

大姚铜矿床有机质特征 及其与成矿的关系^{*}

何明勤 冉崇英 刘卫华

刘德汉

(昆明工学院地质系)

(中国科学院地球化学研究所, 广州)

本文用岩石学和矿床地球化学方法, 以及在有机质参与下的模拟实验, 研究了有机质在成岩成矿各阶段的作用, 对有机质可在一定的温度、压力和水介质条件下能够促成铜元素的活化、迁移、富集成矿等机理做了有益的探讨。

关键词 铜矿 成岩-改造型矿床 矿床地球化学 有机质 模拟实验

第一作者简介 何明勤 男 26岁 硕士 矿床学

本世纪60年代以来, 随着层控矿床理论、有机地球化学在我国的兴起, 包体矿物学、同位素地质学、微量元素地球化学等在矿床学上的应用, 揭开了现代矿床成因研究的帷幕, 并向纵深方向发展。有机质同金属成矿关系便是在这种形势下应运而起的。有机质同金属矿床之间存在着密切的联系, 这已为国内外众多的地质事实所证实^[1-4]。1986年, 涂光炽教授^[5]根据对油气矿床同活泼元素改造矿床(Hg、Sb、As等)成因特点研究, 指出两类矿床在成矿过程中具有很好的相似性, 这种相似性通常表现在成矿物质来源, 生储盖组合等方面。他还进一步指出, 在两类矿床研究中具有很多相互借鉴之处。值得一提的是近年来梶原良道(1982, 1983, 1984)在解释黑矿矿床成因时提出了PUMOS新假说, 即形成黑矿和石油天然气矿床的成矿物质均来源于海底的含金属有机质。傅家谟等^[6]在碳酸盐岩中的有机质与层控矿床研究中发现, 碳酸盐地层层控矿床在空间分布上常与富含有机质的地层伴生, 并常常与油气热演化固体产物——固体沥青或古油藏共生。由此可见, 有机质同许多金属矿床确实具有某种成因联系。有机质在矿床形成过程中起着不容忽视的作用, 正如叶连俊教授早在1963年就指出的那样“有机质的参与和存在是外生矿床形成的必要因素”。因此, 深入研究有机成矿作用机制, 对于阐明矿床成因, 进行矿产预测和评价显然具有重要的理论和实践意义。

一、矿床地质地球化学

大姚铜矿六苴矿床位于康滇地轴南段, 滇中台坳的中部偏西。区内构造相对较简单, 以褶皱构造为主, 如大雪山背斜就是区内的一级构造。与褶皱同时或其后还产生了一系列小的褶皱(如石门坎背斜、岩子口背斜)和断层(图1)。

本文1990年12月27日收到。

* 本文系中国科学院有机地球化学开放实验室课题, 编号: OGL-88-34。

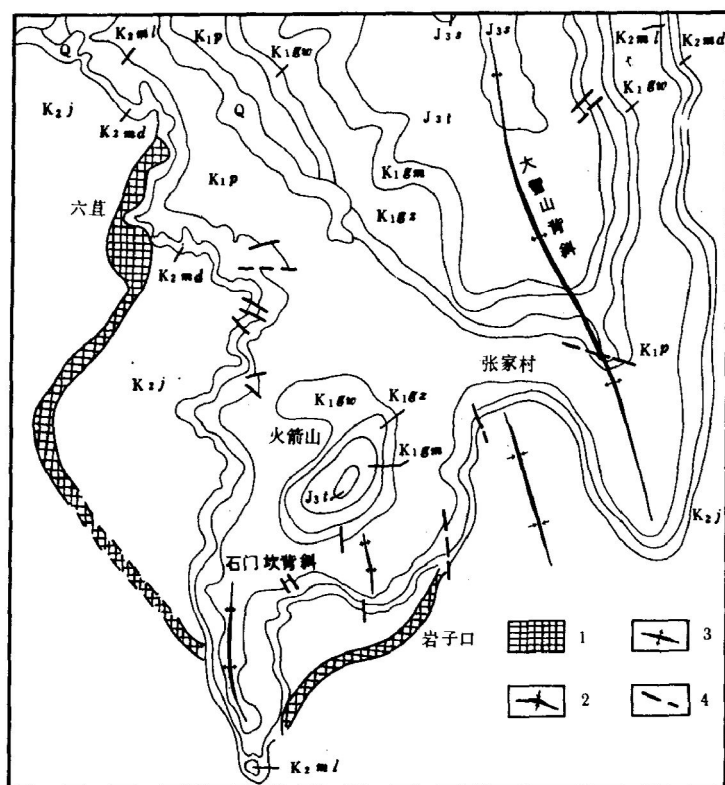


图1 大姚铜矿六直矿床地质图

(据砂岩铜矿地质, 1977 改编)

1—矿体, 2—向斜, 3—背斜, 4—断层, Q—第四系, K_{2j} —白垩系江底河组, K_{2md} —白垩系马头山组大村段, K_{2ml} —白垩系马头山组六直段, K_{1p} —白垩系普昌河组, K_{1gw} —白垩系高峰寺组凹地直段, K_{1gz} —白垩系高峰寺组者那么段, K_{1gm} —白垩系高峰寺组美宜坡段, J_{3t} —侏罗系妥甸组, J_{3s} —侏罗系蛇店组

1. 矿床地质特征

矿床赋存于白垩系马头山组六直下亚段(K_{2ml_1})中,是一套以砾岩、砂岩、泥岩为主的紫红色(紫色层)、灰白色(浅色层)碎屑岩沉积。矿体呈层状、似层状,受 K_{2ml_1} 地层层位、岩性(中细粒砂岩)、岩相(冲积相)控制明显。仅部分呈脉状,受断裂控制。

