

胶东邢家山大型钼矿地质地球化学特征及成因意义

薛玉山 柳振江 成少博 朱保霖

(地质过程与矿产资源国家重点实验室,中国地质大学地球科学与资源学院,北京100083)

摘要:邢家山钼矿床是胶东唯一达大型规模的矽卡岩型钼(钨)矿,本文在详细野外调研的基础上,划分了成矿期次,通过元素地球化学及同位素地球化学示踪成矿物质来源及形成时代并结合区域成矿背景探讨了成矿机制。该矿床成矿过程可划分为岩浆热液期(包括早期矽卡岩阶段、中期硫化物阶段和晚期碳酸盐岩阶段)和表生氧化期,钼矿化主要发生于中期硫化物阶段,辉钼矿主要赋存于石榴石透辉石矽卡岩和透辉石符山石矽卡岩中,为岩浆热液交代作用过程产物。成矿母岩幸福山岩体中 SiO_2 、 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 等物质迁出,为矽卡岩矿物形成提供了丰富的物源,矽卡岩和花岗岩的稀土和微量元素配分相似,显示二者具有成因关系,稀土明显富集LREE;钼矿化矽卡岩中 δEu 、 δCe 的变化较小,离矿区较远的铅锌矿化大理岩中 δEu 显示较小的负异常、 δCe 显示较弱正异常。C-O同位素测试数据显示,大理岩中C来源于海相碳酸盐岩,而热液方解石脉中C主要来源于岩浆岩;辉钼矿中Re含量较低指示着成矿物质来源于下地壳。该矿属于形成于燕山早期的岩浆接触交代矽卡岩型钼矿床。

关键词:邢家山钼矿;矽卡岩;元素地球化学;C-O同位素;成矿机制

中图分类号:P611;P595 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-3657(2014)02-0540-22

胶东地区是中国最重要的金矿集中区之一,针对其成因机制的研究一直倍受学者关注^[1-6],但同样值得关注的是本区的钼矿资源。20世纪50—80年代本地区相继发现了一系列大中型钼(钨)矿床^[7-10],本区的钼资源约占山东省钼矿总储量的98%^[10]。而位于烟台市福山区高疃北部—巨屯地区的邢家山钼矿是迄今为止区内唯一达到大型规模的钼矿,根据《山东省烟台市福山区邢家山矿区钼、钨矿勘探报告》^[11]显示钼金属量22.89万t,伴生钨金属量(WO_3)1.24万t。

自20世纪80年代起,相继有学者对胶东钼矿展开了多方面的研究。例如,赵伦华^[10]初步总结了胶东钼多金属矿床的成矿地质条件,认为燕山期中酸性岩浆岩为成矿母岩,并根据成因类型将钼矿分为接触交代型、斑岩型和岩浆热液型。孔庆友等^[7]

全面总结了胶东地区钼矿的地质工作程度、开发利用状况及矿床类型,并阐述了福山邢家山钼钨矿、栖霞市尚家庄钼矿和牟平孔辛头铜钼矿等典型矿床的地质特征。王虹等^[9]认为威海东部钼矿化主要发育于伟德山超单元的断裂破碎带或与古元古代荆山群的接触带中。魏绪峰等^[12]探讨了栖霞尚家庄钼矿成矿规律和远景评价。辉钼矿Re-Os同位素测年获得邢家山钼矿的成矿时代为157.6~158.7 Ma^[13,14],丁正江、孙丰月等^[15,16]研究认为包括邢家山钼矿在内福山地区应该为一套斑岩成矿系统,区内分布斑岩体为壳幔混熔岩浆演化的产物,相应的矿床均产于粉子山群中,斑岩-矽卡岩型矿化和热液脉型矿化是下一步重要找矿方向。尽管如此,胶东地区钼多金属矿床的工作重心仍然以找矿勘查为主,有关成矿物理化学条件、成矿机制等理论研究

收稿日期:2013-12-09; 改回日期:2014-02-25

基金项目:国家自然科学基金(41202062,41230311)、中央高校基本科研业务费专项资金(2-9-2012-14)和中国地质大学地质过程与矿产资源国家重点实验室开放基金项目(GPMR0932)联合资助。

作者简介:薛玉山,男,1987生,硕士生,研究方向为矿床地球化学;E-mail:ysxuecugb@126.com。

通讯作者:柳振江,男,1983生,博士,讲师,从事矿床学研究与教学工作;E-mail:lzj@cugb.edu.cn。

方面较为薄弱,更为重要的是邢家山钼矿床成矿时代远早于区域大规模金、钼矿化时间(120 Ma左右),其成因类型以矽卡岩型为主并伴有钨矿化等,这些独特的属性背后所蕴含的地质问题尚未得到解决。

据此,本次研究针对邢家山钼矿进行深入的野外地质调研和室内综合分析,并重点选取钼矿石及矿化矽卡岩、花岗岩(脉岩)开展岩石学、元素地球化学及稳定同位素地球化学特征分析,示踪成矿物质来源,探讨钼矿的形成过程,为揭示邢家山大型钼钨矿床的成因机制提供重要依据。

1 区域地质背景

研究区的大地构造位置处于华北板块东缘胶北隆起区(图1),位于栖霞福铜钼多金属成矿带中,由邢家山钼矿向外,区内还分布着王家庄热液交代型铜矿、杜家崖金矿、老官庄透辉岩矿等较大的矿床,成因上都和古元古代粉子山群的大理岩有关^[15,16]。

区内出露地层主要为古元古界粉子山群和新

元古界震旦系蓬莱群变质岩,新生界第四系沿沟谷和滨海平原零星分布。其中粉子山群在区内出露最为广泛,与矿化关系密切,为一套含铁变粒岩、高铝片岩、石墨透闪岩、大理岩、透闪透辉岩夹菱镁矿层的变质岩系^[18,19]。从下而上包括祝家夼组、张格庄组、巨屯组和岗嵒组等。其中祝家夼组由长石石英岩、黑云变粒岩、黑云片岩和大理岩组成;张格庄组以白云石大理岩、大理岩、透闪岩和二云片岩等为主;巨屯组主要岩性为石墨透闪岩、石墨大理岩、石墨黑云母片岩、黑云母变粒岩和石英透闪透辉岩;岗嵒组由疙瘩状黑云母片岩、透闪岩、透闪大理岩、二云片岩、黑云母变粒岩和长石石英岩等组成,各组地层之间皆为渐变过渡关系。

区内构造以东西向和北东向最为发育,断裂叠加于早期褶皱之上,呈现出多期次活动的特征(图2)。褶皱构造主要发育河西背斜、张格庄向斜、马蹄夼背斜、车家向斜和巨屯—上夼复式背斜,轴向近东西,多向东倾没,其中上夼—巨屯复式背斜最为发育,可能为成矿热液的运移和交代作用提供通

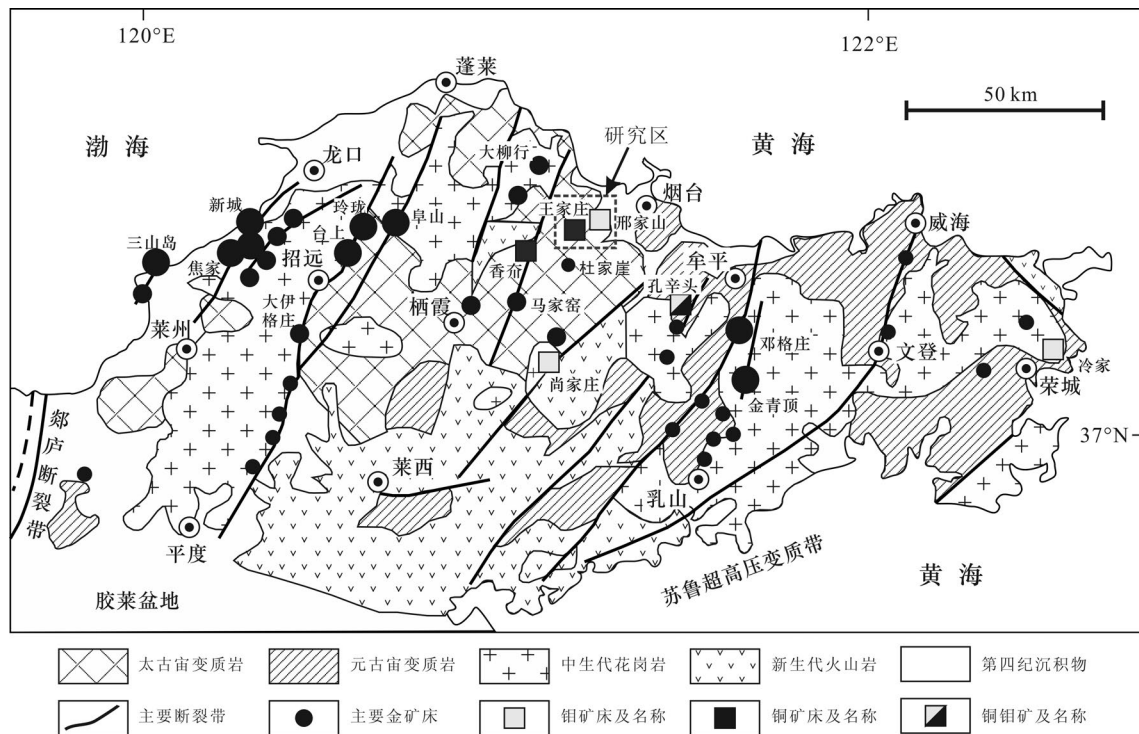


图1 胶东区域地质及主要金属矿产分布简图
(据文献[4, 7, 8, 17]修编)

Fig.1 Sketch map of regional geology and major metallic ore deposit distribution in Jiaodong peninsula
(modified after References [4, 7, 8, 17])

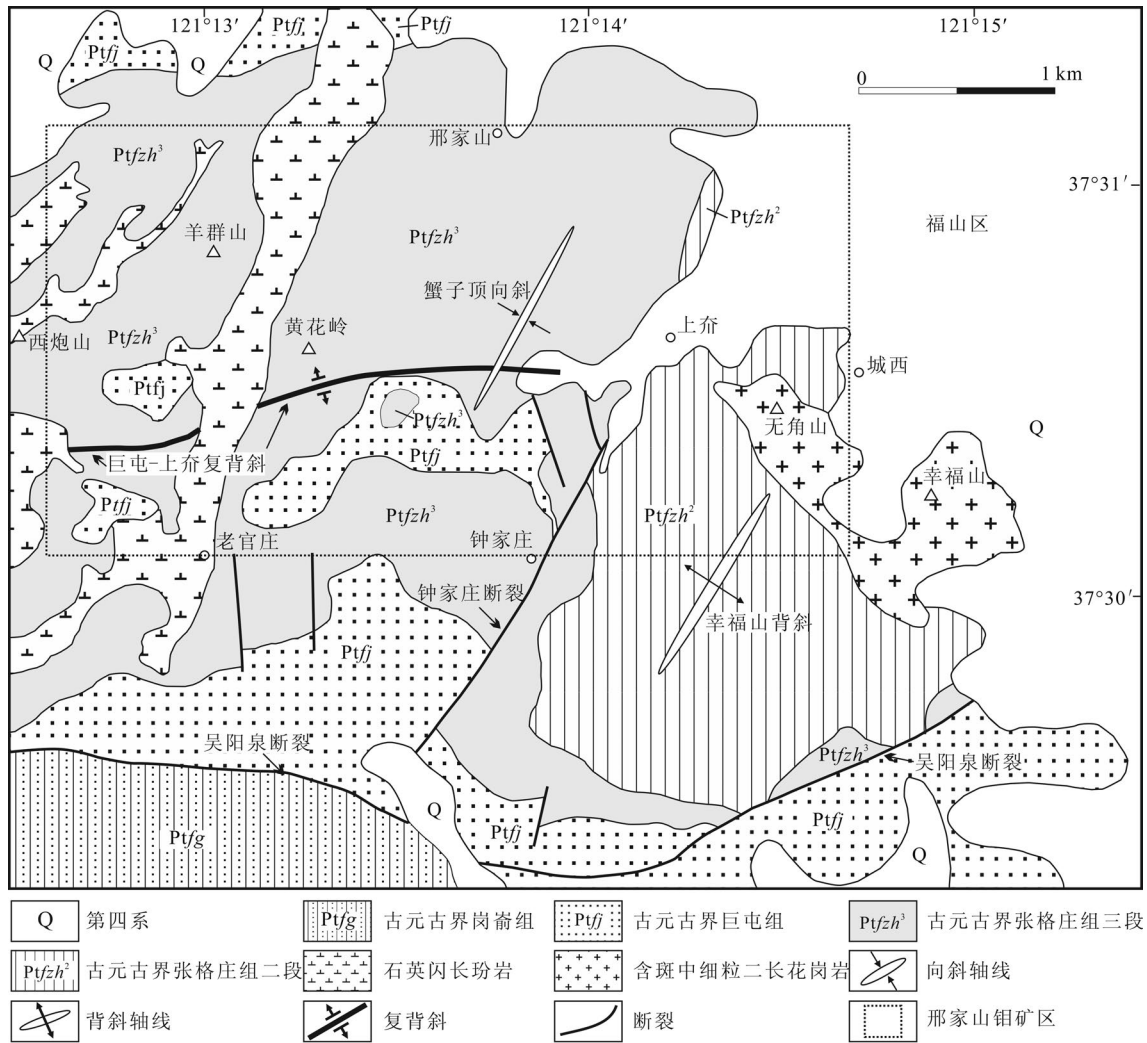


图2 胶东邢家山钼矿区地质图(据文献[11]修编)

Fig.2 Geological map of the Xingjiashan molybdenum deposit in Jiaodong (modified after Reference [11])

