

中国钼矿中辉钼矿的稀土元素地球化学及其应用

黄 凡¹ 王登红¹ 陈毓川² 王成辉¹ 唐菊兴¹ 陈郑辉¹ 王立强¹
刘善宝¹ 李建康¹ 李 超³ 张长青¹ 应立娟¹ 王永磊¹ 李立兴¹

(1.国土资源部成矿作用与资源评价重点实验室,中国地质科学院矿产资源研究所,北京 100037;

2.中国地质科学院,北京 100037;3.国家地质实验测试中心,北京 100037)

摘要:钼矿是中国比较特殊的一个矿种,是近年来找矿突破最大的矿种之一。辉钼矿作为最具工业意义的含钼矿物,广泛分布于各种内生钼矿床中。本文尝试性地对内生独立钼矿或共生钼矿矿床中的辉钼矿进行了 ICP-MS 稀土元素分析。结果表明,各矿床辉钼矿中稀土总量在 10.99~3374 $\mu\text{g/g}$,集中在 10.99~600 $\mu\text{g/g}$ 。时间上,中侏罗世—早白垩世辉钼矿稀土元素含量最高;空间上,北方矿床中辉钼矿的稀土总量较南方高;矿种组合上,独立钼矿、以钼为主的多金属矿中稀土总量要大于其他伴生钼矿矿床。辉钼矿稀土元素配分曲线具有多样性,不同矿集区内矿床成矿时代、矿床类型与矿种组合对稀土元素配分模式影响不明显。辉钼矿中明显富集轻稀土,具有强烈的 Eu 负异常 ($\delta\text{Eu}=0.01\sim 0.80$)、Ce 负异常 ($\delta\text{Ce}=0.24\sim 1.06$,多数 δCe 值 <1) 和 Sm 正异常 ($\delta\text{Sm}=1.29\sim 79.42$)。依据辉钼矿轻稀土富集程度、Sm 和 Eu 等稀土元素异常特征,将辉钼矿稀土元素配分模式分为 6 类,反映了不同辉钼矿成因或成矿流体性质的差异性;依据 LREE、HREE、 δEu 和 δCe 等特征,以及熔体/流体实验结果,推测成钼流体总体上是以富 CO_2 、Cl⁻(个别还富含 F⁻) 和还原性气体成分的成矿流体。内生金属矿床中辉钼矿主要形成于还原性环境,但石英脉型矿床较斑岩型矿床形成条件明显氧化性增强。

关键词:辉钼矿;稀土元素;配分模式;成矿流体;还原环境

中图分类号:P618.65;P595 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-3657(2013)01-0287-15

随着政府对矿产资源的重视和持续投入,中国钼找矿进展突出。截止到 2011 年,中国累计查明钼资源量达 2698 万 t (全国矿产资源潜力评价项目统计数字),已经成为世界第一钼资源大国。钼矿产地遍布全国各地(图 1)。中国钼矿床主要的矿床成因类型有斑岩型、矽卡岩型、斑岩-矽卡岩复合型、碳酸岩型、热液脉型、沉积型及沉积变质型等七大类^[1]。其中,斑岩(矽卡岩)型钼矿床最为主要,占总储量的 69.6%,其次是矽卡岩型和热液脉型钼矿床,分别占总储量的 22.9%和 6.7%。从世界上主要的钼矿类型也可以看出,斑岩型钼矿也是钼金属的主要来源(约 99%^[2]),成为地质学界研究的主要对象^[3-4]。中

国钼矿床类型受区域地质背景的影响较小。从钼矿产出的大地构造位置来看,中国钼矿可划分为 3 个钼成矿域:东部成矿域、西南部成矿域和西北部成矿域,主要分属于中国东部滨太平洋构造域(本文中包括秦祁昆成矿域东段)、特提斯构造域和古亚洲构造域^[5]。大量的辉钼矿 Re-Os 同位素数据^[6]显示,中国钼矿的成矿时间跨度很大,从古元古代到新生代均有钼成矿作用的发生,但成矿时代的分布总体上具有区域性,即西北地区(古亚洲)钼成矿时代主要集中在古生代,东部(滨太平洋)钼矿主要集中在中生代,西南地区(特提斯)钼矿成矿时代主要集中在新生代。

收稿日期:2012-09-28; 改回日期:2012-12-11

基金项目:中国地质大调查项目全国矿产资源潜力评价“重要矿产和区域成矿规律研究”项目(1212010633901)和“中国矿产地质与区域成矿规律综合研究(中国矿产地质志)项目(1212011220369)”共同资助。

作者简介:黄凡,男,1983年生,助理研究员,主要从事矿物、岩石、矿床学研究;E-mail:hfhymn@163.com。

通讯作者:王登红,男,1967年生,研究员,博士生导师,主要从事矿产资源方面的研究;E-mail:wangdenghong@sina.com。

自然界中已发现的含钼矿物达 30 余种^[4],其中分布最广且最具工业意义的是辉钼矿(MoS₂),为各主要类型内生矿床中的主要含钼矿物,可利用的钼矿资源中,约 99%的钼金属来自辉钼矿。由于辉钼矿的广泛分布性,及其 Re-Os 同位素定年技术是迄今为止最精确的金属矿物直接测年手段,关于辉钼矿的多型和 Re-Os 同位素研究已经积累了一批资料^[7-12],但很少有涉及辉钼矿的微量元素研究^[13-14]。因此,本文在对我国钼矿床集中区^[4]划分的基础上,尝试性地对各矿集区内具代表性的内生独立或共伴生钼矿床中(以中生代为主)的辉钼矿稀土元素进行了初步研究,以期对矿床成因和流体性质提供一定约束。

1 样品及测试方法

所选辉钼矿测试样品为“全国矿产资源潜力评

价项目”项目组近年来送测的用于矿床定年的挑纯辉钼矿样品。首先对测试样品进行了筛选,最后共挑得 57 个独立钼矿床或伴生钼的矿床,每个矿床 2~3 个辉钼矿样品,具有较广泛的代表性。实验时,对于每个测试样品,首先准确称取 15 mg 辉钼矿单矿物样品于 10 mL Teflon 六角瓶中,加入 0.5 mL HCl, 1 mL HNO₃,将盖子拧紧,放入烘箱中 105℃加热 24 h,然后打开盖子并定容至 15 mL 采用 X-series ICP-MS 测定微量元素含量。实验在国家地质实验测试中心完成。

2 稀土元素含量及配分曲线特征

辉钼矿稀土元素的测试结果见表 1。各矿床辉钼矿中稀土含量范围为 10.99~3374 μg/g,变化较大,内蒙小狐狸山斑岩型钼矿中存在异常高值

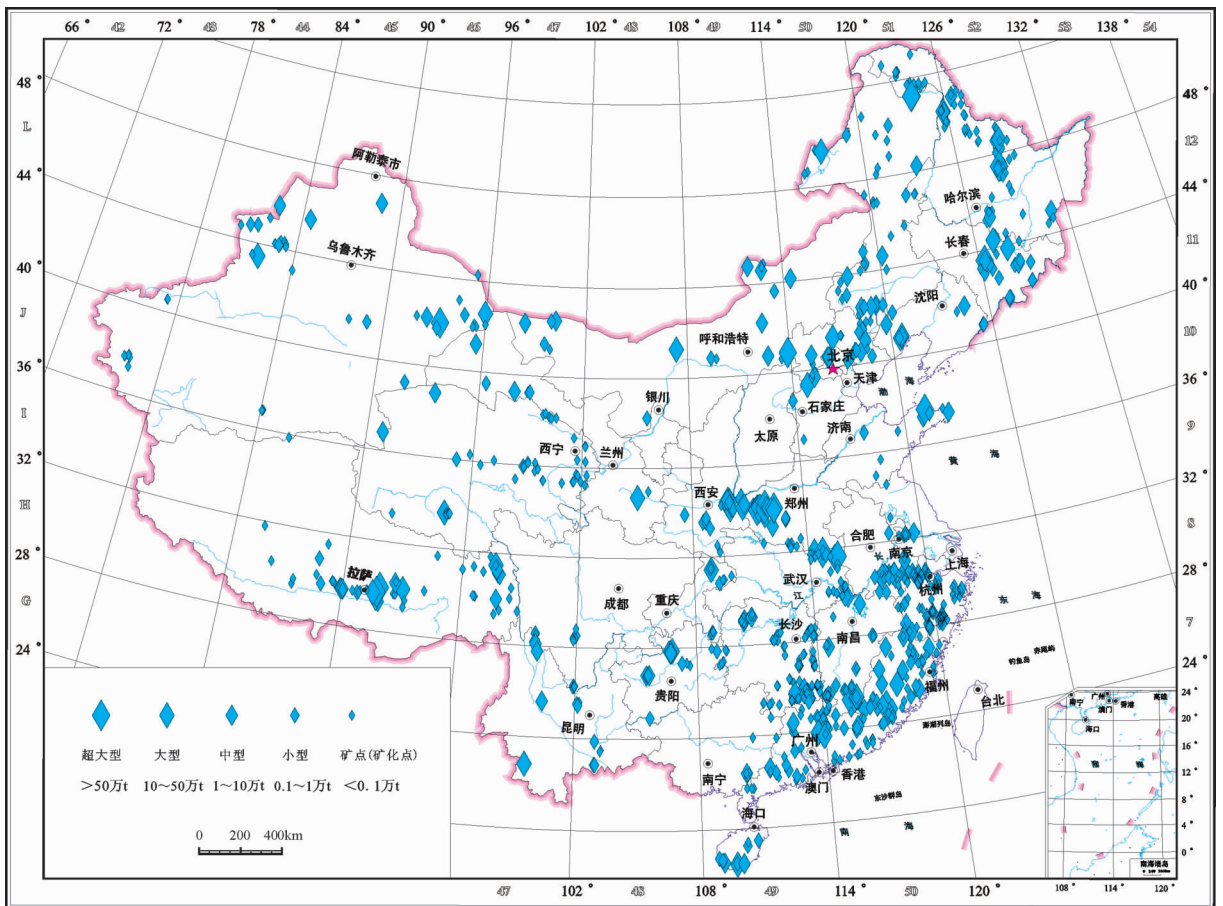


图 1 中国钼矿产地分布图
 (不分矿床类型,据我国重要矿产和区域成矿规律研究项目汇总成果编制,标注了 1084 个钼矿产地)
 Fig.1 Distribution of molybdenum deposits in China
 (Data from the Project of Research on Important Minerals and Regional Mineralization Regularity; 1084 Mo mineral deposits (without classification of deposit types) marked in this map)

表 1 中国钼矿床辉钼矿 ICP-MS 稀土元素测试结果(单位: $\mu\text{g/g}$)