铜矿物沿砂岩的碎屑颗粒间隙充填,并溶蚀交代石英、长石等碎屑,构成胶结物的一部分。也常交代成岩早期化学沉淀物方解石、白云石与黄铁矿等胶结物。

原生铜矿物主要有辉铜矿、黄铜矿、斑铜矿及黝铜矿,次生铜矿物以孔雀石、铜蓝、赤铜矿为主;主要构造是浸染状构造、层纹状构造、条带状构造、脉状构造、斑点状构造和胶状构造;主要结构是它形粒状结构、乳滴状结构、共结边结构、交代结构以及纤维状结构。

在对矿床产出特点、成矿地质条件进行详细观察和分析的基础上,结合矿物共生组合特点,以矿石结构,尤其是矿石构造为依据,综观成矿作用的全过程可以看出,该区的成矿作用经历了成岩(成矿)期,改造(成矿)期和表生氧化期,但生成具有工业意义矿床的主要是成岩期和改造期。

2. 矿床地球化学

成岩期形成的包裹体以纯液体包裹体为主,占总数的60%以上,其次是液体包裹体。成矿温度为 $116-145^{\circ}\text{C}$,盐度 $8.0-12.2\text{wt}\%$,成矿流体具热卤水性质。改造期形成的包裹体以液体包裹体为主,占包裹体总数的60%±,其次是纯液体包裹体。成矿温度为 317°C ,盐度为 $15\text{wt}\%$,成矿流体也具热卤水性质。包裹体成分分析表明无论是成岩期还是改造期,成矿溶液均是含 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 K^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 等离子的复杂成分硫酸盐型热卤水,只是改造期 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ 为1.06较成岩期(0.45)高得多。

碳酸盐胶结物方解石 $\delta^{13}\text{C}$ 从 -5.16 — -22.61% ,为较大负值,推断碳源主要为有机质碳。成岩期层状矿 $\delta^{34}\text{S}$ 从 -14.85 — -19.46% ,脉状矿 $\delta^{34}\text{S}$ 变化于 -10.56 — -17.06% ,都

与生物有机硫有关。成矿溶液氢、氧同位素组成是成岩期 $\delta^{18}\text{O}$ 平均 0.17‰, 改造期 $\delta^{18}\text{O}$ 平均 10.23‰, δD 平均 -74.1‰。将 $\delta^{18}\text{O}$ 及 δD 诸值在 $\delta\text{D}-\delta^{18}\text{O}$ 相关图上投点, 它们分布于岩浆水、变质水及地层水的区域或其附近。结合该区实际情况分析, 成矿溶液水来自于地层水。

微量元素从含矿段地层(包括紫色层及浅色层)到矿体继承性十分明显, 一般地层中含量高的元素如 Cu、Ag、Cr 在矿体中也高, 且富集元素组合几乎完全相同, 富集顺序上也多数一致。根据微量元素含量所作的 R 聚类分析和 R 因子分析结果具有一致性。R 因子分析表明紫色层、紫色层及浅色层 Cu 与一个因子有关, 其元素组合是 Cu、Ag、Cr、Be, 代表了与形成矿源层有关的铜质的初始聚集; 层状矿 Cu 与两个因子有关, 代表了铜质的初始聚集和成岩期成矿, 代表成岩期成矿的元素组合是 Cu、Ag、Cr、Nb、La、Yb、Y、Sn, 且大量稀土元素如 La、Yb、Y 的加入, 这些元素在矿体中和在地层中的含量差不多, 说明是来自地层; 脉状矿 Cu 与三个因子有关, 代表了铜质的初始聚集, 成岩期成矿和改造期成矿, 代表改造期成矿的元素组合是 Cu、Ag、Sr、Ba、Pb, 具 Sr、Ba 和 Pb 的加入, 这些元素在地层中的含量比较高, 但较矿体中要低, 表明它们除主要来自于地层外, 部分也可能在改造过程中从深部带来。上述事实说明从紫色层、紫色层及浅色层、层状矿到脉状矿, Cu 从与一个因子有关, 与两个因子有关过渡到与三个因子有关, 而且前一层的因子在后一层中均有所反映, 所以后者的矿质是来源于前者的。据此, 我们认为矿体的 Cu、Ag 及其它元素主要是来自地层, 后者是前者的矿源层, 脉状矿的矿源层还包括先期形成的层状矿。

二、有机质特征及与铜矿化关系

1. 有机质丰度

大姚铜矿床中氧化矿矿石、硫化矿矿石以及含矿段地层共 21 件样品有机碳含量见表 1。

从表 1 可知, 虽然该区样品有机碳含量均较低, 但是矿石, 尤其是硫化矿矿石有机碳含量还是比地层围岩普遍高一些, 说明有机质与成矿有关。有机碳含量所以偏低, 可能与该区强烈的成岩成矿作用有关, 这在后面部分将作进一步讨论。

2. 有机质存在形式

有机质存在形式对于探索有机质在沉积、成岩作用过程中的地球化学行为, 成矿、改造以及其它地质作用过程中的演化, 恢复有机质的原始面貌有重要意义。根据 28 件样品磨制成的光薄片的镜下观察, 该铜矿床中的分散有机质主要有如下几种存在形式:

