

斑岩型钼矿床研究进展与问题

曹冲^{1, 2, 3)}, 申萍^{1, 2, 3)}

- 1) 中国科学院地质与地球物理研究所, 中国科学院矿产资源重点实验室, 北京, 100029;
2) 中国科学院地球科学研究院, 北京, 100029; 3) 中国科学院大学, 北京, 100049

内容提要: 本文在简要介绍全球重要成矿带斑岩型钼矿床品位、储量、时空分布以及构造背景的基础上, 着重归纳了斑岩型钼矿床中 Mo 在岩浆—热液演化过程中的地球化学行为特征以及 Mo 在成矿流体中的迁移与沉淀机制两个方面的研究进展。取得了以下认识: 形成斑岩型钼矿床成矿岩浆氧逸度 (f_{O_2}) 变化范围较大, 但一般大于铁橄榄石—磁铁矿—石英 (FMQ) 缓冲体系。斑岩钼矿床形成的主要受岩浆房的大小, 大体积的岩浆流体能否高效聚集到浅部岩株或岩脉, 岩浆中的挥发分 (例如 F) 含量等因素的控制, 但与成矿花岗岩和出溶流体中 Mo 的含量高低无直接关系。成矿流体的氧逸度与 pH 降低对辉钼矿沉淀具有关键作用。除此之外, 温度与盐度降低对辉钼矿沉淀也有重要作用。流体的多阶段沸腾可能对提高 Mo 品位具有重要意义。此外, 应加强岩浆结晶分异过程、岩浆热液转化过程 Mo 的地球化学行为研究。

关键词: 斑岩型钼矿床; 岩浆氧逸度; 地球化学行为; 沉淀机制; 流体沸腾

中国是钼储量最大的国家, 约占世界钼储量的 54%, 中国钼矿床主要分布在秦岭—大别地区和中国东北地区。其次是美国, 其钼矿床主要分布于著名的科罗拉多钼矿带 (Ludington and Plumlee, 2009a; Mao Jingwen et al., 2011)。在中国各种类型的钼矿床中, 斑岩型钼矿床是储量最大的矿床类型。因此, 斑岩型钼矿床的研究对保障 Mo 金属资源具有重要的意义。最近 20 余年, 中国学者对中国斑岩型钼矿床的研究区域主要集中在秦岭大别钼矿带和东北钼矿带, 研究内容主要包括地质特征与成矿时代 (Mao Jingwen et al., 2008, 2011; 陈衍景等, 2012; Chen Yanjing et al., 2017a), 岩浆与成矿物质来源, 成矿地球化学动力学背景 (Mao Jingwen et al., 2008, 2011; 曾庆栋等, 2009, 2011, 2012; Shen Ping et al., 2013; Chen Yanjing et al., 2017a, 2017b; Shen Ping et al., 2017; Wu Yanshuang et al., 2017), 以及成矿流体特征 (陈衍景等, 2007; 陈衍景和李诺, 2009; Li Nuo et al., 2012; Yang Yongfei et al., 2013a; Wang Pin et al., 2014; Zhou Lingli et al., 2015; Cao Chong et al., 2017)。然而, Mo 在成矿岩

浆—热液演化过程 (包括岩浆结晶分异, 岩浆流体出溶和热液流体相分离过程) 的地球化学行为, 以及 Mo 的沉淀机制等问题一直是研究难点。随着 LA-ICP-MS 技术在斑岩型矿床包裹体研究中的广泛应用, 矿床学研究逐渐从定性向定量方向发展, 近年来一直被国内外矿床学家所重视 (Heinrich et al., 1999; Ulrich et al., 1999; 池国祥等, 2003; 王莉娟等, 2006; 李晓春等, 2010)。另一方面, 中国大量产出不同构造单元的斑岩型钼矿床为研究工作提供了天然实验场地, 为斑岩型钼矿床形成理论研究带来了契机 (Mao Jingwen et al., 2008; Chen Yanjing et al., 2017a, 2017b)。本文在简要介绍国内外斑岩型钼矿床品位、储量、时空分布、矿床分类、构造背景的基础上, 详细介绍了 Mo 在岩浆—热液演化过程中的地球化学行为与沉淀机制方面的研究进展。

1 斑岩型钼矿床品位、储量以及时空分布特征

斑岩型钼矿床品位与储量之间没有明显的相关性。在品位上, 不同斑岩型钼矿床差异较大。美国

注: 本文为国家自然科学基金资助项目 (编号: U1303293, 41390442, 41272109), 中国科学院重点部署项目 (编号: KJZD-EW-TZ-G07) 以及成矿作用与资源评价重点实验室开放研究项目 (编号: ZS1703) 的成果。

收稿日期: 2000-00-00; 改回日期: 2000-00-00; 责任编辑: 章雨旭。Doi:

作者简介: 曹冲, 男, 1987 年生, 博士研究生, 主要开展矿床学研究, Email: caochong1016@163.com。通讯作者: 申萍, 1964 年生, 研究员, 博士生导师, 主要从事矿床学研究, Email: pshen@mail.iggcas.ac.cn。

中西部 Climax-型斑岩钼矿床品位最高,一般大于 0.15%(Kirkham and Sinclair,1995),而分布于加拿大西海岸的 Endako-型钼矿床品位较低,一般在 0.05~0.2%之间(Ludington and Plumlee,2009b),中国斑岩钼矿床的品位也较低,一般在 0.15%以下(Chen Yanjing et al., 2017a;2017b;Wu Yanshuang et al., 2017)。储量上,美国中西部的 Climax 与 Henderson 钼矿床分别是 179 万吨和 107 万吨(Ludington and Plumlee,2009a)。中国大别山地区沙坪沟巨型钼矿床达到 243 万吨(Zhang Hong et al., 2014);华北克拉通北缘曹四夭巨型钼矿床金属储量超过 179 万吨(Wu Huaying et al.,2016a),东北岔路口巨型钼矿床金属储量为 246 万吨(Li Zhenzhen et al.,2014)。可见,中国斑岩型钼矿床具有储量大,品位低特征。

空间上,全球斑岩钼矿床主要分布于北美科罗拉多钼矿带,秦岭—大别钼矿带,以及中亚造山带。时间上,美国西部 Climax-型钼矿床最晚,主要集中在 40~20Ma;加拿大西海岸 Endako-型钼矿床稍晚,

大多产于 90~50Ma,而 Endako 矿床较特殊,形成年龄是 148~145Ma(Re-Os 法)(图 1;Ludington et al., 2009a,2009b;Taylor et al.,2010)。中国的钼矿床具有成矿期次多,成矿时代较老的特征(图 1)。其中,秦岭—大别地区的斑岩钼矿床形成时代主要集中在晚侏罗—早白垩世(160~112Ma)(Mao Jingwen et al.,2008);中亚造山带斑岩型钼矿床的成矿时代最老,东部(中国东北地区)的斑岩钼矿床成矿时代为 180~120Ma(Chen Yanjing et al.,2017b)。中亚造山带西部成矿时代在 300~210Ma 之间(Wu Yanshuang et al., 2017),其中中国新疆的苏云河、宏远、以及哈萨克斯坦东科翁腊德钼矿床成矿时代最早,为早二叠世(Shen Ping et al.,2017;鄯瑜宏等,2014;Chen Xuanhua et al.,2015)。

2 斑岩型钼矿床类型划分和构造背景

2.1 斑岩型钼矿床类型划分

斑岩型钼矿床过去分成两种类型:①产出于伸展环境下,与碱性或碱钙性侵入体有关,高氟、

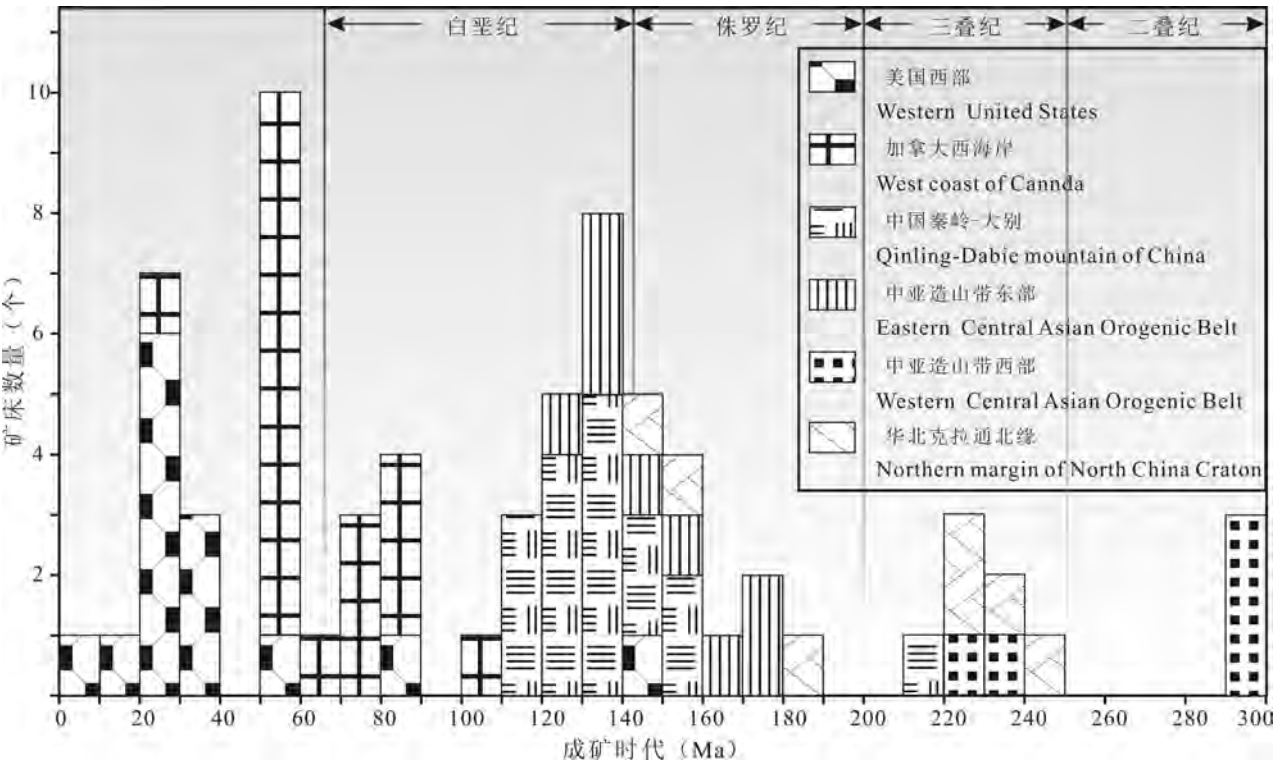


图 1 全球主要钼成矿带斑岩型钼矿床的成矿时代分布直方图(据 Mao Jingwen et al.,2008; Ludington et al., 2009a, 2009b; Taylor et al., 2010;曾庆栋等,2010,2012;陈衍景等,2012;邱昆峰等,2014; Chen Yanjing et al.,2017a,2017b)
Fig. 1 Histogram of metallogenic ages from main porphyry Mo deposits in the world(The data are based on Mao Jingwen et al., 2008; Ludington et al., 2009a, 2009b; Taylor et al., 2010; Zeng Qingdong et al., 2010, 2012; Chen Yanjing et al., 2012; Qiu Kunfeng et al., 2014; Chen Yanjing et al., 2017a, 2017b).

Climax-型钼矿床;②产出于陆缘弧环境下,与钙碱性或高钾钙碱性侵入体有关,低氟、Endako-型钼矿床(Westra and Keith 1981;Ludington et al., 2009a, 2009b;Taylor et al., 2010)。而最近,陈衍景及其合作者通过对产出于大陆碰撞环境下斑岩型钼矿床的研究,发现它们既不属于 Climax-型,也不属于 Endako-型,他们提出了一种新的斑岩钼矿类型——碰撞型斑岩钼矿(Li Nuo et al., 2012;Yang Yongfei et al., 2013a;Wang Pin et al., 2014;Chen Yanjing et al., 2017a)。由于 Endako-型斑岩钼矿床产生于俯冲背景下,其形成易受俯冲板片影响,其成矿岩浆比大陆壳具有较低的 CO₂/H₂O, K/Na 和 F/Cl。相反,由于碰撞型斑岩钼矿床岩浆主要来源于大陆壳,其成矿岩浆具有较高的 CO₂/H₂O, K/Na 和 F/Cl (陈衍景和李诺, 2009;陈衍景等, 2007, Chen Yanjing et al., 2014; Pirajno, 2013; Pirajno and Zhou Taofa, 2015; Wang Pin et al., 2014; Yang Yongfei et al., 2012, 2013a)。并且,成矿流体初始相大多数发育富 CO₂ 流体包裹体,这被解释为岩浆从深部向上侵位时,由于 CO₂ 在熔体中比 H₂O 和 Cl 具有更小的溶解度,优

先出溶,最早期流体中常出现富 CO₂包裹体(陈衍景和李诺, 2009;Chen Yanjing et al., 2017a)。通过国内外学者不断完善,斑岩钼矿的类型最终可以划分为以下三种,它们分别具有的典型特征见表 1。

2.2 全球主要成矿带斑岩型钼矿床的构造环境

2.2.1 北美斑岩型钼矿床

北美地区的斑岩钼矿的成矿岩浆与构造背景比较简单(图 2),弧相关(Endako-型)斑岩型钼矿床以 Endako, Max 矿床为代表,主要形成于汇聚板块边缘与俯冲相关的岩浆弧(主要为陆缘弧)环境下,与斑岩型铜矿床形成的构造环境相似。它们的分布局限于加拿大西海岸与美国西北部,其形成主要与钙碱性 I-型花岗岩关系密切,中酸性侵入体在成分上从花岗闪长岩到花岗岩之间,并且 F 含量较低(< 0.1%)。与之相反,裂谷相关(Climax-型)钼矿床主要形成于弧后或碰撞后伸展环境,与 A-型花岗岩密切相关,形成于岩浆活动高峰期之后,其岩浆一般具有较高的结晶分异程度。同时,该类型钼矿床除了有 Mo 外,还经常伴生稀有金属元素可以综合利用。在大陆裂谷环境下,该类型矿床与碱性岩石相关的矿床密切共生,也可以与碰撞环境下形成的与 S-型花岗岩有关的 W—Sn 矿床密切共生(Ludington et al., 2009a, 2009b; Taylor et al. 2010;表 1)。

2.2.2 中国斑岩型钼矿床

由于中国的斑岩型钼矿床产出的地质历史时期较长,从古元古代到中生代均有分布(Deng Xiaohua et al., 2013a; 2013b)。相应地,不同地区和地质时期所产出的钼矿床具有不同的构造环境特征。但是,与北美典型的俯冲环境和大陆裂谷环境相比,中国的斑岩型钼矿床主要形成于同碰撞,后碰撞以及碰撞后伸展的背景下(图 2)。其中,中国秦岭—大别地区斑岩钼矿床就是一个典型的代表,并且随着成矿时代变新,形成的构造环境具有由挤压向伸展环境转变的趋势(Chen Yanjing et al., 2017a)。姚冲、千鹅冲、鱼池岭、金堆城等矿床的成矿时代较老(大于

表 1 斑岩型钼矿床的分类及其特征(Chen Yanjing et al., 2017a 及其引文)
Table 1 Classification and characteristics of porphyry Mo deposits
(Chen Yanjing et al., 2017a and references therein)

