

斑岩钼矿热液流体的地球化学演化 ——以美国亨德森斑岩钼矿为例

王 成¹, 龚庆杰², 席斌斌³

(1. 江苏省有色金属华东地质勘查局研究所, 南京 210007;

2. 中国地质大学(北京) 地球科学与资源学院, 北京 100083;

3. 中石化石油勘探开发研究院 无锡石油地质研究所 江苏 无锡 214151)

摘 要: 以美国亨德森斑岩钼矿为例, 从地球化学、矿物学等多角度剖析了斑岩矿床体系中流体演化的过程。成矿流体随时间从高温向低温演化, 不同的阶段有不同的矿物组合发育形成, 不同的元素在流体地球化学演化途径中的化学行为也不尽一致。体系中不同部位的流体地球化学演化途径遵循一个大的方向和规律, 但某些阶段也有所差异, 这种差异可能是由流体的不同成分和侵位深度、流动方向不同引起的。

关键词: 斑岩钼矿; 流体演化; 地球化学

doi: 10.3969/j.issn.1001-1412.2009.02.011

中图分类号: P595; P618.65 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-1412(2009)02-0146-06

0 引言

要认识矿体形成的地质过程, 就有必要从地球化学、矿物学等多角度来剖析矿床。矿体由热液流体演化而来, 而热液流体的地球化学演化可看作时间、空间、系统温度以及化学成分的函数。利用详细、全面的地球化学调查, 结合地质研究, 可推断成矿流体的演化途径, 有助于我们进一步认识矿床, 寻找矿床。作为主要钼源的斑岩钼矿一直是研究的热点, 本文以美国科罗拉多州亨德森斑岩钼矿为例, 试图从地球化学、矿物学角度解释斑岩钼矿矿质迁移沉淀机制, 包括金属的引入、迁移、沉淀以及流体演化等。

1 亨德森斑岩钼矿的地质概况

亨德森斑岩钼矿位于美国科罗拉多州丹佛市以西 81 km 处, 与 Climax 矿床一样, 是用于研究斑岩矿

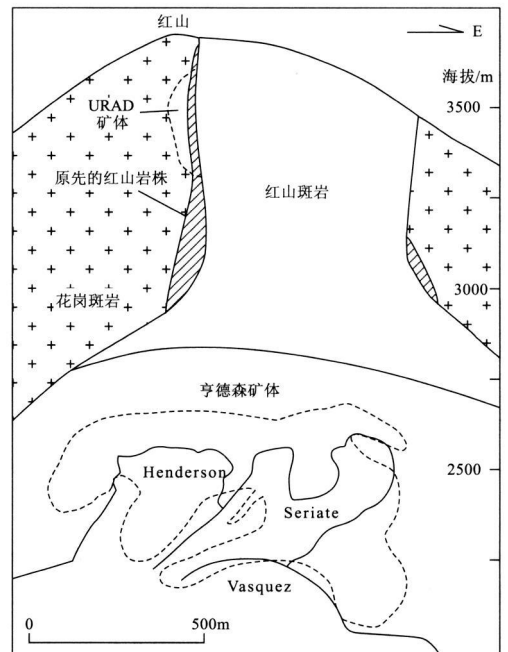


图 1 亨德森矿床剖面图

Fig. 1 Section of Henderson porphyre Mo deposit

床围岩蚀变和金属沉淀机制的理想矿床之一, 是斑岩钼矿床的典型代表。亨德森矿床是与 Red Mountain

收稿日期: 2008-03-12

作者简介: 王成(1981-), 男, 安徽宿州人, 助理工程师, 硕士, 从事矿床地球化学研究。通信地址: 江苏省南京市白下区大光路 26 号华东大厦 208 室; 邮政编码: 210007; E-mail: wangcheng118@163.com

黑云母高硅流纹质斑岩有关的钼矿, 矿体主要形成于 33~ 17 Ma, 陆缘火山弧向弧后裂谷系统转变的环境下^[1]。矿床中有许多小岩株, 这些岩株从空间上可分为 3 个紧密联系的侵入中心, 由老到新分别为: Henderson 岩株(简称 H), Seriate 岩株(简称 S)和 Vasquez 岩株(图 1)。亨德森斑岩钼矿 Mo 储量有 437 Mt 辉钼矿(钼平均品位为 0.38%)^[2]。

