



Characteristics of Trace Elements in Molybdenite and Its Application in Mineral Deposits

Sun Pengcheng, Li Chao^{*}, Zhou Limin, Qu Wenjun, Li Xinwei, Zhao Hong, Du Andao

Key Laboratory of Re-Os Isotope Geochemistry, China Geological Survey, National Geological Experiment and Test Center, Beijing, China

Email address:

pengchengsun1225@163.com (Sun Pengcheng), Re-Os@163.com (Li Chao)

^{*}Corresponding author

To cite this article:

Sun Pengcheng, Li Chao, Zhou Limin, Qu Wenjun, Li Xinwei, Zhao Hong, Du Andao. Characteristics of Trace Elements in Molybdenite and Its Application in Mineral Deposits. *Science Discovery*. Vol. 9, No. 6, 2021, pp. 335-339. doi: 10.11648/j.sd.20210906.20

Received: October 31, 2021; **Accepted:** November 13, 2021; **Published:** November 17, 2021

Abstract: Previous studies on molybdenite are mainly focused on Re-Os dating for a deposit, by contrast there have relatively little on trace elements in molybdenite. On the basis of statistical summarizing the previous research results, this paper discusses the variation of trace elements of molybdenite in various deposits and the combination of the different trace elements in molybdenite of different deposits, which is expected to expand its application in mineral deposit science. The results show that Re and W contents in molybdenite have the potential to be used as tracer to trace its sources. Molybdenite in different types of deposits has different trace elements composition and content, which mainly depends on the ore-forming fluids. Trace elements exist in various states in molybdenite, including isomorphic substitution, inclusion, adsorption and so on. Elements such as Re, W, Se, Te and Nb can enter the molybdenite lattice by replacing Mo or S, while Pb, Zr, Fe and REE those elements mainly appear as mineral inclusions. Most trace elements (for Fe, Cu, Te, etc.) are positively correlated, which may indicate that their sources are in similar among each other. A few trace elements were negatively correlated with each other, which may reflect the different in their sources.

Keywords: Molybdenite, Deposit, Trace Elements, Occurrence, Source Material

辉钼矿微量元素特征及在矿床学中的应用

孙鹏程, 李超^{*}, 周利敏, 屈文俊, 李欣尉, 赵鸿, 杜安道

国家地质实验测试中心中国地质调查局Re-Os同位素地球化学重点实验室, 北京, 中国

邮箱

pengchengsun1225@163.com (孙鹏程), Re-Os@163.com (李超)

摘要: 前人对辉钼矿的研究主要集中于Re-Os定年研究, 对其中微量元素的研究相对较小。本文在总结前人研究成果的基础上, 探讨了辉钼矿的微量元素在各类矿床中的变化及不同矿床中辉钼矿微量元素的组合, 有望扩大其在矿床学中的应用。结果表明, 辉钼矿中Re和W含量具有作为示踪其物源的潜力, 产在不同类型矿床中的辉钼矿具有不同的微量元素组合及含量, 其主要取决于成矿流体。微量元素在辉钼矿中具有多种赋存状态, 包括类质同象替换、包裹体、吸附等。Re、W、Se、Te及Nb等元素可以进入通过类质同象替换Mo或S进入辉钼矿晶格, 而Pb、Zr、Fe、REE等主要呈包裹体的形式出现。多数微量元素(Fe、Cu、Te等)之间存在正相关性, 可能暗示了其来源具有一定的联系。有少量微量元素之间呈负相关, 可能反应了其来源有一定的差异。

关键词: 辉钼矿, 矿床, 微量元素, 赋存形式, 物质来源

1. 引言

辉钼矿(MoS_2), 被认为是钼资源的主要载体, 同时也是钨的载体之一[1]。大量存在于斑岩型矿床、夕卡岩型矿床、铁氧化物铜金矿(IOCg)等金属矿床中, 因此, 其成为限定这几类矿床成矿时代的首选对象。前人已在辉钼矿Re-Os同位素研究方面取得了丰硕的成果。辉钼矿中Re-Os封闭性较好, 不易受后期地质作用干扰[2,3], 大量的研究者主要用于金属矿床时代厘定, 而其中微量元素研究相对较少[1,4,5]。研究其微量元素特征, 对于准确厘定整个成矿过程至关重要。

