1000-0569/2007/023(10)-2519-29　*Acta Petrologica Sinica*　岩石学报

# 河北撒岔沟门斑岩型钼矿床成矿流体特征及其演化*

代军治[1]　谢桂青[1]　段焕春[1,2]　杨富全[1]　赵财胜[3]

DAI JunZhi[1], XIE GuiQing[1], DUAN HuanChun[1,2], YANG FuQuan[1] and ZHAO CaiSheng[3]

1. 中国地质科学院 矿产资源研究所, 北京　100037
2. 天津华北地质勘查局, 天津　300181
3. 中国地质调查局发展研究中心, 北京　100037

1. *Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing* 100037, *China*
2. *Tianjin North China Bureau of Geology and Mineral Exploration and Development, Tianjin* 300181, *China*
3. *Development and Resource Center, China Geological Survey, Beijing* 100037, *China*

2007-06-26 收稿, 2007-09-03 改回.

**Dai JZ, Xie GQ, Duan HC, Yang FQ and Zhao CS. 2007. Characteristics and evolution of ore-forming fluids from the Sadaigoumen porphyry molybdenum deposit, Hebei.** ***Acta Petrologica Sinica*****, 23(10):2519 – 2529**

**Abstract**　The Sadaigoumen deposit lies in Hebei province and is the largest molybdenum deposit in this region thus far reported. Its major molybdenite orebodies are mainly hosted inside monzogranite. Molybdenite mineralization is closely associated with microclinization, silicification and muscovitization. Fluid inclusion studies suggest that three types of fluid inclusion are present in this deposit: two – phase vapor – liquid inclusions, $CO_2$-bearing three-phase inclusions and pure $CO_2$ phase inclusions. Fluid inclusions in quartz in the pre-ore stage and post-ore stage are mainly two-phase vapor-liquid ones with small amount of $CO_2$ phase. The homogenization temperatures and salinities of the former stage vary from 280 to 452℃ and from 5.4 to 18.4 wt% NaCl equivalent respectively, and those of the latter stage vary from 153 to 279℃ and from 3.9 to 9.7 wt% NaCl equivalent respectively. During the mineralization stage, all the three types of fluid inclusion were formed in ores. Microthermometric studies indicate that their homogenization temperatures and salinities range from 170 to 370℃ and from 4.3 to 14.4 wt% NaCl equivalent respectively. Laser Raman spectrometric and hydrogen and oxygen isotope studies of the fluid inclusions in ores indicate that quartz in the Sadaigoumen deposit contains –82‰ to –98‰ δD and 0.1‰ to 6.2‰ $\delta^{18}O_{H_2O}$ and that the ore-forming fluids once belonged to the immiscible $NaCl - H_2O - CO_2$ system and were mainly derived from magmatic water, which were mixed with meteoric water in the post-ore stage. During the formation of the ore-forming fluids, three stages of fluid evolution occurred in the Sadaigoumen deposit: magma dehydrating and degassing in the pre-ore stage, fluid immiscibility in the mineralization stage and meteoric waters mixing in the post-ore stage, respectively. The decrease of temperatures and fluid immiscibility are the dominant factors for molybdenite deposition.

**Key words**　Sadaigoumen molybdenum deposit, Fluid inclusion, Fluid evolution, Immiscibility

**摘　要**　撒岔沟门钼矿床位于河北省境内,是该区目前已知规模最大的钼矿床,矿体分布于二长花岗岩体内,钼矿化主要与微斜长石化、硅化、白云母化关系密切。流体包裹体研究表明,撒岔沟门钼矿床主要发育3种类型的包裹体:气液两相包裹体、含$CO_2$三相包裹体和$CO_2$包裹体。成矿前与成矿期后流体以气液两相包裹体为主,包裹体均一温度、盐度分别为280℃~452℃、5.4%~18.4% NaCl eq和153℃~279℃、3.9%~9.7% NaCl eq;成矿期流体中3类包裹体都发育,包裹体均一温度为170℃~370℃,盐度4.3%~14.4% NaCl eq;氢氧同位素研究表明,撒岔沟门钼矿床石英中的δD为–82‰~–98‰,$\delta^{18}O_{H_2O}$为0.1‰~6.2‰,成矿流体以岩浆水为主,晚期有大气水的混入。成矿流体在形成过程中经历了3个阶段的流体演化:早期岩浆脱水、脱气,成矿期不混溶作用和晚期大气水混合,其中,流体的不混溶作用对辉钼矿的沉淀成矿产生了积极的影响。

**关键词**　撒岔沟门钼矿床;流体包裹体;流体演化;不混溶

**中图法分类号**　P618.65

---

* 本文得到国土资源大调查项目(1212010634001)和中央级公益性科研院所基本科研业务费(K0729)的联合资助.

**第一作者简介**:代军治,男,1978年生,博士,矿床学专业,主要从事金属矿床成矿规律及成矿作用研究,E-mail:daijunzhi@163.com

斑岩型铜矿床由于其规模大、埋藏浅、易开采,长期以来,一直被矿床学家列为研究的重点,并取得了大量重要的成果。通常认为,斑岩型铜矿床是由富含铜和挥发分的深源(地幔或下地壳)岩浆热液交代上部地壳岩石而成(芮宗瑶等,1984,2003,2004; Sillitoe,1997; Kula,2000; 王奖臻等,2001; 陈文明,2002; Mungall,2002),成矿流体以岩浆水为主,岩浆水不仅在早期钾化阶段占主导地位,在晚期绢英岩化阶段也可成矿流体的主体(Ulrich *et al.*, 2001; Harris *et al.*, 2002; Calagari,2003)。斑岩型钼矿是否与斑岩型铜矿一样具有相似的特征呢?尚待进一步研究。撒岱沟门钼矿床位于燕辽钼(铜)成矿带西部,是一个与二长花岗岩有关的斑岩型钼矿床(华北有色地勘局,1985①; 黄典豪等,1996)。该矿床于1980年由原华北冶金地质勘探公司514队、519队联合对此地进行物化探异常检查时发现,1981~1983年,华北冶金地质勘探公司514队,对该矿床进行了普查评价,获得辉钼矿平均品位0.076%,钼金属量18.7万吨,初步确定矿床前景具有大型规模。尽管发现早,但研究程度很低(华北有色地勘局,1985; 黄典豪等,1996)。作为一个大型斑岩型钼矿床,系统地研究其成矿地质特征、成矿流体演化及物质来源,探讨矿床成因具有重要的意义。文章将通过系统的流体包裹体研究,并结合氢-氧同位素分析,探讨成矿流体来源及演化,为斑岩型钼矿的研究提供一个重要的基础。

## 1 地质背景

撒岱沟门钼矿床大地构造位置处于华北板块北缘内蒙古隆起上黄旗构造岩浆岩带中,河北丰宁县境内,地理坐标为东经116°35′30″,北纬41°15′37″。该矿床为河北省目前已知规模最大的钼矿床。区域出露地层主要是下元古界红旗营子群姜营子组片麻岩及混合岩化变质岩类,上侏罗统酸性熔岩、火山碎屑岩及第四系沉积岩系不整合覆盖于变质基底及花岗岩体之上。区域上岩浆活动强烈,主要有三期:其一为吕梁—五台期的中酸性岩体,分布于近外围的潮河东部和撒二营南部,主要有黑云闪长岩、斜长花岗岩、花岗闪长岩组成;其二为印支期二长花岗岩,分布于土城子、撒二营及撒岱沟门一带,最近的锆石U-Pb资料表明,成岩年龄为(227.1±2.7)Ma(段焕春等,待刊资料)。二长花岗岩呈岩株状侵入于混合花岗岩中,面积15km$^2$,分肉红色与白色两类,两者呈相变过渡关系,矿体主要产于肉红色二长花岗岩中。肉红色二长岩中粗粒似斑状结构,块状构造,主要矿物有微斜长石(35%)、斜长石(25%,An=16~28)、石英(20%)、云母(10%),副矿物有榍石、磁铁矿、锆石、磷灰石、绿帘石等。二长花岗岩中微斜长石和斜长石大部分已经发生绢云母化和高岭土化,呈二长结构、似斑状结构,斑晶主要为长石和石英,基质为显晶质石英、长石,岩石化学成分特征为$\omega(SiO_2)$=68.38%~77.98%,$\omega(Al_2O_3)$=10.33%~15.14%,$\omega(K_2O)/\omega(Na_2O)$=1.84,属富硅、富钾、铝过饱和系列①。其三为燕山期中酸性小侵入体,分布于四道营子、五道营子一带,有二长花岗岩、石英正长斑岩等,均呈岩株状、岩墙状产出。矿区构造以上黄旗—棋盘山NE向断裂和丰宁SN向大断裂为主,撒岱沟门二长花岗岩体即沿两大断裂交汇的锐角部位侵入;其次为SN向、近EW向、NE向和NW向的次级断裂,他们主要控制了脉岩的产出和展布,对矿体影响不大。

