

山东桃科铜镍矿床矿物学特征及其对矿床成因的指示^{*}

孙涛^{1,2}, 李超³, 张增奇⁴, 孙斌⁴, 程伟⁴, 王登红²

(1 云南大学资源环境与地球科学学院, 云南 昆明 650091; 2 中国地质科学院矿产资源研究所 国土资源部成矿作用与资源评价重点实验室, 北京 100037; 3 国家地质实验测试中心 中国地质科学院 Re-Os 重点实验室, 北京 100037; 4 山东省地质科学实验研究院 国土资源部金矿成矿过程与资源利用重点实验室 山东省金属矿产成矿地质过程与资源利用重点实验室, 山东 济南 250013)

摘要 桃科铜镍矿床是山东目前发现的仅有的2处铜镍矿床之一,也是中国最早开采的铜镍矿床之一,同时也可能是中国形成时代最老的铜镍矿床。含矿岩体主要由橄榄辉长苏长岩、蚀变辉长苏长岩、变辉长岩、角闪岩组成,主要矿物为贵橄榄石、古铜辉石、普通辉石、角闪石和中基性斜长石(培长石、中长石、拉长石),岩石常发生强烈的绿泥石化、钠黝帘石化、纤闪石化;矿石中黄铜矿+镍黄铁矿+磁黄铁矿的矿物组合,为典型的岩浆型铜镍硫化物矿床的矿物组合;岩石及矿物特征表明矿床为岩浆作用的产物。通过矿物显微结构特征以及计算得出:桃科岩体橄榄石开始结晶温度大约在1421℃左右,古铜辉石和普通辉石的结晶温度在1030~1230℃之间,两矿物相在岩石中可以共存。矿石中大量镍黄铁矿蚀变为针镍矿,黄铜矿在边部蚀变为斑铜矿,以及黄铁矿较高的Co/Ni比值(0.1~12.9,平均4.1),都表明矿床在后期遭受了强烈的热液叠加改造作用。

关键词 地球化学;矿物学特征;矿床成因;铜镍硫化物矿床;桃科;山东

中图分类号: P618.41;P 618.63

文献标志码: A

Mineralogical characteristics of Taoke Cu-Ni sulfide deposit in Shandong Province and its indications for metallogenic genesis

SUN Tao^{1,2}, LI Chao³, ZHANG ZengQi⁴, SUN Bin⁴, CHENG Wei⁴ and WANG DengHong²

(1 School of Resource Environment and Earth Sciences, Yunnan University, Kunming 650091, Yunnan, China; 2 MRL Key Laboratory of Metallogeny and Mineral Assessment, Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China; 3 National Research Center for Geoanalysis, Key Laboratory of Re-Os Isotope Geochemistry, CAGS, Beijing 100037, China; 4 Shandong Institute of Geological Sciences, Shandong Key Laboratory of Geological Processes and Resource Utilization in Metallic Minerals, Key Laboratory of Gold Mineralization Processes and Resources Utilization Subordinated to the Ministry of Land and Resources, Jinan 250013, Shandong, China)

Abstract

The Taoke Cu-Ni sulfide deposit, one of the two recently discovered Cu-Ni deposits in Shandong Province, is also one of the earliest exploited deposits in China and probably the oldest Cu-Ni deposit in China. The ore-forming intrusion is mainly composed of olivine gabbro, altered gabbro, altered gabbro and amphibolite, and the mainly minerals consist of chrysolite, bronzite, pyroxene, hornblende and plagioclase (including

^{*} 本文得到“国家自然科学基金青年基金”项目(编号:41402070)和“中国矿产地质与成矿规律综合集成和服务”项目(编号:DD20160346)联合资助

第一作者简介 孙涛,男,1983年生,副教授,主要从事矿床地质的教学与科研工作。Email: suntao06@126.com

收稿日期 2015-06-08; 改回日期 2016-06-15。苏杭编辑。

bytownite, andesine and labrador), with chloritization, saussuritization and uraltization occurring in the rocks. Chalcopyrite + pentlandite + pyrrhotine is the typical ore mineral assemblage of the magmatic Cu-Ni sulfide deposit. The mineral microstructure features and calculated crystallization temperature of the silicate minerals (about 1421℃ for olivine and between 1030℃ to 1230℃ for pyroxenes) suggest that the two mineral phases could coexist in the magma. A large quantity of pentlandite was altered to millerite, the bornite is distributed at the edge of the chalcopyrite, and the Co/Ni ratios of the pyrite are relatively high (from 0.1 to 12.9, averagely 4.1). These characteristics show that there existed strong hydrothermal alteration in the later magma process of the Taoke Cu-Ni sulfide deposit.

Key words: geochemistry, mineralogical characteristics, metallogenic genesis, Cu-Ni sulfide deposit, Taoke, Shandong

山东桃科铜镍矿床位于济南市南东约 17 km 处,赋存于桃科镁铁-超镁铁质岩体中;大地构造位置位于华北克拉通东部陆块,分布于新太古代泰山岩群变质岩区(图 1)。桃科矿床可能是中国最早开采的铜镍矿床,1940 年左右日本人就开始掠夺开采,

每日产出镍矿石数吨,持续有 3 年之久(冶金工业局 502 队,1958)。最新数据结果显示,桃科矿床形成于新太古代(锆石 U-Pb 年龄为 (2715 ± 16) Ma, 内部资料未发表),可能是中国目前已发现的形成时代最老的铜镍矿床(Sun et al., 2015)。

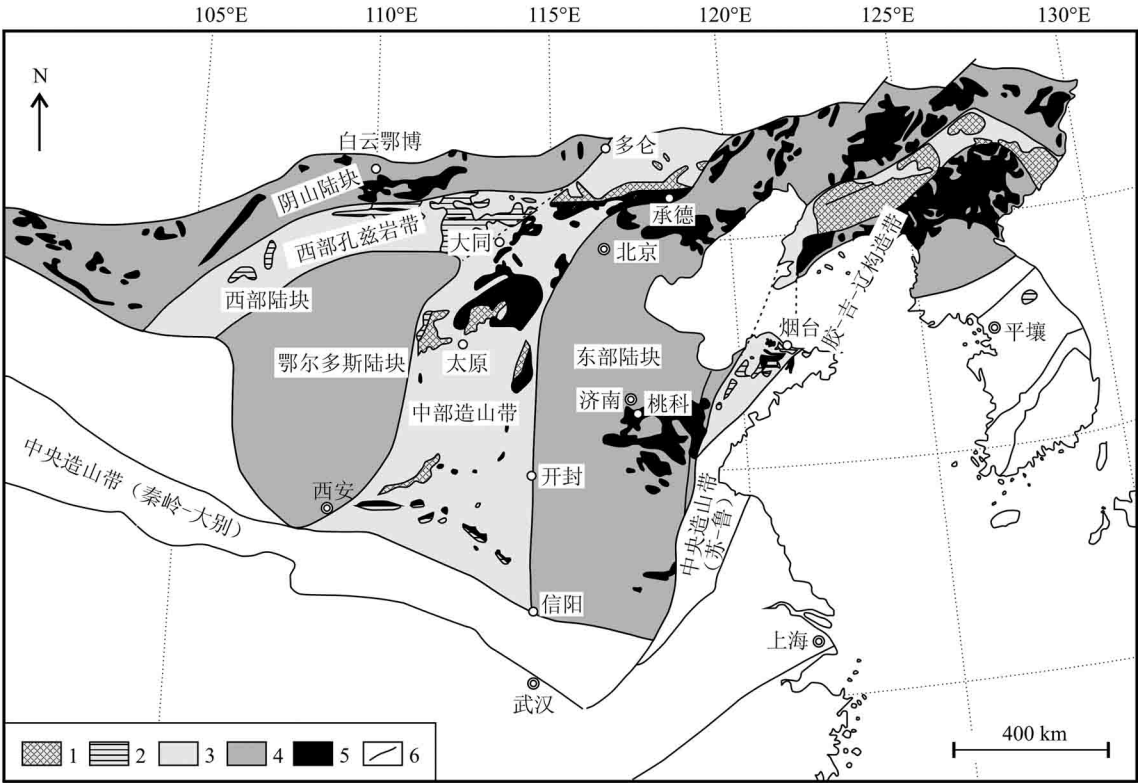


图 1 桃科岩体大地构造位置(据 Wan et al., 2006 修改)

1—古元古代造山带中出露的古元古代火山-沉积建造; 2—古元古代出露的古元古代沉积建造; 3—东、西部(阴山、鄂尔多斯)陆块; 4—古元古代造山带中被埋藏基底; 5—古元古代造山带中出露的太古代基底; 6—主要断裂

Fig. 1 The tectonic location of the Taoke mafic-ultramafic intrusion (modified after Wan et al., 2006)

1—Exposed Paleoproterozoic volcanic-sedimentary unit in the Paleoproterozoic orogens; 2—Exposed Paleoproterozoic sedimentary unit in the Paleoproterozoic orogens; 3—Eastern and Western (Yinshan and Ordos) Blocks; 4—Hidden basement in the Paleoproterozoic orogens; 5—Exposed Archaean basement in the Paleoproterozoic orogens; 6—Major fault

