

DOI: 10.16108/j.issn1006-7493.2017090

## 云南富乐铅锌矿床中铜矿物的矿物学特征及地质意义

李珍立<sup>1,2</sup>, 叶霖<sup>1\*</sup>, 黄智龙<sup>1</sup>, 周家喜<sup>1</sup>, 胡宇思<sup>1,2</sup>, 念红良<sup>3</sup>

1. 中国科学院地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081;

2. 中国科学院大学, 北京 100049;

3. 云南省有色地质局 三一七队, 曲靖 655000

**摘要:** MVT型铅锌矿床中矿物组成一般较简单, 铜矿物非常少见。云南富乐铅锌矿床是川滇黔MVT型铅锌成矿域中代表性大型铅锌矿床, 其赋矿层位为该区最新地层—中二叠统阳新组白云岩, 矿体距上覆峨眉山玄武岩不到160 m。通过矿相、扫描电镜及能谱等分析测试, 本研究在该矿床中发现了大量铜矿物, 主要包括以下四类, 即黄铜矿、锌砷黝铜矿、黝铜矿和孔雀石, 这些铜的独立矿物常交代闪锌矿和黄铁矿等矿物, 形状多为环带状、脉状及不规则状等, 部分黄铜矿呈乳滴状分布于闪锌矿颗粒内部或呈他形交代闪锌矿, 可能与闪锌矿同时形成, 锌砷黝铜矿和黝铜矿呈他形细脉状穿插于闪锌矿或分布于闪锌矿边缘及孔洞中, 暗示这些铜矿物形成略晚于铅锌成矿。上述铜矿物常见于中低温热液铅锌矿床, 其中锌砷黝铜矿是硫盐矿物中较罕见的矿物, 黝铜矿和锌砷黝铜矿的出现指示相对氧化的成矿环境, 而孔雀石是在铜矿物的氧化过程中形成的次生矿物。研究表明, 本矿床矿石矿物的生成顺序为: 黄铁矿→闪锌矿(乳滴状黄铜矿)→方铅矿→黄铜矿→锌砷黝铜矿→黝铜矿→孔雀石, 结合矿床产出的地质地球化学特征, 云南富乐铅锌矿床中铜可能有两个来源: 早期的乳滴状黄铜矿与铅锌矿同期且均来自基底地层——昆阳群; 后生铜矿物(黄铜矿、黝铜矿和锌砷黝铜矿)主要来源于上覆峨眉山玄武岩, 这与铅锌主要来源于昆阳群等基底地层有所差异, 研究成果为认识川滇黔地区铅锌成矿作用与峨眉山玄武岩关系提供了新的地球化学依据。

**关键词:** 富乐铅锌矿; 黄铜矿; 锌砷黝铜矿; 黝铜矿; MVT型矿床

中图分类号: P578.2

文献标识码: A

文章编号: 1006-7493 (2018) 02-0200-10

## Mineralogical Characteristics and Geological Significance of Copper Minerals in Fule Pb-Zn Deposit, Yunnan Province, China

LI Zhenli<sup>1,2</sup>, YE Lin<sup>1\*</sup>, HUANG Zhilong<sup>1</sup>, ZHOU Jiayi<sup>1</sup>, HU Yusi<sup>1,2</sup>, NIAN Hongliang<sup>3</sup>

1. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

3. No. 317 Geological Part, Yunnan Nonferrous Metals Geological Bureau, Qujing 655000, China

**Abstract:** The mineral assemblage in the MVT Pb-Zn deposits is generally simple because the copper minerals of this type of deposit are very rare. As one of the largest MVT deposits in the Sichuan-Yunnan-Guizhou (SYG) Pb-Zn metallogenic domain, the Fule Pb-Zn deposit is hosted in the Permian Yangxin Formation dolostone, which is the youngest ore-bearing strata in the area, and the distance between Pb-Zn ore bodies and the Permian Emeishan basalts is less than 160 m. By means of microscopic, Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy Dispersive Spectrum (EDS) analysis, a great number of copper-bearing minerals were found in the deposit, including chalcopyrite, Zn-tennantite, tetrahedrite and malachite. These minerals occur as banded, vein and irregular, and replace sphalerite or pyrite. The research shows that the droplet chalcopyrite is distributed within sphalerite, implying that both of them

收稿日期: 2017-08-12; 修回日期: 2017-09-09

基金项目: 国家重点基金 (41430315); 973项目 (2014CB440900); 国家重点研发计划 (2017YFC0602502-1) 联合资助

作者简介: 李珍立, 男, 1990年出生, 博士研究生, 矿物学、岩石学和矿床学专业; E-mail: lizhenli@mail.gyig.ac.cn

\*通讯作者: 叶霖, 男, 1970年出生, 研究员, 主要从事矿床地球化学研究; E-mail: yelin@vip.gyig.ac.cn

were formed at the same mineralization stage. The Zn-tennantite and tetrahedrite, occurring as irregular veins, are cross-cutting the sphalerite grain, or distributed at the edge of the sphalerite, indicating that it was formed later than that of Pb-Zn mineralization. The copper minerals mentioned in this study commonly occur in middle-low temperature hydrothermal deposits, in which the Zn-tennantite is a rare sulfosalts. The appearance of Zn-tennantite and tetrahedrite indicates an oxidizing environment, and malachite is a secondary mineral formed at supergene weathering stage. The paragenetic sequence in the deposit is inferred as follows: pyrite→sphalerite (droplet chalcopyrite)→galena→chalcopyrite→Zn-tennantite→tetrahedrite→malachite. Combined with the geologic and geochemical characteristics of this deposit, it is suggested that there are two possible sources of copper. Early-stage copper was derived mainly from the basement of the Kunyang group and the late-stage copper was likely stemmed from the upper Emeishan basalts, which are different from those of Pb and Zn derived mainly from the Kunyang Group in the deposit. The research provides new geological and geochemical evidence for understanding the genetic relationship between the Emeishan basalts and Pb-Zn mineralization in the SYG district.

**Key words:** Fule Pb-Zn deposit; chalcopyrite; Zn-tennantite; tetrahedrite; MVT deposits

**Corresponding author:** YE Lin, Research Fellow; E-mail: yelin@vip.gyig.ac.cn

## 1 引言

滇东北地区铅锌矿床(矿化点)密集分布,是中国重要的铅锌成矿带之一(崔银亮等, 2011),该矿集区属于扬子地块西南缘的川滇黔MVT型铅锌成矿带的重要组成部分(吕豫辉, 2014)。据统计,该成矿带内所发现的铅锌多金属矿床和矿化点多达400余个(张长青, 2008; 吴越, 2013)。云南富乐铅锌矿位于川滇黔多金属成矿带的东南部,为一个大型铅锌矿床(吕豫辉, 2014),并富集Cd、Ge、Se、Ga等众多分散元素,其储量均达到大型规模(刘莹莹等, 2013)。该矿床已有300余年的采冶历史,相关地质研究始于1955年<sup>①</sup>,已有大量针对矿床地质地球化学的研究,并主要集中在以下几方面:①矿床地质特征(司荣军, 2005; 杨宁和薛步高, 2012; 吕豫辉, 2014);②分散元素富集规律(付绍洪等, 2004; 司荣军等, 2006; 张羽旭等, 2012; 朱传威等, 2013; Zhu et al., 2017);③部分矿床地球化学(司荣军, 2005; 司荣军等, 2011),包括常量、微量、稀土、稳定同位素等;④少量成矿流体地球化学(司荣军, 2005; 司荣军等, 2009);⑤硫化物Re-Os同位素定年尝试(刘莹莹等, 2013)。事实上,川滇黔多金属成矿带因其独特的地质特征及演化历史,区域内的MVT型矿床与典型的MVT存在一定的差异,一般而言,典型MVT型铅锌矿床的矿石矿物多呈浸染状沿层理微层理分布(Leach et al., 2005),而川滇黔地区MVT型铅锌矿