## 2 矿床地质特征

撒岱沟门矿床钼矿体分布于二长花岗岩体内(图1),主要赋存在红色二长花岗岩中,在外接触带混合花岗岩内也有矿体,但规模小,品位低。以Mo≥0.03%为边界,地表圈定6个矿体,呈SN向展布的不规则透镜状。矿体分布于0~23线之间,主要在8~19线间,其中3~7线间矿石最富,矿石品位>0.06%,矿体南北长700m,东西宽330~960m,平均730m,垂厚74~540m,平均275m。以三号勘探线剖面为例(图2),矿体形态大致是以ZK1为中心呈不规则透镜状,由此向外,厚度渐小、品位渐低、连续性渐差,中心部位矿体垂厚540m,东西宽960m,矿体局部分枝明显。

撒岱沟门与成矿有关的蚀变矿化发育,多阶段蚀变叠加明显,时间上由早到晚,空间上由里向外,蚀变类型大体可分为:微斜长石化、硅化、白云母化、绢云母化、萤石化、碳酸盐化、高岭土化。钼矿化在空间上与微斜长石化、硅化、白云母及绢云母化密切。蚀变强度和矿化强度一致,主要体现在碱交代和酸交代上。

钼矿化主要呈网脉状、细脉状、星散浸染状及条带状分布(图3A; 3B)。矿化石英脉呈不规则状,脉宽从0.1cm到2.5cm不等。主要金属矿物有辉钼矿、黄铁矿、磁铁矿、闪锌矿、黄铜矿,微量赤铁矿、褐铁矿、钛铁矿及斑铜矿等(图3C; 3E; 3G);脉石矿物主要有石英、钾长石、斜长石、云母、萤石及碳酸岩矿物(图3D; 3F; 3H)。据冶金部矿冶研究总院和天津地质调查所对本区原矿石多元素分析结果,本矿床有益组分除钼外,其余伴生元素Cu(0.009%~0.015%)、Pb(0.01%)、Zn(0.007%)等均很低,综合利用价值不大。

据矿物组合间的差异以及各矿物、脉体之间的穿插关系,可将本矿床成矿作用大体划分3期6个矿化蚀变阶段,分别为成矿前、成矿期和成矿期后。成矿前,即早期无矿石英脉阶段,石英脉较宽,2~10mm,乳白色,沿二长花岗岩裂隙分布,使二长花岗岩发生微斜长石化,常被后期石英-辉钼矿脉所穿切,基本无金属矿物产出。成矿期,该期可分为3个成矿阶段:① 石英-磁铁矿-黄铁矿-辉钼矿脉阶段,硫化物多呈浸染状或网脉状分布,单颗粒细小,呈自形、半自形粒状(图3C;3E);②石英-辉钼矿阶段,主要形成辉钼矿,其它硫化物少,辉钼矿常呈浸染状、细脉状分布于石英脉两侧(图3D),

① 华北有色地质勘探公司514队. 1985. 河北省丰宁县撒岱沟门钼矿地质评价报告, 1-65.