然而,中国学者对桃科矿床的研究也是国内同类研究最早的,尽管对矿床成因的认识尚未摆脱外国学者的影响;冶金部前苏联地质顾问波波奇金从不同的角度认为是岩浆成因的,前民主德国 A. 许勒院士认为该矿床受岩浆作用与变质作用的综合因素控制,前苏联科学院巴普洛夫专家以及陪同前往桃科的李璞和王恒升等专家认为桃科矿床为热液成因镍矿床(冶金工业局 502 队,1958);中国学者陈正等(1956)通过对紫硫镍铁矿的详细研究,认为桃科矿床属于后期岩浆至高温热液期的产物。本次在桃科矿床中发现了针镍矿,并结合其他矿物特征及结构构造关系,拟对矿床的成因进行探讨。

1 矿床地质特征

桃科铜镍矿区总范围约 40 km²,矿床规模为小型;矿区地层主要由泰山群的片岩、角闪岩以及片麻

岩组成,岩浆岩主要有花岗岩、英云闪长岩以及少量脉状岩石;矿区构造主要为 NW 向构造,次级构造为 NE 向展布。整个岩体群由桃科、黄庄、岱密庵、大错沟、枣园、石窑、红洞沟、艾庄等多个小的超基性岩体组成,与围岩呈侵入接触。其中,红洞沟含矿基性岩体长约 500 m,最宽处约 70 m,呈 NW-SE 向展布。岩体岩性相对较简单,主要由橄榄辉长苏长岩、蚀变辉长苏长岩、变辉长岩、角闪岩组成(图 2a),具有堆晶结构、包含结构、辉长结构等;总体基性程度不高;岩石蚀变较强,常发生较强的绿泥石化、钠黝帘石化、纤闪石化以及部分蛇纹石化。橄榄苏长辉长岩主要分布在红洞沟岩体中,长约 500 m,宽一般 20~30 m,其南东部分已变质成角闪岩或含硫化物的阳起岩或绿泥绿帘阳起岩;变辉长岩从桃科经黄庄、大错沟、枣园、石窑,直至艾庄呈 NW 向分布,长约 18 km,宽几十至几百米,主要矿物成分为次生角闪石、斜长石及钠黝帘石;角闪岩在岱密庵至湖太一带

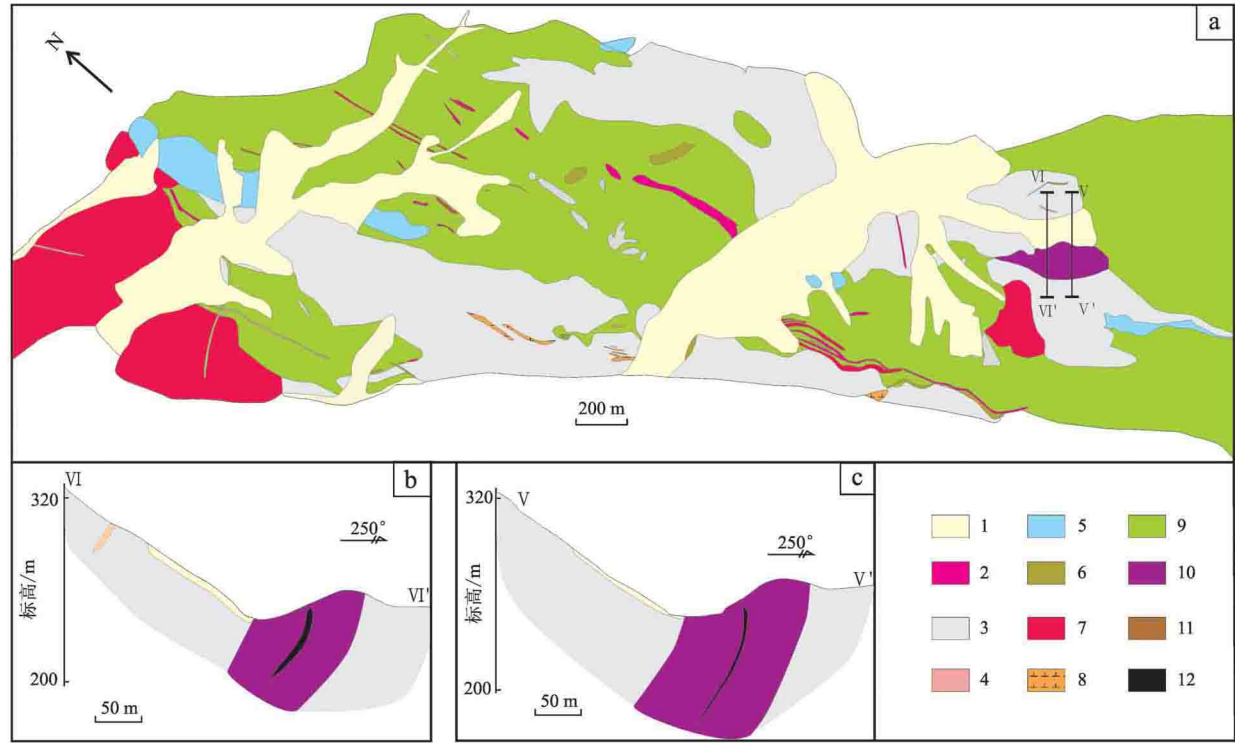


图 2 山东桃科铜镍矿床地质简图(a)和红洞沟矿体中 VI 号(b)、V 号(c)勘探线剖面图(据冶金工业局 502 队,1958 修改)
1—第四系; 2—片岩; 3—片麻岩; 4—细晶岩; 5—角闪岩; 6—变质玢岩; 7—花岗岩; 8—闪长岩; 9—变辉长岩; 10—橄榄苏长辉长岩;
11—褐铁矿化; 12—硫化物矿体

Fig. 2 Simplified geological map of the Taoke intrusion(a), the VI (b) and V (c) geological section of the Hongdonggou orebody (modified after the report of No. 502 Geological Party, Metallurgical Industry Bureau, 1958)
1—Quaternary; 2—Schist; 3—Gneiss; 4—Aplite; 5—Amphibolite; 6—Metamorphic porphyrite; 7—Granite; 8—Diorite; 9—Metamorphic gabbro; 10—Olivine gabbro-norite; 11—Ferritization; 12—Sulfide orebod

有较大的岩体,长约5 km,最宽处700 m,其他如黄庄前山、黄庄后山、石窖皆有分布,但一般规模不大,长仅几百米,宽几十米,可能是由橄榄苏长辉长岩蚀变而来。

桃科矿床共由5个矿体组成,其中红洞沟矿体最大、最具代表性。矿体呈陡倾斜的侧幕状、透镜体状分布在橄榄苏长辉长岩中(图2b、c),矿体向下延伸约100~200 m,宽约1~5 m,与岩石产状一致。岩石常蚀变成角闪岩,呈细-中粒状、纤维状,并且已经片理化,硫化物呈细脉状、浸染状分布于岩石片理或碎块之中;在阳起石化、绿泥石化越强的部位,硫化物含量越高。矿体厚度自SE往NW方向逐渐变厚,品位也逐渐增高。矿石类型主要有珠滴状矿石、中等浸染状矿石、稀疏浸染状矿石(图3a)、星点状矿石;矿石结构有固熔体分离结构、包裹结构、交代溶蚀结构和交代残余结构;在地表常见有孔雀石化(图3b)、铜蓝等。

2 样品及分析方法

本次工作对岩体中主要的岩性和矿石类型均进行了样品采集,其中在地表采取了橄榄辉长苏长岩、蚀变辉长苏长岩、变辉长岩、角闪岩样品,在钻孔采取了橄榄辉长苏长岩和各类矿石样品,包括珠滴状、中等浸染状、稀疏浸染状、星点状矿石。

对硅酸盐矿物(如橄榄石、辉石、角闪石、斜长石)和金属矿物(如黄铁矿、黄铜矿、针镍矿、镍黄铁矿)的电子探针微区分析在国土资源部成矿作用与资源评价重点实验室采用JXA-8230型电子探针进行。重点开展了:背散射电子像观察和成分定量分析。采用的工作条件为:电流 2.0×10^{-8} A,电压15 kV,以获得最高的峰背比和最好的空间分辨率,电子束半径1~3 μ m。金属硫化物测试中标准样品Cu元素采用黄铜矿,Fe、S元素采用黄铁矿,Ni元素采用硫镍矿。

3 矿物学特征

3.1 硅酸盐矿物

桃科镁铁-超镁铁质岩体矿物成分主要由橄榄石、辉石、角闪石和斜长石组成。橄榄石呈浑圆状,主要分布在橄榄辉长苏长岩中; $Fo(Mg^{2+}/(Fe^{2+} + Mg^{2+})) = 75 \sim 81$,相对较集中,均为贵橄榄石(表