2 热液矿物组合

根据热液矿物的形成温度以及其相互关系、岩石学、流体包裹体的研究等, 可将其分为高温、中高温、中温和低温 4 组。前人^[3]研究了斑岩矿床中高温的改造矿化, 认为在岩脉中与石英+ 萤石+ (辉钼

矿) 充填有关的矿物组合有两种: 硅化, 石英+ 萤石+ (辉钼矿); 强钾化, 钾长石+ 石英+ 萤石+ (辉钼矿)+ (黑云母)。

广义上的低温组合是指除高温组合外的其他所有组合, 具体包括中高温、中温和低温 3 组, 温度在 500~ 200℃。低温矿物组合可以出现在矿体侵入中心的上部, 也可以发育在其旁侧(表 1, 表 2)。但上部与两侧的组合演化略有不同, 侵入中心上部组合起源于几个更深的向上侵入到矿化岩株顶部的流体; S 中心两侧的矿物组合起源于 S 岩枝顶点释放的流体, 流体沿岩株两侧向底部注入。流体包裹体检测结果表明, 两套组合流体的盐度有所差异, 侵入中心的上部为高盐度(富 Cl) 流体; S 中心两侧为没有岩盐、钾盐继承矿物的流体, 是一种贫 Cl、富 F 的流体^[2]。

表 1 矿物组合分类
Table 1 Mineral assemblage classification

组合分类	侵入中心上部	S 岩株两侧
高温	石英+ 萤石, 石英+ 钾长石+ 辉钼矿	石英+ 萤石, 石英+ 钾长石+ 辉钼矿
中高温	杂色钾长石+ 石英, 磁铁矿+ 钾长石	黑云母+ 钾长石, 黄玉+ 黑云母+ 磁铁矿
中温	黄玉+ 黄铁矿, 绢云母+ 黄铁矿	黄玉+ 磁铁矿, 绢云母+ 磁铁矿, 绿黑云母
低温	黄铁矿+ 粘土, 闪锌矿, 石榴石, 菱锰矿	磁黄铁矿

依据流体包裹体以及地球化学数据等资料, 亨德森矿床的高温阶段为 600~ 460℃, 中温 530~ 310℃, 低温 390~ 200℃(表 2)。由流体包裹体关于低温组合形成温度以及流体盐度的研究, 综合相图、岩石学、层序学、热液矿物组合时空分布, 热液流体演化随时间、温度的下降, 先后由钾化到绢云母化, 再到粘土化(图 2)。

图 2 表示了亨德森钼矿两套组合的非成矿成分物质的地球化学演化途径。由于低温矿物组合是由高温时流体演化而来的, 所以可以假设两种途径(侵入中心上部和 S 中心两侧) 的起点是一样的。

由图 2a, 图 2b 可以看出, S 中心两侧流体沿钾长石- 黄玉边界演化, 而侵入中心上部流体以更接近不变点的方式向黄玉演化, 随后黄玉饱和, 流体开始绢云母化。两种途径在低温时合并, 流体最终在主岩中与钾长石平衡。两种途径的共同点是主要的注重点: 在钾化向绢云母化过渡过程中, 都经历黄玉的发育形成阶段, 即黄玉不饱和(高温) 到饱和析出(中温), 再到欠饱和(低温); 在流体演化的过程中, 黄玉只在中温阶段产出。

表 2 亨德森矿床的流体包裹体研究(数据据文献[4])

Table 2 Data of fluid inclusion of Henderson porphyre Mo deposit

分组	矿物组合	温度(℃)	盐度(%)
中高温	杂色钾长石+ 石英	/	/
	磁铁矿+ 钾长石	460~ 530	< 29
	黑云母+ 钾长石	500~ 600	< 29?
	黄玉+ 黑云母+ 磁铁矿	/	/
中温	黄玉+ 黄铁矿	400~ 510	多数< 29
	绢云母+ 黄铁矿	310~ 500	多数< 29~ 36
	黄玉+ 磁铁矿	400~ 530	< 29
	绢云母+ 磁铁矿	400~ 530	< 29
	绿色黑云母	410~ 510	< 29
低温	黄铁矿+ 粘土	200~ 350	多数< 29~ 35
	闪锌矿	200~ 380	多数< 28~ 36
	石榴石	200~ 380	多数< 28~ 36
	菱锰矿	200~ 390	< 29
	青磐岩	210~ 320	< 29

