

文章编号 10258-7106(2007)04-0443-12

辽西兰家沟钼矿床成矿流体特征及成因探讨*

代军治¹, 毛景文¹, 谢桂青¹, 杨富全¹, 赵财胜²

(1 中国地质科学院矿产资源研究所, 北京 100037; 2 中国地质调查局发展研究中心, 北京 100037)

摘 要 兰家沟钼矿床是中国北方重要的独立钼矿床, 矿体主要赋存于细粒花岗岩体内部及与粗粒花岗岩的接触部位, 矿石类型以辉钼矿-石英大脉为主。流体包裹体研究表明, 兰家沟钼矿床含钼石英脉中流体包裹体较少, 类型主要为气液两相, 个别含子矿物多相包裹体。激光拉曼光谱测试表明, 成矿流体成分主要为 H_2O , 微量的 CO_2 、 CO_3^{2-} 。成矿期流体包裹体的均一温度为 $160\sim 405^\circ\text{C}$, 集中于 $180\sim 320^\circ\text{C}$, 盐度 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 为 $2.4\%\sim 16.5\%$, 多数在 $8\%\sim 14\%$ 。成矿流体在演化过程中发生了中等盐度和低盐度流体的混合作用, 2 种不同成分流体的混合作用使得辉钼矿大量沉淀而成矿。氢氧同位素研究表明, 成矿流体的 δD 为 $-81\permil\sim -101\permil$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 为 $-0.1\permil\sim 4.5\permil$, 小于兰家沟花岗岩全岩 $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 值, 反映成矿流体来自混合的岩浆水与大气降水。通过与典型斑岩型钼矿床地质特征、矿化、围岩蚀变、流体包裹体特征及同位素组成的对比, 认为兰家沟钼矿床属于热液脉型向斑岩型过渡类钼矿床。

关键词 地球化学; 石英脉; 流体包裹体; 流体混合; 矿床成因; 兰家沟钼矿床; 辽西

中图分类号: P618.65

文献标识码: A

Ore-forming fluid characteristics and genesis of Lanjiagou molybdenum deposit in western Liaoning Province

DAI JunZhi¹, MAO JingWen¹, XIE GuiQing¹, YANG FuQuan¹ and ZHAO CaiSheng²

(1 Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China; 2 Development and Resource Center of China Geological Survey, Beijing 100037, China)

Abstract

Located in Liaoning Province, the Lanjiagou deposit is an important independent molybdenum deposit in northern China. Its major molybdenite ore bodies are situated within the fine-grained granite of Hongluoshan and the contact zone between the fine-grained granite and the coarse-grained granite. Large molybdenite-quartz veins constitute the main mineralization type in the Lanjiagou deposit. Detailed petrographic observation of ores from the Lanjiagou deposit shows that three types of primary fluid inclusions occur in quartz veins from the ores, i. e., aqueous two-phase inclusions (I), daughter crystal-bearing polyphase inclusions (II) and pure aqueous phase inclusions (III), with more than 90% of the fluid inclusions belonging to type (I). Microthermometric studies indicate that the homogenization temperatures and salinities of type I fluid inclusions in ore-forming stage range from 160 to 405°C and from 2.4% to 16.5% NaCl equivalent respectively, with most values in the range of $180\sim 320^\circ\text{C}$ and $8\%\sim 14\%$ NaCl equivalent. Laser Raman Spectroscopic analyses of fluid inclusions suggest that the ore-forming fluids were of the $\text{NaCl-H}_2\text{O}\pm(\text{CO}_2)$ system. At the ore-forming stages, fluid mixing events occurred in two types of fluid inclusions with different compositions, which exerted positive influence on molybdenite precipitation and mineralization. The hydrogen and oxygen isotopic components of typi-

* 本文得到国土资源大调查项目(1212010634001)的资助

第一作者简介 代军治,男,1978年生,在读博士研究生,矿床学专业,主要从事金属矿床成因及矿产勘查的研究。

收稿日期 2007-02-03; 改回日期 2007-05-25。李岩、许德焕编辑。

cal ores indicate that δD values of ore-forming fluids are from -81‰ to -101‰ , while $\delta^{18}O_{H_2O}$ from -0.1‰ to 4.5‰ . The $\delta^{18}O_{H_2O}$ values of the ore-forming fluids are lower than the values of the granite, suggesting that the ore-forming fluids might have been produced by mixing magmatic and meteoric water. Comparative studies of geological features, mineralization, wall rock alterations, fluid inclusion characteristics and H, O isotopes have led the authors to believe that there exist many differences between the Lanjiagou Mo deposit and the porphyry Mo deposit. The Lanjiagou deposit is genetically a transitional type Mo deposit from the Mo-bearing hydrothermal vein type to the porphyry Mo type.

Key words: geochemistry, quartz vein, fluid inclusion, fluid mixing, genesis, Lanjiagou molybdenum deposit, western Liaoning Province

燕辽钼矿带是华北板块北缘主要的钼、铜成矿带之一,该带是继东秦岭钼矿带之后,中国第二大钼矿带,并呈现出较好的找矿前景。目前,该带内已发现大型钼、铜矿床 26 余处,如杨家杖子、兰家沟、肖家营子、贾家营、大庄科、撒岱沟门、大草坪等钼矿床和寿王坟、小寺沟等铜矿床。兰家沟钼矿床位于燕辽钼(铜)成矿带东端,该矿床发现于 20 世纪 50 年代,矿体赋存于中-细粒花岗岩体中,70 年代初步确定为斑岩型钼矿。兰家沟钼矿床由上兰家沟、中兰家沟、下兰家沟、小马沟、元宝山、西山等 6 个矿区组成,钼品位在 $0.076\% \sim 0.54\%$ 之间,平均 0.13% ,金属量 21 万吨^①,为一大型钼矿床。前人曾对该矿床的地质特征、控矿构造、成矿年龄及成矿机制等方面进行过大量的研究(余和勇等,1985;黄典豪等,1989,1996;田豫才,1999;马永昌等,2002),并提出斑岩型钼矿床、环形构造控矿等许多认识。但还存在一些问题,如兰家沟钼矿床与典型的斑岩型钼矿床之间存在着许多不同之处。文章在前人研究的基础上,通过野外调查和室内流体包裹体显微测温、成分测试及氢、氧同位素分析,探讨了兰家沟钼矿床的成矿流体演化及矿床成因。

1 地质背景

兰家沟钼矿床处于华北板块北缘山海关—北镇古隆起与辽西凹陷之间的过渡带上。该过渡地带南东侧以青龙锦西大断裂为界,与山海关北镇古隆起接壤,北西侧以女儿河大断裂为界,与辽西凹陷邻接。过渡带处于莫霍面自北西向南东由深变浅的斜坡带上,是重力不平衡部位,反映了大陆地壳由厚变薄(由 44 km 变薄到 32 km ,黄典豪等,1989)。其中青龙锦西大断裂切割基底和盖层,重力异常明显,对

成岩和成矿起控制作用(黄典豪等,1989)。

矿区出露地层为蓟县系雾迷山组白云质灰岩、燧石条带灰质白云岩,寒武系—奥陶系石灰岩、页岩和白垩系义县组火山碎屑岩。区内断裂以 EW 向、NE 向为主,EW 向断裂多平行等间距分布,EW 向与 NE 向断裂交汇处往往是钼多金属成矿集中区。印支期—燕山期岩浆活动强烈,分布有早侏罗世中基性火山熔岩和火山碎屑岩,中—晚侏罗世虹螺山花岗岩岩基。虹螺山花岗岩岩基由粗粒花岗岩、细粒花岗岩和花岗斑岩组成,出露面积超过 200 km^2 。余和勇等(1985)测得粗粒花岗岩年龄为 $186 \sim 178\text{ Ma}$ (K-Ar 法),细粒花岗岩年龄为 $(154 \pm 14)\text{ Ma}$ (Rb-Sr 法),花岗斑岩年龄为 $131 \sim 108\text{ Ma}$ (K-Ar 法)。从早到晚,不同期侵入体常形成复式岩体。与钼矿化关系密切的主要为细粒花岗岩和花岗斑岩。细粒花岗岩在区域上呈小岩株产于虹螺山粗粒花岗岩岩基中,岩石化学成分表明,虹螺山花岗岩岩基的 $w(\text{SiO}_2)$ 为 $73.65\% \sim 77.88\%$, $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 为 $11.73\% \sim 13.60\%$, $w(\text{K}_2\text{O})/w(\text{Na}_2\text{O})$ 为 $1.09 \sim 1.69$,属富硅、富钾、铝过饱和系列(田豫才,1999)。

2 矿床地质

兰家沟钼矿床由上兰家沟、中兰家沟、下兰家沟、小马沟、元宝山、西山等 6 个矿区组成(图 1)。现已发现矿体 101 个,主要的有 13 个,多赋存于细粒花岗岩体内部及细粒花岗岩与粗粒花岗岩的接触部位。矿体规模较大,一般长 $76 \sim 1\,288\text{ m}$,延深 $64 \sim 439\text{ m}$,平均厚 $3.1 \sim 31.8\text{ m}$ 。矿体受岩体内部不同方向的断裂带及裂隙控制,走向多为 NW 向、近 SN 向,其次为近 EW 向,倾角多在 45° 左右,形态多为脉状、不规则状,空间上有分枝复合、尖灭再现及膨缩

① 曲兴华,裴喜番,高毓华. 1985. 辽宁省锦西市兰家沟钼矿床第一期详细勘探地质报告. 内部资料.

