

第五讲 铜的内生找矿地球化学（续）

引 玉

（三）火山岩铜矿化

火山岩铜矿的硫同位素测定，表明成矿物质来自壳下层或上地幔，与火山作用有关。火山作用表现为多期多旋回，而与铜矿化有关的则是喷发后长期活动的含矿气液对喷发物的交代。火山岩成矿作用与侵入、次火山、大陆或海底喷发-沉积作用都有联系。火山气液可与地表水、地下水、特别是海水作用而使铜质集中。与铜矿化有关的火山岩，有玄武质岩浆分异物和安山质岩浆分异物两大类。

（1）“黄铁矿型”铜矿化 地槽发育早期，玄武岩浆沿基底断裂喷溢成海底枕状熔岩流，其后演化为酸性喷发，形成火山碎屑岩和熔岩丘。每一火山杂岩旋回，常有从基性到酸性依次分异的现象：即从玄武岩、玄武玢岩，经安山岩、英安岩，最后到流纹岩、石英斑岩和酸性凝灰岩。并因海水作用成为富钠系列的火山岩，变质后成为细碧岩（基性）、角斑岩（酸性）和绿岩（凝灰质）。

矿化物质与玄武岩浆同源。在大规模喷发暂停的间歇期，含卤素、硫质，最后为碳酸质的火山喷气，成为持久的活泼因素，并随温度降低而成热液，铜、铁、锌、铅等呈复杂络离子随之迁移。其中一部分在上升途中交代充填火山岩，形成细脉浸染矿化。大部分到达海底与海水混合并相互作用，海水中溶有火山喷出的 H_2S ，促使络离子分解和亲硫元素的沉淀。最先沉淀的是铜的硫化物，依次为锌、铅、铁、锰。由于火山气液、火山岩及海水均可供给铁离子，因而大量成层沉积黄铁矿，形成特征的“黄铁矿型”矿床。这是上部为整合层状含铜黄铁矿矿床、下部过渡为网脉连接枝干状黄铜矿矿床的原因。另一部分矿质在 H_2S 不充分的条件下，较长时间保留在海水中，从喷发中心的高处流向海底凹地，形成矿化分带。在火山活动中心附近气液交代蚀变强烈，向远处逐渐过渡到正常陆源沉积矿化；矿化围岩从火山岩过渡到火山岩和沉积岩互层，直到远处的纯陆源沉积岩。

黄铁矿型铜矿化位于控制火山源长期活动的地槽基底断裂附近、地槽两侧和短轴背斜两翼以及基底埋藏浅、火山岩变薄、基性与酸性火山岩交互接触部和熔岩、火山碎屑岩层的隆起部。成分单一、分异不明显的巨厚火山岩层对成矿不利，成矿岩相以分异良好、富钠和镁的海相火山岩为主，特别是基性岩浆的酸性分异物，其中孔隙度大的酸性集块岩，对矿化富

集最为有利。某些该类矿床测温测压实验表明：成矿温度为100~370℃，成矿深度距当地地表约500~1500米。

在含矿气液强烈淋溶下，下盘中酸性凝灰岩强烈蚀变，钾、钠、钙、镁、铁大量溶出，长石被分解而消失，形成大量石英和绢云母。硅化和绢云母化由矿化中心向外减弱，其中强硅化形成的次生石英岩地段，往往不利于矿化。铁的带出表现为铁镁钛矿物的蚀变和深色火山岩的褪色，褪色的无长石带是航空色差找矿和地面找矿的良好标志。脱铁使含铁赤铁矿变为金红石，黑云母、角闪石变为黄绿色绿泥石，游离出来的铁又是铜的沉淀剂，促使黄铜矿生成；因此绿泥石化地段，黄铜矿集中。此外，中基性火山岩的矿化蚀变主要是绿泥石化和碳酸盐化。