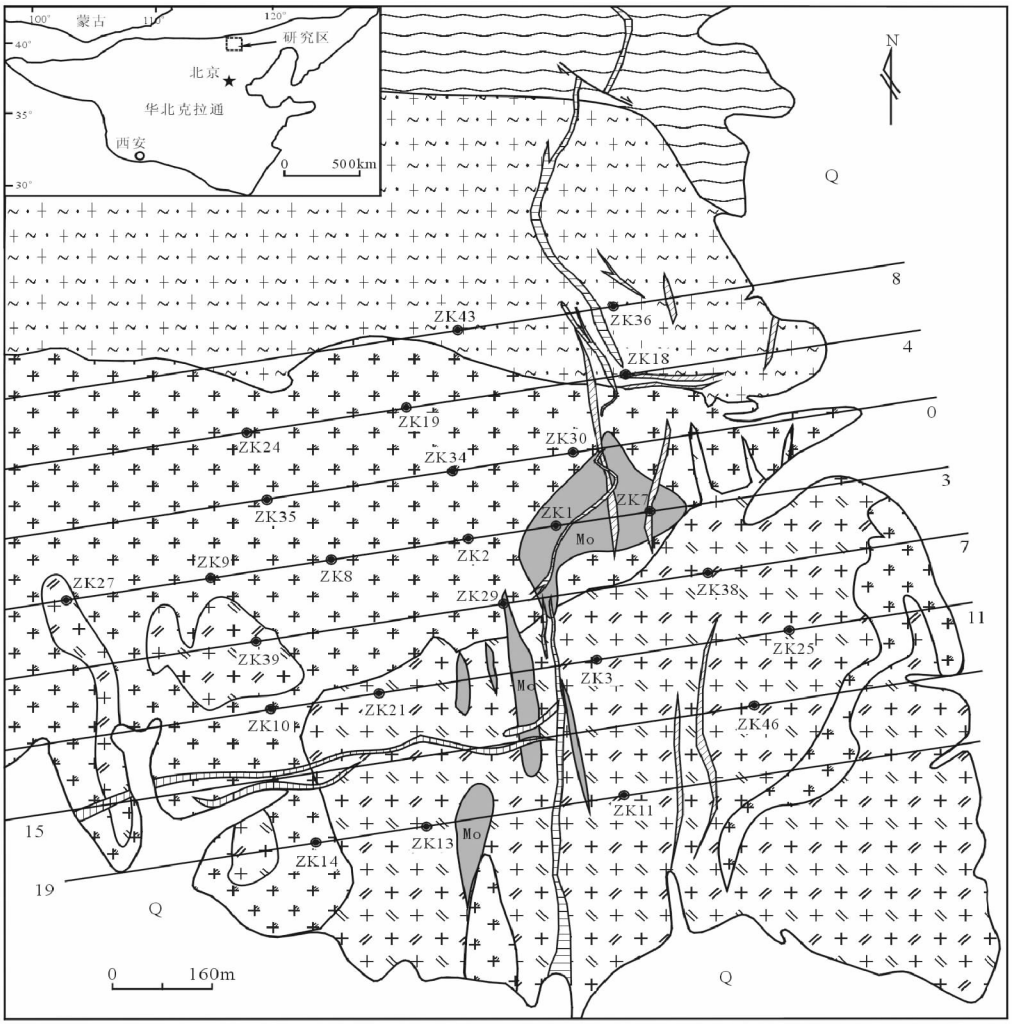


图 1 撒岱沟门钼矿床矿区地质图

Fig. 1 Geological map of Sadaigoumen molybdenum deposit

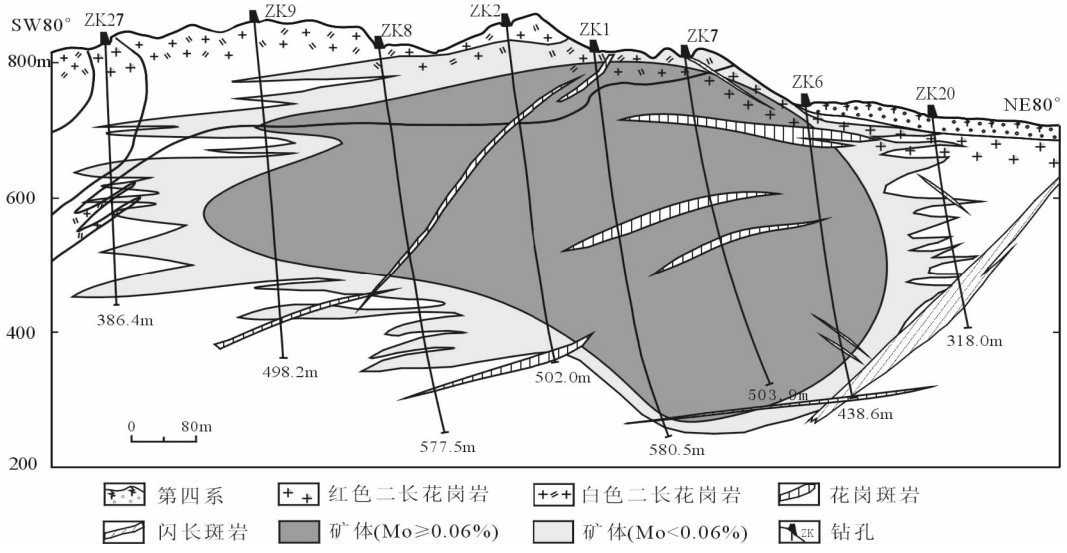


图 2 撒岱沟门钼矿床 3 号勘探线剖面图

Fig. 2 No. 3 prospecting section map Sadaigoumen molybdenum deposit

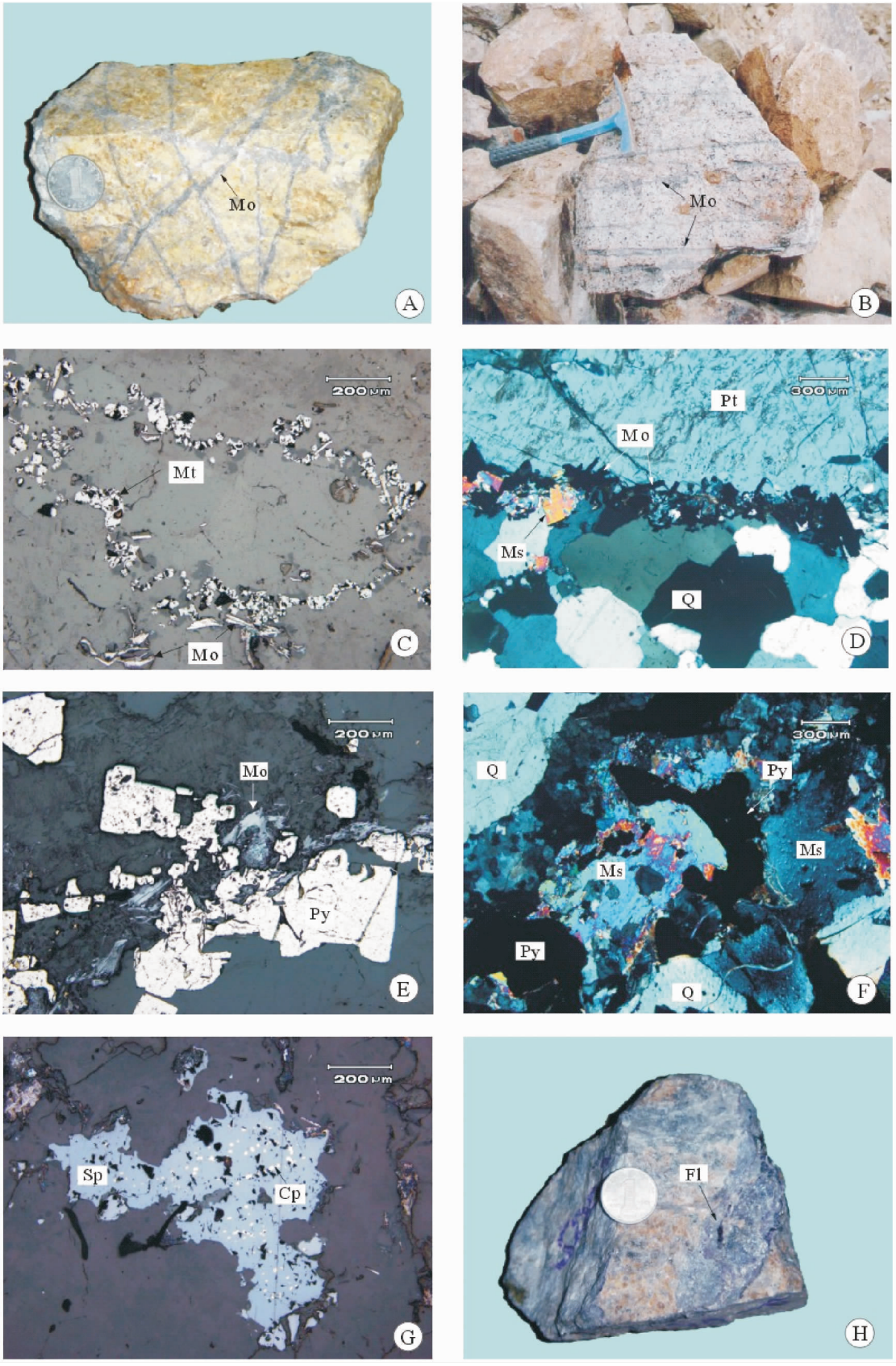


图 3 撒岔沟门钼矿床典型矿石组构

A-白色二长花岗岩岩中网脉状矿石；B-二长花岗岩中的石英-辉钼矿(Mo)细脉；C-细脉浸染型矿石，磁铁矿(Mt)呈细脉状，辉钼矿呈浸染状；D-微细脉型矿石，辉钼矿呈微细脉状，伴随有条纹长石(Pt)化；E-石英(Q)-辉钼矿阶段矿石，辉钼矿交代黄铁矿(Py)，辉钼矿呈叶片状、纤维状集合体；F-石英-白云母(Ms)-黄铁矿-闪锌矿阶段矿石，白云母交代黄铁矿；G-浸染型矿石，黄铜矿(Cp)呈乳滴状分布于闪锌矿(Sp)中；H-晚期萤石(Fl)矿化

Fig. 3　Photographs of selected hydrothermal mineral assemblages and vein types from Sadaigoumen molybdenum deposit

A-Quartz-molybdenite veinlets in monzonitic granite; B-Veinlet ores in monzonitic granite, molybdenite (Mo) as veinlet structures in quartz vein; C-Veinlet-disseminated mineralization in monzonitic granite, finegrained magnetite (Mt) and molybdenite show automorphic, hypidiomorphic granular texture; D-Molybdenite micro-veinlet with perthite; E-Quartz (Q)-molybdenite vein, bladed fibroid molybdenite replacing pyrite (Py); F-Quartz-muscovite (Ms)-pyrite-sphalerite (Sp) vein, muscovite replacing pyrite; G-Disseminated ores, chalcopyrite (Cp) show emulsion texture in sphalerite; H-Fluorite mineralization in post-ore stage

伴随大量硅化及绢云岩化；③ 石英-白云母-黄铁矿-闪锌矿阶段，形成少量的辉钼矿、黄铁矿、闪锌矿、黄铜矿(图 3F；3G)，伴随强烈的白云母化和微弱莹石矿化，莹石呈浸染状分布。成矿期后，包括2个阶段：纯辉钼矿阶段，辉钼矿呈薄膜(层)状(0.05～0.5mm)穿切早期矿脉或沿着二长花岗岩节理及裂隙分布，无工业价值不大；晚期无矿热液阶段，发育低温硅化、萤石化(图 3H)、碳酸岩化及高岭土化，莹石多呈脉状分布。

## 3　流体包裹体研究

### 3.1　岩相学特征

本文针对不同矿化阶段的31件样品进行了流体包裹体研究。研究对象主要为成矿前无矿石英脉、二长花岗岩中石英斑晶、主成矿阶段石英-辉钼矿细脉和成矿期后萤石脉。成矿前无矿石英脉无色透明，宽5～10mm，产于二长花岗岩裂隙中，基本不含硫化物和其他金属矿物，常被成矿阶段石英-辉钼矿脉所穿切；主成矿阶段石英脉多呈细网脉状，宽3～5mm，颜色较暗，主要含辉钼矿，少量磁铁矿和黄铁矿；成矿期后萤石多呈细脉状或团块状产出，紫色，穿切无矿石英脉和石英-辉钼矿脉，不含硫化物。室内，首先把这些样磨制成双面抛光片，然后在显微镜下详细观察，挑选有代表性的包裹体进行显微测温和激光拉曼成分测定。

岩相学研究表明，撒岱沟门钼矿床脉石石英和萤石中发育较丰富的流体包裹体(图 4)，这些包裹体多成群随机分布或孤立分布，主要为原生包裹体，少数呈现出线性分布特征，

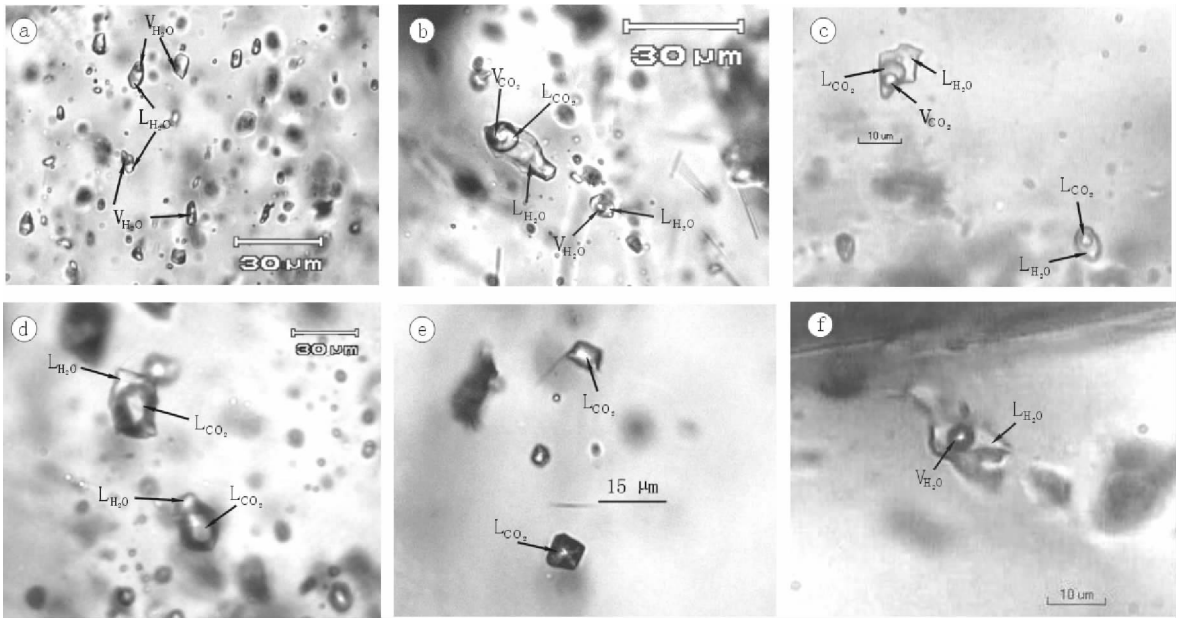


图 4　撒岱沟门钼矿床流体包裹体显微照片

a-e-石英-辉钼矿细脉流体包裹体：a-气液两相包裹体(假次生包裹体)；b、c-含 $CO_2$ 三相及气液两相包裹体；d-富 $CO_2$ 包裹体；e-$CO_2$ 包裹体；f-萤石中气液两相包裹体

