs of selected mineral assemblages from the

Dongguashan deposit in the Tongling ore district

(a)—磁黄铁矿穿插交代磁铁矿集合体,说明磁黄铁矿晚于磁铁矿形成;(b)—黄铁矿呈胶状或粒状穿插交代了磁黄铁矿,说明黄铁矿晚于磁黄铁矿形成;(c)—黄铜矿交代了磁黄铁矿,说明其形成晚于磁黄铁矿;(d)—黄铜矿交代了黄铁矿,说明其形成晚于黄铁矿;(e)—镁绿泥石、滑石、透闪石、黄铁矿、磁黄铁矿和黄铜矿组成的曲卷状矿石;(f)—镁绿泥石、滑石、透闪石、黄铁矿、磁黄铁矿和黄铜矿组成的曲卷状矿石;Mt—磁铁矿;Pyr—磁黄铁矿;Py—黄铁矿;Cpy—黄铜矿

(a)—Photomicrographs shows that the pyrrhotite crosscut the magnetite, which suggests the magnetite formed earlier than pyrrhotite; (b)—photomicrographs shows that the colloform and fine-grained pyrites crosscut the pyrrhotite, which indicates the pyrrhotite formed earlier than pyrite; (c)—photomicrographs shows that the chalcopyrite crosscut the pyrrhotite, which indicates the pyrrhotite formed earlier than chalcopyrite; (d)—photomicrographs shows that the pyrite corsscut the chalcopyrite, which indicates the pyrite formed earlier than chalcopyrite; (e,f)—field photograph shows the major minerals and major textures and structures of ores. Mt—magnetite; Pyr—pyrrhotite; Py—pyrite; Cpy—chalcopyrite

对上述主要金属矿物的显微镜下矿相学研究结果显示,磁黄铁矿穿插交代磁铁矿集合体,说明磁黄铁矿晚于磁铁矿形成(图 2a)。黄铁矿呈胶状或粒状穿插交代了磁黄铁矿,说明黄铁矿晚于磁黄铁矿形成(图 2b)。同时,黄铜矿也交代了磁黄铁矿,说明其形成晚于磁黄铁矿(图 2c),黄铜矿也交代了黄铁矿,说明其形成也晚于黄铁矿(图 2d)。

结合手标本和镜下矿相学研究结果,可以厘定 冬瓜山矿床主要矿石矿物的生成顺序为:磁铁矿→ 磁黄铁矿→黄铁矿→黄铜矿±黄铁矿。

3 Cu 同位素测试方法与结果

3.1 分析方法

本次研究选取冬瓜山矿床的 32 件全岩和单矿物样品,样品采自冬瓜山副井-850m 矿段 59 线和483 钻孔岩芯柱。

称取重约 1mg 的磁铁矿、磁黄铁矿、黄铜矿单矿物样品及约 30mg 全岩样品并将其放入 Teflon溶样瓶中,在磁铁矿中加入 2 mL 6 M HCl、在磁黄铁矿、黄铁矿和黄铜矿中加入 2 mL 2 M HNO₃、在全岩样品中加入 1.5mL 高纯 HF 和 0.5ml 高纯浓HNO₃,放置在 125 °C 的电热板上加热至样品完全溶解。完全溶解的样品蒸干后以 1.2mL 6 M HCl定容溶解,采用离子交换层析法进行 Cu 与其它元素的分离。样品的化学处理在国土资源部同位素重点实验室的超净实验室完成。实验所需要的器皿均经过了严格的清洗,实验所用的 H_2 O 经 Elga 系统纯化,电阻为 $18.2M\Omega$,HCl 为优级纯试剂在超净室经二次亚沸蒸馏纯化得到, H_2 O₂ 为优级纯试剂。