(2) “黄铁矿型”多金属矿化 地槽晚期及造山初期晚于基性岩浆喷发的酸性火山作用，形成英安-流纹熔岩丘。炽热的熔岩与海水接触，发生剧烈的潜水蒸气爆炸，形成爆发角砾岩筒或粗细不均的火山碎屑堆，有利于含矿气液的交代。据某些该类矿床测温，约为150~200℃，最低80℃，最高250℃。据日本黑矿分带：下部角砾岩化流纹岩强烈硅化成次生石英岩，有不强的细脉浸染型含铜黄铁矿化，称为“硅矿”。其上为块状黄铁矿层并过渡为块状黄铜矿，称为“黄矿”。再上过渡为以闪锌矿、方铅矿为主，黄铜矿、黄铁矿为次，上部黝铜矿、银的硫酸盐和重晶石增多的“黑矿”。同时中酸性凝灰岩广泛绿泥石化，变质后成为片理化绿岩。黄铁矿型多金属矿化以出现高铝矿物组合（绢云母化、泥化）和广泛的镁交代（滑石化、白云石化、绿泥石化）为特征，有的还有硫酸盐化（硬石膏、重晶石）。这是由于多金属矿化比铜矿化时间较晚、温度较低、酸性较强，同源岩浆及其形成的火山岩长英质占优势的原因。其实质取决于岩浆源和矿源发生区硅铝层与硅镁层的不同比例。据发表的资料对比：

黄铁矿型分类	硅铝层厚度	$\frac{\text{SiMg}}{\text{SiAl}}$	岩浆分异方向	Cu/Zn	Se/Te	$\frac{\text{Au}}{\text{Cu}+\text{Zn}+\text{Au}+\text{Ag}}$	$\frac{\text{Ag}}{\text{Cu}+\text{Zn}+\text{Au}+\text{Ag}}$
铜矿化 ($\text{Cu} > \text{Zn}$)	<10公里	≥ 4	玄武岩的酸性分异 (正向分异)	$\frac{4.7 \sim 1.1}{2.01}$	0.06~1	4.97	81.9
多金属矿化 ($\text{Zn} > \text{Cu}$)	>10 公里	4~2	酸性岩浆最后分异 出少量玄武岩 (逆向分异)	$\frac{1.03 \sim 0.35}{0.715}$	3~4	6.15	74.5

综合两种黄铁矿型矿化，铜型的元素组合较简单，尽管个别元素在不同矿床中或有或无，总的来看，元素组合为铜、铁、锌、铅、金、银、硒、碲、砷、钼、钡、钴、锰和汞等，偶有锡、铋、锑、硼，还有类质同象的镉、铟、镓、锗、铊、铪等等。原生晕比矿体大几倍，尤以下盘发育；上盘远程除汞的气晕外，还可用锰、钡和砷，最主要的成矿指示为铜、锌、银、砷和铅。

两种黄铁矿型矿化均属海底喷发形成，海水冷却效应远比空气及地表水为大，可迅速从火山喷出物表层吸取热量，同时上部水柱高，静压力大，可抑制气泡形成和逸出的程度，使矿质不易散失，有利于集中。因此黄铁矿型矿化以海相为主，工业意义也以海相为重要。

(3) 安山岩铜矿化 地槽末期及以后的造山阶段，喷发的岩浆主要为安山质的钙碱性系列，具有从海洋型过渡为大陆型的特征。往往含铁、钛、钒、钴、磷及铜，物质来源也来自壳下层或上地幔。区域性的火山活动与侵入和次火山作用联系，在形成斑岩铜矿、“玢岩铁矿”（详见七讲）之外，还可以形成安山岩铁铜矿化。一般以铁为主，铜矿化与铁矿化在时间、空间上有一定分异，对比如下：

矿化类型	形成物	成因	时间	空间	伴生火山岩	蚀变类型
铁矿化	磁铁矿 赤铁矿	火山喷气-沉积	较早	火山盆地中部凹陷	基性	硅化、钠长石化、 磷灰石化、阳起石化
铜矿化 (及部分剩余铁)	黄铜矿 黄铁矿 (斑铜矿)	火山气液交代充填	较晚	火山盆地边缘隆起	较酸性	绢云母化、钾化、硅 化、泥化、绿泥石化

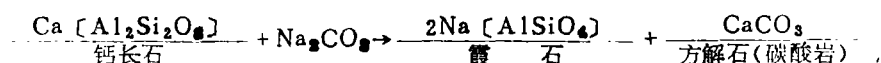
在复杂的构造岩浆活动条件下,同一矿床可以铁铜矿化并存迭加,但仍有铁与基性火山岩、铜与较酸性火山岩伴生的规律可寻。本类型铜矿化的围岩蚀变和元素组合基本上与斑岩铜矿类似。

