金堆城钼矿成矿流体的富钙特征及其成因意义

华仁民

（南京大学地质系）

金堆城钼矿是我国主要的钼矿产地，近年来受到国内外地质工作者的重视。关于该矿床及周围地区（金堆城—黄龙铺矿田）的地质特征，前人已作过研究[1,11]，故不在此赘述。

1983年5月，美国地质调查所派代表团访华，部分成员考察了金堆城钼矿，采集了一些矿石标本。1984年初，笔者在美国地质调查所西区总部进修期间，对这批样品进行了岩石学、矿物学、包裹体测温、电镜分析、微量元素分析等方面的工作。本文初步总结了上述工作的成果，阐述了成矿流体的富钙特征，并结合矿床的其他地质、地球化学特征，提出一些有关矿床成因和成矿物质来源方面的粗浅认识。

样品概况及其矿物学特征

样品共21块，大部分为含辉钼矿的石英脉体，部分采自近矿的围岩。

含矿石英脉多为宽数厘米的大脉，主要由无色透明或近乳白色的石英组成，其次为钾长石、萤石、方解石等。辉钼矿主要分布于脉壁，或在主脉中呈不规则细脉或团块产出。黄铁矿发育是金堆城矿石的一个特点[W. Hall博士，是一位研究过克莱迈克斯（Climax）等著名钼矿区的美国地质学家[2]，对笔者说，他从未见到过钼矿中发育这么多的黄铁矿]。石英脉也是多期次的，早期石英脉较细，石英颗粒细小；晚期形成的石英脉宽，石英颗粒也较粗大。

围岩样品为深灰至灰黑色细粒致密块状。镜下鉴定为石英黑云母角页岩，主要由黑云母及石英组成，局部富含钾长石。在某些样品中还有浸染状黄铁矿、辉钼矿等。角页岩中各种细脉（一般小于1mm）发育，相互切割成网脉状，从薄片中观察可多达6～7期。其中以钾长石脉和钾长石—石英脉为主，含或不含硫化物，脉宽一般为0.5～3mm。少量石英—绿帘石—绿泥石—黄铁矿脉和钾长石—方解石脉。不含硫化物的脉常被较粗的、含硫化物的脉所切割。黄铁矿一般在脉的中部产出，而辉钼矿则主要出现在脉的边部。

钾长石在各薄片中都有强烈的表现，反映了广泛和持久的钾质交代。角页岩中的钾长石可能是钾交代最早期的产物，在时间上不会比接触热变质晚多少。接着为细的、不伴有硫化物的钾长石脉出现。钾质交代的主要阶段表现为一些较粗大的、含硫化物的钾长石脉发育（一般宽数毫米），这些大脉中的钾长石常呈大的变晶，卡氏双晶也常见。萤石在某些薄片中发育，说明热液中含氟较富。但未发现黄晶。绢云母化不发育，和某些黄铁矿有密切的空间关系，局部也与辉钼矿共生。碳酸盐化相当普遍，在热液蚀变过程中持续的时间较长，但主要在晚阶段发育。某些石英脉中方解石和辉钼矿之间有密切的共生关系（图1），

