

doi:10.3799/dqkx.2014.077

大兴安岭岔路口斑岩钼矿床流体成分及成矿意义

熊索菲¹,何谋恂^{1,2*},姚书振¹,崔玉宝³,胡新露¹,陈 斌¹

1.中国地质大学资源学院,武汉 430074
2.中国地质大学地质过程与矿产资源国家重点实验室,湖北武汉 430074
3.陕西省地矿局区域地质矿产研究院,陕西咸阳 712000

摘要:岔路口超大型斑岩型钼矿床位于大兴安岭北段,以网脉状和角砾岩型矿化为主.该矿床经历了 4 个成矿阶段:Ⅰ.石英—钾长石;Ⅱ.石英—辉钼矿;Ⅲ.石英—多金属硫化物;Ⅳ.石英—萤石—方解石.包裹体的岩相学及激光拉曼研究揭示,石英斑晶内的熔体—流体包裹体中熔体成分有更长石和钠长石,为岩浆出溶作用形成;子矿物多相包裹体(S 型)中含有钾盐、石盐、赤铁矿和石膏等子矿物,显示出成矿流体为高氧逸度.第Ⅰ成矿阶段包裹体有气液两相(L+V 型)、富 CO₂ 三相(C 型)和含石盐、钾盐、赤铁矿及硬石膏等子矿物的多相(S 型)等类型,第Ⅱ成矿阶段除了有 L+V 型、C 型以及含钾盐、石盐、黄铜矿和辉钼矿等子矿物多相(S 型)外,还可以见到 S 型包裹体与气相包裹体(V 型)共存;第Ⅲ成矿阶段以 L+V 型和含方解石的 S 型包裹体为主;第Ⅳ成矿阶段除见到 L+V 型包裹体外,还可以见到液相包裹体(L 型).显微测温结果显示从早到晚,流体包裹体均一温度从 530 ℃变为 120 ℃、盐度从 66.7% NaCl equiv 变为 1.2% NaCl equiv,呈现逐渐降低的趋势.群体包裹体成分显示各阶段均含有气相 CO₂,液相成分中 Na⁺,K⁺,Ca²⁺,SO₄²⁻,Cl⁻ 含量很高,而 F⁻ 含量极少.成矿流体总体属于富含 CO₂ 的高盐度、高氧逸度的 NaCl-H₂O-CO₂ 体系,在流体演化过程中温度、氧逸度、盐度和 CO₂ 含量逐渐降低.温度、盐度、CO₂ 含量逐渐降低及绢云母化影响了矿石沉淀.

关键词:成矿流体;流体包裹体;斑岩钼矿床;岔路口;地球化学.

中图分类号: P588.12;P595;P597 **文章编号:** 1000—2383(2014)07—0820—17 **收稿日期:** 2013—10—12

Compositions and Microthermometry of Fluid Inclusions of
Chalukou Porphyry Mo Deposit from Great Xing'an Range:
Implications for Ore Genesis

Xiong Suofei¹, He Mouchun^{1,2*}, Yao Shuzhen¹, Cui Yubao³, Hu Xinlu¹, Chen Bin¹

1.Faculty of Earth Resources, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China
2.State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China
3.Regional Geological Institute of Shaanxi Bureau of Geology and Mineral Resources, Xianyang 712000, China

Abstract: The Chalukou Mo deposit lies in the northern Great Xing'an Range, in which veinlet and breccia dominate mineralization. The whole hydrothermal ore-forming processes involve the following four stages: I. quartz-potash feldspar stage; II. quartz-molybdenite stage; III. quartz-polymetallic sulfide stage; IV. quartz-fluorite-calcite stage. The petrographic and laser Raman spectroscopy study show that the melt-fluid inclusions in quartz phenocryst contain component of oligoclase and albite, indicating they directly exsolved from primary magma. Halite, sylvite, hematite, and gypsum are recognized as daughter minerals in S-type inclusions of granite porphyry, suggesting high oxygen fugacity. The stage I quartz captures (L+V)-type, C-type, and S-type (contain halite, sylvite, hematite, and anhydrite daughter minerals) fluid inclusions. The stage II quartz captures (L+V)-type, C-type, and S-type (contain halite, sylvite, chalcopyrite, and molybdenite daughter minerals) fluid inclusions, in addition, V-type and S-type fluid inclusions are coexistent. In the stage III, there are (L+V)-type and S-type with calcite as daughter minerals. Stage IV develops (L+V)-type and L-type fluid inclusions. Microthermometric data show the

基金项目:黑龙江省国土资源厅“大兴安岭北段典型矿床剖析及成矿模式”专题研究(No.2012024045).
作者简介:熊索菲(1986—),女,博士生,矿物学、岩石学、矿床学专业.E-mail: sophie_0913@foxmail.com
* 通讯作者:何谋恂,E-mail: hemch@126.com

homogenization temperatures ($530\text{ }^{\circ}\text{C}\rightarrow 120\text{ }^{\circ}\text{C}$) and salinities ($66.7\%\text{ NaCl equiv}\rightarrow 1.2\%\text{ NaCl equiv}$) decrease gradually. The gas components have a certain amount of CO_2 in every stage, and the liquid components in fluid inclusions have Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Cl^- , and SO_4^{2-} , and small amount of F^- . The initial fluids are high oxygen fugacity and salinity $\text{NaCl-H}_2\text{O-CO}_2$ fluid system with abundant CO_2 . The homogenization temperatures, salinities, $\lg f_{\text{O}_2}$, and CO_2 content tend to fall from the early to late stage. The decline of homogenization temperatures, salinities, and CO_2 content as well as sericitization greatly hinder the depositing of metallogenic elements.

Key words: ore-forming fluid; fluid inclusion; porphyry molybdenum deposit; Chalukou; geochemistry.

黑龙江大兴安岭地区位于西伯利亚板块南缘,是古生代古亚洲洋构造—成矿域与中生代滨西太平洋构造—成矿域的复合叠加部位,也是我国 16 个重点矿产勘查区之一(刘军等,2013a).大兴安岭北段因其岩浆—火山活动强烈,先后在该区发现了以多宝山斑岩型铜多金属矿床(魏浩等,2011;向安平等,2012)和乌奴格吐山斑岩型铜钼多金属矿床(秦克章等,1999;李诺等,2007;陈志广等,2008)为代表的大型斑岩型矿床.岔路口钼矿床位于黑龙江与内蒙古交界的大兴安岭北段,发现于 2005 年,已探明钼金属含量 $134\times 10^4\text{ t}$,铅锌金属含量 $37\times 10^4\text{ t}$,伴生银金属含量 4 200 t,钼、铅锌和银的平均品位分别为 0.09%、1.27%和 10×10^{-6} ,它是目前我国东北地区最大的斑岩型钼矿床.该矿床的发现,引起了众多学者的关注.王建平等(2011)对该矿床的地质特征进行了总结,认为该矿床具有斑岩型矿床的典型蚀变特征;刘翼飞等(2011)认为其在产出环境、赋矿岩体及热液蚀变上均与美国 Climax 斑岩型钼矿床具有相似之处;聂凤军等(2011)测试了辉钼矿的 Re-Os 同位素,获得等时线年龄为 $(146.96\pm 0.7)\text{ Ma}$.

成矿流体是矿床形成的重要控制因素(卢焕章等,2004),油气包裹体也会对油气成藏有指示作用(平宏伟等,2012;陈红汉等,2013;翟普强等,2013),因而流体包裹体研究备受学者们的关注.刘军等(2013b)在对岔路口斑岩钼矿流体包裹体研究时结合稳定同位素数据指出成矿流体以岩浆热液为主,有大气降水的混合,沸腾作用是其主要的成矿机制.成矿流体的研究应该在野外观察划分成矿阶段基础上,结合群体包裹体以及单个包裹体成分(包括气液相成分、含子矿物包裹体的特征和产状)进行系统研究,这样对于探明流体对成矿的作用具有极其重要的意义.但是目前对本矿床中广泛发育的含子矿物包裹体及各阶段流体成分尚缺乏报道.本文在详细的野外地质考察和岩相学研究基础上,对成矿阶段进行合理划分,认为岔路口钼矿床成矿流体为富含 CO_2 的 $\text{H}_2\text{O-NaCl-CO}_2$ 体系,第 I 和 II 成矿阶段流

体中普遍富含 CO_2 .本次研究主要运用激光拉曼技术对流体包裹体中的子矿物进行详细测定,结合各阶段不同流体包裹体组合(FIA)以及测温数据来查明成矿流体成分和性质,探讨成矿物质来源,分析成矿条件.

1 区域地质背景

研究区位于大兴安岭北段,地处华北板块与西伯利亚板块之间的天山—兴蒙造山带的北东段,北靠蒙古—鄂霍次克褶皱系,东以北北东向的嫩江—林西深断裂为界与松辽盆地相邻.大兴安岭北段由“两块一带一盆”组成,即由西部额尔古纳地块、东部北兴安地块、中部鄂伦春晚古生代增生带及北部的上黑龙江盆地组成(王来云等,2010).研究区内古生界包括寒武系、奥陶系、志留系、泥盆系、石炭系及二叠系碎屑岩和碳酸盐岩,还有中生界侏罗系、白垩系火山—碎屑岩系及含煤沉积建造(刘建明等,2004;刘翼飞等,2011).区域上岩浆侵入活动显示出多期次、继承性及持续活动的特点,其中加里东期为超基性岩侵入,仅见零星出露的橄榄岩,华力西期和印支—燕山期的岩浆岩极为发育,且以花岗岩类为主(陈衍景等,2007).该区是古生代古亚洲洋与中生代环太平洋两大全球构造—成矿域的叠合部位,构造—岩浆活动强烈,使得大兴安岭北段地区形成了多条 NE-NNE、NW-NNW 向切割岩石圈的深大断裂,以及与之配套发育的 NW-NWW、NE 向切割基底的大断裂(刘军,2013a).岔路口钼矿床受得尔布干深断裂、大兴安岭主脊—林西深断裂、头道桥—鄂伦春深断裂、查干敖包—五叉沟深断裂以及局部发育的多布库尔河 NW 向大断裂综合控制(图 1).

