

doi:10.3799/dqkx.2012.136

内蒙古哈什吐钼矿床熔融—流体包裹体特征及硫同位素组成

翟德高, 刘家军*, 王建平, 杨永强, 刘星旺, 王功文, 柳振江, 王喜龙, 张琪彬

中国地质大学地质过程与矿产资源国家重点实验室, 北京 100083

摘要: 哈什吐钼矿床是近年来在大兴安岭中段地区新发现的矿床, 矿体产于花岗岩体内, 是一个与酸性岩浆作用密切相关的内生金属矿床。矿床金属矿物组成主要为辉钼矿、黄铜矿、黄铁矿、磁黄铁矿、闪锌矿、方铅矿、毒砂等。包裹体研究表明包裹体类型主要为液体包裹体(Ia型)、气体包裹体(Ib型)、含子晶包裹体(Ic型)及熔融包裹体(II型)构成。不同类型包裹体共存产出表明这些包裹体大都经历了流体沸腾作用。包裹体均一测温表明流体包裹体均一温度主要变化于 250~500 °C, 熔融包裹体均一温度集中变化于 750~950 °C。计算得到流体盐度、压力和密度变化范围分别为 1%~49% NaCl eqv, 5~100 MPa, 0.7~1.1 g/cm³。包裹体研究表明哈什吐钼矿床成矿流体为一种高温、高盐度、高压、中高密度且含一定量 CO₂ 的流体, 该流体可归属为 H₂O-NaCl-CO₂-SO₄²⁻ 体系。硫化物的 δ³⁴S_{v-cdt}(‰) 变化范围为 0.4‰~3.8‰, 计算得到成矿流体的 δ³⁴S_{H₂S}(‰) 变化范围为 1.1‰~4.7‰, 硫同位素组成表明成矿作用与深部岩浆作用有密切联系。矿床成矿流体演化过程发生了流体沸腾和混合作用, 显著的减压沸腾作用是造成成矿体系发生大量硫化物沉淀的主要机制。哈什吐钼矿床的发现对该区寻找岩浆热液型的内生多金属矿床具有重要的启示意义。该区找矿勘探应重视岩体与不同岩性岩石及构造带的接触部位以及岩体与构造断裂交汇的部位。

关键词: 熔融—流体包裹体; 硫同位素; 钼矿床; 哈什吐; 成矿预测; 矿床。

中图分类号: P611

文章编号: 1000-2383(2012)06-1279-12

收稿日期: 2012-07-19

Characteristics of Melt-Fluid Inclusions and Sulfur Isotopic Compositions of the Hashitu Molybdenum Deposit, Inner Mongolia

ZHAI De-gao, LIU Jia-jun*, WANG Jian-ping, YANG Yong-qiang, LIU Xing-wang,
WANG Gong-wen, LIU Zhen-jiang, WANG Xi-long, ZHANG Qi-bin

State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China

Abstract: The Hashitu Mo deposit was discovered recently in the middle section of the Da Hinggan Mountain district. The ore body occurs in granite intrusion and this deposit is regarded as an endogenic metallic ore deposit related to acid magmatism. The metallic minerals are composed of molybdenite, chalcopyrite, pyrite, sphalerite, galena, and arsenopyrite, etc. The fluid inclusions study demonstrates that inclusion types mainly involve liquid inclusion (Ia type), gaseous inclusion (Ib type), daughter crystal inclusion (Ic type) and melt inclusion (II type). Co-existence of different inclusion types indicates the fluid boiling. The heating and freezing study shows that homogenization temperature of fluid and melt inclusions ranges 250~500 °C and 750~950 °C, respectively. The calculation of fluid salinity, pressure and density indicates that these values range 1%~49% NaCl eqv, 5~100 MPa and 0.7~1.1 g/cm³, respectively. The fluid inclusion study indicates that ore forming fluid are characterized by high temperature, high salinity, high pressure, high-moderate density and CO₂ bearing, which can be classified as H₂O-NaCl-CO₂-SO₄²⁻ system. δ³⁴S_{v-cdt}(‰) values of sulfides and δ³⁴S_{H₂S}(‰) values of ore forming fluid range from 0.4‰ to 3.8‰ and 1.1‰ to 4.7‰, respectively. These isotopic values indicate that mineralization is related with magmatism in this re-

基金项目: 中国地质调查局地质矿产调查评价专项“覆盖区矿产综合预测”(No. 1212011085471); 国家自然科学基金(No. 40973035); 高等学校科技创新引智计划(No. B07011)。

作者简介: 翟德高(1985-), 男, 博士研究生, 主要从事矿床学和矿床地球化学方面的研究。E-mail: zhaidegao198537@yahoo.com.cn

* **通讯作者:** 刘家军, E-mail: liujiajun@cugb.edu.cn

gion. Both fluid boiling and mixing are identified in ore forming fluid evolution and fluid boiling resulting in pressure decrease was the mainly mechanism for sulfide minerals deposition form hydrothermal fluid. Discovery of the Hashitu Mo deposit in this region is helpful to the exploration of other magmatic-hydrothermal Mo-W-Cu-Pb-Zn-Au deposits. More attention should be paid to the contact and intersection parts between intrusions and other host rocks, intrusions and structural zones in future mining exploration.

Key words: melt-fluid inclusions; sulfur isotope; molybdenum deposit; Hashitu; ore prospecting; ore deposits.

0 引言

大兴安岭地区是我国北方重要的银、铅、锌、铜、锡、铁、铜等多金属矿集区,已发现有大井 Cu-Sn-Ag-Pb-Zn 矿床、黄岗梁 Fe-Sn 矿床、白音诺尔 Pb-Zn 矿床、拜仁达坝 Pb-Zn-Ag 矿床等大型—超大型矿床(赵一鸣和张德全,1997;王莉娟等,2001;刘建明等,2004;刘家军等,2010;翟德高等,2012)。著名的俄—蒙多金属成矿带北东向也延入我国大兴安岭北段,已发现众多超大型、大型矿床(如巴列依金矿床、乌兰铅锌矿床、诺依昂铅锌矿床等),显示出该区成矿潜力巨大(邵军等,2003)。同时,在大兴安岭地区广泛分布有中生代的花岗岩类,这些酸性岩浆岩与该区中生代大规模内生矿作用之间有着极为密切的成因联系,因而一直受到众多学者的关注(毛景文等,2005;翟德高等,2009;陈永清等,2010;付乐兵等,2010;张连昌等,2010)。

哈什吐钼矿床是近年来在大兴安岭中段地区新发现的矿床,矿体产出于花岗岩体内,是一个与酸性岩浆作用密切相关的内生金属矿床。该矿床的主要成矿元素为钼,还伴有少量的铜、金、钨等成矿元素。目前对该矿床的地质、地球化学及矿床成因研究尚属空白,这对该区进一步的深入开展与中生代花岗岩岩浆成矿作用密切相关的找矿工作带来了不便,也不利于该区全面的、系统的成矿规律总结。而在矿床学的研究过程中,采用流体包裹体和同位素示踪方法的结合已成为深入探究成矿流体演化过程和成矿作用机理的有效手段。因此,本文重点对该区新发现的哈什吐钼矿床开展详细的流体包裹体研究,结合矿床基础地质特征及硫同位素组成进一步探讨矿床成因,以期为该区内寻找成因类型相似的金属矿床提供一些科学依据。

1 成矿地质背景

哈什吐铜钼多金属矿位于林西县北 100 多公里外,紧邻锡盟。本区位于大兴安岭中南段,所处大地

构造位置为中亚造山带东部,其南侧紧邻华北板块,位于西拉木伦河深断裂的北侧(图 1)。区域地层褶皱强烈、断裂发育,主构造线方向呈北东向,控制了地层与岩体的产出。该区出露的地层主要为二叠系,属于林西组,岩性主要为含碳粉砂岩、粉砂岩、中—细粒砂岩及页岩等,该组沉积岩属于一套湖相的类复理石沉积,出露面积较大。区内侵入岩较为发育,从华力西中期到燕山晚期均有较大规模的活动。印支期岩浆活动主要为中细粒的花岗闪长质岩浆系列。燕山期该区出露的岩体主要为似斑状黑云母花岗岩和花岗斑岩(图 1)。岩体规模较大,分布较为集中。其中,燕山早期的似斑状黑云母花岗岩和花岗斑岩是矿区的主要赋矿围岩,钼矿化产于其中。花岗斑岩为似斑状黑云母花岗岩之后的小型侵入体,属于燕山早期的第 2 次侵入。矿区内出现的脉岩也较为发育,主要分布于矿区东部和西南部(图 1),类型主要有花岗岩脉、石英岩脉和闪长岩脉,以花岗岩脉最为发育。