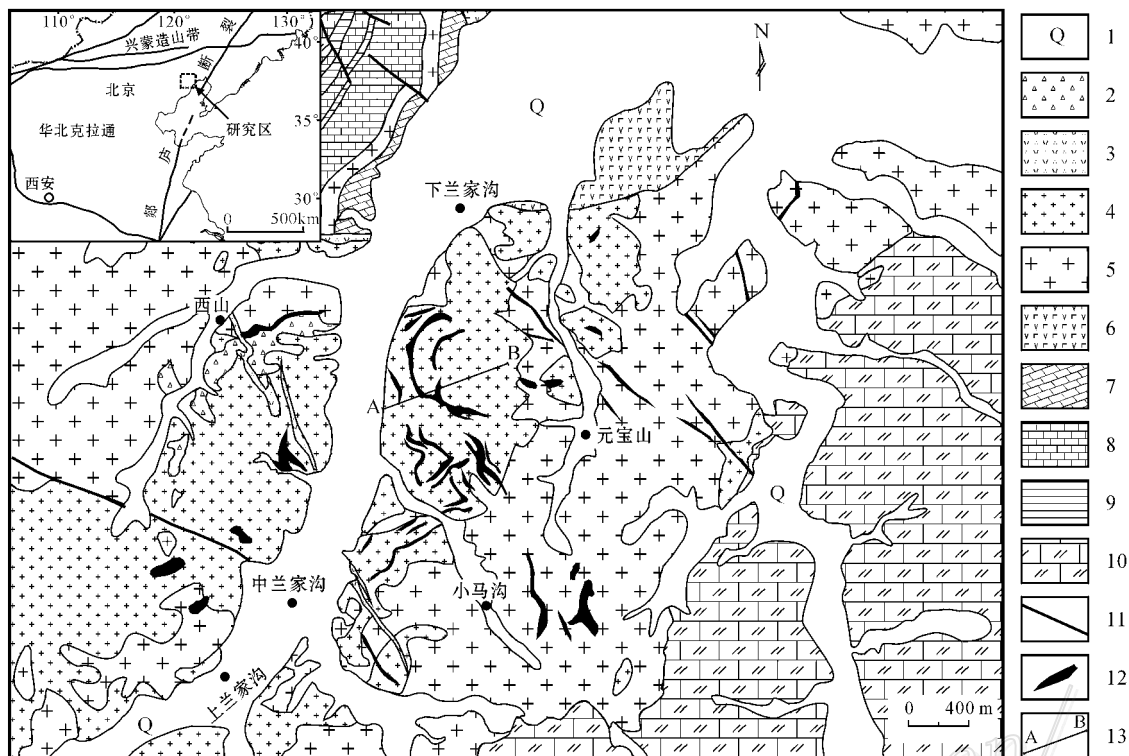


图 1 兰家沟矿区地质图(据曲兴华等,1985^①修改)

1—第四系 2—晚侏罗世隐爆角砾岩 3—晚侏罗世花岗岩斑岩 4—晚侏罗世细粒花岗岩 5—中侏罗世粗粒花岗岩 6—早侏罗世火山岩；
7—奥陶系灰岩 8—寒武系灰岩 9—寒武系页岩 10—蓟县系白云质灰岩 11—断裂 12—矿体 13—剖面线

Fig. 1 Geological map of the Lanjiagou ore field(modified from Qu et al., 1985)

1—Quaternary; 2—Late Jurassic cryptoexplosive breccia rock; 3—Late Jurassic granite porphyry; 4—Late Jurassic fine-grained granite;
5—Middle Jurassic coarse-grained granite; 6—Early Jurassic volcanic rocks; 7—Ordovician limestone; 8—Cambrian limestone 9—Cambrian shale;
10—Dolomitic limestone of Jixian Group; 11—Fault; 12—Ore body; 13—Profile

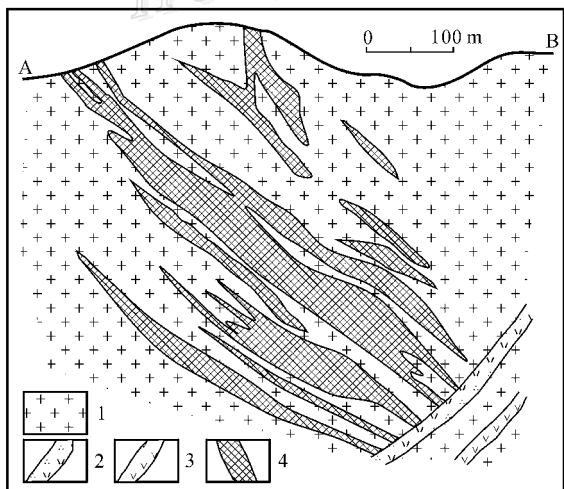


图 2 兰家沟钼矿床矿体剖面示意图(据黄典豪等,1989)

1—细粒花岗岩 2—石英斑岩脉 3—中基性脉岩 4—钼矿体

Fig. 2 Geological sketch map showing the section of ore bodies in the Lanjiagou Mo deposit(after Huang et al., 1989)

1—Fine-grained granite; 2—Quartz porphyry vein; 3—Intermediate-basic dyke; 4—Molybdenite ore body

现象(图 2)。矿化类型主要有 2 种:①辉钼矿-石英大脉,脉宽多数为 0.1~0.5 m,少数达 1~3 m,构成主要矿体;②辉钼矿-石英细脉或网脉,脉宽小于 5 mm。

矿石多半自形、自形叶片结构,少量放射结构、残余结构。矿石构造有脉状、网脉状、浸染状、条带状、角砾状、致密块状及晶洞构造(图 3)。金属矿物主要为辉钼矿、黄铁矿,其次为闪锌矿及少量的黄铜矿、方铅矿、黝铜矿、磁铁矿、辉银矿和自然银等。辉钼矿颗粒为 0.05~3 mm(图 3E),粗粒辉钼矿的形成与白云母关系密切(图 3H)。脉石矿物有钾长石、斜长石、石英、白云母、伊利石、方解石及少量菱锰矿、菱铁矿、绿泥石、绿帘石和萤石等。

根据矿物共生组合特征、矿脉的相互穿插关系及围岩蚀变特征,可将矿化过程分为 2 期:第一期为气液交代作用期,形成钾长石化、云英岩化,矿化弱;第二期为热液硫化物期,主要沿花岗岩裂隙充填-交

① 曲兴华 裴喜番 高毓华. 1985. 辽宁省锦西市兰家沟钼矿床第一期详细勘探地质报告. 内部资料.