道。断裂构造中,近东西向的吴阳泉断裂是区域的主断裂,延深大,活动时间长,是区内深源岩浆及流体活动的重要通道,大量北东向断裂多形成于中生代末期,如钟家庄断裂,长度大于3 km,挤压破碎带宽达20~30 m,总体走向约30°,倾向北西,倾角60°~80°,具有强烈的压性特征,两盘明显右行错移,幸福山岩体侵入的穹隆效应造成其上盘相对下滑,地层水平断距约200 m,垂直断距约20 m。

区内的岩浆活动主要表现为中生代燕山期幸福山岩体和王家庄岩体(脉)广泛发育,另外还有一些分布零散、规模较小的燕山晚期脉岩出露。其中幸福山岩体、王家庄岩体与有色金属矿产成矿关系密切。

2 矿床地质特征

2.1 矿区地质

矿区范围内主要出露地层为古元古界粉子山群张格庄组(Pt/fzh),岩性以大理岩、白云石大理岩和透闪岩为主,夹少量片岩。据岩石组合特征从老到新可分为三段:第一段为厚层白云石大理岩;第二段透闪岩夹黑云片岩、黑云变粒岩和大理岩;第三段白云石大理岩和青灰色大理岩,局部夹有片岩和透闪岩、大理岩。其中第二、三段是主要赋矿层位,同时第三段青灰色大理岩中发育白钨矿化。由于遭受接触变质和热液交代作用,张格庄组第二段、第三段形成以符山石-透辉石-钙铁辉石为主的

矽卡岩,局部发育长英质角岩,钼矿体主要赋存于外矽卡岩带中。

矿区内侵入岩较发育,主要发育中生代燕山期幸福山岩体及长英质脉岩和少量煌斑岩。幸福山岩体出露于矿区东南侧的幸福山—无角山一带(图2),呈小岩株状,岩性为含斑中细粒二长花岗岩(图3-A),浅灰白色,似斑状结构,斑晶含量约2%,主要由石英、钾长石和斜长石组成,粒度一般在2~3 mm;基质呈中细粒结构,粒径0.05~0.2 mm,主要由石英(约25%)、斜长石(约30%)、钾长石(约40%)和少量角闪石、黑云母组成。岩石普遍遭受碳酸盐化、绢云母化和硅化蚀变,偶见细脉状辉钼矿石英脉发育。长英质脉岩主要分布于矿区中西部的西炮山—黄花岭一带(图2),近北东向展布,主要岩性为石英闪长玢岩,在镜下呈斑状结构,斑晶主要为石英、斜长石、角闪石和黑云母,斑晶边缘多呈浑圆状。另外还有花岗斑岩、煌斑岩等呈岩脉状,穿插于矽卡岩中。

巨屯—上乔复背斜是矿区内主体骨架构造,由一系列东西走向的倒转背斜、向斜和次级小型背向斜褶皱构成。另外还发育北东向的褶皱,包括幸福山背斜(穹隆)、蟹子顶向斜等,其中蟹子顶向斜是邢家山钼矿的主要控矿构造之一(图2)。断裂构造主要为东西走向,有钟家庄断裂、老官庄断裂及一系列次级断裂,属于一套以挤压为主的压扭性断裂,钟家庄断裂属成矿前断裂,对钼矿床形成有一定的控制作用,成矿后仍有活动,矿体连续性遭到明显破坏,形成了邢家山钼矿南、北矿段的自然分界线^[7]。

2.2 矿体和矿石特征

邢家山矿床钼钨矿体产于幸福山岩体内部及其与粉子山群的内外接触带中,尤其是外接触带的矽卡岩中。矿体多为隐伏矿体,呈似层状、透镜状产出,产状与地层产状基本一致,部分矿体切穿地层^[4],以钟家庄断裂为界分为南北两矿段(图4)。

矿区内具有代表性的主要钼矿体为北矿段的9号钼矿体,矿体呈似层状,赋存于张格庄组二段和三段地层中。顶板为张格庄组三段第二岩性带之厚层白云石大理岩,底板为张格庄组二段之透闪透辉石岩。

矿石中金属矿物以辉钼矿、白钨矿和黄铁矿为

主,其次有黄铜矿、磁黄铁矿、闪锌矿和方铅矿等;脉石矿物有石英、方解石、石榴石、符山石和透辉石—钙铁辉石等。辉钼矿呈薄膜状、浸染状或者星点状、细脉状赋存于透辉矽卡岩、石榴透辉矽卡岩、透闪透辉石岩、透辉石化白云石大理岩中(图3-B~D),城西村附近出露的幸福山岩体中星点状和细脉状是辉钼矿的主要产出特征(图3-A)。黄铁矿则主要发育于方解石脉状中,呈自形的浸染状或者脉状。

矿石结构主要有半自形—自形粒状变晶结构和交代残余结构,其中变晶结构是矿石中的主要结构;交代结构中,不同的矿化期次中交代类型不尽一致,矽卡岩矿物中常见方解石交代符山石、石榴石,亦可见晚期石英交代早期辉石矽卡岩(图3)。

根据组构、矿物成分和组合特征等将矿石分为以下4种自然类型:透辉石—符山石矽卡岩型、石榴石透辉石矽卡岩型、角岩型和花岗岩浸染型,其中矽卡岩型矿石是主要的辉钼矿矿石类型,角岩型矿石中多铅锌矿化,辉钼矿主要赋存于石榴石辉石矽卡岩和透辉石—符山石矽卡岩中。

2.3 围岩蚀变与矿化特征

矿区围岩蚀变作用强烈,种类繁多。在幸福山岩体内部发育内矽卡岩化,常见钾化、硅化和绢云母化;接触带中则发育矽卡岩化,早期的进化蚀变为透辉石化、符山石化、硅灰石化,退化蚀变则有绿帘石化、绿泥石化、碳酸盐化、硅化和石膏化。值得一提的是,硅化蚀变除了岩石中的硅化脉之外,大理岩中尚发育团块状的石英。依据岩体接触距离的远近,蚀变呈分带性,但是各带之间关系则较为模糊,呈现出内矽卡岩化—矽卡岩化(包括退化蚀变)—碳酸盐化和硅化的规律。

由于围岩蚀变与矿化同属于岩浆和大理岩相互作用的产物,二者紧密共生,因此可以依据矿化与围岩蚀变关系,将矿化分为2期4阶段(表1):早期岩浆热液期和表生氧化期,其中早期岩浆热液期又可以划分矽卡岩阶段、石英—硫化物阶段和碳酸盐化阶段,表生氧化期对应的成矿阶段为表生氧化阶段。早期岩浆热液阶段主要表现为矽卡岩矿物(如石榴石、符山石)呈半自形—自形产出,同时伴有矿化,其中矽卡岩阶段的矿化主要为白钨矿化、黄铁矿化和少量辉钼矿化,石英硫化物阶段矿化是

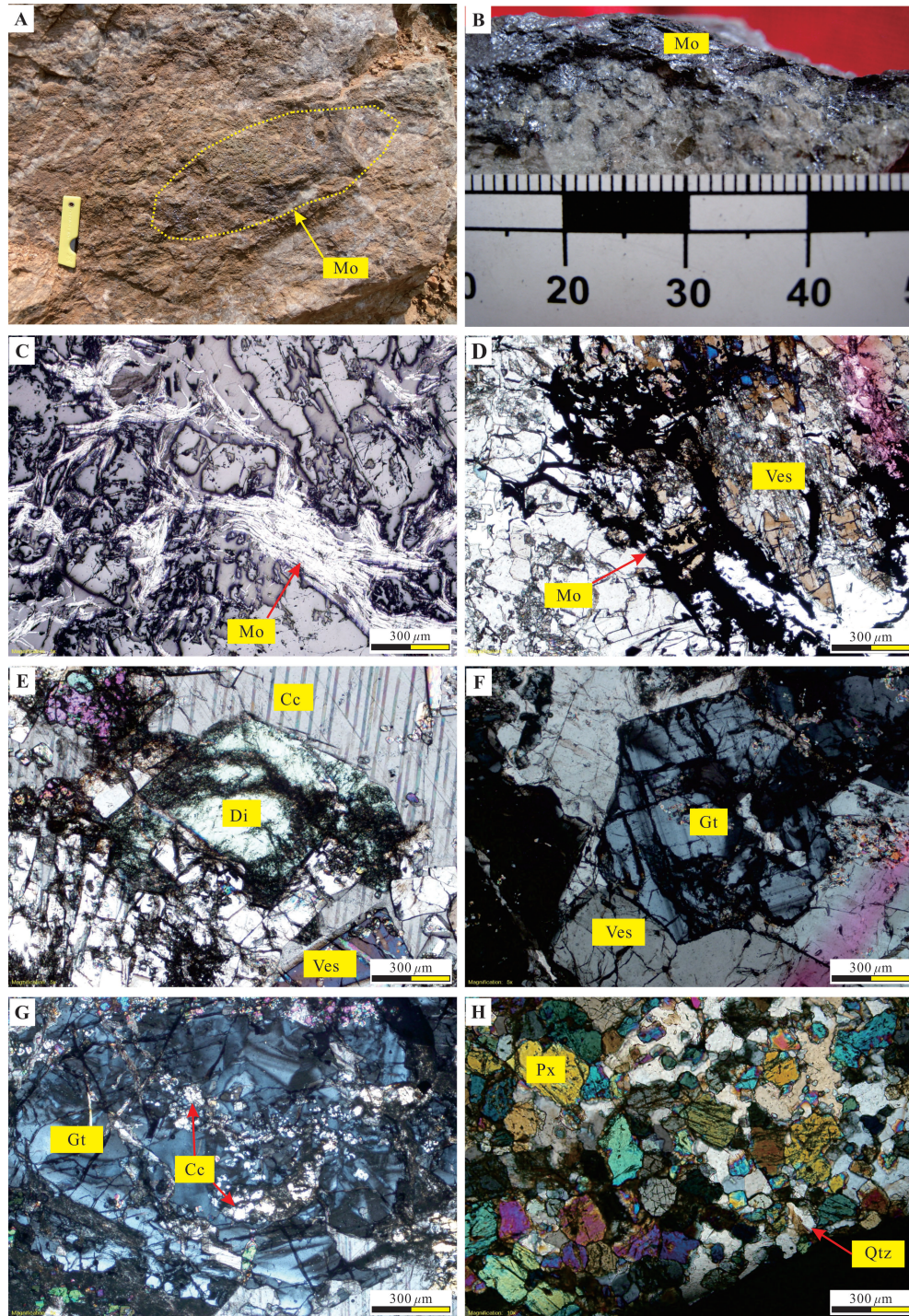


图3 邢家山钼矿矿区矿石组构特征

A—幸福山花岗岩,发育辉钼矿化;B—层状钼矿石,手标本;C—弯曲状辉钼矿,光薄片,反射光;
 D—符山石间的辉钼矿,正交偏光;E—透辉石矽卡岩,正交偏光;F—石榴石矽卡岩,正交偏光;
 G—被方解石交代的石榴石,正交偏光;H—硅化辉石矽卡岩,正交偏光;
 Cc—方解石;Di—透辉石;Gt—石榴石;Mo—辉钼矿;Qtz—石英;Px—辉石;Ves—符山石

Fig.3 Fabric characteristics of rocks and ores in the Xingjiashan Molybdenum deposit

A- Xingfushan pluton with molybdenite mineralization; B-Bedded molybdenite ore; C-Bending flake molybdenite under mineragraphic microscope; D-Molybdenite among vesuvianites, crossed nicols; E- Diopside skarn; F-Garnet skarn; G-Garnet replaced by calcite; H-Silicified pyroxene skarn, crossed nicols;
 Cc-Calcite; Di-Diopside; Gt-Garnet; Mo-Molybdenite; Qtz-Quartz; Px-Pyroxene; Ves-Vesuvianite

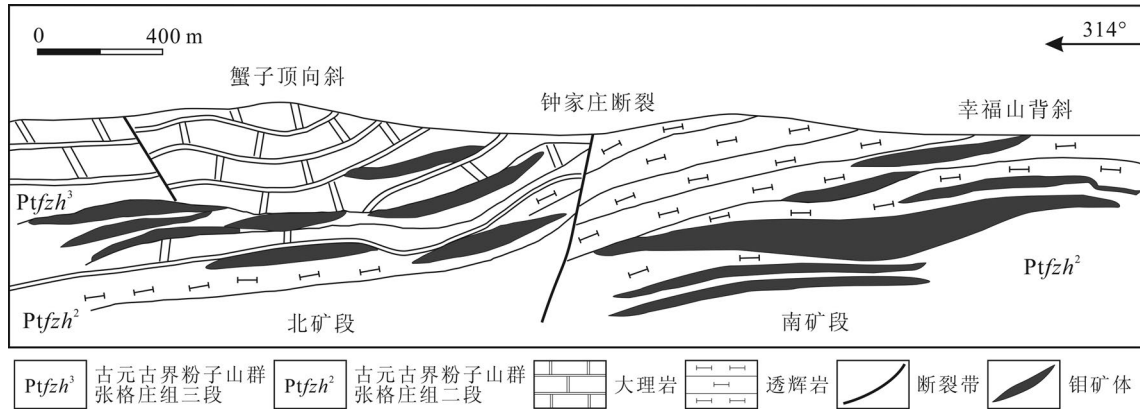


图4 邢家山钼矿区矿体剖面示意图(据文献[7]修编)

Fig.4 Generalized cross section of orebodies and skeleton structures in the Xingjiashan Mo deposit (modified after Reference [7])

表1 邢家山钼矿主要矿物生成顺序

Table 1 Formation sequence of minerals and ore-forming stages in the Xingjiashan Mo deposit

