

河南土门萤石脉型钼矿床流体包裹体研究及成因探讨*

邓小华¹ 糜梅² 姚军明^{2**}

DENG XiaoHua¹, MEI Mei² and YAO JunMing^{1**}

1. 北京大学造山带与地壳演化重点实验室, 北京 100871

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

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

2008-10-25 收稿, 2008-12-14 改回.

Deng XH, Mei M and Yao JM. 2009. Study of fluid inclusions and ore genesis of the Tumen Mo-fluorite vein deposit, Henan province. *Acta Petrologica Sinica*, 25(10):2537–2549

Abstract The Tumen fluorite-Mo deposit, Fangcheng County, Henan province, occurs in southeastern Huaxiong Terrane which is north of the regional Luanchuan fault. Hosted by inter-bed fractures between marble and schist, orebodies are strata-bound lodes and lens occurred in the outer contact zone of granite porphyry and host-rocks of reversal wing of a geosyncline. Main minerals of ores include fluorite, sulfides and carbonate. According to the crosscutting relations of veins and ore textures and structures, hydrothermal ore-forming process are divided into four stages characterized by mineral assemblages of (I) white fluorite, (II) Mo-bearing purple fluorite, (III) polymetallic sulfides, and (IV) carbonates, respectively. Fluid inclusions include four compositional types: NaCl-H₂O (W-type), CO₂-H₂O-NaCl (C-type), pure CO₂ (PC-type) and daughter crystal bearing (S-type). Microthermometry on fluid inclusions in fluorites shows that the homogeneous temperatures of stage I range from 300~420°C, with majority of 360~410°C; and those of stage II, range from 180~380°C with majority of 220~300°C. In correspondence, The fluid inclusion salinities of stage I are up to 49.68 wt% NaCl eqv., whereas those of stage II are no higher than 13.07 wt% NaCl eqv.. From early to late stages, the densities of W-type inclusions decrease from 0.88 to 0.84g/cm³, and the densities of CO₂ in C-type inclusions increase from 0.66 to 0.82g/cm³. In general, the Tumen Mo deposit has been formed by a medium-to-high temperature, high salinity and high-contents of CO₂ and F fluid-system, and is genetically attributed to intrusion-related vein type hydrothermal system developed in intra-continental setting.

Key words Tumen Mo-fluorite deposit; ore geology; Fluid inclusion; Intrusion-related vein-type deposit; Qinling orogen

摘要 河南方城土门萤石脉型钼矿床位于栾川断裂北侧的华熊地块东南部。矿体呈断续的脉状、似层状、透镜状产于花岗岩岩外接触带,赋矿构造为大理岩与片岩之间的层间断层。矿石主要由萤石、硫化物和碳酸盐等矿物组成。矿脉穿插关系、矿石组构和矿物组合显示了4阶段矿化:分别以白色萤石(I阶段)、紫色萤石-辉钼矿(II阶段)、辉钼矿多金属硫化物(III阶段)以及碳酸盐(IV阶段)为标志。各阶段萤石中流体包裹体可分为4类:NaCl-H₂O型(W类)、CO₂-H₂O-NaCl型(C类)、纯CO₂型(PC类)及含子晶包裹体(S类)。冷热台测试显示,I阶段均一温度为300~420°C,峰值为360~410°C,II阶段均一温度180~380°C,峰值为220~300°C;I阶段流体盐度高达49.68 wt% NaCl eqv.,II阶段则不高于13.07 wt% NaCl eqv.。从早到晚,W类包裹体平均密度由0.88g/cm³减小到0.84g/cm³,C类包裹体CO₂的平均密度由0.66g/cm³增高到0.82g/cm³。总体来说,土门萤石-钼矿床形成于中高温、高盐度、富CO₂和F的流体系统,成因上归属于大陆背景的浆控脉状热液成矿系统。

关键词 土门萤石-钼矿床;矿床地质;流体包裹体;与侵入岩有关的钼矿床;秦岭造山带

中图法分类号 P618.65

* 本文得到国家973计划(2006CB403500)项目、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:姚军明,研究员,矿床学专业,E-mail: junming_yao@yahoo.com.cn

1 引言

斑岩型矿床是钼金属的最主要地质资源(罗铭玖等, 1988; 李永峰, 2005; 陈衍景, 2006; 卢欣祥等, 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, 东秦岭地区新发现了多处具有重要工业价值的断裂构造控制的脉状钼矿床, 如灵宝大湖、洛宁寨凹、嵩县纸房、方城土门以及内乡太平镇钼矿等(陈衍景, 2006; 刘国印等, 2007; 李诺等, 2007, 2008; 温森坡等, 2008; 邓小华等, 2008a-b; 倪智勇等, 2008), 部分矿床的资源量规模已达中型, 说明脉状钼矿床是一种重要的新类型钼矿床。

河南方城土门萤石脉型钼矿床原作为萤石矿床民采, 随着开采深度加大, 辉钼矿含量明显增高, 金属钼品位增高, 局部达 >10%, 因此钼的工业价值被重视, 有限的钻探圈出了工业矿体(叶惠嫩等, 2004), 显示了较好的找矿前景。同时, 中新元古界盖层熊耳群、官道口群、栾川群等(陈衍景和富士

这种规模可观、类型鲜见的萤石脉型钼矿床向地质学家提出了一系列新问题, 例如, 这类矿床属于何种成因类型? 可否作为新类型? 成矿物理化学条件和地质环境为何? 钼矿化与萤石有何成因联系? 成矿流体的性质、来源? 成矿模式、找矿模型和找矿标志? 显然, 这些问题的研究解决有助于成矿理论的发展, 促进矿产资源的勘查。

矿床地质特征是确定矿床类型的根本性依据, 而流体包裹体特征和成矿流体性质则是确定矿床成因的关键性依据(陈衍景等, 2007)。因此, 本文首先报道土门钼矿床的矿床地质和流体包裹体研究结果, 并探讨矿床成因问题。

2 地质背景

河南方城土门萤石脉型钼矿带属于东秦岭钼矿带(Chen *et al.*, 2000), 位于华北克拉通南缘的华熊地块东南部(图1)。华熊地块的南、北边界分别是栾川断裂和三宝断裂, 其主要岩石地层单元为早前寒武纪结晶基底太华超群和谷, 1992)。华熊地块的构造演化经历了3个巨型旋回, 即

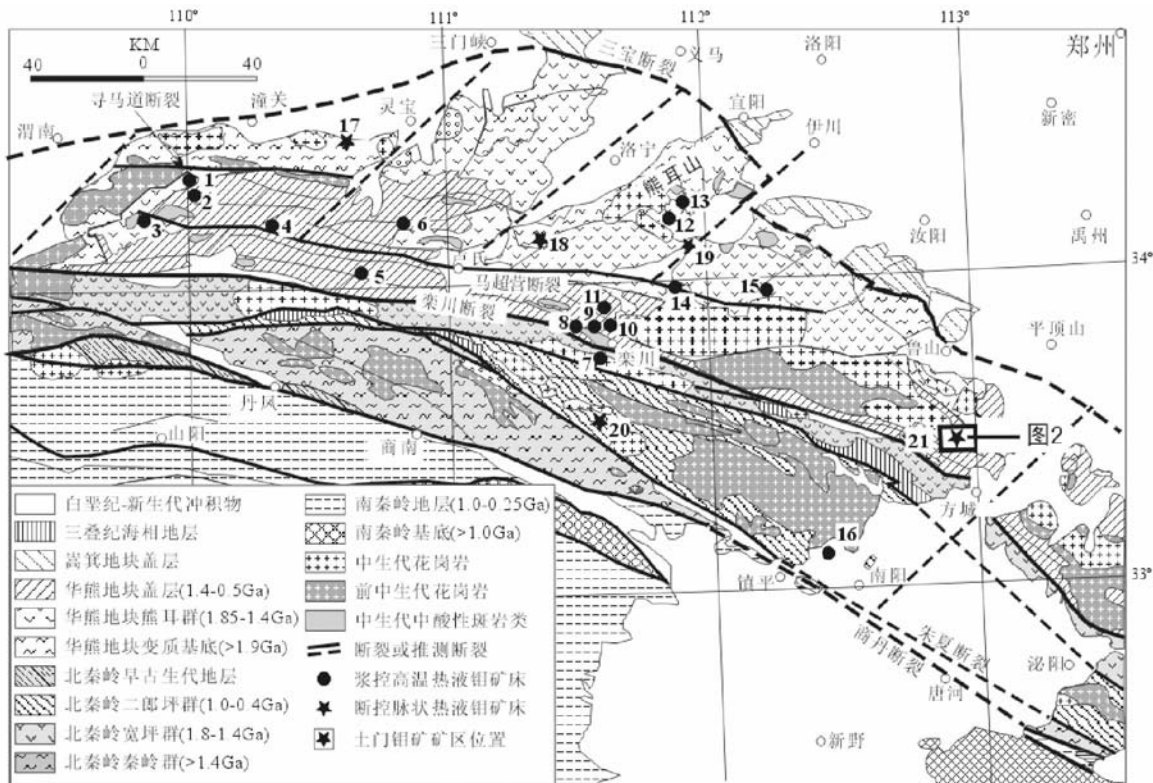


图1 东秦岭钼矿带区域地质图(据李诺等, 2007, 略有修改)

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 Sketch map of eastern Qinling Mo belt (slightly modified after Li *et al.*, 2007)

