

文章编号: 0258-7106 (2014) 06-1213-20

内蒙古兴和县曹四夭超大型斑岩钼矿床流体包裹体和氢-氧同位素研究*

王国瑞¹, 武 广^{1*}, 吴 昊^{2,3}, 刘 军¹, 李香资⁴, 许立权⁵, 张 彤⁵, 权知心⁴

(1 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; 2 中国地质大学地球科学与资源学院, 北京 100083; 3 武警黄金第四支队, 辽宁 辽阳 111000; 4 河南省地质矿产勘查开发局第二地质勘查院, 河南 许昌 461000; 5 内蒙古自治区地质调查院, 内蒙古 呼和浩特 010020)

摘 要 曹四夭钼矿床位于内蒙古兴和县, 是近年来在华北克拉通北缘发现的一个超大型斑岩钼矿床。矿体主要赋存于中生代花岗斑岩与中太古界集宁群变质岩接触带靠近变质岩一侧, 成矿与晚侏罗世正长花岗斑岩密切相关。该矿床的成矿过程可以划分为 3 个阶段: 石英-辉钼矿阶段、石英-辉钼矿-黄铁矿阶段、石英-方解石-黄铁矿阶段。流体包裹体研究表明, 曹四夭钼矿床主要发育富液包裹体(WL 型)、富气包裹体(WG 型)、H₂O-CO₂ 包裹体(C 型)和含子矿物包裹体(S 型)。正长花岗斑岩的石英斑晶内发育 WL 型、WG 型、C 型和 S 型包裹体, 其均一温度介于 385~550℃, $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 介于 8.0%~65.0%, 属 H₂O-NaCl-CO₂-CH₄ 体系; 石英-辉钼矿阶段的石英内亦发育 WL 型、WG 型、C 型和 S 型包裹体, 其均一温度介于 243~401℃, $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 介于 6.0%~40.7%, 属 H₂O-NaCl-CO₂±CH₄ 体系; 石英-辉钼矿-黄铁矿阶段的石英内主要发育 WL 型和 S 型包裹体, 亦有少量 WG 型和 C 型包裹体, 其均一温度介于 208~336℃, $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 介于 1.2%~34.1%, 属 H₂O-NaCl±CO₂ 体系; 石英-方解石-黄铁矿阶段的石英内仅发育 WL 型包裹体, 其均一温度为 124~196℃, $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 介于 3.9%~13.2%, 属 H₂O-NaCl 体系。曹四夭钼矿床石英-辉钼矿阶段和石英-辉钼矿-黄铁矿阶段成矿热液的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{K}}$ 值介于 4.1‰~7.5‰, $\delta\text{D}_{\text{V-SMOW}}$ 值为 -96.0‰~-76.9‰; 石英-方解石-黄铁矿阶段成矿热液的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{K}}$ 值介于 -2.9‰~-0.5‰, $\delta\text{D}_{\text{V-SMOW}}$ 值介于 -112.2‰~-77.7‰。表明钼成矿阶段的流体主要来自岩浆水, 而石英-方解石-黄铁矿阶段有明显的大气降水注入。石英-辉钼矿阶段和石英-辉钼矿-黄铁矿阶段的流体均为不混溶流体, 流体的多次沸腾和氧逸度的降低是矿质沉淀的 2 种主要机制。

关键词 地球化学; 流体包裹体; 氢-氧同位素; 斑岩型钼矿床; 曹四夭; 内蒙古; 华北克拉通北缘

中图分类号: P618.65

文献标志码: A

Fluid inclusion and hydrogen-oxygen isotope study of Caosiyao superlarge porphyry molybdenum deposit in Xinghe County, central Inner Mongolia

WANG GuoRui¹, WU Guang¹, WU Hao^{2,3}, LIU Jun¹, LI XiangZi⁴, XU LiQuan⁵,
ZHANG Tong⁵ and QUAN ZhiXin⁴

(1 MLR Key Laboratory of Metallogeny and Mineral Assessment, Institute of Mineral Resources, CAGS, Beijing 100037, China; 2 School of Earth Sciences and Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 3 No. 4 Detachment of Gold Headquarters, Chinese Armed Police Force, Liaoyang 111000, Liaoning, China; 4 No. 2 Geoexploration Party of Henan Bureau of Geoexploration and Mineral Development, Xuchang 461000, Henan, China; 5 Inner Mongolia Institute of Geological Survey, Hohhot 010020, Inner Mongolia, China)

* 本文得到内蒙古自治区地质勘查基金项目(编号:201203YS01)和国家自然科学基金项目(编号:41172081)的资助

第一作者简介 王国瑞, 男, 1991 年生, 硕士研究生, 矿物学、岩石学、矿床学专业。Email: 617959433@qq.com

* * 通讯作者 武 广, 男, 1965 年生, 博士, 研究员, 矿床学和地球化学专业。Email: wuguang65@163.com

收稿日期 2014-07-02; 改回日期 2014-10-23。苏 杭编辑。

Abstract

The Caosiyao deposit in Xinghe County of Inner Mongolia is a newly discovered superlarge porphyry Mo deposit in the central segment of the northern margin of the North China Craton. The orebodies of the deposit dominantly occur in metamorphic rocks of the Jining Group, close to the contact zone between the Mesozoic granite porphyry and the Jining Group; the deposit is genetically closely related to the late Jurassic syenogranite porphyry in the ore district. The ore-forming process in the deposit can be divided into three stages: quartz-molybdenite stage, quartz-molybdenite-pyrite stage, and quartz-calcite-pyrite stage. Four types of fluid inclusions were recognized in quartz phenocrysts and various quartz veins. Fluid inclusions include liquid-rich (WL type), gas-rich (WG type), $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ (C type) and daughter mineral-bearing (S type) inclusions. The fluid inclusions in quartz phenocrysts of the syenogranite porphyry are composed of WL-, WG-, C- and S-types; their homogenization temperatures and $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ vary from 385°C to $>550^\circ\text{C}$ and 8.0% to 65.0%, respectively; the fluid at this stage generally belongs to the $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CO}_2-\text{CH}_4$ system. The fluid inclusions in quartz of the quartz-molybdenite stage also consist of WL-, WG-, C- and S-types; their homogenization temperatures and $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ vary from 243°C to 401°C and 6.0% to 40.7%, respectively; the fluid of this stage generally belongs to the $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CO}_2 \pm \text{CH}_4$ system. The fluid inclusions in quartz of the quartz-molybdenite-pyrite stage are mainly of WL- and S-types, with a small amount of WG- and C- types; their homogenization temperatures and $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ vary from 208°C to 336°C and 1.2% to 34.1%, respectively; the fluid of this stage generally belongs to the $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl} \pm \text{CO}_2$ system. The fluid inclusions in quartz of the quartz-calcite-pyrite stage only comprise WL type with homogenization temperatures and $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ of 124°C to 196°C and 3.9% to 13.2%, respectively; the fluid of this stage generally belongs to the $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ system. The $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ and $\delta\text{D}_{\text{V-SMOW}}$ values of ore-forming hydrothermal fluids of the quartz-molybdenite and quartz-molybdenite-pyrite stages are $4.1\text{‰} \sim 7.5\text{‰}$ and $-96.0\text{‰} \sim -76.9\text{‰}$, respectively; whereas the corresponding values of the quartz-calcite-pyrite stage are $-2.9\text{‰} \sim -0.5\text{‰}$ and $-112.2\text{‰} \sim -77.7\text{‰}$, respectively. The H-O isotope analytical results indicate that the ore-forming fluids of the quartz-molybdenite and quartz-molybdenite-pyrite stages were primarily magmatic and those of the quartz-calcite-pyrite stage were mixed fluids of magmatic water and meteoric water. Fluids of the quartz-molybdenite and quartz-molybdenite-pyrite stages are both immiscible fluids, and the multi-episode fluid boiling and oxygen fugacity decreasing constituted two dominant mechanisms for mineral deposition.

Key words: geochemistry, fluid inclusion, hydrogen-oxygen isotope, porphyry Mo deposit, Caosiyao, Inner Mongolia, the northern margin of the North China Craton

华北克拉通北缘钼矿带是仅次于东秦岭钼矿带和小兴安岭-张广才岭钼矿带的中国第三大钼矿带(黄凡等, 2011)。该矿带的钼矿床主要产出于河北和北京北部的燕山地区及辽西地区, 传统上称为燕辽钼矿带(邵克忠等, 1986; 代军治等, 2006; 黄凡等, 2011)。近年来, 华北克拉通北缘中段的内蒙古集宁地区的钼矿找矿工作取得了突破性进展, 相继发现了卓资县大苏计大型斑岩钼矿床和兴和县曹四夭超大型斑岩钼矿床(张彤等, 2009; 李香资等, 2012; 聂凤军等, 2012)。这2个矿床的发现预示着燕辽成矿带最西端的内蒙古集宁地区具有巨大的钼成矿潜

力, 已经成为华北克拉通北缘的另一个大型钼矿集区(黄凡等, 2011; 聂凤军等, 2012)。前人对集宁地区钼矿床的研究非常薄弱, 仅对大苏计矿床开展了成矿年代学(张彤等, 2009)、矿石组分和特征(于玺卿等, 2008; 李恒友, 2012)、物化探异常(于玺卿等, 2008)和少量岩体特征(于玺卿等, 2008)方面的研究; 而曹四夭钼矿床的研究工作仅限于成矿年代学报道(聂凤军等, 2012)和土壤及岩石地球化学特征的论述(李香资等, 2012)。对与成矿密切相关的成矿流体特征和成矿物质来源等的研究尚处于空白, 制约了人们对该区钼成矿作用的认识和成矿机制的

理解。鉴于此,作者选取曹四夭超大型钼矿床为研究对象,在详细野外地质调查的基础上,对其开展了系统的流体包裹体岩相学、显微测温学和激光拉曼光谱分析,对各阶段石英进行了氢-氧同位素分析。目的是查明曹四夭钼矿床的成矿流体性质、演化规律和成矿流体来源,为曹四夭钼矿床成因研究及集宁地区钼矿的找矿工作提供依据。

1 区域地质背景

曹四夭钼矿床位于华北克拉通北缘中段的凉城断隆(李香资等,2012;聂凤军等,2012)。凉城断隆的北界为EW向的固阳-武川-尚义断裂,南侧为山西台隆(内蒙古自治区地质矿产局,1991;聂凤军等,2012)。该区自太古宙末期至三叠纪,一直处于上升隆起状态,因而前寒武纪变质岩系广泛出露(内蒙古自治区地质矿产局,1991)。

区域上出露的地层包括古太古代界兴和群、中太古代界集宁群和乌拉山群、新太古代界色尔腾山群、古元古界二道凹群、中-新元古界渣尔泰山群和什那干群、古生界、中生界和新生界(图1)(内蒙古自治区地质矿产局,1991)。兴和群主要分布在兴和县东南部,主要岩性有条带状混合质紫苏斜长麻粒岩、二辉麻粒岩夹辉石斜长片麻岩及斜长角闪岩,上部夹透镜状透辉磁铁矿石岩。集宁群广泛分布于卓资、凉城、集宁、兴和一线,主要岩性有矽线石榴子石钾长片麻岩、夹石榴子石黑云斜长片麻岩、含石墨片麻岩、混合岩及透辉大理岩等。乌拉山群主要分布于察哈尔右翼中旗南部,主要为变粒岩、片麻岩、大理岩、角闪斜长片麻岩等。色尔腾山群仅出露在察哈尔右翼中旗西部地区,主要岩石类型有石英岩、变粒岩、石英片岩、二云斜长片岩及透辉大理岩等。二道凹群主要分布于呼和浩特以北地区,岩性有变粒岩、二长石英片岩、黑云阳起钠长片岩及角闪黑云石英片岩等。渣尔泰山群和什那干群主要出露于商都地区,在兴和县东南部亦有少量出露,其主要为石英砂岩、粉砂质页岩、泥岩及碳酸盐岩等。古生界仅出露下二叠统杂怀沟组,零星分布于察哈尔右翼中旗西部和察哈尔右翼前旗南部,主要岩性为砾岩、砂岩、页岩及煤线。该区的中生界由侏罗系和白垩系组成,侏罗系包括下-中侏罗统的五当沟组、中侏罗统长汉沟组、上侏罗统大青山组,白垩系包括下白垩统金家窑子组、李三沟组、固阳组、白女羊盘组,广泛分

布于区域的中南部,主要为凝灰质安山岩、凝灰岩、粉砂岩、砂岩、砾岩、泥灰岩及褐煤。该区的新生界古近系主要为渐新统乌兰戈楚组和呼尔井组,新近系为中新统老梁底组和汉诺坝组,上新统为宝格达乌拉组,它们大面积分布于区域低洼盆地中,除了汉诺坝组为伊丁玄武岩和橄榄玄武岩外,其他各组由砂岩、砾岩、泥岩和页岩等组成,局部夹褐煤。