2 矿床地质特征

勘查工作表明本区存在 Mo、Sn、W、Pb、Zn、Cu、Au 等矿化,局部存在萤石矿化。本区是一个以钼为主,同时还伴生 Sn、W、Pb、Zn、Cu、Au 等多金属的成矿区段。矿体(化)主要存在于黑云母花岗岩和花岗斑岩中的硅化蚀变带内,因此硅化蚀变带是本区一个很好的找矿标志。矿区内已发现 12 条较大规模和数条较小规模的钼矿体,单个矿体长度变化范围为 50~530 m,平均厚 80 m。其中,钼矿体的组成主要为 1 号钼矿体。该矿体出露于矿区的西南部,走向 320°~330°,倾向为 50°,倾角为 75°。矿体主要呈脉状(图 1),局部有膨大现象。矿体横向延伸约 60 m,最大厚度为 6.95 m,平均厚度为 2.19 m。矿体中单个样品的钼最高品位为 7.20%,平均品位为 3.18%。围岩主要为似斑状黑云母花岗岩和花岗斑岩,围岩与矿体界线不甚清楚。该矿体是一个非常富集且极为罕见的矿体,也是本区最为主要的矿体。

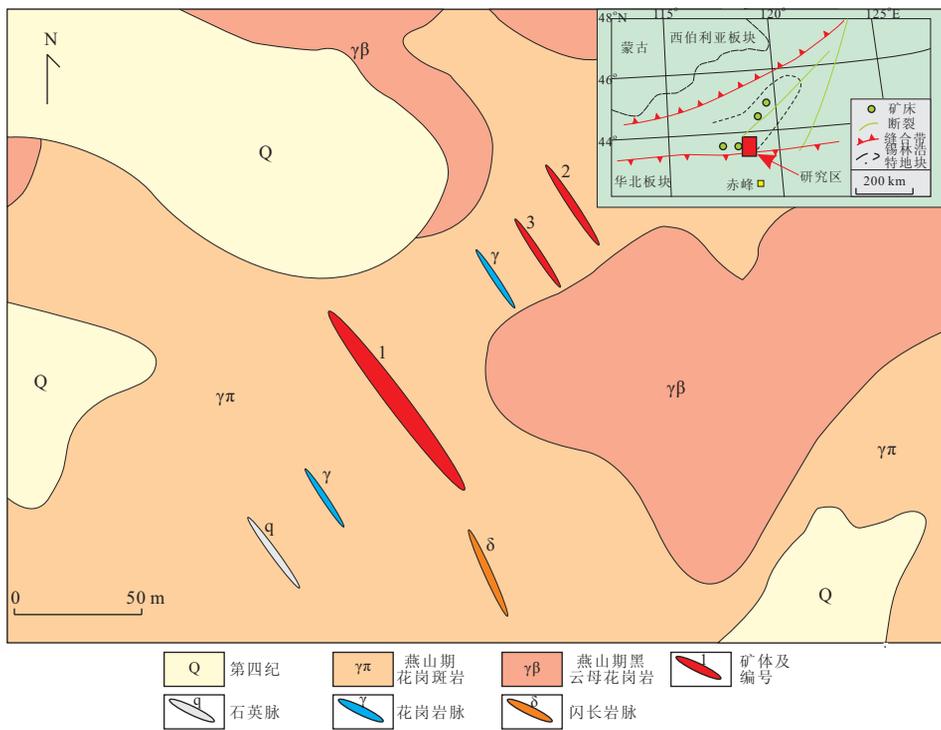


图 1 内蒙古哈什吐钼矿床地质图

Fig. 1 Geological map of the Hashitu Mo deposit in Inner Mongolia

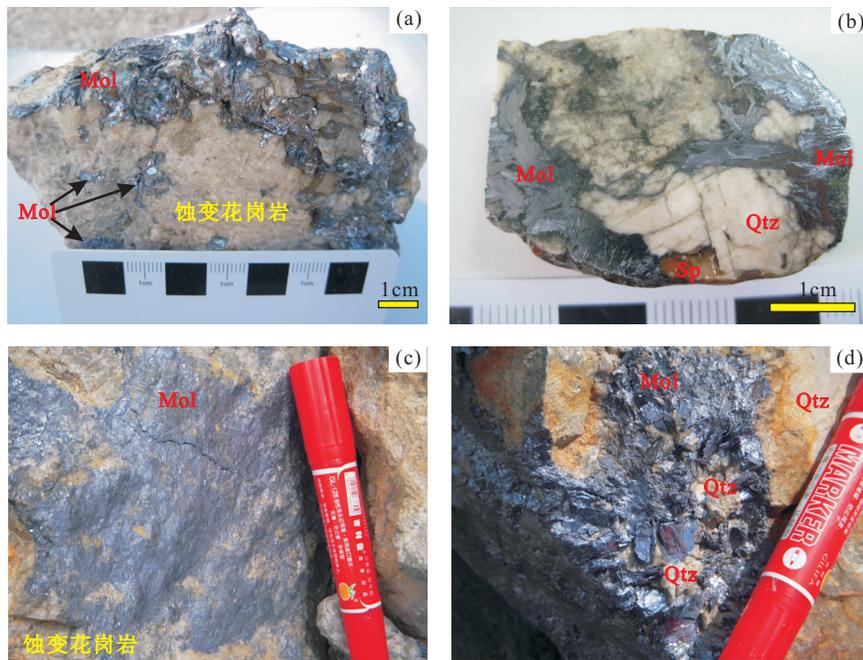


图 2 内蒙古哈什吐钼矿床矿石及矿化类型

Fig. 2 Ore types from the Hashitu Mo deposit

a. 产于蚀变花岗岩中的脉状和浸染状钼矿石; b. 产于石英中的柱状、片状辉钼矿矿石, 辉钼矿与闪锌矿伴生; c. 蚀变花岗岩中的面状辉钼矿矿化; d. 与石英共生的片状、团块状辉钼矿; Mol. 辉钼矿; Qtz. 石英; Sp. 闪锌矿

