

河南嵩县纸房钼矿床流体包裹体研究及矿床成因*

邓小华^{1,2} 李文博^{1**} 李诺¹ 糜梅³ 张颖³

DENG XiaoHua^{1,2}, LI WenBo^{1**}, LI Nuo¹, MEI Mei³ and ZHANG Ying³

1. 北京大学造山带与地壳演化教育部重点实验室, 北京 100871

2. 南京大学内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室, 南京 210093

3. 中国科学院广州地球化学研究所成矿动力学重点实验室, 广州 510640

1. Key Laboratory of Orogen and Crust Evolution, Peking University, Beijing 100871, China

2. State Key Laboratory for Mineral Deposits Resrarch, Nanjing University, Nanjing 210093, China

3. KLMD, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

2008-04-27 收稿, 2008-08-13 改回.

Deng XH, Li WB, Li N, Mei M and Zhang Y. 2008. Fluid inclusion constraints on the origin of Zhifang Mo deposit Songxian county, Henan provine. *Acta Geologica Sinica*, 24(9): 2133 – 2148

Abstract The Zhifang Mo deposit in Songxian County, Henan Province is located in the Xiong'er Terrane in northern Qinling orogen. Its orebodies, occurring as quartz-veins, are hosted in volcanic rocks of the Xiong'er Group and controlled by subsidiary faults of the Machaying fault which is the south boundary fault of the Xiong'er terrane. Three stages of hydrothermal ore-forming process are recognized, Early, Middle and Late, characterized by quartz-pyrite, quartz-sulfides and carbonates, respectively. The early-stage quartz-veins or mineral assemblages are structurally deformed and brecciated. Three types of fluid inclusions, i. e. CO₂-H₂O, H₂O-NaCl and daughter mineral-bearing, are observed in quartz-crystals formed in early and middle stages; while the late-stage calcites only contain H₂O-NaCl inclusions. From early to late stages, homogeneous temperatures of fluid inclusions decrease from 467 ~ 380°C (E), through 360 ~ 250°C (M), to 240 ~ 137°C (L); salinities change from 0.18% ~ 13.13% NaCl. eqv (E), through 0.01% ~ 20.70% NaCl. eqv (M), to 0.35% ~ 12.85% NaCl. eqv (L). Salinities of the daughter crystal-bearing fluid inclusions which only occur in early and middle stages range from 28.04 to 31.35% NaCl. eqv. The early-stage daughter crystal-bearing fluid inclusions were captured from undersaturated solution, and those of middle-stage were captured from both oversaturated and undersaturated solutions. Homogeneous pressures of fluid inclusions of the early and middle stages cluster into two groups of 180 ~ 220MPa and 40 ~ 80MPa, respectively, implying that fluid-systems alternated between hydrostatic and lithostatic at the depth of 6km ~ 8km. Homogeneous pressures of late-stage fluid inclusions range 50 ~ 80MPa, suggesting an open-space filling hydrostatic fluid-system. The alternating hydrostatic-lithostatic fluid-systems, analogous to the fault-valve model established for orogenic-type gold deposits, resulted from oscillating fluid-boiling and/or coseismic broken and healing. Boiling-related escape of volatile such as CO₂ made the fluids condensed or oversaturated and elevated the fluids' pH value and reducibility, resulting rapid precipitation of ore-forming materials such as MoS₂. Therefore, the Zhifang Mo deposit can be genetically assigned to be orogenic-type ore-system formed during intercontinental collision regime. Considering that most fluid inclusions within quartz crystals formed in the early and middle stages are homogenized into gas-phase, the space beneath the current prospecting level is potential for high-grade Mo-ores.

Key words Zhifang Mo deposit; Ore geology; Fluid inclusion; Orogenic Mo deposit; Qinling orogen

摘要 河南嵩县纸房钼矿床位于秦岭造山带北部的熊耳地体, 矿体以石英脉形式产于熊耳群火山岩, 并受熊耳地体南边界断裂马超断裂的次级断裂构造控制。成矿过程包括早、中、晚三个阶段, 分别以石英—黄铁矿、石英—多金属硫化物和石

* 本文得到国家 973 项目(2006CB4035008)、国家自然科学基金项目(编号为 40425006, 40730421)以及南京大学内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室开放研究基金和北京大学测试基金的资助。

第一作者简介: 邓小华, 男, 1984 年生, 博士研究生, 矿床学专业, E-mail: dxh198411@126.com

** 通讯作者: 李文博, 男, 1976 年生, 博士, 副教授, 矿床学专业, E-mail: liwenbo@pku.edu.cn

英—碳酸盐组合为标志,早阶段石英脉或矿物组合遭受了构造变形和角砾岩化。早、中阶段的石英中可见 $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 型、 $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ 型及含子晶型等 3 类流体包裹体,而晚阶段碳酸盐只发育 $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ 型包裹体。早、中、晚阶段的流体包裹体均一温度分别为 $467 \sim 380^\circ\text{C}$ 、 $360 \sim 250^\circ\text{C}$ 和 $240 \sim 137^\circ\text{C}$,从早到晚逐渐降低;早、中、晚 3 个阶段流体包裹体盐度分别为 $0.18\% \sim 13.13\%$ NaCl. eqv 、 $0.01\% \sim 20.70\%$ NaCl. eqv 和 $0.35\% \sim 12.85\%$ NaCl. eqv ,早、中阶段含子晶包裹体的盐度为 $28.04\% \sim 31.35\%$ NaCl. eqv 。早阶段含子晶包裹体系捕获的不饱和溶液,中阶段含子晶包裹体既捕获自过饱和溶液,也捕获自不饱和溶液。早、中阶段的流体包裹体均一压力集中在 $180 \sim 220\text{MPa}$ 和 $40 \sim 80\text{MPa}$ 两个范围,表明成矿流体是在 $6\text{km} \sim 8\text{km}$ 深处交替于静岩和静水压力体系之间的流体系统;晚阶段流体包裹体均一压力为 $50 \sim 80\text{MPa}$,代表张性构造内充填的静水压力流体。静岩和静水压体系之间的振荡性交替现象,与针对造山型金矿建立的断层阀模型吻合,是振荡性流体沸腾或同震愈合—破裂的结果。沸腾导致的 CO_2 等挥发组分的逃逸使流体浓缩甚至过饱和,增高了流体的 pH 值和还原性,促进辉钼矿等成矿物质快速沉淀。总之,纸房钼矿床是陆陆碰撞体制发育的造山型成矿系统。考虑到早、中阶段石英中多数流体包裹体均一至气相,预测现行勘探深度之下具有较大的寻找高品位钼矿床的潜力。

关键词 纸房钼矿床; 矿床地质; 流体包裹体; 造山型钼矿; 秦岭造山带

中图法分类号 P618.65

1 引言

在矿床勘查领域,斑岩型和矽卡岩型矿床是钼金属的最主要地质资源(罗铭玖等,1991;李永峰,2005;陈衍景,2006;李诺等,2007),倍受地质学家和勘查学家重视;脉状钼矿床因其矿脉薄、储量小而被忽视,研究工作也鲜见报道。近年,东秦岭地区发现了多处具有重要工业价值的断裂构造控制的独立脉状钼矿床,其中,纸房钼矿已经达到中型规模(刘国印等,2007;温森坡等,2008),说明脉状钼矿床已成为一种新的重要钼矿床类型。勘查进展给地质学家提出了新问题,要求我们必须重视研究脉状钼矿床的地质地球化学特征,形成和分布规律,建立成矿模式和找矿模型,为矿产资源勘查提供科学支撑。

在新发现的卢氏寨凹、嵩县纸房、方城土门、内乡太平镇等独立脉状钼矿床,以及灵宝大湖脉状金钼矿床中(陈衍景,2006),以嵩县纸房石英脉型钼矿床勘查进展最快,已发现 5 条矿脉,K2 矿脉长达 2800m (温森坡等,2008),矿石品位高,资源量已达中型规模(刘国印等,2007)。因此,纸房钼矿床可作为脉状钼矿床研究的典型代表。

纸房钼矿床位于华北地块南缘的熊耳地体,是断裂构造控制的石英脉型矿床,其地质背景、矿床地质特征等与熊耳地体的上宫等脉状造山型金矿(范宏瑞等,1998;Chen *et al.*, 2006, 2008;李晶等,2004)、铁炉坪等脉状造山型银矿(陈衍景等,2003;Chen *et al.*, 2004, 2005)极为相似,以致于陈衍景(2006)推断纸房、大湖等脉状钼矿床也是造山型钼矿床,并提出了造山型矿床的概念。但是,纸房钼矿床的地质地球化学特征缺乏研究和报道,究竟能否被确定为造山型钼矿也自然是悬而未决的问题。显然,研究厘定纸房钼矿床的地质地球化学特征,确切判定其成因类型,不但有助于成矿理论研究创新,也是矿床勘查的需求。

矿床地质,尤其是矿体产状、矿石组构、矿物组合和流体

包裹体类型及其组合,是厘定矿床类型的根本性依据(胡受奚,2002;陈衍景等,2007),而低盐度、富 CO_2 的流体包裹体则被共识为判断造山型矿床的重要依据(Groves *et al.*, 1998, 2003; Kerrich *et al.*, 2000; 陈衍景, 2006; 陈衍景等,2007)。因此,作者在详细的矿床地质研究基础上,利用冷热台和激光拉曼光谱分析技术,系统研究了纸房钼矿床的流体包裹体热力学和成分特征,探讨了流体演化过程,确证纸房钼矿床是造山型钼矿床。鉴于国际范围尚未认识到造山型钼矿床的存在,本文报道的纸房钼矿床应属世界首例造山型钼矿床。

2 区域地质

河南嵩县纸房石英脉型钼矿床产于东秦岭钼矿带(Chen *et al.*, 2000;李诺等,2007;图 1),大地构造上隶属华北克拉通南缘的熊耳地体(图 2)。据陈衍景和富士谷(1992),熊耳地体的地质演化经历了 3 个巨型旋回:(1) 1.85Ga 以前的早前寒武纪结晶基底形成,(2) 中元古代到古生代的大陆边缘增生,(3) 华北与扬子板块的陆陆碰撞(早中生代)及碰撞后(晚中生代至今)构造作用;熊耳地体东西两侧分别为伊川—潭头盆地和洛宁—卢氏断陷盆地,北界沿三宝断裂推覆到嵩箕地块的中元古界—三叠系盖层之上,南界是马超营断裂带。马超营断裂带被解释为倾向北 A 型俯冲带(陈衍景和富士谷,1992;范宏瑞等,1993;王海华等,2001;陈衍景等,2003)或指向南的厚皮推覆构造带(张国伟等,2001)。

熊耳地体的主要岩石地层单元为变质基底太华超群和盖层熊耳群(图 2)。太华超群形成于 $3.0 \sim 2.2\text{Ga}$,由高级变质岩组成,自下而上分别为背孜群、荡泽河群和水滴沟群(Chen and Zhao, 1997;陈衍景等,2000)。背孜群和荡泽河群主要为镁铁质—超镁铁质和镁铁质—长英质火山岩建造,水滴沟群是典型的孔达岩系。熊耳群是厚达 7600m 的火山

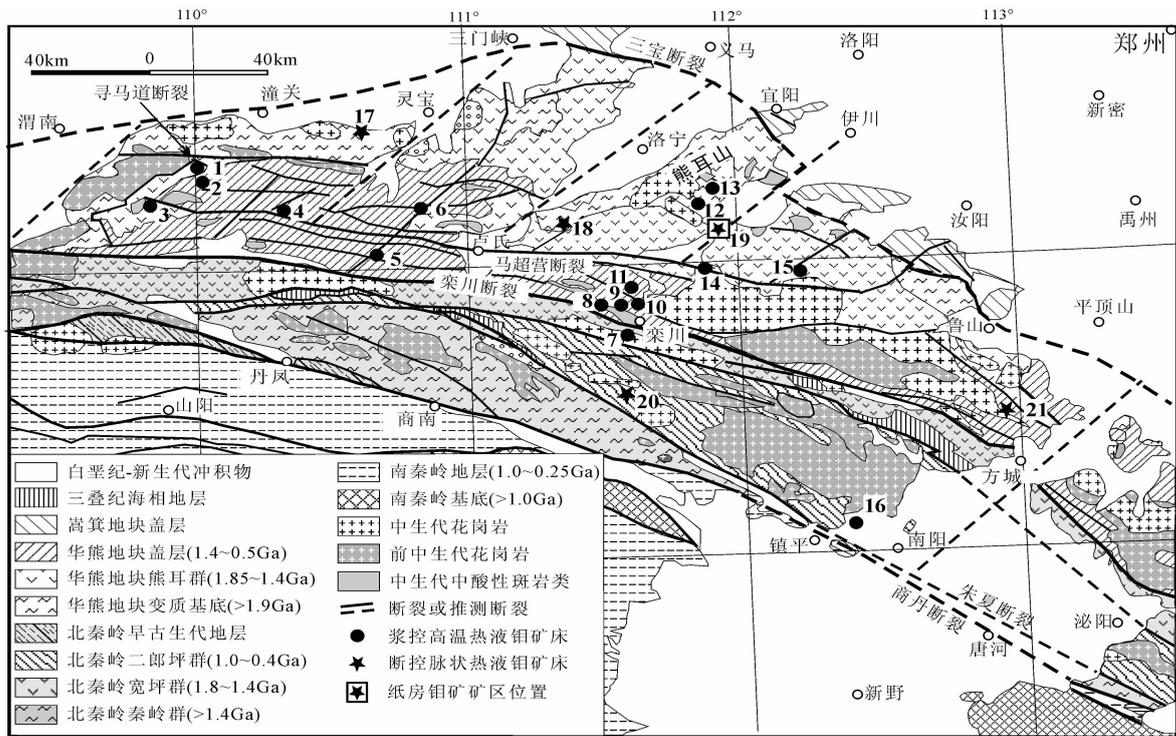


图1 东秦岭钼矿带区域地质图(据李诺等,2007,略有修改)