区域断裂发育,主要呈近EW向、NEE向、NE向和NW向展布(图1b)。近EW向的固阳-武川-尚义断裂属岩石圈断裂,形成于新太古代—古元古代,该断裂为南侧太古宙—古元古代凉城断隆与北侧中-新元古代狼山-渣尔泰山-白云鄂博裂陷槽的界线。NEE向的临河-包头-呼和浩特-集宁断裂形成于中生代,它是凉城断隆内的重要断裂,其北侧是乌拉山和大青山,南侧是河套平原,构成了山脉与平原之间的天然分界线(内蒙古自治区地质矿产局,1991)。NEE向的岱海-黄旗海断裂和NW向的商都-兴和-蔚县断裂均形成于中生代,控制了中生代火山-侵入岩的分布(聂凤军等,2012),曹四夭钼矿床即位于这2组断裂及它们派生的从属构造的交汇部位(李香资等,2012;聂凤军等,2013)。NE向的呼和浩特-河曲断裂形成于新生代,构成河套断陷与清水河凸起的界线(内蒙古自治区地质矿产局,1991)。

区域岩浆岩包括中-新太古代花岗岩类、华力西期花岗岩、印支期花岗岩和燕山期花岗岩。中-新太古代花岗岩类主要分布于临河-包头-呼和浩特-集宁断裂之南,主要岩石类型为英云闪长岩、奥长花岗岩和花岗闪长岩(TTG岩系),多已变质,形成变质深成岩体(内蒙古自治区地质矿产局,1991)。华力西期花岗岩以正长花岗岩为主(于玺卿等,2008),主要分布于固阳-武川-尚义断裂以北地区。印支期花岗岩包括花岗岩及相应的浅成岩,如花岗斑岩、石英斑岩、正长花岗斑岩,其中花岗岩主要分布于察哈尔右翼中旗的西部,而酸性斑岩零星分布于大苏计钼矿区,与大苏计斑岩钼矿成矿关系密切(陈旺等,2006;于玺卿等,2008;张彤等,2009)。燕山期侵入岩分布广泛,但规模较小,主要由花岗岩和花岗斑岩组成,其中前者主要分布于察哈尔右翼中旗西南地区,而花岗斑岩主要出露于兴和县南部,该期花岗斑岩是曹四夭斑岩钼矿的成矿母岩(李香资等,2012;聂凤军等,2012)。

区域上除钼矿外,还分布有一系列有色贵金属矿床,如大什字金矿、驼盘金矿、太阳坡金矿床、

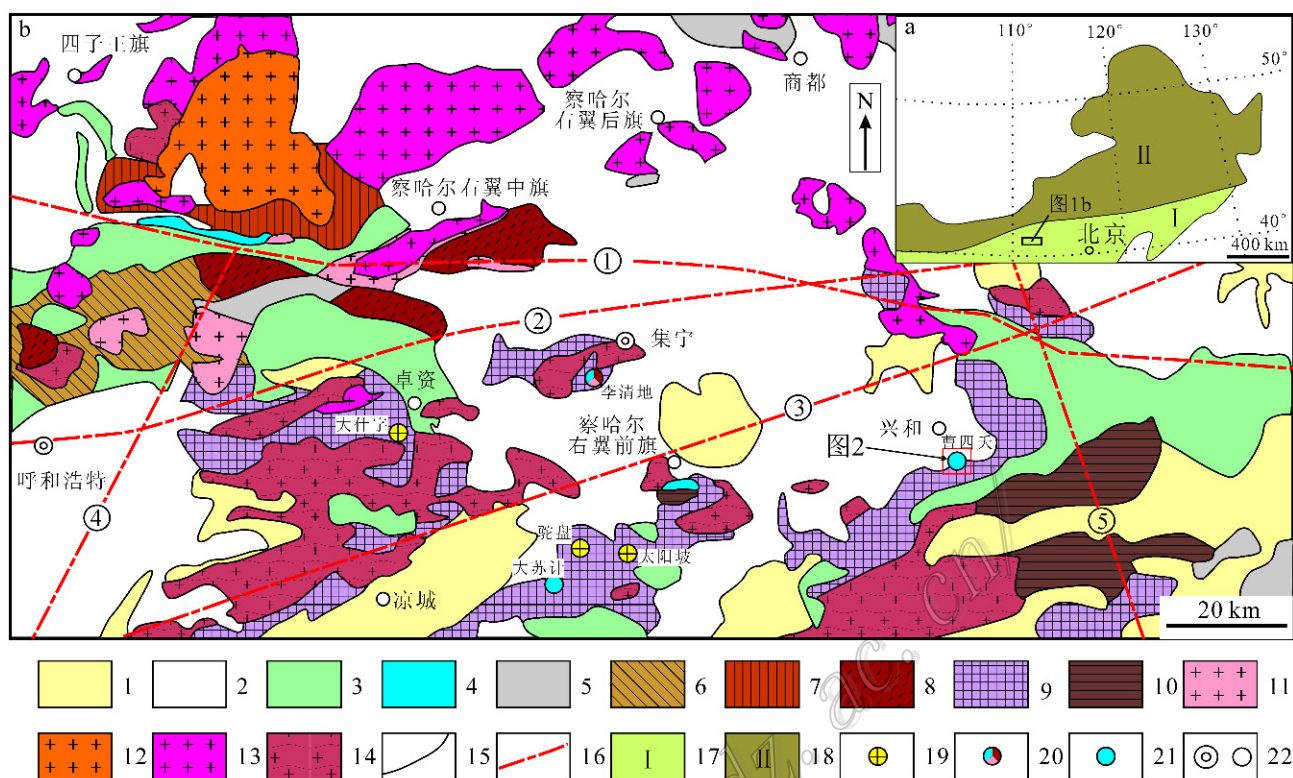


图 1 内蒙古曹四天钼矿床区域地质略图(据聂凤军等, 2012 资料改编)

1—第四系; 2—古近系-新近系; 3—中生界; 4—古生界; 5—中-新元古界; 6—古元古界二道凹群; 7—新太古界色尔腾山群; 8—中太古界乌拉山群; 9—中太古界集宁群; 10—古太古界兴和群; 11—燕山期花岗岩; 12—印支期花岗岩; 13—华力西期花岗岩; 14—中-新太古代花岗岩类; 15—地质界线; 16—断裂; 17—华北克拉通; 18—兴蒙造山带; 19—金矿床; 20—铅-锌-银矿床; 21—钼矿床; 22—城市/城镇
主要断裂: ①—固阳-武川-尚义断裂; ②—临河-包头-呼和浩特-集宁断裂; ③—岱海-黄旗海断裂; ④—呼和浩特-河曲断裂;
⑤—商都-兴和-蔚县断裂

Fig. 1 Simplified regional geological map of the Caosiyao Mo deposit in Inner Mongolia (modified after Nie et al., 2012)

1—Quaternary; 2—Palaeogene and Neogene; 3—Mesozoic; 4—Paleozoic; 5—Meso-Neoproterozoic; 6—Paleoproterozoic Erdaowa Group; 7—Neoproterozoic Sertengshan Group; 8—Mesoproterozoic Wulashan Group; 9—Mesoproterozoic Jining Group; 10—Paleoproterozoic Xinghe Group; 11—Yanshiang granite; 12—Indosinian granite; 13—Variscan granite; 14—Meso-Neoproterozoic granitoids; 15—Geological boundary; 16—Fault; 17—North China Craton; 18—Hinggan Range-Mongol Orogenic Belt; 19—Gold deposit; 20—Lead-zinc-silver deposit; 21—Molybdenum deposit; 22—City/town

Names of numbered faults: ①—Guyang-Wuchuan-Shangyi fault; ②—Linhe-Baotou-Hohhot-Jining fault; ③—Daihai-Huangqihai fault; ④—Hohhot-Hequ fault; ⑤—Shangdu-Xinghe-Weixian fault

李清地铅-锌-银矿床等(陈旺等, 2006; 徐九华等, 2006; 聂凤军等, 2012)。

2 矿床地质

曹四天钼矿床位于内蒙古乌兰察布市东南部的兴和县, 北西距兴和县城约 4 km。矿区地理坐标: 东经 $113^{\circ}51'40'' \sim 113^{\circ}54'00''$; 北纬 $40^{\circ}48'00'' \sim 40^{\circ}49'40''$ 。该矿床是 2011 年河南省地质矿产勘查开发局第二地质勘查院发现的超大型斑岩钼矿床, 目前

控制的钼金属量已达 175 万吨, 钼平均品位 0.078% (河南省地质矿产勘查开发局第二地质勘查院, 2014)。

矿区出露地层为中太古界集宁群黄土窑岩组石榴子石浅粒岩和黑云石榴斜长片麻岩; 新生界古近系渐新统呼尔井组和乌兰戈楚组砂岩、砂砾岩夹泥岩; 新生界新近系上新统宝格达乌拉组砂砾岩、粉砂岩及第四系沉积物(图 2)(李香资等, 2012; 聂凤军等, 2013)。矿区内断裂构造比较发育, 以 NE 向、NW 向为主, 其次为近 SN 向, 规模均较小, 前两者是重要的导矿和容矿构造。NE 向、NW 向构造带以碎

裂岩为主，构造岩大多具硅化、绿泥石化、绢云母化、褐铁矿化，偶见黄铁矿化。近南北向断裂多有石英（细）脉充填。多期次构造活动为含矿热液运移和储存提供了极为有利的场所（李香资等，2012；聂凤军等，2013）。矿区内发育燕山期花岗斑岩，呈岩株、岩枝状产出，主要包括晚侏罗世正长花岗斑岩、早白垩世二长花岗斑岩和正长花岗斑岩，锆石 LA-ICP-MS U-Pb 年龄分别为 $(148.5 \pm 0.9) \text{ Ma}$ 、 $(145.0 \pm 1.0) \text{ Ma}$ 和 $(140.1 \pm 1.7) \text{ Ma}$ （作者未发表资料）；深部钻孔中见到隐伏的中细粒斑状花岗岩，呈岩基状产出。它们均侵入到集宁群黄土窑岩组中（李香资等，2012）。晚侏罗世正长花岗斑岩与曹四夭钼矿关系密切。

钼矿体主要产于晚侏罗世正长花岗斑岩与集宁群变质岩的外接触带变质岩中，赋矿围岩主要为（石榴）斜长浅粒岩和黑云石榴斜长片麻岩；内接触带正长花岗斑岩中亦有少量的钼矿体产出。钼矿体平面上呈一个不对称的哑铃状，东西长约 2000 m，南北宽约 1600 m；剖面上呈上凸的元宝状，厚度介于 400~900 m，平均厚 508 m（图 3）。矿体与围岩渐变过渡，无明显界线，其顶部存在厚度不等（厚度 < 150 m）的次生氧化带（李香资等，2012；聂凤军等，2013）。曹四夭钼矿床主要原生金属矿物为辉钼矿、黄铁矿（图 4a、d~h），其次为磁铁矿（图 4b、c）、黄铜矿（图 4d、f）、磁黄铁矿（图 4f、h），另有少量黑钨矿；主要次生金属矿物有赤铁矿（图 4b、c）和褐铁矿（图 4d、e）。脉

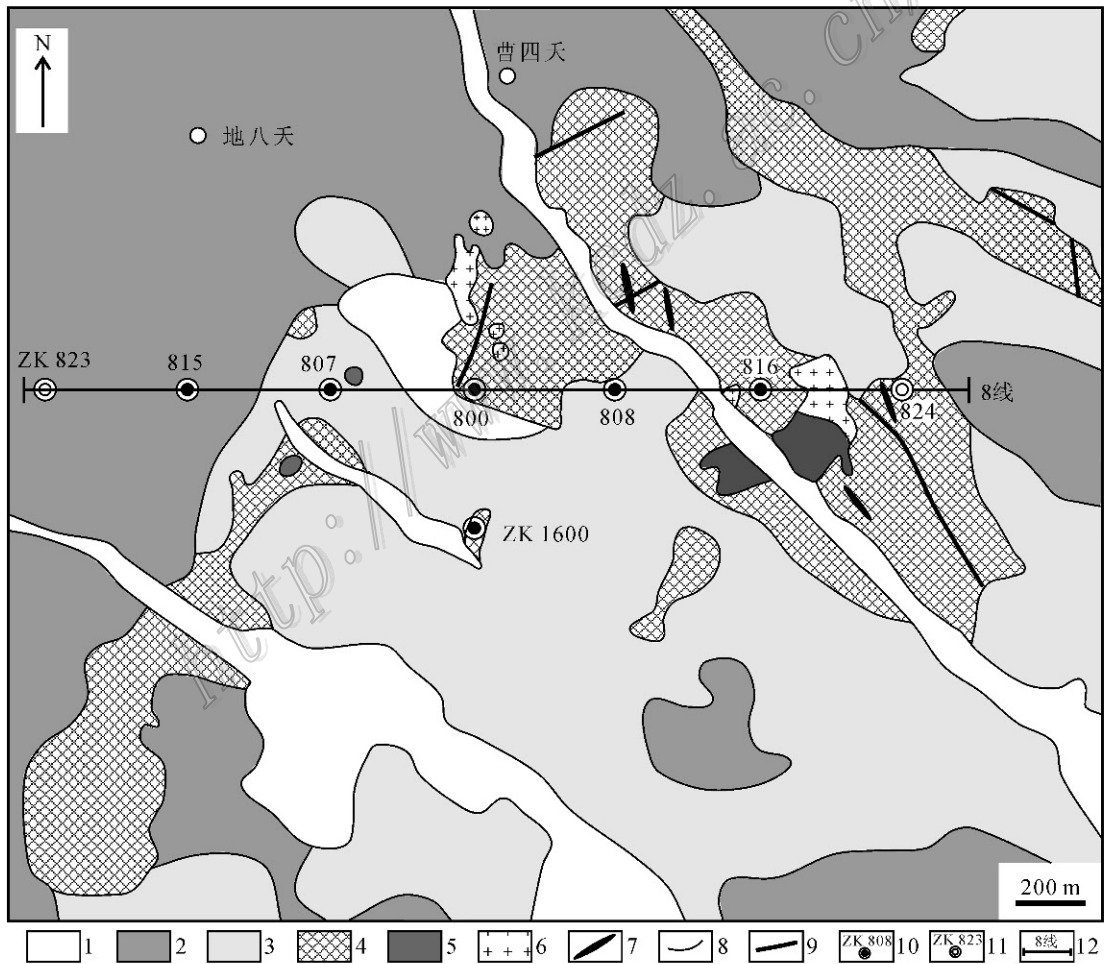


图 2 曹四夭钼矿床地质图(据李香资等,2012 改编)