矿物	岩浆热液期			表生氧化期
	矽卡岩阶段	石英-硫化物阶段	碳酸盐化阶段	
硅灰石	▬			
符山石	▬			
透辉石	▬			
钙铝榴石	▬			
透闪石		▬		
绿帘石		▬		
绿泥石		▬		
黄铁矿		▬	▬	
磁黄铁矿	▬	▬		
白钨矿		▬		
辉钼矿		▬		
石英		▬	▬	
黄铜矿		▬		
方铅矿			▬	
闪锌矿			▬	
方解石			▬	
石膏				▬
孔雀石				▬
褐铁矿				▬

邢家山钼矿的主要矿化期,该阶段中辉钼矿大量产出,同时亦有白钨矿化;晚期碳酸盐化阶段的矿化主要为黄铁矿化、方铅矿化和闪锌矿化,其特征是矿化发育于方解石脉或者大理岩中。表生氧化阶段发生于大规模成矿之后,孔雀石、褐铁矿等表生氧化矿物在蟹子顶地区大量发育。

3 样品采集与测试方法

本次研究全面采集了矿区范围内广泛分布的透辉石-符山石矽卡岩、石榴石矽卡岩、透闪石-透辉石矽卡岩、大理岩等不同类型的岩矿石进行主量、微量和稀土元素分析。测试工作在澳实分析检测(广州)有限公司矿物实验室完成。全岩主量元素分析采用使用硼酸锂/偏硼酸锂熔融,X射线-荧光光谱法,报告13种构岩元素及烧失量(LOI),检测元素而后换算成氧化物,实验室使用QC样控制每个元素的数据质量,氧化物的检测限为1%~100%,其中数据中 Fe_2O_3 指全铁含量, FeO 单独分析,使用酸消解、重铬酸钾滴定测量;微量元素分析中样品11-XJS-1、8、10采用硼酸锂熔融、等离子质谱定量,其余样品采用四酸消解,质谱/光谱仪综合分析。

C-O稳定同位素分析共采集了大理岩、角砾岩和方解石脉中挑纯的4件方解石单矿物开展分析,测试工作在核工业北京地质研究院分析测试研究中心完成,所用仪器型号为MAT253,测试方法依据DZ/T0184.13-1997《硅酸盐及氧化物矿物中氧同位素组成的五氟化溴法测定》和DZ/T0184.17-1997《碳酸盐矿物或岩石中碳、氧同位素组成的磷酸法测定》进行。首先将不含脉状方解石的矿石放入玛瑙研钵中研磨至200目,然后放入烘箱,在105℃下烘干2h,去除吸附水。在75℃下烘烤样品管,将称好的0.1 μg样品放入样品管中用高纯氮气去除样品管中的空气,用酸针向样品管中加过量的100%磷酸,并用测试针测试,每5个样品对应一个标准,用参考气对其比对测试,最后用标准来计算样品的 δC 及 δO 值。

Re-Os同位素年龄测定的1件辉钼矿样品选自正在开采中的矿硐矿石堆中,经挑纯后在中国地质科学院国家地质实验测试中心完成,使用电感耦合等离子体质谱仪TJA X-series ICP-MS进行测量,Re-Os化学分析步骤和质谱测定参照文献[20-23]。

4 岩石地球化学特征

4.1 主量元素特征

根据矿区内的矽卡岩、大理岩主量元素分析数据(表2)可见,所有矽卡岩 SiO_2 含量在26.33%~47.13%,平均38.75%,钼矿化的矽卡岩中 SiO_2 含量略高,明显高于蚀变程度低的大理岩 SiO_2 (5.24%)。

CaO无论是在矿化矽卡岩还是在无矿化矽卡岩中都是介于22.56%~42.01%,平均28.01%,花岗岩中为0.76%~7.81%,蚀变较少大理岩中为28.01%,可见Ca元素由大理岩向花岗岩岩体方向有所迁移,矽卡岩与大理岩中CaO的平均水平相近,说明总体上矽卡岩中的Ca来自于大理岩(图5-A)。

MgO在矽卡岩中介于3.98%~18.74%,集中分布于3.98%~7.48%,花岗岩中0.13%~2.76%,明显低于大理岩含量,矽卡岩中MgO的含量介于大理岩和花岗岩之间(图5-B)。

无矿化矽卡岩中 Al_2O_3 含量低于8.33%,而矿化的矽卡岩中含量明显升高,显示了矿化矽卡岩赋存于符山石钙铝榴石矽卡岩中的特征,花岗岩中介于8.38%~14.09%,而大理岩中小于3.02%(图5-C)。

无矿化矽卡岩中 Fe_2O_3 含量为0.59%~5.5%,矿化矽卡岩中可达4.32%~15.85%,花岗岩中0.37%~3.35%,大理岩中0.39%~1.63%,相比之下矿化矽卡岩中具有富集铁元素的趋势(图5-D)。

MnO在无钼矿化矽卡岩中介于0.01%~0.21%,平均0.09%,钼矿化矽卡岩中介于0.16%~0.92%,平均0.38%,花岗岩中则是0.01%~0.12%,大理岩中含量最低,0.01%~0.02%,集中在0.01%左右。

以上分析表明,邢家山钼矿矽卡岩中明显富集Ca、Fe、Al三种元素,Mn、Mg则略呈富集,分析数据结果和镜下观察矽卡岩中以符山石、透辉石和钙铝榴石等富集Fe、Al的矽卡岩矿物为主的特征一致,说明了钼矿化和符山石矽卡岩等成因关系密切。

在双元素协变图哈克图解(图5-A~F)中显示,幸福山岩体与张格庄组大理岩发生接触交代作用时,自身的 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 和 Fe_2O_3 带出进入矽卡岩中(图5-C~F),而且不同的矿化阶段中带入量有所变化,从岩体、干矽卡岩、钼矿石、矽卡岩和大理岩中逐渐过渡。而对于蚀变交代较少的张格庄组大理岩(11-XJS-8)矽卡岩化过程中CaO、MgO等

表2 邢家山钼矿主要元素分析结果(%)
Table 2 Analytical results of major elements in the Xingjiaoshan Mo deposit (%)

样号	岩性	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	LOI	Total	FeO
无矿化砂卡岩														
12-XJS-1	透闪石透辉砂卡岩	26.33	2.31	1.69	42.01	3.98	0.31	0.21	0.08	0.07	0.06	21.80	98.85	1.4
12-XJS-19	石榴石砂卡岩	40.87	8.33	5.50	26.60	4.82	0.68	2.49	0.25	0.21	0.06	9.34	99.15	4.46
12-XJS-28	透闪岩	46.45	0.10	0.59	25.84	18.74	0.08	0.01	<0.01	0.05	0.03	8.00	99.89	0.51
12-XJS-34	磁黄铁矿砂卡岩	30.99	4.24	1.51	31.18	5.96	0.49	1.18	0.13	0.01	0.05	22.90	98.64	1.21
钼矿化砂卡岩														
12-XJS-4	砂卡岩钼矿石	36.26	11.49	4.32	25.30	4.27	0.54	0.92	0.26	0.16	0.12	4.71	88.35	3.33
12-XJS-8	砂卡岩钼矿石	41.14	7.51	5.57	27.24	6.63	0.57	0.64	0.25	0.24	0.08	3.24	93.11	4.34
12-XJS-10	砂卡岩钼矿石	40.81	5.08	5.92	24.09	6.98	0.25	1.15	0.14	0.20	0.10	5.44	90.16	4.97
11-XJS-10	砂卡岩钼矿石	47.13	5.15	15.85	22.56	5.98	0.22	0.82	0.20	0.92	0.07	0.10	99.00	11.85
矿化大理岩														
12-XJS-33	黄铁矿方解石脉	17.67	2.65	13.63	23.18	7.62	0.08	0.44	0.11	0.02	0.03	17.35	82.78	2.94
12-XJS-43	磁黄铁矿大理岩	6.48	<0.01	1.63	28.50	20.03	0.05	<0.01	<0.01	0.01	0.02	41.60	98.32	0.7
12-XJS-44	闪锌矿大理岩	16.28	0.02	1.06	23.29	16.58	0.07	<0.01	<0.01	0.01	0.03	24.80	82.14	0.7
12-XJS-45	方铅矿大理岩	6.67	0.05	0.39	28.96	20.53	0.06	<0.01	<0.01	0.02	0.04	39.80	96.52	0.32
大理岩														
12-XJS-29	含石英团块大理岩	28.27	3.02	1.28	33.57	2.82	0.22	0.73	0.07	0.01	0.04	28.30	98.33	0.9
12-XJS-38	含角砾大理岩	6.63	1.35	0.74	28.41	19.34	0.07	0.24	0.04	0.02	0.03	43.30	100.17	0.51
12-XJS-42	透闪-透辉大理岩	29.63	6.50	1.98	27.58	7.48	0.64	2.77	0.22	0.02	0.06	20.20	97.08	0.77
12-XJS-46	角砾状方解石	40.41	0.08	0.42	20.81	14.49	0.06	<0.01	<0.01	0.01	0.02	23.80	100.10	0.26
11-XJS-1	大理岩	8.34	1.75	0.77	47.20	2.34	0.09	0.49	0.06	0.01	0.03	37.00	98.08	0.45
11-XJS-8	薄层大理岩	5.24	0.60	0.51	28.01	19.25	0.01	0.14	0.01	0.02	0.03	44.30	98.12	0.38
幸福山岩体														
12-XJS-20	钼矿化二长花岗岩	57.73	10.46	3.35	7.81	2.76	0.92	5.78	0.34	0.12	0.07	9.75	99.09	2.36
12-XJS-21	钾化石英脉	81.44	8.35	0.48	0.76	0.13	0.48	5.93	0.17	0.01	0.06	1.28	99.09	0.06
-	幸福山岩体*	72.59	14.09	0.37	1.51	0.33	2.19	5.61	0.23	0.03	0.08	-	97.03	1.49
脉岩														
12-XJS-13	石英闪长玢岩	66.57	14.94	2.52	2.54	1.31	4.07	3.58	0.34	0.04	0.10	3.66	99.67	1.4
12-XJS-35	花岗岩	66.86	15.08	2.52	2.79	1.49	4.21	3.33	0.32	0.04	0.10	2.81	99.55	1.34
12-XJS-37	石英闪长玢岩	64.12	14.45	3.21	3.28	2.61	4.40	3.01	0.37	0.06	0.12	3.68	99.31	2.17

注: *数据来源于文献[11], 样品11-XJS-8为蚀变较少的大理岩围岩; 样品12-XJS-20为相对蚀变较少的大理岩岩体样品; 文中铅锌矿化大理岩岩统一指12-XJS-44、45两件样品; “-”表示该数据缺失。

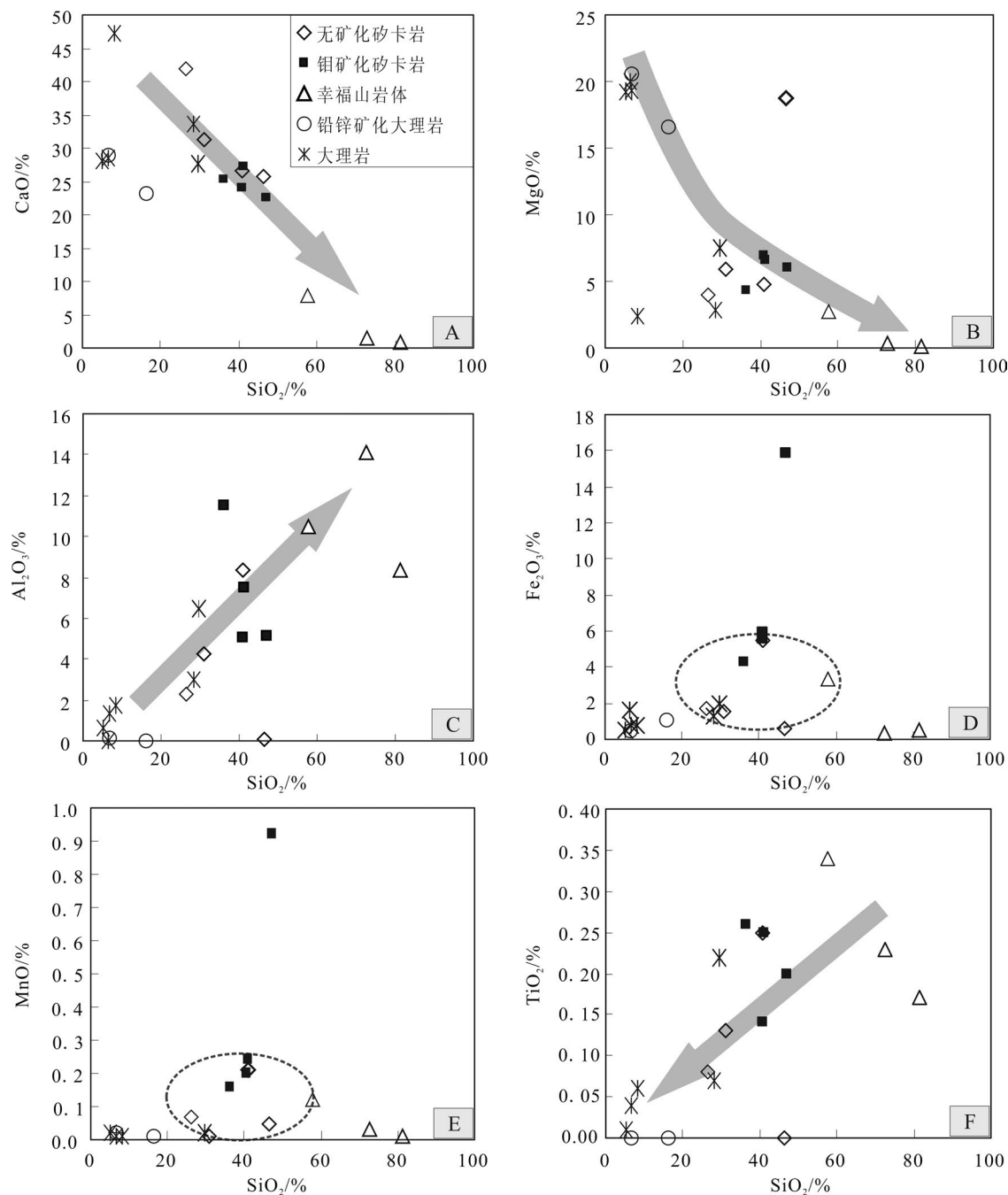


图5 邢家山钼矿矽卡岩和大理岩元素变化哈克图解
Fig.5 Harker plot of major elements in the Xingjiashan Mo deposit

