



南岭东段园岭寨斑岩型钼矿成因—— 流体包裹体和稳定同位素证据

魏娜^{1,2}, 黄凡^{1*}, 王岩¹, 郭唯明¹, 韩景仪¹, 曾载淋³, 曾跃³, 温珍连³

1. 自然资源部成矿作用与资源评价重点实验室, 中国地质科学院矿产资源研究所, 北京 100037
2. 中国地质大学地球科学学院, 湖北武汉 430074
3. 江西省地勘局赣南地质调查大队, 江西赣州 341000

摘要: 园岭寨钼矿是南岭地区发现的首例大型斑岩型独立钼矿床, 目前查明钼金属量达 20 万 t。矿体主要产出在园岭寨花岗岩斑岩与寻乌组变质岩的内外接触带中。为了揭示矿床成矿流体的成分、性质、来源和成矿物质来源, 探讨矿床成矿机制, 开展了详细的矿床流体包裹体和稳定同位素研究。研究表明, 矿床石英脉中包裹体主要呈群、星散状随机分布或均匀分布, 部分呈带状分布, 一般集中在 4~15 μm, 形态多样, 主要有负晶型、椭圆形、长条形和不规则形等。包裹体类型主要有纯气或纯液相包裹体、两相型包裹体(富气包裹体、富液包裹体)、含子矿物多相包裹体、含液相 CO₂ 气液三相包裹体。成矿流体以富含 Na⁺、Ca⁺、Cl⁻、SO₄²⁻、H₂O、CO₂、H₂ 等为特征, 为 CO₂-H₂O-NaCl(CaCl₂) 体系, 且有较强的还原性。包裹体均一温度主要集中在 170~350 °C, 平均值为 257 °C, 盐度 NaCl_{eq} 主要集中在 1.40%~12.97%, 流体密度为 0.687~0.973 g/cm³, 平均值为 0.848 g/cm³, 成矿流体总体上属于贫 F 富 Cl 的中高温、中低盐度、低密度的成矿流体, 且富 Cu、Mo、Sb、Bi 等中高温成矿金属元素, 相对富 Co、Ni, 暗示可能与深部或地幔流体有某种联系。成矿阶段石英流体包裹体的 δD_{V-SMOW} 值范围为 -50.2‰~-43.5‰, δ¹⁸O_水 值范围为 2.69‰~5.69‰, 为岩浆水和天水混合作用的结果。不同金属硫化物的 δ³⁴S 的变化范围为 -1.5‰~1.6‰, 表明硫的来源比较单一, 以深源硫为主。流体不混溶(减压沸腾)和不同流体混合为园岭寨钼矿形成的主要成矿机制。

关键词: 流体包裹体; 微量元素; S、H、O 同位素; 成矿机制; 园岭寨钼矿; 南岭; 矿床。

中图分类号: P611 文章编号: 1000 — 2383(2018)S2 — 0135 — 14 收稿日期: 2017 — 12 — 01

Genesis of Yuanlingzhai Large Porphyry Molybdenum Deposits in East Section of Nanling: Evidence from Fluid Inclusions and Stable Isotope

Wei Na^{1,2}, Huang Fan^{1*}, Wang Yan¹, Guo Weiming¹, Han Jingyi¹, Zeng Zailin³, Zeng Yue³, Wen Zhenlian³

1. MLR Key Laboratory of Metallogeny and Mineral Assessment, Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China
2. School of Earth Sciences, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China
3. South Jiangxi Geological Survey Party, Jiangxi Bureau of Geology and Mineral Resource Exploration and Development, Ganzhou 341000, China

Abstract: Yuanlingzhai porphyry Mo deposit is a newly discovered Mo-only deposit in the Nanling region. The Mo reserve in this deposit is estimated as 200 000 t. The mineralization developed in contact zones between the Yuanlingzhai granite porphyry and Neoproterozoic metamorphic rocks of the Xunwu Formation. In this paper, we present a detailed research on fluid inclusions and stable isotope of the deposit reveals the characteristics of ore-forming fluids and mineralization. Research on fluid inclusions in quartz veins shows that they are distributed in groups, scattered random distribution or uniform distribution with long axes of 4–15 μm. The morphology of inclusions are mainly negative crystal, elliptical shape, elongated shape and irregular shape. The types of fluid inclusions include pure liquid, pure gas, two phase, three-phase inclusions containing liquid CO₂, and multi-phase inclusions with daughter minerals. The liquid components of fluid inclusions are mainly Na⁺, Ca⁺, Cl⁻ and SO₄²⁻ and the gas components are mainly H₂O, CO₂, H₂ implying that the ore-forming fluid belongs to CO₂-H₂O-NaCl(CaCl₂) system with strong reducibility. The homogenization temperatures of the fluid inclusions vary remarkably from 170 to 350 °C with an average of 257 °C. The NaCl_{eq} salinities of fluids

基金项目: 国家自然科学基金项目 (No.41402069); 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金项目 (No.K1305).
作者简介: 魏娜 (1991 —), 硕士, 主要从事矿物学、岩石学、矿床学研究, ORCID:0000-0001-5757-3668. E-mail: 1034078893@qq.com
*** 通讯作者:** 黄凡, E-mail: hfhymin@163.com

range from 1.40% to 12.97% with an average of 6.236%. The fluid density ranges from 0.687 g/cm³ to 0.973 g/cm³ with an average of 0.848 g/cm³. Therefore, the ore-forming fluid is characterized by medium to high temperature, medium to low salinity, and low density with depleted F enriched Cl. Besides, the fluid rich in Cu, Mo, Sb, Bi, etc. medium to high temperature ore-forming metallic elements, relatively rich in Co, Ni, suggests some connection with deep or mantle fluid. The δD_{V-SMOW} value of the fluid inclusion in ore-forming stages ranges from -50.2‰ to -43.5‰, and δO_{H_2O} value ranges from 2.69‰ to 5.69‰, which is the result of magmatic water and meteoric water mixing action. The $\delta^{34}S$ value of metal sulfide in ores ranges from -1.5‰ to 1.6‰, showing that ore-forming materials may have been derived from the deep. Fluid immiscibility (decompression boiling) and mixing of different fluids may be the main ore-forming mechanism of Yuanlingzhai Mo deposit.

Key words: fluid inclusions; trace elements; S, H, O isotope; ore-forming mechanism; Yuanlingzhai Mo deposit; Nanling; deposit.

0 引言

钼矿是我国的优势矿种,查明资源量达 2 708 万 t (黄凡等, 2014), 特别是近年来找矿成果突出, 钼矿遍地开花, 呈现出“面型”分布特征 (Huang *et al.*, 2015). 南岭地区以“钨锡钼铋多金属成矿带”著称, 这不仅反映了南岭矿产的主次关系, 也反映了钼为南岭钨锡矿中最常见的共/伴生元素之一. 但多年来, 钼一直作为共/伴生矿产来进行评价和研究 (华仁民等, 2008), 如柿竹园钨锡钼铋多金属矿 (毛景文等, 1998). 近年来, 南岭地区钼找矿进展突出, 截止到 2012 年, 钼查明资源量占全国总量 6.3%, 在全国钼查明资源量快速增长的条件下, 较 2008 年增长了 4.16% (王登红等, 2013). 特别是在素有“世界钨都”之称的赣南地区 (图1; 许建祥等, 2008) 先后发现了以钼为主的多金属矿和独立钼矿床 34 个, 其中大型矿床 1 个, 中型矿床 2 个, 小型矿床 11 个 (吴俊华等, 2011; 黄凡等, 2012, 2014; 童日发和杨瑞栋, 2012; 陈毓川等, 2015; Huang *et al.*, 2015), 显示出钼成矿作用的巨大潜力, 可能成为中国又一个钼矿资源基地 (吴俊华等, 2011).

南岭东段园岭寨钼矿位于江西赣南安远县县城北西约 8 km 处, 属安远县车头乡管辖, 近年来查明了矿区 170 m 标高以上钼金属量达 199 325 t, Mo 平均品位为 0.061%, 为赣南地区乃至整个南岭地区发现的首例, 也是规模最大的独立钼矿 (黄凡等, 2012; Huang *et al.*, 2014). 流体包裹体研究作为约束矿床成矿机制的有效手段而备受关注 (卢焕章等, 2004; 顾雪祥等, 2010; 翟德高等, 2012; 毛晨等, 2016; 王键等, 2017), 但由于近年来矿业不景气, 钼矿价格在低位徘徊不升, 钼矿山停产, 对园岭寨钼矿的研究仅停留在矿床地质特征和资源潜力分析 (吴俊华等, 2011; 梁景时等, 2012)、岩石地球化学 (黄凡等, 2012; Huang *et al.*, 2014)、成岩成矿年代学等方面 (周雪桂等, 2011; 黄凡等, 2012; Huang *et al.*, 2014), 尚未涉及钼矿的成矿流体及成矿机制的研究. 因此, 本文对园岭寨钼矿

开展了详细的流体地球化学和稳定同位素研究, 进一步探讨了园岭寨钼矿成矿流体的特征、物质来源及成矿机制, 以期对矿床成因做出解释.

1 矿区地质特征

园岭寨钼矿位于赣南于山成矿带和武夷山成矿带南段的衔接部位, 柯树北岩体的东缘, 鹰潭—定南 (或安远) 断裂与东西向断裂的复合交汇处 (图1和图2a). 矿区内基底由元古宇寻乌岩组组成, 为厚层—巨厚层变粒岩与云母片岩呈夹层状产出, 总体走向为北西, 倾向北东或南西, 倾角 40°~73°, 盖层为中生界的一套泥砂岩系, 分布于园岭寨矿区北西部, 为一套中厚—巨厚层状浅灰色—浅紫红色砂岩、粉砂质泥岩夹浅灰绿色、浅黄绿色凝灰质粉砂岩、粉砂砾岩, 与下伏寻乌岩组呈断层接触或角度不整合接触关系. 构造以断裂为主, 主要有北东向、北东东向、北西向和近东西向 4 组 (图2b).