Fig. 4　Photomicrographs of fluid inclusions in the Sadaigoumen molybdenum deposit

a-e-Fluid inclusions in quartz-molybdenite stockwork: a- Aqueous two-phase inclusions; b, c-$CO_2$-bearing phase and aqueous two-phase inclusions; d-$CO_2$-rich phase inclusions; e-Carbon dioxide inclusions; f-Aqueous two-phase inclusions in fluorite; $L_{H_2O}$ = liquid aqueous; $V_{H_2O}$ = vapor aqueous; $L_{CO_2}$ = liquid $CO_2$; $V_{CO_2}$ = vapor $CO_2$

但未穿切单颗粒石英,属于假次生包裹体(图 4a; 4b); 包裹体大小 4 ~ 25μm 不等,多数 8 ~ 12μm,形态一般为负晶形、四边形、三角形及不规则形状。以其室温下的相态特征和组成,可将这些包裹体分为 3 类: 气液两相包裹体(Ⅰ型)、含 $CO_2$ 三相包裹体(Ⅱ型)和 $CO_2$ 包裹体(Ⅲ型)。在主成矿阶段石英中以上 3 类包裹体发育最多,其中,Ⅱ型和Ⅲ型包裹体常与Ⅰ型包裹体共生产出于同一个石英颗粒中(图 4b),显示它们近似于同时捕获的特征。在早期无矿石英脉及石英斑晶中包裹体发育较少,主要为Ⅰ型包裹体,少量Ⅱ型和Ⅲ型包裹体。晚期萤石中仅发育少数Ⅰ型包裹体。另外,在二长花岗岩石英斑晶中还观测到数个含石盐子矿物三相包裹体(Ⅳ型)。

Ⅰ型: 室温下主要由气泡和水溶液相组成(图 4a),少数仅为水溶液相。气液两相包裹体气相体积百分数一般为 5% ~15%,偶见达到 30% ~40% 者。该类型包裹体数目占整个流体包裹体数量的 70%;

Ⅱ型: 室温下水溶液相、液相 $CO_2$ 及气相 $CO_2$ 组成,或由液相 $CO_2$ 和水溶液两相构成。根据包裹体中 $CO_2$ 相所占的比例,可进一步划分为Ⅱa 富 $CO_2$ 包裹体(图 4d)及Ⅱb 富水溶液包裹体(图 4b; 4c),Ⅱa 型包裹体 $CO_2$ 相所占比例大于 50% ~ 90%,Ⅱb 型 $CO_2$ 相所占比例为 15% ~45%。在所有Ⅱ型包裹体中,气相 $CO_2$ 占 $CO_2$ 相体积百分数一般为 15% ~30%,仅少数气相 $CO_2$ 所占比例较高,可达 40% ~60%;

Ⅲ型: 室温下由液相 $CO_2$、气相 $CO_2$ 两相构成,或为单 $CO_2$ 液相(图 4e),该类包裹体气相 $CO_2$ 所占比例一般 15% ~35%,个别大于 50%;

Ⅳ型: 室温下由水溶液、气泡和子矿物组成。子矿物透明,呈立方体形,为 NaCl 子晶。该类包裹体数目不到整个流体包裹体总数目的 1%,主要封存于成矿早期石英斑晶中,反映了早期岩浆热液的特征,遗憾的是在测温过程中未能再次观测到该类包裹体。

### 3.2 流体包裹体显微测温研究

流体包裹体显微测温工作在中国地质大学(北京)流体包裹体实验室完成,测温仪器为英国产 Linkam THMS-600 型冷热台,测温范围为 -198 ~ +600℃。温度在 -125℃ ~ -70℃,31℃ ~100℃区间,测温精度为 ±0.5℃; 温度在 -30℃ ~30℃区间,测温精度为 ±0.1℃; 在 100℃ ~600℃区间,精度为 ±1℃。

Ⅰ型包裹体

冷冻-升温过程中仅观测到少量包裹体初熔,多数初熔温度值在 -30.5 ~ -20.9℃之间,个别在 -19.8 ~ -17.1℃之间,这低于纯 NaCl - $H_2O$ 溶液共结点温度值 -20.8℃,反映热液中除 $Na^+$ 外,还可能存在微量的 $K^+$、$Mg^{2+}$ 等阳离子成分(Shepherd *et al.*,1985; 张文淮等,1993)。Ⅰ型包裹体冰晶最终消失温度为 -2.3 ~ -14.5℃,相应盐度值为 3.9% ~18.4% NaCl eq,继续升温,该类包裹体最终以均一到液相方式为主,均一温度变化范围为 153℃ ~452℃。其中,成矿期包裹体盐度为 6.7% ~14.4% NaCl eq,均一温度为 163℃ ~365℃; 成矿前包裹体盐度为 7.9% ~18.4% NaCl eq,均一温度范围为 197℃ ~452℃; 成矿后包裹体盐度为 3.9% ~9.7% NaCl eq,均一温度范围为 153℃ ~279℃(图 5,表 1)。依据盐水溶液包裹体温度-密度、温度-压力关系方程(刘斌等,1999),估算成矿前、成矿期、成矿后流体的密度分别为 0.71 ~0.98g/cm$^3$、0.82 ~0.99g/cm$^3$、0.79 ~0.96g/cm$^3$。

Ⅱ型包裹体

冷冻-升温过程中,Ⅱ型包裹体 $CO_2$ 相初溶温度为 -69.5℃ ~ -56.8℃,低于 $CO_2$ 标样标准值 -56.6℃,反映出 $CO_2$ 相中可能有微量的 $N_2$、$CH_4$、$H_2S$ 等成分的存在。在升温过程中,观测到大量 $CO_2$ 笼形物,$CO_2$ 笼形物融化温度为 3.0 ~7.8℃,依据笼形物的融化温度,获得Ⅱ型包裹体的盐度在 4.3% ~11.9% NaCl eq。其中,成矿前Ⅱ型包裹体的盐度为 5.4% ~11.9% NaCl eq,成矿期Ⅱ型包裹体的盐度范围为 4.3% ~9.8% NaCl eq,集中分布区间为 6% ~8% NaCl eq。继续升温,Ⅱ型包裹体 $CO_2$ 相部分均一至液相方式为主,均一温度为 19.8℃ ~31.1℃,多数在 28℃ ~30.1℃之间。Ⅱ型包裹体中Ⅱa 型大部分通过 $H_2O$ 溶解于 $CO_2$ 相而完全均一到$CO_2$ 相, 少量发生爆裂,Ⅱb 型包裹体通过 $CO_2$ 溶解于

**表 1 撒岔沟门钼矿床不同成矿阶段流体包裹体显微测温结果**

Table 1 Microthermometric result of fluid inclusions from different mineralizating stage of Sadaigoumen molybdenum deposit

| 成矿阶段 | 矿物及其产状 | 包裹体类型 | 冰晶消失温度(℃) | $CO_2$ 笼形物消失温度(℃) | $CO_2$ 相部分均一温度(℃) | 均一温度(℃) 范围 | 均一温度(℃) 集中区间 | 盐度(wt% NaCl eq) 范围 | 盐度(wt% NaCl eq) 集中区间 | 密度 (g/cm$^3$) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 成矿前 | 无矿石英脉、石英斑晶 | Ⅰ(32) | -5.0 ~ 14.5 | | | 170 ~452 | 290 ~400 | 7.9 ~18.4 | 12 ~15 | 0.71 ~0.98 |
| | | Ⅱ(12) | | 3.0 ~7.8 | 23.3 ~31.1 | 280 ~440 | 350 | 5.4 ~11.9 | 6 ~9 | 0.72 ~0.99 |
| | | Ⅲ(5) | | | 10.1 ~29.3 | | | | | 0.63 ~0.86 |
| 成矿期 | 网脉状、浸染状、条带状矿石 | Ⅰ(154) | -4.2 ~ -11.3 | | | 163 ~365 | 190 ~330 | 6.7 ~14.4 | 8 ~14 | 0.82 ~0.99 |
| | | Ⅱ(39) | | 5.0 ~7.5 | 19.8 ~30.8 | 223 ~372 | 270 ~330 | 4.3 ~9.8 | 6 ~8 | 0.68 ~0.97 |
| | | Ⅲ(19) | | | 29.0 ~31.0 | | | | | 0.48 ~0.67 |
| 成矿期后 | 萤石 | Ⅰ(16) | -2.3 ~ -6.4 | | | 153 ~279 | 170 ~230 | 3.9 ~9.7 | 4 ~7 | 0.79 ~0.96 |