特征	Endako-型钼矿 (弧相关)	Climax-型钼矿 (裂谷相关)	大别型钼矿 (碰撞相关)
花岗岩类型	主要为 I-型花岗岩	主要为 A-型花岗岩	主要为 S 型花岗岩
Rb (μg/g)	100~350	200~800	106~579
Sr (μg/g)	100~800	<100	4.01~261
Nb (μg/g)	<20	15~>200	12.6~145
辉钼矿品位(%)	<0.15	>0.15	0.03~0.32
F (%)	通常<0.1	通常>1	High
同成因铁镁质岩浆	不常见	常见	不常见
热液蚀变	钾化,绢英岩化,青磐岩化,硅化与云英岩化不发育	钾化,绢英岩化,青磐岩化蚀变,硅化核,云英岩发育	强烈的钾化,中度绢英岩化,弱青磐岩化,分带不明显
常见的其他矿物	白钨矿,黄铜矿	黑钨矿,锡石	黄铜矿
构造背景	俯冲相关或碰撞相关	俯冲后或碰撞后的伸展环境	同碰撞或后碰撞环境
岩浆来源	地幔/初生下地壳	下地壳±地幔	中地壳
包裹体类型	气液包裹体,少量卤水包裹体,有或没有含 CO ₂ 包裹体	气液包裹体,大量卤水包裹体,有或没有含 CO ₂ 包裹体	纯 CO ₂ 与 CO ₂ —H ₂ O 包裹体发育,气液包裹体,很少的卤水包裹体
流体初始相	低盐度流体或高盐度流体,含有中—低的含量的 CO ₂	一般为低盐度流体,含有中—低的含量的 CO ₂	一般为 CO ₂ 气体,可能含少量卤水
温度	250~400 ℃	300~450 ℃	100~450 ℃

125Ma),在构造判别图解上,它们的成矿岩体都投在了火山弧、同碰撞和后碰撞区域,其形成主要与华北板块与扬子板块的碰撞有关(图 2a,2b;曾庆栋等,2012; Mi Mei et al., 2015; Chen Yanjing et al., 2017a);与之对比,东沟,天目沟,沙坪沟,汤家坪等矿床的成矿时代较新(小于 125Ma),它们主要投在了板内伸展的构造区域内(图 2a,2b),这种构造环境可能与区域岩石圈减薄密切相关(Mao Jingwen et al., 2008)。这种斑岩型钼矿床时空分布特征与构造背景的耦合现象与北美斑岩型钼矿床极为相似,例如加拿大西部靠近海岸线的 Endako-型矿床的成矿时代较老(一般大于 50Ma),成矿构造背景是板块俯冲环境,而美国中西部更靠近内陆的 Climax-型

斑岩钼矿成矿时代较新(小于 50Ma),构造环境是弧后伸展环境。

中亚造山带是世界上最大的增生型造山带之一,发育许多斑岩型钼矿床,它们形成的构造环境具有一定的差异性(图 2c,2d)。中亚造山带西段矿床形成主要与古亚洲洋闭合有关。苏云河、东科翁腊德、宏远钼矿床都形成于同碰撞环境(Li Guangming et al., 2016; Shen Ping et al., 2017;图 2c,2d);而白山、东戈壁钼矿床形成于后碰撞环境(Wu et al., 2017),其花岗岩成分具有更接近于 A-型花岗岩(Zhang Dayu et al., 2015; Zhang Fangfang, 2015;图 2c;2d)。中亚造山带东段(中国东北地区)斑岩型钼矿形成的构造环境较复杂,其西部主要受蒙古—

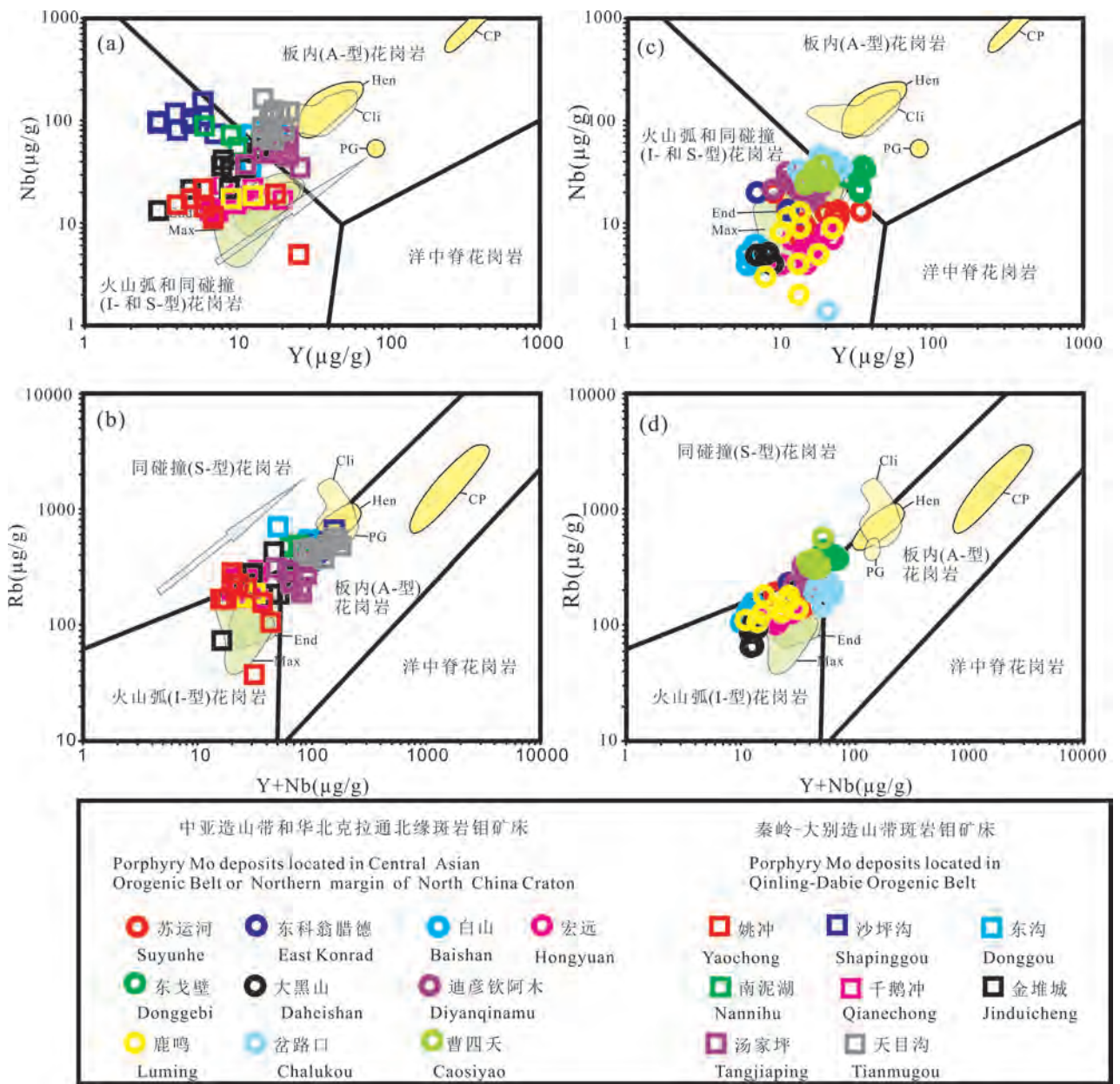


图 2 全球主要斑岩型钼矿床构造背景

Fig. 2 Tectonic setting from main porphyry Mo deposits in the world

苏云河,东科翁腊德,白山,东戈壁,宏远,大黑山,迪彦钦阿木,鹿鸣,岔路口,曹四夭矿床的数据分别来自文献 Shen Ping et al., 2017; Li Guangming et al., 2016; Zhang Dayu et al., 2015; Zhang Fangfang et al., 2015; 李卫东, 2013; Hu Xinlu et al., 2014; Sun Hairui et al., 2014; 田世攀, 2009; Li Zhenzhen et al., 2014; Wu Guang et al., 2016b。姚冲,沙坪沟,东沟,南泥湖,千鹤冲,金堆城,汤家坪,天目沟矿床的数据分别来自 Chen Wei et al., 2015; Zhang Hong et al., 2014; Yang Li et al., 2013b; 包志伟等, 2009; Mi Mei et al., 2015; Zhu Laimin et al., 2010; Gao Yang et al., 2016。Climax, Henderson, Pine Grove, Cave Pine 矿床数据来自 Audétat, 2015。Endako 和 Max 矿床的数据分别来自 Whalen et al., 2001; Lawley et al., 2010

The data of Suyunhe, East Kounrad, Baishan, Donggebi, Hongyuan, Daheishan, Diyanqinamu, Luming, Chalukou, Caosiyao deposits are from Shen Ping et al., 2017, Li Guangming et al., 2016, Zhang Dayu et al., 2015, Zhang Fangfang et al., 2015, Li Weidong, 2013, Hu Xinlu et al., 2014, Sun Hairui et al., 2014, Tian Shipan, 2009, Li Zhenzhen et al., 2014, Wu Guang et al., 2016b, respectively. The data of Yaochong, Shapinggou, Donggou, Nannihu, Qianechong, Jinduicheng, Tangjiaping, Tianmugou deposits are from Chen Wei et al., 2015, Zhang Hong et al., 2014, Yang Li et al., 2013b, Bao Zhiwei et al., 2009, Mi Mei et al., 2015, Zhu Laimin et al., 2010, Gao Yang et al., 2016, respectively. The data of Climax, Henderson, Pine Grove, Cave Pine deposits are from Audétat, 2015. The data of Endako and Max deposits are from Whalen et al., 2001 and Lawley et al., 2010, respectively)

鄂霍茨克洋向南俯冲影响,东部受古太平洋的俯冲影响。蒙古—鄂霍茨克洋在晚古生代开始演化, Tomurtogoo 等(2005)利用 SIMS 锆石 U-Pb 方法,测得了蒙古—鄂霍茨克洋缝合带同期的剪切带中的变质锆石的年龄为 172Ma,限定了蒙古—鄂霍茨克洋的闭合至晚在中侏罗世。在东北,许多 A-型花岗岩的存在揭示构造环境转换为伸展环境的时间为早白垩世 (Li Zhenzhen et al., 2014 and references therein)。由于迪彦钦阿木矿床附近双峰火山岩和同时期伸展盆地的广泛存在, Sun Hairui 等(2014)认为晚侏罗世大兴安岭地区为伸展构造环境;在构造图解上,所有数据点都投在了重叠区域,指示该矿床的形成与蒙古—鄂霍茨克洋闭合导致的后碰撞有关(图 2c, 2d)。然而, Wang Pin 等(2017)基于以下证据,认为迪彦钦阿木矿床的形成与蒙古—鄂霍茨克洋俯冲有关:①成矿岩体富集大离子亲石元素,而亏损高场强元素,与弧岩浆岩的岩石地球化学特征一致;②稀土与微量元素地球化学特征与安迪斯型安山岩相似;③安山岩样品投到了安第斯弧范围内。岔路口巨型钼矿区成矿前二长花岗岩(172.4 ± 1.6 Ma)具有高铽低钇(adakitic)特征,主要与蒙古—鄂霍茨克洋闭合导致的碰撞密切相关(Li Zhenzhen et al., 2014);而成矿花岗岩(147~148Ma)在构造图解中都投到了 A-型花岗岩区域,展示明显的伸展环境(图 2c, 2d)。所以,岔路口斑岩型钼矿主要形成于碰撞后伸展环境(Li Zhenzhen et al., 2014)。大黑山与鹿鸣大型钼矿床主要受太平洋俯冲作用制约,在构造图解上主要投在了火山弧区域(图 2c, 2d),它们的形成主要与古太平洋俯冲作用密切相关(马顺

清等, 2012;程国华等, 2015; Zhou Lingli et al., 2014; Hu Xinlu et al., 2014)。

3 岩浆—热液过程中 Mo 的地球化学行为

3.1 岩浆结晶分异作用

3.1.1 成矿岩浆的氧逸度以及硫逸度特征

岩浆的氧化状态决定了 Mo 的氧化状态,影响岩浆结晶分异过程中 Mo 的不相容性(Keith et al., 1993)。所以, Mo 在岩浆中富集与氧逸度密切相关。研究表明, D_{Cu} (Cu 在硫化物和岩浆之间的分配系数) = 1334 ± 210 (Patten et al., 2013); D_{Au} (Au 在硫化物和岩浆之间的分配系数) = $4500 - 11200$ (Mungall and Brenan, 2014)。Cu、Au、Ag 等元素的溶解迁移对岩浆的氧逸度条件要求很高,它们在氧逸度较低条件下 ($f_{O_2} < FMQ + 1$; FMQ 为铁橄榄石—磁铁矿—石英缓冲体系),在岩浆中表现出相容的地球化学特征(图 3),所以斑岩型 Cu(Au)矿床都需要较高的岩浆氧逸度(Shen Ping et al., 2015)。然而 D_{Mo} (Mo 在硫化物和岩浆之间的分配系数) = $0.15 - 5.15$ (Li Yuan and Audétat, 2012), Mo 的溶解迁移对岩浆氧逸度的要求较低,所以在较低氧逸度条件下 ($FMQ + 0.5 < f_{O_2} < FMQ + 1$), Mo 仍然表现出较强的不相容性,并且随着岩浆氧逸度的增高, Mo 的不相容性逐渐增强(Tacker and Candela, 1987)。但当岩浆氧逸度小于 FMQ 缓冲体系时, Mo 主要表现出相容的地球化学特征(Li Yuan and Audétat, 2012;图 3)。可见,较高的岩浆氧逸度对于 Mo 在岩浆中的积累具有重要意义。

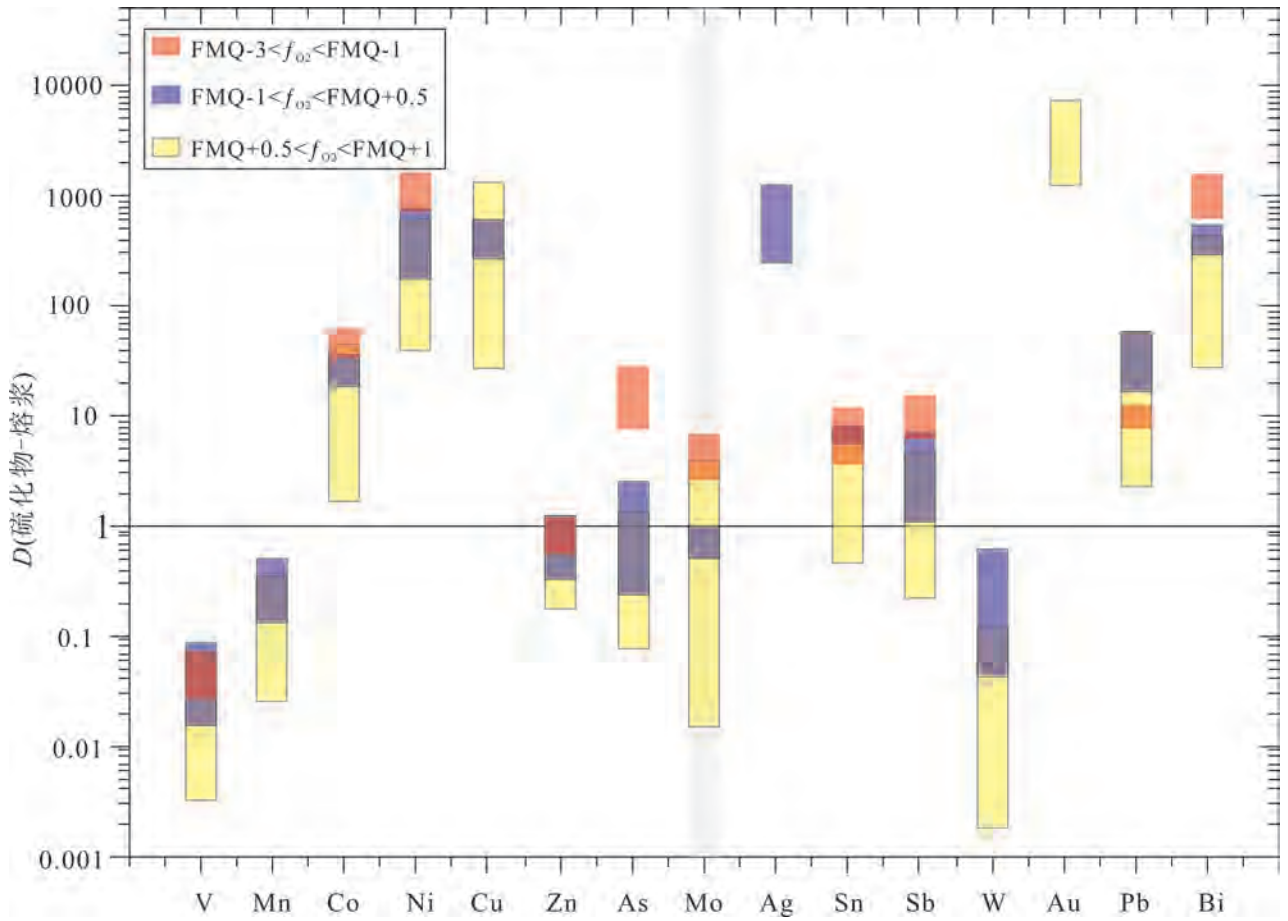


图 3 不同元素的硫化物与硅酸盐熔体分配系数(引自 Li Yuan and Audéat, 2012)