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

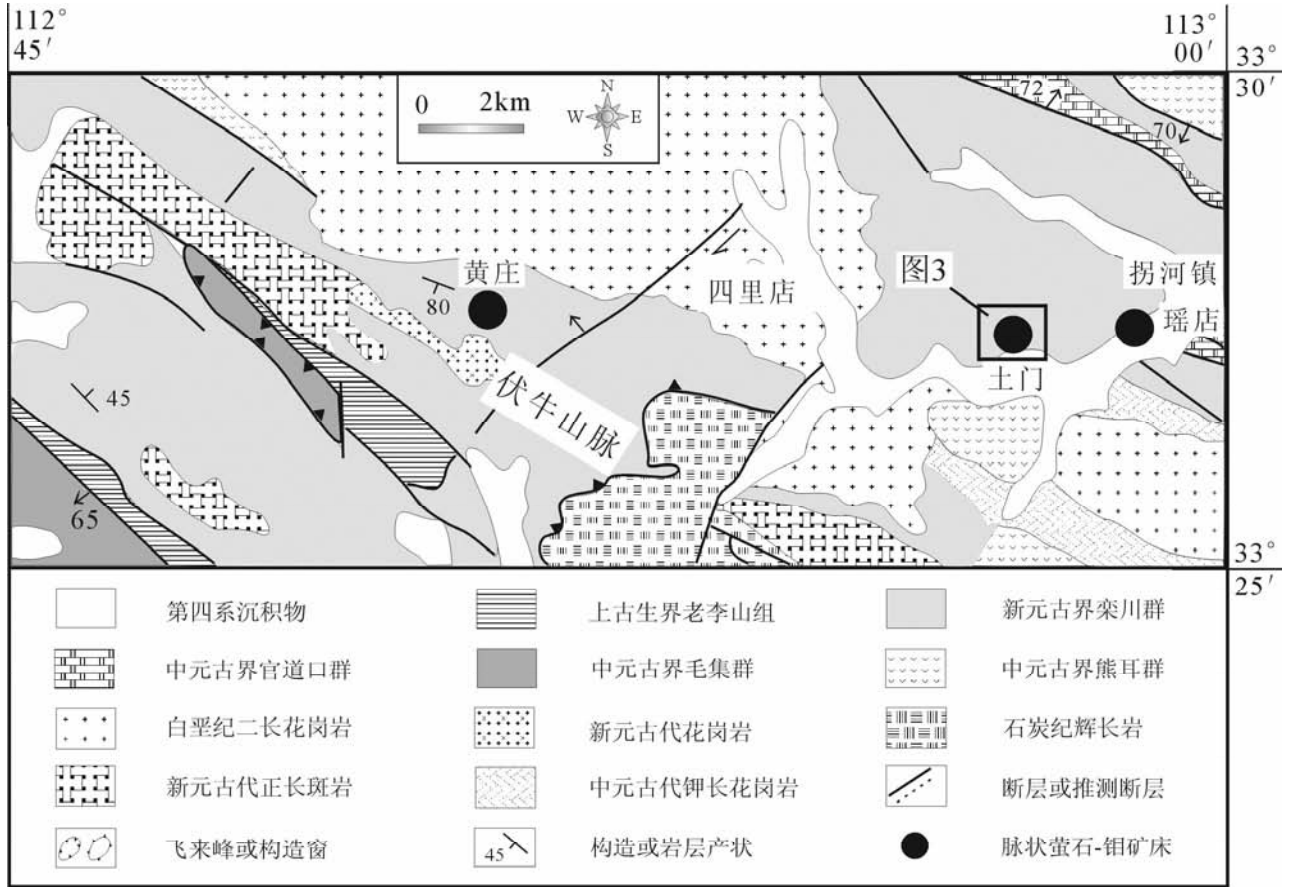


图2 方城萤石-钼矿化带地质图

Fig.2 Geological map of fluorite-Mo belt in Fangcheng County

1850Ma 以前的早前寒武纪结晶基底形成 (Chen and Zhao, 1997), 中元古代到古生代的大陆边缘增生, 中生代华北与扬子板块的碰撞及碰撞后构造作用; 华熊地块的热液矿床聚集, 主要形成于中生代, 即 100 ~ 200Ma 之间 (Chen et al., 2004, 2007, 2008)。

土门矿区存在三条萤石脉型钼矿带, 北为瑶店, 中为土门, 南为黄庄 (图 2), 地理坐标为东经 112°45' ~ 113°00' 之间, 北纬 33°25' ~ 33°30' 之间, 共同构成了方城萤石脉型钼矿带。矿区出露地层以新元古界栾川群为主, 由老到新分别为中元古界熊耳群、官道口群, 新元古界栾川群以及上古生界老李山组 (图 2)。其中, 熊耳群为一套中性火山岩建造, 由玄武岩、玄武安山岩、安山岩、英安岩和流纹岩组成 (贾承造等, 1988; 陈衍景和富士谷, 1992), 同位素年龄 (含锆石 SHRIMP 年龄) 为 1.8 ~ 1.75Ga (赵太平等, 2004, 2007); 官道口群以燧石条带白云岩及厚层白云岩主, 夹薄层砾岩 (河南省地质矿产局, 1989); 栾川群为石英绢云片岩、白云岩、金云母大理岩、滑石白云质大理岩、滑石片岩、滑石化白云质大理岩、变质砂板岩、砾岩和泥质大理岩等 (温同想, 1997); 老李山组岩性为碳质千枚岩、大理岩、绢云钙质片岩夹云母片岩及中基性火山岩 (河南省地质矿产局, 1989)。

区内褶皱构造发育, 轴向大致为 NE、NW 两个方向。断裂构造可分三组, NW 向为成矿前逆断层, 对矿体具有一定的控制作用; NE 向为成矿后的正断层, 对矿体具有一定的破坏作用; SN 向为平移断层, 规模较小, 对矿体无明显影响。三组断裂可能为栾川断裂的次级断裂 (叶惠嫩等, 2004)。

矿区西南侧约 2.5km 处发育燕山期四里店二长花岗岩 (叶惠嫩等, 2004), 它是伏牛山花岗岩基的一部分, 伏牛山岩体是多期多阶段发育的由多种岩性组成的巨型复式杂岩体。矿区可见少量新元古代花岗岩、(石英) 正长斑岩等碱性岩以及石炭纪辉长岩 (图 2)。

矿区石英绢云片岩、白云岩以及正长斑岩的 Mo 含量较高, 平均值分别是相应岩性克拉克值的 2.32 倍、9.38 倍和 12.37 倍, 说明矿区钼富集显著, 成矿条件好 (叶惠嫩等, 2004)。

3 矿床地质

土门萤石脉型钼矿床地处东经 112°57'20.7", 北纬 33°27'23.7", 产于新元古界栾川群中 (图 2, 3)。萤石脉型钼矿体位于正长斑岩外接触带 (图 3), 产于倒转向斜的翼部或靠

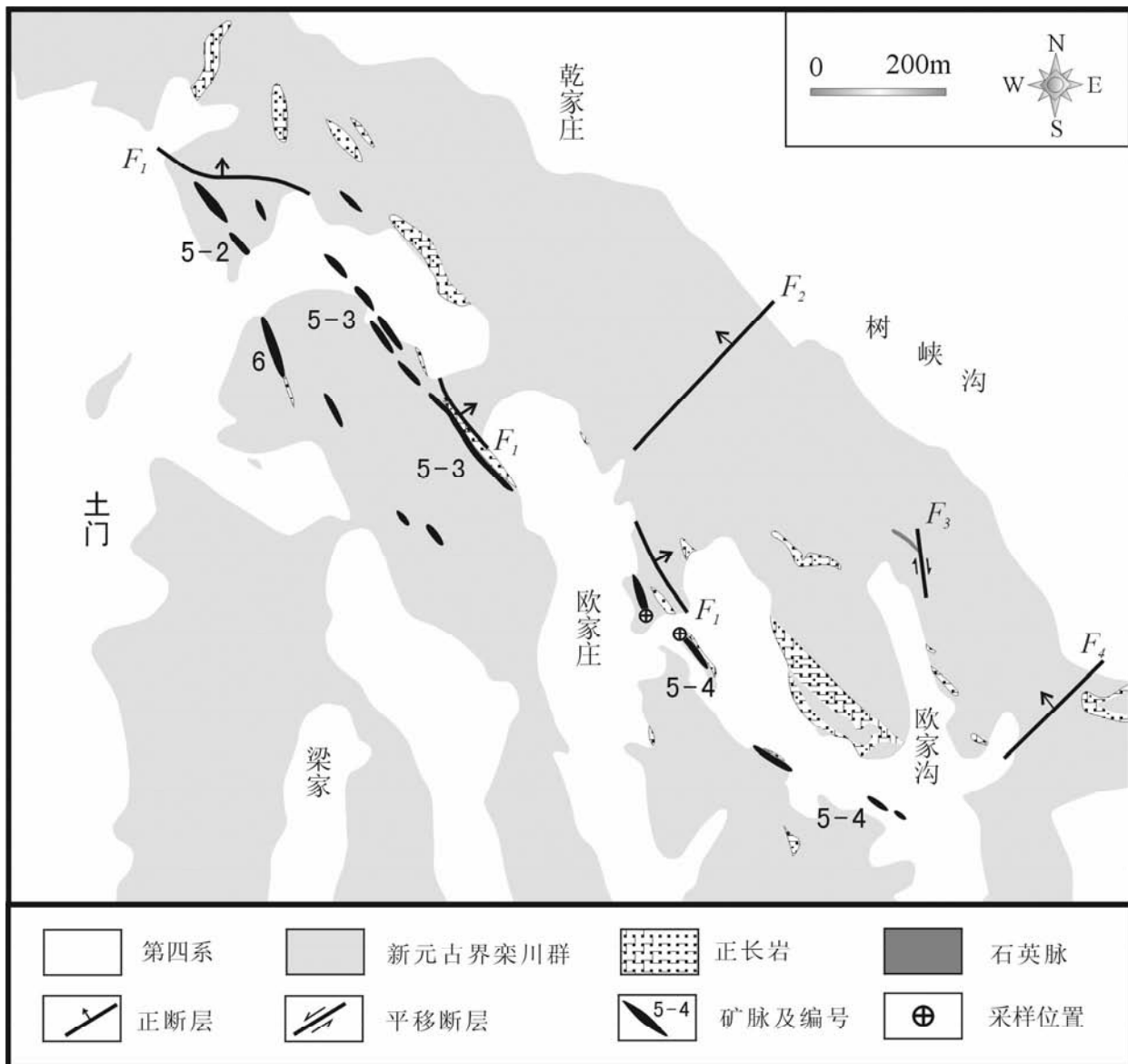


图3 土门萤石脉型钼矿地质简图

Fig. 3 Detailed geological map of fluorite-vein type Mo deposit in Tumen

近核部,特别是石英云母片岩与大理岩的过渡带。由于脆性大理岩与塑性片岩在褶皱形成过程中产生较大位移差,形成了构造软弱带;同时,使脆性岩石广泛发育裂隙,提供了流体活动的通道(温同想,1997)。

