河北省青龙满族自治县四拨子-六拨子钼铜矿床成矿流体及成矿机制探讨*

李强[1] 孟祥元[2] 武峰[2] 王立生[2] 张志欣[1,3] 杨富全[1**] 刘锋[1]

LI Qiang[1], MENG XiangYuan[2], WU Feng[2], WANG LiSheng[2], ZHANG ZhiXin[1,3], YANG FuQuan[1**] and LIU Feng[1]

1. 中国地质科学院矿产资源研究所,国土资源部成矿作用与资源评价重点开放实验室,北京 100037
2. 河北省地质矿产局第五地质大队,唐山 063004
3. 中国科学院新疆生态与地理研究所,新疆矿产资源研究中心,乌鲁木齐 830011

1. *MLR Key Laboratory of Metallogeny and Mineral Assessment, Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing* 100037, *China*
2. *No.* 5 *Geological Party of the Hebei Bureau of Geology, Tangshan* 063004, *China*
3. *Xinjiang Research Center for Mineral Resources, Xinjiang Institute of Ecology and Geography, Chinese Academy of Sciences, Urumqi* 830011, *China*

2011-10-08 收稿, 2011-12-03 改回.

Li Q, Meng XY, Wu F, Wang LS, Zhang ZX, Yang FQ and Liu F. 2012. Ore-forming fluids and metallogenetic mechanism of Sibozi-Liubozi molybdenum-copper deposit in Qinglong County, Hebei Province. *Acta Petrologica Sinica*, 28(1):302 – 318

Abstract Sibozi-Liubozi molybdenum-copper deposit in Qinglong County is located in the east of Yanliao metallogenic belt, which is a newly-discovered medium-sized molybdenum-copper deposit. Molybdenite occurs in veinlets, stockwork, disseminated and membrane in the skarn hosted in quartz sandstone and dolomite, Changcheng System. The molybdenum mineralization is closely related with silicification. Ore bodies occur as bedded-like, vein and lenticular. On the basis of field evidence and petrographic analysis, the ore-forming process can be divided into two mineralization periods: skarn and quartz-sulfide. The quartz-sulfide period represents the main molybdenum-copper mineralization episode in the Sibozi-Liubozi deposit. Inclusions of the skarn period are dominantly fluid inclusions, while inclusions in quartz of the quartz-sulfide period mostly contain liquid inclusions, CO_2 bearing three-phase inclusions and pure CO_2 phase inclusions. Ore-forming fluids of skarn period are NaCl-H_2O system, the homogenization temperatures and salinities vary from 192 to 497℃ and from 5.41% to 16.53% equivalent respectively while the densities range from 0.59 to 0.92g/cm^3. Ore-forming fluids of quartz-sulfide period are NaCl-H_2O-CO_2($\pm CH_4/N_2$) type of fluids, the homogenization temperatures and salinities vary mainly from 160 to 330℃ and from 2.07% to 15.17% equivalent respectively while the densities range from 0.69 to 1.01g/cm^3. The $\delta^{18}O_{SMOW}$ values of quartz in the ore vein range from 9.6‰ to 14‰ with corresponding $\delta^{18}O_{H_2O}$ values of −3.61‰ to 5.30‰ and δD values of fluid inclusions between −128‰ and −80‰. The isotopic data imply that the ore-forming fluids of Sibozi-Liubozi molybdenum-copper deposit have the characteristic of mixing magmatic and meteoric water. The $\delta^{34}S$ values of sulfide range from −0.9‰ to 5.7‰ with an average of 2.9‰, indicating that the sulfur in the fluids was derived from deep-seated magma. The Sibozi-Liubozi molybdenum-copper deposit took place in the earlier times of Early Jurassic, with its metallogenesis related to the late granite porphyry magma hydrothermal activity.

Key words Fluid inclusions; Stable isotopic; Ore-forming fluids; Metallogenetic mechanism; Molybdenum-copper deposit; Sibozi-Liubozi

摘 要 河北省青龙满族自治县四拨子-六拨子钼铜矿位于燕辽成矿带东部,是近年来发现的中型钼铜矿床。辉钼矿呈细脉状、网脉状、浸染状、薄膜状赋存于长城系石英砂岩及白云岩中的矽卡岩带,钼矿化与硅化关系密切。矿体呈似层状、脉状

* 本文受矿产资源补偿费项目(200702)资助.

第一作者简介:李强,男,1987 年生,硕士生,矿床学专业,E-mail: liqiang200620062@yahoo.com.cn

** **通讯作者**:杨富全,男,1968 年生,博士,研究员,从事矿床地质、地球化学研究,E-mail:fuquanyang@163.com

和透镜状。矿床的形成经历了矽卡岩期和石英-硫化物期，铜和钼矿化主要形成于石英-硫化物期。研究表明，矽卡岩期矿物以发育液体包裹体为特征，石英-硫化物期石英中主要发育液体包裹体、含 CO_2 两相和三相包裹体。矽卡岩期成矿流体为高-中温（192～497℃）、中-低盐度（5.41%～16.53% NaCleqv）、中-低密度（0.59～0.92g/cm^3）的 NaCl-H_2O 体系。石英-硫化物期成矿流体为中-低温（主要变化于 160～330℃）、低盐度（2.07%～15.17% NaCleqv）和中低密度（0.69～1.01g/cm^3）的 NaCl-H_2O-CO_2（±CH_4/N_2）型流体。石英的 δD_{SMOW} 为 -128‰～-80‰，$\delta^{18}O_{SMOW}$ 值为 9.6‰～14‰，$\delta^{18}O_{H_2O}$ 值为 -3.61%～5.30‰，表明成矿流体具有岩浆水混合大气降水的特征。硫化物的 $\delta^{34}S$ 变化于 -0.9‰～5.7‰，平均值为 2.9‰，表明成矿物质中硫来自深部岩浆。成矿时代为早侏罗世早期，成矿作用与花岗斑岩岩浆期后热液活动有关。

关键词 流体包裹体；稳定同位素；成矿流体；成矿机制；钼铜矿；四拨子-六拨子

中图法分类号 P618.41；P618.65

燕辽钼矿带西起内蒙古四子王旗、白乃庙，东至辽宁锦州-北票一线，位于华北板块与西伯利亚板块、太平洋板块的接合部位，是继东秦岭钼矿带之后中国第二大钼矿带，并呈现出良好的找矿前景（罗铭玖等，1991；黄典豪等，1996；代军治，2008）。目前在该成矿带中已发现钼（铜）矿床（点）20 余处，矿床类型主要为斑岩型、斑岩-矽卡岩型、矽卡岩型、热液脉型，如杨家杖子矽卡岩型钼矿、贾家营矽卡岩-斑岩型钼矿、兰家沟斑岩型钼矿、寿王坟矽卡岩型铜（铁、钼）矿、小寺沟斑岩-矽卡岩型铜（钼）矿床等（黄典豪等，1996；代军治等，2006；张遵忠等，2009）。河北青龙满族自治县四拨子-六拨子钼铜矿（40°16′15″N，118°43′30E）位于燕辽成矿带东部，为近年来新发现的一个中型钼铜矿床，处于详查阶段。目前矿区已经圈定了地表 13 条铜多金属矿体，深部 60 条钼矿体（河北省地矿局第五地质大队，2008①），展现出良好的找矿前景。对于矿床的地质特征、矿化类型、成矿流体性质、成矿物质来源和成矿作用目前还缺乏系统研究，制约了成矿规律总结和进一步找矿方向的确定。本文在野外系统地质调查基础上，对四拨子-六拨子钼铜矿床矿石中石英、透辉石、透闪石、绿帘石中的流体包裹体，石英中氢氧同位素组成和硫化物的硫同位素进行了系统的研究，确定了成矿流体的性质、来源及成矿物质来源，结合成岩成矿年代学研究，探讨了四拨子-六拨子钼铜矿床的成矿机制，为深入研究燕辽成矿带成矿规律提供依据。

1 成矿地质背景

四拨子-六拨子钼铜矿位于河北省青龙满族自治县县城西南约 30km 处，所处大地构造位置为华北地块北缘燕山造山带。区域出露地层主要为太古界迁西群、单塔子群，中-新元古界长城系、蓟县系、青白口系，古生界寒武系，中生界髫髻山组、后城组及新生界第四系（图 1）。迁西群为一套暗色麻粒岩、片麻岩、斜长角闪岩和磁铁石英岩组成的麻粒岩相-高角闪岩相变质岩组合（河北省地质矿产局，1989）；单塔子群为一套黑云变粒岩夹斜长角闪岩、黑云片岩、绿泥角闪片岩、磁铁石英岩的变质岩系组合；长城系为一套海相碎屑岩-硅质岩-碳酸盐岩建造，蓟县系为一套碳酸盐岩建造；青白口系为一套泥质灰岩；寒武系为一套碳酸盐岩及泥砂质沉积岩组合；髫髻山组为一套火山岩系组合，岩石组合为安山岩、安山质集块岩、安山质凝灰岩；后城组为一套火山岩、沉积岩系组合，岩石类型为安山质熔岩、砂页岩。

区内燕山期岩浆活动强烈而频繁，侵入岩发育。东部的肖营子岩体为燕山期侵入岩，总体呈南北向，岩性主要为斑状花岗岩，中细粒花岗岩，石英斑岩等。后期侵入的杂岩体多出露于肖营子岩体的西部，如大东沟、六柱坪、六拨子花岗岩体，采桑峪、四拨子西沟等花岗斑岩体。黄砬沟花岗岩、五道沟花岗斑岩、七拨子花岗岩、凉水河花岗闪长岩多呈岩株产出（图 1）。

2 矿床地质特征

2.1 矿区地层

矿区出露地层主要为中元古界长城系高于庄组及大红峪组（图 2），其次为迁西群。高于庄组以碳酸盐岩为主，分布于 F_6 断层北部、三拨子向斜核部、两翼及 F_7 断层南侧，自下而上划分为三段。第一段岩性组合为燧石结核、燧石条带白云岩及泥晶白云岩；第二段岩性组合为含锰砂岩及粉砂岩；第三段岩性组合为中薄层含燧石泥质白云岩、白云岩及大理岩化白云岩。大红峪组是一套以碎屑岩为主的沉积建造，主要出露于二拨子背斜核部，四拨子背斜南翼，二拨子东沟也有出露，自下而上可划分为二段。第一段主要为石英砂岩，第二段为互层状细砂岩与粉砂岩。迁西群出露于矿区西南部二拨子背斜核部及四拨子西沟，岩性为角闪斜长片麻岩。

2.2 构造及侵入岩

矿区断裂构造发育，主要为冷口断裂的次一级断裂，走向多为北西向，从南向北划分为 F_1～F_{11}（图 2）。根据断裂与矿体关系可划分为三期：第一期为成矿前断裂，分布在矿区南部，走向北西，与矿体关系不大（如 F_1）。第二期为成矿期断裂，主要为北西向的 F_4 及 F_5，与区域构造线方向一致，