Table 1 ICP-MS dating results of REE in molybdenite from molybdenum deposits in China

矿床编号	矿区	省份	矿种	规模	矿床类型	矿集区	年龄	La	Ce
1	百丈岩	安徽青阳	W、Mo	中型	斑岩矽卡岩型	长江中下游	136.3	146.8	198.6
2	琅琊山	安徽滁州	Cu(Mo)	大型	矽卡岩型	长江中下游	128.6	44.94	57.83
3	沙坪沟	安徽金寨	Mo	超大型	斑岩型	大别山	113.2	109.8	154.4
4	北坑场	福建漳平	Mo、Fe	小型	斑岩型	南岭东(武夷山南)	144.0	3.24	6.59
5	赤路	福建福安	Mo	大型	斑岩型	东南沿海	105.9	112.4	219.3
6	大湾	福建霞浦	Be、Mo	小型	石英脉型	东南沿海	93.0	8.01	17.44
7	砺山	福建仙游	Mo	中型	石英脉型	东南沿海	95.0	8.68	20.48
8	马坑	福建龙岩	Fe、Mo	中型	矽卡岩型	东南沿海	130.5	1.66	3.42
9	上西坑	福建武夷山	Mo	中型	石英脉型	赣北-浙西(武夷山北段)	103.8	100.5	179.2
10	咸格	福建周宁	Mo	小型	斑岩型	东南沿海	102.6	9.88	10.08
11	山口	福建永定	Mo	中型	斑岩型	南岭东(武夷山南)	165.3	37.23	72.03
12	钟腾	福建平和	Cu(Mo)	小型	斑岩型	东南沿海	106.0	1.81	2.97
13	大宝山	广东韶关	Mo 多金属	大型	斑岩型	南岭中(广东)	175.0	23.54	44.53
14	园珠顶	广东封开	Cu、Mo	大型	斑岩型	东南沿海	155.6	0.30	0.69
15	大明山	广西武鸣	W(Mo)	大型	石英脉型	南岭西(广西)	94.4	0.21	0.51
16	马岭	广西宾阳	Cu、W、Mo	小型	石英脉型	南岭西(广西)	95.0	0.56	1.18
17	平天山	广西贵港	Mo	小型	斑岩型	南岭西(广西)	96.8	1.24	2.98
18	工社	广西宾阳	Cu、Mo、W	小型	斑岩型	南岭西(广西)	93.8	1.10	2.21
19	岔路口	黑龙江兴安岭	Mo、Pb、Zn、Ag	超大型	斑岩型	大兴安岭北段	147.0	175.0	347.6
20	高坳背	湖南汝城	W、Mo	中型	石英脉型	南岭中(湖南)	157.3	0.50	1.08
21	龙土排	湖南浏阳	Mo、W	小型	石英脉型	南岭中(湘南)	146.3	1.56	3.54
22	新田岭	湖南郴县	W	大型	石英脉型	南岭中(湘南)	163.4	3.29	8.10
23	走牛坑	湖南汝城	W、Mo	小型	石英脉型	南岭中(湘南)	218.2	24.84	61.65
24	黄沙坪	湖南桂阳	Pb、Zn、W、Mo	大型	岩浆热液型	南岭中(湘南)	157.0	1.33	2.71
25	瑶岗仙	湖南宜章	W	大型	石英脉型	南岭中(湘南)	161.0	1.02	2.66
26	福安堡	吉林舒兰	Mo、W	中型	斑岩型	小兴安岭-张广才岭	166.9	61.51	119.2
27	庵前滩	江西于都	W	中型	石英脉型	南岭东(赣南)	154.8	61.45	114.6
28	长坑	江西于都	W	中型	石英脉型	南岭东(赣南)	180.2	2.20	3.86
29	长坑*	江西于都	W	中型	石英脉型	南岭东(赣南)	159.6	1.31	3.06
30	大吉山	江西全南	W	大型	云英岩石英脉型	南岭东(赣南)	161.0	1.19	3.10
31	荡坪	江西大余	W	大型	云英岩石英脉型	南岭东(赣南)	157.4	2.29	5.23
32	高家山	江西广丰	Cu、Mo	小型	矽卡岩型	赣北-浙西	155.7	0.72	1.35
33	金竹坪	江西上饶	Mo 多金属矿	小型	斑岩型	赣北-浙西	134.1	8.36	15.87
34	井子坳	江西上犹	W-PbZn	大型	矽卡岩型	南岭东(赣南)	170.1	0.34	1.19
35	坑尾窝	江西于都	W	小型	石英脉型	南岭东(赣南)	153.8	0.63	1.49
36	岗美山	江西定南	W	中型	矽卡岩石英脉型	南岭东(赣南)	153.7	127.6	256.1
37	茅坪	江西崇义	W、Sn	大型	石英脉型	南岭东(赣南)	150.1	25.69	61.93
38	盘古山	江西于都	W	大型	石英脉型	南岭东(赣南)	158.3	10.35	24.01
39	狮吼山	江西于都	W、Cu、Fe、Ga	中型	石英脉型	南岭东(赣南)	159.1	13.86	43.57
40	淘锡坑	江西崇义	W	大型	石英脉型	南岭东(赣南)	155.7	0.75	1.98
41	阳储岭	江西都昌	W、Mo	大型	斑岩型	赣北-浙西	144.1	6.73	17.75
42	洋西坑	江西赣县	Mo、W	小型	石英脉型	南岭东(赣南)	155.6	0.76	1.76
43	园岭寨	江西安远	Mo	大型	斑岩型	南岭东(赣南)	162.7	0.68	1.46
44	园岭寨*	江西安远	Mo	大型	斑岩型	南岭东(赣南)	161.6	7.98	16.53
45	小狐狸山	内蒙额济纳旗	Mo	中型	斑岩型	北山	219.7	800.3	1621.4
46	鸡冠山	内蒙赤峰	Mo、Cu	大型	斑岩型	西拉木伦	155.2	65.32	129.5
47	鸡冠山*	内蒙赤峰	Mo、Cu	大型	斑岩型	西拉木伦	126.5	265.0	407.6
48	乌兰德勒	内蒙苏尼特左旗	Cu、Mo	中型	斑岩型	大兴安岭北段	134.0	26.31	65.56
49	乌奴格吐山	内蒙满洲里	Cu、Mo	大型	斑岩型	得尔布干	180.6	27.00	55.47
50	宜里	内蒙鄂伦春	Mo	中型	斑岩型	大兴安岭北段	131.8	17.51	38.46
51	邢家山	山东烟台	Mo、W	超大型	矽卡岩型	胶东	161.4	34.66	69.70
52	三岔沟	山西运城	Au、Ag、Cu、Mo			中条山	1823	6.49	11.91
53	滩上	山西代县	Cu、Mo	小型	斑岩型	燕辽	131.0	21.51	43.05
54	邦铺	西藏墨竹工卡	Mo、Pb、Zn	超大型	斑岩型	冈底斯	14.3	12.58	26.24
55	沙让	西藏工布江达	Mo	超大型	斑岩型	冈底斯	51.0	1.75	3.76
56	雄村	西藏谢门通	Cu、Au	超大型	斑岩型	冈底斯	172.6	0.59	1.33
57	亚贵拉	西藏工布江达	Pb、Zn、Mo	超大型	斑岩矽卡岩型	冈底斯	65.0	0.81	1.71
58	热林	云南香格里拉	Cu、Mo、W	小型	石英脉型	三江	81.2	6.76	8.29
59	休瓦促	云南香格里拉	W、Mo、Be	中型	石英脉型	三江	83.0	1.40	2.63
60	石坪川	浙江青田	Mo	中型	石英脉型	东南沿海	105.0	87.48	175.33