考虑把 Fe 加到系统中来看, 相图中黑云母区域就可以显示出来了。在高温矿物组合中, 早期石英- 萤石组合缺少黑云母, 而后来的石英+ 钾长石+ 辉钼矿组合局部含有棕色黑云母; 中高温时, 侵入中心上部流体钾化途径几乎不涉及钾长石- 黑云母边

界,而直接向黄玉演化,S 中心两侧流体沿钾长石-黑云母不变线向更高的 $a_{F^{2+}} \cdot a_{H^+}$ 演化; 进入中温(即绢云母化)时期(图 2d), 侵入中心上部流体演化到 $a_{Fe^{2+}}/a_{H^+}$ 足够低时, 处于黄玉相的流体可能发育成一个绢云母外壳取代岩浆钾长石和黑云母; S 两侧流体向更高的 $a_{Fe^{2+}}/a_{H^+}$ 演化, 处于黄玉相时可以发育形成绢云母或黑云母带状外壳。图 2c, 图 2d 主要体现两种演化途径的差异: 侵入中心上部流体在高、中温演化阶段很少形成黑云母, 而 S 中心两侧流体则有明显的黑云母产出。

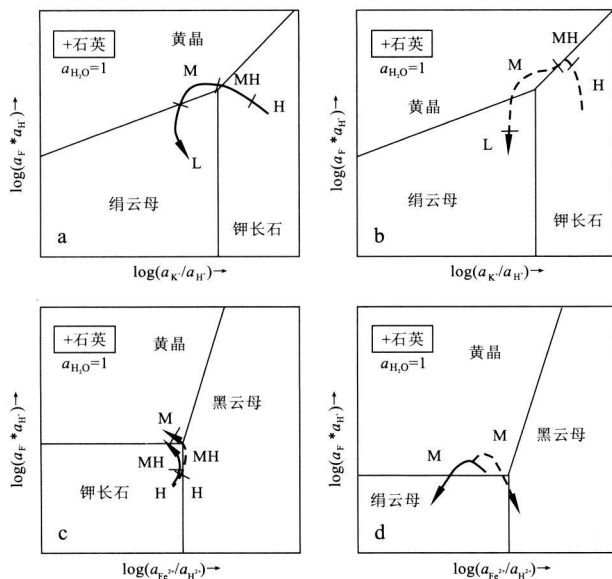


图 2 亨德森矿床中流体演化相图(数据据文献[4])

Fig. 2 Phase diagram showing ore fluid evolution of Henderson porphyry Mo deposit

图 2 中的箭头描述了流体随时空演化的地球化学途径, 假设两套流体的初始成分相似的, 图 2a, 图 2b 描述涉及钾长石、绢云母和黄玉的相平衡; 图 2c, 图 2d 则是钾长石(绢云母)、黑云母和黄玉的相平衡。

实线: 侵入中心上部的组合 虚线: S 中心两侧流体的演化

H. 高温 MH. 中高温 M. 中温 L. 低温

3 物质迁移

图 3 描绘了亨德森矿床两套流体演化进程中的物质运移以及相应矿物的形成。

(1) 碱金属: 碱金属经过了一个复杂的迁移历程。在侵入中心上部, 钾在高温下以石英-萤石组合开始淋滤, 接着添加到石英-钾长石-辉钼矿组合岩石中, 还可能添加到杂色钾长石-石英, 磁铁矿-钾长

石组合中。在中、低温条件下, Na 从 S 两侧岩石中渗出; 而在侵入中心上部, Na 一直从围岩中滤出进入流体。S 中心两侧局部出现的富钠长石进一步说明流体产出矿物组合遵循一个温度降低途径。