① 河北省地矿局第五地质大队．2008．河北省青龙满族自治县四拨子-六拨子铜多金属矿普查地质报告

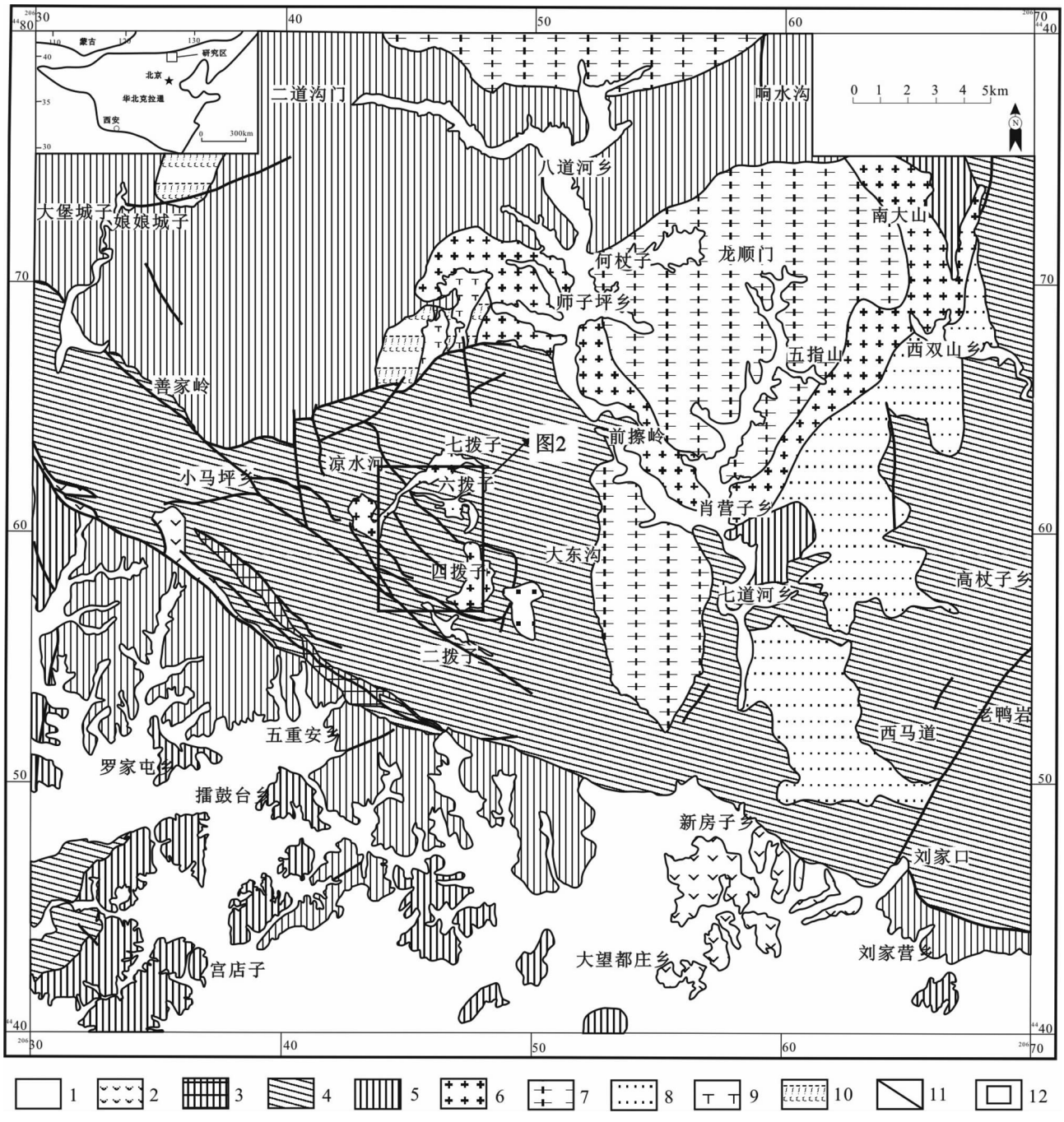


图 1 四拨子-六拨子钼铜矿区域地质略图(据河北省地矿局第五地质大队,2008 修改)

1-第四系砂砾;2-侏罗系火山岩;3-寒武系沉积岩;4-元古界沉积岩;5-太古界变质岩;6-花岗岩;7-斑状花岗岩;8-石英斑岩;9-正长斑岩;10-闪长岩;11-断层;12-图 2 位置

Fig. 1 Sketch geological map of Sibozi-Liubozi Mo-Cu deposit

1-gravel of Quaternary; 2-volcanics of Jurassic System; 3-sedimentary rocks of Cambrian System; 4-sedimentary rocks of Proterozoic Era; 5-metamorphic rocks of Archaean Era; 6-granite; 7-porphyritic granite; 8-quartz porphyry; 9-syenite porphyry; 10-diorite; 11-fault; 12-the location of figure 2

以逆断层为主,倾向主要为南西向,破碎带内见有方铅矿化、闪锌矿化。第三期为成矿后断裂(如 F_{11}),错断矿体。

矿区酸性侵入岩发育,主要有老商家、六柱坪、三拨子西沟、五拨子、达子沟、七拨子等岩体,分布于矿区的东、西、北部,呈岩株、岩墙及岩脉状侵入于长城系高于庄组及大红峪组中。岩体锆石 LA-ICP-MS U-Pb 年龄(李强等,2012)表明,矿区存在四期岩浆侵入活动:第一期为晚三叠世(211 ~ 206Ma),形成六柱坪和三拨子西沟细粒似斑状二长花岗岩;

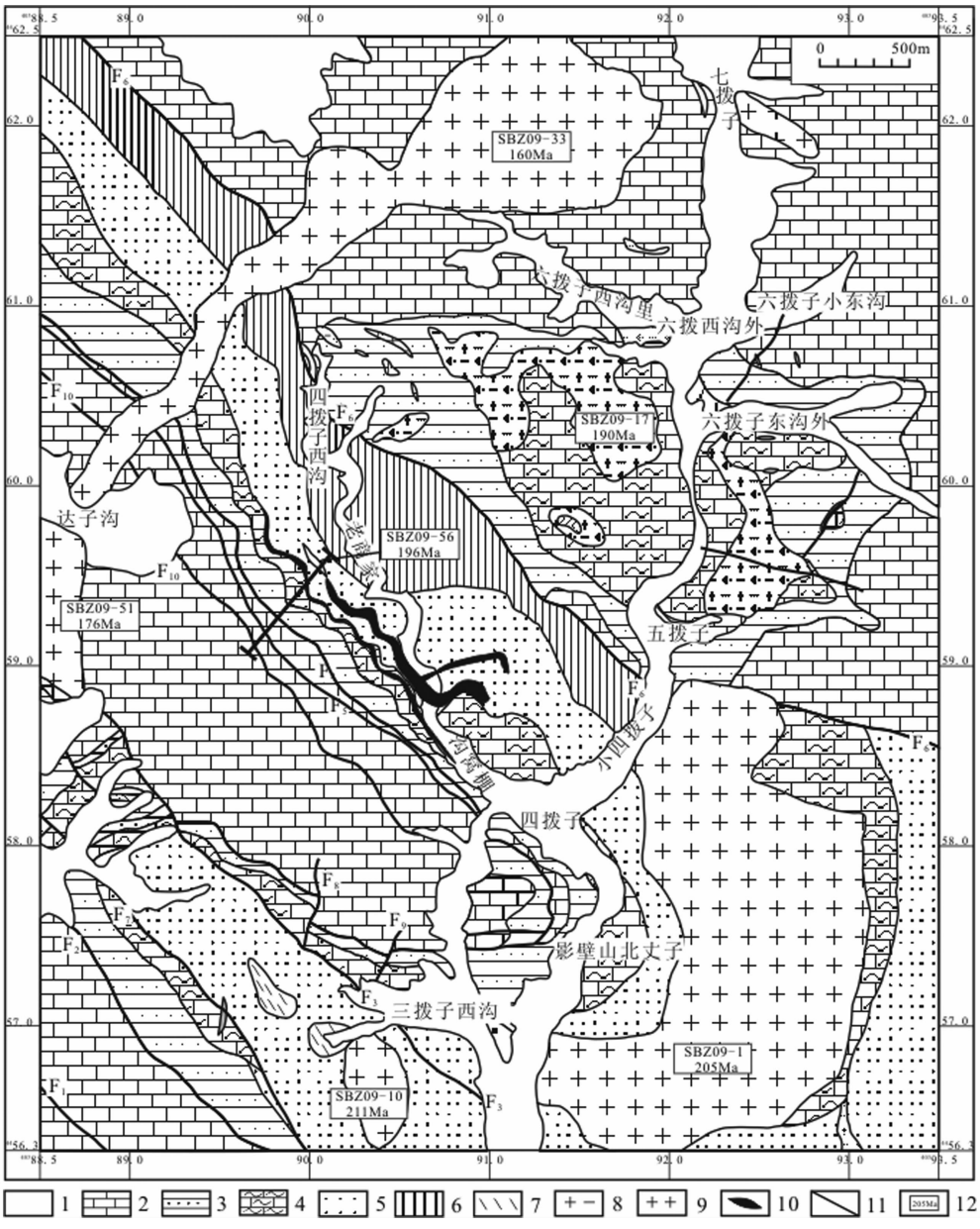


图 2　四拨子-六拨子钼铜矿矿区地质略图(据河北省地矿局第五地质大队,2008 修改)

1-第四系洪积物;2-长城系高于庄组三段大理岩化白云岩、含燧石泥质白云岩、白云岩;3-长城系高于庄组二段含锰砂岩、粉砂岩互层;4-长城系高于庄组一段燧石结核、燧石条带白云岩、泥晶白云岩;5-长城系大红峪组二段细砂岩、粉砂岩;6-长城系大红峪组一段石英砂岩;7-迁西群角闪斜长片麻岩;8-花岗斑岩;9-二长花岗岩;10-矿化体;11-断层;12-岩体年龄

Fig. 2　Geological map of Sibozi-Liubozi Mo-Cu deposit

1-proluvium of Quaternary; 2-calymmian marmorized dolomite, clayish dolomite with chert and dolomite of the third segment from Gaoyuzhuang Formation; 3-calymmian manganese sandstone, siltstone of the second segment from Gaoyuzhuang Formation; 4-calymmian manganese dolomite with nodular chert, zebra dolomite with chert and dolomicrite of the first segment from Gaoyuzhuang Formation; 5-calymmian fine sandstone and siltstone of the second segment from Dahongyu Formation; 6-calymmian quartz sandstone of the first segment from Dahongyu Formation; 7-amphilobized plagiogneiss of Qianxi Group; 8-granite-porphyry; 9-monzogranite; 10-mineralized body; 11-fault; 12-age of plutons

第二期为早侏罗世早期(196 ~ 190Ma),形成老商家和五拨子花岗斑岩;第三期为早侏罗世晚期(177Ma),形成达子沟细粒似斑状二长花岗岩;第四期为晚侏罗世早期(160Ma),形成七拨子粗中粒二长花岗岩。

2.3　矿体及矿石特征

四拨子-六拨子钼铜矿区地表矿体(脉)以铜为主,共发现 5 条矽卡岩蚀变带,分布于沟窝棚-达子沟地段,各矽卡岩

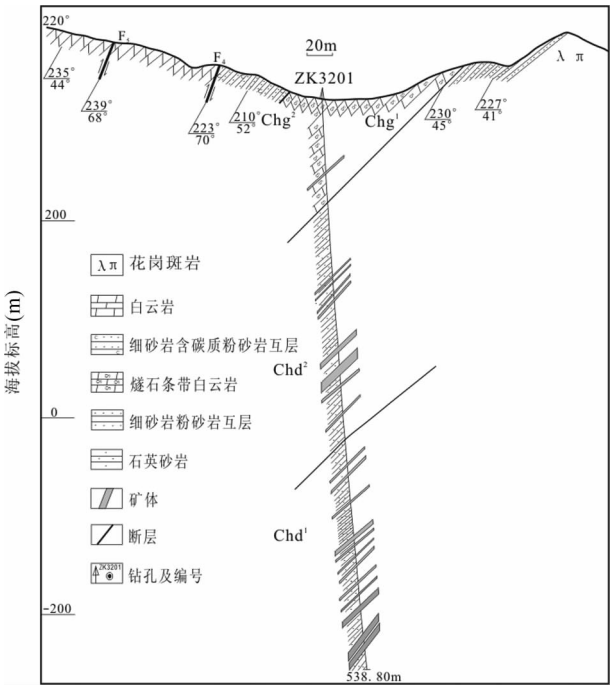


图 3 四拨子-六拨子钼铜矿床 32 号勘探线剖面图(据河北省地矿局第五地质大队,2008 修改)

Fig. 3 Cross-section of No. 32 prospecting line at the Sibozi-liubozi Mo-Cu deposit

蚀变带大体相互平行排列,总体走向 280° ~325°,倾向南西,倾角 28° ~51°。矽卡岩蚀变带最大延伸 1600 余米,宽 0.5 ~20m,矽卡岩蚀变带主要矿物为透辉石和透闪石,含铜多金属矿物。矽卡岩蚀变带内赋存铜多金属矿体 13 个,矿体多呈透镜状断续分布于矽卡岩蚀变带内,一般长 22 ~128m,最大矿体长 400m,平均厚度为 0.75 ~2.95m。矿石中铜平均品位 0.51% ~1.65%,银平均品位 48.85×10^{-6}(河北省地矿局第五地质大队,2008)。

