

山东邹平王家庄铜矿铀及铂族元素矿物的发现及地质意义

杨德平, 刘鹏瑞, 迟乃杰, 吕振生, 舒磊, 于雷亨

(山东省地质科学研究院, 山东省金属矿产成矿地质过程与综合利用重点实验室, 国土资源部金矿成矿过程与资源利用重点实验室, 山东 济南 250013)

摘要: 邹平王家庄铜矿是山东重要的斑岩型铜(钼)矿床, 产于中生代陆相火山岩盆地中, 矿石物质组分复杂, 以富含硫砷铜矿为特征, 并伴有金矿化。通过显微镜下详细的矿石物质组分研究, 结合电子探针微区分析、扫描电镜及能谱分析等测试技术, 在矿石中新发现了铀矿物及铂族元素矿物(PGM)。测试结果表明, 铀矿物为铜砷铀云母, 与孔雀石等铜的氧化物一起分布于矿体氧化带中; PGM为碲钯矿、黄碲钯矿等钯的碲化物, 包裹于针硫砷铅矿中, 粒度较小, 成分复杂。结合矿床地球化学资料, 讨论了成矿物质来源及铂族元素(PGE)和U的迁移富集机制。认为成矿物质来源于地幔, 矿床成因与地幔上隆、地壳减薄及深断裂活动有关。岩浆期后产生的富含金属络合物的高盐度热液对PGE和U的迁移富集起重要作用, 隐爆作用造成的剧烈温压降低及气体散失、络合物分解是矿质聚集沉淀的重要条件。

关键词: 山东邹平; 斑岩铜矿; 铂族元素矿物; 铀族矿物; 发现

中图分类号: P578.1⁺2; P575

文献标识码: A

文章编号 1000-6524(2016)05-0863-14

The discovery of uranium and platinum group minerals in the Wangjiazhuang copper deposit, Zouping, Shandong Province, and its geological significance

YANG De-ping, LIU Peng-rui, CHI Nai-jie, LÜ Zhen-sheng, SHU Lei and YU Lei-heng

(Shandong Institute of Geological Sciences, Key Laboratory of Metallogenic Geological Process and Resources Utilization in Shandong Province, Key Laboratory of Gold Mineralization Processes and Resource Utilization of Ministry of Land and Resources, Jinan 250013, China)

Abstract: The Wangjiazhuang copper deposit in Zouping is an important porphyry copper and molybdenum deposit in Shandong Province. It is located in Mesozoic continental volcanic basin in western Shandong. Recently, through the detailed observation under microscope, SEM and EPMA analysis, the uranium mineral and platinum group minerals (PGM) were discovered for the first time in cryptoexplosive breccia type and quartz vein type ores. They include palladium mineral A(AgPdTe₂), kotulskite [Pd(Te, Bi)], merenskyite (PdTe₂), and zeunerite [Cu(UO₂)₂(AsO₄)₂•(10~16)H₂O]. PGM generally is wrapped in aikinite with complicated composition and smaller particle size. Zeunerite is accompanied by azurite, covellite and other copper oxides in the oxidation zone. Combined with geochemical data, the authors investigated the ore-forming material sources and mechanism of migration and concentration of platinum group elements (PGE) and U, and concluded that the ore-forming materials were derived from the mantle and the formation of this deposit was related to mantle uplift, crust thinning and deep fault activity. In addition, the migration of PGE and U might have been associated

收稿日期: 2016-05-03; 接受日期: 2016-08-05

基金项目: 山东省国土资源厅资助项目(2008052)

作者简介: 杨德平(1963-), 男, 研究员, 从事地质矿产及岩石矿物研究工作, E-mail: ydpyngyks@sina.com。

with high salinity hydrothermal solution, and the precipitation conditions should be the gas loss and decomposition of the complex from severe changes of temperature and pressure caused by cryptoexplosive.

Key words: Zouping in Shandong Province; porphyry copper deposit; platinum group minerals; uranium group minerals; discovery

Fund support: Project of Shandong Bureau of Land and Resources(2008052)

关于斑岩铜矿中的铂族元素(PGE)的研究最早可以追溯至 1984 年,随后世界上发现了越来越多含 PGE 的斑岩铜矿床,如希腊 Skouries 矿床(Eliopoulos and Econmou-Eliopoulos, 1991),保加利亚 Elatsite 矿床(Tarkian *et al.*, 2003),菲律宾 Santo Tomas(Ⅱ)矿床(Tarkian and Koopmann, 1995),马来西亚 Mamut 矿床,俄罗斯 Aksug 矿床、Sora 矿床、Zhireken 矿床,蒙古 Erdenetiun-Obo 矿床(Sotnikov *et al.*, 2001),加拿大 Cordillera 矿床(Thompson *et al.*, 2001)以及印度的某些斑岩铜矿(Auge *et al.*, 2005)。国外的研究发现斑岩型铜矿中铂族元素矿物(PGM)主要以碲钼矿、碲铂矿、黄碲钼矿等碲化物形式出现,其中以碲钼矿最为常见,此外还有斜碲钼矿、等轴碲钼矿等碲化物、铋化物或铋碲化物等(Daltry and Wilson, 1997; Tarkian and Stribny, 1999; Econmou-Eliopoulos *et al.*, 2000; Stribny *et al.*, 2000)。

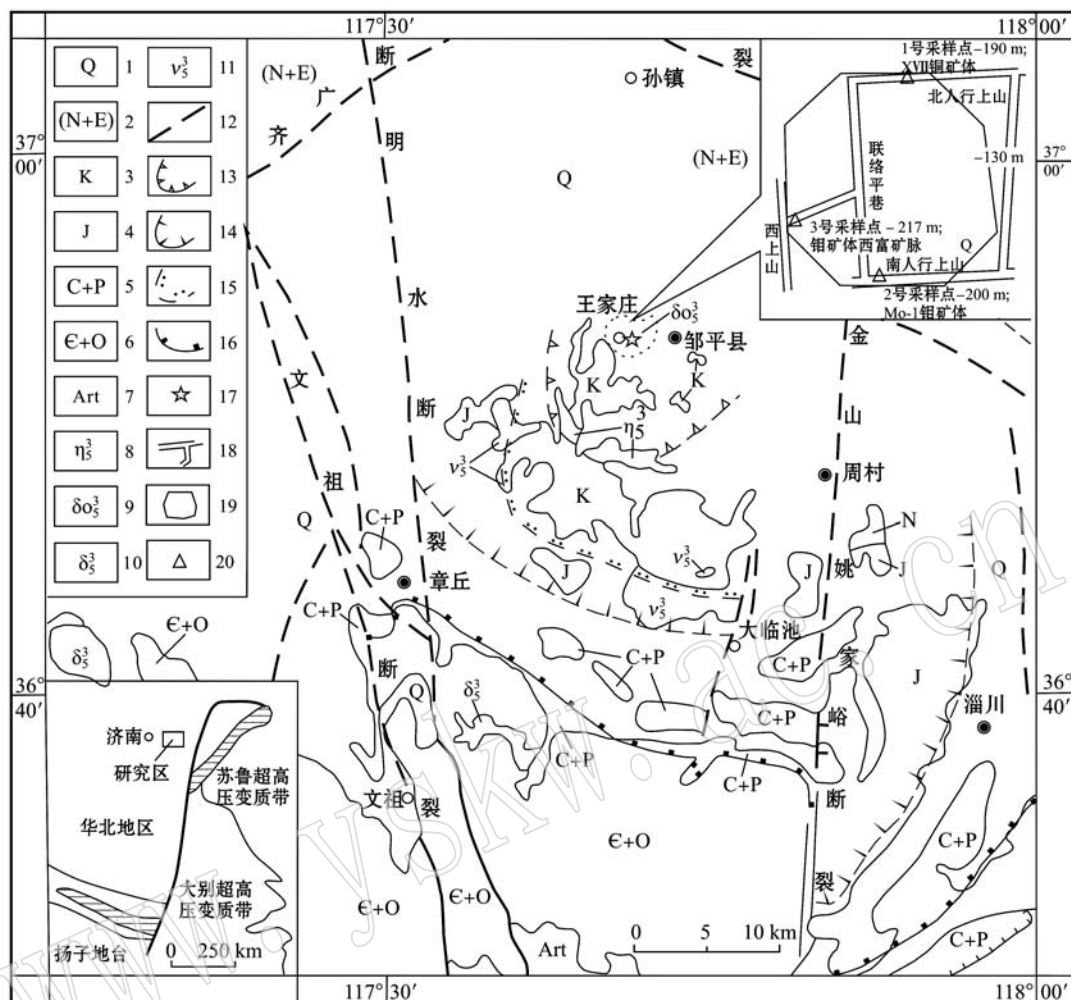
我国的许多大型斑岩铜矿中也发现有 PGE 的矿化,如德兴铜矿、黑龙江多宝山铜矿、西藏江达县玉龙铜矿(梁有彬等, 1997; 李晓峰等, 2003),但对矿床中 PGE 的赋存状态及分布特征的研究较少。山东省 PGE 矿产极少,报道过的只有赋存于济南历城桃科铜镍矿中的伴生 PGE 矿,该矿属于与辉长岩有关的岩浆熔离型矿床,PGM 主要有铋碲钼矿、碲铂矿、碲钼矿等(孔庆友等, 2006)。王登红等(2003)通过研究指出山东金矿中有 PGE 矿化,建议寻找热液型的 PGM,但到目前还未发现 PGM 的报道。国际原子能机构提出的铀矿类型有 14 类,中国内生铀矿类型主要有南方的花岗岩型,北方的火山岩型,其他还有砂岩型和碳硅泥岩型,与斑岩型铜矿有关的铀矿鲜有报道。

山东邹平火山岩盆地是山东省重要的铜、钼矿集区,盆地内广泛发育早白垩世中基性陆相火山岩及与火山岩同源、同期或稍晚形成的中基性-中偏碱性侵入杂岩。已发现铜矿床和矿化点 20 余处,均与侵入岩和火山构造有关。王家庄铜矿床是其典型矿床之一,赋存于沿火山通道侵入的王家庄杂岩体中,

