

文章编号 0258-7106(2010)02-0308-09

斑岩型钼矿床研究进展*

简伟¹, 柳维¹, 石黎红²

(1 中国地质大学地球科学与资源学院, 北京 100083; 河南省灵宝市地质矿产局, 河南 灵宝 472500)

摘要 文章总结了北美西部及中国斑岩型钼矿床的研究成果, 介绍了斑岩型钼矿床的分类、共生岩浆岩、矿化方式及蚀变特点, 重点探讨了斑岩型钼矿床的成矿流体特点, 钼在岩浆-热液系统中的富集沉淀机制以及斑岩型钼矿床的成矿物质来源。

关键词 地质学; 斑岩型钼矿床; Climax型钼矿床; 特征; 流体; 富集; 沉淀; 物质来源; 综述

中图分类号: P618.65

文献标志码: A

Advances in study of porphyry molybdenum deposits

JIAN Wei¹, LIU Wei¹ and SHI LiHong²

(1 Faculty of Earth Sciences and Mineral Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 2 Lingbao Bureau of Geology and Mineral Resources, Lingbao 472500, Henan, China)

Abstract

Porphyry molybdenum deposits, the most important molybdenum resources in the world, are spatially, temporally and genetically associated with porphyritic intrusions. Based on a summarization of researches on porphyry molybdenum deposits in western Cordillera of North America and China, this paper deals with such aspects of porphyry molybdenum deposits as their classification, co-genetic igneous rocks, mineralization and alteration characteristics, with the emphasis placed on transportation and deposition of molybdenum, characteristics of ore-forming fluids, and sources of magmas and metals of these deposits.

Key words: geology, porphyry molybdenum deposits, Climax-type molybdenum deposits, characteristics, fluids, concentration, deposition, sources, review

斑岩型钼矿床是金属钼最重要的来源, 在时间、空间、成因上与斑状花岗质体有关, 是由岩浆在结晶过程中释放出的富金属热液形成的。侵入体成分上从花岗闪长岩到高硅富碱的花岗岩均有, 钼主要呈辉钼矿的形式赋存于相关侵入岩的顶端(侵入岩体顶部靠近围岩的部位)的网状石英细脉中(Woodcock et al., 1978; Westra et al., 1981; White et al., 1981)。斑岩型钼矿床在美国、加拿大、秘鲁、格陵兰、俄罗斯、挪威和中国均有分布, 矿床的形成时代较新, 多晚于 150 Ma (Carten et al., 1993), 其他地质时代亦有少量成矿, 如中国的兰家沟钼矿床(186 Ma, 黄典豪等, 1996)和加拿大的 Mt. pleasant 钼矿床(332~339 Ma, Carten et al., 1993)。

斑岩型钼矿床是中国钼矿床的主要类型, 东秦岭地区是

仅次于北美西部的全球第二大钼成矿带, 分布有金堆城、雷门沟、上房沟、东沟等斑岩型钼矿床(李永峰等, 2005)。此外, 辽宁、吉林、江西等地也有重要的斑岩钼矿床分布(罗铭玖等, 1991)。中国的研究者对斑岩钼矿床的地质特征、成矿年龄进行了大量深入的研究(罗铭玖等, 1991; 杜安道等, 1994; 黄典豪等, 1994; 1996; 李永峰等, 2006; 叶会寿等, 2006; 代军治, 2008; Mao et al., 2008; 周珂等, 2009), 对斑岩钼矿的成矿物质来源及成矿的地球动力学背景进行了探讨(Mao et al., 1999; 毛景文等, 2005; 李永峰等, 2005; 2006; 叶会寿等, 2006; 代军治等, 2006; 代军治, 2008; 李诺等, 2007; Mao et al., 2008), 但对于斑岩钼矿的成矿流体以及钼在岩浆-热液系统中的特性方面关注较少。

* 本文得到全国危机矿山接替资源找矿项目(20089949、200841019)、国土资源大调查项目(1212010634001)和国家自然科学基金项目(40434011)的联合资助

第一作者简介: 简伟, 男, 1985年生, 硕士, 矿物学、岩石学、矿床学专业。Email: jw85@yahoo.cn

收稿日期: 2009-03-27; 改回日期: 2009-06-23。李德先编辑。

鉴于北美科迪勒拉山脉的西部是斑岩型钼矿床的最大集中区,从加拿大英属哥伦比亚和美国阿拉斯加东南部的邻近地区向南延伸通过美国西部直到墨西哥,分布有 Climax, Henderson, Questa, Endako 等著名的斑岩型钼矿床(Woodcock et al., 1978; White et al., 1981; Carten et al., 1993),且研究程度较高。本文在总结前人研究成果的基础上,主要介绍北美西部斑岩型钼矿床的分类、共生岩浆岩特点、矿化方式及蚀变特点,重点探讨斑岩型钼矿床的成矿流体特征、钼在岩浆-热液系统中的富集沉淀机制以及斑岩型钼矿床的成矿物质来源等问题,为中国斑岩型钼矿床的研究提供参考。

1 斑岩钼矿床的分类

不同学者从不同的角度对斑岩钼矿床进行了分类:Sillitoe(1980)从大地构造背景的角度将斑岩钼矿床分为裂谷相关型和俯冲相关型 2 大类;Mutschler 等(1981)根据侵入体的化学成分将斑岩钼矿床分为花岗岩型和花岗闪长岩型 2 种类型;Carten 等(1993)则将斑岩钼矿床划分为与富氟流纹岩浆有关的高品位裂谷型和与低氟钙碱性岩浆有关的低品位岩浆弧型 2 大类。Westra 等(1981)根据岩浆系列的 $K_{57.5}$ 指数(岩浆系列中 SiO_2 为 57.5% 时 K_2O 的含量)侵入体的微量元素含量(F, Nd, Rb, Sr)热液系统中的 F 和 Sn 含量,并结合大地构造背景,将斑岩钼矿床划分为碱钙性-碱性以及钙碱性 2 大类(见表 1)。

碱钙性-碱性型斑岩钼矿床与高钾钙碱性、碱钙性以及碱性岩浆系列有关, $K_{57.5} > 2.5$ 。具有强烈的钾化,热液系统中辉钼矿品位通常 $> 0.2\%$,有大量的萤石和黄玉,钨(钨锰矿、钨锰铁矿)常见。该类又可进一步划分为 Climax 型、过渡型和碱性型。其中, Climax 型是最重要的斑岩型钼矿床类型,储量大,品位高,形成于与俯冲有关的弧后扩张环境,如著名的 Climax 钼矿床和 Urad-Henderson 钼矿床。