铜矿化主要出现于地表,而钼矿化出现于深部,目前研究表明地表铜矿化与深部钼矿化没有必然联系。深部钼矿化带长约 2000 余米,宽 100 余米,目前已圈定 60 条钼矿体。深部钼盲矿体主要集中在 7-32 线间,含矿裂隙富集地段多集中在 -200m ~ +240m 标高之间。深部主要分为 3 个钼矿化密集带(Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ号),各带内赋存多个矿体。钼盲矿体赋存于大红峪组石英砂岩、长石石英砂岩及白云岩夹层与高于庄组的白云岩中(图 3),矿体与围岩呈渐变过渡关系。Ⅱ号带为主矿化带,矿化带厚 0.5 ~25m。辉钼矿化主要产于砂岩及白云岩中的矽卡岩蚀变带中,特别是砂岩的矽卡岩蚀变带中。矿体由沿层理及不同方向纵横交错的细网脉组成的矿脉群构成。矿脉群总体走向北西,倾向南西,倾角 30° ~50°,局部产状变化较大。单个钼矿体主要呈似层状、透镜体和脉状产出。单个矿体一般长 100 ~300m,规模较大的长 400 ~1300m,平均厚度 0.54 ~5.81m。其中 3 号矿体规模最大,长 1300m,平均厚度 0.97m,矿体倾向南西,倾角 32° ~41°。钼品位变化于 0.038% ~0.5% 之间,单样最高品位为 1.92%。

地表铜多金属矿石为浸染状、斑杂状、团块状、细脉状构造,它形粒状、针状结构。主要金属矿物为黄铜矿、黄铁矿、辉钼矿、磁铁矿、闪锌矿、磁黄铁矿,铜兰、孔雀石、褐铁矿,主要非金属矿物为透辉石,其次透闪石,少量粒硅镁石、白云母、绿泥石等。

钼矿化主要有 3 种类型,即浸染状辉钼矿、辉钼矿石英细(网)脉和辉钼矿薄膜(脉),以单一辉钼矿矿石为主。矿石具有浸染状、脉状、网脉状、薄膜状、团块状、角砾状构造和晶洞状构造;他形粒状结构、自形粒状结构、半自形-他形粒状结构、交代残余结构、鳞片结构(图 4)。金属矿物主要为辉钼矿、黄铁矿,其次为黄铜矿、磁铁矿,含少量磁黄铁矿、斑铜矿、方铅矿、闪锌矿等;非金属矿物主要为石英、透辉石、透闪石,少量绿泥石、绿帘石、方解石、蛇纹石、符山石、石榴石。金属矿物组合以辉钼矿、黄铁矿 + 辉钼矿为主,局部见黄铁矿 + 黄铜矿 + 辉钼矿、辉钼矿 + 磁铁矿、黄铁矿 + 辉钼矿 + 黄铜矿 + 方铅矿。

2.4 围岩蚀变

矿区围岩蚀变发育,主要有矽卡岩化、硅化,少量钾长石化、碳酸盐化、绢云母化、粘土化。地表岩石蚀变多为矽卡岩化,而深部岩石则表现为硅化和矽卡岩化,其中地表的铜银矿化主要与矽卡岩化有关,深部矽卡岩带中的硅化与钼矿化关系最为密切。辉钼矿常发育于石英细脉、细脉的边部,也可浸染状分布于石英细脉中或磁铁矿中,有时辉钼矿分布在石英细脉或细脉附近的岩石裂隙中,呈辉钼矿细脉、网脉或薄膜状。

矽卡岩矿物主要为透辉石、透闪石、绿帘石,其次是蛇纹石、绿泥石、符山石、角闪石,少量石榴石(图 5)。绿帘石化最为普遍,主要呈面状分布;透辉石化多呈面状、条带状分布,蛇纹石化呈脉状。不同岩性中发育不同的蚀变,如白云岩、大理岩中较发育蛇纹石化、透辉石化、硅化等,石英砂岩中发育透辉石化、绿帘石化、透闪石化、硅化及少量绿泥石化、碳酸盐化。局部在硅质岩中见透辉石化。

2.5 成矿期次划分

根据矿物共生组合、矿物生成顺序及围岩蚀变特征,将四拨子-六拨子钼铜矿成矿过程划分为 2 期:矽卡岩期和石英-硫化物期。

(1)矽卡岩期:进一步划分为两个成矿阶段。

第Ⅰ阶段(早期矽卡岩阶段):主要形成透辉石和符山石,局部有石榴石,其中透辉石最为发育,多分布在变质石英砂岩,少量在白云岩中。

第Ⅱ阶段(退化蚀变阶段):主要形成绿帘石、透闪石,少量角闪石和绿泥石,伴随形成磁铁矿。

(2)石英-硫化物期:以形成大量石英硫化物为特征,主

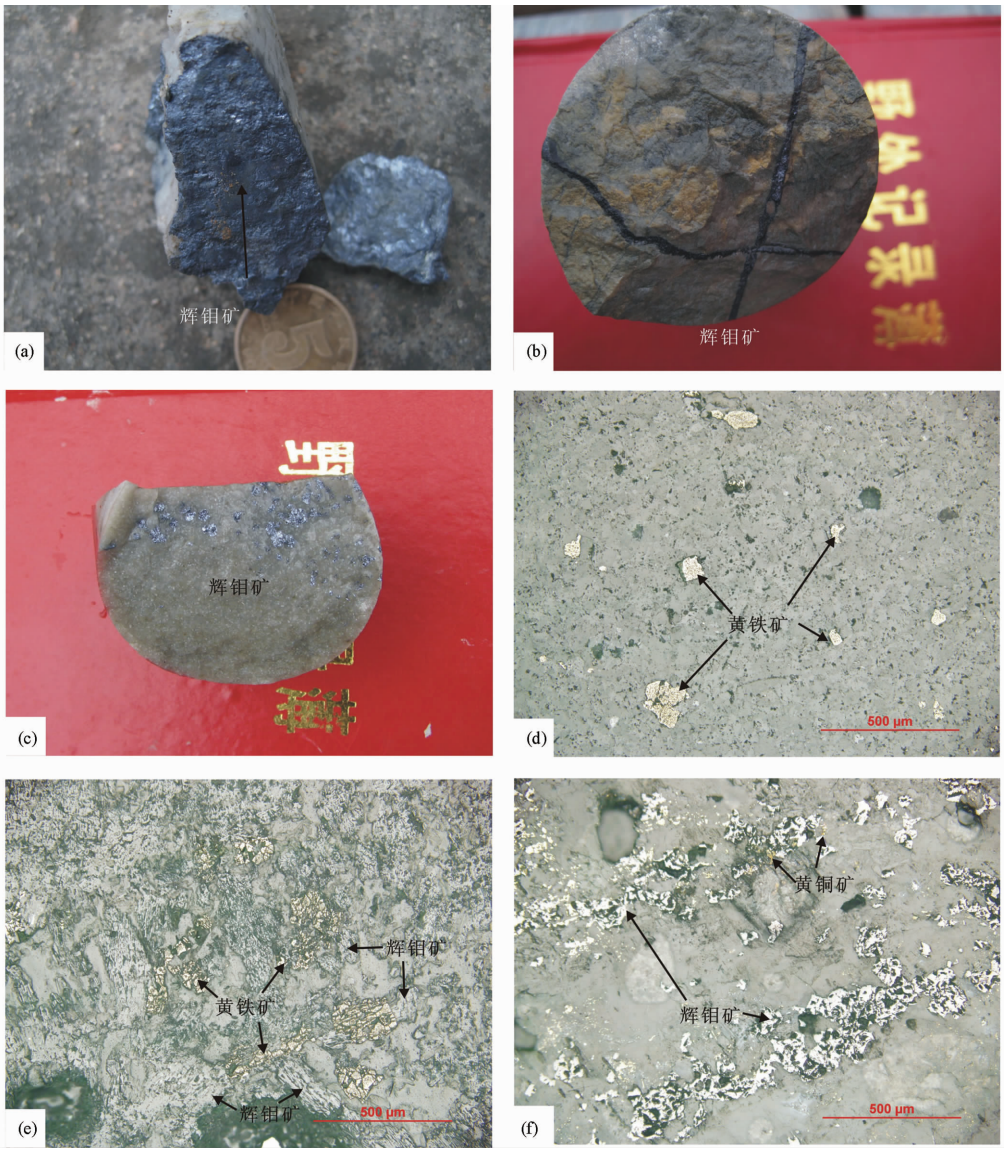


图 4　四拨子-六拨子钼铜矿床矿化特征

(a)-裂隙中的薄膜状辉钼矿；(b)-脉状辉钼矿；(c)-辉钼矿浸染状分布于变质石英砂岩中；(d)-自形、半自形黄铁矿浸染状分布于变质石英砂岩中；(e)-石英脉中黄铁矿交代鳞片状辉钼矿；(f)-辉钼矿成细脉状分布于石英脉中，黄铜矿交代辉钼矿

Fig. 4　Metallization features in Sibozi-liubozi Mo-Cu deposit

(a)-filmy molybdenite in fracture; (b)-molybdenite in vein; (c)-disseminated molybdenite occurs in metamorphic quartz sandstone; (d)-disseminated, automorphic and hypautomorphic pyrite occurs in metamorphic quartz sandstone; (e)-scalelike molybdenite is metasomatized by pyrite in quartz vein; (f)-molybdenite in veinlet occurs in quartz vein and it is metasomatized by chalcopyrite

要是辉钼矿石英细脉、黄铁矿辉钼矿石英细脉、黄铜矿黄铁矿辉钼矿石英细脉，辉钼矿细脉、网脉、浸染状辉钼矿、辉钼矿薄膜。该阶段是钼主要成矿阶段。除辉钼矿、黄铁矿和黄铜矿外，还有少量方铅矿、斑铜矿、磁黄铁矿等金属矿物。

2.6　矿物生成顺序

根据宏观和微观矿物组合、穿插关系，将矽卡岩期、石英-硫化物期各矿物生产顺序列于图 6。

3　样品及分析方法

3.1　样品采集

用于流体包裹体研究的 16 件样品采自 ZK601、ZK602、ZK1202 三个钻孔岩心中的透辉石、透闪石、绿帘石和石英。其中透辉石形成于早期矽卡岩阶段，透闪石、绿帘石形成于退化蚀变阶段，石英形成于石英-硫化物期。

在 ZK601、ZK602、ZK1202 岩心的变质石英砂岩、矽卡岩、



图 5 四拨子-六拨子钼铜矿区围岩蚀变特征

(a)-含条带状透辉石细砂岩;(b)-绿帘石矽卡岩;(c)-透闪石矽卡岩;(d)-绿泥石矽卡岩;(e)-钾长石细脉沿裂隙分布于透辉石化细砂岩中;(f)-角闪石浸染状分布于石英砂岩中;(g)-方解石脉分布于透闪石化细砂岩中;(h)-蛇纹石化白云岩

Fig. 5 Characteristics of wall rock alteration in Sibozi-Liubozi Mo-Cu deposit

(a)-zebraic diopside occurs in fine-grained sandstone; (b)-epidote skarn; (c)-tremolite skarn; (d)-cholrite skarn; (e)-K-feldspar veinlet occurs in fracture in diopside fine sandstone; (f)-disseminated hornblende in quartz sandstone; (g)-calcite in vein occurs in tremolite fine-grained sandstone; (h)-dolomite of serpentinization

