中国斑岩铜矿床中的主要关键矿产

杨志明^{1,2*}, 侯增谦¹, 周利敏³, 周怿惟^{1,2}

1. 中国地质科学院地质研究所, 北京 100037;

2. 北京科技大学土木与资源工程学院, 北京 100083;

3. 国家地质实验测试中心, 北京 100037

* 联系人, E-mail: zm.yang@hotmail.com

2020-03-09 收稿, 2020-04-27 修回, 2020-04-28 接受, 2020-05-21 网络版发表

国家杰出青年科学基金(41825005)和国家自然科学基金重大研究计划重点项目(91955207)资助

摘要 斑岩铜矿床是Re、Se及Te等关键矿产的最主要来源。中国目前有70余个斑岩铜矿床, 包括11个超大型及16个大型矿床, 但其内的关键矿产禀赋及规律尚不清楚。本文在简要综述斑岩铜矿中主要关键矿产及中国斑岩铜矿床的基础上, 详细分析了中国斑岩铜矿床中关键矿产, 特别是Re的吨位品位、赋存状态及成矿规律等。中国斑岩铜矿床中Re品位主要介于0.03~0.5 g/t之间, 资源量变化于3~313 t之间, 主要形成于侏罗纪和第三纪; 有10个矿床的资源量超过50 t, 其中, Re资源量超过200 t的3个矿床(玉龙、甲玛、驱龙)均形成于后碰撞环境; 矿床中的Re主要赋存于辉钼矿中, 与钾硅酸盐化和/或绢英岩化蚀变有关, 辉钼矿中的Re平均含量主要介于30~1000 $\mu\text{g/g}$ 之间, 且与矿床的Mo品位呈明显的负相关。中国斑岩铜矿中Se、Te及PGE品位数据相对有限, 已有的数据显示多个矿床的硫化物(如斑铜矿和黄铜矿)中的Se及Te含量在300 $\mu\text{g/g}$ 之上, 特别是冈底斯厅官-岗讲矿集区蚀变斑岩中的Te含量高达0.1~0.7 $\mu\text{g/g}$; 而矿石中的PGE含量变化范围较大, Pd+Pt含量介于0.2~450 ng/g之间。总之, 中国斑岩铜矿具有与世界其他地区斑岩铜矿类似的Re、Se、Te及PGE品位, 显示出较好的成矿及利用潜力。不过, 针对中国斑岩铜矿中关键矿产的研究尚处于起步阶段, 亟须开展矿化特征、成矿规律及控矿要素的典型解剖和区域对比研究, 优化分析测试技术, 早日查明可利用资源量, 并实现勘查增储及综合回收利用。

关键词 斑岩铜矿, 关键矿产, 辉钼矿Re含量, 富集机制

斑岩铜矿是世界上最重要的一种矿床类型, 目前供应了全球近75%的Cu、50%的Mo和20%的Au^[1], 且具有规模大、埋藏浅、易开采等特征, 一直吸引着工业界及科学界的广泛关注。斑岩铜矿形成过程中, 在Cu、Mo及Au等元素富集成矿的同时, 常引发一些低丰度亲硫元素(如As、Re等)的富集。尽管富集后的这些元素品位依然较低, 但作为Cu等金属的伴生产物, 这些低丰度元素会在Cu、Mo及Au选冶时得到大幅度富集, 进而有回收利用价值。最新的资料显示, 斑岩铜矿床是当前全球Re(铼)、Se(硒)、Te(碲)等关键矿产的最主要来源, 当前全球超过80%的Re、几乎所有的Se

和Te均产自斑岩铜矿^[2]。得益于学术界针对斑岩铜矿近百年的深入研究, 人们对该类矿床中Cu、Mo及Au等主要可用元素的赋存状态及富集机制有了较为深入的认知^[1,3]; 与之相比, 人们对斑岩铜矿中伴生的Re、Se、Te等关键矿产的赋存状态及富集机制等还缺少深入理解。这一方面是因为Re、Se、Te等伴生元素含量过低, 常缺乏独立矿物, 很难被直接观察到, 客观上增加了认知难度; 另一方面, 关键矿产是国际上最近提出的资源概念^[4], 针对此类矿种的专门研究才刚刚起步, 故而认知程度低。最近, John和Taylor^[2]综述了全球主要斑岩铜、钼矿床中伴生的关键矿产(如Re)的吨位品

引用格式: 杨志明, 侯增谦, 周利敏, 等. 中国斑岩铜矿床中的主要关键矿产. 科学通报, 2020, 65: 3653–3664

Yang Z M, Hou Z Q, Zhou L M, et al. Critical elements in porphyry copper deposits of China (in Chinese). Chin Sci Bull, 2020, 65: 3653–3664, doi: [10.1360/TB-2020-0246](https://doi.org/10.1360/TB-2020-0246)