钙碱性型斑岩钼矿床形成于大陆板块边缘的岩浆弧,与钙碱性和高钾钙碱性岩浆系列有关, $K_{57.5} \leq 2.5$ 。热液系统中辉钼矿品位很少超过 0.25%, F 仅在绢云母化带中较富集, W 常以白钨矿的形式出现,一般不出现 Sn。根据矿床的形成深度、热液和流体包裹体特点,该类型钼矿床又可进一步划分为岩株型(如 Kitsault 钼矿床)和深成侵入体型(如 Endako 钼矿床)。

2 共生岩浆岩

斑岩型钼矿床的成矿母岩从花岗闪长岩到高硅富碱的花岗岩均有,多呈岩株产出,少数情况下也可呈岩基产出(如加拿大的 Endako 矿床、美国的 Mount Tolman 矿床),岩株常见斑状结构(基质从隐晶质到细粒的显晶质),平面上呈圆形或椭圆形,岩株直径一般在 500~1 500 m,岩株的下部有可能存着一个巨大的下覆岩基(Woodcock et al., 1978; Mutschler

et al., 1981; Westra et al., 1981; Selby et al., 2000; Klemm et al., 2008)。

碱钙性-碱性型斑岩钼矿与碱性、碱钙性以及高钾钙碱性岩浆系列有关,共生岩浆岩以富 Rb, 低 Sr 为特征。其中 Climax 型斑岩钼矿与高硅($SiO_2 \geq 75\%$, 质量分数,下同)富钾($K_2O > 5\%$)的过铝质、准铝质侵入岩有关。共生的岩浆岩富 Rb($200 \times 10^{-6} \sim 800 \times 10^{-6}$), Nb($25 \times 10^{-6} \sim > 200 \times 10^{-6}$), Mn($5 \times 10^{-6} \sim 70 \times 10^{-6}$), Sr($3 \times 10^{-6} \sim 30 \times 10^{-6}$); 贫 Ca、Si($< 125 \times 10^{-6}$), Ba, Ti($Ti_2O < 0.2\%$) (Westra et al., 1981), 高的岩浆分异指数(91~94)反映了这些岩石是岩浆经历高度分异后的产物(White et al., 1981)。

钙碱性型斑岩钼矿与钙碱性和高钾钙碱性岩浆系列有关,母岩浆通常形成岩基,成分上由石英闪长岩到花岗岩,尤其以花岗闪长岩和石英二长岩最为常见。钼矿化与过铝富硅的白岗岩和细晶岩关系最密切,代表了岩浆结晶分异最后阶段的产物。共生的岩浆岩以富 Si($100 \times 10^{-6} \sim 800 \times 10^{-6}$), 中等 Rb($100 \times 10^{-6} \sim 350 \times 10^{-6}$), 贫 Nb($< 20 \times 10^{-6}$), Mo($< 2 \times 10^{-6}$), Sr($< 3 \times 10^{-6}$)为特征(Westra et al., 1981), 详细的岩石地球化学特征见表 1。

3 钼矿化特点

斑岩型钼矿床的矿化带位于母岩顶部,在有利于流体运移的围岩条件下(如角砾岩筒和断裂发育),矿化也可远离侵入体而发生于围岩中(Woodcock et al., 1978; Westra et al., 1981)。矿化深度较浅,一般小于 3 000 m,少数形成于较大的深度(如 Endako 和 Questa 矿床, 3 000~5 000 m, Westra et al., 1981; Ross et al., 2002)。Climax 型斑岩钼矿常具有多个矿化壳,是不同岩株多期侵入的产物,如 Henderson 矿床,至少有 11 个与矿化有关的岩株(Carten et al., 1988)。

钼以辉钼矿的形式赋存于网状石英-辉钼矿细脉、石英-辉钼矿大脉、角砾岩、或以片状或花瓣状分散于岩体中。

网状石英-辉钼矿细脉 网状石英-辉钼矿细脉是斑岩钼矿最常见的矿化方式,前人也常将斑岩钼矿叫做网脉型钼矿。此种脉宽度多小于 5 cm,辉钼矿可在石英脉中形成不连续的层,富集于石英脉的脉壁,或位于石英颗粒之中,细脉中还常含少量的黄铁矿、绢云母、钾长石等矿物。网脉状矿化可形成于开放空间的充填,也可形成于渗透交代作用。如在美国的 Henderson 矿床,两种成因的矿化脉互相穿插,充填脉以矿物由外向内生、平直的脉壁、张性切穿早期构造为特征,交代脉以脉体中的矿物与围岩矿物的对应关系以及脉体没有张性切穿早期构造为特征(Carten et al., 1988)。

石英-辉钼矿大脉 此种矿化脉厚度较大,最宽能达到数米(如加拿大的 Boss Mountain 钼矿, Soregaroli, 1975),但在 Climax 型钼矿中较少见。在加拿大 Endako 钼矿床,石英-辉钼矿大脉是主要的矿体,宽度多大于 5 cm,含数层的辉钼矿,辉钼矿呈细粒,多与绢云母共生,条带状的构造反映了受围岩

表1 斑岩钼矿的分类及特征(据 Westra et al., 1981)
Table 1 Classification and characteristics of porphyry molybdenum deposits (after Westra et al., 1981)