表 1 样品具体取样位置及矿石特征

Table 1 Location of samples and characteristics of ores

样品号	取样位置(m)	岩矿石特征描述	用途
SBZ-ZK601-4	41	透辉石化细砂岩	透辉石包裹体
SBZ-ZK601-6	44.5	透闪石岩	透闪石包裹体
SBZ-ZK601-7	46.7	透闪石化、绿帘石化细砂岩	透闪石包裹体
SBZ-ZK601-12	68.5	石英脉	氢氧同位素
SBZ-ZK601-18	76.3	黄铜、黄铁矿浸染状分布于透闪石、透辉石矽卡岩中	黄铁矿硫同位素
SBZ-ZK601-19	77	黄铜、黄铁矿浸染状分布于透闪石、透辉石矽卡岩中	黄铁矿硫同位素
SBZ-ZK601-20	78.84	石英脉	氢氧同位素
SBZ-ZK601-23	80.5	黄铁矿细脉分布于透辉石矽卡岩中	黄铁矿硫同位素
SBZ-ZK601-25	99.31	含浸染状辉钼矿石英脉	石英包裹体、氢氧同位素
SBZ-ZK601-29	121.74	含浸染状辉钼矿石英脉分布于黄铁矿化绿帘石化细砂岩中	辉钼矿硫同位素
SBZ-ZK601-30	127.54	石英脉	氢氧同位素
SBZ-ZK601-33	157	含黄铁矿辉钼矿石英脉	石英包裹体、氢氧同位素
SBZ-ZK601-35	189.53	绿帘石矽卡岩	绿帘石包裹体
SBZ-ZK601-37	204.18	含团块状辉钼矿石英脉	辉钼矿硫同位素
SBZ-ZK601-39	219.51	含浸染状黄铁矿石英脉	黄铁矿硫同位素
SBZ-ZK601-40	250.12	含细脉状黄铁矿石英脉	黄铁矿硫同位素
SBZ-ZK601-41	260.40	含浸染状黄铁矿石英脉	黄铁矿硫同位素
SBZ-ZK601-45	371	含浸染状黄铁矿石英脉	石英包裹体、氢氧同位素
SBZ-ZK601-46	384.34	透辉石矽卡岩	透辉石包裹体
SBZ-ZK601-48	410.12	含浸染状黄铁矿石英脉	石英包裹体、氢氧同位素
SBZ-ZK601-49	444.3	含浸染状磁铁矿黄铜矿黄铁矿石英脉	黄铜矿硫同位素
SBZ-ZK601-50	474.54	石英脉	石英包裹体、氢氧同位素
SBZ-ZK601-51	499.12	含细脉状辉钼矿石英脉	辉钼矿硫同位素
SBZ-ZK602-2	117.48	含浸染状黄铜矿黄铁矿辉钼矿石英脉	氢氧同位素、黄铁矿硫同位素
SBZ-ZK602-3	162.69	含浸染状辉钼矿石英脉	石英包裹体、氢氧同位素
SBZ-ZK602-5	166	含团块状辉钼矿石英脉	石英包裹体、氢氧同位素
SBZ-ZK602-6	170.20	含浸染状黄铁矿石英脉	石英包裹体、氢氧同位素
SBZ-ZK1202-5	183.45	含浸染状辉钼矿黄铜矿黄铁矿石英脉	石英包裹体、氢氧同位素
SBZ-ZK1202-6	177.52	含细脉状辉钼矿石英脉	氢氧同位素
SBZ-ZK1202-9	203.64	含细脉状辉钼矿石英脉	石英包裹体、氢氧同位素
SBZ-ZK1202-10	214.40	含浸染状辉钼矿石英脉	氢氧同位素
SBZ-ZK1202-13	241.81	含浸染状辉钼矿石英脉	石英包裹体、氢氧同位素、辉钼矿硫同位素
SBZ-ZK1202-14	301.60	团块状方铅矿辉钼矿产于硅化蚀变中	方铅矿硫同位素
SBZ-ZK1202-15	379.27	含细脉状辉钼矿石英脉	氢氧同位素

石英细砂岩中采集了 18 件含辉钼矿石英脉，对石英的氢和氧同位素组成进行了系统分析。

对 ZK601、ZK602、ZK1202 岩心中的 13 件黄铁矿、黄铜矿、方铅矿和辉钼矿单矿物的硫同位素进行了分析。这些样品包括浸染状辉钼矿、团块状辉钼矿、细脉状辉钼矿、浸染状黄铁矿、细脉状黄铁矿、浸染状黄铜矿及团块状方铅矿。

以上样品具体取样位置及矿石特征描述见表 1。

3.2 分析方法

3.2.1 流体包裹体显微测温

将样品磨成厚度为 0.25 ~ 0.3mm 双面抛光的包体片，对其中透辉石、透闪石、绿帘石和石英进行流体包裹体岩相学和显微测温研究。液体包裹体显微测温工作在中国地质大学(北京)地球化学实验室利用英国产 Linkam THMSG 600 冷热台上进行，可测温范围为 -196 ~ +600℃，测试精度在 30℃以下时为 ±0.1℃，30℃以上时为 ±1℃，冰点温度误差 ±0.1℃。显微镜型号为 OLMPUS-BX51，放大倍数 100 ~ 800 倍。

3.2.2 氢、氧和硫同位素

首先在显微镜下挑选新鲜纯净的石英和硫化物单矿物，纯度达 99% 以上。氧同位素分析方法为 BrF_5 法(Clayton and Mayeda, 1963)，首先将纯净的 12mg 石英样品与 BrF_5 反应 15h，萃取氧。分离出的氧进 CO_2 转化系统，温度为 700℃，时间为 12min，最后收集 CO_2(Mao *et al.*, 2002)。

氢同位素分析采用爆裂法，其测试程序为：加热石英包裹体样品使其爆裂，释放挥发份，提取水蒸气，然后在 400℃条件下使水与锌反应 30min 产生氢气，再用液氮冷冻后，收集到有活性炭的样品瓶中(Coleman *et al.*, 1982)。

表 2 四拨子-六拨子钼铜矿床包裹体类型及特征

Table 2 Inclusion types and characteristics of the Sibozi-Liubozi Mo-Cu deposit

成矿期	主矿物	包裹体类型	观察包裹体数(个)	组成	形态	长轴(μm)	气相分数
矽卡岩期	透辉石	液体包裹体	19	液相和气相	不规则状、长条状、椭圆状	2~8	5%~30%
		气体包裹体	1	气相和液相	椭圆状	4	60%
		含子矿物包裹体	1	液相、气相和盐类子矿物	不规则状	6	20%
		含液体 CO_2 包裹体	1	气体 CO_2、液体 CO_2 和水溶液	多边形	6	25%
	绿帘石	液体包裹体	8	液相和气相	不规则状、椭圆状	2~10	5%~15%
		含子矿物包裹体	2	液相、气相和盐类子矿物	圆形、多边形	3~5	5%~10%
	透闪石	液体包裹体	14	液相和气相	不规则状、长条状、负晶形、椭圆状	2~20	一般5%~30%，个别40%
		气体包裹体	1	气相和液相	椭圆状	4	95%
石英-硫化物期	石英	液体包裹体	108	液相和气相	不规则状、长条状、椭圆状、多边形	2~20	一般3%~20%，少数30%
		含子矿物包裹体	1	液相、气相和盐类子矿物	不规则状	9	10%
		CO_2 包裹体	17	气体 CO_2、液体 CO_2	不规则状、负晶形、椭圆状	3~8	5%~20%
		含液体 CO_2 包裹体	7	气体 CO_2、液体 CO_2 和水溶液	不规则状、长条状、椭圆状	4~7	一般10%~25%，少数60%~80%



图 6 矿物生成顺序

Fig. 6 Sequence of minerals' formation

硫化物样品以 Cu_2O 作为氧化剂制样，再用 V_2O_5 氧化法制备 SO_2，释放的 SO_2 进行硫同位素测试。

同位素测试在中国地质科学院矿产资源研究所同位素实验室进行，同位素所用质谱计型号为 MAT253EM。氧同位素的分析精密度为 ±0.2‰，氢同位素的分析精密度为 ±2‰，硫以 VCDT 为标准，测试精度为 ±0.2‰(Mao *et al.*, 2002, 2008)。

4 分析结果

4.1 流体包裹体研究

4.1.1 流体包裹体类型和特征

依据室温下包裹体中出现的物理相态，按卢焕章等(2004)的分类方案将四拨子-六拨子矿床原生包裹体划分为流体包裹体。依据室温下化学组成，将流体包裹体进一步划分为 H_2O-NaCl 型、H_2O-CO_2-NaCl 型。H_2O-NaCl 型再划分为气体包裹体、液体包裹体(气液两相包裹体)和含子矿物包裹体。H_2O-CO_2-NaCl 型可划分为含液体 CO_2 的三相包裹体和两相包裹体。其中液体包裹体呈椭圆状、长条状、负晶形、不规则状等，成群分布，常与其他类型包裹体共生；气体包裹体一般呈椭圆状孤立分布；含子矿物包裹体由子矿物、液相和气相组成，子矿物均为盐类子晶，该类包裹体常呈不规则状孤立分布；CO_2 的三相和两相包裹体在石英中呈椭圆状、长条状、负晶形、不规则状等成群分布，与液体包裹体共生，而在矽卡岩矿物中少见。不同成矿期、不同矿物中包裹体类型及其特征见图 7 和表 2。

透辉石中的流体包裹体以液体包裹体为主，少量的气体包裹体、含 CO_2 三相包裹体、含盐类子矿物包裹体。液体包裹体气液比 5%~30%，主要为 10%~20%，形态为不规则状、长条状和椭圆状，长轴 2~8μm。该类包裹体分布最普遍，成群分布，常与其他类型包裹体共生。

绿帘石和透闪石中的流体包裹体以液体包裹体为主，少量含盐类子矿物包裹体。形态为不规则状、长条状、负晶形和椭圆状，长轴 2~20μm。绿帘石中液体包裹体气液比 5%

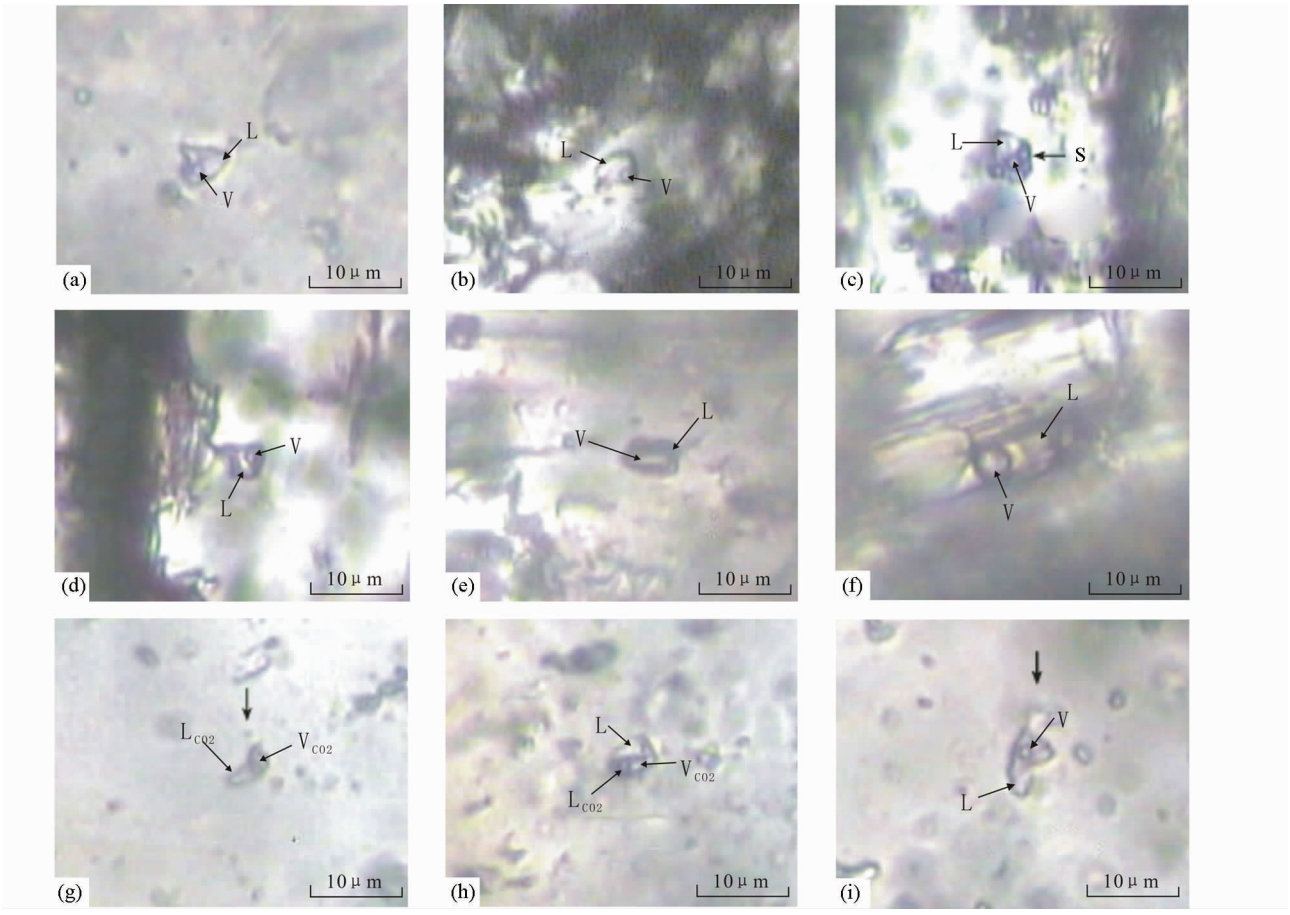


图 7　四拨子-六拨子钼铜矿流体包裹体显微照片

(a)-透辉石中液体包裹体;(b)-透辉石中液体包裹体;(c)-绿帘石中含子矿物包裹体;(d)-绿帘石中液体包裹体;(e)-透闪石中气体包裹体;(f)-透闪石中液体包裹体;(g)-石英中 CO_2 包裹体;(h)-石英中含液体 CO_2 包裹体;(i)-石英中液体包裹体