属岩浆晚期热液-角砾岩型浅成斑岩型铜(钼)矿床,具有埋藏浅、品位富的特点,矿石物质组分复杂,以富含硫砷铜矿为特征。该矿床与典型的斑岩铜矿既有相似之处,也存在特殊性,引起人们越来越多的关注。本文运用等离子质谱、偏光显微镜、电子探针、扫描电镜及能谱分析等测试技术,对邹平矿床中的矿石进行了详细的物质组分研究,首次发现矿石中存在 U 及 PGE 矿化,并在块状硫化物型矿石中发现铀矿物,在硫化物石英脉型矿石中发现 PGM。这一发现既丰富了矿石中的矿物种类,也为矿床成因研究及区内 U 及 PGE 矿产的寻找和资源综合利用提供了依据。

1 区域地质背景

邹平火山岩盆地大地构造位置处于华北陆块东南部、郯庐断裂西侧、鲁西地块的北部边缘,北邻齐广断裂和济阳拗陷。属于大的构造单元的边界部位和深大断裂附近,并位于我国斑岩铜钼矿东部成矿域的东部边缘(芮宗瑶等, 1984)。盆地南侧外围出露的地层有前寒武系、寒武系、奥陶系、石炭系、二叠系,南部露地层主要为侏罗系和白垩系,北部多被第四系覆盖(图 1)。侏罗系为一套内陆湖泊相沉积建造,构成火山岩盆地的基底;白垩系为一套中基性-中偏碱性的火山岩,构成盆地的盖层。区域性断裂构造主要有北部近 EW 向的齐河-广饶断裂、东部近 SN 向的金山-姚家峪断裂及西部 NNW 向的文祖断裂。火山岩盆地由 3 个独立的中心式火山构造组成。火山活动形成火山口塌陷、火山通道和环状、放射状断裂。盆地内的侵入岩十分发育,空间上受火山构造控制,主要充填于破火山口及环状断裂中,形成一套由基性-中性-中偏碱性相互叠加的侵入杂岩体。从早到晚分为 3 个岩浆阶段,第 1 阶段为基性侵入岩,有辉长岩、闪长玢岩等,分布于盆地的南部边缘;第 2 阶段以偏碱性的侵入岩为主,有石英闪长岩、石英二长闪长岩、二长岩和石英正长斑岩、二长斑岩等脉岩,与成矿关系密切;第 3 阶段为钙碱性次

图1 邹平地区地质简图(据山东省地质科学研究院^①修改)Fig. 1 Geological map of Zouping area (modified after Shandong Institute of Geological Sciences^①)

1—第四系; 2—古近系+新近系; 3—白垩系; 4—侏罗系; 5—石炭系-二叠系; 6—寒武系-奥陶系; 7—泰山岩群; 8—燕山晚期二长岩; 9—燕山晚期石英二长闪长岩; 10—燕山晚期闪长岩; 11—燕山晚期辉长岩; 12—实测及推测断层; 13—破火山口边界; 14—中生代洼陷区; 15—推测火山喷发不整合线; 16—上古生代拗陷区; 17—王家庄铜矿位置; 18—巷道; 19—XVII号、Mo-1号矿体投影; 20—采样点位

1—Quaternary; 2—Paleogene + Neogene; 3—Cretaceous; 4—Jurassic; 5—Carboniferous-Permian; 6—Cambrian-Ordovician; 7—Precambrian; 8—Late Yanshanian monzonite; 9—Late Yanshanian quartz diorite; 10—Late Yanshanian diorite; 11—Late Yanshanian gabbro; 12—measured and inferred faults; 13—caldera boundary; 14—Mesozoic sag zone; 15—inferred volcanic eruption unconformity line; 16—Paleozoic depression area; 17—Wangjiazhuang copper deposit; 18—tunnel; 19—surficial projection of XVII, Mo-1 orebody; 20—sampling position

火山岩,有安山玢岩、粗安玢岩等。

2 矿床地质特征

2.1 矿区地质概况

王家庄铜矿床位于邹平县城西边的王家庄村北,处于邹平火山岩盆地的中偏北部,隐伏于第四系

之下。在矿区的西部和南部可见白垩系火山-次火山岩出露(图1)。矿床赋存于王家庄杂岩体中。王家庄杂岩体侵位于白垩系下统火山通道中,为一平面近圆形的岩株。由早期的闪长岩、中期的石英二长闪长岩和晚期的二长岩组成。其中的石英二长闪长岩为铜、钼矿的成矿母岩和赋矿围岩。岩体由内向外发生强钾硅化、钾化、绢英岩化等蚀变,蚀变分

① 山东省地质科学研究院, 2014. 山东省邹平盆地中生代岩浆岩与多金属矿成矿关系研究报告.

带明显,矿化主要发生在杂岩体中部的强钾硅化带中。

2.2 矿体特征

王家庄铜(钼)矿床由大小不等的 44 个盲矿体组成。矿体受岩体内部的原生裂隙及隐爆角砾岩筒构造控制。按成矿作用特征可分为早期的斑岩型铜矿体和晚期富矿的隐爆角砾岩筒型铜矿体。斑岩型铜矿石约占矿床总储量的 40%,其品位为 0.30%~0.56%。矿体形态多呈透镜状、楔状、枝杈状、似脉状,走向 350°~358°,倾向 SW,倾角 55°~65°,矿体斜深大于长度。矿体集中分布于岩体中心的钾硅化-强钾硅化蚀变带内(图 2),围绕南北两个矿化中心呈雁形排列,是由岩浆晚期-热液阶段多次矿化迭加而成。晚期的隐爆角砾岩型矿体主要位于斑岩型矿体的上方,赋存于矿区中心偏北部的角砾岩体中。其水平断面为椭圆形,剖面形态呈平卧的透镜状,向北西倾斜,倾角 5°~10°,其中 17 号矿体与下部的 Mo-1 号矿体相连,是其中埋藏较浅、品位最高、储量最大的矿体。Cu 品位一般在 1%~14%,局部可达 10%~30%,伴生 Mo、Au、Ag、S 等多种有益组分。钼矿体产于强钾硅化带两侧,与铜矿体部分重合。由中心向外矿化减弱,由钼矿体递变为铜钼矿体-含钼铜矿体-铜矿体,垂深方向上钼矿体分布于矿床下部。

2.3 矿石特征

王家庄铜矿经历了多期多阶段蚀变及矿化作用,可分为岩浆晚期、岩浆期后热液期及表生期 3 个成矿期 7 个成矿阶段,由早到晚分别为黑云母钾长石硫化物阶段(浸染状矿化阶段)→伟晶状石英钾长石硫化物阶段→石英硫化物阶段→石英绢云母硫化物阶段→绿泥石硫化物阶段→碳酸盐硫化物阶段和表生阶段。矿石的组成矿物有 20 多种,其中金属矿物有 10 多种。岩浆晚期和岩浆期后热液期以黄铜矿、黄铁矿等硫化物为主,局部富集砷黝铜矿、硫砷铜矿,其次为辉钼矿、斑铜矿,少量闪锌矿、方铅矿、磁铁矿、银金矿、自然铜、针硫铋铅矿、硫铋铜矿等;非金属矿物主要有石英、斜长石、钾长石、黑云母、透闪石,少量绢云母、绿泥石、方解石、绿帘石、石膏、萤石、重晶石等。表生期有辉铜矿、蓝辉铜矿、铜蓝、蓝铜矿、孔雀石等。矿石类型有早期的斑岩型矿石和晚期的隐爆角砾岩型、块状硫化物型、硫化物石英脉型、黑云母石英伟晶岩型、氧化型(粉状)矿石。

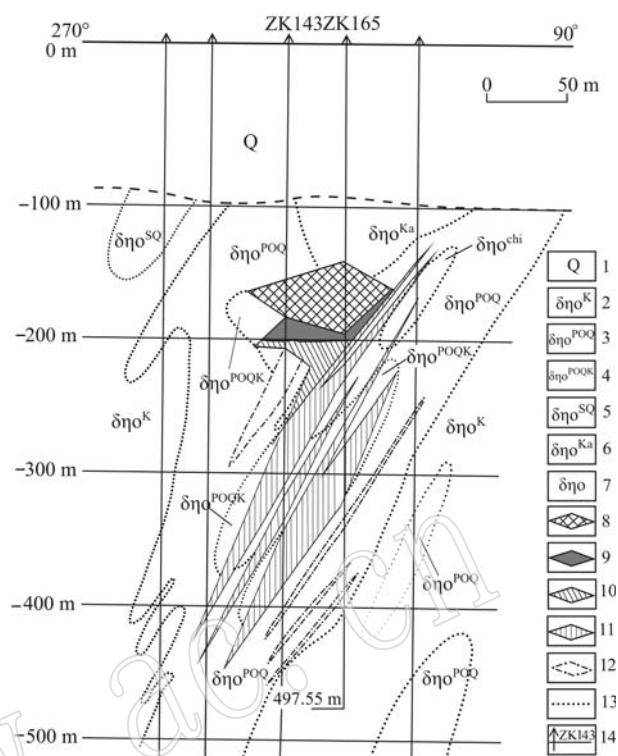


图 2 王家庄铜矿 15 线剖面图(据山东省地质科学研究院^①修改)

Fig. 2 Geological section along No. 15 exploration line of the Wangjiazhuang copper deposit (modified after Shandong Institute of Geological Sciences^①)

1—第四系; 2—石英二长闪长岩(钾化蚀变带); 3—钾硅化石英二长闪长岩; 4—强钾硅化石英二长闪长岩; 5—绢英岩化石英二长闪长岩; 6—高岭石化石英二长闪长岩; 7—绿泥石化石英二长闪长岩; 8—块状硫化物型铜矿体; 9—硫化物石英脉型铜矿体; 10—钼矿体; 11—斑岩铜矿体(Cu>0.5%); 12—铜矿体(Cu>0.3%); 13—蚀变岩相变界线; 14—钻孔及编号

1—Quaternary; 2—potassic quartz monzobiorite (potassic alteration zone); 3—potassic and silicified quartz monzodiorite; 4—strong potassic and silicified quartz monzodiorite; 5—silky mica-quartzite quartz monzodiorite; 6—kaolinized quartz monzodiorite; 7—chloritized quartz monzodiorite; 8—massive sulfide copper orebody; 9—sulfide quartz vein copper orebody; 10—molybdenum orebody; 11—porphyry copper orebody (Cu>0.5%); 12—porphyry copper orebody (Cu>0.3%); 13—alteration petrofacies boundary; 14—drill hole

3 样品采集及特征

研究样品 14W4、14W7 细脉浸染型矿石样采集于北人行上山巷道中, -190 m 中段, 位于中心斑岩型铜矿体的北侧, 属 17 号铜矿体; 14W2、W2、14W11 硫化物石英脉型、14W12 隐爆角砾岩型矿石样采集于南人行上山巷道中, -200 m 中段, 位于中心斑岩型

① 山东省地质科学研究所. 2014. 山东省邹平盆地中生代岩浆岩与多金属矿成矿关系研究报告.