注: 括号中数字为测试个数

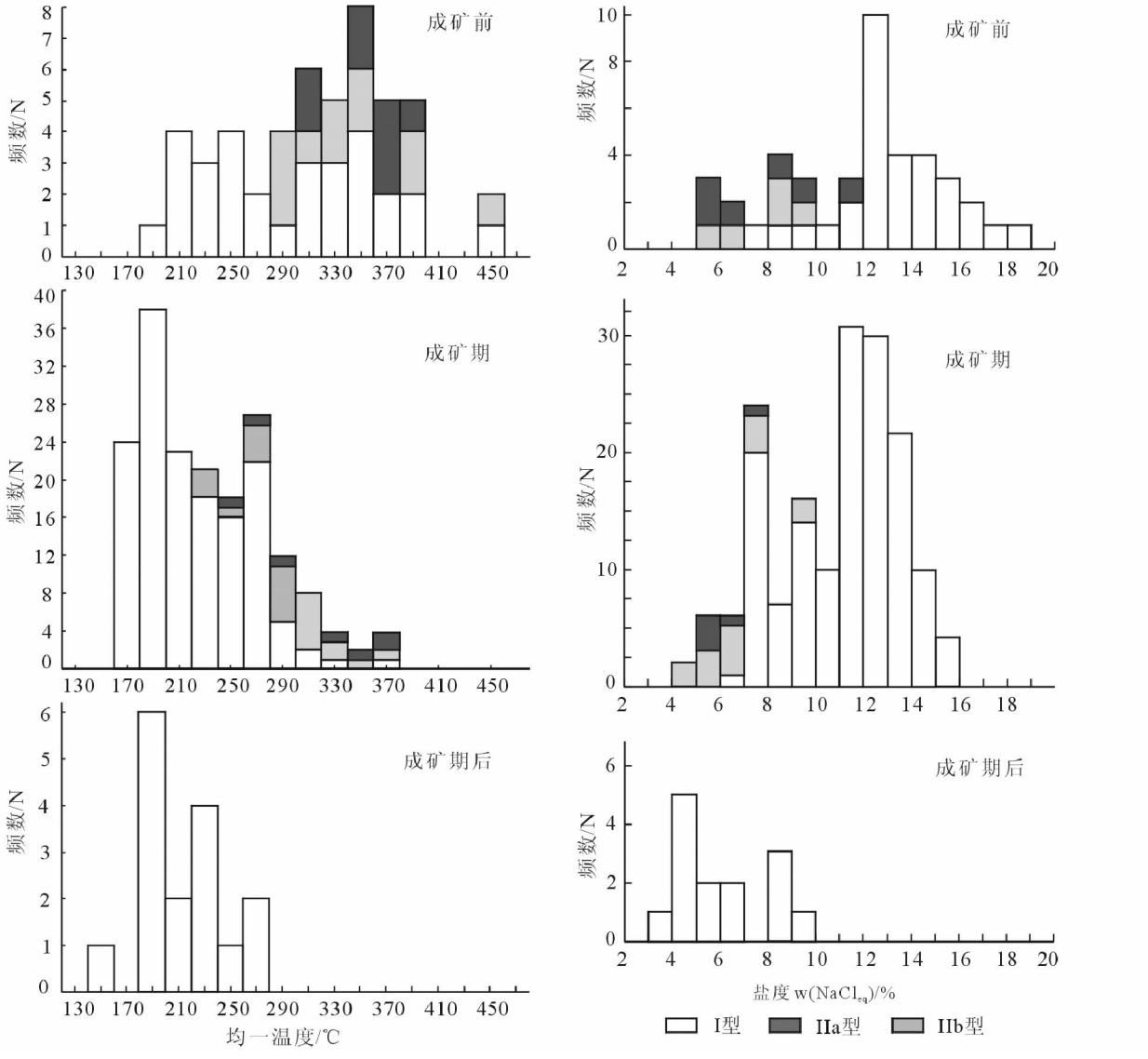


图5 撒岱沟门钼矿床流体包裹体均一温度、盐度直方图

Fig. 5 Histograms of homogenization temperatures(left) and salinities(right) of fluid inclusions from Sadaigoumen molybdenum deposit

$H_2O$ 相而完全均一到水溶液相。成矿前石英中Ⅱ型包裹体完全均一温度为280℃～440℃，平均345℃；成矿期矿石中Ⅱ型包裹体完全均一温度为223℃～372℃，平均296℃(图5)。依据 $CO_2$ 不同的均一方式，选择相应热力学方程或者相图(Shepherd *et al.*，1985)，估算得成矿前Ⅱ型包裹体总体密度为0.68～0.99g/cm$^3$；成矿期总体密度为0.68～0.97g/cm$^3$(表1)。

Ⅲ型包裹体

冷冻-加热过程中，Ⅲ型包裹体基本表现出与Ⅱ型包裹体相似的特征。$CO_2$ 初溶温度为-68.9℃～-57.0℃，低于纯 $CO_2$ 标样熔化温度值-56.6℃，反映了 $CO_2$ 相内可能有微量 $N_2$、$CH_4$ 等气体成分的存在；气相 $CO_2$ 以均一到液相 $CO_2$ 方式为主，$CO_2$ 相部分均一温度大部分在24.2℃～31.0℃间；室温下呈单相存在的 $CO_2$ 包裹体，其部分均一温度多低于10.1℃～23.0℃。依据 $CO_2$ 的均一方式及温度估算得成矿前石英中Ⅲ型包裹体密度为0.63～0.86g/cm$^3$；成矿期矿石中Ⅲ型包裹体密度为0.48～0.67g/cm$^3$。

测温学研究表明，成矿前与成矿期热液流体具有如下特征(表1)：① 成矿前Ⅰ型包裹体均一温度为170℃～452℃，盐度7.9%～18.4% NaCl eq；Ⅱ型包裹体均一温度为280℃～440℃，盐度5.4%～11.9% NaCl eq。② 成矿期Ⅰ型包裹体均一温度为163℃～365℃，盐度6.7%～14.4% NaCl eq；Ⅱ型包裹体均一温度为223℃～372℃，盐度4.3%～9.8% NaCl eq。③ 无论在成矿前还是成矿期，Ⅰ型包裹体与Ⅱ型包裹体具有相近的均一温度，Ⅰ型包裹体的盐度(或密度)大于Ⅱ型和Ⅲ型包裹体。

### 3.3 流体包裹体成分分析

单个流体包裹体成分分析在中国地质科学院矿产资源研究所流体包裹体与成矿模拟实验室完成,测试仪器为 Renishaw System-2000 型激光拉曼光谱仪,514.5nm $Ar^+$ 离子激光器,激光功率 20mW,扫描范围 100~4500cm$^{-1}$,精度 1~2cm$^{-1}$。测试对象为成矿期和成矿前脉石石英中的Ⅰ型、Ⅱ型和Ⅲ型包裹体。测试结果(图 6)表明,撒岔沟门钼矿床不同类型,不同成矿阶段的流体成分不同,具体表现为:① 在主要成分上,成矿前流体成分以 $H_2O$ 为主,成矿期流体成分以 $H_2O$ 和 $CO_2$ 为主;② 微量成分上,成矿前流体除含少量 $CO_2$ 外,不含其它成分,而成矿期包裹体气相成分中检测出了微量的 $H_2S$、CO、$N_2$ 等气体,液相中检测出 $CO_3^{2-}$ 阴离子成分,这与前述测温结果一致;③ 这些微量气体成分随着 $CO_2$ 相体积的增大而增加,如Ⅱa 型包裹体中微量成分拉曼效应较Ⅱb 型包裹体强。流体包裹体成分分析表明成矿流体具 $H_2O$-NaCl-$CO_2$ 体系特点。

## 4 氢氧同位素分析

为了探讨撒岔沟门钼矿床成矿流体的来源,本次研究选取成矿期不同阶段矿石进行了氢氧同位素分析。氢同位素测试采用热爆裂法从样品中提取原生流体包裹体中的 $H_2O$,使之在 400℃条件下与 Zn 反应制取 $H_2$,然后用质谱仪进行氢同位素测定;氧同位素测试采用常规 $BrF_5$ 法。测试工作在中国地质科学院矿产资源研究所同位素重点实验室进行,测试仪器为 MAT253 EM 型质谱仪,并以 SMOW 为标准,氢、氧同位素分析精度分别为 ±2‰和 ±0.2‰。测试数据见表 2。