床的矿石矿物多呈粗大的碳酸盐脉产出(如富乐、会泽、毛坪等矿床)。此外,已有的研究表明,典型MVT型铅锌矿床的铜矿物非常少,一般只含少量的黄铜矿(姚凤良和孙丰月, 2006),国外绝大多数典型的MVT型铅锌矿中基本不出现含铜的矿物,如美国Wisconsin(Symons et al., 2010)、波兰Olkusz(Jerzykowska et al., 2014)、突尼斯北部Ain Allega(Abidi et al., 2010)、加拿大拉布拉多古元古代的MVT型矿床(Conliffe et al., 2013)等,但也有少量的MVT型铅锌矿床曾发现过少量铜矿物,如德国Wieloch矿床(Pfaff et al., 2009)、澳大利亚西部Capricorn造山带的MVT型矿床(含有极少量的黄铜矿,偶见黝铜矿, Muhliling et al., 2012)。川滇黔地区MVT型铅锌矿床中很少含铜矿物(张长青等, 2005),仅少数矿床存在铜矿物,如毛坪(周高明和李本禄, 2005; Wei et al., 2015)以及贵州天桥(张长青等, 2005)等。富乐铅锌矿床是区域内典型MVT型矿床之一,本研究首次发现该矿床含多种铜矿物,包括黄铜矿、黝铜矿、锌砷黝铜矿以及孔雀石等铜的矿物。尽管前人在地质地球化学方面已经积累了一定研究成果,但富乐矿床内广泛分布的铜矿物均只是简单提及并未做深入研究(司荣军, 2005; 吕豫辉等, 2015),笔者通过对富乐矿床含铜矿物的显微镜下观察、扫描电镜及能谱的分析测试,对该矿床内铜矿物的种类、赋存状态及生成顺序进行相关研究,以认识它们与铅锌成矿作用的关系,并探讨其物质来源,为认识本区铅锌

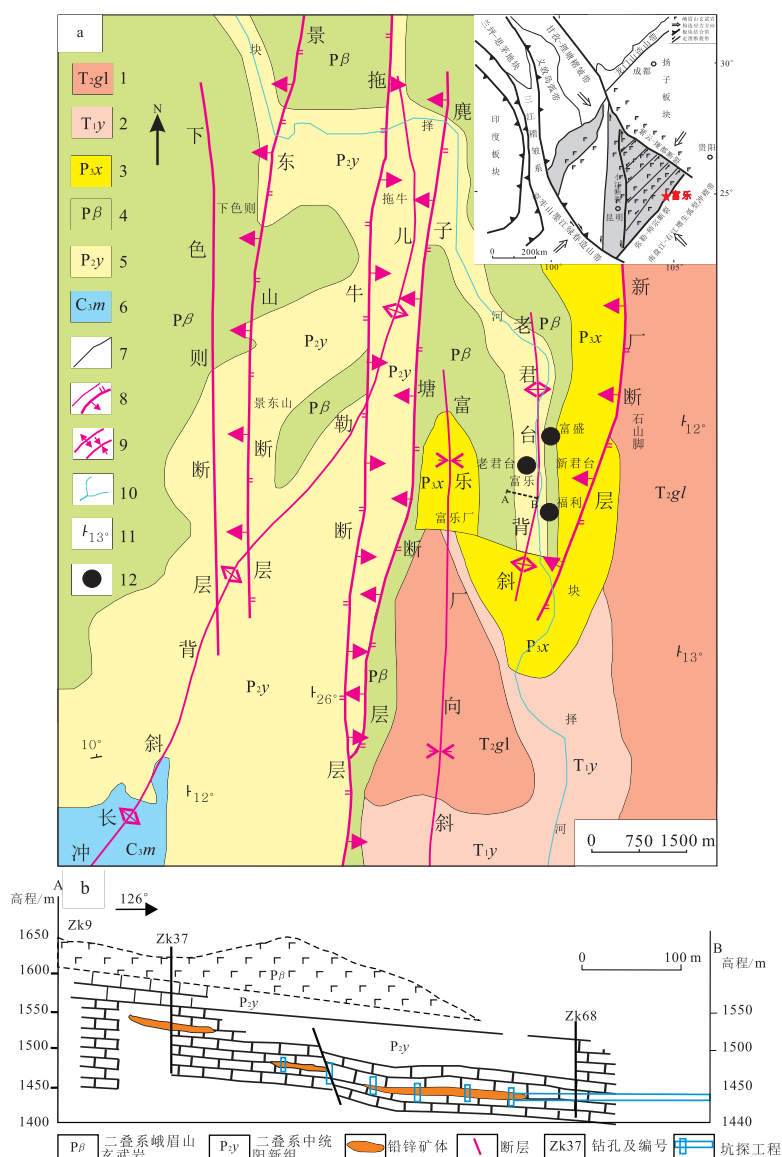
<sup>①</sup> 云南317地质队报告, 2010

成矿作用与峨眉山玄武岩关系提供新的地质地球化学依据。

## 2 区域及矿床地质特征

富乐铅锌矿床位于川滇黔多金属成矿带南东部,其大地构造位置处于小江断裂东侧滇东北拗陷盆地南部,由小江断裂、紫云-垭都断裂和弥勒-师宗断裂围成的“三角区内”(图1a内插图;韩润生等,2012)。矿区内发育的区域性深大断裂主要为弥勒-师宗断裂,构造以NE向逆断裂为

主,代表性的有景东山断裂、拖牛断裂、鹿子塘断裂和新厂断裂(图1a)。矿区内发育的地层由新到老主要有第四系(Q),中三叠统关岭组( $T_{2gl}$ ),下三叠统永宁镇组( $T_{1y}$ ),上二叠统宣威组( $P_{3x}$ ),上二叠统峨眉山玄武岩( $P_{\beta}$ ),中二叠统阳新组( $P_{2y}$ ),下二叠统梁山组( $P_{1l}$ ),上石炭统马平组( $C_{3m}$ ),中石炭统黄龙组( $C_{2h}$ ),中泥盆统曲靖组( $D_{2q}$ ),中元古界昆阳群( $Pt_2$ ) (图1a)。区域内的岩浆岩较单一,主要为二叠纪峨眉山玄武岩,矿体距峨眉山玄武岩距离小于160 m。