(4)玄武岩铜矿化 大陆型玄武岩浆的含铜量也可区域性地增高,冷却后铜与硅酸盐相分凝,在少硫及还原条件下,玄武岩中可形成巢状、豆状、块状或浸染状自然铜矿体。含铜气液交代玄武岩,特别在其顶部气孔杏仁体中可形成沸石-自然铜矿床,以沸石、硅硼钙石、冰长石、葡萄石、绿帘石、绿泥石和方解石等低温矿物组合为特征,矿化蚀变也为硅化、青盘岩化等低温类型。玄武岩多属裂隙喷发,因之具挥发性的银、硼、砷、汞等可作指示。个别玄武质角砾岩中的黄铜矿、斑铜矿矿床,蚀变有黝帘石化、绿帘石化等,也是气液交代基性火山碎屑岩所形成。

(四)碳酸岩* 铜矿化

本类型罕见,如南非特兰士瓦省的帕拉博腊(Phalaborwa)矿床。据碳酸岩的 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 、 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 和灰岩不同而与玄武岩相近,碳酸岩常成为碱性超基性杂岩体同心筒状的内核,具有侵入喷发、同化、分异、交代、蚀变等岩浆活动特征,并有超基性岩中 CO_2 气液包裹体存在,碳酸岩极有可能是碱性超基性岩浆的分异产物。并可分为岩浆型和热液型两个亚类。

大陆型超基性岩浆结晶分异末期,可因富含钾、钠、钙、钡、锶和以 CO_2 、 H_2O 为主,并含磷、氟、氯等挥发性组分而形成碱性超基性岩浆,岩浆岩相应地由橄榄岩类演化分异为云霞正长岩类,在 CO_2 作用下进一步分异形成霞石正长岩和早期高温的岩浆型筒状碳酸岩。典型反应如下:



特征蚀变为“霓长岩化”,使其围岩岩浆岩中的钾长石增加、生成霓石($\text{NaFe}^{2+}[\text{Si}_2\text{O}_6]$)而石英消失。早期碳酸岩的矿化为锆、钛、锆、钽和 ΣCe 的集中。铜量虽有增高,但硫浓度不足,不能成矿,仍存留于碱性超基性岩浆之中,如扎伊尔的“霞石岩浆湖”就因含铜而在夜间闪耀出绿色火焰。

随着温度降低,以 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 成份为主的热液沿先成岩浆岩体的裂隙系统多次充填交代形成晚期中低温热液型各种形状的碳酸岩。除 ΣCe 的氟碳酸盐矿化和金云母的蛭石化外,400℃左右的硫化物矿化主要形成多量黄铜矿,其次斑铜矿、辉铜矿、黄铁矿和少量磁黄矿、闪锌矿、方铅矿以及金、银的组合,斑铜矿在外带称“披覆矿”,黄铜矿在内带称铁“核心矿”。低温硫化物矿化除铜蓝和黑色粉末状的墨铜矿(Vallerite $\text{Cu}_3\text{Fe}_4\text{S}_7$)外,还以多种Co、Ni-Fe的硫(砷)化物为特征。