本文通过统计总结前人研究成果, 论述了辉钼矿中微量元素特征及在矿床学中的应用潜力, 有望进一步扩大其在矿床学中的应用。表明, 除了Re、Os、W外, 辉钼矿中还存在Fe、Ni、Co、Se、Pb、Bi及REE等多种元素, 其具有多种赋存形式。不同的元素组合及含量的变化主要由流体决定。不同的微量元素组合可用以判定矿床类型, Re和W含量可示踪成矿物质来源。

2. 成矿物质来源

辉钼矿通常含有两种晶型(2H和3R)[6~12], 与2H型相比, 3R型辉钼矿常常富集Re。但其含量变化较大, 从0.3~1.0 wt % Re[13,14]。Re与Mo具有相似的地球化学性质, 因此, 成矿过程Re可以替代辉钼矿中Mo的晶格位置而进入辉钼矿晶格[3,15,16]。Stein等认为辉钼矿中Re的含量与Mo的来源具有一定的关系[15], 利用辉钼矿中Re的含量可以示踪成矿金属Mo的来源[15,17,18]。部分研究者认为, 辉钼矿中Re的含量与矿体中Mo的储量呈负相关[6,7,12]。

Mao等表明, 当辉钼矿中Re含量<10 ppm时, 说明成矿物质来源于地壳, Re含量为10~100 ppm时, 成矿物质来源于壳幔混合源, Re含量>100 ppm时, 成矿物质来源于地幔[19]。

3. 辉钼矿微量元素对不同矿床类型的指示

3.1. 对成矿流体的指示

辉钼矿通常被认为是从热液流体中结晶的, 岩浆和变质作用等地质过程很难直接形成辉钼矿。由于 REE^{3+} 与 Mo^{4+} 离子半径差别较大, REE^{3+} 很难类质同象替换Mo而进入辉钼矿晶格, 它们在辉钼矿中最可能存在于流体包裹体或晶体缺陷[20]。因此, 可利用辉钼矿的稀土元素地球化学特征来反演成矿流体的特征[5,21]及研究成矿时流体的物理化学条件[22]。黄凡等认为, 成钼流体通常为富 CO_2 和 Cl^- (个别还富含 F^-), 同时还发现我国内生钼矿床中辉钼矿的稀土元素配分模式呈右倾, 即轻稀土元素(LREE)较重稀土(HREE)富集[20]。毕献武等表明, 富Cl的热液富集LREE, 这可能说明成钼流体较富集LREE而亏损HREE[23]。

3.2. 识别不同矿化类型及成因的依据

辉钼矿中Pb, Bi, Te和一些其他微量元素的含量变化可以作为判断其成因的依据[24]。

3.2.1. 贱金属矿化辉钼矿微量元素特征

Pašava等表明, 成因上与贱金属矿化相关的辉钼矿多数微量元素之间呈现出明显的相关性(Bi和Pb; Te和Sb; As和Se; Ag和As呈正相关)[25], 可能反应了这些元素的来源具有一定的联系。Re与Pb呈现出微弱的相关性, Zr和Sn含量通常较低。出现方铅矿包裹体并偶尔伴生Bi金属和Ag-S相矿物, Re、W和Se在其中分布较为均一, 说明三者可能主要进入辉钼矿晶格, 很少出现含有Re、W和Se的包裹体。

3.2.2. 斑岩型矿床中辉钼矿微量元素特征

与斑岩型铜矿伴生的辉钼矿, Ni和Sn含量很低, 其中Au与Te; Bi和Ag; Pb和As、Au呈正相关, Cu与Bi和Zr也具有一定的正相关[25], 说明Cu与Bi、Pb、Au等元素具有相似的来源。W与其他微量元素没有明显的相关性, 但Re与Se, Nb呈负相关性。尽管Re含量较高, 但很少存在Re的独立矿物。总之, 此类辉钼矿以含有方铅矿包裹体, 少量的黄铜矿。Zhao等表明, 斑岩型矿床在高温成矿阶段形成的少量辉钼矿通常富集Co和Se, 而在低温热液辉钼矿大量沉淀阶段辉钼矿以富集Au、As、Ag和Bi为主[26]。