1, 三叠系中统关岭组; 2, 三叠系下统永宁镇组; 3, 二叠系上统宣威组; 4, 二叠系峨眉山玄武岩组; 5, 二叠系中统阳新组; 6, 石炭系上统马平组; 7, 地层界限; 8, 断层、逆断层; 9, 背斜、向斜; 10, 河流; 11, 地层产状; 12, 富乐等铅锌矿床

图1 富乐矿区地质图(a)及勘探线剖面图(b) (据柳贺昌, 1995; 吕豫辉等, 2015; 司荣军, 2005修改)

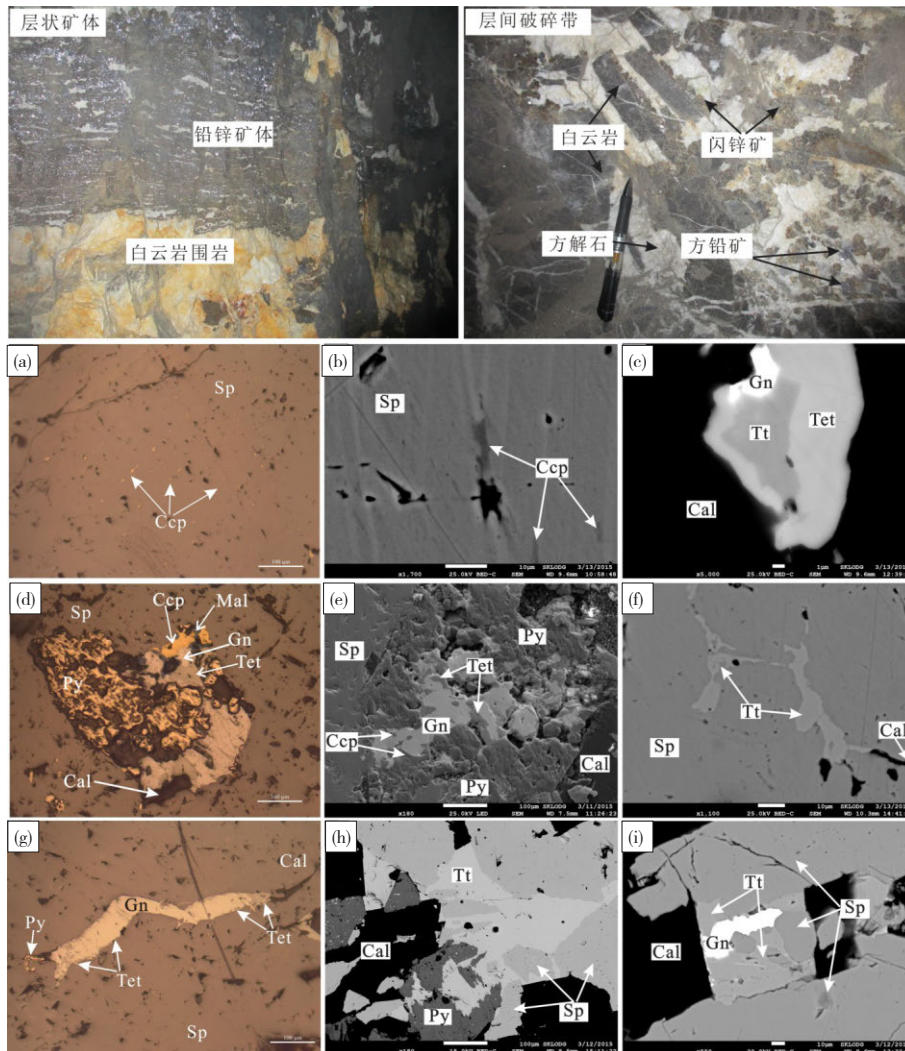
Fig. 1 Geological map (a) and the cross-section (b) of the Fule deposit, China

该矿床矿体隐伏于地下 150~200 m, 主要产于断裂与褶皱的交切部位, 其赋矿层位为中二叠统阳新组 ( $P_{2y}$ ) 的碳酸盐岩, 阳新组之上为上二叠统峨眉山玄武岩 ( $P_3$ ; 图 1b), 为矿区内主要的岩浆岩。

矿体产状受控于赋矿地层的产状, 整体 SE 倾, 倾角约为  $10^\circ$ , 多呈透镜状、层状、似层状、脉状、条带状及团块状沿地层的层间裂隙平缓产出 (图 2)。矿区主要矿段为老君台、新君台和拖牛矿段, 矿体的规模一般走向长 30~1200 m, 倾向长 15~770 m, 厚 0.2~6 m, 其中 Zn 和 Pb 的品位分

别为 0.53%~25.24% 和 0.04%~18.22% (李连廷, 2014)。

矿石以原生矿石为主, 偶见氧化矿石, 矿石中矿物组成较简单, 主要的金属矿物为闪锌矿、方铅矿、黄铁矿及黄铜矿, 此外在镜下还可见少量黝铜矿及锌砷黝铜矿等 (图 2c, i), 脉石矿物以方解石和白云石为主, 呈粗大脉与矿石矿物产出。矿石构造包括团块状、斑点状、浸染状、条带状及角砾状等, 其结构以半自形—自形晶结构 (图 2a, c)、交代结构为主 (图 2 d, e, g, i)。该



a: 闪锌矿中乳滴状黄铜矿 (反射光); b: 闪锌矿中乳滴状黄铜矿 (SEM图); c: 交代方铅矿的黝铜矿和锌砷黝铜矿, 锌砷黝铜矿早于黝铜矿 (SEM图); d: 交代黄铁矿、方铅矿的黄铜矿、黝铜矿以及氧化的孔雀石 (反射光); e: 交代黄铁矿、方铅矿的黄铜矿和黝铜矿 (SEM图); f: 闪锌矿中的脉状锌砷黝铜矿 (SEM图); g: 交代方铅矿的黝铜矿 (反射光); h: 交代黄铁矿的锌砷黝铜矿 (SEM图); i: 交代方铅矿和闪锌矿的锌砷黝铜矿 (SEM图);

Ccp: 黄铜矿; Tet: 黝铜矿; Tt: 锌砷黝铜矿; Mal: 孔雀石; Sp: 闪锌矿; Gn: 方铅矿; Cal: 方解石

图2 富乐铅锌矿中铜矿物的矿相及SEM图

Fig. 2 Micrographs and SEM photographs of copper minerals from the Fule Pb-Zn deposit, China