1),常有蛇纹石化;橄榄石颗粒里见有包含铬铁矿和早期的硫化物珠滴,以及少量颗粒细小的、自形的斜长石(图3c~e),同时橄榄石本身也常被辉石包裹形成包橄结构(图3f)。

辉石主要为古铜辉石和普通辉石(图4),普通辉石有2种:一种Mg、Fe含量相对较高、Ca含量相对较低;另一种Ca含量相对较高,Mg、Fe含量相对较低,前者可能较后者结晶早,为与古铜辉石过渡阶段结晶矿物;辉石常发生绿泥石化和纤闪石化,常包裹橄榄石及早期自形的斜长石,形成包含结构。斜长石多发生钠黝帘石化,新鲜的斜长石环带和双晶均较发育,聚片双晶、卡-钠复合双晶均有;斜长石可分为2期结晶:一类是包含在橄榄石晶体内部(图3c、e、f),呈自形的细小的粒状,多数为培长石;另一类为与辉石总体上同期结晶,形成较为典型的辉长结构,多数为培长石、拉长石,少量的中长石和钠长石(表1)。角闪石不多,往往发生纤闪石化、阳起石化。根据矿物之间的接触关系,大体可将矿物结晶生成顺序划分为如下:斜长石+橄榄石→斜长石+橄榄石+古铜辉石→古铜辉石+普通辉石(Ca含量相对较低)+斜长石→普通辉石(Ca含量较高)+斜长石+角闪石。

3.2 金属矿物

金属矿物主要由黄铁矿、黄铜矿、针镍矿,少量镍黄铁矿、铂族矿物(PGM)、磁黄铁矿、磁铁矿、铬铁矿、钛铁矿组成。黄铁矿含量较高、较普遍,在各种类型矿石中均有见到;黄铜矿在矿石中的含量仅次于黄铁矿,在各种类型矿石中也可见到;针镍矿也是矿石中主要的金属矿物之一,主要在珠滴状矿石和中等浸染状矿石中分布。

3.2.1 黄铁矿

显微镜下呈黄白色,无(弱)多色性,均质性,双反射不明显,无内反射,常包裹早期形成的磁铁矿(图5a)。可以分为2个世代;早期黄铁矿多呈自形-半自形晶,粒度一般较小,在0.1~0.2 mm,常被黄铜矿、针镍矿包裹(图5b),接触边缘一般较规则;另一期黄铁矿主要呈半自形晶产出,颗粒大小不一,一般在0.2~0.6 mm之间,最大可达1 mm;常与黄铜矿、针镍矿呈固溶体分离结构,接触界线较平直,黄铁矿呈叶片状在黄铜矿中出溶(图5c、d)。

黄铁矿的Co、Ni含量较低(表2),但Co/Ni比值较大,其变化范围也较大,为0.1~12.9之间,且不同世代的黄铁矿其Co、Ni含量及Co/Ni都不同

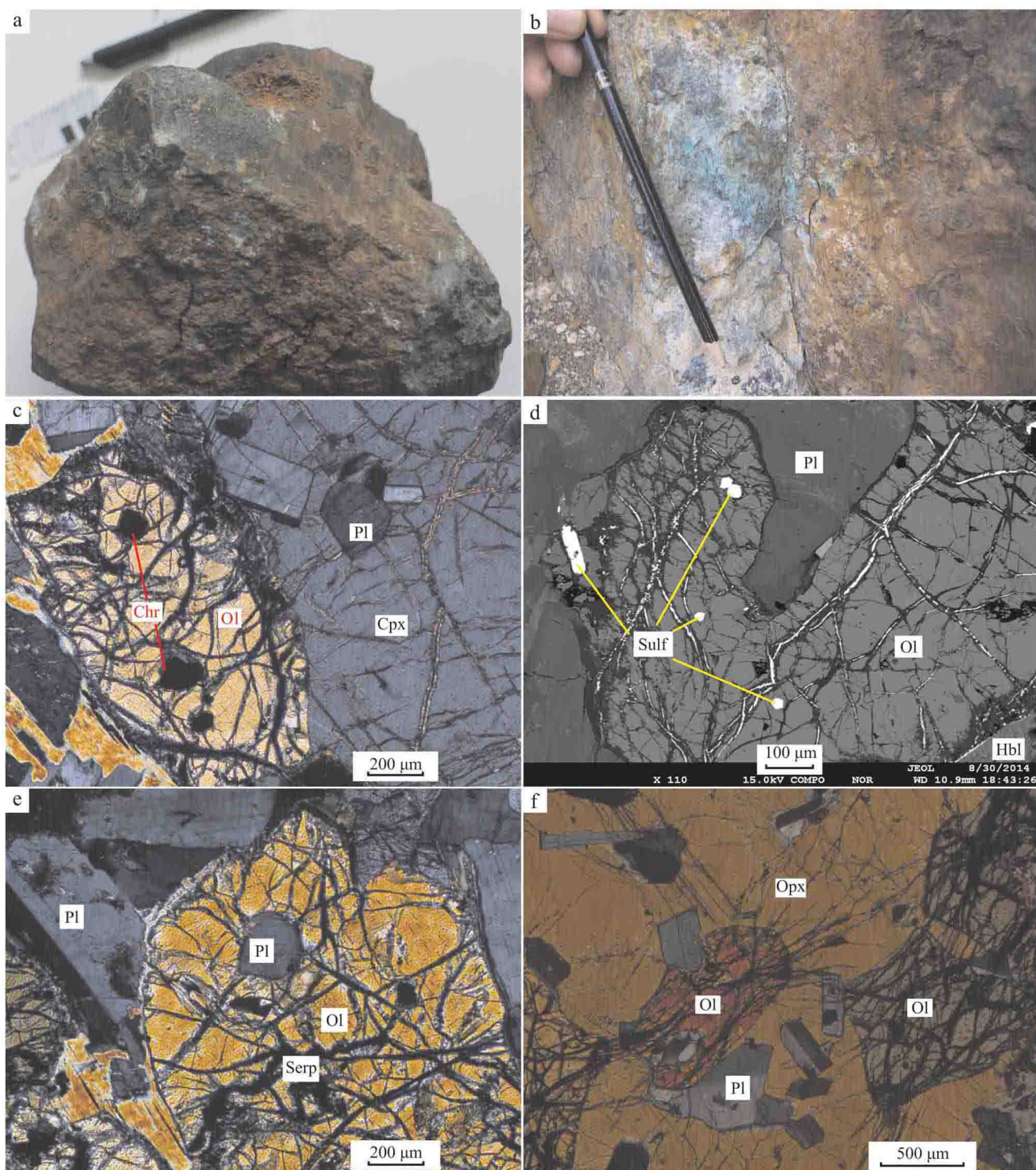


图 3 桃科岩体显微镜下照片

a. 橄榄苏长辉长岩中稀疏浸染状硫化物; b. 地表橄榄苏长辉长岩上见有孔雀石化; c. 橄榄苏长辉长岩中橄榄石晶体里包裹铬铁矿, 单斜辉石包裹早期自形斜长石; d. 橄榄石晶体里早期形成的硫化物珠滴; e. 橄榄石发生蛇纹石化, 包裹早期形成的斜长石; f. 斜方辉石包裹橄榄石和斜长石形成包含结构

Ol—橄榄石; Opx—斜方辉石; Cpx—单斜辉石; Pl—斜长石; Hbl—角闪石; Chr—铬铁矿; Serp—蛇纹石; Sulf—硫化物

Fig. 3 Photos of microphotographs of representative rock samples

a. Sparsely disseminated sulfides in the olivine gabbro norite; b. Malachitized alteration on the surface of the olivine gabbro norite; c. Chromite and plagioclase inclusions within olivine and clinopyroxene crystals, respectively; d. Small sulfide inclusions within olivine crystals, sulfide bearing olivine gabbro norite; e. Plagioclase inclusions within olivine crystals; f. Poikilitic texture of olivine gabbro norite

Ol—Olivine, Opx—Orthopyroxene, Cpx—Clinopyroxene, Pl—Plagioclase, Hbl—Hornblende, Chr—Chromite, Serp—Serpentine, Sulf—Sulfide

表 1 桃科岩体橄榄石、辉石以及斜长石的电子探针分析数据(w(B)/%)

Table 1 The crystal chemical data of olivines, pyroxenes and plagioclases(w(B)/%)