对比项目	碱钙性-碱性系列			钙碱性系列	
	Climax 型	碱性型		岩株型	深成侵入体型
		缺少石英的源岩型	淡花岗岩型		
岩浆系列	高钾钙碱性、碱钙性	碱钙性、碱性	碱钙性、碱性	钙碱性、高钾钙碱性	钙碱性、高钾钙碱性
K _{57.5}	2.5~4.4	4.0~6.0	4.0~6.0	1.5~2.5	1.5~2.5
大地构造背景	俯冲有关的弧后扩张环境	大陆弧后扩张环境	大陆弧后扩张环境、克拉通内部的裂谷环境、或与洋盆形成有关的裂谷、热点	汇聚大陆板块边缘的岩浆弧	汇聚大陆板块边缘的岩浆弧
共生岩浆岩	流纹岩-石英安粗岩;花岗岩-细晶岩; $w(K_2O) > 5\%$; $w(SiO_2) \geq 75\%$	二长岩-正长岩; $w(K_2O + Na_2O) > 10\%$; $w(SiO_2): 61\% \sim 65\%$	淡花岗岩; $w(K_2O) \geq 5\%$; $w(SiO_2): 73\% \sim 76\%$	石英二长岩;花岗岩;白岗岩;细晶岩	花岗闪长岩;石英二长岩;花岗岩;白岗岩
斑状结构	有	有或无	有	有	有或无
岩石地球化学					
$w(TiO_2) \%$	≤ 0.2	> 0.5	< 0.1	> 0.2	0.1~0.2
$w_{Rt}/10^{-6}$	200~800		> 200	150~350	100~350
$w_{Sr}/10^{-6}$	< 125		< 100	300~800	100~800
$w_{Nb}/10^{-6}$	25~ > 200	≥ 100	15~140	< 20	< 10
热液系统化学成分					
最大钼储量/万吨	200	小	35	30	160
矿化带中 $w(MoS_2) \%$	0.2~0.49	< 0.3	0.25~0.30	0.1~0.25	0.1~0.20
最大 $w_p \%$	0.5~2		1~5	0.1~0.25	0.05~0.15
元素组合	Mo-F-W-Sn-Zn-Ag-Pb-Cu-U	Mo-F-Sn-W	Mo-F-Sn-W-(Bi)(As)	Mo-W-Cu	Mo-Cu(W)
流体中 HF/HCl 比值	高			低	低
多个矿化壳	常见		有	无	无
矿床实例	Climax; Urad-Henderson; Mount Emmons; Pine Grove; (Questa*; Mt. Hope*; Glacier Gulch*)	Three River stock; Rialto stock	Cave peak; Malmberg; Bordvika; Mt. Pleasant	Kitsault; Hall; Buckingham	Endako; Adanac; Quartz Hill; Mt. Tolman; East Kounrad

注: * 为过渡型

多次破裂产生的多期矿化特点(Selby et al., 2000)

角砾岩型 辉钼矿赋存于岩浆-热液事件形成的角砾岩中,角砾岩可形成近垂直的柱状角砾岩筒(如美国 Redwell Basin 钼矿床,Sharp, 1978;中国鱼池岭钼矿床,周珂等, 2009),也可形成水平方向延伸较大的角砾岩带(如美国 Questa 钼矿的 Goat Hill 矿体, Ross et al., 2002),辉钼矿分布于角砾岩基质或岩屑中。

岩体中的单独钼矿化 此种矿化方式经济价值不高,辉钼矿呈薄膜状分布于岩石裂隙面或呈薄片状、薄片状集合体的形式散布于侵入岩中(Wallace et al., 1978; Woodcock et al., 1978; Carten et al., 1988)

4 蚀变特点

斑岩型钼矿床在空间上由内到外常依次发育有钾化、绢

云母化、泥化。此外,在侵入岩与围岩接触部位还可发育青磐岩化带。Climax 型斑岩钼矿蚀变较钙碱性型斑岩钼矿具有更强烈的钾化和大量萤石的发育(Westra et al., 1981)。

钾化 钾化蚀变带是钼矿体的主要赋存部位,该带的主要矿物是钾长石、石英以及少量的黑云母,以斜长石被钾长石交代为特征。如 Henderson 矿床,钼矿体基本位于钾化带之中,钾化带中的斜长石完全被蚀变为钾长石,在钾化带边缘可观察到斜长石逐渐被钾长石交代的过成,发生钾化的斑岩斑晶由石英和钾长石组成,钾长石和石英斑晶都发育有窄的增生边,钾长石晶粒之间的边界不规则,钾化带斑岩的基质由等粒的钾长石和石英组成,基质中的钾长石和石英没有增生现象,钾长石低程度地被蚀变成绢云母、粘土、碳酸盐以及微量的萤石,少量黄铁矿和独居石的团块是早期黑云母蚀变后的产物,亦有少量次生的黑云母散布于钾化带中(White et al.,

1981)。

绢云母化 绢云母化蚀变带以出现石英-绢云母-黄铁矿的矿物组合为特征,钾长石、斜长石被绢云母交代,黄铁矿常呈分散的颗粒状(White et al., 1981),绢云母化的形成时间常晚于钾化带并对其进行叠加改造(Mutschler et al., 1981)。如 Endako 矿床,钼矿化与绢云母化蚀变关系最密切,在条带状矿化脉两侧绢云母呈团块集合体(0.1~0.5 mm)分布并与辉钼矿共生,靠近矿化脉的斜长石、钾长石和黑云母被强烈蚀变成绢云母和绿泥石,远离矿化脉,绢云母化蚀变减弱(Selby et al., 2000)。

泥化 绢云母化蚀变带向外向上可过渡为泥化带,如 Henderson 矿床,泥化带延伸到矿体以上的 520 m,矿体边缘 270 m 以外(White et al., 1981)。该带以蒙脱石、高岭土、叶腊石、地开石为特征矿物,长石被蚀变成粘土矿物,且斜长石相对于钾长石更易被蚀变,石英和绢云母在泥化带处于稳定状态(Mutschler et al., 1981)。泥化蚀变有时也会受断裂的控制,如 Endako 矿床,靠近断裂,泥化蚀变加强(Selby et al., 2000)。

青磐岩化 青磐岩化以 H_2O 、 CO_2 、S 的加入为特征,没有显著的酸蚀变,典型的矿物有绿帘石、绿泥石、碳酸盐、钠长石、钾长石、黄铁矿(Pirajno, 1992)。青磐岩化构成斑岩型钼矿床外部的蚀变晕,通常位于围岩中。如 Henderson 矿床,青磐岩化主要发生于前寒武的 Sliver Plume 花岗岩(矿化侵入体的围岩),以绿泥石、绿帘石、方解石、粘土、绢云母的出现为特征,在地表形成了最大直径达 3 km 的椭圆形蚀变带(White et al., 1981)。

5 成矿流体研究

5.1 稳定同位素研究

氢、氧同位素的研究表明,斑岩钼矿的成矿流体来源于岩浆水或岩浆水与天水不同程度的混合,而在成矿期后,天水可能会广泛地渗入到矿化系统中,叠加改造矿床(Hall et al., 1974; Stein et al., 1985; Linnen et al., 1990; Selby et al., 2000; Ross et al., 2002)。如 Trout Lake 矿床,成矿流体来源于岩浆($\delta^{18}O$ 值为 8.0‰~8.2‰),而 Endako 矿床,成矿流体则是岩浆水与天水的混合[低的 $\delta^{18}O$ 值(3.9‰~5.2‰)及显著的低 δD 值(-105‰~-173‰)],成矿后大量的天水加入系统(成矿后方解石脉流体的 $\delta^{18}O$ 值为 7.6‰~-13.4‰; Selby et al., 2000); Questa 矿床,略低的 $\delta^{18}O$ 值(5.1‰~8.6‰)反映出岩浆水主导系统中少量天水的贡献(Ross et al., 2002)或是单一岩浆流体经历了动力学分馏的表现(围岩的破裂导致流体的释放,此时岩浆流体会因动力学分馏产生轻的水,由于流体主导系统的形成,围岩中硅酸盐矿物对流体的缓冲作用会减弱,因此形成的矿物具有略低的 $\delta^{18}O$ 值, Stein et al., 1985)。