工业钼矿体主要由含钼萤石脉或少量石英脉组成,矿体与围岩界线清楚。萤石脉浅部钼含量低,主要开采萤石;深至150m左右时萤石脉中钼含量达到工业开采品位,达 1980×10^{-6} ,过渡为钼矿为主。因此,钼矿体与萤石脉具相同的矿床地质特征。目前,仅土门矿区钻孔控制的钼资源量已达小型规模(叶惠嫩等,2004)。

含钼萤石脉包含由5-2,5-3,5-4等组成的一条主脉,以及6号脉等多条副脉(图3);主矿脉由三条彼此平行的NW向含矿构造带(F_1 断层)构成,延长约1300m,宽60~70m;

走向 $330^\circ \sim 340^\circ$,倾向NE,倾角 $50^\circ \sim 70^\circ$;呈断续的脉状、透镜状、板状或似层状,走向上呈舒缓波状,有膨大狭缩现象(叶惠嫩等,2004;图4)。考虑到方城矿区存在三条矿化带,而每个矿化带又含多条矿脉,矿石品位较高,我们初步推断该矿床具有大型钼矿床的潜力。

原生矿石主要为萤石脉型,其矿物成分简单。金属矿物主要有辉钼矿、黄铁矿、黄铜矿、闪锌矿、方铅矿、铜蓝、褐铁矿等;脉石矿物主要有萤石、方解石、石英、白云母、绢云母等。辉钼矿的赋存形式有两种,一是呈细小叶片状独立存于紫色萤石中或者方解石-石英-云母的解理和裂隙中,二是呈叶片状交代自形黄铁矿(图5E)。萤石以紫色、灰白色为主,偶见绿色,呈半透明-透明粗大晶体,其中,紫色萤石脉与钼矿化关系密切。

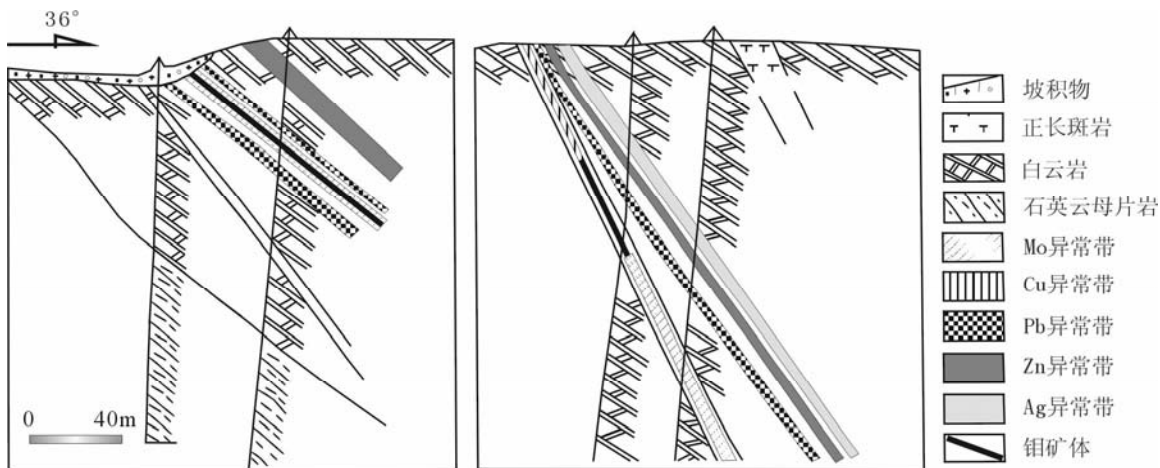


图4 方城土门萤石脉型钼矿床地质剖面图(据叶惠嫩等,2004 修改)

Fig.4 Profile of fluorite-vein type Mo deposit in Tumen, Fangcheng County (Ye et al. , 2004)

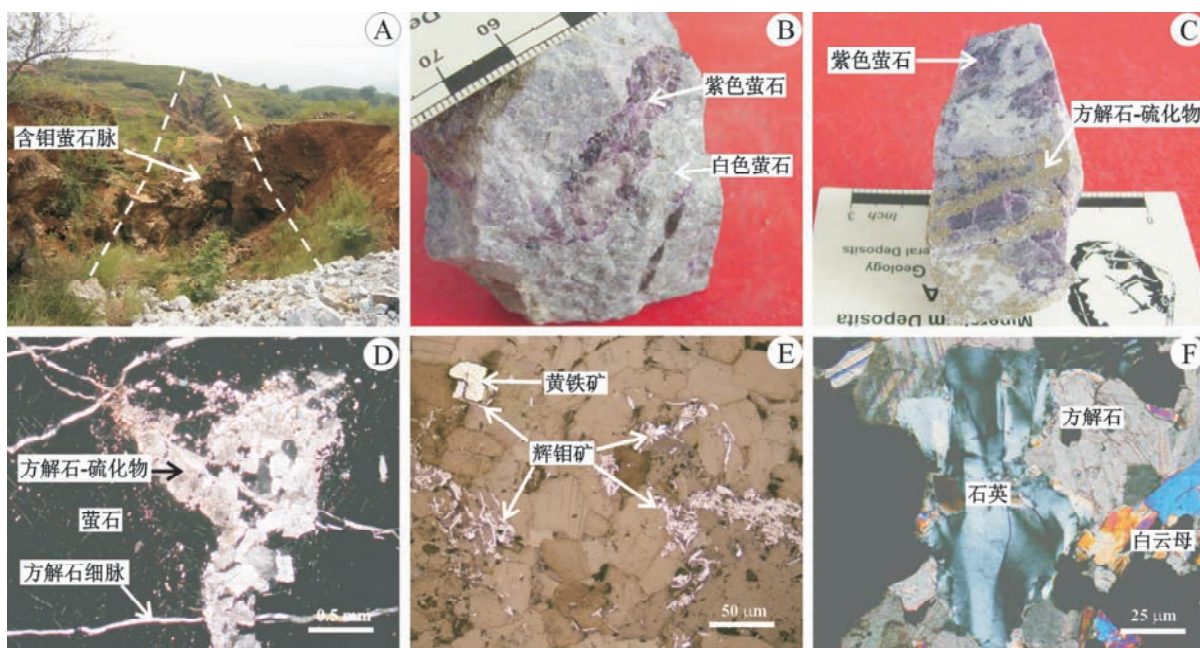


图5 土门钼矿床地质特征

A-含钼萤石呈脉状产出; B-紫色萤石脉穿插白色萤石; C-方解石-硫化物呈网脉状穿切紫色萤石; D-方解石-硫化物呈脉状穿切萤石, 后又被晚阶段方解石细脉穿切; E-辉钼矿呈两种状态赋存, 一是叶片状独立充填于云母裂隙中, 二是交代黄铁矿而围绕黄铁矿生长; F-方解石-硫化物阶段的石英因受应力作用而呈波状消光现象

Fig.5 Photos of outcrop, ore specimen and microscope of Tumen Mo deposit

A-Mo-bearing fluorite lode; B-white fluorite cut by purple fluorite; C-purple fluorite cut by calcite-sulfide; D-calcite-sulfide cut by carbonate veinlet; E-molybdenite occurred as foliated structure which filled into cleavage of mica, or growth around pyrite which showing metasomatic texture; F-quartz in calcite-sulfide stage showing wavy extinction

矿石构造包括块状、脉状、网脉状、条带状等构造。如含钼的紫色萤石呈块状构造; 方解石-黄铁矿呈条带状构造充填在萤石中; 紫色萤石呈脉状穿切白色萤石等。矿石结构包括粒状结构、固溶体分离结构、叶片状、交代结构、充填结构、构造残斑结构等。例如, 黄铁矿呈自形粒状充填在萤石中; 闪

锌矿中包含黄铜矿呈固溶体分离结构; 辉钼矿呈细小叶片状结构充填在方解石-石英-云母的解理和裂隙中(图 5E)。

沿矿带发育硅化、萤石化、绢云母化、碳酸盐化、高岭土化、滑石化和围岩退色等围岩蚀变现象。

根据矿脉穿插关系、矿石组构、矿物组合等(图 6), 将成

阶段 矿物	热液期				风化期
	白色萤石阶段	紫色萤石阶段	方解石-硫化物阶段	碳酸盐阶段	
萤石	—	—	—	—	—
方解石	—	—	—	—	—
石英	—	—	—	—	—
白云母	—	—	—	—	—
绢云母	—	—	—	—	—
辉钼矿	—	—	—	—	—
黄铁矿	—	—	—	—	—
黄铜矿	—	—	—	—	—
闪锌矿	—	—	—	—	—
方铅矿	—	—	—	—	—
铜蓝	—	—	—	—	—
褐铁矿	—	—	—	—	—