花岗斑岩是矿区内主要的侵入岩, 大致呈北西方向斜贯矿区中部 (图2b). 岩体及外接触带的寻乌岩组变质岩是主要的赋矿岩石. 钼矿体分布于花岗斑岩内外接触带附近, 与花岗斑岩体的展布基本一致, 并以花岗斑岩为中心, 沿斑岩内外接触带分布. 其中外接触带中的矿体位于斑岩体周缘 50~450 m 范围内, 内接触带中的矿体位于斑岩体顶面以下 0~650 m 范围内. 矿体最长达 1 100 m, 最宽达 702 m, 矿体平面投影面积约为 0.6 km² (图2b). 横剖面上, 矿体形态相对较简单, 总体呈透镜状 (图2c), 往北西翘起尖灭, 中部 (1~6 探勘线间) 厚度巨大, 最大垂深达 522.83 m (ZK604), 南东略往北西倾, 倾角介于 5°~10°, 沿倾向方向及深部变薄或分枝尖灭; 顶底板产状较缓, 底部略变陡, 倾角一般介于 5°~25°. 垂直方向上, 矿体上部及中部大, 往下变小, 形态呈倒杯状.

矿床中矿石矿物多为星散状或鳞片状集合体, 呈浸染状分布; 也有部分矿石矿物呈脉状、网脉状分布. 主要金属矿物为辉钼矿, 次为黄铁矿, 少量黄铜

矿、方铅矿和闪锌矿,微量褐铁矿、铜蓝和磁铁矿,偶见黑钨矿;非金属矿物主要为石英、钾长石、斜长石及黑云母,次为高岭土、绿泥石、绢云母,少量角闪石、白云母、方解石、萤石,微量锆石、磷灰石等. 矿石结构主要有自形一半自形晶粒状结构、他形晶粒状结构、粒状镶嵌结构和片状集合体结构. 脉体主要包括石英—黄铁矿—辉钼矿脉、石英—辉钼矿脉、石英—萤石—辉钼矿脉及石英—钾长石—辉钼矿脉等. 矿床热液蚀变发育,主要有接触带附近的硅化(局部可达石英岩化程度)、钾化、绢英岩化、褐铁矿化、绿泥石化以及萤石化和方解石化. 热液蚀变未呈现明显的规律性分带,由斑岩体中心向外大致可分为石英+钾长石±绢云母蚀变带、石英+绢云母+黄铁矿±绿泥石蚀变带以及围岩中的石英+绿泥石±碳酸盐蚀变带. 其中,硅化(石英)、钾长石化、绢云母化与钼成矿关系密切(黄凡等, 2012; Huang *et al.*, 2014; Zhang *et al.*, 2017).

2 样品采集与测试方法

用于流体包裹体研究的样品采自园岭寨钼矿区露天采场和钻孔岩心中,寄主矿物为石英. 流体包裹体显微测温在核工业北京地质研究院流体包裹体实验室完成,所使用的仪器为英国 Linkam 公司生产的 THMSG600 型冷热台(温控范围-196~+600 °C),仪器精度 0.1 °C,升/降温速率一般为 10 °C/min,在相变点温度附近为 <1 °C/min. 流体包裹体气、液相成分测试选取了围岩和斑岩体内成矿阶段的代表性脉体,在核工业北京地质研究院进行了石英群体包裹体成分分析. 其中,气相成分采用加热爆裂法提取气体,仪器为 PE.Clarius600,爆裂温度大于 550 °C,持续时间 5 min;液相成分采用仪器为 DIONEX-500 离子色谱仪. 石英流体包裹体氢氧同位素分析在核工业北京地质研究院进行,实验仪器为 MAT-253 质谱仪. 石英

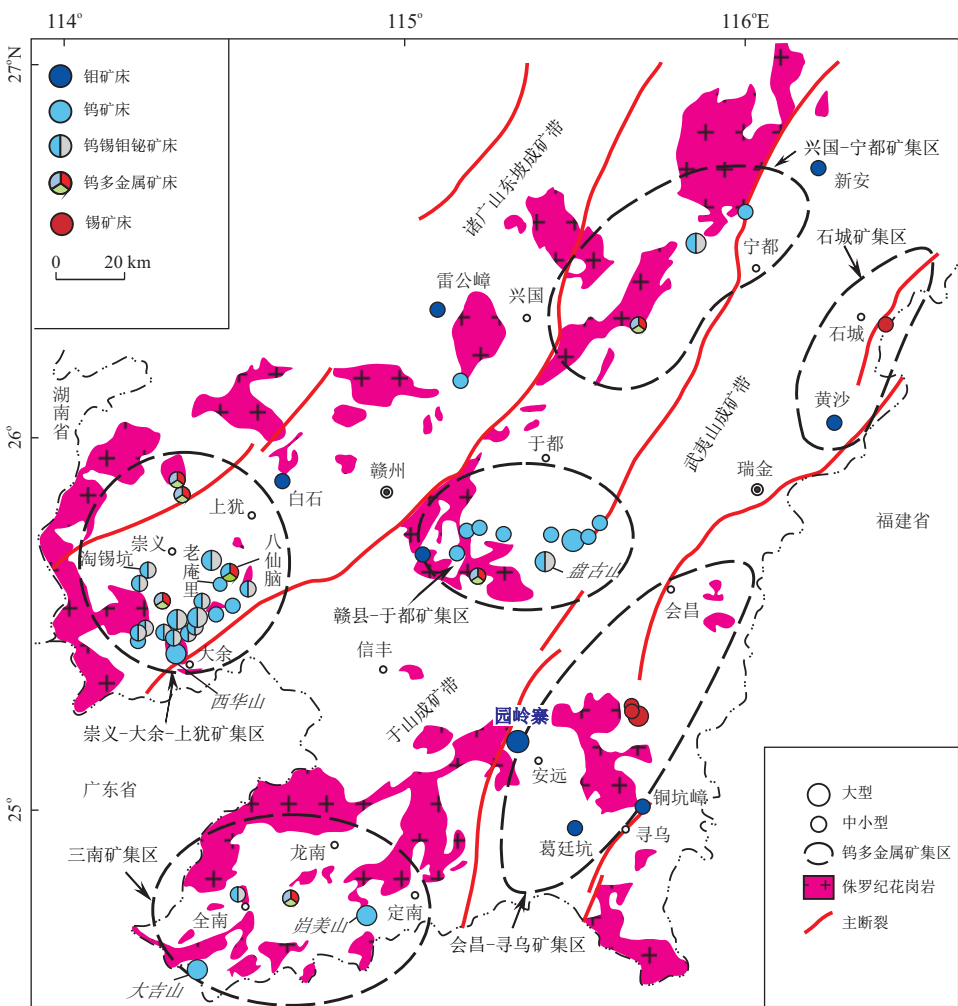


图 1 赣南地区主要金属矿床分布略图

Fig.1 Schematic map of major mineral deposits in southern Jiangxi Province
中国版图审图号:GS(2016)2893 号, 2016 年出版

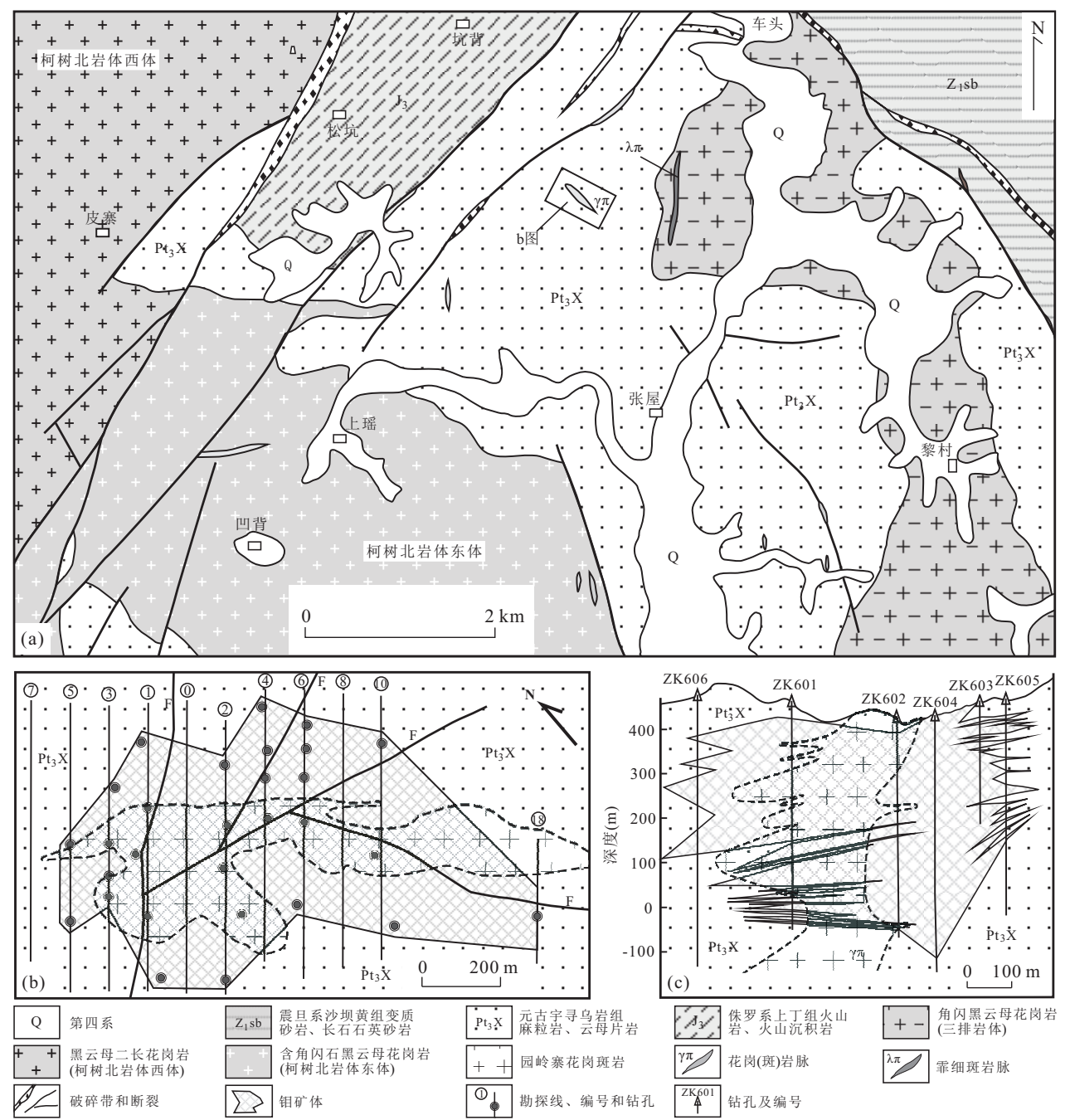


图 2 赣南成矿区带及矿产分布 (a), 园岭寨钼矿区地质简图 (b) 和矿区地质简图 (c)
Fig.2 The geological sketch maps showing the metallogenic belt and ore deposit distribution (a), regional geology (b) and mining area (c) of the Yuanlingzhai Mo deposit

包裹体微量元素分析在核工业北京地质研究院完成, 采用热爆提取技术和德国 Finnigan-MAT 公司的 HR-ICP-MS(Element1) 进行石英包裹体中微量元素 (共 48 项) 测定, 测试温度 20 °C, 相对湿度 30%, 元素测试相对误差小于 10%. 矿石硫同位素测试样品均取自露天采场 (样品 ZK1801-270 为矿区东南部钻孔 ZK1801 中方铅矿和黄铜矿共生样品), 分析在国土资源部同位素实验室完成.