通过矿石手标本及显微镜下鉴定和电子探针分析表明, 哈什吐钼矿床的主要矿物组成为辉钼矿、黄

铜矿、黄铁矿、磁黄铁矿、闪锌矿、方铅矿、毒砂等. 其中, 辉钼矿的含量最多(图 2, 3), 多为片状、柱状或

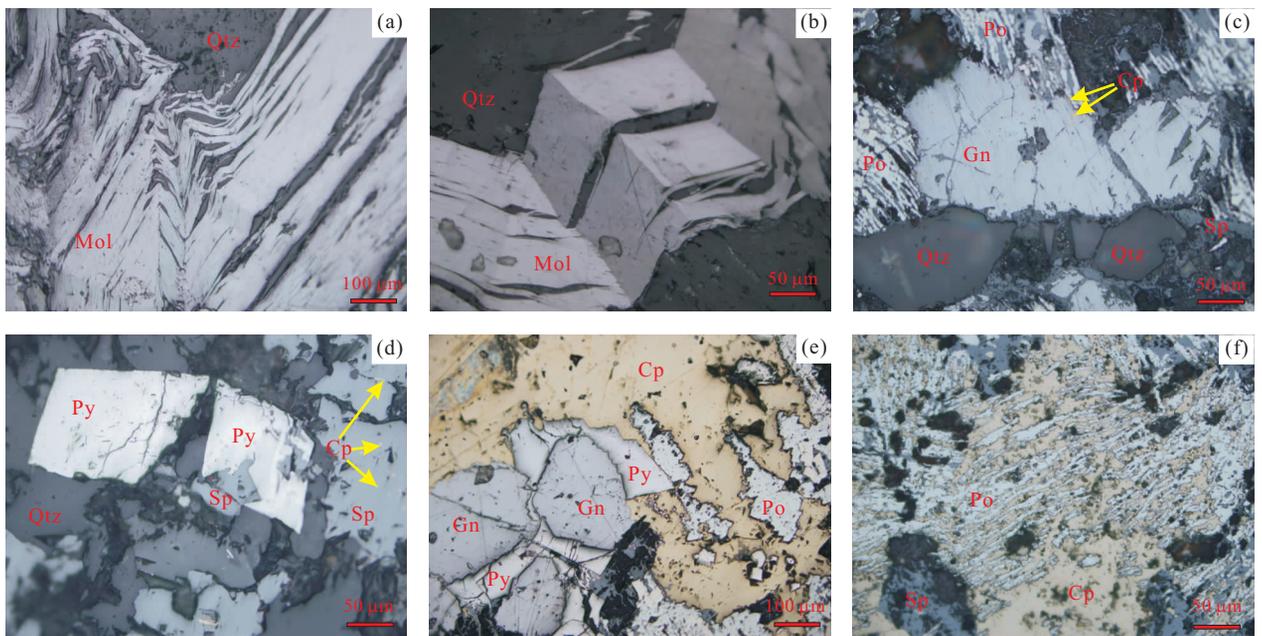


图 3 内蒙古哈什吐钼矿床金属矿物组成

Fig. 3 Metallic mineral compositions from the Hashitu Mo deposit

a. 柱状辉钼矿集合体, 集合体之间被石英充填; b. 柱状辉钼矿的膝折现象; c. 方铅矿被磁黄铁矿和闪锌矿交代, 在方铅矿中存在黄铜矿; d. 闪锌矿交代较为自形的黄铁矿, 在闪锌矿中存在乳滴状黄铜矿; e. 方铅矿被黄铁矿交代, 黄铁矿被黄铜矿包裹, 黄铜矿被磁黄铁矿穿插; f. 黄铜矿被磁黄铁矿穿插, 磁黄铁矿被闪锌矿切穿; Cp. 黄铜矿; Gn. 方铅矿; Mol. 辉钼矿; Po. 磁黄铁矿; Py. 黄铁矿; Qtz. 石英; Sp. 闪锌矿

他形集合体(图 2a, 2b, 2d), 部分呈浸染状分布(图 2a). 矿化多产于蚀变黑云母花岗岩(图 2a, 2c)及石英脉(图 2b, 2d)中. 矿石矿化类型主要包括脉状(图 2a, 2b)、浸染状(图 2a)、团块状(图 2d)及面状矿化(图 2c)等.

显微镜下鉴定结果显示辉钼矿产出形式主要呈柱状、片状或他形集合体, 矿物颗粒大小约 0.2~2.0 cm 之间, 辉钼矿的膝褶现象较常见(图 3a, 3b). 方铅矿为形成较早的硫化物, 常常被闪锌矿和磁黄铁矿交代(图 3c)或被黄铁矿所包裹(图 3e). 黄铜矿产出形式主要有 2 种: 一种为较大的颗粒产出, 常包裹黄铁矿、闪锌矿等(图 3e)或被磁黄铁矿切穿(图 3f); 另一种为较小的颗粒或乳滴状产于方铅矿或闪锌矿中(图 3c, 3d). 根据显微镜下矿物之间的产出关系, 可得到该矿床硫化物形成的先后顺序为: 方铅矿—黄铜矿—闪锌矿—辉钼矿—黄铁矿—磁黄铁矿.

矿区内的构造以断裂构造为主, 一般规模都较小, 根据与成矿的关系可分为成矿前断裂和成矿后断裂. 成矿前或成矿时发生的断裂与钼的成矿关系密切, 为主要的导矿构造, 断裂主要分为 NW 向和近 NS 向. 该矿床的围岩蚀变类型主要包括硅化和绢云母化, 还含有少量的萤石和绿帘石化.

3 流体包裹体研究

3.1 样品及分析方法

本次用于包裹体研究的样品均采自哈什吐钼矿床的 1 号主矿体中(图 1). 用于包裹体分析的样品为新鲜、未风化的样品, 所有样品均与钼矿化密切相关, 可直接反映成矿流体的性质和组成. 室温下, 首先对包裹体的形状、大小、相态、气液比、分布及包裹体的类型等特征进行观察和统计, 依据显微镜下包裹体的特征确定其世代关系, 然后尽可能地排除次生包裹体, 选择有代表性的包裹体进行温度和激光拉曼光谱分析.

流体包裹体显微测温研究在中国地质大学(北京)地球科学与资源学院矿产与资源勘查室流体包裹体实验室完成. 实用的仪器为英国 Linkam 公司的 MDSG600 型冷热台, 温度范围是 -196~600 °C. 测试精度及稳定性在 0.1 °C 范围之内, 冷/热速率为 0.01~130 °C/min, 样品最大视域直径为 1 cm. 流体包裹体温度测试过程中, 升温 and 降温的速率一般保持在 0.2~5.0 °C/min, 相变点附近控制温度变化速率为 0.1~0.5 °C/min. 熔融包裹体采用高温 MDSG600 型冷热台, 温度范围是 25~1 200 °C. 测试精度及稳定性在 0.1 °C 范围之内, 冷/热速率为

0.01~130.00 °C/min,样品最大视域直径为1 cm. 为确保测试精度,对仪器测试温度进行了校正. 石英流体包裹体激光拉曼光谱分析在核工业北京地质研究院流体包裹体实验室完成. 实验采用英国 Renishaw RM-2000 型显微共焦拉曼光谱仪,100~4 000 cm^{-1} 全波段一次取峰,激光束斑大小约为1 μm ,分辨率为1~2 cm^{-1} .

3.2 包裹体岩相学

包裹体岩相学研究表明与矿化密切的石英晶体

中包裹体十分发育,并且在矿化蚀变的花岗岩石英斑晶中也发育大量的包裹体. 所观察的包裹体以原生包裹体为主,次生、假次生包裹体较少. 绝大多数包裹体的颜色为无色透明,部分显黄色、棕褐色、灰黑色(图4). 包裹体的体积较大,大小一般为10~30 μm 之间,气液比变化较大,包裹体形态可见规则的浑圆状、椭圆状、杆状、圆形及一些不规则的形态. 依据室温下包裹体的相态及显微测温过程中相变特征的不同,将哈什吐钼矿床的包裹体分为2类:流体