铜矿体的南侧,属 Mo-1 钼矿体;14W3 硫化物石英脉型、W26 块状硫化物型、W18 氧化型矿石采集于西上山巷道, -217 m 中段,位于中心斑岩型铜矿体的西南边缘,属富矿脉。

矿石类型主要包括① 斑岩型矿石:是岩浆晚期-期后热液阶段弱矿化的产物,为矿床的主要矿石类型。含矿岩石为钾硅化石英二长闪长岩,蚀变矿物主要有石英、绢云母、钾长石、绿泥石、绿帘石、碳酸盐矿物及黄铜矿、黄铁矿、砷黝铜矿、辉钼矿等。金属硫化物呈星散状均匀分布,形成浸染状矿石或呈

含硫化物石英脉、硫化物脉等细脉组成不规则网脉,形成细脉浸染状矿石。② 隐爆角砾岩型矿石:钾化石英二长闪长岩,因隐爆作用形成大小不等的棱角状角砾,被后期的黄铜矿、黄铁矿、砷黝铜矿、辉钼矿、石英等胶结而成(图 3a)。③ 块状硫化物型矿石:几乎全部由硫化物组成,呈块状构造,主要由砷黝铜矿、硫砷铜矿、黄铜矿、黄铁矿等矿物组成,结晶粗大,一般粒度可达 5~30 mm。在矿石的次生裂隙及矿物颗粒间有孔雀石等次生矿物分布(图 3b)。④ 硫化物石英脉型矿石:主要由石英、黄铁矿、黄铜矿、

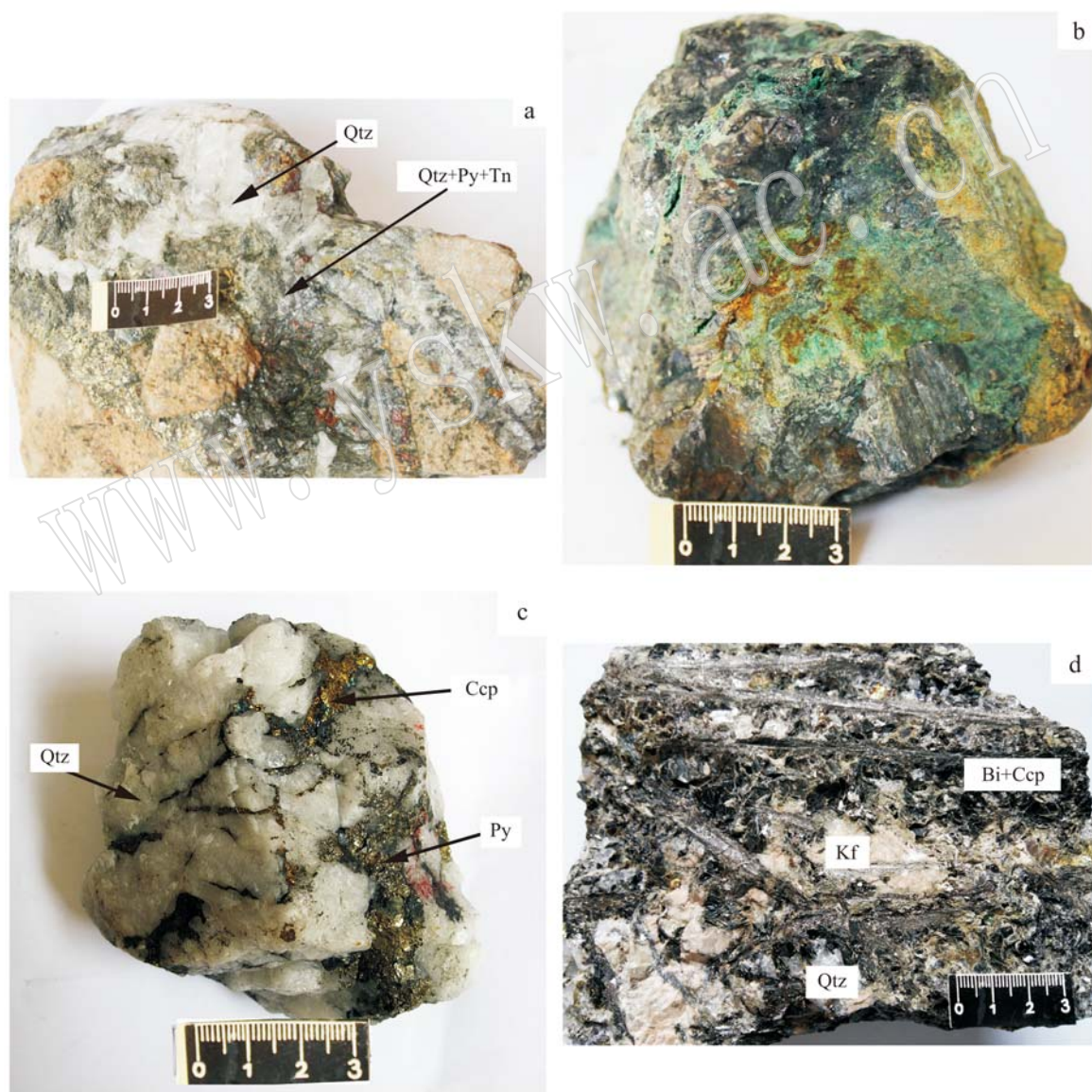


图 3 王家庄铜矿床主要矿石特征

Fig. 3 Main ore features of the Wangjiazhuang copper deposit

a—隐爆角砾岩型矿石; b—块状硫化物型矿石; c—硫化物石英脉型矿石; d—黑云母石英伟晶岩型矿石; Py—黄铁矿; Tn—砷黝铜矿;

Ccp—黄铜矿; Bi—黑云母; Kf—钾长石; Qtz—石英

a—cryptoexplosive breccia ore; b—massive sulfide ore; c—sulfide quartz vein ore; d—biotite quartz pegmatite ore

Py—pyrite; Tn—tennantite; Ccp—chalcopyrite; Bi—biotite; Kf—K-feldspar; Qtz—quartz

辉钼矿组成, 结晶粗大, 可达 5~30 mm(图 3c)。有些矿石中可见金属矿物呈脉状及团块状集合体, 并含有 PGM 和银金矿。⑤ 黑云母石英伟晶岩型矿石: 主要由黑云母、石英、黄铜矿、黄铁矿、黝铜矿、辉钼矿等组成, 具伟晶结构, 黑云母结晶粗大, 一般 5~10 mm(图 3d)。⑥ 氧化型(粉状)矿石: 主要由烟灰状、粉粒状辉铜矿与粒状、团块状黄铜矿、黄铁矿组成。品位甚高, 分布局限, 主要发育在角砾岩型矿石的次生富集带。

由表 1 可以看出, 与中国各类火成岩 PGE 及 Au、U、Th 的平均含量(表 1 中带 * 号数据)相比, 本

区多数类型矿石中 PGE 和 U 有明显富集, 尤以 Ru、Rh、Pd、Pt、U 显著, Ru 最高达 17.6×10^{-9} , Rh 最高达 64.8×10^{-9} , Pd 最高达 432.5×10^{-9} , Pt 最高达 13.6×10^{-9} , Au 最高达 1.83×10^{-6} , U 最高达 146.3×10^{-6} , 大约是中国中性岩相应元素含量的 1 467、1 440、1 030、32、2 153、127 倍。W2 和 W18 样品中 Pd、Au 接近或达到边界品位; W18 和 W26 样品中富集 U, 斑岩型矿石中也有一定程度的 PGE 和 U 的富集。分析结果表明了多数矿石中存在 PGE 和 U 的矿化作用。

表 1 邹平王家庄铜矿矿石 PGE 及 U、Th 分析结果表

Table 1 Analytical result of PGE, U and Th, the Wangjiazhuang copper deposit in Zouping

样品	矿石类型	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt	Au	U	Th
W2	硫化物石英脉型	17.6	64.8	325.2	0.20	0.30	0.6	1.20	5.0	0.10
W26	块状硫化物型	0.2	0.3	6.2	0.20	0.20	8.1	0.08	67.4	0.33
14W12	隐爆角砾岩型	5.8	39.4	48.6	0.17	1.23	11.7	0.35	1.7	4.40
14W3	硫化物石英脉型	2.8	22.6	8.7	0.02	0.10	11.2	1.80	0.1	0.30
14W2	硫化物石英脉型	2.6	8.5	26.8	0.48	4.78	13.0	0.16	2.4	4.90
14W11	硫化物石英脉型	1.5	12.3	96.9	0.56	5.52	11.1	0.31	4.4	12.60
14W4	细脉浸染型	2.0	8.1	22.2	0.29	2.54	9.9	0.36	2.6	13.00
14W7	细脉浸染型	0.8	5.4	18.9	1.17	4.72	10.9	0.32	7.8	22.90
W18	氧化型(粉状)	6.9	18.5	432.5	0.49	4.77	13.6	1.83	146.3	1.60
中国超镁铁质岩*		3.500	0.800	2.60	1.300	1.350	5.20	0.000 80	0.35	0.70
中国基性岩*		0.065	0.060	0.63	0.060	0.040	0.72	0.000 80	0.70	2.80
中国中性岩		0.012	0.045	0.42	0.036	0.017	0.42	0.000 85	1.15	4.90
中国酸性岩*		0.007	0.004	0.08	0.015	0.003	0.06	0.000 53	2.50	14.50