(1) 吸附有机质: 呈吸附态存在于石英、长石等矿物岩石表面的有机质, 是该区有机质的主体, 是可以用水、甲醇、氯仿等有机溶剂抽提出来的。

(2) 晶包有机质: 被方解石、白云石等成岩期的化学沉淀物所包裹, 存在于石英、长石等碎屑颗粒间隙的有机质。且这种存在形式的有机质密封于矿物晶体内部, 难于用一般有机溶剂释放出来, 需用一些特殊溶剂(如 HCl 等)处理, 方可使之释放出来。

(3) 包裹体有机质: 以包裹体形式存在于结晶矿物中的有机质, 是该区有机质的另一存在形式, 以常用的有机溶剂较难使之释放出来。

凡是包裹体中含有有机相的包裹体都称为有机包裹体, 有机包裹体隶属于流体包裹体, 是其多相包裹体之一, 因其研究的特殊性, 而将它单独作为一类进行研究, 从而把有机包裹体以外的流体包裹体称为盐水溶液包裹体。

表1 大姚铜矿矿石、围岩有机碳分析表

样 品	层 位	样 品 类 型	有机碳含量 (%)
五 03	K ₂ ml ₁	硫化矿矿石	0.07
五 05	K ₂ ml ₁	硫化矿矿石	0.07
五 07	K ₂ ml ₁	硫化矿矿石	0.05
五 09	K ₂ ml ₁	硫化矿矿石	0.03
五 11	K ₂ ml ₁	硫化矿矿石	0.04
五 27	K ₂ ml ₁	硫化矿矿石	0.02
三 2	K ₂ ml ₁	氧化矿矿石	0.04
三 4	K ₂ ml ₁	氧化矿矿石	0.03
三 6 [*]	K ₂ ml ₁	氧化矿矿石	0.04
三 8	K ₂ ml ₁	氧化矿矿石	0.03
815	K ₂ ml ₁	硫化矿矿石	0.02
818	K ₂ ml ₁	(氧、硫)混合矿矿石	0.03
826	K ₂ ml ₁	氧化矿矿石	0.02
1604	K ₂ ml ₁	硫化矿矿石	0.03
1608	K ₂ ml ₁	硫化矿矿石	0.02
FC ₇	K ₂ ml ₁	灰色细粒砂岩	0.01
三 1	K ₂ ml ₁	紫色细粒砂岩	0.01
L ₁	K ₂ ml ₁	紫红色泥质粉砂岩	0.03
L ₅	K ₂ ml ₁	紫色细粒砂岩	0.03
FC ₁	K ₂ ml ₁	紫色细粒砂岩	0.04
五 32	K ₂ ml ₁	紫色细粒砂岩	0.03

有机包裹体的分类目前尚无统一的方案,施继锡^[7]将碳酸盐岩流体包裹体中的有机包裹体划分为烃有机包裹体和含烃有机包裹体,再根据烃类的含量和相态又划分出若干亚类。本文通过对大姚铜矿各样品中有机包裹体详细的偏光显微镜研究,依据有机包裹体与主矿物之间的关系,得出有机包裹体主要有如下两种存在形式:①存在于胶结物矿物中,是成岩自生矿物在其结晶过程中捕获成岩流体而形成,是原生包裹体;②存在于碎屑颗粒石英等微裂隙中,其形成晚于碎屑颗粒,是颗粒形成压实裂隙之后,成岩流体进入裂隙结晶密封而形成。相对于碎屑颗粒来说,它们是次生包裹体,但是对方解石、白云石等成岩期矿物而言,它们可以看作是与这些矿物同时或近于同时形成,应归于原生包裹体。上述两种形式包裹体无论存在形式如何,赋存主矿物是什么,其性质都较好地代表了成岩流体的性质,因而都称作成岩包裹体。

根据包裹体的成分、室温下烃类的含量、相态以及紫外线照射下所发荧光,可划分为如下几种类型:

I. 烃有机包裹体:包裹体完全为有机质所充填。

①沥青包裹体(OS):全为固体沥青充填的包裹体。这类包裹体在透射光下呈黑色或灰黑

色，呈树枝状、爪状、分叉状等形态，荧光显微镜下发淡绿色或淡黄色荧光。

②气态烃包裹体(OV)：偏光显微镜下主要呈圆形、椭圆形，由有机气体(主要是甲烷)组成，灰色、灰黑色。荧光镜下，该类包裹体一般不发光。

此外，还有由液态烃和沥青组成的烃有机包裹体，以及液态烃和气态烃组成的烃有机包裹体。它们一般孤立出现，数量稀少。液态烃呈淡黄色或淡蓝色，与主矿物界线不太清楚，这是因为碳氢化合物折射率较小，接近于主矿物(尤其是碳酸盐类)折射率的缘故。

1. 含烃有机包裹体：包裹体中除含有机相外，还含有一定数量的盐水溶液，是盐水溶液与有机质同时被捕获的不混溶包裹体。

①由沥青和盐水溶液组成的含烃有机包裹体(OS+WL)：该类包裹体主要存在于石英颗粒表面的愈合微裂隙中。盐水溶液无色透明，沥青呈黑色。各个包裹体中两相的比例并不一致。荧光镜下盐水溶液不发荧光，沥青发微弱的淡绿或淡黄色荧光。

②由沥青、气态烃和盐水溶液组成的含烃有机包裹体(OS+OV+WL)：这类包裹体呈爪状、交叉状，沿石英表面的愈合微裂隙分布。包裹体中的沥青呈黑色，气态烃为灰色，盐水溶液无色。荧光镜下难见荧光。