3 分析结果

3.1 包裹体岩相学特征

寄主矿物石英中原生包裹体发育, 主要呈群、星散状随机分布或均匀分布, 部分呈带状分布 (图 3a), 包裹体大小不等, 长轴长度最小者不足 1 μm, 最大者大于 22 μm, 多数为 4~15 μm. 包裹体形态多样, 主要有负晶型、椭圆形、长条形和不规则形等. 包裹体的颜色以无色透明、浅灰色至黑色为主. 包裹体类型

多样, 室温条件下, 根据其特征及物理相态特征, 可将矿床的包裹体划分为纯气或纯液包裹体、两相型包裹体(富气包裹体、富液包裹体)、含子矿物多相包裹体、含液相 CO₂ 气液三相包裹体。

I 型: 一般为 NaCl-H₂O 型包裹体, 在各成矿阶段的石英脉或石英硫化物脉中均有分布, 长轴一般为 2~15 μm, 最大可达 20 μm, 可进一步划分为 3 个亚类: (1)I₁. 气液两相包裹体, 一般气相填充度为 10%~40%(图3b, 3c, 3d), 测温过程中一般均一到液相; (2)I₂. 纯气相包裹体, 包裹体呈暗黑色, 气相(CO₂)填充度大于 80%, 测温过程中一般均一到气相; (3)I₃. 纯液相包裹体, 常常呈现透明的负晶形, 且形态不规则(图3a)。

II 型: 一般为含液相 CO₂-NaCl-H₂O 型包裹体, 即 V_{CO₂}+L_{CO₂}+L_{H₂O} 三相包裹体, 长轴一般为 3~22 μm, 其 CO₂(V_{CO₂}+L_{CO₂}) 体积约占包裹体总体积的 25%~50%, 均一相态为液相, 部分包裹体 V_{CO₂} 所占体积达 70%~80%, 均一相态为气相(图3e, 3f, 3g)。

III 型: 含透明子矿物包裹体. 可见含单个或多个透明子矿物的多相包裹体(图3h, 3i)。

3.2 流体包裹体显微测温、盐度及密度

本次试验测试对象主要为成矿阶段各脉体中的 I 型和 II 型包裹体, 共获得 319 个均一温度, 测温结果及有关参数计算列于表1. 盐度计算对 I 型包裹体, 通过冷冻法并利用冰点温度与盐度关系表插表换算

(Bondnar, 1993) 求得, 对 II 型包裹体利用 CO₂ 笼形物熔化温度, 采用 CO₂ 笼合物熔化温度与盐度关系表(Collins, 1979) 求得。

3.2.1 I 型包裹体 (H₂O-NaCl 型, I₁ 型) 从表1和图4a 可以看出, I 型包裹体的均一温度变化范围较大, 范围为 169~354 °C, 平均 259 °C. 利用冰点温度与盐度关系表插表换算 (Bondnar, 1993) 查得流体包裹体盐度值 NaCl_{eq} 为 1.40%~9.47%, 盐度较低. 用包裹体均一温度和盐度在 NaCl-H₂O 体系参数表中查得流体密度范围为 0.687~0.973 g/cm³. 其中, 不同阶段成矿温度和流体密度略有不同: 在成矿早期(石英—钾长石脉), 均一温度介于 170~290 °C; 在成矿期, 石英—钾长石—硫化物阶段均一温度介于 170~350 °C, 峰值介于 260~290 °C, 石英—硫化物阶段均一温度区间变化较大, 石英—辉钼矿脉中, 均一温度出现两个温度区间, 一是 170~260 °C, 二是 290~320 °C; 石英—黄铁矿—辉钼矿脉中, 均一温度介于 170~380 °C, 峰值不明显, 大致与石英—辉钼矿脉的一致(图4b)。

围岩中成矿脉体的均一温度介于 170~380 °C (图4d), 可分为 200~260 °C 和 290~320 °C 两种不同温度的成矿流体, 流体密度为 0.687~0.973 g/cm³, 平均为 0.844 g/cm³; 斑岩体中的成矿脉体集中在 170~320 °C, 峰值为 200~230 °C, 流体密度为 0.699~0.970 g/cm³, 平均为 0.852 g/cm³, 与围岩第一种成矿流体均一温度一致, 流体密度较围岩中高。

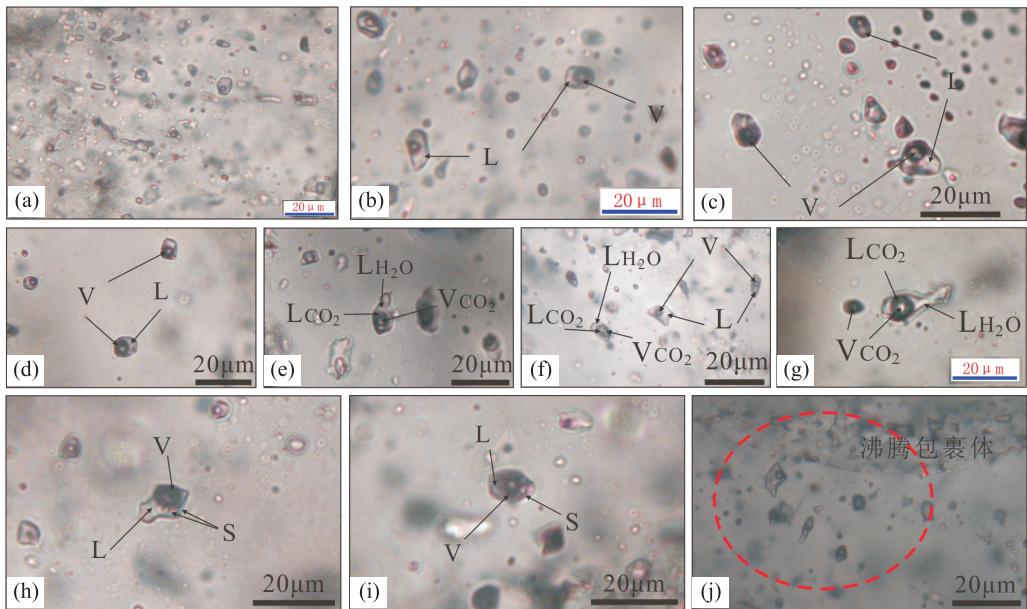


图3 园岭寨钼矿流体包裹体照片

Fig.3 Photos of fluid inclusions in Yuanlingzhai Mo deposit

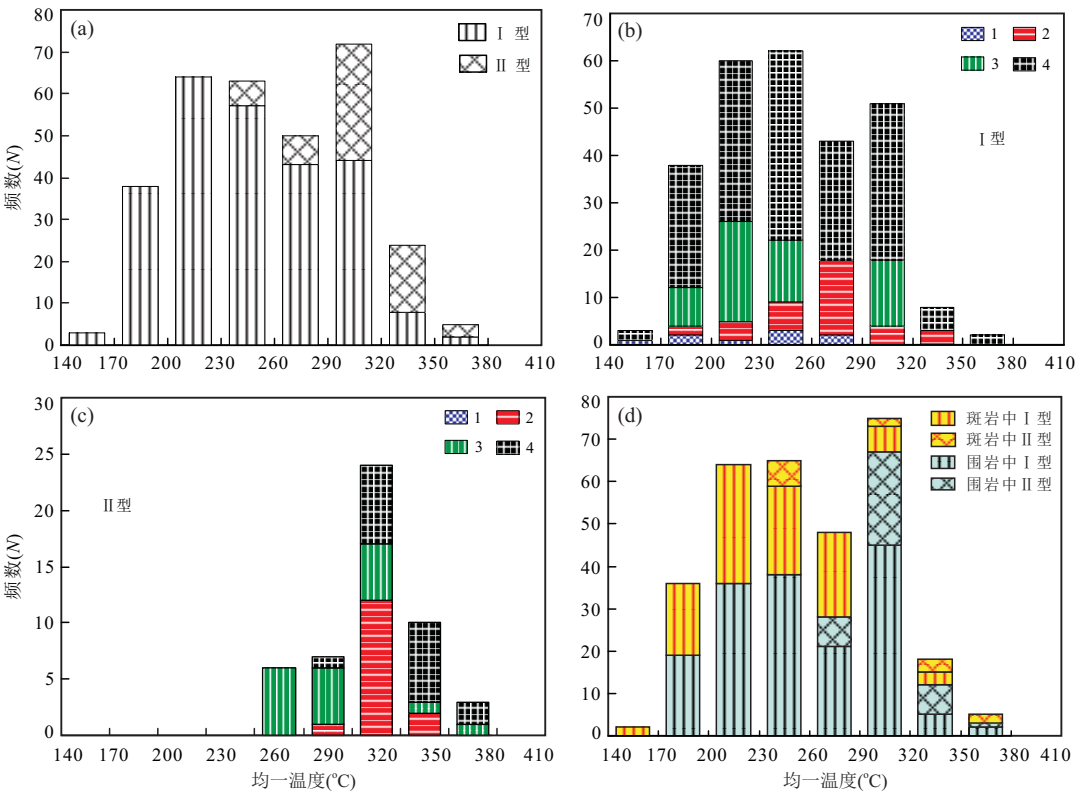


图 4 园岭寨钼矿均一温度直方图

Fig.4 Frequency histograms of homogenization temperature of Yunlingzhai Mo deposit

1. 早期石英—钾长石;2. 石英—钾长石—硫化物;3. 石英—辉钼矿;4. 石英—辉钼矿—黄铁矿

3.2.2 II 型包裹体 (CO₂-NaCl-H₂O 型) 此类型包裹体数量较发育, 完全均一温度集中在 230~380 °C 之间 (表1, 图4a), CO₂ 笼形物熔化温度为 2.2~6.6 °C, CO₂ 气液均一温度为 28~31 °C, 其主要发育在成矿阶段脉体中 (图4c). 各脉体均一温度范围分别为: 石英—钾长石—硫化物脉为 260~350 °C, 峰值集中在 290~320 °C, 石英—辉钼矿脉为 230~380 °C, 集中在 230~320 °C, 石英—辉钼矿—黄铁矿脉为 260~380 °C, 峰值集中在 290~350 °C. 成矿阶段围岩中完全均一温度集中在 260~350 °C, 斑岩中集中在 230~380 °C, 温度变化区间更广.