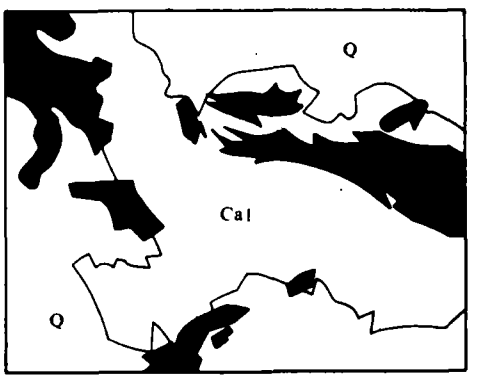


图1　石英脉中辉钼矿与方解石（Cal）共生示意图

显示了金堆城钼矿的一个重要特征。而晚期方解石脉则切穿了辉钼矿脉。绿泥石和绿帘石不发育，

①郑延力：陕西金堆城钼矿床地质特征，1983年。

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

仅在角页岩中呈浸染状产出，或见于某些细脉中，与方解石、石英、黄铁矿及少量绢云母共生。浊沸石相当发育，与辉钼矿共生或晚于辉钼矿。

根据样品鉴定结果，列出主要矿物的形成先后和发育延续时间（图2）。

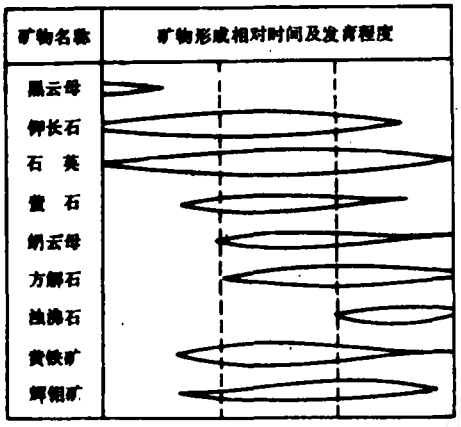


图2 矿石中主要矿物生成关系示意图

气液包裹体研究

石英中的气液包裹体在样品中大量存在，但因个体非常小，绝大多数（$<5\mu$）不能用来测温。只有5个薄片中存在着稍大的包裹体。除了测定均一化温度外，对个体较大者用冷冻法测定了包裹体成分[3]。

经镜下鉴定，被测的包裹体都是原生的。包裹体富液相，气相体积小于10%。包裹体形状不规则，为多角状至树枝状。表1列出了14个冷冻法数据。根据冰晶的融化温度得到包裹体中流体的含盐度在0～12.7%（相当于NaCl的重量百分比）之间，显示流体为中—低含盐度。这与美国克莱迈克斯钼矿成矿流体的含盐度（0.7～12%）[2]基本一致。10个包裹体测得的冰晶始融温度范围为－28.2～－43.1℃，表明其中所含流体的阳离子不是以Na^+为主，而是以Ca^{2+}为主[4]。图3是在热台上测得的包裹体均一化温度的直方图。该图显示包裹体的均一温度比较低，90%的数据低于250℃，而高于300℃的只有4个。与前人测温资料①、②相比较温度稍偏低。

包裹体测定数据　　表1

始融温度（℃）	融化温度（℃）	含盐度（%）
－28.2	－3.7	6.0
－36.5	－3.7	6.0
－36.9	－0.3	0.5
－37.0	－5.6	8.7
－37.7	－1.8	3.0
－38.1	－8.1	11.9
－38.3	－6.6	10.0
－38.4	－8.8	12.7
－40.1	－6.4	9.8
－43.1	－0.4	0.6
	－3.4	5.6
	－1.3	2.2
	0.0	0.0
	0.0	0.0

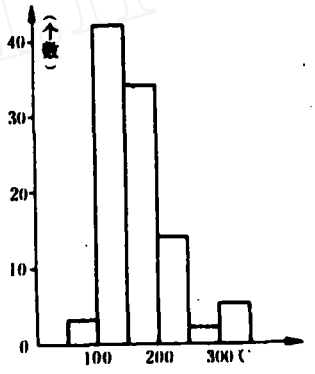


图3 包裹体均一化温度直方图

除上述富液相包裹体外，还发现有富气相的包裹体、含液相CO_2的包裹体，以及含有透明矿物子晶的包裹体等，只因数量少、体积太小未能对它们进行研究，仅测得一个富气相包裹体的均一温度为309℃。

扫描电镜观察及分析

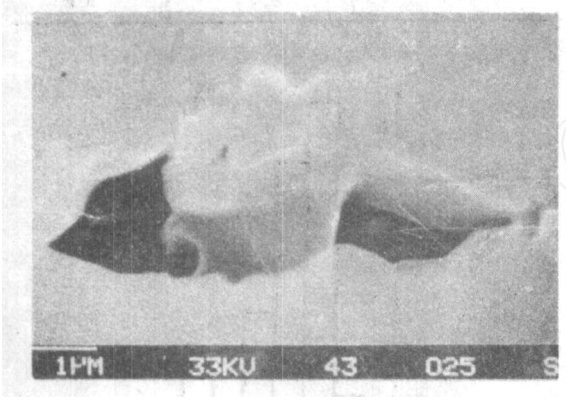
鉴于包裹体体积太小，笔者利用扫描电子显微镜结合直读光谱分析仪对包裹体进行观察，分析残留于其中的固态物质的基本化学组成。