注: 分析单位为国土资源部金矿成矿过程与资源利用重点实验室。Au、U、Th 的单位为 $\omega_B/10^{-6}$, 其它为 $\omega_B/10^{-9}$; * 资源来源: 迟清华等, 2007。

4 矿石中 PGM 的分布特征及矿物成分分析

为查明矿石中 PGE 的赋存状态, 对矿石中 PGE 和 U 含量较高的样品磨制了光片, 在偏光显微镜下进行了详细的光片鉴定, 分别在 W2 号样品中发现了独立的 PGM; 在 W26 号样品中发现了 U 矿物。

4.1 PGM 的分布特征

W2 号样品属于硫化物石英脉型矿石, 形成于岩浆期后中低温热液阶段, 硫化物呈细脉状或团块状分布于石英中。金属矿物主要为黄铁矿、黄铜矿、砷黝铜矿, 局部见针硫铋铅矿、硫铋铜矿、硫铋铜矿呈集合体状分布于黄铜矿中, 见 PGM、碲银矿、银金矿等(图 4a、4b)。矿石中的 PGM 主要为钼的碲化物, 有黄碲铋钼矿、碲钼矿及钼矿物 A。其中钼矿物 A、

黄碲钼矿及碲银矿组成椭圆状集合体分布于针硫铋铅矿中, 三者呈不规则交织状分布, 形成早于针硫铋铅矿, 黄碲铋钼矿分布于集合体边部或沿针硫铋铅矿的裂隙分布(图 4c、4d), 形成时间略晚于针硫铋铅矿及其它钼矿物, 也见其分布于碲银矿的边缘。

黄碲铋钼矿[Pd(Te, Bi)]: 呈它形粒状或细脉状, 镜下为带玫瑰色调的白色, 均质性。反射率较针硫铋铅矿高。碲钼矿(PdTe₂): 白色、黄白色, 硬度小, 反射率较针硫铋铅矿高。钼矿物 A(AgPdTe₂)呈乳滴状分布, 包裹于针硫铋铅矿中, 反射色亮灰色带浅紫色, 均质体, 反射率略高于针硫铋铅矿。碲银矿(Ag₂Te)呈它形粒状, 分布在黄铜矿和针硫铋铅矿粒间。反射色为灰白色微带蓝色, 强非均质性, 硬度小, 不易磨光, 在空气中极易被氧化。其边缘分布有黄碲铋钼矿的环边。有些呈不规则条纹状分布于钼

矿物A中(图4d)。

4.2 PGM的矿物成分分析

样品分析在国土资源部金矿成矿过程及资源利用重点实验室完成,使用的仪器是JXA-8230型电子探针,测试条件:加速电压20 kV,束流 2×10^{-8} A,检出限0.01%,用加拿大产ASTIMEX系列标准样。由于电子探针最小激发区域为1 μm ,当物相接近这一尺度时,容易带入邻区的成分信息,因此对于较小的物相用ZEISS SUPRA55型场发射扫描电镜及OXFORD INCA X-Max(20 mm²)能谱在小束流下进行测试,加速电压20 kV,束流 1×10^{-9} A,由于其束斑直径远小于电子探针,激发区域小,能准确测试小

尺度的物相成分。经检测发现3种含钯矿物,一种成分近于 AgPdTe_2 ,在IMA官方网站数据库中未检索到所属种类,成分最接近的矿物为碲银钯矿 $[(\text{Pd}, \text{Ag})_{4+x}\text{Te}]$,但各组分含量和原子个数比有大的差异,本文暂称其为“钯矿物A”,实测的晶体化学式为 $(\text{Ag}_{1.28}\text{Cu}_{0.02})_{1.30}(\text{Pd}_{0.91}\text{Pt}_{0.01})_{0.92}(\text{Te}_{2.00}\text{Sb}_{0.01})_{2.01}$;第2种为黄碲钯矿[Kotulskite, $\text{Pd}(\text{Te}, \text{Bi})$],实测晶体化学式为 $(\text{Pd}_{1.00}\text{Cu}_{0.02})_{1.02}(\text{Te}_{0.50}\text{Bi}_{0.50})_{1.00}$;第3种为碲钯矿(Merenskyite, PdTe_2),实测晶体化学式为 $(\text{Pd}_{1.04}\text{Cu}_{0.07})_{1.11}(\text{Te}_{2.00}\text{S}_{0.15})_{2.15}$ (黄婉康等,1974;王濮等,1984;钱汉东等,2000)。测试结果见表2、表3、表4和图5。

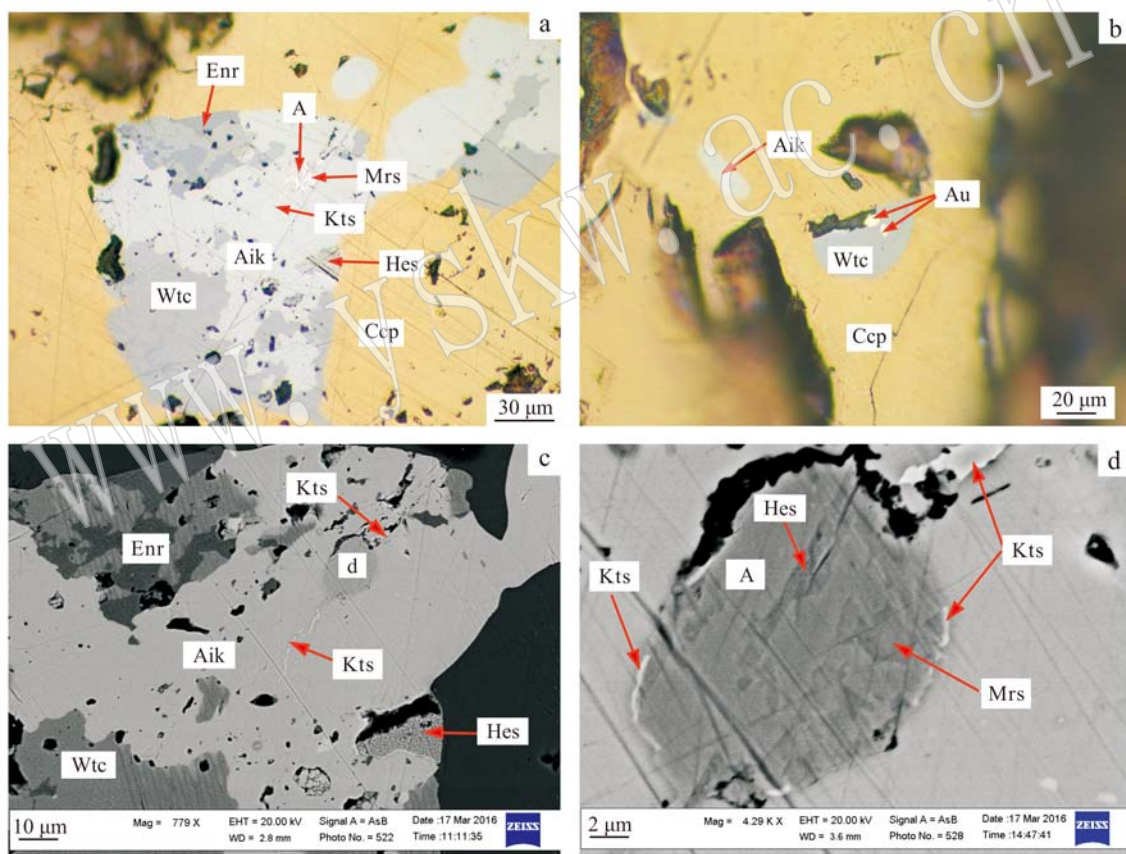


图4 王家庄铜矿中钯矿物的分布特征

Fig. 4 Distribution characteristics of palladium minerals of the Wangjiazhuang copper deposit

a—针硫钯铅矿和硫钯铜矿分布于黄铜矿中,钯矿物及碲银钯矿分布于针硫钯铅矿中(反射光);b—银金矿呈圆角粒状包含于硫钯铜矿中(反射光);c、d—钯矿物A、碲钯矿、碲银钯矿呈不规则状共生,组成椭圆状集合体d分布于针硫钯铅矿中,黄碲钯矿分布于集合体边部或针硫钯铅矿的裂隙中或碲银钯矿的边缘(扫描电镜背散射成分像);Ccp—黄铜矿;Aik—针硫钯铅矿;Wtc—硫钯铜矿;Enr—硫砷铜矿;Hes—碲银钯矿;Kts—黄碲钯矿;Mrs—碲钯矿;Au—银金矿

a—aikinite and wittichenite distributed in chalcopyrite, palladium minerals and hessonite distributed in Aikinite; b—electrum contained in wittichenite in rounded shape; c, d—palladium mineral A, merenskyite, hessonite intergrowth in irregular form, forming elliptical aggregate d of them distributed in aikinite, kotulskite distributed at the edge of the aggregate or in the fissure of aikinite or at the edge of hessonite (SEM BSE image);

Ccp—chalcopyrite; Aik—aikinite; Wtc—wittichenite; Enr—enargite; Hes—hessonite; Kts—kotulskite; Mrs—merenskyite; Au—electrum

表 2 王家庄铜矿矿石中 PGM 电子探针分析结果
Table 2 EPMA analytical result of PGM in the Wangjiazhuang copper deposit in Zouping

元素	W2-1-547		W2-1-593-4		W2-1-594-1		W2-1-539	
	w _B /%	原子数	w _B /%	原子数	w _B /%	原子数	w _B /%	原子数
Au	0.12	0.01	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ag	34.43	1.76	23.47	0.97	25.01	0.98	33.78	1.42
Cu	0.32	0.03	0.47	0.02	0.27	0.01	0.33	0.02
Fe	0.00	0.00	0.04	0.00	0.03	0.00	0.02	0.00
Bi	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Pd	18.65	0.97	24.89	1.03	21.20	0.82	19.31	0.81
Pt	0.30	0.01	0.22	0.01	0.15	0.01	0.20	0.01
S	0.06	0.01	0.06	0.00	0.04	0.00	0.05	0.00
As	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Sb	0.26	0.01	0.30	0.01	0.32	0.01	0.31	0.02
Te	46.23	2.00	48.53	2.00	51.32	2.00	47.55	2.00
Se	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.01
总和	100.40	4.80	98.02	4.04	98.34	3.83	101.61	4.28
名称	钼矿物 A		钼矿物 A		钼矿物 A		钼矿物 A	