Fig. 3 Sulfide liquid—silicate melt partition coefficients ($D^{SL/SM}$) (Li Yuan and Audéat, 2012)

实验温度 1100~1300℃,压力范围 1.5~3.0 GPa; FMQ 为铁橄榄石—磁铁矿—石英缓冲体系

The experiments were conducted at 1.5~3.0 GPa and 1175~1300℃, respectively. FMQ is the fayalite—magnetite—quartz buffer system

不同类型斑岩型钼矿床氧逸度具有一定的差异,Climax-型斑岩钼矿床与斑岩铜矿床的成矿花岗岩一般属于磁铁矿系列花岗岩,而部分 Endako-型斑岩钼矿床的成矿花岗岩具有较低氧逸度特征,属于钛铁矿系列花岗岩(Sinclair, 2007)。值得关注的是,西准噶尔地区苏云河大型斑岩型钼矿床的成矿花岗岩成因上属于 I-型花岗岩(Shen Ping et al., 2017),但是根据副矿物种类以及含量特征,它属于钛铁矿系列花岗岩。其成矿花岗岩内原生黑云母属于富铁黑云母,原生磷灰石具有较低的 S 含量,成矿花岗岩锆石具有较低的 Ce^{4+}/Ce^{3+} (未发表数据),这些特征都表明该矿床具有较低的岩浆氧逸度($FMQ < f_{O_2} < FMQ + 1$)。综上所述,在岩浆中,Mo 比 Cu、Au 更容易表现出不相容的地球化学性质,所以斑岩型钼矿床成矿岩浆氧逸度具有较大的差别(Keith et al., 1993)。但是过低氧逸度条件(例如 $f_{O_2} < FMQ$)

不利于 Mo 在岩浆分异过程中富集。

除了岩浆氧逸度特征,另一个制约 Mo 元素在岩浆中的地球化学行为的因素是硫逸度。氧逸度升高与硫逸度降低都会使岩浆中的 Mo 含量增长,Mo 含量也会随着温度的增大而增加(Isuk and Carman, 1981),但是辉钼矿的溶解度与压力关系不大(Sun Wei et al., 2014)。Audéat (2011) 在两种条件下,计算了任意温度下钼饱和岩浆中的 Mo 金属的含量。第一种条件是: f_{S_2} 被锁定为磁黄铁矿—磁铁矿—铁橄榄石位置(图 4a)。第二种条件是: f_{S_2} 为 f_{O_2} 函数,并沿着铁橄榄石—磁黄铁矿或磁铁矿—磁黄铁矿缓冲体系变化(图 4b)。

结果显示,辉钼矿溶解度随着温度的增长而沿着氧化还原缓冲体系曲线增加。第一种条件下(图 5a),保持 f_{S_2} 不变,实验结果显示辉钼矿的溶解度增加两个数量级,但是地质样品分析结果显示,Mo 含

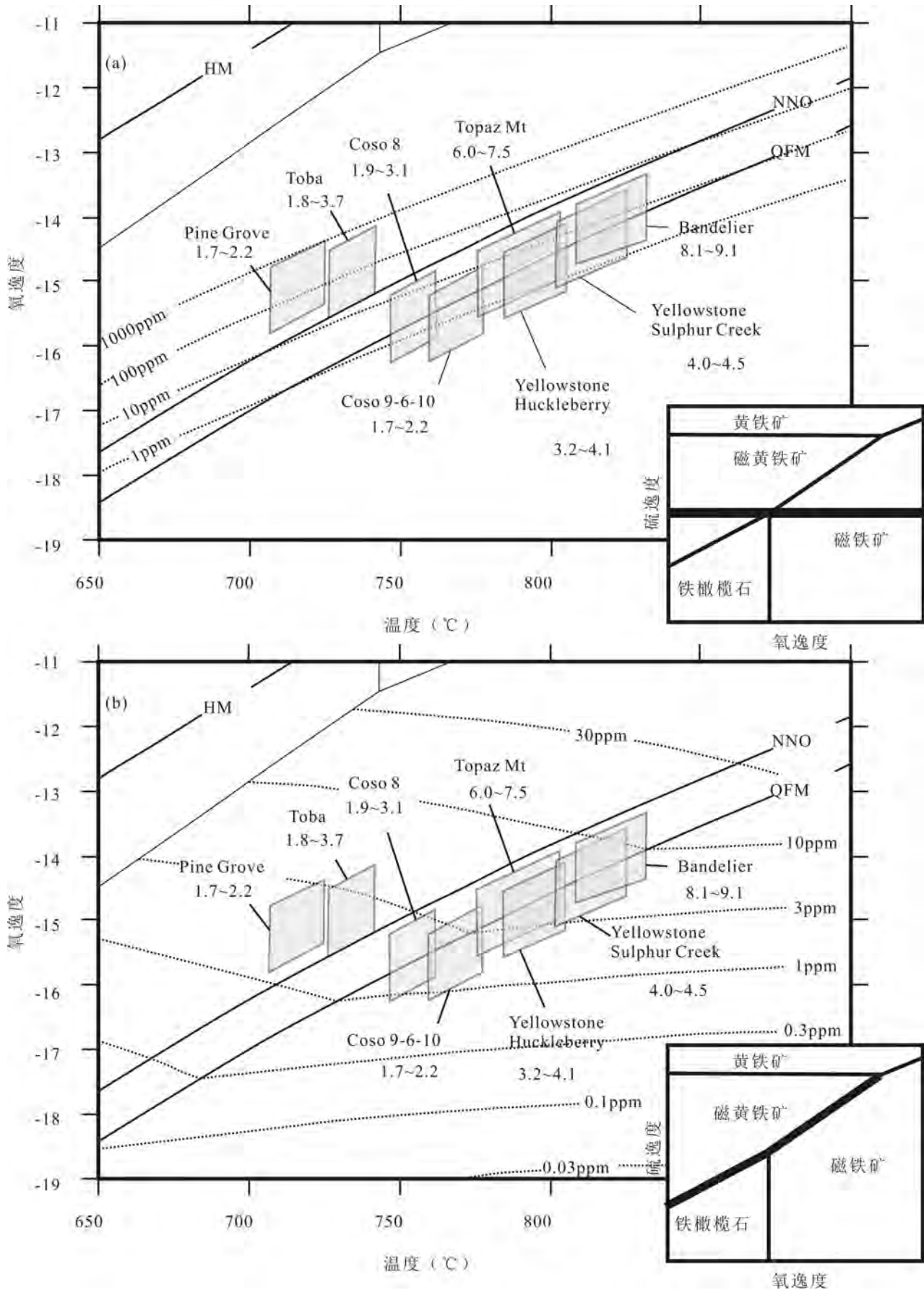


图 4 估计的温度—氧逸度捕获条件和测试分析得到的 Mo 含量,并和热力学预测的辉钼矿溶解度与相关系对比(引自 Audétat, 2011): (a) f_{S_2} 固定在三叉点位置,数字表示 Mo 含量($\mu\text{g/g}$)。NNO 为镍—氧化镍缓冲体系;HM 为赤铁矿—磁铁矿缓冲体系。(b) f_{S_2} 沿着铁橄榄石—磁黄铁矿或矿物对磁铁矿—磁黄铁矿缓冲体系变化, f_{S_2} 为 f_{O_2} 的函数(引自 Audétat, 2011)

Fig. 4 Estimated T — f_{O_2} entrapment conditions and analyzed Mo contents of molybdenite-saturated samples, in comparison with thermodynamically predicted MoS_2 solubilities and phase relations (Audétat, 2011): (a) f_{S_2} is fixed at the value corresponding to the assemblage pyrrhotite—magnetite—fayalite. NNO, nickel—nickel oxide; HM, hematite—magnetite. (b) f_{S_2} is buffered by the assemblage pyrrhotite—magnetite or pyrrhotite—fayalite, which constrains f_{S_2} as a function of f_{O_2}

量却只是在 2~9 $\mu\text{g/g}$ 之间,实验结果与地质样品分析结果相矛盾。在第二种条件下(图 5b),实验结果显示的辉钼矿溶解度与地质样品分析结果大致吻合。可见,含辉钼矿的流纹岩所形成的 f_{O_2} 与 f_{S_2} 条件应该近似接近于磁铁矿—磁黄铁矿边界(Audétat, 2011; Sun Wei et al., 2014)。Audétat (2011) 还发现,大多数板内环境下的流纹质岩浆,辉钼矿是饱和的,而产生于弧背景之下的岩浆很少达到辉钼矿饱和,这是因为相比较板内岩浆,弧岩浆具有更高氧逸度条件(Herd, 2008; Jugo et al., 2010)。

3.1.2 岩浆中的 Mo 含量特征

对于斑岩型钼矿床而言,成矿岩浆中 Mo 含量一直是矿床学家争论的焦点。一些学者通过直接对与成矿有关且蚀变较弱花岗岩中的 Mo 含量测试,得出成矿岩浆中 Mo 含量可能很低的结论;因此,产生巨型 Mo 矿床必须需要大量的岩浆(Keith and Shanks, 1988)。然而,Carten et al. (1988) 提出相反观点,他认为成矿岩浆在固结之前,Mo 含量应该是很高的(>1000 $\mu\text{g/g}$ 到 1.3%)。但无论如何,利用全岩地球化学分析方法来测试成矿岩浆中 Mo 含量的方法是不可行的,因为样品中金属在成矿岩浆固结前后都有可能发生变化。最近,斑岩钼矿床成矿岩体中熔融包裹体的 LA-ICP-MS 微量元素测试解决了这个问题。结果表明,Climax 矿床成矿岩浆 Mo 含量为 5~7 $\mu\text{g/g}$ (Audétat, 2015); Pine Grove (Utah) 矿床与 Urad—Henderson (Colorado) 矿床 Mo 含量分别为 2~4 $\mu\text{g/g}$ 和 10~20 $\mu\text{g/g}$ (Lowenstern, 1994; Audétat et al., 2011; Mercer et al., 2015); Cave Peak (Texas) 矿床钼含量为 5~10 $\mu\text{g/g}$ (Audétat, 2010)。这些数据表明,形成于板内环境下的 Climax-型斑岩型钼矿床中成矿岩浆 Mo 含量一般不超过 20 $\mu\text{g/g}$ 。并且,成矿岩浆 Mo 含量并不比分异程度相同的弱

矿化、贫矿化岩浆高(图 5)。Keith 等 (1993) 通过对比 W 与 Mo 在岩浆演化(用 Rb 含量表示)过程中含量变化特征发现,从洋中脊玄武岩到高硅流纹岩, W 与 Rb 两种元素含量呈明显的线性关系,并且 W 含量增加了四个数量级。相反,在同样的岩石系列中,Mo 含量只增加了两个数量级。以上结果表明, Mo 在岩浆结晶分异过程中逐渐的富集,但是富集程度明显比 W 小。那么岩浆从初始的地壳熔融演化为成矿岩浆,Mo 的富集程度如何? 研究表明,一般地壳的平均 Mo 含量约为 1 $\mu\text{g/g}$ (图 5; Newsom, 1995; Klemm et al., 2008),而最终成矿岩浆中 Mo 含量从几个 $\mu\text{g/g}$ 到十几个 $\mu\text{g/g}$ (Lerchbaumer and Audétat, 2013)。并且,岩浆的结晶分异程度(Cs 含量)与岩浆中的 Mo 含量呈明显的正相关关系(图 5)。所以,岩浆的结晶分异过程对 Mo 具有富集的作用。

3.2 岩浆流体出溶

斑岩型钼矿床成矿岩浆分异结晶作用,会使岩浆中水逐渐达到饱和状态(>10%; Klemm, 2008)。岩浆中的水饱和后,岩浆中的流体会发生出溶,出溶流体一般为中低盐度、中等密度流体,这种成矿前中密度的流体被认为是最早从岩浆出溶的成矿流体(Klemm, 2008; Seo et al., 2012, 2014)。研究发现, Mo 在初始出溶流体与熔浆的分配系数 $D(\text{Mo}, \text{流体—熔体})$ 一般为 2~20 (Audétat and Pettke, 2003; Audétat et al., 2008; Zajacz et al., 2008; Audétat, 2010; Lerchbaumer and Audétat, 2013),在成矿流体与熔体分离时,Mo 更容易进入流体相,从而在成矿流体中发生富集。另一方面,矿化岩体与非矿化岩体的 $D(\text{Mo}, \text{流体—熔体})$ 几乎是一致的,表明矿化岩体与非矿化岩体在流体出溶过程中 Mo 富集程度几乎相同(图 6; 图 7)。Mo 的流体/熔体分配系数也会随着流体成分而改变, Zajacz 等 (2008) 通过

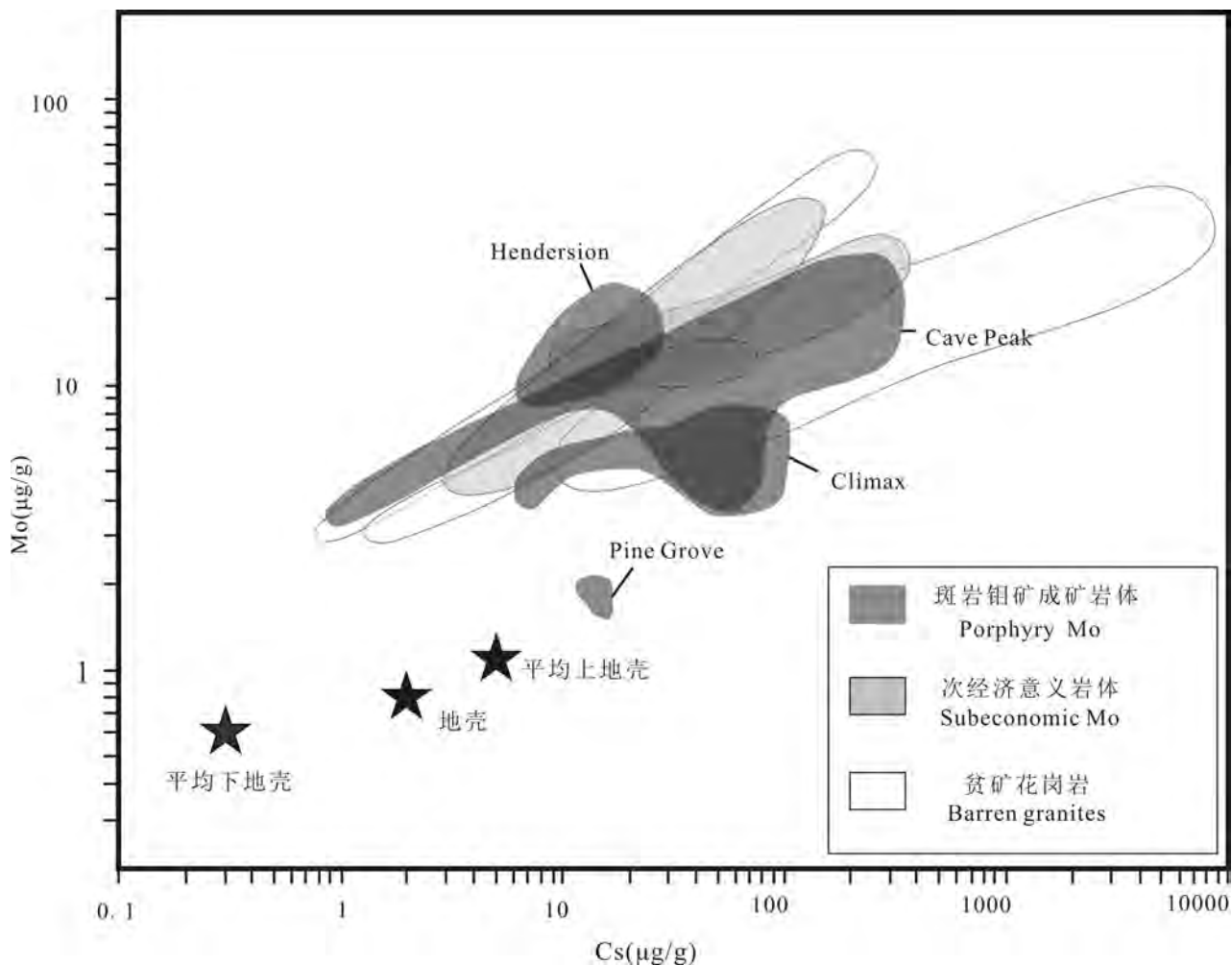


图 5 斑岩型钼矿床岩浆分异程度(Cs 含量指示)与 Mo 矿化,弱矿化以及贫矿化的熔融包裹体中 Mo 含量的关系图(据 Audétat, 2015)