5.2 流体包裹体研究

斑岩型钼矿床中流体包裹体的均一温度集中于 200~650℃,盐度 $\alpha(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 变化较大(<5%~>60%)。成矿流体可为高盐度(如 Questa、Henderson、Hudson 矿床),也可为中低盐度(如 Climax、Endako、Trout Lake、Mink Lake 矿床; Roedder, 1971; Hall et al., 1974; Bloom, 1981; White et al., 1981; Linnen et al., 1990; Cline et al., 1994; Selby et al., 2000; Klemm et al., 2008)。

值得注意的是,斑岩钼矿中流体的盐度 $\alpha(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 多位于 <15% 与 >30% 两个区间内,缺少中间的过渡盐度区(图 1)。这可能是因为具有中间过渡盐度的流体在斑岩钼矿形成的温压条件下不稳定,发生相分离,这可以由 $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ 系统的 p - t - X 相图得到解释(图 2); 设定 600℃ 为斑岩钼矿岩浆的结晶温度(Cline et al., 1994),如果岩浆侵位的深度 ≤ 3.6 km (符合绝大多数斑岩钼矿侵位的深度),从岩浆中演化出的中盐度流体就会立即分离成高盐度的卤水和低盐度的气相。但是,一些斑岩钼矿有较大的形成深度(如 Endako、Questa 矿床形成深度为 3 000~5 000 m),自然界流体的成分也并非简单的 $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ 系统, CO_2 等组分对相分离条件的影响也应纳入考虑范围。这只是个初步的解释,还有待进一步的验证和完善。

6 钼在岩浆-热液系统中的赋存、沉淀及富集机制

6.1 钼的赋存形式

6.1.1 岩浆中的钼

根据 Farges 等(2006)的实验,钼在岩浆中主要呈六价,以钼酸根的形式存在,如 MoO_4^{2-} , 只有少量呈四价。

6.1.2 流体中的钼

Ulrich 等(2008)的 XANES(X-ray Absorption Near-edge Structure)分析结果显示,在纯水中钼以钼酸存在,主要为

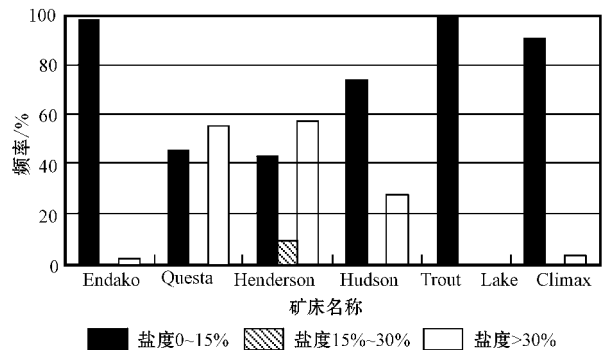


图 1 斑岩型钼矿床流体包裹体盐度分布频率图

数据来源于 Hall et al., 1974; Bloom 1981; White et al., 1981; Linnen et al., 1990; Selby et al., 2000; Klemm et al., 2008

Fig. 1 Histogram of salinities of fluid inclusions in different porphyry molybdenum deposits

Date from Hall et al., 1974; Bloom 1981; White et al., 1981; Linnen et al., 1990; Selby et al., 2000; Klemm et al., 2008

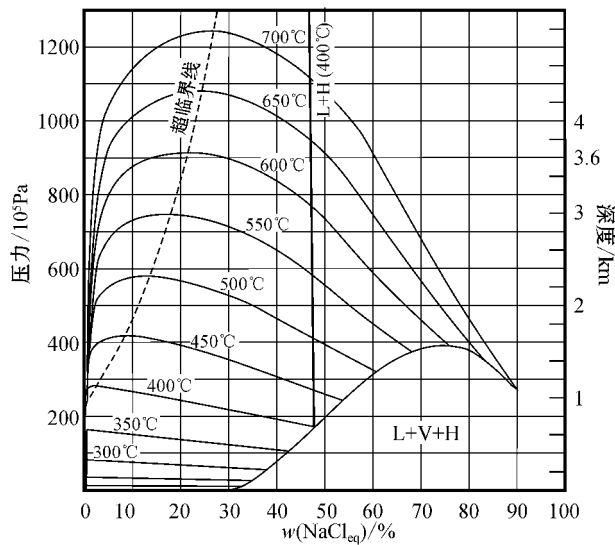


图2 NaCl-H₂O系统的 p - t - x 相图(据 Klemm et al., 2008 修改)

压力为静岩压力,取岩石密度为 2.5 g/cm³(Fournier, 1999)计算压力与深度对应关系。图中的曲线代表不同温度条件下气液共存面在盐度-压力面上的投影,加粗的竖线为 400°C 时液相与石盐共存的边界

Fig. 2 NaCl-H₂O p - t - x phase diagram(after Klemm et al., 2008)

Assumed pressure is controlled by lithostatic pressure and average specific gravity of overlying rock (2.5 g/cm³). The liquid + vapor coexistence surface is projected onto the p - x plane and contoured for temperature. The liquid + halite coexistence boundary at 400°C is also shown by the thick vertical line

H₂MoO₄ 在中低盐度($w(\text{KCl}_{\text{eq}}) < 11\%$)溶液中钼以离子对(如 KHM₂O₄)的形式存在,高盐度($w(\text{KCl}_{\text{eq}}) > 20\%$)溶液中则以钼-氧-氯络合物(如 MoO₂Cl⁺)的形式存在。Yokoi 等(1993)通过 XANES 和 EXAFS(Extended X-ray Absorption Fine Structure)方法分析了钼在酸溶液中的赋存状态,认为在高 HCl 浓度(>3 M)的溶液中,钼会形成钼-氧-氯络合物。

但是 Candela 等(1984)和 Keppler 等(1991)的实验显示,钼在流体中的溶解度与 NaCl, KCl 或 HCl 含量无关或负相关,因此排除了钼在流体中与氯离子形成络合物的可能性。相对而言,Ulrich 等(2008)和 Yokoi 等(1993)光谱分析的结果更具直接的指示意义。大量的实验结果也显示出,钼在流体中的溶解度与 NaCl, KCl 或 HCl 含量呈正相关性(Kudrin, 1989; Webster, 1997; Ulrich et al., 2008; Cao, 1989)。因此,有理由认为,除钼酸和离子对以外,钼-氧-氯络合物也是钼在流体中存在的重要形式。