图6 土门钼矿床热液矿物共生组合与形成顺序

Fig. 6 Paragenetic assemblage and sequence of hydrothermal minerals of Tumen Mo deposit

矿过程划分为4个阶段(图6): (1)白色萤石阶段(I阶段): 其矿物组合为白色萤石+白云母+石英+细粒黄铁矿, 此阶段以白色萤石为标志(图5B); (2)紫色萤石-辉钼矿阶段(II阶段): 其矿物组合为紫色萤石+白云母+辉钼矿+自形黄铁矿, 此阶段以紫色萤石为标志, 紫色萤石呈脉状穿切白色萤石(图5B), 辉钼矿呈细小叶片状充填在紫色萤石中; (3)方解石-硫化物阶段(III阶段): 矿物组合为方解石+石英+黄铁矿+辉钼矿+闪锌矿+黄铜矿+方铅矿, 方解石-硫化物呈网脉状穿切紫色萤石(图5C), 此阶段辉钼矿呈细小叶片状独立存于紫色萤石中或方解石-石英-云母的解理、裂隙中, 或者呈叶片状交代自形黄铁矿而围绕黄铁矿生长(图5E); (4)碳酸盐阶段(IV阶段): 其矿物组合为方解石+细粒黄铁矿+闪锌矿, 晚阶段方解石脉状穿切早阶段萤石、中阶段方解石-硫化物(图5D)。其中, II和III阶段为主要的矿化阶段, I阶段没有钼矿化, IV阶段为热液活动晚期产物, 不含矿。成矿后的表生氧化作用形成了褐铁矿、铜蓝等次生矿物。

4 流体包裹体研究

4.1 样品与测试

本文研究样品主要来自土门矿区5-4矿脉井下坑道和相应矿石堆, 包括了矿脉不同成矿阶段的矿石及其顶、底板(采样位置见图3), 矿石样品新鲜。首先将样品磨制成0.03mm的光薄片和0.3mm的包裹体片, 进行岩相学、矿相学以及流体包裹体岩相学观察, 然后选取有代表性的包裹体进行显微测温 and 激光拉曼探针分析。为了确保萤石等寄主矿物中的包裹体能够代表不同的成矿阶段, 本研究仅针对穿插关系清晰的样品: 5件I阶段的白色萤石样品、3件II阶段的紫色萤石样品。III阶段、IV阶段的碳酸盐矿物中捕获的包裹体由于个少、量少而无法进行显微测温试验。

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, 部分在中国地质大学(北京)地质过程与矿产资源国家重点实验室流体包裹体室完成, 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 514.5nm 的 Ar 原子激光器, 计数时间为 20 s , 每 1cm^{-1} (波数) 计数一次, $100 \sim 4000\text{cm}^{-1}$ 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 $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ 溶液包裹体的冰点温度 (T_m), 利用 Bodnar (1993) 提供的方程, 可获得 $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ 溶液包裹体的盐度。根据冷热台试验测得的 $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-NaCl}$ 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 $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-NaCl}$ 型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, KCl_7}), 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。

4.2 岩相学和包裹体类型

根据室温下 (21°C) 流体包裹体的岩相学特征(卢焕章等, 2004)、升温或降温过程中 ($-196 \sim +600^{\circ}\text{C}$) 的相变行为以及激光拉曼光谱分析, 将包裹体分为 $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-NaCl}$ 型包裹体、纯 CO_2 型包裹体、 $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ 型包裹体及含子晶包裹体4类(图7)。

$\text{NaCl-H}_2\text{O}$ 型包裹体(W类): 分布最广, 包括原生和次生包裹体, 次生包裹体沿寄主矿物裂隙分布, 而原生包裹体多呈孤立分布, 通常一个矿物颗粒内只有一个较大的包裹体, 或者呈与愈合裂隙无关的群体包裹体形式(图7A); 形态为负晶形、椭圆以及不规则状(图7B、C); 大小约 $2 \sim 25\mu\text{m}$, 以 $5 \sim 10\mu\text{m}$ 居多; 气液比约 $10\% \sim 50\%$, 偶见纯气相包裹体和纯液相包裹体。

$\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-NaCl}$ 型包裹体(C类): 分布广泛, 包括原生和次生包裹体, 前者多孤立分布, 后者呈线状分布; 在室温和冷热台降温过程中常呈具双眼皮特征的富 CO_2 三相, 但其两相 CO_2 在显微照片中多不明显(图7D、E); 大小约 $2 \sim 20\mu\text{m}$, CO_2 相占包裹体体积约 $10\% \sim 50\%$ 。

纯 CO_2 包裹体(PC类): 室温所见部分纯气相或者纯液相包裹体, 激光拉曼光谱分析显示其为纯 CO_2 包裹体(图7E), 不含其他组分。

含子晶包裹体(S类): 数量较少, 多呈孤立分布, 为原生包裹体, 形态为椭圆和不规则状; 大小约 $5 \sim 12\mu\text{m}$; 气液比约 $10\% \sim 30\%$; 其中, 子晶均为无色透明, 形态为立方体状

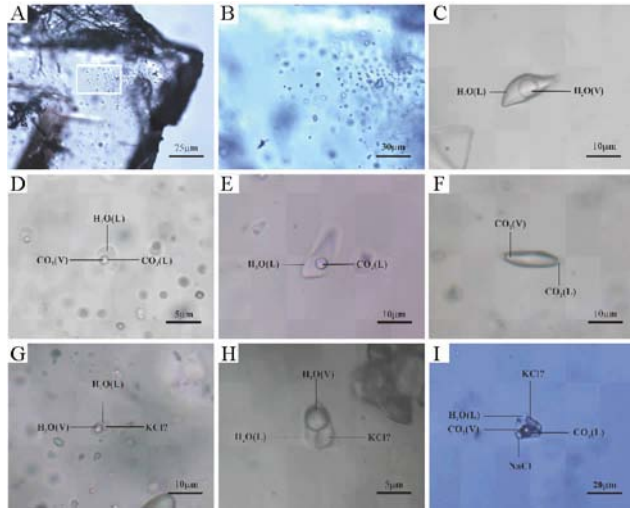


图7 土门钼矿床各阶段流体包裹体照片

A-萤石中流体包裹体的赋存状态,与愈合裂隙无关的负晶形原生包裹体成群分布; B-图 A 中白框内包裹体的放大; C- I 阶段萤石中的 W 类包裹体; D- I 阶段萤石中的 C 类包裹体,气相 CO₂ 较小; E- II 阶段萤石中的 C 类包裹体显示两相; F- I 阶段萤石中的 PC 类包裹体; G- I 阶段萤石中的 S 类包裹体,椭圆形的透明子矿物可能是钾盐; H- II 阶段萤石中 S 类包裹体,椭圆形的透明子矿物可能是钾盐; I- I 阶段萤石中的富 CO₂、含子晶多相包裹体,子晶除石盐外,可能还有钾盐

Fig. 7 Photos of fluid inclusions in fluorite at Tumen Mo deposit

A-the primary inclusions in fluorite; B-the detail of the box in photo A; C-W-type inclusions in stage I; D-C-type inclusions in stage I; E-the C-type inclusions in stage II; F-the PC-type inclusions in stage I; G-the S-type inclusions in stage I, and daughter mineral maybe of sylvite; H-the S-type inclusions in stage II, and daughter mineral maybe sylvite; I-CO₂-rich and daughter mineral-bearing inclusions in stage I, and daughter mineral maybe of salt and sylvite

和椭圆状(图 7G、H),激光拉曼光谱无法识别此类子矿物成分,但根据颜色和形状,前者为石盐,后者推测为钾盐等盐类矿物。另外,成矿阶段还可见富 CO₂、含多个子晶的多相包裹体(图 7I)。

各热液阶段的萤石内有数量不均、类型不同的流体包裹体组合。I 阶段白色萤石中含有大量沿愈合裂隙分布的 C 类和 W 类包裹体,明显为次生;成群分布的负晶形状的 W 类包裹体指示其为原生成因(图 7A、B);少量孤立分布的 PC 类和 S 类包裹体亦为原生包裹体(图 7F、I)。II 阶段紫色萤石透明度较差,含大量细小包裹体,多为沿愈合裂隙分布的次生包裹体;簇状分布的 W 类和 C 类原生包裹体(图 7E),以及孤立分布的 S 类包裹体(图 7H)。III 阶段、IV 阶段的碳酸盐矿物中的包裹体稀少且细小,无法显微测温。

4.3 流体包裹体成分

各阶段具代表性流体包裹体的激光拉曼光谱测试结果如下:

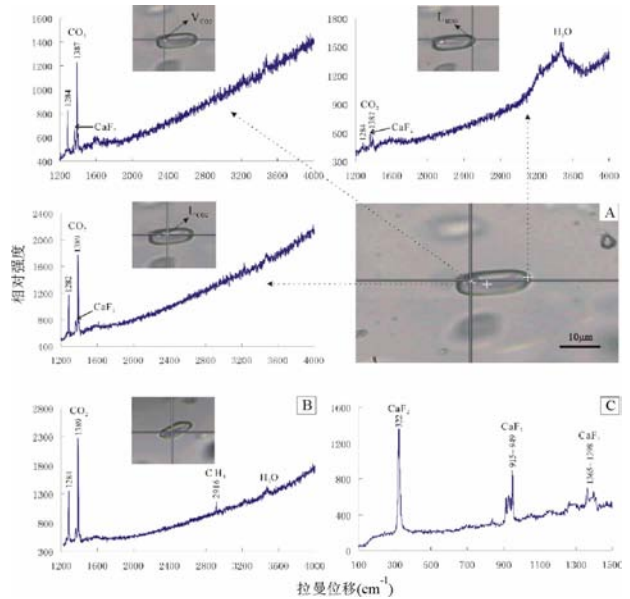


图8 土门钼矿床流体包裹体激光拉曼光谱分析

A-白色萤石阶段,白色萤石中 C 类包裹体的三相成分; B-白色萤石阶段,白色萤石中 PC 类包裹体气相成分为 CO₂ 和少量 CH₄; C-寄主矿物萤石的成分

Fig. 8 Laser-Raman analysis of the Tumen Mo deposit
A-C-type inclusions in stage I, showing it containing carbon dioxide; B-PC-type inclusions in stage I, showing it containing carbon dioxide and methane; C-showing the composition of host mineral