Fig. 5 Degree of melt fractionation (as indicated by Cs) vs Mo content of melt inclusions in porphyry Mo-mineralized, sub-economically Mo-mineralized and barren intrusions (after Audétat, 2015)

LA-ICP-MS 技术确定了不同金属元素流体与熔体的分配系数差异,其中以 Cl 络合物形式迁移的金属(例如 Pb、Zn、Ag 和 Fe)的分配系数与流体含氯量呈正相关关系;相反,以 OH 络合物形式迁移的金属元素(例如 Mo)的分配系数在低盐度流体中最大。可见,流体中 Cl 含量是影响流体/熔体分配系数的重要因素。但无论如何,Mo 在流体出溶过程中发生了较小程度富集。Questa 斑岩钼矿床的研究表明,这种初始相流体中 Mo 含量约为 40 $\mu\text{g/g}$ (Kelmm et al., 2008);而 Cave Peak (Texas) 矿床为 100 ~ 130 $\mu\text{g/g}$ (Audétat, 2010)。此外,对比形成于俯冲环境下斑岩型铜矿床的出溶流体, Climax-型斑岩钼矿岩浆出溶流体 Mo 含量更高(Bingham 除外)(图 6)。

3.3 成矿流体相分离

成矿流体相分离是一个重要的元素分异过程,气相与卤水不混溶过程是 Mo 金属富集的重要机制(Candela and Holland, 1984; Keppler and Wyllie, 1991; Webster, 1997; Audétat et al., 2008; Zajacz et al., 2008; Audétat, 2010),它使金属 Mo 在成矿流体中发生进一步的富集(表 2)。例如 Mo、W、Sn、REE 金属主要进入卤水中,而 S、Cu、As、Au、B 等元素主要形成 HS 络合物进入蒸汽相(Heinrich et al., 1999; Williams-Jones and Heinrich, 2005; Heinrich, 2007)。但是,也有研究表明当流体的 pH 值较低时,Mo 元素更倾向于进入气相(Rempel et al., 2009),但是这种情况主要存在 W—Sn 矿床(Seo et al., 2012)。流体两相的物理分离导致了不同金属元素在空间上的

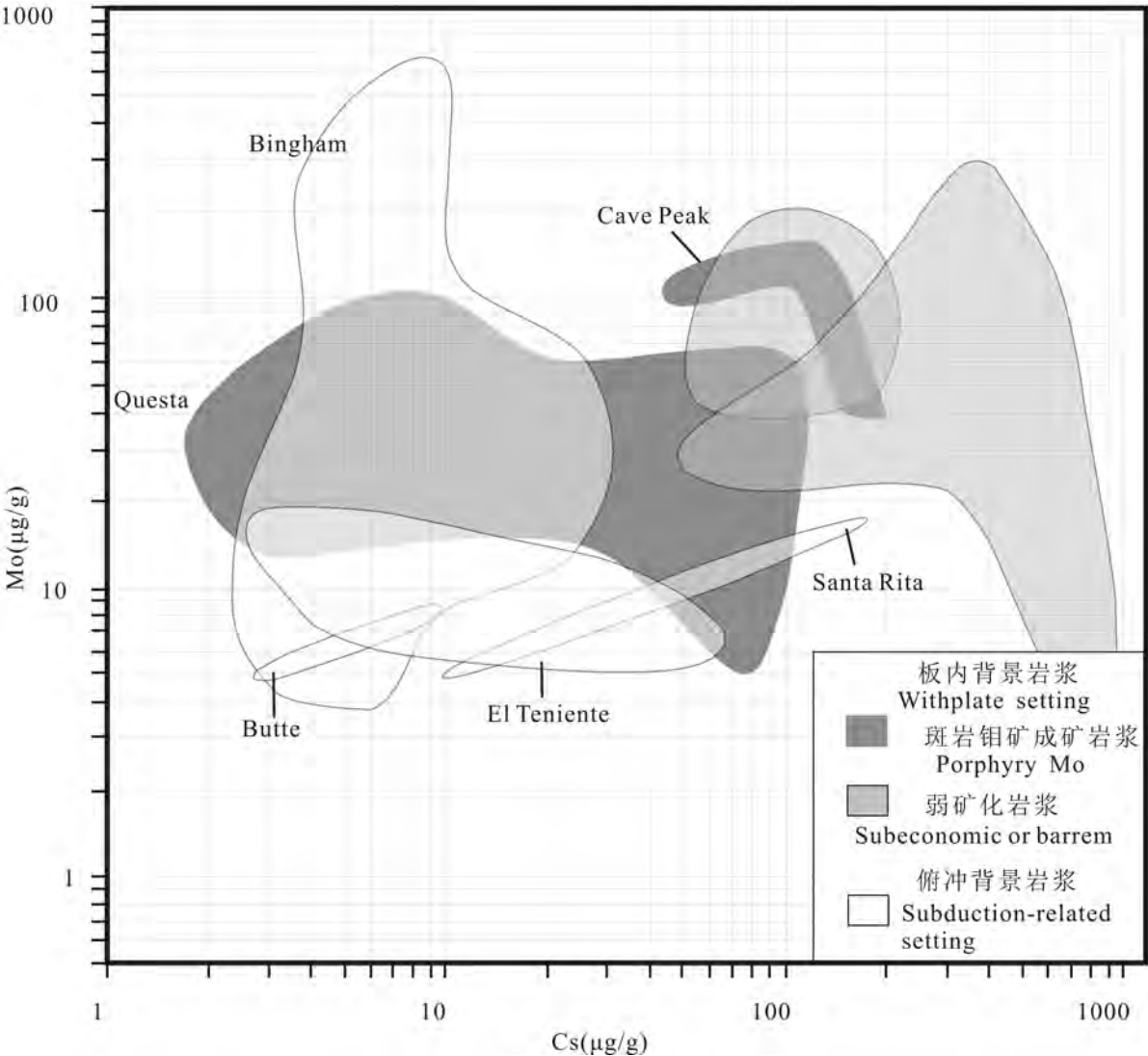


图 6 斑岩型钼矿床、弱矿化、贫矿化的侵入体出溶单相流体中的 Mo 含量,根据经济意义与构造背景分类(引自 Lerchbaumer and Audétat, 2013)

Fig. 6 Molybdenum versus Cs concentrations in fluid inclusions from Mo- and Cu-mineralized granites and porphyries, sorted according to their economic relevance and tectonic setting (after Lerchbaumer and Audétat, 2013)

分带。例如,富 Fe 卤水与富 Cu、Au 等元素蒸汽相的分离解释了斑岩型 Cu(—Mo)矿床与浅成低温热液型 Au(—Cu)矿床套合的现象。对于典型的斑岩型钼矿床,富 Cu 蒸汽相的逃逸也解释了缺少 Cu 矿化的事实(Kelmm et al.,2008)。由于 Mo、W、Sn 等元素在卤水中的溶解度比蒸汽相大,再加上卤水比同质量的蒸汽具有更小的体积,随着不断的去气过程,卤水冷凝并在深部不断积累,它对 Mo 元素在矿化前的预富集具有重要作用(Audétat,2008; Audétat and Li.,2017)。以 Climax-型钼矿床为例,Mo 在最初始单相中低盐度的流体中含量约为 10~100 μg/g

之间,而气相与卤水相分离后 Mo 选择性进入卤水相,Mo 在卤水相的含量显著提高(表 2; Kelmm et al.,2008),在流体相分离过程中,Mo 的富集程度甚至超过一个数量级(Kelmm et al.,2008)。此外,无论是斑岩型铜矿床,还是斑岩型钼矿床,抑或贫矿侵入体,在气液相分配过程中,Mo 通常选择性地进入液相(表 2)。

3.4 斑岩钼矿床岩浆对流模式
——流体与熔体的聚集

斑岩型钼矿床的 Mo 金属主要来源于岩浆。然而,斑岩型钼矿床成矿岩浆金属元素 Mo 含量是很

表 2 斑岩型系统流体相分离过程中 Mo 金属在气液相的分配系数表

Table 2 Average Mo concentrations reported in the literature for coexisting liquid- and vapour-rich fluid inclusions from porphyry Mo deposits

矿床/ 侵入体	矿床类型	均一温度 (℃)	Mo (μg/g)			K (液相—气相)	文献
			中密度包裹体 (N)	液相包裹体 (N)	气相包裹体 (N)		
Alumbraera	斑岩 Cu—Mo	550~650	—	70±60	<300	—	Ulrich et al.,1999
Grasberg	斑岩 Cu—Mo	>600	—	600±20	60±20	10	Ulrich et al.,1999
Questa	斑岩 Mo	270~430	43(10)	204(7)	65(1)	3.12	Klemm et al.,2008
Rito del Medio	贫矿侵入体	450	89±37(2)	760±60(1)	56(1)	13.6	Audétat and Pettke,2003

注: N 为测试个数; K 为分配系数。

低的,而且在流体出溶过程中,Mo 的流体/熔体分配系数并不是很高。所以,斑岩型钼矿床形成并非源于具有很高 Mo 含量的小体积岩浆形成,而是需要巨大流体通量汇聚在浅部小体积的岩浆体(Keith and Shanks,1988;Lowenstern,1994;Audétat and Li.,2017)。那么,流体和岩浆从底部大的岩浆房聚集到浅部小岩株或岩脉的作用机制是什么呢?Shinohara 等(1995)建立了岩浆对流模型(图 8),岩浆的对流主要是源于上升与下降岩浆之间的密度的差异。在深部岩浆房,岩浆富水,在上升过程中密度逐渐变小;而顶部岩浆失去气泡后密度瞬间变大,在重力作用下下降。Lowenstern(1994)测试了 Pine

Grove 矿床流纹岩熔融包裹体成分,计算了包裹体捕获的最大压力超过 400MPa,深度大约 16km,水含量约为 7%,并且水是饱和的。而岩浆上侵至顶部的压力约 75MPa,深度大约 3km,含水量减少至 3.3%(Carten et al.,1988)。以 Pine Grove 矿床为例,矿化流纹岩岩浆含 Mo 为 1.6μg/g,无矿化花岗斑岩含 Mo 为 0.5μg/g(Keith and Shanks,1988),它们之间的差值为 1.1μg/g(例如,Pine Grove 矿床 Mo 为 2×10¹¹g),至少需要的岩浆体积超过 50km³。所以,岩浆房体积的大小对能否形成斑岩型钼矿床具有重要意义(Lerchbaumer and Audétat,2013;Audétat and Li,2017)。

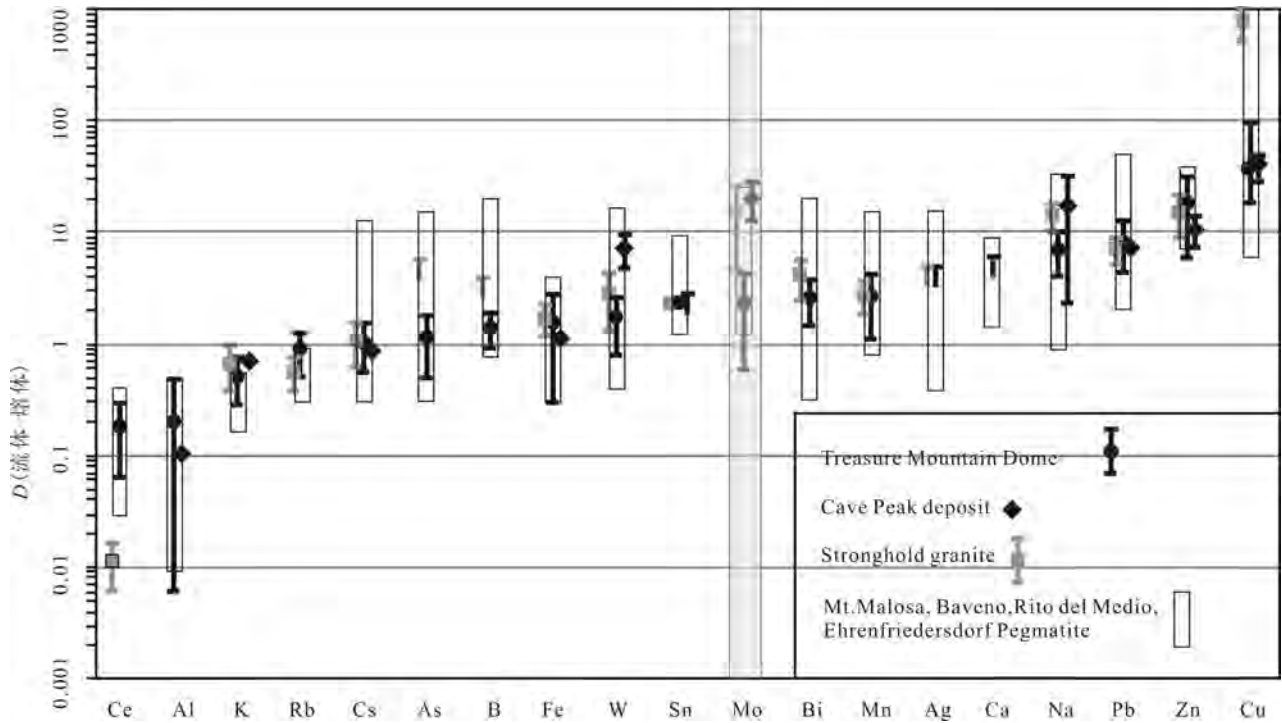


图 7 共存的流体与熔体包裹体中测得的流体相与熔体相元素的分配系数(引自 Lerchbaumer and Audétat,2013)

Fig. 7 Fluid/melt partition coefficient determined on coexisting fluid and melt inclusions
(after Lerchbaumer and Audétat, 2013)