2 矿床地质特征

岔路口钼矿床位于松岭区劲松镇北西 24 km 处,多布库尔河(断层)自北西向南东穿过矿区,将该

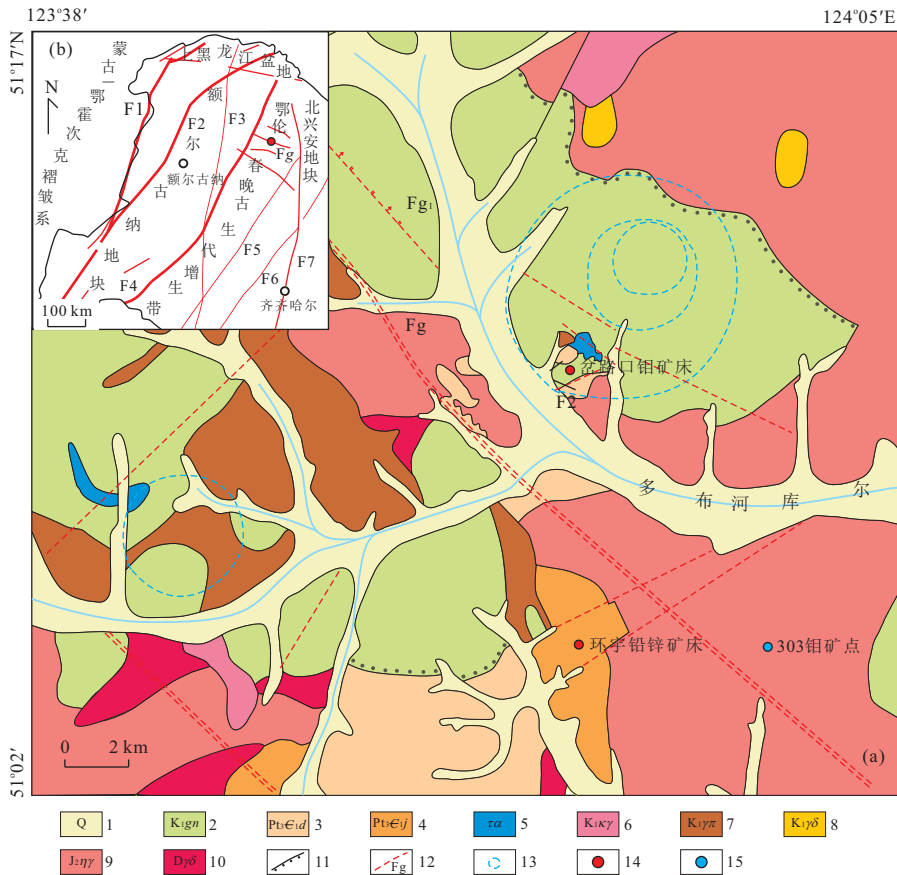


图 1 大兴安岭北段区域地质简图(a)及大地构造位置(b)

Fig.1 Tectonic location map(a) and regional geological map (b) of the northern great Xing'an range

1.第四系;2.光华组;3.大网子组;4.吉祥沟组;5.粗安岩;6.碱长花岗岩;7.花岗斑岩;8.中粒花岗岩闪长岩;9.二长花岗岩;10.花岗闪长岩;11.不整合接触;12.断层及代号;13.推测火山机构;14.矿床;15.矿化点;F1.额尔古纳断裂;F2.得尔布干深断裂;F3.大兴安岭主脊—林西深断裂;F4.头道桥—鄂伦春深断裂;F5.查干敖包—五叉沟深断裂;F6.贺根山—新开岭深断裂;F7.嫩江—林西深断裂;Fg.多布库尔河大断裂;Fg1.多布库尔河次级断裂

矿床分为了“河东区”与“河西区”两部分,矿区出露的地层较为简单(图 2),上元古界一下寒武统倭勒根群大网子组(Pt_3E_1d),呈北东向展布,为浅变质沉积岩及变质中基性火山岩,主要由变质砂岩、变泥质粉砂岩、变长石石英砂岩、夹薄层硅质大理岩、暗绿色片理化安山质角斑岩等组成.中生界下白垩统光华组(K_1gn),呈北东向展布,为一套火山喷出岩,主要岩性为流纹岩、流纹质角砾凝灰岩.

矿区构造主要有 NW 和 NE 向断裂,以及火山机构的环状、放射状断裂系统.其中多布库尔河 F_{g1} 断裂纵贯矿区,是多布库尔河深断裂(F_g)的次级平行断裂,沿多布库尔河河谷呈北西向延伸,延长约 20 km,南东端被北东向深断裂所截. F_2 断裂产生于 F_{g1} 上盘(河东区),走向 $60^{\circ} \sim 70^{\circ}$,控制长度约 2 km,地表及钻孔中均可看到该断层发育的断层角砾,倾向 SE,倾角 $70^{\circ} \sim 60^{\circ}$.该断层错断了部分矿

(化)体.

矿区岩浆活动强烈,主要有黑云母二长花岗岩、花岗斑岩、二长斑岩和正长斑岩.黑云母二长花岗岩呈岩株产出,主要出露于河西区,少量出露于河东区,面积超过 60 km^2 .花岗斑岩在河西区大规模出露.二长斑岩规模小,呈岩脉产出,地表未出露,仅少数钻孔可见.正长斑岩仅河西区零星出露,河东区少数钻孔可见,规模小,呈岩脉产出.

矿体平面上表现为北东—南西向展布的两端膨大而中部收敛,出露长度为 1 200 m,宽度为 $50 \sim 200 \text{ m}$,走向 $NE70^{\circ}$;而在剖面上,表现为北东向拉长的穹窿状,主矿体隐伏于地表之下,走向为 $NE70^{\circ}$,整体轮廓犹如“碗状”(拉长式穹窿状)倒扣在侵入岩体之上.矿化以角砾状和网脉状矿化为主,金属矿物有黄铁矿、辉钼矿,少量闪锌矿、黄铜矿、方铅矿以及磁铁矿、褐铁矿和镜铁矿等;非金属矿物有石英、绢

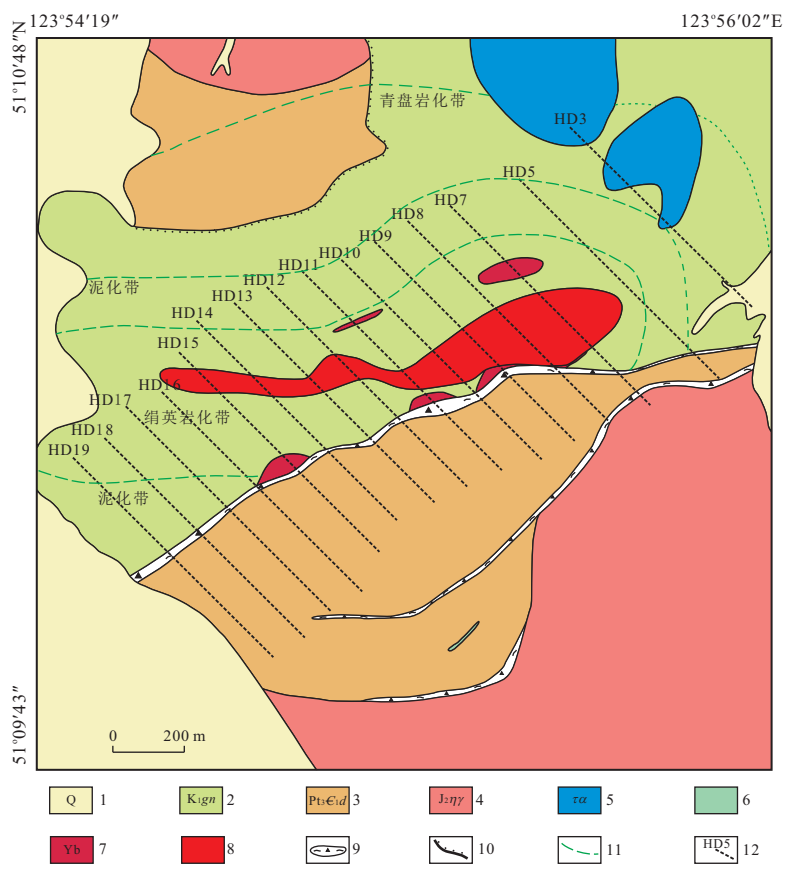


图 2 岔路口钼矿床矿床地质图(河东区)

Fig.2 Geological map of the Chalukou porphyry Mo deposit

1.第四系;2.光华组;3.大网子组;4.黑云母二长花岗岩;5.粗安岩;6.大理岩;7.隐爆角砾岩;8.钼矿(化)体;9.构造角砾;10.不整合接触;11.蚀变界线;12.勘探线及编号

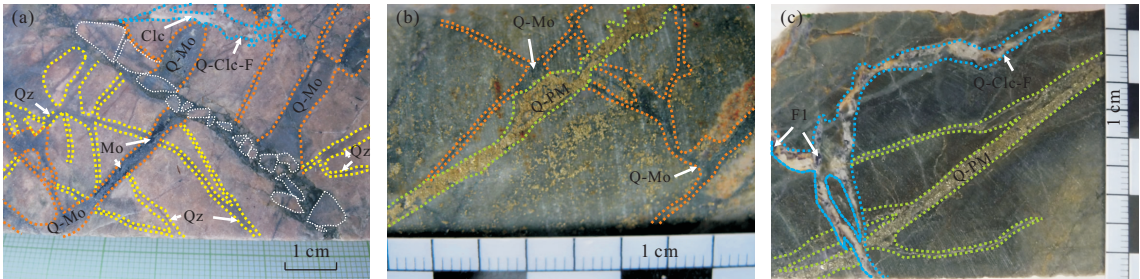


图 3 不同阶段脉的穿插关系

Fig.3 Photographs showing interpenetration of Four-stage veins

a.石英脉(Ⅰ)被石英—辉钼矿脉(Ⅱ)切割,而石英—萤石—方解石脉(Ⅳ)切断石英—辉钼矿脉(Ⅱ);b.石英—多金属硫化物脉(Ⅲ)穿插石英—辉钼矿脉(Ⅱ);c.石英—多金属硫化物脉(Ⅲ)被石英—萤石—方解石脉(Ⅳ)切断;Qz=石英;Clc=方解石;Mo=钼;F1=萤石;Q-Mo=石英—辉钼矿脉;Q-PM=石英—多金属硫化物脉;Q-Clc-F=石英—方解石脉—萤石

云母、钾长石以及少量的萤石、方解石、硬石膏等。

矿区围岩蚀变强烈、分带明显,由花岗斑岩向外依次有:钾化带→绢英岩化带→泥化带→青磐岩化。本次研究,根据矿床矿物组合特征以及脉体之间的穿插关系,认为矿床形成经历了热液期和表生期,其中热液期可划分为 4 个成矿阶段:

(Ⅰ)石英—钾长石阶段,该阶段的典型矿物组合为石英+钾长石,围岩整体发生强烈的硅化、钾长石化,无辉钼矿矿化,晚阶段的矿化作用多叠加在其之上。本阶段可见磁铁矿,石英呈乳白色,钾长石大量发育呈现肉红色(图 3a)。

(Ⅱ)石英—辉钼矿阶段,为主成矿阶段,典型矿

物组合为石英+辉钼矿+少量绢云母.辉钼矿往往呈脉状、微细浸染状分布于石英中(图 3a).石英-辉钼矿脉经常穿插于早阶段的石英、钾长石蚀变岩中,但又被后期的矿脉截断(图 3a 和 3b).

(Ⅲ)石英-多金属硫化物阶段,典型矿物组合为石英+黄铁矿±闪锌矿±方铅矿±黄铜矿(图 3b 和 3c),多数情况下肉眼只能观察到黄铁矿,偶尔能看到团块状方铅矿±闪锌矿,显微镜下可见黄铁矿、闪锌矿、方铅矿、黄铜矿等金属硫化物.

(Ⅳ)石英-萤石-方解石阶段,此阶段的典型矿物组合为萤石+方解石+石英,呈断续脉状产出,经常截断第Ⅱ阶段的石英-辉钼矿脉(图 3a)或者第Ⅲ阶段石英-多金属硫化物脉(图 3c).

表生期形成了褐铁矿、赤铁矿和钼华等氧化矿物.