编号	矿物	分析数	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Cr ₂ O ₃	NiO	总和	组成
TK7-1	贵橄榄石	6	39.53	0.01	0.02	21.05	0.23	39.51	0.08	0.01	0	0.02	0.21	100.68	For ₇ Fa ₂₃
TK7-2	贵橄榄石	8	39.38	0.01	0.02	21.09	0.21	39.26	0.07	0.01	0	0.01	0.24	100.29	For ₇ Fa ₂₃
TK7-3	贵橄榄石	11	39.08	0.01	0.01	22.14	0.27	38.44	0.07	0	0	0.02	0.22	100.26	For ₆ Fa ₂₄
TK7-4	贵橄榄石	11	39.26	0.01	0.02	20.12	0.21	40.33	0.09	0.01	0	0.01	0.23	100.27	For ₈ Fa ₂₂
TK7-5	贵橄榄石	7	39.21	0.01	0.02	20.63	0.22	39.32	0.07	0.01	0	0.03	0.23	99.74	For ₇ Fa ₂₃
TK41-3	普通辉石	4	53.70	0.04	3.36	10.41	0.18	17.15	11.62	0.73	0.03	0.02	0.05	97.28	En ₅₃ Fs ₁₉ Wo ₂₇
TK7-1	普通辉石	1	52.04	0.26	3.61	7.34	0.13	16.93	18.88	0.33	0.01	0.64	0.04	47.91	En ₄₉ Fs ₁₂ Wo ₃₉
TK7-2	普通辉石	3	52.11	0.26	3.78	7.31	0.14	17.19	18.30	0.33	0	0.65	0.05	100.11	En ₅₀ Fs ₁₂ Wo ₃₈
TK7-4	普通辉石	3	52.42	0.38	3.44	7.01	0.12	16.52	18.78	0.34	0.01	0.53	0.04	99.58	En ₄₉ Fs ₁₁ Wo ₄₀
TK7-5	普通辉石	1	51.45	0.32	3.58	7.28	0.17	16.71	18.79	0.35	0.01	0.59	0.04	47.51	En ₄₉ Fs ₁₂ Wo ₃₉
TK7-1	古铜辉石	2	54.59	0.31	2.50	14.09	0.19	27.58	1.15	0.04	0.01	0.03	0.04	100.52	En ₇₆ Fs ₂₂ Wo ₂
TK7-2	古铜辉石	3	54.50	0.10	2.37	13.06	0.16	27.80	1.60	0.05	0	0.22	0.09	99.97	En ₇₇ Fs ₂₀ Wo ₃
TK7-3	古铜辉石	1	55.11	0.03	1.80	13.67	0.18	28.72	0.38	0.02	0.01	0	0.03	44.81	En ₇₈ Fs ₂₁ Wo ₁
TK7-4	古铜辉石	3	55.00	0.12	2.37	11.73	0.21	27.97	1.99	0.03	0.01	0.35	0.07	99.84	En ₇₈ Fs ₁₈ Wo ₄
TK7-5	古铜辉石	3	54.56	0.18	2.27	13.93	0.24	27.25	1.12	0.04	0	0.03	0.07	99.71	En ₇₆ Fs ₂₂ Wo ₂
TK7-1	培长石	3	48.69	0.01	32.57	0.40	0.01	0.04	15.70	2.44	0.06	0	0.01	99.92	Λn ₇₈ Ab ₂₂
TK7-2	培长石	3	49.08	0.03	32.08	0.44	0	0.10	15.42	2.63	0.09	0.01	0.01	99.89	Λn ₇₆ Ab ₂₄
TK7-3	培长石	4	49.63	0.03	31.77	0.50	0.02	0.15	14.93	2.80	0.04	0.01	0.02	99.91	Λn ₇₅ Ab ₂₅
TK7-4	培长石	4	48.92	0.03	31.70	0.53	0.01	0.21	15.27	2.57	0.08	0.01	0	99.34	Λn ₇₇ Ab ₂₃
TK7-5	培长石	3	48.73	0.01	31.51	0.51	0.02	0.65	15.00	2.51	0.10	0.01	0.01	99.07	Λn ₇₇ Ab ₂₃
TK7-4	拉长石	1	52.03	0.04	29.91	0.36	0	0.03	13.03	4.13	0.05	0.01	0.02	47.52	Λn ₆₄ Ab ₃₆
TK7-5	拉长石	1	52.27	0.08	29.48	0.40	0	0.02	12.45	4.25	0.06	0.01	0.03	46.69	Λn ₆₂ Ab ₃₈
TK5-5	中长石	1	59.82	0	25.43	0.02	0	0.01	6.88	7.78	0.09	0.02	0.03	40.26	Λn ₃₃ Ab ₆₇
TK41-3	钠长石	3	67.21	0	20.67	0.18	0.01	0	1.25	10.97	0.04	0.01	0	100.35	Λn ₆ Ab ₉₄

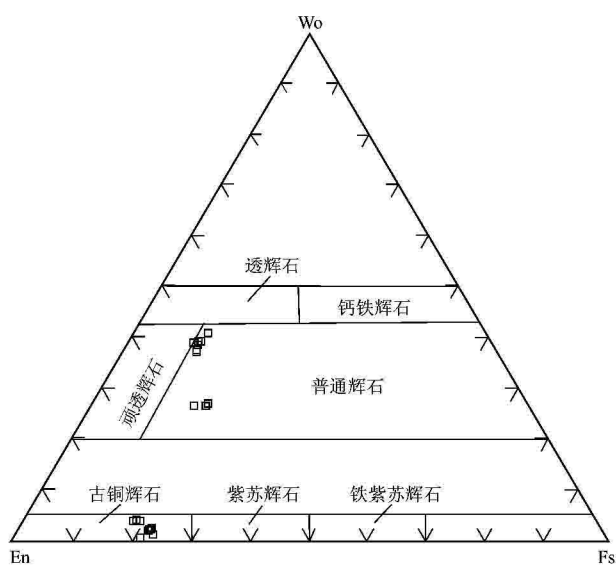


图 4 辉石的 Wo-En-Fs 图解

Fig. 4 Wo-En-Fs diagram of pyroxene

(图 6)。其中早期黄铁矿的 Co/Ni 比值较低, 在 0.1~9.3 之间, 平均为 3.7; 第二期黄铁矿的 Co/Ni 比值偏高, 在 0.6~12.9 之间, 平均为 4.3。黄铁矿 Co/Ni 比值的变化与黄铁矿形成时的物化条件及矿物组合密切相关; 在早期黄铁矿形成阶段, 成矿温度较高, 且没有镍黄铁矿、磁黄铁矿生成, 硫化物体系中 Ni 含量较高, 致使进入黄铁矿中的 Ni 相对较高; 在第二期形成阶段, 黄铁矿与镍黄铁矿、黄铜矿、磁黄铁矿几乎同时熔离, Ni 优先进入镍黄铁矿、磁黄铁矿, 致使含矿流体中 Ni 含量甚少, 其 Co/Ni 比值增大(李虎杰等, 1995)。另外, 桃科矿床黄铁矿中 Co/Ni 比值的偏高, 表明岩浆期后有热液作用的存在。