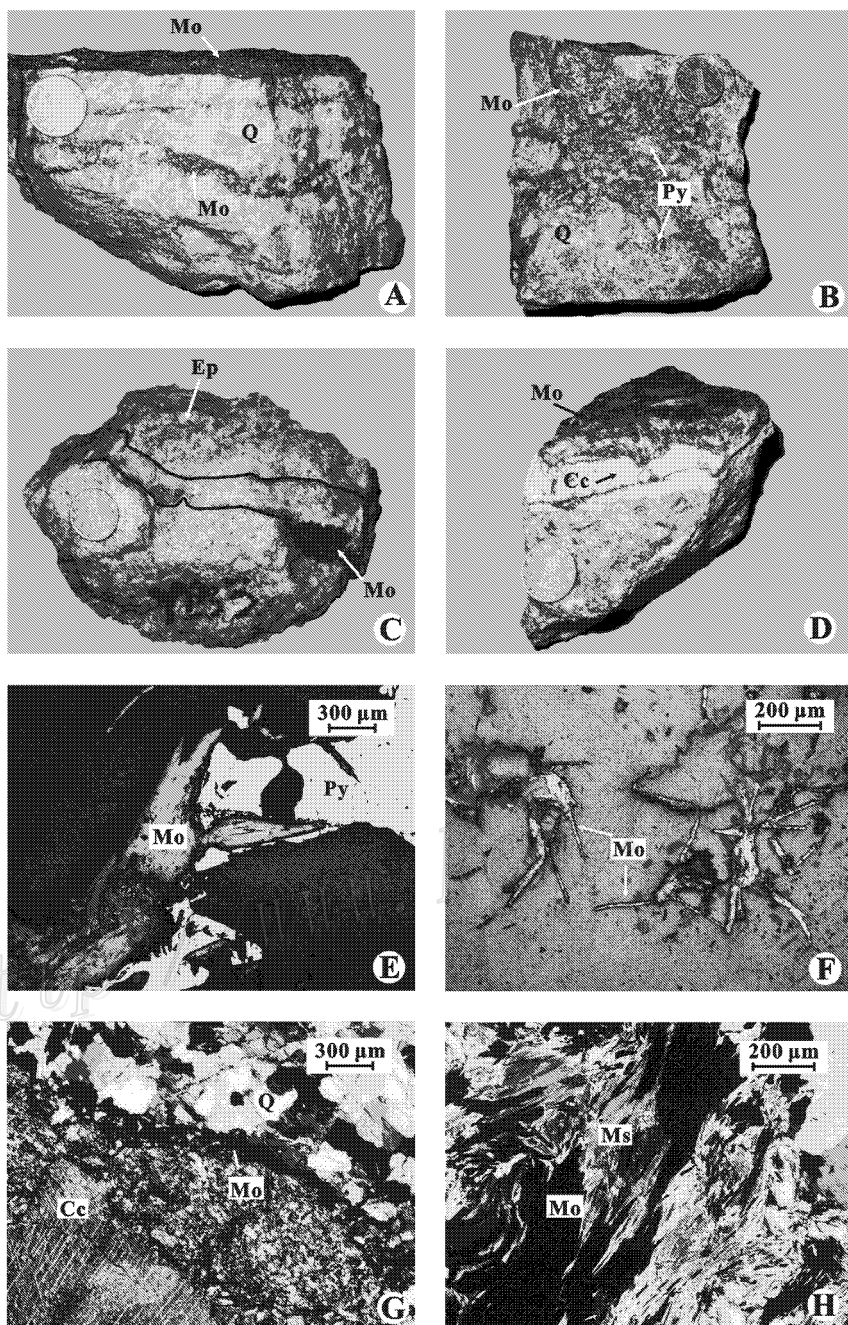


图 3 兰家沟钼矿床矿石组构

A—辉钼矿-石英(Q)大脉, 辉钼矿(Mo)呈条带状; B—辉钼矿-石英大脉中团块状辉钼矿及黄铁矿(Py); C—辉钼矿-石英细脉, 细粒花岗岩发生白云母化、绿帘石化(Ep); D—方解石-辉钼矿脉, 晚期方解石(Cc)交代辉钼矿-石英脉; E—粗粒辉钼矿(1~2.5 mm)交代黄铁矿; F—浸染状辉钼矿(0.1~0.2 mm); G—方解石交代辉钼矿-石英细脉; H—白云母(Ms)交代辉钼矿(Mo)

Fig. 3 Photographs of selected hydrothermal mineral assemblages and vein types from the Lanjiagou molybdenum deposit
A—Large molybdenite-quartz(Q) vein, with molybdenite(Mo) in banded form in quartz vein; B—Massive molybdenite and pyrite(Py) in large molybdenite-quartz vein; C—Molybdenite-quartz veinlets, with muscovite(Ms) and epidote(Ep) alterations in fine-grained granite; D—Calcite-molybdenite vein, with later hydrothermal calcite replacing molybdenite-quartz vein; E—Coarse-grained molybdenite(1~2.5 mm) replacing pyrite; F—disseminated molybdenite(0.1~0.2 mm); G—Calcite(Cc) replacing molybdenite-quartz veinlets; H—Muscovite(Ms) replacing molybdenite(Mo)

代形成了大量辉钼矿-石英脉,同时伴有强烈的硅化、伊利石-水白云母化及铁锰碳酸盐化,该期进一步可分为 3 个阶段 ①辉钼矿-石英大脉阶段(图 3A、3B),为主矿化阶段,主要形成辉钼矿,沿着花岗岩裂隙产出,少量的磁铁矿、黄铁矿、闪锌矿;②辉钼矿-石英细脉阶段,主要形成辉钼矿-石英细脉或纯净辉钼矿(图 3C),特点是辉钼矿呈浸染状、细脉状、网脉状或薄层状沿花岗岩的节理或裂隙产出,穿切前阶段石英-辉钼矿脉,并伴随有黄铁矿、闪锌矿形成;③方解石阶段(图 3D),主要形成方解石脉,辉钼矿形成很少,分布于矿脉外围,或以胶结物的形式胶结碎裂状花岗岩。

3 流体包裹体研究

用于流体包裹体研究的样品主要为热液硫化物期不同阶段的矿石,同时为了便于对比,本文还选取了部分细粒花岗岩进行包裹体研究。首先把这些样品制成双面抛光片,然后在显微镜下详细观察。流体包裹体测温工作在中国地质大学(北京)流体包裹体实验室完成,测温仪器为英国产 Linkam THMS-

600 型冷热台,测温范围为 $-198 \sim +600^{\circ}\text{C}$,初溶温度、冰点和均一温度精度范围分别为 $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$ 、 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 和 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 。包裹体成分分析在中国地质科学院矿产资源研究所流体包裹体与成矿模拟实验室完成,测试仪器为 Renishaw System-2000 型激光拉曼光谱仪,514 nm Ar^{+} 离子激光器,扫描范围 $100 \sim 4\,500\text{ cm}^{-1}$,精度 $1 \sim 2\text{ cm}^{-1}$ 。

岩相学研究表明,兰家沟钼矿中流体包裹体较少,主要分布在辉钼矿-石英大脉的石英中,成矿期辉钼矿-石英细脉的石英中及成矿前花岗岩石英斑晶中发育少,成矿晚期方解石中未观测到流体包裹体。同国内外典型的斑岩型钼矿、斑岩型铜钼矿床中的流体包裹体相比,兰家沟钼矿床中包裹体类型简单,主要为气液两相包裹体(I型),极少量含子矿物多相包裹体(II型)和纯水溶液相包裹体(III型),偶尔也可以见到含 CO_2 包裹体。这些包裹体绝大多数呈小群分布或孤立态分布,多为原生包裹体,但也有少许呈串珠状,有规律分布的次生包裹体(图 4f)。