* 英文为 Carbonatite, 此处译为碳酸岩, 不译为碳酸盐岩, 以与 Carbonatic rock 相区别。——作者

找矿可用钼、锶、铈、钼及放射性测量查明碱性超基性岩-碳酸岩杂岩体的分布范围,再用铜、银、锌、钴、镍、砷作指示找寻晚期碳酸岩中的铜矿化地段。

(五) 夕卡岩铜矿化

夕卡岩化也是多期多阶段的,既有相当于岩浆期的夕卡岩阶段,又有高温气液到中(低)温热液阶段,是统一的演化过程。

夕卡岩化的矿质来自岩浆岩,岩浆岩成分对矿化类型起主要控制作用。富含石英或钾长石、酸性较强的,和富含铁镁矿物、斜长石号高、基性较强的岩浆岩均不利于铜的矿化。与铜矿化密切的主要是中性到酸性钙碱系列:即二长花岗岩-花岗闪长岩-石英闪长岩-闪长岩类。铜与钨、锡、钼伴生时,母岩的石英(其次钾长石)增高,过渡到酸性的花岗正长岩-花岗岩类。铜、铁伴生、矿化程度相当时,母岩中石英略减,斜长石、铁镁矿物略增,过渡较基性的辉石闪长岩类。铜、铅、锌和 FeS_2 伴生时,母岩中钾长石略增,过渡到较碱性的花岗二长岩-石英二长岩类,并趋向于浅成。母岩的钾、钠总量及其相对含量对矿化类型也有重要影响;总量偏高而 $\text{Na} > \text{K}$,与铜伴生的铁矿化增强;总量偏低而 $\text{K} > \text{Na}$,与铜伴生的锡、钨、钼矿化增强。含矿母岩较不含矿的岩浆岩铜量和硫量为高,是统计得出的普遍规律,其定量判别指标尚有待更多数据的检验。据桂林冶金地质研究所,含矿岩体铜量 $> 20 \text{ ppm}$,成矿岩体铜量约为 $30 \sim 40 \text{ ppm}$ 。

围岩成分也是矿液沉淀的地球化学条件。夕卡岩成矿围岩90%以上是碳酸盐类岩石,其中钙、镁(硅、铝和有机质作用较小)的不同比例,不仅可形成钙、镁夕卡岩及其过渡类型,影响夕卡岩矿物种类和比例以及各带的发育程度,而且也引起矿化种类的差异:如镁夕卡岩与铁、硼矿化密切,钙夕卡岩与锡、钨、钼、铋矿化密切,而铜、铅、锌矿化两种夕卡岩都有。对铜来讲,最有利于矿化的围岩是白云质灰岩。 Ca/Mg 对铜矿化影响的实质,尚有待研究。

夕卡岩化早期高温交代阶段,在透辉石、钙铝榴石形成后,碱性交代溶液中铁的浓度又因上升溶液的不断补充而增高,使透辉石逐步为次透辉石(含铁)和钙铁辉石交代,钙铝榴石逐渐为钙铁榴石交代,直至最后的磁铁矿晶出。磁铁矿大部份交代并富集在外夕卡岩的富铁辉石、石榴石带中,钙、镁起了磁铁矿的沉淀剂作用。因此早期灰白色富镁致密的块状透辉石和浅色富铝、颜色和结构均一的石榴石均不利于矿化,而深色富铁、结构不均、颜色斑杂的辉石、石榴石带,则是铁(铜)矿化和良好找矿标志。

中期温度降低,溶液因硫(砷)度增高而变为酸性,在铁大量析出并很少再得到上升溶液的补充后,铜钴等浓度增高,交代磁铁矿形成黄铜矿、Co-磁黄铁矿或毒砂等。磁铁矿及夕卡岩富铁矿物中的铁,起了铜、钴硫化物沉淀剂的作用。因此可在磁铁矿化地段内侧找铜。

晚期温度、深度减小,硫浓度仍高,而铜已大部分沉淀,因之可发生黄铁矿化和锌、铅、银的硫化物和硫酸盐矿化。末期硫消耗殆尽,溶液又变为碱性,就只形成无矿的石英、碳酸盐脉了。

夕卡岩化的不同类型矿化蚀变常互有重迭,细分其个别蚀变的特征指示:如铁、硼有外带的金云母化、蛇纹石化,铁有内带的钠长石化、磷灰石化,铜、钼有内带的红长石(钾)化和内外带的绿帘石化,铅、锌有外带的绿泥石化、碳酸盐化,锡有内带的云英岩化等等,可作为找矿标志。