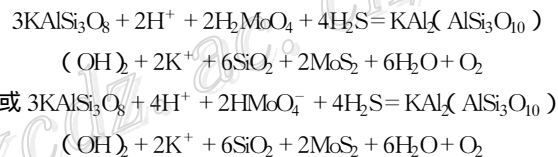
6.2 钼的沉淀

还原硫的含量、温度、pH 值、氧逸度都是制约钼沉淀的重要因素。

还原硫的增加会导致钼的溶解度急剧降低,Wood 等(1987)和 Cao(1989)的实验研究表明,在含 S²⁻ 的溶液中,Mo 的溶解度为 $0.0001 \times 10^{-6} \sim 25 \times 10^{-6}$, 远远小于钼在无还原硫系统中的溶解度($29 \times 10^{-6} \sim 6100 \times 10^{-6}$)。Cao(1989)的研究也显示,随着溶液中还原硫的增加,钼的溶解度由 25×10^{-6} (溶液中 S²⁻ 含量为 0.1×10^{-6})降低到 0.05×10^{-6} (溶液中 S²⁻ 含量为 91×10^{-6})。

温度降低有利于辉钼矿的沉淀,当流体中的硫伴随钼一起运移到岩浆房的顶部,在高温条件下,氧化硫处于主导地位,不会发生钼的沉淀,当温度降低,还原硫逐渐处于主导地位,导致钼的沉淀(Cao, 1989)。如 Questa 矿床,温度降低是导致钼沉淀的主要因素,当温度从 420°C 降低到 350°C,钼在流体中的含量降低了 99%(Klemm et al., 2008)。

在一些钼矿床中(如 Endako, Trout Lake, Cadillac; Taner et al., 1998; Linnen et al., 1990; Selby et al., 2000),pH 值的降低也是导致钼沉淀的重要因素。在这些矿床中,辉钼矿与白云母(绢云母)密切共生,而白云母(绢云母)通常交代了早期形成的钾长石,暗示了辉钼矿的形成过程伴随着 pH 值的降低,原理如以下方程所示(Taner et al., 1998),由方程也不难看出氧逸度降低也有利于辉钼矿的沉淀。



6.3 钼的富集

6.3.1 残余岩浆中钼的富集

岩浆中低的铁和钛含量及高的氧逸度,有利于钼富集于残余熔浆相,成为高度不相容元素,这是因为磁铁矿、钛铁矿的形成会使钼以 FeMoO₃ 和 Fe₂MoO₄ 的形式进入结晶相,从而使残余熔浆中的钼含量减少,如果岩浆中氧逸度较高,就能阻止钼进入磁铁矿、钛铁矿(Candela et al., 1990; Tacker et al., 1987)。

6.3.2 含钼流体的富集

岩浆的结晶分异能使金属在岩浆中初步富集,但即使大规模结晶以后,岩浆中的金属浓度仍比相关的斑岩型矿床品位低 2~3 个数量级,还需要流体把金属从岩浆进一步聚集到成矿位置(Hedenquist et al., 1994)。Audétat 等(2003)分析了花岗岩中共存的流体($w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 为 4.5%)包裹体和熔浆包裹体的钼含量得出,钼在流体与岩浆间的分异指数为 9。实验研究也显示出,钼具有向流体分异的特性(Candela et al., 1984; Keppler et al., 1991)。因此,如果有足够的流体,就可以对岩浆中的钼进一步富集形成矿体。

Shinohara 等(1995)提出一种针对斑岩型钼矿床的岩浆对流的流体富集机制。在一个巨大的岩浆房顶部可形成一个柱状的岩浆通道,轻的富水岩浆通过岩浆通道上升,在其顶部流体从岩浆中分离。经历了去气的岩浆由于相对较大的密度下降进入下部的岩浆房,下部轻的富水岩浆则继续沿岩浆通

道上升。这一对流过程可使大量的流体聚集于岩浆通道的顶部(图 3)。流体的岩浆扩散,通过连通的气泡渗透以及富挥发分的气泡上涌也对流体的聚集有一定作用,但岩浆的对流机制起主导作用。

聚集于柱状岩浆通道的流体可沿微裂隙渗透交代围岩,形成石英-辉钼矿(萤石)细脉,流体在岩浆通道顶部不断聚集,当压力超过围岩压力,就能导致围岩破裂以及角砾岩化,形成开放充填的石英-辉钼矿大脉和角砾岩型矿化(Carten et al., 1988; Mutschler et al., 1981)。

7 物质来源

Westra 等(1981)提出一种与洋壳板片俯冲有关的来源模式,当俯冲洋壳板片的深度介于 120~240 km 时,俯冲板片部分熔融产生了钙碱性型斑岩钼矿的初始岩浆,初始岩浆在上升过程中会受到上覆的地幔楔少量改造,但钼应主要源于俯冲板片。俯冲深度继续加大,俯冲板片金云母被破坏,产生富 H_2O 、 CO_2 、氟的流体,诱发地幔楔橄榄岩的部分熔融形成极度的富钾、氟以及不相容元素的熔浆。当其上升到上地幔,会增加上地幔的金云母、不相容元素、钼、锡以及氟等挥发分含量。富集的上地幔由于降压或地幔对流发生部分熔融,产生碱性和碱钙性的岩浆。这种初始岩浆经过分异也可能混入深部地壳的物质,最终成为 Climax 型和碱性型斑岩钼矿的母岩浆。

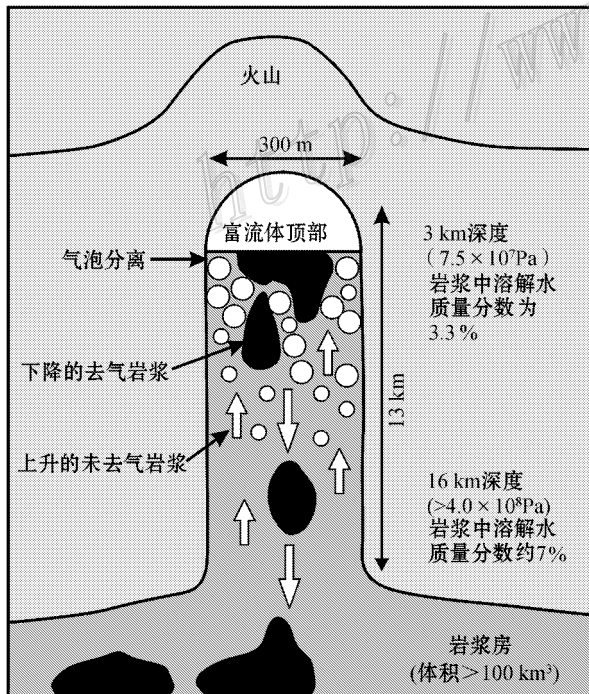


图 3 斑岩钼矿岩浆对流模式(据 Shinohara et al., 1995)
Fig. 3 Magma convection model of porphyry molybdenum deposit (from Shinohara et al., 1995)