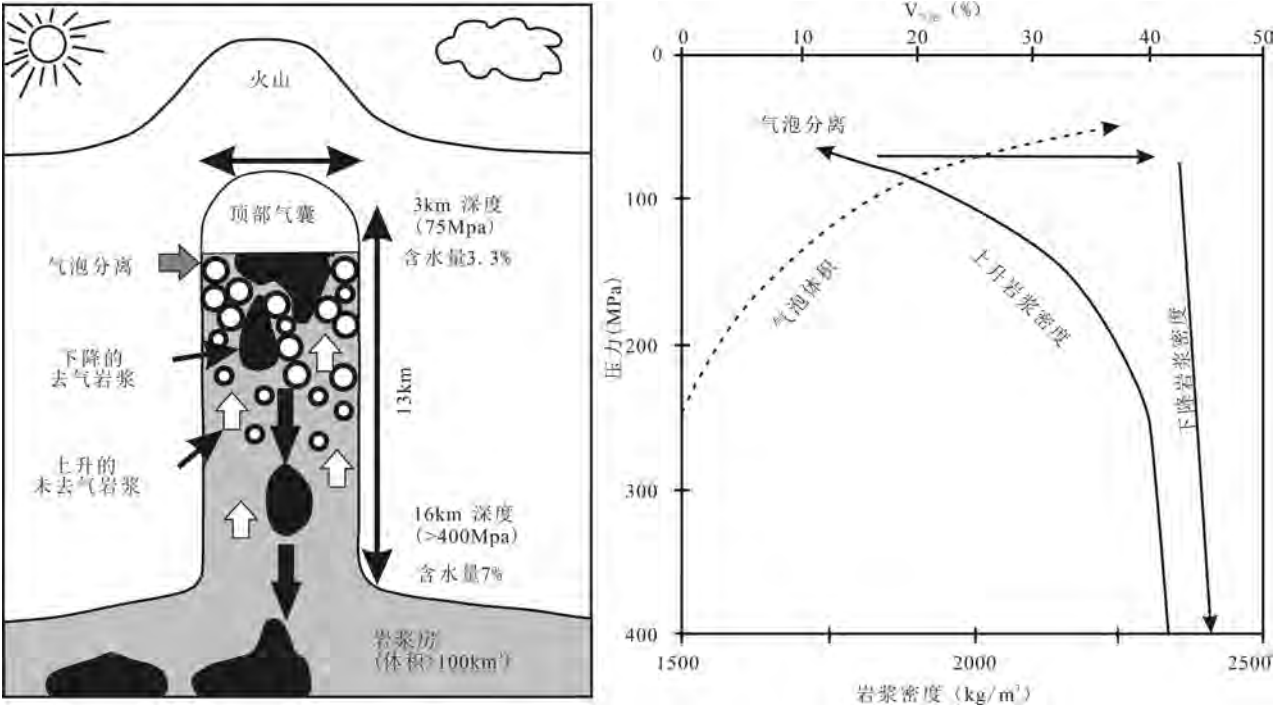


图 8 Climax-型斑岩钼矿床岩浆对流模型(引自 Shinohara et al.,1995),
图中的参数源于 Carten 等(1988)和 Lowenstern (1994)

Fig. 8 Schematic diagram of convecting magma column that feeds Climax-type porphyry intrusions (after Shinohara et al., 1995).
Data in figure are from Carten et al., 1988 and Lowenstern, 1994, respectively

除了岩浆密度,影响岩浆上升的重要因素是岩浆粘度。岩浆粘度是控制岩浆产生,运输以及喷发最重要的物理性质,影响成矿岩浆粘度的主要因素包括 F 含量, H₂O 含量以及温度 (Giordano et al., 2008)。高 F, 高 H₂O 含量以及高温的岩浆具有较低的粘度。大多数 Climax-型矿床 (包括 Climax, Henderson, Pine Grove, Silver Creek) 都具有高 F 含量以及较高 H₂O 含量, 它们的岩浆粘度低于相同温度下花岗质熔体的平均粘度 (Zhang Daohan and Audétat, 2017)。所以, 较低粘度的岩浆有力支持了岩浆对流模型, 促进了岩浆房顶部流体的提取与富集 (Lowenstern, 1994; Audétat, 2015; 张道涵等, 2017)。高 F 含量有效地降低了岩浆粘度的同时, 也降低了岩浆的固相线水平, 从而导致岩浆发生更大程度分异, 并且促进了岩浆中挥发分的累积, 对斑岩钼矿床形成具有重要作用 (Audétat, 2015)。

4 斑岩型钼矿床 Mo 金属沉淀机理

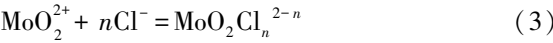
4.1 Mo 在成矿流体中的存在形式

对于斑岩型钼矿床, Mo 在成矿流体中的赋存形式受多种因素的制约, 其中成矿流体温度、盐度以及

pH 值是最重要因素。实验研究表明, 在较低温度, 低盐度与较低 pH 条件下, HMoO₄⁻ 与 H₂MoO₄ 是 Mo 主要的存在形式。但是, 随着温度与 pH 上升, 化学反应 (1) 与 (2) 向左进行:



MoO₄²⁻ 和 HMoO₄⁻ 变成 Mo 主要的存在形式, H₂MoO₄ 形式将不再存在 (图 9)。所以, 流体 pH 与温度是控制中低盐度流体中 Mo 存在形式的主要因素 (Rempel et al., 2009; 图 9)。但是在高盐度条件下, 如方程 (3) 所示,



Mo 主要以 MoO₂Cl_n²⁻ⁿ 络合物形式存在, 并且盐度提高有利于 Mo 溶解度提高 (Kudrin., 1989; Cao Xiaoyun, 1989; Webster, 1997; Ulrich et al., 2008)。一般来说, 斑岩型钼矿床成矿热液的温度区间为 250~450℃, 且具有较高盐度, 在这种条件下, 成矿流体中 MoO₂Cl_n²⁻ⁿ 络合物是主要迁移形式 (Hedenquist et al., 1998)。

然而, 在富氟的斑岩型钼矿床中 (lg f_{HF} >

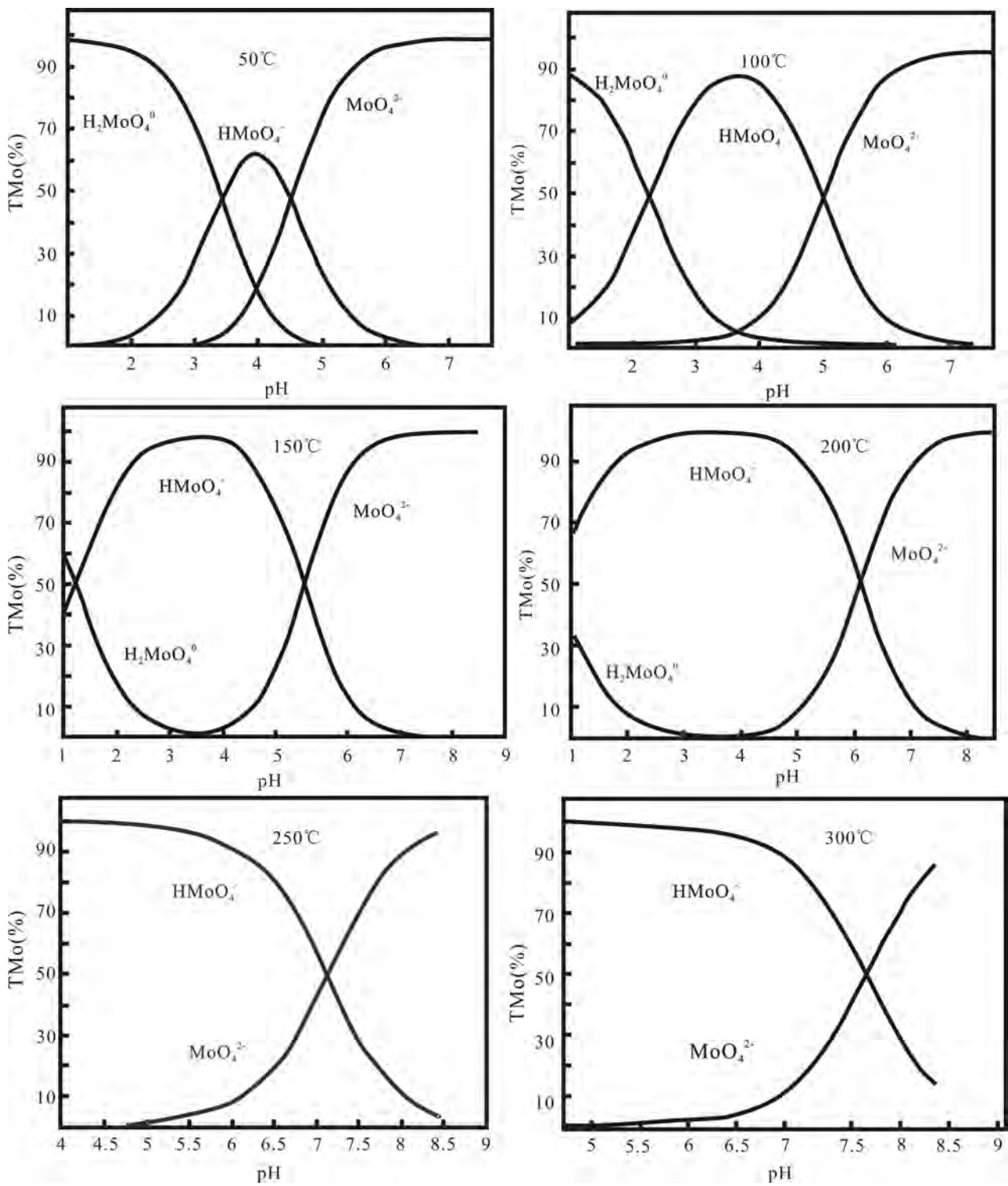


图 9 流体中 Mo(VI) 的存在形式与流体 pH 之间的关系 (引自 Minubayeva and Seward, 2010)

Fig. 9 Distribution diagram of Mo (VI) aqueous species over the studied pH interval at different temperatures (after Minubayeva and Seward, 2010)

-2.0), 正如方程(4)所示,
$$\text{MoO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + \text{F}^- = \text{MoO}_3\text{F}^- + \text{H}_2\text{O} \quad (4)$$

Mo 可能主要以 MoO_3F^- 形式存在, 并且 MoO_3F^- 稳定

性取决于成矿流体中 HF 逸度 (Smith, 1983)。在高温与高 HF 逸度条件下, Mo 溶解度也会较大幅度提高 (Tugarinov et al., 1973; Smith, 1983)。这可以被

大量的地质事实证明,著名的 Climax-型钼矿床都具有高氟的特征,而这些矿床的品位几乎都是比较高的,并且在很多矿床中辉钼矿形成与富氟矿物(例如萤石、富氟白云母)在时间与空间上密切相关(Gunow et al.,1980;Seo et al.,2014)。

综上,Mo 迁移形式可能有多种,这主要取决于成矿流体温度、pH 值、盐度、HF 逸度等因素。

4.2 Mo 金属沉淀机制

4.2.1 温度与盐度

通过总结学者通过人工合成流体包裹体的 LA-ICP-MS 实验研究得出一致的结论,Mo 的溶解度与温度具有很好正相关关系,温度从 800℃ 到 200℃ 的区间范围内,Mo 溶解度逐渐降低(Cao Xiaoyun et al.,1989;Kudrin,1989;Ulrich et al.,2008;图 10)。Klemm 等(2008)通过对 Questa 斑岩型钼矿床研究表明,成矿流体从 420 到 360℃ 的区间范围内,Mo 的溶解度下降了 99%,这表明随着成矿流体温度在某一狭窄区域内的变化,可以引发 Mo 的大量沉淀。此外,Mo 的溶解度与流体的盐度(用 NaCl 或 KCl 的浓度表示)也存在着明显的正相关关系(图 10)。Mo 在高温高盐度的流体中可能更趋向于溶解,而不是沉淀(图 10)。所以,成矿流体温度与盐度的降低

过程(例如岩浆水与大气水的混合过程)可能是 Mo 金属发生沉淀的重要机制。

4.2.2 pH 与氧逸度

流体的 pH、氧逸度以及 S 含量也是影响 Mo 溶解度的重要因素。Mo 在高氧逸度碱性条件下溶解度较大,随着流体的 pH 值降低, H^+ 离子浓度增加,使 H_2S 的活性增强,较高活性的 H_2S 会促进辉钼矿的形成(Tanner et al.,1998;Seo et al.,2012;图 11)。这与辉钼矿在一些矿床中经常与酸性蚀变(白云母或绢云母)共生的地质事实相符合。

在许多斑岩型矿床中,早阶段的成矿流体往往继承了岩浆的高氧逸度特征,发育石英—磁铁矿—赤铁矿—钾长石—硬石膏脉体,在这种高氧逸度碱性环境下,成矿流体中 S 主要以 SO_4^{2-} 的形式存在,Mo 溶解度较高,Mo 趋向于在成矿流体中迁移而不是沉淀。而这一过程中磁铁矿或赤铁矿大量结晶,消耗了 Fe^{3+} ,使成矿流体氧逸度降低(Ulrich et al.,1999;Heinrich,2005;Liang Huaying et al.,2009)。而随着氧逸度逐渐降低,S 开始以还原硫(S^{2-})形式存在,还原硫的增加是导致辉钼矿沉淀的关键因素(Cao Xiaoyun et al.,1989)。所以,当成矿流体温度与 pH 值一定时,Mo 的溶解度与流体氧逸度存在正

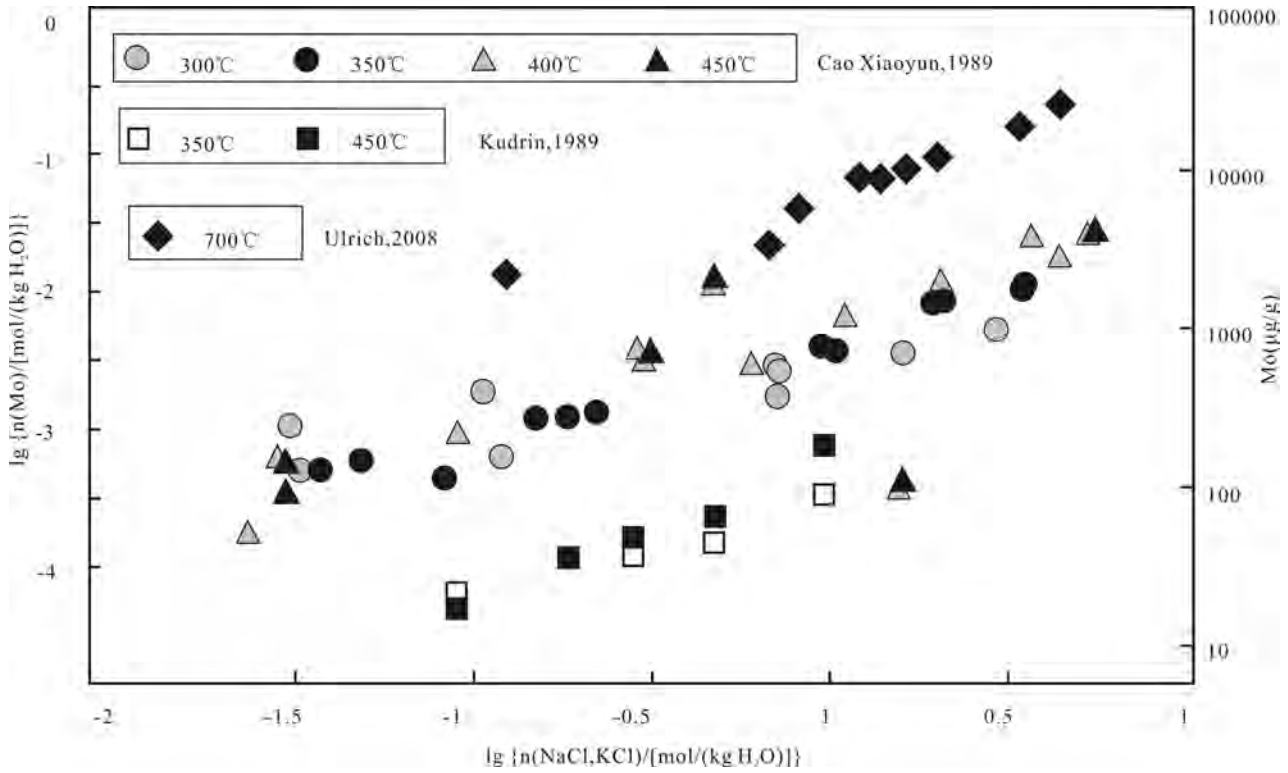


图 10 Mo 溶解度与温度、盐度的关系(据 Ulrich et al.,2008)

Fig. 10 Mo solubility at lower temperatures as a function of salinity (modified after Ulrich et al., 2008)