矿床编号及名称: 1-黄龙铺; 2-石家湾; 3-金堆城; 4-木龙沟; 5-夜长坪; 6-银家沟; 7-石宝沟; 8-上房沟; 9-南泥湖; 10-三道庄; 11-马圈; 12-黄水庵; 13-雷门沟; 14-鱼池岭; 15-东沟; 16-秋树湾; 17-大湖; 18-寨凹; 19-纸房; 20-太平镇; 21-土门

Fig. 1 Regional geology of the East Qinling Mo belt (slightly modified after Li *et al.*, 2007)

Name of deposits: 1-Huanglongpu; 2-Shijiawan; 3-Jinduicheng 4-Mulonggou; 5-Yechangping; 6-Yinjiagou; 7-Shibaogou; 8-Shangfanggou; 9-Nannihu; 10-Sandaozhuang; 11-Majuan; 12-Huangshuian; 13-Leimengou; 14-Yuciling; 15-Donggou; 16-Qiushuwan; 17-Dahu; 18-Zhaiwa; 19-Zhifang; 20-Taipingzhen; 21-Tumen

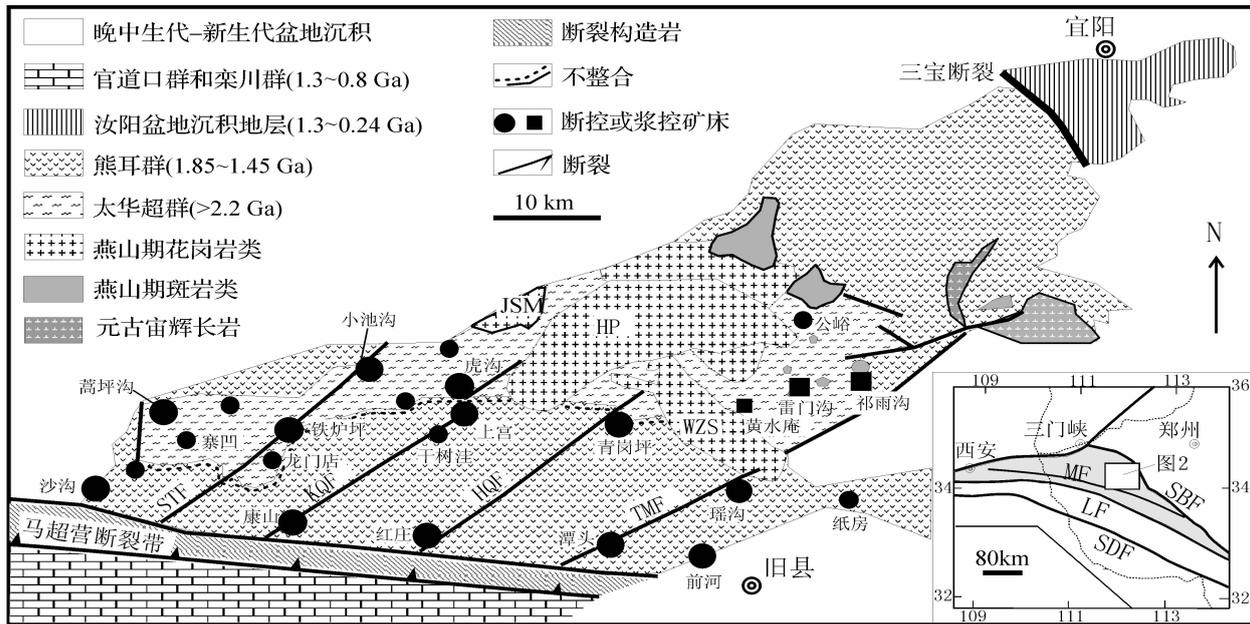


图2 熊耳地体地质和矿床分布图(据陈衍景,2006,略有修改)

岩体名称: WZS-五丈山花岗岩体, HP-嵩坪花岗岩体, JSM-金山庙花岗岩体。断裂名称: STF-三门-铁炉坪断裂, KQF-康山-七里坪断裂, HQF-红庄-青岗坪断裂, TMF-陶村-马园断裂, SBF-三宝断裂, SDF-商丹断裂, MF-马超营断裂, LF-栾川断裂

Fig. 2 The map showing the geology and ore deposits distribution of the Xiong'er terrane (slightly modified after Chen, 2006)

Name of granite: WZS-Wuzhangshan granite; HP-Haoping granite; JSM-Jinshanmiaog granite. Name of fault: STF-Sanmen-Tieluping fault; KQF-Kangshan-Qiliping fault; HQF-Hongzhuang-Qinggangping fault; TMF-Taocun-Mayuan fault; SBF-San-bao fault; SDF-Shang-Dan fault; MF-Machaoying fault; LF-Luanchuan fault

岩建造,除沿断裂带局部变质或蚀变外,总体没有经历变质,同位素年龄(含锆石 SHRIMP 年龄)为 1.85~1.4Ga,是华熊地块乃至整个华北克拉通最下部的盖层(孙枢等,1985;贾承造等,1988;胡受奚,1988;孙大中等,1991;陈衍景等,1992;Zhao *et al.*, 2002; Zhao *et al.*, 2004)。熊耳群火山岩主要由玄武岩、玄武安山岩、安山岩、英安岩和流纹岩组成,其比例约为4:11:48:27:10(贾承造等,1988),是古宽坪洋壳沿栾川断裂向北俯冲到华熊地块之下而诱发的弧岩浆作用的结果(胡受奚,1988;贾承造等,1988;陈衍景等,1992;Zhao *et al.*, 2004)。也有学者解释为裂谷作用(孙枢等,1985)或地幔柱作用(Zhao *et al.*, 2002)的产物。

熊耳地体断裂构造发育,NE 向断裂最醒目,近等距排列(图 2)。构造解析表明,NE 向构造多经历了印支期压剪、燕山期张剪和喜山期压剪作用(陈衍景等,2004)。熊耳地体的断裂构造总体属于东西向马超营断裂的次级构造,马超营断裂长 200km,可追溯到 1.4Ga 以前(胡受奚,1988)。在扬子与华北板块碰撞期间,马超营断裂表现为倾向北的 A 型俯冲带(陈衍景和富士谷,1992)。

熊耳地体发育大量燕山期花岗岩类,五丈山、嵩坪、金山庙等大型花岗岩基主要分布在中部,合称花山杂岩;花山杂岩以北发育较多燕山期小型斑岩体和爆破角砾岩筒,并蕴涵金、钼等矿床,如雷门沟斑岩钼矿和祁雨沟爆破角砾岩筒型金矿(范宏瑞等,2000;郭东生等,2007);花山杂岩以南则发育大量断裂构造控制的金/银矿床。这些花岗岩类和矿床均被解释为扬子与华北陆块之间碰撞造山及其后续造山带伸展垮塌过程的产物(Chen *et al.*, 2007, 及其引文)。

3 矿区地质

纸房石英脉型钼矿床位于河南省嵩县德亭乡大王沟纸房村北—西北部(刘国印等,2007)。矿区地层主要为熊耳群鸡蛋坪组(图 3),岩性为一套厚层状青灰、黑灰、紫灰色流纹斑岩、石泡流纹斑岩、流纹质火山角砾岩、集块岩夹安山岩薄层(温森坡等,2008);次为新生界古近系($E_3 s_2$)沿伊河断陷盆地出露,岩性为砂质砾岩夹砂质粘土岩,局部夹透镜状钙质结核。

矿区褶皱构造不发育,断裂构造发育,主要有 NE 和 NW 向,次为 NS 和 EW 向,它们一般为张性、张扭性、压扭性断裂;个别表现为先推覆后滑塌断层特点,形成沿熊耳群鸡蛋坪组(Pt_1^{xj})流纹斑岩层面缓倾斜的似层状石英脉充填的断裂构造。这些断裂构造主要形成于中生代,在燕山期岩浆侵入作用和冷凝过程中力学性质发生变化(刘国印等,2007),属于矿区以南马超营断裂带的次级构造。

除熊耳群火山岩之外,矿区岩浆岩较少,发育少量小规模岩脉,主要为新元古代(晋宁期)闪长岩、晚古生代正长岩和燕山期花岗岩类(图 3)。

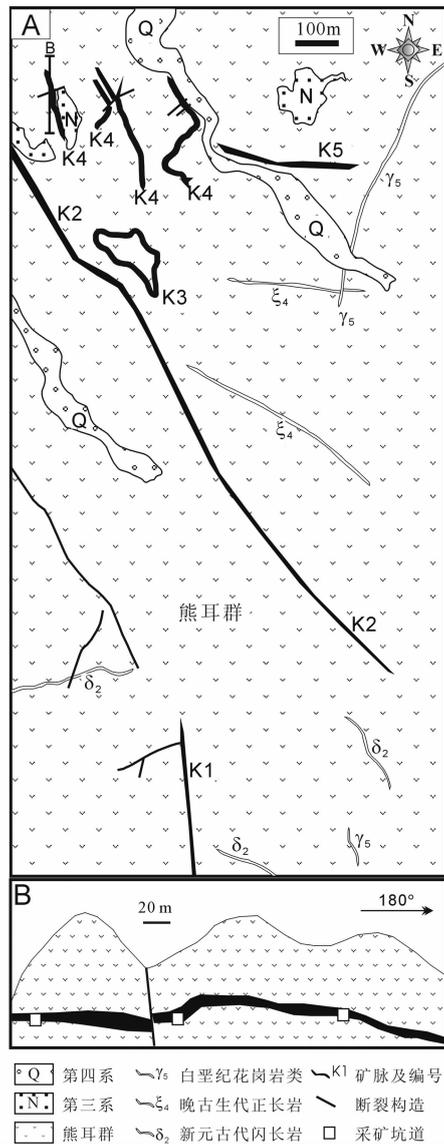


图 3 纸房钼矿床地质图

A-矿区地质图(据温森坡等,2008 修编); B-K4 矿脉剖面图

Fig. 3 Geological map of the Zhifang molybdenum deposit A-showing the geology of the ore camp (Modified after Wen *et al.*, 2008); B-showing the geological profile of vein K4

4 矿床地质

矿体赋存于熊耳群鸡蛋坪组上段流纹斑岩中,形态为脉状、层状、似层状,缓倾斜,沿层间拆离断层充填或交代成矿(图 3B,图 4A、B)。纸房已发现 K1、K2、K3、K4、K5 等 5 条矿脉/带,单条矿脉最长达 2800m,一般矿厚 0.50m~2.50m,局部最厚达十几米,矿床规模可达中型,且矿石品位较高,其中, K2、K4、K5 为矿区主矿脉(温森坡等,2008)。

K2 矿脉呈层状、似层状产出,倾向为 $52^\circ \sim 87^\circ$,倾角为 $9^\circ \sim 39^\circ$;地表控制长度 2800m,倾向控制延伸 225m,矿脉产

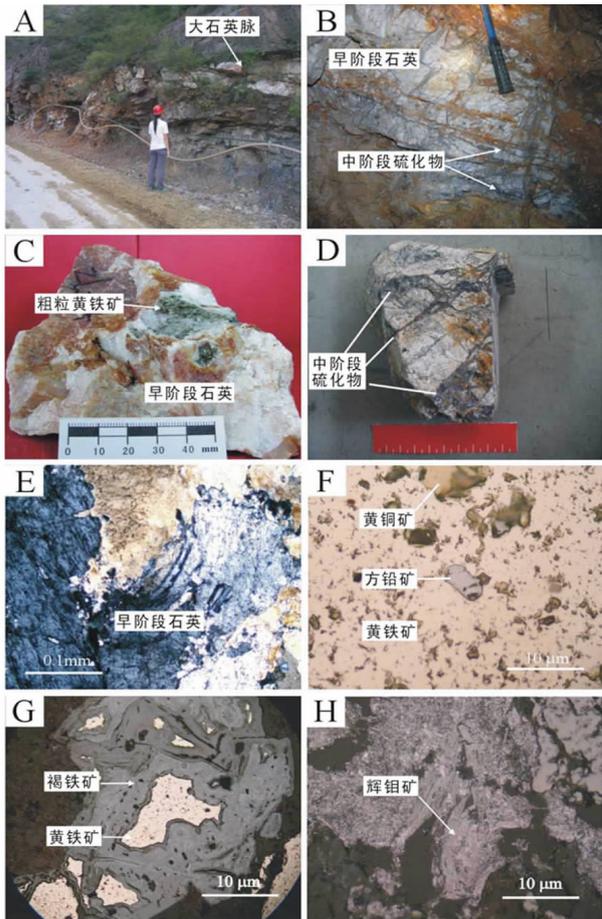


图4 纸房脉状钼矿床地质特征

A-含钼石英脉充填于熊耳群内; B-构造破碎和变形的石英脉被定向排列的石英-硫化物(铅灰色)网脉充填; C-早阶段石英脉中含粗晶黄铁矿; D-穿切早阶段的中阶段网脉状石英-硫化物脉; E-早阶段粗粒石英波状消光现象; F-中阶段黄铁矿中包含方铅矿和黄铜矿; G-黄铁矿风化并残留于褐铁矿中; H-非均质性不明显的3R型 MoS_2