被带出(图5-A~B),为石榴石(钙铝榴石)、辉石、硅灰石、符山石等矽卡岩矿物的产生提供了充足的物质基础。另外,矽卡岩交代过程中 SiO_2 和 Al_2O_3 、 Na_2O 、 K_2O 、 P_2O_5 呈正相关关系,与 CaO 、 MgO 等呈负相关关系,矿化元素 Mo 和 P_2O_5 、 MnO 有正相关关系。

4.2 稀土元素特征

邢家山钼矿区中所有矽卡岩稀土元素分析结果(表3,图6-A、C、E)表明,矽卡岩中稀土总量变化较大,其中 ΣREE 值介于 7.58×10^{-6} ~ 269.08×10^{-6} ,平均值为 107.03×10^{-6} ,LREE值介于 6.32×10^{-6} ~ 232.88×10^{-6} ,平均值为 101.09×10^{-6} ,HREE值在 1.26×10^{-6} ~

表3 邢家山钼矿矽卡岩和大理岩稀土元素分析结果(10⁻⁶)
Table 3 Analytical results of REE in the Xingjiashan Mo deposit (10⁻⁶)

样号	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	ΣREE	LREE	HREE	LREE/ HREE	La _N /Yb _N	δEu	δCe
12-XJS-1	24.80	49.50	5.40	21.20	4.30	1.19	5.84	0.86	4.73	0.95	2.63	0.32	1.90	0.24	35.40	123.86	106.39	17.47	6.09	9.36	0.73	1.00
12-XJS-19	27.30	55.90	5.81	21.70	4.25	0.98	5.68	0.86	4.76	0.97	2.81	0.35	2.25	0.31	29.60	133.93	115.94	17.99	6.44	8.70	0.61	1.04
12-XJS-28	1.10	2.96	0.34	1.50	0.32	0.10	0.42	0.06	0.35	0.07	0.20	0.02	0.12	0.02	3.10	7.58	6.32	1.26	5.02	6.58	0.83	1.18
12-XJS-34	19.80	42.20	4.57	18.20	3.87	0.99	5.03	0.76	4.27	0.85	2.44	0.30	1.88	0.26	26.80	105.42	89.63	15.79	5.68	7.55	0.69	1.05
12-XJS-4	51.30	109.50	12.45	47.20	9.82	2.61	11.60	1.75	9.85	1.97	5.59	0.70	4.19	0.55	64.40	269.08	232.88	36.20	6.43	8.78	0.75	1.03
12-XJS-8	28.60	57.20	5.87	22.40	4.44	1.36	5.75	0.87	4.94	1.01	2.94	0.37	2.30	0.32	34.50	138.37	119.87	18.50	6.48	8.92	0.82	1.02
12-XJS-10	11.70	25.30	2.87	11.40	2.47	0.71	3.11	0.47	2.66	0.54	1.56	0.19	1.26	0.18	17.90	64.42	54.45	9.97	5.46	6.66	0.78	1.04
11-XJS-10	20.90	40.10	3.87	14.50	2.85	0.99	3.11	0.47	2.96	0.60	1.65	0.21	1.19	0.16	21.80	93.56	83.21	10.35	8.04	12.60	1.01	1.02
12-XJS-33	11.20	22.90	2.40	9.30	1.74	0.44	2.32	0.33	1.86	0.38	1.08	0.13	0.84	0.11	12.20	55.03	47.98	7.05	6.81	9.56	0.67	1.03
12-XJS-43	1.40	2.83	0.23	0.90	0.18	0.04	0.19	0.03	0.18	0.04	0.12	0.02	0.09	0.01	1.80	6.26	5.58	0.68	8.21	11.16	0.66	1.11
12-XJS-44	1.50	3.15	0.27	1.10	0.21	0.11	0.21	0.03	0.18	0.04	0.11	0.01	0.09	0.01	1.80	7.02	6.34	0.68	9.32	11.95	1.58	1.12
12-XJS-45	1.90	4.20	0.35	1.40	0.26	0.09	0.36	0.05	0.32	0.07	0.21	0.03	0.16	0.02	2.60	9.42	8.20	1.22	6.72	8.52	0.90	1.17
12-XJS-29	25.10	51.80	5.44	21.30	4.13	0.86	4.62	0.69	3.79	0.76	2.14	0.26	1.60	0.22	26.50	122.71	108.63	14.08	7.72	11.25	0.60	1.04
12-XJS-38	8.90	18.20	1.60	6.10	1.08	0.19	0.81	0.13	0.84	0.17	0.52	0.07	0.47	0.07	5.40	39.15	36.07	3.08	11.71	13.58	0.60	1.09
12-XJS-42	33.60	70.10	7.20	28.90	5.83	0.95	5.19	0.84	5.38	1.15	3.14	0.42	2.58	0.37	36.90	165.65	146.58	19.07	7.69	9.34	0.52	1.05
12-XJS-46	1.60	3.51	0.30	1.20	0.22	0.07	0.23	0.03	0.21	0.05	0.14	0.02	0.10	0.01	2.20	7.69	6.90	0.79	8.73	11.48	0.94	1.16
11-XJS-1	48.20	95.60	8.97	36.40	6.88	1.51	6.78	0.95	5.70	1.09	2.76	0.31	1.67	0.21	40.80	217.03	197.56	19.47	10.15	20.70	0.67	1.05
11-XJS-8	13.40	26.80	2.63	10.40	1.96	0.47	1.97	0.28	1.72	0.36	0.94	0.12	0.64	0.09	13.70	61.78	55.66	6.12	9.09	15.02	0.72	1.04
12-XJS-20	22.50	46.70	5.42	20.20	3.82	1.05	3.88	0.57	2.96	0.57	1.67	0.23	1.64	0.26	15.60	111.47	99.69	11.78	8.46	9.84	0.83	1.00
12-XJS-21	9.50	19.70	2.32	8.60	1.52	0.57	1.28	0.18	0.88	0.16	0.50	0.07	0.54	0.10	4.70	45.92	42.21	3.71	11.38	12.62	1.22	1.00
12-XJS-13	18.30	35.70	4.12	15.10	2.70	0.76	2.15	0.29	1.44	0.27	0.75	0.10	0.73	0.12	7.70	82.53	76.68	5.85	13.11	17.98	0.93	0.97
12-XJS-35	17.30	34.60	4.00	14.70	2.63	0.74	2.07	0.28	1.41	0.26	0.76	0.10	0.72	0.12	7.40	79.69	73.97	5.72	12.93	17.24	0.94	0.98
12-XJS-37	16.60	36.50	3.95	15.30	2.89	0.63	1.89	0.26	1.60	0.32	0.89	0.13	0.87	0.14	8.20	81.97	75.87	6.10	12.44	13.69	0.77	1.07

注: 稀土元素参数计算使用路透开发的Geokit软件^[60]。

36.20×10^{-6} , 平均值 15.94×10^{-6} , 轻重稀土元素分异较明显, LREE/HREE 值介于 $5.02 \sim 8.04$, 平均 6.21 , La_N/Yb_N 介于 $6.58 \sim 12.60$, 平均 8.64 , $\delta Eu = 0.61 \sim 1.01$ (平均 0.78), $\delta Ce = 1.00 \sim 1.18$ (平均 1.05)。其中矿化(矿石)矽卡岩中 ΣREE 介于 $64.42 \times 10^{-6} \sim 269.08 \times 10^{-6}$, 平均值为 141.36×10^{-6} , LREE 的值介于 $54.45 \times 10^{-6} \sim 232.88 \times 10^{-6}$, 平均值集中在 122.60×10^{-6} 左右, HREE 介于 $9.97 \times 10^{-6} \sim 36.20 \times 10^{-6}$, 平均值 18.76×10^{-6} , HREE 分异较小, LREE/HREE 介于 $5.46 \sim 8.04$, 平均 6.60 , La_N/Yb_N 介于 $6.66 \sim 12.60$, 平均 9.24 , 轻重稀

元素间存在明显分异作用; δEu 平均 0.84 , δCe 平均 1.03 。由此可见, 矿化矽卡岩相比于无矿化矽卡岩明显富集 REE, 并且轻重稀土元素分异明显, 同时 δEu 偏大, δCe 偏小的现象可能指示着矿化阶段环境与早期矽卡岩形成环境有所区别。

成矿期后的矿化大理岩(方解石脉)中稀土含量变化较矽卡岩中较小(图 6-E), δEu 和 δCe 值略有增加, 其平均值分别为 0.95 和 1.11 。

2 件幸福山岩体样品 ΣREE 为 45.92×10^{-6} 、 111.47×10^{-6} (平均 78.7×10^{-6}), LREE 为 42.21×10^{-6} 、

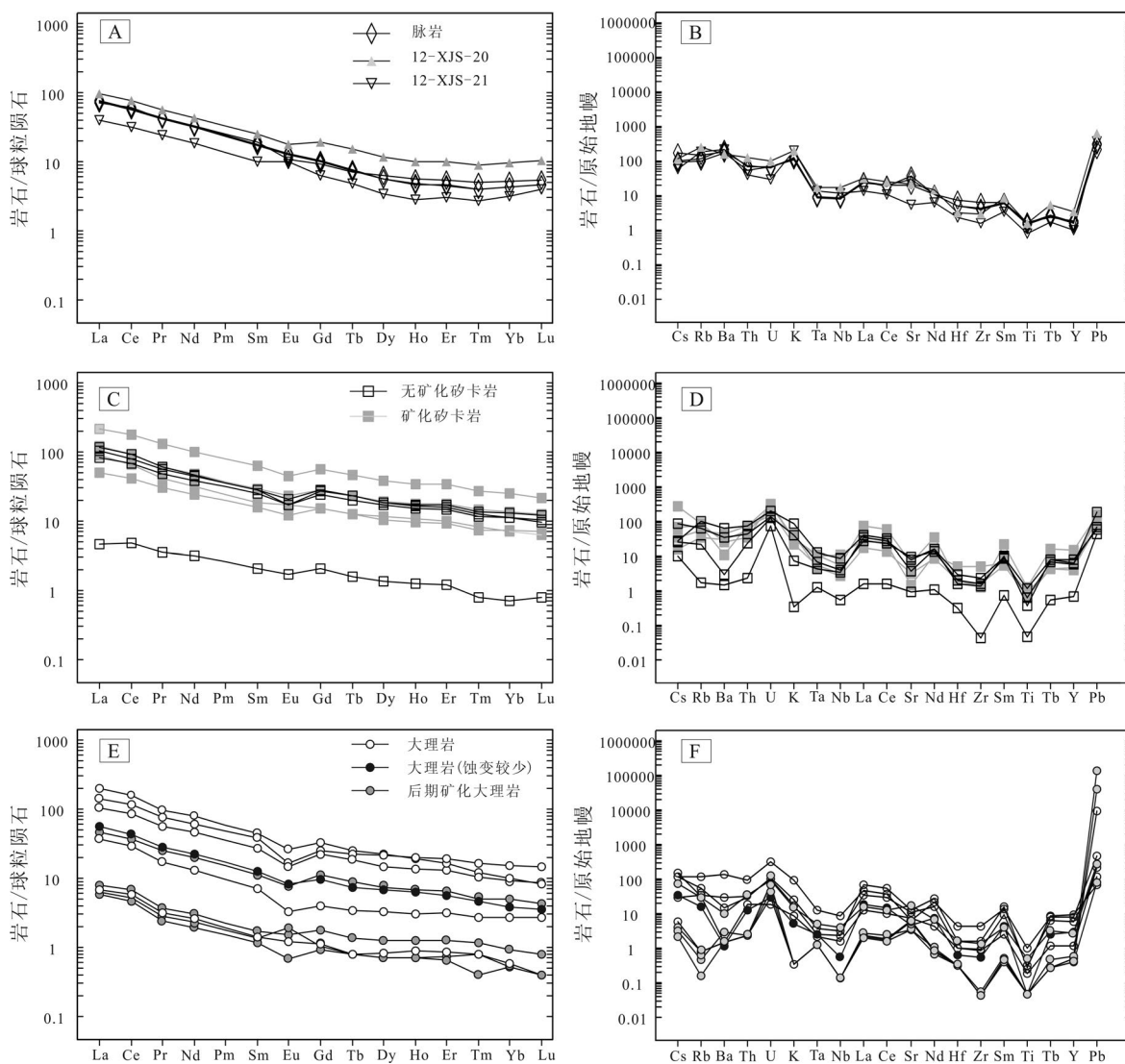


图 6 邢家山钼矿区岩石稀土元素配分图解(A、C、E)和微量元素蛛网图(B、D、F) 稀土元素配分图球粒陨石标准化据文献[24], 微量元素蛛网图原始地幔标准化据文献[25] Fig.6 Chondrite-normalized REE patterns (A, C, E standardized data after [24]) and primitive-mantle normalized spider diagrams of incompatible trace elements (B, D, F standardized data after [25]) in the Xingjiashan Mo deposit

99.69×10^{-6} (平均 70.95×10^{-6}), HREE 为 3.71×10^{-6} 、 11.78×10^{-6} (平均 7.75×10^{-6}), LREE/HREE 为 8.46、11.38 (平均 9.92), La_N/Yb_N 为 9.84、12.62 (平均 11.23), 轻重稀土元素存在明显的分异作用, 而且略比矽卡岩分异作用强; δEu 为 0.83、1.22 (平均 1.02), δCe 平均为 1.00。