1—第四系沉积物；2—新近系沉积物；3—古近系沉积物；4—中太古界集宁群变质岩；5—早白垩世花岗岩；6—晚侏罗世花岗岩；7—燕山期花岗斑岩脉；8—地质界线；9—断层；10—见矿钻孔及编号；11—未见矿钻孔及编号；12—勘探线及编号

Fig. 2 Geological map of the Caosiyao Mo deposit in Xinghe County, Inner Mongolia (modified after Li et al., 2012)

1—Quaternary sediments; 2—Neogene sediments; 3—Paleogene sediments; 4—Meso-Archean metamorphic rocks of the Jining Group; 5—Early Cretaceous granite porphyry; 6—Late Jurassic granite porphyry; 7—Yanshanian granite porphyry vein; 8—Geological boundary; 9—Fault; 10—Drill hole and its serial number; 11—Barren hole and its serial number; 12—Exploration line and its serial number

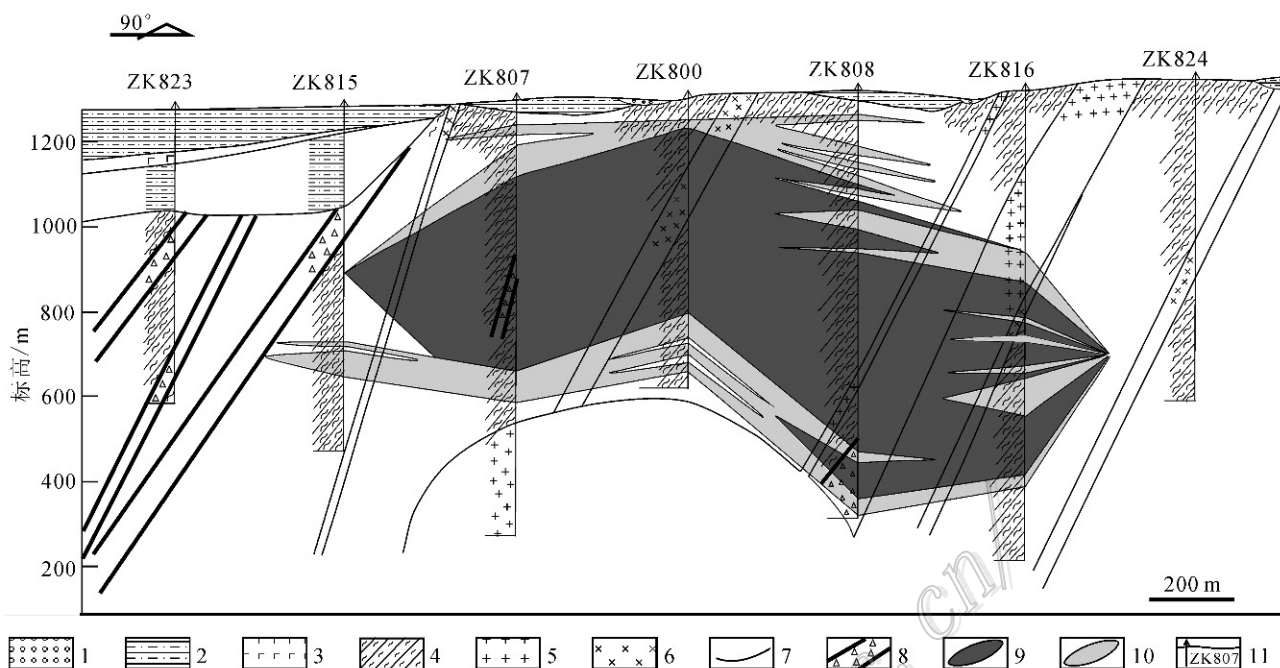


图3 曹四天钼矿床8号勘探线剖面图(据河南省地质矿产勘查开发局第二地质勘查院, 2014)

1—第四系沉积物; 2—新近系和古近系沉积物; 3—新近系玄武岩; 4—中太古界集宁群变质岩; 5—晚侏罗世花岗岩斑岩; 6—新元古代辉绿岩脉; 7—地质界线; 8—断层破碎带; 9—钼矿体($w(\text{Mo}) > 0.06\%$); 10—钼矿化体($0.03\% < w(\text{Mo}) < 0.06\%$); 11—钻孔及编号

Fig. 3 Geological section along No. 8 exploration line of the Caosiyao Mo deposit

(after No. 2 Geoexploration Party of Henan Bureau of Geoexploration and Mineral Development, 2014)

1—Quaternary sediments; 2—Palaeogene and Neogene sediments; 3—Neogene basalt; 4—Meso-Archean metamorphic rocks of the Jining Group; 5—Late Jurassic granite porphyry; 6—Neoproterozoic diabase dike; 7—Geological boundary; 8—Fracture zone; 9—Mo orebody ($w(\text{Mo}) > 0.06\%$); 10—Mo mineralized body ($0.03\% < w(\text{Mo}) < 0.06\%$); 11—Drill hole and its serial number

石矿物主要为石英和绢云母, 其次为钾长石、白云母、绿帘石、萤石、方柱石等(图5)。矿石结构主要包括叶片状结构(图4a、e)、他形粒状结构(图4b~h)、交代溶蚀结构(图4b~f)、包含结构(图4g)、自形-半自形粒状结构(图4h)。矿石构造主要为细脉浸染状和浸染状构造(图4i、k), 局部见团块状构造(图4j)。

曹四天钼矿床围岩蚀变强烈, 主要为硅化和绢云母化(图5a~e), 其次为钾长石化(图5b)、黑云母化、绿泥石化、萤石化、方柱石化和碳酸盐化等(图5f)。其中硅化和绢云母化与辉钼矿化密切相关。该矿床的钾质蚀变带不发育, 仅在晚侏罗世的正长花岗岩斑岩内见少量的钾长石化和黑云母化; 硅化-绢云母化带分布于钾质蚀变带的外围, 是曹四天钼矿床最发育的蚀变带, 蚀变矿物主要为石英和绢云母;

泥化带叠加于硅化-绢云母化带之上, 蚀变矿物主要为高岭石, 另有少量蒙脱石; 该矿床的青磐岩化带亦不发育, 仅在集宁群变质岩中见少量的绿泥石化、绿帘石化和方解石化。

根据矿物共生组合、矿石组构及脉体穿插关系等, 将曹四天钼矿床的热液成矿过程划分为石英-辉钼矿阶段、石英-辉钼矿-黄铁矿阶段和石英-方解石-黄铁矿阶段。石英-辉钼矿阶段主要矿物组合为石英和辉钼矿, 其次为钾长石和磁铁矿(图4a~c、i~j)。石英-辉钼矿-黄铁矿阶段主要矿物组合为石英、绢云母、辉钼矿和黄铁矿, 其次为黄铜矿和磁黄铁矿(图4d~g、k)。石英-方解石-黄铁矿阶段主要矿物组合为石英、方解石和黄铁矿, 其次为萤石、绿泥石、磁黄铁矿(图4h), 该阶段黄铁矿常呈稠密浸染状和块状产出(图4l)。

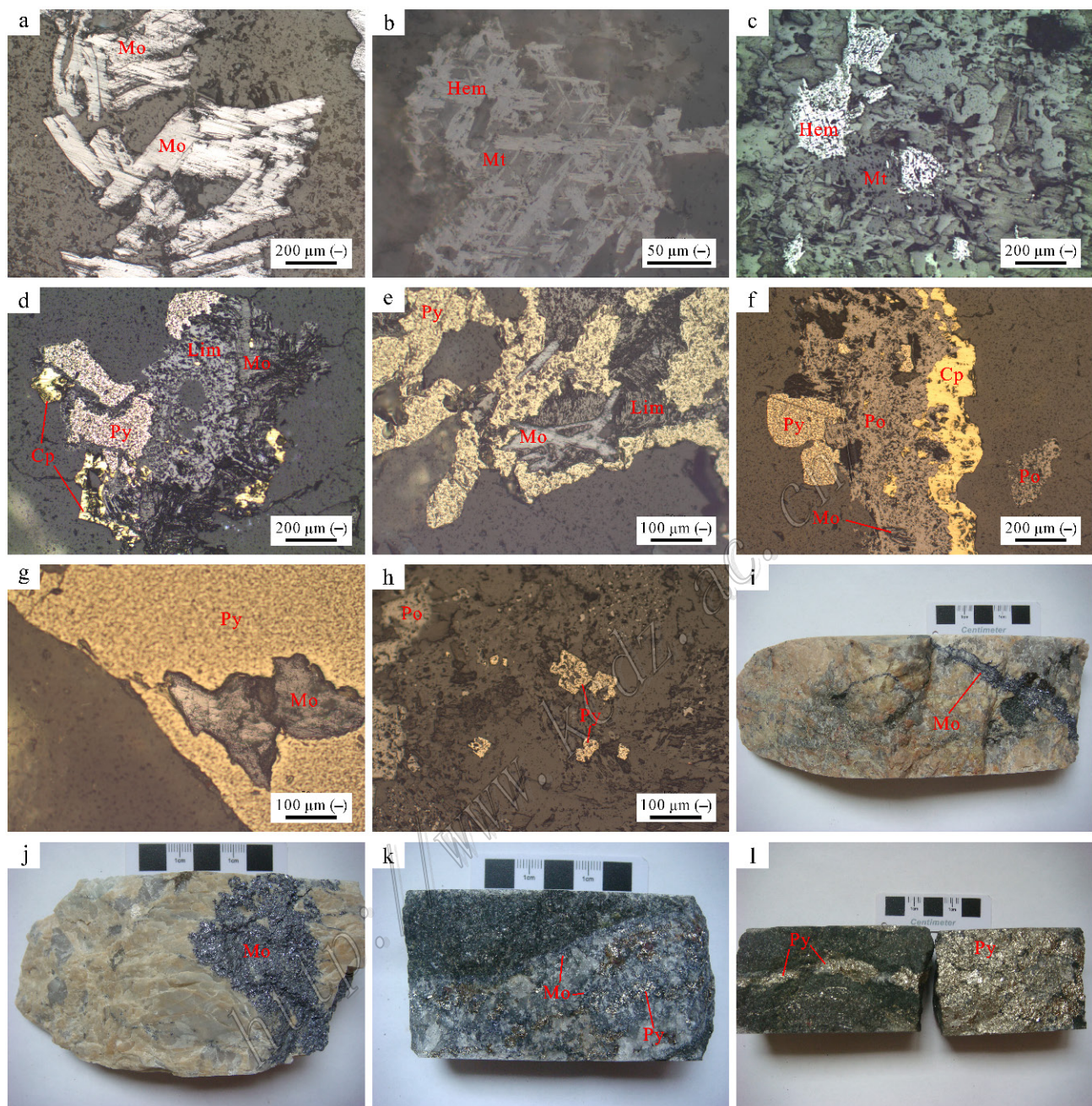


图4 曹四夭钼矿床矿石野外和镜下照片

a. 石英-辉钼矿阶段的片状辉钼矿; b. 石英-辉钼矿阶段的他形粒状磁铁矿, 部分磁铁矿被赤铁矿交代, 构成交代溶蚀结构; c. 石英-辉钼矿阶段的他形粒状磁铁矿, 部分被赤铁矿交代, 构成交代溶蚀结构; d. 石英-辉钼矿-黄铁矿阶段的他形粒状黄铁矿、黄铜矿和束状辉钼矿, 褐铁矿交代黄铁矿, 构成交代结构; e. 石英-辉钼矿-黄铁矿阶段的他形粒状黄铁矿和叶片状辉钼矿, 黄铁矿交代辉钼矿, 褐铁矿交代黄铁矿, 构成交代结构; f. 石英-辉钼矿-黄铁矿阶段的他形粒状辉钼矿、黄铁矿、磁黄铁矿和黄铜矿, 磁黄铁矿交代辉钼矿、黄铁矿和黄铜矿, 构成交代结构; g. 石英-辉钼矿-黄铁矿阶段的他形粒状辉钼矿、黄铁矿、磁黄铁矿和黄铜矿, 构成包含结构; h. 石英-方解石-黄铁矿阶段的他形粒状黄铁矿和他形粒状磁黄铁矿; i. 石英-辉钼矿阶段的细脉浸染状钼矿石; j. 石英-辉钼矿阶段的团块状钼矿石; k. 石英-辉钼矿-黄铁矿阶段的浸染状钼矿石; l. 石英-方解石-黄铁矿阶段的黄铁矿脉