3.2.3. 与金矿化相关的辉钼矿微量元素特征

与金矿化相关的辉钼矿通常以高Se、Sb、Te、Au和Bi为特征, Pašava等通过对辉钼矿中微量元素研究发现, 不同金矿床中辉钼矿含有最高的Co、Ni和Zr, 且Zr主要来自微小的锆石包裹体, Sn则含量很低[25]。辉钼矿Re含量较高(0.6~113ppm), 说明成矿物质主要来源于壳幔混合源。Bi在金矿床[e.g.27,28]和中-高温岩浆热液矿床中含量较高[e.g.29]仅有少量赋存在中温硫化物矿床中[30]。Ciobanu等认为, 铋的硫化物可以作为迁移和捕获Au的介质[31]。除了与Au矿化伴生的辉钼矿Te含量较高之外(4~375ppm[25], 99~9872 ppm[32], 24~6219 ppm[1]), 其他成因辉钼矿Te含量通常很低。因此, 辉钼矿中高Bi, Te可作为寻找金矿的指标[33]。

3.2.4. 其他类型矿化辉钼矿微量元素特征

Norman等强调了辉钼矿微量元素(尤其是Bi)对花岗岩矿化的指示[34], Voudouris等表明希腊斑岩型铜-钼-金矿床中辉钼矿极富Re, 指出了其在金矿勘探中的重要性[35]。Ciobanu等证实了辉钼矿微量元素在识别年轻岩浆-热液系统的有效性[1]。Pašava等研究认为, 与云英岩化相关的辉钼矿表现为高As、Cu和Zn, 而Co, Ni和Au在多数辉钼矿中较低, 且Re与Pb; Bi与Ag; Te与Se; W和As; Pb和Zn、Re之间呈正相关[25], 说明这几类微量元素来源一致。Re和W; Te和W之间负相关性, 可能反应了Re与W、Te与Ag、W来源存在一定的区别。此种成因类型的辉钼矿具有不同成分的包裹体, 局部出现辉钼矿, 辉钼矿Re含量

较低可能说明成矿物质主要来源于地壳。Cox等表明, Se在岩浆中的迁移主要受硫化物矿物控制[35]。Se多数进入辉钼矿晶格, 仅有少量赋存在Ag-Se矿物包裹体中。Re和W可以替换辉钼矿晶格中Mo的位置, 进入辉钼矿晶格, 而Se和Te可以替换辉钼矿中S的晶格位置[25]。Drábek通过

实验证实了Se可以占据辉钼矿晶格[36], Povarennykh研究发现, 辉钼矿中Se含量可达25% (主要为类质同象替换S) [37], Ødegård表明, 来自于石英脉、黄铁矿和黄铜矿伴生的辉钼矿Se含量为0.7%[38]。

3.3. 作为成矿物质来源的指示剂

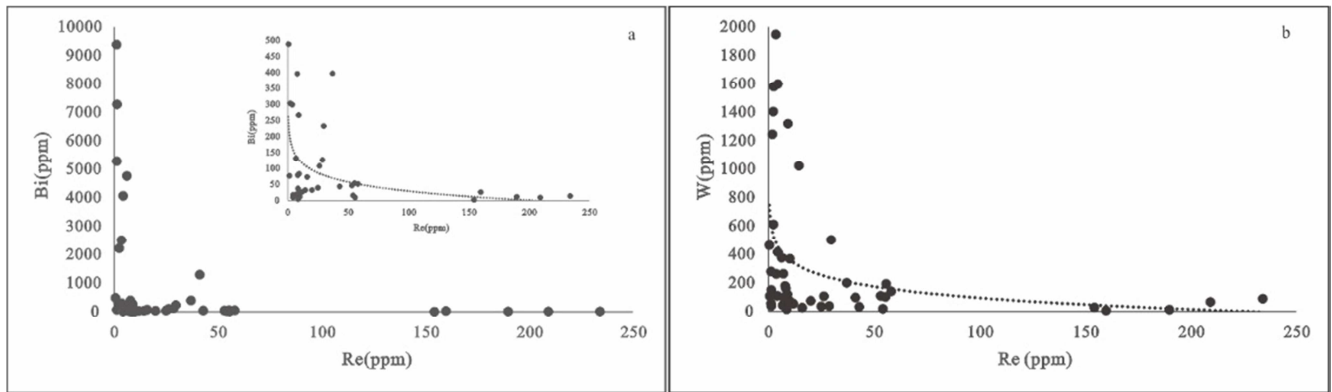


图1 国内钼矿床辉钼矿Re与Bi含量关系图(a)和Re与W含量关系图(b) (数据来源: [21])。

除了辉钼矿中Re含量可以示踪其物质来源之外[17,39,40], 笔者通过总结前人发表的国内辉钼矿微量数据[18], 得出其W与Re含量呈负相关(图1b)。Holland and Turekian表明, 与地幔相比, 大陆地壳相对富集W[41]。因此, 地壳物质贡献越多, 辉钼矿则越富集W。可能说明辉钼矿中W含量具有示踪其物源的潜力。我国内生钼矿床中辉钼矿Re含量与Bi含量呈负相关性(图1a), 其是否可用以指示物质来源及其控制因素有待进一步研究。