I 阶段: C 类包裹体的成分为 CO₂(V) + CO₂(L) + H₂O(L)(图 8A); W 类包裹体气相成分为 H₂O,个别含少量 CO₂(特征拉曼谱峰为 1284cm⁻¹和 1387cm⁻¹),液相成分为 H₂O; PC 类包裹体气相成分为 CO₂(特征拉曼谱峰为 1284cm⁻¹和 1389cm⁻¹),个别含少量 CH₄(特征拉曼谱峰为 2916cm⁻¹;图 8B); S 类包裹体的子晶成分无法检测出。

II 阶段: W 类包裹体气相成分为 H₂O,个别含少量 CO₂,液相成分为 H₂O; C 类包裹体的成分为 CO₂(V) + CO₂(L) + H₂O(L); S 类包裹体的子晶成分无法检测出。

另外,前人(曹俊臣等,1987,1997)利用激光拉曼技术确定各类萤石矿床拉曼谱峰与矿床类型的相关性,本矿床萤石含有三组谱峰(321.53cm⁻¹,914.61~949.17cm⁻¹,1365.3~1398.4cm⁻¹,图 8C),指示其围岩为酸-中酸性岩浆岩及其接触带的矿床,这与萤石矿的地质特征是吻合的。

由上可知,流体包裹体成分整体为富 CO₂ 的水溶液, I 阶段近似为 CO₂-H₂O-NaCl ± CH₄ 体系,而 II 阶段近似为 H₂O-NaCl-CO₂ 体系。

4.4 均一温度和盐度

近年来,流体包裹体岩相学研究的重要进展之一即通过流体包裹体组合(FIA)对测温数据有效性加以制约(池国祥和卢焕章,2008)。本文拟利用 FIA 的概念对线状分布的次生包裹体和成群分布的负晶形原生包裹体进行有效性制约,

表1 土门钼矿床萤石中流体包裹体的显微测温结果(°C)

Table 1 Microthermometric data of Tumen Mo deposit(°C)

阶段	寄主矿物	包裹体类型	n	T_{m,CO_2}	$T_{m,cla}$	T_{h,CO_2}	$T_{m,ice}$	$T_{m,D}$	T_h	W (wt% NaCl eqv.)
I 阶段	白色萤石	W 类	52				-10.3 ~ -0.1		171 ~ 450(L)	0.18 ~ 14.25
		C 类	26	-60.4 ~ -57.6	-1 ~ 10	21.3 ~ 31(L)			211 ~ 328(L)	0.02 ~ 16.55
		S 类	9					110 ~ 414	274 ~ 400(L), 362 ~ 400(V)	28.27 ~ 49.68
II 阶段	紫色萤石	W 类	31				-9.2 ~ -0.2		181 ~ 379(L)	0.35 ~ 13.07
		C 类	14		5.3 ~ 9.8	22.5 ~ 31.4 (L,少数V)			188 ~ 298 (L,少数V)	0.43 ~ 8.51
		S 类	3					未消失	243, 298(V), 292(L)	

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

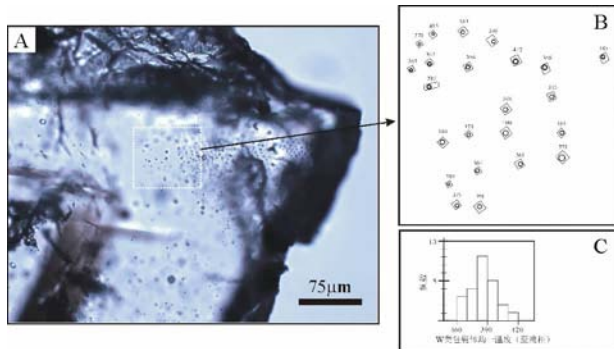


图9 A-萤石晶体中成群分布的负晶形包裹体近似为 FIA; B-图 9A 中负晶形包裹体的均一温度分布; C-图 9A 中的包裹体均一温度直方图

Fig. 9 A-Photomicrograph showing several FIA of fluid inclusion of negative crystal form in fluorite; B-homogenization temperatures of W-type inclusions distributed in A; C-histograms of homogenization temperatures from B

以获得更可靠的测温数据。本文对采自土门 5-4 矿脉的 5 件白色萤石样品、3 件紫色萤石样品进行了显微热力学研究,各阶段流体包裹体测温结果列于表 1,分述如下:

I 阶段白色萤石中可见 W 类、C 类、S 类包裹体。

W 类包裹体成群分布,呈负晶形的 W 类包裹体(图 9A)在岩相学上显示近同时捕获,可以作为 FIA 加以测温,通过流体包裹体均一温度填图(图 9B),发现其均一温度相近(图 9C),主体约 380 ~ 400°C,反映本阶段原生包裹体的成矿流体温度;线状分布的次生包裹体亦可看做一个较好的 FIA,其测温数据相对集中,平均为 226°C 与 235°C;另外,存在一些离散包裹体,其均一温度约 171 ~ 243°C,与典型次生包裹体的均一温度范围相近,说明其为次生成因或受过后期作用的影响。总体来说,W 类包裹体的冰点温度为 -10.3 ~ -0.1°C,对应的盐度为 0.18 wt% ~ 14.25 wt% NaCl eqv.;

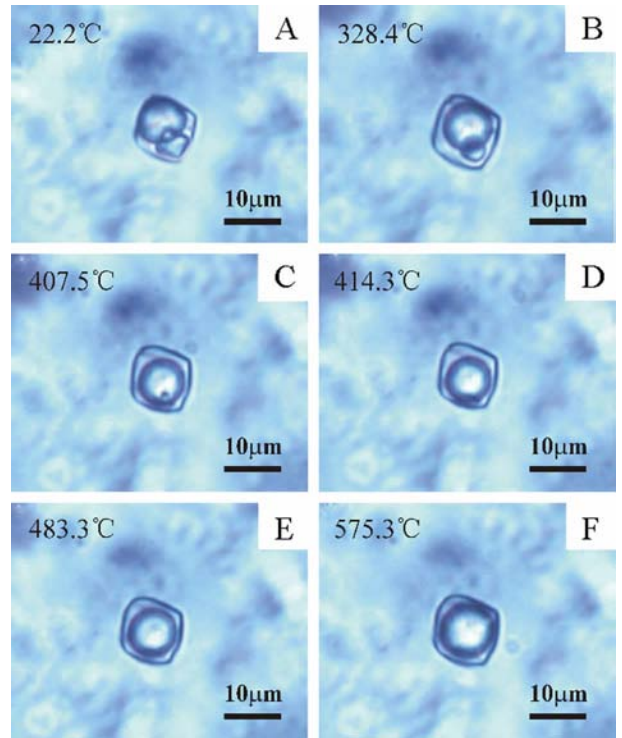


图 10 土门钼矿萤石中 S 类测温过程

A-室温(22.2°C)下的含石盐子晶包裹体; B-从室温加热至 328.4°C 时,石盐子晶菱角逐渐熔化,变成球形; C-继续升温至 407.5°C 时,石盐子晶熔化至最后一小粒; D-缓慢加热,石盐子晶最后在 414.3°C 完全消失; E-继续升温至 483.3°C,气泡开始慢慢变大; F-升温至 575.3°C 时(试验条件下所能达到的极限温度),气泡继续变大,但仍未完全均一

Fig. 10 Schematic representation of the determining of T_h of S-type inclusion in fluorite of Tumen Mo deposit

A-S-type inclusion in room temperature; B-daughter mineral melting slightly when heating to 328.4°C; C-the residual of last crystal grain when heating to 407.5°C; D-daughter mineral disappeared in 414.3°C; E-bubble enlarged in size when heating to 483.3°C; F-bubble continuing enlarged, but not homogenized when heating to 575.3°C, which is the limit temperature of machine

继续升温,包裹体全部向液相均一,均一温度为 171 ~ 450℃ (表 1)。

C 类包裹体主要沿愈合裂隙分布,多为次生包裹体,在室温下常显示为两相,冷冻过程可见三相,冷冻至液相全冻后回温,个别包裹体可观察到固体 CO₂ 融化温度为 -60.4 ~ -57.6℃,说明包裹体的气相成分除 CO₂ 外,还有其他成分,与激光拉曼光谱所检测到的少量 CH₄ 相吻合(图 8B); 笼合物融化温度为 -1 ~ 10℃,据此求得相应的盐度为 0.02 wt% ~ 16.55 wt% NaCl eqv.; CO₂ 部分均一温度为 21.3 ~ 31℃,全部均一为液相; 包裹体在 211 ~ 328℃ (表 1,图 9) 时完全均一为液相。