Cp—黄铜矿; Hem—赤铁矿; Lim—褐铁矿; Mo—辉钼矿; Mt—磁铁矿; Po—磁黄铁矿; Py—黄铁矿

Fig. 4 Representative photographs of ores from the Caosiyao Mo deposit

a. Leaf-like molybdenite of the quartz-molybdenite stage; b. Hematite replacing anhedral granular magnetite of the quartz-molybdenite stage, developing a metasomatic dissolution texture; c. Hematite replacing anhedral granular magnetite of the quartz-molybdenite stage, developing a metasomatic dissolution texture; d. Anhedral granular pyrite and chalcopyrite and sheaf molybdenite of the quartz-molybdenite-pyrite stage, limonite replacing pyrite, developing a metasomatic texture; e. Anhedral granular pyrite and leaf-like molybdenite of the quartz-molybdenite-pyrite stage, pyrite replacing

molybdenite and limonite replacing pyrite, developing a metasomatic texture; f. Anhedral granular molybdenite, pyrite, pyrrhotine and chalcopyrite of the quartz-molybdenite-pyrite stage, pyrrhotine replacing molybdenite, pyrite and chalcopyrite, developing a metasomatic dissolution texture; g. Anhedral granular pyrite involving anhedral granular molybdenite of the quartz-molybdenite-pyrite stage, developing a poikilitic texture; h. Euhedral-subhedral granular pyrite and anhedral granular pyrrhotine of the quartz-calcite-pyrite stage; i. Veinlet disseminated Mo ore of the quartz-molybdenite stage; j. Lumpy Mo ore of the quartz-molybdenite stage; k. Disseminated Mo ore of the quartz-molybdenite-pyrite stage; l. Pyrite vein of the quartz-calcite-pyrite stage

Cp—Chalcopyrite; Hem—Hematite; Lim—Limonite; Mo—Molybdenite; Mt—Magnetite; Po—Pyrrhotine; Py—Pyrite

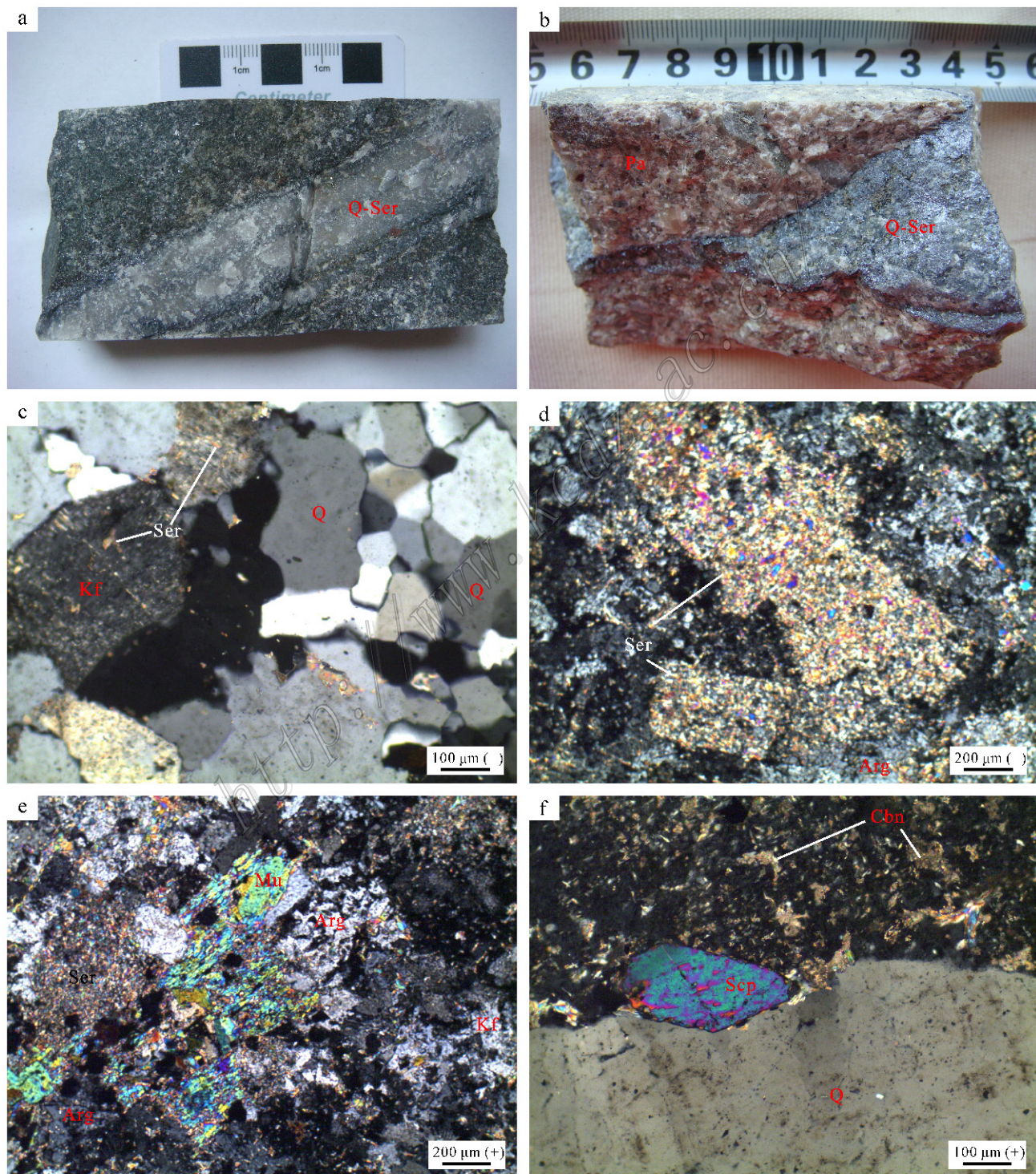


图 5 曹四天钼矿床蚀变岩石代表性照片

- a. 钼矿石中的硅化和绢云母化; b. 钼矿石中的硅化、绢云母化和正长花岗斑岩的钾长石化; c. 正长花岗斑岩的钾长石斑晶的绢云母化和正长花岗斑岩中的石英脉; d. 正长花岗斑岩的斜长石的绢云母化和钾长石及基质的泥化; e. 正长花岗斑岩中的绢云母化、白云母化和泥化; f. 二长花岗斑岩中的方柱石化和基质的碳酸盐化

Arg—泥化; Cbn—碳酸盐; Kf—钾长石; Mu—白云母; Pa—钾长石化; Q—石英; Sep—方柱石; Ser—绢云母

Fig. 5 Representative photographs of altered rocks from the Caosiyao porphyry Mo deposit

- a. Silicification and sericitization in Mo ore; b. Silicification and sericitization occurring in Mo ore and potassic alteration occurring in syenitegranite porphyry; c. Sericitization developing in K-feldspar phenocrysts and quartz vein occurring in syenitegranite porphyry; d. Sericitization occurring in plagioclase phenocrysts and argillization occurring in K-feldspar phenocrysts and groundmass of syenitegranite porphyry; e. Sericitization-muscovitization-argillization occurring in syenitegranite porphyry; f. Scapolitization-carbonation occurring in monzogranite porphyry

Arg—Argillization; Cbn—Carbonate; Kf—K-feldspar; Mu—Muscovite; Pa—Potassic alteration; Q—Quartz; Sep—Scapolite; Ser—Sericite

3 样品特征与试验方法

3.1 流体包裹体显微测温及激光拉曼光谱分析样品与测试方法

本次共选取了 15 件样品开展了流体包裹体研究, 样品涵盖了晚侏罗世正长花岗斑岩中的石英斑晶、石英-辉钼矿脉、石英-辉钼矿-黄铁矿脉、石英-方解石-黄铁矿脉中的石英。其中样品 CM-25 为取自 ZK1600 孔 813.9 m 处的正长花岗斑岩, 样品 CM-34 和 CM-37 为取自 ZK1600 孔 779.6 m 处的正长花岗斑岩; 样品 CM-54、CM-55、CM-56、CM-61、CM-76 和 CM-87 分别取自 ZK1600 孔 266.2 m、265.1 m、271.8 m、292.0 m、460.6 m 和 604.0 m 处, 均为石英-辉钼矿阶段的钼矿石; 样品 CM-67 和 CM-73 均取自 ZK1600 孔 373.2 m 处, 为石英-辉钼矿-黄铁矿阶段形成的钼矿石, 样品 CM-93 取自 ZK1600 孔 751.9 m 处, 亦为石英-辉钼矿-黄铁矿阶段的钼矿石; 样品 CM-68、CM-80 和 CM-84 分别取自 ZK1600 孔 401.1 m、476.8 m 和 522.5 m 处, 均为成矿晚阶段的无矿石英-方解石-黄铁矿±萤石脉。

流体包裹体显微测温在中国地质大学(北京)流体包裹体实验室完成, 流体包裹体研究方法参考卢焕章等(2004)。测试仪器为 Linkam MDS 600 型冷热台, 仪器测定温度范围为 -196~600℃, 测量精度在 -100~25℃ 为 ±0.1℃, 25~400℃ 为 ±1℃, 400℃ 以上为 ±2℃。测试升温速率一般为 0.2~5℃/min, H₂O-CO₂ 包裹体在其相转变温度(如固态 CO₂ 和笼合物熔化温度)附近升温速率降低为 0.2℃/min。对于水溶液包裹体, 根据测得的冰点温度, 利用 Bodnar(1993)提供的方程, 获得流体的盐度; 对于 H₂O-CO₂ 包裹体, 由笼合物熔化温度, 利用 Collins(1979)所提供的方法, 获得水溶液相的盐度; 对于含

子矿物包裹体, 其盐度由子矿物熔化温度, 利用 Hall 等(1988)提供的方程获得。利用刘斌等(1987)公式获得气液两相包裹体的流体密度; 根据 Shepherd 等(1985)提供的相图获得 H₂O-CO₂ 包裹体的密度; 按照刘斌(2001)经验公式, 计算出含子矿物包裹体的流体密度。

单个包裹体成分的激光拉曼光谱分析在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完成, 仪器为 Renishaw inVia 型显微共焦拉曼光谱仪, 光源为 514 nm 氩激光器, 计数时间为 10~30 s, 每 1 cm⁻¹计数 1 次, 100~4000 cm⁻¹全波段一次取峰, 激光束斑约 1 μm。

3.2 氢-氧同位素样品与测试方法

用于石英及流体包裹体氢、氧同位素测试的 14 件样品取自 ZK1600 钻孔岩芯。其中, 样品 CM-63、CM-74、CM-82、CM-83、CM-85、CM-87 和 CM-88 分别采自该钻孔的 296.0 m、453.1 m、506.8 m、508.9 m、531.3 m、604.0 m 和 610.5 m 处, 为石英-辉钼矿阶段的钼矿石; 样品 CM-93 为取自 751.9 m 处的石英-辉钼矿-黄铁矿阶段钼矿石; 样品 CM-68、CM-69、CM-70、CM-78、CM-80 和 CM-84 分别取自该钻孔 401.1 m、413.0 m、422.3 m、473.4 m、476.8 m 和 522.5 m 处, 为成矿晚阶段的石英-方解石-黄铁矿脉。石英及流体包裹体 H、O 同位素分析在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完成, 所用仪器为 Finnigan MAT 253 型质谱仪。石英的 O 同位素分析采用 BrF₅ 法; 包裹体水的 H 同位素分析采用爆裂法取水、锌法制氢, 爆裂温度为 550℃。O 同位素分析精度优于 ±0.2‰, H 同位素分析精度优于 ±2‰。分析结果均以 SMOW 为标准。石英水中 O 同位素根据测试的石英中 O 同位素采用分馏方程 $1000 \ln \alpha_{\text{石英-水}} = 3.38 \times 10^6 T^{-2} - 3.40$ (Clayton et al., 1972) 计算获

得,各样品计算时采用的温度为对应成矿阶段的流体包裹体均一温度平均值。

4 测试结果

4.1 流体包裹体

4.1.1 流体包裹体岩相学

根据包裹体在室温下的相态特征、包裹体加热过程中的相变和激光拉曼光谱分析结果,将其划分为4种主要类型(图6)。

(1) 富液包裹体(WL型):在所测试的石英斑晶、各阶段石英脉中均大量发育,由气相和液相盐水溶液组成。包裹体多呈椭圆形、多边形和不规则形,大小3~40 μm ,大部分在5~20 μm (图6a~c)。包裹体气相占包裹体总体积的5%~45%,加热后均一为液相。该类型包裹体占包裹体总数的60%左右,成群、孤立或定向分布。

(2) 富气包裹体(WG型):该类型包裹体主要发育在石英斑晶和石英-辉钼矿阶段的石英脉中。包裹体多呈椭圆形或不规则形,大小介于5~20 μm ,大部分在10 μm 左右(图6c)。包裹体的气相占包裹体总体积的50%~85%,加热后均一为气相。该类型包裹体占包裹体总数的20%左右,多孤立分布。