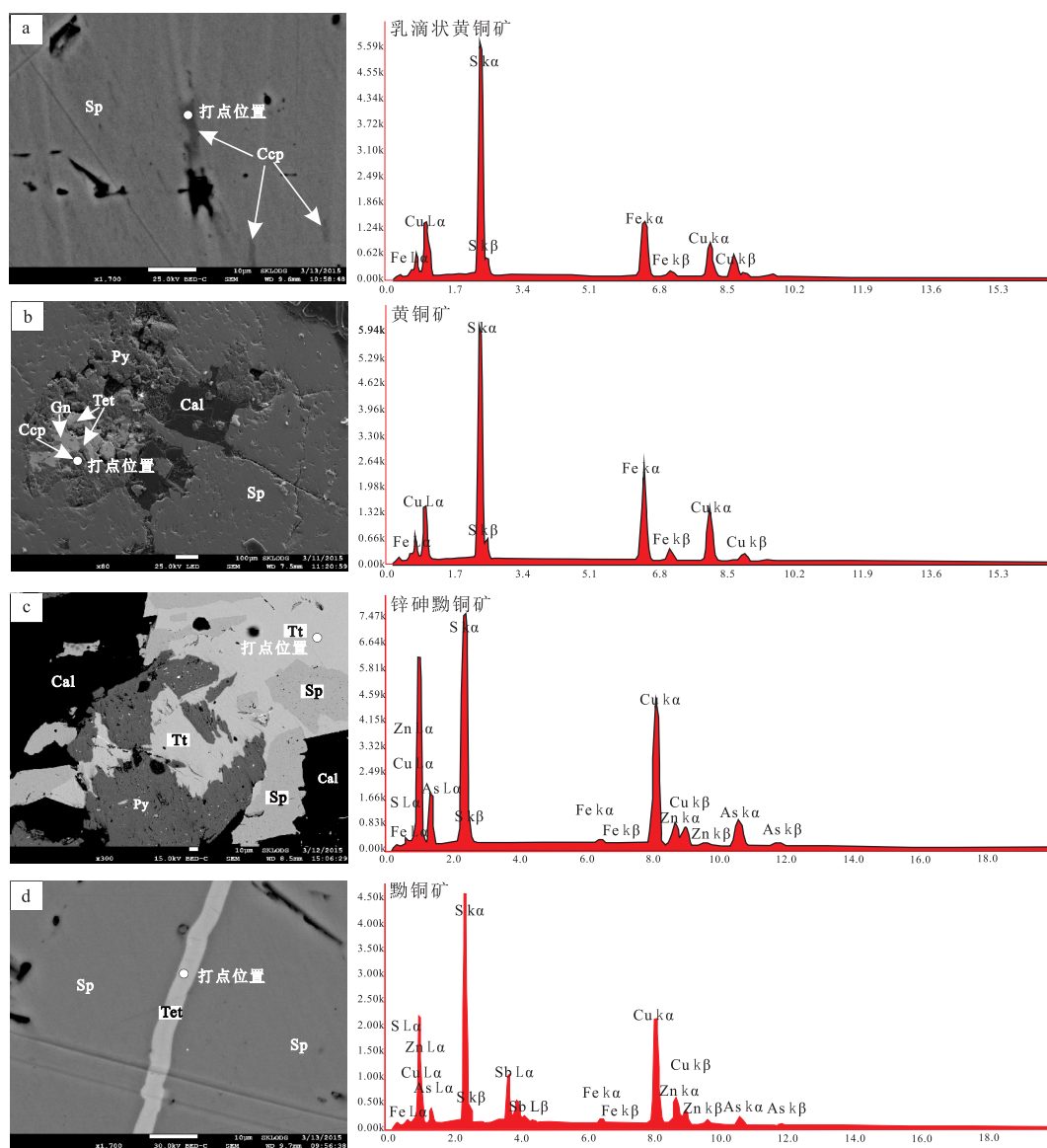
矿床的围岩蚀变以白云石化为主,此外还有方解石化和大理石化等。

### 3 镜下鉴定及分析测试

研究样品采自富乐矿床各中段铅锌矿体,其Pb+Zn品位大于25%,矿石类型为原生闪锌矿方铅矿方解石脉,矿石矿物为闪锌矿和方铅矿,脉石矿物为方解石。铜矿物颗粒较小,手标本下极难看到铜矿物,通过镜下观察,发现富乐矿床各中段均富含多种铜的矿物,其结构构造存在差异,且赋存状态也有差异。本文通过扫描电子显微镜

及能谱的分析,确定了相关铜矿物的种类、赋存形式及生成顺序。相关分析测试在中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室完成,微区观测仪器型号为日本CJSM-7800F场发射扫描电子显微镜,工作电压25 kv,电流10 nA,束斑直径为1  $\mu\text{m}$ ,能谱分析为美国EDAX公司TEAM Apex XL,分析谱线选择及背景值扣除采用仪器自带程序完成,分析过程中对默认状态下的某些错误谱峰进行了人工修正,最后根据形成的能谱图进行矿物种类的鉴别,如图3所示。

富乐矿床内含铜的矿物种类较多,其中黄铜



a: 乳滴状黄铜矿能谱图(Ccp); b: 黄铜矿能谱图(CCp); c: 锌砷黝铜矿能谱图(Tt); d: 黝铜矿能谱图(Tt)

图3 富乐矿床铜矿物能谱分析图

Fig. 3 The Energy Dispersive Spectrum (EDS) analysis diagrams of Cu-minerals in the Fule lead-zinc deposit, China

矿和孔雀石的矿相很容易鉴定, 通过扫描电镜和能谱分析, 本研究还确定了其余两类铜矿物, 分别是黝铜矿和锌砷黝铜矿(表1, 2), 初步确定该矿床内铜矿物主要包括以下几类: 黄铜矿、黝铜矿、锌砷黝铜矿以及孔雀石(图2, 3)。

### 3.1 黄铜矿

黄铜矿在反射光下表现为铜黄色, 双反射不明显, 均质性, 硬度较低, 表面光滑, 扫描电镜下颜色较深, 以表面光滑而有别于黄铁矿。黄铜矿主要有两种存在形式: ①乳滴状黄铜矿: 呈乳滴状(2~20 μm)分布于闪锌矿中, 以固溶体的形式存在, 这些乳滴状黄铜矿与闪锌矿几乎同时形成(图2a, b); ②交代黄铁矿和方铅矿: 形成明显晚于黄铁矿和方铅矿, 一般与黄铁矿颗粒相伴产出(图2d, e, h)。能谱数据的结果显示黄铜矿(CuFeS<sub>2</sub>)各元素重量百分数分别为: Cu:

32.46%~36.10%(均值33.76%, N=5)、Fe: 28.39%~32.41%(均值29.54%, N=5)、S: 31.49%~39.15%(均值36.71%, N=5), 与黄铜矿理论值一致(王濮等, 1982)。

### 3.2 锌砷黝铜矿

锌砷黝铜矿在反射光下带浅绿色调, 并具暗红色的内反射, 均质, 反射率低, 扫描电镜下颜色为灰黑色(图2c, f, h, i), 颜色比黝铜矿深(图2c), 但有别于其它矿物。与黝铜矿都晚于铅锌矿, 锌砷黝铜矿经常交代黄铁矿和方铅矿, 在闪锌矿中呈脉状产出, 偶见被黝铜矿包围(图2c), 表明其形成早于黝铜矿。该矿物富含As(均值20.47%), As和Sb呈完全类质同相(徐国风, 1978), 当As大于Sb时可以称为砷黝铜矿(甫为民和颜文, 1993), 且其它各元素的含量与砷黝铜矿的理论值相差无几, 因此可以确定属于砷黝铜矿

表1 富乐铅锌矿床中铜矿物能谱分析结果(%)