Cu 同位素的测定在本实验室的 Nu Plasma HR 型多接收器电感耦合等离子体质谱仪 (MC-ICP-MS)上进行,仪器在低分辨模式下运行,采用标准一样品交叉法对仪器的质量分馏进行校正。化学分离后的样品溶入 0.1 M HCl 介质中,通过自动进样器和膜去溶 DSN-100 进入等离子体火炬离子化,进样浓度为 200×10^{-9} ,样品和标准样品之间分别用 10% 和 1% 的 HCl 清洗 3 min 和 2 min。数据采用牛津大学 Belshaw 博士提供的基于 Unix 操作系统的控制软件进行自动采集,每组数据采集 10 个数据点,每个数据点的积分时间为 10 s,每组数据采集之前进行 20 s 的背景测定。Cu 同位素的测定结果以样品相对于国际标准物质 (NBS 976)的千分偏差表示,即: δ^{65} Cu_{NBS} (%) = $[(^{65}$ Cu/ 63 Cu)_{sample}/ $(^{65}$ Cu/ 63 Cu)_{nample}/ $(^{65$

表 1 铜陵矿集区冬瓜山矿床 Cu 同位素组成测试结果 Table 1 Cu isotope compositions of Dongguashan deposit in Tongling district

deposit in Tongling district					
		全岩	磁黄铁矿	黄铁矿	黄铜矿
样品号	样品描述	(δ ⁶⁵ Cu)	(δ ⁶⁵ Cu)	(δ ⁶⁵ Cu)	(δ ⁶⁵ Cu)
DGS-41	石英闪长岩	-0.38			
DGS-51	石英闪长岩	-0.47			
DGS-48	石英闪长岩	-0.04			
DGS-50	石英闪长岩	0.18			
DGS-52	石英闪长岩	0.26			
10DGS-26	石英闪长岩	0.05			
10DGS-8	围岩(大理岩)	0.70			
DGS-32	近岩体矽卡岩	-0.42			
DGS-40	近岩体矽卡岩	0.76			
DGS-11	砂卡岩矿体中的		0.09		
	磁黄铁矿矿石				
DGS-10	砂卡岩矿体中的磁		-0.25		-0.13
	黄铁矿黄铜矿矿石				
10DGS-11	砂卡岩矿体中的磁		0.18		0.39
	黄铁矿黄铜矿矿石 矽卡岩矿体中的磁				
10DGS-12	黄铁矿黄铜矿矿石		0.36		0.28
	砂卡岩矿体中的				
10DGS-13	粒状黄铁矿			0.54	
10DGS-20	砂卡岩矿体中的				
	粒状黄铁矿			0.22	
10DGS-21	矽卡岩矿体中的			0.05	
	粒状黄铁矿			0.25	
10000 05	矽卡岩矿体中的			0.26	
10DGS-25	粒状黄铁矿			0.36	
10DGS-27	矽卡岩矿体中的			0.22	
	粒状黄铁矿			0.22	
10DGS-4	浸染于外矽卡岩			0.16	
	中的粒状黄铁矿			****	
10DGS-35	砂卡岩矿体中的			0.56	
	粒状黄铁矿				
10DGS-36	砂卡岩矿体中的 粒			0.95	
	粒状黄铁矿 近岩体矽卡岩中的				
DGS-22	浸染状黄铁矿			-0.54	
	近岩体矽卡岩中的				
DGS-23	浸染状黄铁矿			-0.07	
DGS-31	近岩体矽卡岩中的				
	浸染状黄铁矿			-0.03	
DGS-1	岩体中浸染状				0.00
	黄铜矿				0.00
DGS-42	近岩体矽卡岩中				-0.48
	浸染状黄铜矿				0.40
DGS-30	近岩体矽卡岩中				-0.02
20000	浸染的黄铜矿				
10DGS-30	斑岩型矿体				-0.20
	中的黄铜矿				
10DGS-28	斑岩型矿体				-0.08
DGS-8	中的黄铜矿				
	砂卡岩矿体				-0.08
10DGS-9	中的黄铜矿 砂卡岩矿体				
	中的黄铜矿				-0.21
	型				
10DGS-16	中的黄铜矿				0.37
平均值			0.09	0.23	-0.01