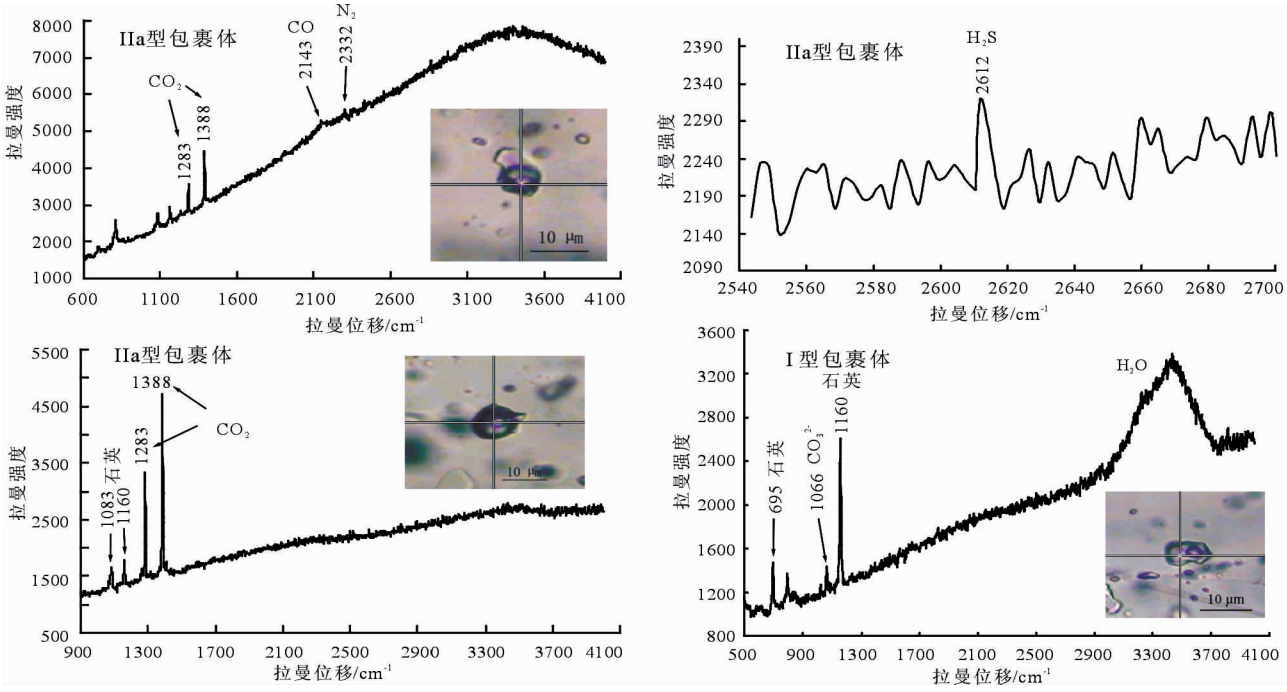


图 6 撒岔沟门钼矿床成矿期流体包裹体拉曼光谱图

Fig. 6 Raman spectroscopic analysis of fluid inclusions in ore-forming stage from the Sadaigoumen molybdenum deposit

**表 2 撒岔沟门钼矿床氢氧同位素特征**

Table 2 Hydrogen and oxygen isotopic composition of fluid inclusions from Sadaigoumen molybdenum deposit

| 样号 | 测试矿物 | 形成阶段 | $\delta^{18}O_{V\text{-}SMOW}$ (‰) | $\delta D_{V\text{-}SMOW}$ (‰) | $T$(℃) | $\delta^{18}O_{H_2O}$ (‰) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| SD11-3 | 石英 | ① | 10.9 | -84 | 372 | 6.2 |
| ZK408 | 石英 | ② | 10.4 | -94 | 350 | 5.1 |
| SD3-2 | 石英 | ② | 9.7 | -82 | 280 | 2.1 |
| ZK309 | 石英 | ② | 9.4 | -91 | 250 | 0.5 |
| SD06 | 石英 | ③ | 9.5 | -98 | 240 | 0.1 |

测试者:罗续荣,万德芳;T 为对应样品中流体包裹体均一温度的均值

分析结果表明,5 件样品的 $\delta^{18}O$ 值变化范围为 9.5‰~10.9‰,平均 10.0‰,包裹体中水 $\delta D$ 值范围为 -82‰~-98‰,平均 -89.8‰。与石英平衡的水的氧同位素组成根据对应样品中包裹体的均一温度和石英-水氧同位素分馏方程 $1000\ln\alpha_{石英\text{-}水} = 3.38\times10^6T^{-2} - 3.40$(Clayton *et al.*, 1972)计算。计算得成矿流体中水的 $\delta^{18}O_{H_2O}$ 为 0.1‰~6.2‰。

## 5 讨论

### 5.1 成矿流体性质及其捕获温、压条件

流体包裹体研究表明,撒岔沟门钼矿床中发育丰富的原

生流体包裹体，少量假次生包裹体，这些流体包裹体反映了成矿流体的基本特征。前已述及，成矿期流体中同时发育Ⅰ型水溶液相、Ⅱ型含 $CO_2$ 三相和Ⅲ型 $CO_2$ 相包裹体（成矿前流体中发育较少），这些包裹体常紧密共生，显示出他们捕获于一种不均匀的流体状态（Shepherd *et al.*，1985）。这种现象可能是由单一流体不混溶而产生的相分离作用而成。测温学研究表明，撒岱沟门钼矿床成矿流体中Ⅰ型包裹体与Ⅱ型包裹体均一温度值存在很大的重叠区间；Ⅰ型和Ⅱa型包裹体表现出不同的均一方式，Ⅰ型包裹体均一至水溶液相，Ⅱa型包裹体均一至 $CO_2$ 相；Ⅰ型包裹体的盐度（或密度）大于Ⅱ型和Ⅲ型包裹体，这些特点符合不混溶流体的特征。尽管部分Ⅰ型包裹体的均一温度较Ⅱ型包裹体小，但这可能是流体在演化过程中的压力波动导致连续多次不混溶作用的结果（Robert *et al.*，1987；Tbrahim *et al.*，1991；Hagemann *et al.*，2003）。此外，流体包裹体成分分析也显示出不混溶流体的特征，对含 $CO_2$ 相体积不同的包裹体，其主要气相组分（$CO_2$）和微量组分（$H_2S$、$N_2$、CO 等）的含量表现出随 $CO_2$ 相体积变大而增高。因此，撒岱沟门钼矿床在成矿的过程中流体经历了不混溶作用。不混溶作用使得原始均一的 NaCl-$H_2O$-$CO_2$ 流体发生相分离，产生高密度的水溶液包裹体和低密度的富 $CO_2$ 包裹体，$H_2S$、$N_2$、CO 等气体则倾向于在 $CO_2$ 相中富集（Craw，1992；王可勇等，2001）。成矿前流体虽然发育少量 $CO_2$ 类包裹体，但不混溶作用不明显。

通常认为，从均匀流体中捕获的包裹体，其均一温度和均一压力代表了包裹体捕获时温度和压力的下限，应用时需要对测试温度和压力进行校正，而从流体不混溶或沸腾过程中捕获的流体包裹体，其捕获端元组分的包裹体均一温度及压力基本代表了捕获温度和压力，无需进行温度和压力校正（Roedder，1984；Shepherd *et al.*，1985；张文淮等，1993）。撒岱沟门钼矿床成矿期流体经历了明显的不混溶作用，因此，其成矿温度为163℃～372℃，主要集中于190℃～280℃。成矿压力的估算利用共生的端元流体（Ⅰ型和Ⅲ型包裹体）的密度，采用等容线相交法求得（图7；Reodder *et al.*，1980）。撒岱沟门钼矿床成矿期石英中共生的Ⅰ型和Ⅲ型包裹体密度分别为0.82～0.95g/cm$^3$和0.54～0.62g/cm$^3$，估算得该矿床成矿时的压力为60～93 MPa，对应的静岩压力深度为2.3～3.5km。