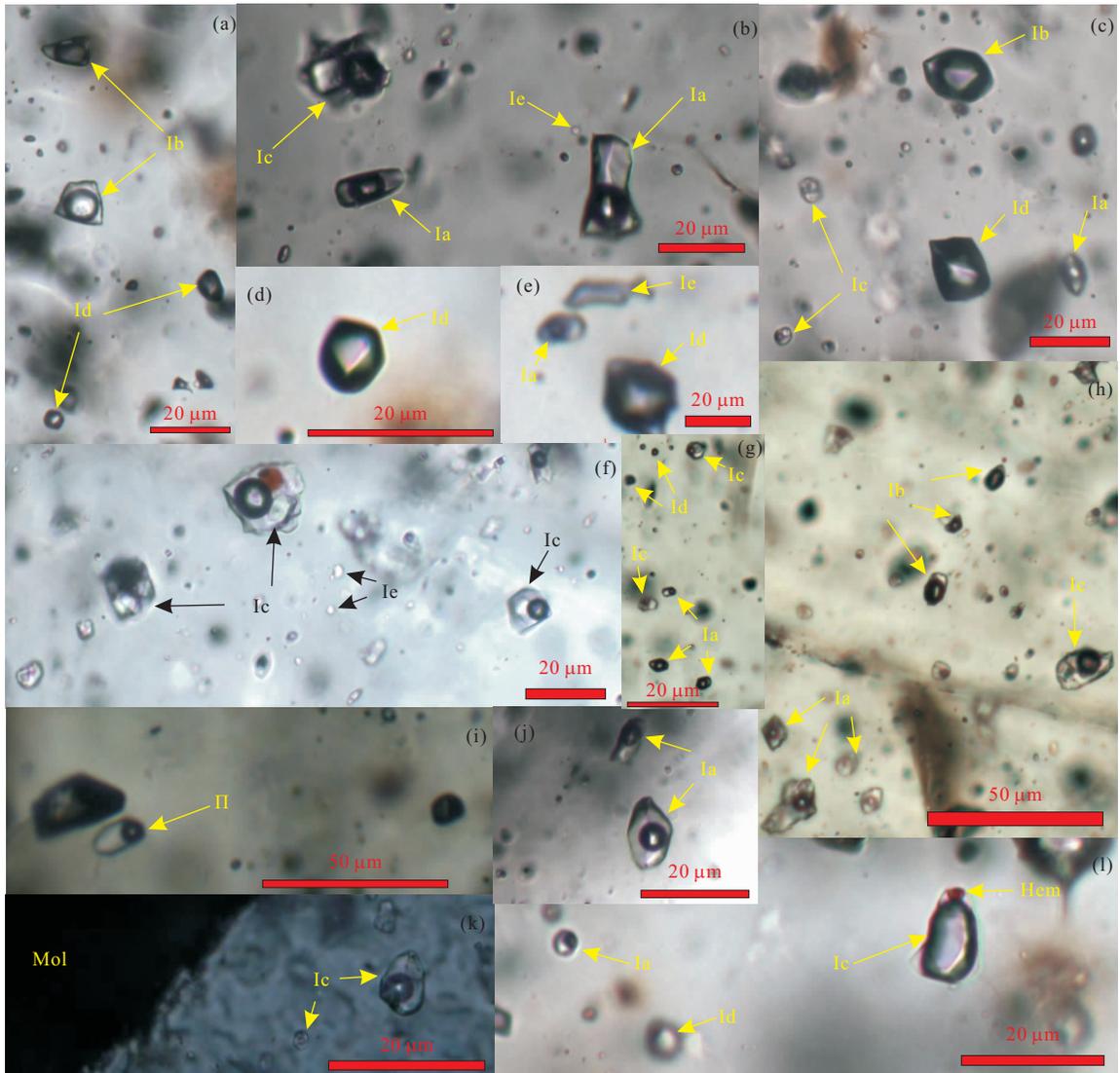


图4 哈什吐钼矿床包裹体组成

Fig. 4 Characteristics of inclusions from the Hashitu Mo deposit

a. Ib型流体包裹体和Id型纯气相流体包裹体共存;b. Ia型液体包裹体与Ic型三相包裹体和Ie型纯液相包裹体共存;c. Ia型液体包裹体、Ib型气体包裹体、Ic型三相包裹体和Id型纯气相包裹体共存;d. Id型纯气相包裹体;e. Ia型液体包裹体与Id型纯气相包裹体和Ie型纯液相包裹体共存;f. Ic型三相包裹体和Ie型纯液相包裹体共存,部分Ic型包裹体含多个子矿物;g. Ia型液体包裹体与Ic型三相包裹体和Id型纯气相包裹体共存;h. Ia型液体包裹体与Ib型气体包裹体和Ic型三相包裹体共存;i. II型熔融包裹体,温度为650 °C条件下仍未均一;j. 原生Ia型液体包裹体;k. 辉钼矿(Mol)边部石英中的Ic型三相包裹体;l. Ia型液体包裹体与Ic型三相包裹体和Id型纯气相包裹体共存,Ic型包裹体含有子矿物赤铁矿(Hem)

表 1 哈什吐钼矿床包裹体显微测温结果

Table 1 Microthermometric results of inclusions from the Hashitu Mo deposit

包裹体类型	寄主矿物	大小(μm)	T_h ($^{\circ}\text{C}$)	均一方式	$T_{m,ice}$ ($^{\circ}\text{C}$)	T_m ($^{\circ}\text{C}$)
Ia	石英	5.5~76.4	91.2~596	T_h (l)	-22~-0.4	—
	石英	6.1~35.8	253~459	T_h (g)	-8~-0.9	—
Ib	石英	8.3~52.8	325~389	T_h (l)	—	—
	石英	10.5~62.3	300~591	T_h (g)	—	—
Ic	石英	5.1~36.3	160~600	T_h (l)	-5.9~-0.4	145~600
II	石英	4.8~21.5	640~1 049	T_h (l)	—	—

注: T_h 为完全均一温度; T_h (l) 为完全均一至液相; T_h (g) 为完全均一至气相; $T_{m,ice}$ 为冰点温度; T_m 为子矿物消失温度。

包裹体(I类)和熔融包裹体(II类)。

I类包裹体可主要分为以下 5 个亚类: Ia 型包裹体(液体包裹体), 在室温下主要由液相和一个小气泡组成的两相流体包裹体(图 4b, 4c, 4j, 4h), 该类包裹体的液相充填度大于 60%, 加热一般均一到液相, 该类包裹体较为发育; Ib 型包裹体(气体包裹体), 在室温下由一个较大的气泡和少量的液体(图 4a, 4c, 4h)组成, 气相充填度一般大于 50%, 加热一般均一到气相, 该类包裹体较为发育; Ic 型包裹体(含子矿物包裹体), 在室温下由气相、液相和子矿物组成(图 4b, 4c, 4f, 4k, 4l), 包裹体中含有的子矿物为食盐、赤铁矿及碳酸盐矿物等, 该类包裹体大量发育, 常与液体和气体包裹体共生产出; Id 型包裹体(纯气体包裹体), 室温下为单相气体包裹体(图 4a, 4c, 4d, 4e, 4l), 将它冷却时在包裹体边缘有时会出现一个小圈液相, 该类包裹体比较少见; Ie 型包裹体(纯液体包裹体), 在室温下为单相液体包裹体(图 4b, 4e, 4f), 当冷却这种包裹体时, 其中可能出现一个小气泡, 该类包裹体不多见。II 类包裹体为熔融包裹体, 见于花岗岩的石英斑晶中, 室温下为气液两相或含有玻璃质的三相组成(图 4i), 该类包裹体记录了岩浆向热液过渡阶段的地质信息。

同一石英晶体中较为常见的包裹体类型组合为 Ia-Ib-Ic(图 4c, 4h)、Ia-Ic-Id(图 4c, 4g, 4l)和 Ia-Ic-Ie(图 4b), 在同一视域中常见不同充填度的包裹体共存(图 4a, 4c, 4e), 表明这些包裹体大都经历了流体沸腾作用。

3.3 包裹体显微测温

对矿床中产出的不同类型包裹体进行均一测温, 测温结果见表 1 和图 5。测温结果表明 Ia 型液体包裹体的均一温度(T_h)的变化范围为 91.2~596.0 $^{\circ}\text{C}$, 集中变化于 200~400 $^{\circ}\text{C}$ (图 5), 均一温度的平均值为 302.4 $^{\circ}\text{C}$ 。该类包裹体主要完全均一至液相, 含少部分包裹体均一至气相(表 1)。Ib 型气体包裹体的均一温度(T_h)的变化范围为 300~

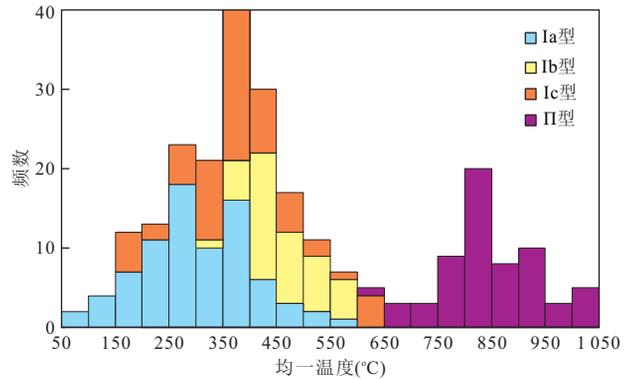


图 5 哈什吐钼矿床包裹体均一温度直方图

Fig. 5 Histogram of homogenization temperature data of inclusions from the Hashitu Mo deposit

591 $^{\circ}\text{C}$, T_h 集中变化于 400~550 $^{\circ}\text{C}$, 平均值为 454.4 $^{\circ}\text{C}$ (图 5)。该类包裹体绝大多数均一至气相, 仅少部分包裹体均一至液相(表 1)。由于气相所占的比例比较大, 该类包裹体的冰点温度难以获得。Ic 型子矿物三相包裹体的均一温度变化为 160~600 $^{\circ}\text{C}$, 数据集中变化于 330~510 $^{\circ}\text{C}$, 平均值为 372.2 $^{\circ}\text{C}$ (图 5)。在均一温度直方图上显示出矿床流体包裹体的均一温度集中范围为 250~450 $^{\circ}\text{C}$ (图 5)。II 型熔融包裹体的均一温度变化范围为 640~1 049 $^{\circ}\text{C}$, 数据集中变化于 750~950 $^{\circ}\text{C}$, 平均值为 846.5 $^{\circ}\text{C}$ (图 5)。