此外, 本次研究还在矿区最东南端钻孔 (目前勘探程度)ZK1801 钻孔不同深度系统取样 (396 m→388 m→387 m→365 m→276 m→88 m), I型包裹体除斑岩体中脉体 (88 m 处, 均一温度 264 °C)外, 均一温度总体上随深度减小而降低 (平均 294 °C→264 °C→267 °C→213 °C→223 °C), 盐度在深部 (>300 m) 变化不明显, 但向浅部盐度也呈降低趋势 (6.95%→6.06%→6.14%→7.58%→5.33%→4.37%), 说明成矿流体来自深部, 向浅部侵位成矿, 温度和盐度均降低; II 型包裹体完全均一温度变化不明显, 因其主要发育在钻

孔深部 (>300 m), 主要集中在 310~315 °C, 盐度为 7.79%~10.42%.

3.3 流体包裹体气、液相成分

测试结果见表2, 表3. 由表2可见, 园岭寨钼矿各阶段成矿流体气相成分以 H₂O 和 CO₂ 为主, 其次为 H₂、N₂、CO 和 CH₄. 其中, H₂ 的含量较高, 暗示成矿流体属还原性较强的流体. 围岩中成矿流体的 H₂O 和 CO₂ 含量大于斑岩体中的含量, 围岩中 N₂ 含量总体高于岩体中, 因为 N₂ 主要存在于大气圈中, 说明成矿作用过程中有天水参与, 并且上部围岩天水参与程度增强. 此外, 在无矿石英脉中, CO 和 H₂ 的含量要高于其他阶段的, 说明非成矿期流体 (HYLZ-06-6) 具有更强的还原性. 还原参数 R 值变化范围介于 0.177~0.893, 平均为 0.314 (除样品 HYLZ-06-6), 也说明成矿流体处于还原环境.

园岭寨钼矿成矿流体各阶段液相成分阴离子以 Cl⁻ 和 SO₄²⁻ 为主及少量 F⁻、NO₃⁻ (样品 HYLZ-02 可能受破碎带影响, NO₃⁻ 含量很高), 阳离子以 Na⁺、Ca²⁺ 为主及少量 K⁺、Mg²⁺ (表3). 说明成矿流体以盐水溶液形式为主, 可能存在 NaCl 和 CaCl₂ 的子晶. 其余各计算参数见表3.

表 1 园岭寨钼矿流体包裹体显微测温数据

Table 1 Summary of fluid inclusion data of Yuanlingzhai Mo deposit

样品号	样品特征	包裹体类型	个数	包裹体大小 (μm)	气液比 (%)	T _{mca} (°C)	T _{h,CO₂} (°C)	T _k (°C)	冰点温度	NaCl(%)	压力 (MPa)
HYLZ-05A	斑岩体内破碎带中石英—辉钼矿—黄铁矿	I 型	9	5~8	10~20			203~294	-0.8~-1.2	1.4~2.07	
		II 型	6	4~12	25~35	2.6~6.5	28~30.2	177~259	-1.1~-4.7	1.91~7.45	221~263
HYLZ-06-9	斑岩体中石英—辉钼矿脉 (含微量黄铁矿)	I 型	26	3~20	10~15			170~234	-2~-4.4	3.39~7.02	
		II 型	3	10~15	30~35	5.9~6.1	29.9~30.8	296~320		7.29~7.61	280~297
HYLZ-07-1	斑岩体中石英脉, 含少量辉钼矿—黄铁矿	I 型	21	4~18	15~25			215~318	-2.3~-5.9	3.87~9.08	
		II 型	4	8~20	35~50	3.5~5.6	29.9~30.9	320~373		8.1~11.23	314~344
HYLZ-02	围岩破碎带中石英—辉钼矿脉	I 型	13	3~10	10~15			200~229	-0.9~-3	1.74~4.96	
		II 型	12	5~16	25~80	3.2~5.4	28.9~30.7	266~350		8.41~11.65	154~325
HYLZ-06-10	围岩中石英—辉钼矿—黄铁矿	I 型	36	3~18	10~20			182~295	-0.9~-3.8	1.74~6.01	
		II 型	1	22	70	3.4	29.5	289		11.37	155
HYLZ-06-11	围岩中石英—辉钼矿—黄铁矿	I 型	13	5~15	15~25			229~310	-2.8~-4.6	4.65~7.31	
		II 型	10	6~18	30~40	2.9~6.6	29~30.7	304~344		6.45~12.05	262~356
ZK1801-396	围岩中石英—辉钼矿—黄铁矿	I 型	20	4~10	15~30			245~354	-3.1~-5.1	5.11~8	
ZK1801-388	围岩中石英—钾长石—辉钼矿	I 型	16	4~10	15~20			210~296	-2.7~-4.8	4.65~7.59	
		II 型	15	5~15	20~35	4.5~5.8	29~31	285~333		7.78~9.79	290~369
ZK1801-387	围岩中石英—辉钼矿—黄铁矿	I 型	29	4~20	10~35			175~351	-1.0~-6.2	1.74~9.47	
		II 型	6	8~12	30~35	2.2~5	28.7~30.7	296~335		9.04~12.97	293~360
ZK1801-365	围岩中石英—辉钼矿—黄铁矿	I 型	15	3~12	10~15			180~245	-3.0~-6.1	4.96~9.34	
		II 型	3	8~14	30~45	5.1~6.4	29.6~30	300~326		6.79~8.8	260~341
ZK1801-276	围岩中石英—钾长石	I 型	9	4~15	10~30			166~273	-1.5~-5.5	2.57~8.55	
ZK205-88	斑岩体中石英—钾长石—辉钼矿	I 型	19	4~15	10~30			176~337	-1.0~-3.4	1.74~5.56	

表 2 园岭寨钼矿包裹体气相成分 (μg/l)
Table 2 Gas phase compositions of fluid inclusions of Yuanlingzhai Mo deposit

样品号	样品描述 (成矿阶段)	H ₂	N ₂	CO	CH ₄	CO ₂	H ₂ O(气相)	CO ₂ /CH ₄	R*
HYLZ-02	破碎带中石英—辉钼矿脉 (成矿期)	4.355	0.171 2	0.212 6	0.370 7	28.84	9.979×10 ⁵	77.799	0.177
HYLZ-06-6	围岩	无矿石英脉 (非成矿期)							
HYLZ-06-11a		石英—辉钼矿脉 (成矿期)							
HYLZ-05A	斑岩体	破碎带中石英—辉钼矿—黄铁矿 (成矿期)							
HYLZ-06-1		石英—辉钼矿—黄铁矿 (黄铁矿少量, 成矿期)							
HYLZ-07-2		石英—辉钼矿脉 (辉钼矿少量, 星点状发育于脉体边部, 成矿期)							

*R 为还原参数, 计算公式为 (H₂+N₂+CH₄+CO)/CO₂.

表 3 园岭寨钼矿包裹体液相成分分析结果 (μg/g)
Table 3 Liquid phase compositions of fluid inclusion of Yuanlingzhai Mo deposit

样品号	HYLZ-02	HYLZ-06-6	HYLZ-06-11a	HYLZ-05A	HYLZ-06-1	HYLZ-07-2
样品描述 (成矿阶段)	围岩			斑岩体		
	破碎带中石英—辉钼矿脉 (成矿期)	无矿石英脉 (非成矿期)	石英—辉钼矿脉 (成矿期)	破碎带中石英—辉钼矿—黄铁矿 (成矿期)	石英—辉钼矿—黄铁矿 (黄铁矿少量, 成矿期)	石英—辉钼矿脉 (辉钼矿少量, 星点状发育于脉体边部, 成矿期)
F ⁻	0.345 8	0.365 7	0.248 1	0.224 6	0.230 4	0.220 4
Cl ⁻	5.485	9.475	7.048	3.741	7.787	3.193
NO ₃ ⁻	7.253	0.223 9	0.147 8	0.094 1	0.172 8	/
SO ₄ ²⁻	8.879	10.15	7.913	3.923	4.973	6.159
Na ⁺	4.513	7.501	9.353	3.566	7.08	3.172
K ⁺	0.717 0	0.727 7	0.418 2	0.238 6	0.463 6	0.378 9
Mg ²⁺	0.168 7	0.223 9	0.195 1	0.126 3	0.126 4	0.168 4
Ca ²⁺	6.650 0	1.194 0	0.752 7	0.800 1	0.702 4	1.684 0
Σ ⁻	21.962 8	20.214 6	15.356 9	7.982 7	13.163 2	9.572 4
Σ ⁺	12.048 7	9.646 6	10.719 0	4.731 0	8.372 4	5.403 3
F ⁻ /Cl ⁻	0.063 0	0.038 6	0.035 2	0.060 0	0.029 6	0.069 0
Na ⁺ /K ⁺	6.294 3	10.307 8	22.364 9	14.945 5	15.271 8	8.371 6
Ca ²⁺ /Mg ²⁺	39.419 1	5.332 7	3.858 0	6.334 9	5.557 0	10.000 0
Cl ⁻ /SO ₄ ²⁻	0.617 7	0.933 5	0.890 7	0.953 6	1.565 9	0.518 4