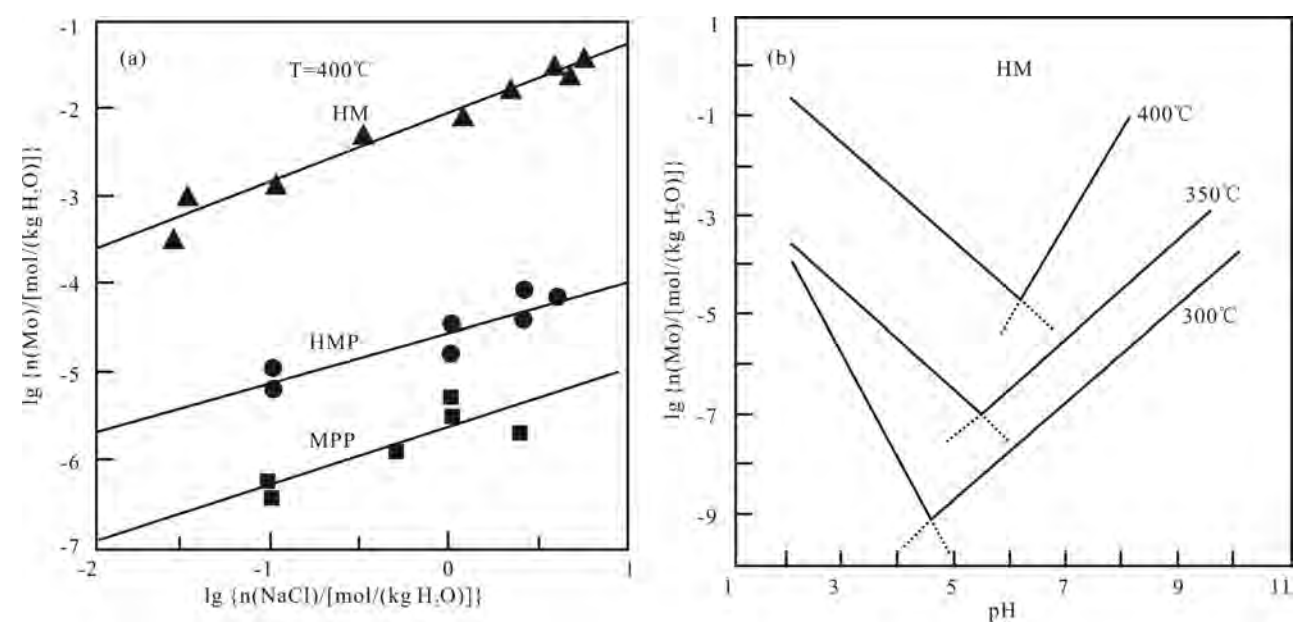


图 11 (a) Mo 溶解度大小顺序 $\text{HM} > \text{HMP} > \text{MPP}$; 实验条件: 温度恒定 (400°C), HM—磁铁矿—赤铁矿缓冲体系; MHP—磁铁矿—赤铁矿—黄铁矿缓冲体系; MPP—磁铁矿—黄铁矿—磁黄铁矿缓冲体系 (引自 Cao Xiaoyun, 1989)。 (b) Mo 溶解度为 pH 的函数, 实验条件: 温度分别为 400°C , 350°C , 300°C ; 压力为 100 MPa, 氧逸度为 HM 缓冲体系; $a_{\text{Na}^+} = a_{\text{Cl}^-} = 0.1 \text{ M}$; $a_{\text{H}_2\text{S}} = 0.01 \text{ M}$ (引自 Cao Xiaoyun, 1989)

Fig. 11 (a) Comparison of molybdenite solubility in different buffer systems. HM: magnetite—hematite buffer system; MHP: magnetite—hematite—pyrite; MPP: magnetite—pyrite—pyrrhotite (after Cao, 1989). (b) molybdenite solubility as a function of pH value. Experimental condition: Temperatures are 400°C , 350°C , 300°C , respectively. Pressure is 100 MPa. Oxygen fugacity are buffered by HM buffer system. $a_{\text{Na}^+} = a_{\text{Cl}^-} = 0.1 \text{ M}$; $a_{\text{H}_2\text{S}} = 0.01 \text{ M}$ (after Cao, 1989)

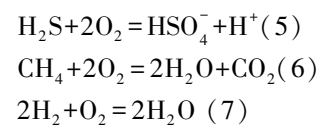
相关关系 (Ivanova et al., 1975; Kudrin, 1985, 1989; Cao Xiaoyun, 1989; 图 11a)。当然,除了成矿流体中磁铁矿的结晶会导致氧逸度降低外,外部还原物质的加入也会导致成矿流体氧逸度降低。例如, CH_4 在一般的斑岩型成矿流体中含量较低,经常低于激光拉曼的检测限,但在新疆西准噶尔地区的苏云河与宏远斑岩型钼矿床成矿期的石英—辉钼矿脉包裹体中含有丰富的 CH_4 气体 (Cao Chong et al., 2017; 鄯瑜宏等, 2014)。前人已经对这些还原性气体的来源充分研究,认为这些气体主要来源于含碳地层的混染,这种含还原性物质地层将导致流体体系还原性增强,对辉钼矿的沉淀也具有重要的促进作用 (Cao Chong et al., 2017)。

4.3 流体沸腾

在许多著名的斑岩型钼矿 (例如 Climax, Henderson, Questa 等钼矿床) 中,流体沸腾现象通常存在。流体沸腾对流体化学成分最重要的影响主要与气相组分 (CO_2 , H_2S , HF , CH_4 , SO_2 , H_2) 选择性地进入气相有关 (Drummond and Ohmoto, 1985;

Heinrich, 2007)。在沸腾的热液体系中,这些气体组分通常参与氧化—还原以及酸碱平衡过程,它们是化学反应过程中最活跃的组分。所以,沸腾作用会导致成矿流体性质的快速改变。

成矿流体主要的氧化还原平衡 ($< 350^\circ\text{C}$) 通常可由以下三个方程控制:



一般的说, H_2S , CH_4 和 H_2 溶解度比它们的氧化类型 HSO_4^- , CO_2 和 H_2O 更小,所以流体在开放系统发生沸腾作用,将趋向于提高成矿流体氧逸度 (Drummond and Ohmoto, 1985)。在建立沸腾流体氧化还原状态方面, H_2S 与 HSO_4^- 之间的平衡比 CO_2 与 CH_4 之间的平衡更重要;但是,流体的氧逸度通常被含量最丰富的氧化还原对控制,而其他氧化还原对将相应地调整它们的比值以适应氧逸度的变化。在斑岩型钼矿床成矿流体体系中,气相组分通常包含 CO_2 ,尤其在某些碰撞型斑岩型钼矿床中, CO_2 含量

通常更高,所以它的行为对 Mo 的地球化学行为有重要的影响(陈衍景和李诺,2009;Li Nuo et al.,2012;Yang Yongfei et al.,2013;Wang Pin et al.,2014;Chen Yanjing et al.,2017a)。Li Nuo 等(2012)通过研究鱼池岭斑岩型钼矿床发现,该矿床成矿初始流体中富 CO₂,随着流体包裹体中 Mo 含量的降低,CO₂含量也逐渐降低。所以他提出了 CO₂含量的降低可能对辉钼矿的矿化有重要作用,这种作用的机制主要与大量 CO₂的逃逸导致流体的氧逸度降低有关。此外,对于富氟的成矿流体来说,Mo 和 W 可能分别以 MoO₃F⁻和 H₃WO₄F 的形式运移(Smith,1983;Sushchevskaya and Bychkov,2010),流体的强烈沸腾会导致流体中的 HF 选择性地进入气相,从而直接导致辉钼矿和黑钨矿的沉淀(Smith,1983)。

综上所述,Mo 金属的沉淀机制在不同性质的流体中不同。其中辉钼矿沉淀对流体氧逸度以及 pH 值具有较大依赖性。流体温度与盐度也是影响辉钼矿沉淀的重要因素。而流体沸腾可能并不是 Mo 金属沉淀的直接因素,但它对提高 Mo 金属品位可能具有重要意义,具体表现为大量高品位的斑岩型钼矿床都具有多阶段流体沸腾的现象(Audétat and Li,2017)。

5 存在的问题与展望

尽管对斑岩型钼矿床在岩浆—热液过程中 Mo 的地球化学行为逐渐认知,但是仍有很多问题存在。比如,目前的研究对象主要为 Climax-型钼矿床,而 Endako-型或碰撞型斑岩钼矿床较少。由于不同类型钼矿床岩浆与热液成分的差异性,那么后两者是否也具有相同的规律需要进一步证实。由于岩浆的粘度取决于温度、水含量以及氟含量三个主要因素,低氟型(Endako-型)斑岩钼矿床的岩浆粘度是否也比较低?岩浆的对流模式是否也适用于低氟型斑岩型钼矿床?这些问题都是未知的。总之,斑岩型钼矿床研究主要进展都在北美的 Climax-型矿床,而其他类型进展较少。由于中国境内斑岩钼矿床较多,且具有不同类型,形成于不同构造环境,这为未来钼矿床的研究工作提供了广阔的空间。但是,在分析测试方法上,尤其是单个包裹体的 LA-ICP-MS 实验技术的缺乏使中国在斑岩型钼矿床的研究滞后于国际水平。所以,未来应该加大对实验设备与方法的引进吸收,在此基础上积极拓展斑岩型钼矿床研究领域(例如岩浆结晶分异过程和岩浆热液转换过程中 Mo 的地球化学行为等方面)。

6 结论

- (1)斑岩型钼矿床可分为三种类型,分别是:Endako-型、Climax-型以及碰撞型斑岩钼矿床。
- (2)与北美斑岩钼矿床相比,中国斑岩型钼矿床具有品位低,储量大,成矿时代早,构造背景多样,时间跨度大的特征。
- (3)Endako-型斑岩钼矿床主要形成于板块俯冲的构造环境下,Climax-型斑岩钼矿床的形成主要与弧后伸展或陆内裂谷环境密切相关,碰撞型斑岩钼矿床的形成与同碰撞、后碰撞背景有关。
- (4)Climax-型斑岩型钼矿床成矿岩浆 Mo 含量较低,一般小于 20μg/g,岩浆的分异结晶对 Mo 在岩浆中的富集具有重要意义。出溶初始单相流体中的 Mo 含量发生较小程度富集。流体相分离过程是 Mo 在成矿流体中重要的富集机制。
- (5)斑岩型钼矿床成矿岩浆氧逸度差异较大,但仍是氧化的($f_{O_2}>FMQ$),高氧逸度岩浆有利于 Mo 在岩浆中的富集。Climax-型钼矿床成矿岩浆的氧逸度和硫逸度条件接近于磁铁矿—磁黄铁矿边界线。
- (6)斑岩型钼矿床形成并非源于 Mo 含量很高的小体积岩浆,斑岩型钼矿床形成的重要因素包括:(a)存在较大的岩浆房;(b)流体从大体积岩浆房高效聚集到浅部岩株或岩脉的能力;(c)岩浆中较高 F 含量;(d)流体多次沸腾。
- (7)在斑岩型钼矿床成矿流体中,Mo 在低温偏酸性条件下以 HMoO₄⁻与 H₂MoO₄为主,Mo 在高温偏碱性条件下以 MoO₄²⁻和 HMoO₄⁻为主,在高盐度环境下以 Mo—O—Cl 络合物为主。Mo 的溶解度对流体 pH 和氧逸度具有强烈依赖性,两者的降低有效地促进辉钼矿沉淀;其次,温度与盐度降低也是辉钼矿沉淀的重要因素;流体沸腾不是 Mo 矿化的直接作用机制,但其对成矿流体物理化学条件的改变可能触发 Mo 的沉淀。
- (8)应加强斑岩型钼矿床岩浆结晶分异过程、岩浆热液转化过程、流体相分离阶段 Mo 的地球化学行为研究。