3 流体包裹体特征

3.1 样品采集及研究方法

此次研究共采集了 160 多块样品,以 ZK1102、ZK1110、ZK1114 三个钻孔样品为主.共制备包裹体测温片 41 片,经包裹体岩相学观察后,选取合适的流体包裹体进行激光拉曼分析及显微测温.

流体包裹体的岩相学和显微测温研究在中国地质大学(武汉)资源学院成矿流体实验室完成.所用的显微镜为德国 ZEISS 公司 Zeiss TR 型号的显微镜,放大倍数为 100~500 倍.显微测温实验所用的冷热台是 Linkam THMS600,其温度控制范围为-196~+600 ℃,其中在-120~-70 ℃范围内的测定误差控制在±0.5 ℃,-70~+100 ℃范围内的测定误差控制在±0.2 ℃,100~500 ℃范围内的测定误差控制在±2 ℃.实验前,用美国 FLUID INC 公司的人工合成流体包裹体标准样品对冷热台进行校正,确保实验数据的精确性.气液两相包裹体(L+V 型)的盐度是利用冰点数据,根据 Hall *et al.*(1988)和卢焕章等(2004)的经验公式计算得到.富 CO₂ 三相包裹体(C 型)盐度的获取是先测出 CO₂ 笼形化合物熔化温度,再利用卢焕章等(2004)的公式表获得.S 型包裹体盐度的获取则是先测得的石盐(或者钾盐)子晶熔化温度后,再按照 Hall *et al.*(1988)方程计算出或者按照卢焕章等(2004)表格查出,对于不含石盐(或者钾盐)的 S 型包裹体则先测出其冰点数据,再根据 Hall *et al.*(1988)和卢焕章等(2004)

的经验公式计算得到.

单个包裹体成分分析在中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室进行.实验设备为 Thermo Fisher Scientific 公司的 DXR 型激光拉曼光谱仪.本次实验测试条件为:激发光源波长为 532 nm,样品上激光功率为 5 mW,曝光时间为 30 s,扫描波数范围 50~3 500 cm⁻¹.

测试岔路口钼矿床群体包裹体气液相成分前,通过野外观察不同的矿物组合选取典型标本,主要选取与成矿有关的成矿阶段进行分析,第Ⅰ阶段选择石英+钾长石脉,第Ⅱ阶段选择石英-辉钼矿脉,第Ⅲ阶段选择石英-多金属硫化物脉,然后进行石英单矿物的挑选,其纯度达到 98%以上.实验步骤按照朱和平和王莉娟(2001)的群体包裹体成分的测试方法进行.群体包裹体成分测试测试单位为中国地质科学院资源研究所,测试仪器为 Shimadzu HIC-SP Super 离子色谱仪和 GC2010 气相色谱仪.

3.2 各阶段流体包裹体岩相学特征

岔路口矿床中的包裹体按照成因类型可以分为原生、次生及假次生包裹体.其中原生流体包裹体大量发育在透明矿物中,包裹体一般体积较大(4~25 μm),形态呈负晶形或椭圆形,主要表现为两种产状:呈孤立状随机分布于石英、方解石和萤石矿物内部;或者呈带状定向分布于石英或碳酸盐矿物生长环带内.次生流体包裹体也非常发育,这类包裹体往往体积较小(1~5 μm),通常呈线状或者带状切割寄主矿物,是寄主矿物形成之后的后期热液活动的反应.假次生包裹体通常呈线形集合体状分布于寄主矿物的晶体内部,是由于流体充填矿物生长过程中出现的微小裂隙而生产,但该类包裹体的形态与次生包裹体相似,但其成分往往与原生包裹体一致.

本文主要研究原生包裹体,对发育在石英斑晶、石英(第Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ和Ⅳ阶段)、萤石和方解石(第Ⅳ阶段)中的原生流体包裹体进行了系统的岩相学观察.在室温 20 ℃条件下,按照相态类型,流体包裹体可分为:熔体-流体包裹体(M 型)、气液两相包裹体(L+V 型)、纯气相包裹体(V 型)、纯液相包裹体(L 型)、富 CO₂ 三相包裹体(C 型)以及含子矿物多相包裹体(S 型),各类型包裹体特征见表 1 和图 4.

各个阶段的流体包裹体具有不同的特征及组合类型,第Ⅰ成矿阶段包裹体以气液两相(L+V 型)、富 CO₂ 三相(C 型)和含子矿物多相包裹体(S 型)为主,S 型包裹体中子矿物有石盐、钾盐以及指示高氧

表 1 岔路口钼矿床的流体包裹体特征及显微测温结果

Table 1 The characteristics of fluid inclusions and microthermal measurement in Chalukou Porphyry deposit

包裹体类型		形态和大小	冰点(℃)	CO ₂ 笼形化合物熔 化温度(℃)	CO ₂ 部分均一 温度(℃)	完全均一 温度(℃)	子晶 熔化 温度(℃)	盐度 (% NaCl equiv)	分布情况 及特征
M 型	熔体—流体包裹体	不规则和负晶型为主一般 8~15 μm	升至 500 ℃测均一温度,熔体—流体包裹体无显著变化						在花岗斑岩的石英斑晶中较为发育,包裹体中可见到明显的熔体相存在,无晶形,但其消光位与主矿物石英存在差异
V 型	气相包裹体	负晶型、椭圆形为主,大小一般小于 10 μm	−8.9~ −1.2			302~530		2.1~12.7	在石英斑晶中及第Ⅱ成矿阶段出现较多
L+V 型	富气相的气液两相包裹体	不规则和负晶型为主,一般 3~15 μm	−8.9~ −1.2			302~530		2.1~12.7	最主要的包裹体类型,第Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ和Ⅳ阶段均有分布,主要呈群状、带状或线状产出,少数呈孤立状产出
	富气相的气液两相包裹体	椭圆形、不规则和负晶型为主,一般 4~20 μm	−13.1~ −0.3			121~474		0.5~17.0	
L 型	液相包裹体	椭圆形、圆形为主大小一般小于 10 μm	−13.1~ −0.3			121~474		0.5~17.0	在第Ⅳ阶段该类包裹体呈线状或带状产出,一般为次生包裹体
C 型	含 CO ₂ 三相包裹体	圆形、椭圆形和不规则形为主,气相 CO ₂ 位于中央,外侧依次是液相 CO ₂ 、液相 H ₂ O,大小一般 6~20 μm		0.9~9.2	15.6~30.8	254~470		1.6~14.5	该类型包裹体第Ⅰ和Ⅱ成矿阶段较为常见,往往呈孤立状产出,少数群状、线状出现
	含 CO ₂ 两相包裹体	负晶型为主,存在液相 CO ₂ 和气相 CO ₂ ,一般 4~12 μm				28.1~30.1			
S 型	含子矿物多相包裹体	椭圆和不规则为主,一般子矿物数量为 1~2 个,少数 3~4 个,大小通常为 6~22 μm	−2.7~−1.8			324~551	324~551	39.8~66.7	第Ⅰ阶段有含石盐、钾盐、赤铁矿和硬石膏的 S 型包裹体
						292~466	292~466	37.4~55.8	第Ⅱ阶段有含石盐、黄铜矿和辉钼矿的 S 型包裹体
						253~316		3.0~4.5	第Ⅲ阶段可见含方解石的 S 型包裹体
									第Ⅳ阶段未见 S 型包裹体

化环境的赤铁矿和硬石膏.第Ⅱ阶段以 L+V 型为主,可见 S 型、V 型及 C 型包裹体,S 型包裹体的子矿物除含有少量石盐外,还可见黄铜矿和辉钼矿.第Ⅲ阶段主要为 L+V 型包裹体,S 型包裹体中子矿物主要有方解石.第Ⅳ阶段包裹体类型简单.除了 L+V 型包裹体外,未见到 C 型和 S 型包裹体.

值得注意的是,在第Ⅱ阶段同一视域内经常可见 V 型和 S 型包裹体共存,表明第Ⅱ阶段可能存在

流体沸腾作用.

3.3 包裹体显微测温研究

在冷热台显微测温过程中,一般会先将温度急剧降至−90 ℃左右,再缓慢升温,测出冰点或者 CO₂ 笼形化合物熔化温度.但是在测试过程中,初熔是难以或者实际上不可能识别的,通常只有包裹体呈现完全粒状化的外貌才能识别出这种细微的变化(卢焕章等,2004),而冰点和 CO₂ 笼形化合物熔化

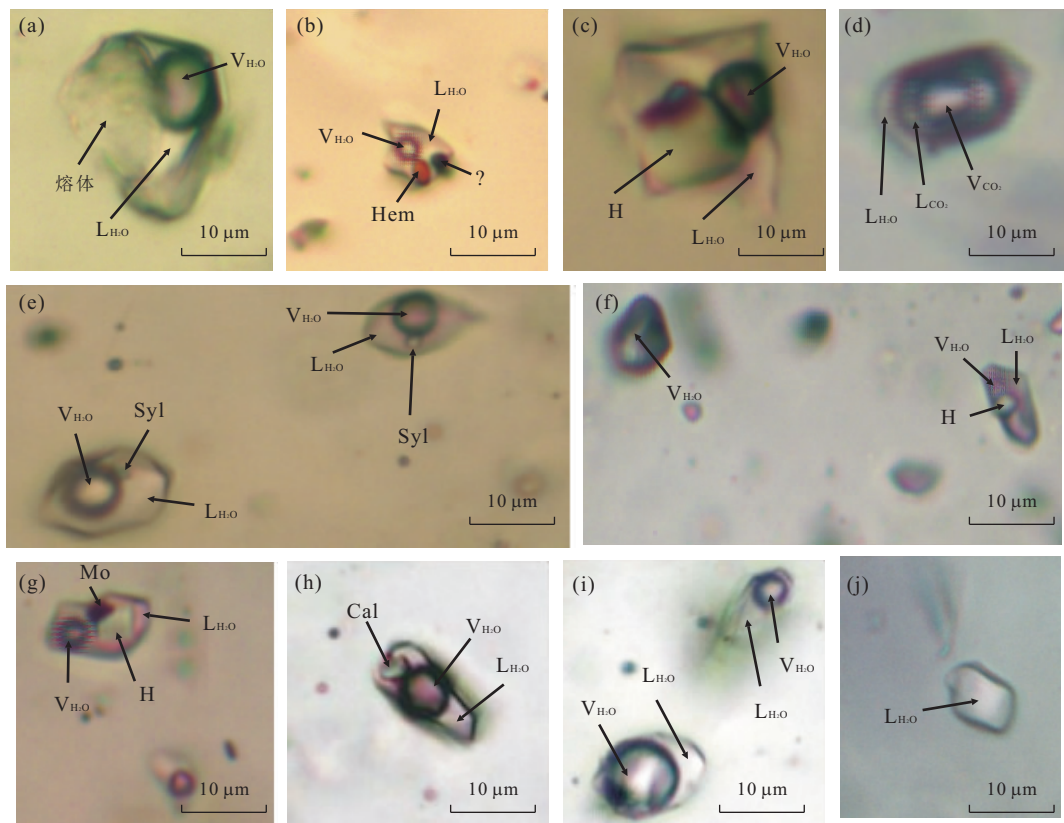


图 4 岔路口矿床流体包裹体特征

Fig.4 Photomicrographs of fluid inclusions in the Chalukou Deposit

Hem.赤铁矿,H.石盐,Syl.钾盐,Mo.辉钼矿,Cal.方解石;a.石英斑晶中熔体—流体包裹体;b.第Ⅰ阶段赤铁矿矿物的S型包裹体;c.第Ⅰ阶段含石盐的S型包裹体;d.第Ⅰ阶段含CO₂三相包裹体;e.第Ⅱ阶段含钾盐的S型包裹体;f.第Ⅱ阶段V型包裹体和S型含石盐包裹体共生;g.第Ⅱ阶段含石盐和辉钼矿的S型包裹体;h.第Ⅲ阶段含方解石的S型包裹体;i.第Ⅲ阶段V+L型包裹体;j.第Ⅳ阶段L型包裹体

