拉拉铁氧化物铜金钼钴稀土矿床辉钼矿的多型及标型特征

王奖臻¹,李泽琴¹,刘家军²,李朝阳³

(1. 成都理工大学 环境与土木工程学院,四川 成都 610059; 2. 中国地质大学地矿系,北京 100083; 3 中国科学院 地球化学研究所,贵州贵阳 550002)

摘 要: 用 X 射线衍射和电子探针等方法, 研究了拉拉铁氧化物 铜 金 铝 钻 稀土矿床辉钼矿的标型特征。结果表明, 辉钼矿有 2H+ 3R 和 2H 两种多型。2H+ 3R 型辉钼矿中 Se, Te, Cu 质量分数较高, 平均分别为 0.16%, 0.06% 和 0.39%; 2H 型的 Se, Te, Cu 质量分数较低, 分别为 0.05%, 0.03% 和 0.24%。2H+ 3R 型辉钼矿中的 w (Re) 较高, 平均为 112×10^{-6} 。辉钼矿的铅同位素放射成因铅极高, w (206 Pb) / w (204 Pb) , w (207 Pb) / w (204 Pb) , w (208 Pb) / w (204 Pb) 比值分别为 50. 622 ~ 70. 573, 17. 719~ 19. 100, 43. 013~ 46. 324; 硫同位素具陨石硫特征。辉钼矿与黄铜矿等硫化物具有相同的物质来源和成因机制。

关键词: 铁氧化物 铜金 铀 稀土矿床; 辉钼矿; 多型; 华南

中图分类号: P578. 291; P618. 4 文献标识码: A 文章编号: 100 + 1412(2004) 02-0096-04

铁氧化物 铜 金 (铀 钼 钻 稀土) 矿床是世界上近年来确定的一种新的矿床类型 $^{[1]}$ 。迄今已对该类矿床中的铜、金、铀以及稀土元素矿化进行了详细的研究 $^{[2]}$,但是对该类矿床中钼元素的富集规律以及辉钼矿的矿物学特征等的研究仍是空白。拉拉铁氧化物 铜 金 (铀 钼 钻 稀土) 矿床钼的 富集 极为突出,而且与铜的富集有密切的关系;同时该矿床钼的富集程度很高,储量超过 20 万吨 $^{[3]}$,平均品位 w (Mo) = 0.03%,具有极高的经济价值。因此针对该矿床开展与钼矿化有关的研究,不仅具有重要的理论意义,而且具有显著的经济意义。本文主要论述了该矿床中辉钼矿的成分、多型性和同位素特征,对钼的富集规律的研究将另文讨论。

1 地质背景

拉拉矿床位于扬子地块西缘、康滇地轴中段,在 早中元古代为大陆裂谷环境⁴。矿区出露的地层

为元古代河口群、会理群小青山组和侏罗系。河口 群由一套偏碱性的变质火山岩和变质海相沉积岩所 组成。岩石变质程度为高绿片岩相至角闪岩相. 岩 性为(磁铁)石榴黑云片岩、(磁铁矿)石英钠长岩、大 理岩以及云母石英片岩。矿床的工业矿体均赋存于 河口群地层中。矿区构造主要为 EW 向和 SN 向。 SN 向的 F₂₉与 F₁₃断层分别构成了矿区的东、西边 界。EW 向的 F₁断层是一条多期活动的韧 脆性剪 切带, 它控制了矿体的延伸方向与空间展布。拉拉 矿床的矿石可以分为两种主要类型,即石英钠长岩 型和黑云片岩型。前者的矿物组合为磁铁矿+ 黄铁 矿+ 辉钼矿+ 钠长石+ 石英, 后者则为黄铁矿+ 黄 铜矿+ 黑云母+ 辉钼矿+ 萤石。矿石的主要金属矿 物为磁铁矿、黄铁矿、黄铜矿, 其次为辉钼矿、斑铜 矿、辉钴矿、赤铁矿, 尚见少量磁黄铁矿、自然金、叶 碲铋矿和碲银矿。常见矿石构造为伴随塑性变形而 形成的平行定向构造如条带状构造、条纹状构造,伴 随脆性变形所形成的网脉状构造、角砾状构造。 矿 床属热液成因,可以分为3个成矿阶段。

收稿日期: 2003-08-27; 修订日期: 2004-03-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(40172039)和中国科学院知识创新项目(KZCX2-101)资助。

2 辉钼矿的多型

拉拉矿床辉钼矿广泛发育,它们呈稀疏浸染状、条带状和条纹状产出。辉钼矿一般呈他形鳞片状,结晶完好时呈自形六方板状,粒度多在 0.01~0.1 mm 之间;集合体呈放射状、束状等。