3.1 流体包裹体特征

I 型包裹体:室温下由液相和气相组成(图 4),

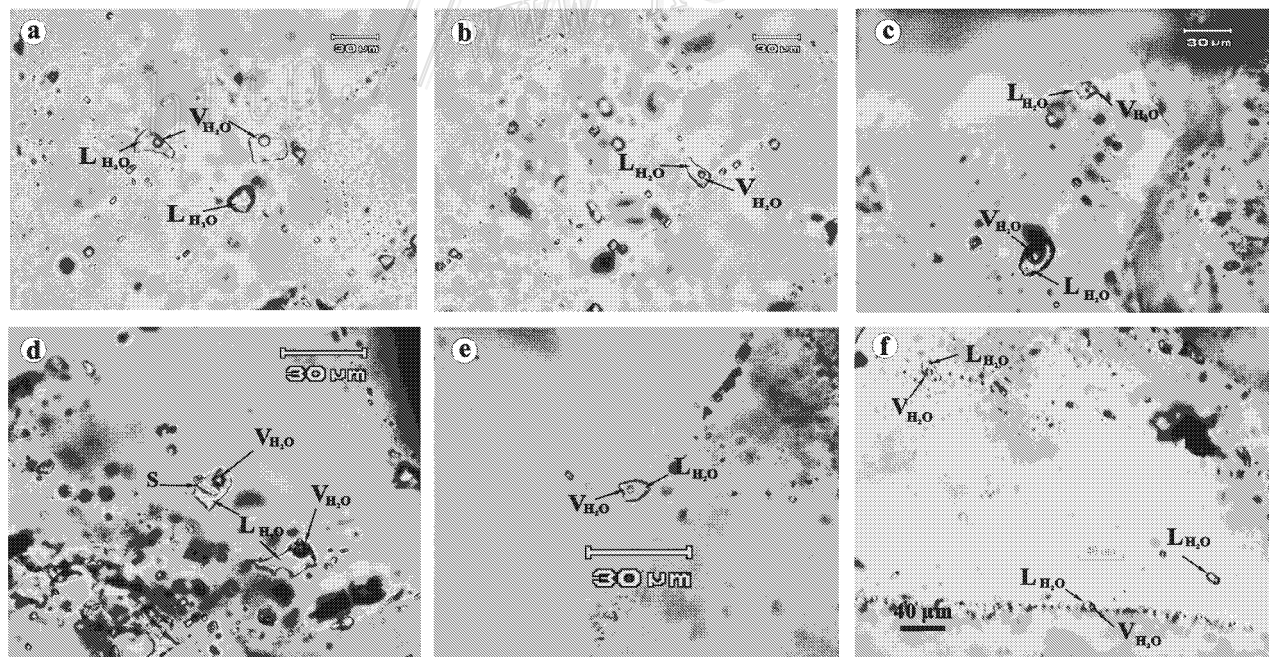


图 4 兰家沟钼矿床流体包裹体显微照片

a, b, c—辉钼矿-石英大脉中气液两相包裹体; d—石英斑晶中含子矿物(方解石)多相包裹体; e—石英斑晶中气液两相包裹体; f—辉钼矿-石英细脉中次生及原生包裹体

Fig. 4 Photomicrographs of fluid inclusions in the Lanjiagou molybdenum deposit

a, b, c—Aqueous two-phase inclusions in molybdenite-quartz large vein; d—Daughter mineral (calcite)-bearing polyphase inclusions in quartz phenocrysts; e—Aqueous two-phase inclusions in quartz phenocrysts; f—Secondary and primary fluid inclusions in molybdenite-quartz veinlets; L—Liquid; V—Vapor; S—Calcite

气相体积百分数一般为 5%~30%,多数在 5%~10% 左右。该类型包裹体大小 2~30 μm 不等。有趣的是,在辉钼矿-石英大脉中,当辉钼矿颗粒较大时,石英中的包裹体个体也较大,一般在 6~20 μm 之间。常见形态为三角形、四边形、负晶形、长条形及不规则形状。该类包裹体数量占有包裹体总数的 90% 以上,多发育在石英-辉钼矿大脉矿石中,细脉状、浸染状矿石及石英斑晶中发育较少(图 4e);

II 型包裹体:室温下由液相、气相和固体子矿物组成或由液相和子矿物组成(图 4d)。包裹体气相体积百分数为 5% 左右,大小 5~15 μm ,形态为不规则四边形或负晶形。该类包裹体可见有 1 个或 2 个子矿物,子矿物大小差别较大,为 1~8 μm 不等,子矿物透明,形态呈立方体或板状。立方体形态可能为石盐或钾盐子晶,板状可能为碳酸盐子晶。II 型包裹体仅见于花岗岩石英斑晶中及个别矿石中,孤立分布或与气液两相共存,其数量不到整个流体包裹体的 2%。

III 型包裹体:室温下由单一水溶液相构成,发育较少,大小一般为 2~10 μm ,形态多不规则,数量占整个流体包裹体总数的 1%。

3.2 流体包裹体显微测温研究

I 型包裹体:由于多数 I 型包裹体个体较小,冷冻—升温过程中仅观测到少数包裹体发生初熔,初熔温度值在 $-21.5 \sim -25.1^\circ\text{C}$ 之间,低于纯 H_2O - NaCl 溶液共结点温度值(-20.8°C),表明以 NaCl 为主要盐类物质的流体中还含有微量 KCl 成分(Shepherd et al., 1985; 张文淮等, 1993)。继续升

温,矿石中原生 I 型包裹体冰晶最终消失温度为 $-1.4 \sim -12.5^\circ\text{C}$,计算得相应盐度 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 为 2.4%~16.5%,该类包裹体最终以均一到液相方式为主,均一温度变化范围为 $160 \sim 405^\circ\text{C}$ 。石英斑晶中 I 型包裹体冰点温度为 $-6.6 \sim -9.7^\circ\text{C}$,相应盐度 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 为 10.0%~13.7%,包裹体均一温度为 $243 \sim 338^\circ\text{C}$ 。此外,本次研究还对矿石中少量次生包裹体进行了测温研究,次生包裹体均一温度为 $160 \sim 234^\circ\text{C}$,盐度 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 为 5.7%~9.6%,次生包裹体均一温度、盐度较低,可能与后期构造运动有关。从均一温度、盐度直方图(图 5)可以看出,成矿流体温度区间范围主要集中于 $180 \sim 320^\circ\text{C}$ (图 5a),盐度 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 主要集中于 8%~14%(图 5b)。依据 H_2O - NaCl 溶液包裹体温度-盐度-密度关系方程(刘斌等, 1999),计算得矿石和石英斑晶中流体的密度分别为 $0.81 \sim 0.94 \text{ g/cm}^3$ 和 $0.78 \sim 0.91 \text{ g/cm}^3$,平均 0.91 g/cm^3 和 0.86 g/cm^3 。

II 型包裹体:由于该类包裹体数量较少,测温过程中仅观测到 4 个包裹体的相变化。升温后,这 4 个包裹体最终通过子矿物消失而达到完全均一,均一温度为 $514 \sim 580^\circ\text{C}$,依据子矿物消失温度(Roedder, 1971),估算该类包裹体的盐度 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 为 61.7%~71.1%。

3.3 流体包裹体成分分析

选择辉钼矿-石英脉和石英斑晶中的 I 型包裹体开展了单个包裹体成分激光拉曼光谱研究。测试结果(图 6)表明,成矿流体成分以 H_2O 为主,基本未检

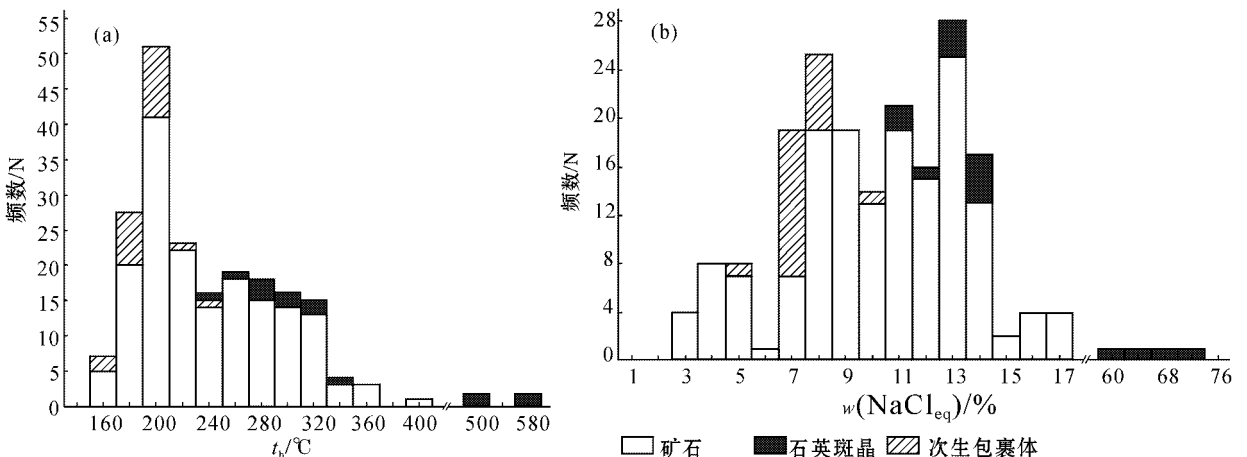


图 5 兰家沟钼矿床气液两相包裹体均一温度、盐度直方图

Fig. 5 Histograms of homogenization temperatures (a) and salinities (b) of aqueous two-phase inclusions in ores and quartz phenocrysts of granite