3.4 成矿流体盐度、压力、密度

根据流体包裹体均一温度-冰点温度之间的关系对 Ia 型液体包裹体的盐度进行计算(Hall *et al.*, 1988), 得到矿床成矿流体的盐度(% NaCl eqv)介于 0.7%~23.7% NaCl eqv, 盐度集中变化于 1%~16% NaCl eqv, 平均盐度为 8.3% NaCl eqv(图 6)。对于 Ic 型含子晶的三相包裹体采用 Package FLUIDS 软件进行计算(Bakker, 2012)。计算结果表明成矿流体盐度变化于 29.6%~74.0% NaCl eqv, 盐度集中变化于 37%~49% NaCl eqv(图 6), 平均值

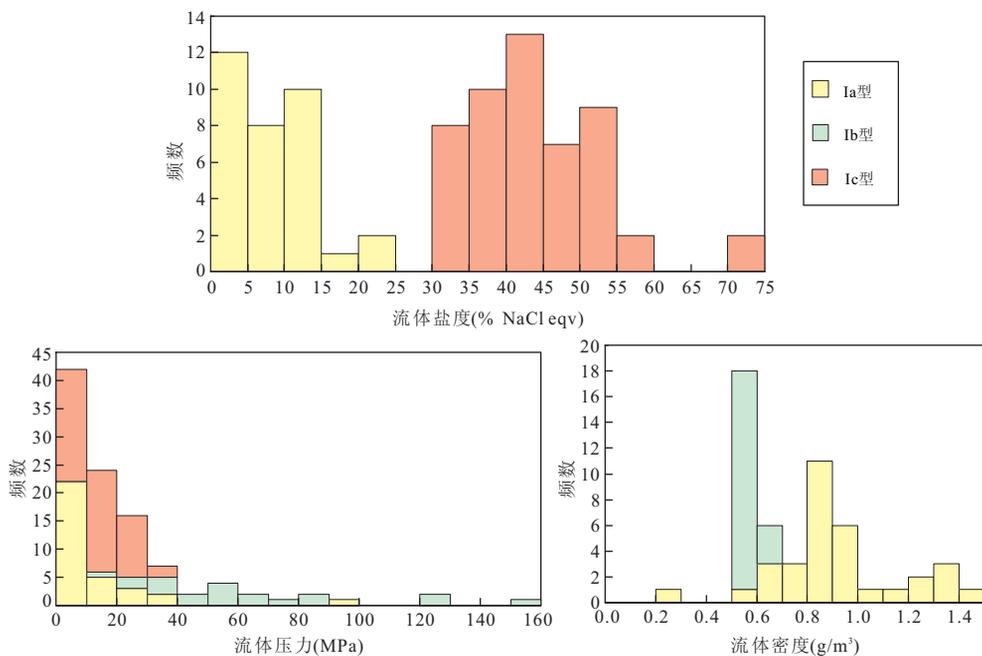


图6 哈什吐钼矿床成矿流体盐度、压力、密度直方图

Fig. 6 Histogram of salinity, pressure and density data of ore forming fluids in the Hashitu Mo deposit

为 43.5% NaCl eqv.

利用 Package FLUIDS 软件对包裹体的捕获压力、流体密度进行计算. Ia 型液体包裹体和 Ib 型气体包裹体采用 $H_2O-NaCl$ 体系进行计算 (Bakker, 1999), Ic 型含子晶的三相包裹体采用 $H_2O-NaCl-KCl$ 体系进行计算 (Bakker, 2012). 计算结果表明 Ia 型包裹体的压力变化为 1.0~33.5 MPa, 集中变化于 5~15 MPa, 平均值为 9 MPa (图 6); 成矿流体密度变化于 0.2~1.5 g/cm^3 , 集中变化范围为 0.7~1.1 g/cm^3 (图 6), 平均值为 0.9 g/cm^3 ; Ib 型包裹体的捕获压力变化于 18.7~159.9 MPa, 集中变化于 30~100 MPa (图 6), 平均值为 63.8 MPa; 流体密度变化于 0.5~0.7 g/cm^3 , 均值为 0.5 g/cm^3 ; Ic 型包裹体的压力变化为 1.0~39.3 MPa (图 6), 平均值为 14 MPa.

3.5 流体包裹体激光拉曼光谱

利用激光拉曼光谱对不同包裹体进行成分及子矿物类型测定. 单个包裹体的激光拉曼测试结果表明 Ia 型、Ib 型及 Ic 型包裹体的气相和液相组成中均含 CO_2 (图 7a, 7c, 7d, 7e, 7g), 说明在所有包裹体类型中 CO_2 的存在较为普遍, 但未见含有 CO_2 的三相包裹体. 包裹体的液相组成还包含一定量的 H_2O (图 7b, 7d, 7g). 包裹体子矿物的拉曼测定结果表明子矿物组成主要为碳酸盐矿物, 包括 $MnCO_3$ 和 $CaCO_3$ (图 7f, 7h). 此外, 在 Ia 型包裹体

的液相成分中还存在 SO_4^{2-} (图 7b). 激光拉曼结果表明 CO_2 在矿床的不同类型包裹体中均出现, 且存在碳酸盐子矿物, 表明该矿床的成矿流体可归属为 $H_2O-NaCl-CO_2-SO_4^{2-}$ 体系.

通过对矿床包裹体的类型、温度、物理化学及激光拉曼分析, 认为哈什吐钼矿床成矿流体为一种高温、高盐度、高压、中高密度且含一定量 CO_2 的流体, 该流体可归属为 $H_2O-NaCl-CO_2-SO_4^{2-}$ 体系.

4 硫同位素组成研究

4.1 样品及分析方法

本次研究所用的样品均采自哈什吐钼矿床地表或坑道内. 所选择的代表性样品均为新鲜未风化的样品. 首先, 将样品磨碎至 40~80 目, 用肉眼初步挑选出单矿物, 然后将挑选的单矿物放在双目镜下挑纯 (纯度大于 99%), 再将其放入玛瑙研钵体中磨至 200 目以上, 最后对硫化物进行硫同位素测试. 硫同位素组成分析在中国地质科学院矿产资源研究所完成. 分析采用 MAT-230 质谱仪完成, $\delta^{34}S$ 以 V-CDT 为标准, 分析精度为 $\pm 0.2\%$.

4.2 硫同位素组成

哈什吐钼矿床金属硫化物 (辉钼矿, 黄铁矿, 闪锌矿, 磁黄铁矿等) 的硫同位素测试结果见表 2 所示. 本次研究获得硫化物的 $\delta^{34}S_{V-CDT}(\%)$ 变化范围