3.4 石英包裹体微量元素特征

石英流体包裹体微量元素测试结果列于表4. 由于所取园岭寨钼矿石英流体包裹体样品主要为成矿阶段样品 (所含硫化物不同), 除个别样品中个别元素存在异常或者低于仪器检测限外, 所有样品的绝大部分微量元素的分布曲线比较接近或较统一 (图5a), 反映分析数据的可靠性. 微量元素分布曲线基本上都是在 Li、Cu、Zn、Sr、Mo、Sb、Mn 处形成较高含量波峰, 在 Sc、Cr、Ni、Rb、W、Tl、Pb、Bi 处波峰不明显, 而在 Be、V、Ga、Y、Nb、Cd、In、Cs、Ta、Re、Th、U 处形成低含量波谷. 相对于中国陆壳丰度值 (黎彤和倪守斌, 1990), 园岭寨钼矿成矿流体仅有 Cu、Mo、Sb、Bi 等成矿金属元素含量相对富集, 在陆壳元素蛛网图上, 这些成矿元素呈现明显的波峰 (图5b), 最高的 Mo 含量高达 395.9×10⁻⁹ (表4), 与矿床的主矿种一致. 且斑岩体内石英脉体中包裹体的 Mo 含量低于围岩含量, 不论是斑岩体还是围岩中, 破碎带包裹体内的 Mo 含量最高, 由于 Mo 为高温元素, 通常与岩浆热液成矿作用密切相关; Cu 元素含量斑岩中要大于围岩, 且无矿石英脉包裹体中含量最高, 而破碎带石英脉中含量不高, 但总体含量变化不大; Bi 在各脉

体中含量不均, 甚至未检测出. 此外, Sc、Mn、Co、Ni 等过渡金属元素也相对较富集, 特别是 Co、Ni 为地幔岩中的重要元素, 流体中相对富含 Co、Ni 暗示可能与深部或地幔流体有某种联系.

原始地幔标准化的蛛网图 (图5c) 显示, 成矿流体富集 Ba、U、Pb、Sr, 亏损 Th、Nb、Ce、Zr、Y 等, 与园岭寨花岗斑岩的微量元素蛛网图不一致, 暗示两者的不同源性. 稀土元素含量低 (表4), 个别样品并未测出, 可能与包裹体爆裂丰度有关, 即由于包裹体未完全爆裂, 致使测得的包裹体中微量元素丰度低 (李厚民等, 2003). 稀土元素总和介于 0.456×10⁻⁹~2.076×10⁻⁹ (表5), 平均为 1.162×10⁻⁹, 主要集中在破碎带石英脉体中的包裹体内 (样品 HYLZ-02 和 HYLZ-05A), 而无矿石英脉中没有检测出稀土元素. 园岭寨钼矿石英流体包裹体中的轻重稀土元素分馏不明显, LREE/HREE 介于 0.870~1.981, 重稀土轻微富集; (La/Sm)_N 为 0.152~0.187, (Gd/Yb)_N 为 0.807~2.823, 重稀土的分馏程度大于轻稀土的分馏程度. 围岩中石英脉体中 HYLZ-02 样品 Eu 轻微正异常 (δEu = 1.398), 而斑岩中 HYLZ-05A 样品呈现 Eu 负异常 (δEu = 0.408), 围岩中样品 HYLZ-02 具

有 δCe 负异常 (0.269),可能是由于围岩中有较丰富的天水参与成矿作用的结果,与石英包裹体气相成分结果一致. 在 REE 配分图上 (图5d) 呈现了总体近水平的无规则曲线,与园岭寨花岗斑岩的 REE 配分模式 (Huang *et al.*, 2014) 明显不同,可能暗示成矿流体的来源与岩浆无关.

3.5 流体 H、O 同位素特征

园岭寨钼矿石英流体包裹体 5 个样品均为成矿期内的含矿石英脉,具有代表性,H、O 同位素测试结果列于表6. 由表6可以看出,5 个样品的石英流体包裹体中 $\delta\text{D}_{\text{V-SMOW}}$ 值范围为 $-50.2\text{‰}\sim-43.5\text{‰}$,变化范

围较小; $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 值范围为 $12.5\text{‰}\sim13.5\text{‰}$, 变化范围不大. 利用与矿物平衡的水的氧同位素分馏公式 $1\,000\ln\alpha_{\text{石英-水}}=3.38\times10^6T^{-2}-3.40$ (Clayton *et al.*, 1972) 和同一样品中流体包裹体均一温度平均值计算得到 5 个 $\delta^{18}\text{O}_{\text{水}}$ 值的范围为 $2.69\text{‰}\sim5.69\text{‰}$.

3.6 矿石 S 同位素特征

矿石特征及 S 同位素测试结果见表7. 测试结果显示,园岭寨钼矿床金属硫化物的 $\delta^{34}\text{S}$ 的变化范围不大,为 $-1.5\text{‰}\sim1.6\text{‰}$,表明硫同位素比值具有地幔特征,表明成矿物质的深部来源. 其中,辉钼矿 $\delta^{34}\text{S}$ 为

表 4 园岭寨钼矿石英流体包裹体微量元素和稀土元素测试结果 (10^{-9})
Table 4 Trace and rare earth element compositions of fluid inclusion in quartz of Yuanlingzhai Mo deposit

样品号	Li	Be	Sc	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Rb	Sr	Y	Nb	Mo	Cd
HYLZ-02	3.852	0.351 5	1.243 0	0.268 5	2.179 0	0.579 2	6.917	36.41	12.15	0.210 9	2.601	438.60	0.129 3	0.050 6	54.12	0.672 0
HYLZ-06-6	6.194	0.242 6	0.643 7	0.311 6	1.220 2	1.286 0	8.807	93.85	29.48	0.035 5	3.974	32.84	/	/	47.58	0.218 3
HYLZ-06-11a	12.960	0.175 6	0.344 3	0.220 2	1.175 1	7.987 0	16.590	41.26	32.06	0.019 5	3.875	25.93	/	/	45.86	0.323 4
HYLZ-05A	2.358	0.345 3	0.926 5	0.195 1	1.085 1	0.293 4	1.067	7.328	5.53	0.143 2	1.234	15.44	0.044 9	0.050 5	395.9	4.324 0
HYLZ-06-1	3.217	0.279 6	0.278 1	0.227 6	0.953 9	0.601 3	10.130	64.76	25.85	0.157 3	0.837	13.88	0.002 8	0.012 6	8.864	0.632 2
HYLZ-07-2	4.239	0.200 7	0.606 3	0.119 3	1.445 6	1.131 0	4.393	51.51	20.07	0.043 5	1.558	40.28	/	/	13.15	0.16
中国陆壳**	44	4.4	11	99	63	32	57	38	86	20	150	690	27	34	2	550

样品号	In	Sb	Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm
HYLZ-02	0.065	12.500	0.295 2	274.100	0.126 5	0.074 5	0.035	0.276	0.523	0.188 4	0.324 7	0.044	0.189 8	0.023 9	0.113	0.032 3
HYLZ-06-6	/	3.396	1.284 0	/	0.014 9	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
HYLZ-06-11a	/	3.095	3.011 0	2.871	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
HYLZ-05A	0.039	8.310	0.095 5	/	0.044 9	0.012 6	/	0.204	0.166	0.016 8	0.095 5	0.038	0.157 2	0.012 6	0.045	0.039 3
HYLZ-06-1	0.034	0.822	1.644 0	/	0.037 9	0.012 6	/	0.125	0.128	/	0.070 2	/	0.021 1	0.001 4	0.031	0.002 8
HYLZ-07-2	/	6.372	0.415 4	/	0.008 4	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
中国陆壳**	0.042	0.15	/	610	42	79	9.5	46	7.3	1.6	7.4	1	6.2	0.96	2.6	0.43

样品号	Yb	Lu	Ta	W	Re	Tl	Pb	Bi	Th	U	Zr	Hf	Ti	Mn	As*	Sn*
HYLZ-02	0.093	0.033 7	0.018 3	0.693 1	0.073 1	0.284 0	0.136	0.023	0.032	0.019 7	0.108 2	0.326	2.727	60.03	2.685	0.257 3
HYLZ-06-6	/	/	/	/	/	0.526 2	0.366	/	/	/	/	/	1.304	22.95	2.687	0.013 1
HYLZ-06-11a	/	/	/	/	/	0.529 7	0.206	0.074	/	/	/	/	0.959	37.36	7.694	/
HYLZ-05A	0.096	0.026 7	0.016 8	0.182 5	0.029 5	0.400 1	/	0.213	0.014	0.035 1	0.157 2	0.284	2.976	25.55	1.853	0.233 0
HYLZ-06-1	0.027	/	0.007 0	/	/	0.362 4	0.856	0.362	0.001	/	0.067 4	0.190	1.297	24.02	0.547	0.081 5
HYLZ-07-2	/	/	/	/	/	0.729 8	0.34	/	/	0.032 3	/	/	0.707	43.23	2.246	/
中国陆壳**	3.2	0.41	3.5	2.4	/	0.61	15	/	17	5.6	160	5.1	8 600	780	1.9	4.1

注:/: 未检测出;*、仅供参考;**、引自黎彤和倪守斌 (1990),单位 10^{-6} .

表 5 园岭寨钼矿石英流体包裹体稀土元素特征值统计表
Table 5 Characteristic values of rare earth elements of fluid inclusion in quartz of Yuanlingzhai Mo deposit

样品号	总和	轻稀土	重稀土	轻/重	(La/Sm) _N	(Gd/Yb) _N	δEu	δCe
HYLZ-02	2.076	1.223	0.853	1.433	0.152	2.823	1.398	0.269
HYLZ-06-6								
HYLZ-06-11a								
HYLZ-05A	0.953	0.443	0.510	0.870	0.171	0.807	0.408	/
HYLZ-06-1	0.456	0.303	0.153	1.981	0.187	2.122	/	/
HYLZ-07-2								

表 6 园岭寨钼矿氢氧同位素组成 (‰)

Table 6 Hydrogen and oxygen isotopic compositions of Yuanlingzhai Mo deposit

样品编号	HYLZ-06-10	HYLZ-06-11	HYLZ-06-5	HYLZ-06-9	HYLZ-07-1
样品描述	石英—辉钼矿—黄铁矿,黄铁矿晶形完整,粒度较小,辉钼矿在脉体两侧发育	石英—辉钼矿脉	石英—辉钼矿脉,辉钼矿在石英脉两侧少量发育	石英—辉钼矿脉. 石英晶形较好,粒度大,发育晶洞	斑岩中石英脉,边部含少量辉钼矿
矿物	石英	石英	石英	石英	石英
$\delta\text{D}_{\text{V-SMOW}}$	-45.9	-46.8	-43.5	-50.2	-49.5
$\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$	13.5	12.6	12.5	13.3	13.1
$T_{\text{h}}/^{\circ}\text{C}$	246	292	243	218	286
$\delta^{18}\text{O}_{\text{水}}$	4.36	5.42	3.21	2.69	5.69

0~1.6‰, 平均值 0.525‰; 黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 为 -0.7‰~0.4‰, 黄铜矿 $\delta^{34}\text{S}$ 为 -1.5‰. 矿床中各种硫化物对硫同位素的分馏值满足 $\delta^{34}\text{S}_{\text{辉钼矿}} > \delta^{34}\text{S}_{\text{黄铁矿}} > \delta^{34}\text{S}_{\text{黄铜矿}}$, 说明矿床中各硫化物分馏达到了平衡, 暗示矿床成矿过程中硫源的单一性.