上面介绍了铜矿床中有机质存在的一种形式：吸附有机质、晶包有机质和包裹体有机质。它们是在一定条件下有机质的不同存在形式，各有不同于其它形式有机质的特点。但需要说明一下的是在它们之间，尤其是前两种形式之间，常常会出现一些过渡类型。而且，在某种条件下，这三种形式的有机质还会互相转化。

3. 有机质镜下特征及与铜矿化关系

用全岩磨制成的光片或光薄片研究其中的有机质，确定有机质的成因具有无比的优越性。因为它较好地保存了有机质的原始产状和结构特征。矿床中有机质的来源从理论上讲应包括如下几个方面：一种是沉积盆地(原地)的，另一种是沉积盆地外(异地)搬运来的；一种是同生沉积的，另一种是随后期地质作用进入的。通过研究有机质的镜下特征对这些不同来源的有机质加以区分是可能的。搞清了有机物质的来源，就能对有机质在成矿过程中的意义和作用予以正确的估价。

大姚铜矿床中有机质的分布是较为均匀和稳定的，无特别富集现象，这同镜下观察相一致。镜下观察表明：该区样品中纯的有机物质不多，主要是镜质体。其余都呈极其分散状态分布于矿物岩石即矿物沥青基质中。

铜矿床中之镜质体一般都很细小，无固定形态，在透射光下呈橙红色反射光下为灰色。

存在于矿物沥青基质中的有机物质，在透射光下也呈橙色或淡黄色。在用汞灯作激发光源的荧光镜下观察，有机物往往发淡黄色荧光，有时还略带棕色。

从有机质的镜下特征中我们注意到：有机质同金属矿物之间有成因联系。呈分散状的有机质分散存在于胶结物中，并被如象碳酸盐一样的胶结物所包裹，构成矿物沥青基质的一部分。晚期生成的金属矿物交代矿物沥青基质中的这些有机物质形成交代结构。这种交代作用通常是从四周向中心进行的。交代有机物质的金属矿物主要是辉铜矿，还有黄铜矿、黄铁矿等。有机物质被金属矿物不完全交代形成的交代残余在荧光镜下发淡黄色荧光。

综观镜下有机质的特征不难看出：铜矿床中的有机质不是后期进入的，而是与碎屑矿物一起，在同生作用阶段就沉积形成的。其形成时间明显早于成岩期化学沉淀物质——胶结物，更早于金属铜矿物。联系地质背景资料还可以知道，这种同生沉积的有机质，有很大部分是

来源于沉积盆地之外的异地有机质。当然,不排除沉积盆地本身少量有机物质的参与。这些不同性质、不同来源的有机物质一起加入到沉积物中,对铜质的活化、迁移、聚集以至成矿起了一定的作用。

三、有机质参与下的模拟实验

前面我们对有机质丰度、有机质存在形式及镜下特征作了讨论,这里我们要对有机质参与下的模拟实验进行研究,因为它是有机金属成矿的重要内容和必要环节。

1. 常温常压条件下有机质吸附铜的作用

配制一定浓度的 CuCl_2 标准溶液,选取云南先锋褐煤为实验用有机质。溶液的 pH 值由 NaOH 和 HCl 调节。整个作用过程在 50 ml 分液漏斗中进行,当反应达到预定时间后,将反应物过滤以分离液体相和固体相两部分,固相干燥后同液相一起用比色法测定铜含量,测定结果均已扣除了煤中铜含量 $14.6\mu\text{g/g}$ 。

(1) 时间与吸附铜的关系

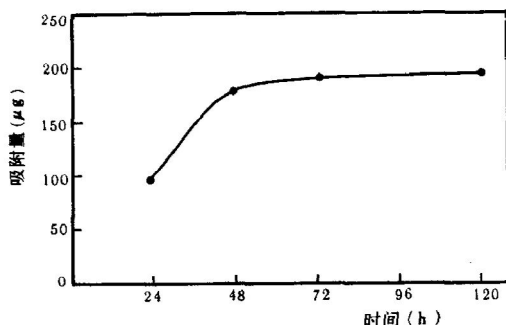


图2 吸附量与时间的关系

用标准溶液配制 $\text{pH}=6$, 含 NaCl 为 10% (据包裹体测盐结果确定,下同), 铜浓度 $20\mu\text{g/ml}$ 的 CuCl_2 溶液 15 ml 与褐煤在常温常压条件下作用。控制作用时间的不同,观察吸附量随时间的变化,其结果如图 2 所示。由图可知,吸附量随时间的增加而增加,在 96 h 后吸附过程达到基本平衡,可吸附溶液中的 65%± 的铜。

(2) 铜浓度与吸附铜的关系

在其它条件不变的情况下,改变溶液的铜浓度,观察吸附量的变化,作用时间为 72 h。实验

结果见图 3。从图可以看出吸附量与铜浓度呈正比,铜浓度越大,吸附量也越大。

(3) pH 与吸附铜的关系

同实验 (1) 的其它条件,仅改变溶液的 pH 值,确定作用时间为 72 h。待反应结束后,观察 pH 对吸附铜含量的影响。结果 (图 4) 表明:在 $\text{pH}=7$ 到 $\text{pH}=5$ 的中性至弱酸性条件下吸附量低,不利于吸附作用的进行,而 $\text{pH}<3$ 的酸性条件和 $\text{pH}>7$ 的碱性条件,则有利于吸附作用的进行,吸附量随 pH 增大而增加,而且碱性条件较酸性条件更有利。