脉岩中 REE 元素的分布所不同, 稀土含量较矽卡岩和幸福山岩体低 (图 6-A), ΣREE 平均 81.40, LREE/HREE 平均 12.83, La_N/Yb_N 平均 16.30, 轻重稀土分异程度较大。

为了突出矽卡岩矿石和围岩的对比特征, 将样品分 3 组分别绘制 REE 稀土元素配分图和微量元素蛛网图 (图 6)。整体上矽卡岩的稀土配分形式和幸福山花岗岩 (12-XJS-20)、张格庄组大理岩 (11-XJS-8) 的配分形式一致, 矽卡岩和花岗岩配分曲线都呈较明显的右倾型, 富集 LREE, 相对亏损 HREE, HREE 元素分布形式呈平坦直线型, Eu 呈中等负异常, 其中矿化矽卡岩相对无矿化矽卡岩 Eu 异常较弱, 图中 1 件样品无明显异常, 成矿后期的矿化大理岩中则相对于矿化矽卡岩 Eu 异常更弱; 矽卡岩样品中 Ce 无明显异常, 但后期矿化大理岩存在较弱的正异常。矽卡岩中 1 件样品稀土含量较低, 这可能和其组成矿化几乎全是透闪石有关。蚀变的花岗岩 (12-XJS-21) 可能受严重蚀变的影响, Eu 正异常; 脉岩 (石英闪长玢岩) 配分形式明显不同于矽卡岩和花岗岩, 可能指示了与矽卡岩无成因关系。

4.3 微量元素特征

矽卡岩和地层 (11-XJS-8) 都以富集 Rb、Th、U、La、Ce 和 Nd 等元素 (表 4), 亏损 Ta、Nb、Zr、Hf 和 Ti 等为特征, 在元素蛛网图 (图 6-B、D、F) 上表现出相似的形态, 曲线中“槽”、“峰”特征相似, 对比蛛网图中, 岩体的曲线和矽卡岩曲线, 整体上二者具有显著的一致性, 相对于原始地幔, 大离子亲石元素 (Rb、K) 较富集, 高场强元素 (Ta、Nb、Hf、Zr、Ti) 亏损。Rb、Ba、K、Ta、Nb、Ti 含量介于花岗岩和大理岩之间, 显示了流体交代过程中, 元素由花岗岩向大理岩迁移。

另外, 花岗岩中富集大离子亲石元素、亏损 Ta、Ti、Hf 等, 可能意味着花岗岩源自下地壳部分熔融。另外, 亲硫元素, 如 Cu、Pb、Zn、V 等, 和亲石元素, 如 Li、Be、U 等从花岗岩到矽卡岩到钼矿石有迁移的特征。图 7 为典型样品在不同矿化分带中微量

元素变化曲线, 可见元素 Mo、V、W、Zn 和 Pb 均显示向湿矽卡岩 (钼矿石) 集中的趋势, 尤其是前三者; Co、Cu、Ni 和 Cr 则与之相反, 趋向于在干矽卡岩中富集; 元素的这种性质和其成矿属性相关, 以黄铜矿为代表的矿物形成于高温阶段, 而辉钼矿为代表的矿物形成温度则相对较低。在内矽卡岩中, 几乎所有元素都有迁出的迹象, 这可能是由于对大理岩一侧的交代迅速, 更有利于元素聚集, 相比之下内矽卡岩中元素含量普遍较低。

5 同位素地球化学特征

5.1 方解石碳-氧同位素

C-O 同位素组成是热液矿床研究中示踪热液来源与演化的重要手段之一, 通过与储库对比可以获得热液来源的信息。本次方解石 C-O 同位素测试结果见表 5。

表 5 邢家山钼矿中方解石 C-O 同位素组成
Table 5 C-O isotope composition of calcite in the Xingjiashan Mo deposit

样号	岩性	$\delta^{13}C_{V-PDB}/\text{‰}$	$\delta^{18}O_{V-PDB}/\text{‰}$	$\delta^{18}O_{V-SMOW}/\text{‰}$
11-XJS-2	方解石脉	-3.3	-21.7	8.5
11-XJS-7	角砾岩	1	-22.9	7.3
11-XJS-8	灰色大理岩	-2	-8.8	21.8
11-XJS-9	浅色大理岩	-2.2	-7.6	23

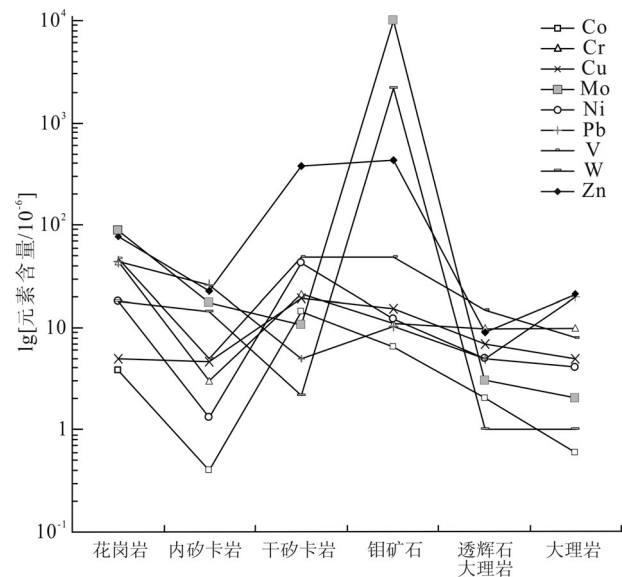


图 7 邢家山钼矿不同岩性岩石和矿石元素迁移变化图解
Fig.7 Diagram of substance migration in different rocks from the Xingjiashan Mo deposit

表4 邢家山钼矿砂卡岩和大理岩微量元素分析结果(10⁻⁶)
Table 4 Analytical results of trace elements in the Xingjiashan Mo deposit (10⁻⁶)

分析项目	12-XJS-1	12-XJS-19	12-XJS-28	12-XJS-34	12-XJS-4	12-XJS-8	12-XJS-10	11-XJS-10	12-XJS-33	12-XJS-43	12-XJS-44	12-XJS-45
Ag	0.03	0.10	0.01	0.09	0.45	0.15	0.31	<1.00	0.16	0.70	12.70	96.90
Ba	20.00	430.00	<10.00	240.00	170.00	210.00	310.00	76.10	70.00	10.00	20.00	10.00
Co	3.40	14.30	1.60	4.20	6.40	12.60	18.90	13.50	3.60	0.90	1.60	0.80
Cr	7.00	21.00	<1.00	16.00	11.00	18.00	24.00	40.00	12.00	<1.00	<1.00	<1.00
Cs	0.58	0.62	0.23	2.00	6.37	0.37	0.78	1.51	1.67	<0.05	0.07	0.09
Cu	8.30	19.40	1.10	9.70	15.40	27.40	99.80	11.00	6.00	30.50	316.00	44.20
Ga	4.12	15.65	1.83	5.61	20.90	14.35	9.43	20.40	3.52	0.10	1.73	0.26
Hf	0.50	0.90	<0.10	0.60	0.60	0.60	0.60	1.50	0.50	<0.10	<0.10	<0.10
Mo	8.39	10.65	2.58	4.92	>10000	>10000	>10000	1180.00	4.85	0.50	0.20	0.71
Nb	2.40	6.30	0.40	2.90	3.90	2.20	2.00	7.80	2.80	0.10	0.10	0.10
Ni	9.40	42.60	2.10	13.20	12.00	28.30	31.50	19.00	23.40	1.40	1.70	0.90
Pb	4.20	5.00	3.10	12.70	10.40	6.90	11.20	<5.00	15.20	5.80	2820.00	>10000
Rb	14.10	62.60	1.10	39.60	54.40	21.90	33.20	45.70	18.20	0.10	0.30	0.50
Sr	169.00	75.30	19.20	191.00	132.00	75.80	66.90	31.40	362.00	73.60	122.00	72.70
Ta	0.17	0.51	<0.05	0.27	0.43	0.23	0.19	0.40	0.21	<0.05	<0.05	<0.05
Th	2.00	6.40	<0.20	3.60	2.90	4.70	6.00	6.07	2.90	<0.20	0.20	<0.20
U	2.70	4.20	1.60	2.80	6.50	4.10	3.20	6.08	2.00	1.40	1.50	0.90
V	17.00	49.00	1.00	28.00	48.00	43.00	36.00	49.00	20.00	<1.00	<1.00	1.00
W	3.80	2.20	39.20	1.00	2170.00	680.00	2360.00	101.00	2.00	0.10	0.10	0.20
Zn	157.00	378.00	46.00	24.00	426.00	612.00	479.00	384.00	15.00	26.00	>10000	6280.00
Zr	15.50	26.50	<0.50	17.10	13.80	15.00	17.70	55.00	15.30	<0.50	0.50	0.60
Yb	1.90	2.25	0.12	1.88	4.19	2.30	1.26	1.19	0.84	0.09	0.09	0.16
Hf/Sm	0.12	0.21	0.31	0.16	0.06	0.14	0.24	0.53	0.29	0.56	0.48	0.38
Nb/La	0.10	0.23	0.36	0.15	0.08	0.08	0.17	0.37	0.25	0.07	0.07	0.05
Th/La	0.08	0.23	0.18	0.18	0.06	0.16	0.51	0.29	0.26	0.14	0.13	0.11

续表4

分析项目	12-XJS-29	12-XJS-38	12-XJS-42	12-XJS-46	11-XJS-1	11-XJS-8	12-XJS-20	12-XJS-21	12-XJS-13	12-XJS-35	12-XJS-37
Ag	0.07	0.11	0.21	3.15	<1.00	<1.00	0.85	0.29	0.02	0.03	0.02
Ba	100.00	10.00	980.00	10.00	201.00	7.90	1140.00	1490.00	1280.00	1520.00	1240.00
Co	3.60	1.50	6.30	0.60	2.00	0.60	3.80	0.40	5.10	5.80	8.90
Cr	11.00	1.00	26.00	<1.00	10.00	<1.00	44.00	3.00	22.00	29.00	80.00
Cs	2.71	3.46	2.67	0.13	0.68	0.80	2.62	1.39	3.98	2.33	2.07
Cu	15.10	2.30	15.50	12.40	7.00	5.00	5.00	4.70	0.70	1.00	14.10
Ga	3.89	1.92	8.99	0.19	2.70	0.90	15.55	11.25	20.90	21.00	18.00
Hf	0.30	0.30	1.30	<0.10	0.50	0.20	1.00	0.70	1.60	1.60	2.20
Mo	2.29	0.47	5.23	34.20	3.00	<2.00	87.10	17.30	20.90	7.90	13.00
Nb	2.20	1.10	6.30	0.10	1.60	0.40	12.20	8.40	6.00	5.80	5.70
Ni	11.70	3.40	21.40	1.20	5.00	<5.00	18.10	1.30	7.80	12.10	35.50
Pb	8.10	15.40	31.80	634.00	<5.00	20.00	44.20	25.80	15.20	20.30	22.80
Rb	33.60	19.90	75.40	0.50	22.30	10.00	154.00	120.00	96.60	73.90	65.90
Sr	227.00	149.50	132.50	134.50	270.00	101.00	468.00	118.00	411.00	795.00	626.00
Ta	0.15	0.09	0.51	<0.05	0.10	<0.10	0.71	0.55	0.38	0.38	0.36
Th	2.50	1.60	7.60	<0.20	2.76	1.05	10.60	3.40	6.30	5.70	4.60
U	2.30	0.40	6.50	0.60	2.03	0.63	2.10	0.60	1.30	1.40	1.40
V	16.00	10.00	64.00	1.00	15.00	8.00	47.00	5.00	35.00	37.00	55.00
W	1.30	3.10	1.30	14.50	1.00	1.00	18.30	14.30	2.10	1.50	1.40
Zn	17.00	22.00	68.00	92.00	9.00	21.00	78.00	23.00	47.00	37.00	44.00
Zr	10.70	9.30	48.50	<0.50	18.00	6.00	33.50	18.40	48.00	43.80	71.10
Yb	1.60	0.47	2.58	0.10	1.67	0.64	1.64	0.54	0.73	0.72	0.87
Hf/Sm	0.26	0.46	0.59	0.61	0.76	0.07	0.28	0.22	0.45	0.07	0.10
Nb/La	0.54	0.88	0.33	0.34	0.34	0.09	0.12	0.19	0.06	0.03	0.03
Th/La	0.47	0.36	0.34	0.33	0.28	0.10	0.18	0.23	0.13	0.06	0.08

注:元素比值计算中低于检出限的数值取最大值。

测试结果显示,两件大理岩 $\delta^{13}\text{C}$ 值分别为 -2‰ 、 -2.2‰ , $\delta^{18}\text{O}$ 值分别为 21.8‰ 、 23‰ ;来自于热液方解石脉中方解石的 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 测试值依次为 -3.3‰ 、 8.5‰ 和 1‰ 、 7.3‰ 。一般有机质的C同位素值范围在 -17‰ ~ -40‰ ^[27],多集中于 -27‰ ,很明显本次测试样品均来源于无机物,但是数据与海相碳酸盐岩(-1.6‰ ~ $+3.0\text{‰}$,平均 0.5‰ ^[27])和火成碳酸岩(-3‰ ~ -9‰ ^[28])范围接近。

为了综合C同位素和O同位素协同判别流体来源,将数据全部投入方解石C-O同位素图解中(图8),结果显示成矿期后的热液方解石脉、方解石角砾岩都落在花岗岩区中,大理岩样品数据点落入海相碳酸盐岩区域中,同时两件位于花岗岩区域中的样品还分别靠近火成碳酸岩和地幔包体区和地幔多相体系区,说明成矿期后的流体主要来源于岩浆源,同时可能有地幔物质的加入。综合以上分析,大理岩中C可能来源于海相碳酸盐岩,而热液方解石脉中C主要来源于岩浆岩。