(2) Fe: 矿物学证据表明, Fe 的滤出发生在流体由高温向中高温演化过程中, 在围岩中有低的总 Fe 质量分数^[4]。在侵入中心上部, Fe 在石英-萤石, 石英-钾长石-辉钼矿, 杂色钾长石-石英组合形成的过程中滤出进入成矿流体, 这可以由岩浆磁铁矿、黑云母的减少和含铁热液相的缺位来证明。接着随着温度的下降, Fe 首先在磁铁矿-钾长石组合中以磁铁矿的形式添加到围岩中, 而后多数固定在黄铁矿中。在 S 中心两侧, Fe 在演化次序中淋滤结束的较早(图 3), 磁铁矿和含铁硅酸盐以黑云母-钾长石组合开始沉积, 沉积富集在黄玉-黑云母-磁铁矿和黄玉-磁铁矿组合中。就单个岩脉而论, 从手标本和岩相学等观察资料可以明显看出, 流体和长石斑晶之间的反应对于磁铁矿和黄铁矿的沉淀很重要, 这种在高温下流体和钾长石之间的围岩反应能象促进辉钼矿沉积的方式一样促进磁铁矿和黄铁矿的沉淀^[4]。

(3) F: F 在流体演化形成各种矿物组合阶段持续添加到围岩中(图 3), F 在大多数晚期形成的矿物组合中都有, 尤其是许多其他热液相(黄玉、云母、石榴石)都明显地固定了 F。尽管热液流体的运移以及与围岩持续的反应导致了 F 的广泛分布, 地球化学分析表明, 强 F 富集出现在钼矿体内, 就亨德森矿床而言, F 的质量分数变化与 Mo 是一致的^[4]。

(4) Mo: 后期热液流体在高温下引入系统, Mo 在许多旋回中都有沉淀, 每次旋回都对应一个矿化岩株的侵位和结晶。Mo 的离子半径小而电价高, 具有较强的极化能力, 且有空余的电子轨道, 是形成络合物的很好的中心离子^[5]; Mo 能与(CO)作用形成低熔点易升华的络合物, 随流体迁移到地壳浅部, 在有利的环境氧化、硫化沉淀^[6]。在石英-萤石组合形成的过程中, Mo 很大部分保持在溶解状态, 但是大多数 Mo 以石英-钾长石-辉钼矿组合沉积。有研究证明辉钼矿沉淀主要是由于岩压和静压之间的波动所致, 亨德森钼矿床成矿流体压力近于或略高于岩压, 其结果有效地阻止了雨水从岩体边缘的断裂中渗入^[7]。因为雨水作用不大, 致使运移至岩体顶部或边缘的成矿流体形成了钼矿壳^[7]。并且亨德森钼矿区晚期岩浆热液向成矿流体转化过程中还发生过强烈的沸腾作用^[8]。

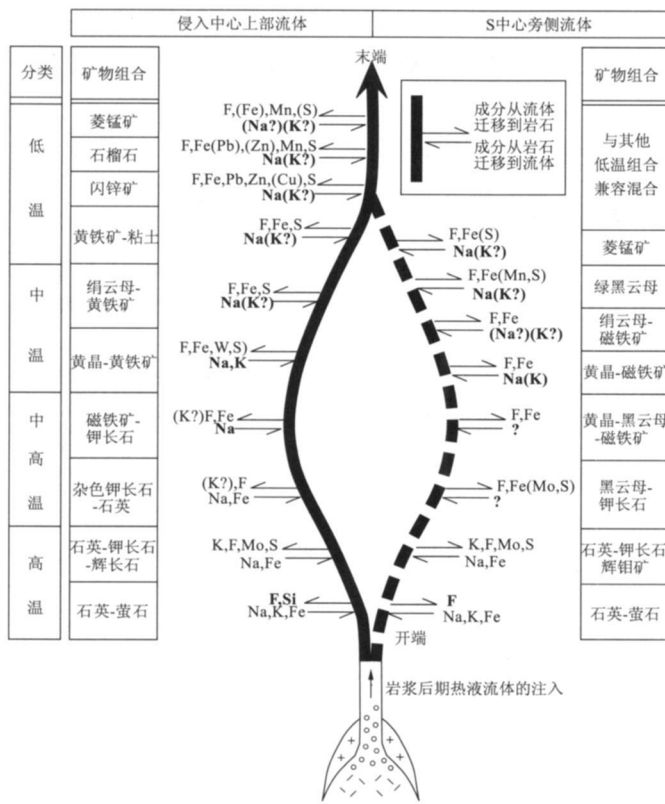


图 3 亨德森矿床物质迁移示意图

Fig. 3 Sketch showing ore material mobilization of Henderson porphyry Mo deposit
实线: 侵入中心上部组合 虚线: S 中心两侧流体的演化