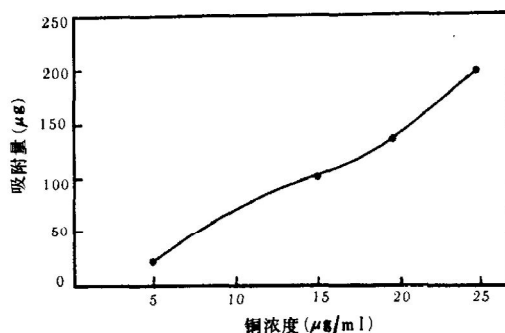


图3 吸附量与铜浓度的关系

2. 一定温度和压力条件下 pH 对有机质吸附铜的影响

准备好含 NaCl 10%, 铜浓度为 $20\mu\text{g/ml}$, $\text{pH}=2, 4, 6, 8, 10$ 的铜溶液各 15 ml, 分别与 1 g 有机质混合密封于玻璃管中。并立即放入恒温水浴锅内,在 80°C 恒温饱和蒸气压力下观察吸附量的变化情况。测定结果 (图 5) 显示出不同 pH 条件下有机质吸附铜的情况是不

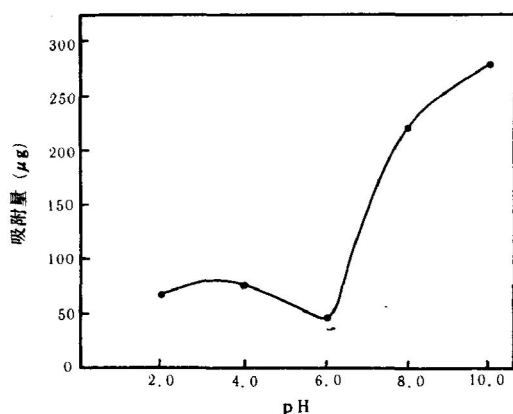


图4 吸附量与pH的关系

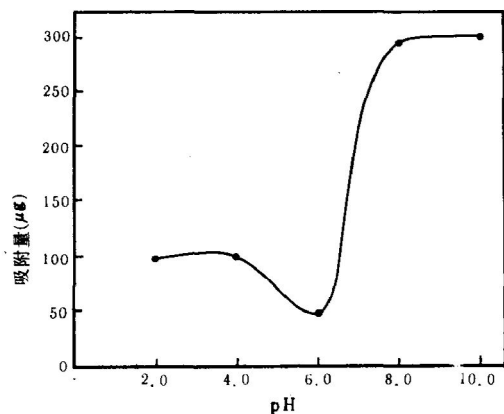


图5 吸附量与pH的关系

一样的。同常温常压条件得出的情况类似：酸性条件和碱性条件对有机质吸附铜有利，且碱性条件更具优势。在pH=8以后吸附量增加较少，趋于稳定。而中性至弱酸性条件对吸附铜不利，随pH增加而减小，至pH=6时最小；不同的是温度升高更利于吸附作用的进行，在酸性和碱性范围内，该温度和压力条件有机质吸附铜的总量较常温常压条件要大，而中性至弱酸性范围则较常温常压条件要小。

3. 有机质对紫色砂岩颗粒中铜的萃取作用

通过有机质对紫色砂岩颗粒中铜质的萃取实验研究，可以在一定程度上了解铜存在于其中的状态，探寻铜质活化转移的介质条件，为矿床成因研究提供依据。

(1) 80℃温度条件下的萃取作用

取含NaCl 10%，pH=2, 4, 6, 8的盐水溶液各15 ml，分别与1 g有机质和1 g紫色砂岩颗粒（直径0.5—1mm，下同）密封于玻璃管中，在精密水浴锅中，以80℃恒温条件和饱和蒸气压下进行有机质对铜的萃取实验，实验时间为10天。实验结束后，通过分离液相和固相以及固相中的有机质部分和砂岩颗粒。铜含量测定结果（图6）表明：不同酸碱条件下的萃取效果有较大差异，酸性和碱性介质能够较好地从中萃取出铜质来，而中性至弱酸性介质却不能或较难从中萃取出铜质来，如pH=6的溶液，不仅不能从颗粒中萃取出铜质，而且使有机质中的铜反被萃取出来进入溶液，致使有机质中铜含量呈现负值。由于有机质的还原作用，紫色砂岩颗粒表面均有不同程度的退色现象，变为灰白色，但不彻底。这可能与实验时间较短，温度及压力条件不够有很大关系。另一方面由于所使用的有机质是煤，煤对颗粒的污染使其表面颜色变深、变黑，掩盖了退色现象，因而较难识别，改用其它类型实验用有机质可能可以避免此种现象。

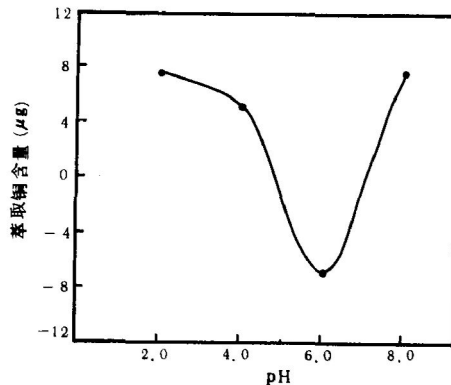


图6 萃取铜含量与pH的关系

(2) 150℃温度条件下的萃取作用

选取pH=4, 6, 8，含NaCl 10%的盐水溶液各10 ml，分别与1 g有机质和1 g紫色砂岩颗粒密封于自紧式高压釜中，于马福炉中加热，温度由WZK可控硅温度控制器控制，在150℃