Fig. 4 Geological characteristics of the Zhifang vein-type Mo deposit

A-Mo-bearing quartz vein filled into Xiong'er Group; B-structurally broken and deformed quartz vein filled by directional alignment stockworks composed of quartz-sulfides; C- Early-stage quartz vein containing coarse-grained pyrite; D-the early-stage quartz cut by quartz-sulfide stockwork of the middle stage; E- early-stage quartz showing wavy extinction; F- Middle-stage pyrite containing galena and chalcopyrite; G-the weathering pyrite retained in limonite; H-3R-type MoS_2 without obviously heterogeneity

出呈两端厚、中间薄的特点,平均厚度约2m;钼品位约0.030%~0.290%,平均0.064%(温森坡等,2008)。

K4矿脉的走向为北西-南东向,倾向为 $25^\circ \sim 72^\circ$,倾角为 $9^\circ \sim 34^\circ$,具波状起伏等张性特征,出露标高390m~585m,地表控制长度500m,倾向控制延伸550m。矿脉沿走向分枝复合、膨大收缩现象明显,矿脉平均厚度2.15m,常被近东西向的后期小断层错开,断距1m~3m;矿脉局部被错成多层的眼球状透镜体,但整体地表出露连续性好。钼品位约0.033%~1.081%,平均品位0.158%;石英脉为矿化中心,

石英脉两侧围岩发生线性钾化等蚀变,蚀变围岩也发生矿化,通常上盘矿化较弱,下盘矿化较强(刘国印等,2007;温森坡等,2008)。

K5矿脉呈层状、似层状产出,倾向为 $9^\circ \sim 77^\circ$,倾角为 $9^\circ \sim 39^\circ$ 。地表控制长度580m,倾向控制延伸170m,矿脉平均厚度约3.53m。钼品位稳定,约0.031%~0.534%,平均为0.113%(温森坡等,2008)。

原生矿石可分为石英脉型和蚀变岩型。显微镜观察和部分矿物的电子探针分析(表1)表明,石英脉型矿石的金属矿物有黄铁矿、辉钼矿、方铅矿、黄铜矿、闪锌矿、烧绿石、铀烧绿石、铅钒、褐铁矿;脉石矿物主要为石英、钾长石、方解石,局部可见少量的重晶石、磷灰石、金红石、萤石、锆石、独居石等。蚀变岩型为含矿热液交代围岩而形成,矿石金属矿物有黄铁矿、辉钼矿、方铅矿、黄铜矿、闪锌矿、褐铁矿、铜蓝;脉石矿物主要为石英、钾长石、绿泥石、绿帘石、绢云母等,偶见金红石。

辉钼矿赋存方式有两种,一种沿粗粒石英裂隙或者颗粒间隙充填,呈云雾状或浸染状构造;另一种沿石英裂隙面呈薄膜状充填,呈网脉状构造。在反光显微镜下,辉钼矿的光学特征不清楚,灰白色—白色多色性不明显,也不呈片状或鳞片状集合体,而呈灰白色规则状产出,并显示均质性(图4H),但电子探针分析显示其为 MoS_2 (表1)。刘国印等(2007)认为其可能为3R型 MoS_2 ,即辉钼矿的同质多相变体。

矿石构造包括浸染状、云雾状、网脉状、脉状、块状、条带状构造:辉钼矿呈浸染状、云雾状充填在粗粒石英中;石英—硫化物呈细脉状、网脉状充填在粗粒石英—钾长石中(图4D);薄膜状辉钼矿沿石英脉裂隙充填而呈网脉状(图4B)。矿石结构包括粒状结构、固溶体分离结构、交代残余结构、包含结构、反应边结构、环带结构以及内部解理结构等:早阶段粗粒黄铁矿呈自形一半自形粒状结构(图4C);闪锌矿中可见乳滴状黄铜矿,显示固溶体分离结构;方铅矿被闪锌矿交代,呈残余结构;方铅矿呈椭圆形被黄铁矿包含,呈包含结构(图4F);褐铁矿沿黄铁矿边缘从外到内连续交代黄铁矿,呈反应边结构,褐铁矿不同程度地交代黄铁矿而呈现环带结构(图4G)。

根据矿脉穿插关系、矿石组构、矿物组合等(图4),将成矿过程划分为3个阶段(图5):早阶段形成连续而厚大的石英脉(图4A),呈致密块状,含自形的立方体黄铁矿(图4C),石英脉下盘可见钾长石化。早阶段石英脉及其蚀变围岩遭受构造应力而破碎、变形,裂隙和颗粒间隙被中阶段石英—硫化物充填交代(图4B),早阶段石英呈乳白色,具强烈的波状消光现象(图4E)。中阶段以多金属硫化物呈脉状或者定向的网脉状为标志,充填在破碎的早阶段矿物组合中(图4B、D),主要矿物组合为细粒石英—辉钼矿—黄铁矿—黄铜矿—方铅矿—闪锌矿,石英呈烟灰色。晚阶段发育少量石英—碳酸盐细脉,偶含黄铁矿,伴随矿化较弱,充填交代

表 1 纸房钼矿床部分矿物的电子探针分析结果 (wt%)

Table 1 Electronic microprobe analysis for minerals of the Zhifang Mo deposit (wt%)

探针点	S	Mo	Fe	Cu	Zn	矿物定名	计算化学式
ZF-04-1	32.24	0.00	2.35	1.59	62.29	闪锌矿	(Zn _{0.95} , Fe _{0.04} , Cu _{0.03})S
ZF-04-2	33.78	0.00	30.90	34.88	0.00	黄铜矿	(Cu _{0.53} , Fe _{0.53})S
ZF-17-1	40.67	59.37	0.56	0.05	0.00	辉钼矿	(Mo _{0.49} , Fe _{0.01})S

注: 测试单位: 北京大学造山带与地壳演化教育部重点实验室; 仪器型号: JXA-8100; 分析条件: 加速电压 20KV; 束流 1×10^{-8} 安培; 束斑 $1 \mu\text{m}$; 修正方法 ZAF; 标准样品美国 SPI 公司 53 种矿物

早、中阶段矿物组合。成矿后的表生氧化作用形成了褐铁矿、铜蓝等次生矿物。

5 流体包裹体研究

5.1 样品与测试

20 件研究样品主要采自 K4 号矿脉的采矿坑道和地下采场, 样品较新鲜。通过包裹体岩相学观察, 遴选了其中适合进一步做冷热台和激光拉曼光谱分析的包裹体(个大, 最好 $> 10 \mu\text{m}$; 量多, 相界限清楚): 早阶段粗粒石英 4 件, 中阶段与硫化物密切共生的石英 2 件以及晚阶段方解石 3 件作为研究对象, 进行流体包裹体研究。

阶段 矿物	热液成矿期			成矿后
	早阶段	中阶段	晚阶段	
石英	●			
钾长石		-----		
萤石		-----		
重晶石		-----		
磷灰石		-----		
金红石		-----		
锆石		-----		
独居石		-----		
方解石			-----	
含Nd方铅矿		-----		
黄铁矿	●	●	-----	
方铅矿		-----		
闪锌矿		-----		
黄铜矿		-----		
辉钼矿		-----		
烧绿石		-----		
含钼烧绿石		-----		
褐铁矿				-----
铜蓝				-----
铅矾				-----
白铅矿				-----

图 5 纸房钼矿热液矿物共生组合与形成顺序

Fig. 5 Paragenetic assemblage and sequence of hydrothermal minerals in the Zhifang Mo deposit

流体包裹体显微热力学研究在南京大学内生金属成矿机制研究国家重点实验室包裹体室完成, 所用仪器为英国产 Linkam THMS 600 型冷热台, 温度范围为 $-196 \sim +600^\circ\text{C}$, 以美国 FLUID INC 公司的合成流体包裹体标准样品标定冷热台温度。分析精度为: $\pm 0.2^\circ\text{C}$, $< 30^\circ\text{C}$; $\pm 1^\circ\text{C}$, $< 300^\circ\text{C}$; $\pm 2^\circ\text{C}$, $< 600^\circ\text{C}$; 流体包裹体测试过程中, 开始时升或降温速度为 $10 \sim 20^\circ\text{C}/\text{min}$, 相变点附近速度降至 $0.2 \sim 0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

流体包裹体原位激光拉曼光谱分析在北京大学造山带与地壳演化教育部重点实验室完成, 所用仪器为 Renishaw RW-1000 型激光拉曼光谱仪, 光源为 514.5 nm 的 Ar 原子激光器, 计数时间为 20s, 每 1 cm^{-1} (波数) 计数一次, $100 \text{ cm}^{-1} \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 全波段一次取峰, 激光束斑约 $1 \mu\text{m}$ 。

根据冷热台试验测得的 NaCl-H₂O 溶液包裹体的冰点温度 (T_m), 利用 Bodnar (1993) 提供的方程, 可获得 NaCl-H₂O 溶液包裹体的盐度。根据冷热台试验测得的 CO₂-H₂O 型包裹体的笼合物熔化温度 ($T_{m, \text{cla}}$), 利用 Collins (1979) 所提供的方法, 可获得 CO₂-H₂O 包裹体水溶液相的盐度。根据冷热台试验测得的含子晶三相包裹体的子晶熔化温度 ($T_{m, \text{KCl}}$), 利用 Hall *et al.* (1988) 提供的方程, 可获得含子晶三相包裹体的盐度。

5.2 岩相学和包裹体类型

根据将流体包裹体的显微镜下特征和冷热台下的相变行为(卢焕章等, 2004), 将包裹体分为 CO₂-H₂O 型、NaCl-H₂O 型和含子晶型 3 类(图 6)。

早阶段石英中发育上述 3 类包裹体, 以 NaCl-H₂O 型包裹体为主, 以 CO₂-H₂O 型为次, 偶见含子晶包裹体, 它们多为原生包裹体。其中, NaCl-H₂O 型包裹体呈孤立分布, 为椭圆和不规则状, 大小约 $2 \mu\text{m} \sim 25 \mu\text{m}$, 以 $5 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$ 居多, 气液比变化于 $10\% \sim 90\%$, 可见纯气相包裹体; CO₂-H₂O 型包裹体常见富 CO₂ 三相, 即 CO₂(V) + CO₂(L) + H₂O(L), 多为椭圆形, 大小约 $5 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$, 气液比约 $10\% \sim 60\%$, 孤立分布; 含子晶包裹体的子晶为椭圆状, 主要为钾盐以及石盐, 可见含子晶的富 CO₂ 多相包裹体。

中阶段石英中也发育 3 类包裹体, 但以 CO₂-H₂O 型为主, 以 NaCl-H₂O 型为次, 含子晶包裹体较少。CO₂-H₂O 型占包裹体总数的 90% 以上, 呈独立分布, 室温下可见富 CO₂ 三

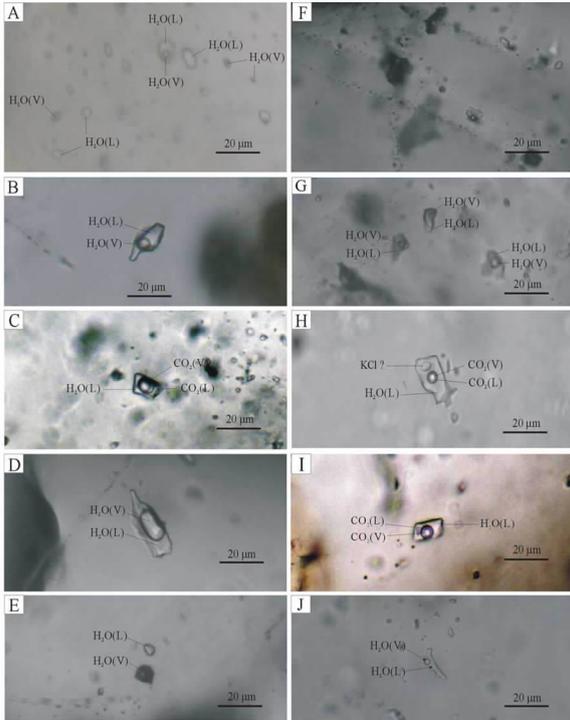


图6 纸房脉状钼矿床各阶段典型流体包裹体照片

A-早阶段石英中气液比差异较大的沸腾包裹体群; B-早阶段石英中气液两相水溶液包裹体; C-早阶段石英中富 CO_2 三相包裹体; D-中阶段气液两相水溶液包裹体; E-中阶段纯气相包裹体与纯液相包裹体共生, 指示存在沸腾现象; F-沿石英 X 剪切裂隙线状分布的中阶段次生流体包裹体; G-中阶段石英中气液比差异较大的水溶液包裹体共生; H-中阶段石英中含子晶(KCl)、富 CO_2 多相包裹体; I-中阶段石英中富 CO_2 三相包裹体; J-晚阶段方解石中的水溶液包裹体