续表 1

矿床编号	矿区	Pr	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
1	百丈岩	20.99	12.31	1.34	5.09	0.65	4.24	0.57	1.36	0.15	0.86	0.12
2	琅琊山	5.47	4.15	0.51	1.37	0.18	1.01	0.20	0.46	0.05	0.29	0.04
3	沙坪沟	14.61	22.09	0.57	2.58	0.65	3.74	1.02	1.69	0.22	1.10	0.17
4	北坑场	0.81	1.11	0.10	0.52	0.07	0.40	0.07	0.19	0.03	0.17	0.02
5	赤路	25.89	27.11	0.83	8.34	0.99	4.20	0.75	1.34	0.14	0.69	0.10
6	大湾	3.09	14.00	0.12	0.91	0.35	2.02	0.57	0.83	0.11	0.45	0.06
7	砺山	4.37	21.08	0.45	2.35	0.87	5.10	1.43	1.83	0.22	0.81	0.11
8	马坑	1.32	10.51	0.14	0.43	0.26	1.70	0.47	0.77	0.12	0.69	0.09
9	上西坑	20.90	20.08	2.38	14.78	2.86	21.60	5.09	14.96	2.20	13.71	1.98
10	咸格	3.10	6.66	0.14	0.29	0.10	0.62	0.17	0.20	0.02	0.05	0.01
11	永定山口	8.13	11.28	0.79	2.84	0.46	2.54	0.49	0.97	0.13	0.68	0.09
12	钟腾	2.43	20.78	0.05	0.11	0.57	3.47	1.19	1.12	0.12	0.10	0.01
13	大宝山	5.74	14.21	0.61	1.88	0.43	2.53	0.61	1.16	0.14	0.63	0.09
14	园珠顶	0.84	8.00	0.03	0.03	0.12	0.71	0.24	0.24	0.03	0.04	0.01
15	大明山	1.24	13.05	0.01	0.01	0.18	1.09	0.38	0.36	0.04	0.04	0.01
16	马岭	0.56	4.79	0.02	0.14	0.08	0.54	0.15	0.27	0.04	0.24	0.05
17	平天山	1.89	16.30	0.02	0.11	0.28	1.72	0.57	0.53	0.06	0.06	0.01
18	王社	1.30	11.34	0.07	0.10	0.16	0.99	0.32	0.38	0.04	0.10	0.02
19	岔路口	35.78	20.29	1.31	8.73	1.16	6.17	1.29	3.80	0.54	3.51	0.52
20	高坳背	0.94	8.71	0.04	0.17	0.16	1.04	0.28	0.35	0.04	0.14	0.02
21	龙王排	1.73	13.80	0.05	0.24	0.23	1.39	0.44	0.48	0.06	0.14	0.02
22	新田岭	2.06	12.37	0.13	0.40	0.34	2.15	0.68	0.74	0.09	0.22	0.02
23	走牛坑	9.00	16.93	0.35	5.45	0.90	4.65	0.98	1.83	0.24	1.39	0.18
24	黄沙坪	1.35	12.15	0.00	0.35	0.37	2.24	0.72	0.76	0.09	0.21	0.02
25	瑶岗仙	1.00	7.74	0.02	0.28	0.15	0.95	0.28	0.33	0.04	0.13	0.01
26	福安堡	16.53	32.28	0.52	5.03	1.01	5.44	1.27	2.07	0.25	1.15	0.14
27	庵前滩	15.06	25.24	0.68	10.50	1.79	10.28	2.25	5.21	0.76	4.81	0.69
28	长坑	1.07	6.51	0.15	0.98	0.20	1.34	0.30	0.71	0.07	0.38	0.06
29	长坑*	0.91	6.10	0.17	0.87	0.23	1.39	0.34	0.76	0.09	0.47	0.06
30	大吉山	1.50	12.37	0.11	1.46	0.43	2.13	0.55	0.70	0.08	0.25	0.02
31	荡坪	1.50	9.70	0.04	0.51	0.21	1.36	0.38	0.62	0.09	0.49	0.07
32	高家山	1.11	10.23	0.08	0.22	0.17	1.03	0.33	0.36	0.04	0.11	0.02
33	金竹坪	2.87	9.34	0.03	1.27	0.36	1.96	0.49	0.77	0.11	0.67	0.10
34	井子坳	1.24	12.22	0.01	0.02	0.33	1.97	0.68	0.58	0.07	0.01	0.01
35	坑尾窝	1.61	15.82	0.06	0.09	0.29	1.82	0.58	0.59	0.06	0.10	0.01
36	岩美山	30.34	19.83	1.07	7.60	0.69	2.88	0.45	1.33	0.17	1.21	0.19
37	茅坪	8.07	12.13	0.10	7.36	1.65	10.91	1.99	5.92	1.06	7.61	1.01
38	盘古山	4.12	15.36	0.21	2.64	0.73	4.36	1.09	1.94	0.28	1.66	0.23
39	狮吼山	8.18	30.18	0.71	11.42	2.36	14.60	3.18	7.82	1.01	5.87	0.72
40	陶锡坑	1.45	13.71	0.03	1.60	0.70	4.32	1.06	1.80	0.29	1.85	0.27
41	阳储岭	3.33	13.00	0.52	2.48	0.55	3.39	0.78	1.52	0.20	1.05	0.14
42	洋西坑	1.11	9.42	0.01	0.48	0.18	1.11	0.32	0.50	0.06	0.31	0.05
43	园岭寨	2.46	24.19	0.04	0.06	0.40	2.43	0.81	0.78	0.09	0.08	0.01
44	园岭寨	3.26	15.85	0.37	1.74	0.58	3.63	0.98	1.52	0.18	0.71	0.08
45	小狐狸山	171.0	97.64	5.59	50.22	7.23	36.61	6.59	19.27	2.65	18.26	2.70
46	鸡冠山	13.30	12.28	0.68	5.80	0.90	6.28	1.04	2.98	0.42	3.04	0.50
47	鸡冠山*	38.86	22.82	2.22	22.70	3.30	18.87	3.77	11.12	1.50	10.08	1.75
48	乌兰德勒	9.12	20.08	0.25	17.93	4.70	35.27	7.64	25.17	3.91	27.16	3.68
49	乌奴格吐山	6.67	7.58	1.44	4.02	0.51	2.55	0.47	1.21	0.15	1.01	0.15
50	宜里	5.59	13.42	0.30	2.40	0.40	1.95	0.46	0.66	0.08	0.37	0.05
51	那家山	8.58	20.02	0.60	2.63	0.46	2.45	0.63	0.80	0.07	0.16	0.02
52	三岔沟	1.94	8.72	0.07	0.14	0.12	0.67	0.22	0.22	0.02	0.03	0.01
53	滩上	5.15	6.08	0.63	2.26	0.30	1.53	0.30	0.71	0.08	0.47	0.06
54	帮浦	3.54	7.19	0.50	1.17	0.23	1.22	0.30	0.48	0.05	0.21	0.02
55	沙让	2.70	24.01	0.09	0.19	0.19	1.20	0.38	0.38	0.03	0.04	0.01
56	雄村	1.69	16.62	0.03	0.08	0.19	1.32	0.42	0.45	0.05	0.09	0.02
57	亚贵拉	2.27	22.82	0.06	0.05	0.29	1.76	0.65	0.63	0.07	0.06	0.01
58	热林	2.67	15.78	0.12	1.09	0.34	2.15	0.57	1.01	0.12	0.56	0.07
59	休瓦促	1.12	8.40	0.05	0.23	0.14	0.89	0.27	0.34	0.05	0.22	0.03
60	石坪川	21.51	33.14	1.61	8.58	1.42	7.65	1.70	3.40	0.41	2.20	0.33

续表 1

矿床编号	矿区	Σ REE	LREE	HREE	LREE/HREE	(La/Yb) _N	δ Eu	δ Ce	δ Sm
1	百丈岩	469.2	456.1	13.05	34.95	115.4	0.52	0.86	1.31
2	琅琊山	134.9	131.3	3.59	36.58	105.7	0.66	0.89	1.45
3	沙坪沟	355.5	344.2	11.16	30.85	67.22	0.23	0.93	4.83
4	北坑场	16.43	14.95	1.48	10.09	12.87	0.39	0.98	2.16
5	赤路	493.0	476.4	16.55	28.78	109.4	0.17	0.98	3.35
6	大湾	59.24	53.94	5.30	10.19	11.96	0.10	0.84	12.83
7	砺山	85.53	72.80	12.73	5.72	7.22	0.19	0.80	8.06
8	马坑	26.98	22.47	4.52	4.97	1.63	0.20	0.56	13.16
9	上西坑	475.6	398.4	77.18	5.16	4.94	0.42	0.94	1.61
10	咸格	41.74	40.28	1.46	27.61	133.2	0.31	0.44	5.91
11	永定山口	169.2	161.0	8.20	19.64	37.17	0.42	1.00	2.44
12	钟腾	44.30	37.61	6.69	5.62	12.61	0.09	0.34	33.95
13	大宝山	117.6	110.1	7.49	14.71	25.16	0.36	0.92	4.21
14	园珠顶	14.82	13.41	1.41	9.51	5.58	0.15	0.33	28.75
15	大明山	22.56	20.45	2.11	9.70	3.36	0.07	0.24	67.24
16	马岭	10.99	9.50	1.49	6.36	1.60	0.08	0.51	22.59
17	平天山	33.55	30.22	3.33	9.07	14.12	0.04	0.47	49.89
18	王社	23.43	21.32	2.11	10.11	7.35	0.20	0.44	20.11
19	岔路口	712.9	687.2	25.71	26.73	33.65	0.30	1.06	1.84
20	高坳背	18.03	15.82	2.21	7.16	2.44	0.10	0.38	22.37
21	龙王排	30.70	27.71	2.99	9.26	7.58	0.08	0.52	25.27
22	新田岭	38.97	34.34	4.63	7.42	10.24	0.18	0.75	12.73
23	走牛坑	163.1	147.4	15.63	9.43	12.03	0.11	0.99	5.25
24	黄沙坪	27.74	22.99	4.76	4.83	4.36	0.01	0.49	79.42
25	瑶岗仙	18.80	16.63	2.18	7.64	5.18	0.05	0.63	26.77
26	福安堡	309.0	292.7	16.34	17.91	36.16	0.12	0.90	6.09
27	庵前滩	309.9	273.6	36.30	7.54	8.62	0.13	0.91	4.40
28	长坑	22.48	18.45	4.03	4.57	3.96	0.18	0.61	8.38
29	长坑*	19.81	15.60	4.21	3.70	1.86	0.22	0.68	7.95
30	大吉山	30.31	24.68	5.63	4.39	3.26	0.08	0.56	15.63
31	荡坪	28.86	25.13	3.73	6.74	3.14	0.06	0.68	19.78
32	高家山	20.86	18.59	2.27	8.20	4.35	0.17	0.36	16.91
33	金竹坪	52.33	46.60	5.72	8.14	8.36	0.03	0.78	17.27
34	井子坳	23.84	20.17	3.67	5.50	18.70	0.08	0.44	52.49
35	坑尾窝	30.03	26.49	3.54	7.48	4.10	0.14	0.35	27.64
36	岗美山	559.8	545.3	14.51	37.59	70.92	0.27	0.99	1.96
37	茅坪	172.6	135.1	37.51	3.60	2.28	0.03	1.04	8.07
38	盘古山	83.50	70.58	12.93	5.46	4.22	0.10	0.88	8.99
39	狮吼山	183.4	136.4	46.99	2.90	1.59	0.12	0.98	6.11
40	陶锡坑	35.95	24.06	11.89	2.02	0.27	0.02	0.46	35.49
41	阳储岭	65.75	55.64	10.11	5.50	4.31	0.28	0.90	5.14
42	洋西坑	20.88	17.87	3.01	5.94	1.63	0.02	0.46	38.61
43	园岭寨	43.58	38.92	4.66	8.35	5.47	0.09	0.27	42.58
44	园岭寨	66.37	56.94	9.42	6.04	7.62	0.22	0.78	7.76
45	小狐狸山	3375	3231	143.53	22.51	29.56	0.24	1.05	1.92
46	鸡冠山	296.5	275.5	20.96	13.15	14.47	0.25	1.06	2.18
47	鸡冠山*	931.6	858.5	73.09	11.75	17.72	0.30	0.97	1.49
48	乌兰德勒	283.4	158.0	125.45	1.26	0.65	0.04	1.02	7.16
49	乌奴格吐山	136.2	126.1	10.06	12.53	18.03	0.80	1.00	1.29
50	宜里	104.81	98.45	6.36	15.48	31.53	0.16	0.94	5.44
51	邢家山	175.1	167.9	7.22	23.24	144.5	0.25	0.97	4.74
52	三岔沟	37.70	36.27	1.43	25.35	133.9	0.21	0.81	12.94
53	滩上	102.8	97.06	5.71	17.01	30.79	0.52	0.98	1.82
54	帮浦	67.27	63.58	3.69	17.23	40.83	0.53	0.95	2.97
55	沙让	46.32	43.91	2.41	18.22	28.81	0.13	0.42	25.51
56	雄村	30.25	27.64	2.60	10.61	4.36	0.09	0.32	35.59
57	亚贵拉	41.17	37.66	3.51	10.73	8.76	0.19	0.30	31.27
58	热林	50.53	44.61	5.92	7.54	8.11	0.08	0.47	15.09
59	体瓦促	20.42	18.25	2.17	8.40	4.26	0.12	0.51	18.11
60	石坪川	424.3	398.6	25.69	15.52	26.82	0.29	0.97	3.15