(3) $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ 包裹体(C型):该类型包裹体主要分布在石英斑晶和石英-辉钼矿阶段的石英中,在石英-辉钼矿-黄铁矿阶段的石英中亦有少量分布。包裹体呈不规则形,大小介于12~20 μm , CO_2 相占包裹体总体积的25%~80%。加热后,该类型包裹体主要均一到气相,亦有少数包裹体均一到液相。C型包裹体约占包裹体总数的10%,多数包裹体呈孤立产出(图6d),亦可成群出现,并见纯 CO_2 包裹体(图6e)。

(4) 含子矿物包裹体(S型):该类型包裹体发育在石英斑晶、石英-辉钼矿和石英-辉钼矿-黄铁矿阶段的石英脉中。包裹体呈椭圆形或不规则形,大小一般介于7~20 μm ,气相占包裹体总体积的5%~25%。包裹体中可见1个子矿物或2个子矿物共存,子矿物为石盐、钾盐或不透明矿物(图6f)。该类型包裹体占包裹体总数的10%左右,呈孤立分布。

4.1.2 流体包裹体显微测温

流体包裹体显微测温结果及参数见表1和图7。

正长花岗斑岩的石英斑晶中发育WL、WG、C

和S型流体包裹体。WL型包裹体的冰点在 $-8.8 \sim -7.1^\circ\text{C}$, $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 介于10.6%~12.6%,完全均一温度介于 $385 \sim 436^\circ\text{C}$,流体密度介于 $0.60 \sim 0.72 \text{ g/cm}^3$;WG型包裹体冰点在 $-11.8 \sim -7.6^\circ\text{C}$, $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 介于11.2%~15.8%,完全均一温度介于 $388 \sim 482^\circ\text{C}$,流体密度介于 $0.56 \sim 0.68 \text{ g/cm}^3$;C型包裹体的初熔温度介于 $-66.9 \sim -60.2^\circ\text{C}$,笼合物熔化温度介于 $3.8 \sim 6.6^\circ\text{C}$, $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 介于8.0%~10.8%, CO_2 相部分均一温度介于 $9.6 \sim 30.6^\circ\text{C}$,完全均一温度只测得一个,为 471°C ,对应其流体密度为 0.38 g/cm^3 ;S型包裹体的气泡消失温度 $233 \sim 550^\circ\text{C}$,石盐子矿物消失温度为 $304 \sim 550^\circ\text{C}$,完全均一温度 $>550^\circ\text{C}$, $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 介于38.5%~65.0%,流体密度介于 $1.08 \sim 1.21 \text{ g/cm}^3$ (图7a、b)。S型包裹体既有子矿物先消失,气泡后消失,亦有气泡先消失,子矿物后消失,表明部分成矿流体属于盐过饱和状态。

石英-辉钼矿阶段的石英中亦发育WL、WG、C和S型流体包裹体。WL型包裹体的冰点在 $-10.8 \sim -4.8^\circ\text{C}$, $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 介于7.6%~14.8%,完全均一温度介于 $243 \sim 395^\circ\text{C}$,流体密度介于 $0.70 \sim 0.90 \text{ g/cm}^3$;WG型包裹体测温过程中,未观察到冰的融化情况,无法获得冰点,其完全均一温度介于 $328 \sim 401^\circ\text{C}$;C型包裹体的初熔温度介于 $-65.7 \sim -60.7^\circ\text{C}$,笼合物熔化温度介于 $4.1 \sim 6.8^\circ\text{C}$, $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 介于6.0%~10.3%, CO_2 相部分均一温度介于 $9.7 \sim 30.4^\circ\text{C}$,完全均一温度介于 $302 \sim 365^\circ\text{C}$,流体密度介于 $0.59 \sim 0.86 \text{ g/cm}^3$;S型包裹体的气泡消失温度为 $202 \sim 354^\circ\text{C}$,石盐子矿物消失温度为 $236 \sim 321^\circ\text{C}$,完全均一温度介于 $276 \sim 354^\circ\text{C}$, $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 介于33.8%~40.7%,流体密度介于 $1.08 \sim 1.13 \text{ g/cm}^3$ (图7c、d)。S型包裹体既有子矿物先消失,气泡后消失,亦有气泡先消失,子矿物后消失,表明部分成矿流体属于盐过饱和状态。

石英-辉钼矿-黄铁矿阶段的石英中主要发育WL型和S型,亦有少量WG型和C型包裹体。WL型包裹体的冰点介于 $-8.9 \sim -0.7^\circ\text{C}$, $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 介于1.2%~12.7%,完全均一温度介于 $208 \sim 336^\circ\text{C}$,流体密度介于 $0.76 \sim 0.95 \text{ g/cm}^3$;C型包裹体的初熔温度为 -60.4°C ,笼合物融化温度为 6.7°C ,流体 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 为6.2%, CO_2 相部分均一温度为 30.5°C ,完全均一温度为 310°C ,流体密度为0.37

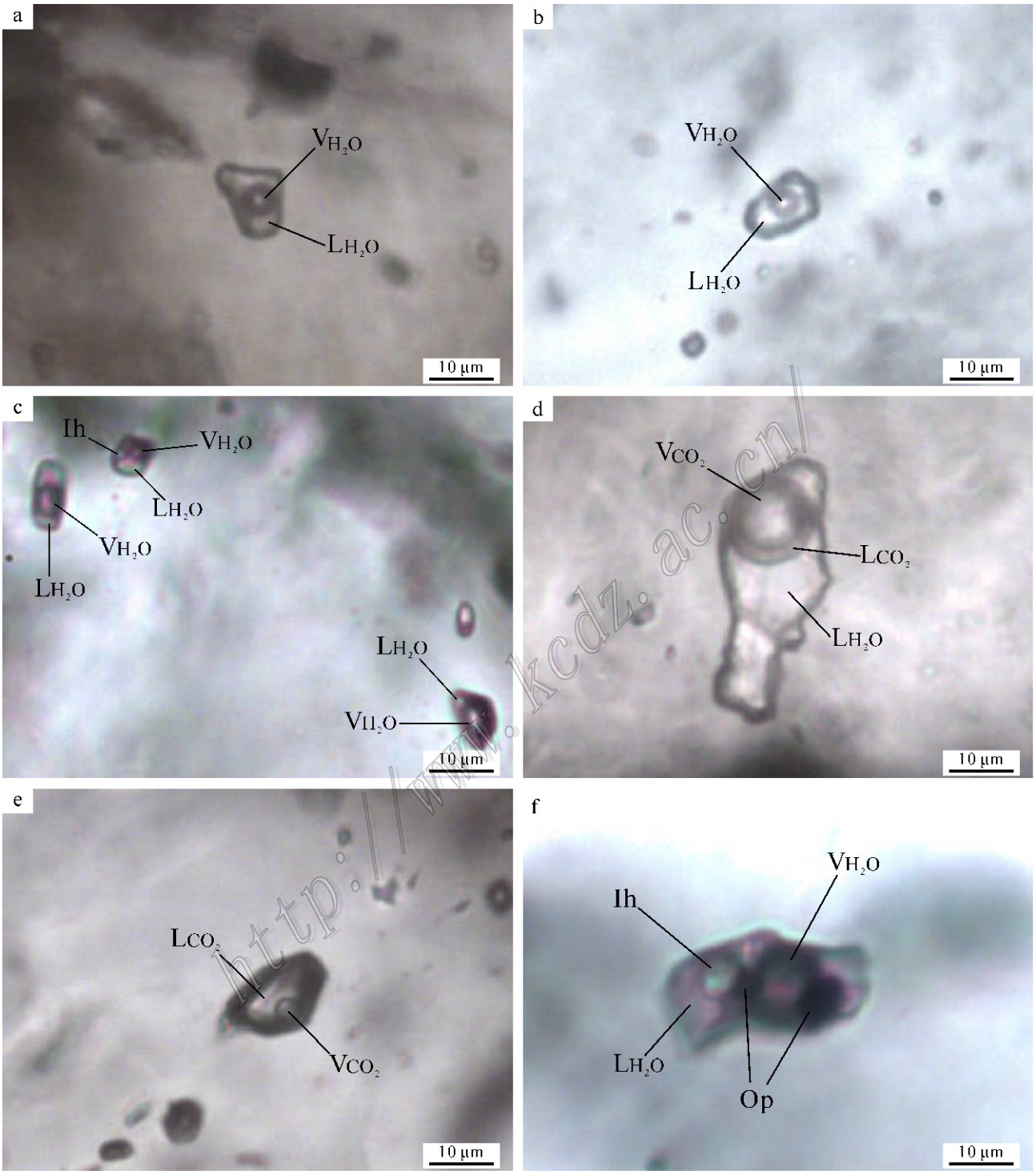


图 6 曹四夭钼矿床花岗斑岩的石英斑晶和各阶段石英脉中代表性包裹体照片

a. 正长花岗斑岩石英斑晶中的富液包裹体；b. 石英-方解石-黄铁矿阶段石英中的富液包裹体；c. 石英-辉钼矿阶段石英中的富液、富气和含子矿物包裹体共存；d. 石英-辉钼矿-黄铁矿阶段石英中的 H₂O-CO₂ 包裹体；e. 石英-辉钼矿阶段石英中的纯 CO₂ 包裹体；f. 正长花岗斑岩石英斑晶中的含子矿物包裹体

LH₂O—液相水；VH₂O—气相水；LCO₂—液相 CO₂；VCO₂—气相 CO₂；Ih—石盐；Op—不透明金属矿物

Fig. 6 Photomicrographs of representative fluid inclusions in quartz crystals from the Caosiyao Mo deposit

a. Liquid-rich inclusions in quartz phenocryst of syenitegranite porphyry; b. Liquid-rich inclusions in quartz of quartz-calcite-pyrite stage; c. Coexisting

Liquid-rich, gas-rich and daughter mineral-bearing inclusions in quartz of quartz-molybdenite stage; d. H_2O-CO_2 inclusions in quartz of quartz-molybdenite-pyrite stage; e. Pure CO_2 inclusions in quartz of quartz-molybdenite stage; f. Daughter mineral-bearing inclusions in quartz phenocryst of syenitegranite porphyry

L_{H_2O} —Liquid phase H_2O ; V_{H_2O} —Vapor phase H_2O ; L_{CO_2} —Liquid phase carbon dioxide; V_{CO_2} —Vapor phase carbon dioxide; Ih—Halite; Op—Unidentified opaque daughter mineral

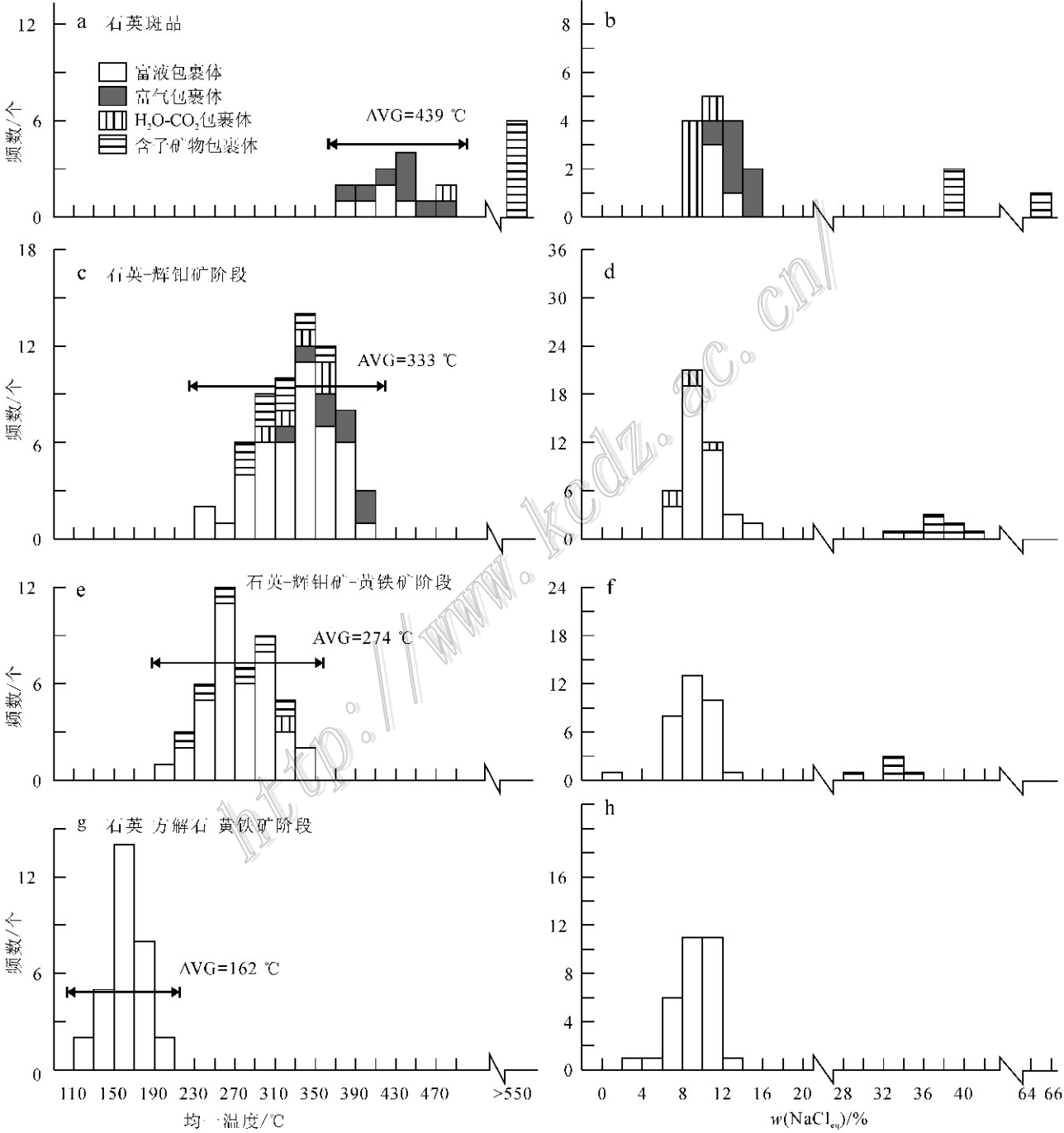


图 7 曹四夭钼矿床流体包裹体均一温度、盐度直方图

Fig. 7 Histograms of homogenization temperatures and salinities of fluid inclusions in the Caosiyao Mo deposit, showing average temperatures of various mineralization stages