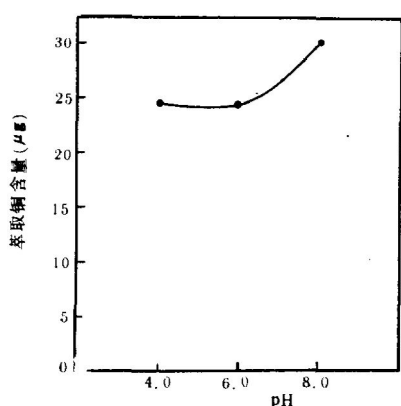


图7 萃取铜含量与pH的关系

条件和饱和蒸气压力下观察有机质对铜的萃取作用,实验的其余条件和分离过程等同80℃条件。测定的铜含量与pH的关系如图7。图7所显示的结果与前面一些实验的结果都说明,碱性介质对萃取铜较中酸性介质更有利。这可能与铜在酸性介质中活动性较大,而在碱性介质中较为稳定,易于从溶液中沉淀,从而使固相煤中铜含量增高有关。另一方面,铜从溶液中沉淀使体系原有平衡遭到破坏,利于砂岩颗粒中的铜被萃取出来,从而也有利于有机质吸附铜的作用进行,也使有机质中的铜含量增高。

与80℃条件下的情况比较,150℃条件下不同pH溶液有机质吸附铜量显著增加,是80℃条件下同一pH值的4—5倍,甚至更高(如pH=6的情况)。这说明温度的升高,压力的加大对有机质萃取铜质将更为有效,更利于铜质的活化和迁移。

四、有机质在成矿中的作用

1. 有机质在形成矿源层中的作用

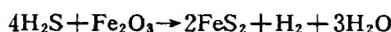
铜矿床中的有机物质破碎得很细小,纯的有机物质不多,以镜质体为主,其余都呈极分散状态存在于矿物沥青基中。据此认为这些有机物质一部分可能来源于沉积盆地本身,但更多的是从沉积盆地外搬运来的。也因为它们常被成岩期化学沉淀物如方解石、白云石所包裹,因而认为是同母岩风化产物——碎屑物质和成矿物质一起搬运至沉积盆地的。它们共同构成了六苴矿床的矿源层,为矿床的形成提供了物质基础和前提条件。

存在于沉积盆地中的有机物质,能够从周围环境中吸附富集铜。有机质与金属铜相互作用的模拟实验证明,褐煤能够从含铜溶液中吸附富集铜,吸附率通常可达65%以上。而且,这种吸附作用还与吸附时间、含铜溶液浓度、pH值等一系列因素有关。在同等条件下,吸附时间越长吸附量越大,但在某个时间会达到基本平衡,如褐煤吸附铜的平衡时间大致是96h;铜溶液浓度越高,吸收铜的总量也越大;酸性和碱性条件对吸附作用有利,中性至弱酸性条件不利于吸附作用的进行。同其它有机质一样,褐煤吸附富集铜与其中含有大量腐殖酸、氨基酸等有机酸有密切关系,因为正是有机酸中一些官能团如—OH, —COOH, —NH₂对吸附富集金属起了关键作用^[8]。卢家烂^[9]通过有机质与金属元素互相作用的实验研究,也发现腐殖酸对过渡金属的络合作用,主要表现在COO⁻和C=O的作用。有机质对铜的吸附使沉积盆地中的铜质得以先期聚集。但这种铜质的先期聚集作用不限于有机质,沉积层中一定数量的粘土矿物和胶体物质如氢氧化铁、氢氧化铝等对铜质也具有较强的吸附能力^[8],它们为矿源层的形成作出了贡献。

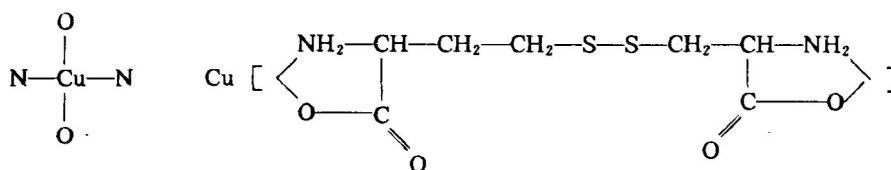
2. 有机质在成岩成矿中的作用

有机质同无机矿物一起搬运到沉积盆地之后,随着上覆沉积物的逐渐加厚,沉积物与底层水隔绝进入成岩阶段。由于成岩过程中压力和温度的影响,有机物质要发生一系列的变化,而这种变化要比与之共生的无机物质敏感得多。成岩过程中有机物质的变化,主要表现在一定温度和压力条件下发生分解,生成水、二氧化碳、硫化氢、甲烷以及其它气态和液态烃类。

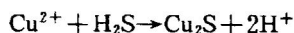
它们实际上是一些流动性的气体或液体,对金属元素具有较好的吸附、络合及萃取能力。实验证明,有机物质(褐煤)存在的卤水溶液能够从紫色砂岩颗粒中萃取出铜质来,其能力与溶液的pH值和温度有关。酸性和碱性条件对萃取作用有利,中性和弱酸性条件对萃取作用不利;温度越高,萃取效果越好。另一方面,这种富含还原性气体或液体的流体是一种有效的还原剂,能够使一些变价元素如 Fe^{3+} 由高价态还原为低价态 Fe^{2+} 。此时形成低价铁的矿物,尤以黄铁矿最为常见,因而使岩石退色^[8]。大姚铜矿床中黄铁矿有机质伴生,赋矿层为浅色岩石可能与这种作用有关。