自然界辉钼矿有六方晶系二层型的 2H 以及三方晶系三层型的 3R 两种多型, 此外, 还常见 2H+3R 混合型。X 射线衍射分析结果, 表明拉拉矿床的辉钼矿有 2H+3R 型以及 2H 型(图 1)。这两种辉钼矿的晶体结构有很大不同(表 1),而且 2H 型与 2H+3R 型辉钼矿形成于不同的成矿阶段。前者形成于第一成矿阶段, 而后者形成于第二成矿阶段。它们的形成温度也有差别, 2H 型的形成温度约为 500° C, 而 2H+3R 型的形成温度为 280° C。这与实验研究结果: 3R 型辉钼矿的形成温度一般低于 350° C,而 2H 型的辉钼矿形成的温度比较高,多在

600℃以上是相吻合的。此外, 矿床中两种多型辉钼矿的产状也不一样, 2H 型主要产在石英钠长岩型矿石中, 辉钼矿主要与磁铁矿紧密共生, 常见其被磁铁矿包裹的现象。2H+3R型主要产在黑云片岩型矿石中, 其发育程度与萤石化关系密切, 凡萤石化强烈的地方, 这种多型的辉钼矿也就越发育。

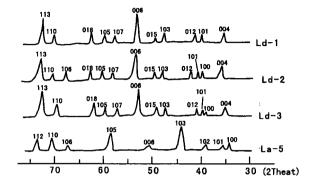


图 1 辉钼矿的 X 射线衍射图谱 Fig. 1 X-ray diffraction pattern of molybdenite (由四川大学材料分析中心用 Philip X 射线衍射仪分析。 前 3 个样为 2H+ 3R 型,最后一个样为 2H 型)

表 1 拉拉矿床辉钼矿多型的晶体结构特征

Table 1 Polytype crystal textural features of molybdenite from Lala Mo deposit

多型	晶系	空间群	单位晶胞棱长(Ù)		X-射线强谱线(Ù)	
		工门针	a_0	c_0	不划 线 进电线(U)	ルンル に (○)
2H 型	六方(二层型)	$\mathrm{D}^4_{6\overline{\mathrm{h}}}\mathrm{P} 6_3\mathrm{mm}\mathrm{C}$	3. 612	12. 251	6. 10, 2. 27, 1. 101, 1. 034	500
2H+ 3R型	六方+ 三方(三层型)	$C_{3\overline{w}}^{5}$ R3m	3. 164	12. 245 18. 364	6. 12, 2. 714, 2. 04, 1. 531	280

3 辉钼矿的成分标型

本文分析了 9 个辉钼矿单矿物的化学成分(表2)。由表可见,虽然矿床中不同多型辉钼矿的 Mo,S 以及 Fe 的质量分数基本相同,但是在微量元素质量分数方面,却有很大差别。2H 型辉钼矿中 Cu, Se, Te 的质量分数较低,平均分别为 0.24%,0.05% 和0.03%。而 2H+3R 混合型中这些元素的质量分数较高,平均分别为 0.39%,0.16% 和 0.06%。造成这种现象的原因可能是因为它们形成于不同的阶段,矿液的成分以及沉淀时的物理化学条件不同所致。2H 型形成较早,一方面矿液中的 Cu, Se, Te 浓度较低,另一方面成矿的温度较高不利于类质同像的进行,因而 2H 型辉钼矿中这些元素的值较低。相

反 2H + 3R 型辉钼矿形成较晚, 由于其他元素的沉淀, 矿液中的 Cu, Se, Te 浓度相对较高, 加之温度的降低有利于类质同像的进行, 因而形成的辉钼矿中 Cu, Se, Te 较高。成矿晚期有碲银矿等含 Te 矿物出现^[5], 佐证了成矿晚期阶段矿液中的 Se, Te 浓度较高的推断。

此外,本文用 ICPM S 方法测定了 2H + 3R 型辉钼矿的铼(表 3)。这些辉钼矿的 w (Re) 十分接近,平均值为 112×10^{-6} 。这一数值比斑岩钼矿中的辉钼矿的铼高出一倍多,但低于斑岩铜矿中的辉钼矿的铼,而与碳酸岩型钼矿中辉钼矿的铼的质量分数相近。一些研究表明,辉钼矿中的铼与成矿物质来源有关,碳酸岩型钼矿和斑岩铜矿的成矿物质有相当一部分来自地幔,其中的铼较高,因此形成的辉钼矿的铼也较高。反之主要由壳源热液形成的辉钼矿的铼质量分数很低 6 。由此可以推断拉拉矿床的成