Fig. 6 Microphotographs of representative fluid inclusions of the Zhifang vein-type Mo deposit

A-coexistence of NaCl- H_2O type, pure liquid and pure gaseous fluid inclusion in Early stage, showing a fluid-inclusion population trapped from boiling fluid; B-NaCl- H_2O type fluid inclusion in Early stage; C- CO_2 - H_2O type fluid inclusion in Early stage; D-NaCl- H_2O type fluid inclusion in Middle stage; E-coexistence of pure liquid and pure gaseous fluid inclusion in Middle stage, showing a fluid-inclusion population trapped from boiling fluid; F-secondary inclusion linear distribution along X-type shear fracture in Middle stage; G-coexistence of different gas-liquid ratio NaCl- H_2O type fluid inclusion in Middle stage; H-KCl crystal-bearing and CO_2 -rich fluid inclusion in Middle stage; I- CO_2 -rich fluid inclusion in Middle stage; J-NaCl- H_2O type fluid inclusion in Late stage

相,部分室温下的气液两相包裹体在降温过程中出现富 CO_2 三相; CO_2 - H_2O 型包裹体以椭圆和不规则状为主; 大小约 $5\mu\text{m} \sim 40\mu\text{m}$, 以 $10\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ 为主; 气液比约 $10\% \sim 70\%$ 。气液比差别悬殊的流体包裹体共生现象说明流体曾发生沸腾作用。NaCl- H_2O 型包裹体以椭圆和不规则状为主, 多为 $5\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$, 气液比约 $10\% \sim 90\%$, 呈独立分布。含子晶包

裹体的子晶多为钾盐。

晚阶段方解石中的流体包裹体较少, 且全部为 NaCl- H_2O 型, 形态以椭圆状、不规则状为主, 大小为 $5\mu\text{m} \sim 15\mu\text{m}$, 气液比约 $5\% \sim 85\%$ 。

5.3 流体包裹体成分

激光拉曼光谱测试结果显示, 早阶段和中阶段矿物的流体包裹体成分均为富含 CO_2 的水溶液, 晚阶段为水溶液, 成矿流体系统由富 CO_2 的盐水体体系演化为晚阶段的水溶液。具体情况如下:

早阶段石英中的富 CO_2 三相包裹体的成分为 $\text{CO}_2(\text{V}) + \text{CO}_2(\text{L}) + \text{H}_2\text{O}(\text{L})$ (图 7A), 与岩相学特征吻合; 纯气相包裹体成分为 H_2O 或者含 CO_2 的 H_2O (图 7B); 气液两相包裹体的液相成分为 H_2O (特征拉曼谱峰为 $3310 \sim 3610\text{cm}^{-1}$), 气相成分中除 H_2O (特征拉曼谱峰为 $3645 \sim 3750\text{cm}^{-1}$) 外, 还含 CO_2 (特征拉曼谱峰为 1387 和 1286cm^{-1})。总之, 早阶段矿物的流体包裹体成分总体为含 CO_2 的水溶液。

中阶段石英中的富 CO_2 三相包裹体的成分为 $\text{CO}_2(\text{V}) + \text{CO}_2(\text{L}) + \text{H}_2\text{O}(\text{L})$ (图 7C); 气液两相包裹体的液相为 H_2O , 气相为 CO_2 、 N_2 (特征拉曼谱峰为 $2328 \sim 2333\text{cm}^{-1}$) 和 H_2O (图 7D); 纯气相和纯液相包裹体成分为 CO_2 和 H_2O (图 7E)。所以, 中阶段流体成分也是含 CO_2 的水溶液, 但含少量 N_2 。

晚阶段方解石中的气液两相包裹体的液相为 H_2O (图 7F), 偶见气相中含 CO_2 , 而纯气相包裹体成分为 H_2O 。

5.4 均一温度和盐度

本文对采自 K4 矿脉采矿坑道的 4 件早阶段石英样品、2 件与硫化物密切共生的中阶段石英样品以及晚阶段 3 件方解石样品进行了冷热台显微测温研究, 各阶段流体包裹体测温结果列于表 2, 分述如下:

在早阶段石英中, 流体包裹体以 NaCl- H_2O 型包裹体为主, 含少量 CO_2 - H_2O 型, 以及个别含子晶包裹体。其中, NaCl- H_2O 型包裹体冷冻至液相全冻后, 回温过程测得 NaCl- H_2O 型包裹体冰点温度为 $-9.3 \sim -0.2^\circ\text{C}$, 对应的盐度为 $0.18\% \sim 13.18\%$ NaCl. eqv; 包裹体向液相或气相均一, 前者均一温度约 $322 \sim 388^\circ\text{C}$, 后者均一温度约 $320 \sim 467^\circ\text{C}$ (表 2)。 CO_2 - H_2O 型包裹体在室温下为 $\text{CO}_2(\text{V}) + \text{CO}_2(\text{L}) + \text{H}_2\text{O}(\text{L})$, 在冷冻至液相全冻后回温过程中的笼合物熔化温度约 $3.8 \sim 6.9^\circ\text{C}$, 据此求得其水溶液相的盐度为 $5.86\% \sim 0.77\%$ NaCl. eqv; 进一步回温, 多数包裹体的 CO_2 部分均一为气相, 个别均一为液相, 均一温度为 $23 \sim 30.2^\circ\text{C}$; 包裹体完全均一成气相, 均一温度为 $333 \sim 393^\circ\text{C}$ (表 2)。含子晶三相包裹体的子晶呈椭圆状, 多为 KCl; 子晶在包裹体完全均一之前熔化, 熔化温度为 $103 \sim 189^\circ\text{C}$; 据此可获得包裹体盐度为 $28.04\% \sim 31.35\%$ NaCl. eqv; 包裹体多均一成液相, 均一温度为 $306 \sim 386^\circ\text{C}$ (表 2)。

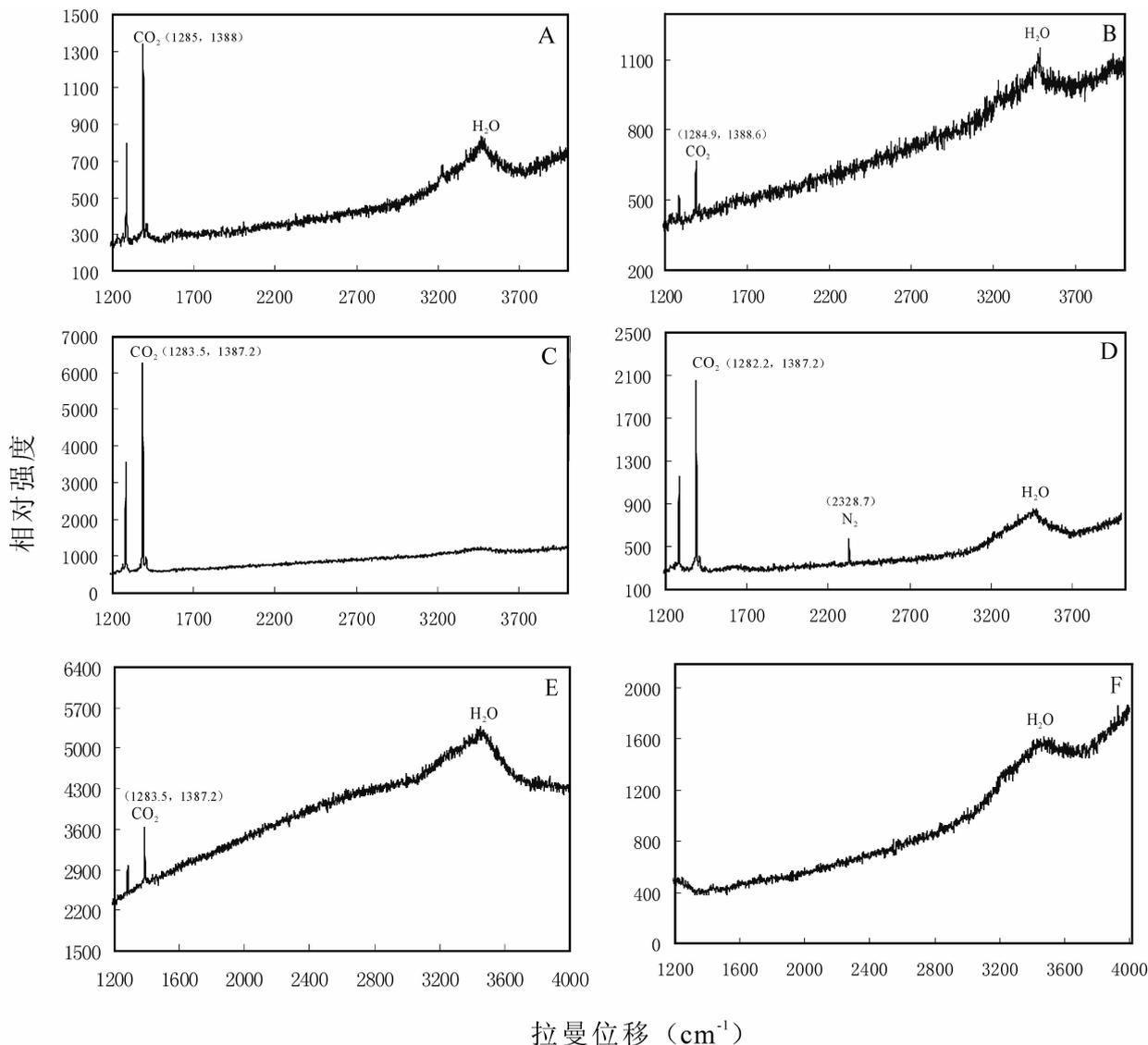


图7 纸房钼矿床流体包裹体激光拉曼光谱分析

A-早阶段石英中富CO₂三相包裹体气相中的CO₂; B-早阶段石英中纯气相包裹体含CO₂和H₂O; C-中阶段石英中富CO₂三相包裹体气相中的CO₂; D-中阶段石英中气液两相包裹体气相中的CO₂和N₂; E-中阶段石英中纯液相包裹体成分为CO₂和H₂O; F-晚阶段方解石气液两相包裹体液相中的H₂O

Fig. 7 Laser-Raman spectrum of fluid inclusions of the Zhifang Mo deposit

A-spectrum showing that the CO₂-H₂O type fluid inclusion in quartz of Early stage containing CO₂; B-showing that the pure gaseous fluid inclusion in quartz of Early stage containing CO₂ and H₂O; C-showing that the CO₂-H₂O type fluid inclusion in quartz of Middle stage containing CO₂; D-showing that the NaCl-H₂O type fluid inclusion in quartz of Middle stage containing CO₂ and N₂; E-showing that the liquid fluid inclusion in quartz of Middle stage containing CO₂ and H₂O; F-showing that the NaCl-H₂O type fluid inclusion in calcite of Late stage containing H₂O

在中阶段石英—硫化物组合的石英中,包裹体主要为CO₂-H₂O型,少量NaCl-H₂O型包裹体,个别含子晶。CO₂-H₂O型包裹体在室温下可见三相,即CO₂(V)+CO₂(L)+H₂O(L);在冷冻至液相全冻后回温可得笼合物熔化温度约-7.3~10.1℃,求得水溶液相的盐度为0.01%~20.7% NaCl eqv.,属于中低盐度;进一步回温,CO₂相或在9.8~30.1℃时均一成液相,或在24.8~26.9℃时均一成气相,均

在216~408℃时完全均一成气相,仅一个包裹体在300℃均一成液相(表2);但是,个别包裹体在500℃以上仍不均一,可能为临界状态捕获。NaCl-H₂O型包裹体冷冻至液相全冻后回温,测得冰点温度为-6.2~-0.1℃,对应盐度为0.18%~9.47% NaCl eqv.,显低盐度特征;包裹体或在272~351℃均一为液相,或在308~405℃均一为气相,虽均一方式不同,但均一温度相近,指示流体沸腾现象的存在(表2)。