Fig. 7　Photomicrographs of fluid inclusions from the Sibozi-Liubozi Mo-Cu deposit

(a)-liquid inclusion (or two-phase vapor-liquid inclusions) in diopside; (b)-liquid inclusion in diopside; (c)-daughter mineral-bearing inclusion in epidote; (d)-liquid inclusion in epidote; (e)-vapor inclusion in tremolite; (f)-liquid inclusion in tremolite; (g)-CO_2-type inclusion in quartz; (h)-liquid CO_2-type inclusion in quartz; (i)-liquid inclusion in quartz

~15%;透闪石中液体包裹体气液比 5% ~40%,主要在 10% ~20%。

石英中流体包裹体发育,主要有液体包裹体和含 CO_2 的两相包裹体,其次是 CO_2 的三相包裹体,少量的含盐类子矿物包裹体。液体包裹体由气相和液相组成,气液比为 5% ~30%,主要介于 5% ~20%,加热时均一到液相。包裹体长轴变化于 2 ~20μm,形态主要为不规则状、多边形、长条状和椭圆状。此类包裹体分布最普遍,成群分布,常与其他类型包裹体共生。含 CO_2 的两相包裹体由气相和液相 CO_2 组成,气液比 5% ~20%,主要为 10% ~20%,包裹体形态为不规则状、负晶形和椭圆状,大小为 3 ~8μm。该类型包裹体广泛分布在石英中,与含液体 CO_2 的三相包裹体共生。含 CO_2 的三相包裹体由 V_{CO_2}、L_{CO_2} 和 L_{H_2O} 三相组成,CO_2 相的体积百分数为 10% ~80% 不等。室温下一般出现液态 CO_2、气态 CO_2 和水溶液相,部分呈现两相(V_{CO_2} 和 L_{H_2O}),但降温后出现三相。包裹体形态为不规则状、长条状、椭圆状等,长轴为 4 ~7μm,该类包裹体较少。

4.1.2　显微测温结果

早期矽卡岩阶段 19 个透辉石中原生液体包裹体完全均一温度变化于 192 ~447℃,其中 4 个液体包裹体均一温度 > 550℃,主要集中在 260 ~340℃,峰值为 330℃,冰晶消失温度变化于 -12.6 ~ -4.6℃,利用冰点在冷冻法冰点-盐度关系表中(Bodnar *et al.*,1983),查得流体的盐度为 7.31% ~16.53% NaCleqv,峰值为 7.5% 和 10%(图 8)。用流体包裹体完全均一温度和盐度在 NaCl-H_2O 体系的 T-ω-ρ 相图(Bodnar *et al.*, 1983)上,查得密度为 0.68 ~0.92g/cm^3。

退化蚀变阶段 14 个透闪石中原生液体包裹体完全均一温度变化于 235 ~497℃,主要集中在 280 ~340℃,峰值为 290℃。冰晶消失温度变化于 -6.8 ~ -3.3℃,查得流体的

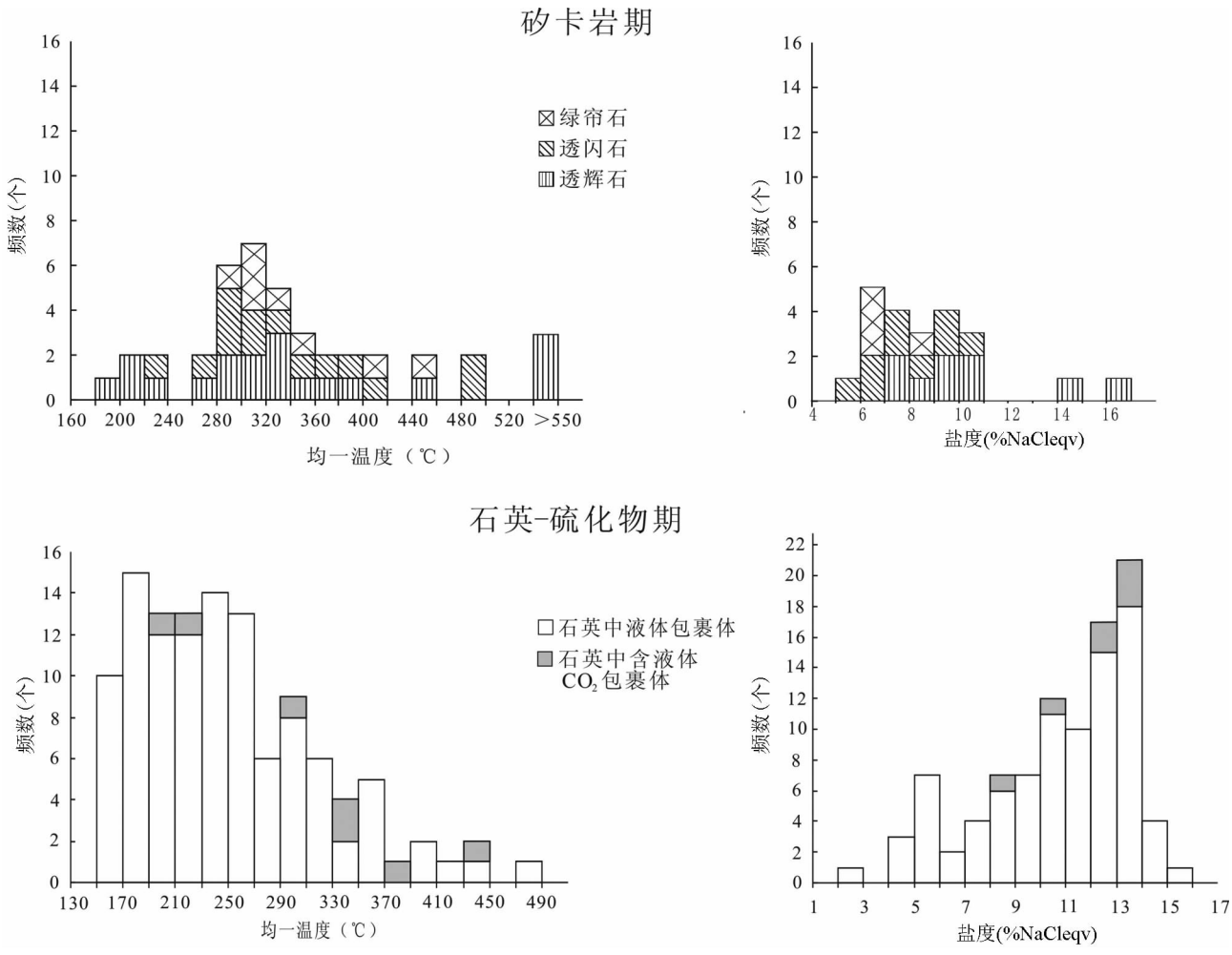


图 8 四拨子-六拨子钼铜矿床流体包裹体均一温度、盐度直方图

Fig. 8 Histograms of homogenization temperature and salinity for the fluid inclusions of Sibozi-Liubozi Mo-Cu deposit

盐度为 5.41% ~ 10.24% NaCleqv，峰值为 7% 和 9.5%（图 8），密度为 0.65 ~ 0.88g/cm^3。

8 个绿帘石中原生液体包裹体完全均一温度变化于 287 ~ 443℃，主要集中在 280 ~ 340℃，峰值为 310℃。冰晶消失温度变化于 -5.3 ~ -4.0℃，查得流体的盐度为 6.45% ~ 8.28% NaCleqv，峰值为 6.5%（图 8），密度为 0.59 ~ 0.78g/cm^3。

对石英-硫化物期石英中 108 个原生液体包裹体进行了显微测温，完全均一温度变化较大，为 151 ~ 472℃，主要集中于 160 ~ 330℃。冰晶消失温度变化于 -11.2 ~ -1.2℃，查得流体的盐度值为 2.07% ~ 15.17% NaCleqv，在 5.5% 和 13.5% 处出现峰值（图 8）。查得密度为 0.69 ~ 1.01g/cm^3。

对石英中 24 个原生含液相 CO_2 包裹体进行了显微测温，其中 17 件含液相 CO_2 两相包裹体中 CO_2 的初熔温度为 -64.6 ~ -63.9℃，低于 CO_2 三相点（-56.6℃），表明流体成分中除 CO_2 外，还可能存在 CH_4、N_2、H_2S 和 SO_2 等气体（Burruss *et al.*, 1981；卢焕章等，2004），其具体成分还有待进一步实验测试验证。CO_2 完全均一温度变化于 -15.0 ~ 25.1℃，主要集中在 15 ~ 18℃（图 9）。

7 件含液相 CO_2 三相包裹体的初熔温度变化于 -64.8 ~ -64.6℃，与 CO_2 两相包裹体相似。CO_2 笼形化合物的熔化温度为 1.5 ~ 5.6℃，利用笼形化合物的熔化温度和盐度的关系表（Collins *et al.*, 1979），求得的 CO_2 型包裹体盐度为 8.03% ~ 13.82%。CO_2 的部分均一温度为 8.0 ~ 24.4℃（图 9）。3 个包裹体在完全均一前爆裂，爆裂温度在 297 ~ 441℃，瞬间爆裂温度大致相当于完全均一温度，另外 4 个 CO_2 包裹体完全均一温度变化于 200 ~ 335℃，其中 2 个包裹体均一到气相。

4.2 稳定同位素研究

18 件氢和氧同位素测试结果列于表 3。18 件石英的 δD_{SMOW} 值变化范围较大，为 -128‰ ~ -66‰，平均 -93.6‰。$\delta^{18}O_{SMOW}$ 值变化较小，为 8.7‰ ~ 14‰，平均 10.9‰。使用石英-水分馏方程 $1000\ln\alpha = 3.38 \times 10^6 T^{-2} - 3.40$（Clayton *et al.*, 1972）和同一样品石英中流体包裹体均一温度平均值，

表 3 四拨子-六拨子钼铜矿石英中氢氧同位素组成

Table 3 Hydrogen and oxygen isotopic data of the quartz from the Sibozi-Liubozi Mo-Cu deposit

序号	样品号	样品名称	$\delta D_{V\text{-}SMOW}$(‰)	$\delta^{18}O_{V\text{-}SMOW}$(‰)	温度(℃)	$\delta^{18}O_{H_2O}$(‰)
1	SBZ-ZK601-12	石英脉	-76	8.7	226	-1.5
2	SBZ-ZK601-20	石英脉	-78	10.0	235	0.3
3	SBZ-ZK601-25	辉钼矿石英脉	-128	14.0	242	4.7
4	SBZ-ZK601-30	石英脉	-91	10.2	228	0.1
5	SBZ-ZK601-33	辉钼矿石英脉	-89	10.0	194	-2.1
6	SBZ-ZK601-45	黄铁矿石英脉	-123	12.6	249	3.6
7	SBZ-ZK601-48	黄铁矿石英脉	-122	10.5	212	-0.5
8	SBZ-ZK601-50	石英脉	-122	10.1	181	-2.9
9	SBZ-ZK602-2	辉钼矿石英脉	-86	12.2	234	2.5
10	SBZ-ZK602-3	辉钼矿石英脉	-99	10.7	303	3.9
11	SBZ-ZK602-5	辉钼矿石英脉	-101	11.0	248	2.0
12	SBZ-ZK602-6	黄铁矿石英脉	-88	10.0	228	-0.1
13	SBZ-ZK1202-5	辉钼矿石英脉	-80	12.2	249	3.2
14	SBZ-ZK1202-6	辉钼矿石英脉	-66	9.9	184	-2.9
15	SBZ-ZK1202-9	辉钼矿石英脉	-89	9.6	177	-3.7
16	SBZ-ZK1202-10	辉钼矿石英脉	-79	11.1	231	1.2
17	SBZ-ZK1202-13	辉钼矿石英脉	-91	13.0	278	5.3
18	SBZ-ZK1202-15	辉钼矿石英脉	-77	10.2	218	-0.4

表 4 四拨子-六拨子钼铜矿床硫同位素组成

Table 4 Sulfur isotopic data of the Sibozi-Liubozi Mo-Cu deposit

序号	样品号	测定对象	$\delta^{34}S$(‰)
1	SBZ-ZK601-18	黄铁矿	2.8
2	SBZ-ZK601-19	黄铁矿	1.9
3	SBZ-ZK601-23	黄铁矿	3.4
4	SBZ-ZK601-39	黄铁矿	5.1
5	SBZ-ZK601-40	黄铁矿	5.1
6	SBZ-ZK601-41	黄铁矿	5.7
7	SBZ-ZK602-2	黄铁矿	3.9
8	SBZ-ZK601-49	黄铜矿	-0.9
9	SBZ-ZK1202-14	方铅矿	3.1
10	SBZ-ZK601-29	辉钼矿	1.9
11	SBZ-ZK601-37	辉钼矿	1.9
12	SBZ-ZK601-51	辉钼矿	2.8
13	SBZ-ZK1202-13	辉钼矿	1.0