Table 1 Energy spectra analysis results of the copper minerals from the Fule Pb-Zn deposit, China (%)

矿物	样品编号	Cu		Sb		As		Zn		S		化合物/简化式
		重量	原子	重量	原子	重量	原子	重量	原子	重量	原子	
黝铜矿	15-2	42.82	37.2	20.23	9.17	2.16	1.59	8.14	6.88	25.67	34.75	(Cu <sub>13.92</sub> Zn <sub>2.57</sub> Sb <sub>3.43</sub> As <sub>0.59</sub> )S <sub>13</sub> /Cu <sub>13.92</sub> Sb <sub>3.43</sub> As <sub>0.59</sub> S <sub>13</sub>
	15-24	43.37	38.19	22.02	10.13	2.27	1.68	8.2	7.02	24.91	35.23	(Cu <sub>14.09</sub> Zn <sub>2.59</sub> Sb <sub>3.74</sub> As <sub>0.62</sub> )S <sub>13</sub> /Cu <sub>14.01</sub> Sb <sub>3.74</sub> As <sub>0.62</sub> S <sub>13</sub>
	18-17	40.42	33.30	13.36	5.9	5.18	3.69	12.82	10.47	26.89	29.50	(Cu <sub>14.67</sub> Zn <sub>4.61</sub> Sb <sub>2.6</sub> As <sub>1.63</sub> )S <sub>13</sub> /Cu <sub>14.67</sub> Sb <sub>2.6</sub> As <sub>1.63</sub> S <sub>13</sub>
	18-21	41.14	35.58	18.41	8.31	3.71	2.70	9.28	7.74	25.81	33.64	(Cu <sub>13.75</sub> Zn <sub>2.99</sub> Sb <sub>3.21</sub> As <sub>1.04</sub> )S <sub>13</sub> /Cu <sub>13.75</sub> Sb <sub>3.21</sub> As <sub>1.04</sub> S <sub>13</sub>
锌砷黝铜矿	18-21	41.56	34.12	2.22	0.95	20.68	14.4	7.75	6.19	26.51	43.14	(Cu <sub>10.26</sub> Zn <sub>1.87</sub> Sb <sub>0.29</sub> As <sub>4.34</sub> )S <sub>13</sub> /Cu <sub>10.26</sub> Zn <sub>1.87</sub> As <sub>4.34</sub> S <sub>13</sub>
	65-8	42.62	34.86	0.29	0.12	22.14	15.36	7.32	5.82	26.25	42.55	(Cu <sub>10.65</sub> Zn <sub>1.78</sub> Sb <sub>0.04</sub> As <sub>4.69</sub> )S <sub>13</sub> /Cu <sub>10.65</sub> Zn <sub>1.78</sub> As <sub>4.69</sub> S <sub>13</sub>
	68-7a	40.52	33.12	1.31	0.56	19.38	13.43	10.91	8.67	26.52	42.95	(Cu <sub>10.02</sub> Zn <sub>2.62</sub> Sb <sub>0.17</sub> As <sub>4.06</sub> )S <sub>13</sub> /Cu <sub>10.02</sub> Zn <sub>2.62</sub> As <sub>4.06</sub> S <sub>13</sub>
	68-7b	43.07	35.48	0.85	0.37	20.29	14.18	9.06	7.25	25.44	41.53	(Cu <sub>11.11</sub> Zn <sub>2.27</sub> Sb <sub>0.12</sub> As <sub>4.44</sub> )S <sub>13</sub> /Cu <sub>11.11</sub> Zn <sub>2.27</sub> As <sub>4.44</sub> S <sub>13</sub>
68-7c	41.84	34.39	1.19	0.51	19.88	13.86	9.75	7.79	25.77	41.98	(Cu <sub>10.65</sub> Zn <sub>2.41</sub> Sb <sub>0.16</sub> As <sub>4.29</sub> )S <sub>13</sub> /Cu <sub>10.65</sub> Zn <sub>2.41</sub> As <sub>4.29</sub> S <sub>13</sub>	

注: 中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室分析

表2 富乐铅锌矿床矿物生成顺序表

Table 2 The paragenetic sequence of minerals in the Fule lead-zinc deposit, China

矿物	沉积-成岩期	成矿期			表生氧化期
		闪锌(黄铜)矿阶段	闪锌-方铅矿阶段	铜矿物阶段	
黄铁矿	●	●	●	●	
闪锌矿			●	●	
乳滴状黄铜矿		●			
方铅矿			●	●	
黄铜矿				●	
锌砷黝铜矿				●	
黝铜矿				●	
孔雀石					●
方解石	●				●
白云石	●	●	●	●	●

系列。此外,已有的研究表明,当砷黝铜矿富含锌时,便可称为锌砷黝铜矿,实为砷黝铜矿的一个变种,典型的锌砷黝铜矿一般含锌4%~6%,有时达9.26%(王濮等,1982),而富乐矿床富含锌砷的铜矿物中锌可达8.96%,故可将富含锌的铜矿物定为锌砷黝铜矿。通过计算得到的化学式为 $\text{Cu}_{10.02-11.11}\text{Sb}_{0.04-0.29}\text{As}_{4.06-4.69}\text{Zn}_{1.78-2.62}\text{S}_{13.00}$ / $\text{Cu}_{10.54}\text{Sb}_{0.15}\text{As}_{4.37}\text{Zn}_{2.19}\text{S}_{13.00}$ ,简化式为: $\text{Cu}_{10.54}\text{Zn}_{2.19}\text{As}_{4.37}\text{S}_{13.00}$ ,统计分析得到锌砷黝铜矿(理论化学式 $\text{Cu}_{10}\text{Zn}_2\text{As}_4\text{S}_{13}$ )各元素的重量百分数分别为Cu:40.52%~43.07%(均值41.92%, $N=5$ )、Sb:0.29%~2.22%(均值1.17%, $N=5$ )、As:19.38%~22.14%(均值20.47%, $N=5$ )、S:25.44%~26.52%(均值26.10%, $N=5$ )、Zn:7.32%~10.91%(均值8.96%, $N=5$ )。此外,该类矿物还含微量Fe(杨利军等,2012),但总体而言,该类矿物与锌砷黝铜矿理论化学组成基本一致(王濮等,1982)。