S 类包裹体呈孤立分布(图 7I),为原生包裹体,子晶呈立方体状和椭圆状,推测可能为石盐和钾盐(图 7I); 大部分包裹体子晶先消失(图 10),子晶消失温度为 110 ~ 414℃,随后气泡消失,在 274 ~ 400℃ 时完全均一为液相,或者气泡变大,在 362 ~ 400℃ 完全均一为气相(个别甚至高达 575.3℃ 仍未完全均一(图 10)); 由此可计算其盐度为 28.27 wt% ~ 49.68 wt% NaCl eqv.; 但亦可见子晶消失温度晚于气泡消失温度,个别子晶在 500℃ 时仍未完全消失。

II 阶段紫色萤石中可见 W 类、C 类以及个别 S 类包裹体。

W 类包裹体沿愈合裂隙(次生包裹体)或呈簇状分布,虽不能利用 FIA 加以制约,但若测温数据一致,仍能反映原生包裹体; 总体来说,冰点温度为 -9.2 ~ -0.2℃,对应的盐度为 0.35 wt% ~ 13.07 wt% NaCl eqv.; 继续升温,包裹体全部向液相均一,均一温度为 181 ~ 379℃ (表 1)。

C 类包裹体的分布特征与 W 型类似,可据均一温度的相近判断其有效性; C 类包裹体冷冻至液相全冻后回温,由于包裹体本身的原因(相对较小,寄主矿物为萤石),无法准确

观察到固相 CO₂ 初熔温度; 笼合物融化温度为 5.3 ~ 9.8℃,并据此求得其水溶液相的盐度为 0.43 wt% ~ 8.51 wt% NaCl eqv.; 进一步回温,可测得 CO₂ 部分均一温度为 22.5 ~ 31.4℃,多数均一为液相,少数向气相均一; 继续升温,包裹体多数完全均一成液相,少数向气相均一,均一温度为 188 ~ 298℃ (表 1)。

S 类包裹体主要呈孤立分布,可代表原生包裹体; 子晶呈椭圆状,可能为钾盐(图 7H); 升温,气泡变小,在 292℃ 时消失; 或者气泡变大,液相在 243 ~ 298℃ 消失; 子晶最后消失,甚至在实验条件下(<600℃)亦未能完全消失(表 1)。

4.5 成矿流体密度估算

考虑到本矿床流体包裹体以 W 类和 C 类为主,采用不同的方法来估算其密度。

对于 W 类包裹体: 根据均一温度以及计算获得的盐度,利用刘斌和段光贤(1987)所提供的 NaCl-H₂O 溶液包裹体的密度式: $D = A + Bt + Ct^2$,代入密度式即可获得均一成液相的包裹体的密度(表 2)。由此求得白色萤石阶段流体密度为 0.81 ~ 0.97g/cm³、紫色萤石-辉钼矿阶段为 0.75 ~ 0.94g/cm³。

对于 C 类包裹体: 根据 Touret and Bottinga(1979)提供的通过 CO₂ 部分均一温度及均一方式与 CO₂ 密度的关系式,可获得 C 类包裹体中 CO₂ 的密度(表 2)。由此求得白色萤石阶段流体密度为 0.5 ~ 0.68g/cm³、紫色萤石-辉钼矿阶段为 0.33 ~ 0.78g/cm³。

由此可知,从早到晚,W 类包裹体密度由平均 0.88g/cm³ 减小到 0.84g/cm³,C 类包裹体 CO₂ 的密度由平均 0.66g/cm³ 增高到 0.82g/cm³,C 类包裹体 CO₂ 的密度普遍低于 W 类包裹体。

表 2 流体包裹体密度估算结果

Table 2 Density data of fluid inclusions of Tumen Mo deposit

阶段	寄主矿物	包裹体类型	个数	均一温度(℃)	盐度(wt% NaCl eqv.)	密度(g/cm ³)
白色萤石阶段	白色萤石	W 类	52	171 ~ 450(L)	0.18 ~ 14.25	0.81 ~ 0.97
		C 类	26	211 ~ 328(L)	0.02 ~ 16.55	0.66 ~ 0.68
紫色萤石阶段	紫色萤石	W 类	31	181 ~ 379(L)	0.35 ~ 13.07	0.75 ~ 0.94
		C 类	14	188 ~ 298(L,少数 V)	0.43 ~ 8.51	0.31 ~ 0.93

5 讨论

5.1 成矿流体演化

本矿床白色萤石阶段的白色萤石中捕获的原生包裹体以 W 类包裹体为主,还含有少量 W 类、PC 类和 S 类,其成矿流体近似为 H₂O-NaCl-CO₂ ± CH₄ 体系。紫色萤石-辉钼矿阶段为主成矿阶段,其紫色萤石中包裹体以 W 类和 C 类为主,

还含有 PC 类和 S 类包裹体,其成矿流体近似为 H₂O-NaCl-CO₂ 体系。

通过均一法测温,揭示出该矿床流体演化具有如下规律: 白色萤石阶段形成于高温环境(原生包裹体均一温度为 300 ~ 420℃,峰值为 360 ~ 410℃),此后流体温度降低,形成了紫色萤石-辉钼矿阶段(均一温度 180 ~ 380℃,峰值为 220 ~ 300℃; 图 11); 白色萤石阶段受紫色萤石-辉钼矿阶段的热干扰,大量发育温度区间为 200 ~ 260℃ 的次生包裹体。

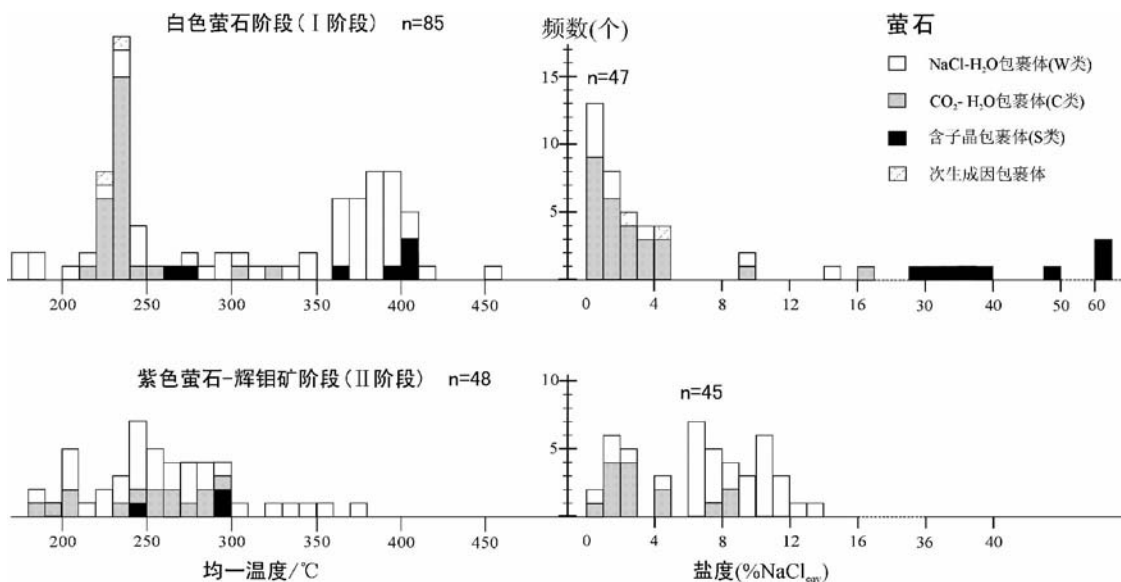


图 11 土门钼矿床流体包裹体均一温度和盐度直方图

Fig. 11 Histograms of homogenization temperatures and salinities of fluid inclusions in Tumen Mo deposit

在流体演化过程中,盐度也发生了变化,白色萤石阶段盐度范围较宽(盐度为 0.02 wt% ~ 49.68 wt% NaCl eqv., 甚至超过 60 wt% NaCl eqv.),紫色萤石-辉钼矿阶段分布范围稍窄(盐度为 0.35 wt% ~ 13.07 wt% NaCl eqv.),从早到晚,流体盐度略有降低的趋势(图 11)。

另外,各成矿阶段均可见盐类子晶。白色萤石阶段,子晶大部分先消失,随后气泡或液相消失,即通过气泡或液相最终消失而达到均一,说明此阶段含子晶包裹体可能主要为从原始不饱和溶液中捕获的;紫色萤石-辉钼矿阶段,气泡或液相先消失,随后子晶慢慢熔化,即通过盐类矿物最终消失达到均一,说明此阶段含子晶包裹体可能主要从原始过饱和溶液中捕获的。

综上所述,土门钼矿流体包裹体从早阶段的 W 类过渡到主成矿阶段的 C 类和 W 类,其成矿流体为简单的 H₂O-NaCl-CO₂体系,盐度为 0.35 wt% ~ 13.07 wt% NaCl eqv.,温度从早到晚逐渐降低,主成矿温度为 220 ~ 300°C,属于中温、中高盐度流体。

5.2 矿床成因

本文流体包裹体研究表明,土门萤石脉钼矿床的成矿流体以中-高温、高盐度、富氟、富钾、富 CO₂为特征,明显不同于低盐度、富 CO₂的造山型流体成矿系统,而与浆控高温热液型流体成矿系统,特别是大陆碰撞带背景的浆控高温热液型成矿系统相一致(陈衍景等, 2007, 2008; 陈衍景和李诺, 2009)。事实上,本矿床产出的地质背景多发育各种岩浆岩,比如与之毗邻的四里店岩体,岩体的存在为浆控高温热液型流体成矿系统的发育提供了可能,那么,本矿床是否与侵入岩有关呢?