样品经处理后，包裹体中的流体相已逸出，大部分包裹体在电镜下显得空洞无物，没有固态的脱水产物或子晶存在。在有残存固态物质的包裹体中，光谱分析显示其阳离子以Si最普遍，这

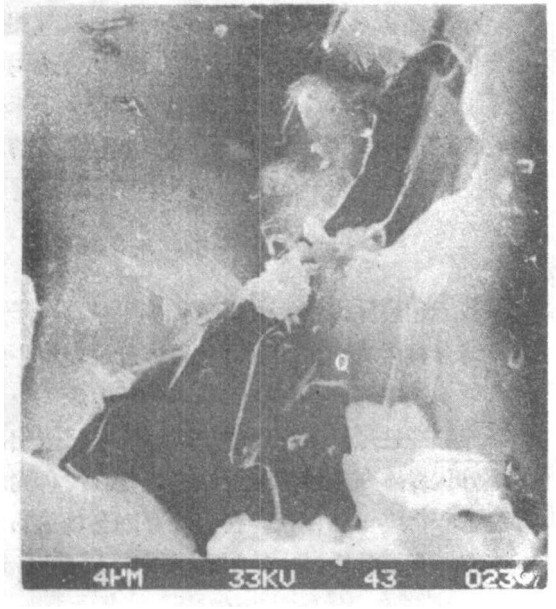
(2)姚永志：金堆城—黄龙铺钼矿带流体包裹体特征及成矿温度，1982年。

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

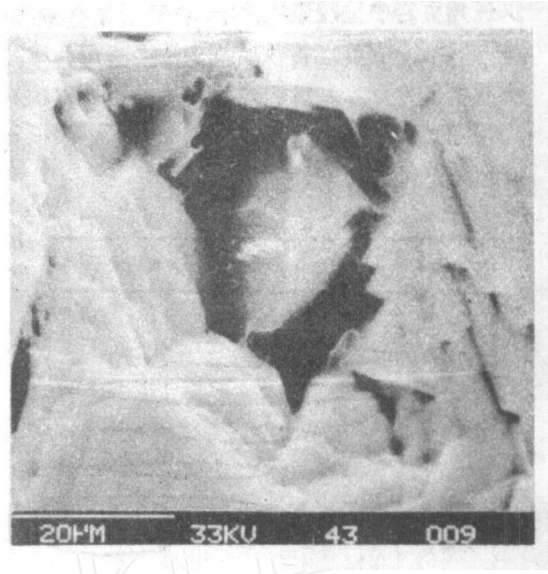
无疑是载体矿物石英的反映。除Si以外，Ca是最多的组分，照片1、2是含有以Ca为主要阳离子的固态物质包裹体的电镜照片。光谱测定表明，与Ca伴生的阴离子并非Cl或F，笔者推测是Ca的碳酸盐。矿石中碳酸盐（方解石）发育也体现了这一点。前人工作成果也证实成矿溶液中含碳酸盐量高[2]。此外，某些固态物质中Ca与Al共生，这可能是浊沸石的反映。Ca还以硫酸盐形式出现，照片3是黄铁矿中的硬石膏包裹体。K，Na，Al在某些包裹体的固态物质中远不如Ca普遍。



照片1 照片中间为以Ca为主的固态物质



照片2 照片中间狭窄处浅色物质为$CaCO_3$



照片3 黄铁矿中的硬石膏包裹体

微量元素分析结果

对13个样品进行了分析，部分结果列于表2。由表可以看出，角页岩和含矿石英脉中元素含量有以下差异：

1.大部分元素K，Al，Fe，Mg，Sr，Ba，La，Sn，Zr，Sc，Ti，V，Cr，Mn等在角页岩中的含量比石英脉中高，这显然是因为含矿石英脉的成分要比角页岩简单。但某些石英脉中含较多的黄铁矿，其Fe含量也大大增加。