### 3.3 黝铜矿

黝铜矿反射光下呈灰白色(图2d, g),均质,反射率低,扫描电镜下颜色为灰白色,色浅于锌砷黝铜矿(图2c)。该矿床中黝铜矿的形成明显晚于铅锌矿物(图2d, e, g),黝铜矿主要交代方铅矿和黄铁矿(图2d, g),也有呈脉状分布于闪锌矿中。能谱分析结果计算得到该类矿物中各元素组成为:Cu:40.42%~43.37%(均值41.94%, $N=4$ )、Sb:13.36%~22.02%(均值18.51%, $N=4$ )、As:2.16%~5.18%(均值3.33%, $N=4$ )、S:24.91%~26.89%(均值25.82%, $N=4$ )、Zn:8.20%~12.82%(均值9.61%, $N=4$ ),此外含有微量的Fe,其化学式为: $\text{Cu}_{13.75-14.67}\text{Sb}_{2.60-3.74}\text{As}_{0.59-1.63}\text{Zn}_{2.57-4.61}\text{S}_{13.00}$ / $\text{Cu}_{14.11}\text{Sb}_{3.24}\text{As}_{0.97}\text{Zn}_{3.19}\text{S}_{13.00}$ ,简化式为: $\text{Cu}_{14.11}\text{Sb}_{3.24}\text{As}_{0.97}\text{S}_{13.00}$ 。从实验结果可以看出,黝铜矿中除含有Cu、Sb、S之外,还含有一定量的Fe、Zn、As等元素,这些元素含量的差异与闪锌矿中各元素含量的差异相应的(鹿园直建等,1980)。事实上,自然界中尚未发现纯的黝铜矿,通常会含一定量的Fe、Zn等,有时含少量的Ag(徐仕海,2005)。

### 3.4 孔雀石

孔雀石是氧化铜矿石中分布最广的矿物(林俊英,2014),在镜下可见到与黄铜矿和黝铜矿相伴产出,反射光下为墨绿色。孔雀石一般为黄铜矿和黝铜矿氧化而成,应为抬升氧化阶段的产物。

矿相和扫描电镜分析可知,富乐矿床中铜矿物主要以独立矿物交代早期矿物的形成存在(图2d, e, g, h, i)存在,有环带状、脉状及不规则状,除乳滴状黄铜矿固溶体外,其余的铜矿物形成时间明显晚于铅、锌矿物。初步得出富乐铅锌矿床中矿石矿物的生成顺序如下,详见表2:黄铁矿→闪锌矿(乳滴状黄铜矿)→方铅矿→黄铜矿→锌砷黝铜矿→黝铜矿→孔雀石。

## 4 讨论

### 4.1 铜矿物的地质意义

如上所述,本矿床铜矿物主要以硫化物和氧化物的形式存在,不同的铜矿物指示了不同的地质意义。

在矿相显微镜下可以看到闪锌矿中发育了大量的乳滴状黄铜矿(图2a, b),关于乳滴状黄铜矿的形成主要有两种认识,一种认为是黄铜矿交代了闪锌矿,即形成“黄铜矿病毒”,这是由富铜热液交代闪锌矿而成的(周兵等,1999),这种情况下黄铜矿形成稍晚于闪锌矿,形成阶段流体中Cu的含量较低。而另一种观点认为在中低温热液矿床闪锌矿中形成的乳滴状黄铜矿是以固溶体的形式存在,表明在固溶体出溶之前,闪锌矿和黄铜矿达到了溶解饱和状态,随着成矿过程的进行,温度逐渐降低,矿物之间彼此的溶解度降低,从而出溶出固溶体(Sugaki et al., 1987; 陈正海和王大伟,1990,1997),即乳滴状黄铜矿与闪锌矿来源于同一成矿热液且几乎同时形成,该阶段成矿流体中的Cu含量相对较高。通过研究发现,富乐矿床是一个中低温热液矿床(120~210℃),且闪锌矿中的Cu含量较高,平均值可达 $1513 \times 10^{-6}$ (司荣军,2005)。此外,镜下可见闪锌矿中含大量的乳滴状黄铜矿(图2a, b),Cu主要呈类质同象形式赋存于闪锌矿中,由此可知,富乐矿床中的乳滴状黄铜矿应是固溶体出溶而成,而非交代成因。因此,黄铜矿分为两个成矿阶段,与闪锌矿几乎同时形成的乳滴状黄铜矿固溶体阶段以及交代早期矿物的黄铜矿阶段。

锌砷黝铜矿是黝铜矿的一个变种,在硫盐矿物中罕见,国内报导最多的是在新疆阿尔泰成矿带中,有部分是在火山岩型块状硫化物铜矿床中(王登红等,1998),而MVT型铅锌矿床中则比较

少见。富乐矿床中含砷的矿物主要是锌砷黝铜矿(As 均值 20.47%) 和黝铜矿(As 均值 3.33%)，一般来说 As 含量越高，代表的是一种较为氧化的环境(徐仕海, 2005)。另外，尽管本矿床砷含量高达 20.47%，但并未以毒砂(As 为阴离子)的形式存在，而是以锌砷黝铜矿和黝铜矿(As 为阳离子)的形式出现(颜文等, 1994)，也说明这些含砷的矿物形成于相对氧化的成矿环境。

黝铜矿是地壳中最普遍的复硫盐矿物(林俊英, 2014; 颜文等, 1994)，主要产于典型的中低温热液矿床(王国富, 2008)，高温热液矿床中很少分布，特别在中低温铅锌矿床和含铜的多金属矿床(王小春和张哲儒, 2000)中常与黄铜矿、闪锌矿、方铅矿等共生。本矿床黝铜矿物的存在，暗示其形成于中低温环境，这与我们包裹体测温结果(120~160 °C 和 180~210 °C 两个区间，念红良等, 2017)一致。

孔雀石为铜矿物的氧化产物，多产于铜矿床的氧化带，是氧化的铜矿物中最常见的矿物。

#### 4.2 铜矿物成因

富乐铅锌矿床赋矿围岩为中二叠统阳新组白云岩，矿体与峨眉山玄武岩距离在 160 m 以内，最近处仅为 50 m。越来越多的研究成果表明，峨眉山玄武岩与川滇黔地区铅锌矿床存在着明显的空间关系已是不争的事实(张云湘, 1995; 柳贺昌, 1995; 黄智龙等, 2004)，而富乐矿床由于与峨眉山玄武岩层最近(最近处仅 50 m)。因此，富乐矿床为研究峨眉山玄武岩与铅锌成矿关系提供了有利的地质条件。

川滇黔地区二叠纪峨眉山玄武岩地层中 Cu 的背景值较高，如滇东北二叠纪峨眉山玄武岩地层中 Cu 的岩石微量元素丰度达到  $165 \times 10^{-6}$  (张长青, 2008)，而富乐地区玄武岩中 Cu 的微量元素均值达到  $292 \times 10^{-6}$  (未发表)。此外，在川滇黔地区峨眉山玄武岩中铜矿大量出现(张良钜等, 2015)，据统计川滇黔地区玄武岩铜矿矿床及矿化点共计 134 余处(四川川南 76 处、云南 18 处、贵州 40 多处)(王晓刚等, 2010)。一方面由于川滇黔地区二叠纪峨眉山玄武岩地层中 Cu 的背景值高，且大量发育玄武岩型铜矿及矿化点，另一方面富乐矿床矿体距离玄武岩非常近，且黄铜矿(除乳滴状黄铜矿)、黝铜矿及锌砷黝铜矿表现出