表 3 王家庄铜矿矿石中 PGM 扫描电镜能谱分析结果
Table 3 SEM and EDS analytical result of PGM in the Wangjiazhuang copper deposit in Zouping

元素	W2-1-1		W2-1-2		W2-1-3	
	w _B /%	原子数	w _B /%	原子数	w _B /%	原子数
Cu	1.20	0.00	0.97	0.04	1.21	0.07
Fe		0.00				0.00
Bi	40.52	0.54	36.34	0.47	0.00	0.00
Pd	36.99	0.96	37.44	1.00	29.40	1.04
S					1.29	0.15
Te	21.29	0.46	25.25	0.53	67.86	2.00
总和	100.00	1.96	100.00	2.04	99.76	3.26
矿物名称	黄钼碲钼矿		黄钼碲钼矿		碲钼矿	

表 4 王家庄铜矿矿石 PGM 化学式计算结果
Table 4 Chemical formula calculation results of PGM in the Wangjiazhuang copper deposit in Zouping

点号	矿物化学式
W2-1-547	(Ag _{1.76} Cu _{0.03} Au _{0.01}) _{1.80} (Pd _{0.97} Pt _{0.01}) _{0.98} (Te _{2.00} Sb _{0.01}) _{2.02}
W2-1-593-4	(Ag _{0.97} Cu _{0.02}) _{0.99} (Pd _{1.03} Pt _{0.01}) _{1.04} (Te _{2.00} Sb _{0.01}) _{2.01}
W2-1-594-1	(Ag _{0.98} Cu _{0.01}) _{0.99} (Pd _{0.82} Pt _{0.01}) _{0.83} (Te _{2.00} Sb _{0.01}) _{2.01}
W2-1-539	(Ag _{1.42} Cu _{0.02}) _{1.44} (Pd _{0.81} Pt _{0.01}) _{0.82} (Te _{2.00} Sb _{0.02} Se _{0.01}) _{2.03}
平均	(Ag _{1.28} Cu _{0.02}) _{1.30} (Pd _{0.91} Pt _{0.01}) _{0.92} (Te _{2.00} Sb _{0.01}) _{2.01}
W2-1-1	Pd _{0.96} (Te _{0.46} Bi _{0.54}) _{1.00}
W2-1-2	(Pd _{1.04} Cu _{0.04}) _{1.08} (Te _{0.53} Bi _{0.47}) _{1.00}
平均	(Pd _{1.00} Cu _{0.02}) _{1.02} (Te _{0.50} Bi _{0.50}) _{1.00}
W2-1-3	(Pd _{1.04} Cu _{0.07}) _{1.11} (Te _{2.00} Sb _{0.15}) _{2.15}

5 矿石中 U 矿物的分布特征及矿物成分分析

W26 号样品为块状硫化物型矿石,形成于岩浆期后热液石英硫化物阶段。根据测试结果(表 5),金

属矿物主要为硫砷铜矿,在其裂隙中见后期的砷黧铜矿和黧铜矿(图 6a)。样品中发现的 U 矿物为铜砷铀云母[Cu(VO₂)₂(AsO₄)₂·(10~16)H₂O],其反射色为灰色,片状,发育一组完全节理,常沿砷黧铜矿或硫砷铜矿的裂隙分布,并与次生矿物蓝铜矿、孔雀石共生,实测晶体化学式为(Cu_{1.24}Fe_{0.18})_{1.42}U_{2.47}(As_{2.13}Sb_{0.08}Sb_{0.02}Te_{0.01})_{2.24}O₁₂·(10~16)H₂O(图 6b、6c、6d,表 6)。

6 讨论

6.1 成岩成矿地球化学背景

经研究王家庄石英二长闪长岩的侵入年龄为 128.8±0.8 Ma(SHRIMP U-Pb),邹平王家庄铜矿成矿年龄为 128.2±0.8 Ma(辉钼矿 Re-Os)(刘鹏瑞等,2013),成矿作用与岩浆侵入时间具有一致性,与中国东部中生代构造体系转折和岩石圈大规模减薄(毛景文等,2005)时期相符。

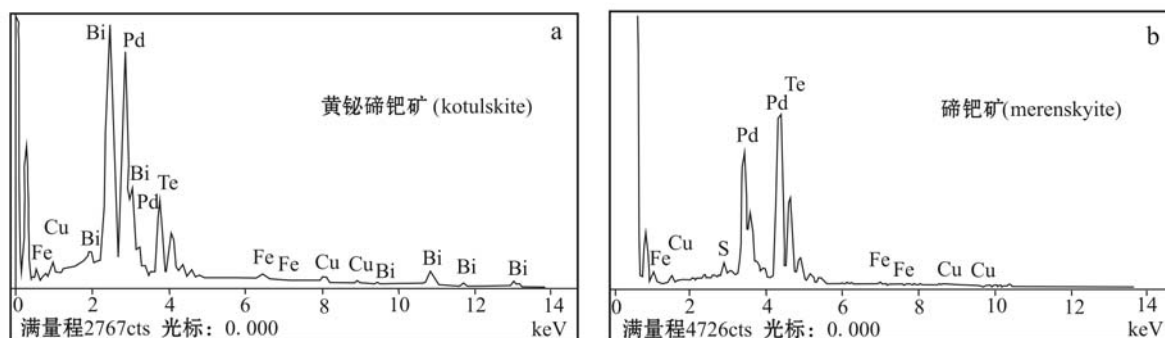


图 5 王家庄铜矿中 PGM 的扫描电镜能谱图

Fig. 5 SEM-EDS diagram of PGM in the Wangjiazhuang copper deposit

表 5 王家庄铜矿矿石 U 矿物电子探针分析结果

Table 5 EPMA analytical result of uranium minerals in the Wangjiazhuang copper deposit in Zouping

点号	W26-552		W26-554		W26-559		W26-602		W26-603	
元素	$w_B/\%$	原子数	$w_B/\%$	原子数	$w_B/\%$	原子数	$w_B/\%$	原子数	$w_B/\%$	原子数
Cu	7.54	1.41	5.57	1.17	5.93	1.24	7.18	1.34	5.20	1.03
Pb	0.16	0.01	0.01	0.00	0.04	0.00	0.08	0.00	0.00	0.00
Fe	2.27	0.48	0.80	0.19	0.18	0.04	0.79	0.17	0.19	0.04
Pd	0.02	0.00	0.04	0.00	0.04	0.00	0.03	0.00	0.02	0.00
U	45.35	2.20	51.17	2.81	49.18	2.69	44.65	2.16	48.69	2.51
S	0.22	0.08	0.14	0.06	0.15	0.06	0.36	0.13	0.17	0.06
As	13.35	2.13	10.59	1.91	11.41	2.05	14.37	2.29	13.34	2.26
Sb	0.58	0.05	0.28	0.03	0.02	0.00	0.19	0.02	0.16	0.02
Te	0.02	0.03	0.02	0.00	0.03	0.00	0.01	0.00	0.06	0.01
O	22.65	12.00	20.80	12.00	20.78	12.00	22.78	12.00	21.95	12.00
总和	92.21	6.36	89.45	6.17	87.81	6.10	90.49	6.11	89.88	5.94
名称	铜铈铀云母		铜铈铀云母		铜铈铀云母		铜铈铀云母		铜铈铀云母	

王家庄杂岩体岩石化学组成 SiO_2 : 57.26% ~ 65.55%, 属于中酸性岩石, Al_2O_3 : 15.22% ~ 17.27%, $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$: 8.18% ~ 9.11%, 远高于中国石英二长闪长岩的全碱含量 6.58% (迟清华等, 2007), $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ (分子数) 介于 1.51 ~ 2.27 之间, 具碱高且富钾的特征。国内外典型斑岩铜矿含矿岩体的 $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ 一般在 6% ~ 7% 之间, 最高 8.5%, 可见本区岩浆岩具有利于成矿的特征。岩石微量元素原始地幔标准化蛛网图显示 Rb、Ba、Sr 等大离子亲石元素 (LILE) 富集, 而 Nb、Ta、Ti 等高场强元素 (HFSE) 相对亏损, 源区岩浆具有幔源基性岩浆与地壳物质的相互作用的特征。

王家庄铜矿主要硫化物的 $\delta^{34}\text{S}$ 值从 -8.80‰ ~ -0.41‰, 平均 -4.94‰, 变化范围较窄, 较陨硫硫稍富集 ^{32}S (张军等, 2008)。说明矿石中 S 可能主要来自地幔, 同化上地壳及沉积岩成分较少, 这与国内

外大多数斑岩铜矿一致。各种矿石矿物的 $\delta^{34}\text{S}$ 值全为负值, 低于岩浆岩平均值, 也低于我国典型斑岩型矿床 $\delta^{34}\text{S}$ 值 (芮宗瑶等, 1984)。表明成矿过程中可能受到地壳硫的混染, 也可能由岩浆去气效应 (郑永飞等, 2004) 引起, 即岩浆上升过程中不同物质之间存在硫同位素分馏, SO_2 相对于硫化物显著地富集 ^{34}S , SO_2 去气引起熔体 ^{34}S 亏损。成矿母岩的 $\delta^{18}\text{O}$ 值变化于 8.23‰ ~ 10.90‰, 平均值 9.40‰, 较基性岩 (5.5‰ ~ 7.4‰) 和地幔的 $\delta^{18}\text{O}$ (5.7‰ ± 0.3‰) 高, 说明岩浆在上升过程中受到了富 $\delta^{18}\text{O}$ 地壳物质的混染。矿石中的 δD 、 $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 组成说明成矿流体早期主要来自于岩浆, 后期混入了大气降水。在铅同位素构造模式图上, 成矿母岩和矿石 Pb 同位素数据点都落于上地壳和地幔演化线之间, 说明都是壳源 Pb 和幔源 Pb 相混合, 成岩、成矿物质来源相似。