注:年龄值均为辉钼矿 Re-Os 同位素数据; δ Eu=Eu_N/(Sm_N×Gd_N)^{1/2}; δ Ce=Ce_N/(La_N×Pr_N)^{1/2}; δ Sm=Sm_N/(Nd_N×Eu_N)^{1/2}。

3374.76 $\mu\text{g/g}$, 其余的矿床稀土变化范围为 10.99~931.59 $\mu\text{g/g}$, 集中在 10.99~600 $\mu\text{g/g}$ 。稀土总量以燕山期辉钼矿含量最多 (集中在中侏罗世—早白垩世), 随时代稀土总量变化规律性不明显 (图 2), 但在空间分布上有一定规律: 在中国北方, 各矿床稀土总量由西向东呈现降低的趋势; 中国南方地区, 除个别矿床含量较高外, 稀土元素总量变化不大, 集中在 10.99~200 $\mu\text{g/g}$ (图 3)。矿种与稀土总量存在一定的对应关系, 一般独立钼矿、以钼为主多金属矿中稀土总量要大于其他矿种 (表 1)。

各矿床轻稀土除小狐狸山钼矿 (3231 $\mu\text{g/g}$) 外, 变化范围为 9.50~858.50 $\mu\text{g/g}$, 重稀土变化范围为 1.41~143.53 $\mu\text{g/g}$, LREE/HREE 值范围为 1.26~

37.59, $(\text{La}/\text{Yb})_N$ 值变化范围为 0.27~144.52, 反映各矿床辉钼矿的轻重稀土分馏变化较大。轻稀土分馏可以分为两种情况: 一是 $(\text{La}/\text{Sm})_N$ 值为 0.01~0.93, <1 , 在稀土配分曲线上表现为向左倾 (图 4), 即轻稀土相对亏损, 主要分布在中国南方地区; 另一是 $(\text{La}/\text{Sm})_N$ 值为 1.04~7.50, >1 , 在稀土配分曲线上表现为向右倾 (图 4), 即轻稀土相对富集, 中国南方和北方均有出现。重稀土 $(\text{Gd}/\text{Yb})_N$ 变化于 0.19~13.13, 普遍富集 Tb、Dy、Ho 等重稀土 (表 1)。

总体上, 由于各矿床辉钼矿稀土含量变化较大, 导致了其配分曲线的多样性, 不同矿集区内矿床成矿时代、矿床类型与矿种对稀土元素配分模式有一定影响, 但表现并不明显 (图 4~5)。

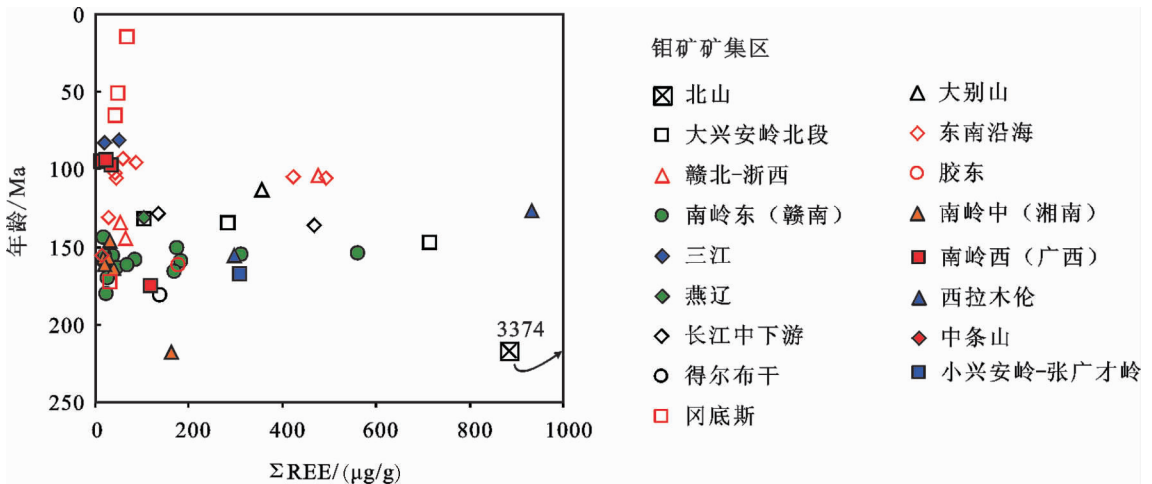


图 2 中国钼矿床中辉钼矿 Re-Os 同位素年龄与其稀土元素总量协变图解

Fig.2 Covariant diagram of Re-Os ages of molybdenite and its ΣREE from molybdenum deposits in China

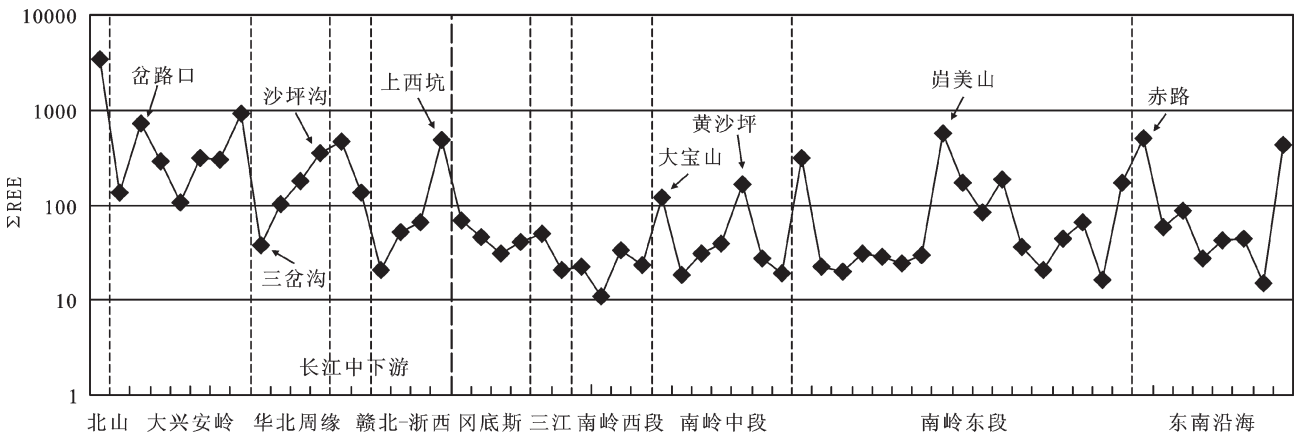


图 3 中国钼矿床辉钼矿稀土元素总量空间变化曲线

Fig.3 Spatial variation curve of ΣREE in molybdenite from molybdenum deposits in China

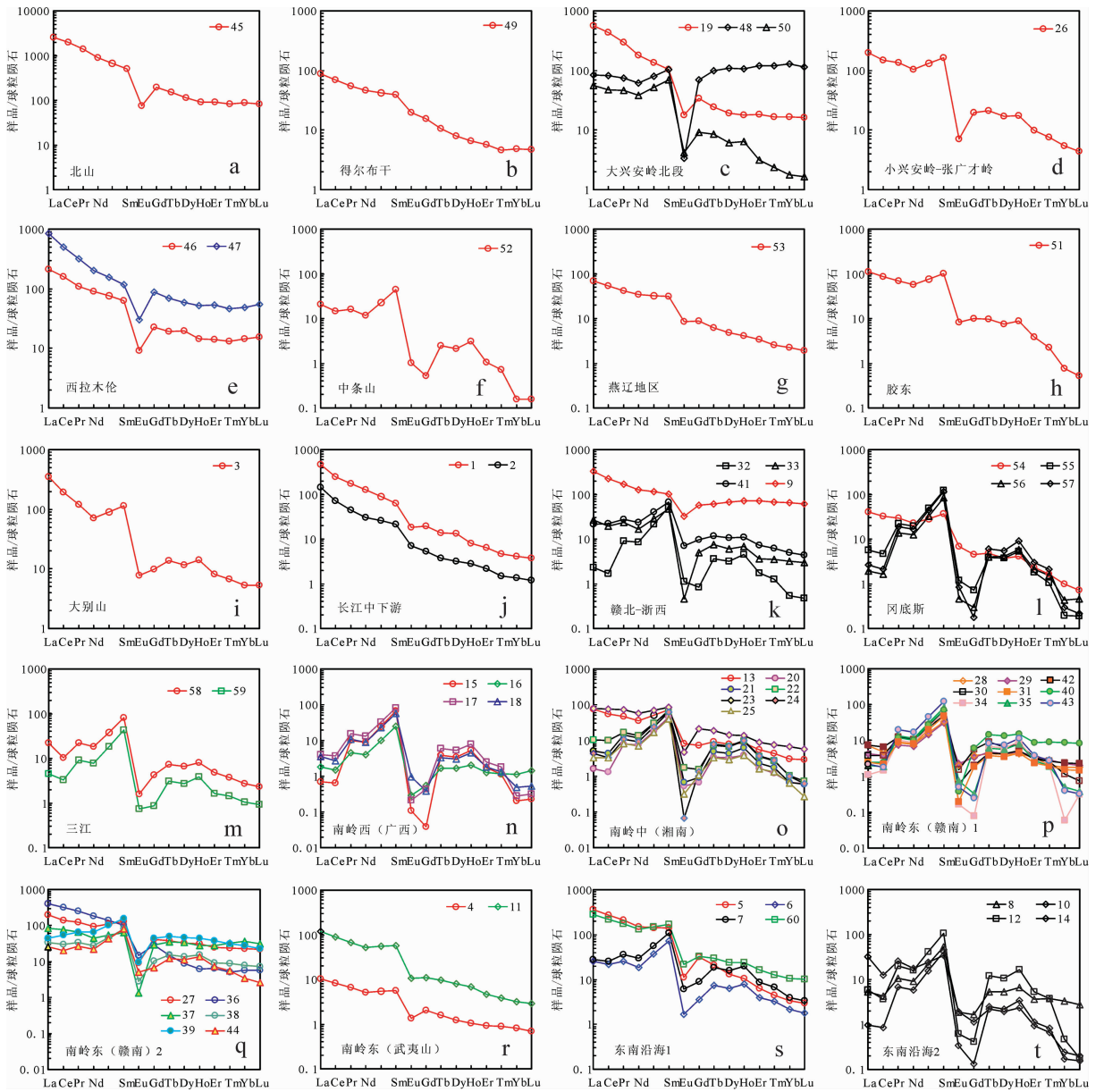


图 4 中国不同矿集区钼矿床辉钼矿稀土元素配分曲线
 (球粒陨石标准化数据引自文献[15])
 图例编号同表 1

Fig.4 Chondrite-normalized REE patterns of molybdenites in molybdenum deposits from different ore concentration areas (chondrite values after Boynton[15]; serial number of legends as for Table 1)