关于各夕卡岩带的指示,有间接找铜的意义。如铈、钡在内带成负异常,由于不能代替造岩矿物及夕卡岩矿物中的钙,铈、钡被交代溶液带出成为外带指示。铅在灰岩、大理岩中可代钙,锌在白云岩中可代镁,外带围岩中广泛而分散的铅、锌晕,只能表明交代作用的影响范围。 Mn^{2+} 可代替Ca、Mg,在外带碳酸盐岩中广泛分布,表现为夕卡岩化结束阶段的特征,对圈出低温铅、锌矿化范围有辅助性指示意义,可与铅、锌晕结合考虑。硼可代替非层状硅酸盐中的镁,是镁夕卡岩外带的指示。钪、钒、钼在含矿岩体边部成负异常,但因较惰性不大能带入围岩,是旁夕卡岩带的指示。 Sn^{4+} 在高温气液阶段可交代石榴石中的Ca,是钙夕卡岩内带钙铝榴石带的指示,也是不利于铜矿化的指示。高温钨在钙夕卡岩中主要成白钨矿集中在接触带附近的围岩之中,找铜可在钨晕的外侧或上部。钼可被交代溶液从斜长石中带出或由上升溶液供给,但比铜先析出与铜在集中部位上有一定分异,钼与铜有反消长关系,可在钼晕外部和上部找铜。

夕卡岩矿化原生晕发育,有直接的找矿意义。除汞的气晕而外,上盘晕以砷为主,还有银。水平及垂直分带:外带或上部(距矿体150~300米)为铅、银、锰、钴、砷、铈,中带或中部(距矿体50~150米)为砷、锌、铜、钡,内带或下部(距矿体0~50米)为银、铋、锑、铜、锡、钼、钨、铈、钡成负异常。各元素的指示意义如下:铋可指示铜铁硫化物,为近程元素。金可指示黄铜矿,其次是闪锌矿。银是最好的富铜指示元素,银量高指示斑铜矿、辉铜矿,一般含量指示黄铜矿,低温指示银硫盐或方铅矿。 $Ag/Au \geq$ 地壳克值的 Ag/Au 时,可形成银的独立矿物。锌可代 Fe^{2+} 、Mg,中高温指示磁铁矿,中低温指示铅、锌矿。钴中高温指示磁黄铁矿,中低温指示黄铁矿。钼、锡指示高温闪锌矿,钨、锑指示低温闪锌矿,鲜黄的硫钨矿不易氧化溶失而在原地富集,是找锌的最好指示。砷中高温指示毒砂,中低温砷、锑指示黝铜矿等砷、锑、铜的硫盐。 Sn^{4+} 高温指示锡石,中高温指示磁铁矿(Sn^{4+} 可能代 Fe^{3+} ,尚须证实),中低温指示黝锡矿或锡的硫盐。 $Se/Te \leq 1$ 指示铜矿化、 > 1 指示黄铁矿及多金属矿化。孔雀石中含弱酸性沉淀的元素(铋或铁、锡?尚须试验)可能成为原地生成的近矿指示,桂林冶金地质研究所的探索是有启发意义的。

(六) 热液脉型铜矿化

各种热液铜矿脉种类繁多,从高温气热的Cu-电气石脉、Cu-锡石脉、Cu-黑钨矿脉,直到低温的Cu-沸石脉、Cu-重晶石、碳酸盐、石英脉都有,不必一一列举。大脉型铜矿的形成主要决定于断裂构造对各期热液活动的控制。除少部分浅成低温“远程”矿脉在附近或浅部找不到岩浆活动的痕迹、矿质来源可能由含矿围岩“侧分泌”形成的热液供给而外,绝大部分大脉铜矿在成因和空间上都和其他类型的铜矿有内在联系,并有一定的迭加、分异或演化过渡关系。如斑岩铜矿外围卫星矿就有大脉铜矿,自内至外细脉逐渐加大脉幅,减少脉数过渡为大脉。黄铁矿型铜矿也有上部成层、下部由网脉归并联接为大脉铜矿的现象。高温气热钨、锡矿脉自上而下也有从细脉合并过渡为大脉,中深部出现黄铜矿的“五层楼”式垂直分带。层状变质铜矿和砂岩铜矿在不同程度构造动力影响下,也往往形成“变质热液”甚至“潜水热液”,使铜质迁移在裂隙中沉淀,形成矿脉,使矿床具有同生和热液的双重特征。至于火山岩型、碳酸岩型、夕卡岩型成矿作用本身就具有晚期热液阶段,在各该类型外围出现脉状铜矿更为多见。因此各类高、中、低温脉状铜矿的矿物组合、矿化蚀变、原生晕分带和与其成因有联系的相应其他类型铜矿化基本相似,不再赘述。