后生成矿特征。因此，笔者认为后生铜矿物(除乳滴状黄铜矿)的成矿物质主要来源于玄武岩。此外，铜的物质来源还有可能是来自褶皱结晶基底-昆阳群。根据前人对昆阳群中不同岩性地层微量元素的统计可知，Cu 在黑山组、落雪组、因民组及小溜口组中的含量为  $7.4 \sim 208 \times 10^{-6}$  (均值  $61.07 \times 10^{-6}$ , N=6) (叶霖, 2004)，而滇东北地区震旦纪到二叠纪地层岩石中 Cu 的微量元素丰度分别为，Z:  $35 \times 10^{-6}$ ,  $\epsilon$ :  $26 \times 10^{-6}$ , O:  $20 \times 10^{-6}$ , S:  $27 \times 10^{-6}$ , D:  $20 \times 10^{-6}$ , C:  $14 \times 10^{-6}$ , P:  $45 \times 10^{-6}$  (张长青, 2008)。可见昆阳群中 Cu 的背景值较其它地层高，因此笔者认为，富乐矿床中部分的铜矿物有可能来源于昆阳群结晶基底，形成富含 Cu 的成矿流体沿着构造通道运移至赋矿层位并富集成矿，形成与成矿流体同源的乳滴状黄铜矿。此外，也正是由于构造控矿，才产生了次生氧化矿石，比如孔雀石等铜的矿物。

富乐矿床的矿体产出位置与上覆峨眉山玄武岩近(<160 m, 图 1b)，且玄武岩中 Cu 的背景值较高，川滇黔地区玄武岩型铜矿化发育，表明二叠系峨眉山玄武岩中 Cu 容易析出。因此，笔者认为上覆的峨眉山玄武岩一方面作为阻挡层，当中低温的铅锌成矿流体沿构造通道向上运移至峨眉山玄武岩附近时，受玄武岩阻挡，使得成矿流体向下回流。另一方面，尽管玄武岩的渗透性较差，但其中的 Cu 容易活化，即随着成矿流体不断与玄武岩的热液作用，底部玄武岩层中的 Cu 被活化并析出，并随着成矿流体到有利位置沉淀形成各自硫化物矿。因此，黄铜矿、黝铜矿及锌砷黝铜矿在原生矿物的边缘发生交代(图 2d, e, g, h)，或沿着裂隙孔洞充填(图 2f)，表现出后生成矿特征。

综上所述，富乐铅锌矿床中，一方面少量铜矿物来源于褶皱结晶基底——昆阳群，铜矿物是随着构造通道的流体运移至赋矿层位而成，最终形成乳滴状黄铜矿。另一方面，铜矿物主要来源于上覆峨眉山玄武岩层，当成矿流体向上运移至玄武岩层时，成矿流体不断与玄武岩层底部作用，使得底部玄武岩层中的部分 Cu 等成矿物质析出，并随成矿流体在有利部位成矿，形成后生铜矿物(黄铜矿、黝铜矿、锌砷黝铜矿)。富乐矿床中的铜矿物，除了乳滴状黄铜矿是原生之外，其



余铜矿物均为后生矿石。

## 5 结论

结合矿相、扫描电镜及能谱分析, 得出以下结论:

首次对富乐铅锌矿床中铜矿物进行系统研究。发现四类铜矿物, 分别是黄铜矿(包括乳滴状黄铜矿)、锌砷黝铜矿、黝铜矿及孔雀石。铜矿物主要以单矿物及交代早期矿物的形式存在, 除乳滴状黄铜矿外, 其余的铜矿物形成时间均晚于铅、锌。并得出富乐铅锌矿床中金属矿物的生成顺序: 黄铁矿→闪锌矿(乳滴状黄铜矿)→方铅矿→黄铜矿→锌砷黝铜矿→黝铜矿→孔雀石。

富乐矿床中发现较罕见的硫酸盐矿物锌砷黝铜矿, 是黝铜矿的一个变种, 反射光下带浅绿色调, 扫描电镜下颜色比黝铜矿深, 国内发现锌砷黝铜矿的较少, 更鲜有报道。

黄铜矿、黝铜矿和锌砷黝铜矿具有一定的地质指示意义, 这些铜矿物常见于中低温热液铅锌矿床。乳滴状黄铜矿与闪锌矿呈类质同象形式存在, 说明乳滴状黄铜矿与闪锌矿几乎同时形成, 而黝铜矿和锌砷黝铜矿的出现指示相对氧化的成矿环境, 孔雀石在铜矿物的氧化带中形成。

富乐矿床中的铜可能主要来源于上覆峨眉山玄武岩层, 当成矿流体遇到玄武岩层时, 随着热液成矿流体与玄武岩的不断作用, 底部玄武岩层中的部分Cu等成矿物质析出并随成矿流体在有利部位成矿。其次褶皱结晶基底——昆阳群也是本矿床Cu的来源之一。

## 参考文献(References):

陈正海, 王大伟. 1990. 闪锌矿—黄铜矿密切共生体的实验研究和成因判别[J]. 中南矿冶学院学报, 21(6): 567-574.

陈正海, 王大伟. 1997. 根据闪锌矿黄铜矿固溶体分离结构探讨成矿过程中的温度变化速度[J]. 有色金属矿产与勘查, 6(1): 43-47.

崔银亮, 张云峰, 郭欣, 等. 2011. 滇东北铅锌银矿床遥感地质与成矿预测[M]. 北京: 地质出版社.

甫为民, 颜文. 1993. 黝铜矿研究综述[J]. 地质科技情报, (4): 63-66.

付绍洪, 顾雪祥, 王乾, 等. 2004. 扬子地块西南缘铅锌矿床Cd、Ge与Ga富集规律初步研究[J]. 矿物岩石地球化学通报, 23(2): 105-108.

韩润生, 胡煜昭, 王学琨, 等. 2012. 滇东北富钴银铅锌多金属矿集区矿床模型[J]. 地质学报, 86(2): 280-294.

黄智龙, 陈进, 韩润生, 等. 2004. 云南会泽超大型铅锌矿床地球化学及成因——兼论峨眉山玄武岩与铅锌成矿的关系[M]. 北京: 地质出版社.

李连廷. 2014. 云南罗平富乐厂铅锌矿床地质特征及深部找矿推测[J]. 云南地质, 33(2): 240-244.

林俊英. 2014. 常见铜矿物的成因分析[J]. 能源与环境, (5): 109-111.

刘莹莹, 漆亮, 黄智龙, 等. 2013. 滇东北富乐铅锌矿床硫化物Re-Os同位素年龄及其地质意义[J]. 矿物学报, Z: 599-600.

柳贺昌. 1995. 峨眉山玄武岩与铅锌成矿[J]. 地质与勘探, 31(4): 1-6.

鹿园直建, 古宇田亮一, 谭礼国. 1980. 黝铜矿—砷黝铜矿系矿物的化学组成及其矿床生成条件[J]. 地球与环境, (9): 53-58.

吕豫辉, 韩润生, 任涛, 等. 2015. 滇东北矿集区云南富乐厂铅锌矿区断裂构造控矿特征及其与成矿的关系[J]. 现代地质, 29(3): 563-575.

吕豫辉. 2014. 会泽—富乐厂铅锌矿床与典型MVT铅锌矿床[J]. 价值工程, (16): 309-310.

念红良, 崔银亮, 李珍立, 等. 2017. 滇东富乐铅锌矿区及外围闪锌矿流体包裹体特征[J]. 矿物学报, (4): 469-474.