3 稀土元素配分曲线的分类

根据辉钼矿稀土元素配分曲线的特征, 将中国内生矿床中辉钼矿稀土元素稀土配分曲线总结为以下 6 种情况, 详细特征见表 2。第 1 类主要特点是配分曲线为海鸥式, 轻重稀土分馏不明显, 且均有非常强烈的 Eu 负异常 ($\delta Eu=0.03 \sim 0.04$); 第 2 类和第 3 类配分曲线均表现为右倾海鸥式, 主要区别在第 3

类有较明显的 Sm 正异常, 在配分曲线上波峰较明显, 实际上两类可以合并成一类; 第 4 类轻稀土分馏不明显, 轻重稀土分馏较明显, 且具有较高的 Sm 正异常和低的 Eu 负异常; 第 5 类主要特点是轻稀土表现为左倾, $(La/Sm)_N < 0.36$, $(Gd/Yb)_N = 0.48 \sim 2.49$ 、且具有高 Sm 正异常和低的 Eu 负异常, 根据 Gd 异常将其划分为 3 个亚类, 后两个亚类可合并为一类, 其 $\delta Gd < 1$; 第 6 类目前只有一个矿床(沙坪沟)

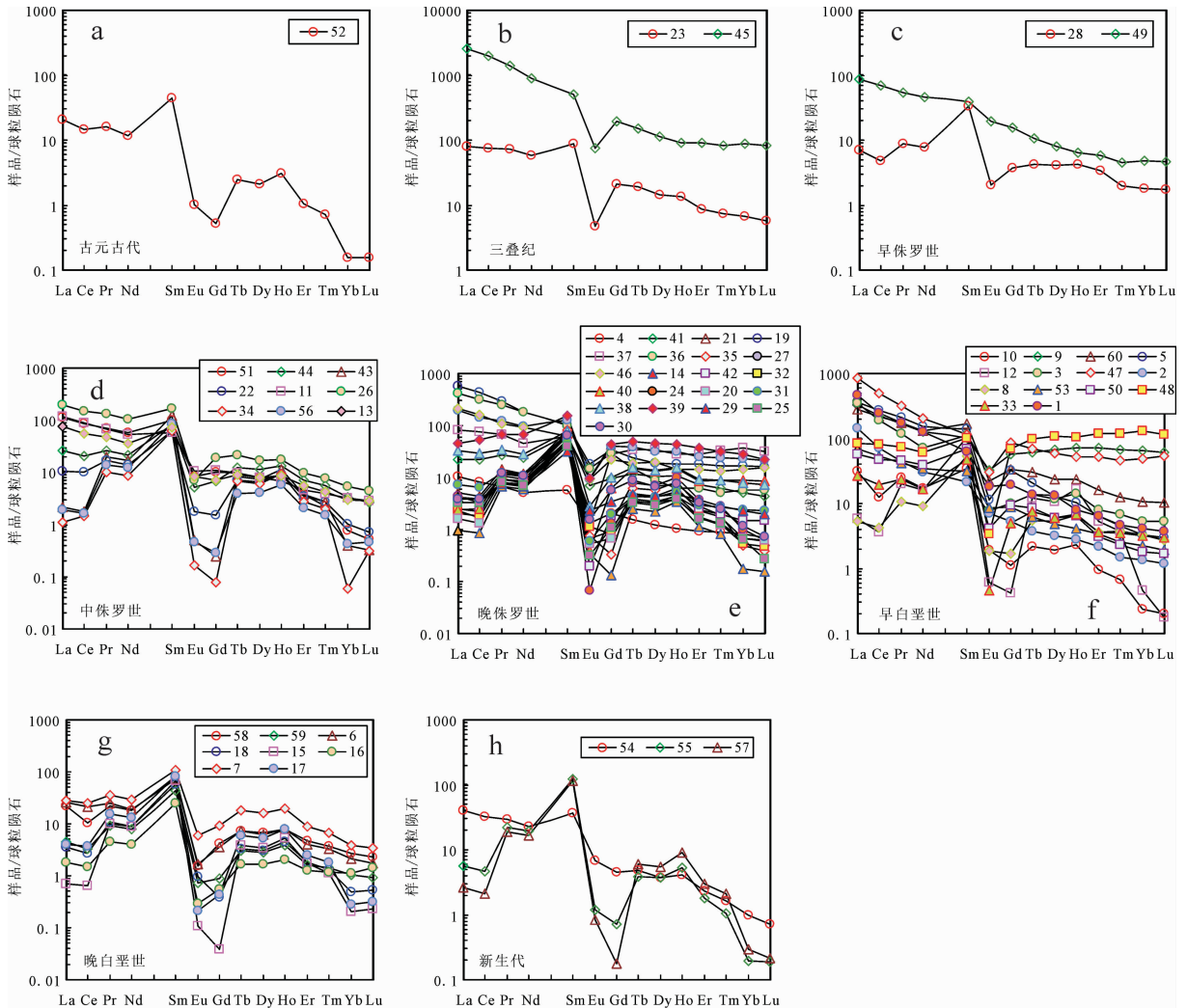


图5 中国不同时代钼矿床辉钼矿稀土元素配分曲线
(球粒陨石标准化数据引自文献[15])

图例编号同表1

Fig.5 Chondrite-normalized REE patterns of molybdenites in molybdenum deposits of different periods (chondrite values after Boynton[15]; serial number of legends as for Table 1)

数据,其配分曲线表现为斜卧“之”型,轻稀土富集,轻重稀土分馏明显,具有低的Eu负异常和较低的Sm正异常。不同的稀土配分模式可能与辉钼矿的成因或成矿流体的性质密切相关,但每种稀土配分模式类型所代表的具体成因意义还有待于进一步探讨。

4 讨论

4.1 对成矿流体性质的约束

由于化学性质相近,离子半径相近,稀土元素在地质作用过程中常作为一个整体活动。但是,由于它们性质上的微小差异(离子半径、电子结构等),往往

发生一定分馏,这种分馏特征是受外界条件影响和控制的,因此REE常用来作为地球化学指示剂^[6]。在热液成矿作用过程中,稀土元素的地球化学行为几乎受所有热液成矿过程因素的影响,如水-岩反应、流体沉淀以及流体的温度、压力、pH、Eh等因素^[7]。因此,成矿流体的组成控制了矿石中稀土元素的特征及配分模式^[17-18]。所以,辉钼矿中稀土元素的配分模式及某些特征值可以用来反演成矿流体性质^[13-14]。

4.1.1 轻稀土的富集

各矿床中辉钼矿中轻稀土总量为9.50~858.50 μg/g,小狐狸山钼矿中辉钼矿更是达

表 2 中国钼矿床稀土元素配分曲线的分类及主要特征

Table 2 Types of molybdenites REE patterns and their characteristics in molybdenum deposits of China

编号	配分模式	特征值 (范围)	钼矿集区	矿床实例
1		SREE=172~283 $\mu\text{g/g}$ 、L/H=1.26~3.60、 (La/Yb) _N =0.65~2.28、(La/Sm) _N =0.82~1.33、 (Gd/Yb) _N =0.51~1.33、 δEu =0.03~0.04、 δSm =7.16~8.07、 δGd =3.78~4.21	大兴安岭北段、南岭(赣南)	48 乌兰德勒; 37 茅坪
2		SREE=296~932 $\mu\text{g/g}$ 、L/H=11.75~37.59、 (La/Yb) _N =14.47~115.59、(La/Sm) _N =3.35~ 7.50、(Gd/Yb) _N =0.59~4.56、 δEu =0.24~0.52、 δSm =1.31~2.18、 δGd =1.25~2.01	北山、大兴安岭北段、西 拉木伦、长江中下游、南 岭(赣南)	45 小狐狸山; 19 岔路口; 46 鸡冠山; 1 百丈岩; 36 岢美山
3		SREE=16.43~493 $\mu\text{g/g}$ 、L/H=5.16~36.58、 (La/Yb) _N =4.94~109.40、(La/Sm) _N =0.92~ 6.82、(Gd/Yb) _N =0.78~13.13、 δEu =0.39~ 0.80、 δSm =1.29~4.21、 δGd =0.79~2.22	得尔布干、燕辽地区、长 江中下游、冈底斯、南岭 (湘南)、东南沿海、南岭 (赣南)、南岭东(武夷 山)、赣北-浙西	49 乌奴格吐山; 53 滩上; 2 琅 琊山; 54 邦铺; 13 大宝山; 23 走牛坑; 60 石坪川; 5 赤路; 27 庵前滩; 4 北坑场; 11 永定 山口; 9 上西坑
4		SREE=37.70~309.03 $\mu\text{g/g}$ 、L/H=5.46~ 25.35、(La/Yb) _N =4.22~144.52、 (La/Sm) _N =0.33~1.20、(Gd/Yb) _N =0.19~5.16、 δEu =0.03~0.25、 δSm =4.74~17.27、 δGd =0.33~1.20	大兴安岭北段、小兴安岭- 张广才岭、中条山、胶东、 赣北-浙西、南岭(赣南)	50 宜里; 26 福安堡; 52 三岔沟; 51 邢家山; 33 金竹坪; 41 阳储 岭; 38 盘古山
5		a: SREE=18.80~183 $\mu\text{g/g}$ 、L/H=2.02~7.64、 (La/Yb) _N =0.27~11.96、(La/Sm) _N =0.03~0.36、 (Gd/Yb) _N =1.31~4.69、 δEu =0.01~0.22、 δSm =5.14~79、 δGd =1.01~2.61	三江、南岭(湘南)、南岭 (赣南)、东南沿海	58 热林; 24 黄沙坪; 25 瑶岗仙; 28 长坑; 30 大吉山; 31 荡坪; 39 狮吼山; 40 淘锡坑; 42 洋西 坑; 6 大湾
		b: SREE=10.99~85.53 $\mu\text{g/g}$ 、L/H=5.72~ 10.19、(La/Yb) _N =1.60~14.12、(La/Sm) _N = 0.04~0.26、(Gd/Yb) _N =0.48~2.49、 δEu =0.04~0.19、 δSm =8.06~49.84、 δGd =0.50~0.86	南岭(广西)、南岭(湘南)、 东南沿海	16 马岭; 17 平天山; 20 高坳背; 21 龙王排; 7 砺山
		c: SREE=14.82~66.37 $\mu\text{g/g}$ 、L/H=4.97~ 27.61、(La/Yb) _N =1.63~133.15、(La/Sm) _N = 0.01~0.32、(Gd/Yb) _N =0.77~9.72、 δEu =0.07~0.31、 δSm =5.91~67.24、 δGd =0.07~0.55	赣北-浙西、冈底斯、三江、 南岭(广西)、南岭(湘南)、 南岭(赣南)、东南沿海	32 高家山; 55 沙让; 56 雄村; 57 亚贵拉; 59 休瓦促; 15 大明 山; 18 王社; 22 新田岭; 34 井子坳; 35 坑尾窝; 43 园岭寨; 8 马坑; 10 咸格; 12 钟腾; 14 园珠顶
6		SREE=355.54 $\mu\text{g/g}$ 、L/H=30.85、 (La/Yb) _N =67.22、(La/Sm) _N =3.13、 (Gd/Yb) _N =3.87、 δEu =0.23、 δSm =4.83、 δGd =0.97	大别山	3 沙坪沟