表 1 曹四夭钼矿床流体包裹体显微测温结果及参数
Table 1 Microthermometry data and relative parameters of fluid inclusions in the Caosiyao Mo deposit

类型	大小/ μm	气相分数/%	测点/个	气液两相包裹体		H ₂ O-CO ₂ 包裹体		含子晶包裹体		$w(\text{NaCl}_{\text{eq}})/\%$	密度/ g/cm^3
				冰点/ $^{\circ}\text{C}$	均一温度/ $^{\circ}\text{C}$	混合物熔化温度/ $^{\circ}\text{C}$	均一温度/ $^{\circ}\text{C}$	子晶消失温度/ $^{\circ}\text{C}$	气泡消失温度/ $^{\circ}\text{C}$		
花岗斑岩的石英斑晶:CM-25、CM-34 和 CM-37											
WL	5~22	15~40	7	-8.8~-7.1	385~436	—	—	—	—	10.6~12.6	0.60~0.72
WG	5~18	60~85	14	-11.8~-7.6	388~482	—	—	—	—	11.2~15.8	0.56~0.68
C	3~15	50~80	6	—	—	3.8~6.6	471	—	—	8.0~10.8	0.38
S	4~12	5~30	6	—	—	—	—	304~550	233~550	38.5~65.0	1.08~1.21
石英-辉钼矿阶段的石英:CM-54、CM-55、CM-56、CM-61、CM-76 和 CM-87											
WL	3~25	5~45	44	-10.8~-4.8	243~395	—	—	—	—	7.6~14.8	0.70~0.90
WG	4~12	50~85	8	—	328~401	—	—	—	—	—	—
C	8~14	25~55	9	—	—	4.1~6.8	302~365	—	—	6.0~10.3	0.59~0.86
S	3~13	5~20	8	—	—	—	—	236~321	202~354	33.8~40.7	1.08~1.13
石英-辉钼矿-黄铁矿阶段的石英:CM-67、CM-73 和 CM-93											
WL	3~16	5~40	34	-8.9~-0.7	208~336	—	—	—	—	1.2~12.7	0.76~0.95
C	11~16	40	1	—	—	6.7	310	—	—	6.2	0.37
S	3~9	10~15	5	—	—	—	—	132~247	168~292	29.0~34.1	1.12~1.25
石英-方解石-黄铁矿阶段的石英:CM-68、CM-80 和 CM-84											
WL	4~29	5~20	31	-9.3~-2.3	124~196	—	—	—	—	3.9~13.2	0.93~1.03

注:“—”未测试或未检测出。

g/cm^3 ; S型包裹体的气泡消失温度介于 $168 \sim 292^\circ\text{C}$, 石盐子矿物消失温度为 $132 \sim 247^\circ\text{C}$, 完全均一温度介于 $228 \sim 292^\circ\text{C}$, $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 介于 $29.0\% \sim 34.1\%$, 流体密度介于 $1.12 \sim 1.25 \text{ g}/\text{cm}^3$ (图 7e、f)。

石英-方解石-黄铁矿阶段的石英中仅发育 WL 型包裹体, 其冰点在 $-9.3 \sim -2.3^\circ\text{C}$, $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 介于 $3.9\% \sim 13.2\%$, 完全均一温度介于 $124 \sim 196^\circ\text{C}$, 流体密度介于 $0.93 \sim 1.03 \text{ g}/\text{cm}^3$ (图 7g 和 h)。

4.1.3 流体包裹体激光拉曼光谱分析

本次对曹四夭钼矿床晚侏罗世正长花岗斑岩的石英斑晶和各类脉石英中的包裹体进行了气相成分的激光拉曼光谱峰值扫描, 部分谱图见图 8。正长花岗斑岩的石英斑晶中富液包裹体气相成分主要为 H_2O 和 CO_2 (图 8a); 富气包裹体气相成分主要是 CO_2 和 CH_4 (图 8b)。石英-辉钼矿阶段的石英中富液包裹体气相成分主要为 H_2O 和 CO_2 (图 8c); $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ 包裹体的气相成分为 CO_2 (图 8d)。石英-辉钼矿-黄铁矿阶段的石英中含子矿物包裹体气相成分主要为 H_2O (图 8e)。石英-方解石-黄铁矿阶段的石英中富液包裹体气相成分基本上由 H_2O 组成 (图 8f)。

总体上, 从石英斑晶, 到石英-辉钼矿阶段, 再到石英-辉钼矿-黄铁矿阶段, 最后到石英-方解石-黄铁矿阶段, 成矿流体的 CO_2 和 CH_4 含量逐渐减少, 流体成分趋向单一化, 由成矿前的 $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CO}_2-\text{CH}_4$ 体系, 经主成矿阶段的 $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CO}_2$ 体系, 演化为成矿晚阶段的 $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ 体系。成矿流体总体上属于 $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CO}_2 \pm \text{CH}_4$ 体系。

4.2 氢、氧同位素

曹四夭钼矿床 14 件石英样品的 O 同位素和对应样品的流体包裹体 H 同位素测试结果见表 2。

7 件石英-辉钼矿阶段石英的 $\delta^{18}\text{O}$ 值变化于 $9.9\% \sim 13.3\%$, 样品的 δD 值介于 $-96.0\% \sim -76.9\%$, 计算出的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{K}}$ 值介于 $4.1\% \sim 7.5\%$ 。1 件石英-辉钼矿-黄铁矿阶段石英的 $\delta^{18}\text{O}$ 值为 12.3% , δD 值为 -85.2% , 计算出的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{K}}$ 值为 4.4% 。6 件石英-方解石-黄铁矿阶段石英的 $\delta^{18}\text{O}$ 值变化于 $11.6\% \sim 14.0\%$, 样品的 δD 值介于 $-112.2\% \sim -77.7\%$, 计算出的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{K}}$ 值介于 $-2.9\% \sim -0.5\%$ 。

5 讨论

5.1 成矿流体特征及演化

流体包裹体岩相学、显微测温及激光拉曼光谱分析结果表明, 曹四夭钼矿床的成矿流体具有典型的岩浆热液矿床的流体特征。

正长花岗斑岩的石英斑晶中发育富液、富气、 $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ 和含子矿物包裹体。成矿流体具高温 (均一温度介于 $385 \sim 550^\circ\text{C}$), $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 波动大 (介于 $8.0\% \sim 65.0\%$), 富 CO_2 、含 CH_4 特征。成矿流体总体上属于 $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CO}_2-\text{CH}_4$ 体系。

石英-辉钼矿阶段以富液包裹体为主, 同时发育大量的富气、 $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ 和含子矿物包裹体。包裹体均一温度介于 $243 \sim 401^\circ\text{C}$, $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 介于 $6.0\% \sim 40.7\%$, 激光拉曼光谱分析显示该阶段包裹体中有大量 CO_2 存在。总体上, 成矿流体属于高温、盐度波动大的 $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CO}_2$ 体系。

石英-辉钼矿-黄铁矿阶段以富液包裹体为主, $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ 和含子矿物包裹体亦较发育。该阶段包裹体均一温度介于 $208 \sim 336^\circ\text{C}$, $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 变化于 $1.2\% \sim 34.1\%$ 。成矿流体总体上属于中温、盐度波动大的 $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CO}_2 \pm \text{CH}_4$ 体系。

石英-方解石-黄铁矿阶段仅发育富液包裹体, 其均一温度介于 $124 \sim 196^\circ\text{C}$, $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 变化于 $3.9\% \sim 13.2\%$, 激光拉曼光谱分析未检测到 CO_2 。该阶段流体属于低温、低盐度的 $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ 体系。

由上可知, 成矿流体系统从早到晚发生了一系列规律性的变化: 均一温度逐渐降低, 由正长花岗斑岩石英斑晶的 $385 \sim 550^\circ\text{C}$, 到石英-辉钼矿阶段的 $243 \sim 401^\circ\text{C}$, 到石英-辉钼矿-黄铁矿阶段的 $208 \sim 336^\circ\text{C}$, 再到石英-方解石-黄铁矿阶段的 $124 \sim 196^\circ\text{C}$; 盐度逐渐降低, 石英斑晶和主要成矿阶段均为高盐度流体, 而石英-方解石-黄铁矿阶段为低盐度流体; 气相成分趋向单一, 由正长花岗斑岩石英斑晶的 $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CH}_4$ 体系, 到石英-辉钼矿阶段的 $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2 \pm \text{CH}_4$ 体系, 再到石英-辉钼矿-黄铁矿阶段的 $\text{H}_2\text{O} \pm \text{CO}_2$ 体系, 最后演化为石英-方解石-黄铁矿阶段的 H_2O 体系。总之, 曹四夭钼矿床成矿流体具有中高温、高盐度岩浆热液流体特征, 总体上属于 $\text{H}_2\text{O}-$

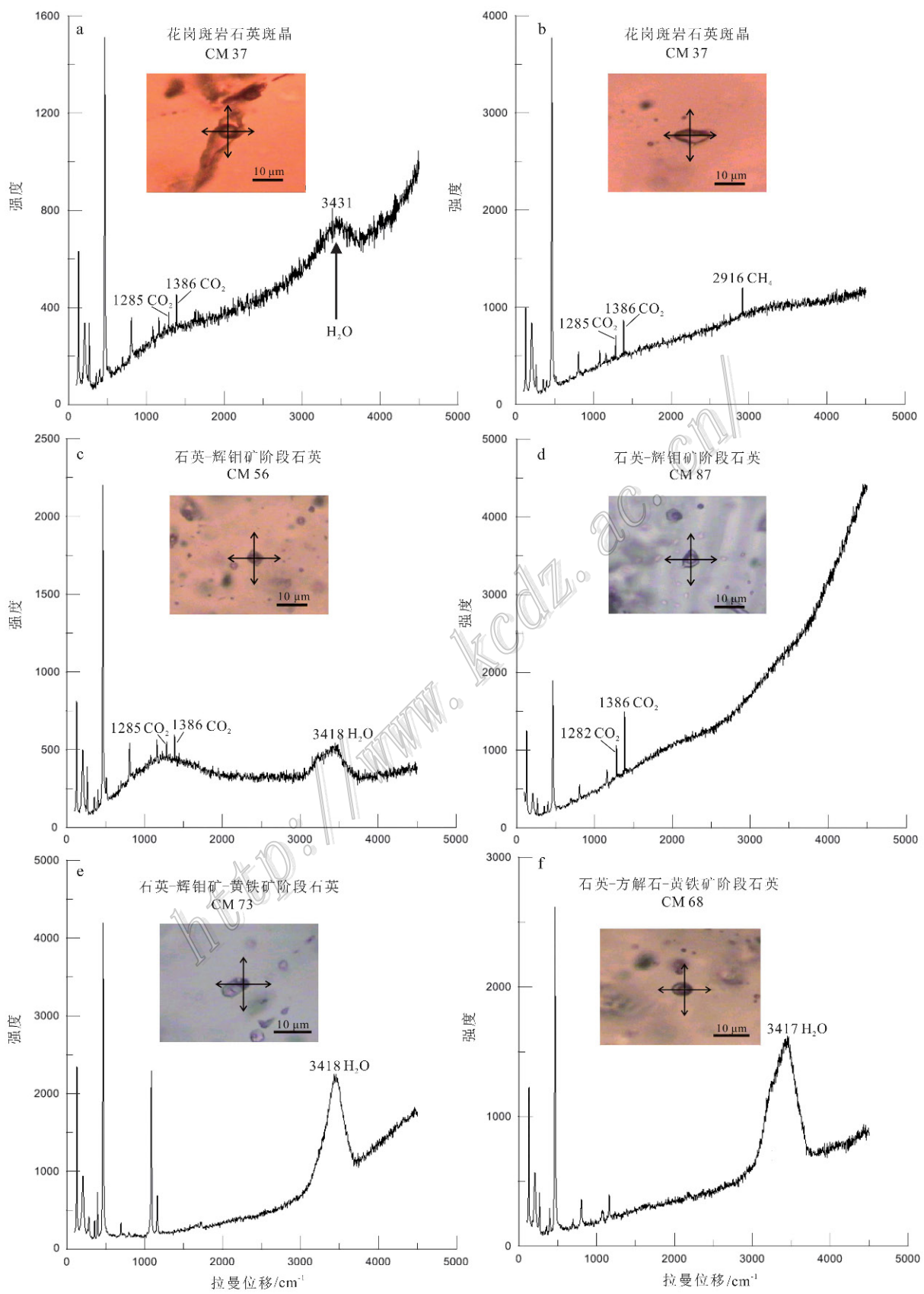


图 8 曹四夭钼矿床流体包裹体激光拉曼光谱图谱

a. 正长花岗斑岩的石英斑晶中富液包裹体气相成分; b. 正长花岗斑岩的石英斑晶中富气包裹体气相成分; c. 石英-辉钼矿阶段的石英中富液包裹体气相成分; d. 石英-辉钼矿阶段的石英中 H₂O-CO₂ 包裹体气相成分; e. 石英-辉钼矿-黄铁矿阶段的石英中含子矿物包裹体气相成分; f. 石英-方解石-黄铁矿阶段的石英中富液包裹体气相成分