然而,17 亿年以来,科罗拉多洛基山地区不同时期的地壳各类岩石就有异常的钼、钨、氟富集,暗示了这些岩石和元素的源区应为大陆岩石圈而非俯冲板片和软流圈,因为俯冲板片和软流圈在每次板块运动期一般会发生移动,而大陆岩石圈则相对稳定(White et al., 1981),俯冲导致的富集上地幔的形成可能也并非斑岩钼矿形成的必要因素。

Wallace(1978)认为 Climax 型斑岩钼矿的形成与洋壳俯冲无关,源于大陆地壳,岩浆源于下地壳,成矿金属源于上地壳,氟源于地幔。美国科罗拉多地区的大陆地壳具有厚、热、轻的特点,是地壳发生熔融的理想条件,在上地壳的底部就能达到流纹质岩浆熔融的温度。Rio Grand 裂谷的发育使该地区前寒武的剪切带所形成的构造薄弱带的压力降低,降压熔融产生流纹质的岩浆。根据矿床赋存地的热流梯度较陡的特点,可推断上地壳为岩浆的熔融提供了热源,而该地区上地壳的 Sliver Plume 花岗岩富放射性元素钍(为花岗岩平均值的 5 倍),能成为是理想的热源。由于矿床的微量元素组合与围岩体现出的相关性,成矿金属很可能源于上地壳,是岩浆获取了围岩中的金属。该地区厚、热、轻的地壳成为岩浆从围岩中获取成矿金属的有利因素,高的围岩温度条件下可加速岩浆与围岩的反应速率,同时还可降低岩浆与围岩间的热不平衡从而降低岩浆上升的速度,再加上厚的地壳,势必大大增加了岩浆在地壳中的残留时间,从而使岩浆与围岩充分反应。

但是,金属的上地壳来源与同位素数据相矛盾。Stein 等(1985)通过对比 Henderson 矿床成矿岩体与围岩的铅同位素组成,认为成矿金属与岩浆同源而不是岩浆获取了上地壳围岩中的金属。Climax, Questa, Urad-Henderson 等矿床成矿岩体的 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值(0.705~0.710)远小于前寒武纪围岩的 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值(0.8~1.0),接近现今地幔值(0.704)(White et al., 1981)。Climax, Urad, Mount Emmons 等矿床方铅矿 $^{206}Pb/^{204}Pb$ 比值较低(平均 17.93), $^{208}Pb/^{204}Pb$ 比值较高(平均 39.06),反映了金属的下地壳的来源(White et al., 1981)。

综上所述,斑岩钼矿系统很可能起源于上地幔或中下地壳熔融产生的中性岩浆,其下部存在一对其提供热能和挥发分的基性岩浆源(源于软流圈或地幔熔融),中性成分的岩浆上升到上地壳形成岩浆房,结晶分异作用使岩浆由中性成分演化为长英质成分,来自软流圈的基性岩浆不断侵入岩浆房的底部并为其提供了大量的挥发分(氟、氯、硫、 CO_2 等),这些挥发分对钼的富集有重要意义(White et al., 1981; Carten et al., 1993),如岩浆中高的氟含量能增加岩浆中水含量,降低岩浆的结晶温度(Westra et al., 1981),从而使岩浆对流能更充分的进行,将大量含矿流体富集于岩浆房的顶部。

Climax 型钼矿相对于其他斑岩钼矿品位较高的一个重要原因就在于岩浆中大量的挥发分的存在,处于强张应力条件下的中下地壳能加速基性岩浆的上侵,从而使基性岩浆去气产生的挥发分能更快的加入到上地壳的岩浆房。相反,处于弱或非张应力条件下的上地壳有利于形成一长时稳定的岩浆房,使来自深部的挥发分能够有充足的时间加入岩浆房。

同时稳定的岩浆房和加厚的地壳能使初始岩浆有充分的时间结晶分异,从而演化出高度富集钼等不相容元素的残余岩浆(Carten et al., 1993)。因此加厚的地壳,处于强张应力条件下的中下地壳以及弱或非张应力条件下的上地壳是形成 Climax 型高品位钼矿的有利条件。

志谢 毛景文研究员、叶会寿研究员、张元厚博士、程彦博博士对本文初稿给予了宝贵的建设性意见,特此志谢!