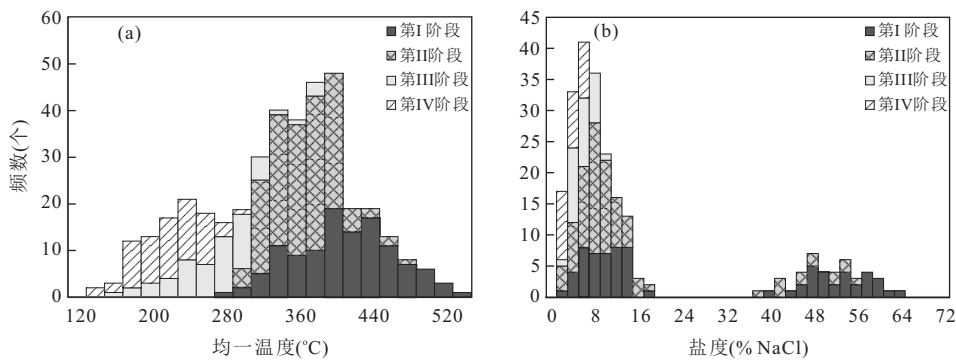


图 5 岔路口各阶段流体包裹体均一温度直方图(a)和盐度直方图(b)

Fig.5 Histograms of microthermometric data (a) and salinity for mainly stages (b) in the Chalukou porphyry Mo deposit

也不是每个包裹体显微测温都能观测到,这就直接导致了测温结果中冰点(或者CO₂笼形化合物熔化温度)的数据量少于或者远少于均一温度的数据量(图5)。

V+L型包裹体在成矿的各个阶段均有发育,因此盐度及均一温度的涵盖范围较大,在升温过程中一般气泡慢慢缩小或者变大,最后完全均一为液

相或者气相.S型包裹体在显微测温时的均一方式比较特殊,含有石盐或者钾盐的S型包裹体都是以子晶熔化消失而达到完全均一,即包裹体的气泡先消失,石盐或者钾盐子矿物后消失.另外还有一部分S型包裹体的子晶不熔(加温至550℃),这就需要通过降温测冰点的方式算出其盐度.C型包裹体加温时,当到达部分均一温度附近时,气相CO₂急剧

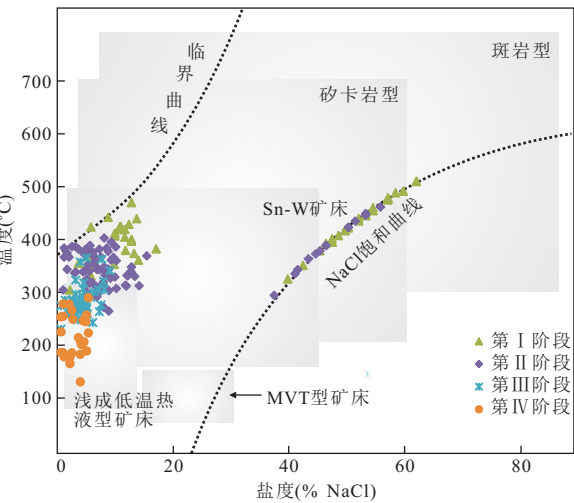


图 6 岔路口矿床成矿阶段均一温度—盐度关系(据 Wilkin-son,2001)

Fig. 6 Homogenization temperature-salinity diagram between different stages in the Chalukou Porphyry Mo deposit

跳动然后消失,当接近完全均一温度时液相 CO₂ 消失,各类型包裹体测温结果详见表 1。

岔路口矿床的显微测温结果(图 5a)表明,从第 I 阶段到第 IV 阶段,流体包裹体的均一温度集中范围依次为 300~530℃→230~460℃→160~360℃→120~280℃,呈现出逐渐降低的趋势(图 6);成矿流体的盐度范围(图 5b)变化较大,L+V 型及 C 型包裹体盐度为 2%~20% NaCl equiv,但 S 型包裹体盐度(见表 1)可以达到 39.8%~60.2%

NaCl equiv(I),37.5%~55.8% NaCl equiv(II),各阶段也呈现出逐渐降低的趋势(图 5b,图 6)。图 6 中的阴影区域代表不同类型矿床的流体包裹体均一温度—盐度关系的特征范围,其界线均来自于大量已发表的数据(Wilkinson,2001),本矿床成矿流体的均一温度—盐度投点主要落于代表斑岩型矿床的区域,能够代表岔路口斑岩型钼矿初始流体(第 I、II 阶段)的流体包裹体均一温度集中于 280~500℃之间,盐度呈“双峰式”分布的特点,一部分集中于 40%~64% NaCl equiv 之间,另一部分位于 2%~12% NaCl equiv。第 III 和 IV 阶段的流体包裹体投影点非常集中,主要位于浅成低温热液矿床的区域内,反应了成矿过程中有低温—低盐度流体不断加入到含矿热液中(Wilkinson,2001)。流体演化过程中盐度逐渐降低,这与第 I 和 II 成矿阶段常见到石盐和钾盐子矿物,而第 IV 阶段未见到 S 型包裹体的现象相符。同时,流体中 CO₂ 含量也逐渐降低,可见第 I、II 阶段的富 CO₂ 三相包裹体(即 C 型包裹体),变为第 IV 阶段的未见富 CO₂ 三相包裹体。

3.4 单个包裹体成分分析

显微激光拉曼光谱是一种测定物质分子成分的微观分析技术(Burke,2001;何谋春和张志坚,2001),可以在不破坏包裹体的前提下对单个包裹体中的气相、液相成分进行分析,同时在鉴定包裹体子矿物类型时也得到较好的应用(谢玉玲等,2004;熊索菲,2011;熊索菲等,2014)。本次利用激光拉曼光

表 2 包裹体激光拉曼测试结果

Table 2 Raman spectra of fluid inclusions

主矿物(阶段)	包裹体类型	测试对象	成分(个数)	拉曼特征峰值(cm ⁻¹)
石英斑晶	L+V 型包裹体	气相	CO ₂ (10)	1 387,1 283.9
	L+V 型包裹体	液相	水(10)	3 440
	S 型包裹体	子矿物	石膏(4)	1 008
	C 型包裹体	气相	CO ₂ (2)	1 385,1 281
	熔体—流体包裹体	熔体	钠长石(2)	506.9,479.2
	熔体—流体包裹体	熔体	更长石(3)	508.8,477.6
石英(I)	L+V 型包裹体	液相	水(8)	3 465
	C 型包裹体	气相	CO ₂ (8)	1 388.8,1 285.8
	S 型包裹体	子矿物	赤铁矿(7)	1 311.1,408
	S 型包裹体	子矿物	硬石膏	1 015.9,1 127.5,674.7
石英(II)	L+V 型包裹体	气相	CO ₂ (5)	1 388.8,1 285.8
	S 型包裹体	子矿物	黄铜矿(2)	291.1,349.3
	S 型包裹体	子矿物	辉钼矿(3)	408.8,464.9
石英(III)	C 型包裹体	气相	CO ₂ (3)	1 387,1 283
	L+V 型包裹体	液相	水(8)	3 443
	S 型包裹体	子矿物	方解石(4)	1 086.19
石英(IV)	L+V 型包裹体	液相	水(6)	3 441

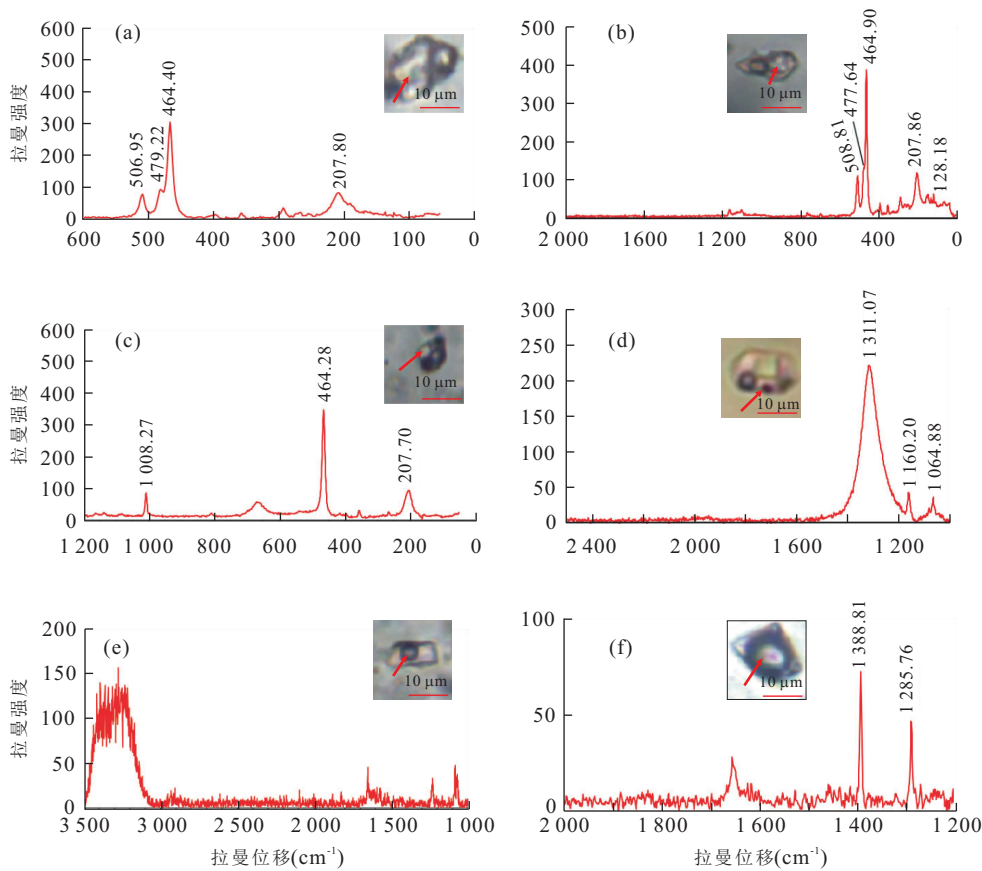


图 7 花岗斑岩的石英斑晶内流体包裹体主要激光拉曼图谱

Fig.7 Raman spectra of fluid inclusions (melt-fluid inclusions) in granite porphyry

a.熔体—流体包裹体中钠长石谱图;b.熔体—流体包裹体中更长石谱图;c.S型包裹体的石膏谱图;d.S型包裹体中子晶赤铁矿谱图;e.L+V型包裹体中H₂O谱图;f.L+V型包裹体中气相CO₂谱图;箭头所指部位为激光拉曼测试点