Fig. 8 Laser Raman spectra of fluid inclusions of the Caosiyao Mo deposit

a. Vapor phase composition of liquid-rich inclusion in quartz phenocryst of syenitegranite porphyry; b. Vapor phase composition of gas-rich inclusion in quartz phenocryst of syenitegranite porphyry; c. Vapor phase composition of liquid-rich inclusion in quartz of quartz-molybdenite stage; d. Vapor phase composition of H₂O-CO₂ inclusion in quartz of quartz-molybdenite stage; e. Vapor phase composition of daughter mineral-bearing inclusion in quartz of quartz-molybdenite-pyrite stage; f. Vapor phase composition of liquid-rich inclusion in quartz of quartz-calcite-pyrite stage

表 2 曹四天钼矿床石英及包裹体的氢、氧同位素组成

Table 2 H and O isotopic compositions of the Caosiyao Mo deposit

样号	成矿阶段	分析对象	δ ¹⁸ O _{V-SMOW} /‰	计算温度/℃	δ ¹⁸ O _{H₂O} /‰	δD _{V-SMOW} /‰
CM-63	石英-辉钼矿阶段	石英	9.9	333	4.1	-78.6
CM-74	石英-辉钼矿阶段	石英	13.3	333	7.5	-96.0
CM-82	石英-辉钼矿阶段	石英	12.8	333	7.0	-85.9
CM-83	石英-辉钼矿阶段	石英	12.8	333	7.0	-77.9
CM-85	石英-辉钼矿阶段	石英	12.2	333	6.4	-84.4
CM-87	石英-辉钼矿阶段	石英	12.3	333	6.5	-76.9
CM-88	石英-辉钼矿阶段	石英	12.3	333	6.5	-79.3
CM-93	石英-辉钼矿-黄铁矿阶段	石英	12.3	274	4.4	-85.2
CM-68	石英-方解石-黄铁矿阶段	石英	13.2	162	-1.3	-87.9
CM-69	石英-方解石-黄铁矿阶段	石英	12.2	162	-2.3	-87.9
CM-70	石英-方解石-黄铁矿阶段	石英	14.0	162	-0.5	-112.2
CM-78	石英-方解石-黄铁矿阶段	石英	11.8	162	-2.7	-84.8
CM-80	石英-方解石-黄铁矿阶段	石英	12.4	162	-2.1	-85.0
CM-84	石英-方解石-黄铁矿阶段	石英	11.6	162	-2.9	-77.7

NaCl-CO₂ ± CH₄ 体系。从花岗斑岩的石英斑晶经石英-辉钼矿阶段和石英-辉钼矿-黄铁矿阶段到石英-方解石-黄铁矿阶段,流体的温度、盐度逐渐降低,流体成分趋向简单。

5.2 成矿流体来源

由表 2 可知,曹四天钼矿床石英的 δ¹⁸O 值介于 9.9‰~14.0‰,平均为 12.4‰,其变化范围与地壳重熔型花岗岩 δ¹⁸O 众值(10.0‰~12.0‰,Chen et al., 2000)范围基本一致,表明矿床中热液石英的形成与燕山期花岗斑岩有关,即来自于岩浆流体。曹四天钼矿床石英-辉钼矿阶段和石英-辉钼矿-黄铁矿阶段石英流体包裹体的 δD 值介于 -96.0‰~-76.9‰,δ¹⁸O_水 值介于 4.1‰~7.5‰;石英-方解石-黄铁矿阶段石英流体包裹体的 δD 值介于 -112.2‰~-77.7‰,δ¹⁸O_水 值介于 -2.9‰~-0.5‰。在图 9 中,曹四天钼矿床石英-辉钼矿阶段和石英-辉钼矿-黄铁矿阶段的氢-氧同位素数据投影在岩浆水及其附近,表明曹四天钼矿床钼矿化的主成矿阶段主要为岩浆水,而石英-方解石-黄铁矿阶

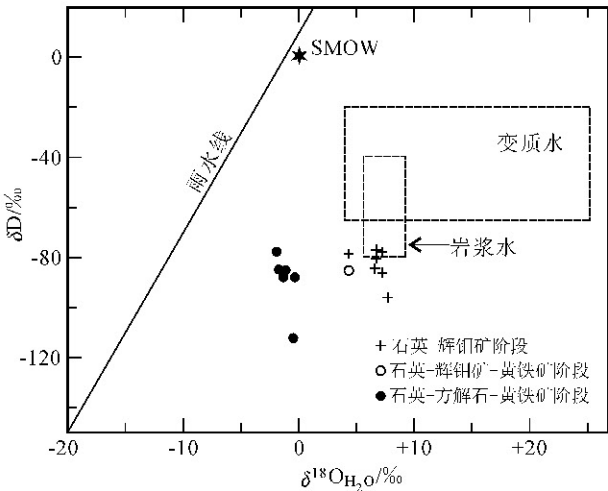


图 9 曹四天钼矿床 δ¹⁸O_{H₂O}-δD 体系图
(底图据 Taylor, 1974)

Fig. 9 δD versus δ¹⁸O_{H₂O} diagram of the Caosiyao Mo deposit (Base map after Taylor, 1974)

段的氢-氧同位素数据投影在雨水线与岩浆水区域之间,表明成矿晚阶段有明显的大气降水注入。

总之,曹四夭钼矿床成矿与燕山期花岗质岩浆侵入活动有关,钼成矿阶段主要为岩浆水,而成矿晚阶段有大气降水混入。

5.3 流体沸腾与矿质沉淀机制

曹四夭钼矿床晚侏罗世正长花岗斑岩的石英斑晶和石英-辉钼矿阶段及石英-辉钼矿-黄铁矿阶段的石英中均发育含子矿物包裹体,总体上属中高温、高盐度流体。前人研究(Candela et al., 1986; Cline et al., 1991; Bodnar, 1994; Hedenquist et al., 1994; Shinohara et al., 1997; Cline, 2003; Heinrich, 2007; 冷成彪等, 2008)表明,高盐度岩浆流体的形成机制可能有3种: ① 直接在岩浆温度条件下产生,岩浆房中的中酸性岩浆通过一定程度的结晶分离作用,使岩浆中的挥发份达到饱和或过饱和状态,并进一步分异出独立的高盐度的流体相,这一过程通常被称为“岩浆二次沸腾”(Cline, 2003; Heinrich, 2007); ② 由中低盐度热液通过液态不混溶作用或减压沸腾作用形成,这一作用往往是由岩体顶部盖层的破裂引起的,通常被称为“初始沸腾”(Cline, 2003; Heinrich, 2007); ③ 岩浆浅成侵位时,在其结晶演化的晚期阶段,从残浆中直接出溶而成(冷成彪等, 2008)。

曹四夭钼矿床正长花岗斑岩的石英斑晶中可见富液、富气、 H_2O-CO_2 和含子矿物包裹体在同一石英中共存,除了含子矿物包裹体均一温度明显偏高外,其他3种类型包裹体具有相似的均一温度(图10),暗示该阶段流体是不混溶的。据此我们推断曹四夭钼矿床的初始流体可能是从熔体中出溶的中低盐度流体,该中低盐度的初始流体沸腾形成了正长花岗斑岩石英斑晶中的流体。石英-辉钼矿阶段和石英-辉钼矿-黄铁矿阶段均可见不同类型的包裹体在同一石英中共存(图6c),且这些不同充填度和盐度的包裹体具有相近的均一温度(图10),这是典型的流体不混溶或沸腾的特征(卢焕章等, 2004)。指示钼成矿阶段流体发生了多次沸腾。石英-方解石-黄铁矿阶段仅发育富液包裹体,该阶段包裹体具低温、低盐度特征,是演化到晚期的岩浆流体与大气水混合的产物。

成矿流体的温度、pH值、还原硫的含量及氧逸度是制约钼矿沉淀的重要机制(Wood et al., 1987; Selby et al., 2000)。研究表明,高温时,钼在气相及纯水溶液中主要以 H_2MoO_4 形式运移,在中等盐度溶液中以金属-钼酸离子对形式存在,高盐度溶液中以 $Mo-O-Cl$ 形式运移;在300~350℃时,钼主

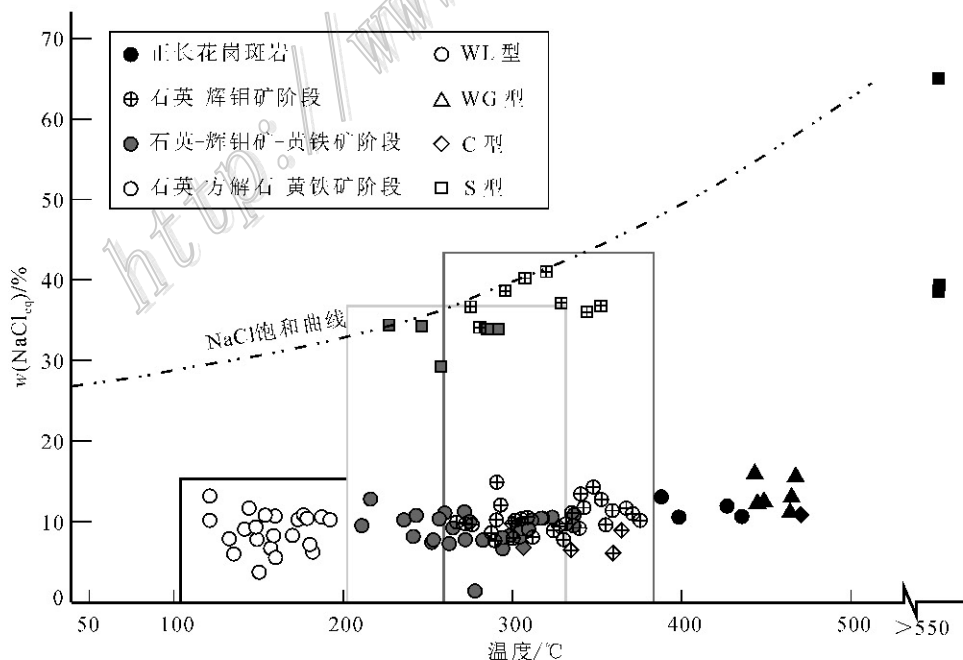


图10 曹四夭钼矿床流体包裹体盐度-均一温度关系图(NaCl饱和曲线据 Bodnar, 1983)

Fig. 10 Diagram of homogenization temperature versus salinity of fluid inclusions in the Caosiyao Mo deposit (NaCl saturation curve after Bodnar, 1983)

要以 NaHMoO_4 或 KHMoo_4 络合物运移;在低于 300°C 的低盐度流体中,钼主要以氯、硫及羟基的络合物或 HMoO_4^- 形式存在(Bernard et al., 1990; Shmulovich et al., 1995; Ulrich et al., 2008)。当成矿流体处于较高的温度、压力条件时,钼的络合物具有相对较高的稳定性,但温度降低和流体的减压沸腾作用会导致挥发分的大量逃逸,进而引起成矿流体的物理化学条件发生强烈变化,如 CO_2 组分的急剧逃逸会导致流体 pH 值升高、氧逸度降低、络合物遭到破坏,从而促使以硫化物为主的矿质沉淀(芮宗瑶等, 1984; 李诺等, 2009, 刘军等, 2013; 武广等, 2013; Wu et al., 2014)。