References

- Audétat A and Pettke T. 2003. The magmatic-hydrothermal evolution of two barren granites: A melt and fluid inclusion study of the Rito del Medio and Canada Pinabete plutons in northern New Mexico (USA) [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67: 97-121.
- Bloom M S. 1981. Chemistry of inclusion fluids: Stockwork molybdenum deposits from Questa, New Mexico, and Hudson Bay Mountain and Endako, British Columbia [J]. *Econ. Geol.*, 76: 1906-1920.
- Candela P A and Holland H D. 1984. The partitioning of copper and molybdenum between silicate melts and aqueous fluids [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48: 373-380.
- Candela P A and Bouton S L. 1990. The influence of oxygen fugacity on tungsten and molybdenum partitioning between silicate melts and ilmenite [J]. *Econ. Geol.*, 85: 633-640.
- Cao X. 1989. Solubility of molybdenite and the transport of molybdenum in hydrothermal solutions (dissertation for Doctor degree) [D]. Supervisor: Richardson S. Ames: Iowa State University. 20p, 64p, 91p.
- Carten R B, Geraghty E P and Walker B M. 1988. Cyclic development of igneous features and their relationship to high-temperature hydrothermal features in the Henderson porphyry molybdenum deposit, Colorado [J]. *Econ. Geol.*, 83: 266-296.
- Carten R B, White W H and Stein H J. 1993. High-grade granite-related molybdenum systems: Classification and origin [J]. *Geological Association of Canada, Special Paper*, 40: 521-554.
- Cline J S and Bodnar R J. 1994. Direct evolution of brine from a crystallizing slick melt at the Questa, New Mexico, molybdenum deposit [J]. *Econ. Geol.*, 89: 780-1802.
- Dai J Z, Mao J W, Yang F Q, Ye H S, Zhao C S, Xie G Q and Zhang C Q. 2006. Geological characteristics and geodynamic background of molybdenum (copper) deposits along Yanshan-Liaoning metallogenic belt on northern margin of North China block [J]. *Mineral Deposits*, 25(5): 598-612 (in Chinese with English abstract).
- Dai J Z. 2008. The metallogenesis and geodynamic settings of molybdenum (copper) deposits in Yan-Liao metallogenic belt (dissertation for Doctor degree) [D]. Supervisor: Mao J W and Zhang Z H. Beijing: Chinese Academy of Geological Sciences. 63-80 (in Chinese with English abstract).
- Du A D, He H L, Yin N W, Zou X Q, Sun Y L, Sun D Z, Chen S Z and Qu W J. 1994. A study on the Rhenium-Osmium geochronometry of molybdenites [J]. *Acta Geologica Sinica*, 68(4): 339-347 (in Chinese with English abstract).
- Farges F, Siewert R, Ponader C W, Brown G E, Pichavant M and Behrens H. 2006. Structural environments around molybdenum in silicate glasses and melts. II. Effect of temperature, pressure, H₂O, halogens and sulfur [J]. *Canadian Mineralogist*, 44: 755-773.
- Fournier R O. 1999. Hydrothermal processes related to movement of fluid from plastic into brittle rock in the magmatic-epithermal environment [J]. *Econ. Geol.*, 94: 1193-1211.
- Hall W E, Friedman I and Nash J T. 1974. Fluid inclusion and light stable isotope study of the Climax molybdenum deposits, Colorado [J]. *Econ. Geol.*, 69: 804-901.
- Hedenquist J W and Lowenstern J B. 1994. The role of magmas in the formation of hydrothermal ore deposits [J]. *Nature*, 370: 519-527.
- Huang D H, Wu C Y, Du A D and He H L. 1994. Re-Os isotope ages of molybdenum deposits in east Qinling and their significance [J]. *Mineral Deposits*, 13(3): 221-230 (in Chinese with English abstract).
- Huang D H, Du A D, Wu C Y, Liu L S, Sun Y L and Zhou X Q. 1996. Metallochronology of molybdenum (copper) deposits in the north China platform: Re-Os age of Molybdenite and its geological significance [J]. *Mineral Deposits*, 15(4): 365-373 (in Chinese with English abstract).
- Keppler H and Wyllie P J. 1991. Partitioning of Cu, Sn, Mo, W, U, and Th between melt and aqueous fluid in systems halpogranite-H₂O-HCl and halogranite-H₂O-HF [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 109: 139-150.
- Klemm L M, Pettke T and Heinrich C A. 2008. Fluid and source magma evolution of the Questa porphyry Mo deposit, New Mexico, USA [J]. *Mineralium Deposita*, 43: 533-552.
- Kudrin A V. 1989. Behavior of Mo in aqueous NaCl and KCl solutions at 300~450°C [J]. *Geochemistry International*, 26: 87-99.
- Li N, Chen Y J, Zhang H, Zhao T P, Deng X H, Wang Y and Ni Z Y. 2007. Molybdenum deposits in east Qinling [J]. *Earth Science Frontiers*, 14(5): 186-198 (in Chinese with English abstract).
- Li Y F, Mao J W, Hu H B, Guo B J and Bai F J. 2005. Geology, distribution, types and tectonic settings of Mesozoic molybdenum deposits in east Qinling area [J]. *Mineral Deposits*, 24(3): 292-304 (in Chinese with English abstract).
- Li Y F, Mao J W, Liu D Y, Wang Y B, Whang Z L, Wang Y T, Li X F, Zhang Z H and Guo B J. 2006. Shrimp zircon U-Pb and molybdenite Re-Os dating for the Leimengou porphyry molybdenum deposit, west Henan and its geological implication [J]. *Geological Review*, 52(1): 122-131 (in Chinese with English abstract).
- Linnen R L and William-Jones A E. 1990. Evolution of aqueous-carbonic fluids during contact metamorphism, wall-rock alteration, and molybdenite deposition at Trout Lake, British Columbia [J]. *Econ. Geol.*, 85: 1840-1856.
- Luo M J, Zhang F M, Dong Q Y, Xu Y R, Li S M and Li K H. 1991. Molybdenum deposits in China [M]. Zhengzhou: Henan Press of