谱对不同阶段流体包裹体中的子矿物进行了系统测定,测试成果详见表 2。

石英斑晶中的熔体—流体包裹体拉曼光谱测试表明,熔体中硅酸盐矿物主要有钠长石(图 7a)和更长石(图 7b)。S型包裹体中子矿物有石膏(图 7c)和赤铁矿(图 7d);L+V型包裹体液相成分主要为H₂O(图 7e),气相成分主要为CO₂(图 7f)。

第 I 阶段测试样品,L+V型和C型包裹体液相成分主要为H₂O,气相主要为CO₂(图 8d)。S型包裹体中的子矿物种类较多,主要有硬石膏(Gp)(图 8a)和赤铁矿(图 8b)。第 II 阶段中L+V型包裹体的气相主要有CO₂,液相为H₂O。S型包裹体中的子矿物有辉钼矿(图 8c)和黄铜矿(图 8e)。第 III 阶段L+V型包裹体的液相成分主要为H₂O,气相主要为CO₂。S型包裹体子矿物有方解石(图 8f),第 IV 阶段包裹体主要为L+V型,其液相主要为H₂O。

3.5 群体包裹体成分分析

群体包裹体测试结果详见表 3 和表 4。流体包裹

体中的气相成分,以H₂O为主,摩尔百分含量一般大于60%,N₂为8.33%~29.85%,CO₂为6.66%~12.36%,其次还含有少量的O₂、CH₄、CO等气体。液相成分中的主要阳离子为Na⁺、K⁺和Ca²⁺,还含有少量的Mg²⁺,其中Na⁺变化范围0.81~5.15,K⁺变化范围0~44.58,Ca²⁺范围为4.22~13.18,Mg²⁺变化范围0.29~0.80(表 3)。Na⁺/K⁺介于0.23~1.52之间,Na⁺/(Mg²⁺+Ca²⁺)变化范围为0.08~0.78;阴离子中SO₄²⁻占主导地位,含量为4.06~33.73,Cl⁻次之,含量为1.22~8.45,同时还含有少量NO₃⁻和F⁻。

4 讨论

4.1 熔体—流体包裹体的来源

流体包裹体中的子矿物在岩浆—热液矿床中较为常见。子矿物是流体包裹体冷却后,随着溶解度降低而沉淀出的很微小的固体相。斑岩型矿床的含子

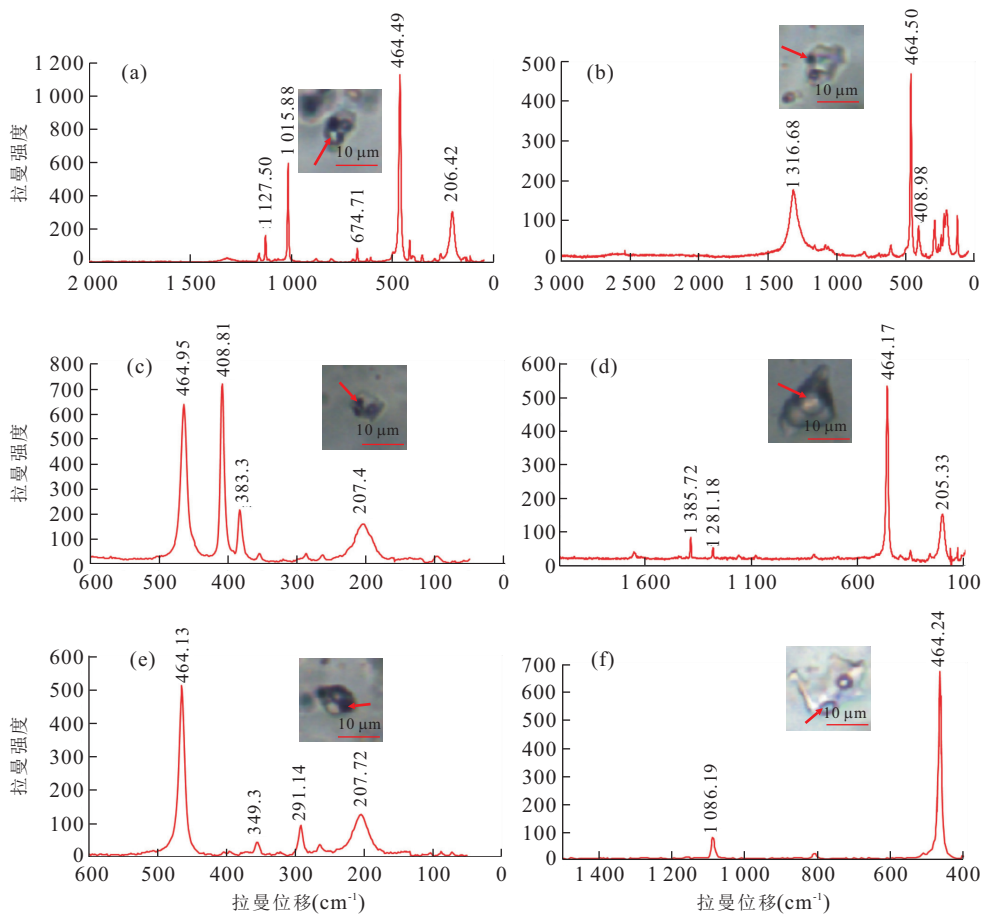


图 8 主成矿阶段的流体包裹体激光拉曼图谱

Fig.8 Raman spectra of fluid inclusions in the mainly stage

a.第Ⅰ成矿阶段 S 型包裹体中硬石膏子矿物谱图;b.第Ⅰ成矿阶段 S 型包裹体中赤铁矿子矿物谱图;c.第Ⅱ成矿阶段 S 型包裹体的辉钼矿子矿物谱图;d.第Ⅰ成矿阶段 C 型包裹体中气相 CO₂ 谱图;e.第Ⅱ成矿阶段 S 型包裹体的黄铜矿子矿物谱图;f.第Ⅲ阶段 S 型包裹体中方解石子矿物谱图;箭头所指部位为激光拉曼测试点

矿物的多相包裹体是一种较为特殊的包裹体类型，对其流体成分有一定的指示意义。岔路口钼矿床以石英为主矿物的包裹体中，除了发现石盐和钾盐子矿物外，还发现黄铜矿、赤铁矿、辉钼矿、石膏、方解石和硬石膏，在石英斑晶内熔体—流体包裹体的熔体中发现有钠长石和更长石。其拉曼光谱见图 6a、6b。

热液流体从岩浆中分异的过程可认为是岩浆与流体之间的不混溶过程，大多数流体—熔体包裹体就是在这个过程中被捕获的，代表该过程体系不均匀的特征（卢焕章，1990；徐九华等，2012）。Kamenetsky *et al.* (2002, 2004) 发现 Omsukchan 斑状花岗岩中石英斑晶中熔体包裹体和流体包裹体共存，分析指出这是由于残余硅酸盐熔体、热卤水和挥发份体系共存时的不均一性导致的；Davidson and Kamenetsky (2007) 发现与硅酸盐熔体共存的水溶

液包裹体既可代表出溶后的捕获相，也可代表已经出溶的与岩浆共存的捕获相。本矿床熔体—流体包裹体中的结晶相、液相和气相 3 个相态都不成稳定的比例，还与流体包裹体共存（S 型、V+L 型和 C 型），说明含有钠长石和更长石熔体的熔体—流体包裹体是熔体向热液阶段演化的中间产物。

4.2 含子矿物包裹体的指示意义

石盐和钾盐子矿物经常在斑岩型矿床中出现，目前越来越多的研究表明含此类子矿物的包裹体是具有岩浆温度的高盐度流体，既可通过流体不混溶（或者沸腾作用）形成（Bodnar, 1994；Wilkinson, 2001），也可以从长英质岩浆中直接出溶形成（Cline and Bodnar, 1994；杨志明等，2005）。含高盐度子矿物包裹体（S 型）和气体包裹体（V 型）共存，并且其均一温度非常接近，是证明成矿流体是沸腾或者不混溶作用形成的关键（卢焕章，2000；Li *et al.*，

表 3 岔路口矿床流体包裹体(群体)气相成分特征摩尔分数(%)
Table 3 Gaseous composition of mass fluid inclusions of the Sawayardun deposit

样品	矿物成矿阶段	CH ₄	C ₂ H ₂ +C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	CO ₂	H ₂ O	O ₂	N ₂	CO	CO ₂ /CH ₄	H ₂ O/CO ₂
1606-2	石英(I)	0.01	0.01	b.d.	12.36	66.45	2.84	18.33	b.d.	1236.00	5.38
1114-2	石英(I)	0.03	b.d.	b.d.	9.76	70.65	2.89	16.67	b.d.	325.33	7.24
1606-1	石英(I)	0.01	b.d.	b.d.	6.66	71.45	3.22	18.50	0.60	666.00	10.73
1102-6	石英(II)	0.01	b.d.	b.d.	8.64	55.95	5.34	29.85	0.53	864.00	6.48
1102-9	石英(II)	0.01	b.d.	b.d.	8.37	81.95	1.18	8.33	0.74	837.00	9.79
DB-14	石英(III)	0.01	b.d.	b.d.	7.97	70.67	3.12	18.23	b.d.	797.00	8.87
DB-12	石英(III)	0.01	b.d.	b.d.	10.71	59.98	4.31	24.99	b.d.	1071.00	5.60

注:“b.d.”表示低于检测限;单位为摩尔百分含量.

表 4 岔路口矿床流体包裹体(群体)液相成分特征(10⁻⁶)
Table 4 Aqueous composition(10⁻⁶) of mass fluid inclusions of the Chalukou deposit

样品	矿物成矿阶段	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	ΣM ⁺	ΣM ⁻	Na ⁺ /K ⁺	K ⁺ /Na ⁺	Na ⁺ /(Mg ²⁺ +Ca ²⁺)	Cl ⁻ /SO ₄ ²⁻	F ⁻ /Cl ⁻
1606-1	石英(I)	b.d.	4.76	12.87	0.57	5.82	0.34	8.27	b.d.	b.d.	1.44	19.64	24.02	29.69	0.37	2.70	0.74	0.42	0.04
1114-2	石英(I)	b.d.	0.83	0.55	0.63	6.76	0.25	1.22	b.d.	b.d.	0.94	6.93	8.76	9.34	1.52	0.66	0.11	0.18	0.20
1606-2	石英(I)	b.d.	0.81	b.d.	0.51	9.61	0.20	2.52	b.d.	b.d.	1.80	4.06	10.92	8.58	0.08			0.62	0.08
1102-6	石英(II)	b.d.	1.31	1.26	0.41	13.18	0.22	8.45	b.d.	b.d.	1.41	4.39	16.16	14.47	1.04	0.96	0.10	1.92	0.03
1102-9	石英(II)	b.d.	5.15	22.21	0.80	5.81	0.52	3.50	b.d.	b.d.	1.19	33.73	33.97	38.94	0.23	4.31	0.78	0.10	0.15
DB-14	石英(III)	b.d.	1.77	3.81	0.29	4.22	0.21	2.84	b.d.	b.d.	1.63	14.58	10.08	19.26	0.46	2.15	0.39	0.19	0.07
DB-12	石英(III)	b.d.	1.94	3.89	0.70	6.90	0.14	1.67	b.d.	b.d.	1.46	8.34	13.43	11.61	0.50	2.00	0.26	0.20	0.08

注:ΣM⁺和ΣM⁻分别为阳离子(团)和阴离子(团);“b.d.”表示低于检测限.