致谢:成文过程中得到了郑佳浩、李昌昊、冯浩轩博士,李文广硕士的指导和帮助。真诚感谢审稿专家和责任编辑提出了宝贵的意见或建议,使我受益匪浅。

参 考 文 献 / References

(The literature whose publishing year followed by a “&” is in Chinese

- with English abstract; The literature whose publishing year followed by a “#” is in Chinese without English abstract)
- 包志伟, 曾乔松, 赵太平, 原振雷. 2009. 东秦岭钼矿带南泥湖—上房沟花岗斑岩成因及其对钼成矿作用的制约. 岩石学报, 25(10): 2523~2536.
- 陈衍景, 倪培, 范宏瑞, F Pirajno, 赖勇, 苏文超, 张辉. 2007. 不同类型热液金矿系统的流体包裹体特征. 岩石学报, 27(09): 2085~2108.
- 陈衍景, 李诺. 2009. 大陆内部岩浆控高温热液矿床成矿流体性质及其与岛弧区同类矿床的差异. 岩石学报, 25(10): 2477~2508.
- 陈衍景, 张成, 李诺, 杨永飞, 邓軻. 2012. 中国东北钼矿床地质. 吉林大学学报(地球科学版), 42(05): 1223~1268.
- 程国华, 王瑞良, 曾庆栋, 郭云鹏, 段晓侠, 魏金江, 张俊生, 高秀航. 2015. 黑龙江鹿鸣钼矿区花岗质杂岩锆石 U-Pb 年龄、Hf 同位素、辉钼矿 Re-Os 年龄及其地质意义. 岩石学报, 31(08): 2450~2464.
- 池国祥, 周义明, 卢焕章. 2003. 当前流体包裹体研究和应用概况. 岩石学报, 19(2): 201~212.
- 李晓春, 范宏瑞, 胡芳芳, 杨奎锋. 2010. 单个流体包裹体 LA-ICP-MS 成分分析及在矿床学中的应用. 矿床地质, 29(6): 1017~1028.
- 李卫东. 2013. 西准噶尔宏远斑岩型钼(铜)矿地质特征及成因. 导师:顾雪祥. 博士学位论文. 北京:中国地质大学, 1~113.
- 马顺清, 陈静. 2012. 黑龙江鹿鸣钼矿区花岗岩锆石年龄、地球化学特征及其地质意义. 中国地质, 39(05): 1162~1171.
- 邱昆峰, 李楠, Ryan D TAYLOR, 宋耀辉, 宋开端, 韩旺珍, 张东旭. 2014. 西秦岭温泉钼矿床成矿作用时限及其对斑岩型钼矿床系统分类制约. 岩石学报, 30(09): 2631~2643.
- 田世攀. 2009. 黑龙江省鹿鸣、翠岭钼矿床成矿岩体地球化学特征研究. 导师:孙丰月. 硕士毕业论文. 长春:吉林大学, 1~62.
- 王莉娟, 王玉往, 王京彬, 朱和平, Günther D. 2006. 内蒙古大井锡多金属矿床流体成矿作用研究: 单个流体包裹体组分 LA-ICP-MS 分析证据. 科学通报, 51(10): 1203~1210.
- 曾庆栋, 刘建明, 张作伦, 陈伟军, 覃锋, 张瑞斌, 于文斌, 张晓晖, 翟明国. 2009. 华北克拉通北缘西拉沐沦钼多金属成矿带钼矿化类型、特征及地球动力学背景. 岩石学报, 25(05): 1225~1238.
- 曾庆栋, 刘建明, 褚少雄, 付国立, 于文斌, 李泽明, 高玉友, 李元九, 孙燕, 周伶俐, 段晓侠, 张松, 王永彬. 2011. 西拉沐沦成矿带中生代花岗岩浆活动与钼成矿作用. 吉林大学学报(地球科学版), 41(06): 1705~1714.
- 曾庆栋, 刘建明, 肖文交, 褚少雄, 王永彬, 段晓侠, 孙燕, 周伶俐. 2012. 华北克拉通南北缘三叠纪钼矿化类型、特征及地球动力学背景. 岩石学报, 28(02): 357~371.
- 鄯瑜宏. 2014. 新疆西准噶尔宏远斑岩钼矿床地质地球化学特征. 导师:申萍. 硕士学位论文. 北京:中国科学院地质与地球物理研究所, 1~122.
- 张道涵, 魏俊浩, 付乐兵, 王大钊. 2017. 熔体包裹体的形成、改造和分析方法及其矿床学应用. 地球科学, 42(6): 990~1007.
- 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 Cana Pinabete Plutons in northern New Mexico (USA). *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 67: 97~121.
- Audétat A, Pettke T, Heinrich CA and Bodnar RJ. 2008. The composition of magmatic—hydrothermal fluids in barren and mineralized intrusions. *Economic Geology*, 103: 877~908.
- Audétat A. 2014. Source and evolution of molybdenum in the porphyry—Mo(—Nb) deposit at Cave Peak, Texas. *Journal of Petrology*, 51: 1739~1760.
- Audétat A, Dolejs D, and Lowenstern JB. 2011. Molybdenite saturation in silicic magmas: occurrence and petrological implications. *Journal of Petrology*, 52: 891~904.
- Audétat A. 2015. Compositional evolution and formation conditions of magmas and fluids related to porphyry Mo mineralization at Climax, Colorado. *Journal of Petrology*, 56(8): 484~485.
- Audétat A and Li W. 2017. The genesis of Climax-type porphyry Mo deposits: insights from fluid inclusions and melt inclusions. *Ore Geology Reviews*, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.oregeorev.
- Bao Zhiwei, Zeng Qiaosong, Zhao Taiping, Yuan Zhenlei. 2009. Geochemistry and petrogenesis of the ore-related Nannihu and Shangfanggou granite porphyries from east Qinling belt and their constraints on the mineralization. *Acta Petrologica Sinica*, 25(10): 2523~2536.
- Cao Xiaoyun. 1989. Solubility of molybdenite and the transport of molybdenum in hydrothermal solutions. Ph. D. thesis. Iowa State University, 1~111.
- Cao Chong, Shen Ping, Li Changhao, Zheng Guoping. 2017. Fluid inclusions and C—H—O—S isotope systematics of early Permian porphyry Mo mineralization of the West Junggar region, NW China: the Suyunhe example. *International Geology Review*, 59(9): 1195~1217.
- Candela P A and Holland H D. 1984. The partitioning of copper and molybdenum between silicate melts and aqueous fluids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48: 373~388.
- Carten R B, Geraghty E P, Walker B M and Shannon J R. 1988. Cyclic development of igneous features and their relationship to high-temperature hydrothermal features in the Henderson porphyry molybdenum deposit, Colorado. *Economic Geology*, 83: 266~296.
- Chen Yanjing, Ni Pei, Fan Hongrui, Pirajno F, Lai Yong, Su Wenchao, Zhang Huifang. 2007. Diagnostic fluid inclusions of different types hydrothermal gold deposits. *Acta Petrologica Sinica*, 27(9): 2085~2108.
- Chen Yanjing and Li Nuo. 2009. Nature of ore-fluids of intracontinental intrusion-related hypothermal deposits and its difference from those in island arcs. *Acta Petrologica Sinica*, 25(10): 2477~2508.
- Chen Yanjing, Zhang Cheng, Li Nuo, Yang Yongfeng, Deng Ke. 2012. Geology of the Mo deposits in Northeast China. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 42(5): 1223~1268.
- Chen Yanjing, Santosh M, Somreville I D, Chen Huayong. 2014. Indosinian tectonics and mineral systems in China: An introduction. *Geological Journal*, 49: 331~337.
- Chen Xuanhua, Wang Zhihong, Chen Zhengle, Seitmuratova E, Han Shuqin, Zhou Qi, Ye Baoying. 2015. SHRIMP U-Pb, Ar-Ar and fission-track geochronology of W—Mo deposits in the Balkhash Metallogenic Belt (Kazakhstan), Central Asia, and the geological implications. *Journal of Asian Earth Sciences*, 110(2): 19~32.
- Chen Wei, Xu Zhaowen, Qiu Wenhong, Li Chao, Yu Yang, Wang Hao, Su Yang. 2015. Petrogenesis of the Yaochong granite and Mo deposit, Western Dabie orogen, eastern—central China: Constraints from zircon U-Pb and molybdenite Re-Os ages, whole-rock geochemistry and Sr—Nd—Pb—Hf isotopes. *Journal of Asian Earth Sciences*, 103: 198~211.
- Chen Yanjing, Wang Pin, Li Nuo, Yang Yongfeng and Pirajno F. 2017a. The collision-type porphyry Mo deposits in Dabie Shan, China. *Ore Geology Review*, 81: 405~430.
- Chen Yanjing, Zhang Cheng, Wang Pin, Pirajno F, Li Nuo. 2017b. The Mo deposits of Northeast China: A powerful indicator of tectonic settings and associated evolutionary trends. *Ore Geology Reviews*, 81

- (2): 602~640.
- Cheng Guohua, Wang Ruiliang, Zeng Qingdong, Guo Yunpeng, Duan Xiaoxia, Wei Jinjiang, Zhang Junsheng and Gao Xiuhang. 2015&. Zircon U-Pb ages, Hf isotopes of the granitoids and Re-Os ages of the molybdenites in Luming molybdenum ore area, Heilongjiang Province, and its geological significance. *Acta Petrologica Sinica*, 31(8): 2450~2464.
- Chi Guoxiang, Zhou Yiming, Lu Huanzhang. 2003&. An overview on current fluid-inclusion research and applications. *Acta Petrologica Sinica*, 19(2): 201~212.
- Deng Xiaohua, Chen Yanjing, Santosh M, Yao J M. 2013. Genesis of the 1.76 Ga Zhaiwa Mo—Cu and its link with the Xiong'er volcanics in the North China Craton: Implications for accretionary growth along the margin of the Columbia supercontinent. *Precambrian Research*, 227(S1): 337~348.
- Deng Xiaohua, Chen Yanjing, Santosh M, Yao J M. 2013b. Metallogeny during continental outgrowth in the Columbia supercontinent: Isotopic characterization of the Zhaiwa Mo—Cu system in the North China Craton. *Ore Geology Reviews*, 51(Supplement s2): 43~56.
- Drummond S E, Ohmoto H. 1985. Chemical evolution and mineral deposition in boiling hydrothermal systems. *Economic Geology*, 80(1): 126~147.
- Gao Yang, Mao Jingwen, Ye Huishou, Li Yongfeng, Luo Zhengzhuan, Yang Zeqiang. 2016. Petrogenesis of ore-bearing porphyry from the Tangjiaping porphyry Mo deposit, Dabie orogen: Zircon U-Pb geochronology, geochemistry and Sr—Nd—Hf isotopic constraints. *Ore Geology Reviews*, 79: 288~300.
- Giordano D, Russell J K, Dingwell D B. 2008. Viscosity of magmatic liquids: A model. *Earth and Planetary Science Letters*, 271(1): 123~134.
- Gunow A J, Ludington S, Munoz J L. 1980. Fluorine in micas from the Henderson molybdenite deposit, Colorado. *Economic Geology*, 75(8): 1127~1137.
- Hedenquist J W, Arribas A, Reynolds T J. 1998. Evolution of an intrusion-centered hydrothermal system; Far Southeast—Lepanto porphyry and epithermal Cu—Au deposits, Philippines. *Economic Geology*, 93(4): 373~404.
- Heinrich C A, Günther D, Audétat A, Ulrich T, Frischknecht R. 1999. Metal fractionation between magmatic brine and vapor, determined by microanalysis of fluid inclusions. *Geology*, 27: 755~758.
- Heinrich C A. 2005. The physical and chemical evolution of low-salinity magmatic fluids at the porphyry to epithermal transition: a thermodynamic study. *Mineralium Deposita*, 39: 864~889.
- Heinrich C A. 2007. Fluid—fluid interactions in magmatic—hydrothermal ore formation. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 65(1): 363~387.
- Herd C D K. 2008. Basalts as probes of planetary interior redox state. In: McPherson GJ, Mittlefehldt D W and Jones J H. (eds.). *Oxygen in the Solar System*. Mineralogical Society of America and Geochemical Society. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 68: 527~553.
- Hu Xinlu, Yao Shuzhen, He Mouchun, Ding Zhenjun, Cui Yubao, Shen Jun, Chen Bin, ZhuBopeng. 2014. Geochemistry, U-Pb Geochronology and Hf Isotope Studies of the Daheishan Porphyry Mo Deposit in Heilongjiang Province, NE China. *Resource Geology*, 64(2): 102~116.
- Isuk E E and Carman J H. 1981. The system $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ — $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ — MoS_2 — H_2O with implications for molybdenum transport in silicate melts. *Economic Geology*, 76: 2222~2235.
- Ivanova G F, Lavkina N I, Nesterova L A, Zhudikova A P and Khodakovskii I L. 1975. Equilibrium in the MoO_3 — H_2O system at 25~300°C. *Geochemistry International*, 12: 163~176.
- Jugo P J, Wilke M and Botcharnikov R E. 2010. Sulfur K-edge XANES analysis of natural and synthetic basaltic glasses: implications for S speciation and S content as function of oxygen fugacity. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74: 5926~5938.
- Keith J D, and Shanks W C. 1988. Chemical evolution and volatile fugacities of the Pine Grove porphyry molybdenum and ash-flow tuff system, southwest Utah. In: Taylor RP and Strong DF. (eds.). *Recent advances in the geology of granite-related mineral deposits*. Canadian Institute of Mining and Metallurgy Special Volume, p. 402~423.
- Keith J D, Christiansen E H, and Carten R B. 1993. The genesis of giant porphyry molybdenum deposits. *Society of Economic Geologists Special Publication*, 2: 285~317.
- Keppeler H and Wyllie P J. 1991. Partitioning of Cu, Sn, Mo, W, U and Th between melt and aqueous fluid in the systems haplogranite— H_2O —HCl and haplogranite— H_2O —HF. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 109: 139~150.
- Klemm L M, Pettker T, Heinrich C A. 2008. Fluid and source magma evolution of the Questa porphyry Mo deposit, New Mexico, USA. *Mineralium Deposita*, 43: 533~552.
- Kirkham R V and Sinclair W D. 1995. Porphyry copper, gold, molybdenum, tungsten, tin, silver. In: Eckstrand OR, Sinclair WD and Thorpe RI. (eds.). *Geology of Canadian Mineral Deposit Types: Geological Survey of Canada, Geology of Canada*, (8): 421~446.
- Kudrin A V. 1985. The solubility of tugarinovite MoO_2 in aqueous solutions at elevated temperatures. *Geochemistry International*, 22: 126~138.
- Kudrin A V. 1989. Behavior of Mo in aqueous NaCl and KCl solutions at 300~450°C. *Geochemistry International*, 26: 87~99.
- Lawley C J M, Richards J P, Anderson R G, Creaser R A, Heaman L M. 2010. Geochronology and Geochemistry of the MAX Porphyry Mo Deposit and its Relationship to Pb—Zn—Ag Mineralization, Kootenay Arc, Southeastern British Columbia, Canada. *Economic Geology*, 105(6): 1113~1142.
- Lerchbaumer L, Audétat A. 2013. The Metal Content of Silicate Melts and Aqueous Fluids in Subeconomically Mo Mineralized Granites: Implications for Porphyry Mo Genesis. *Economic Geology*, 108(108): 987~1013.
- Li Guangming, Cao Mingjian, Qin Kezhang, Evans N J, Hollings P, Seitmuratova E Y. 2016. Geochronology, petrogenesis and tectonic settings of pre- and syn-ore granites from the W—Mo deposits (East Kounrad, Zhanet and Akshatau), Central Kazakhstan. *Lithos*, 252: 16~31.
- Li Nuo, Ulrich T, Chen Yanjing, Thomsen T B, Pease V, Pirajno F. 2012. Fluid evolution of the Yuchiling porphyry Mo deposit, East Qinling, China. *Ore Geology Reviews*, 48: 442~459.
- Li Yuan and Audétat A. 2012. Partitioning of V, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Mo, Ag, Sn, Sb, W, Au, Pb, and Bi between sulfide phases and hydrous basanitemelt at uppermantle conditions. *Earth and Planetary Science Letters*, 355: 327~340.
- Li Nuo, Chen Yanjing, Pirajno F and Li Zhiyong. 2013. Timing of the Yuchiling giant porphyry Mo system, and implications for ore genesis. *Mineralium Deposita*, 48(4): 505~524.
- Li Xiaochun, Fan Hongrui, Hu Fangfang, Yang Kuifeng. 2010&. An analysis of the individual fluid inclusion by LA-ICP-MS and its application to ore deposits. *Mineralium Deposita*, 29(6): 1017~1028.
- Li Zhenzhen, Qin Kezhang, Li Guangming, Ishihara S, Jin Luying, Song