王家庄含矿岩体稀土元素总量 (ΣREE) 介于

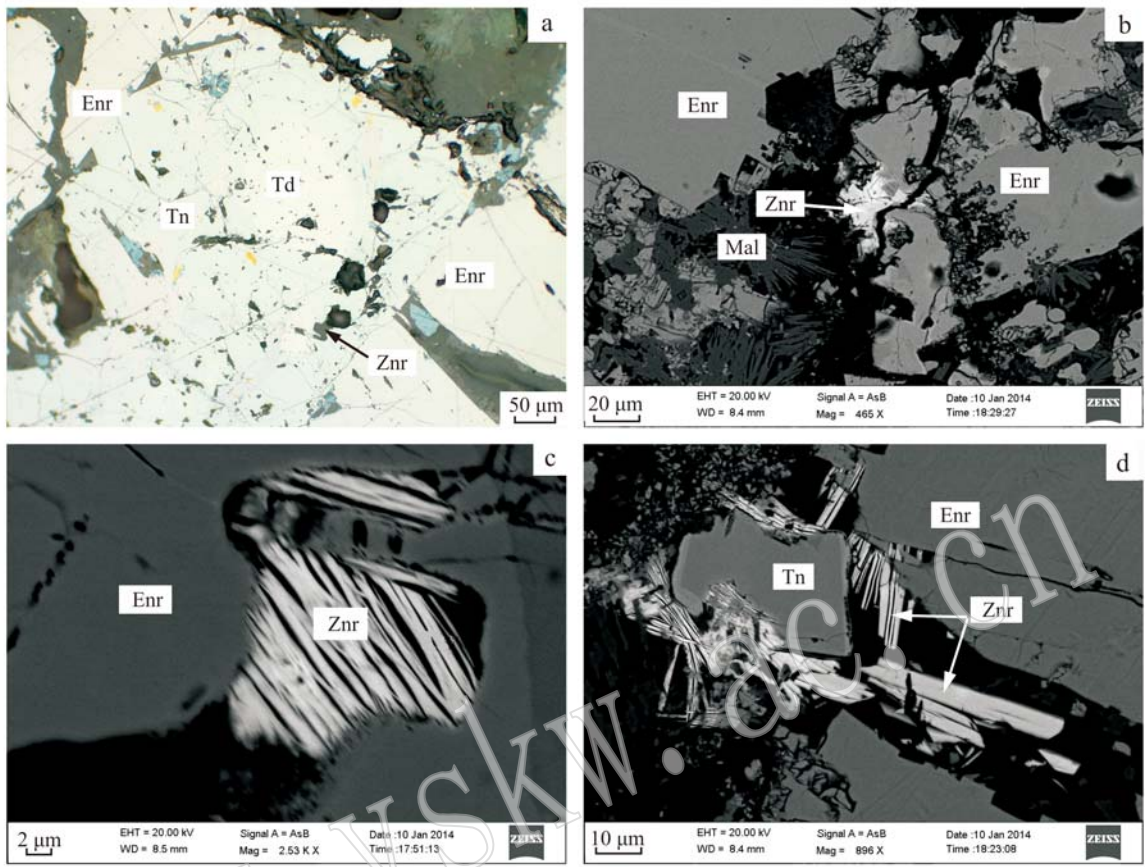


图 6 王家庄铜矿中 U 矿物的分布特征

Fig. 6 Distribution characteristics of uranium minerals of the Wangjiazhuang copper deposit

a—砷黝铜矿和锑黝铜矿连生,沿硫砷铜矿裂隙呈条带状分布(反射光); b, c, d—铜砷铀云母呈片状分布于硫砷铜矿和砷黝铜矿晶隙及裂隙中,解理发育(扫描电镜背散射成分像); Tn—砷黝铜矿; Td—锑黝铜矿; Enr—硫砷铜矿; Znr—铜砷铀云母; Mal—孔雀石
a—tennantite and antimony tetrahedrite growing together and distributed in banding along the fissure vein of enargite; b, c, d—zeunerite distributed in the fissure or the crystal interface of enargite and tennantite flake (backscattered electron image from SEM); Tn—tennantite; Td—tetrahedrite; Enr—enargite; Znr—zeunerite; Mal—malachite

表 6 王家庄铜矿矿石 U 矿物化学式计算结果

Table 6 Chemical formula calculation results of uranium minerals in the Wangjiazhuang copper deposit in Zouping

点号	矿物化学式
W26-552	$(\text{Cu}_{1.41}\text{Fe}_{0.48})_{1.89}(\text{U}_{2.20}\text{Pb}_{0.01})_{2.21}(\text{As}_{2.13}\text{Sb}_{0.08}\text{Te}_{0.05})_{2.29}\text{O}_{12} \cdot (10 \sim 16)\text{H}_2\text{O}$
W26-554	$(\text{Cu}_{1.17}\text{Fe}_{0.19})_{1.36}\text{U}_{2.81}(\text{As}_{1.91}\text{Sb}_{0.06}\text{Sb}_{0.03})_{2.00}\text{O}_{12} \cdot (10 \sim 16)\text{H}_2\text{O}$
W26-559	$(\text{Cu}_{1.24}\text{Fe}_{0.04})_{1.28}\text{U}_{2.69}(\text{As}_{2.05}\text{Sb}_{0.06})_{2.11}\text{O}_{12} \cdot (10 \sim 16)\text{H}_2\text{O}$
W26-602	$(\text{Cu}_{1.34}\text{Fe}_{0.17})_{1.51}\text{U}_{2.16}(\text{As}_{2.29}\text{Sb}_{0.13}\text{Sb}_{0.02})_{2.44}\text{O}_{12} \cdot (10 \sim 16)\text{H}_2\text{O}$
W26-603	$(\text{Cu}_{1.03}\text{Fe}_{0.04})_{1.07}\text{U}_{2.51}(\text{As}_{2.26}\text{Sb}_{0.06}\text{Sb}_{0.02}\text{Te}_{0.01})_{2.35}\text{O}_{12} \cdot (10 \sim 16)\text{H}_2\text{O}$
平均	$(\text{Cu}_{1.24}\text{Fe}_{0.18})_{1.42}\text{U}_{2.47}(\text{As}_{2.13}\text{Sb}_{0.08}\text{Sb}_{0.02}\text{Te}_{0.01})_{2.24}\text{O}_{12} \cdot (10 \sim 16)\text{H}_2\text{O}$

$147.13 \times 10^{-6} \sim 176.41 \times 10^{-6}$ 之间,平均值为 159.42×10^{-6} ,稀土总含量变化不大且低于中国二长闪长岩稀土平均含量(195.49×10^{-6} ,迟清华等, 2007)。LREE/HREE 值介于 $11.57 \sim 14.51$ 之间,均值 12.83; $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{N}}$ 值介于 $17.95 \sim 22.31$ 之间,均值 20.80; Gd/Yb 值介于 $2.57 \sim 3.40$ 之间,均值 2.90; δEu 介于 $0.85 \sim 1.17$ 之间,均值 1.10。本区各类侵入岩的稀土配分模式一致,轻稀土富集,重稀土亏损,轻重稀土分馏明显,均无明显的 Eu 负异常,反映了同源岩浆的特点,这与我国多数斑岩铜矿相似(芮宗瑶等, 1984)。表明岩浆演化过程中少斜长石的分离结晶,演化程度不高。推断加厚的陆壳发生拆沉并与幔源岩浆发生混合是本区岩浆形成的主要原因。

研究发现王家庄铜矿与国内外典型斑岩铜矿的

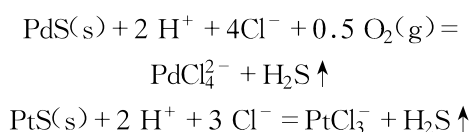
流体包裹体特征相似,属中高温-中高盐度和高金属含量的岩浆热液,流体盐度高达 50% (NaCl_{eq} , 质量分数)以上,并具有较高的氧逸度。固相以石盐为主,其次为钾盐、硬石膏、方解石、黄铜矿、黄铁矿、赤铁矿等,表明王家庄铜矿热液流体组分复杂,为 $\text{Na}-\text{Cl}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{CaCO}_3-\text{KCl}-\text{CaSO}_4$ 体系高盐度水溶液,含 Cu^{2+} 、 Mo^{2+} 等成矿元素离子及少量 CO_2 ^①。

6.2 PGE 矿质的来源及迁移沉淀机理

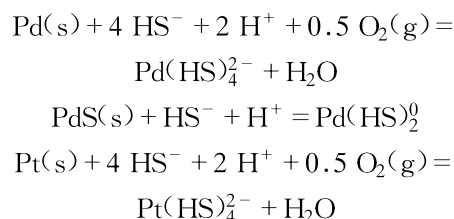
地球早期的核-幔分异过程中 PGE 强烈富集在地核中,在地幔中的丰度比地球平均值和球粒陨石低 2 个数量级,在地壳中更低。铂族元素的原生富集主要取决于岩浆分馏和分异作用,一个重要条件是岩浆中硫的早期熔离,PGE 随硫进入热液,并被热液搬运和富集(Tarkian and Stribmy, 1999)。根据实验,平衡系统中 PGE 在硫化物熔体与硅酸盐熔体中的分配系数 $D(\text{PGE}) = C_{\text{硫化物}}(\text{PGE})/C_{\text{硅酸盐}}(\text{PGE})$ 多在 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6$ (Lorand, 1990) 之间,PGE 有向硫化物熔体中强烈富集的趋势,且 $\text{Pd} > \text{Rh} > \text{Pt} > \text{Ru} \sim \text{Os} \sim \text{Ir}$ (Barnes *et al.*, 1985; 苏尚国等, 2007)。PGE 虽主要集中在地幔硫化物中,但硫化物仅占地幔物质的 0.05%,必须要有较高的地幔部分熔融程度,才能使 PGE 转移到熔体中并进入地壳成矿。