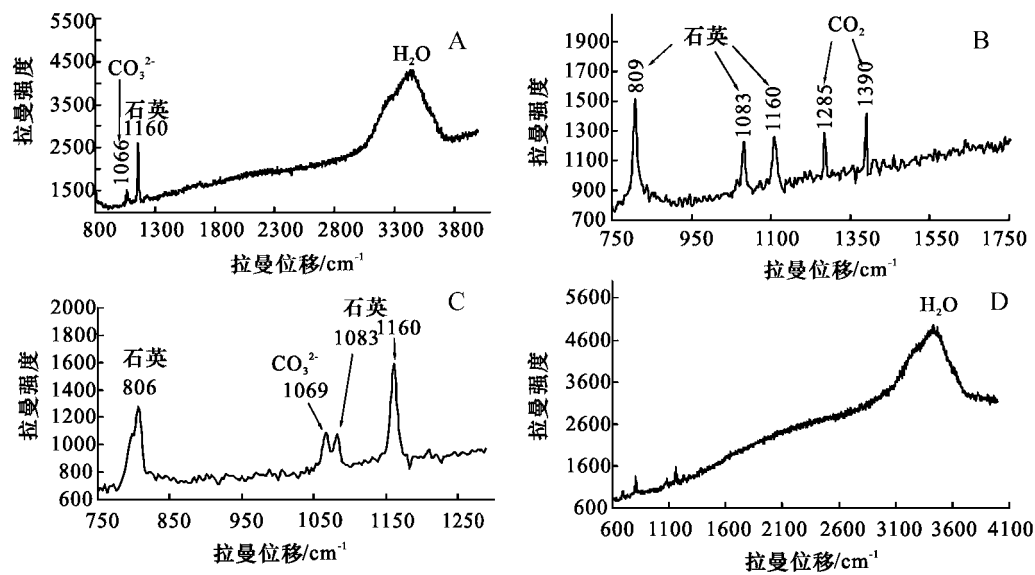


图 6 兰家沟钼矿床流体包裹体拉曼光谱图

A、B、C—矿石中 I 型包裹体成分；A、C—液相成分；B—气相成分；D—细粒花岗岩中 I 型包裹体气相成分

Fig. 6 Raman spectra of fluid inclusions from the Lanjiagou molybdenum deposit

A、B、C—Components of type I inclusions in ore vein；A、C—Liquid components；B—Gas components；D—Gas components of type I inclusions in fine-grained granite

测出 H₂S，个别矿石中检测出微量的 CO₃²⁻、CO₂（图 6A、6B、6C），石英斑晶中除 H₂O 外（图 6D），基本无其他成分。

4 氢氧同位素分析

分析样品为热液硫化物期不同成矿阶段的石英。氢、氧同位素测试在中国地质科学院矿产资源研究所同位素实验室完成。测试前对样品进行清洗，去吸附水和次生包裹体。氢同位素测试采用热爆裂法从样品中提取原生流体包裹体中的 H₂O，使之在 400℃ 条件下与 Zn 反应制取 H₂，然后用质谱仪进行氢同位素测定，精度 ± 2‰；氧同位素测试采用

常规 BrF₅ 法，分析精度 ± 0.2‰。测试仪器型号为 MAT253 EM 型质谱仪，并以 SMOW 为标准。测试结果见表 1。

由表 1 可以看出，6 个样品的 δ¹⁸O 值变化范围为 9.1‰~11.0‰，平均 10.1‰；包裹体中水 δD 值范围为 -81‰~-101‰，平均 -87.7‰。根据所测得 6 件样品中流体包裹体的均一温度平均值，计算出与石英平衡的水的氧同位素为 -0.1‰~4.5‰，平均 1.9‰。其中，第 1 阶段 5 件样品中石英的 δD 值为 -80‰~-91‰，δ¹⁸O_水 值为 0.8‰~4.5‰，第 2 阶段只有 1 件样品，δD 和 δ¹⁸O_水 值小，分别为 -101‰和 -0.1‰。

表 1 兰家沟钼矿床流体包裹体氢氧同位素特征

Table 1 Hydrogen and oxygen isotopic composition of fluid inclusions in the Lanjiagou molybdenum deposit						
样品号	样品名称	成矿阶段	δ ¹⁸ O _{V-SMOW} /‰	δD _{V-SMOW} /‰	t _h /℃	δ ¹⁸ O _水 /‰
LJ4	石英	①	11.0	-87	310	4.5
XS1	石英	①	9.6	-81	275	2.9
YB8	石英	①	9.1	-86	300	2.2
YB1	石英	①	10.5	-80	240	1.1
YB4	石英	①	10.7	-91	230	0.8
XM3	石英	②	9.6	-101	235	-0.1

测试者：罗续荣、万德芳。计算 δ¹⁸O_水 的分馏方程为：1000 lnα_{石英-水} = 3.38 × 10⁶ T⁻² - 3.40 (Clayton et al., 1972)。

5 讨 论

5.1 成矿流体捕获的温压条件

如前所述,兰家沟钼矿床中流体包裹体不发育,且类型单一,主要是气液两相包裹体,因此,气液两相包裹体可反映成矿时流体的物理化学条件。尽管在个别石英斑晶中还发育含子矿物包裹体,但其数量仅占整个包裹体的极小部分,而且这类包裹体中子矿物颗粒大小不均,其均一温度与共存的气液两相包裹体相差达 200~300℃,这类包裹体可能是在流体早期演化过程中偶然捕获而成的,因此不能代表成矿流体的真正温度和盐度。显微测温结果显示,原生气液两相包裹体的均一温度为 160~405℃,主要峰值为 180~320℃,盐度 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 为 8%~14%,表明兰家沟钼矿床成矿作用高峰温度为 180~320℃,流体盐度 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 为 8%~14%。

单个包裹体成分分析表明,兰家沟钼矿成矿流体属 $\text{NaCl-H}_2\text{O} \pm \text{CO}_2$ 型流体,但主要属 $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ 体系。通常对于中—低盐度的 $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ 流体体系,求取压力的方法有 2 种:①根据均一温度,结合另一独立温度计进行比较来估算压力;②利用不同密度的 $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ 溶液等容线求压力。对于第一种,要求用于计算另一独立温度计的矿物对必须与包裹体的捕获同时形成;对于第二种,要求比较简单,只需根据 $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ 体系包裹体的均一温度,并结合不同密度的 $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ 溶液等容线,利用等容线相交法求得,但此方法估算的是流体包裹体捕获的最小压力 (Roedder et al., 1997)。野外及室内研究查明,本区与辉钼矿共生的金属矿物很少,与成矿期流体同时形成且能用于计算独立温度计的矿物对几乎没有。因此,只能利用第二种方法估算成矿流体最小的捕获压力。前已述及主成矿阶段温度为 180~320℃,盐度 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 为 8%~14%,密度主要集中于 0.85~0.93 g/cm³。利用等容线相交法 (Bischoff, 1999) 求得成矿流体捕获的最小压力为 $(80.2 \sim 287.5) \times 10^5 \text{ Pa}$ 。

5.2 成矿流体来源

长期以来,内生钼矿床的成矿流体来源一直是广大地质学者研究的重点之一。为了分析钼矿床成矿流体的来源, Ross 等 (2002) 按照高温 (550℃) 和中温 (350℃) 对全球不同类型的 19 个钼矿床氢氧同位素值进行了重新计算 (图 7), 并将这些矿床分成 4 类: 富