素比值测定的长期重现性优于 0.10% amu $^{-1}$ 。Cu同位素测试结果见表 1。

3.2 分析结果

3.2.1 全岩样品的 Cu 同位素组成

对冬瓜山石英闪长岩、无矿化砂卡岩和赋矿围岩(大理岩)的全岩样品进行了 Cu 同位素测试, δ^{65} Cu的总体分布范围为 $-0.42\%\sim0.76\%$ (表 1)。其中,石 英 闪 长 岩 样 品 的 δ^{65} Cu 变 化 范 围 为 $-0.47\%\sim0.26\%$,平均值为-0.06%;两个近岩体砂卡岩样品的 δ^{65} Cu 分别为-0.42%和 0.76%,平均值为 0.17%,高于石英二长闪长岩的平均值;赋矿围岩(10DGS-8)的 δ^{65} Cu 为 0.70%。

3.2.2 单矿物的 Cu 同位素组成

对冬瓜山矿床中的磁黄铁矿、黄铁矿和黄铜矿 单矿物样品进行了 Cu 同位素组成的测试分析, δ^{65} Cu的总体分布范围为 $-0.54\%\sim0.95\%$ (表 1)。 其中,磁黄铁矿的 δ^{65} Cu 变化范围为 -0.25% \sim 0.36%,平均值为0.09%,相对石英闪长岩略富集 铜的重同位素;黄铁矿的 δ⁶⁵ Cu 变化范围为一 0.54%~0.95%,平均值为 0.24%,相对磁黄铁矿 富集铜的重同位素;黄铜矿样品的铜同位素组成变 化范围较小, δ^{65} Cu 变化范围为-0.48%~0.39%, 平均值为-0.01%。所获结果显示以下特征:①相 对于前人所约束的整体硅酸盐地球平均 Cu 同位素 组成(δ⁶⁵Cu≈0, 王跃等, 2010), 冬瓜山矿床的赋矿 围岩和单矿物样品均呈现出富集铜的重同位素的特 征;②冬瓜山矿床不同硫化物均具有较大的铜同位 素组成变化范围,但其平均铜同位素组成差别不大, 黄铁矿略为富集铜的重同位素;③冬瓜山矿床黄铜 矿落入前人所报道的斑岩、矽卡岩型矿床黄铜矿的 铜同位素组成变化范围内,但冬瓜山矿床的黄铜矿 具有更接近整体硅酸盐地球的平均 Cu 同位素组 成;④不同位置的黄铜矿和黄铁矿的铜同位素组成 有所不同,表现出铜同位素组成的空间分带现象。

4 讨论

4.1 高温成矿作用过程中的铜同位素分馏

由于高温成矿体系下铜同位素组成的变化范围较小,对于铜同位素能否示踪高温成矿作用仍存在争议。冬瓜山斑岩一砂卡岩型矿床铜同位素研究结果显示,硫化物的 δ^{65} Cu 变化范围为 $-0.54\%\sim0.95\%$,集中分布在 $-0.54\%\sim0.56\%$,变化范围达1%。这一变化范围与 Graham 等(2004)和 Li W Q 等 (2010)等所获得斑岩一砂卡岩型矿床铜同位素

组成变化范围一致,变化范围为测试精度的 10 倍数量级,表明高温成矿体系下铜同位素可以发生显著分馏,铜同位素具有示踪高温成矿作用过程的应用潜力。

4.2 斑岩一矽卡岩型矿床的铜同位素组成空间分 带

冬瓜山矿床中,不同空间位置的黄铜矿铜同位 素组成呈现出规律性变化特征(图 3)。其中,浸染 在岩体内的黄铜矿和斑岩型黄铜矿的铜同位素组成 在冬瓜山黄铜矿样品中是最轻的,δ⁶⁵ Cu 变化范围 为-0.48%~0.00%,平均值为-0.19%;相对于 岩体和斑岩型矿体中的黄铜矿,近岩体矽卡岩中的 黄铜矿富集铜的重同位素, δ⁶⁵ Cu 变化范围为 -0.13%~-0.02%,平均值为-0.07%;相对于近 岩体矽卡岩中浸染的黄铜矿,矽卡岩型矿体中的黄 铜矿富集铜的重同位素, δ⁶⁵ Cu 变化范围为 $-0.21\%\sim0.39\%$, 平均值为 0.21%。不同空间位 置,从岩体和斑岩型矿体→近岩体矽卡岩→矽卡岩 型矿体,随着远离岩体,黄铜矿的 Cu 同位素组成呈 现出逐渐变重的趋势。这一趋势与前人对矽卡岩型 和斑岩型矿床的研究结果相一致。Maher等 (2007) 对秘鲁 Coroccohuayco 和 Tintaya 矽卡岩型 矿床的铜同位素组成进行了研究。样品选自一系列 钻孔,结果显示在所有钻孔样品中,靠近岩体内砂卡 岩中浸染状分布的黄铜矿均比远离岩体的样品富集 铜的轻同位素。Li W Q 等(2010)对澳大利亚东南 部 Northparkes 斑岩型铜金矿床进行了铜同位素组 成的研究。样品选自两两垂直相交的 4 条钻孔。研 究结果显示,相对斑岩型矿体中心的黄铜矿,斑岩型 矿体外部的黄铜矿具有更重的铜同位素组成。这些 研究共同表明,斑岩一矽卡岩型矿床的黄铜矿铜同 位素组成具有空间分带现象。