(5) W: W 在高温下由矿化岩枝带入, 在所有的高温、中高温组合矿化期保持溶解状态, W 主要在中温下以石英-黄铁矿组合沉积。

(6) Pb, Zn, Mn: 亨德森钼矿中 Zn, Pb 和 Mn 的矿化与我国多数斑岩钼矿的矿化在矿物组合、时空分布上有很大的相似性^[9-11]。Zn, Pb 在高温阶段进入体系, 并在高温、中高温、中温阶段以溶解状态通过。Zn, Pb 主要在低温阶段沉积, 形成闪锌矿和方铅矿; Mn 也是在高温由岩枝进入体系, 尽管有少量的 Mn 在一些高温组合中固定在云母中, 但低温组合石榴石、菱锰矿才是 Mn 的主要载体, 在流体演化的晚期沉淀成矿。

4 斑岩体系起源以及流体演化

亨德森钼矿热液流体主要来自于深部岩浆, 很少有天水的参与, 是一种含有 Zn, Pb, Cu 的高盐度流体($w(\text{NaCl}) = 28\% \sim 65\%$); 流体包裹体的均一

温度表明, 亨德森斑岩矿床矿化期温度主要在 $550 \sim 350^\circ\text{C}$ ^[4]。流体在绢云母化阶段若盐度较高, 且一直保持到粘土化阶段, 或许表明体系流体是以岩浆水为主, 天水的掺入不是流体的主要来源。亨德森钼矿床运移至岩体顶部或边缘的成矿流体形成了钼矿壳, 也提供了雨水作用不大的证据^[7]。无论是侵入中心上部的流体, 还是 S 中心两侧的流体, 其演化的总趋势是一致的: 随着时间的推移, 温度逐渐降低, 先后经历了石英-萤石, 石英-钾长石-辉钼矿, 黑云母-钾长石, 黄玉饱和沉淀-绢云母化, 粘土化以及青磐岩化。钾化到绢云母化主要依靠温度的下降来推动。从钾化开始(600°C)到绢云母化结束(300°C), 流体 $\log a_{\text{K}^+} / a_{\text{H}^+}$ 基本保持恒值(~ 3), 但是 $a_{\text{F}^-} \cdot a_{\text{H}^+}$ 增加了^[4]。流体在高温硅化和强钾化时, 黄玉欠饱和, 但是经过了更深入的流体演化后, 黄玉在两套组合中均有沉淀。在流体再度发生黄玉欠饱和之前, 黄玉形成在弱钾化、钾化-钠化过渡带、绢云母组合中, 伴随 $a_{\text{F}^-} \cdot a_{\text{H}^+}$ 增加, 温度(压力)下降。

侵入中心上部和 S 中心两侧的流体演化有所不同: 侵入中心上部流体的盐度更高些, 演化过程氧化强度也略大; H 中心上部的后期富 Cl 流体大部分向上向外流动, 以高温、陡窄通道、放射状侵入细脉为特点, 相比之下, S 岩株分离出的流体向下向外流动, 以高温、同心圆式逐渐向外浸透, 通常在开放空间流体演化形成了 S 两侧不同的低温组合, S 岩株附近的高温岩脉普遍出现低 Cl、富 F、富 Fe、富 K 的铝硅酸盐流体演化。两套组合的盐度有明显的不同, 侵入中心上部流体盐度较高些, 一般 $w(\text{NaCl}) = 28\% \sim 65\%$; S 中心侧面的盐度 $< 29\%$ ^[4]。另外, 相平衡表明, 在可对比的温度下, 形成在侵入中心上部的组合比 S 中心旁侧的组合具有更高的 f_{S_2} , f_{O_2} 和 $a_{\text{K}^+} / a_{\text{Na}^+}$, 稍低的 $a_{\text{K}^+} / a_{\text{H}^+}$ ^[4]。