F 的斑岩型钼矿床、贫 F 的斑岩型钼矿床、与浅成低温热液有关的斑岩型钼矿床和与侵入岩有关的热液脉型钼矿床。计算结果表明: ① 在高温条件下, 富 F 的斑岩型钼矿床 (如 Climax, Henderson, Questa 等) 的成矿流体以岩浆水为主, 大气降水影响较小, 流体的 δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值变化范围较大, 分别为 $-173\text{‰} \sim -41\text{‰}$ 和 $-5.4\text{‰} \sim +13.8\text{‰}$, 大多数矿床的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 值在 $6\text{‰} \sim 9\text{‰}$ 之间, 属于典型的岩浆水来源, 低的 δD 值主要由岩浆脱气引起。② 中温条件下, 贫 F 的斑岩型钼矿床、与浅成低温热液有关的斑岩型钼矿床和与侵入岩有关的热液脉型钼矿床的成矿流体以混合的岩浆水和大气水为主, 流体的 δD 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 值变化范围分别为 $-173\text{‰} \sim -15\text{‰}$ 和 $-8.6\text{‰} \sim +10.2\text{‰}$, 多数矿床的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 值小于 6‰, 小于长英质岩浆脱气所形成的 $\delta^{18}\text{O}$ 变化范围 (Taylor, 1992), 并且, 随着流体 $\delta^{18}\text{O}$ 值的降低, 这些矿床的 δD 值也降低, 而且表现出较大的变化范围, 这种变化属于岩浆水与大气水混合的现象。

野外和室内研究表明, 兰家沟钼矿床中萤石发育很少, 属贫 F 型的钼矿床。氢氧同位素数据显示, 兰家沟钼矿床石英中的 δD 为 $-81\text{‰} \sim -101\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 为 $-0.1\text{‰} \sim 4.5\text{‰}$, δD 值小于长英质岩浆水 (Taylor, 1992), $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 值小于兰家沟花岗岩全岩 $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 值 ($8.4\text{‰} \sim 9.7\text{‰}$) (艾永富等, 1985)。在 $\delta\text{D}-\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 图上, 兰家沟钼矿床氢氧同位素投点落在长英质岩浆水左下侧, 距大气降水线较远 (图 7), 与国外典型的斑岩型钼矿床 Climax, Questa 和 Boss Mountain 等 (Ross et al., 2002) 相比, 其 $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 明显偏小, 与中国的金堆城钼矿床 (张理刚, 1989; 孙晓明等, 1998) 相比, δD 偏小, 同贫 F 的斑岩型钼矿床或与侵入岩有关的热液脉型钼矿床表现出一些相似性。因此, 兰家沟钼矿床成矿流体是岩浆水与大气水混合的产物。

5.3 成矿流体演化及矿质沉淀

流体包裹体研究表明, 兰家沟钼矿床成矿流体是一种 $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ 体系的流体。成矿前, 流体具高温、高盐度性质, 代表了早期岩浆热液演化的特点; 成矿期, 流体属中-低温、中-低盐度流体。从均一温度、盐度直方图 (图 5) 和均一温度-盐度图上 (图 8) 可以看出, 兰家沟钼矿床成矿期流体均一温度区间主要集中于 180~320℃ 之间。在这个温度区间内, 存在着中等盐度和低盐度 2 种不同组分的流体, 表明流体在演化过程中发生了一定程度的混合作用。

通常流体的不混溶作用是造成成矿元素沉淀、富集的重要因素, 但流体的混合作用是一种普遍的现象。

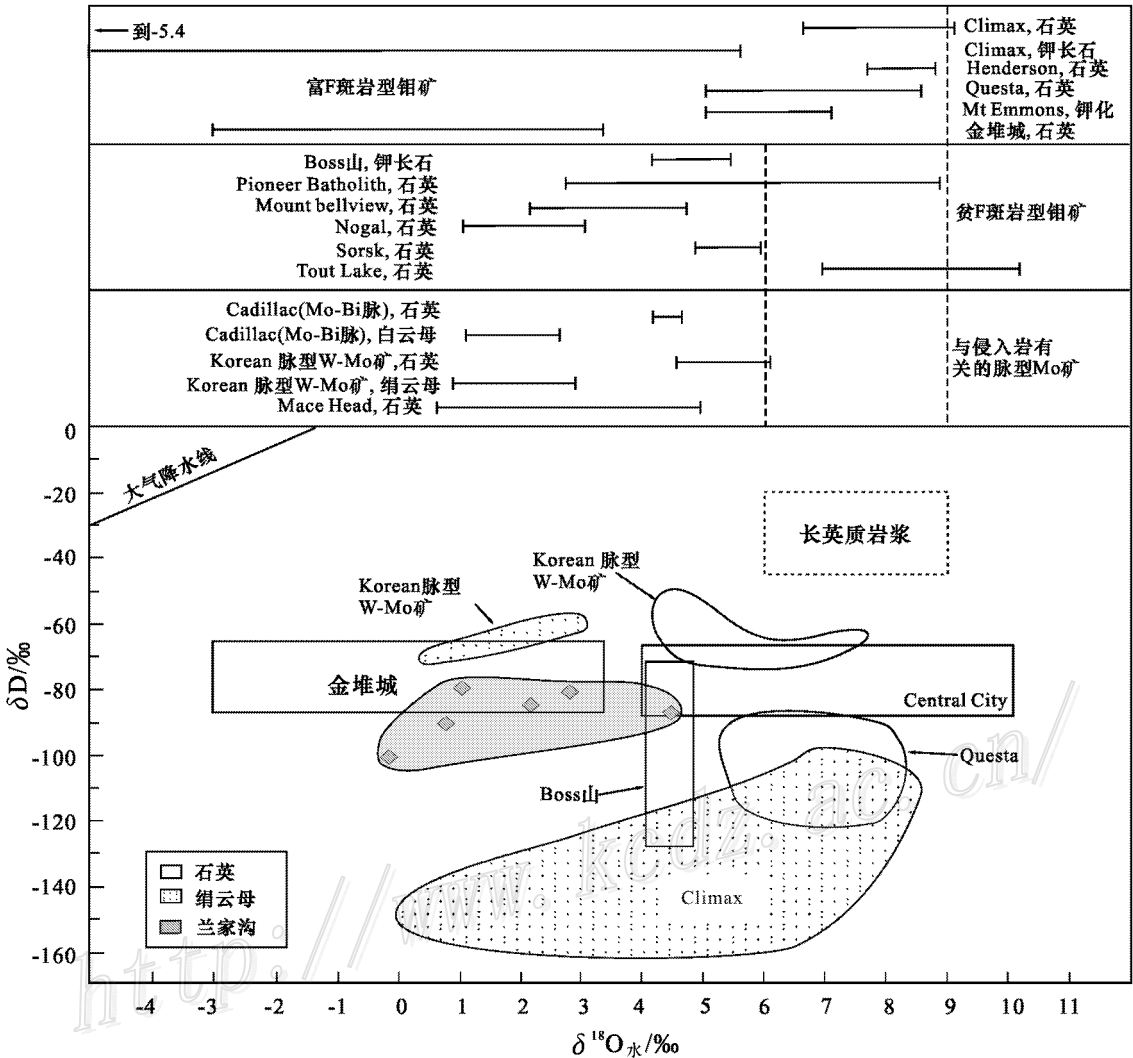


图 7 兰家沟钼矿床 δD - $\delta^{18}O_{\text{水}}$ 图(据 Ross et al. 2002 修改)

Fig. 7 Plot of hydrogen and oxygen isotopes for veins from the Lanjiagou molybdenum deposit (modified from Ross et al. ,2002)

象 是造成金属元素成矿的有效机制之一(张德会, 1997)。近年来,关于 $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ 体系流体的混合作用所引起成矿物质沉淀的报道越来越多,如美国内华达州 Jerritt Canyon 的卡林型金矿床(Hofstra et al. ,1991) 澳大利亚北部 Caramal 铀矿床(Dubessy et al. ,2002) 印度南部 Uti 金矿床(Mishra et al. , 2005)等,都是由高-中盐度流体与低盐度流体的混合作用而引起矿质沉淀。Keith 等(1992)认为,流体的混合和冷却作用能够促使大量的低品位的含钼硅酸盐沉淀并富集成矿。兰家沟钼矿床含矿流体在演化的过程中,中温、中等盐度流体与被加热的大气降水发生混合(图 8),对成矿流体产生稀释效应,使含矿热液系统的配位基浓度降低,从而造成辉钼矿的

大量沉淀,形成了辉钼矿-石英大脉。流体的混合作用是造成兰家沟辉钼矿沉淀的主要原因。

5.4 矿床成因探讨

所谓斑岩型钼矿床是指产于斑岩类岩体内部及附近大范围分布的浸染状、网脉状和细网脉状钼矿床。该类矿床较典型的特征是:①与成矿有关的岩浆为高硅、富碱的花岗岩类或石英二长岩,大多数属于钙碱性系列;②岩体多为复式侵入体,形态多为小岩株,出露面积近于 1 km^2 或 $< 1 \text{ km}^2$,岩石常具有斑状结构;③普遍具有强烈的围岩蚀变,自斑岩体中心向外,依次发育钾化带→石英-绢云母化带→泥化带→青磐岩化带;④矿石具典型的浸染状或细网脉状构造,辉钼矿呈星散浸染状分布于蚀变岩石中或