3231 $\mu\text{g/g}$, LREE/HREE 比值范围为 1.26~37.59, 多数辉钼矿中轻稀土相对于重稀土明显富集。各矿床中轻稀土特征可以进一步分为 3 类: 一种轻稀土分馏明显, 即轻稀土富集, 表 2 中的第 2、3、6 均属于此类; 第 2 种是轻稀土未见明显的分馏, 表 2 中的第 1、4 种情况; 第 3 种是轻稀土的 $(\text{La}/\text{Sm})_N < 1$, 即轻稀土中的 La、Ce、Pr、Nd、Sm 依次更加富集, 即轻稀土离子半径越大越亏损, 在稀土元素配分曲线上轻稀土呈明显的左倾, 表 2 中的第 5 种便属此类。

从元素地球化学性质考虑, 稀土元素以简单的离子形式搬运是不大可能的, 因为稀土元素易于形成难溶的氢氧化物、氧化物、氟化物和碳酸盐等, 所以稀土元素最有可能以络合物离子形式搬运^[19]。熔体/蒸汽实验表明, 低温时, REE 不利于分离到水蒸气相中去, 但是在大约 2×10^6 kPa 时, REE 元素活性变强, CO_2 蒸汽倾向于在较低压力时富集 REE, 特别是 LREE^[20], 相对于水蒸气, REE 更易进入含氯化物的蒸汽相中^[21]; 含 F 热液中, 稀土元素可以形成 REF_3 和 NaREF_4 两种溶解度不大的络合物, 当热液中有 CO_2 存在时, 两种络合物可以转化为可溶性的稀土氟碳酸络合物, 可以推测在 F、 CO_2 挥发分及碱金属发育的自交代作用中, 稀土元素可呈氟碳酸络合物的形式迁移。由此, 在稀土元素迁移过程中 F、 CO_2 起着重要的作用^[22]。此外, 还有研究认为, 富 Cl 的热液富集 LREE, Hf/Sm、Nb/La 和 Th/La 值一般小于 1, 而富 F 的热液富集 LREE 和 HFSE, Hf/Sm、Nb/La 和 Th/La 值一般大于 1^[23-24]。本次研究除部分矿床辉钼矿具有高的 Nb/La 外, Hf/Sm 和 Th/La 值一般均小于 1, 暗示了各矿床的成矿流体以富 Cl 为主, 少部分富 F (另文发表)。郑大中等^[25]研究认为内生稀土主要呈稀土合金氢化物与 H_2 、 CO 、 CH_4 等共同迁移, 暗示了成矿流体应该富集较多的还原性气体。辉钼矿轻稀土元素的富集表明, 成矿流体一般是富 CO_2 和 Cl^- (个别还富含 F⁻) 以及一些还原性气体成分的成矿流体。这与中国钼矿石英流体包裹体的研究结果具有一致性。中国钼矿床流体包裹体研究显示^[6], 成矿流体的成分一般为: 气相以 H_2O 和 CO_2 为主, 其次为 H_2 、 CO 、 CH_4 等; 液相成分阴离子以 Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 (或) 含有 HCO_3^- 、 F^- 等。

值得注意的是, 大离子的轻稀土与 δEu 呈较明显的对数正相关关系, 是否暗示大离子的轻稀土元素 (La、Ce、Pr、Nd) 相对亏损与 Eu^{2+} - Eu^{3+} 转换有关 (氧化

还原条件) 或者其他原因还有待于进一步研究。

4.1.2 重稀土 Tb、Dy 和 Ho 的富集

在稀土元素配分曲线上, 多数矿床均具有 Tb、Dy 和 Ho 等重稀土元素的富集, 表现为波峰, 特别是华南地区的绝大多数矿床 (图 4)。这反映了成矿流体富集这些重稀土元素, 可能和流体的起源及源区熔体/流体反应有着密切的联系。此外, 还有实验表明, 低温和低压时, HREE 易形成较强的具有氯化物离子的络合物, 在热水溶液中氯化物离子是最可能的络合配位体, 如果沉淀作用是由于与盐度较小的溶液混合而发生的, 沉淀物可能反映 HREE 的富集^[26]。辉钼矿中轻稀土元素的富集已经表明成矿流体中 Cl^- 富集的可能性。石英流体包裹体研究^[27-28] 显示, 南岭钨锡多金属矿床中富含 Cl^- , 暗示流体中 HREE 很可能以氯化物离子的络合物形成搬运。华南地区主要钼矿床均为伴生在钨锡多金属矿中, 矿床类型以矽卡岩型和石英脉型为主, 暗示成矿作用发生在一个更开放的环境中, 低盐度的大气水在成矿晚阶段广泛参与成矿作用。在辉钼矿结晶过程中, 特别是较晚期结晶的辉钼矿中富集了相对较多的 HREE。

4.2 氧化还原条件的判断

4.2.1 Eu 负异常

实验研究表明, $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ 比值与热液体系的氧逸度和温度为函数关系, 其一般关系可简化为: $\log f_{\text{O}_2} = -4 \log (\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}) + A$ (A 为常数^[29])。由此可以看出, 体系中 $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ 比值与氧逸度呈现对数负相关^[30], 在较高温度和还原条件下溶液中钼主要以 Eu^{2+} 形式存在, 相对氧化的条件下更多呈 Eu^{3+} 状态存在^[31-32]。因此, δEu 值能反映体系的相对氧化还原程度及温度条件。

各矿床辉钼矿均具有 Eu 负异常, δEu 值变化范围为 0.01~0.80, 这反映成矿流体具有 Eu 负异常的特征。造成流体中钼负异常的原因可能主要有两种: 一是流体自身 Eu 含量低, 所以由此结晶形成的辉钼矿中 Eu 表现为负异常; 二是成矿流体物理化学环境变化引起了 Eu 化合价的变化从而形成异常, Eu 异常的形成与 Eu^{2+} 离子的密切相关, Eu^{2+} 与 REE³⁺ 化学活动性的不一致导致了前者与整个稀土体系的分离, 从而在溶液或其他承载介质中形成 Eu 负异常^[14]。从辉钼矿稀土元素测试结果来看, δEu 值明显小于 1 (图 6-a), 暗示了其成矿条件为较高温

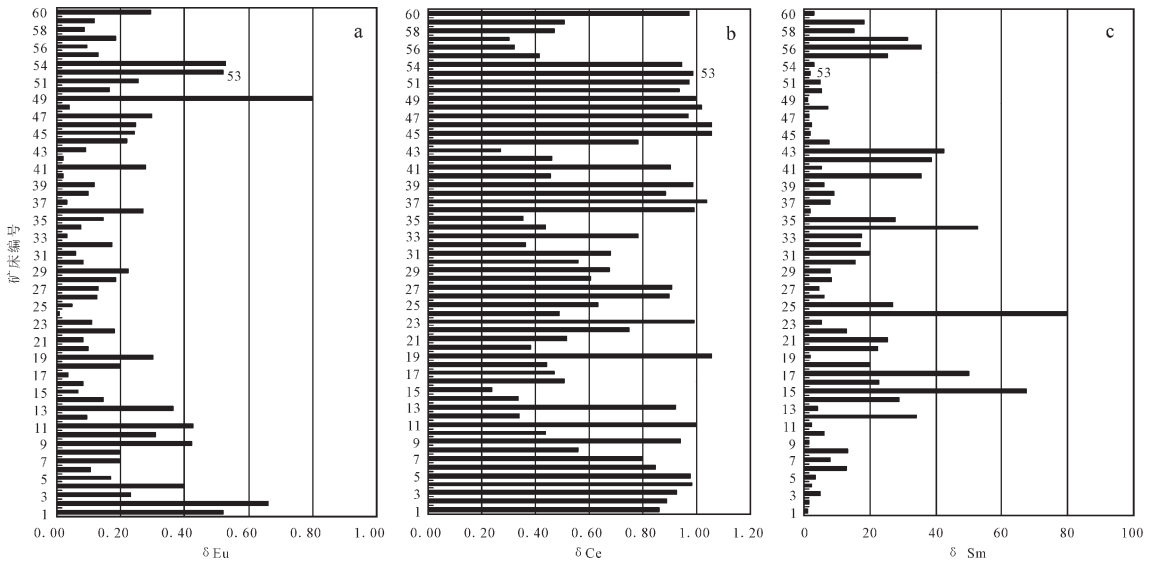


图 6 中国中新生代钼矿床辉钼矿中稀土元素 Eu、Ce 和 Sm 异常变化

Fig.6 Abnormal values of Eu, Ce and Sm of molybdenites from Mesozoic–Cenozoic molybdenum deposits in China

的还原环境。

4.2.2 Ce 负异常

从图 6-b 可以看出, 所测各矿床辉钼矿 δCe 值变化范围为 0.24~1.06, 多数具有 Ce 负异常, 即 δCe 值 < 1。由于 Ce 存在两种不同价态 Ce^{3+} 和 Ce^{4+} , 在相对还原条件下以 Ce^{3+} 为主, 氧化条件下 Ce^{3+} 被氧化成 Ce^{4+} 与整个稀土体系分离, 从而形成 Ce 异常^[18]。所以 δCe 也可用来判断体系的氧化还原环境。

辉钼矿 δCe 与 δEu 存在一定的相关性 (图 7-a), 但受产出的大地构造环境 (图 8-a) 影响不明显。在 δEu - δCe 图 (图 7-a) 上分为两种情况: 一是当 $\delta Ce < 0.8$ 时, δEu 值较小, 集中在 0.01~0.2, 矿床类型以石英脉型矿床为主, 其次为矽卡岩型和斑岩型; 当 $\delta Ce = 0.8 \sim 1.06$ 时, δEu 值波动很大, 从 0.01~0.80 均有分布, 矿床类型以斑岩型为主, 其次为石英脉型, 但石英脉型的 δEu 值一般小于 0.2。即石英脉型的 δCe 值变化范围很大, 而斑岩型矿床 δEu 值变化范围很大。辉钼矿 δCe 与 δEu 的这种相关性说明斑岩型矿床形成条件为还原环境, 而石英脉型矿床形成于明显氧化性增强的环境。