计算出流体的 $\delta^{18}O_{H_2O}$ 值为 -3.7‰ ~ 5.3‰，平均值为 0.7‰。

13 件硫化物硫同位素测试结果列于表 4。7 件黄铁矿的 $\delta^{34}S$ 为 1.9‰ ~ 5.7‰，平均为 3.98‰；4 件辉钼矿的 $\delta^{34}S$ 为 1.0‰ ~ 2.8‰，平均为 1.9‰；1 件黄铜矿的 $\delta^{34}S$ 为 -0.9‰；1 件方铅矿的 $\delta^{34}S$ 为 3.1‰。

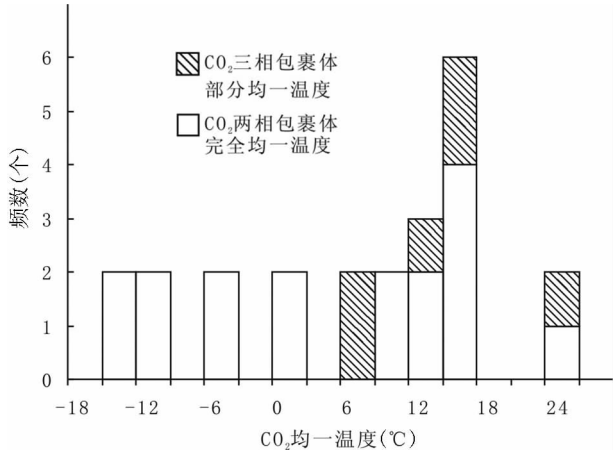


图 9 四拨子-六拨子钼铜矿石英中 CO_2 包裹体均一温度直方图

Fig. 9 Histogram of CO_2 inclusions homogenization temperatures of Sibozi-Liubozi Mo-Cu deposit

5 讨论

5.1 成岩成矿时代

Mao *et al.*(2003,2005)将我国北方及邻区中生代成矿作用划分为三个期次，分别为：200 ~ 160Ma，~ 140Ma 和 ~ 120Ma 三个峰期。燕辽钼矿带中钼(铜)多金属矿床成岩与成矿年龄统计表明，其成岩年龄和成矿年龄基本一致，成矿时代可分为 3 期：~ 225Ma、~ 185Ma、~ 140Ma(代军治等，2006)。第一期成矿时代为晚三叠世，以撒岱沟门钼矿(辉钼矿 Re-Os 年龄为 237.7Ma，代军治，2008)和头道门子沟金矿(含金黄铁矿石英脉中石英^{40}Ar-^{39}Ar 年龄为 217Ma，李俊建等，2002)为代表。第二期成矿时代为早侏罗世，以杨家杖子钼矿、兰家沟钼矿(辉钼矿 Re-Os 年龄分别为 189Ma、186.5Ma，黄典豪等，1996)、新台门钼矿(辉钼矿 Re-Os 年龄为 183Ma，张遵忠等，2009)等为代表。第三期成矿时代为早白垩世，以大草坪钼矿(辉钼矿 Re-Os 年龄为 140Ma，段焕春

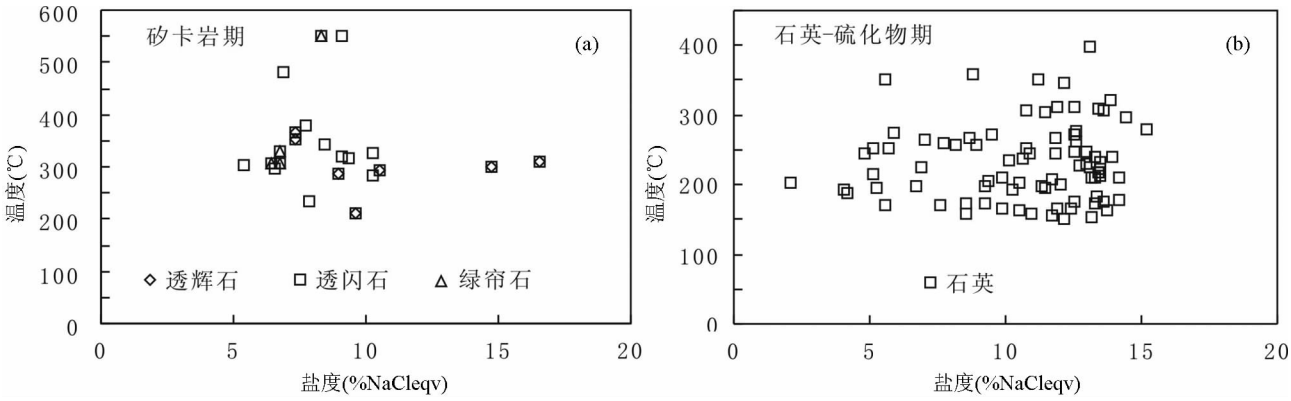


图 10 四拨子-六拨子钼铜矿床矽卡岩期(a)和石英-硫化物期(b)流体包裹体均一温度-盐度关系图

Fig. 10 Diagram of homogenization temperatures versus salinity of fluid inclusions from the skarn period (a) and quartz-sulfide period (b) in the Sibozi-Liubozi Mo-Cu deposit

等,2007)、大庄科钼矿、大湾钼矿、小寺沟铜(钼)矿、寿王坟铜(钼)矿为代表(辉钼矿 Re-Os 年龄分别为 144.7 ~ 147.1Ma、144.4Ma、134Ma、148Ma,黄典豪等,1996)。

四拨子-六拨子钼铜矿床年代学表明,钼铜成矿与花岗斑岩侵入后期的热液活动有关。矿区中五拨子和老商家花岗斑岩 LA-ICP-MS 锆石 U-Pb 年龄值分别为 189.77 ± 0.73Ma 和 196.35 ± 0.8Ma(李强等,2012),与辉钼矿年龄(194 ± 1 Ma,另文发表)非常接近,表明其成岩成矿时代为早侏罗世早期(196 ~ 190Ma)。四拨子-六拨子钼铜矿成岩成矿时代略早于燕辽成矿带 ~185Ma 的成矿期,表明其为早侏罗世燕辽地区大规模岩浆侵入活动和钼铜成矿事件的组成部分。

5.2 成矿流体性质及演化

5.2.1 矽卡岩期

早期矽卡岩阶段透辉石中包裹体完全均一温度变化于 192 ~ 447℃,主要集中在 260 ~ 340℃,部分包裹体完全均一温度大于 550℃,暗示透辉石等矿物开始形成时温度很高。测温结果表明矿区早期矽卡岩阶段成矿流体为高-中温、中-低盐度(7.31% ~ 16.53% NaCleqv)、中低密度(0.68 ~ 0.92g/cm^3)的 NaCl-H_2O 体系。

退化蚀变阶段形成的透闪石和绿帘石中发育流体包裹体和含盐类子矿物包裹体,与早期矽卡岩阶段相比,温度变化范围略窄(235 ~ 497℃),峰值温度降低(310℃),盐度(5.41% ~ 10.24% NaCleqv)和密度(0.59 ~ 0.88g/cm^3)均降低。完全均一温度与盐度相关图上(图 10a),盐度基本不随均一温度变化。退化蚀变阶段成矿流体仍然以高-中温、低盐度、低密度的 NaCl-H_2O 体系为特征。

5.2.2 石英-硫化物期

石英-硫化物期形成的含矿石英脉中石英流体包裹体均一温度变化范围较大,从高温延续到低温(151 ~ 472℃),但主要集中在中温(180 ~ 320℃)。与矽卡岩期相比,主要温度区间明显降低,但流体盐度峰值明显升高(13.5% NaCleqv),密度也增大(0.69 ~ 1.01g/cm^3)。在均一温度与盐度相关图上(图 10b),两者呈现正相关,即盐度随温度的降低而降低,暗示了该阶段低温、低盐度的大气降水的加入,导致流体的降温稀释过程。

与矽卡岩矿物不同,石英中除发育液体包裹体、含盐类子矿物包裹体、气体包裹体外,还广泛发育含 CO_2 的两相和三相包裹体,指示成矿流体中 CO_2 含量较高,可能来自深部(Graupner *et al.*,2001;Kerrich *et al.*,2001),CO_2 包裹体的初熔温度为 -64.6 ~ -63.9℃,表明流体成分中除 CO_2 外,还可能存在 CH_4、N_2、H_2S 和 SO_2 等气体(Burruss *et al.*, 1981;卢焕章等,2004),流体的成分有待进行拉曼测试后确定。含 CO_2 的两相、三相包裹体、液体包裹体、气体包裹体和含子矿物包裹体共存,完全均一温度相近,表明它们是不混溶包裹体群(张文淮和陈紫英,1993)。原始成矿流体是一种部分混溶相,在成矿过程中,当压力下降或高温高压流体与大气降水混合时,导致了 CO_2 等气体和 NaCl-H_2O 产生不混溶作用,使 CO_2 等从盐水溶液中分离出来,并与盐水溶液相共存(杨富全等,2010)。

总之,石英-硫化物期成矿流体以中-低温、低盐度和中-低密度为特征,属 NaCl-H_2O-CO_2(±CH_4/N_2)体系,大气降水与早期流体混合导致了流体的降温稀释过程。

5.3 成矿流体来源

18 件石英中流体的 δD_{SMOW} 介于 -128‰ ~ -66‰,偏离岩浆水范围(-80‰ ~ -40‰,Sheppard,1986)。$\delta^{18}O_{SMOW}$ 值变化较小,为 8.7‰ ~ 14‰,与花岗岩类 $\delta^{18}O$(7‰ ~ 13‰)范围接近。$\delta^{18}O_{H_2O}$ 值介于 -3.68‰ ~ 5.27‰,低于岩浆水范围(5.5‰ ~ 9.5‰, Ohmoto, 1986; Sheppard, 1986)。在 δD-$\delta^{18}O_{H_2O}$ 图解中(图 11),投影点落在岩浆水左下侧和大气降水之间,少数点距岩浆水区域较近,多数具有明显向大气降水漂移趋势,这与贫 F 的斑岩型钼矿床、与低温热液脉型钼

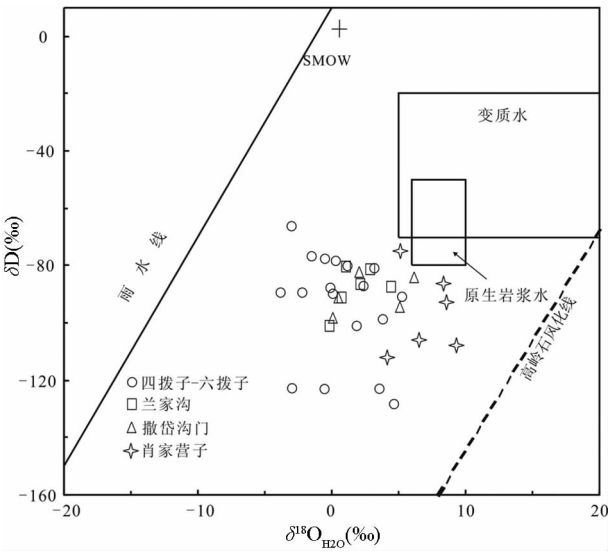


图 11 四拨子-六拨子钼铜矿床 δD-$\delta^{18}O_{H_2O}$图解

原始岩浆水范围据 Sheppard, 1986；兰家沟资料据代军治等, 2007；撒岱沟门和肖家营子资料据代军治,2008

Fig. 11 δD versus $\delta^{18}O_{H_2O}$ diagram of the Sibozi-Liubozi Mo-Cu deposit

Data of primary magmatic water after Sheppard, 1986; data of Lanjiagou after Dai *et al.*, 2007; data of Sadaigoumen and Xiaojiayingzi after Dai, 2008