4 讨论

4.1 成矿流体的性质

流体包裹体研究表明, 园岭寨钼矿床流体包裹体发育, 类型多样, 并且以原生流体包裹体为主, 这些包裹体基本上反映了成矿流体的基本特征. 包裹体岩相学研究显示, 本矿床包裹体以 I 型 (水溶液包裹体, L+V)、II 型 (含液相 CO_2 包裹体, L+ LCO_2 + VCO_2) 和 III 型 (含透明子矿物包裹体) 为主, 包裹体形态多样, 长轴多集中在 4~15 μm . 适应流体包裹体气液相成分测定显示, 成矿流体以含 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 和 SO_4^{2-} , 富 H_2O 、 CO_2 等为主, 推测成矿流体应该为 CO_2 - H_2O - NaCl (CaCl_2) 体系, 并且成矿流体富含 H_2 , 还原参数 R 最高达 0.893, 说明成矿流体具有较强的还原性. 均一温度测试显示, 园岭寨钼矿成矿温度主要集中在 170~350 $^{\circ}\text{C}$ (图4), 平均值为 257 $^{\circ}\text{C}$ (由于本次测试未测得含子矿物流体包裹体的均一温度, 实际成矿温度应该高于此值), 盐度 NaCl_{eq} 主要集中在 1.4%~12.97%, 平均值 6.236%, 流体密度 0.687~0.973 g/cm^3 , 平均值为 0.848 g/cm^3 , 成矿流体总体上属于贫 F 富 Cl 的中高温、中低盐度、中等密度的成矿流体. 在流体包裹体均一温度与盐度关系图解中 (图6a), 两者呈现不明显的正相关性, 成矿阶段则表现稍明显 (图6中 2~4). 对于 I 型包裹体, 石英—辉钼矿—黄铁矿阶段分布较散, 均一温度和盐度变化均较大, 石英—辉钼矿阶段呈现较明显的线性关系; 对于 II 型包裹体, 各阶段盐度要高于 I 型包裹体, 并且石英—辉钼矿和石英—辉钼矿—黄铁矿阶段盐度要明显高于较早期的石英—钾长石—硫化物阶段 (图6b), 说明园岭寨钼矿成矿流体具有多期次脉动成矿特征.

4.2 成矿流体压力估算

园岭寨钼矿含液相 CO_2 三相包裹体发育, 根据 H_2O - CO_2 三相包裹体 (II 型) 部分均一温度、完全均一温度等数据, 利用流体包裹体数据处理程序 FLINCOR(Brown and Lamb, 1989) 计算各阶段矿脉的

形成压力集中在 154~369 MPa, 平均为 291 MPa; 其中, 围岩中石英—辉钼矿阶段 262~356 MPa, 平均为 327 MPa(破碎带中 154~325 MPa, 平均为 254 MPa), 石英—黄铁矿—辉钼矿阶段 155~360 MPa, 平均为 302 MPa, 石英—钾长石—辉钼矿阶段 290~369 MPa, 平均为 308 MPa; 斑岩体中石英—辉钼矿阶段 221~263 MPa, 平均为 240 MPa, 石英—辉钼矿—黄铁矿阶段 227~344 MPa, 平均为 297 MPa.

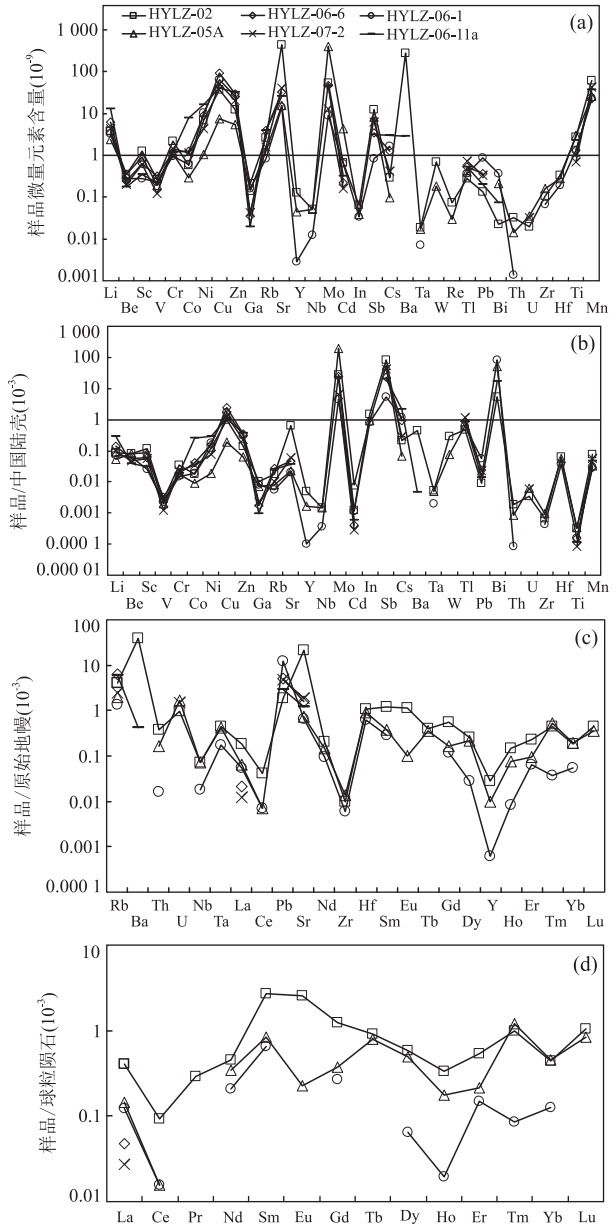


图 5 园岭寨钼矿石英流体包裹体微量元素分布特征 (a、b、c) 和稀土元素配分曲线 (d)

Fig.5 Trace element distribution characteristics (a,b,c) and rare earth element distribution curves (d) of fluid inclusion in quartz

球粒陨石数据引自 Boynton(1984); 原始地幔数据引自 Sun and McDonough (1989); 中国地壳数据引自黎彤和倪守斌 (1990)

表 7 园岭寨钼矿石中硫同位素测试结果
Table 7 Sulfur isotopic composition of ores from Yuanlingzhai Mo deposit

样品编号	样品描述	测试矿物	$\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}(\text{‰})$
HYLZ-06-1	石英—辉钼矿—黄铁矿, 黄铁矿少量	辉钼矿	0.2
HYLZ-06-6	石英, 辉钼矿, 石英和辉钼矿为不同的脉体, 石英为纯石英脉	辉钼矿	0
HYLZ-06-11a	石英—辉钼矿脉	辉钼矿	0.3
HYLZ-05c	含石英—辉钼矿脉	辉钼矿	1.6
HYLZ-05a	斑岩体内破碎带内硅化脉. 石英—辉钼矿—黄铁矿	黄铁矿	-0.2
HYLZ-06-8	亮白色黄铁矿	黄铁矿	0.4
HYLZ-06-10	石英—辉钼矿—黄铁矿, 黄铁矿晶形完整, 粒度较小, 辉钼矿在脉体两侧发育	黄铁矿	-0.7
ZK1801-270	方铅矿和黄铜矿共生	黄铜矿	-1.5

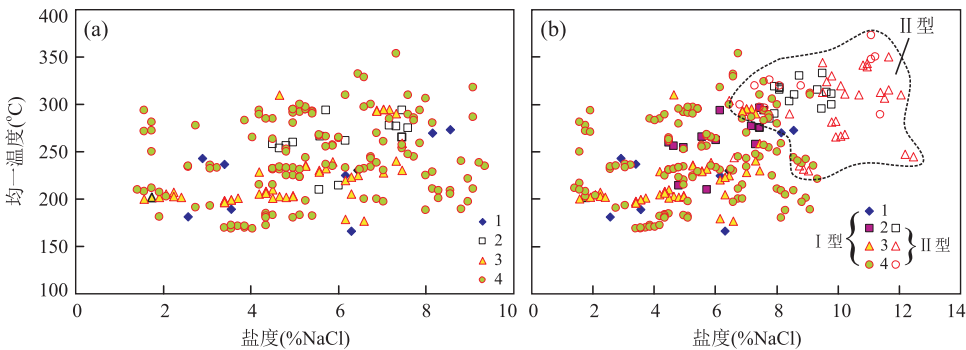


图 6 园岭寨钼矿流体包裹体均一温度—盐度关系图
Fig.6 Diagrams of homogenization temperature vs salinity of fluid intrusions in Yuanlingzhai Mo deposit
1. 石英—钾长石; 2. 石英—钾长石—硫化物; 3. 石英—辉钼矿; 4. 石英—辉钼矿—黄铁矿

4.3 成矿流体及成矿物质来源

流体包裹体被认为是成矿过程中形成的相对独立而封闭的成矿流体的最保真样品, 因此成为研究成矿流体的最直接的天然样品 (卢焕章等, 2004). 通过流体包裹体及矿石硫同位素研究可以很好地约束成矿流体及成矿物质来源.