多数观点认为斑岩铜矿中的金属及 PGE 来源于上地幔或俯冲洋壳,斑岩型铜矿中能否出现 PGE 的富集受上地幔或俯冲洋壳的化学成分和部分熔融程度的控制(Thompson *et al.*, 2001; 唐冬梅等, 2008)。实验证明,在富 Cl、S 的体系中,PGE 能以挥发分的形式迁移,其迁移能力 $\text{Pd} > \text{Pt} > \text{Rh} > \text{Ir}$ (Wood, 1987; Fleet and Wu, 1993),这解释了斑岩铜矿中主要富集 Pd 和 Pt 而少见其他 PGE 的现象。

实验室中铂、钯在王水中易溶解,生成氯铂酸、氯钯酸。在一定的地球化学条件下 PGE 易进入热液并迁移,在较高氧逸度($\log f_{\text{O}_2} > -25$)和较强的酸性条件下,在低温热液和温度 $300 \sim 500^\circ\text{C}$ 的高盐度流体中(如多数斑岩铜矿),PGE 主要以 Cl 的配合物形式存在和迁移(Mountain and Wood, 1988; 王敏芳等, 2010),如:



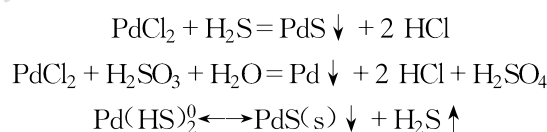
而在中性、还原环境下主要以氢硫酸络合物的形式迁移(如多数 Cu-Ni-PGE 岩浆矿床),如:



在高温热液中 PGE 则常以 M^{2+} 的形式迁移(姚守拙等, 1998; 李瑞鹏等, 2013)。

实验表明无论是氧化性的热卤水还是还原性的富硫及有机质的热液,在流经含贵金属的母岩时,都可以使 PGE 和 Au 溶解而进入热液,并以氯络合物、硫氢络合物、氨络合物、氰络合物、氢氧络合物及硫代硫酸盐络合物等形式迁移(苏尚国等, 2007)。

相反,当含矿热液遇到 H_2S 、 H_2SO_3 、Te 等还原剂,或当温度降低、pH 值增大、 Cl^- 浓度降低、氧逸度降低、水-岩作用、流体-流体作用、稀释作用、低压沸腾、气相分馏及其他元素加入时,络合物分解,PGE 从热液中沉淀而成矿,可能的化学反应式有:



(姚守拙等, 1998; 李瑞鹏等, 2013)。

说明 PGE 除可以从镁铁质-超镁铁质岩浆中随硫化物熔离成矿外,岩浆期后热液对 PGE 的迁移富集也起重要作用。

6.3 U 的来源及进入热液迁移沉淀机理

关于铀矿床的成因经历了长时间探索和研究,提出过多种学说,主要有: ① 岩浆热液说: 认为成矿热液中的水和铀均来自花岗岩浆分异,含铀热液在上升过程中沉淀成矿; ② 热水浸出说: 认为地下热水在沿断裂上升过程中从富铀花岗岩中浸出铀,然后运移至近地表沉淀成矿; ③ 风化淋滤说: 认为地表水淋滤富铀花岗岩风化壳中的铀,再下降到过滤带沉淀成矿; ④ 热水溶液向下浸出,向上沉淀成矿说: 认为热液在深部浸取铀然后上升成矿(胡瑞忠等, 1994); ⑤ 地壳伸展地幔物质沿深断裂上升成矿说: 认为华南中生代以来岩石圈伸展作用和铀成矿作用关系密切(陈肇博, 1982, 1985; 陈祖伊等, 1983; 杜乐天等, 1984; 胡瑞忠等, 1993, 2007; 陈

① 山东省地质科学研究院. 2014. 山东省邹平盆地中生代岩浆岩与多金属矿成矿关系研究报告.

跃辉等, 1997; 邓平等, 2003)通过对广东仙石铀矿的研究认为成矿组分主要来源于地幔, 通过由地壳伸展引起的通达地幔的深断裂构造, 地幔流体上升至地壳。地幔流体是以富碱、富地球内部原始气体和挥发分为特征的超临界流体, 具有独特的溶解和输运能力, 当它在地幔和地壳富铀岩石中流动时, 产生强烈的交代作用, 使其中的铀以碳酸铀酰络离子形式活化转移并富集成矿。本区发现的铜铀钍云母分布于块状硫化物矿石的裂隙中, 且和铜的次生氧化物一起分布, 显示其与孔雀石、蓝铜矿有相似的沉淀过程, 即原生硫化物和铀矿物经氧化成可溶性产物, 再在次生条件下沉淀。虽然目前还未发现原生铀矿物, 但这与铀上地幔来源的判断并不矛盾。

7 结论

本区成矿物质主要来源于上地幔。PGM 和 U 矿物的发现从一个角度说明了本区成岩成矿物质主要来源于上地幔并受到地壳物质混入, PGE、U 应与 Cu、Mo、Au、Ag、Te 具有相同的来源。

岩浆期后高盐度热液对于 PGE 及 U 的迁移富集起重要作用。王家庄铜矿中各种成矿物质具相同的运移通道和富集沉淀机制, 应与地幔上隆、地壳拉伸减薄、深断裂活动及富矿热液上升成矿有关, 只是成矿物化条件和时间段有差异。斑岩型成矿、热液成矿、隐爆成矿作用共存。在岩浆上侵演化早期阶段, 富硫、挥发分的含矿热液从母岩浆中呈分散状析离, 在母岩体内部形成细脉浸染斑岩型铜矿体; 含矿热液不断析出可在母岩体边部和上部形成含矿热液囊或矿浆囊, 挥发分的不断聚集使囊内压力上升, 促使含矿热液沿岩体边部或裂隙上升, 形成硫化物石英脉状矿体; 当囊顶部或周围岩石承受不了流体内部巨大压力时, 热液或矿浆发生“沸腾”, 气液体积迅速增大, 发生隐爆作用, 围岩破碎, 骤然减压、降温, 成矿物质沉淀形成隐爆角砾岩型矿石。

首次在山东省斑岩铜矿中发现了 PGE 和 U 矿物, 证实了岩浆期后热液对 PGE 的富集起重要作用, 为研究邹平王家庄铜矿的成因提供了新的证据和线索, 发现了一处含 PGE 和 U 的斑岩铜矿典型矿床。同时表明本区深部仍可能存在铜、钼、金矿体, 并可能伴生 PGE 和 U 资源。

致谢 样品采集得到邹平梁邹铜矿有限公司赵

应征矿长、地质科刘建峰科长和山东省地勘局物化探勘查院曹秀华高级工程师的大力协助, 在此表示衷心感谢!

References

- Auge T, Petrunov R and Bailly L. 2005. On the origin of the PGE mineralization in the Elatsite porphyry Cu-Au deposit, Bulgaria: comparison with the Baula-Nuasahi complex, India, and other alkaline PGE-rich porphyries[J]. *Canadian Mineralogist*, 43(4): 1355~1372.
- Barnes S J, Naldrett A J and Gorton M P. 1985. The origin of the fractionation of platinum-group elements in terrestrial magmas[J]. *Chemical Geology*, 53: 303~323.
- Chen Yaohui, Chen Zuyi, Cai Yuqi, *et al.*. 1997. Spatial and temporal evolution of Meso-Cenozoic extensional tectonics and the spatial and temporal distribution of uranium deposits[J]. *Uranium Geology*, 13(3): 129~146(in Chinese with English abstract).
- Chen Zhaobo. 1982. Mesozoic volcanic rocks-hosted uranium deposits in southeastern China[J]. *Acta Geologica Sinica*, 56(3): 235~242(in Chinese with English abstract).
- Chen Zhaobo. 1985. Several basic problems on the metallogenic theory of vein-type uranium deposits[J]. *Uranium Geology*, 1(1): 1~15(in Chinese with English abstract).
- Chen Zuyi and Zhang Linsu. 1983. The stages of development of fault-block movement and continental red beds with respect to the regional uranium mineralization in South China[J]. *Acta Geologica Sinica*, (3): 294~303(in Chinese with English abstract).
- Chi Qinghua and Yan Mingcai. 2007. *Handbook of Elemental Abundance for Applied Geochemistry*[M]. Beijing: Geological Publishing House, 17~18.
- Daltry V D C and Wilson A H. 1997. Review of platinum-group mineralogy: Compositions and elemental associations of the PG-minerals and unidentified PGE-phases[J]. *Mineralogy and Petrology*, 60(3): 185~229.
- Deng Ping, Sheng Weizhou, Ling Hongfei, *et al.*. 2003. Uranium mineralization related to mantle fluid: A case study of the Xian Shi deposit in the Xiazhang uranium ore field[J]. *Geochimica*, 32(6): 520~528.
- Du Letian and Wang Yumin. 1984. Uniform metallogenic mechanism among the granite-volcanic-Carbonaceous-siliceous-pelitic rock and sand-stone-hosted uranium deposits in South China[J]. *Radioactive Geology*, (3): 1~10(in Chinese with English abstract).