冬瓜山矿床中,不同空间位置的黄铁矿铜同位素组成也具有相似的变化特征(图 3)。具体表现为,近岩体砂卡岩中的黄铁矿相对富集铜的轻同位素, δ^{65} Cu 变化范围为 $-0.54\%\sim-0.03\%$,平均值为-0.21%;相对于近岩体砂卡岩,砂卡岩矿体和外砂卡岩中的黄铁矿更为富集铜的重同位素,其 δ^{65} Cu 变化范围为 $0.16\%\sim0.95\%$,平均值为0.41%。对于砂卡岩型矿体来讲,黄铁矿的铜同位素组成呈现出随着远离岩体逐渐变重的趋势。

综合黄铁矿和黄铜矿的铜同位素组成特征可以 看出,随着远离岩体,硫化物的铜同位素组成呈现出 变重的趋势。这里需要强调的是,同一产状的黄铜

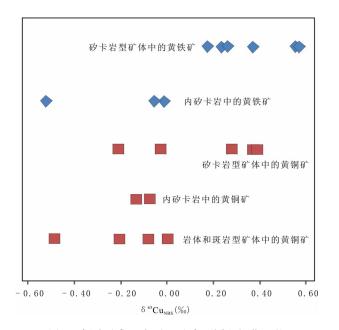


图 3 铜陵矿集区冬瓜山矿床不同空间位置的 黄铜矿和黄铁矿的 Cu 同位素变化规律

Fig. 3 Spatial zonation of Cu isotopes of chalcopyrites and pyrites from Dongguashan deposit in Tongling district

矿或黄铁矿的铜同位素组成的变化范围也较大,以 矽卡岩型矿体中的黄铁矿为例,富集重铜同位素的 样品来自矿体靠近顶板的位置,而富集轻铜同位素 的样品更靠近矿体底板,因此认为同一产状的黄铜 矿或黄铁矿铜同位素组成的较大变化范围与样品来 自不同的空间位置有关。

冬瓜山矿床中,由于碳酸盐岩中 Cu 的含量较低,赋矿地层碳酸盐岩的 Cu 含量仅为 $1.5 \times 10^{-6} \sim 5.5 \times 10^{-6}$,而石英闪长岩体的 Cu 含量可达 125.87×10^{-6} (夏元法,1999),远远高于地层 Cu 含量,可以认为,冬瓜山铜矿铜同位素出现空间分带的主要原因不是热液交代过程中围岩组分的加入,而更可能是矿化过程中的铜同位素分馏导致的。

4.3 斑岩一矽卡岩型成矿作用过程中的铜同位素 地球化学行为

成矿体系中,铜可以存在于三种相态,即气相、液相和固相。前人研究认为,在无机的质量分馏过程中,重同位素优先进入矿物晶格和结合键比较强的配位(Schauble,2004; Graham et al.,2004)。因此,在矿化过程中,Cu 在气一液相之间的分配以及Cu 以硫化物的形式从液相中沉淀出来的过程均可能导致铜同位素发生分馏,进而形成上述铜同位素组成的空间分带。

