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 钴 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⁽²⁰⁶Pb)/w⁽²⁰⁴Pb),w⁽²⁰⁷Pb)/w⁽²⁰⁴Pb),w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/w⁽²⁰⁴Pb)/

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 钴 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 钴 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 振性剪 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。

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。 作者简介:王奖臻(1959),男,河北灵寿人,研究员,博士,从事矿产地质和工程地质研究。

收稿日期: 2003-08-27; 修订日期: 2004-03-08

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℃,而 2H + 3R 型辉钼矿的形成温度一般低于 350℃,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。





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 cryst	al textural featur	es of molvbden	ite from I	Lala Moder	posit
1 abre 1	i oiy type a yst	a containa itatui	to or morybutur	ne nom i	Jaia mo uci	posit

多型	日文	穴问班	单位晶胞棱长(Ù)		v 射线改递线(Ť)	取ける ほう いう	
	田尔	工内针	a ₀	c ₀	不别线强唱线(0)	形成温度(C)	
2H 型	六方(二层型)	$\mathrm{D}_{6\overline{h}}^{4}\mathrm{P}6_{3}\mathrm{mmC}$	3.612	12.251	6. 10, 2. 27, 1. 101, 1. 034	500	
2日, 2日 刑	ふた、二七(二日刑)	C ⁵ D2m	2 164	12.245	6 12 2 714 2 04 1 521	280	
2日+ 56 堂	八万+二万(二层型)	C_{3v} R5m	5.104	18.364	0. 12, 2. 714, 2. 04, 1. 551	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 ICPMS 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	课
-----	--------	---------	---

Table 1 Electronic probe analysis of the molybdenite								W B/ %
多型	样品号	S	M o	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		拉拉码	广床*		斑岩钮矿	斑岩铜矿	诺默当到纪立
	L a 1	LD- 1	LD-2	LD-3	□ □ □ □ □ □ □ □ □ □ □ □ □ □ □ □ □ □ □	「近石"山が	11000011111111111111111111111111111111
$w~({\rm Re})/10^{-6}$	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。

辉钼矿的同位素特征 4

本文分析了4个辉钼矿的铅、硫同位素(表4)。 $w ({}^{206}\text{Pb}) / w ({}^{204}\text{Pb}), w ({}^{207}\text{Pb}) / w ({}^{204}\text{Pb}), w ({}^{208}$ Pb) / w (²⁰⁴Pb) 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	an al ysis	of	molybdenite
---------	----	---------------------	---------	------------	----	-------------

样品号		铅同位	素		硫同位素
	$w ({}^{206}\text{Pb}) / w ({}^{204}\text{Pb})$	$w~(^{207}\mathrm{Pb})$ / $w~(^{204}\mathrm{Pb})$	$w(^{208}\mathrm{Pb})/w(^{204}\mathrm{Pb})$	μ值	$\delta(^{34}S) / 10^{-3}$
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±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:

- 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[J]. 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 CHAHMACO 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, $\frac{206}{Pb}$, $\frac{204}{Pb}$, $\frac{208}{Pb}$, $\frac{208}{Pb}$, $\frac{204}{Pb}$, $\frac{208}{Pb}$, $\frac{208}{Pb}$, $\frac{204}{Pb}$, $\frac{208}{Pb}$, $\frac{204}{Pb}$, $\frac{208}{Pb}$, $\frac{20$

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