- Science and Technology. 34-84(in Chinese).
- Mao J W, Zhang Z C and Zhang Z H. 1999. Re-Os isotopic dating of molybdenites in the Xiaoliugou W (Mo) deposit in the northern Qilian Mountains and its geological significance[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63 (11-12): 1815-1818
- Mao J W, Xie G Q, Zhang Z H, Li X F, Wang Y T, Zhang C Q and Li Y F. 2005. Mesozoic large scale metallogenic pulses in North China and corresponding geodynamic settings[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 21(1): 169-188 (in Chinese with English abstract).
- Mao J W, Xie G Q, Bierlein F, Ye H S, Qu W J, Du A D, Pirajno F, Li H M, Guo B J, Li Y F and Yang Z Q. 2008. Tectonic implications from Re-Os dating of Mesozoic molybdenum deposits in the east Qinling-Dabie orogenic belt[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72:4607-4626.
- Mutschler F E, Wright E G, Ludington S and Abbott J T. 1981. Granite molybdenite systems[J]. *Econ. Geol.*, 76 : 874-897.
- Pirajno F. 1992. Hydrothermal mineral deposits: Principle and fundamental concepts for the exploration geologist[M]. Berlin: Springer-Verlag. 114.
- Roedder E. 1971. Fluid inclusion studies on the porphyry-type ore deposits at Bingham, Utah, Butte, Montana, and Climax, Colorado [J]. *Econ. Geol.*, 66: 98-118.
- Ross P S, Jebrak M J and Walker B M. 2002. Discharge of hydrothermal fluids from a magma chamber and concomitant formation of a stratified breccia zone at the Questa porphyry molybdenum deposit, New Mexico[J]. *Econ. Geol.*, 97: 1679-1699.
- Selby D, Nesbitt B E, Muehlenbachs K and Prochaska W. 2000. Hydrothermal alteration and fluid chemistry of the Endako porphyry molybdenum deposit, British Columbia[J]. *Econ. Geol.*, 95:183-202.
- Sharp J E. 1978. A molybdenum mineralized breccia pipe complex, Redwell Basin, Colorado[J]. *Econ. Geol.*, 73:369-382.
- Shinohara H, Kazahaya K and Lowenstern J B. 1995. Volatile transport in a convecting magma column: Implications for porphyry Mo mineralization[J]. *Geology*, 23:1091-1094.
- Sillitoe R H. 1980. Types of porphyry molybdenum deposits[J]. *Mining Magazine*, 142:550-553.
- Soregaroli A E. 1975. Geology and genesis of the Boss Mountain molybdenum deposit, British Columbia[J]. *Econ. Geol.*, 70:4-14.
- Stein H J and Hannah J L. 1985. Movement and origin of ore fluids in Climax-type systems[J]. *Geology*, 13: 469-474.
- Tacker R C and Candela P A. 1987. Partitioning of molybdenum between magnetite and melt: A preliminary experimental study of partitioning of ore metals between silicic magmas and crystalline phases[J]. *Econ. Geol.*, 82:1805-1826.
- Taner H, William-Jones A E and Wood S A. 1998. The nature, origin, and physicochemical controls of hydrothermal Mo-Bi mineralization in the Cadillac deposit, Quebec, Canada[J]. *Mineralium Deposita*, 33: 579-590.
- Ulrich T and Mavrogenes J. 2008. An experimental study of the solubility of molybdenum in H₂O and KCl-H₂O solutions from 500°C to 800°C, and 150 to 300 MPa [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72 :2316-2330.
- Wallace S R, Mackenzie W B, Blair R G and Muncester N K. 1978. Geology of the Urad and Henderson molybdenite deposits, Clear Creek County, Colorado, with a section on a comparison of these deposits with those at Climax, Colorado[J]. *Econ. Geol.*, 73: 325-368.
- Webster J D. 1997. Exsolution of magmatic volatile phases from Cl-enriched mineralizing granitic magmas and implications for ore metal transport[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61:1017-1029.
- Westra G and Keith S B. 1981. Classification and genesis of stockwork molybdenum deposits[J]. *Econ. Geol.*, 76: 844-873.
- White W H, Bookstrom A A, Kamilli R J, Ganster M W, Smith R P, Ranta D E and Steinger R C. 1981. Character and origin of Climax-type molybdenum deposits[J]. *Economic Geology 75th Anniversary Volume*: 270-316.
- Wood S A, Crerar D A and Borsik M P. 1987. Solubility of the assemblage pyrite-pyrrhotite-magnetite-sphalerite-galena-gold-stibnite-bismuthinite-argentite-molybdenite in H₂O-NaCl-CO₂ solutions from 200°C to 350°C [J]. *Econ. Geol.*, 82:1864-1887.
- Woodcock J R and Hollister V F. 1978. Porphyry Molybdenite deposits of the North American cordillera[J]. *Miner. Sci. Eng.*, 10:3-18.
- Ye H S, Mao J W, Li Y F, Guo B J, Zhang C Q, Liu J, Yan Q R and Liu G Y. 2006. SHRIMP zircon U-Pb and molybdenite Re-Os dating for the superlarge Donggou porphyry Mo deposit in East Qinling, China and its geological implication[J]. *Acta Geol. Sin.*, 80: 1078-1088 (in Chinese with English abstract).
- Yokoi K, Matsubayashi N, Miyanaga T, Watanabe I and Ikeda S. 1993. Studies on the structure of molybdenum (VI) in acidic solution by XANES and EXAFS[J]. *Polyhedron*, 12:911-914.
- Zhou K, Ye H S, Mao J W, Qu W J, Zhou S F, Meng F and Gao Y L. 2009. Geological characteristics and molybdenite Re-Os isotopic dating of Yuchiling porphyry Mo deposit in western Henan Province [J]. *Mineral Deposits*, 28(2):170-184 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 代军治, 毛景文, 杨富全, 叶会寿, 赵财胜, 谢桂青, 张长青. 2006. 华北北缘燕辽钼(铜)成矿带矿床地质特征及动力学背景[J]. *矿床地质*, 25(5): 598-612.
- 代军治. 2008. 燕辽成矿带钼(铜)矿床成矿作用及成矿动力学背景(博士学位论文)[D]. 导师: 毛景文, 张作衡. 北京: 中国地质科学院. 63-80.
- 杜安道, 何红蓼, 殷宁万, 邹晓秋, 孙亚利, 孙德忠, 陈少珍, 屈文俊. 1994. 辉钼矿的铼-钼同位素地质年龄测定方法研究[J]. *地质学报*, 68(4): 339-347.
- 黄典豪, 吴澄宇, 杜安道, 何红蓼. 1994. 东秦岭地区钼矿床的铼-钼同位素年龄及其意义[J]. *矿床地质*, 13(3): 221-230.
- 黄典豪, 杜安道, 吴澄宇, 刘兰笙, 孙亚莉, 邹晓秋. 1996. 华北地台钼(铜)矿床成矿年代学研究——辉钼矿铼-钼年龄及其地质意

- 义. [J]. 矿床地质, 15(4): 365-373.
- 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[J]. 地学前缘, 14(5): 186-198.
- 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[J]. 矿床地质, 24(3): 292-304.
- 李永峰, 毛景文, 刘敦一, 王彦斌, 王志良, 王义天, 李晓峰, 张作衡, 郭保健. 2006. 豫西雷门沟斑岩钼矿 SHRIMP 锆石 U-Pb 和辉钼矿 Re-Os 测年及其地质意义[J]. 地质论评, 52(1): 122-131.
- 罗铭玖, 张辅民, 董群英, 许永仁, 黎世美, 李昆华. 1991. 中国钼矿床[M]. 郑州: 河南科学技术出版社. 34-84.
- 毛景文, 谢桂青, 张作衡, 李晓峰, 王义天, 张长青, 李永峰. 2005. 中国北方大规模成矿作用的期次及其地球动力学背景[J]. 岩石学报, 21(1): 169-188.
- 叶会寿, 毛景文, 李永峰, 郭保健, 张长青, 刘君, 闫全人, 刘国印. 2006. 东秦岭东沟超大型斑岩钼矿 SHRIMP 锆石 U-Pb 和辉钼矿 Re-Os 年龄及其地质意义[J]. 地质学报, 80(7): 1078-1088.
- 周珂, 叶会寿, 毛景文, 屈文俊, 周树峰, 孟芳, 高亚龙. 2009. 豫西鱼池岭斑岩型钼矿床地质特征及其辉钼矿铼-钨同位素年龄[J]. 矿床地质, 28(2): 170-184.

<http://www.kcdz.ac.cn/>