对于 Cu 在气-液相之间分配过程中的铜同位素分馏, Seo 等 (2007) 计算了 0~600℃之间 Cu

(I)在液相和气相间的平衡分馏系数,结果表明相 对于液相,铜的重同位素明显富集在气相中。基于 Northparks 斑岩铜矿的 Cu 主要在气相中赋存和运 输,Li W Q 等 (2010)认为气-液相之间的平衡分 馏是导致 Northparks 斑岩铜矿铜同位素空间变化 规律的主要原因,重同位素在气相中富集,并随着气 相迁移到远离矿体中心的位置沉淀,从而形成矿体 外围较矿体内部具有较重的铜同位素组成。如果冬 瓜山矿床的 Cu 主要以气相形式运输,那么 Cu 在气 - 液相之间的平衡分馏也可能是引起冬瓜山矿床铜 同位素的空间分带的原因。然而,前人的研究认为, 冬瓜山矿床的流体包裹体以富液相包裹体为主,Cu 主要以铜的氯络合物形式搬运(黄顺生等,2003;高 志伟,2012)。因此,Cu 在气一液相间分配过程中产 生的分馏不是导致冬瓜山矿床铜同位素空间分带的 主要原因。

那么,冬瓜山矿床铜同位素的这种空间分带现 象可能就是硫化物从流体相中沉淀出来的过程中的 分馏导致的。Pekala 等(2011)对硫化物沉淀过程 中的铜同位素分馏情况进行了实验研究。实验在不 同条件下(温度 40~200℃)通过 Cu(Ⅱ)溶液与 Fe (Ⅱ)硫化物(磁黄铁矿和黄铁矿)反应生成 Cu-Fe 硫化物以及 Cu 的硫化物(黄铜矿、斑铜矿、铜蓝和 蓝辉铜矿),实验结果显示,Δ⁶⁵Cu[Cu(Ⅱ)溶液-生 成物 $]=1.97\%\sim3.23\%$,表明硫化物的沉淀过程会 导致铜同位素发生较大分馏,相对于溶液,硫化物优 先沉淀铜的轻同位素。这一实验结果也得到了淋滤 实验和地质观测结果的支持。Zhu X K 等(2000)和 Rouxel 等(2004)对洋底黑烟囱硫化物中的铜同位 素研究结果说明,在热液对源区物质进行淋滤萃取 Cu 的过程中,热液流体的铜同位素组成随时间发生 变化,铜的重同位素会优先从源区中淋滤出来,而晚 期淋滤出的流体则相对富集轻同位素,从而形成同 一烟囱不同部位的铜同位素空间分布特征。 Mathur 等 (2005)、Fernandez 等 (2009) 和 Kimball 等(2009)对黄铜矿和富黄铜矿的硫化物矿石进行了 淋滤实验,结果发现,淋滤出的溶液相对于原岩来说 富集重同位素,淋滤后的黄铜矿和硫化物岩石残留 富集轻同位素。上述淋滤实验和地质观测结果从反 演沉淀过程的角度间接地说明了在沉淀过程中,铜 的重同位素优先在溶液中富集,轻同位素在沉淀中 富集。那么,在矿化过程中,根据瑞利分馏模式,随 着流体向外迁移,硫化物沉淀的进行,残余热液流体 会逐渐富集铜的重同位素。结果就是,早期形成的

硫化物富集铜的轻同位素,晚期形成于残余流体的 硫化物富集铜的重同位素(图 3)。也就是说,斑岩 一矽卡岩型矿床中铜同位素的空间分带特征可以由 矿物结晶沉淀引起的流体演化导致。

这里存在一个需要注意的问题,对于冬瓜山矿床来讲,如果矿物结晶沉淀引起流体演化,那么早期形成的硫化物(磁黄铁矿、黄铁矿)就应该相对于晚期形成的硫化物(黄铜矿)富集轻同位素,而事实是冬瓜山矿床中早期硫化物与黄铜矿间的铜同位素组成差别不大。这是因为,磁黄铁矿和黄铁矿不是主要的含铜矿物,Cu主要是依靠强亲硫性在这些铁的硫化物中以驱出铁的方式进入矿物,因此磁黄铁矿和黄铁矿的沉淀对于流体的铜同位素组成影响不大。