3.2.2 黄铜矿

矿石中它的含量仅次于黄铁矿的金属矿物, 分布普遍, 是最主要的工业铜矿物。显微镜下呈铜黄色, 无(弱)多色性, 弱非均质性, 双反射不明显, 无内

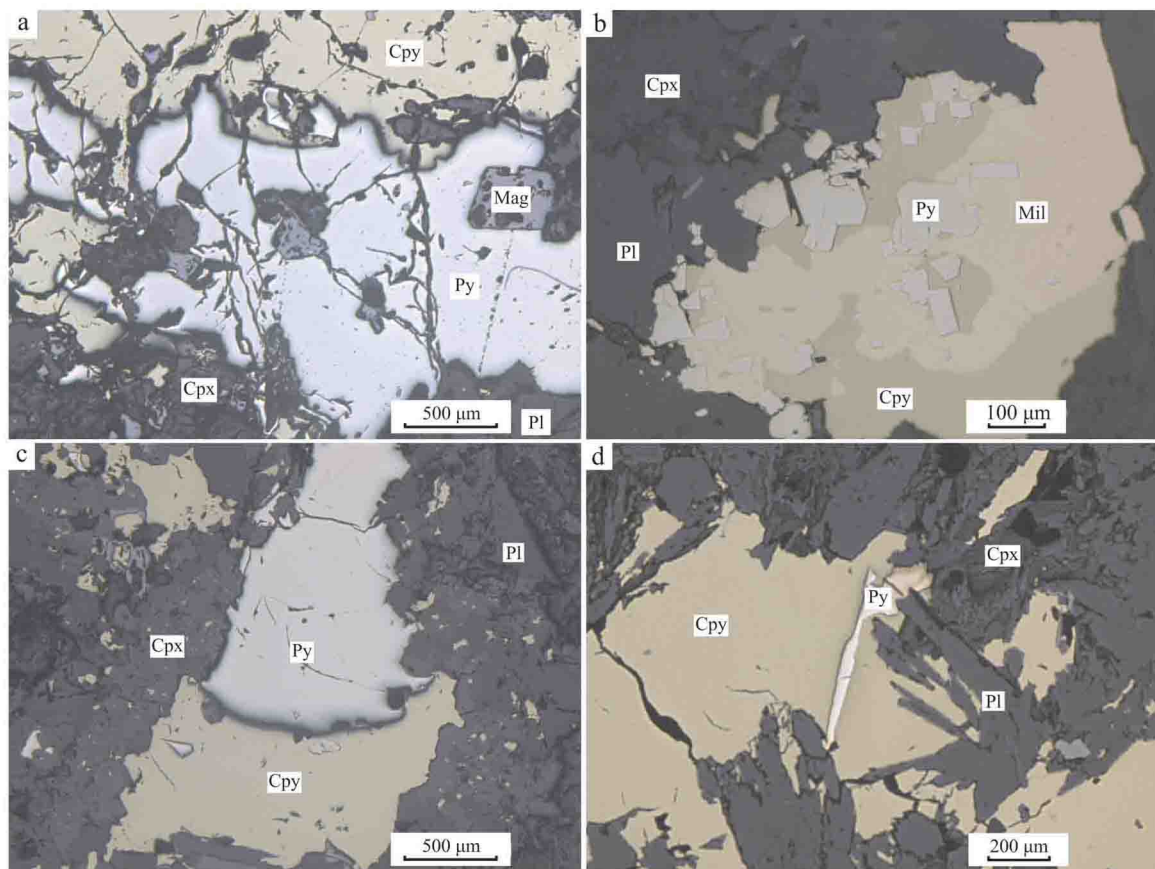


图 5 桃科矿床中黄铁矿与其他硫化物关系

a. 黄铁矿与黄铜矿包裹早期自形的磁铁矿; b. 黄铜矿、针镍矿与早期自形的黄铁矿; c. 黄铁矿与黄铜矿接触界线较平直, 黄铁矿在黄铜矿中出溶; d. 黄铁矿呈叶片状在黄铜矿中出溶

Cpx—单斜辉石; Pl—斜长石; Mag—磁铁矿; Py—黄铁矿; Cpy—黄铜矿; Mil—针镍矿

Fig. 5 The relationship between pyrite and other sulfides

a. Pyrite and chalcopyrite enclosing the early formed magnetite; b. Chalcopyrite, millerite and the early formed pyrite; c. Pyrite and chalcopyrite exhibiting straight contact boundary, and the pyrite exsolved in the chalcopyrite; d. Laminated pyrite exsolved in the chalcopyrite
Cpx—Clinopyroxene, Pl—Plagioclase, Mag—Magnetite, Py—Pyrite, Cpy—Chalcopyrite, Mil—Millerite

表 2 桃科矿床硫化物电子探针分析结果($w(B)/\%$)

Table 2 Electron microprobe analyses of the sulfides from the Taoke deposit($w(B)/\%$)

编号	矿物	个数	Se	S	Pb	Te	Fe	Co	Cu	Ni	总和
TKK1	黄铁矿 ^a	2	0.01	53.13	0.09	0.01	46.36	0.20	0.02	0.14	99.96
TKK3	黄铁矿 ^a	5	0.01	53.38	0.06	0.01	46.22	0.34	0.03	0.21	100.26
TKK8	黄铁矿 ^a	4	0.05	53.08	0.06	0.01	45.75	0.74	0.01	0.18	99.88
TKK4	黄铁矿 ^a	4	0.01	53.39	0.04	0.01	46.32	0.25	0.07	0.08	100.17
TKK9	黄铁矿 ^a	3	0.02	53.66	0.07	0.01	46.43	0.25	0.01	0.08	100.52
TKK6	黄铁矿 ^a	3	0.03	53.35	0.09	0.01	46.32	0.21	0.04	0.15	100.20
TKK10	黄铁矿 ^a	3	0.01	53.51	0.05	0.01	46.28	0.35	0.01	0.07	100.29
TKK14	黄铁矿 ^a	1	0.03	53.31	0.11	0.04	46.93	0.23	0	0.04	100.68
TKK15	黄铁矿 ^a	5	0.02	52.99	0.07	0	46.52	0.22	0	0.08	99.91
TKK1	黄铜矿 ^a	3	0.02	34.61	0.06	0	30.62	0.05	34.43	0	99.78
TKK3	黄铜矿 ^a	4	0.01	34.38	0.04	0.01	30.41	0.03	34.59	0	99.47
TKK8	黄铜矿 ^a	5	0.03	34.57	0.06	0	30.47	0.03	34.49	0.03	99.66
TKK4	黄铜矿 ^a	5	0.02	34.97	0.05	0.02	30.56	0.05	34.44	0	100.10
TKK9	黄铜矿 ^a	3	0.01	35.10	0.04	0.01	30.27	0.06	34.76	0	100.24
TKK6	黄铜矿 ^a	1	0.01	34.82	0.01	0	30.13	0.02	34.32	0	99.31
TKK10	黄铜矿 ^a	3	0.01	34.72	0.09	0	30.24	0.04	34.57	0	99.66
TKK14	黄铜矿 ^a	2	0.02	34.83	0.06	0.01	30.43	0.05	34.80	0.05	100.24
TKK15	黄铜矿 ^a	5	0.01	34.32	0.09	0.01	30.46	0.04	34.66	0	99.58
TKK1	针镍矿 ^a	1	0.13	35.42	0.03	0.22	0.68	0.01	0.09	63.73	100.28
TKK8	针镍矿 ^a	9	0.11	34.99	0.04	0.19	1.43	0.05	0.19	62.58	99.57
TKK9	针镍矿 ^a	3	0.12	35.42	0.05	0.24	0.62	0	0.10	63.24	99.80
TKK6	针镍矿 ^a	2	0.08	35.92	0	0.23	0.62	0	0.07	62.78	99.71
TKK10	针镍矿 ^a	4	0.07	35.70	0.05	0.22	0.66	0.01	0.11	62.79	99.62
TKK14	针镍矿 ^a	2	0.15	35.49	0.11	0.25	0.61	0.10	0.15	62.81	99.65
TKK15	针镍矿 ^a	8	0.12	34.56	0.08	1.44	0.46	0.28	0.10	62.69	99.73
TKK3	镍黄铁矿 ^a	3	0.04	33.25	0.15	0.11	31.92	0.06	0.02	34.15	99.70
TKK14	斑铜矿 ^a	3	0	26.11	0.03	0	5.98	0.04	66.43	0.72	99.31

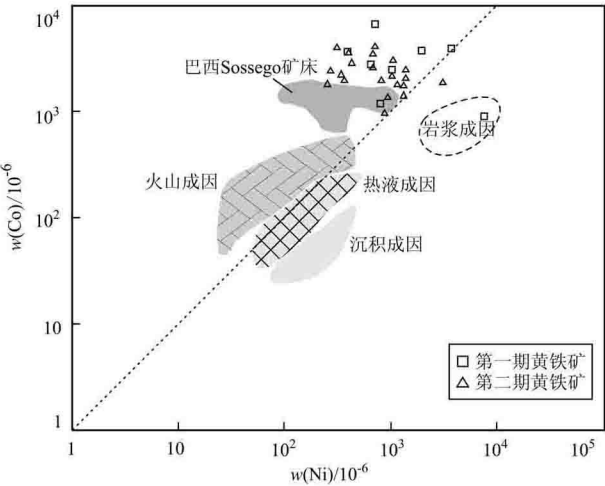


图 6 桃科矿床中黄铁矿^a Co-Ni 关系图解(底图据陈殿芬等,1995;巴西 Sossego 铁氧化物铜金矿床数据引自 Monteiro et al., 2008)

Fig. 6 Co versus Ni diagram of the pyrite from the Taoke deposit (modified after Chen et al., 1995; data of the Sossego iron oxide copper gold deposit in Brazil after Monteiro et al., 2008)

反射。半自形-他形,粒度大小不一,一般在 0.2~1.0 mm 之间,大者可达 5 mm。常呈乳滴状在黄铁矿中出溶(图 7a、b),接触边界规则;也可见黄铜矿交代溶蚀黄铁矿,使黄铁矿边界呈锯齿状(图 7c);部分黄铜矿发生热液蚀变成斑铜矿(图 7d),分布在黄铜矿边缘。黄铜矿电子探针分析结果表明(表 2),Fe/Cu 原子比值为 0.984~1.015,平均为 1.002;黄铜矿中 $w(Ni)$ 很低,为 0~0.05%,而热液蚀变后的斑铜矿中 $w(Ni)$ 较高,为 0.72%;表明热液蚀变作用使 Ni 元素在斑铜矿中相对富集。

3.2.3 镍黄铁矿^a

矿石中镍黄铁矿相对较少,镍黄铁矿呈较自形的细小颗粒,分布在黄铁矿中,与磁黄铁矿共生(图 8a),大部分都已蚀变成针镍矿,仅在部分样品见有少量的镍黄铁矿残余。镍黄铁矿、黄铜矿之间接触界线都较平直,两者相互出溶,具有共生特点。针镍矿呈浅黄铜色,粒度大小不等,一般在 0.05~3.00 mm 之间;针镍矿与黄铜矿共生时呈 2 种形态出现:

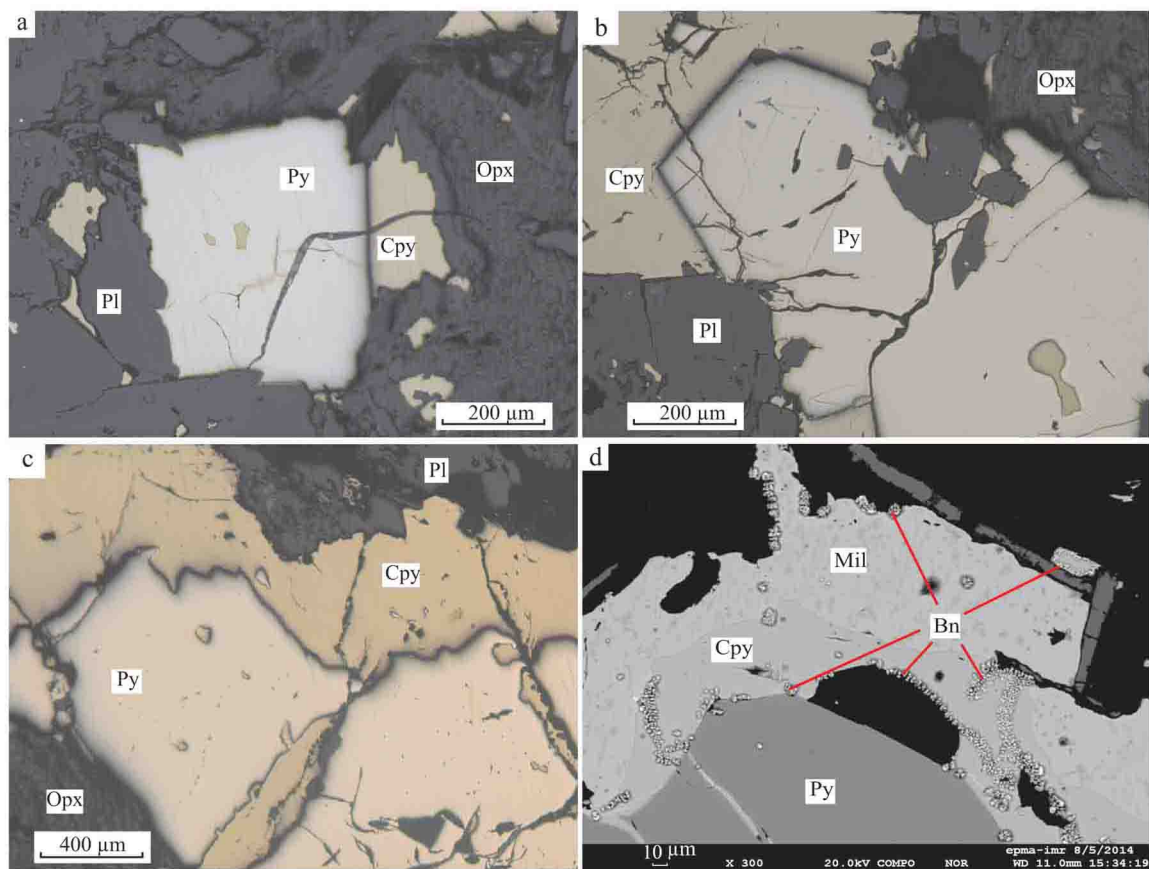


图 7 桃科矿床中黄铜矿与其他硫化物关系

a&b. 黄铜矿与黄铁矿接触界线平直,黄铜矿在黄铁矿中出溶; c. 黄铜矿交代溶蚀黄铁矿,使黄铁矿呈锯齿状边界; d. 黄铁矿、黄铜矿、针镍矿具有平直的接触界线,斑铜矿呈细小的颗粒分布在黄铜矿边缘,具有热液的特征
Opx—斜方辉石; Pl—斜长石; Py—黄铁矿; Cpy—黄铜矿; Mil—针镍矿; Bn—斑铜矿

Fig. 7 The relationship between chalcopyrite and other sulfides

A & b. Chalcopyrite and pyrite exhibiting straight contact boundary, and the chalcopyrite exsolved in the pyrite; c. Chalcopyrite replacing pyrite and forming the serrated boundary; d. Pyrite, chalcopyrite and millerite exhibiting straight contact boundary, the small bornite distributed at the edge of the chalcopyrite and reflecting the characteristics of hydrothermal solution

Opx—Orthopyroxene, Pl—Plagioclase, Py—Pyrite; Cpy—Chalcopyrite; Mil—Millerite; Bn—Bornite

一种是分布在黄铜矿边缘,颗粒常细小(图 8b);另一种呈大片的晶体与黄铜矿共生产出,一般颗粒较大(图 8c)。也可见针镍矿交代黄铜矿呈孤岛状,形成交代残余结构(图 8d)。

黄铁矿晶体自形程度较高,常被黄铜矿和针镍矿包裹,可能是早期形成;镍黄铁矿和针镍矿的电子探针成分分析结果表明(表 2),针镍矿中 $w(\text{Se})$ 为 0.07%~0.15%,镍黄铁矿中 $w(\text{Se})$ 为 0.04%;针镍矿中 $w(\text{Te})$ 为 0.19%~1.44%,镍黄铁矿中 $w(\text{Te})$ 为 0.11%;针镍矿中 $w(\text{Cu})$ 为 0.07%~0.19%,镍黄铁矿中 $w(\text{Te})$ 为 0.02%;镍黄铁矿在受热液蚀变形成针镍矿后,除了 Ni 元素富集之外,Se、Te、Cu 元素具有明

显的富集,而 As、Co、Pb 元素含量没发生较大变化。

4 矿物形成温度

4.1 橄榄石结晶温度

组成桃科岩体的各个岩相特征表明,分异演化最早期形成橄榄辉长苏长岩(TK-7),该岩相发育包橄结构和含长结构,即橄榄石和早期形成的斜长石被包嵌在辉石等矿物的晶体中,说明橄榄石是岩浆中早期结晶的矿物;另外,该样品采自钻孔岩芯,样品新鲜,几乎未有蚀变。部分橄榄石与古铜辉石之间互相穿插生长,说明古铜辉石与橄榄石经历过一

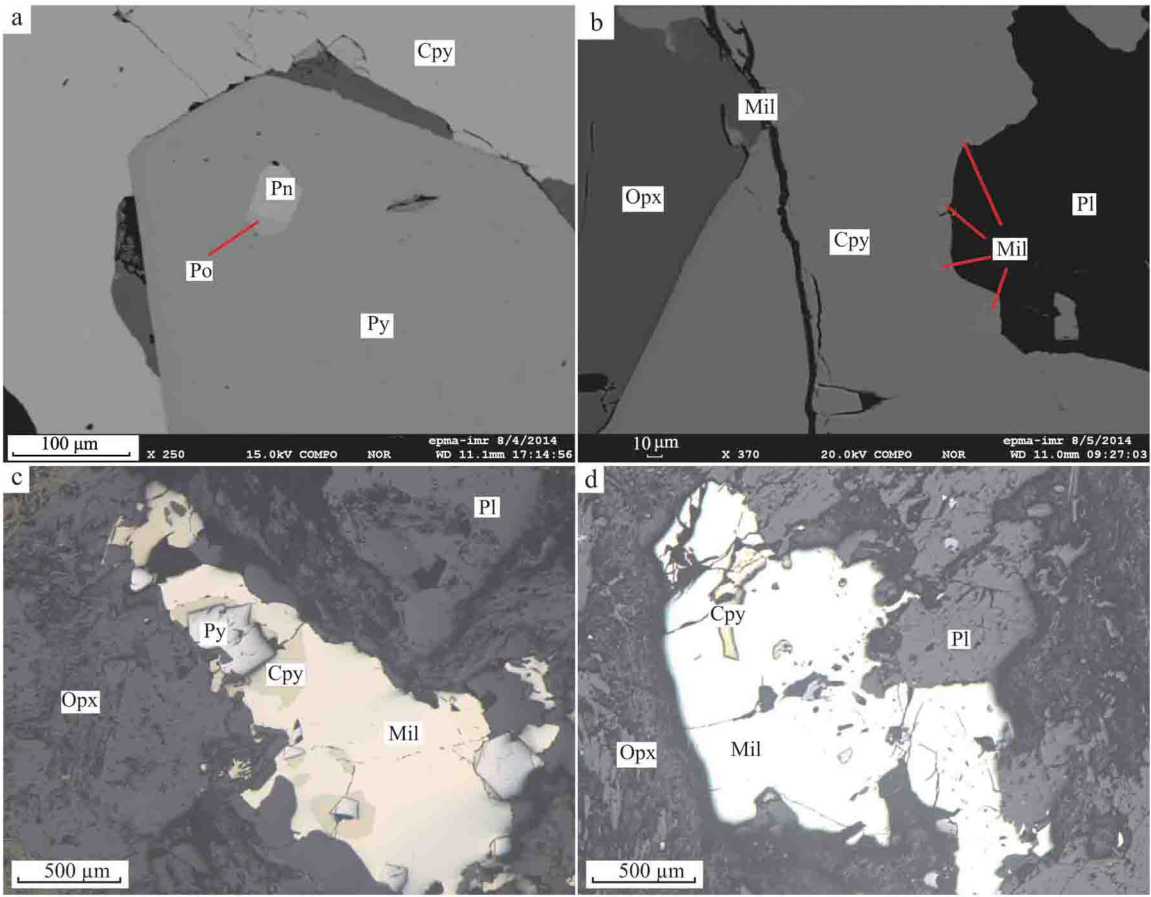


图 8 桃科矿床中针镍矿与其他硫化物关系

a. 镍黄铁矿、磁黄铁矿、黄铜矿与黄铁矿，自形的镍黄铁矿未发生热液蚀变，与磁黄铁矿共生；b. 针镍矿在黄铜矿边缘产出；c. 针镍矿与黄铜矿包裹早期形成的自形的黄铁矿；d. 针镍矿交代黄铜矿呈孤岛状，形成交代残余结构
Opx—斜方辉石；Pl—斜长石；Py—黄铁矿；Cpy—黄铜矿；Po—磁黄铁矿；Pn—镍黄铁矿；Mil—针镍矿