表 2 拉拉矿辉钼矿电子探针分析结果

Table 1 Electronic probe analysis of the molybdenite

 $w_{\rm B}$ /%

多型	样品号	S	Мо	Fe	Cu	Se	Те	Σ
	Op77-3	39. 36	58. 57	0.09	0. 65	0. 19	0.08	98. 93
	La59-1	39. 01	59.01	0. 19	0. 13	0. 27	0.11	99. 62
2H +	La59-2	39. 81	59. 22	0. 11	0. 12	0.09	0.06	99. 41
3R 型	D12-1	40. 20	58. 58	0. 20	0.41	0.06	0.02	99. 47
	D12-2	39. 58	59. 24	0. 15	0. 54	0. 14	0.02	99. 67
	La26	39. 40	59. 37	0. 16	0.49	0. 22	0.06	99. 70
	La5-1	39. 96	59. 11	0. 14	0. 13	0. 08	0. 07	99. 41
2H 型	La5-2	39. 99	59. 48	0.06	0. 14	0.04	0.01	99. 72
	SL-1	40. 14	59. 49	0. 16	0.09	0. 03	0.02	99. 93

表 3 拉拉矿床 2H+ 3R 型辉钼矿的铼、锇分析

Table 3 Re, Os analysis of molybdenite (2H+ 3R)

矿床类型	拉拉矿床*				斑岩钼矿	斑岩铜矿	碳酸岩型钼矿
	La 1	LD- 1	LD-2	LD-3	以石 扣 V	なる 刊り	拟敌石兰竹业
w (Re) / 10 ⁻⁶	121. 28	120. 45	111.88	121. 50	53	720	152
w (Os) / $10^{-\ 9}$	1282	1278	1203	1229	_	_	487

^{*} 由中国地质科学院岩矿测试技术研究所杜安道分析。

矿物质至少部分来自地幔。

4 辉钼矿的同位素特征

本文分析了 4 个辉钼矿的铅、硫同位素(表 4)。 $w(^{206}\text{Pb})/w(^{204}\text{Pb}), w(^{207}\text{Pb})/w(^{204}\text{Pb}), w(^{208}\text{Pb})/w(^{204}\text{Pb}), w(^{208}\text{Pb})/w(^{204}\text{Pb}), w(^{208}\text{Pb})/w(^{204}\text{Pb})$ 比值分别为 50. 622~ 70. 573, 17. 719~19. 100, 43. 013~ 46. 324。可见放射成因铅特别高,源区 μ 值也很高。这表明铅来自含铀及钍都很高的上地壳岩石。从区域地质资料来看, 河口群和下伏的康定群都富含铀、钍^[8],因此推断矿床的铅可能主要来自河口群和康定群岩石。如果钼与铅同

源,那么钼也应主要来源于这两套地层。

由表 4 还可见, 辉钼矿的 $\delta(^{34}S) = 1.82 \times 10^{-3}$ ~ 2.25 × 10^{-3} , 与陨石硫极为接近, 而且变化范围很小, 这表明形成辉钼矿的硫主要来自河口群形成时由火山物质从深部带来的硫, 即地幔硫。

此外, 辉钼矿的铅同位素组成与前人所测定的黄铜矿的铅同位素组成十分接近(表 4)。这说明辉钼矿与黄铜矿在成矿物质来源上有一致性, 亦即铜、钼矿化具同源性。辉钼矿的硫同位素组成与黄铜矿亦十分接近(表 4)。由于辉钼矿和黄铜矿形成的温度大致相同, 因此成矿过程中硫同位素的分异程度也相近, 因此从二者硫同位素基本一致的事实可以推断二者的硫来源是一致的。

表 4 辉钼矿的硫、铅同位素分析结果*

Table 4 S, Pb isotope analysis of molybdenite

样品号		硫同位素			
件如写	w (²⁰⁶ Pb) / w (²⁰⁴ Pb)	$w~(^{207}{\rm Pb}) / w~(^{204}{\rm Pb})$	$w\left(^{208}\mathrm{Pb}\right)$ / $w\left(^{204}\mathrm{Pb}\right)$	μ值	$\delta(^{34}\mathrm{S})/10^{-3}$
La-1	50. 622±0. 01	17.719±0.01	43.613 ± 0.01	20. 78	2. 25
LD-1	69. 222±0. 01	18.953 ± 0.01	44.689 ± 0.01	30. 14	2. 13
LD-2	70. 573 \pm 0. 01	19. 100 ± 0.01	46.324 ± 0.01	30. 82	1.84
LD-3	61.072 ± 0.02	18.348 ± 0.01	44.963 ± 0.03	26. 04	1.82
黄铜矿平均值**	76. 767 ± 0.04	19. 760 ± 0.02	45.082 ± 0.04	-	1. 80