综上所述,高温成矿作用过程中铜同位素发生了显著分馏,尽管其分馏程度较低温成矿作用过程中的分馏程度要小。斑岩一砂卡岩型矿床不同位置的铜同位素组成呈现空间分带特征,这一特征主要是由于矿化过程中的铜同位素分馏引起的。对于冬瓜山矿床来讲,导致铜同位素空间分带的原因是流体演化过程中的铜同位素分馏。随着硫化物的结晶沉淀,流体的铜同位素组成随时间发生演化,硫化物的铜同位素组成可以用来反演成矿流体的迁移方向。

5 结论

- (1)冬瓜山斑岩一砂卡岩型矿床中硫化物的 δ^{65} Cu变化范围为一0.54%~0.95%,变化范围较大,达1.5%,表明高温成矿体系下铜同位素发生分馏,铜同位素具有示踪高温成矿作用过程的潜力。
- (2)冬瓜山矿床中,不同空间位置的黄铜矿和黄铁矿同位素组成呈现出空间分带特征,从岩体和斑岩型矿体→近岩体矽卡岩→砂卡岩型矿体,随着远离岩体,铜同位素组成呈现出逐渐变重的趋势。导致斑岩一砂卡岩型矿床铜同位素出现空间分带的主要原因是矿化过程中的铜同位素分馏。对于冬瓜山矿床来说,这一过程不是发生在 Cu 在气一液两相之间分配和运输的过程中,而是发生在硫化物从流体中沉淀出来的过程中。
- (3)在硫化物的沉淀过程中,铜的重同位素优先 在流体中富集,轻同位素在沉淀中富集,随着流体向 外迁移,硫化物沉淀的进行,残余热液流体会逐渐富 集铜的重同位素。流体演化过程中的铜同位素地球 化学行为可以用来反演和指示成矿流体的迁移

方向。

致谢:本次研究工作在野外工作过程中,得到铜陵有色集团、安徽地质矿产局 321 地质队的热情帮助和大力支持,并与当地工程师进行了深入的探讨,受益匪浅,在此致以衷心的感谢。仅以此文热烈庆祝陈毓川院士八十华诞,向老一辈地质工作者致以崇高的敬意。

参考文献

- 高志伟. 2012. 安徽省铜陵市冬瓜山铜矿成矿流体研究(硕士论文). 北京:中国地质大学(北京),1~56.
- 黄顺生,徐兆文,倪培. 2003. 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. 地质找矿论丛, 18:34~38.
- 蒋少涌, Woodhead J, 于际民,潘家永,廖启林,吴南平. 2001. 云南金 满热液脉状铜矿床 Cu 同位素组成的初步测定. 科学通报, 2001, 46(17): 1468~1471.
- 蒋少涌. 2003. 过渡族金属元素同位素分析方法及其地质应用. 地学前缘, 10(2): $269\sim278$.
- 陆建军,郭维民,陈卫锋,蒋少涌,李娟,颜晓蓉,徐兆文. 2008. 安徽 铜陵冬瓜山铜(金)矿床成矿模式. 岩石学报, 24(8): 1857 ~1864.
- 钱鹏,陆建军,刘风香. 2006. 江西德兴斑岩铜矿成矿物质来源同位素示踪. 世界地质, 25(2): $135\sim140$.
- 唐永成,吴昌言,储国正,邢凤鸣,王永敏,槽奋扬,常印佛. 1998. 安徽沿江地区铜多金属矿床地质. 北京:地质出版社,1~351.
- 王跃,朱祥坤. 2010. 铜同位素在矿床学中的应用:认识与进展. 吉林大学学报(地球科学版),40(4): 739~751.
- 吴才来,周珣若,黄许陈,张成火,黄文明. 1996. 铜陵地区中酸性侵入岩年代学研究. 岩石矿物学杂志, 15(4): 299~306.
- 夏元法. 1999. 铜陵地区层控夕卡岩型矿床地质特征和成矿条件. 矿产与地质, 6: 338~342.
- 徐晓春,陆三明,谢巧勤,柏林,储国正.2008. 安徽铜陵狮子山矿田 岩浆岩锆石 SHRIMP 定年及其成因意义. 地质学报,82(4): $500\sim509$.
- 徐兆文,黄顺生,倪培,陆现彩,陆建军,方长泉,华明,蒋少涌. 2005. 铜陵冬瓜山铜矿成矿流体特征和演化. 地质论评,51:36~41.
- 曾普胜,裴荣富,侯增谦,蒙义峰,杨竹森,田世洪,徐文艺,王训诚. 2005.安徽铜陵矿集区冬瓜山矿床:一个叠加改造型铜矿.地质 学报,79(1):106~113.
- 朱祥坤,王跃,闫斌,李津,董爱国,李志红,孙剑. 2013. 非传统稳定同位素地球化学的创建与发展. 矿物岩石地球化学通报,32 (6).651~688.
- Asael D, Matthews A, Matthews M B, Halicz L. 2007. Copper isotope fractionation in sedimentary copper mineralization (Timna Valley, Israel). Chemical Geology, 243: 238~254.
- Asael D, Matthews A, Oszczepalski S, Maatthews M B and Halicz L. 2009. Fluid speciation controls of low temperature copper isotope fractionation applied to the Kupferschiefer and Timna ore deposits. Chemical Geology, 262: 147~158.
- Asael D, Matthews Butler I, Rickard A D, Bar-Matthews M and