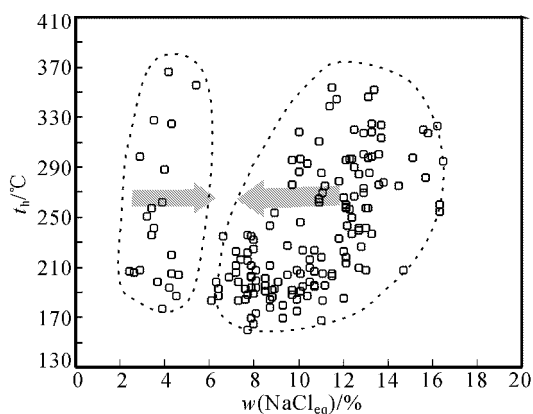


图 8 兰家沟钼矿床成矿期流体均一温度-盐度图

Fig. 8 Homogenization temperature-salinity plot for aqueous two-phase inclusions in ore-forming stage of the Lanjiagou molybdenum deposit

石英、碳酸盐类矿物等微细脉中(罗铭玖等,1994;薛春纪等,2006);⑤成矿流体以富含子矿物多相包裹体和富气、富液相包裹体为特征,包裹体均一温度、盐度较高,温度主要集中在 $300 \sim 400^{\circ}\text{C}$,盐度 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}}) > 30\%$,流体成分以 H_2O 和 CO_2 为主,还含有少量的 H_2S 、 CO 、 CH_4 、 N_2 及 SO_4^{2-} ,成矿过程中,早期流体发生过“二次”沸腾作用或不混溶作用,晚期流体又显示出与大气降水混合的特点(Kamilli, 1978; Bloom, 1981; White et al., 1981; Cline et al., 1994; Kula, 2000);⑥常伴生有萤石或黄玉等矿物(Keith et al., 1992; Kula, 2000; Seedorff et al., 2004a, 2004b),如美国的 Climax、Henderson, 中国的金堆城、撒岱沟门等。

兰家沟钼矿床矿体主要赋存于虹螺山细粒花岗岩体内部及与粗粒花岗岩的接触部位。长期以来,由于在辉钼矿-石英脉上、下盘发现有网脉状矿化,因此,一直被认为是斑岩型钼矿床。野外和室内研究表明,虽然兰家沟钼矿床与斑岩型钼矿床存在着部分相似之处,如辉钼矿的形成与花岗岩类复式侵入体有关,细粒花岗岩内矿化较多,发育有浸染状构造,但该矿床与典型的斑岩型钼矿还存在着许多不同之处,主要体现在以下几点:①与兰家沟钼矿床成矿有关的岩体多为细粒花岗岩,细粒花岗岩呈花岗结构或似斑状结构,面积大于 5 km^2 ,尽管矿区发育石英斑岩小岩脉,但形成较晚,成岩年龄为 $131 \sim 108 \text{ Ma}$ (K-Ar 法,田豫才,1999),远小于辉钼矿的 Re-Os 年龄 ($186.5 \pm 0.7 \text{ Ma}$)(黄典豪等,1996),对成矿作用影响不大;②矿化蚀变以钾化、硅化、白云母化为

主,萤石矿化少,不发育青磐岩化和泥化;③矿体主要为辉钼矿-石英大脉型,脉宽 $0.1 \sim 0.5 \text{ m}$,少数可达 3 m 左右,脉长 $76 \sim 1288 \text{ m}$,细脉或网脉状矿石不构成重要矿体;④流体包裹体研究表明,兰家沟钼矿床中成矿流体类型较单一,以水溶液包裹体为主,包裹体均一温度($180 \sim 320^{\circ}\text{C}$)、盐度 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ ($8\% \sim 14\%$) 较低。虽然也见到含子矿物包裹体,但发育较少,且主要形成于成矿早期石英脉或花岗岩斑晶中,这类包裹体主要是在岩浆演化过程中偶然捕获而成;⑤成矿流体成分以 H_2O 为主,微量的 CO_2 、 CO_3^{2-} ,基本无 H_2S 。矿石中未检测出 H_2S 的可能原因,一方面是由于辉钼矿沉淀时消耗掉了大量的 H_2S ;另一方面,体系的氧化还原环境对 H_2S 的含量产生一定的影响,如前所述,主成矿阶段发育有磁铁矿化,这表明含矿体系处于一种比较氧化的环境中,体系中 H_2S 可能被氧化;⑥兰家沟钼矿床成矿过程中流体主要发生了中等盐度与低盐度的混合作用,氢氧同位素结果表明,成矿流体 δD 为 $-81\text{‰} \sim -101\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 为 $-0.1\text{‰} \sim 4.5\text{‰}$,小于富 F 的斑岩型钼矿床的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 值 ($6\text{‰} \sim 9\text{‰}$, Ross et al., 2002),成矿流体以混合的岩浆水和大气水为主。上述分析表明,兰家沟钼矿床不同于典型的斑岩型钼矿床,属于热液脉型向斑岩型过渡类型的钼矿床,是华北板块北缘内陆造山作用的产物。

6 结 论

通过对兰家沟钼矿床地质特征和流体包裹体的研究,得出以下结论。

(1) 兰家沟钼矿床矿体主要产于细粒花岗岩岩体内部及其与粗粒花岗岩的接触部位,矿石类型以辉钼矿-石英大脉型为主,矿化蚀变主要为钾化、硅化、白云母化。

(2) 兰家沟钼矿床流体包裹体不发育,类型比较单一,多为气液两相包裹体。成矿作用主要发生在 $180 \sim 320^{\circ}\text{C}$ 的温度区间,在这个温度区间内存在着中等盐度和低盐度 2 种不同组分的流体,表明成矿流体在演化过程中发生过混合作用,流体的混合作用是造成兰家沟辉钼矿沉淀成矿的主要原因。

(3) 成矿流体成分以 H_2O 为主,含微量的 CO_3^{2-} 、 CO_2 ,属于 $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ 体系,兰家沟钼矿床成矿流体是岩浆水与大气降水的混合物。

(4) 兰家沟钼矿床在成矿特征上不同于典型的斑岩型矿床, 成因上应属于热液脉型向斑岩型过渡类型钼矿床。

致谢 野外工作期间得到了葫芦岛连山钼业有限公司李文武、于忠元等及葫芦岛地质勘查院王永昌总工等同志的大力帮助; 室内包裹体测温工作得到中国地质大学流体实验室诸惠燕老师、张文淮老师的帮助与指导, 成分分析得到中国地质科学院矿产资源研究所徐文艺研究员、陈伟十工程师的悉心指导, 在此对上述个人和单位一并表示谢意。