司荣军, 顾雪祥, 秦朝建, 等. 2009. 云南富乐分散元素铅锌多金属矿床成矿流体特征[J]. 矿物学报, (S1): 248-249.

司荣军, 顾雪祥, 肖淳, 等. 2011. 云南省富乐铅锌矿床闪锌矿中微量元素地球化学特征——兼论深色闪锌矿富集Cd的原因[J]. 矿物岩石, 31(3): 34-40.

司荣军, 顾雪祥, 庞绪成, 等. 2006. 云南省富乐铅锌多金属矿床闪锌矿中分散元素地球化学特征[J]. 矿物岩石, 26(1): 75-80.

司荣军. 2005. 云南省富乐分散元素多金属矿床地球化学研究[D]. 贵阳: 中国科学院研究生院(地球化学研究所).

王登红, 陈毓川, 叶庆同, 等. 1998. 新疆阿舍勒铜矿床中黝铜矿的特征[J]. 岩石矿物学杂志, 17(1): 75-81.

王国富. 2008. 中低温热液铅锌(金)矿床中银黝铜矿的标型特征[J]. 黑龙江科技信息, (24): 38-38.

王濮, 潘兆麟, 翁玲宝, 等. 1982. 系统矿物学(上册)[M]. 北京: 地质出版社.

王小春, 张哲儒. 2000. 论川西地区金矿中黝铜矿的成分标型特征[J]. 岩石矿物学杂志, 19(2): 160-166.

王晓刚, 黎黎, 蔡俐鹏, 等. 2010. 川滇黔峨眉山玄武岩铜矿成矿地质特征、成矿条件及找矿远景[J]. 四川地质学报, 30(2): 174-182.

吴越. 2013. 川滇黔地区MVT铅锌矿床大规模成矿作用的年代与机制[D]. 北京: 中国地质大学(北京).

徐国风. 1978. 黝铜矿族矿物鉴定及其实际意义[J]. 地球与环境, (1): 31-38.

徐仕海. 2005. 兰坪盆地银铜钴镍多金属矿床黝铜矿系列矿物学特征及其成因意义[J]. 成都理工大学学报(自然科学版), 32(6): 556-564.

颜文, 欧阳自远, 李朝阳, 等. 1994. 兰坪—思茅盆地脉状铜矿床黝铜矿的矿物化学[J]. 矿物学报, 14(4): 361-368.

杨利军, 许虹, 余宇星, 等. 2012. 黝铜矿—砷黝铜矿矿物学研究进展[J]. 矿物岩石地球化学通报, 31(1): 44-51.

杨宁, 薛步高. 2012. 滇东北铅(银)矿集区成矿规律研究[J]. 云南地质, 31(1): 1-11.

姚凤良, 孙丰月. 2006. 矿床学教程[M]. 北京: 地质出版社.

叶霖. 2004. 东川稀矿山式铜矿地球化学研究[D]. 贵阳: 中国科学院研究生院(地球化学研究所).

张良钊, 胡慧驿, 曾伟来, 等. 2015. 川南玄武岩晶洞中的沥青与铜矿物球粒研究[J]. 高校地质学报, 21(2): 177-185.

张羽旭, 朱传威, 付绍洪, 等. 2012. 川滇黔地区铅锌矿床中钴的富集规律研究[J]. 矿物学报, 32(1): 60-64.

- 张云湘. 1995. 中国攀西裂谷文集[M]. 北京: 地质出版社.
- 张长青, 毛景文, 吴锁平, 等. 2005. 川滇黔地区 MVT 铅锌矿床分布、特征及成因[J]. 矿床地质, 24(3): 336-348.
- 张长青. 2008. 中国川滇黔交界地区密西西比型 (MVT) 铅锌矿床成矿模型[D]. 北京: 中国地质科学院.
- 周兵, 顾连兴, 张文兰, 等. 1999. 福建尤溪梅仙矿床闪锌矿中黄铜矿共生体的交代成因[J]. 地质论评, 45(1): 15-18.
- 周高明, 李本禄. 2005. 云南毛坪铅锌矿床地质特征及成因初探[J]. 西部探矿工程, (106): 75-77.
- 朱传威, 温汉捷, 张羽旭, 等. 2013. 铅锌矿床中的 Cd 同位素组成特征及其成因意义[J]. 中国科学 (D 辑), 43(11): 1847-1856.
- Abidi R, Slim-Shimi N, Somarin A, et al. 2010. Mineralogy and fluid inclusions study of carbonate-hosted Mississippi valley-type Ain Allega Pb-Zn-Sr-Ba ore deposit, Northern Tunisia [J]. Journal of African Earth Sciences, 57(3): 262-272.
- Conliffe J, Wilton D H C, Blamey N J F, et al. 2013. Paleoproterozoic Mississippi Valley Type Pb-Zn mineralization in the Ramah Group, Northern Labrador: Stable isotope, fluid inclusion and quantitative fluid inclusion gas analyses [J]. Chemical Geology, 362(20): 211-223.
- Jerzykowska Irena, Majzlan Juraj, Michalik Marek, et al. 2014. Mineralogy and speciation of Zn and As in Fe-oxide-clay aggregates in the mining waste at the MVT Zn-Pb deposits near Olkusz, Poland [J]. Chemie der Erde-Geochemistry, 74(3): 393-406.
- Leach D L, Sangster D F, Kelley K D, et al. 2005. Sediment-hosted lead-zinc deposits: a global perspective [J]. Economic Geology, 100: 561-607.
- Muhling Janet R, Fletcher Ian R and Rasmussen Birger. 2012. Dating fluid flow and Mississippi Valley type base-metal mineralization in the Paleoproterozoic Earaheedy Basin, Western Australia [J]. Precambrian Research, 212-213: 75-90.
- Pfaff Katharina, Wagner Thomas and Markl Gregor. 2009. Fluid mixing recorded by mineral assemblage and mineral chemistry in a Mississippi Valley-type Pb-Zn-Ag deposit in Wiesloch, SW Germany [J]. Journal of Geochemical Exploration, 101(1): 81-81.
- Sugaki A, Kitakaze A and Kojima S. 1987. Bulk compositions of intimate intergrowths of chalcopyrite and sphalerite and their genetic implications [J]. Mineralium Deposita, 22(1): 26-32.
- Symons D T A, Kawasaki K and Pannalal S J. 2010. Paleomagnetic mapping of the regional fluid flow event that mineralized the Upper Mississippi Valley Zn-Pb ore district, Wisconsin, U.S.A [J]. Journal of Geochemical Exploration, 106(1-3): 188-196.
- Wei Aiyong, Xue Chuandong, Xiang Kun, et al. 2015. The ore-forming process of the Maoping Pb-Zn deposit, northeastern Yunnan, China: Constraints from cathodoluminescence (CL) petrography of hydrothermal dolomite [J]. Ore Geology Reviews, 70: 562-577.
- Zhu Chuanwei, Wen Hanjie, Zhang Yuxu, et al. 2017. Cadmium isotope fractionation in the Fule Mississippi Valley-type deposit, Southwest China [J]. Mineralium Deposita, 52: 675-686.