与侵入岩有关的脉状热液矿床或浆控脉状热液矿床与造山型矿床存在颇多相似之处(Groves *et al.*, 1998, 2003; Walshe *et al.*, 2005; Mernagh *et al.*, 2007; 陈衍景等, 2007, 2008),如成矿温度和压力范围相似,均可发育 H₂O-CO₂ ± CH₄ ± N₂流体包裹体,两类系统均有低盐度流体参与等,因此,对于二者是划分为不同类型的成矿系统,还是属于中温金矿系统的不同亚种多有争议(Groves *et al.*, 2003),甚至认为二者为同一成矿系统(Walshe *et al.* 2005)。尽管如此,二者的地质背景,矿床地质以及流体包裹体亦有明显的差异,前人对其进行了深入的研究(Groves *et al.*, 2003; Mernagh *et al.*, 2007; 陈衍景等, 2007),概括出了与侵入岩有关的成矿系统的典型特征(表 3)。

如表 3 所示,综合土门钼矿床地质和流体包裹体特征,对比国内外与侵入岩有关金矿床的典型特征(Mernagh *et al.*, 2007; 陈衍景等, 2007),我们认为土门钼矿为十分典型的浆控或与侵入岩有关的脉状热液矿床。

5.3 萤石-钼的成矿机制

萤石与钼紧密共生,其矿床地质特征的相似性指示了其成因的紧密联系,二者为同期岩浆-热液作用不同阶段的产物。

对于萤石矿的物质来源,由于矿体赋存于大理岩与片岩之间的层面裂隙中,沿层面充填,或侧向大理岩一边矿化形成矿体,产于各种片岩中的矿体则较差,规模小且不规则,品位低且矿化不均匀,指示大理岩是主要控矿岩性,可以为萤石矿的形成提供充足的 Ca 元素。而形成萤石的 F 元素的来源则有争议:温同想(1997)根据刘营复背斜南翼塔山-双山分布的正长岩为富 F、H 等挥发份的碱性岩,以及矿体产于正长岩或花岗斑岩外接触带,认为碱性岩(正长斑岩)为萤石矿

表 3 土门钼矿床和与侵入岩有关的金矿床的典型特征对比

Table 3 Comparison of representative characteristics between Tumen Mo deposit and intrusion-related deposit

与侵入岩有关的金矿 (Mernagh <i>et al.</i> , 2007)	土门萤石脉型钼矿床
产于汇聚板块边缘内的陆壳背景,或大陆碰撞带	产于华北克拉通南缘的华熊地块,秦岭造山带最北部
矿床产于浅侵位中酸性岩体的内部和或接触带,矿体呈脉状产于侵入体附近的围岩裂隙或断裂构造中	矿床产于花岗岩斑岩外接触带,矿体呈断续的脉状、透镜状、板状或似层状产于倒转向斜的翼部或靠近核部
矿体为脉状、网状脉和角砾岩筒;矿床发育角砾状、网脉浸染状构造	矿体以萤石脉状产出,矿石组构包括网脉状、条带状等构造
围岩蚀变由高温蚀变组合(钾长石化、钠长石化、黑云母化等)降为低温蚀变组合,由面型渗透蚀变变为线型贯入蚀变,由碱交代变为酸淋滤蚀变	围岩蚀变由萤石化演化为碳酸盐化、高岭土化、滑石化等
成矿系统发育 3 种类型包裹体: CO ₂ -H ₂ O 型、NaCl-H ₂ O 型及含子晶包裹体	本矿床流体包裹体可分为 CO ₂ -H ₂ O-NaCl 型、纯 CO ₂ 型、NaCl-H ₂ O 型以及含子晶包裹体
成矿流体系统成分为不同盐度的 H ₂ O-CO ₂ 体系,可见少量 CH ₄ 和 N ₂ 。	流体包裹体成分整体为富 CO ₂ 的水溶液,由 I 阶段的 CO ₂ -H ₂ O-NaCl ± CH ₄ 体系,演变为 II 阶段的 H ₂ O-NaCl-CO ₂ 体系
流体包裹体捕获温度变化范围大,为 140 ~ 550℃	流体包裹体均一温度为 180 ~ 380℃,峰值为 220 ~ 300℃
成矿流体系统与深度有关,至少含一类高盐度流体,其流体包裹体盐度变化范围可为 0 ~ 36mass% NaCl eq.,含 CaCl ₂ 包裹体可达 50mass% NaCl eq.	本矿床可见含子晶包裹体,其盐度可达 49.68 wt% NaCl eq.,其他包裹体盐度为 0 ~ 13.07 wt% NaCl eq.
成矿深度变化范围广(<1km ~ >7km),在地壳浅部(~ <5km),矿床与岩株、岩床、岩墙以及火山穹窿有关	矿床可能与西南侧的四里店二长花岗岩体有关,矿区发育正长斑岩脉

化提供 F 元素;叶惠嫩等(2004)根据四里店岩体的分布特征与萤石矿的成矿特点分析认为,四里店岩体大规模结晶分异过程产生含 F 的水溶液。而碱性岩形成于新元古代(锆石 LA-ICP-MS U-Pb 年龄为(844.3 ± 1.6) Ma (MSWD = 0.86);包志伟等,2008),四里店岩体为白垩纪的产物(叶惠嫩等,2004)。

形成方城土门萤石-钼矿需要聚集巨量的 F 元素,方城县 I - IX 号矿区萤石矿石储量大于 30 × 10⁴ t (肖俊岭,2008),而 F 在酸性岩体中平均含量约 0.08% (黄小龙等,1998),因此,要提供 30 × 10⁴ t 萤石矿所需的 F 元素,所需岩体质量约 2 × 10⁹ t。假设花岗岩体密度为 2.8g/cm³,可估算出岩体体积最小约为 0.7km³。从图 3 可以看出,矿区内正长斑岩的规模太小,很难提供形成巨量萤石所需的 F 元素。矿区附近的四里店岩体及其分支分布广泛,似可提供充分的 F 元素,因此,从这个角度来说,为萤石提供成矿物质来源的更可能是白垩纪的四里店岩体。但无论如何,巨量 F 元素的存在对于 Mo 的搬运及沉淀有重要影响。

岩浆中 F 元素含量较高导致晚期熔体中含水、富 K⁺ (White *et al.*, 1981),因此,矿体附近发育花岗岩斑及正长斑岩脉,而 Mo 可以在含水、富钾的硅酸盐熔体中运移 (Edet and John, 1981),这导致正长斑岩中 Mo 的浓度克拉克值达到 12.37 (叶惠嫩等,2004),远高于石英绢云片岩(浓度克拉克值为 2.32)以及白云岩(浓度克拉克值为 9.38)。但正长

斑岩中并不见钼矿物,这说明形成正长斑岩的富钾硅酸盐熔体仅作为 Mo 的运移方式,而辉钼矿形成最终还与流体作用有关,并手温度、压力以及氧化还原条件的制约。

由流体包裹体研究结果可知,土门钼矿成矿流体系统的温度由高温(I 阶段为 360 ~ 410℃)向低温(II 阶段为 220 ~ 300℃)演化,温度降低可导致 Mo 等矿质的沉淀 (Jacob, 1993);另一方面, I 阶段 F 等挥发份与大理岩中的 Ca²⁺ 发生反应而大量减少,导致流体浓缩甚至过饱和,促使 Mo 等矿质的沉淀。因此,温度降低、F 等挥发份的大量逸失是导致 Mo 等矿质的沉淀的主要原因。

6 结论

(1)土门钼矿位于华北克拉通南缘的华熊地块南部。矿体位于花岗岩斑岩外接触带,产于倒转向斜的翼部或靠近核部,特别是石英云母片岩与大理岩的过渡带。矿体形态呈断续的条带状、层状、透镜状。围岩蚀变有硅化、萤石化、碳酸盐化、高岭土化、滑石化等。矿脉穿插关系、矿石组构和矿物组合显示了 4 阶段矿化:白色萤石阶段(I 阶段)以不含钼的白色萤石为标志;紫色萤石-辉钼矿阶段(II 阶段)以含辉钼矿的紫色萤石为标志;方解石-硫化物阶段(III 阶段)以含钼的多金属硫化物为标志;碳酸盐阶段(IV 阶段)为不含钼

的碳酸盐细脉。

(2) 矿床流体包裹体包括: NaCl-H₂O 型(W 类)、CO₂-H₂O-NaCl 型包裹体(C 类)、纯 CO₂ 型(PC 类) 以及含子晶包裹体(S 类); 成矿流体由 I 阶段的 H₂O-NaCl-CO₂ ± CH₄ 体系, 演变为 II 阶段的 H₂O-NaCl-CO₂ 体系; 成矿温度范围为 180 ~ 380°C, 峰值为 220 ~ 300°C; 流体盐度为 0.35 wt% ~ 13.07 wt% NaCl eqv., 可见盐度高达 49.68 wt% NaCl eq. 盐类子晶, 属于中温、中高盐度流体成矿系统。从早到晚, W 类包裹体密度由平均 0.88g/cm³ 减小到 0.84g/cm³, C 类包裹体 CO₂ 的密度由平均 0.66g/cm³ 增高到 0.82g/cm³。

(3) 土门钼矿矿床地质和流体包裹体特征与侵入岩有关的成矿系统一致, 确认其成因类型为与侵入岩有关的脉状钼矿床; 温度降低、F 等挥发份的大量逸失是导致 Mo 等矿质的沉淀的主要原因。

致谢 研究工作得到陈衍景教授的指导, 野外工作得到河南有色地勘局有关同行的大力支持, 样品处理得到北京大学李健、倪德宝等高级工程师的帮助, 范宏瑞研究员和倪培教授审阅论文并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

Bureau of geology and mineral resources of Hanan Province. 1989. Regional geology of Henan Province. Beijing: Geological publishing house, 772 (in Chinese)

Cao JC. 1987. The classification and minerogenic regularity of fluorite deposits in China. *Geology and prospecting*, 23(3): 12-17 (In Chinese with English abstract)