有机质对铜的吸附、络合及其萃取作用使得铜质得以活化、迁移和在溶液中富集,有机质对铜的迁移富集的可能形式如下(汪本善,1982)。



但这种活化富集作用不能形成铜矿物和工业富矿体,还必须要适合铜矿物形成的碱性还原环境以及充足的硫源。从上面的分析中我们不难理解,构成铜矿物形成的碱性还原条件是能够满足的。事实上,硫酸盐还原细菌还原作用转化成的 H_2S 和有机质分解形成的 H_2S ,不仅同其它还原性物质一起作为还原剂,而且其另一个重要的作用还在于为金属硫化物的形成提供了硫源, Cu^{2+} 与 H_2S 结合形成硫化铜矿物:



大姚铜矿床成岩期辉铜矿硫同位素测定结果均为负值,平均 -17.02% ,表明具生物地层硫特点^[10]。

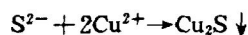
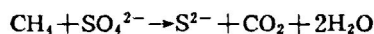
有机质镜下观察表明:有机质与铜矿化具成生关系,铜矿物常交代有机质形成交代结构。包裹体中甲烷的存在,进一步说明了铜矿化与有机质的密切成因关系^[11]。三个样品碳酸盐胶结物碳同位素 $\delta^{13}\text{C}$ 平均 -12.95% ,为较大负值,碳主要来自有机质碳。

值得提及的是,成岩成矿作用过程中有机物质的地球化学行为是很复杂的,同金属元素之间的关系更是如此。但有一点似乎可以肯定的是有机质及其分解产物常常作为还原剂,使一些变价元素如 Fe_2O_3 中的 Fe^{3+} , SO_4^{2-} 中的 S^{6+} , VO_3^- 中的 V^{5+} 被还原成低价态。而本身则被这些无机化合物中的氧所氧化,在极端情况下可完全被氧化为 CO_2 (Saxby,1976),致使有机物含量大减,有时甚至是惊人的。有人认为,古代岩石中剩余有机碳的含量只相当于原始有机质的 0.01% (汪本善,1982)。氧化过程中释放出的 CO_2 与溶液中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 可以结合生成碳酸盐。铜矿床中有机物质含量甚低,可能与成岩成矿作用过程中,有机物质及其分解产物的还原作用和无机物 Fe_2O_3 中氧的氧化作用使有机质大量损耗不无关系,其中含有的大量碳酸盐就是一个重要的证据。

3. 有机质在改造成矿中的作用

四川运动是矿体形成以后一次重要的构造运动,导致了矿区范围内地层及矿体的大规模褶皱。与此同时或其后还发生了一系列断裂构造。构造活动一方面使含水矿物脱水,封闭地层水被释放出来,一方面也使残存有机物质进一步受热分解,形成一些可溶性有机组分以及 CH_4 、 H_2 等。富含有机组分的水溶液具有较高的活性,能够使地层中分散的铜质或已经形成的

矿体中的铜被溶解、活化、迁移。包裹体测温、测盐和成分分析证明,成矿溶液是含有 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 K^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 等离子,具中高温和中高盐度的卤水溶液。和成岩期相比,具较多 SO_4^{2-} 的加入。改造期成矿溶液具有的这种较高温度条件,使细菌活动受到限制。但是,由于残存有机质分解产生的 CH_4 、 H_2 等具较强的还原性,并且显得更加重要,它们较多地进入到改造溶液中,补偿了硫酸盐还原细菌的作用(傅家谟等,1990)。它们与改造热液中比较富有的 SO_4^{2-} 反应生成 H_2S 或 S^{2-} ,为改造期铜矿物的形成提供了硫的物质来源。



上述反应的进行将消耗大量的甲烷,生成大量的二氧化碳,这从包裹体气相成分分析中得到了证实(表2)。

表2 大姚铜矿包裹体气相成分分析结果

样品号	成矿作用	测试矿物	分析结果 ($\mu\text{g/g}$)						
			H_2O	CO_2	CH_4	H_2	N_2	CO	C_2H_6
429	成岩	石英	2650.0	5.9	1.89	4.86×10^{-2}	0.8	0.6	—
306	改造	石英	2320.0	15.6	0.34	1.45×10^{-2}	1.6	3.2	0.1
311		石英	2480.0	10.0	0.38	3.84×10^{-2}	0.7	1.0	—
615		石英	2080.0	10.8	0.20	2.45×10^{-2}	1.0	1.1	0.2
FN_2		石英	2120.0	9.6	0.16	2.57×10^{-2}	0.8	1.1	0.1
FN_3		石英	2000.0	14.6	0.67	6.85×10^{-2}	1.4	3.6	0.2

(中南工业大学中心分析室分析)