- Economou Eliopoulos M E and Eliopoulos D G. 2000. Palladium, platinum and gold concentration in porphyry copper system of Greece and their genetic significance[J]. *Ore Geology Reviews*, 16: 59~70.
- Eliopoulos D G and Economou-Eliopoulos M E. 1991. Platinum-group element and gold contents in the Skouries porphyry copper deposit, Chakidiki Peninsula, Northern Greece[J]. *Economic Geology*, 86: 740~749.
- Fleet M E and Wu T W. 1993. Volatile transport of platinum-group elements in sulfide-chloride assemblages at 1 000°C[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57: 3 519~3 531.
- Hu Ruizhong. 1994. A commentary on genesis of granite type uranium deposits: As exemplified by South China[J]. *Advances in Earth Sciences*, 9(2): 41~46(in Chinese with English abstract).
- Hu Ruizhong, Bi Xianwu, Peng Jiantang, *et al.* 2007. Some problems concerning relationship between Mesozoic-Cenozoic lithospheric extension and uranium metallogenesis in South China[J]. *Mineral Deposits*, 26(2): 139~152.
- Hu Ruizhong, Li Chaoyang, Ni Shijun, *et al.* 1993. Source of ΣCO_2 during hydrothermal mineralization of granite-hosted uranium deposits in South China[J]. *Science in China(Series B)*, 23(2): 189~196(in Chinese).
- Huang Wankang, Yie Xianxian, Zhang Yueming, *et al.* 1974. Bitechinitite-merenskyite system and michenerite from a mining district in china and problems concerning their classification and nomenclature[J]. *Geochimica*, (4): 258~267.
- Kong Qingyou, Zhang Tianzhen, Yu Xuefeng, *et al.* 2006. Deposits in Shandong Province[M]. Jinan: Shandong Science and Technology Publishing House: 437~438.
- Li Ruipeng and Yan Jiandong. 2013. Hydrothermal fluids and ore genesis of PGE[J]. *Contributions to Geology and Mineral Resources Research*, 28(3): 335~343.
- Li Xiaofeng, Mao Jingwen and Zhang Zuoheng. 2003. Background and development of researches on platinum group elements in porphyry copper deposits[J]. *Mineral Deposits*, 22(1): 95~98(in Chinese with English abstract).
- Liang Youbin and Li Yi. 1997. Genetic types and geological characteristics of platinum group element deposits in China[J]. *Mineral Resources and Geology*, 11(3): 2~8, 145~151(in Chinese with English abstract).
- Liu Pengrui, Xiong Yuxin, Ma Xiaodong, *et al.* 2013. SHRIMP zircon U-Pb and molybdenite Re-Os age of the copper Polymetallic deposit in Zouping volcanic basin, Shandong Province[J]. *Geological Bulletin of China*, 32(10): 1 621~1 630.
- Lorand J P. 1990. Are spinel lherzolite xenoliths representative of the abundance of sulfur in the mantle[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54: 1 487~1 492.
- Mao Jingwen, Xie Guiqing, Zhang Zuoheng, *et al.* 2005. Mesozoic large-scale metallogenic pulses in North China and corresponding geodynamic settings[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 21(1): 169~188.
- Mountain B W and Wood S A. 1988. Chemical controls on the solubility, transport, and deposition of platinum and palladium in hydrothermal solutions: A thermodynamic approach[J]. *Economic Geology*, 83: 492~510.
- Qian Handong, Chen Wu, Xie Jiandong, *et al.* 2000. A review of tellurium minerals[J]. *Geological Journal of China Universities*, 6(2): 178~187.
- Rui Zongyao, Huang Chongke, Qi Guoming, *et al.* 1984. Porphyry Copper(Molybdenum) Deposits of China[M]. Beijing: Geological Publishing House, 9~14, 201~214.
- Sotnikov V, Berzina A N, Economou-Eliopoulos M E, *et al.* 2001. Palladium, platinum and gold distribution in porphyry Cu & Mo deposits of Russia and Mongolia[J]. *Ore Geol. Rev.*, 18: 95~111.
- Stribny B, Wellmer F W, Burgath K P, *et al.* 2000. Unconventional PGE occurrences and PGE mineralization in the Great Dyke: metallogenic and economic aspects[J]. *Mineralium Deposita*, 35: 260~281.
- Su Shangguo, Shen Cunli, Deng Jingfu, *et al.* 2007. Geochemistry behavior of platinum group elements(PGE) and main types of PGE deposits in the world[J]. *Geoscience*, 21(2): 361~370.
- Tang Dongmei, Qin Kezhang, Liu Bingguang, *et al.* 2008. The major types, metallogenesis of platinum-group element deposits and some prospects[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 24(3): 569~588(in Chinese with English abstract).
- Tarkian M and Koopmann G. 1995. Platinum-group minerals in the Santo Tomas II (Philes) porphyry copper-gold deposit, Luzon island, Philippines[J]. *Mineralium Deposita*, 30: 39~47.
- Tarkian M and Stribny B. 1999. Platinum-group element in porphyry copper deposits: a reconnaissance study[J]. *Mineralogy and Petrology*, 65: 161~183.
- Tarkian M, Hunken U, Tokmakchieva M, *et al.* 2003. Precious metal distribution and fluid-inclusion petrography of the Elatsite porphyry copper deposit, Bulgaria[J]. *Mineralium Deposita*, 38(3): 261~281.
- Thompson J F H, Lang J R and Stanley C R. 2001. Platinum group elements in alkaline porphyry deposits, British Columbia[J]. *Exploration and Mining in British Columbia. Mines Branch. Part B*, 57.

- Wang Denghong and Liu Yuqiang. 2003. Present Condition of Study on Platinum-group elements deposits and suggestion for prospecting it in Shandong Province[J]. Shandong Land and Resources, 5: 18~22.
- Wang Minfang, Deng Xiaodong, Li Zhanke, *et al.* 2010. Current situation and existing problems in the study of platinum group elements in porphyry copper deposits[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 29(1): 100~108.
- Wang Pu, Pan Zhaolu, Weng Lingbao, *et al.* 1984. Systematic Mineralogy[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1: 230~240.
- Wood S A. 1987. Thermodynamic calculations of the volatility of the platinum group elements (PGE): The PGE content of fluids at magmatic temperatures[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 51: 3 041~3 050.
- Yao Shouzhao, Zhu Yuanbao, He Shuang, *et al.* 1998. Chemical Reactions of Elements[M]. Hunan: Hunan Educational Press: 1 354~1 435.
- Zhang Jun, Xu Zhaowen, Li Haiyong, *et al.* 2008. The mineralization geochemistry of the Wangjiazhuang copper deposit in Zouping County, Shandong Province, and a discussion on its genesis[J]. Geological Review, 54(4): 466~476.
- Zheng Yongfei and Chen Jiangfeng. 2004. Stable Isotope Geochemistry of Stable Isotopes[M]. Beijing: Science Press.
- 胡瑞忠. 1994. 花岗岩型铀矿床成因讨论—以华南为例[J]. 地球科学进展, 9(2): 41~46.
- 胡瑞忠, 毕献武, 彭建堂, 等. 2007. 华南地区中生代以来岩石圈伸展及其与铀成矿关系研究的若干问题[J]. 矿床地质, 26(2): 139~152.
- 黄婉康, 叶先贤, 张月明, 等. 1974. 我国某矿区的铋碲铂—铋碲钼矿系列、等轴铋碲钼矿及其分类命名问题[J]. 地球化学, (4): 258~267.
- 孔庆友, 张天祯, 于学峰, 等. 2006. 山东矿床[M]. 济南: 山东科学技术出版社, 437~438.
- 李瑞鹏, 颜建东. 2013. 铂族元素矿床热液流体成矿模型探讨[J]. 地质找矿论丛, 28(3): 335~343.
- 李晓峰, 毛景文, 张作衡. 2003. 斑岩铜矿中铂族元素的研究现状及展望[J]. 矿床地质, 1: 95~98.
- 梁有彬, 李 艺. 1997. 中国铂族元素矿床类型和地质特征[J]. 矿产与地质, 11(3): 145~151.
- 刘鹏瑞, 熊玉新, 马晓东, 等. 2013. 山东邹平火岩盆地铜多金属矿 SHRIMP 锆石 U-Pb 和辉钼矿 Re-Os 年龄[J]. 地质通报, 32(10): 1 621~1 630.
- 毛景文, 谢桂青, 张作衡, 等. 2005. 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, 32(1): 169~188.
- 钱汉东, 陈 武, 谢家东, 等. 2000. 碲矿物综述[J]. 高校地质学报, 6(2): 178~187.
- 芮宗瑶, 黄崇珂, 齐国明, 等. 1984. 中国斑岩铜(钼)矿床[M]. 北京: 地质出版社, 9~14, 201~214.
- 苏尚国, 沈存利, 邓晋福, 等. 2007. 铂族元素的地球化学行为及全球主要铂族金属矿床类型[J]. 现代地质, 2: 361~370.
- 唐冬梅, 秦克章, 刘秉光, 等. 2008. 铂族元素矿床的主要类型、成矿作用及研究展望[J]. 岩石学报, 24(3): 569~588.
- 王登红, 刘玉强. 2003. 铂族元素矿床研究现状及对山东找铂矿的建议[J]. 山东国土资源, 5: 18~22.
- 王敏芳, 邓晓东, 李占钊, 等. 2010. 斑岩型铜矿床中铂族元素的研究现状与存在问题[J]. 岩石矿物学杂志, 29(1): 100~108.
- 王 濮, 潘兆橹, 翁玲宝, 等. 1984. 系统矿物学[M]. 北京: 地质出版社, 230~240.
- 姚守拙, 朱元保, 何双娥, 等. 1998. 元素化学反应手册[M]. 湖南: 湖南教育出版社, 1 354~1 435.
- 张 军, 徐兆文, 李海勇, 等. 2008. 邹平王家庄铜矿床成矿地球化学及成因探讨[J]. 地质论评, 54(4): 466~476.
- 郑永飞, 陈江峰. 2004. 稳定同位素地球化学[M]. 北京: 科学出版社.
- 陈跃辉, 陈祖伊, 蔡煜琦, 等. 1997. 华东南中生代伸展构造时空演化与铀矿化时空分布[J]. 铀矿地质, 13(3): 129~146.
- 陈肇博. 1982. 华东南中生代火山岩中的铀矿床[J]. 地质学报, 56(3): 235~242.
- 陈肇博. 1985. 显生宙脉型铀矿床成矿理论的几个基本问题[J]. 铀矿地质, 1(1): 1~15.
- 陈祖伊, 张邻素. 1983. 华南断块运动—陆相红层发育期与区域铀矿化[J]. 地质学报, (3): 294~303.
- 迟清华, 鄢明才. 2007. 应用地球化学元素丰度数据手册[M]. 北京: 地质出版社, 17~18.
- 邓 平, 沈渭洲, 凌洪飞, 等. 2003. 地幔流体与铀成矿作用: 以下庄矿田仙石铀矿床为例[J]. 地球化学, 32(6): 520~528.
- 杜乐天, 王玉民. 1984. 华南花岗岩型、火山岩型、碳硅泥岩型、砂岩型铀矿成矿机理的统一性[J]. 放射性地质, (3): 1~10.
- 胡瑞忠, 李朝阳, 倪师军, 等. 1993. 华南花岗岩型铀矿床成矿热液中 ΣCO_2 来源研究[J]. 中国科学(B辑), 23(2): 189~196.