前已述及,曹四夭钼矿床石英-辉钼矿阶段和石英-辉钼矿-黄铁矿阶段均发生了强烈的流体沸腾。此外,这 2 个阶段的 $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ 包裹体中的 CO_2 初熔温度均明显低于 CO_2 的三相点温度,表明包裹体中存在 CH_4 气体,激光拉曼光谱分析亦检测到 CH_4 的存在。含碳流体可以是岩浆成因,或者来自有机质分解,亦或与石墨有关的氧化反应(Van den kerkhof et al., 2001; 徐九华等, 2007)。由于集宁群含有厚约 300 m 的石墨夹层,因此我们推测曹四夭钼矿床成矿流体中 CH_4 的形成主要是由于这些碳质与岩浆热液发生反应,即 $2\text{C} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CH}_4 + \text{CO}_2$, 从而导致初始流体中含有 CH_4 。一方面, CH_4 的存在对流体不混溶有很大的影响,当 300°C 时, $\varphi(\text{CO}_2)$ 必须大于 15% 时才可以发生流体不混溶,而 $\varphi(\text{CH}_4)$ 大于 5% 就能发生不混溶, CH_4 的存在有利于扩大流体不混溶的范围(Naden et al., 1989); 另一方面, CH_4 加入流体,可促使流体中的 Mo^{6+} 转化为 Mo^{4+} , SO_4^{2-} 转化为 S^{2-} (石英霞等, 2009)。斑岩型铜金矿床的研究表明,成矿流体中氧逸度的变化是导致矿石沉淀的主要原因(Sun et al., 2004; 2013),曹四夭钼矿床石英-辉钼矿阶段发育磁铁矿,指示流体处于相对氧化的环境,氧逸度的变化主要表现在磁铁矿的生成,即反应: $12\text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 12\text{H}_2\text{O} = 4\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{HS}^- + 23\text{H}^+$, 这一过程使得硫酸盐转化为钼矿沉淀所需的还原硫。正是由于石英-辉钼矿阶段磁铁矿的沉淀引起了曹四夭钼矿床流体系统氧逸度的降低,导致了随后石英-辉钼矿-黄铁矿阶段大量成矿物质的沉淀。

总之,流体沸腾引起了成矿流体物理化学条件的变化,络合物稳定性遭到破坏,而磁铁矿的结晶导致流体系统的氧逸度降低。因此,流体的沸腾和氧

逸度的降低是曹四夭钼矿床金属硫化物沉淀的 2 种主要机制。

6 结 论

(1) 曹四夭钼矿床发育富液、富气、 $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ 和含子矿物 4 种类型的包裹体。正长花岗斑岩的石英斑晶中发育富液、富气、 $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ 和含子矿物包裹体;石英-辉钼矿阶段以富液包裹体为主,同时发育大量的富气、 $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ 和含子矿物包裹体;石英-辉钼矿-黄铁矿阶段以富液包裹体为主, $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ 和含子矿物包裹体亦较发育;石英-方解石-黄铁矿阶段仅发育富液包裹体。

(2) 正长花岗斑岩的石英斑晶中的流体为高温、盐度波动大的 $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CO}_2-\text{CH}_4$ 体系;石英-辉钼矿阶段流体属于高温、盐度波动大的 $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CO}_2 \pm \text{CH}_4$ 体系;石英-辉钼矿-黄铁矿阶段流体属于中温、盐度波动大的 $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl} \pm \text{CO}_2$ 体系;石英-方解石-黄铁矿阶段流体为低温、低盐度的 $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ 体系。

(3) 曹四夭钼矿床成矿热液主要为岩浆水,成矿晚阶段有明显的大气降水混入。

(4) 石英-辉钼矿阶段和石英-辉钼矿-黄铁矿阶段均为不混溶流体;流体的多次沸腾和氧逸度的降低是曹四夭钼矿床矿质沉淀的 2 种主要机制。

志 谢 包裹体测试过程中得到了中国地质大学(北京)诸惠燕老师和袁巍博士的帮助;论文撰写过程中得到了中国科学院地质与地球物理研究所范宏瑞研究员和中国科学院广州地球化学研究所孙卫东研究员的指导和帮助。在此一并致以诚挚的感谢。

参考文献/References

- 陈 旺,孙紫英,刘国军,王金娃,王建平. 2006. 李清地铅锌银矿区成矿地质特征及找矿新进展[J]. 地质与勘探, 42(1): 26-29.
- 代军治,毛景文,杨富全,叶会寿,赵财胜,谢桂青,张长青. 2006. 华北地台北缘燕辽钼(铜)成矿带矿床地质特征及动力学背景[J]. 矿床地质, 25(5): 598-612.
- 河南省地质矿产勘查开发局第二地质勘查院. 2014. 内蒙古自治区兴和县曹四夭钼矿勘探报告[R].
- 黄 凡,陈毓川,王登红,袁忠信,陈郑辉. 2011. 中国钼矿主要集

- 区及其资源潜力探讨[J]. 中国地质, 38(5): 1111-1134.
- 冷成彪, 张兴春, 秦朝建, 王守旭, 任 涛, 王外全. 2008. 滇西北雪鸡坪斑岩铜矿流体包裹体初步研究[J]. 岩石学报, 24(9): 2017-2028.
- 李 诺, 陈衍景, 倪智勇, 胡海珠. 2009. 河南省嵩县鱼池岭斑岩钼矿床成矿流体特征及其地质意义[J]. 岩石学报, 25(10): 2509-2522.
- 李恒友. 2012. 内蒙古大苏计钼矿地质特征及找矿标志[J]. 矿产勘查, 3(3): 310-318.
- 李香资, 班宜红, 权知心, 翁纪昌, 王卫东. 2012. 内蒙古兴和县曹四夭钼矿床地球化学特征及成矿模型探讨[J]. 地质调查与研究, 35(1): 39-46.
- 刘 斌, 段光贤. 1987. NaCl-H₂O 溶液包裹体的密度式和等容式及其应用[J]. 矿物学报, 7(4): 345-352.
- 刘 斌. 2001. 中高盐度 NaCl-H₂O 包裹体的密度式和等容式及其应用[J]. 地质论评, 47(6): 617-622.
- 刘 军, 武 广, 王 峰, 罗大峰, 胡妍青, 李铁刚. 2013. 黑龙江省岔路口斑岩钼矿床流体包裹体和稳定同位素特征[J]. 中国地质, 40(4): 1231-1251.
- 卢焕章, 范宏瑞, 倪 培, 耿光习, 沈 昆, 张文淮. 2004. 流体包裹体[M]. 北京: 科学出版社. 1-444.
- 内蒙古自治区地质矿产局. 1991. 内蒙古区域地质志[M]. 北京: 地质出版社. 1-725.
- 聂凤军, 刘翼飞, 赵宇安, 曹 毅. 2012. 内蒙古大苏计和曹四夭大型钼矿床的发现及意义[J]. 矿床地质, 31(4): 930-941.
- 聂凤军, 李香资, 李 超, 赵宇安, 刘翼飞. 2013. 内蒙古兴和县曹四夭特大型钼矿床辉钼矿 Re-Os 同位素年龄及地质意义[J]. 地质论评, 59(1): 175-181.
- 芮宗瑶, 黄崇朝, 齐国明, 徐 钰, 张洪涛. 1984. 中国斑岩铜(钼)矿床[M]. 北京: 地质出版社. 1-350.
- 邵克忠, 王宝德. 1986. 中国北方地区燕山期岩浆作用及斑岩型钼(铜)矿床成矿作用[J]. 石家庄经济学院学报, 1.
- 石英霞, 李 诺, 杨 艳. 2009. 河南省栾川县三道庄钼钨矿床地质和流体包裹体研究[J]. 岩石学报, 25(10): 2575-2587.
- 武 广, 陈毓川, 李宗彦, 刘 军, 杨鑫生, 乔翠杰. 2013. 豫西银家沟硫铁多金属矿床流体包裹体和同位素特征[J]. 地质学报, 87(3): 353-374.
- 徐九华, 谢玉玲, 张巨华, 金 岩, 刘玉堂. 2006. 大青山东段九龙湾银-多金属矿床的次火山热液成因-流体包裹体证据[J]. 岩石学报, 22(6): 1375-1383.
- 徐九华, 谢玉玲, 丁汝福, 阴元军, 单立华, 张国瑞. 2007. CO₂-CH₄ 流体与金成矿作用: 以阿尔泰山缘和穆龙套金矿为例[J]. 岩石学报, 23(8): 2026-2032.
- 于玺卿, 陈 旺, 李 伟. 2008. 内蒙古大苏计斑岩型钼矿床地质特征及其找矿意义[J]. 地质与勘探, 44(2): 29-37.
- 张 彤, 陈志勇, 许立权, 陈郑辉. 2009. 内蒙古卓资县大苏计钼矿辉钼矿铼-钼同位素定年及其地质意义[J]. 岩矿测试, 28(3): 279-282.
- Bernard A, Symonds R B and Rose Jr W I. 1990. Volatile transport and deposition of Mo, W and Re in high temperature magmatic fluids [J]. Applied geochemistry, 5: 317-326.
- Bodnar R J. 1983. A method of calculating fluid inclusion volumes based on vapor bubble diameters and PVTX properties of inclusion fluids [J]. Econ. Geol., 78: 535-542.
- Bodnar R J. 1993. Revised equation and table for determining the freezing point depression of H₂O-NaCl solutions[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 57: 683-684.
- Bodnar R J. 1994. Synthetic fluid inclusions: XII. The system H₂O-NaCl. Experimental determination of the halite liquidus and isochores for a 40 wt% NaCl solution[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 58: 1053-1063.
- Candela P A and Holland H D. 1986. A mass transfer model for copper and molybdenum in magmatic hydrothermal system: The origin of porphyry-type ore deposits[J]. Econ. Geol., 81: 1-19.
- Chen Y J, Li C, Zhang J, Li Z and Wang H H. 2000. Sr and O isotopic characteristics of porphyries in the Qingling molybdenum deposit belt and their implication to genetic mechanism and type[J]. Science in China (Series D): Earth Sciences, 43(S1): 82-94.
- Clayton R N, O'Neil J R and Mayeda T K. 1972. Oxygen isotope exchange between quartz and water[J]. Journal of Geophysical Research, 77: 3057-3067.
- Cline J S and Bodnar R J. 1991. Can economic porphyry copper mineralization be generated by a typical calc-alkaline melt? [J]. Journal of Geophysical Research, 96: 8113-8126.
- Cline J S. 2003. How to concentrate copper[J]. Science, 302: 2075-2076.
- Collins P L F. 1979. Gas hydrates in CO₂-bearing fluid inclusions and the use of freezing data for estimation of salinity[J]. Econ. Geol., 74: 1435-1444.
- Hall D L, Sterner S M and Bodnar R J. 1988. Freezing point depression of NaCl-KCl-H₂O solutions[J]. Econ. Geol., 83: 197-202.
- Hedenquist J W and Lowenstern J B. 1994. The role of magmas in the formation of hydrothermal ore deposits[J]. Nature, 370: 519-527.
- Heinrich C A. 2007. Fluid-fluid interactions in magmatic-hydrothermal ore formation[J]. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 65: 363-387.
- Naden J and Shepherd T J. 1989. Role of methane and carbon dioxide in gold deposition[J]. Nature, 342: 793-795.

- Selby D, Nesbitt B E, Muehlenbachs K and Prochaska W. 2000. Hydrothermal alteration and fluid chemistry of the Endako porphyry molybdenum deposit, British Columbia[J]. *Econ. Geol.*, 95: 183-202.
- Shepherd T J, Rankin A H and Alderton D H. 1985. A Practical Guide to Fluid Inclusion Studies[M]. Blackie: Chapman & Hall. 1-239.
- Shinohara H and Hedenquist J W. 1997. Constraints on magma degassing beneath the Far Southeast porphyry Cu-Au deposit, Philippines[J]. *Journal of Petrology*, 38: 1741-1752.
- Shmulovich K, Bruce Y and Galina G. 1995. Fluids in the Crust: Equilibrium and Transport Properties[M]. Springer.
- Sun W D, Arculus R J, Kamenetsky V S and Binns R A. 2004. Release of gold-bearing fluids in convergent margin magmas prompted by magnetite crystallization[J]. *Nature*, 431: 975-978.
- Sun W D, Liang H Y, Ling M X, Zhan M Z, Ding X, Zhang H, Yang X M, Li Y L, Ireland T R, Wei Q R and Fan W M. 2013. The link between reduced porphyry copper deposits and oxidized magmas[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 103: 263-275.
- Taylor H P. 1974. The application of oxygen and hydrogen isotope studies to problems of hydrothermal alteration and ore deposition[J]. *Econ. Geol.*, 69: 843-883.
- Ulrich T and Mavrogenes J. 2008. An experimental study of the solubility of molybdenum in H₂O and KCl-H₂O solutions from 500°C to 800°C, and 150 to 300 MPa[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72: 2316-2330.
- Van den Kerkhof A and Thiéry R. 2001. Carbonic inclusions[J]. *Lithos*, 55: 49-68.
- Wood S A, Crerar D A and Borcsik M P. 1987. Solubility of the assemblage pyrite-pyrrhotite-magnetite-sphalerite-galena-gold-stibnite-bismuthinite-argen-tite-molybdenite in H₂O-NaCl-CO₂ solutions from 200 degrees to 350 degrees C degrees[J]. *Econ. Geol.*, 82: 1864-1887.
- Wu G, Chen Y C, Li Z Y, Liu J, Yang X S and Qiao C J. 2014. Geochronology and fluid inclusion study of the Yinjiagou porphyry-skarn Mo-Cu-pyrite deposit in the East Qinling orogenic belt, China[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 79: 585-607.