综上所述,大姚铜矿床的形成是一种复杂的地质作用过程,其全过程可概括为图8。

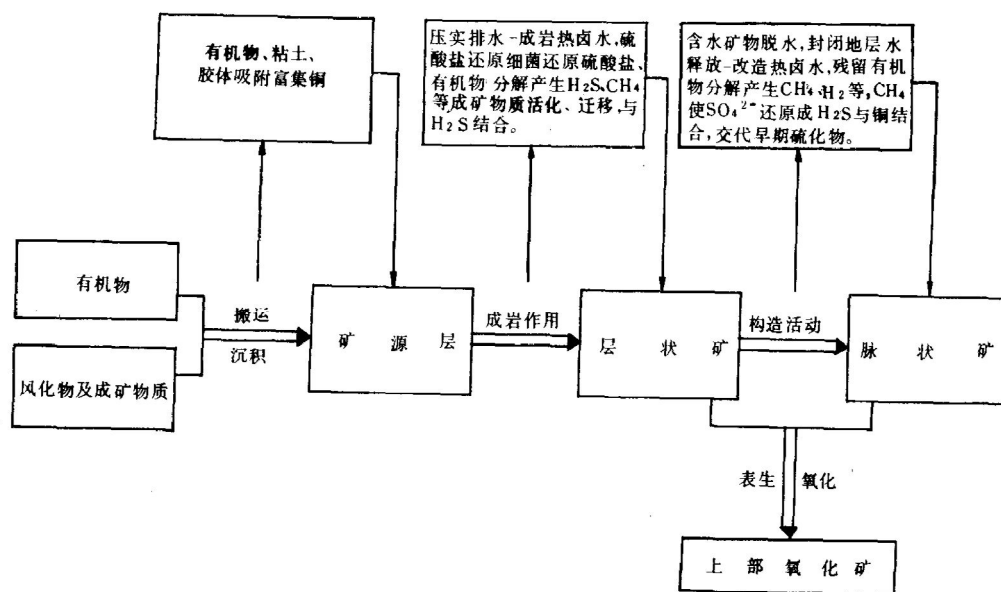


图8 大姚铜矿床成因模式图

五、结 论

1. 大姚铜矿床中的有机质(主要是小的镜质体),多分散于矿物岩石中成为矿物沥青基质。有机物质除少量来自于沉积盆地本身外,大量的还是从沉积盆地外经过搬运带来的。

2. 有机物质被金属铜矿物交代,有机包裹体的存在说明有机质参与了成矿作用。

3. 在形成铜矿床的不同作用过程中,有机质所起作用并不相同。在形成矿源层中,有机质以吸附作用为主,在成岩成矿作用过程中,以硫酸盐还原细菌还原作用和有机质分解产生的 H_2S 等为特征,而在改造成矿作用过程中,则主要表现为残存有机质分解产生的 CH_4 等还原性气体对 SO_4^{2-} 的还原作用。

4. 强烈的成岩成矿作用使有机质遭受了极大损耗,致使剩余有机质含量甚低。

5. 有机质参与下的模拟实验显示,酸性和碱性条件较中性和弱酸性条件利于有机质吸附作用和萃取作用的进行,而以碱性条件更具优势。

6. 大姚铜矿床的形成是一种复杂的地质作用过程,是一典型的有机质参与成矿作用的成岩-改造型矿床。

最后还要说明一下的是,由于时间和主客观条件的限制,有些工作未能很好地开展,或者说开展了但不够深入,这都有待于今后进一步加强。如为有机质类型提供依据的干酪根研究,因有机质含量低,含矿岩石为砂岩而未能进行。有机质含量是衡量有机质在成矿中所起作用的重要指标。但是本次工作和许多研究者的工作都证明,二者的关系不是固定不变的、简单的对应关系,而是一个复杂的地质问题,需要联系其它地质条件深入研究,有时进行一下铜硫化物单矿物中有机质分析也许这个问题会更明朗一些;有机质参与下的模拟实验表明,碱性条件较其它条件对有机质吸附铜质和萃取铜质有利,与通常情况下是较酸性条件更有利不一致,其原因有必要进一步深入研究。

本研究得到了中国科学院地球化学研究所广州分部傅家谟、盛国英、卢家烂、施继锡以及林青、肖贤明等老师和同学的指导和帮助,在此一并表示感谢!

参 考 文 献

- [1] Ran Chongying, *science in china*, 1989; 32 (9): 1117—1124.
- [2] Sverjensky D. A., *Economic Geology*, 1984; 79: 23—37.
- [3] Reynolds R. L. Goldhaber M. B., Carpenter D. J., *Economic Geology*, 1982; 77: 541—556.
- [4] 中国科学院地球化学研究所有机地球化学与沉积学研究室, *有机地球化学*, 科学出版社, 1982; 282—298.
- [5] 涂光炽等, *中国层控矿床地球化学*, 科学出版社, 1988; 255—311.
- [6] 傅家谟等, *碳酸盐有机地球化学*, 科学出版社, 1989; 25—41, 92—108, 172—195.
- [7] 中国科学院地球化学研究所有机地球化学开放研究实验室, 1989, 研究年报 (1988), 科学出版社, 1990; 204—211, 161—177.
- [8] 王剑锋, *地球化学*, 1983; (3): 294—302.
- [9] 中国科学院地球化学研究所有机地球化学开放研究实验室, 研究年报 (1988), 科学出版社, 1990; 174—185, 212—220.
- [10] 肖启明, *矿床地质*, 1983; 3 (3): 13—26.
- [11] 仇定茂, *地质与勘探*, 1989; (4): 23—25.

CHARACTERISTICS OF ORGANIC MATTER AND ITS RELATION TO MINERALIZATION OF DAYAO COPPER DEPOSIT

He Mingqin Ran Chongying Liu Weihua

(Department of Geology, Kunming Institute of Technology)

Liu Dehan

(Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou)

Abstract

The authors proposed that the Dayao copper deposit is of diagenesis reformation type based on mineral deposit geology, geochemistry and organic geochemistry. According to the research of the abundance, existence form, characteristics of organic matter under microscope and simulation experiment, the genesis relation between organic matter and copper mineral has been discovered. The roles of organic matter are not the same in different mineralization processes. It is characterised by organic matter adsorbing copper during the formation of ore source beds, and bacterial reduction of sulfate and decomposition of organic matter to produce H_2S etc. during the process of diagenetic mineralization, but in the process of reformation mineralization it showed reducing action of CH_4 etc. which are produced by organic matter decomposition to SO_4^{2-} .