Fig. 8 The relationship between millerite and other sulfides

a. Pentlandite, pyrrhotite, chalcopyrite and pyrite, the euhedral pyrite exhibiting no hydrothermal alteration and coexistent with pyrrhotite; b. the millerite distributed at the edge of the chalcopyrite; c. Millerite and chalcopyrite enclosing the early formed pyrite; d. Millerite replacing chalcopyrite and forming replacement remnant texture

Opx—Orthopyroxene, Pl—Plagioclase, Py—Pyrite; Cpy—Chalcopyrite; Po—Pyrrhotite; Pn—Pentlandite; Mil—Millerite

表 3 橄榄石的结晶温度
Table 3 The crystal temperature of olivine

序号	样品编号	样品数	X _{Mg}	X _{Fe}	X _{Po}	X _{Fa}	开始结晶温度/℃
1	TK7-1	6	0.7704	0.2296	0.77	0.23	1420.84
2	TK7-2	8	0.7692	0.2308	0.77	0.23	1421.03
3	TK7-3	11	0.7562	0.2438	0.76	0.24	1420.74
4	TK7-4	11	0.7820	0.2180	0.78	0.22	1420.97
5	TK7-5	7	0.7733	0.2267	0.77	0.23	1420.95

注：橄榄石结晶温度计算公式据夏林圻(1981)： $t = (11.253 - \ln(X_{Po}/X_{Fa})/(X_{Mg}/X_{Fe})) \times 10^4 / 66.388$

段时间的结晶平衡，所以橄榄石的结晶温度既是岩浆温度的下限，又是固相开始晶出的上限。由表 3 可以看出，橄榄石的结晶温度较高，而且变化范围很

小，约 1421℃(表 3)。
4.2 橄榄石与古铜辉石的平衡结晶温度
随着橄榄石的结晶，岩浆温度慢慢下降，当温度

表 4 古铜辉石的结晶温度

Table 4 The crystal temperature of bronzite

序号	样品编号	样品数	橄榄石中 w(Ni)/%	古铜辉石中 w(Ni)/%	结晶温 度/℃
1	TK7-1	2	0.16	0.03	1142.58
2	TK7-3	1	0.17	0.02	1222.90
3	TK7-4	3	0.18	0.05	1037.69
4	TK7-5	3	0.18	0.05	1032.68

表 5 普通辉石的结晶温度

Table 5 The crystal temperature of clinopyroxene

序号	样品	样品数	矿物	Ca/(Ca+Mg +Fe)	结晶温 度/℃
1	TK7-1	1	普通辉石	39.09	1194.77
2	TK7-2	3	普通辉石	37.75	1230.99
3	TK7-4	3	普通辉石	39.66	1179.19
4	TK7-5	1	普通辉石	39.27	1189.79

降至橄榄石与古铜辉石的平衡结晶温度时,古铜辉石就开始结晶,利用哈克利-瑞特提出的“Ni 在橄榄石和古铜辉石中分配的地质温度计”来计算这时的温度。温度计算公式为: $\ln K_d = -16.8/1.987T \times 10^{-3} + 7.65$, 其中 K_d 为 Ni 在橄榄石和古铜辉石的分配系数。计算结果(表 4)得出橄榄石与古铜辉石两相平衡的温度范围是 1223~1033℃,该温度基本可以代表橄榄石结晶的下限温度,同时也说明古铜辉石开始结晶的温度为 1220℃左右。

4.3 单斜辉石的结晶温度

邓晋福等(1987)通过数理统计得出的辉石形成温度的回归方程为, $t = 2258.55 - 27.217(Ca/(Ca + Mg + Fe)) \times 100\%$, 计算出本区单斜辉石的结晶温度如表 5,单斜辉石的结晶温度为 1231~1179℃。

由表 4 和表 5 可以看出,不管是斜方辉石还是单斜辉石,它们的结晶温度范围都较大,说明在更多温度条件下辉石均可以结晶;并且单斜辉石与斜方辉石结晶温度互有重叠,温度相近,所以在桃科岩体中常可以见到 2 种辉石共存的矿物组合,这与实际在岩石薄片(橄榄苏长辉长岩)见到的 2 种辉石共生相一致。

5 矿床成因探讨

岩浆铜镍硫化物矿床是由岩浆在深部熔离-富集成硫化物矿体,并上升侵位到地壳浅部。一般认为热液作用对该类矿床成矿作用的影响不大,后

期构造热液对矿化的改造往往被人们忽视(柴凤梅等,2005;李文渊,2007)。然而,热液作用在铜镍硫化物矿床普遍发生,并对成矿元素(特别是 Cu)具有进一步富集作用;如金川矿床中脉状、网脉状 Cu 高品位矿石及富 Pt、Pd 矿石均与热液作用密切相关(汤中立等,1995;高亚林等,2009),并认为热液作用至少有 2 期(Ripley et al., 2005);拉水峡矿床块状矿石中 Cu、PGE 元素富集(谢燮等,2014)、喀拉通克矿床中特富铜矿石及富 PGE 矿石、煎茶岭矿床中强烈的围岩蚀变以及交代结构细脉状构造的矿石(姜修道等,2010)、周庵矿床强蚀变矿石中 PGE 的富集(糜梅等,2009)等特征都可能是热液作用使 Cu、PGE 进一步在矿石中富集的结果。热液流体对铜镍硫化物矿床中成矿元素的活化、成矿物质的搬运与沉淀、成矿元素的再富集都起着较为重要的作用,近年来,铜镍硫化物矿床中的热液作用越来越受到重视和研究。岩浆成矿期形成的矿石,在后期热液作用下,使硫化物发生活化并进入热液成矿系统中,对原来的矿体进行叠加改造,使硫化物进一步富集成富矿体;热液作用对 Cu、PGE、As、Te、Sb、Bi 等元素的活动能力影响较大。

桃科岩体主要由橄榄辉长苏长岩、蚀变辉长苏长岩、变辉长岩、角闪岩组成(图 2a),岩石的矿物组合为橄榄石+斜方辉石+单斜辉石+角闪石+斜长石,为典型的玄武质岩浆矿物组合;矿石矿物中其原生的黄铜矿+镍黄铁矿+磁黄铁矿组合,为典型的岩浆型铜镍硫化物矿床的矿物组合;以上特征表明矿床为岩浆成因。

但是,在地表或近地表,岩石发生了强烈的热液蚀变,如强烈的绿泥石化、钠黝帘石化、纤闪石化等热液蚀变作用,地表岩石几乎见不到原生矿物组成,仅在钻孔岩心中尚能见到部分稍微新鲜的岩石样品。矿区主要的含矿岩石为角闪岩,其原岩可能为橄榄辉长苏长岩。矿石中针镍矿、斑铜矿等热液矿物的出现,表明岩浆期后有热液作用的存在;黄铜矿交代溶蚀黄铁矿(图 7c)以及黄铜矿也被针镍矿交代残余(图 8d)等特征,表明矿石在形成过程中发生了热液交代作用。黄铁矿的 Co/Ni 比值(0.1~12.9,平均 4.1)较高,在图 6 中大部分样品落于巴西 Sossego 铁氧化物铜金矿床附近(Monteiro et al., 2008),仅有少部分样品落在岩浆型铜镍矿床的范围,暗示桃科矿床在形成之后可能遭受了热液作用的叠加改造。在新疆香山、陕西煎茶岭和西藏古玉

拉矿床中也见到针镍矿(肖凡等, 2014; 王瑞廷等, 2005; 刘珂辛等 2013), 它们为岩浆期后热液作用的产物。山东桃科矿床可能是来源于地幔的玄武质岩浆在深部发生硫化物熔离、上升、就位成矿, 在地壳浅部发生较强烈的热液蚀变作用, 表现为矿石中针镍矿、斑铜矿的出现, 所以该矿床应该属于岩浆熔离-热液改造成因。

5 结 论

(1) 桃科岩体主要由橄榄辉长苏长岩、蚀变辉长苏长岩、变辉长岩、角闪岩组成, 主要矿物为贵橄榄石、古铜辉石、普通辉石、角闪石和斜长石, 岩石常发生强烈的绿泥石化、钠黝帘石化、纤闪石化。

(2) 岩浆期金属矿物总体生成顺序为: 磁铁矿 + 铬铁矿 + 钛铁矿 → 磁铁矿 + 第一期黄铁矿 → 第二期黄铁矿 + 黄铜矿 + 镍黄铁矿 + 磁黄铁矿(极少量); 针镍矿和斑铜矿应该为岩浆期后热液作用的产物。

(3) 桃科岩体橄榄石开始结晶温度大约在 1421℃ 左右, 古铜辉石和普通辉石的结晶温度在 1030~1230℃ 之间, 两矿物相在岩石中可以共存。

(4) 岩石学及矿物学特征表明桃科矿床为岩浆熔离成因, 在后期遭受了强烈的热液叠加改造作用。

志 谢 本文在野外工作中得到了山东省地质科学研究所于学峰院长、李大鹏博士的支持与帮助; 在电子探针分析测试过程中得到了中国地质科学院矿产资源研究所陈振宇副研究员的帮助; 两名审稿专家提出了非常好的修改意见; 在此一并志谢!