2.Cu，Pb，Zn，Co，Ni等元素，在角页岩和石英脉中的含量差别不显著，无规律性变化。

3.Ag在石英脉中的含量高于角页岩，基本上与Mo的变化成正相关。

4.Ca在石英脉中的含量比近矿角页岩高。5个角页岩样品Ca含量平均为1.34%；6个石英脉样品平均为2.3%；2个含矿围岩Ca含量平均为3%。

成矿流体的特征及演化过程

以上资料反映了金堆城钼矿成矿流体的如下特征及演化过程：

1.早期成矿流体以富钾为特征，表现为钾质蚀变强烈。而且，钾质交代发生较早，熊耳群安山玢岩的角页岩化（黑云母化）即是钾质交代的

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

开始，前人称之为钾质角岩[3]。到了热液阶段，钾长石化更为广泛，形成各种钾长石脉。钾质交代的广泛发育与花岗斑岩的富钾特征是一致的，从表3可以看出，围岩中K_2O含量为3%左右。在遭受接触变质—热液交代之后，K_2O含量明显增加，增加的钾质显然来自富钾的金堆城花岗斑岩。CaO含量急剧减少，说明围岩中的钙质被大量转移出来进入热液，从而使其由富钾转变为富钙。

矿区岩石中K_2O和CaO含量表（%）　表3

	岩石名称	K_2O	CaO	资料来源
岩体	钾长花岗斑岩	5.31	0.56	华锡堂，1982
接触带岩石	黑云母化安山玢岩	1.95	1.99	郑延力，1983
	角页岩化安山玢岩	1.34	2.56	郑延力，1983
	外接触带熊耳群	5.05	3.28	黄建军等，1982
围岩	熊耳群火山岩	2.99	1.18	黄建军等，1982
	熊耳群安山玢岩	3.32	1.53	郑延力，1983

2.中—晚期的成矿流体以富钙为特征。这一点由：①矿石中方解石、浊沸石发育；②包裹体测定及电镜分析均显示Ca为热液中的主要阳离子；③含氟矿物为萤石，未见黄晶；④含矿石英脉中Ca的含量高所证实。很明显，热液中的Ca是来自于围岩而不是花岗斑岩。

金堆城钼矿的矿石很可能主要形成于热液活动的中—晚期，与富Ca的流体关系较密切。表现为许多辉钼矿与碳酸盐矿物伴生；而且，包裹体测温数据都比较低，大多数属于中温阶段。对此可有两种解释：一是石英脉主体沉淀的温度比较低；二是早期高温包裹体被晚期较低温的流体所破坏（重新充填），意味着晚期的热液比早期丰富。G. Westra[6]在研究网脉型钼矿时指出：缺少同源的喷出岩，说明岩浆中含水分低，或岩体侵位深。金堆城花岗斑岩的岩石学特征说明它并非深侵位，可能是含水分较低。据薛祖雷等的资料，脉石中δO^{18}为9～11.5‰，据此推算的热液δO^{18}为3.07‰左右，相当于岩浆水与地表水的混合成分，证实了成矿过程中有地表水参与。

矿床成因问题

金堆城钼矿床的成因类型至今尚有争议，大部分研究者将其归入斑岩型钼矿，而陈南生则归入沉积—后期岩浆气液叠加型钼矿[1]。笔者认为可归入斑岩型。然而，许多研究资料都表明，金堆城钼矿并不是简单的斑岩钼矿，有它特殊的成因特征。即一个高硅富钾的花岗岩体，一个富钙和具高钼背景值的围岩。前者是斑岩型钼矿的共性，后者则是金堆城钼矿的个性。

西方学者一般把斑岩型或网脉型钼矿床分为两大类，如W. H. White等人的克莱迈克斯（花岗岩）型和石英二长岩型[5]；R. H. Sillitoe的裂谷型和俯冲带型[7]；G. Westra和S. B. Keith的富钾型和贫钾型[8]；F. E. Mutschler等的花岗岩系和花岗闪长岩系[4]，等等。金堆城钼矿的特征，并不与上述类型中的某一个相吻合。花岗斑岩富钾、氟，符合诸分类中的前一类；而不见黄晶，热液中富钙又与后一类相近似。

本文所述成矿流体富钙特征，说明以下两个与成因有关的问题。

1.围岩中大量钙质的加入使成矿流体由早期的富钾变为中—晚期的富钙；同时，也因地表水的参与而使流体变得丰沛，使围岩中某些组分（水分）广泛地参与了成矿过程。如果围岩中含有较丰富的钼，完全可能为成矿提供物质来源。许多研究者已讨论过围岩中钼含量高，为成矿提供钼元素的可能性。本文成矿流体的演化特征可作为围岩提供成矿元素的又一佐证。