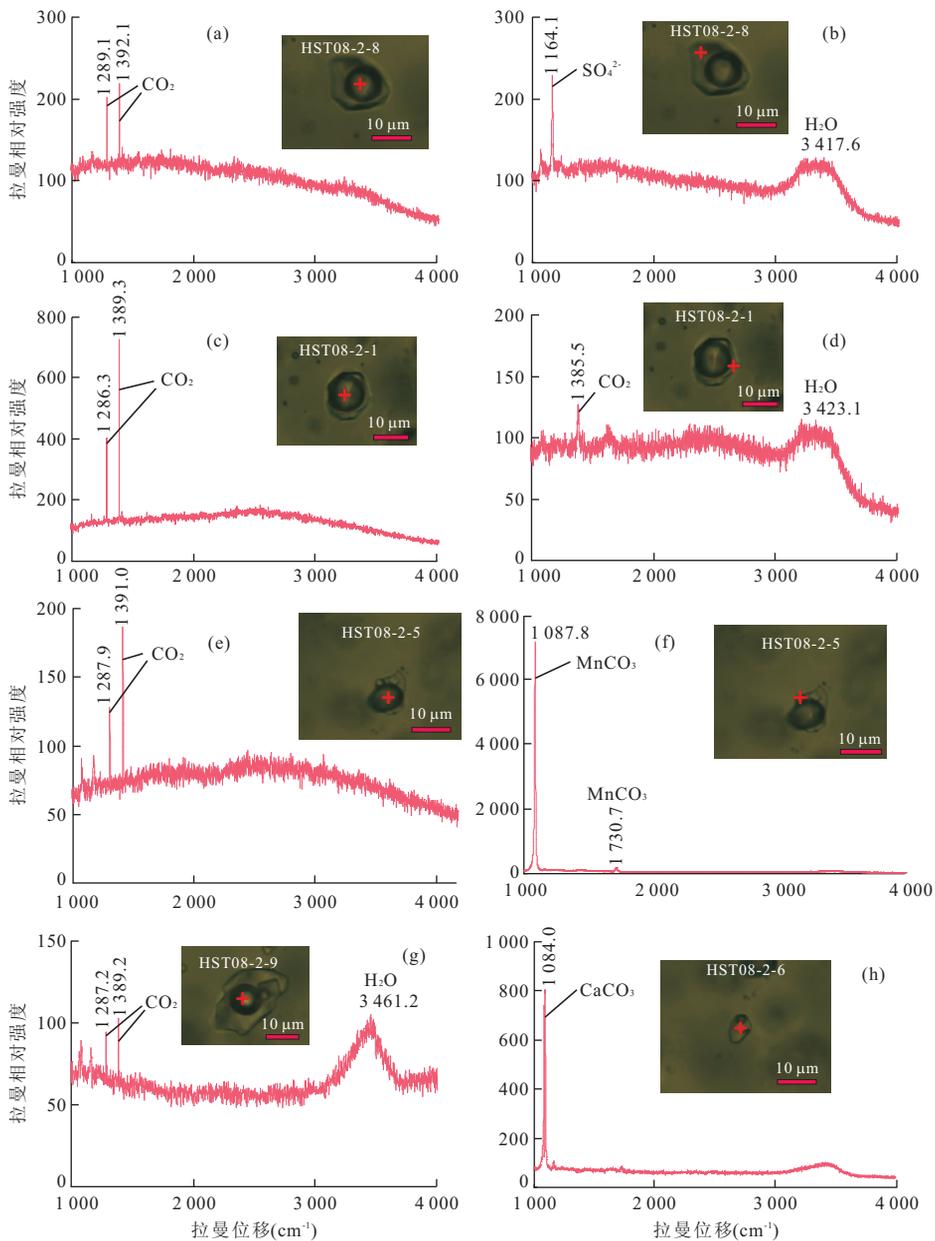


图 7 哈什吐钼矿床包流体裹体激光拉曼相对强度图谱

Fig. 7 Laser raman spectra of fluid inclusions from the Hashitu Mo deposit

为 0.4‰~3.8‰, 平均值为 2.1‰ ($n=6$), 极差为 3.4‰. 获得辉钼矿的硫同位素值(2.3‰~3.8‰)均大于其他硫化物的硫同位素值. 将所有硫同位素数据投图在硫同位素直方图上(图 8), 表明哈什吐钼矿床所有硫化物的硫同位素数据分布较为集中, 数值介于 0‰~4‰ 之间, 显示矿床中硫可能为深部来源. 根据与硫化物共生的包裹体获取的均一温度和硫同位素平衡方程计算得到成矿流体的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$ (‰) 变化范围为 1.1‰~4.7‰ 之间, 平均值为 2.7‰ (表 2).

5 讨论

5.1 成矿流体演化

利用流体包裹体均一温度—盐度双变量关系图解可以有效地判别流体的演化趋势. 研究表明, 在流体混合过程中捕获的流体包裹体其均一温度与盐度以及盐度与焓值在一定程度上均表现为正相关的关系; 而在流体沸腾或相分离过程中捕获的流体包裹体的均一温度与盐度以及盐度与焓值均呈现负相关性 (Shepherd *et al.*, 1985). 哈什吐钼矿床流体演化图解表明流体演化过程发生了混合与沸腾作用

表 2 内蒙古哈什吐钼矿床硫同位素组成

Table 2 Sulfur isotope compositions of the Hashitu Mo deposit

样品编号	硫化物	温度(°C) ¹	$\delta^{34}\text{S}_{\text{V-cdt}}$ (‰) ²	$\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$ (‰) ²
10HST-05	辉钼矿	415	2.6	3.6
10HST-07	辉钼矿	446	2.3	3.2
10HST-09	辉钼矿	438	3.8	4.7
10HST-16	黄铁矿	478	0.4	1.1
10HST-07	闪锌矿	446	0.9	1.1
10HST-15	磁黄铁矿	483	2.3	2.5

注:上标“1”表示温度为与硫化物共生石英中包裹体的均一温度;上标“2”表示 $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$ (‰) 计算根据 Ohmoto and Rye(1979) 和 Ohmoto and Lasaga(1982) 的硫化物(H_2S)的硫同位素平衡方程.

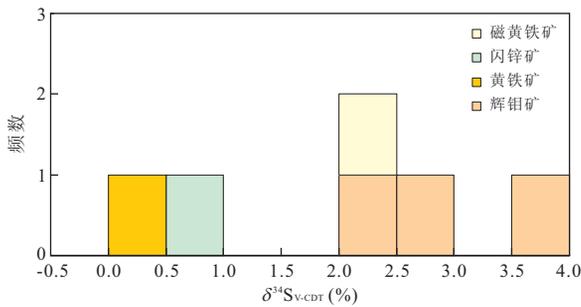


图 8 哈什吐钼矿床硫化物硫同位素组成直方图

Fig. 8 Histogram of $\delta^{34}\text{S}$ of sulfides from the Hashitu Mo deposit

(图 9). 其中,流体演化过程至少发生了 2 次沸腾作用;第 1 次沸腾是导致大量含子晶包裹体(高盐度)与气体包裹体共存的主要原因;第 2 次沸腾作用则导致不同盐度的液体包裹体与气体包裹体共存. 在流体演化过程还伴随有流体混合作用的发生,混合的 2 个端元分别由高温高盐度的岩浆热液为主导和低温低盐度的大气降水为主导的热液组成.

根据包裹体研究结果显示矿床初始流体具有以下特征:高温(500~900 °C)、高盐度(55%~74% NaCl eqv)、高氧逸度(含赤铁矿子晶),该流体是岩浆房出溶分异的早期成矿流体,可归属为 $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CO}_2$ 体系. 石英晶体结晶同时捕获了这些初始的流体信息. 随后该流体演化过程伴随沸腾及混合作用,演化形成了系列不同温度、盐度的岩浆—热液过渡流体. 石英结晶的同时也捕获了不同温度与盐度的流体,使得在同一石英晶体中能够看到不同物理化学状态的包裹体产出. 流体演化末期体现为低温(100~200 °C)、低盐度(0.5%~5% NaCl eqv)的特征,此时该流体可归属为 $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ 体系. 哈什吐钼矿床的流体演化轨迹与典型岩浆作用有成因关系的钼矿床流体演化过程呈现较大的一致性(钟军等,2011;孙嘉等,2012).

5.2 矿床成因机制

大量研究表明热液体系的还原硫含量、温度、压

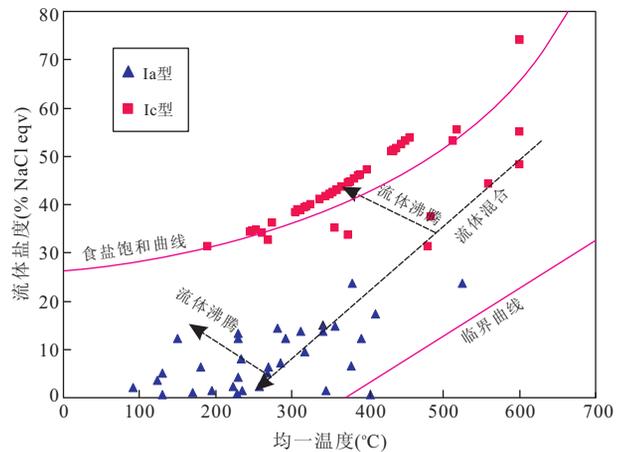


图 9 哈什吐钼矿床成矿流体演化图解(食盐饱和曲线和临界曲线根据 Shepherd *et al.*, 1985)

Fig. 9 Fluid evolution diagram of the Hashitu Mo deposit

力、pH 值、氧逸度等物理化学参数变化都是制约钼沉淀的重要机制(Wood *et al.*, 1987; Selby *et al.*, 2000; 卢焕章等,2004). 笔者的研究结果显示,造成哈什吐钼矿床中大量硫化物沉淀的主要因素为流体沸腾作用造成的压力释放.