References

- Chai F M, Zhang Z C, Mao J W, Dong L H and Zhang Z H. 2005. Discussion on some problems concerning magmatic copper-nickel-PGE sulfide deposits [J]. *Mineral Deposits*, 24(3): 326-335 (in Chinese with English abstract).
- Chen D F. 1995. Characteristics of main metallic minerals in some copper-nickel sulfide deposits of China [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 14(4): 346-348 (in Chinese with English abstract).
- Chen Z, Yu Z X and Huang Z R. 1956. On the violarite of the Taoke Ni-Cu deposit in Shandong [J]. *Acta Geologica Sinica*, 36(4): 525-533 (in Chinese with English abstract).
- Deng J F, Lu F X and E M L. 1987. The origin and ascending p-t path of the Hannuoba basaltic magma [J]. *Geological Review*, 33(4): 317-324 (in Chinese with English abstract).
- Gao Y L, Tang Z L, Song X Y, Tian Y L and Meng Y Z. 2009. Study on genesis of the concealed Cu-rich ore body in the Jinchuan Cu-Ni deposit and its prospecting in depth [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 25(12): 3379-3395 (in Chinese with English abstract).
- Jiang X D, Wei G F and Nie J T. 2010. Jianchaling nickel deposit: Magmatic or hydrothermal origin [J]? *Mineral Deposits*, 29(6): 1112-1124 (in Chinese with English abstract).
- Li H J and Tian X. 1995. Mineral minor element modal characteristics of Lancang Pb-Zn-Ag-Cu deposit in Yunnan [J]. *Journal of Southwest Chian Institute of Technology*, 10(4): 71-75 (in Chinese with English abstract).
- Li W Y. 2007. The current status and prospect on magmatic Ni-Cu-PGE deposits [J]. *Northwestern Geology*, 40(2): 1-28 (in Chinese with English abstract).
- Liu K X, Zhong K H and Zhang Y Q. 2013. The comparative study on the metallogenic types of the Yugula nickel deposit in Bange, Xizang [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 33(S1): 114-115 (in Chinese).
- Metallurgical Industry Bureau 502 team. 1958. The report of the Taoke Ni-Cu deposit, Licheng, Shandong Province [R]. (in Chinese).
- Mi M, Chen Y J, Sun Y L, Wang Y and Jiang H Z. 2009. Rare earth element and platinum-group element geochemistry of the Zhou'an Ni-Cu-PGE deposit in Henan Province: Implications for hydrothermal origin [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 25(11): 2769-2775 (in Chinese with English abstract).
- Monteiro L V S, Xavier R P, Hitzman M W, Juliani C, Filho C R D S and Carvalho E D R. 2008. Mineral chemistry of ore and hydrothermal alteration an the sossego oim oxide-copper-gold deposit, Carajas mineral province, Brazil [J]. *Ore Geology Reviews*, 34: 317-336.
- Ripley E M, Sarkar A and Li C S. 2005. Mineralogic and stable isotope of hydrothermal alteration on the Jinchuan Ni-Cu deposit, China [J]. *Econ. Geol.*, 100: 1349-1361.
- Sun T, Wang D H, Qian Z Z, Fu Y, Chen Z H and Lou D B. 2015. A preliminary review of the metallogenic regularity of the nickel deposits in China [J]. *Acta Geologica sinica (English Edition)*, 89(4): 1375-1397.
- Tang Z L and Li W Y. 1995. Jinchuan copper nickel sulfide (Platinum) metallogenic model and comparison of geological [M]. Beijing: Geological Publishing House. 1-209 (in Chinese).
- Wan Y S, Song B, Liu D Y, Simon A Wilde, Wu J S, Shi Y R, Yin X Y and Zhou H Y. 2006. SHRIMP U-Pb zircon geochronology of Palaeoproterozoic metasedimentary rocks in the North China craton: Evidence for a major late Palaeoproterozoic tectonothermal event [J]. *Precambrian Research*, 149: 249-271.
- Wang R T, Mao J W, Ren X H, Wang J Y and Wang X H. 2005. Ore

composition and hosting condition in the Jianchaling sulfide nickel deposit, Shaanxi Province [J]. Journal of Earth Sciences and Environment, 27(1): 34-38 (in Chinese with English abstract).

Xia L Q. 1981. Olivine geothermometer[J]. Northwest Geoscience, 2(1): 73-82 (in Chinese with English abstract).

Xiao F and Wang M F. 2014. Characters of hydrothermal processes and their metallogenic potential in Xiangshan Cu-Ni deposit, Xinjiang[J]. Resources Survey and Environment, 35(4): 270-279 (in Chinese with English abstract).

Xie X, Li W Y, Gao Y B, Zhang Z W and Guo Z P. 2014. Mineralogy, geochemistry and genesis of the Lashuixia Ni-Cu sulfide deposit in the Qilianshan mountains [J]. Geology and Exploration, 50(4): 617-629(in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

柴凤梅, 张招崇, 毛景文, 董连慧, 张作衡. 2005. 岩浆型 Cu-Ni-PGE 硫化物矿床研究的几个问题探讨[J]. 矿床地质, 24(3): 326-335.

陈殿芬. 1995. 中国一些铜镍硫化物矿床主要金属矿物的特征[J]. 岩石矿物学杂志, 14(14): 345-354.

陈正, 於祖相, 黄子荣. 1956. 山东桃科铜镍矿床中紫硫镍铁矿的研究[J]. 地质学报, 36(4): 525-533.

邓晋福, 路凤香, 鄂莫岚. 1987. 汉诺坝玄武岩岩浆起源及上升的 $p-t$ 路线[J]. 地质论评, 33(4): 317-324.

高亚林, 汤中立, 宋谢炎, 田毓龙, 孟远志. 2009. 金川铜镍矿床隐伏

富铜矿体成因研究及其深部找矿意义[J]. 岩石学报, 25(12): 3379-3395.

姜修道, 魏钢锋, 聂江涛. 2010. 煎茶岭镍矿——是岩浆还是热液成因[J]. 矿床地质, 29(6): 1112-1124.

刘珂辛, 钟康惠, 张勇强. 西藏班戈县玉古拉镍矿床成因类型对比研究[J]. 矿物学报, 2013, 33(S1): 114-115.

李虎杰, 田煦. 1995. 云南澜沧铅锌银铜矿床矿物微量元素标型特征[J]. 西南工学院学报, 10(4): 71-75.

李文渊. 2007. 岩浆 Cu-Ni-PGE 矿床研究现状及发展趋势[J]. 西北地质, 40(2): 1-28.

糜梅, 陈衍景, 孙亚莉, 王焰, 江合中. 2009. 河南周庵铂族-铜镍矿床稀土和铂族元素地球化学特征: 热液成矿的证据[J]. 岩石学报, 25(11): 2769-2775.

汤中立, 李文渊. 1995. 金川铜镍硫化物(含铂)矿床成矿模式及地质对比[M]. 北京: 地质出版社. 1-209.

王瑞廷, 毛景文, 任小华, 汪军谊, 王小红. 2005. 煎茶岭硫化镍矿床矿石组分特征及其赋存状态[J]. 地球科学与环境学报, 27(1): 34-38.

冶金工业局 502 队. 1958. 山东省历城桃科铜镍矿[R].

夏林圻. 1981. 橄榄石地质温度计[J]. 西北地质科学, 2(1): 73-82.

肖凡, 王敏芳. 2014. 新疆香山铜镍矿区热液作用性质及其成矿潜力研究[J]. 地质调查与环境, 35(4): 270-279.

谢燮, 李文渊, 高永宝, 张照伟, 郭周平. 2014. 祁连山拉水峡铜镍硫化物矿床矿物学、地球化学及成因[J]. 地质与勘探, 50(4): 617-629.