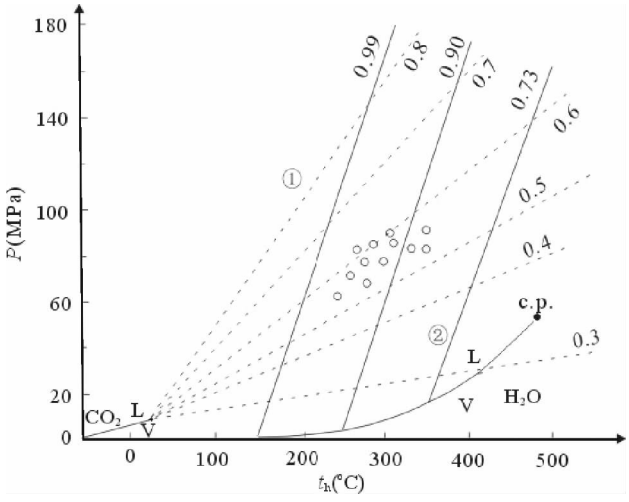


图7　流体包裹体压力估算图解

（底图据 Roedder *et al.*，1980）

（①-$CO_2$ 等容线；②-$H_2O$ 溶液等容线）

Fig. 7　The pressure estimation diagram of fluid inclusions

① -isochores of $CO_2$; ② -isochores of $H_2O$

## 5.2　成矿流体来源

长期以来，斑岩型钼矿床成矿流体来源一直是广大地质学者研究的重点之一。为了分析斑岩钼矿床成矿流体的来源，Ross *et al.*（2002）对全球19个钼矿床氢氧同位素值按照高温（550℃）和中温（350℃）进行了重新计算，并将这些矿床分成4类：富F的斑岩型钼矿床，贫F的斑岩型钼矿床，与浅成低温热液有关的斑岩型钼矿床和与侵入岩有关热液脉型钼矿床。计算结果表明：⑴在高温条件下，富F的斑岩型钼矿床（如 Climax，Henderson，Questa 等）成矿流体以岩浆水为主，大气降水影响较小，流体中的 $\delta$D 和 $\delta^{18}O_{H_2O}$ 值变化范围较大，分别为 -173‰～-41‰和-5.4‰～+13.8‰，大多数矿床 $\delta^{18}O_{H_2O}$ 值在6‰～9‰间，属于典型的岩浆水来源，低的 $\delta$D 值主要由岩浆脱气引起的。⑵中温条件下，贫F的斑岩型钼矿床、与浅成低温热液有关的斑岩型钼矿床和与侵入岩有关热液脉型钼矿床成矿流体以混合的岩浆水和大气水为主。流体中的 $\delta$D 和 $\delta^{18}O_{H_2O}$ 值变化范围分别为 -173‰～-15‰和-8.6‰～+10.2‰，多数矿床的 $\delta^{18}O_{H_2O}$ 值小于6‰，小于长英质岩浆脱气所形成的 $\delta^{18}O$ 变化范围（Taylor，1992），并且随着流体中 $\delta^{18}O$ 值的降低，这些矿床的 $\delta$D 值也降低，而且表现出较大的变化范围，这种变化属于岩浆水与大气水混合的现象。

野外和室内研究表明，撒岱沟门钼矿床中萤石比较发育（图3f），属于富F的斑岩型钼矿床。氢氧同位素结果显示，撒岱沟门钼矿床石英中的 $\delta$D 为 -82‰～-98‰，$\delta^{18}O_{H_2O}$ 为0.1‰～6.2‰，由成矿期早阶段到晚阶段，成矿流体 $\delta^{18}O$ 值逐渐降低。在 $\delta$D-$\delta^{18}O_{H_2O}$ 图上（图8），撒岱沟门钼矿床氢氧同位素投点落在长英质岩浆水左下侧，距大气降水线较远。与国外高温富F的斑岩型钼矿床（Climax，Questa，Henderson）相比，其 $\delta^{18}O_{H_2O}$ 偏小，$\delta$D 值偏大；与中国的金堆城钼矿床（张理刚，1989；孙晓明等，1998）相比，其 $\delta^{18}O_{H_2O}$ 偏大，$\delta$D 值偏小。撒岱沟门钼矿床 $\delta^{18}O_{H_2O}$ 值小于典型的富F的斑岩型钼矿床的原因，可能是由于成矿体系温度较低或岩浆水与大气降水的混合引起了 $\delta^{18}O_{H_2O}$ 的漂移。氢氧同位素组成反映出撒岱沟门钼矿床成矿流体主要来源于岩浆水，晚期有大气降水的混入。

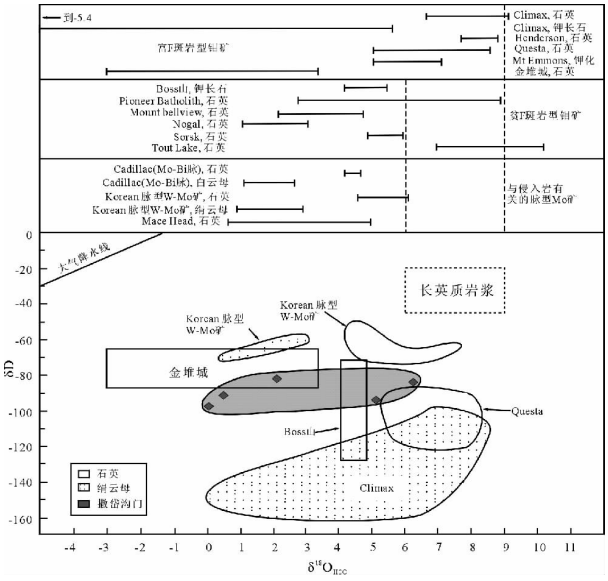


图 8 撒岱沟门钼矿床 $\delta D$-$\delta^{18}O_{H_2O}$ 图

(据 Ross *et al.*, 2002 修改)

Fig. 8 Plot of hydrogen and oxygen isotopes for vein form Sadaigoumen molybdenum deposit(modify from Ross *et al.*, 2002)

### 5.3 成矿流体演化与矿化

流体包裹体研究表明,撒岱沟门钼矿床主要存在 3 种类型流体端元,即水溶液包裹体、含 $CO_2$ 三相包裹体和 $CO_2$ 包裹体。成矿流体在形成过程中经历了 3 个阶段的演化(图 9),主要表现为:① 成矿前,以高-中温、中-高盐度的流体为标志,流体包裹体类型以水溶液包裹体为主,少量含 $CO_2$ 包裹体及微量含子矿物包裹体,表明含矿流体在早期阶段处于液相相对稳定的环境中。含子矿物包裹体的出现,可能代表了岩浆演化阶段高温、高盐度流体的部分信息。成矿前流体包裹体均一温度 280℃ ~452℃,盐度 5.4% ~18.4% NaCl eq,成分以 $H_2O$ 为主,这类流体主要记录在早期的无矿石英脉中或二长花岗岩的石英斑晶中,可能是早期岩浆向上运移的过程中,发生脱水或去挥发分作用的产物(图 9),此阶段,热液流体开始发生以微斜长石化为特征的热液蚀变作用,这种蚀变有助于分散于造岩矿物和副矿物中的钼元素在钾交代过程中析离出来,并与来自地壳深部的热液流体携带含 Mo 的氯氢络合物向上运移,形成含矿热液。② 成矿期,流体包裹体主要为气液两相、含 $CO_2$ 三相和 $CO_2$ 相,表明此阶段含矿流体处于气相相对富集的环境中。随着流体体系压力和温度的降低,富气的含矿流体发生了明显的不混溶(或相分离)作用,产生了中温(170℃ ~370℃)、中等盐度(6.7% ~14.4% NaCl eq)、高密度(0.82 ~0.99g/cm$^3$)的水溶液包裹体和低盐度(4.3% ~9.8% NaCl eq)、低密度(0.48 ~0.63g/cm$^3$)的富 $CO_2$ 包裹体(图 9),流体成分 $H_2O$ 和 $CO_2$ 为主,微量的 $H_2S$、CO、$N_2$。成矿期流体的不混溶作用可以破坏含矿体系原有的平衡状态,引起体系含 Mo 络合物的不稳定,有利于辉钼矿的大量沉淀成矿。③ 成矿后期,随着含矿热液继续演化上升至地表附近,低温、低盐度的大气降水沿着二长花岗岩的裂隙及节理向下渗入,一方面淬取围岩中的 S、C 等物质,使得辉钼矿进一步富集,另一方面通过对流循环与围岩发生渗滤交换作用,形成了白云母化、绢云母化、高岭土化及萤石矿化等晚期蚀变(图 9)。晚阶段流体以低温、低盐度水溶液包裹体为代表,主要封存于无矿阶段石英细脉中和萤石中。总体上,随着成矿流体从早期演化到晚期,辉钼矿在降温、降压过程中富集成大型钼矿床。

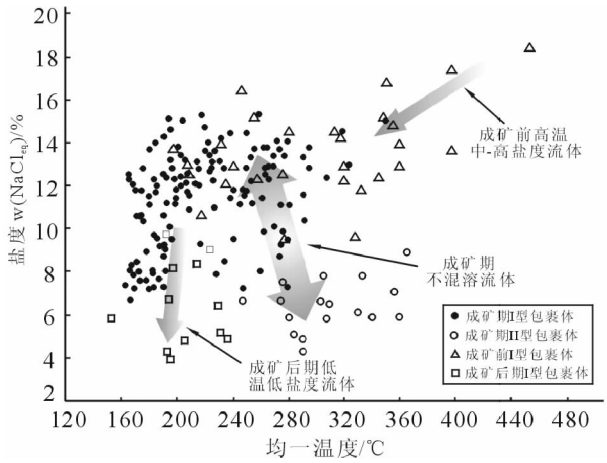


图 9 撒岱沟门钼矿床均一温度-盐度图

Fig. 9 Homogenization temperature-salinity plot for aqueous two-phase and $CO_2$-bearing phase inclusions from Sadaigoumen molybdenum deposit