2011).本矿床存在沸腾作用(刘军,2013b),这也与本次研究的岩相学中观测到的第Ⅱ阶段可以看到高盐度S型包裹体和V型包裹体同时出现的现象相符(图4f).同时,从图5b的测温数据也可以看出沸腾作用造成的流体相分离是形成高盐度包裹体的重要原因,但不能将此结论简单运用到未沸腾前成矿流体的组成中来讨论,因为第Ⅰ成矿阶段中高盐度的S型包裹体不可能均来自于第Ⅱ阶段的沸腾作用.如果第Ⅰ成矿阶段也存在沸腾作用,那么会有大量的岩相学证据保存下来,但在实际观测中,第Ⅰ阶段的石英脉中并未见到V型包裹体与S型包裹体在同一视域内共存出现(特征见表1).在能够保存初始流体特征的石英斑晶内部也发现有高盐度的子矿物包裹体,结合来自熔体—流体包裹体的证据,表明初始流体本身就是出溶形成的高盐度流体.而第Ⅰ阶段的高盐度包裹体应该来自于岩浆出溶作用,但不排除第Ⅱ阶段存在流体沸腾作用产生了的部分高盐度S型包裹体.

此外已有的研究表明,从岩浆中出溶的初始流体的性质与封闭压力密切相关(Cline *et al.*, 1991),表现为:低压条件下(约50 MPa)初始出溶的流体盐度较低,但随着熔体相的不断结晶,流体盐度逐渐增高;而高压条件下(约200 MPa)初始出溶的流体盐度非常高,随着熔体相不断结晶,出溶的流体盐度逐渐降低.从本次研究可以发现含石盐的S型包裹体以石盐子矿物消失为完全均一现象,测定均一温度达550℃盐度可以达到66.7% NaCl equiv,运用各阶段包裹体组合估算的第Ⅰ成矿阶段最小捕获压力可以达到220 MPa(Xiong *et al.*, 2014b),属高压条件下出溶,但实际上出溶时的温度应在550℃以上,因为多数包裹体中的硬石膏子矿物在冷热台测温范围内很难均一,包裹体真正的均一温度要比石盐子矿物溶解温度高,就此推测本矿床应该为后一种出溶情况,这也与实际观测到的初始流体盐度高并逐渐降低的现象相符合.

第Ⅰ成矿阶段中存在赤铁矿和石膏子矿物,结合本阶段的氧化矿物为磁铁矿,说明岔路口钼矿床形成初期应该是处于高氧化状态的岩浆—流体体系.Candela(1989)指出岩浆的高氧逸度与氧化状态不利于磁黄铁矿的形成与结晶,当硫达到饱和后不会形成硫化物而是先形成硬石膏.考虑到石膏子矿物是封闭在石英主矿物之内,可以排除是流体和主矿物之间相互反应产生的,判断石膏子矿物应该是初始流体结晶形成的(吴雪枚等,2007),所以富含

SO_4^{2-} 的成矿流体为石膏和硬石膏的形成提供物质来源.

第Ⅱ阶段激光拉曼探针分析结果显示,岔路口的包裹体中不但含有石盐子矿物,还含有黄铜矿和辉钼矿子矿物,说明在成矿流体中已经充分富集了该矿床的成矿元素,并已经达到足以形成独立矿物的富集程度,这与Mo在高温高盐度流体中含量可达到 $1\,000 \times 10^{-6}$ (Rowe, 2012)相符合.

4.3 流体成分分析

以各离子或者气体分子的浓度单位为纵坐标,成矿阶段为横坐标,做出群体包裹体成分变化趋势(图9),从而分析成矿流体成分变化过程.从第Ⅰ到第Ⅲ成矿阶段,气相成分都能检测出含有 CO_2 ,结合流体包裹体岩相学观察及激光拉曼测试结果,则可以判断本矿床是属于富含 CO_2 的 $\text{NaCl-H}_2\text{O-CO}_2$ 的流体体系.此外,虽然第Ⅳ阶段,产生大量的萤石,但是第Ⅰ到第Ⅲ成矿阶段的流体成分显示只含微量的 F^- ,因此不能判断初始流体是否富含F.综上所述,本矿床的成矿流体应该不属于前人(刘军,2013b)所认为的贫 CO_2 、富含F的 $\text{NaCl-H}_2\text{O} \pm \text{CO}_2$ 体系,应为富含 CO_2 的 $\text{NaCl-H}_2\text{O-CO}_2$ 体系.

表2数据显示液相成分中阴离子总数和阳离子总量基本持平,表示阴阳离子之间电荷平衡.从表2及图9都可以看出,液相成分的离子浓度在第Ⅱ成矿阶段变化区间范围最大,这表明了该阶段的离子活性最强.气体成分中 O_2 的含量在第Ⅱ成矿阶段变化范围较大,但是经历了本矿床主要的钼成矿阶段后,在第Ⅲ成矿阶段 O_2 的含量明显下降,显示出成矿流体的氧化性降低.这一现象与子矿物从氧化态的赤铁矿逐渐转变为还原态的辉钼矿和黄铜矿相符合.

流体包裹体成分的离子比也能够为区别成矿流体是岩浆热液还是地下水热液来源提供一定的证据(张德会和刘伟,1998;Roedder, 1972).张德会(1998)归纳研究国内外众多矿床,发现流体液相成分中 $\text{K}^+/\text{Na}^+ < 1$,成矿流体既可为岩浆热液,也可以是变质热液;如 $\text{K}^+/\text{Na}^+ > 1$,且具有较高的盐度($> 30\% \text{NaCl}$),则成矿流体源自岩浆.而按照其标准进行分析,本矿床基本上 $\text{K}^+/\text{Na}^+ > 1$,初始盐度可以高达66.7% NaCl,应该属于岩浆热液.Roedder(1972)提出的判断热液类型的经验指标:当 $\text{Na}^+/\text{K}^+ < 2$, $\text{Na}^+/(\text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+}) > 4$ 时,为岩浆热液型; $\text{Na}^+/\text{K}^+ > 10$, $\text{Na}^+/(\text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+}) < 1.5$ 时,为热卤水型;指标介于两者之间时,可能为沉积型或层

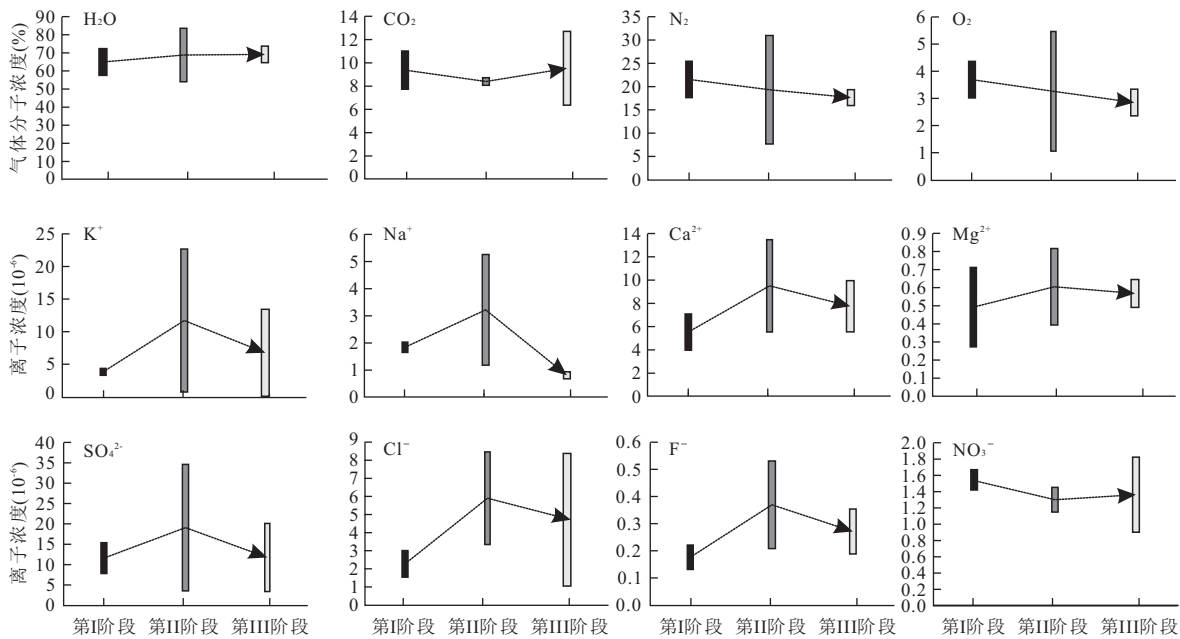


图 9 主成矿阶段群体包裹体成分变化趋势

Fig.9 The change of Aqueous and Gaseous contents of fluid inclusions in the mainly stage

控型热液。本矿床 $\text{Na}^+/\text{K}^+ < 2$, $\text{Na}^+ / (\text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+}) < 4$, 指示成矿流体以岩浆热液为主体, 还具有其他流体来源。判断流体来源不能仅依据离子浓度, 还应该结合野外地质特征、岩相学观察、显微测温研究及同位素数据进行判断。综合岔路口氢氧同位素数据(刘军等, 2013b) 显示出成矿流体主要为岩浆水与雨水的混合流体。

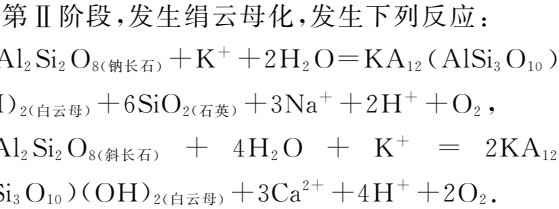
4.4 成矿过程探讨

野外阶段划分及流体包裹体岩相学是流体包裹体研究的基础, 随后的激光拉曼研究及显微测温均是在此基础上进行的。与前人研究(刘军等, 2013b) 不同的是本次将成矿阶段划分为 4 个阶段: I. 石英—钾长石; II. 石英—辉钼矿; III. 石英—多金属硫化物; IV. 石英—萤石—方解石。同时激光拉曼研究发现了前人未观察到的含子矿物多相包裹体(S 型), 并且对含 CO_2 包裹体的(C 型) 进行显微测温研究, 判定成矿流体属于富含 CO_2 的 $\text{NaCl-H}_2\text{O-CO}_2$ 体系。

综合矿区地质特征和本次研究内容认为: 岩浆运移到达有利的空间位置, 在岩浆冷凝结晶的晚期, 分异出高温、高氧逸度、富 CO_2 和金属离子的初始岩浆热液, 成矿元素伴随流体出溶进入热液。在流体运移过程中不仅会发生温度和盐度的变化, 还会与围岩发生物质交换, 进行水—岩反应, 使流体性质发生阶段性的改变。随着岩浆热液温度降低, 第 I 阶段(石英—钾长石化阶段), 流体与围岩发生“碱交代”,