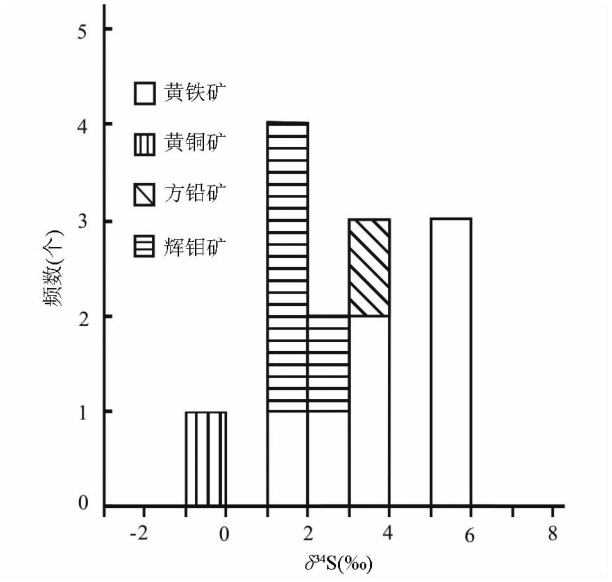


图 12 四拨子-六拨子钼铜矿硫同位素直方图

Fig. 12 Histogram of sulfur isotope composition of sulfides from the Sibozi-Liubozi Mo-Cu deposit

矿床和与侵入岩有关的热液脉型钼矿床的成矿流体特征(δD和$\delta^{18}O_{H_2O}$值分别为 -173‰ ~ -15‰和 -8.6‰ ~ 10.2‰,多数矿床的$\delta^{18}O_{H_2O}$值小于 6‰,Taylor,1992；代军治等,2007)类似。氢和氧同位素表明主成矿期成矿流体为岩浆水混合大气降水,包裹体显微测温表明,成矿晚期成矿流体中大气降水占主导地位,与燕辽成矿带中被认为成矿流体来源于混合的岩浆水和大气降水的辽西兰家沟钼矿床(代军治等, 2007)相似,而与撒岱沟门斑岩型钼矿和肖家营子矽卡岩型钼(铁)矿床(δD_{SMOW}值分别为 -82‰ ~ -98‰和 -90.3‰ ~ -48.3‰, $\delta^{18}O_{H_2O}$ 值分别为 0.1‰ ~ 6.2‰和 3.35‰ ~ 9.59‰,代军治,2008)有一定的差异性(图 11 示)。

5.4 成矿物质来源

13 件硫化物的 $\delta^{34}S$ 值变化范围较窄,介于 -0.9‰ ~ 5.7‰,主要集中在 1.0‰ ~ 4.0‰(图 12),平均值为 2.9‰,这与燕辽成矿带钼、铜矿床硫化物 $\delta^{34}S$ 峰值出现在 3‰ ~ 5‰(代军治,2008)一致。7 件黄铁矿的 $\delta^{34}S$ 为 1.9‰ ~ 5.7‰,平均为 4.0‰;4 件辉钼矿的 $\delta^{34}S$ 为 1.0‰ ~ 2.8‰,平均为 1.9‰;1 件黄铜矿的 $\delta^{34}S$ 为 -0.9‰;1 件方铅矿的 $\delta^{34}S$ 为 3.1‰,具有 $\delta^{34}S_{黄铁矿} > \delta^{34}S_{方铅矿} > \delta^{34}S_{辉钼矿} > \delta^{34}S_{黄铜矿}$ 特征。在平衡条件下,^{34}S 的富集与阳离子的种类有关,在硫化物中 ^{34}S 的富集顺序为 PbS(方铅矿) < $CuFeS_2$(黄铜矿) < FeS_2(黄铁矿) < MoS_2(辉钼矿)(郑永飞和陈江飞,2000),由此可见,四拨子-六拨子钼铜矿成矿流体中硫同位素并没有达到平衡条件。

图 12 显示四拨子-六拨子钼铜矿 $\delta^{34}S$ 峰值为 1.5‰,且变化范围窄,表明成矿流体中的硫同位素来源较单一。Ohmoto and Rye(1979)认为在矿物组合简单的情况下,矿物的 $\delta^{34}S$ 平均值可代表热液的总硫值。四拨子-六拨子钼铜矿中含硫矿物主要为硫化物,因此热液中总 $\delta^{34}S$ 值相当于矿物中 $\delta^{34}S$ 平均值,为 2.9‰,与大草坪钼矿($\delta^{34}S$ 平均值 3.4‰)、兰家沟钼矿($\delta^{34}S$ 平均值 3.8‰,代军治,2008)、杨家杖子钼矿($\delta^{34}S$ 平均值 4.1‰,赵一鸣等,1990)、肖家营子钼矿($\delta^{34}S$ 平均值 3.9‰,康书泽,1979①)、小寺沟铜钼矿($\delta^{34}S$ 平均值 2.9‰,权恒等,1992)硫化物中硫同位素平均值相近,落在原始地幔硫变化范围内(0 ± 3‰,Hoefs,1997),表明四拨子-六拨子钼铜矿硫来自深部岩浆,但受到地壳混染(Wang *et al.*,2003)。

5.5 成矿机制讨论

中-晚三叠世到早侏罗世华北板块北缘以伸展作用为主,但在较短的时间内还存在挤压作用,如在晚三叠世中期,辽西医巫吕山地区形成了大规模的逆冲推覆构造(张晓晖等,2002);另外,在与矿区邻近的蓟县有形成于晚三叠世末盘山复合花岗岩体(208 ~ 203 Ma),其形成环境为中三叠世末的挤压作用向晚三叠世-早侏罗世的伸展作用转化时期

① 康书泽(辽宁朝阳地质勘察院). 1979. 辽宁省喀左县肖家营子钼多金属矿床第一期地质勘探报告. 24 - 38

(杨富全等,2007;马寅生等,2007)。早侏罗世由于蒙古-鄂霍茨克海的消减、闭合作用导致燕辽地区发生了强烈的岩浆侵入活动,并且伴随着大规模的钼、金矿化作用(李锦轶,1998;郑亚东等,2000;Davis *et al.*, 1998、2001;邓晋福等,2005;张遵忠等,2009)。在燕辽钼矿带形成碱厂花岗岩(190~185Ma)、宽帮二长闪长岩(182Ma)、杨家杖子花岗岩(189Ma)(吴福元等,2006),兰家沟细粒花岗岩(189Ma)(代军治等,2008),青山口花岗岩(199Ma,罗镇宽等,2001),辽西新台门松北花岗斑岩(181Ma,张遵忠等,2009)等岩体,形成的矿床主要有兰家沟(192~185Ma)、杨家杖子(191~187Ma)、新台门(185~177Ma)等钼铜矿床。

在四拨子-六拨子矿区形成了五拨子和老商家花岗斑岩(分别为189.77±0.73Ma和196.35±0.8Ma),岩浆侵入矿区大红峪组的砂岩、白云岩夹层及高于庄组的白云岩中并与之反应,形成矽卡岩期早期阶段的无水硅酸盐矿物组合,如透辉石、符山石和石榴石,同时圈闭了高-中温、中-低盐度、中低密度的流体包裹体于透辉石中。随着温度的降低,进入到退化蚀变阶段,主要形成含水硅酸盐矿物,如透闪石、绿帘石、绿泥石、角闪石等,与之相伴在地表形成黄铜矿、磁铁矿和少量的辉钼矿,这与五拨子和老商家花岗斑岩附近矽卡岩化及矿化现象相一致。由于大气降水加入比例的逐渐增加,导致系统中成矿温度降低,含矿热液系统的配位基浓度降低,进入到石英-硫化物期。伴随岩浆水和大气降水的混合,以及温度和压力的降低、水-岩交换反应,导致了含矿流体中CO_2等气体和H_2O-NaCl产生不混溶作用,使CO_2等气体溢出,引起了含矿热液中络合物分解,伴随硅化发生大量钼沉淀富集,形成四拨子-六拨子钼(铜)矿。

6 结论

(1)四拨子-六拨子钼铜矿位于燕辽成矿带东部,钼矿化主要呈细脉状、网脉状、浸染状、薄膜状赋存于长城系石英砂岩、长石石英砂岩及白云岩中的矽卡岩带中,钼矿化与硅化关系密切。矿体呈似层状、脉状和透镜状。矿床的形成经历了矽卡岩期和石英-硫化物期,铜和钼矿化主要形成于石英-硫化物期。

(2)矽卡岩期中透辉石、透闪石、绿帘石中主要发育液体包裹体(气液两相包裹体),其次为含子矿物包裹体和气体包裹体。石英-硫化物期石英中除发育液体包裹体和含子矿物包裹体外,以出现含CO_2两相和三相包裹体为特征。

(3)矽卡岩阶段成矿流体为高-中温(192~497℃)、中-低盐度(5.41%~16.53% NaCleqv)、中低密度(0.59~0.92g/cm^3)的NaCl-H_2O体系。石英-硫化物期成矿流体为中-低温(主要变化于160~330℃)、低盐度(2.07%~15.17% NaCleqv)和中低密度的NaCl-H_2O-CO_2(±CH_4/N_2)型流体。从早期矽卡岩阶段到退化蚀变阶段再到石英-硫化物期成矿流体的温度逐渐降低,盐度和密度由高到低,再升高。

(4)石英氢和氧同位素表明成矿流体为混合的岩浆水和大气降水,硫化物中硫同位素表明成矿物质中硫来源于深部岩浆。成矿时代为早侏罗世早期,成矿作用与花岗斑岩岩浆后期热液活动有关。

致谢 野外期间得到宏远矿业有限公司的支持;锆石LA-ICP-MS U-Pb年龄测试过程中得到侯可军博士的大力支持;在此一并致以衷心的感谢!

References

Bodnar RJ. 1983. A method of calculating fluid Inclusion volumes based on vapor bubble diameters and *PVTX* properties of fluids inclusions. Economic Geology, 78: 535-542

Bureau of Geology and Mineral Resources of Hebei Province. 1989. Regional Geology of Hebei Province, Beijing Municipality and Tianjin Municipality. Beijing: Geological Publishing House, 9-628 (in Chinese)

Burruss RC. 1981. Analysis of phase equilibria in C-O-H-S fluid inclusions. In: Hollister LS and Crawford ML (eds.). Short Course Handbook. Mineralogical Association of Canada, 6: 39-74

Clayton RN and Mayeda TK. 1963. The use of bromine pentafluoride in the extraction of oxygen from oxides and silicates for isotopic analysis. Geochimica et Cosmochimica Acta, 27: 43-52

Clayton RN, O'Neil JR and Mayeda TK. 1972. Oxygen isotope exchange between quartz and water. Journal of Geophysical Research, 77: 3057-3067

Coleman ML, Sheppard TJ, Durham JJ, Rouse JE and Moore GR. 1982. Reduction of water with zinc for hydrogen isotope analysis. Analytical Chemistry, 54: 993-995

Collins PLF. 1979. Gas hydrates in CO_2-bearing fluid inclusions and the use of freezing data for estimation of salinity. Economic Geology, 74: 1435-1444

Davis GA, Zheng YD, Zhang JJ *et al*. 1998. The enigmatic Yinshan fold-and-thrust belt of northern China: New views on its intraplate contractional styles. Geology, 26: 43-46

Davis GA, Zheng YD, Wang C, Darby BJ, Zhang CH and Gehrels GE. 2001. Mesozoic tectonic evolution of the Yanshan fold and thrust belt, with emphasis on Hebei and Liaoning provinces, northern China. Geological Society of America Memoir, 194: 171-197

Dai JZ, Mao JW, Yang FQ, Ye HS, Zhao CS, Xie GQ and Zhang CQ. 2006. Geological characteristics and geodynamic background of molybdenum (copper) deposits along Yanshan-Liaoning metallogenic belt on northern margin of North China block. Mineral Deposits, 25(5): 598-612 (in Chinese with English abstract)

Dai JZ, Mao JW, Xie GQ, Yang FQ and Zhao CS. 2007. Ore-forming fluid characteristics and genesis of Lanjiagou molybdenum deposit in western Liaoning Province. Mineral Deposits, 26(4): 443-454 (in Chinese with English abstract)

Dai JZ. 2008. The metallogeneses and geodynamic settings of molybdenum (copper) deposits in Yan-Liao metallogenic belt. Ph. D. Dissertation. Beijing: Chinese Academy of Geological Sciences (in Chinese with English summary)

Dai JZ, Mao JW, Zhao CS, Li FR, Wang RT, Xie GQ and Yang FQ. 2008. Zircon SHRIMP U-Pb age and petrogeochemical features of the Lanjiagou granite in western Liaoning Province. Acta Geologica Sinica, 82(11): 1555-1564 (in Chinese with English abstract)

Deng JF, Zhao GC, Su SG, Liu C, Chen YH, Li FN and Zhao XG. 2005. Structure overlap and tectonic setting of Yanshan orogenic belt in Yanshan era. Geotectonica et Metallogenia, 29(2): 157-165 (in Chinese with English abstract)