2.金堆城钼矿主要成矿阶段的温度偏低，也不同于一般的斑岩型钼矿。这一特点可能与热液富钙有关，由于Ca^{2+}的存在而降低了钼的沉淀温度。据R. W. Smith和D. Norman对辉钼矿在热液中溶解度计算的研究结果[9]表明，钼在热液中主要以$HMoO_4^-$的络离子形式运移；当钙在热液中大量存在时，可以形成溶解度比辉钼矿高$n\cdot10^3$倍的$CaMoO_4$，从而阻止钼以辉钼矿的

3 薛祖雷等：金堆城斑岩钼矿特征，1983年

1 陈南生：我国钼矿床的地质地球化学特点和钼矿床的成因探讨

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

金堆城矿石（及围岩）中某些元素的含量　　表2

类型	围岩（角页岩）					含矿围岩		含矿石英脉					
样号	72	79	80	91	88	77	78	73	75	82	92	86	87
K	7	7	7	7	7	7	3	0.7	<0.7	<0.7	0.7	<0.7	<0.7
Al	10	10	7	>10	10	10	7	1	1	0.7	1.5	1	0.2
Fe	7	7	7	7	7	7	3	10	7	2	7	3	0.7
Mg	5	3	3	5	3	3	1.5	0.05	0.05	0.03	0.3	0.03	0.015
Ca	0.7	2	1.5	1.5	1	3	3	5	2	1.5	3	2	0.3
Ba	2000	2000	1000	1500	1500	1500	700	100	30	70	70	30	30
Sr	300	700	150	300	300	700	700	30	30	30	30	15	< 5
La	150	50	200	70	150	70	30	<30	<30	<30	<30	<30	<30
Sn	30	30	30	15	15	15	30	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Zr	150	150	200	150	150	150	70	15	<10	15	30	<10	10
Sc	30	20	30	30	30	30	15	< 5	< 5	< 5	5	< 5	< 5
Ti	7000	7000	10000	7000	7000	7000	5000	70	150	100	1500	150	150
V	150	150	200	300	300	300	100	15	15	7	70	10	10
Cr	150	150	150	150	100	150	50	2	3	3	15	2	1.5
Mn	1500	1500	3000	2000	1500	700	1000	700	300	300	1500	300	150
Cu	1000	200	300	300	300	200	700	1500	700	200	1500	700	100
Pb	70	70	50	50	30	30	50	70	70	70	30	150	<10
Zn	< 300	< 300	300	< 300	< 300	< 300	< 300	<300	1500	300	<300	< 300	<300
Co	30	70	30	70	70	30	15	30	30	30	50	70	50
Ni	30	30	20	30	30	30	20	30	20	7	30	7	5
Ag	<0.5	<0.5	0.5	<0.5	<0.5	<0.5	1.5	10	3	1.5	2	1.5	<0.5
Mo	1000	100	10000	300	300	2000	300	10000	15000	15000	1500	10000	500

注：K，Al，Fe，Mg，Ca为百分比，其他为ppm。

形式沉淀，使大量的钼继续保存在富钙的溶液中，直到温度较低时才以辉钼矿沉淀析出。

笔者在美国工作期间得到T. Theodore和W. Hall的指导和帮助，本文承徐克勤教授、刘孝善副教授审阅，在此谨致谢意。

参考文献

[1] 李延昌：地质与勘探，1983，第6期

[2] Hall, W., et al; Econ. Geol., 1974, v. 69

[3] Roedder, E.; Econ. Geol., 1962, v. 57

[4] Crawford, M. L.; Mineralogical Association of Canada Short Course Handbook, No. 6, 1981

[5] Westra, G., et al; Econ. Geol., 1981, v. 76

[6] White, W. H., et al; Econ. Geol., 75th Anniv. vol., 1981

[7] Sillitoe, R. H.; Mining Magazine, June, 1980

[8] Mutschler, F. E., et al; Econ. Geol., v. 76

[9] Smith, W. R., et al; GSA Abstracts with Programs, 1980

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net