流体包裹体研究表明,哈什吐钼矿床广泛存在不同气相比、不同盐度的包裹体共生(图 4b, 4e, 4h, 4l),且均一温度及盐度图解显示流体演化过程至少发生了 2 次沸腾作用(图 9). 这些证据都表明成矿过程中流体系统发生了显著的减压沸腾作用. 因此认为成矿流体系统的减压沸腾作用是导致钼矿沉淀的主要机制. 包裹体均一温度和流体捕获压力关系图解(图 10)可以明显识别出包裹体的不同 T_h -压力演化曲线,不同的 T_h -压力演化曲线是由流体的沸腾减压造成的. 其中, Ia 型与 Ib 型包裹体具有较为一致的 T_h -压力演化曲线,而同 Ic 型包裹体的 T_h -压力演化曲线明显不同(图 10). 这暗示它们是形成于截然不同的压力体系中. 大量研究也表明(张德会, 1997; Reed and Palandri, 2006; 吴华英等, 2010; 顾雪祥等, 2010; 王蝶等, 2011): 热液体系发生显著的沸腾作用可使得热液体系的相平衡发生改变,相态的变化可促使溶液中金属络合物发生分解,从而造成大量金属硫化物沉淀形成金属矿物. 因此,造成哈什吐钼矿床中大量硫化物形成的主要机制为流体的减压沸腾作用.

5.3 矿床成因类型

哈什吐钼矿床矿体直接产于黑云母花岗岩体内,在空间上与酸性岩体表现出较为紧密的联系. 黑云母花岗岩的锆石 LA-ICP-MS U-Pb 年龄为 147.11 ±

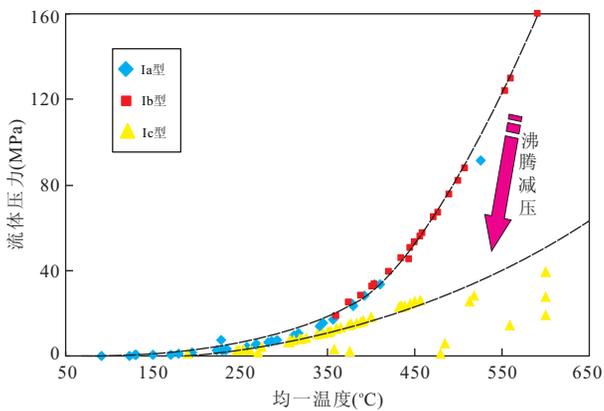


图 10 哈什吐钼矿床包裹体均一温度—压力图解

Fig. 10 T_h and pressure diagram for inclusions from the Hashitu Mo deposit

0.75 Ma, 与矿床辉钼矿的 Re-Os 等时线年龄 150 ± 4 Ma 基本一致(未发表资料). 这表明无论从成矿空间还是从成矿时间角度, 哈什吐钼矿床均与早白垩世的花岗岩质岩浆活动关系紧密. 且对矿床的包裹体研究结果也表明该矿床的成矿流体早期表现出高温、高盐度、高氧逸度的特征, 还发现了熔融包裹体的存在, 这些证据均体现了岩浆热液在矿床成矿过程中发挥的主导作用. 矿床硫化物的硫同位素组成表明矿床中硫为深部来源, 且计算得到成矿流体的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$ (‰) 变化范围为 1.1‰~4.7‰, 这样集中的变化范围体现了成矿作用与深部岩浆作用有密切的联系.

综合矿床地质特征、成矿流体性质及硫同位素组成特征认为, 该矿床属于与酸性岩浆作用关系密切的高温岩浆热液型矿床. 成矿作用的发生与早白垩世的花岗岩质岩浆活动关系十分密切.

5.4 找矿勘探启示

通过对哈什吐钼矿床的流体包裹体及同位素地球化学研究, 认为矿床的形成与燕山期的中酸性岩浆活动关系紧密. 矿体一般直接产于这种中酸性岩体之中. 虽然该区已发现有大井铜多金属矿床、黄岗梁铁矿床、白音诺尔铅锌矿床等大型、超大型多金属热液矿床, 而同哈什吐钼矿床成因类似的岩浆热液矿床却很少见. 而中生代的中酸性岩体在本区有较大面积的出露, 所以本区勘查岩浆热液型钼、钨、铜、金矿床应重视燕山期花岗岩体的分布. 应注意岩体与不同岩性岩石及构造带的接触部位以及岩体与构造断裂交汇的部位, 往往这些地质背景中常形成具有工业价值的矿床. 因此, 哈什吐钼矿床的发现对该区寻找成因类型相似的钼多金属矿床具有重要的启示意义.

6 结论

(1) 哈什吐钼矿床包裹体类型主要为液体包裹体(Ia型)、气体包裹体(Ib型)、含子晶包裹体(Ic型)及熔融包裹体(II型)组成, 大量不同类型包裹体在同一石英晶体中共存产出.

(2) 包裹体研究表明哈什吐钼矿床成矿流体为一种高温、高盐度、高压、中高密度且含一定量 CO_2 的流体, 该流体可归属为 $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CO}_2-\text{SO}_4^{2-}$ 体系.

(3) 硫化物的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{v-cdt}}$ (‰) 变化范围为 0.4‰~3.8‰, 计算得到成矿流体的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$ (‰) 变化范围为 1.1‰~4.7‰, 硫同位素组成表明成矿作用与深部岩浆作用有密切的联系.

(4) 矿床成矿流体演化过程存在流体沸腾和混合作用, 显著的减压沸腾作用是造成成矿体系发生大量硫化物沉淀的主要机制.

(5) 哈什吐钼矿床的发现对该区寻找岩浆热液型的内生多金属矿床具有重要的启示意义, 该区找矿勘探应重视岩体与不同岩性岩石及构造带的接触部位以及岩体与构造断裂交汇的部位.

致谢: 包裹体温度和激光拉曼测试分别得到中国地质大学(北京)的刘丽老师和核工业北京地质研究院的欧光席老师及张敏老师的帮助和指导, 野外工作得到矿山相关人员的配合, 在此深表感谢.

References

- Bakker, R. J., 1999. Adaption of Bowers and Helgeson (1983) equation of state to the $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CH}_4-\text{N}_2-\text{NaCl}$ system. *Chemical Geology*, 154(1-4): 225-236. doi: 10.1016/S0009-2541(98)00133-8
- Bakker, R. J., 2012. Package FLUIDS. Part 4: thermodynamic modelling and purely empirical equations for $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{KCl}$ solutions. *Mineralogy and Petrology*, 105(1-2): 1-29. doi: 10.1007/s00710-012-0192-z
- Chen, Y. Q., Han, X. L., Zhao, H. J., et al., 2010. Characteristics of primary halo zonation and predication pattern of deep orebody of the Huaobaote Pb-Zn-Ag polymetallic deposit, Inner Mongolia. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 36(2): 236-246 (in Chinese with English abstract).
- Fu, L. B., Wei, J. H., Wei, Q. R., et al., 2010. Petrogenesis and geodynamic setting of Late Triassic dykes of Jinchanggouliang, eastern Inner Mongolia. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 35(6):