表现为生成黑云母、钾长石、钠长石、石英等非金属矿物和磁铁矿、赤铁矿等金属矿物(胡受奚等, 2002), 此阶段流体包裹体中除见到富含 CO_2 三相包裹体之外, 还可见到赤铁矿和石膏等子矿物的包裹体。但流体系统中的 S^{2-} 活度低, 不利于硫化物沉淀, 因此不会出现磁黄铁矿、黄铜矿和黄铁矿。

Audétat and Pettke (2003) 实验发现钼在流体—岩浆的分异指数高, 岩浆在结晶分异过程中出溶的富挥发分流体具有很强的矿质携带能力, 能富集大量 Mo、Cu 等金属元素。钼在高盐度流体中主要以 Mo-O-Cl 的络合物形式迁移(Ulrich and Mavrogenes, 2008), Klemm *et al.* (2008) 在 Questa 钼矿床研究中发现当温度由 $420\text{ }^\circ\text{C}$ 降至 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 钼在流体中的含量降低了 99%。同时盐度的降低, 也将使 Mo-O-Cl 络合物趋于分解。



从以上反应可以看出, 在中—碱性热液体系中, 绢云母化会导致流体酸性程度增高, 即 H^+ 活度增强, pH 降低, 迫使 $2\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$, 产生 CO_2 的逃逸。第 II 阶段群体包裹体成分中 CO_2 含量较第 I 阶段有所降低可能与此有关。鉴于 CO_2 在

成矿流体作为酸碱度调节的缓冲剂(Phillips and Evans, 2004; 卢焕章, 2008), 当其含量降低时, 也会促使成矿流体中金属元素的溶解度下降。

因此, 当流体体系中的温度、盐度及 CO_2 含量下降时, 流体的酸碱度会发生改变, 含有 Mo 元素的络合物不稳定会发生分解, 就会形成大量脉状辉钼矿和包裹体中辉钼矿子矿物。此外, 图 5b 显示沸腾作用所导致的流体相分离可能是重要的成矿机制, 也促使成矿元素的沉淀(刘军等, 2013b)。

第Ⅲ阶段, 当流体温度降至 $360\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下, 大量硫化物发生沉淀, 即发生多金属硫化物矿化。随着地下水不断混入, 成矿流体系统的热能逐渐消耗, 而盐度和 CO_2 含量不断降低, 初始的岩浆流体逐步被大气降水所代替(图 6)。因此, 第Ⅳ阶段不发育含子晶的包裹体(S型)和富 CO_2 三相包裹体(C型)。

5 结论

(1) 与成矿密切相关的花岗斑岩的石英斑晶中可见含有硅酸盐的熔体—流体包裹体, 激光拉曼测试显示熔体成分为更长石和钠长石, 是一种岩浆—热液过渡阶段的产物, 来自岩浆出溶作用。激光拉曼测试及各阶段的群体包裹体成分分析显示本矿床成矿流体中富含 CO_2 。第Ⅰ阶段流体包裹体类型及子矿物特征指示初始的成矿流体属于富含 CO_2 的高盐度、高氧逸度的 $\text{NaCl-H}_2\text{O-CO}_2$ 体系。

(2) 成矿流体富含 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 H_2O 和 CO_2 , 其中 $\text{K}^+/\text{Na}^+ > 1$, $\text{Na}^+/\text{K}^+ < 2$, $\text{Na}^+/\text{(Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+}) < 4$, 指示成矿流体早期可能以岩浆热液为主体, 由于后期雨水的加入, 成矿流体逐渐转变为以 H_2O 为主要成分的低盐度流体。

(3) 显微测温结果显示岔路口矿床的成矿流体从早到晚发生了一系列规律性变化, 温度(从 $530\text{ }^{\circ}\text{C}$ 变为 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$)和盐度(66.7% NaCl equiv 变为 1.2% NaCl equiv)逐渐降低。流体演化过程中, CO_2 含量和氧逸度也呈现逐渐下降的趋势, 由高温、富 CO_2 的高盐度、高氧逸度的流体演化为贫 CO_2 的低温、低盐度和低氧逸度的流体。成矿环境的改变(包括温度和盐度)导致 Mo 络合物不稳定, 而 CO_2 含量的降低, 钾化、钠化和绢云母化等水—岩反应导致的流体酸碱度变化也促进了矿质沉淀。

致谢: 在岩相学及激光拉曼测试过程中陆建培老师、郑建平老师和平先权博士鼎力相助, 成文过程中得到周宗桂老师、丁振举老师、皮道会老师和宫勇

军老师的热心指导。匿名审稿专家对本文提出了非常有益的修改意见, 在此一并表示衷心的感谢!

References

- Audétat, A., Pettke, T., 2003. The Magmatic-Hydrothermal Evolution of Two Barren Granites: A Melt and Fluid Inclusion Study of the Rito Del Medio and Canada Pina-bete Plutons in Northern New Mexico(USA). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(1): 97—121. doi: 10.1016/s0016-7037(02)01049-9
- Bodnar, R. J., 1994. Synthetic Fluid Inclusions: XII. The System $\text{H}_2\text{O-NaCl}$. Experimental Determination of the Halite Liquidus and Isochors for a 40 wt% NaCl Solution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58: 1053—1063.
- Burke, E. A. J., 2001. Raman Microspectrometry of Fluid Inclusions. *Lithos*, 55(1—4): 139—158. doi: 10.1016/s0024-4937(00)00043-8
- Chen, H. H., Wu, Y., Xiao, Q. G., 2013. Thermal Regime and Paleogeothermal Gradient Evolution of Mesozoic-Cenozoic Sedimentary Basins in the Tibetan Plateau, China. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences* 38(3): 541—552 (in Chinese with English abstract).
- Chen, Y. J., Zhang, C., Li, N., et al., 2012. Geology of the Mo Deposits in Northeast China. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 42(5): 1223—1268 (in Chinese with English abstract).
- Chen, Z. G., Zhang, L. C., Wan, B., et al., 2008. Geochemistry and Geological Significances of Ore-Forming Porphyry with Low Sr and Yb Value in Wunugetushan Copper-Molybdenum Deposit, Inner Mongolia. *Acta Petrologica Sinica*, 24(1): 115—128 (in Chinese with English abstract).
- Cline, J. S., Bodnar, R. J., 1991. Can Economic Porphyry Copper Mineralization be Generated by a Typical Calc-Alkaline Melt. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth and Planets*, 96(B5): 8113—8126. doi: 10.1029/91jb00053
- Cline, J., Bodnar, R. J., 1994. Direct Evolution of Brine from a Crystallizing Silicic Melt at the Questa, New Mexico, Molybdenum Deposit. *Economic Geology*, 89(8): 1780—1802.
- Candela, P. A., 1989. Calculation of Magmatic Fluid Contributions to Porphyry-Type Ore Systems—Predicting Fluid Inclusion Chemistries. *Geochemical Journal*, 23(6): 295—305.
- Davidson, P., Kamenetsky, V. S., 2007. Primary Aqueous Flu-

- ids in Rhyolitic Magmas; Melt Inclusion Evidence for Pre- and Post-Trapping Exsolution. *Chemical Geology*, 237:372—383. doi:10.1016/j.chemgeo.2006.07.009
- Hall, D.L., Sterner, S.M., Bodnar, R.J., 1988. Freezing Point Depression of NaCl-KCl-H₂O Solutions. *Economic Geology*, 83(1):197—202.
- He, M.C., Zhang, Z.J., 2001. The Application of Laser Raman Microspectroscopy to Study of Mineral Deposits. *Rock and Mineral Analysis*, 20(1):43—47 (in Chinese with English abstract).
- Hu, S.X., Zhao, Y.Y., Sun, J.G., et al., 2002. Fluids and Their Sources for Gold Mineralizations in the North China Platform. *Journal of Nanjing University (Natural Sciences)*, 38(3):381—391 (in Chinese with English abstract).
- Li, N., Sun, Y.L., Li, J., et al., 2007. Molybdenite Re/Os Isochron Age of the Wunugetu Shan Porphyry Cu/Mo Deposit, Inner Mongolia and Its Implication for Metallogenic Geodynamics. *Acta Petrologica Sinica*, 23(11):2881—2888 (in Chinese with English abstract).
- Li, J.X., Li, G.M., Qin, K.Z., et al., 2011. High-Temperature Magmatic Fluid Exsolved from Magma at the Duobuza Porphyry Copper-Gold Deposit, Northern Tibet. *Geofluids*, 11(2):134—143.
- Liu, J.M., Zhang, R., Zhang, Q.Z., 2004. The Regional Metallogeny of Da Xinganling, China. *Earth Science Frontiers*, 11(1):269—277 (in Chinese with English abstract).
- Liu, J., Mao, J., W., Wu, G., et al., 2013a. Zircon U-Pb Dating for the Magmatic Rocks in the Chalukou Porphyry Mo Deposit in the Northern Great Xing'an Range, China and Its Geological Significance. *Acta Geologica Sinica*, 87(2):208—226 (in Chinese with English abstract).
- Liu, J., Wu, G., Wang, F., et al., 2013b. Fluid Inclusions and Stable Isotope Characteristics of the Chalukou Porphyry Mo Deposit in Heilongjiang Province. *Geology in China*, 40(4):1231—1251 (in Chinese with English abstract).
- Liu, Y.F., Nie, F.J., Sun, Z.J., et al., 2011. Discovery of Chalukou Super Large Scale Molybdenum Polymetallic Deposit, Northern Daxing'anlin Mountain, China, and Its Significance. *Mineral Deposits*, 30(4):759—764 (in Chinese with English abstract).
- Lu, H.Z., 1990. On Fluid-Melt Inclusions. *Geochimica*, (3):225—229 (in Chinese with English abstract).
- Lu, H.Z., 2000. High Temperature, Salinity and High Concentrated Ore Metal Magmatic Fluids; An Example from Grasberg Cu-Au Porphyry Deposit. *Acta Petrologica Sinica*, 16(4):465—472 (in Chinese with English abstract).
- Lu, H.Z., 2008. Role of CO₂ Fluid in the Formation of Gold Deposits: Fluid Inclusion Evidences. *Geochimica*, 37(4):321—328 (in Chinese with English abstract).
- Lu, H.Z., Fan, H.R., Ni, P., et al., 2004. Fluid Inclusion. Science Press, Beijing, 202—229 (in Chinese).
- Nie, F.J., Sun, Z.J., Li, C., et al., 2011. Re-Os Isotopic Dating of Molybdenite Separates from Chalukou Porphyry Mo Polymetallic Deposit in Heilongjiang Province. *Mineral Deposits*, 30(5):828—836 (in Chinese with English abstract).
- Kamenetsky, V.S., Davidson, P., Mernagh, T.P., et al., 2002. Fluid Bubbles in Melt Inclusions and Pillow-Rim Glasses: High-Temperature Precursors to Hydrothermal Fluids. *Chemical Geology*, 183:349—364. doi:10.1016/S0009-2541(01)00383-7
- Kamenetsky, V.S., Naumov, V.B., Davidson, P., et al., 2004. Immiscibility between Silicate Magmas and Aqueous Fluids: A Melt Inclusion Pursuit into the Magmatic-Hydrothermal Transition in the Omsukchan Granite (NE Russia). *Chemical Geology*, 210, 73—90. doi:10.1016/j.chemgeo.2004.06.016
- Klemm, L.M., Pettke, T., Heinrich, C.A., 2008. Fluid and Source Magma Evolution of the Questa Porphyry Mo Deposit, New Mexico USA. *Mineralium Deposita*, 43:533—552. doi:10.1007/s00126-008-0181-7
- Phillips, G.N., Evans, K.A., 2004. Role of CO₂ in the Formation of Gold Deposits. *Nature*, 429 (6994):860—863. doi:10.1038/nature02644
- Ping, H.W., Chen, H.H., Song, G.Q., et al., 2012. Individual Oil Inclusion Composition Prediction and Its Application in Oil and Gas Accumulation Studies. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 37(4):815—824 (in Chinese with English abstract).
- Qin, K.Z., Li, H.M., Li, W.S., et al., 1999. Intrusion and Mineralization Ages of the Wunugetushan Porphyry Cu-Mo Deposit, Inner Mongolia, Northwestern China. *Geological Review*, 45(2):180—185 (in Chinese with English abstract).
- Roedder, E., 1972. The Composition of Fluid Inclusions. US Geological Survey Paper 440 J, U.S.A., 164.
- Roedder, E., 1984. Fluid Inclusions: Reviews in Mineralogy, 12. Mineralogical Society of America, Washington, 646.
- Rowe, A., 2012. Ore Genesis and Fluid Evolution of the Goat Hill Orebody, Questa Climax-Type Porphyry-Mo System, NM and Its Comparison to the Climax-Type Deposits of the Colorado Mineral Belt (Dissertation). De-