辉钼矿 δEu 与 ΣREE (图 8-b) 相关性不明显。

4.2.3 Sm 正异常

多数矿床辉钼矿显著的特征之一就是 $\delta Sm > 1$ (图 6-c), 其含量范围为 1.29~79.42, 与 δCe (图 8-

c) 和 ΣREE (图 8-d) 呈明显的反相关性, 可能代表一定的还原性环境。 δSm 与 δEu 和矿床类型 (图 7-b、c) 及产出的大地构造环境 (图 8) 关系不明显。但在 80~100 Ma 和 150~160 Ma 两个时间段, 南岭地区伴生钼矿的矿床中辉钼矿 δSm 值出现比较大的情况 (图 8)。关于 δSm 代表的意义还有待于进一步研究。

由于辉钼矿中系统的微量元素研究处于刚起步阶段, 且稀土元素中某些元素特有的地化性质还未被了解, 而这些地球化学性质影响了这些元素与相邻的稀土元素发生分异, 最后导致异常值的出现。这些稀土元素出现的异常可能对理解矿床成因具有重要的意义。

5 结论

(1) 在所研究的 57 个矿床中, 辉钼矿的稀土总量变化较大。就时间而言, 以燕山期辉钼矿含量最高 (集中在中侏罗世—早白垩世); 就空间而言, 北方辉钼矿的稀土总量较南方高; 就类型而言, 独立钼矿、以钼为主多金属矿中稀土总量要大于其他矿种。

(2) 各矿床辉钼矿稀土元素配分曲线具有多样性, 不同矿集区内矿床成矿时代、矿床类型与矿种对稀土元素配分模式有一定影响, 但不明显。

(3) 依据轻稀土富集程度、Sm 和 Eu 等稀土元素异常特征, 将辉钼矿稀土元素配分模式分为 6 类, 反映了不同辉钼矿成因或成矿流体性质的差异性, 可

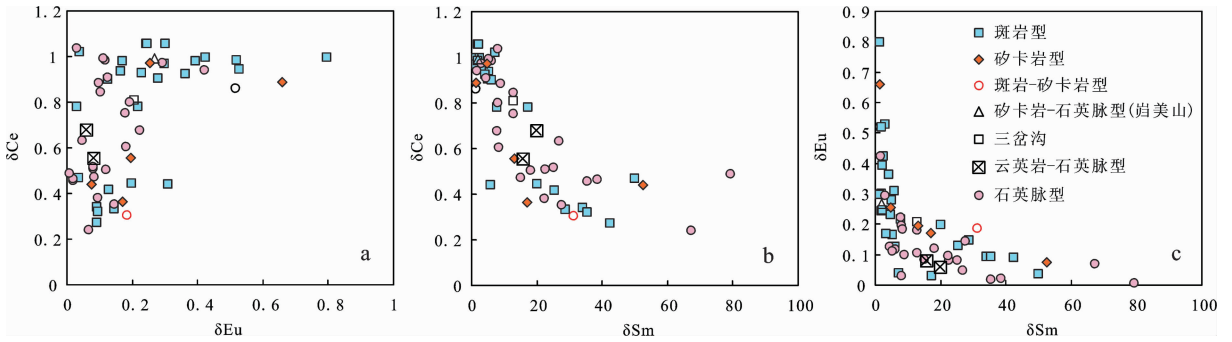


图7 中国不同类型矿床中辉钼矿 $\delta Eu-\delta Ce-\delta Sm$ 协变图解

Fig.7 Covariant diagram of $\delta Eu-\delta Ce-\delta Sm$ of molybdenites from different types of molybdenum deposits in China

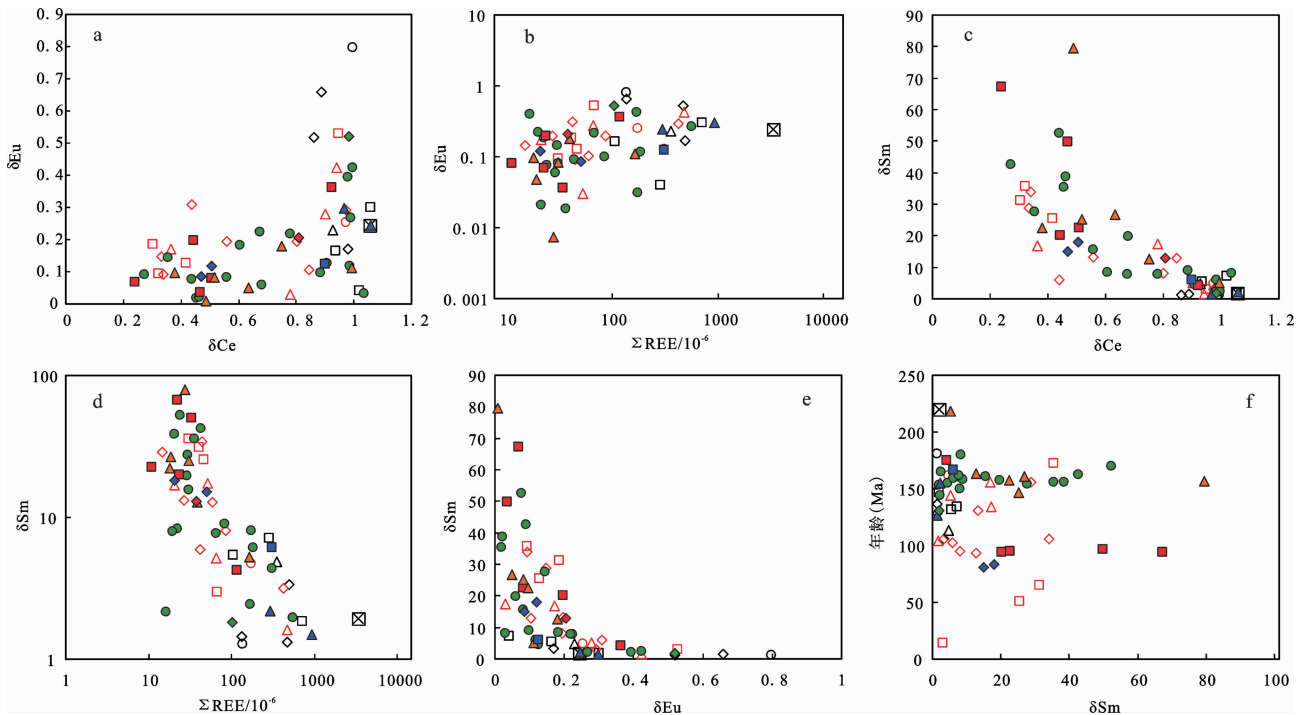


图8 中国不同矿集区钼矿床辉钼矿稀土元素特征值协变图解(图例同图2)

Fig.8 Covariant diagram of some REE calculated values of molybdenites from different ore concentration areas in China (legends as for Fig. 2)

依此对钼矿床类型进行划分。

(4)辉钼矿中明显富集轻稀土,具有强烈的Eu负异常、Ce负异常和Sm正异常,依据LREE、HREE、 δEu 和 δCe 等特征,推测成钼流体一般是富 CO_2 和 Cl^- (个别还富含 F^-)以及一些还原性气体成分的成矿流体。

硫化物中,黄铁矿稀土元素的研究已经取得了实质性的进展。但作为内生金属矿床中广泛出现的硫化物之一,辉钼矿的稀土元素研究刚刚起步。本文

首次对中国重要钼矿集区内的辉钼矿稀土元素进行了初步的探讨,以抛砖引玉,期望引起地质学界同仁的关注,共同发展辉钼矿微量元素学的研究。

致谢:感谢所有参加“全国矿产资源潜力评价项目”项目的各省级地勘单位、科研院所领导和技术人员的大力支持。

参考文献(References):