由于流体包裹体中常规的主量元素 (K、Na、Ca、Mg、F、Cl 等) 分析不能很好地示踪成矿流体成矿过程的需要, 而微量元素的地球化学行为具有更强的可预测性, 对于某些地质过程的再造, 其效果明显优于主量元素, 在岩石学研究中已经用来反演火成岩的源区和岩浆起源与演化过程 (赵振华, 1997). 因此, 随着包裹体研究新技术和新方法的发展, 特别是电感耦合等离子体—质谱 (ICP-MS) 测试技术的应用, 在获得流体包裹体中微量元素和稀土元素组分取得了一些重要进展 (李厚民等, 2003; 徐九华等, 2004; 徐晓春等, 2008), 并且某些重金属元素可以作为成矿流体来源的有效示踪剂 (Ulrich *et al.*, 1999; 徐九华等, 2004). 本次研究表明, 园岭寨钼矿成矿流体仅有 Cu、Mo、Sb、Bi 等成矿金属元素含量相对富集, 由于这些元素以中高温元素为主, 且流体中相对富含 Co、Ni, 暗示可能与深部或地幔流体有某种联系. 研究表明 (黄凡等, 2012), 花岗斑岩尽管为 S 型花岗岩, 为壳源物质重熔的产物, 但其锆石 Hf 同位素显示, 锆石 $\varepsilon_{\text{Hf(t)}}$

介于 $-9.27 \sim -5.34$ (黄凡等, 2014), 显示富集型地幔组成特征, 说明源区遭受了幔源物质的影响, 且其 REE 配分模式与石英流体包裹体微量元素蛛网图明显不同, 暗示成矿流体/物质的来源可能与斑岩浆源区无明显的生成关系 (Huang *et al.*, 2014).

氢氧同位素证据表明, 园岭寨钼矿成矿阶段石英流体包裹体的 $\delta\text{D}_{\text{V-SMOW}}$ 值范围为 $-50.2\text{‰} \sim -43.5\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{水}}$ 值范围为 $2.69\text{‰} \sim 5.69\text{‰}$, 位于雨水线和岩浆水之间区域 (图 7), 靠近岩浆水, 相比岩浆水的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{水}}$ 值低, 说明来自围岩天水的加入改变了成矿流体 $\delta^{18}\text{O}_{\text{水}}$ 值, 这与流体包裹体成分中含有较多的 N_2 结果一致, 而 $\delta\text{D}_{\text{V-SMOW}}$ 值变化范围很小.

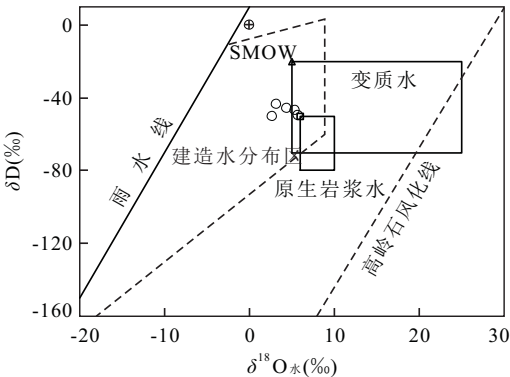


图 7 园岭寨钼矿 $\delta\text{D}-\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 图解
Fig.7 $\delta\text{D}-\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ diagram of Yuanlingzhai Mo deposit

硫同位素研究表明,园岭寨钼矿床不同金属硫化物的 $\delta^{34}\text{S}\text{‰}$ 的变化范围为 $-1.5\text{‰}\sim 1.6\text{‰}$,变化不大,可与芮宗瑶等(1984)统计的中国斑岩型铜钼矿床($-5\text{‰}\sim +5\text{‰}$)、世界典型的斑岩铜或钼矿床主成矿期硫化物($2.8\text{‰}\sim 4.8\text{‰}$)以及罗铭玖等(1991)统计的中国铜钼矿床($-4\text{‰}\sim +7\text{‰}$)的 $\delta^{34}\text{S}\text{‰}$ 值进行对比,园岭寨钼矿 $\delta^{34}\text{S}\text{‰}$ 更接近于0,表明园岭寨钼矿床中硫的来源以深源硫为主。

4.4 流体演化与成矿机制讨论

通常,导致成矿物质从成矿流体中沉淀的原因主要有温度和压力的变化、水—岩反应(交代与蚀变等)、流体混合、流体不混溶(沸腾)等,而后两者可能是最重要的成矿机制(张德会,1997)。园岭寨钼矿成矿期大致可分为无矿石英(硅化)阶段或石英—钾长石(石英为主体),石英—辉钼矿—钾长石,石英—辉钼矿—硫化物(黄铁矿、黄铜矿),晚期的石英脉或石英—萤石—黄铁矿—表生矿化(褐铁矿、钼华等)5个矿化阶段(黄凡等,2012)。本次流体研究工作主要集中在前3个阶段,其均一温度(峰值)分别集中在 $170\sim 290\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $170\sim 260\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $290\sim 320\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $170\sim 380\text{ }^{\circ}\text{C}$,各阶段成矿温度区分不明显,从较高温度到低温均有,而含子晶(石盐)包裹体可能代表了一种高温高盐度的流体,不同盐度的流体存在于相同的成矿阶段(表1),说明园岭寨钼矿的成矿流体具有快速成矿且为脉动式成矿的特征,不同脉冲的成矿流体(温度和盐度不同的流体)发生了不同程度的流体混合(图6b),同时,沸腾包裹体群(图3j),盐水包裹体和 $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 包裹体共生(图3f)说明成矿过程中广泛发育了流体不混溶(沸腾)作用。因此,园岭寨钼矿的成矿过程可以概述为:成矿流体快速上升侵位,流体温度降低并发生减压沸腾,络合物失去稳定性,沸腾作用破坏了原有体系的化学平衡导致相分离,发生了挥发分的逃逸和辉钼矿的沉淀。而来自围岩的天水与成矿流体的混合,更有利于这一过程发生。

5 结论

(1)园岭寨钼矿石英流体包裹体以I型(水溶液包裹体, $\text{L}+\text{V}$)、II型(含液相 CO_2 包裹体, $\text{L}+\text{L}_{\text{CO}_2}+\text{V}_{\text{CO}_2}$)和III型(含透明子矿物包裹体)为主,流体成分以含 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 和 SO_4^{2-} ,富 H_2O 、 CO_2 、 H_2 等为主,属 $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-NaCl}(\text{CaCl}_2)$ 体系,成矿阶段为贫F富Cl的中高温($170\sim 350\text{ }^{\circ}\text{C}$)、中低盐度($1.40\%\sim 12.97\%$)、中

等密度($0.687\sim 0.973\text{ g/cm}^3$)的成矿流体,具有较强的还原性。

(2)成矿流体富含Cu、Mo、Sb、Bi等中高温成矿金属元素,相对富含Co、Ni,暗示可能与深部或地幔流体有某种联系;富集Ba、U、Pb、Sr,亏损Th、Nb、Ce、Zr、Y等,轻重稀土元素分馏不明显,LREE/HREE介于 $0.870\sim 1.981$,明显与园岭寨花岗斑岩不同,暗示两者不同源。

(3)石英流体包裹体氢氧同位素 $\delta\text{D}_{\text{V-SMOW}}$ 值范围为 $-50.2\text{‰}\sim -43.5\text{‰}$ (-47.18‰); $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 值范围为 $12.5\text{‰}\sim 13.5\text{‰}$ (13‰); $\delta^{18}\text{O}_{\text{水}}$ 值的范围为 $2.69\text{‰}\sim 5.69\text{‰}$,表明成矿流体主要来自岩浆水,天水的加入改变了 $\delta^{18}\text{O}_{\text{水}}$ 值,与赋矿围岩中流体包裹体成分中含有较多的 N_2 结果一致。

(4)矿石中金属硫化物的 $\delta^{34}\text{S}$ 的变化范围为 $-1.5\text{‰}\sim 1.6\text{‰}$,其中,辉钼矿 $\delta^{34}\text{S}$ 为 $0\sim 1.6\text{‰}$ (0.525‰),黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 为 $-0.7\text{‰}\sim 0.4\text{‰}$,黄铜矿 $\delta^{34}\text{S}$ 为 -1.5‰ ,表明矿床中各硫化物分馏达到了平衡,暗示成矿过程中硫源的单一性,即成矿物质具有深部来源属性。

(5)沸腾包裹体群、盐水包裹体和 $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 包裹体共生等现象发育,结合石英包裹体微量元素和氢氧同位素研究结果,认为流体不混溶(减压沸腾)、不同流体混合为主要成矿机制。