- partment of Earth & Environmental Science, New Mexico Institute of Mining & Technology, Socorro, New Mexico.
- Ulrich, T., Mavrogenes, J., 2008. An Experimental Study of the Solubility of Molybdenum in H_2O and $KCl-H_2O$ Solutions from 500 °C to 800 °C, and 150 to 300 MPa. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(9): 2316—2330. doi:10.1016/j.gca.2008.02.014
- Wang, L. Y., Sun, N. R., Zhong, L. P., 2010. The Regional Geological Characteristics and Prospecting Method of the Northern Great Xing'an Range. *Jilin Geology*, 29(1): 36—40 (in Chinese).
- Wang, J. P., Han, L., Lü, K. P., 2011. Geological Characteristics the Chalukou Molybdenum Polymetallic Ore Deposit, Daxing'anling. *Mineral Resources and Geology*, 25(6): 486—490 (in Chinese with English abstract).
- Wei, H., Xu, J. H., Zeng, Q. D., et al., 2011. Fluid Evolution of Alteration and Mineralization at the Duobaoshan Porphyry Cu (Mo) Deposit, Heilongjiang Province. *Acta Petrologica Sinica*, 27(5): 1361—1374 (in Chinese with English abstract).
- Wu, X. M., Zhou, H. Y., Peng, X. T., 2007. Experimental Studies on Fluid Inclusions in Hydrothermal Anhydrite: Effects of the Formation of Gypsum. *Geological Journal of China Universities*, 13(4): 722—729 (in Chinese with English abstract).
- Wilkinson, J. J., 2001. Fluid Inclusions in Hydrothermal Ore Deposits. *Lithos*, 55(1—4): 229—272. doi: 10.1016/S0024-4937(00)00047-5
- Xiang, A. P., Yang, Y. C., Li, G. T., et al., 2012. Diagenetic and Metallogenic Ages of Duobaoshan Porphyry Cu-Mo Deposit in Heilongjiang Province. *Mineral Deposits*, 31(6): 1237—1248 (in Chinese with English abstract).
- Xie, Y. L., Xu, J. H., Yang, Z. S., et al., 2004. SEM/EDS Study of Daughter Minerals of Fluid Inclusions in Garnet and Diopside from Tongguanshan Copper Deposit. *Mineral Deposits*, 23(3): 375—348 (in Chinese with English abstract).
- Xiong, S. F., 2011. Ore-Forming Fluid and Metallogenic Mechanism of the Qiyugou Gold Deposit, Henan Province, China (Dissertation). China University of Geosciences, Wuhan (in Chinese with English abstract).
- Xiong, S. F., He, M. C., Yao, S. Z., et al., 2014a. Fluid Evolution of the Chalukou Giant Mo Deposit in the Northern Great Xing'an Range, NE China. *Geological Journal*. doi:10.1002/gj.2588
- Xiong, S. F., Yao, S. Z., Gong, Y. J., et al., 2014b. Critical-Supercritical Fluid Inclusions Characteristics and Ore-Forming Fluids Evolution of Qiyugou Gold Deposit, Henan Province. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 44(1): 120—133 (in Chinese with English abstract). doi:10.13278/j.cnki.jjuese.20141110
- Xu, J. H., Wei, H., Wang, H. Y., et al., 2012. Sub-Volcanic Hydrothermal Mineralization of the Wulaga Gold Deposit, Heilongjiang, China: Evidences from Melt and Fluid Inclusions. *Acta Petrologica Sinica*, 28(4): 1305—1316 (in Chinese with English abstract).
- Yang, Z. M., Xie, Y. L., Li, G. M., et al., 2005. Study of Fluid Inclusions from Tinggong Porphyry Copper Deposit in Gangdese Belt, Tibet. *Mineral Deposits*, 24(6): 584—594 (in Chinese with English abstract).
- Zhu, H. P., Wang, L. J., 2000. Determining Gaseous Composition of Fluid Inclusions with Quadrupole Mass Spectrometer. *Science in China (Series D)*, 31(7): 586—590 (in Chinese).
- Zhang, D. H., Liu, W., 1998. Fluid Inclusion Compositions of Au Deposits and Their Ore Genesis Significance: The Discussion on the Origin of Ore-Forming Fluid of Shibangou Gold Deposit, Xixia, Henan Province. *Geological Science and Technology Information*, 17(Suppl.): 61—71 (in Chinese with English abstract).
- Zhai, P. Q., Chen, H. H., 2013. Discharging Zones of Overpressure System in Qiongdongnan Basin, Northern South China Sea: Implications for Favorable Sites of Natural Gas Accumulation. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 38(4): 832—842 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 陈红汉, 吴悠, 肖秋苟, 2013. 青藏高原中—新生代沉积盆地热体制与古地温梯度演化. *地球科学——中国地质大学学报*, 38(3): 541—552.
- 陈志广, 张连昌, 万博, 等, 2008. 内蒙古乌奴格吐山斑岩铜钼矿床低 Sr-Yb 型成矿斑岩地球化学特征及地质意义. *岩石学报*, 24(1): 115—128.
- 陈衍景, 张成, 李诺, 等, 2012. 中国东北钼矿床地质. *吉林大学学报(地球科学版)*, 42(5): 1223—1268.
- 何谋谏, 张志坚, 2001. 显微激光拉曼光谱在矿床学中的应用. *岩矿测试*, 20(1): 43—47.
- 胡受奚, 赵乙英, 孙景贵, 等, 2002. 华北地台重要金矿成矿过程中的流体作用及其来源研究. *南京大学学报(自然科学版)*, 38(3): 381—391.
- 李诺, 孙亚莉, 李晶, 等, 2007. 内蒙古乌努格吐山斑岩铜钼矿床辉钼矿铼钼等时线年龄及其成矿地球动力学背景. *岩石学报*, 23(11): 2881—2888.
- 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(01):269—277.

刘军,毛景文,武广,等,2013a.大兴安岭北部岔路口斑岩钼矿床岩浆岩锆石 U-Pb 年龄及其地质意义.地质学报,87(2):208—226.

刘军,武广,王峰,等,2013b.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.中国地质,40(4):1231—1251.

刘翼飞,聂凤军,孙振江,等,2011.岔路口特大型钼多金属矿床的发现及其意义.矿床地质,30(4):759—764.

卢焕章,1990.流体熔体包裹体.地球化学,(3):225—229.

卢焕章,2000.高盐度、高温和高成矿金属的岩浆成矿流体—以格拉斯伯格 Cu-Au 矿为例.岩石学报,16(4):465—472.

卢焕章,2008.CO₂ 流体与金矿化:流体包裹体的证据.地球化学,37(4):321—328.

卢焕章,范宏瑞,倪培,等,2004.流体包裹体.北京:科学出版社,202—229.

聂凤军,孙振江,李超,等,2011.黑龙江岔路口钼多金属矿床辉钼矿铼—钼同位素年龄及地质意义.矿床地质,30(5):828—836.

平宏伟,陈红汉,宋国奇,等,2012.单个油包裹体组分预测及其在油气成藏研究中的应用.地球科学——中国地质大学学报,37(4):815—824.

秦克章,李惠民,李伟实,等,1999.内蒙古乌奴格吐山斑岩铜钼矿床的成岩、成矿时代.地质论评,45(2):180—185.

王来云,孙念仁,钟立平,2010.大兴安岭北段贵金属有色金属区域成矿地质特征及找矿方法.吉林地质,29(1):36—40.

王建平,韩龙,吕克鹏,2011.大兴安岭岔路口钼多金属矿床地质特征.矿产与地质,25(6):486—490.

魏浩,徐九华,曾庆栋,等,2011.黑龙江多宝山斑岩铜(钼)矿床蚀变—矿化阶段及其流体演化.岩石学报,27(5):1361—1374.

吴雪枚,周怀阳,彭晓彤,2007.热液硬石膏流体包裹体的显微测温实验研究—石膏子晶的形成对盐度和均一温度测量的影响.高校地质学报,13(4):722—729.

向安平,杨郦城,李贵涛,等,2012.黑龙江多宝山斑岩 Cu-Mo 矿床成岩成矿时代研究.矿床地质,31(6):1237—1248.

谢玉玲,徐九华,杨竹森,等,2004.铜官山铜矿床矽卡岩矿物中流体包裹体及子矿物的扫描电镜研究.矿床地质,23(3):375—348.

熊索菲,2011.河南嵩县祁雨沟金矿成矿流体及成矿机制研究(硕士学位论文).武汉:中国地质大学.

熊索菲,姚书振,宫勇军,等,2014.河南祁雨沟金矿临界—超临界包裹体特征及成矿流体演化.吉林大学学报(地球科学版),44(1):120—133.

徐九华,魏浩,王燕海,等,2012.黑龙江乌拉嘎金矿的次火山岩浆—热液成矿:熔体—流体包裹体证据.岩石学报,28(4):1305—1316.

杨志明,谢玉玲,李光明,等,2005.西藏冈底斯斑岩铜矿带厅宫铜矿床流体包裹体研究.矿床地质,24(6):584—594.

朱和平,王莉娟,2001.四极质谱测定流体包裹体中的气相成分.中国科学(D辑),31(7):586—590.

张德会,刘伟,1998.流体包裹体成分与金矿床成矿流体来源—以河南西峡石板沟金矿床为例.地质科技情报,17(增刊):61—71.

翟普强,陈红汉,2013.琼东南盆地超压系统泄压带:可能的天然气聚集场所.地球科学——中国地质大学学报,38(4):832—842.