5.2 辉钼矿铼-钨同位素年龄特征

本次邢家山钼矿中辉钼矿Re-Os同位素结果见表6,其中模式年龄计算中 ^{187}Re 的衰变常数采用 $1.666\times 10^{-11}/\text{a}$ ^[20]。

本次测试中1件辉钼矿的 ^{187}Re 含量为 $(17.91\pm 0.14)\times 10^{-6}$, ^{187}Os 含量为 $(48.7\pm 0.4)\times 10^{-9}$,依据模式年龄计算公式得出模式年龄为 $(163.1\pm 2.3)\text{Ma}$ (表6)。辉钼矿中天然富Re,并含有极少量可忽略的非放射性成因Os,这意味着 ^{187}Os 几乎全部来自 ^{187}Re 衰变。本次实验中普通Os含量 $(0.085\pm 0.090)\times 10^{-9}$,几乎可以忽略,故模式年龄可以代表辉钼矿的形成年龄。同时,本次测试年龄与前人测试结果一致(表6),模式年龄介于 $157\sim 185\text{Ma}$,属于燕山早期($205\sim 135\text{Ma}$)^[30]。

由于Re和Os的相容性不同^[31]导致在壳幔分异和地球化学循环过程中,Os趋于在地幔富集,Re相对亲地壳,因而不同地球化学储源库特别是地壳和地幔具有截然不同的Re、Os同位素特征。因此,Re-Os同位素体系不仅可用来直接定年,而且亦可示踪成岩成矿物质来源。毛景文等^[32]在综合分析、对比了中国各种类型钼矿床中辉钼矿的Re含量后认为:从地幔到壳幔混源再到地壳,矿石中的含铼量呈数量级下降,从幔源、I型到S型花岗岩有关的矿床,其Re含量从 $n\times 10^{-4}$ ~ $n\times 10^{-5}$ ~ $n\times 10^{-6}$ 变化。依此,邢家山钼矿辉钼矿中的Re含量介于 2.46×10^{-6} ~ 28.49×10^{-6} ,主要集中在 5×10^{-6} 左右,又和同类型矿

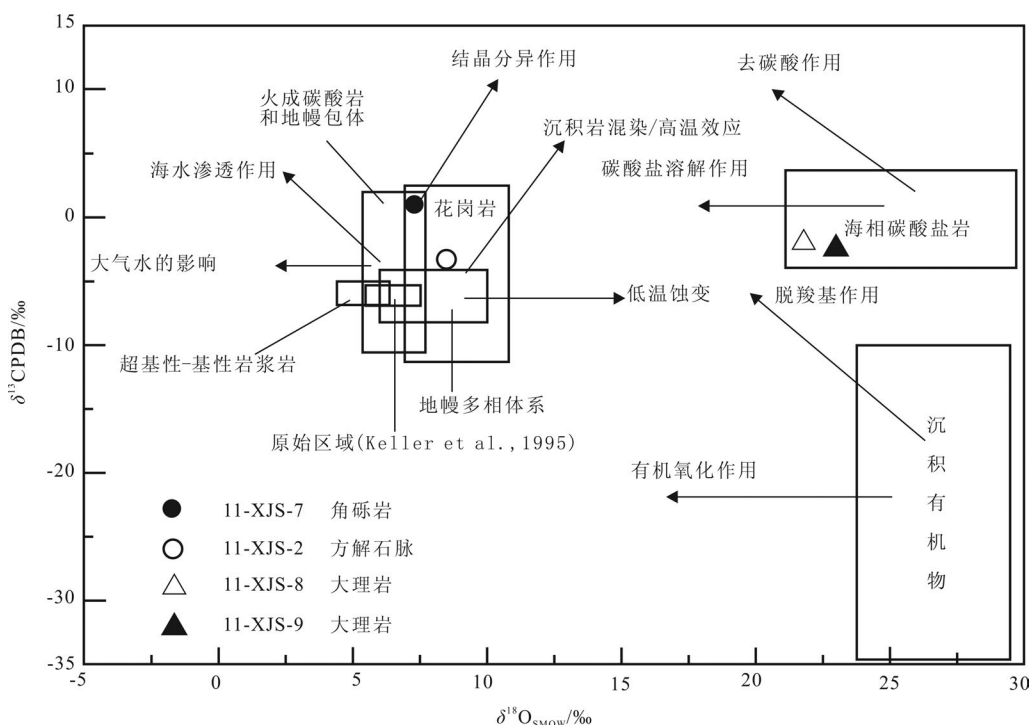


图8 方解石C-O同位素图解(底图据文献[29])

Fig.8 Discrimination diagram of C-O isotopes in the Xingjiashan Mo deposit (after Liu et al. (2004)^[29])

表6 Re-Os同位素测试Re含量及模式年龄
Table 6 Re composition and Re-Os model age of molybdenum in the Xingjiashan Mo deposit

样号	样重/g	Re/10 ⁻⁶		Os/10 ⁻⁹		¹⁸⁷ Re/10 ⁻⁶		¹⁸⁷ Os/10 ⁻⁹		模式年龄/Ma		数据来源
		测试值	2σ	测试值	2σ	测试值	2σ	测试值	2σ	t	2σ	
11-XJS-10	0.00522	28.49	±0.23	0.085	±0.090	17.91	±0.14	48.7	±0.4	163.1	±2.3	本文
XJS-3	0.05178	4.361	±0.040	0.0878	±0.0236	2.741	±0.025	7.38	±0.071	161.4	±2.5	[15]
XJS-2	0.10342	4.639	±0.039	0.0014	±0.0048	2.916	±0.024	7.794	±0.064	160.2	±2.3	[15]
XJS-4	0.10358	2.94	±0.023	0.0015	±0.0033	1.848	±0.014	5.019	±0.040	162.8	±2.2	[15]
XJS-8	0.10032	4.989	±0.042	2.858	±0.0274	3.136	±0.026	9.665	±0.098	184.7	±2.9	[15]
XJS-1	0.08508	4.988	±0.037	0.0065	±0.0017	3.135	±0.023	8.418	±0.067	160.9	±2.2	[15]
XJS-6	0.08383	4.333	±0.035	0.0337	±0.0068	2.723	±0.022	7.323	±0.064	161.2	±2.3	[15]
JDX-1	0.1207	3.2253	±0.0157	-	-	2.0272	±0.0099	5.4346	±0.0495	160.7	±1.66	[14]
JDX-1	0.1212	3.2589	±0.0128	-	-	2.0483	±0.008	5.4557	±0.0206	159.66	±0.87	[14]
JDX-2	0.1006	6.3833	±0.0226	-	-	4.0122	±0.0142	10.669	±0.0487	159.4	±0.92	[14]
JDX-3	0.1041	7.2463	±0.0251	-	-	4.5546	±0.0158	11.985	±0.0764	157.74	±1.14	[14]
JDX-4	0.1504	2.4571	±0.0084	-	-	1.5444	±0.0053	4.0849	±0.0375	158.56	±1.55	[14]
JDX-5	0.1003	4.4321	±0.0196	-	-	2.7858	±0.0123	7.3287	±0.0730	157.7	±1.72	[14]
JDX-6	0.1027	2.6828	±0.0124	-	-	1.6863	±0.0078	4.4538	±0.0508	158.32	±1.94	[14]
JDX-6	0.1003	2.6849	±0.0106	-	-	1.6876	±0.0067	4.4173	±0.0469	156.91	±1.78	[14]

床(如秋树湾矽卡岩型钼矿^[33])相似,显示了邢家山钼矿成矿物质具有下地壳来源特征。

6 讨论

6.1 成矿物质来源

邢家山钼矿床中的矽卡岩、钼矿石、花岗岩和大理岩配分曲线特征相似,都呈右倾式,富集LREE、HREE元素分布形式,呈平坦直线型, Eu呈中等负异常,不仅显示了矽卡岩和岩体的密切成因关系,而且说明其物质直接来源于地壳(可能为下地壳)或者地壳物质参与成岩成矿的过程。

由于Sm、Nd元素属于相容元素,二者的性质极为相似,在变质作用或者热液蚀变交代中分异微小,所以在示踪元素中很常用,研究区中矽卡岩的Sm/Nd比值集中在0.20左右,更加接近下地壳Sm/Nd比值(上地壳0.174,中地壳0.184,下地壳0.255^[34]),反映了Sm、Nd等稀土元素应为深部来源,同时也暗示了成矿产物的深源性。辉钼矿中Re的较低含量从侧面印证了成矿物质下地壳来源特征。

另外,由于中酸性岩体中的REE丰度一般比碳酸盐地层中的高几倍至几个数量级,所以交代成因矽卡岩中REE分布几乎完全承袭了岩体中REE的分布模式^[35,36]。因此,从矽卡岩的稀土分布型式也可以看出,成矿有关岩体的中下地壳成因(富集LREE、HREE呈平坦直线型),同时较新鲜的幸福山

岩体样品12-XJS-20中Sm/Nd为0.189, Zr/Hf为33.5(上地壳36.7,中地壳33.9,下地壳35.8^[34]), Th/U为5.05(上地壳3.8,中地壳4.9,下地壳6.0^[34])都显示了岩浆岩具有中下地壳的特征。

6.2 矿床成因分析

矽卡岩是碳酸盐岩在区域变质置换作用下或者与岩浆岩侵入体的交代作用下形成的以Ca-硅酸盐矿物为主的岩石^[37,38],关于矽卡岩型矿床成因分类较多,如分为层控-矽卡岩、云英岩-矽卡岩矿床和斑岩-矽卡岩复合型矿床^[39],或者与岩浆岩(中-基性、中酸性、酸性和碱性岩浆)有关、混合岩化、火山作用有关的矿床^[40]等, Meinert等^[37]和Einaudi等^[41]等则主张按其成矿元素分类(如Mo矽卡岩矿床等)。但综各家之所长,矽卡岩型矿床主要的成因类型可分为传统接触交代型、火山热液作用型、混合岩化作用型和区域变质作用型等^[42],这种划分方式更加注重交代过程中流体和成矿物质来源特征,值得一提的是,矽卡岩型矿床的形成同时受地层等多种因素的作用,传统的矽卡岩型矿床中亦有层控的特征;同时,自然界中也存在岩浆型矽卡岩^[43,44]。

根据野外调研和前人成果^[7,11,14-15],邢家山钼矿有关的矽卡岩、岩体和碳酸盐岩地层(张格庄组大理岩)出露齐全,同时矽卡岩主要局限发育于岩体周围,钨钼矿化主要赋存于石榴石-透辉石矽卡岩中,符合接触交代型矽卡岩钼矿的特征^[39]。在地球

化学方面,邢家山钼矿中矽卡岩的REE分异程度(LREE/HREE, La_N/Yb_N)和地层(张格庄组大理岩11-XJS-8)和岩浆岩(幸福山花岗岩)相似,稀土元素球粒陨石标准化的图解上,三者显示了极其相似性,反映了岩浆参与成矿,主量元素中 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Na_2O 、 K_2O 和 TiO_2 的代入特征,蛛网图中微量元素介于岩浆岩和地层之间,而且相似的曲线形式都说明了矽卡岩(钼矿)具有岩浆岩交代成因特征^[45, 46]。同时C-O同位素显示成矿流体以岩浆来源为主也从侧面说明了邢家山钼矿属于岩浆交代成因。

Robb^[47]认为矽卡岩型矿床中金属矿物沉淀还和温度下降(溶解度下降)、流体混合、和碳酸盐反应流体中和、岩浆水和大气降水混合、氧化还原反应有关。从稀土元素蛛网图6和表3中可见,矽卡岩的,尤其是钼矿化矽卡岩的REE总量明显比花岗岩和大理岩富集,这可能反映了赋矿岩浆热液在交代作用中和较冷的、pH呈中性的岩石水岩相互作用或者流体(如大气水)等混合的过程,导致了REE的富集^[48]。从这个意义上来讲,辉钼矿的沉淀可能也和这种流体混合有关。此外分析数据显示,Hf/Sm、Nb/La和Th/La比值均小于1(表3),同时矽卡岩富LREE、亏损高场强元素,这可能指示成矿流体富Cl特征^[49]。

由于铈在还原条件下呈 Eu^{2+} 状态与其他3价稀土元素分离,而铈在还原条件下呈 Ce^{3+} 状态,只有在氧化条件下才呈 Ce^{4+} 状态与其他稀土元素分离^[50]。因此,钼矿石或者矿化矽卡岩的稀土元素具明显铈异常(平均 $\delta Eu=0.78$,除1件样品值为1.01外)、而铈无明显异常(平均 $\delta Ce=1.03$)表明钼矿成矿物理化学条件为还原环境,另外,钼矿化矽卡岩中 δEu 的变化较小,离矿区较远的铅锌矿化大理岩中 δEu 显示较小的负异常($\delta Eu=1.24$),则可能显示了成矿后期环境有还原环境到氧化环境的变化,这点成矿后期的大理岩中 δCe 平均值1.11的正异常是一致的。

综合上述研究结果,邢家山钼矿应当属于岩浆接触交代型钼矿床,岩浆与张格庄组大理岩发生接触交代过程中成矿热液物理化学性质变化和成矿环境变化协同作用导致了邢家山钼矿的最终形成。

6.3 成矿机制探讨

据目前文献已报道的矿化年龄数据,胶东地区的钼矿化可以分为两期,一期是以邢家山钼矿为

代表,形成于燕山早期,该期矿点较少,另一期则是以尚家庄钼矿^[51]、冷家钼矿^[52]和南宿钼矿化点(年龄 $(117.8\pm 7.0) Ma$ ^[53])为代表形成于燕山晚期(120 Ma以来),后者钼矿化和胶东的金矿化时间接近(成矿高峰期为110~130 Ma^[12]),两期的铜钼矿可能源于不同构造环境^[54]。