References

- Ai Y F and Feng R Z. 1985. Mo-bearing granitic material sources and genetic type of Yangjiazhangzi-Lanjiagou area[J]. Henan Geol. , (Supp.): 198~204(in Chinese).
- Bischoff J L. 1991. Densities of liquids and vapors in boiling NaCl-H₂O solutions: A PVTX summary from 300 to 500°C[J]. America Journal of Science , 291 : 309~338.
- Bloom M S. 1981. Chemistry of inclusion fluids: stockwork molybdenum deposits from Questa, New Mexico, Hudson Bay Mountain, and Endako, British Columbia[J]. Econ. Geol. , 76 : 1906~1920.
- Cline J S and Bodnar R J. 1994. Direct evolution of brine from a crystallizing silicate melt at the Questa, New Mexico, molybdenum deposit[J]. Econ. Geol. , 89 : 1780~1802.
- Clayton R N, Mayeda T K and Mayeda T K. 1972. Oxygen isotope exchange between quartz and water[J]. J. Geophys. Res. , 77 : 3057~3067.
- Dubessy J, Derome D and Sausse J. 2003. Numerical modelling of fluid mixings in the H₂O-NaCl system application to the North Caramal U prospect(Australia)[J]. Chem. Geol. , 194 : 25~39.
- Hoefs J. 2004. Stable isotope geochemistry[M]. 4th edition. Berlin : Springer-Verlag. 103~115.
- Hofstra A H, Leventhal J S and Northrop H R. 1991. Genesis of sediment-hosted disseminated-gold deposits by fluid mixing and sulfidization: Chemical-reaction-path modeling of ore-depositional processes documented in the Jerritt Canyon district, Nevada[J]. Geol. , 19 : 36~40.
- Huang D H, Du A D, Wu C Y, Liu L S, Sun Y L and Zou X Q. 1996. Metallochronology of molybdenum(copper) deposits in the north China platform: Re-Os age of molybdenite and its geological significance[J]. Mineral Deposits , 15(4): 289~297(in Chinese with English abstract).
- Huang D H, Dong Q Y and Gan Z X. 1989. China molybdenum deposits [A]. In : Song S H, ed. China Deposits, Vol. 1, Eighth Chapter [C]. Beijing : Geol. Pub. House. 493~536(in Chinese).
- Kamilli R J. 1978. The genesis of stockwork molybdenite deposits: Implications from fluid inclusion studies at the Henderson mine[J]. Geol. Soc. Am. Abstracts with Programs , 10 : 431.
- Keith J D, Christiansen E H, Carten R B and Nevada R. 1992. The genesis of giant porphyry molybdenum deposits[A]. In : Whiting B H, Hodgson C J and Mason R, ed. Giant ore deposits II[C]. Ottawa : Lancaster Press. 285~316.
- Kula C M. 2000. Understanding mineral deposits[M]. Dordrecht : Kluwer Academic Publishers. 397~413.
- Liu B and Shen K. 1999. The basement of fluid inclusion thermodynamic[M]. Beijing : Geol. Pub. House. 1~290(in Chinese with English abstract).
- Luo M J, Zhang F M, Dong Q Y, Xu Y R, Li S M and Li K H. 1991. China molybdenum deposits[M]. Henan Science and Technology Press. 1~425(in Chinese).
- Ma Y C, Wang C G, Feng G Q, Li Y Q, Song Y C and Jia G N. 2002. Prospecting of Yangjiazhangzi ore deposit area[J]. Mineral Deposits , 21(Supp): 434~438(in Chinese).
- Mishra B, Pal N and Sarbadhikari A B. 2005. Fluid inclusion characteristics of the Uti gold deposit, Hutti-Maski greenstone belt, southern India[J]. Ore Geol. Rev. , 26 : 1~16.
- Roedder E and Bodnar R J. 1997. Fluid inclusion studies of hydrothermal ore deposits[A]. In : Barnes H L, ed. Geochemistry of hydrothermal ore deposits[C]. New York : Wiley. 657~697.
- Roedder E. 1971. Fluid inclusion studies on porphyry type ore deposits at Bingham, Utah, Butte, Montana and Climax, Colorado[J]. Econ. Geol. , 66 : 110~114.
- Ross P S, Jébrak M and Walker B M. 2002. Discharge of hydrothermal fluids from a magma chamber and concomitant formation of a stratified breccia zone at the Questa porphyry molybdenum deposit, New Mexico[J]. Econ. Geol. , 97(8): 1679~1699.
- Seedorff E and Einaudi M T. 2004a. Henderson porphyry molybdenum system, Colorado: II decoupling of introduction and deposition of metals during geochemical evolution of hydrothermal fluids[J]. Econ. Geol. , 99 : 39~72.
- Seedorff E and Einaudi M T. 2004b. Henderson porphyry molybdenum system, Colorado: I sequence and abundance of hydrothermal mineral assemblages, flow paths of evolving fluids, and evolutionary style[J]. Econ. Geol. , 99 : 3~37.
- Shepherd T J, RaKin A and Alderton D H M. 1985. A practical guide to fluid inclusion studies[M]. Blackie & Son Limited. 1~154.
- Sun X M, Ren Q J, Yang R Y, Xu Z W and Liu X S. 1998. Theoretical modeling of water-rock δD - $\delta^{18}O$ isotopic exchange system and source of ore-forming fluid: A case study on Jinduicheng superlarge-scale molybdenum deposit, central China[J]. Geol. Geochem. , 26(2): 16~21(in Chinese with English abstract).
- Taylor B E. 1992. Degassing of H₂O from rhyolite magma during eruption and shallow intrusion, and the isotopic composition of magmatic water in hydrothermal systems[A]. In : Hedenquist J W, ed. Magmatic contributions to hydrothermal systems[C]. Geological Survey of Japan. 190~194.
- Tian Y C. 1999. Metallogenic structure, magmatic evolution and mineralizing process of molybdenum mineral area of Lanjiagou west

- Liaoning[J]. Mineral Resource and Geology , 13(3): 135~140(in Chinese with English abstract).
- White D E. 1981. Active geothermal systems and hydrothermal ore deposits[J]. Econ. Geol. , 75th Anniv. , 392~423.
- Xue C J , Qi S J and Kui H M. 2006. Basic mineral deposit[M]. Beijing : Geol. Pub. House. 110~122(in Chinese).
- Yu H Y and Wang J. 1985. Mo-bearing pluton geological age of lower Lanjiagou of Liaoning Province[C]. Henan Geol. (Supp.): 204~205(in Chinese).
- Zhang D H. 1997. Overview of research on the ore depositional mechanisms in ore-forming fluid[J]. Geological Science and Technology Information , 16(3): 53~58(in Chinese).
- Zhang L G. 1989. Petrogenic and metallogenic theories and ore prospecting[M]. Beijing : Beijing Polytechnic Univ. Pub. House. 1~240(in Chinese).
- Zhang W H and Chen Z Y. 1993. Geology of fluid inclusions[M]. Wuhan : China Univ. Geosci. Press. 1~246(in Chinese with English abstract).
- 艾永富,冯瑞志. 1985. 杨家杖子—兰家沟地区含钼花岗岩类物质来源及成因类型[A]. 全国钼矿学术讨论论文集[C], 河南地质, (增刊): 198~204.
- 黄典豪,杜安道,吴澄宇,刘兰笙,孙亚莉,邹晓秋. 1996. 华北地台钼(铜) 矿脉-钼年龄及其地质意义[J]. 矿床地质, 15(4): 289~297.
- 黄典豪,董群英,甘志贤. 1989. 中国钼矿床[A]. 见: 宋叔和主编. 中国矿床, 上册, 第八章[M]. 北京: 地质出版社. 493~536.
- 刘 斌,沈 昆. 1999. 流体包裹体热力学基础[M]. 北京: 地质出版社. 1~290.
- 罗铭玖,张辅民,董群英,许永仁,黎世美,李昆华. 1991. 中国钼矿床[M]. 河南科学技术出版社. 1~425.
- 马永昌,王长刚,冯国清,李友权,宋雨春,贾广宁. 2002. 杨家杖子矿区再找矿[J]. 矿床地质, 21(增刊): 434~438.
- 孙晓明,任启江,杨荣勇,徐兆文,刘孝善. 1998. 金堆城超大型钼矿床水-岩 δD - $\delta^{18}O$ 同位素交换体系理论模型及成矿流体来源[J]. 地质地球化学, 26(2): 16~21.
- 田豫才. 1999. 辽西兰家沟钼矿区域成矿构造、岩浆演化及成矿作用[J]. 矿产与地质, 13(3): 135~140.
- 薛春纪,祁思敬,隗合明. 2006. 基础矿床学[M]. 北京: 地质出版社. 110~122.
- 余和勇,王 吉. 1985. 辽宁下兰家沟钼矿含钼岩体的地质年龄[J]. 河南地质(增刊): 204~205.
- 张德会. 1997. 成矿流体中金属沉淀机制研究综述[J]. 地质科技情报, 16(3): 53~58.
- 张理刚. 1989. 成岩成矿理论及找矿[M]. 北京: 北京工业大学出版社. 1~240.
- 张文淮,陈紫英. 1993. 流体包裹体地质学[M]. 武汉: 中国地质大学出版社. 1~246.

附中文参考文献

- 艾永富,冯瑞志. 1985. 杨家杖子—兰家沟地区含钼花岗岩类物质来源及成因类型[A]. 全国钼矿学术讨论论文集[C], 河南地质, (增刊): 198~204.
- 黄典豪,杜安道,吴澄宇,刘兰笙,孙亚莉,邹晓秋. 1996. 华北地