表2 纸房钼矿床显微测温结果

Table 2 Microthermometric data of the Zhifang molybdenum deposit

寄主矿物	样品号	样品特征	产出位置	包裹体类型	N	$T_{m,cla}$ (°C)	T_{h,CO_2} (°C)	$T_{m,ice}$ (°C)	$T_{m,KCl}$ (°C)	T_h (°C)	S (% NaCl eqv)
早阶段石英	ZF-01	乳白色粗粒状	采自于K4矿脉中的石英大脉	NaCl-H ₂ O型	39					322~388(L), 320~467(V)	0.18~13.18
	ZF-02			CO ₂ -H ₂ O型	3	3.8~6.9	23~30.2 (V,少数L)			333~393(V)	5.86~10.77
	ZF-03										
	ZF-15			含子晶型	4				102~190 (子晶先于 气泡消失)	306~386 (L,少数V)	28.04~31.35
中阶段石英	ZF-14	烟灰色细粒状	采自于沿石英大脉裂隙充填的石英-硫化物网脉	NaCl-H ₂ O型	8					272~351(L), 308~405(V)	0.18~9.47
	ZF-16			CO ₂ -H ₂ O型	39	-7.3~10.1	9.8~30.1(L), 24.8~26.9(V)			216~408(V), 300(L)	0.01~20.70
				含子晶型	4				134~157 (子晶先于 气泡消失); >256.8~ >295.2 (子晶晚于 气泡消失)	302~308(V), 257~295(V)	29.07~29.94
晚阶段方解石	ZF-06 ZF-08 ZF-09	粗粒状	沿早中阶段矿物裂隙充填	NaCl-H ₂ O型	16					137~295(L), 165~280(V)	0.35~12.85

注: $T_{m,cla}$ 为笼合物熔化温度; T_{h,CO_2} 为 CO₂ 部分均一温度; $T_{m,ice}$ 为冰点温度; $T_{m,KCl}$ 为子晶消失温度; T_h 为完全均一温度; S 为盐度; 括号中的 V 和 L 分别代表均一方式为气相和液相

含子晶三相包裹体的子晶消失情况可分为两种:一是子晶先于气泡消失,子晶和气泡消失温度分别为 134~157°C 和 302~308°C;二是子晶晚于气泡消失,气泡和子晶消失温度分别为 257~295°C 和 > 256.8~> 295.2°C;前者示不饱和和溶液,后者示过饱和和溶液;它们的盐度为 29.07%~29.94% NaCl. eqv (表 2)。

晚阶段方解石中的 NaCl-H₂O 型包裹体冷冻至液相全冻后,回温过程测得 NaCl-H₂O 型包裹体冰点温度为 -9.0~-0.2°C,给出水溶液盐度为 0.35%~12.85% NaCl. eqv,属于低盐度流体;包裹体向液相或气相均一,前者均一温度约 137~295°C,后者均一温度约 165~280°C。

将上述研究结果总结于图 8a、b 和表 2,可见晚阶段方解石中的包裹体为水溶液,多数均一为液相,均一温度低;早、中阶段石英中的包裹体总体成分属于 CO₂-H₂O-NaCl 体系,多数均一至气相,具有汽化高温热液的特点。早阶段石英中的包裹体均一温度显示双峰特征,分别位于 >380°C 和 300~360°C,且低温峰与中阶段石英中包裹体均一温度集中范围一致,显示了中阶段流体作用对于早阶段矿物的叠加;早阶段石英中的含子晶包裹体均一温度落入其低温峰或高温峰的最低值,似显初始流体盐度较低,随沸腾作用不断发生而

致残余流体盐度增高。中阶段石英中包裹体均一温度主体在 250~360°C 之间;4 件均一温度大于 380°C 者落入早阶段石英中包裹体高温峰范围,可能缘于个别中阶段石英是以早阶段石英为晶核而生长,从而记录了晶核中早阶段流体包裹体。同理,中阶段石英中的包裹体均一温度低于 240°C 者可解释为晚阶段流体作用的干扰,而 4 件 >250°C 的晚阶段方解石中的包裹体均一温度可以解释为与中阶段流体作用的过渡。总体而言,流体包裹体盐度在早阶段为 0.18%~13.13% NaCl. eqv,中阶段为 0.01%~20.7% NaCl. eqv.,晚阶段为 0.35%~12.85% NaCl. eqv (图 9)。

鉴于上述,我们可以得出如下认识:早阶段或初始成矿流体是低盐度的 CO₂-H₂O-NaCl 体系的高温汽化热液 (>380°C),中阶段为较高盐度的 CO₂-H₂O-NaCl 体系的中温汽化热液 (250~360°C),晚阶段为低盐度的 H₂O-NaCl 体系的低温水溶液 (<240°C);断层阀控制的流体沸腾作用导致气相组分和热量散失,早阶段末和中阶段流体盐度增大,局部过饱和,成矿物质快速大量沉淀;随流体沸腾,成矿物质不断沉淀,成矿系统逐步降温,晚阶段流体成矿功能微弱;纸房钼矿总体属于断裂控制的中温脉状矿床,即造山型钼矿床。值得说明,此类现象在其它造山型矿床研究

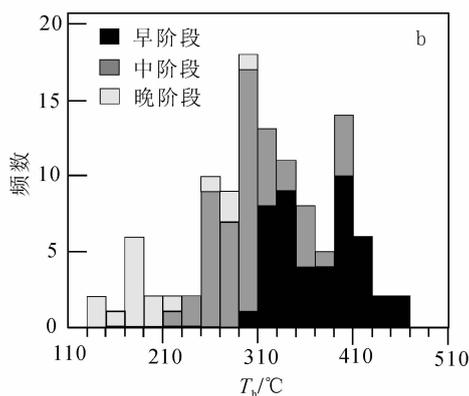
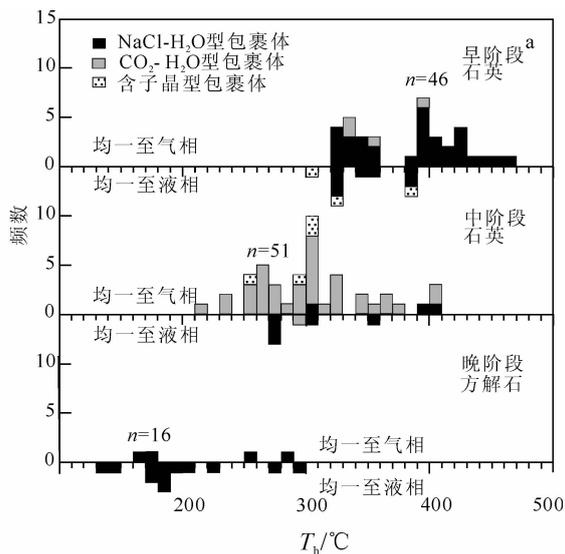


图8 纸房钼矿床流体包裹体均一温度直方图(a, b)
Fig. 8 Histograms of homogenization temperatures of fluid inclusions of the Zhifang Mo deposit (a, b)

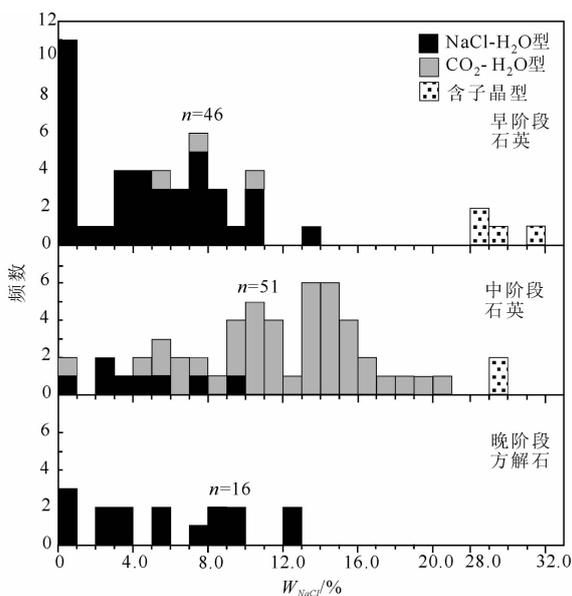


图9 纸房钼矿床流体包裹体盐度直方图
Fig. 9 Histograms of salinities of fluid inclusions of the Zhifang molybdenum deposit

中已有报道(李晶等,2007; 祁进平等,2007; Hagemann and Luders, 2003)。

早、中阶段均可见子晶,早阶段子晶消失温度为 $102 \sim 190^{\circ}\text{C}$,远远低于气泡消失温度($306 \sim 386^{\circ}\text{C}$),说明早阶段含子晶包裹体为从原始不饱和溶液中捕获的;中阶段含子晶包裹体的子晶以两种方式消失,说明中阶段含子晶包裹体既有从不饱和溶液中捕获的,也有从过饱和溶液中捕获,反映了中阶段流体性质比较复杂,可能为流体沸腾导致了流体的不均一。

从图10可以看出:对于 $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ 型包裹体,温度降低,盐度变化不大;而对于 $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 型包裹体,温度越低,盐度越高,其原因可能是流体沸腾导致温度骤然降低,伴随挥发份(主要为 CO_2 、 H_2S 等酸性组分)逸失,使流体中盐类矿物的浓度升高,甚至导致盐类矿物的沉淀。

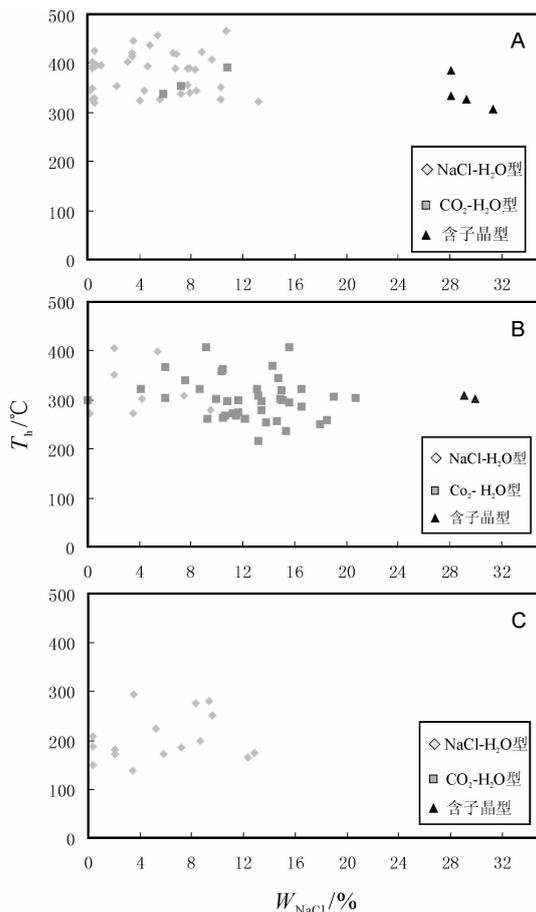


图10 纸房钼矿床各阶段流体包裹体温度-盐度分布图
A-早阶段石英中的流体包裹体; B-中阶段石英中的流体包裹体; C-晚阶段方解石中的流体包裹体

Fig. 10 Covariant graph of temperature-salinity of fluid inclusions in the Zhifang molybdenum deposit
A- Fluid inclusions in quartz of the Early stage; B- Fluid inclusions in quartz of the Middle stage; C- Fluid inclusions in calcite of the Late stage

5.5 成矿压力和深度估算

对于 NaCl-H₂O 型包裹体：(1) 根据均一温度和盐度, 利用 NaCl-H₂O 溶液密度式 $D = A + Bt + Ct^2$ (刘斌和段光贤, 1987) 求得密度; (2) 根据密度、盐度和均一温度, 利用 NaCl-H₂O 溶液等容式 $P = a + bt + ct^2$ (刘斌和段光贤, 1987), 求得包裹体均一压力, 即最小捕获压力(表 3)。

表 3 晚阶段矿物中 NaCl-H₂O 型包裹体密度、压力估算结果
Table 3 Density and pressure data of NaCl-H₂O type fluid inclusions

寄主矿物	均一温度 (°C)	均一方式	盐度 (wt% NaCl eqv.)	密度 (g/cm ³)	均一压力 (MPa)
晚阶段方解石	180.9	L	2.07	0.92	59
	199.0	L	8.68	0.95	71
	172.0	L	5.86	0.96	76
	184.4	L	7.17	0.95	79
	172.4	L	2.07	0.98	48

对于 CO₂-H₂O 型包裹体：(1) 根据 CO₂ 相部分均一温度和均一方式, 完全均一温度和均一方式, 利用 CO₂-H₂O 体系 V-X 相图 (Diamond, 2001), 获得 CO₂-H₂O 型包裹体的总体积 (V)、总组成 (X_{CO2} 和 X_{H2O}) 以及 CO₂ 相体积分数 (V_{CO2}); (2) 对于盐度介于 0 ~ 6% NaCl eqv. 的包裹体, 根据 CO₂ 摩尔分数和体积分数, 利用 Schwartz (1989) 提供的盐度为 6% NaCl eqv. 的 CO₂-H₂O 体系相图的无盐 CO₂-H₂O 体系相图, 采用内插法求得均一压力和密度 (图 11, 图 12)。