- 933—946 (in Chinese with English abstract).
- Gu, X. X., Liu, L., Dong, S. Y., et al., 2010. Immiscibility during mineralization of Yinan Au-Cu-Fe deposit, Shandong Province: evidence from fluid inclusions and H-O isotopes. *Mineral Deposits*, 29(1): 43—57 (in Chinese with English abstract).
- Hall, D. L., Sterner, S. M., Bodnar, R. J., 1988. Freezing point depression of NaCl-KCl-H₂O solutions. *Economic Geology*, 83: 197—202.
- Liu, J. J., Xing, Y. L., Wang, J. P., et al., 2010. Discovery of falkmanite from the Bairendaba superlarge Ag-Pb-Zn polymetallic deposit, Inner Mongolia and its origin significance. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 40(3): 565—572 (in Chinese with English abstract).
- Liu, J. M., Zhang, R., Zhang, Q. Z., 2004. The regional metallogeny of Da Hinggan Ling, China. *Earth Science Frontiers*, 11(1): 269—273 (in Chinese with English abstract).
- Lu, H. Z., Fan, H. R., Ni, P., et al., 2004. Fluid inclusion. Science Press, Beijing, 375—494 (in Chinese).
- Mao, J. W., Xie, G. Q., Zhang, Z. H., et al., 2005. Mesozoic large-scale metallogenic pulses in North China and corresponding geodynamic settings. *Acta Petrologica Sinica*, 21(1): 169—188 (in Chinese with English abstract).
- Ohmoto, H., Lasaga, A. C., 1982. Kinetics of reactions between aqueous sulfates and sulfides in hydrothermal systems. *Geochem Cosmochim Acta*, 46(10): 1727—1745. doi: 10.1016/0016-7037(82)90113-2
- Ohmoto, H., Rye, R. O., 1979. Isotopes of sulfur and carbon. In: Barnes, H. L., ed., *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*. Wiley Interscience, New York, 509—567.
- Reed, M. H., Palandri, J., 2006. Sulfide mineral precipitation from hydrothermal fluids. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 61(1): 609—631. doi: 10.2138/rmg.2006.61.11
- Selby, D., Nesbitt, B. E., Muehlenbachs, K., 2000. Hydrothermal alteration and fluid chemistry of the Endako porphyry molybdenum deposit, British Columbia. *Economic Geology*, 95(1): 183—202. doi: 10.2113/gsec-95.1.183
- Shao, J., Wang, S. C., Ma, X. L., et al., 2003. Regional metallogenic characteristics of gold and multimetal deposits in northern Daxing'anling Mountain. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 33(1): 32—36 (in Chinese with English abstract).
- Shepherd, T. J., Rankin, A. H., Alderton, D. H. M., 1985. A practical guide to fluid inclusion studies. Chapman & Hall, Blackie.
- Sun, J., Mao, J. W., Xie, G. Q., et al., 2012. Characteristics of ore-forming fluid and metallogenesis of the Tongkengzhang porphyry molybdenum deposit, Jiangxi Province. *Acta Petrologica Sinica*, 28(1): 91—104 (in Chinese with English abstract).
- Wang, D., Lu, H. Z., Bi, X. W., 2011. Comparison of characteristics of ore forming fluids between quartz-vein tungsten deposits and porphyry copper deposits associated with granitic rocks. *Earth Science Frontiers*, 18(5): 121—131 (in Chinese with English abstract).
- Wang, L. J., Shimazaki, H., Wang, J. B., et al., 2001. Ore-forming fluids and metallization of the Huanggangliang skarn Fe-Sn deposit, Inner Mongolia. *Science in China (Ser. D)*, 31(7): 553—562 (in Chinese).
- Wood, S. A., Crerar, D. A., Borcsik, M. P., 1987. Solubility of the assemblage pyrite-pyrrhotite-magnetite-sphalerite-galena-gold-stibnite-bismuthinite-argentite-molybdenite in H₂O-NaCl-CO₂ solutions from 200 °C to 350 °C. *Economic Geology*, 82: 1864—1887.
- Wu, H. Y., Zhang, L. C., Chen, Z. G., et al., 2010. Hypersaline, high-oxygen fugacity and F-rich fluid inclusions in Jiguanshan porphyry molybdenum deposit, Xilamulun metallogenic belt. *Acta Petrologica Sinica*, 26(5): 1363—1374 (in Chinese with English abstract).
- Zhai, D. G., Liu, J. J., Wang, J. P., et al., 2009. Re-Os isotopic chronology of molybdenite from the Taipinggou porphyry-type molybdenum deposit in Inner Mongolia and its geological significance. *Geosciences*, 23(2): 262—268 (in Chinese with English abstract).
- Zhai, D. G., Liu, J. J., Yang, Y. Q., et al., 2012. Petrogenetic and metallogenic ages of the Huanggangliang Fe-Sn deposit, Inner Mongolia and its tectonic setting. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 31(4): 513—523 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, D. H., 1997. Some new advances in ore-forming fluid geochemistry on boiling and mixing of fluids during the processes of hydrothermal deposits. *Advance in Earth Sciences*, 12(6): 546—550 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, L. C., Wu, H. Y., Xiang, P., et al., 2010. Ore-forming processes and mineralization of complex tectonic system during the Mesozoic: a case from Xilamulun Cu-Mo metallogenic belt. *Acta Petrologica Sinica*, 26(5): 1351—1362 (in Chinese with English abstract).
- Zhao, Y. M., Zhang, D. Q., 1997. Metallogenic regularity and

prospective evaluation of the copper-polymetallic deposits in Daxinganling and adjacent areas. Earthquake Publishing House, Beijing (in Chinese).

Zhong, J., Chen, Y. J., Chen, J., et al., 2011. Fluid inclusion study of the Luoboling porphyry Cu-Mo deposit in the Zijinshan ore field, Fujian Province. *Acta Petrologica Sinica*, 27(5): 1410—1424 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

陈永清, 韩学林, 赵红娟, 等, 2010. 内蒙花敖包特 Pb-Zn-Ag 多金属矿床原生晕分带特征与深部矿体预测模型. 地球科学——中国地质大学学报, 36(2): 236—246.

付乐兵, 魏俊浩, 魏启荣, 等, 2010. 内蒙金厂沟梁地区晚三叠世脉岩地球化学特征及成岩动力学背景. 地球科学——中国地质大学学报, 35(6): 933—946.

顾雪祥, 刘丽, 董树义, 等, 2010. 山东沂南金铜铁矿床中的液态不混溶作用与成矿: 流体包裹体和氢氧同位素证据. 矿床地质, 29(1): 43—57.

刘家军, 邢永亮, 王建平, 等, 2010. 内蒙拜仁达坝超大型 Ag-Pb-Zn 多金属矿床中针硫锑铅矿的发现与成因意义. 吉林大学学报(地球科学版), 40(3): 565—572.

刘建明, 张锐, 张庆洲, 2004. 大兴安岭地区的区域成矿特征. 地学前缘, 11(1): 269—273.

卢焕章, 范宏瑞, 倪培, 等, 2004. 流体包裹体. 北京: 科学出版社, 375—494.

毛景文, 谢桂青, 张作衡, 等, 2005. 中国北方中生代大规模成矿作用的期次及其地球动力学背景. 岩石学报, 21(1): 169—188.

邵军, 王世称, 马晓龙, 等, 2003. 大兴安岭北段金、多金属矿

床区域成矿特征. 吉林大学学报(地球科学版), 33(1): 32—36.

孙嘉, 毛景文, 谢桂青, 等, 2012. 江西铜坑斑岩钼矿床成矿流体特征与成矿作用研究. 岩石学报, 28(1): 91—104.

王蝶, 卢焕章, 毕献武, 2011. 与花岗质岩浆系统有关的石英脉型钼矿和斑岩型铜矿成矿流体特征比较. 地学前缘, 18(5): 121—131.

王莉娟, 岛崎英彦, 王京彬, 等, 2001. 黄岗梁矽卡岩型铁锡矿床成矿流体及成矿作用. 中国科学(D辑), 31(7): 553—562.

吴华英, 张连昌, 陈志广, 等, 2010. 西拉木伦多金属成矿带鸡冠山斑岩钼矿富氟高盐度高氧逸度流体包裹体研究. 岩石学报, 26(5): 1363—1374.

翟德高, 刘家军, 王建平, 等, 2009. 内蒙古太平沟斑岩型钼矿床 Re-Os 等时线年龄及其地质意义. 现代地质, 23(2): 262—268.

翟德高, 刘家军, 杨永强, 等, 2012. 内蒙古黄岗梁铁锡矿床成岩、成矿时代与构造背景. 岩石矿物学杂志, 31(4): 513—523.

张德会, 1997. 流体的沸腾和混合在热液成矿中的意义. 地球科学进展, 12(6): 546—550.

张连昌, 吴华英, 相鹏, 等, 2010. 中生代复杂构造体系的成矿过程与成矿作用——以华北大陆北缘西拉木伦钼铜多金属成矿带为例. 岩石学报, 26(5): 1351—1362.

赵一鸣, 张德全, 1997. 大兴安岭及其邻区铜多金属矿床成矿规律与远景评价. 北京: 地震出版社.

钟军, 陈衍景, 陈静, 等, 2011. 福建省紫金山矿田罗卜岭斑岩型铜钼矿床流体包裹体研究. 岩石学报, 27(5): 1410—1424.