4. 辉钼矿中微量元素赋存形式

Plotinskya等表明, 辉钼矿中微量元素除了Re和W以类质同象的形式替换Mo进入辉钼矿晶格, 其余金属元素(Fe, Co和Bi)在其中主要以微米-纳米矿物包裹体的形式存在[42], 多数微量元素之间具有一定相关性, 而Re和W没有与这些微量元素存在明显的相关性, 但是Re和W会呈现出负相关性(图1b)。W可以进入辉钼矿晶格[e.g., 43], 也可能以矿物包裹体的形式存在。Lin等表明, Bi^{3+} 和 Pb^{2+} 的电子结构类似, Bi和Pb在多数硫化物矿物中含量较高[44], 其中以方铅矿为主[30, 45]。因此, 辉钼矿中Bi、Pb等微量元素含量异常可能与其中含有一些方铅矿、辉铋矿等矿物包裹体有关。形成于洋岛环境的斑岩型Cu矿床通常Re含量较高(多数超过400 ppm), W含量较低(<10 ppm)。而构造环境为安第斯型的斑岩型Cu矿床中辉钼矿以低Re, 高W(几百ppm)为主[42]。形成于碰撞背景的斑岩型矿床, 辉钼矿以低Re和较高W为特征。因此, 辉钼矿微量元素地球化学特征可用以示踪斑岩型铜(钼)矿床中金属来源和研究其大地构造背景的有效工具。

综上所述, 辉钼矿中微量元素有多种存在形式, 可以用于指示不同的矿化类型, 进而可用以勘探不同矿床的依据。

5. 结论

辉钼矿中微量元素特征可用于指示不同的矿化类型, 进而可作为勘探不同类型矿床的指标及示踪成矿物质来源的依据。辉钼矿中Re和W含量变化具有示踪其成矿物质来源的潜力, 而Bi与Re也呈明显的负相关, 其是否可用以指示物质来源, 有待进一步研究。辉钼矿中微量元素具有多种赋存形式, 其含量的变化主要由成矿流体的性质决定。

致谢

本文为国家自然科学基金(41873065)、科技部重点研发计划项目(2020YFA0714800)联合资助的成果的阶段性成果之一。

参考文献

- [1] Ciobanu C L, Cook N J, Kelson C R, Guerin R, Kalleske N, Danyushevsky L. 2013. Trace element heterogeneity in molybdenite fingerprints stages of mineralization. *Chemical Geology*. 347: 175-189.
- [2] Stein H J. 2006. Low-rhenium molybdenite by metamorphism in northern Sweden: Recognition, genesis, and global implications. *Lithos*, 87: 300-327.
- [3] 李超, 屈文俊, 杜安道, 周利敏. 2012. 含有普通钼的辉钼矿Re-Os同位素定年研究. *岩石学报*, 28(2): 702-708.
- [4] 黄凡, 王登红, 陈毓川, 王成辉, 唐菊兴, 陈郑辉, 王立强, 刘善宝, 李建康. 2013. 中国钼矿中辉钼矿的稀土元素地球化学及其应用. *中国地质*, 40(1): 287-301.