随着流体体系温度的下降, 金属沉淀的次序一般为: Mo-W-Pb, Zn, (Cu)-Mn, 矿物组合的分布空间次序(从流体侵入的开端到末梢)一定程度上依赖流体流动的方向(图 3)。

将亨德森斑岩钼矿与我国东秦岭一大别山钼矿带比较, 发现除形成时代和构造环境外, 其他地质特征基本一致。东秦岭一大别山钼矿带是中国重要的大型钼矿分布区之一, 也是仅次于美国西部 Climax-Henderson 斑岩钼矿带的全球第二大钼矿带。

形成时代在 $(221.5 \pm 0.3) \sim (132.4 \pm 2.0)$ Ma 之间,集中于 $(144.8 \pm 2.1) \sim (132.4 \pm 2.0)$ Ma,东秦岭一大别山钼矿带斑岩体产于秦岭碰撞造山带内部^[1,12],地球动力学背景为华北克拉通与扬子克拉通的碰撞造山后陆内造山局部伸展过程、中国东部地球动力学体制大转换晚期岩石圈拆沉及伸展时期^[9]。我国东秦岭一大别山钼矿带矿床主要矿化温度比亨德森矿床稍低,为 240~450 °C。C, H, O, S, Pb 等稳定同位素研究表明,东秦岭地区钼矿床的成矿流体多数表现为以岩浆水为主的混合热液,晚期有大量大气降水混入,成矿物质主要来源于岩浆^[9]。

5 结论

综合亨德森钼矿与我国东秦岭斑岩钼矿带的矿床研究,斑岩钼矿成矿流体的演化过程如下:

斑岩钼矿中低温矿物组合形成的温度范围在 500~200 °C,这也是斑岩矿床的主要矿化阶段。其中,黄玉在中温时产出;Fe 主要在高温、中高温滤出,而后赋存在低温矿物组合中;W, Zn, Pb 和 Mo 在高温下一起进入系统,但是它们直到流体演化到末期才沉积。大多数 Mo 以石英-钾长石-辉钼矿组合在高温、中高温时沉积矿化。

流体演化的矿物组合与时间、空间以及系统温度有很大相关性。随着时间的推移,流体由岩体中心向外扩散,同时温度逐渐降低,围岩蚀变从钾化到绢云母化再到粘土化、青磐岩化。从钾化开始到绢云母化结束,矿物组合演化主要是石英-萤石、石英-钾长石-辉钼矿,黑云母-钾长石,黄玉饱和沉淀-绢云母-黄铁矿,粘土以及闪锌矿、菱锰矿等。

研究表明,流体从钾化到绢云母化, a_{K^+}/a_{H^+} 保持常量,相平衡和流体包裹体都证实了温度降低(而不是压力)为转变的主要驱动力。

在矿床一个具体的范围中,由于流体的原始成分、流动方向、侵位深度等不同,其演化途径略有不同:侵入中心上部的流体代表的是一种侵位较浅、富 Cl 的流体,这种流体在高、中温时很少形成黑云母;

而 S 中心两侧的流体则描述了侵位较深、富 F 贫 Cl 的流体,其流体主要是向周围和底部扩散流动。

参考文献:

- [1] 陈衍景,李超,张静,等. 秦岭钼矿带斑岩体锶-氧同位素特征与岩石成因机制和类型[J]. 中国科学(D 辑), 2000, 30(增刊): 64-72.
- [2] Eric Seedorff, Marco T. Einaudi. Henderson Porphyry Molybdenum System, Colorado: I. Sequence and Abundance of Hydrothermal Mineral Assemblages, Flow Paths of Evolving Fluids, and Evolutionary Style[J]. Economic Geology, 2004, 99: 3-37.
- [3] Carten R B, Geraghty E P, Walker B M, *et al.* Cyclic development of igneous features and their relationship to high-temperature hydrothermal features in the Henderson porphyry molybdenum deposit, Colorado[J]. Economic Geology, 1988, 83: 266-296.
- [4] Eric Seedorff, Marco T. Einaudi. Henderson Porphyry Molybdenum System, Colorado: II. Decoupling of Introduction and Deposition of Metals during Geochemical Evolution of Hydrothermal Fluids[J]. Economic Geology, 2004, 99: 39-72.
- [5] 田豫才. 辽西兰家沟钼矿区成矿构造、岩浆演化及成矿作用[J]. 矿产与地质, 1999 13(3): 135-140.
- [6] 郑大中, 郑若锋. 镇江谏壁钼矿床钼的迁移成矿机理初探[J]. 江苏地质, 2005, 29(2): 73-77.
- [7] Wallace S R, Mackenzie W B, Blair R G, *et al.* 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]. Economic Geology, 1978, 73: 325-368.
- [8] 徐兆文, 杨荣勇, 刘红樱, 等. 陕西金堆城斑岩钼矿床成矿流体研究[J]. 高校地质学报, 1998, 4(4): 423-431.
- [9] 李永峰, 毛景文, 胡华斌, 等. 东秦岭钼矿类型、特征、成矿时代及其地球动力学[J]. 矿床地质, 2005, 24(3): 292-304.
- [10] 赵五洲, 严海麒, 靳拥护, 等. 河南汝阳东沟钼矿岩石矿物特征[J]. 中国钼业, 2007, 31(4): 3-9.
- [11] 黄典豪, 杜安道, 吴澄宇, 等. 华北地台钼(铜)矿床成矿年代学研究[J]. 矿床地质, 1996, 15(4): 365-373.
- [12] 李永峰, 王春秋, 白凤军, 等. 东秦岭钼矿 Re-Os 同位素年龄及其成矿动力学背景[J]. 矿产与地质, 2004, 18(6): 571-578.

THE GEOCHEMICAL EVOLUTION OF HYDROTHERMAL FLUIDS IN PORPHYRY MOLYBDENUM DEPOSIT —TAKE THE AMERICAN HENDERSON PORPHYRY

MOLYBDENUM DEPOSIT AS AN EXAMPLE

WANG Cheng¹, GONG Qing-jie², XI Bin-bin³

(1. Institute of Eastern China Geological and Mining Organization for Non-ferrous Metal, Nanjing 210007, China; 2. School of Earth Sciences and Resources, China University of Geoscience, Beijing 100083, China; 3. Wuxi Research Institute of Petroleum Geology, SINOPEC, Wuxi 214151, Jiangsu, China)

Abstract: Taking American Henderson porphyry Mo deposit as an example the author analyzes fluid evolution process of the ore-forming system from aspects of geochemistry, mineralogy etc. The ore fluid evolved temporally from high to low temperature with different mineral assemblages developed in different evolutionary stages and behavior disparity of different elements in the evolutionary way. The geochemical evolution way of fluid in varied sections followed roughly the same direction and pattern but differences occurred in certain stages due to variation of the fluid composition, emplacement depth and flowing direction.

Key Words: porphyry molybdenum deposit; evolution of fluid; geochemistry

(上接第 122 页)

GEOLOGICAL FEATURES OF URANIUM MINERALIZATION IN THE
NORTHERN SLOPE OF THE MIDDLE SECTOR
OF NORTH QILIAN MOUNTAINS

WEI Jin-ting, AN Zhen-chang, AN Guo-bao

(No. 212 Team of Geological Bureau of Nuclear Industry in Gansu Province, Wuwei 733040, Gansu, China)

Abstract: The northern slope of the middle sector of North Qilian Mountains is an uranium ore belt in the west Gansu province. Lower Ordovician volcanics, Lower Silurian banded sandstone and siliceous sandstone and Upper Devonian massive conglomerate and pebble-sandstone are the important U-bearing formation. The mineralization is controlled by faults and cracks, extension of the ore belt by the regional NW tectonomagmatic rock belt. Ore bodies occur generally in the multiply active fractural zones. The mineralization is closely related to intrusive body temporally and spatially so as to many ore (mineralization) occurrences which are located in the intrusive body or in the surroundings. Late Caledonian-Late Yanshanian volcanic-sub-volcanic intermediate-acidic magmatism played an important role in mobilization, transportation and enrichment of uranium from the formation. U-mineralization is the result of combination of the strata, tectonism and magmatism thus the Na replacement hydrothermal type.

Key Words: U-ore belt; U-metallogeny; Lenglongling; the North Qilian Mountains