References

- Bondnar,R.J.,1993.Revised Equation and Stable for Determining the Freezing Point Depression of $\text{H}_2\text{O-NaCl}$ Solutions.*Geochimica et Cosmochimica Acta*,57:683–684.
- Boynton,W.V.,1984.Cosmochemistry of the Rare Earth Elements: Meteorolite Studies.In:Henderson,P.,ed.,Rare Earth Element Geochemistry.Elsevier Science Publishers,Armsterdam,63–114.
- Brown,P.E.,Lamb,W.M.,1989.P-V-T Properties of Fluids in the System $\text{H}_2\text{O}\pm\text{CO}_2\pm\text{NaCl}$:New Graphic Presentations and Implications for Fluid Inclusion Studies.*Geochimica et Cosmochimica Acta*,53(6):1209–1221.
- Chen,Y.C.,Wang,D.H.,Xu,Z.G.,et al.,2015.Importance Mineral and Regional Metallogenic Regularity in China.Geological Publishing House,Beijing(in Chinese).
- Clayton,R.N.,O'Neil,J.R.,Mayeda,T.K.,1972.Oxygen Isotope Exchange between Quartz and Water.*Journal of Geophysical Research Atmospheres*,77(17):3057–3067.
- Collins,P.L.F.,1979.Gas Hydrates in CO_2 -Bearing Fluid Inclusions and the Use of Freezing Data for Estimation of Salinity.*Economic Geology*,74:1435–1444.
- 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).
- Hua, R.M., Zhang, W.L., Li, G.L., et al., 2008. A Preliminary Study on the Features and Geologic Implication of the Accompanying Metals in Tungsten Deposits in the Nanling Region. *Geological Journal of China Universities*, 14(4):527–538(in Chinese with English abstract).
- Huang, F., Liu, X.X., Wang, D.H., et al., 2015. A Preliminary Review of Metallogenic Regularity of Molybdenum Deposits in China. *Acta Geologica Sinica(English Edition)*, 89(3):972–1001.
- Huang, F., Wang, D.H., Santosh, M., et al., 2014. Genesis of the Yuanlingzhai Porphyry Molybdenum Deposit, Jiangxi Province, South China: Constraints from Petrochemistry and Geochronology. *Journal of Asian Earth Sciences*, 79:759–776.
- Huang, F., Wang, D.H., Wang, C.H., et al., 2014. Resources Characteristics of Molybdenum Deposits and Their Regional Metallogeny in China. *Acta Geologica Sinica*, 88(12):2296–2314(in Chinese with English abstract).
- Huang, F., Wang, D.H., Zeng, Z.L., et al., 2012. Petro-Geochemical Characteristics, Isotope Chronology Study on Yuanlingzhai Porphyry Mo Deposit in Southern Jiangxi Province and Its Geological Significance. *Geotectonica et Metallogenia*, 36(3):363–376(in Chinese with English abstract).
- Li, H.M., Shen, Y.C., Mao, J.W., et al., 2003. REE Features of Quartz and Pyrite and Their Fluid Inclusions: An Example of Jiaojia-Type Gold Deposit, Northwestern Jiaodong Peninsula. *Acta Petrologica Sinica*, 19(2):267–274(in Chinese with English abstract).
- Li, T., Ni, S.B., 1990. Chemical Elemental Abundance in Earth and Its Crust. Geological Publishing House, Beijing(in Chinese).
- Liang, J.S., Qi, F.Y., Hu, L.Y., et al., 2012. Geological Characteristics and Genesis of the Yuanlingzhai Molybdenum Deposit in Anyuan, Jiangxi Province. *Geology in China*, 39(5):1327–1338(in Chinese with English abstract).
- Lu, H.Z., Fan, H.R., Ni, P., et al., 2004. Fluid Inclusion. Science Press, Beijing(in Chinese).
- Luo, M.J., Zhang, F.M., Dong, Q.Y., et al., 1991. Molybdenum Deposits of China. Henan Science & Technology Press, Zhengzhou(in Chinese).
- Mao, C., Lü, X.B., Chen, C., et al., 2016. Characteristics and Metallogenic Significance of Melt-Fluid Inclusions of Shanshenfu Granite in the Hongyan Area, Inner Mongolia. *Earth Science*, 41(1):139–152(in Chinese with English abstract).
- Mao, J.W., Li, H.Y., Song, X.X., et al., 1998. Geology and Geochemistry of the Shizhuyuan W-Sn-Mo-Bi-Polymetallic Deposit, Hunan, China. Geological Publishing House, Beijing(in Chinese).
- Rui, Z.Y., Huang, C.K., Qi, G.M., et al., 1984. Porphyry Copper (Molybdenum) Deposits of China. Geological Publishing House, Beijing(in Chinese).
- Sun, S.S., McDonough, W.F., 1989. Chemical and Isotopic Systematics of Oceanic Basalts: Implications for Mantle Composition and Processes. In: Saunders, A.D., Norry, M.J., eds., *Magmatism in the Ocean Basins. Geological Society, London, Special Publication*, 42:313–345.
- Tong, R.F., Yang, R.D., 2012. Molybdenum Mineralization Characteristics of Leigongzhang Molybdenum Deposit and Prospecting Targets, Jiangxi. *Mineral Exploration*, 3(6):755–760(in Chinese with English abstract).
- Ulrich, T., Gunther, D., Heinrich, C.A., 1999. Gold Concentrations of Magmatic Brines and the Metal Budget of Porphyry Copper Deposits. *Nature*, 399(6737):676–679.
- Wang, D.H., Chen, Z.Y., Huang, F., et al., 2013. Study on Metallogenic Specialization of the Magmatic Rocks in Nanling Region. Final Report of Geological Survey Project of China Geological Survey, Chengdu(in Chinese).
- Wang, J., Sun, F.Y., Yu, L., et al., 2017. Fluid Inclusions and H-O-S-Pb Isotope Systematics of the Galonggema Cu Deposit in Yushu, Qinghai Province, China. *Earth Science*, 42(6):941–956(in Chinese with English abstract).
- Wu, J.H., Zhao, G., Qu, W.J., et al., 2011. Re-Os Dating of Molybdenites from Getingkeng Molybdenum Deposit of Southern Jiangxi Province and Its Geological Significance. *Earth Science Frontiers*, 18(3):261–267(in Chinese with English abstract).
- Xu, J.H., Xie, Y.L., Liu, J.M., et al., 2004. Trace Elements in Fluid Inclusions of Wenyu-Dongchuang Gold Deposits in the Xiaolinling Area, China. *Geology and Prospecting*, 40(4):1–6(in Chinese with English abstract).
- Xu, J.X., Zeng, Z.L., Wang, D.H., et al., 2008. A New Type of Tungsten Deposit in Southern Jiangxi and the New Model of “Five Floors+Basement” for Prospecting. *Acta Geologica Sinica*, 82(7): 880–887(in Chinese with English abstract).
- Xu, X.C., Lu, S.M., Xie, Q.Q., et al., 2008. Trace Element Geochemical Characteristics of Fluid Inclusions of Dongguashan Ore Deposit in Tongling, Anhui Province, and Their Geological Implications. *Acta Petrologica Sinica*, 24(8):1865–1874(in Chinese with English abstract).
- Zhai, D.G., Liu, J.J., Wang, J.P., et al., 2012. Characteristics of Melt-Fluid Inclusions and Sulfur Isotopic Compositions of the Hashitu Molybdenum Deposit, Inner Mongolia. *Earth Science*, 37(6): 1279–1290(in Chinese with English abstract).
- Zhang, D.H., 1997. Overview of Research on the Ore Depositional Mechanisms in Ore-Forming Fluid. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 17(4):123–131(in Chinese with English abstract).
- Zhang, X.B., Wang, K.Y., Wang, C.Y., et al., 2017. Age, Genesis, and Tectonic Setting of the Mo-W Mineralized Dongshanwan Granite Porphyry from the Xilamulun Metallogenic Belt, NE China. *Journal of Earth Science*, 28(3):433–446.
- Zhao, Z.H., 1997. Trace Element Geochemical Principle. Science Press, Beijing(in Chinese).
- Zhou, X.G., Wu, J.H., Qu, W.J., et al., 2011. Re-Os Dating of Molybdenites from Yuanlingzhai Molybdenum Deposit in Southern Jiangxi Province and Its Geological Significance. *Mineral Deposits*, 30(4):690–698(in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

陈毓川, 王登红, 徐志刚, 等, 2015. 中国重要矿产和区域成矿规律. 北京: 地质出版社.

- 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.
- 华仁民, 张文兰, 李光来, 等, 2008. 南岭地区钨矿床共(伴)生金属特征及其地质意义初探. 高校地质学报, 14(4): 527–538.
- 黄凡, 王登红, 王成辉, 等, 2014. 中国钼矿资源特征及其成矿规律概要. 地质学报, 88(12): 2296–2314.
- 黄凡, 王登红, 曾载淋, 等, 2012. 赣南园岭寨大型钼矿岩石地球化学、成岩成矿年代学及其地质意义. 大地构造与成矿学, 36(3): 363–376.
- 李厚民, 沈远超, 毛景文, 等, 2003. 石英、黄铁矿及其包裹体的稀土元素特征——以胶东焦家式金矿为例. 岩石学报, 19(2): 267–274.
- 黎彤, 倪守斌, 1990. 地球和地壳的化学元素丰度. 北京: 地质出版社.
- 梁景时, 漆富勇, 胡论元, 等, 2012. 江西安远园岭寨矿区钼矿床地质特征及矿床成因探讨. 中国地质, 39(5): 1327–1338.
- 卢焕章, 范宏瑞, 倪培, 等, 2004. 流体包裹体. 北京: 科学出版社.
- 罗铭玖, 张辅民, 董群英, 等, 1991. 中国钼矿床. 郑州: 河南科学技术出版社.
- 毛晨, 吕新彪, 陈超, 等, 2016. 内蒙古红彦镇地区山神府花岗岩熔融—流体包裹体特征及其成矿意义. 地球科学, 41(1): 139–152.
- 毛景文, 李红艳, 宋学信, 等, 1998. 湖南柿竹园钨锡钼铋多金属矿床地质与地球化学. 北京: 地质出版社.
- 芮宗瑶, 黄崇轲, 齐国明, 等, 1984. 中国斑岩铜(钼)矿床. 北京: 地质出版社.
- 童日发, 杨瑞栋, 2012. 江西雷公嶂矿区钼矿化特征及找矿方向. 矿产勘查, 3(6): 755–760.
- 王登红, 陈振宇, 黄凡, 等, 2013. 南岭地区岩浆岩成矿专属性研究. 成都: 中国地质调查局地质调查项目结题报告.
- 王键, 孙丰月, 禹禄, 等, 2017. 青海玉树杂龙格玛 VMS 型矿床流体包裹体及 H-O-S-Pb 同位素特征. 地球科学, 42(6): 941–956.
- 吴俊华, 赵赣, 屈文俊, 等, 2011. 赣南葛廷坑钼矿辉钼矿 Re-Os 年龄及其地质意义. 地学前缘, 18(3): 261–267.
- 徐九华, 谢玉玲, 刘建明, 等, 2004. 小秦岭文峪—东闯金矿床流体包裹体的微量元素及成因意义. 地质与勘探, 40(4): 1–6.
- 许建祥, 曾载淋, 王登红, 等, 2008. 赣南钨矿新类型及“五层楼+地下室”找矿模型. 地质学报, 82(7): 880–887.
- 徐晓春, 陆三明, 谢巧勤, 等, 2008. 安徽铜陵冬瓜山铜金矿床流体包裹体微量元素地球化学特征及其地质意义. 岩石学报, 24(8): 1865–1874.
- 翟德高, 刘家军, 王建平, 等, 2012. 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. 地球科学, 37(6): 1279–1290.
- 张德会, 1997. 成矿流体中金的沉淀机理研究述评. 矿物岩石, 17(4): 123–131.
- 赵振华, 1997. 微量元素地球化学原理. 北京: 科学出版社.
- 周雪桂, 吴俊华, 屈文俊, 等, 2011. 赣南园岭寨钼矿辉钼矿 Re-Os 年龄及其地质意义. 矿床地质, 30(4): 690–698.