- [5] 王登红, 李超, 陈郑辉, 王成辉, 黄凡, 屈文俊. 2012. 辉钼矿在矿床学研究中的新用途(I): 稀土元素示踪. 吉林大学学报(地球科学版), 42(6): 1647-1655.
- [6] Giles D L, Schilling J H. 1972. Variation in rhenium content of molybdenite. *Proc. Internat. Geol. Congr. 24th Session. Section, 10*, 145-152.
- [7] Newberry R J. 1979. Polytypism in molybdenite (II); Relationships between polytypism, ore deposition/alteration stages and rhenium contents. *American mineralogist*, 64 (7-8), 768-775.
- [8] Todorov T, Staikov M. 1985. Rhenium content in molybdenite from ore mineralizations in Bulgaria. *Geologica Balcanica* 15 (6), 45-58.
- [9] Ishihara S. 1988. Rhenium contents of molybdenites in granitoid-series rocks in Japan. *Economic Geology*, 83 (5), 1047-1051.
- [10] Xiong Y, Wood S A. 2001. Hydrothermal transport and deposition of rhenium under subcritical conditions (up to 200°C) in light of experimental studies. *Econ Geol* 96: 1429-1444.
- [11] Xiong Y, Wood S A. 2002. Experimental determination of the hydrothermal solubility of ReS_2 and the Re-ReO_2 buffer assemblage and transport of rhenium under supercritical conditions. *Geochemical Transactions*, 3 (1): 1-10.
- [12] Berzina A N, Sotnikov V I, Economou-Eliopoulos M, Eliopoulos D G. 2005. Distribution of rhenium in molybdenite from porphyry Cu-Mo and Mo-Cu deposits of Russia (Siberia) and Mongolia. *Ore Geology Reviews*, 26 (1-2), 91-113.
- [13] McCandless T E, Ruiz J, Campbell A R. 1993. Rhenium behavior in molybdenite in hypogene and near-surface environments: Implications for Re-Os geochronometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57 (4), 889-905.
- [14] Grabezhev A I, Voudouris P C. 2014. Rhenium distribution in molybdenite from the Vosnesensk porphyry Cu±(Mo, Au) deposit (southern Urals, Russia). *The Canadian Mineralogist*, 52 (4), 671-686.
- [15] Stein H J, Markey R J, Morgan J W, Hannah J L, Schersten A. 2001. The remarkable Re-Os chronometer in molybdenite: how and why it works. *Terra Nova*, 13 (6): 479-486.
- [16] Stein H J, Schersten A, Hannah J, Markey R. 2003. Subgrain-scale decoupling of Re and 187Os and assessment of laser ablation ICP-MS spot dating in molybdenite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67 (19): 3673-3686.
- [17] Mao J W, Zhang Z C, Zhang Z H, Du A D. 1999. Re-Os isotopic dating of molybdenites in the Xiaoliugou W (Mo) deposit in the northern Qilian mountains and its geological significance [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63 (11-12): 1815-1818.
- [18] Blevin P L. 2004. Redox and compositional parameters for interpreting the granitoid metallogeny of eastern Australia: Implications for gold-rich ore systems. *Resource Geology*, 54 (3), 241-252.
- [19] Mao Z H, Cheng Y B, Liu J J, Yuan S D, Wu S H, Xiang X K, Luo X H. 2013. Geology and molybdenite Re-Os age of the Dahutang granite-related veinlets-disseminated tungsten ore field in the Jiangxin province, China. *Ore Geol Rev* 53: 422-433.
- [20] 黄凡, 王登红, 陈毓川, 王成辉, 唐菊兴, 陈郑辉, 王立强, 刘善宝, 李建康, 张长青, 应立娟, 王永磊, 李立兴, 李超. 2014. 中国内生钼矿床辉钼矿的微量元素特征研究. *矿床地质*, 33(6): 1193-1212.
- [21] Mao G, Hua R, Gao J, Li W, Zhao K. 2009. Existing forms of REE in gold-bearing pyrite of the Jinshan gold deposit, Jiangxi Province, China. *Journal of Rare Earths*, 27 (6): 1079-1087.
- [22] Sasmaz A, Yavuz F, Sagiroglu A, Akgul B. 2005. Geochemical patterns of the Akdagmadeni (Yozgat, Central Turkey) fluorite deposits and implications. *Journal of Asian Earth Sciences*, 24 (4): 469-479.
- [23] 毕献武, 胡瑞忠, 彭建堂, 吴开兴. 2004. 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. *矿物岩石地球化学通报*, 23(1), 1-4.
- [24] Blevin P, Jackson S. 1998. Potential applications of LAM-ICP-MS technology in economic geology: a preliminary study of molybdenite and pyrite. (Abstract, 14th) Australian Geological Convention, Townsville, pp. 6-10.
- [25] Pašava, J., Svojtka, M., Veselovský, F., Ďurišová, J., Ackerman, L., Pour, O.,... & Haluzová, E. 2016. Laser ablation ICPMS study of trace element chemistry in molybdenite coupled with scanning electron microscopy (SEM)—an important tool for identification of different types of mineralization. *Ore Geology Reviews*, 72, 874-895.
- [26] Zhao X Y, Zhong H, Mao W, Bai Z J, Xue K. 2020. Molybdenite Re-Os dating and LA-ICP-MS trace element study of sulfide minerals from the Zijinshan high-sulfidation epithermal Cu-Au deposit, Fujian Province, China. *Ore Geology Reviews*, 118, 103363.
- [27] Drummond S E, Ohmoto H. 1985. Chemical evolution and mineral deposition in boiling hydrothermal systems. *Economic Geology*, 80 (1): 126-147.
- [28] Tuomo O T, Randolph A K. 2005. Gold enrichment and the Bi-Au association in pyrrhotite-rich massive sulfide deposits, Escanaba Trough, Southern Gorda Ridge. *Econ. Geol.* 100, 1135-1150.
- [29] Newberry, R.J., 1998. W- and Sn-skarn Deposits: A 1998 Status Report. Mineralogical Association of Canada Short Course Series, 26, pp. 289-335.
- [30] Wang P, Pan Z L, Weng L B. 1982. *Systematic Mineralogy*, vol. I, Geological Publishing House, Beijing p. 666, (in Chinese).
- [31] Ciobanu C L, Cook N J, Pring A, Brugger J, Danushevsky L, Shimizu M. 2009b. "Invisible gold" in bismuth chalcogenides. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73: 1970-1999.
- [32] Drábek M, Kvaček M, Korečková J, Weiss D. 1989. Tellurium contents in molybdenites from the Bohemian Massif (in Czech). *Věstn. Ústředního Ústavu Geol.* 64: 43-46.