位、赋存状态及成矿规律等;不过,该综述涉及的中国斑岩铜矿床较少,仅收集了6个矿床的相关信息.因在新兴产业和国防工业中具有不可替代的用途,关键矿产正得到国际社会的空前关注,保障关键矿产安全供应已上升至多个大国的国家战略高度.因此,在我国关键矿产资源调查和研究正如火如荼地开展之际^[5-8],全面梳理我国斑岩铜矿中伴生的关键矿产禀赋及成矿规律,显得势在必行.为此,本文在简要综述斑岩铜矿中主要关键矿产特征及中国斑岩铜矿床时空分布规律的基础上,详细分析了中国斑岩铜矿床中关键矿产,特别是Re的吨位品位、赋存状态及成矿规律等,并通过全球对比,提出了未来的研究方向.

1 斑岩铜矿基本特征及主要伴生关键矿产

1.1 斑岩铜矿基本特征

斑岩铜矿指的是与浅成侵入体有直接成因关联的一类矿床^[9],可产于俯冲、碰撞及陆内等构造环境^[10-13],具有规模大(矿石量通常大于1亿t)、品位低(Cu品位通常小于1%)、埋藏浅(一般形成深度小于3 km)等特征^[1,3].该类矿床常发育大范围的热液蚀变,主要表现为早期内部发育钾硅酸盐化和外围发育青磐岩化、晚期不同程度地叠加绢英岩化和黏土化蚀变^[14,15].铜钼金矿化主要呈脉状、网脉状及角砾状产出^[16],与钾硅酸盐化和/或绢英岩化蚀变有关^[1,3,15],少量与青磐岩化蚀变有关^[17].矿石矿物主要为黄铜矿、斑铜矿、蓝辉铜矿、辉钼矿、黄铁矿等,还有少量的砷黝铜矿和黝铜矿^[1,3].

1.2 斑岩铜矿中的主要关键矿产

针对全球主要斑岩铜矿床的统计显示,该类矿床中可利用的伴生关键矿产主要为Re、Se、Te;此外,一些矿床还伴生有可利用的PGE(铂族元素)^[2].

Re是地壳中含量最低的元素之一,其地壳丰度仅为0.188 ng/g^[18].因具有极高的熔点(~3180°C),Re常作为超耐热合金广泛用于航空、航天及电力等行业;同时,作为催化剂(如铂铼催化剂),Re还被应用于石油化工行业.全球当前80%的Re来自斑岩铜矿^[19],已知伴生Re储量超过1000 t的8个矿床全部为斑岩铜矿床.斑岩铜矿床中,Re主要以ReS₂固溶体的形式产于辉钼矿中^[20,21],辉钼矿中Re的含量变化于100~3000 μg/g之间,显著高于黄铜矿、斑铜矿、黄铁矿等其他硫化物中的

Re含量^[22,23](<1~100 ng/g);并且,绢英岩化阶段形成的辉钼矿的Re含量整体高于钾硅酸盐化阶段形成的辉钼矿中的Re含量^[2].尽管绝大多数斑岩铜矿缺少Re含量的直接分析结果,不过,基于矿床Mo的品位及辉钼矿的Re含量,估算全球斑岩铜矿床中Re品位主要变化于0.03~0.5 g/t之间^[2,24].

Se的地壳丰度为0.05 μg/g^[25],化学行为复杂,用途广泛,主要应用于冶金、玻璃制造、农业、化工颜料、电子等行业.当前全球可利用的Se储量约为10万t,主要来自斑岩铜矿^[26].不过,Se也在岩浆硫化物型、块状硫化物型、浅成低温热液型、沉积-改造型等矿床中伴生产出^[27],或形成独立Se矿床(如玻利维亚的帕卡哈卡硒矿、中国湖北西部的鱼塘坝和双河硒矿),但成矿规模均较小.斑岩铜矿中,Se主要以类质同象的方式替代硫化物中的S,缺少独立Se矿物.硫化物中Se含量因矿床不同,变化范围很大,主要介于10~2400 μg/g之间^[28,29];一些报道显示,低温时形成的硫化物往往具有更高的Se含量^[30,31].尽管斑岩铜矿矿石中Se的含量很低,但Se会在铜电解精炼过程中得以超常富集,阳极残渣中Se平均含量高达7%^[32].