Du HC, Qin ZY, Lin XH, Zhang BH, Liu XW, Zhang X, Guo ZP, Han F, Qin L and Dai JZ. 2007. Zircon U-Pb ages of intrusive bodies in Dacaoping molybdenum ore district, Fengning County, Hebei Province. Mineral Deposits, 26(6): 634 – 642(in Chinese with English abstract)

Graupner T, Kempe U, Spooner ETC, Bray CJ, Kremenetsky AA and Irmer G. 2001. Microthermometric, Laser Raman spectroscopic and volatile-ion chromatographic analysis of hydrothermal fluids in the Paleozoic Muruntau Au-bearing quartz vein ore field, Uzbekistan. Economic Geology, 96: 1 – 23

Hoefs J. 1997. Stable Isotope Geochemistry. 3rd Edition. Berlin: Spring Verlag, 1 – 250

Huang DH, Du AD, Wu CY, Liu LS, Sun YL and Zou XQ. 1996. Metallochronology of molybdenum (copper) deposits in the north China platform: Re-Os age of molybdenite and its geological significance. Mineral Deposits, 15(4): 289 – 297(in Chinese with English abstract)

Kerrich R, Goldfarb R, Groves D, Garwin S and Jia Y. 2001. The characteristics, origins and geodynamic settings of supergiant gold metallogenic provinces. Science in China (Series D), 43(Suppl.) 1 – 68

Li JJ, Shen BF, Luo H, Zhai AM and Cao XL. 2002. Metallogenic epoch of gold deposit in middle north margin of North China platform. Progress in Precambrian Research, 25(3 – 4):233 – 239 (in Chinese with English abstract)

Li JY. 1998. Some new ideas on tectonics of NE China and its neighboring areas. Geological Review, 44(4): 339 – 347 (in Chinese with English abstract)

Li Q, Meng XY, Wu F, Yang FQ, Liu F and Zhang ZX. 2012. LA-ICP-MS zircon U-Pb dating of the pluton and its metallogenic significance of Sibozi-Liubozi molybdenum-copper deposit in Qinglong County, Hebei Province. Mineral Deposits, in press (in Chinese with English abstract)

Lu HZ, Fan HR, Ni P, Ou GX, Shen K and Zhang WH. 2004. Fluid Inclusions. Beijing: Science Press, 1 – 485(in Chinese)

Luo MJ, Zhang FM, Dong QY, Xu YR, Li SM and Li KH. 1991. Chinese Molybdenum Deposit. Zhengzhou: Henan Science and Technology Press, 1 – 425(in Chinese)

Luo ZK, Guan K, Qiu YS and Miao LC. 2001. Zircon SHRIMP U-Pb dating of albite dyke in Jinchangyu gold mine, Jidong area, Hebei, China. Contributions to Geology and Mineral Resources Research, 16(4): 226 – 231(in Chinese with English abstract)

Ma YS, Zeng QL, Song B, Du JJ, Yang FQ and Zhao Y. 2007. SHRIMP U-Pb dating of zircon from Panshan granitoid pluton in Yanshan orogenic belt and its tectonic implications. Acta Petrologica Sinica, 23(3): 547 – 556(in Chinese with English abstract)

Mao JW, Wang Y, Ding T, Chen Y, Wei J and Yin J. 2002. Dashuigou tellurium deposit in Sichuan province, China: S, C, O, and H isotope data and their implications on hydrothermal mineralization. Resource Geology, 52: 15 – 23

Mao JW, Wang YT, Zhang ZH, Yu JJ and Niu BG. 2003. Geodynamic settings of Mesozoic large-scale mineralization in the North China and adjacent areas: Implication from the highly precise and accurate ages of metal deposits. Sci. China (Series D), 33: 838 – 851

Mao JW, Xie GQ, Zhang ZH, Li XF, Wang YT, Zhang CQ and Li YF. 2005. Mesozoic large-scale metallogenic pulses in North China and corresponding geodynamic settings. Acta Petrologica Sinica, 21(1): 169 – 188 (in Chinese with English abstract)

Mao JW, Wang YT, Li HM, Pirajno F, Zhang CQ and Wang RT. 2008. The relation-ship of mantle-derived fluids to gold metallogenesis in the Jiaodong Peninsula: Evidence from D-O-C-S isotope systematics. Ore Geol. Rev., 33: 361 – 381

Ohmoto H and Rye RO. 1979. Isotopes of sulfur and carbon. In: Barnes HL (ed.). Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits. New York: John Wiley & Sons, 509 – 567

Ohmoto H. 1986. Stable isotope geochemistry of ore deposits. Reviews in Mineralogy, 16:491 – 559

Qu H, Han QY, Ai YF, Lin YC and Wei JY. 1992. The Features and Prospects of Metallogenesis of Polymetals, Gold and Silver in Yan-Liao Area of China. Beijing: Geological Publishing House, 1 – 134 (in Chinese with English abstract)

Sheppard SMF. 1986. Characterization and isotopic variations in natural waters. Reviews in Mineralogy, 16:165 – 183

Wang YW, Wang JB, Wang SL, Ding RF and Wang LJ. 2003. Geology of the Mengku iron deposit, Xinjiang, China: A metamorphosed VMS? In: Mao JW, Goldfarb RJ, Seltmann R, Wang DH, Xiao WJ and Hart C (eds.). Tectonic Evolution and Metallogeny of the Chinese Altay and Tianshan. Proceedings Volume of the International Symposium of the IGCP-473 Project in Urumqi and Guidebook of the Field Excursion in Xinjiang, China: August 9 – 21, 2003. London: Centre for Russian and Central Asian Mineral Studies, Natural History Museum, 181 – 200

Wu FY, Yang JH, Zhang YB and Liu XM. 2006. Emplacement ages of the Mesozoic granites in southeastern part of the western Liaoning Province. Acta Petrologica Sinica, 22(2): 315 – 325(in Chinese with English abstract)

Yang FQ, Zhao Y, Zeng QL, Wu H and Xia HD. 2007. I- and A-type composite granites of the Panshan pluton in the Jixian: A record of regional tectonic transformation? Acta Petrologica Sinica, 23(3): 529 – 546(in Chinese with English abstract)

Yang FQ, Mao JW, Liu F, Dong YG, Chai FM and Geng XX. 2010. Geological characteristics and metallogenesis of the Keyinbulake copper-zinc deposit in Altay, Xinjiang. Acta Petrologica Sinica, 26 (2): 361 – 376(in Chinese with English abstract)

Zhang WH and Chen ZY. 1993. Geology of Fluid Inclusions. Wuhan: China University of Geosciences Press, 1 – 240(in Chinese)

Zhang XH, Li TS and Pu ZP. 2002. ^{40}Ar-^{39}Ar age of two ductile shear zone in Wuyilu mountain, western Liaoning Province: The chronology restrict for Mesozoic tectonic thermal events. Chinese Science Bulletin, 47(9): 697 – 701(in Chinese)

Zhang ZZ, Wu CZ, Gu LX, Feng H, Zheng YC, Huang JH, Li J and Sun YL. 2009. Molybdenite Re-Os dating of Xintaimen molybdenum deposit in Yanshan-Liaoning metallogenic belt, North China. Mineral Deposits, 28(3): 313 – 320 (in Chinese with English abstract)

Zhao YM, Lin WW, Bi CS, Li DX and Jiang CJ. 1990. Chinese Skarn Deposit. Beijing: Geological Publishing House, 1 – 354(in Chinese with English abstract)

Zheng YD, Davis GA, Wang C, Darby BJ and Zhang CH. 2000. Major Mesozoic tectonic events in the Yanshan belt and the plate tectonic setting. Acta Geologica Sinica, 74(4): 289 – 302(in Chinese with English abstract)

Zheng YF and Chen JF. 2000. Stable Isotope Geochemistry. Beijing: Science Press, 218 – 247(in Chinese)

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. 华北地台北缘燕辽钼(铜)成矿带矿床地质特征及动力学背景. 矿床地质，25(5)：598 – 612

代军治，毛景文，谢桂青，杨富全，赵财胜. 2007. 辽西兰家沟钼矿床成矿流体特征及成因探讨. 矿床地质，26(4)：443 – 454

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. 北京：中国地质科学院

代军治，毛景文，赵财胜，李福让，王瑞廷，谢桂青，杨富全. 2008. 辽西兰家沟钼矿床花岗岩 SHRIMP 锆石 U-Pb 年龄及岩石化学特征. 地质学报，82(11)：1555 – 1564

邓晋福，赵国春，苏尚国，刘翠，陈亦寒，李芳凝，赵兴国. 2005. 燕山造山带燕山期构造叠加及其大地构造背景. 大地构造与成矿学，29(2)：157 – 165

段焕春，秦正永，林晓辉，张宝华，刘学武，张晓，郭志鹏，韩芳，秦

磊, 代军治. 2007. 河北丰宁县大草坪钼矿区岩体锆石 U-Pb 年龄研究. 矿床地质,26(6):634 - 642

河北省地质矿产局. 1989. 河北省北京市天津市区域地质志. 北京:地质出版社, 9 - 628

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)矿铼-锇年龄及其地质意义. 矿床地质, 15(4): 289 - 297

李俊建, 沈保丰, 骆辉, 翟安民, 曹秀兰. 2002. 华北地台北缘中段金矿床成矿年代学研究. 前寒武纪研究进展,25(3 - 4):233 - 239

李锦轶. 1998. 中国东北及邻区若干地质构造问题的新认识. 地质论评, 44(4): 339 - 347

李强, 孟祥元, 武峰, 杨富全, 刘锋, 张志欣. 2012. 河北省青龙县四拨子-六拨子钼铜矿区侵入岩 LA-ICP-MS 锆石 U-Pb 定年及成矿意义. 矿床地质,出版中

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, 1 - 485

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:河南科学技术出版社,1 - 425

罗镇宽, 关康, 裘有守, 苗来成. 2001. 冀东金厂峪金矿区钠长岩脉及青山口花岗岩体 SHRIMP 锆石 U-Pb 定年及其意义. 地质找矿论丛, 16(4): 226 - 231

马寅生, 曾庆利, 宋彪, 杜建军, 杨富全, 赵越. 2007. 燕山中段盘山花岗岩体锆石 SHRIMP U-Pb 年龄测定及其构造意义. 岩石学报, 23(3): 547 - 556

毛景文, 谢桂青, 张作衡, 李晓峰, 王义天, 张长青, 李永峰. 2005. 中国北方中生代大规模成矿作用的期次及其地球动力学背景. 岩石学报, 21(1): 169 - 188

权恒, 韩庆云, 艾永富, 林彦春, 魏菊英. 1992. 燕辽地区多金属、金、银成矿与远景. 北京:地质出版社,1 - 134

吴福元, 杨进辉, 张艳斌, 柳小明. 2006. 辽西东南部中生代花岗岩时代. 岩石学报, 22(2): 315 - 325

杨富全, 赵越, 曾庆利, 吴海, 夏浩东. 2007. 天津蓟县盘山 I 型-A 型复合花岗岩体——区域构造环境转变的记录? 岩石学报, 23(3): 529 - 546

杨富全, 毛景文, 刘锋, 董永观, 柴凤梅, 耿新霞. 2010. 新疆阿尔泰克因不拉克铜锌矿床地质特征及成矿作用. 岩石学报, 26(2): 361 - 376

张文淮, 陈紫英. 1993. 流体包裹体地质学. 武汉:中国地质大学出版社,1 - 240

张晓晖, 李铁胜, 蒲志平. 2002. 辽西医巫闾山两条韧性剪切带的 ^{40}Ar-^{39}Ar 年龄:中生代构造热事件的年代学约束. 科学通报,47(9): 697 - 701

张遵忠, 吴昌志, 顾连兴, 冯慧, 郑远川, 黄建华, 李晶, 孙亚莉. 2009. 燕辽成矿带东段新台门钼矿床的 Re-Os 同位素年龄及其地质意义. 矿床地质, 28(3): 313 - 320

赵一鸣, 林文蔚, 毕承思, 李大新, 蒋崇俊. 1990. 中国矽卡岩矿床. 北京:地质出版社,1 - 354

郑亚东, Davis GA, 王琮, Darby BJ, 张长厚. 2000. 燕山带中生代主要构造事件与板块构造背景问题. 地质学报, 74(4): 289 - 302

郑永飞, 陈江峰. 2000. 稳定同位素地球化学. 北京:科学出版社, 218 - 247