## 6 结论

(1) 岩相学及显微测温研究表明,撒岱沟门斑岩型钼矿床至少存在 3 种类型的包裹体:水溶液包裹体、含 $CO_2$ 三相包裹体和 $CO_2$ 包裹体。成矿前流体以高-中温、中-高盐度的水溶液包裹体为特征,少量 $CO_2$ 类包裹体,包裹体均一温度为 280℃ ~452℃,盐度 5.4% ~18.4% NaCl eq;成矿期流体以中温、中等盐度的水溶液包裹体和中温、低盐度的 $CO_2$ 类包裹体为特征,包裹体均一温度为 170℃ ~370℃,盐度4.3% ~14.4% NaCl eq;成矿期后流体主要为水溶液包裹体,包裹体均一温度为 153℃ ~279℃,盐度 3.9% ~9.7% NaCl eq。

(2) 激光拉曼光谱分析显示,成矿前与成矿期后流体成分以 $H_2O$ 为主,成矿期流体气相成分为 $H_2O$ 和 $CO_2$ 为主,含微量的 $H_2S$、CO、$N_2$。不同成矿阶段矿石的氢、氧同位素研究表明,由早阶段到晚阶段,成矿流体 $\delta^{18}O$ 值逐渐降低,成矿流体以岩浆水为主,晚期有大气降水混入。

（3）撒岱沟门钼矿床成矿流体在形成的过程中经历了3个阶段的演化：早期为岩浆脱水、去气阶段，成矿期为流体不混溶阶段，晚期为大气降水混合阶段。成矿期流体的不混溶（或相分离）作用对辉钼矿的沉淀与富集产生了重要影响。

**致谢** 野外工作期间得到了河北鑫源矿业蔫六军经理及承德地质勘察院李永刚院长等同志的大力帮助；室内包裹体成分测测试工作中国地质科学院矿产资源研究所徐文艺研究员、陈伟十工程师的悉心指导，包裹体测温工作得到中国地质大学流体实验室诸惠艳老师、张文淮老师的帮助与指导；两位审稿人对文章提出了建设性意见，在此一并表示谢意。

## References

Calagari AA. 2003. Stable isotope (S, O, H and C) studies of the phyllic and potassic-phyllic alternation zones of the porphyry copper deposit at Sungun, East Azabaidjan, Iran. Journal of Asian Earth Sciences, 21(7): 767 – 780

Chen WM. 2002. The origins of porphyry copper deposits. Geoscience, 16(1): 1 – 8(in Chinese with English abastract)

Clayton RN, Mayeda TK and Mayeda TK. 1972. Oxygen isotope exchange between quartz and water. J. Geophys. Res, 77: 3057 – 3067

Craw D. 1992. Fluid evolution, fluid immiscibility and gold deposition during Cretaceous-recent tectonics and uplift of the Otago and Alpine schist, New Zealand. Chemical Geology, 221 – 236

Hagemann SG and L ders V. 2003. P-T-X conditions of hydrothermal fluids and precipitation mechanism of stibnite-gold mineralization at the Wiluna lode-gold deposits, Western Australia: conventional and infrared microthermometric constraints. Mineralium Deposita, 38: 936 – 952

Harris AC and Golding SD. 2002. New evidence of magmatic-fluid-related phyllic alternation: Implications for the genesis of porphyry Cu deposits. Geology, 30(4): 335 – 338

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 abstrast)

Kula CM. 2000. Understanding mineral deposits. Dordrecht: Kluwer academic publishers, 353 – 396

Liu B and Shen K. 1999. The basement of fluid inclusion thermodynamics. Geological Publishing House, Beijing, 1 – 290(in Chinese with English abstract)

Mungall JE. 2002. Roasting the mantle: Slab melting and the genesis of major Au and Au-rich Cu deposits. Geology, 30: 915 – 918

Robert F and Kelly WC. 1987. Ore-forming fluids in Archean gold-bearing quartz vein at the Sigma mine, Abitibi greenstone belt, Quebec Canada. Economic Geology, 82: 1464 – 1482

Roedder E and Bodnar RJ. 1980. Geologic pressure determinations from fluid inclusion studies. Ann. Rev. Earth Planet Science, 8: 263 – 301

Roedder E. 1984. Fluid inclusions. Reviews in Mineralogy, Mineralogical Society of America, 12: 1 – 644

Ross PS, Jébrak M and Walker BM. 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. Economic geology, 97(8): 1679 – 1699

Rui ZY, Huang CK, Qi GM, Xu J and Zhang HT. 1984. Porphyry copper (molybdenum) deposits of China. Beijing: Geological Publish House, 1 – 350(in Chinese with English abstract)

Rui ZY, Zhang LS, Chen ZY, Wang LS, Liu YL and Wang YT. 2004. Approach on source rock or source region of porphyry copper deposits. Acta Petrologica Sinica, 20(2): 229 – 238(in Chinese with English abastract)

Rui ZY, Zhao YM, Wang LS and Wang YT. 2003. Role of volatile components in formation of skarn and porphyry deposits. Mineral deposits, 22(1): 141 – 148(in Chinese with English abstract)

Shepherd TJ, RaKin A and Alderton DHM. 1985. A practical guide to fluid inclusion studies. Blackie & Son Limited, 1 – 154

Sillitoe RH. 1997. Characteristics and controls of the largest porphyry copper-gold and epithermal gold deposits in the circum-Pacific region. Australian Journal of Earth Sciences. 44(3): 373 – 388

Sun XM, Ren QJ, Yang RY, Xu ZW and Liu XS. 1998. Theoretical modeling of water-rock $\delta D$-$\delta^{18}O$ isotopic exchange system and source of ore-forming fluid: A case study on Jinduicheng superlarge-scale molybdenum deposit, central China. Geology Geochemistry, 26(2): 16 – 21(in Chinese with English abstract)

Taylor BE. 1992. Degassing of $H_2O$ from rhyolite magma during eruption and shallow intrusion, and the isotopic composition of magmatic water in hydrothermal systems, In: Hedenquist JW(ed). Magmatic contributions to hydrothermal systems: Geological Survey of Japan, 190 – 194

Tbrahim MS and Kyser TK. 1991. Fluid Inclusion and Isotope Systematics of the High-T Protorzoic Star Lake Lode Gold Deposit, Transvaal, South Arica. Eur. J. Mineral, 4: 933 – 948

Wang JZ, Li CY and Hu RZ. 2001. Research progress in porphyry copper deposit. Advance in Earth Science, 16(4): 514 – 519 (in Chinese with English abstract)

Wang KY, Yao SZ and Lü XB. 2001. Phase separation of fluids in Manaoke gold deposit of northwestern Sichuan and its mineralization significance. Acta Geoscientia Sinica, 22(1): 35 – 38(in Chinese with English abstract)

Zhang LG. 1989. Petrogenic and metallogenic theories and ore prospecting. Beijing: Beijing Polytechnic University Publishing House, 1 – 240(in Chinese)

Zhang WH and Chen ZY. 1993. Geology of fluid inclusions. Wuhan: China University of Geosciences Press. 1 – 246(in Chinese)

### 附中文参考文献

陈文明. 2002. 论斑岩铜矿的成因. 现代地质,16(1): 1 – 8

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

刘斌,沈昆. 1999. 流体包裹体热力学. 北京: 地质出版社. 1 – 290

芮宗瑶,黄崇轲,齐国明,徐珏,张洪涛. 1984. 中国斑岩铜(钼)矿床. 北京: 地质出版社,1 – 350

芮宗瑶,张立生,陈振宇,王龙生,刘玉琳,王义天. 2004. 斑岩铜矿的源岩或源区探讨. 岩石学报,20(2): 229 – 238

芮宗瑶,赵一鸣,王龙生,王义天. 2003. 挥发份在夕卡岩型和斑岩型矿床形成中的作用. 矿床地质,22(1): 141 – 148

孙晓明,任启江,杨荣勇,徐兆文,刘孝善. 1998. 金堆城超大型钼矿床水-岩 $\delta D$-$\delta^{18}O$ 同位素交换体系理论模型及成矿流体来源. 地质地球化学,26(2): 16 – 21

王可勇,姚书振,吕新彪. 2001. 川西北马脑壳金矿床流体相分离作用及其成矿意义. 地球学报,21(1): 35 – 38

王奖臻,李朝阳,胡瑞忠. 2001. 斑岩铜矿研究的若干进展. 地球科学进展,16(4): 514 – 519

张理刚. 1989. 成岩成矿理论及找矿. 北京: 北京工业大学出版社,1 – 240

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 – 246