- [33] Norman M, Bennett V, Blevin P, McCulloch M. 2004. New Re-Os ages of molybdenite from granite-related deposits of Eastern Australia using an improved multi-collector. In Geological Society of Australia abstracts (Vol. 74, pp. 129-132). Geological Society of Australia; 1999.
- [34] Voudouris P, Melfos V, Spry P G, Bindi L, Moritz R, Ortelli M, Kartal T. 2013. Extremely Re-rich molybdenite from porphyry Cu-Mo-Au prospects in Northeastern Greece: mode of occurrence, causes of enrichment, and implications for gold exploration. *Minerals*, 3: 165-191.
- [35] Cox R A, Bédard L P, Barnes S J, Constantin M. 2007. Selenium distribution in magmatic sulfide minerals. DIVEX Rapport Annuel 2007, Project SC 26, 11 pp. Québec, Canada.
- [36] Drábek M. 1995. The Mo-Se-S and Mo-Te-S systems. *Neues Jb. Mineral. Abh.* 169, 255-263.
- [37] Povarennykh A S. 1972. Crystal Chemical Classification of Minerals. Plenum Press, New York and London (766 pp.).
- [38] Ødegård M. 1984. A selenium-rich sulphide assemblage in the Caledonides of northern Norway. *Nor. Geol. Tidsskr.* 64, 187-292.
- [39] Mao J W, Zhang Z H, Zhang Z C, Yang J M, Wang Z L, Du A D. 1999. Re-Os age dating of molybdenites in the Xiaoliugou tungsten deposit in the northern Qilian Mountains and its significance. *Geological Review*, 45 (4), 412-417.
- [40] 孙鹏程, 李超, 周利敏, 屈文俊, 孙豪, 李欣尉, 赵鸿, 杜安道. 2021. 中国斑岩铜(钼)矿床中辉钼矿Re含量变化及控制因素. *矿床地质*, 40(2): 273-292.
- [41] Holland H D, Turekian K K. 2003. *Treatise on geochemistry*. Oxford: Elsevier-pergamon, 5: 348-349.
- [42] Plotinskaya O P, Abramova V D, Bondar D, Seltnmann R, Spratt J. 2019. Porphyry Cu(Mo) deposits of the Urals: insights from molybdenite trace element geochemistry. *Proceedings of the 15th SGA Biennial Meeting*, 27-30 August 2019, Glasgow, Scotland. pp. 1019-1022.
- [43] Frondel J W, Wickman F E. 1970. Molybdenite polytypes in theory and occurrence. II. Some naturally-occurring polytypes of molybdenite. *Am. Mineral.* 55: 1857-1875.
- [44] Lin Y, Liu T, Yang Y, Wei G, Pan Z, Tan B. 2014. Petrogenesis of bismuth minerals in the dabaoshan pb-zn polymetallic massive sulfide deposit, northern guangdong province, china. *Journal of Asian Earth Sciences*, 82 (mar.15), 1-9.
- [45] Liu Y J, Cao L M, Liu Z L. 1984. *Elementary Geochemistry*. Geological Publishing House, Beijing, p. 548, (in Chinese).

作者简介

孙鹏程（1992—），男，硕士研究生，主要从事Re-Os分析测试工作。ORCID:0000-0002-5784-1084.