矿区辉钼矿Re-Os同位素测年数据表明,成矿时间为157~159 Ma,属于燕山早期,该时期正是中晚侏罗世华北板块造山带发育、岩石圈挤压增厚和隆升等构造作用达到高潮的时段^[12, 54, 55];该时期岩浆作用非常强烈,后期还存在区域隆升作用^[55]。关于该时期挤压变形的动力学机制,一般有两种认识:始于三叠纪晚期的华北陆块和扬子陆块的碰撞事件^[12]和古太平洋板块向东亚板块的俯冲作用^[54, 56-58]。这两种认识的争议性较大,本文不做过多的讨论,但是不管哪一种动力机制下,都认同晚侏罗世都是包括胶东地体在内的岩石圈收缩增厚的的事实。该时期内胶东地块下的地壳加厚生热,会导致下地壳物质的重熔发生产生花岗质岩浆^[59],花岗质岩浆携带下地壳丰富的成矿物质侵入上地壳中,为邢家山钼矿等提供了充足的成矿物质,因此辉钼矿中Re和REE等特征都显示了下地壳来源的迹象。

随着早白垩世胶东地区在内的岩石圈减薄作用进行,幔源岩浆的活动^[60, 61],可能和晚侏罗世(160~150 Ma)地壳重熔型花岗岩发生混合形成早白垩世(130~105 Ma)壳幔混合型花岗岩;岩浆的混合事件,可能从而提高了岩体中初始成矿元素(铜、钼等)丰度和S含量^[62-65],也可以为区域岩浆-热流体成矿系统的形成提供热能以及挥发份^[66],因此燕山晚期胶东地区各种矿床普遍形成,第二期钼铜多金属矿化在该时期发育。

7 结 论

通过对邢家山钼矿床地质、地球化学特征的综合分析,得到以下认识:

(1)邢家山钼成矿过程可划分为岩浆热液期(包括矽卡岩阶段、石英硫化物阶段和碳酸盐化阶段)和表生氧化期,钼矿化主要发生于石英硫化物阶段,辉钼矿主要赋存于石榴石透辉石矽卡岩和透辉石符山石矽卡岩中。

(2)成矿流体具有岩浆来源特征,Mo可能来自

于下地壳,矿床主成矿阶段处于还原环境,成矿后期环境由还原性向氧化性转变。

(3)邢家山钼矿属于传统的岩浆接触交代成因钼矿,幸福山岩体侵位过程中与张格庄组大理岩发生接触交代作用,矽卡岩形成过程中 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 等源自幸福山岩体,而张格庄组大理岩则提供了 MgO 和 CaO ,成矿过程中热液物理化学性质变化与环境变化最终导致了矿质的大规模沉淀。

致谢:中国地质大学翟裕生院士阅读了全文并提出了宝贵意见,中国地质大学(北京)流体包裹体实验室刘丽老师在成矿期次划分方面提出了建设性意见,苏蔷薇硕士在文章修改中曾提供帮助,审稿专家的修改意见使文章增色不少,在此一并表示衷心的感谢!

参考文献(References):

- [1] Goldfarb R J, Groves D I, Gardoll S. Orogenic gold and geologic time: a global synthesis[J]. *Ore Geology Reviews*, 2001, 18(1/2): 1-75.
- [2] Yang J H, Wu F Y, Wilde S A. A review of the geodynamic setting of large-scale Late Mesozoic gold mineralization in the North China Craton: An association with lithospheric thinning[J]. *Ore Geology Reviews*, 2003, 23(3/4): 125-152.
- [3] 毛景文, 谢桂青, 张作衡, 等. 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[J]. *岩石学报*, 2005, 21(1): 169-188.
Mao Jingwen, Xie Guiqing, Zhang Zuoheng, et al. Mesozoic large-scale metallogenic pulses in North China and corresponding geodynamic settings[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2005, 21(1): 169-188(in Chinese with English abstract).
- [4] 蒋少涌, 戴宝章, 姜耀辉, 等. 胶东和小秦岭: 两类不同构造环境中的造山型金矿省[J]. *岩石学报*, 2009, 25(11): 2727-2738.
Jiang Shaoyong, Dai Baozhang, Jiang Yaohui, et al. Jiaodong and Xiaolinling: Two orogenic gold provinces formed in different tectonic settings[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2009, 25(11): 2727-2738(in Chinese with English abstract).
- [5] Li X C, Fan H R, Santosh M, et al. Hydrothermal alteration associated with Mesozoic granite-hosted gold mineralization at the Sanshandao deposit, Jiaodong Gold Province, China[J]. *Ore Geology Reviews*, 2013, 53: 403-421.
- [6] Tan J, Wei J, Audetat A, et al. Source of metals in the Guocheng gold deposit, Jiaodong Peninsula, North China Craton: Link to early Cretaceous mafic magmatism originating from Paleoproterozoic metasomatized lithospheric mantle[J]. *Ore Geology Reviews*, 2012, 48: 70-87.
- [7] 孔庆友, 张天祯, 于学峰, 等. 山东矿床[M]. 济南: 山东科学技术出版社, 2006: 351-371.
- Kong Qinyou, Zhang Tianzhen, Yu Xuefeng, et al. *Shandong Ore Deposits*[M]. Jinan: Shandong Science and Technology Press, 2006: 351-371(in Chinese with English abstract).
- [8] 钱大都, 张淑伟, 王志秦, 等. 中国矿床发现史—山东卷[M]. 北京: 地质出版社, 1996: 101-146.
Qian Dadu, Zhang Shuwei, Wang Zhiqin, et al. *The Discovery History of Mineral Deposit of China—Volume Shandong Province* [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1996: 101-146(in Chinese with English abstract).
- [9] 王虹, 张俊波, 陈莉, 等. 威海东部地区金及多金属矿成矿规律及找矿方向[J]. *山东冶金*, 2006, 28(6): 44-46.
Wang Hong, Zhang Junbo, Chen Li, et al. Ore-forming rule and ore prospecting direction of gold and multi-metal deposits in east part of Weihai area[J]. *Shandong Metallurgy*, 2006, 28(6): 44-46 (in Chinese with English abstract).
- [10] 赵伦华. 胶东地区钼矿床类型及其成矿特征[J]. *山东地质*, 1988, 4(1): 101-112.
Zhao Lunhua. Types of molybdenum ore deposits in the eastern Shandong region and its characteristics of mineralization[J]. *Shandong Geology*, 1988, 4(1): 101-112(in Chinese with English abstract).
- [11] 戴金和, 周会青, 姜志幸, 等. 山东省烟台市福山区邢家山矿区钼、钨矿勘探报告[R]. 2009: 1-158.
Dai Jinhe, Zhou Huiqing, Jiang Zhixing, et al. *The Exploration Report of the Xingjiashan Molybdenum Tungsten Deposit in Fushan, Yantai City, Shandong Province*[R]. 2009: 1-158(in Chinese).
- [12] 魏绪峰, 时占华, 解英芳, 等. 山东省栖霞市尚家庄钼矿地质特征[J]. *甘肃科技*, 2008, 24(21): 89-91+88.
Wei Xufeng, Shi Zhanhua, Xie Yingfang, et al. The geological characteristics of Shangjiashan molybdenum deposit in Qixia city, Shandong Province[J]. *Gansu Science and Technology*, 2008, 24(21): 89-91+88.
- [13] 丁正江, 孙丰月, 刘建辉, 等. 胶东邢家山钼钨矿床辉钼矿 Re-Os 同位素测年及其地质意义[J]. *岩石学报*, 2012, 28(9): 2721-2732.
Ding Zhengjiang, Sun Fengyue, Liu Jianhui, et al. Re-Os dating of molybdenites from the Xingjiashan molybdenum tungsten deposit in Jiaodong Peninsula, China and its geological significance[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2012, 28(9): 2721-2732 (in Chinese with English abstract).
- [14] 刘善宝, 王登红, 陈毓川, 等. 胶东半岛烟台地区邢家山钼钨矿床地质特征及其辉钼矿 Re-Os 同位素测年[J]. *地质通报*, 2011, 30(8): 1294-1302.
Liu Shanbao, Wang Denghong, Chen Yuchuan, et al. Geological characteristics and molybdenite Re-Os age of the Xingjiashan W-Mo deposit in Yantai area, Jiaodong Peninsula, Shandong Province[J]. *Geological Bulletin of China*, 2011, 30(8): 1294-1302 (in Chinese with English abstract).

- [15] 丁正江, 孙丰月, 刘殿浩, 等. 胶东福山北部地区金及多金属成矿系列及找矿方向[J]. 上海地质, 2010, 31(S1): 192-195.
Ding Zhengjiang, Sun Fengyue, Liu Dianhao, et al. Metallogenic series of gold and polymetallic deposits in north Fushan, Jiaodong peninsula[J]. Shanghai Geology, 2010, 31(S1): 192-195(in Chinese with English abstract).
- [16] 孙丰月, 丁正江, 刘殿浩, 等. 初论胶东福山北部地区斑岩成矿系统[J]. 黄金, 2011, 32(1): 14-19.
Sun Fengyue, Ding Zhengjiang, Liu Dianhao, et al. Discussion on the porphyry metallogenic system in north Fushan area, Jiaodong peninsula[J]. Gold, 2011, 32(1): 14-19(in Chinese with English abstract).
- [17] Chen Y J, Pirajno F, Qi J P. Origin of gold metallogeny and sources of ore-forming fluids, Jiaodong Province, Eastern China[J]. International Geology Review, 2005, 47(5): 530-549.
- [18] 于志臣. 胶北西部平度、莱州一带粉子山群研究新进展[J]. 山东地质, 1996, 12(1): 24-34.
Yu Zhichen. New progress of research on the Fenzishan Group in the Pingdu-Laizhou area in the west of Jiaobei region[J]. Shandong Geology, 1996, 12(1): 24-34(in Chinese with English abstract).
- [19] 李洪奎, 于学峰, 嵇传源, 等. 山东省大地构造相研究[M]. 北京: 地质出版社, 2012: 344-351.
Li Hongkui, Yu Xuefeng, Zhuo Chuanyuan, et al. Research of Geotectonic Phases in Shandong Province[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2012: 344-351(in Chinese with English abstract).
- [20] Smoliar M I, Walker R J, Morgan J W. Re-Os ages of group IIA, IIIA, IVA, and IVB iron meteorites[J]. Science, 1996, 271(5252): 1099-1102.
- [21] 杜安道, 何红蓼, 殷宁万, 等. 辉钼矿的铼-钨同位素地质年龄测定方法研究[J]. 地质学报, 1994, 68(4): 339-347.
Du Andao, He Hongliao, Yin Ningwan, et al. A study on the rhenium-osmium geochronometry of molybdenites[J]. Acta Geologica Sinica, 1994, 68(4): 339-347(in Chinese with English abstract).
- [22] 杜安道, 屈文俊, 李超, 等. 铼-钨同位素定年方法及分析测试技术的进展[J]. 岩矿测试, 2009, 28(3): 288-304.
Du Andao, Qu Wenjun, Li Chao, et al. A review on the development of Re-Os isotopic dating methods and techniques[J]. Rock and Mineral Analysis, 2009, 28(3): 288-304(in Chinese with English abstract).
- [23] 屈文俊, 杜安道. 高温密闭溶样电感耦合等离子体质谱准确测定辉钼矿铼-钨地质年龄[J]. 岩矿测试, 2003, 22(4): 254-257.
Qu Wenjun, Du Andao. The electrochemical behavior of dopamine on poly(cincomeronic acid) modified glassy carbon electrode and its detection[J]. Rock and Mineral Analysis, 2003, 22(4): 254-257(in Chinese with English abstract).
- [24] Sun S S, McDonough W F. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: Implications for mantle composition and processes[J]. Geological Society, London, Special Publications, 1989, 42(1): 313-345.
- [25] McDonough W, Sun S, Ringwood A, et al. Rb and Cs in the earth and moon and the evolution of the earth's mantle[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1992, 56(3): 1001-1012.
- [26] 路远发. GeoKit: 一个用VBA构建的地球化学工具软件包[J]. 地球化学, 2004, 33(5): 459-464.
Lu Yuanfa. Geokit—A geochemical toolkit for Microsoft Excel[J]. Geochemica, 2004, 33(5): 459-464(in Chinese with English abstract).
- [27] Hoefs J. Stable Isotope Geochemistry[M]. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2009: 48-54.
- [28] Taylor B E. Magmatic volatiles: Isotopic variation of C, H, and S[J]. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 1986, 16(1): 185-225.
- [29] 刘家军, 何明勤, 李志明, 等. 云南白秧坪银铜多金属矿集区碳氧同位素组成及其意义[J]. 矿床地质, 2004, 23(1): 1-10.
Liu Jiajun, He Mingqing, Li Zhiming, et al. Oxygen and carbon isotopic geochemistry of Baiyangping silver-copper polymetallic ore concentration area in Lanping basin of Yunnan Province and its significance[J]. Mineral Deposits, 2004, 23(1): 1-10(in Chinese with English abstract).
- [30] 李士先, 刘长春, 安郁宏, 等. 胶东金矿地质[M]. 北京: 地质出版社, 2007: 1-423.
Li Shixian, Liu Changchun, An Yuhong, et al. The Geology of Gold Deposits in the Eastern Shandong Region[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2007: 1-423(in Chinese with English abstract).
- [31] Walker R, Carlson R, Shirey S, et al. Os, Sr, Nd, and Pb isotope systematics of southern African peridotite xenoliths: Implications for the chemical evolution of subcontinental mantle[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1989, 53(7): 1583-1595.
- [32] 毛景文, 张作衡, 张招崇, 等. 北祁连山小柳沟钨矿床中辉钼矿 Re-Os 年龄测定及其意义[J]. 地质论评, 1999, 45(4): 412-417.
Mao Jingwen, Zhang Zuoheng, Zhang Zhaochong, et al. Re-Os age dating of molybdenites in the Xiaoliugou tungsten deposit in the northern Qilian mountains and its significance[J]. Geological Review, 1999, 45(4): 412-417(in Chinese with English abstract).
- [33] 郭保健, 毛景文, 李厚民, 等. 秦岭造山带秋树湾铜钼矿床辉钼矿 Re-Os 定年及其地质意义[J]. 岩石学报, 2006, 22(9): 2341-2348.
Guo Baojian, Mao Jingwen, Li Houmin, et al. Re-Os dating of