- Halicz L. 2006. ⁶⁵Cu/⁶³Cu fractionation during copper sulphide formation from iron sulphides in aqueous solution. Geochimica et Cosmochimica Acta, 70(18); A23.
- Ehrlich S, Butler I, Halicz L, Rickard D, Oldroyd A and Matthews A. 2004. Experimental study of the copper isotope fractionation between aqueous Cu (II) and covellite, CuS. Chemical Geology, 209: 259∼269.
- Fernandez A and Borrok D M. 2009. Fractionation of Cu, Fe, and Zn isotopes during the oxidative weathering of sulfide-rich rocks. Chemical Geology, 264:1~12.
- Graham S, Pearson S, Jackson S, Griffin W. 2004. Tracing Cu and Fe from source to porphyry; in situ determination of Cu and Fe isotope ratios in sulfides from the Grasberg Cu-Au deposit. Chemical Geology, 207: 147~169.
- Haest M , Muchez P , Petit J C J and Vanhaecke F. 2009. Cu isotope ratio variations in the Dikulushi Cu-Ag deposit, DRC: of primary origin or induced by supergene reworking? Economic geology, 104:1055∼1064.
- Jiang S Y, Jon Woodhead, Yu J M, Pan J Y, Liao Q L, Wu N P. 2002. A reconnaissance of Cu isotopic compositions of hydrothermal vein-type copper deposit, Jinman, Yunnan, China. Chinese Science Bulletin, 47(3): 249~252.
- Kimball B E, Mathur, R, Dohnalkova A C, Wall A J, Runkel R L and Brantley S L. 2009. Copper isotope fractionation in acid mine drainage. Geochimica et Cosmochimica Acta, 73: 1247 ~1263.
- Larson P B, Maher K, Ramos F C, Chang Z S, Gaspar M, Meinert L D. 2003. Copper isotope ratios in magmatic and hydrothermal ore-forming environments. Chemical Geology, 201: 337~350.
- Li W Q, Jackson S E, Pearson N J and Graham S. 2010. Copper isotopic zonation in the Northparkes porphyry Cu-Au deposit, SE Australia. Geochimica et Cosmochimica Acta, 74: 4078 ~4096.
- Maher K C and Larson P B. 2007. Variation in copper isotope ratios and controls on fractionation in hypogene skarn mineralization at Coroccohuayco and Tintaya, Perú. Chemical Geology, 102:225 ~237.
- Maréchal C N, Télouk P and Albarede F. 1999. Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry. Chemical Geology, 156: 251~273.
- Markl G, Yann L and Gregor S. 2006. Copper isotopes as monitors of redox processes in hydrothermal mineralization . Geochimica et Cosmochimica Acta, 70: 4215~4228.
- Mason TFD, Weiss DJ, Chapman JB, Wilkinson JJ, Tessalina S