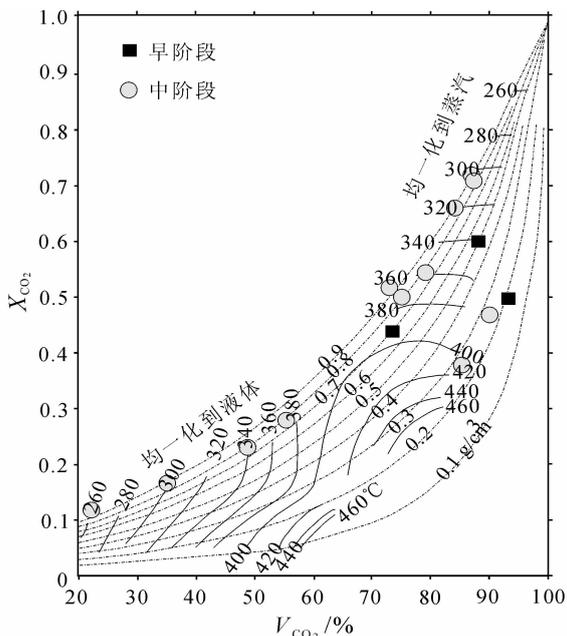


图 11 含盐度为 6% 的 CO₂-H₂O-NaCl 包裹体 X_{CO2}、V_{CO2}、ρ 和 T_h 关系图 (底图据 Schwartz, 1989)
Fig. 11 Relationship of X_{CO2}, V_{CO2}, ρ and T_h of the CO₂-H₂O-NaCl fluid inclusions with salinity of 6% NaCl eqv. (from Schwartz, 1989)

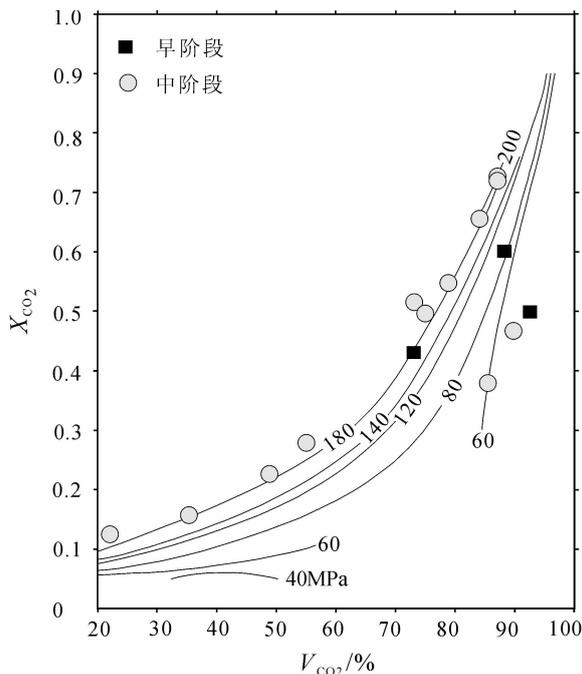


图 12 含盐度为 6% 的 CO₂-H₂O-NaCl 包裹体 X_{CO2}、V_{CO2} 和 P 关系图 (底图据 Schwartz, 1989)
Fig. 12 Relationship of X_{CO2}, V_{CO2} to P of the CO₂-H₂O-NaCl fluid inclusions with salinity of 6% NaCl eqv. (from Schwartz, 1989)

估算结果显示, 早阶段 CO₂-H₂O 型流体包裹体压力数据分为高压和低压两组。低压组压力为 40 ~ 80MPa (图 12), CO₂ 相部分均一成气相和液相, 完全均一温度为 340 ~ 360°C; 低压组密度又分为 0.1 ~ 0.3g/cm³ 和 0.5 ~ 0.9g/cm³ 两组; 高压组 CO₂-H₂O 型包裹体压力为 170 ~ 180MPa (图 12), CO₂ 相部分均一成液相, 完全均一温度为 390 ~ 400°C, 密度为 0.6 ~ 0.8g/cm³。

中阶段 CO₂-H₂O 型流体包裹体可分为高压低温和高温低压两组。高压低温组的压力为 180 ~ 220MPa (图 12), CO₂ 相部分均一成液相或气相, 完全均一温度为 280 ~ 370°C; 包裹体密度较大, 为 0.8 ~ 1.0g/cm³。高温低压组组的压力为 40 ~ 60MPa (图 12), CO₂ 相部分均一成气相, 完全均一温度为 380 ~ 420°C; 包裹体密度较低, 0.2 ~ 0.3g/cm³。此两组包裹体数量多, 代表性强。中阶段的水溶液包裹体相当于低压组 CO₂-H₂O 型包裹体的压力, 但其温度较低, 且密度较高。

晚阶段流体包裹体主要为水溶液包裹体, 最低压力为 40 ~ 80MPa (表 3), 均一温度为 170 ~ 200°C, 均一成液相, 包裹体密度较大, 为 0.9 ~ 1.0g/cm³。

三个成矿阶段矿物中均存在约 40 ~ 80MPa 的低压包裹体, 而早、中阶段还存在 180 ~ 220MPa 的高压 CO₂-H₂O 型包裹体。截然不同的两组压力的包裹体存在于同一阶段的同一样品, 说明流体系统的压力处于临界状态; 而中阶段存在从不饱和溶液和过饱和溶液中捕获的含子晶包裹体, 也证明了这一点。由于气液比差异悬殊、均一温度相近、均一方式

各异的包裹体共生,指示流体发生沸腾。如此以来,高压组包裹体应代表捕获的静岩压力系统的流体,低压组包裹体代表捕获的静水压力系统的流体。据此估算成矿深度,则40~80MPa的低压组包裹体指示成矿深度为4km~8km(设水密度为 $1\text{g}/\text{cm}^3$),180~220MPa的高压包裹体指示成矿深度为6.7km~8.2km(设岩石密度为 $2.75\text{g}/\text{cm}^3$),后者深度略大于前者,但总体一致,即6km~8km。

上述压力和成矿深度的估算结果与造山型矿床成矿过程中发生振荡性断裂愈合—破裂而使流体系统交替于(超)静岩和静水压力体系的特点吻合,即习称的断层阀模式(Sibson *et al.*, 1988; Kerrich *et al.*, 2000; Cox *et al.*, 2001; 祁进平等, 2007; 李晶等, 2007; 武广等, 2007)。断层愈合时,流体为超静岩压力系统(因存在构造附加压力),断层破裂或水压致裂时,流体为静水压力系统;流体由超静岩压力突变为静水压力时势必发生减压沸腾,气相组分散失不但带走了热量而使成矿系统温度降低,而且使残余流体瞬时增加盐度甚至过饱和,快速沉淀成矿物质,并使裂隙重新愈合。上述过程的重复进行使成矿系统耗尽能量,成矿物质沉淀完毕。显然,造山型矿床的断层阀模式与纸房钼矿的流体包裹体研究结果和矿床地质特征相一致。例如:(1)从早阶段到晚阶段成矿温度降低、 CO_2 包裹体减少;(2)早、中阶段存在高压和低压两组包裹体,而晚阶段只有低压组包裹体;(3)流体盐度以中阶段最高,早阶段没有出现过饱和溶液,而晚阶段出现热液过饱和现象(子晶晚于气泡消失);(4)大量成矿物质主要沉淀于中阶段,中阶段矿物结晶程度差,粒度细,矿物种类复杂;(5)赋矿断层总体由压扭性转变为张性,

早阶段矿物组合遭受挤压变形或破碎,而晚阶段矿物组合没有遭受变形。

6 讨论

6.1 矿床成因类型

斑岩型和夕卡岩型钼矿床(含伴生钼矿床)已被广泛共识,相关研究较多,但构造控制的脉状钼矿床(含石英脉型)鲜见报道和研究,因此其成因类型更乏讨论。

自 Groves *et al.* (1998)系统论证造山型金矿的概念和成因之后,世界范围的绝大多数构造控制的脉状金矿床被确定为造山型。金元素与银、铜、铅、锌等元素具有显著的地球化学相似性,在众多矿床或矿集区具有紧密的共生或伴生特点,驱使我国学者重视并识别出了一些造山型银矿、铜矿、铅锌矿床(Chen *et al.*, 2004, 2005; 张静等, 2004, 2005, 2007; 李文博等, 2007; 祁进平等, 2007)。考虑到铜与钼元素的地球化学相似性和在诸多成矿系统中的伴生性,我们应该肯定造山型钼矿存在的可能性。

综合前面对于纸房钼矿床地质和流体包裹体特征的研究结果,对比造山型矿床的标志性特征(表4;陈衍景, 2006),特别是国内外典型造山型金矿的特点(Hagemann and Luders, 2003; Groves *et al.*, 2003; Chen *et al.*, 2006, 2008; Fan *et al.*, 2003; 陈华勇等, 2004, 2007; 张祖清等, 2007),我们认为纸房钼矿床为十分典型的断控脉状造山型钼矿,即,纸房钼矿床是世界范围内识别出的首例造山型钼矿床。

表4 纸房脉状钼矿床与造山型矿床标志性特征对比

Table 4 Comparison of key characteristics between the Zhifang Mo deposit and orogenic deposits

造山型矿床(陈衍景, 2006)	纸房钼矿床
产于增生型造山带的俯冲增生楔或碰撞型造山带	产于秦岭造山带北部刚性基底推覆体的熊耳地体
矿床定位受构造控制	矿床产于马超营断裂带的次级断裂系统内
矿体呈脉状产出,延深可达数公里	矿体形态为脉状、似层状,单条矿脉最长达2.8km
矿化中心发育次生交代石英岩或石英脉,多遭受构造变形而破碎而呈角砾状构造,发育构造定向的网脉状构造	矿化中心发育粗粒厚大的石英脉,受挤压构造应力而呈定向网脉状构造
两侧蚀变分带清楚,垂向蚀变分带不明显	沿石英脉两侧围岩产生线性钾化蚀变
3阶段矿化:早阶段石英-黄铁矿化,中阶段多金属硫化物化,晚阶段石英-碳酸盐化	3阶段矿化:早阶段为石英-黄铁矿,石英具波状消光;中阶段石英-多金属硫化物呈定向网脉充填于早阶段石英脉裂隙;晚阶段石英-碳酸盐化
3种类型包裹体:富 CO_2 包裹体、含 CO_2 水溶液包裹体及水溶液包裹体	3种类型包裹体: CO_2 - H_2O 型包裹体、 NaCl - H_2O 型包裹体及含子晶包裹体
从早到晚,流体包裹体的捕获温度降低,成矿温度高于 200°C ,但一般低于 500°C	从早到晚,流体包裹体均一温度降低,分别为 $>380^\circ\text{C}$, $360\sim 250^\circ\text{C}$, $240\sim 160^\circ\text{C}$
从早到晚,流体包裹体的捕获压力降低,从超静岩压力系统变化到静水压力系统	早、中阶段两组均一压力(180~220MPa和40~80MPa)代表了深度约6km~8km的超静岩压力和静水压力系统的共存和交替,晚阶段为静水压力系统
流体成分由富含 CO_2 演变为水溶液, $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 比值在中阶段突然降低,表明发生了以 CO_2 逸失为特征的不混容或沸腾现象,并可使残余流体由低盐度升高至50% NaCl eqv.	由初始 H_2O - CO_2 - NaCl 体系经多次沸腾作用,演化为晚阶段的水溶液;早阶段 CO_2 体积分数为0.7~0.9,中阶段出现一组 CO_2 体积分数为0.2~0.5的包裹体;早阶段末和中阶段包裹体盐度最高,出现含子晶包裹体
流体包裹体标志为低盐度、富 CO_2 ,但沸腾导致含子晶包裹体发育	低盐度、富 CO_2 包裹体,但沸腾导致含子晶包裹体发育

6.2 流体沸腾与成矿物质沉淀

流体沸腾被共识为热液矿床成矿物质沉淀的最重要机制之一(张德会, 1997; Cox *et al.*, 2001; Hagemann and Luders, 2003; 陈衍景等, 2007), 确定流体沸腾与否的关键标志是发现沸腾包裹体组合的存在, 即高密度流体和低密度流体同时被捕获, 因此确定沸腾包裹体组合的条件非常苛刻(Ramboz *et al.*, 1982): (1) 气液比差别悬殊的包裹体共生, (2) 均一温度相近, (3) 均一方式各异。

考虑到发现沸腾包裹体的难度和纸房矿床的如下特征: (1) 中阶段 NaCl-H₂O 型和 CO₂-H₂O 型包裹体密切共生, NaCl-H₂O 型包裹体又有纯气相和纯液相包裹体共生; (2) CO₂ 包裹体部分均一方式各异, 完全均一温度相近; 相比差异大的水溶液包裹体异相均一, 且均一温度相近; (3) 早、中阶段流体包裹体按密度分为高、低两组, 即 0.1 ~ 0.3 g/cm³ 和 0.6 ~ 1.0 g/cm³; (4) 包裹体盐度以中阶段最高; (5) 早、中阶段包裹体均含高压和低压两组, 且两组之间分别对应于相同深度的静岩和静水压力系统。我们认为, 这些特征说明流体包裹体是从非均匀流体中捕获的, 代表了振荡性压力变化和流体沸腾, 表明流体沸腾在纸房钼矿床形成过程非常强烈和广泛; 而且, 沸腾现象以大量 CO₂ 等挥发份泡腾逃逸为特征, 与众多造山型矿床流体沸腾特征(陈衍景等, 2004; 陈华勇等, 2004; 祁进平等, 2007; 张祖青等, 2007) 类似; CO₂ 等挥发份大量逃逸, 一方面使流体浓缩甚至过饱和, 促使钼等成矿物质沉淀, 另一方面造成流体 pH 值升高、氧化性降低或还原性增强(Chen *et al.*, 2006), 使 MoS₂ 等得以沉淀。总之, 流体沸腾是导致纸房钼矿床成矿物质沉淀的主要机制。