[1] 黄凡, 陈毓川, 王登红, 等. 中国钼矿主要矿集区及其资源潜力探

- 讨[J]. 中国地质, 2011, 38(5):1111-1134.
- Huang Fan, Chen Yuchuan, Wang Denghong, et al. A discussion on the major molybdenum ore concentration area in China and their resource potential [J]. *Geology in China*, 2011, 38 (5):1111-1134(in Chinese with English abstract).
- [2] Simon A C, Ripley E M. The role of magmatic sulfur in the formation of ore deposits. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 2011, 73:513-578.
- [3] 芮宗瑶, 黄崇軻, 齐国明, 等. 中国斑岩铜(钼)矿床[M]. 北京:地质出版社, 1984:1-350.
- Rui Zongyao, Huang Chongke, Qi Guoming, et al. *Porphyry Copper (molybdenum) Deposits of China* [M]. Beijing:Geological Publishing House, 1984:1-350(in Chinese with English abstract).
- [4] 罗铭铭, 张辅民, 董群英, 等. 中国钼矿床[M]. 郑州:河南科学技术出版社, 1991:1-452.
- Luo Mingjiu, Zhang Fumin, Dong Qunying, et al. *Molybdenum Deposits of China* [M]. Zhengzhou:Henan Science & Technology Press, 1991:1-425(in Chinese).
- [5] 徐志刚, 陈毓川, 王登红, 等. 中国成矿区带划分方案 [M]. 北京:地质出版社, 2008:1-138
- Xu Zhigang, Chen Yuchuan, Wang Denghong, et al. *The Scheme of the Classification of the Minerogenetic Units in China* [M]. Beijing:Geological Publishing House, 2008:1-138(in Chinese with English abstract).
- [6] 黄凡. 中国东部中生代典型钼矿床及区域成矿规律研究[D]. 中国地质科学院博士学位论文, 2012:1-317.
- Huang Fan. *Study on Mesozoic Typical Molybdenum Deposits in Eastern China and Its Regional Metallogenic Regularity* [D]. PhD Thesis of Chinese Academy of Geological Sciences, 2012:1-317(in Chinese with English abstract).
- [7] Wickman F E, Smith D K. Molybdenite polytypes in theory and occurrence, 1. Theoretical considerations of polytypism in molybdenite[J]. *Am. Mineralogist*, 1970, 55:1843-1856.
- [8] Newberry R J J. Polytypism in molybdenite (I):a non-equilibrium impurity-induced phenomenon. *American Mineralogist*, 1979, 64:75g-767
- [9] 韩吟文. 辉钼矿的多型及其成因初探 [J]. *地球科学*, 1988, 13(3):385-394.
- Han Yinwen. Molybdenite polytypes and the mechanism of polytype formation [J]. *Earth Science*, 1988, 13 (3):385-394(in Chinese with English abstract).
- [10] 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(01):74-83.
- Huang Dianhao. Rhenium content and polytype characteristics of molybdenite from molybdenum deposits in East Qinling [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 1992, 11(01):74-83(in Chinese with English abstract).
- [11] 杨宗锋, 罗照华, 卢欣祥, 等. 关于辉钼矿中 Re 含量示踪来源的讨论[J]. *矿床地质*, 2011, 30(4):654-674.
- Yang Zongfeng, Luo Zhaohua, Lu Xinxiang, et al. Discussion on significance of Re content of molybdenite in tracing source of metallogenic materials [J]. *Mineral Deposits*, 2011, 30(4):654-674 (in Chinese with English abstract).
- [12] 王登红, 陈郑辉, 陈毓川, 等. 我国重要矿产成岩成矿年代学研究新数据[J]. *地质学报*, 2010, 84(7):1030-1040.
- Wang Denghong, Chen Zhenghui, Chen Yuchuan. New Data of the Rock-Forming and Ore-Forming Chronology for China's Important Mineral Resources Areas [J]. *Acta Geologica Sinica*, 2010, 84(7):1030-1040(in Chinese with English abstract).
- [13] 王登红, 李超, 陈郑辉, 等. 辉钼矿在成矿学研究中的新用途(1): 稀土元素示踪 [J]. *吉林大学学报 (地球科学版)*, 2012, 42(6):1647-1655.
- Wang Denghong, Li Chao, Chen Zhenghui, et al. New Application of molybdenite into the study of ore deposits:Rare earth elements geochemistry [J]. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*2012, 42 (6):1647-1655 (in Chinese with English abstract).
- [14] 王立强, 唐菊兴, 王登红, 等. 西藏墨竹工卡县邦铺铜(钼)矿床辉钼矿稀土—微量元素特征及对成矿流体性质的指示 [J]. *地质论评*, 2012, 58(5):887-892.
- Wang Liqiang, Tang Juxing, Wang Denghong, et al. Rare Earth Element and Trace Element Features of Molybdenite in Bangpu Mo (Cu) Deposit, Maizhokunggar, Xizang (Tibet), and Their Constraints on the Nature of Ore forming Fluid [J]. *Geological Review*, 2012, 58(5):887-892(in Chinese with English abstract).
- [15] Boynton W V. Cosmochemistry of the rare earth elements: Meteorolite studies [C]//Henderson P (ed.). *Rare Earth Element Geochemistry*. Amsterdam:Elsevier Science Publishers, 1984:63-114.
- [16] 赵振华. 稀土元素地球化学特征及其在岩石和矿床成因研究中的应用[J]. *地质地球化学*, 1978, 9:1-11.
- Zhao Zhenhua. Geochemical characteristics of rare earth element and its application in research genesis of rock and ore deposit [J]. *Earth and Environment (Geology-Geochemistry)*, 1978, 9:1-11(in Chinese).
- [17] Lottermoser B G. Rare earth elements and hydrothermal ore formation processes [J]. *Ore Geology Reviews*, 1992, 7(1):25-41.
- [18] 丁振举, 姚书振, 刘丛强, 等. 东沟坝多金属矿床喷流沉积成矿特征的稀土元素地球化学示踪[J]. *岩石学报*, 2003, 19(04):792-798.
- Ding Zhenju, Yao Shuzhen, Liu Congqiang, et al. The characteristics of exhalation-sedimentary deposit of Donggouba polymetal deposit: evidence from ore's REE composition [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2003, 19(04):792-798(in Chinese with English abstract).
- [19] 庞奖励, 袁愉卓. 二道沟金矿床中的稀土元素地球化学特征[J]. *中国稀土学报*, 1996, 14(2):97-102.

- Pang Jiangli, Qiu Yuzhuo. Geochemical behaviour of rare earth elements in the Erdaogou Gold Deposit [J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 1996, 14(2):97-102(in Chinese with English abstract).
- [20] Wendlandt R F, Harrison W J. Rare earth element partitioning between immiscible carbonate and silicate liquids and CO₂ vapor: Results and implications for the formation of light rare earth enriched rocks [J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 1979, 69(4):409-419.
- [21] Flynn R T, Burnham C W. An experimental determination of rare earth partition coefficients between a chloride containing vapor phase and silicate melts [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1978, 42(6):685-701.
- [22] 黄舜华, 章钟媚, 何松裕. 稀土元素的实验地球化学 [J]. 地质地球化学, 1986, 11:29-33.
Huang Shunhua, Zhang Zhongmei, He Songyu. The experimental geochemistry of Rare earth elements [J]. Earth and Environment (Geology-Geochemistry), 1986, 11:29-33(in Chinese).
- [23] Keppler H. Constraints from partitioning experiments on the composition of subduction zone fluids[J]. Nature, 1996, 380:237-240.
- [24] 毕献武, 胡瑞忠, Cornell D H. 富碱侵入岩与金成矿关系: 云南省姚安金矿床成矿流体形成演化的微量元素和同位素证据[J]. 地球化学, 2001, 30(3):264-272.
Bi Xianwu, Hu Ruizhong, Cornell D H. Trace element and isotope evidence for the evolution of ore-forming fluid of Yao'an gold deposit, Yunnan Province, China [J]. Geochimica, 2001, 30(3):264-272(in Chinese with English abstract).
- [25] 郑大中, 郑若锋. 稀土元素的迁移形式富集机理初探[J]. 化工矿产地质, 2003, 25(4):219-228.
Zheng Dazhong, Zheng Ruofeng. Preliminary research into migrating modes and enriching mechanism of rare earth elements [J]. Geology of Chemical Minerals, 2003, 25 (4):219 -228 (in Chinese with English abstract).
- [26] Cullers R L, Graf J L. Rare earth elements in igneous rocks of the continental crust: intermediate and silicate rocks - ore petrogenesis [C]//Henderson P (ed.). Rare Earth Element Geochemistry. Amsterdam: Elsevier Science Publishers, 1984, 257-316.
- [27] 毛景文, 李红艳, 宋学信, 等. 湖南柿竹园钨锡钼铋多金属矿床地质与地球化学[M]. 北京:地质出版社, 1998:1-215.
Mao Jingwen, Li Hongyan, Song Xuexin, et al. Geology and Geochemistry of the Shizhuyuan W-Sn-Mo-Bi-polymetallic Deposit, Hunan, China [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1998:1-215(in Chinese with English abstract).
- [28] 张大权, 丰成友, 李大新, 等. 江西省崇义县淘锡坑钨锡矿床流体包裹体特征及矿床成因[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2012, 42(2):374-383.
Zhang Daquan, Feng Chengyou, Li Daxin, et al. Fluid inclusions characteristics and ore genesis of Taosikeng tungsten and tin Deposit in Chongyi County, Jiangxi Province [J]. Journal of Jilin University (Earth Science Edition), 2012, 42 (2):374 -383 (in Chinese with English abstract).
- [29] Drake M J. The oxidation state of europium as an indicator of oxygen fugacity [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1975, 39(1):55-64.
- [30] 周珣若, 白志民. 稀土元素铕在确定氧逸度中的应用[J]. 地质科技情报, 1984, 2:53-60.
Zhou Xunruo, Bai Zhimin. The application in determining oxygen fugacity of rare earth europium [J]. Geological Science and Technology Information, 1984, 2:53-60(in Chinese).
- [31] Sverjensky D A. Europium redox equilibria in aqueous solution[J]. Earth Planet Sci. Letter, 1984, 67(1):70-78.
- [32] Michael Bau. REE mobility during hydrothermal and metamorphic fluid-rock interaction and the significance of the oxidation state of europium[J]. Chemical Geology, 1991, 93:219-230.

REE characteristics of molybdenites from endogenous molybdenum deposits in China

HUANG Fan¹, WANG Deng-hong¹, CHEN Yu-chuan², WANG Chen-hui¹, TANG Ju-xing¹,
CHEN Zheng-hui¹, WANG Li-qiang¹, LIU Shan-bao¹, LI Jian-kang¹, LI Chao³,
ZHANG Chang-qing¹, YING Li-juan¹, WANG Yong-lei¹, LI Li-xing¹

(1. MRL Key Laboratory of Metallogeny and Mineral Resource Assessment, Institute of Mineral Resources, CAGS, Beijing 100037, China;

2. Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China; 3. National Research Center for Geoanalysis, CAGS, Beijing 100037; China)

Abstract: As one of special mineral species deposits in China, molybdenum deposits have got considerable prospecting breakthrough in recent years. Molybdenite, widely distributed in a variety of endogenous Mo deposits, is a molybdenum-bearing mineral with the most significant economic significance. In this study, the authors chose molybdenite from 57 molybdenum deposits for ICP-MS REE dating. The results show that the total REE values in molybdenum deposits are between 10.99 and 3374 $\mu\text{g/g}$ (concentrated between 10.99 and 600 $\mu\text{g/g}$). The high REE amounts in molybdenite were formed in Yanshanian period (concentrated in the Middle Jurassic - Early Cretaceous), North China has higher REE than South China, and independent Mo deposits or Mo polymetallic deposits have higher REE than other deposits characterized by associated Mo mineral assemblages. REE distribution patterns of molybdenites show diversity, but the patterns are not controlled by metallogenic ages, types and mineral assemblages in different ore concentration areas. Molybdenites are significantly enriched in LREE, and have strong negative Eu anomalies ($\delta\text{Eu}=0.01\sim 0.80$), negative Ce anomalies ($\delta\text{Ce}=0.24\sim 1.06$, Most are less than 1) and positive Sm anomalies ($\delta\text{Sm}=1.29\sim 79.42$). According to these characteristics and distribution patterns of REE in molybdenite, 6 categories of molybdenite can be identified, reflecting the different geneses of molybdenite or different natures of ore-forming fluids captured in the process of molybdenite crystallization. Based on the experimental results of melt/fluid, the authors infer that molybdenum-forming fluids are usually enriched in CO_2 , Cl^- (may be also rich in F^-) and some reducing gas compositions, indicating a reducing environment. The quartz vein-type deposits, however, were formed in more oxidative environment than porphyry deposits.

Key words: molybdenite; REE; distribution patterns; ore-forming fluids; reducing environment

About the first author: HUANG Fan, male, born in 1983, assistant researcher, engages in the study of mineralogy, petrology and mineral deposits; E-mail: hfhyymn@163.com.

About the corresponding author: WANG Deng-hong, born in 1967, senior researcher, supervisor of doctor candidates, mainly engages in the study of mineral resources; E-mail: wangdenghong@sina.com.