^{*} 由国土资源部宜昌地质矿产研究所同位素室分析; ** 数据引自文献[7]。

5 小结

拉拉铁氧化物 铜金 钼 钴 稀土矿床辉钼矿的 常见多型为 2H+3R型和2H型。辉钼矿多型的发育与其形成温度有关,高温条件下形成2H多型,而低温时则形成床2H+3R多型。

不同多型的辉钼矿微量元素值有很大的不同。 2H+3R 型辉钼矿含 Se, Te, Cu 较高, 而 2H 型的 Se, Te, Cu 含量较低。 2H+3R 型辉钼矿中的 w (Re) 较高, 平均为 112×10^{-6} 。

拉拉矿床的辉钼矿的铅同位素以放射成因铅极高为特征,并且与其他硫化物的铅同位素组成一致。 辉钼矿的硫同位素具陨石硫特征。矿床的辉钼矿与 黄铜矿等硫化物具有相同的物质来源。

致谢: 野外工作期间得到拉拉矿朱志 全、李学清等同志的大力协助、 谨致谢忱!

参考文献:

- [1] Hitzman M W, Oreskes N, Einaudi M T. Geological characteristics and tectonic setting of Proterozoic iron oxide(Ch-U-Au-REE) deposits[J]. Precambrian Res , 1992, 58: 241-287.
- [2] Hiztman M W. Iron Oxide-Cu-Au Deposits: what, where, when, and why[A]. In: Porter, T. M., (ed), Hydrothermal Iron Oxide Copper-Gold and Related Deposits: A Global Perspective [C]. Austrilian Mineral Foundation, Adelaide, 2000. 9-25.
- [3] 西南冶金地质局 603 地质队. 四川省会理县拉拉铜矿落凼矿区 详细勘探地质报告[R]. 成都: 西南冶金地质勘查局, 1982. 285.
- [4] 华仁民. 论昆阳拗拉谷[1]. 地质学报, 1990, (4): 289-301.
- [5] 孙燕, 李承德, 冯祖杰. 四川省拉拉铜矿床含金性及金的赋存状态研究[J]. 矿物岩石, 1994, 14(2): 67-73.
- [6] 黄典豪. 东秦岭地区钼矿床中辉钼矿的铼含量及多型特征[J]. 岩石矿物学杂志, 1992, 11(1): 74-83.
- [7] 陈好寿, 冉崇英, 刘卫华, 等. 康滇地轴铜矿床同位素地球化学 [M]. 北京: 地质出版社, 1992. 100.
- [8] 李复汉, 覃嘉铭, 申玉莲. 康滇地区的前震旦纪[M]. 重庆: 重庆 出版社, 1988. 120-125.

POLYTYPE AND TYPOMORPHIC CHARACTERISTICS OF MOLYBDENITE FROM LALA Fe-OXIDE-C+A+M+C+REE DEPOSIT IN SICHUAN PROVINCE, CHINA

WANG Jiang zhen¹, LI Ze qin¹, LIU Jia jun²; LI Chao yang³

- (1. Chengdu University of Technology, Chengdu, 610059, China;
 - 2. China University of Geosciences, Beijing 100083, China;
- 3. Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China)

Abstract: So far Lala is the exclusivel Fe Oxide-Cu-Au-Mo-Co-REE deposit reported in China. Molybdenum mineralization is very strong in the deposit. Lala deposit contains about 20 Mt ore of average Mo, 0. 03%. It has been determined by X-ray that molibdenite from the deposit is 2H+ 3R and 2H types (see to Fig. 1 and T able 1). The averages content of Se, Te, and Cu in 2H+ 3R molybdenite is 0. 16%, 0. 06%, and 0. 39%, respectively. The average content of these elements in 2H molybdenite is 0. 05%, 0. 03%, and 0. 24%, respectively. The content of Re in the 2H+ 3R molybdenite ranges from 111. 88 × 10⁻⁶ to 121. 50 × 10⁻⁶. The lead isotope ratios of molybdenite from the deposit vary considerably, Pb/Pb, 204 Pb, 208 Pb/204 Pb are 0. 622~70. 573, 17.719~19. 100, and 43.013~46.324, respectively. The sulfur isotope composition, δ³⁴S %, range from 1. 82 to 2. 25. It is suggested that molybdenite and chalcopyrite and other sulfides are of the same source and genes is.

Key words: Fe Oxide Cu-Au-U-REE deposit, molybdenite, polytype, South China