6.3 成矿模式和深部预测

纸房钼矿位于熊耳地体, 定位于马超营断裂的次级断裂构造内, 矿床应形成于中生代。熊耳地体经历了中生代华北与华南板块的陆陆碰撞作用(胡受奚, 1988), 并在中生代造山过程中表现为向南逆冲的厚皮推覆或刚性基底推覆体, 致使熊耳地体的热液矿床形成于中生代秦岭造山带由碰撞挤压向伸展的转变期(陈衍景等, 2003, 2004), 可用 CMF 模式(Chen *et al.*, 2004) 阐述矿床形成机制和模式。

如同位素地球化学研究所揭示(陈衍景等, 2003; 祁进平等, 2006), 在中生代陆陆碰撞过程中, 栾川群和管道口群碳硅泥岩建造沿马超营断裂向北 A 型俯冲到熊耳地体之下, 在熊耳地体之下变质脱水形成向上迁移的成矿流体, 从而为纸房成矿系统发育提供了流体、热能和成矿物质(参见 Chen *et al.*, 2004)。

既然纸房钼矿床是形成于陆陆碰撞体制的断裂构造控制的造山型矿床, 其延深也应较大, 因此深部可能具有较大的找矿潜力。更重要的是, 考虑到流体沸腾过程中气相成分趋于向成矿系统上部聚集, 就三维空间的成矿系统而言, 其

顶部或上部与底部或下部相比, 更倾向于捕获气体包裹体, 因此, 大量气相均一的包裹体发育应是成矿系统顶部的标志。对比纸房钼矿床, 目前所采集的早、中阶段的样品主要发育气相均一的流体包裹体, 只有少部分包裹体均一为液相(图 8), 应是成矿系统顶部或上部的特点, 也就是说, 目前所勘探评价的纸房钼矿床只是纸房成矿系统的顶部或上部单元, 其下部或深部应具有更大的找矿潜力。

鉴于目前纸房钼矿床早阶段流体包裹体均一温度已经高达 380℃ 以上, 早阶段末期和中阶段出现了含子晶包裹体, 预测纸房矿区深部相同阶段的流体包裹体均一温度更高, 盐度更大, 含子晶包裹体更发育, 成矿流体甚至趋向于呈现高温、高盐度等岩浆热液的特点。据此认为, 在已知造山型矿种中, 钼矿化应出现在造山型矿床连续地壳模式的最下部(详见陈衍景, 2006), 或者说钼矿化是成矿温度最高的造山型矿床端元。如此以来, 纸房钼矿床深部伴生金、铅锌矿化的可能性几乎不存在, 但可能伴有钨、稀土元素等元素的矿化富集。

7 结论

(1) 纸房钼矿床位于秦岭造山带北部刚性基底推覆体的熊耳地体, 矿床定位受马超营断裂带的次级断裂控制, 矿体呈脉状赋存于熊耳群鸡蛋坪组流纹斑岩中, 以粗粒厚大的石英脉为标志, 两侧发育蚀变岩型钼矿化。纸房钼矿床的成矿过程包括 3 个阶段: 早阶段发育含黄铁矿的石英脉, 石英脉遭受构造变形、破碎, 石英具波状消光的特点; 中阶段发育石英—多金属硫化物—辉钼矿组合, 主要呈微细网脉定向充填于石英脉或蚀变围岩的裂隙中; 晚阶段为石英—碳酸盐网脉, 常沿张性裂隙发育。因此, 纸房矿床的地质特点与造山型矿床一致。

(2) 纸房钼矿床发育 3 类流体包裹体, 即 CO₂-H₂O 型(含富 CO₂ 型)、NaCl-H₂O 型和含子晶包裹体, 但晚阶段只发育 NaCl-H₂O 型的水溶液包裹体, 表明成矿流体由 CO₂-H₂O-NaCl 体系向 NaCl-H₂O 体系演化, 致 CO₂ 逃逸散失。从早阶段到晚阶段, 流体包裹体均一温度从 > 380℃, 经 360 ~ 250℃, 变化为 < 240℃, 矿床总体属于中温热液矿床; 流体包裹体盐度从早阶段的 0.18% ~ 13.13% NaCl. eqv. 升高至中阶段的 20% NaCl. eqv., 甚至出现含子晶包裹体, 然后降为晚阶段的 0.35% ~ 12.85% NaCl. eqv.; 早、中阶段石英中的流体包裹体均一压力分为 180 ~ 220 MPa 和 40 ~ 80 MPa 两组, 分别代表了深度约 6 km ~ 8 km 的静岩压力和静水压力系统的共存和交替, 是断层阀作用控制的振荡性断层愈合—破裂的结果。因此, 纸房矿床流体包裹体类型和所指示的流体演化特点等均与造山型矿床一致。

(3) 纸房钼矿床地质和流体包裹体特征与造山型矿床一致, 是世界首例造山型钼矿床; 纸房钼矿床早、中阶段流体包裹体多向气相均一, 目前勘探深度尚处于成矿系统的顶

部或上部,因此深部钼矿床找矿潜力较大,并可能出现钨、稀土元素的伴生矿化,但很难出现金、银以及铅锌矿化。

致谢 研究工作得到陈衍景、赖勇、倪培、刘斌等教授的指导,野外工作得到河南有色地勘局有关同行的大力支持,实验室研究得到北京大学任景秋、舒桂明、王长秋、李健、倪德宝等高级工程师的帮助,汤好书、常勇、徐佳佳、刘吉强、王旭东等博士研究生参与了部分研究,祁进平、姚军明博士对论文提出了修改建议,两位评审人提出了宝贵的修改意见,特致谢意!

References

- Bodnar RJ. 1993. Revised equation and table for determining the freezing point depression of H₂O-NaCl solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(3): 683–684
- Chen HY, Chen YJ, Ni P and Zhang ZJ. 2007. Chemical composition of fluid inclusions of the Sawayardun gold deposit, Xinjiang and its implications for metallogeny and exploration. *Acta Petrologica Sinica*, 23: 2189–2197 (in Chinese with English abstract)
- Chen HY, Chen YJ, Ni P and Zhang ZJ. 2004. Fluid inclusion study of the Sawayardun Au deposit in southern Tianshan, China; Implication for ore genesis and exploration. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 24(3): 46–54 (in Chinese with English abstract)
- Chen YJ and Zhao YC. 1997. Geochemical characteristics and evolution of REE in the early precambrian sediments: Evidences from the southern margin of the North China Craton. *Episodes*, 20(2): 109–116
- Chen YJ and Fu SG. 1992. *Gold Mineralization in West Henan, China*. Beijing: Seismological Press, 234 (in Chinese)
- Chen YJ, Chen HY, Zaw K, Pirajno F and Zhang ZJ. 2007. Geodynamic settings and tectonic model of skarn gold deposits in China; An overview. *Ore Geology Reviews*, 31: 139–169
- Chen YJ, Fu SG and Qiang LZ. 1992. The tectonic environment for the formation of the Xiong'er Group and the Xiyanghe Group. *Geological Review*, 38(4): 325–333 (in Chinese with English abstract)
- Chen YJ, Li C, Zhang J, Li Z and Wang HH. 2000a. Sr and O isotopic characteristics of porphyries in the Qinling molybdenum deposit belt and their implication to genetic mechanism and type. *Science in China (Series D)*, 43(Supp.): 82–94
- Chen YJ, Liu CQ, Chen HY, Zhang ZJ and Li C. 2000b. Carbon isotope geochemistry of graphite deposits and ore-bearing khondalite series in North China, implications for several problems. *Acta Petrologica Sinica*, 16: 233–244 (in Chinese with English Abstract)
- Chen YJ, Li J, Pirajno F, Lin ZJ and Wang HH. 2004. Hydrothermal metallogeny of the Shanggong gold deposit; Studies on ore geology and fluid inclusion geochemistry. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 24(3): 1–12 (in Chinese with English abstract)
- Chen YJ, Ni P, Fan HR, Pirajno F, Lai Y, Su WC and Zhang H. 2007. Diagnostic fluid inclusions of different types hydrothermal gold deposits. *Acta Petrologica Sinica*, 23(9): 2085–2108 (in Chinese with English abstract)
- Chen YJ, Pirajno F and Qi JP. 2008. The Shanggong gold deposit, eastern Qinling orogen, China; Isotope geochemistry and implications for ore genesis. *Journal of Asian Earth Sciences*, DOI: 10.1016/j.jseaes.2007.12.002
- Chen YJ, Pirajno F and Sui YH. 2004. Isotope geochemistry of the Tieluping silver deposit, Henan, China; A case study of orogenic silver deposits and related tectonic setting. *Mineralium Deposita*, 39: 560–575
- Chen YJ, Pirajno F and Sui YH. 2005. Geology and D-O-C isotope systematics of the Tieluping silver deposit, Henan, China; Implications for ore genesis. *Acta Geol. Sin.*, 79: 106–119
- Chen YJ, Pirajno F, Qi JP, Li J and Wang HH. 2006. Ore geology, fluid geochemistry and genesis of the Shanggong gold deposit, eastern Qinling orogen, China. *Resource Geology*, 56(2): 99–116
- Chen YJ, Sui YH and Pirajno F. 2003. Exclusive evidences for CME model and a case of orogenic silver deposits; Isotope geochemistry of the Tieluping silver deposit, eastern Qinling orogen. *Acta Petrologica Sinica*, 19: 551–568 (In Chinese with English abstract)
- Chen YJ. 2006. Orogenic-type deposits and their metallogenic model and exploration potential. *Geology in China*, 33: 1181–1196 (In Chinese with English abstract)
- Collins PLF. 1979. Gas hydrates in CO₂-bearing fluid inclusions and the use of freezing data for estimation of salinity. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47: 1681–1693
- Cox SF, Knackstedt MA and Braun J. 2001. Principles of structural control on permeability and fluid hydrothermal system. *SEG Reviews*, 14: 1–24
- Diamond LW. 2001. Review of the systematics of CO₂-H₂O fluid inclusions. *Lithos*, 55: 60–99
- Fan HR, Xie YH and Wang YL. 1993. The properties of magmatic hydrothermal fluid of Huashan granitic batholith in western Henan province and their relationship to gold mineralization. *Acta Petrol. Sin.*, 9: 136–145 (in Chinese with English abstract)
- Fan HR, Xie YH and Wang YL. 1998. Fluid-rock interaction during mineralization of the Shanggong structure-controlled alteration-type gold deposit in western Henan Province, Central China. *Acta Petrol. Sin.*, 14: 529–541 (in Chinese with English abstract)
- Fan HR, Xie YH, Zheng XZ and Wang YL. 2000. Ore-forming fluids in hydrothermal breccia-related gold mineralization in Qiyugou, Henan Province. *Acta Petrologica Sinica*, 16(4): 559–563 (in Chinese with English abstract)
- Fan HR, Zhai MG, Xie YH and Yang JH. 2003. Ore-forming fluids associated with granite-hosted gold mineralization at the Sanshandao deposit, Jiaodong gold province, China. *Mineralium Deposita*, 38: 739–750
- Groves DI, Goldfarb RJ, Gebre-Mariam M, Hagemann SG and Robert F. 1998. Orogenic gold deposits: A proposed classification in the context of their crustal distribution and relationship to other gold deposit types. *Ore Geology Reviews*, 13: 7–27
- Groves DI, Goldfarb RJ, Robert F and Hart JRC. 2003. Gold deposits in metamorphic belts: Overview of current understanding, outstanding problems, future research, and exploration significance. *Economic Geology*, 98: 1–29
- Guo DS, Chen YJ and Qi JP. 2007. Isotope geochemistry and ore genesis of the Qiyugou gold deposit, Henan: A synthesis. *Geological Review*, 53(2): 217–228 (in Chinese with English abstract)
- Hagemann SG and Luders V. 2003. *P-T-X* conditions of hydrothermal fluid and precipitation mechanism of stibnite-gold mineralization at the Wiluna lode-gold deposits, Western Australia; Conventional and infrared microthermometric constraints. *Mineralium Deposita*, 38: 936–952
- Hall DL, Sterner SM and Bodnar RJ. 1988. Freezing point depression of NaCl-KCl-H₂O solutions. *Econ. Geol.*, 83: 197–202
- Hu SX. 1988. *Geology and Metallogeny of the Collision Belt Between the North and the South China Plates*. Nanjing: Nanjing University Press, 558 (in Chinese)
- Hu SX. 2002. *Petrology of Metasomatic Rocks and Implications for Ore Exploration*. Beijing: Science Press, 264 (in Chinese)
- Jia CZ, Shi YS and Guo LZ. 1988. *Plate Tectonics of Eastern Qinling Mountains of China*. Nanjing: Nanjing University Press, 130 (in Chinese)