Cao JC. 1997. Geochemistry of REE of fluorite deposits and physical properties of fluorite mineral in China. *Geology and Prospecting*, 33(2): 18-23 (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)

Chen YJ and Fu SG. 1992. Gold Mineralization in West Henan, China. Beijing: Chinese Seismological Press, 234 (In Chinese with English abstract)

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 Review*, 31: 139-169

Chen YJ, Li C, Zhang J, Li Z and Wang HH. 2000. 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 and Li N. 2009. Nature of ore-fluids of intracontinental intrusion-related hypothermal deposits and its difference from those in island arcs. *Acta Petrologica Sinica*, 25(10): 2477-2508

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: 2085-2108 (in Chinese with English abstract)

Chen YJ, Pirajno F and Qi JP. 2008. The Shangong gold deposit, eastern Qinling Orogen, China: Isotope geochemistry and implications for ore genesis. *Journal of Asian Earth Sciences*, 33: 252-266

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, Xiao WJ and Zhang JJ. 2008. Ore-system as a geodynamic probe. *Geology in China*, 35(6): 1059-1073 (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: 109-116

Chi GX and Lu HZ. 2008. Validation and representation of fluid inclusion microthermometric data using the fluid inclusion assemblage (FIA) concept. *Acta Petrologica Sinica*, 24(9): 1945-1953 (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

Deng XH, Chen YJ, Yao JM, Li WB, Li N, Mei M and Zhang Y. 2008a. Fluid inclusion constraints on the origin of the Zhaiwa Mo deposit, Luoning County, Henan Province. *Geology in China*, 35(6): 1250-1266 (In Chinese with English abstract)

Deng XH, Li WB, Li N, Mei M and Zhang Y. 2008b. Study of fluid inclusions and ore genesis of the Zhiafng Mo deposit in Songxian County, Henan province. *Acta Geologica Sinica*, 24(9): 2133-2148 (In Chinese with English abstract)

Edete EI and John HC. 1981. The System Na₂Si₂O₅-K₂Si₂O₅-MoS₂-H₂O with Implications for Molybdenum Transport in Silicate Melts. *Economic Geology*, 76: 2222-2235

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

Hall DL, Sterner SM and Bodnar RJ. 1988. Freezing point depression of NaCl-KCl-H₂O solutions. *Econ Geol*, 83: 197-202

Hu SX (ed). 1988. *Geology and Metallogeny of the Collision Belt Between the North and the South China Plates*. Nanjing: Nanjing University Press, 558 (in Chinese)

Huang XL, Wang RC, Chen XM, Chen PR and Liu CS. 1998. Contrast between the high-P subtype and low-P subtype of F-rich granites in south China. *Geological Review*, 44(6): 607-617 (In Chinese with English abstract)

Jacob BL, Gail AM, Richard LH and Joel S. 1993. The occurrence and distribution of Mo and molybdenite in unaltered peralkaline rhyolites from Pantelleria, Italy. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 114: 119-129

Jia CZ, Shi YS and Guo LZ. 1988. Plate Tectonics of Eastern Qinling Mountains of China. Nanjing University Press, Nanjing, 130 (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(5): 186-198 (in Chinese with English abstract)

Li N, Sun YL, Li J, Xue LW and Li WB. 2008. Molybdenite Re-Os isotope age of the Dahu Au-Mo deposit, Xiaqingling and the Indosinian mineralization. *Acta Petrologica Sinica*, 24(4): 810-816 (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)
- Mernagh TP, Bastrakov EN, Zaw K, Wygralak AS and Wyborn LA. 2007. Comparison of fluid inclusion data and mineralization Processes for Australian orogenic gold and intrusion-related gold systems. *Acta Petrologica Sinica*, 23(1): 21 - 32
- Ni ZY, Li N, Guan SJ and Zhang H. 2008. Characteristics of fluid inclusions and ore genesis of the Dahu Au-Mo deposit in the Xiaqingling gold field, Henan province. *Acta Petrologica Sinica*, 24(9): 2058 - 2068 (in Chinese with English abstract)
- Touret JLR and Bottinga Y. 1979. Equation of state for carbon dioxide: Application to carbonic inclusions. *Bull. Mineral.*, 102:577 - 583
- Walshe JL, Neumayr P and Cooke DR. 2005. Two boxes we don't need: Orogenic and intrusion-related gold systems. STOMP-Structure, Tectonics and Ore Mineralisation Processes Abstract Volume. August 29-September 2, Townsville, Australia, EGRU Contribution 64; 143
- Wen SP, Liu GY, Qiao BL, Liu SF and Zheng FX. 2008. Geological characteristics and ore-prospecting direction of Zhaiwa molybdenum deposit in Songxian. *China Molybdenum Industry*, 32(2):14 - 17 (in Chinese with English abstract)
- Wen TX. 1997. The geological characteristics of fluorite ore belts in Fangcheng. *Henan Geology*, 15(2):103 - 107 (In Chinese with English abstract)
- White WH, Bookstrom AA, Kamiui RJ, Ganster MW, Smith RP, Ranta DA and Steininger RC. 1981. Character and origin of Climax-type molybdenum deposits. *Economic Geology*, 75:270 - 316
- Ye HN, Li HQ, Wang WZ and Luo MQ. 2004. Molybdenum geochemical features and exploration prospecting from ineral deposits in Tumen of Fangcheng county, Henan province. *Mineral resources and geology*, 18(3):260 - 263 (In Chinese with English abstract)
- Zhao TP, Xu YH and Zhai MG. 2007. Petrogenesis and Tectonic Setting of the Paleoproterozoic Xiong'er Group in the Southern Part of the North China Craton; A Review. *Geological Journal of China Universities*, 13(2): 191 - 206 (In Chinese with English abstract)
- Zhao TP, Zhai MG Xia B, Li HM, Zhang YX and Wan YS. 2004. Study on the zircon SHRIMP ages of the Xiong'er Group volcanic rocks: Constraint on the starting time of covering strata in the North China Craton. *Chinese Science Bulletin*, 9(23): 2495 - 2502 (In Chinese with English abstract)
- 1181 - 1196
- 陈衍景,肖文交,张进江. 2008. 成矿系统:地球动力学的有效探针. *中国地质*, 35(6): 1059 - 1073
- 池国祥,卢焕章. 2008. 流体包裹体组合对测温数据有效性的制约及数据表达方法. *岩石学报*, 24(9):1945 - 1953
- 邓小华,陈衍景,姚军明,李文博,李诺,王运,糜梅,张颖. 2008a. 河南省洛宁县寨凹钼矿床流体包裹体研究及成矿成因. *中国地质*, 35(6): 1250 - 1266
- 邓小华,李文博,李诺,糜梅,张颖. 2008b. 河南嵩县纸房钼矿床流体包裹体研究及矿床成因. *岩石学报*, 24(9):2133 - 2148
- 河南省地质矿产局. 1989. 河南省区域地质志. 北京:地质出版社, 772
- 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
- 黄小龙,王汝成,陈小明,陈培荣,刘昌实. 1998. 华南富氟花岗岩高磷和低磷亚类型对比. *地质论评*, 44(6):607 - 617
- 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(5):186 - 198
- 李诺,孙亚莉,李晶,薛良伟,李文博. 2008. 小秦岭大湖金钼矿床辉钼矿铼钨同位素年龄及印支期成矿事件. *岩石学报*, 24(4): 810 - 816
- 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
- 卢欣祥,李明立,慰向东,常秋玲,王卫. 2006. 东秦岭斑岩型钼矿地质地球化学特征. *云南地质*, 4:415 - 417
- 罗铭玖,张辅民,董群英,许永仁,黎世美,李昆华. 1988. 中国钼矿床. 河南:河南科技出版社,452
- 倪智勇,李诺,管申进,张辉. 2008. 河南小秦岭金矿田大湖金-钼矿床流体包裹体特征及矿床成因. *岩石学报*, 24(9):2058 - 2068
- 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
- 温同想. 1997. 方城萤石矿带地质特征. *河南地质*, 15(2):103 - 107
- 肖俊岭. 2008. 河南省方城县 I-XI 号矿区萤石矿开发利用前景分析 X. *内蒙古科技与经济*, 171:6 - 8
- 叶惠嫩,李怀乾,王伟中,罗明强. 2004. 河南省方城县土门钼元素地球化学特征及找矿前景. *矿产与地质*, 18(3):260 - 263
- 赵太平,徐勇航,翟明国. 2007. 华北陆块南部元古宙熊耳群火山岩的成因与构造环境:事实与争议. *高校地质学报*, 13(2):191 - 206
- 赵太平,翟明国,夏斌,李惠民,张毅星,王谕生. 2004. 熊耳群火山岩锆石 SHRIMP 年代学研究:对华北克拉通盖层发育初始时间的制约. *科学通报*, 49(22):2342 - 2349

附中文参考文献

- 包志伟,王强,白国典,赵振华,宋要武,柳小明. 2008. 东秦岭方城新元古代碱性正长岩形成时代及其动力学意义. *科学通报*, 53(6): 684 - 694
- 曹俊臣. 1987. 中国萤石矿床分类及其成矿规律. *地质与勘探*, 23(3): 12 - 17
- 曹俊臣. 1997. 中国萤石矿床稀土元素地球化学及萤石的矿物物理特征. *地质与勘探*, 33(2): 18 - 23
- 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,李诺. 2009. 大陆内部浆控高温热液矿床成矿流体性质及其与岛弧区同类矿床的差异. *岩石学报*, 25(10): 2477 - 2508
- 陈衍景,倪培,范宏瑞, Franco Pirajno, 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. 2006. 造山型矿床、成矿模式及找矿潜力. *中国地质*, 33(6):