- G, Spiro B, Horstwood M S A, Spratt J and Coles B J. 2005. Zn and Cu isotopic variability in the Alexandrinka volcanic-hosted massive sulphide (VHMS) ore deposit, Urals, Russia. Chemical Geology, 221: 170~187.
- Mathur R, Ruiz J, Titley S, Liermann L, Buss H and Brantley S. 2005. Cu isotopic fractionation in the supergene environment with and without bacteria. Geochimica et Cosmochimica Acta, 69: 5233∼5246.
- Mathur R, Titley S, Barra F, Brantley S, Wilson M, Phillips A, Munizaga F, Maksaev V, Vervorrt J and Hart G. 2009. Exploration potential of Cu isotope fractionation in porphyry copper deposits. Journal of Geochemical Exploration, 102: 1 ~6.
- Mathur R and Schlitt W J. 2010. Identification of the dominant Cu ore minerals providing soluble copper at Canariaco Peru through Cu isotope analyses of batch leach experiments. Hydrometallurgy, 101:15~19.
- Mathur R, Ruiz J, Casselman M J, Megaw P, Egmond R. 2012.

 Use of Cu isotopes to distinguish primary and secondary Cu mineralization in the Canariaco Norte porphyry copper deposit, Northern Peru. Miner Deposita, 47: 755~762.
- PekalaM, Asael D, Butler I B, Matthews A and Rickard D. 2011.

 Experimental study of Cu isotope fractionation during the reaction of aqueous Cu ([[]) with Fe ([[]) sulphides at temperatures between 40 and 200 °C. Chemical Geolgy, 289: 31~38.
- Rouxel O, Fouquet Y and Ludden J N. 2004. Copper isotope systematics of the Lucky strike, Rainbow, and Logatchev seafloor hydrothermal fields on the Mid-Atlantic Ridge. Economic Geology, 99;585~600.
- Schauble E A. 2004. Applying stable isotope fractionation theory to new systems. In Geochemistry of Non-Traditional Stable Isotopes. Mineralogical Society of America, 55: 65~111.
- Seo J H, Lee S K and Lee I. 2007. Quantum chemical calculations of equilibrium copper(I) isotope fractionations in ore-forming fluids. Chemical Geology, 243(3-4): 225~237.
- Zhu X K, O'Nions R K, Guo Y, Belshaw N S and Rickard D. 2000.

 Determination of natural CuO isotope variation by plasmaOsource mass spectrometry: implications for use as geochemical tracers. Chemical Geology, 163: 139~149.
- Zhu X K, Guo Y L, Williams R J P, O'Nions R K, Matthews A, Belshaw N S, Canters G W, de Waal E C, Weser U, Burgess B K and Salvato B. 2002. Mass fractionation processes of transition metal isotopes. Earth Planet Sci Lett., 200: 47~62.

Preliminary Study on Cu Isotopic Geochemistry Behavior of Dongguashan Porphyry-skarn Deposit, Tongling District

Abstract

Reported in this paper are Cu isotope compositions of sulfides and bulk samples of quartz-monzodiorite stock and wall-rock from Donggushan porphyry-skarn deposit in the Middle-Lower Yangtze valley. Alarge variation in δ^{65} Cu values from -0.54% to 0.95% (ca. 1.5%) has been observed, indicating significant Cu isotope fractionation occurs during high-temperature metallogeny. Systematic zonation of Cu isotopes is observed in chalcopyrites from different positions. Outward from stock, Cu isotopic compositions become heavier progressively. This Cu isotopic zonation can be resulted during metallogeny processes. For the case of Dongguashan deposit, the Cu isotopic zonation cannot be explained by isotope fractionation of Cu between vapor and solution but by isotope fractionation between sulfides and fluid during minerals precipitation processes. Sulfides incorporating heavy light isotopes preferentially leave the fluid enriching in heavy isotopes. Precipitation of suilfides results in the Cu isotope composition of residual fluid evolving with time. Cu isotope composition of sulfides can be used to trace the path of ore-forming fluid.

Key words: Dongguashan deposit; porphyry-skarn deposit; Cu isotopes; sulfide precipitation; oreforming fluid migration