- Kerrick R, Goldfarb RJ, Groves DI, Garwin S and Jia YF. 2000. The characteristics, origins and geodynamic setting of supergiant gold metallogenic provinces. *Science in China (Series D)*, 43 (supp.): 1-68
- Li J, Chen YJ, Li QZ and Tang GJ. 2004. Hydrothermal metallogeny of the Shanggong gold deposit; Evidence from mineralogical study. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 24(3): 28-35 (in Chinese with English abstract)
- Li J, Chen YJ, Li QZ, Lai Y, Yang RS and Mao SD. 2007. Fluid inclusion geochemistry and genetic type of the Yangshan gold deposit, Gansu, China. *Acta Petrologica Sinica*, 23(9): 2144-2154 (in Chinese with English abstract)
- Li N, Chen YJ, Zhang H, Zhao TP, Deng XH, Wang Y and Ni ZY. 2007. Molybdenum deposits in east Qinling. *Earth Science Frontiers*, 14: 186-198 (in Chinese with English abstract)
- Li WB, Lai Y, Sun XW and Wang BG. 2007. Fluid inclusion study of the Bainaimiao Cu-Au deposit in Inner Mongolia, China. *Acta Petrologica Sinica*, 23: 2165-2176 (in Chinese with English abstract)
- Li YF, Mao JW, Hu HB, Guo BJ and Bai FJ. 2005. Geology, distribution, types and tectonic settings of Mesozoic molybdenum deposits in east Qinling area. *Mineral Deposits*, 24(3): 292-304 (in Chinese with English abstract)
- Liu B and Duan GX. 1987. The density and isochoric formulae for NaCl-H₂O fluid inclusions and their applications. *Acta Mineralogica Sinica*, 7(4): 345-351 (in Chinese with English abstract)
- Liu GY, Wen SP, Tian KQ, Wang FR and Zhao YL. 2007. Isomerism of MoS₂ and Zhifang thick-vein type molybdenum deposit. *China Molybdenum industry*, 31(2): 14-17 (in Chinese with English abstract)
- Lu HZ, Fan HR, Ni P, Ou GX, Shen K and Zhang WH. 2004. Fluid Inclusion. Beijing: Science Press, 487 (in Chinese)
- Luo MJ, Zhang FM, Dong QY, Xu YR, Li SM and Li KH. 1991. Molybdenum Deposits in China. Zhengzhou: Henan Press of Science and Technology, 452 (in Chinese)
- Qi JP, Chen YJ, Ni P, Lai Y, Ding JY, Song YW and Tang GJ. 2007. Fluid inclusion constraints on the origin of the Lengshuibeiou Pb-Zn-Ag deposit, Henan Province. *Acta Petrologica Sinica*, 23(9): 2119-2130 (in Chinese with English abstract)
- Qi JP, Lai Y, Ren KX and Tang GJ. 2006. Sr-isotope constraint on the origin of the Xiaoqinling gold field. *Acta Petrologica Sinica*, 22(10): 2543-2550 (in Chinese with English abstract)
- Ramboz C, Pichavant M and Weisbrod A. 1982. Fluid immiscibility in natural processes; Use and misuse; II. Interpretation of fluid inclusion data in terms of immiscibility. *Chem. Geol.*, 37: 29-48
- Schwartz MO. 1989. Determining phase volumes of mixed CO₂-H₂O inclusions using microthermometric measurements. *Mineral Deposita*, 24: 43-47
- Sibson RH, Robert F and Poulsen H. 1988. High angle reverse faults, fluid pressure cycling and mesothermal gold quartz deposits. *Geology*, 16: 551-555
- Sun DZ, Li HM, Lin YX, Zhou HF, Zhao FQ and Tang M. 1991. Precambrian geochronology, chronotectonic framework and model of chronocrustal structure of the Zhongtiao mountains. *Acta Geol. Sin.*, 65: 216-231 (in Chinese with English abstract)
- Sun S, Zhang GW and Chen ZM. 1985. Geologic Evolution of the South of the North China Fault-Block. Beijing: Metallurgical Industry Press, 267 (in Chinese)
- Wang HH, Chen YJ and Gao XL. 2001. The isotope geochemistry of the Kangshan gold deposit, Henan and its illustration of the CPMF model. *Mineral Deposit*, 20: 190-198 (in Chinese with English abstract)
- Wen SP, Liu GY, Qiao BL, Liu SF, Zheng FX. 2008. Geological characteristics and ore-prospecting direction of Zhifang molybdenum deposit in Songxian. *China Molybdenum industry*, 32(2): 14-17 (in Chinese with English abstract)
- Wu G, Sun FY, Zhao CS, Ding QF and Wang L. 2007. Fluid inclusion study on deposits in northwestern Erguna metallogenic belt, China. *Acta Petrologica Sinica*, 23(9): 2227-2240 (in Chinese with English abstract)
- Zhang DH. 1997. Some new advances in ore-forming fluid geochemistry on boiling and mixing of fluids during the processes of hydrothermal deposits. *Advances in Earth Sciences*, 12(6): 546-552 (in Chinese with English abstract)
- Zhang GW, Zhang BR, Yuan XC and Xiao QH. 2001. Qinling Orogenic Belt and Continental Dynamics. Beijing: Science Press, 855 (in Chinese)
- Zhang J, Chen YJ, Li GP, Li ZL and Wang ZG. 2004. Characteristics of ore geology and fluid inclusion of the Yindonggou silver deposit, Neixiang County, Henan Province; Implication for metallogenic type. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 24(3): 55-64 (in Chinese with English abstract)
- Zhang J, Qi JP, Qiu JJ, You SN and Li GP. 2007. Compositional study on ore fluid of the Yindonggou silver deposit in Neixiang County, Henan Province, China. *Acta Petrologica Sinica*, 23(9): 2217-2226 (in Chinese with English abstract)
- Zhang J, Yan GP, Ye L, Li GP, Li ZL and Wang ZG. 2005. The C-H-O isotope systematics of the Yindonggou Ag-dominated poly-metals deposit in the Neixiang County, Henan Province. *Acta Petrologica Sinica*, 21(5): 1359-1364 (in Chinese with English abstract)
- Zhang ZQ, Lai Y and Chen YJ. 2007. Fluid inclusion study of the Linglong gold deposit, Shandong Province, China. *Acta Petrologica Sinica*, 23(9): 2207-2216 (in Chinese with English abstract)
- Zhao GC, Sun M, Wilde SA and Li SZ. 2004. A Paleo-mesoproterozoic supercontinent: Assembly, growth and breakup. *Earth-Science Reviews*, 67: 91-123
- Zhao TP, Zhou MF, Zhai M and Xia B. 2002. Paleoproterozoic rift-related volcanism of the Xiong'er Group, North China Craton: Implications for the breakup of Columbia. *International Geology Reviews*, 44: 336-351

附中文参考文献

- 陈华勇, 陈衍景, 倪培, 张增杰. 2004. 南天山萨瓦亚尔顿金矿流体包裹体研究. *矿物岩石*, 24(3): 46-54
- 陈华勇, 陈衍景, 倪培, 张增杰. 2007. 新疆萨瓦亚尔顿金矿流体包裹体成分及其成矿和勘探意义. *岩石学报*, 23(9): 2189-2197
- 陈衍景, 富士谷, 强立志. 1992. 评熊耳群和西洋河群形成的构造背景. *地质论评*, 38(4): 325-333
- 陈衍景, 富士谷. 1992. 豫西金矿成矿规律. 北京: 地震出版社, 234
- 陈衍景, 李晶, Pirajno F, 林治家, 王海华. 2004. 东秦岭上宫金矿流体成矿作用: 矿床地质和包裹体研究. *矿物岩石*, 24(3): 1-12
- 陈衍景, 刘丛强, 陈华勇, 张增杰, 李超. 2000b. 中国北方石墨矿床及赋矿孔达岩系碳同位素特征及有关问题讨论. *岩石学报*, 16(2): 233-244
- 陈衍景, 倪培, 范宏瑞, Pirajno F, 赖勇, 苏文超, 张辉. 2007. 不同类型热液金矿系统的流体包裹体特征. *岩石学报*, 23(9): 2085-2108
- 陈衍景, 隋慧慧, Pirajno F. 2003. CMF模式的排他性依据和造山型银矿实例: 东秦岭铁炉坪银矿同位素地球化学. *岩石学报*, 19(3): 552-568
- 陈衍景. 2006. 造山型矿床、成矿模式及找矿潜力. *中国地质*, 33(6): 1181-1196

- 范宏瑞, 谢亦汉, 王英兰. 1993. 豫西花山花岗岩岩浆热液的性质及与金成矿的关系. 岩石学报, 9: 136 - 145
- 范宏瑞, 谢亦汉, 王英兰. 1998. 豫西上官构造蚀变岩型金矿成矿过程中的流体-岩石反应. 岩石学报, 14: 529 - 541
- 范宏瑞, 谢亦汉, 郑学正, 王英兰. 2000. 河南祁雨沟热液角砾岩体金矿床成矿流体研究. 岩石学报, 16(4): 559 - 563
- 郭东升, 陈衍景, 祁进平. 2007. 河南祁雨沟金矿同位素地球化学和矿床成因分析. 地质论评, 53(2): 217 - 228
- 胡受奚. 1988. 华北与华南古板块拼合带地质与成矿. 南京: 南京大学出版社, 558
- 胡受奚. 2002. 交代蚀变岩岩石学及其找矿意义. 北京: 科学出版社, 264
- 贾承造, 施央申, 郭令智. 1988. 东秦岭板块构造. 南京: 南京大学出版社, 130
- 李晶, 陈衍景, 李强之, 赖勇, 杨荣生, 毛世东. 2007. 甘肃阳山金矿流体包裹体地球化学和矿床成因类型. 岩石学报, 23(9): 2144 - 2154
- 李晶, 陈衍景, 李强之, 唐国军. 2004. 东秦岭上官金矿流体成矿作用: 矿物学研究. 矿物岩石, 24(3): 28 - 35
- 李诺, 陈衍景, 张辉, 赵太平, 邓小华, 王运, 倪智勇. 2007. 东秦岭斑岩钼矿带的地质特征和成矿构造背景. 地学前缘, 14: 186 - 198
- 李文博, 赖勇, 孙希文, 王宝国. 2007. 内蒙古白乃庙铜金矿床流体包裹体研究. 岩石学报, 23(9): 2165 - 2176
- 李永峰, 毛景文, 胡华斌, 郭保健, 白凤军. 2005. 东秦岭钼矿类型、特征、成矿时代及其地球动力学背景. 矿床地质, 24(3): 292 - 304
- 刘斌, 段光贤. 1987. NaCl-H₂O 溶液等容式及其应用. 矿物学报, 7(4): 345 - 351
- 刘国印, 温森坡, 田恪强, 王凤茹, 赵永利. 2007. MoS₂ 的同质异相与纸房石英大脉型钼矿床. 中国钼业, 31(2): 14 - 17
- 卢焕章, 范宏瑞, 倪培, 欧光习, 沈昆, 张文淮. 2004. 流体包裹体. 北京: 科学出版社, 487
- 罗铭玖, 张辅民, 董群英, 许永仁, 黎世美, 李昆华. 1991. 中国钼矿床. 郑州: 河南科技出版社, 452
- 祁进平, 陈衍景, 倪培, 赖勇, 丁俊英, 宋要武, 唐国军. 2007. 河南冷水北沟铅锌银矿床流体包裹体研究及矿床成因. 岩石学报, 23(9): 2119 - 2130
- 祁进平, 赖勇, 任康绪, 唐国军. 2006. 小秦岭金矿田成因的锶同位素约束. 岩石学报, 22(10): 2543 - 2550
- 孙大中, 李惠民, 林贤源, 周慧芳, 赵凤清, 唐敏. 1991. 中条山前寒武纪年代学, 年代构造格架和年代地壳结构模式的研究. 地质学报, 65: 216 - 231
- 孙枢, 张国伟, 陈志明. 1985. 华北断块区南部前寒武纪地质演化. 北京: 冶金工业出版社, 267
- 王海华, 陈衍景, 高秀丽. 2001. 河南康山金矿同位素地球化学及其对碰撞造山成矿模式的例证. 矿床地质, 20: 190 - 198
- 温森坡, 刘国印, 乔保龙, 刘申芬, 郑福星. 2008. 嵩县纸房钼矿地质特征与找矿方向. 中国钼业, 32(2): 14 - 17
- 武广, 孙丰月, 赵财胜, 丁清峰, 王力. 2007. 额尔古纳成矿带西北部金矿床流体包裹体研究. 岩石学报, 23(9): 2227 - 2240
- 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 - 552
- 张国伟, 张本仁, 袁学诚, 肖庆辉. 2001. 秦岭造山带与大陆动力学. 北京: 科学出版社, 855
- 张静, 陈衍景, 李国平, 李忠烈, 王志光. 2004. 河南内乡县银洞沟银矿地质和流体包裹体特征及成因类型. 矿物岩石, 24(3): 55 - 64
- 张静, 祁进平, 仇建军, 尤世娜, 李国平. 2007. 河南省内乡县银洞沟银矿床流体成分研究. 岩石学报, 23(9): 2217 - 2226
- 张静, 燕光谱, 叶霖, 李国平, 李忠烈, 王志光. 2005. 河南内乡县银洞沟银多金属矿床碳-氢-氧同位素地球化学. 岩石学报, 21(5): 1359 - 1364
- 张祖青, 赖勇, 陈衍景. 2007. 山东玲珑金矿流体包裹体地球化学特征. 岩石学报, 23(9): 2207 - 2216