- the molybdenite from the Qiushuwan Cu-Mo deposit in the east Qinling and its geological significance[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2006, 22(9): 2341-2348(in Chinese with English abstract).
- [34] Rudnick R L, Gao S. Composition of the Continental Crust[M]// Holland H D, Turekian K K. *Treatise on Geochemistry*. Pergamon: Oxford, 2003: 1-64.
- [35] Boulvais P, Fourcade S, Moine B, et al. Rare-earth elements distribution in granulite-facies marbles: A witness of fluid-rock interaction[J]. *Lithos*, 2000, 53(2): 117-126.
- [36] 赵斌, 赵劲松, 刘海臣. 长江中下游地区若干Cu(Au)、Cu-Fe(Au)和Fe矿床中钙质矽卡岩的稀土元素地球化学[J]. *地球化学*, 1999, 28(2): 113-125.
- Zhao Bin, Zhao Jinsong, Liu Haichen. REE geochemical studies of whole rock and rock-forming minerals in skarns from Cu(Au), Cu-Fe(Au) and Fe ore deposits distributed along middle-lower reaches Yangtzi River, China[J]. *Geochimica*, 1999, 28(2): 113-125(in Chinese with English abstract).
- [37] Meinert L, Dipple G, Nicolescu S. World skarn deposits[J]. *Economic Geology*, 2005, 100th Anniversary Volume: 299-336.
- [38] Pirajno F. *Hydrothermal Processes and Mineral Systems*[M]. Netherlands: Springer, 2009: 535-580.
- [39] 翟裕生, 姚书振, 蔡克勤. 矿床学(第三版) [M]. 北京: 地质出版社, 2011: 96-106.
- Zhai Yusheng, Yao Shuzhen, Cai Keqing. *Mineral Deposits(3rd Edition)* [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2011: 96-106(in Chinese with English abstract).
- [40] 赵一鸣, 林文蔚, 毕承思, 等. 中国矽卡岩矿床[M]. 北京: 地质出版社, 2012: 1-441.
- Zhao Yiming, Lin Wenwei, Bi Chengsi, et al. *Skarn Deposits of China*[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2012: 1-441(in Chinese with English abstract).
- [41] Einaudi M T, Burt D M. A special issue devoted to skarn deposits, introduction—terminology, classification, and composition of skarn deposits[J]. *Economic Geology*, 1982, 77(4): 745-754.
- [42] 黄华盛. 矽卡岩矿床的研究现状[J]. *地学前缘*, 1994, 1(3): 105-111.
- Huang Huasheng. Advances in skarn deposits[J]. *Earth Science Frontiers*, 1994, 1(3): 105-111(in Chinese with English abstract).
- [43] 吴言昌, 常印佛. 关于岩浆矽卡岩问题[J]. *地学前缘*, 1998, 5(4): 291-301.
- Wu Yanchang, Chang Yinuo. On the magmatic skarn[J]. *Earth Science Frontiers*, 1998, 5(4): 291-301(in Chinese with English abstract).
- [44] 吴言昌, 邵桂清, 吴炼. 岩浆矽卡岩及其矿床[J]. *安徽地质*, 1996, 6(2): 30-39.
- Wu Yanchang, Shao Guiqing, Wu Lian. Magmatic skarn and its ore deposits[J]. *Geology of Anhui*, 1996, 6(2): 30-39(in Chinese with English abstract).
- [45] Guilbert J M, Park C F. *The Geology of Ore Deposits*[M]. New York: Freeman WH, 1986: 436-453.
- [46] 张智宇, 杜杨松, 庞振山, 等. 安徽池州铜山铜矿床元素地球化学分带特征及意义[J]. *岩石学报*, 2012, 28(10): 3255-3270.
- Zhang Zhiyu, Du Yangsong, Pang Zhenshan, et al. Element geochemistry zoning of Tongshan copper deposit in Chizhou, Anhui Province, and its implications[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2012, 28(10): 3255-3270(in Chinese with English abstract).
- [47] Robb L. *Introduction to Ore-forming Processes*[M]. Oxford: Blackwell, 2005: 113-117.
- [48] Williams-Jones A E, Migdisov A A, Samson I M. Hydrothermal mobilisation of the Rare Earth Elements—A tale of “Ceria” and “Yttria”[J]. *Elements*, 2012, 8(5): 355-360.
- [49] 毕献武, 胡瑞忠, 彭建堂, 等. 黄铁矿微量元素地球化学特征及其对成矿流体性质的指示[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2004, 23(1): 1-4.
- Bi Xianwu, Hu Ruizhong, Peng Jiantang, et al. REE and HFSE geochemical characteristics of pyrites in Yao'an gold deposit: Tracing ore forming fluid signatures[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2004, 23(1): 1-4(in Chinese with English abstract).
- [50] 李厚民, 沈远超, 毛景文, 等. 石英、黄铁矿及其包裹体的稀土元素特征——以胶东焦家式金矿为例[J]. *岩石学报*, 2003, 19(2): 267-274.
- Li Houmin, Shen Yuanchao, Mao Jingwen, et al. REE features of quartz and pyrite and their fluid inclusions: An example of Jiaojia-type fold deposits, northwestern Jiaodong peninsula[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2003, 19(2): 267-274(in Chinese with English abstract).
- [51] 李杰, 宋明春, 王美云, 等. 胶东尚家庄钼矿床Re-Os同位素年龄及其地质意义[J]. *中国地质*, 2013, 40(5): 1612-1621.
- Li Jie, Song Mingchun, Wang Meiyun, et al. The molybdenite Re-Os age and genetic analysis of the Shangjiazhuang Mo deposit in Jiaodong area[J]. *Geology in China*, 2013, 40(5): 1612-1621(in Chinese with English abstract).
- [52] 丁正江, 孙丰月, 刘福来, 等. 胶东伟德山地区铜钼多金属矿铅石U-Pb法测年及其地质意义[J]. *岩石学报*, 2013, 29(2): 607-618.
- Ding Zhengjiang, Sun Fengyue, Liu Fulai, et al. U-Pb dating of zircons from the Weideshan molybdenum copper polymetallic deposits in Jiaodong Peninsula, China, and its geological significance[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2013, 29(2): 607-618(in Chinese with English abstract).
- [53] 柳振江, 王建平, 刘家军, 等. 胶东南宿花岗岩中辉钼矿的同位素

- 素年龄及其地质意义[J]. 矿床地质, 2010(S1): 483-484.
- Liu Zhenjiang, Wang Jianping, Liu Jiajun, et al. Re-Os dating of molybdenite from Nansu granite, Jiaodong, North China, and its geological significance[J]. Mineral Deposits, 2010(S1): 483-484 (in Chinese with English abstract).
- [54] 张田, 张岳桥. 胶东半岛中生代侵入岩浆活动序列及其构造制约[J]. 高校地质学报, 2007, 13(2): 323-336.
- Zhang Tian, Zhang Yueqiao. Geochronological sequence of Mesozoic intrusive magmatism in Jiaodong peninsula and its tectonic constraints[J]. Geological Journal of China Universities, 2007, 13(2): 323-336(in Chinese with English abstract).
- [55] Deng J F, Su S G, Niu Y L, et al. A possible model for the lithospheric thinning of North China Craton: Evidence from the Yanshanian (Jura-Cretaceous) magmatism and tectonism[J]. Lithos, 2007, 96(1-2): 22-35.
- [56] Maruyama S, Isozaki Y, Kimura G, et al. Paleogeographic maps of the Japanese Islands: Plate tectonic synthesis from 750 Ma to the present[J]. Island Arc, 1997, 6(1): 121-142.
- [57] 邱连贵, 任凤楼, 曹忠祥, 等. 胶东地区晚中生代岩浆活动及对大地构造的制约[J]. 大地构造与成矿学, 2008, 32(1): 117-123.
- Qiu Liangui, Ren Fenglou, Cao Zhongxiang, et al. Late mesozoic magmatic activities and their constrains on geotectonics of Jiaodong region[J]. Geotectonica et Metallogenia, 2008, 32(1): 117-123(in Chinese with English abstract).
- [58] 吴福元, 葛文春, 孙德有, 等. 中国东部岩石圈减薄研究中的几个问题[J]. 地学前缘, 2003, 10(3): 51-60.
- Wu Fuyuan, Ge Wenchun, Sun Deyou, et al. Discussions on the lithospheric thinning in eastern China[J]. Earth Science Frontiers, 2003, 10(3): 51-60(in Chinese with English abstract).
- [59] Best M G. Igneous and Metamorphic Petrology(2nd Edition)[M]. Oxford: Blackwell Science Ltd., 2003: 283-315.
- [60] Zhu R X, Yang J H, Wu F Y. Timing of destruction of the North China Craton[J]. Lithos, 2012, 149(1-2): 51-60.
- [61] 刘翠, 邓晋福, 苏尚国, 等. 华北地区燕山期岩浆活动热供给的初步数值模拟[J]. 地学前缘, 2006, 13(2): 158-164.
- Liu Cui, Deng Jinfu, Su Shangguo, et al. The numerical simulation of heat fluxes of Yanshanian igneous activity, North China[J]. Earth Science Frontiers, 2006, 13(2): 158-164(in Chinese with English abstract).
- [62] Hattori K. High-sulfur magma, a product of fluid discharge from underlying mafic magma: Evidence from Mount Pinatubo, Philippines[J]. Geology, 1993, 21(12): 1083-1086.
- [63] 王玉往, 王京彬, 龙灵利, 等. 岩浆混合作用的类型、标志、机制、模式及其与成矿的关系——以新疆北部为例[J]. 岩石学报, 2012, 28(8): 2317-2330.
- Wang Yuwang, Wang Jingbin, Long Lingli, et al. Type, indicator, mechanism, model and relationship with mineralization of magma mixing: A case study in North Xinjiang[J]. Acta Petrologica Sinica, 2012, 28(8): 2317-2330(in Chinese with English abstract).
- [64] 张会琼, 王京彬, 王玉往. 新疆克拉玛依岩体岩浆混合作用的地球化学特征及其成矿意义[J]. 矿床地质, 2010, 29(S1): 1147-1148.
- Zhang Huiqiong, Wang Jingbin, Wang Yuwang. The geochemistry characteristics of the magma mixing process in Kelamayi pluton of Xingjiang Province, and its implication on ore-forming mechanism[J]. Mineral Deposits, 2010, 29(S1): 1147-1148(in Chinese with English abstract).
- [65] 苟正彬, 汪雄武, 彭慧娟, 等. 西藏甲玛铜多金属矿床岩浆混合作用及对成矿的贡献[J]. 中国地质, 2012, 39(1): 156-169.
- Gou Zhengbin, Wang Xiongwu, Peng Huijuan, et al. The role of magma mingling in mineralization of the Jiama copper-polymetallic deposit in Tibet[J]. Geology in China, 2012, 39(1): 156-169(in Chinese with English abstract).
- [66] 杜杨松, 刘金辉, 秦新龙, 等. 岩浆底侵作用研究进展[J]. 自然科学进展, 2003, 13(3): 15-20.
- Du Yangsong, Liu Jinhui, Qin Xinlong, et al. Advance in magma uplating process research[J]. Progress in Natural Science, 2003, 13(3): 15-20(in Chinese).

Geological–geochemical characteristics of the Xingjiashan Mo deposit in Jiaodong and their geological significance

XUE Yu–shan, LIU Zhen–jiang, CHENG Shao–bo, ZHU Bao–lin

(State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract: The Xingjiashan Mo–W deposit is the only large–size molybdenum deposit in Jiaodong, which is well known for numerous gold orefields. In order to find out the ore–forming mechanism of this deposit, the authors conducted systematic geological survey and geochemical analysis in the Xingjiashan Mo deposit. The results show that the Xingjiashan Mo deposit has experienced magmatic hydrothermal period (comprising skarn stage, quartz–sulfides stage and carbonates stage) and supergene oxidation period. Molybdenite mainly occurs in garnet–vesuvianite skarn of the quartz–sulfidies stage. Geochemical data indicate that substances like SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 and Fe_2O_3 migrated into the skarn from Xingfushan monozie granite, while CaO and MgO were brought outward. The migration of oxides provided enough substance for the formation of skarn minerals. The obvious similarity of REE patterns and spider diagrams between skarn rocks, stock and marble implies a closely genetic link between them. Besides, the values of δEu and δCe rising from ores to remote Pb–Zn mineralization marble might record the environment change from reducing to oxidizing in the post–ore stage. The C–O isotopic compositions of calcite veins also show the granitic origin features. In addition, the low Re content in molybdenum of this deposit may indicate that Mo was derived from the lower crust. The Xingjiashan Mo deposit is a typical contact metasomatic skarn deposit formed in early Yanshanian period.

Key words: Xingjiashan Mo deposit; skarn; element geochemistry; C–O isotope; ore–forming mechanism

About the first author: XUE Yu–shan, male, born in 1987, master candidate, mainly engages in the study of mineral deposits and geochemistry; E–mail: ysxuecugb@126.com.

About the corresponding author: LIU Zhen–jiang, male, born in 1983, doctor, lecturer, engages in teaching and study of mineral deposits; E–mail: lzj@cugb.edu.cn.