- Guoxue, Meng Zhaojun. 2014. Formation of the giant Chalukou porphyry Mo deposit in northern Great Xing'an Range, NE China: Partial melting of the juvenile lower crust in intra-plate extensional environment. *Lithos*, 202~203: 138~156.
- Li Weidong. 2013&. The geological characteristics and genesis of the Hongyuan porphyry Mo (Cu) deposit from West Junggar. Tutor: GuXuexiang. Ph.D. thesis. Beijing: China University of Geosciences (Beijing): 1~113.
- Liang Huaying, Sun Weidong, Su Wenchao and Zartman R E. 2009. Porphyry copper—gold mineralization at Yulong, China, promoted by decreasing redox potential during magnetite alteration. *Economic Geology*, 104: 587~596.
- Lowenstern J B. 1994. Dissolved volatile concentrations in an ore-forming magma. *Geology*, 22: 893~896.
- Ludington S and Plumlee G S. 2009a. Climax-type porphyry molybdenum deposits. US Geological Survey Open-File Report 2009~1215, 16 p.
- Ludington S, Hammarstrom J, and Piatak N. 2009b. Low-fluorine stockwork molybdenite deposits. US Geological Survey Open-File Report 2009~1211, 9 p.
- Ma Shunqing, Chen Jing. 2012&. Geochronology and geochemistry of granite of the Luming molybdenum deposit in Heilongjiang and their geological significance. *Geology in China*, 39(5): 1162~1171.
- Mao Jingwen, Xie Guiqing, Bierlein F, Qu Wenjun, Du Andao. 2008. Tectonic implications from Re-Os dating of Mesozoic molybdenum deposits in the East Qinling—Dabie orogenic belt. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 72(18): 4607~4626.
- Mao Jianren, Pirajno F, Xiang Junfeng, Gao Jianjing, Ye Huishou, Li Yongfeng, Guo Baojian. 2011. Mesozoic molybdenum deposits in the east Qinling—Dabie orogenic belt: Characteristics and tectonic settings. *Ore Geology Reviews*, 43(1): 264~293.
- Mercer C N, Hofstra A H, Todorov T I, Roberge J, Burgisser A, Adams M C and Cosca M. 2015. Pre-eruptive conditions of the Hideaway Park topaz rhyolite: insights into metal source and evolution of magma parental to the Henderson porphyry molybdenum deposit, Colorado. *Journal of Petrology*, 56: 645~679.
- Mi M, Li C Y, Sun W D. 2015. Qian'echong low-F porphyry Mo deposits in the Dabie Mountains, central China. *Lithos*, 239: 157~169.
- Minubayeva Z, Seward T M. 2010. Molybdic acid ionisation under hydrothermal conditions to 300°C. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 74(15): 4365~4374.
- Mungall J E, Brenan J M. 2014. Partitioning of platinum-group elements and Au between sulfide liquid and basalt and the origins of mantle—crust fractionation of the chalcophile elements. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 125: 265~289.
- Newsom H E. 1995. Composition of the solar system, planets, meteorites, and major terrestrial reservoirs. In: Ahrens T J. (ed.). *Global earth physics: a handbook of physical constants*. AGU Reference Shelf, American Geophysical Union, Washington, DC, p. 159~189.
- Patten C, Barnes S J, Mathez E A, Jenner F E. 2013. Partition coefficients of chalcophile elements between sulfide and silicate melts and the early crystallization history of sulfide liquid; LA-ICP-MS analysis of MORB sulfide droplets. *Chemical Geology*. 358: 170~188.
- Pirajno, F. 2013. *The Geology and Tectonic Settings of China's Mineral Deposits*. Berlin: Springer. p. 1~679.
- Pirajno F, and Zhou TF. 2015. Intracontinental porphyry and porphyry—skarn mineral systems in eastern China: Scrutiny of a special case “made-in-China”. *Economic Geology*, 110: 603~629.
- Qiu Kunfeng, Li Nan, Ryan D TAYLOR, Song Yaohui, Song Kaiduan, Han Wangzhen, Zhang Dongxu. 2014&. Timing and duration of metallogeny of the Wenquan deposit in the West Qinling, and its constrain on a proposed classification for porphyry molybdenum deposits. *Acta Petrologica Sinica*, 30(9): 2631~2643.
- Rempel K U, Williams-Jones A E, Migdisov A A. 2009. The partitioning of molybdenum (VI) between aqueous liquid and vapour at temperatures up to 370 °C. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 73(11): 3381~3392.
- Seo J H, Guillong M, Heinrich C A. 2012. Separation of Molybdenum and Copper in Porphyry Deposits: The Roles of Sulfur, Redox, and pH in Ore Mineral Deposition at Bingham Canyon. *Economic Geology*, 107(2): 333~356.
- Seo J H. 2014. Hydrothermal sulfur geochemistry on molybdenite deposition of the Questa Mo-deposit, New Mexico, USA. *Geosciences Journal*, 18(4): 419~425.
- Shen Ping, Pan Hongdi, Xiao Wenjiao, Chen Xuanhua, Eleonorad S, Shen Yuanchao. 2013. Two geodynamic—metallogenic events in the Balkhash (Kazakhstan) and the West Junggar (China): Carboniferous porphyry Cu and Permian greisen W—Mo mineralization. *International Geology Review*, 55: 1660~1687.
- Shen Ping, Hattori K, Pan Hongdi, Jackson S, Seitmuratova E. 2015. Oxidation condition and metal fertility of granitic magmas: zircon trace-element data from porphyry Cu deposits in the Central Asian Orogenic Belt. *Economic Geology*, 110(7): 1861~1878.
- Shen Ping, Pan Hongdi, Cao Chong, Zhong Shihua, Li Changhao. 2017. The formation of the Suyunhe large porphyry Mo deposit in the West Junggar terrain, NW China: Zircon U-Pb age, geochemistry and Sr—Nd—Hf isotopic results. *Ore Geology Reviews*, 81: 808~828.
- Shinohara H, Kazahaya K, Lowenstern J B. 1995. Volatile transport in a convecting magma column: Implications for porphyry Mo mineralization. *Geology*, 23(12): 1091.
- Smith R W. 1983. Aqueous chemistry of molybdenum at elevated temperatures and pressures with application to porphyry molybdenum deposits. Ph. D. thesis. New Mexico Institute of Mining and Technology, 1~311.
- Sun Hairui, Huang Zhilong, Li Wenbo, Leng Chengbiao, Ma Deyun, Zhang Xingchun. 2014. Chronology, geochemistry and Sr—Nd isotope studies of Jurassic intrusions in the Diyanqinamu porphyry Mo mine, central Inner Mongolia, China. *Journal of Asian Earth Sciences*, 88(1): 85~97.
- Sun Wei, Audétat A and Dolejš D. 2014. Solubility of molybdenite in hydrous granitic melts at 800° C, 100~200MPa. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 131: 393~401.
- Sushchevskaya T M, Bychkov A Y. 2010. Physicochemical mechanisms of cassiterite and wolframite precipitation in the granite-related hydrothermal system: Thermodynamic modeling. *Geochemistry International*, 48(12): 1246~1253.
- 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. *Economic Geology*, 82: 1827~1838.
- 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. *Mineralium Deposita*, 33: 579~590.
- Taylor R, Hammarstrom J, Piatak N, and Seal II R. 2010. Arc-Related Porphyry Molybdenum Deposit Model: US Geological Survey Scientific Investigations Report 2010~5070-D, 64 p.
- TianShipan. 2009&. Geochemical characteristics of ore rock in the Luming and Cuiling Mo deposit, Heilongjiang Province. Tutor:

- SunFengyue. M.D. thesis. Changchun: Jilin University, 1~62.
- Tomurtogoo O, Windley B, Kröner A, Badarch G, Liu D. 2005. Zircon age and occurrence of the Adaatsag ophiolite and Muron shear zone, central Mongolia: constraints on the evolution of the Mongol—Okhotsk ocean, suture and orogen. *Journal of the Geological Society*, 162 (1): 125~134.
- Tugarinov A I, Khodakovskii I L, Zhidikova A P. 1973. Physicochemical conditions of molybdenite formation in hydrothermal urano—molybdenic deposits. *Geokhimiya*, 7: 975~984.
- Ulrich T, Guenther D, and Heinrich C. 1999. Gold concentrations of magmatic brines and the metal budget of porphyry copper deposits. *Nature*, 399: 676~679.
- 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 300MPa. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72 (9): 2316~2330.
- Wang Lijuan, Wang Yuwang, Wang Jingbin, Zhu Heping, Günther D. 2006&. The fluid mineralization of Dajing Sn polymetallic deposit, Inner Mongolia: from individual inclusions LA-ICP-MS analyses. *Chinese Science Bulletin*, 51(10): 1203~1210.
- Wang Pin, Chen Yanjing, Fu Bin, Yang Yongfeng, Mi Mei, Li Zhonglie. 2014. Fluid inclusion and H—O—C isotope geochemistry of the Yaochong porphyry Mo deposit in Dabie Shan, China: a case study of porphyry systems in continental collision orogens. *International Journal of Earth Sciences*, 103: 777~797.
- Wang Pin, Chen Yanjing, Wang Chengming, Zhu Xuefeng, Wang Shouxu. 2017. Genesis and tectonic setting of the giant Diyanqin'amu porphyry Mo deposit in Great Hingan Range, NE China: Constraints from U-Pb and Re-Os geochronology and Hf isotopic geochemistry. *Ore Geology Reviews*, 81: 760~779.
- Webster J D. 1997. Exsolution of a magmatic volatile phase from Cl-enriched mineralizing granitic magmas and implication for ore metal transport. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61: 1017~1029.
- Westra G, and Keith S B. 1981. Classification and genesis of stockwork molybdenum deposits. *Economic Geology*, 76: 844~873.
- Whalen J B, Anderson R G, Struik L C, Villeneuve M E. 2001. Geochemistry and Nd isotopes of the François Lake plutonic suite, Endako batholith: host and progenitor to the Endako molybdenum camp, central British Columbia. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 38(4): 603~618.
- Williams-Jones A E and Heinrich C A. 2005. Vapor transport of metals and the formation of magmatic—hydrothermal ore deposits; *Economic Geology*, 100: 1287~1312.
- Wu Huaying, Zhang Lianchang, Pirajno F, Xiang Peng, Wan Bo, Chen ZhiGuang., Zhang Xiaojing. 2014. The Jiguanshan porphyry Mo deposit in the Xilamulun metallogenic belt, northern margin of the North China Craton, U-Pb geochronology, isotope systematics, geochemistry and fluid inclusion studies: Implications for a genetic model. *Ore Geology Reviews*, 56: 549~565.
- Wu Huaying, Zhang Lianchang, Pirajno F, Shu Qihai, Zhang Min, Zhu Mingtian, Xiang Peng. 2016a. The Mesozoic Caosiyao giant porphyry Mo deposit in Inner Mongolia, North China and Paleo-Pacific subduction-related magmatism in the northern North China Craton. *Journal of Asian Earth Sciences*, 127: 281~299.
- Wu Guang, Li Xiangzi, Xu Liquan, Wang Guorui, Liu Jun, Zhang Tong, Quan Zhixin, Wu Hao, Li Tiegang, Zeng Qingtao, Chen Yuchan. 2016b. Age, geochemistry, and Sr—Nd—Hf—Pb isotopes of the Caosiyao porphyry Mo deposit in Inner Mongolia, China. *Ore Geology Reviews*, 81: 706~727.
- Wu Yanshuang, Chen Yanjing, Zhou Kefa. 2017. Mo deposits in Northwest China: Geology, geochemistry, geochronology and tectonic setting. *Ore Geology Reviews*, 81(2): 641~671.
- Yan Yuhong. 2014&. Geology and geochemistry of Hongyuan porphyry Mo deposit in the West Junggar, Xinjiang. Tutor: Shen Ping. M.D. thesis. Beijing: Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, p.1~122.
- Yang Yongfeng, Li Nuo, and Chen Yanjing. 2012. Fluid inclusion study of the Nannihu giant porphyry Mo—W deposit, Henan Province, China: Implications for the nature of porphyry ore-fluid systems formed in continental collision regime. *Ore Geology Reviews*, 46: 83~94.
- Yang Yongfeng, Chen Yanjing, Li Nuo, Mi Mei, Xu Youling, Li Faling, Wan Shouquan. 2013a. Fluid inclusion and isotope geochemistry of the Qian'echong giant porphyry Mo deposit, Dabie Shan, China: a case of NaCl-poor, CO₂-rich fluid systems. *Journal of Geochemical Exploration*, 124: 1~13.
- Yang Li, Chen Fukun, Liu Bingxiang, Hu Zhaoping, Qi Yue, Wu Jiade, He Jianfeng. 2013b. Geochemistry and Sr—Nd—Pb—Hf isotopic composition of the Donggou Mo-bearing granite porphyry, Qinling orogenic belt, central China. *International Geology Review*, 55(10): 1261~1279.
- Zajacz Z, Halter W E, Pettke T and Guillong M. 2008. Determination of fluid/melt partition coefficients by LAICPMS analysis of co-existing fluid and silicate melt inclusions: controls on element partitioning. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 72: 2169~2197.
- Zeng Qingdong, Liu Jianming, Zhang Zuolun, Chen Weijun, Qin Feng, Zhang Ruibin, Yu Wenbin, Zhang Xiaohui, Zhai Mingguo. 2009&. Mineralizing types, geological characteristics and geodynamic background of molybdenum deposits in Xilamulun molybdenum polymetal metallogenic belt on northern margin of North China Craton. *Acta Petrologica Sinica*, 25(5): 1225~1238.
- Zeng Qingdong, Liu Jianming, Zhang Zuolun. 2010. Re-Os geochronology of porphyry molybdenum deposit in south segment of Da Hinggan Mountains, Northeast China. *Journal of Earth Science*, 21(4): 392~401.
- Zeng Qingdong, Liu Jianming, Chu Shaoxiong, Fu Guoli, Yu Wenbin, Li Zeming, Gao Yuyou, Li Yuanjiu, Sun Yan, Zhou Lingli, Duan Xiaoxia, Zhang Song, Wang Yongbin. 2011&. Mesozoic Granitic Magmatism an Molybdenum Ore-Forming Processes in the Xilamulun Metallogenic Belt. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 41(06): 1705~1714.
- Zeng Qingdong, Liu Jianming, Xiao Wenjiao, Chu Shaoxiong, Wang Yongbin, Duan Xiaoxia, Sun Yan, Zhou Lingli. 2012&. Mineralizing types, geological characteristics and geodynamic background of Triassic molybdenum deposits in the northern and southern margins of North China Craton. *Acta Petrologica Sinica*, 28(02): 357~371.
- Zhang Hong, Li Congying, Yang Xiaoyong, Sun Yali, Deng Jianghong, Liang Huaying, Wang Ruilong, Sun Weidong. 2014. Shapinggou: the largest Climax-type porphyry Mo deposit in China. *International Geology Review*, 56(3): 313~331.
- Zhang Dayu, Zhou Taofa, Yuan Feng, Xiao Wenjiao, White N C, Deng Yufeng, Lu Weiwei, Deng Gang. 2015. Petrogenesis and mineralization potential of a granite porphyry intrusion beneath the Baishan Mo deposit, Eastern Tianshan, NW China. *Journal of Asian Earth Sciences*, 113: 254~265.
- Zhang Fangfang, Wang Yinhong, Liu Jiajun, Wang Jianping. 2015. Zircon U-Pb and molybdenite Re-Os geochronology, Hf isotope analyses, and whole-rock geochemistry of the Donggebi Mo deposit, eastern Tianshan, Northwest China, and their geological

- significance. *International Geology Review*, 57(4): 446~462.
- Zhang Daohan, Wei Junhao, Fu Yuebing, Wang Dazhao. 2017. Formation, Modification and Analytical Techniques of Melt Inclusion, and Their Applications in Economic Geology. *Earth Science*, 42(6): 990~1007.
- Zhang Daohan and Audétat A. 2017. Chemistry, mineralogy and crystallization conditions of porphyry Mo-forming magmas at Urad—Henderson and Silver Creek, Colorado, USA. *Journal of Petrology*: (in press).
- Zhou Lingli, Zeng Qqingdong, Liu Jianming, Friis H, Zhang Zuolun, Duan Xiaoxia, Lan Tingguang. 2014. Geochronology of magmatism and mineralization of the Daheishan giant porphyry molybdenum deposit, Jilin Province, Northeast China: constraints on ore genesis and implications for geodynamic setting. *International Geology Review*, 56(8): 929~953.
- Zhou Lingli, Zeng Qqingdong, Liu Jianming, Friis H, Zhang Zuolun, Duan Xiaoxia, Chu Shaoxiong. 2015. Ore genesis and fluid evolution of the Daheishan giant porphyry molybdenum deposit, NE China. *Journal of Asian Earth Sciences*, 97: 486~505.
- Zhu Laimin, Zhang Guowei, Guo Bo, Lee Ben, Gong Hujun, Wang Fei. 2010. Geochemistry of the Jinduicheng Mo-bearing porphyry and deposit, and its implications for the geodynamic setting in East Qinling, P.R. China. *Chemie der Erde-Geochemistry*, 70(2): 159~174.

Advances and Problems in Study of Porphyry Molybdenum Deposits

CAO Chong^{1,2,3)}, SHEN Ping^{1,2,3)}

- 1) *Key Laboratory of Mineral Resources, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100029;*
 2) *Institutions of Earth Science, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100029;*
 3) *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049*

Abstract: Based on the brief introduction of characteristics of Mo grade, reserve, temporal and spatial distribution and tectonic setting on porphyry type Mo deposits in this study, we focus on two aspects, the first is the geochemical behavior of molybdenum in the process of magmatic—hydrothermal evolution, the second is the precipitation mechanism of molybdenum. We propose that the oxygen fugacity of ore-forming magma from porphyry Mo deposits varies in a relatively wide range, but it is commonly higher than FMQ (fayalite—magnetite—quartz) buffer system. Furthermore, the formation of porphyry Mo deposits depend factors such as an enormous magma chamber, the concentration of giant-volume fluid in a small and shallow magmatic rock and the relatively high content of volatile in magma et al. Whereas it has no relationship with the Mo contents of ore-forming magma and initial fluids. In the ore-forming fluids, the decrease in oxygen fugacity and/or pH plays a vital role in the precipitation of molybdenite. Moreover, the temperature and salinity reduction also contributes to molybdenum deposition. In addition, multistage fluid boiling can be very important for enhancing molybdenum grade. Apart from hydrothermal stage, the studies in the process of magma crystallization differentiation and magmatic—hydrothermal transition should be strengthened.

Keywords: porphyry Mo deposits; oxygen fugacity of ore-forming magma; geochemical behavior; precipitation mechanism; fluid boiling

Acknowledgement: This work was granted by the National Natural Science Foundation of China (grant nos. U1303293, 41390442, 41272109), the Key Deployment Project of the Chinese Academy of Sciences (grant no. KJZD-EW-TZ-G07), and the Opening Foundation of MLR Key Laboratory of Metallogeny and Mineral Assessment (grant no. ZS1703).

First authors: CAO Chong, Male, born in 1987. Now he is a doctoral student of Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences and his current interests focus on economic geology. Email: caochong1016@163.com.

Corresponding author: SHEN Ping, Female, born in 1964, professor, mainly engaged in economic geology and geochemistry. Address: No. 19, Beitucheng Western Road, Chaoyang District, 100029, Beijing, China. Email: pshen@mail.iggcas.ac.cn

Manuscript received on: 2016-07-22; Accepted on: 2017-10-11; Edited by: ZHANG Yuxu

Doi: 10.16509/j.georeview.2017.06.000