Te在地壳中的含量很低,估算其上地壳平均含量仅为3 ng/g^[33].Te与S、Se同属于元素周期表VI A族,具有与Se及S类似的化学行为. Te主要用于太阳能、冶金及热电产品等行业^[34].全球当前可利用的Te储量估算为2.4万t,主要来自斑岩铜矿^[2].不过,Te在岩浆硫化物型、块状硫化物型、矽卡岩型、浅成低温热液型等矿床,以及造山型及卡林型金矿床中也有产出.有时,也可形成独立Te矿床.中国四川大水沟和瑞典Kankenberg是世界上仅有的两个独立Te矿床,合计年产量约70 t,占世界Te总产量的15%左右^[35].与Se类似,斑岩铜矿床中的Te主要产于硫化物中,部分以碲化物的形式存在,如Au、Ag及Pd的碲化物^[31].据Broadhurst等人^[28]估计,全球当前正开采的斑岩铜矿,其矿石的Te品位主要介于0.1~1 g/t之间,但一些矿床显示出更高的Te含量,如美国Bingham矿床的铜钼金矿石中Te含量估计高达4.8 μg/g^[36].需要指出的是,并不是所有的斑岩铜矿床中的Te都富集在硫化物矿石中,如美国内华达Ely矿床,Te主要富集在铜矿体外围的硅化围岩中^[37].

PGE是地壳中含量最低的一组元素,其地壳丰度分别为: Pt(1.5 ng/g)、Pd(1.5 ng/g)、Rh(无数据)、Ir(0.04 ng/g)、Os(0.04 ng/g)、Ru(0.56 ng/g)^[18].斑岩铜矿中,目前仅有地壳丰度相对较高的Pt和Pd两种元素能

被回收利用。全球当前有13个斑岩铜矿中伴生的Pd+Pt的金属量在10 t以上^[2],但可回收的Pd+Pt总量仅为30 t,不到全球PGE储量(~10万t^[38])的1%。因具有优良的催化活性,Pt和Pd常用作精炼汽油时的催化剂,用于降低汽油燃烧时有害气体排放量;此外,Pt和Pd还可用于珠宝、电子及玻璃等行业。Pt和Pd仅在一些斑岩铜矿中具有相对较高的含量,且主要产于硫化物中,特别是与富磁铁矿钾硅酸盐化有关的含铜金硫化物中^[39];矿石中Pd+Pt的含量主要介于1~10 ng/g之间,少量矿床矿石中的Pd+Pt含量可达20~90 ng/g^[2]。

2 中国斑岩铜矿床及主要伴生关键矿产

2.1 中国斑岩铜矿床概述

中国是全球重要的铜产地,截至2018年底,中国Cu保有储量为1.1亿t,其中,斑岩铜矿中的Cu约占总储量的42%^[15]。按照主要金属经济禀赋,斑岩铜矿又可细分为斑岩Cu、Cu-Mo、Cu-Au及Cu-Mo-Au等几种亚类;中国目前共有斑岩铜矿床70余个(图1),主要为Cu-Mo、Cu-Au及Cu-Mo-Au亚类^[15];不过,一些有矽卡岩矿化的斑岩铜矿,还含有Pb、Zn等金属(如甲玛^[40])。

对于Cu、Mo及Au矿床规模,尽管国外有较为流行的划分方案^[41],但中国有政府制定的严格标准(表S1),本文将采用中国标准。依据含Cu量,中国斑岩铜矿中,有11个为超大型,16个为大型(图2(a));其中,西藏驱龙矿床Cu储量为1100万t,是目前中国最大的铜矿床^[42]。依据含Mo量,中国斑岩铜矿中,仅有驱龙1个为超大型(~66万t Mo),另有12个为大型(图2(c))。依据含Au量,5个矿床为超大型,11个为大型(图2(e));其中,西藏雄村和江西德兴的Au储量分别为218和215 t,是我国最大的两个含Au斑岩铜矿。

中国斑岩铜矿床Cu的品位主要变化于0.2%~1%之间,平均为0.5%(图3(a)),品位相对较低。中国斑岩铜矿Mo的品位主要介于0.01%~0.08%之间,平均为0.04%(图3(b)),整体高于世界上其他地区斑岩铜矿中Mo的品位^[43];其中,西藏马拉松多及汤不拉矿床Mo平均品位分别为0.14%和0.1%(表S2),明显高于其他矿床。中国斑岩铜矿的Au品位较低,主要介于<0.1~0.5 g/t之间(图3(c))。

2.2 中国斑岩铜矿床时空分布及构造背景

如图1所示,中国斑岩铜矿床主要分布于以下成矿

带或矿集区:西部(东经105°以西)的冈底斯带、多龙矿集区、玉龙带、中甸带、哀牢山-红河带、东昆仑带、中亚带西段,以及东部(东经105°以东)的中亚带东段、中条山带、长江中下游带、德兴矿集区及东南沿海带。其中,青藏高原有驱龙、玉龙、甲玛、雄村及多不杂5个超大型Cu矿,以及雄村、拿若、波龙3个超大型Au矿,是中国最重要的斑岩铜矿产区。尤其是位于青藏高原腹地的冈底斯带,产有驱龙、甲玛、雄村3个超大型及朱诺等5个大型铜矿床,已查明金属Cu达3000万t,是中国目前规模最大的斑岩铜矿带^[44]。

中国斑岩铜矿床主要形成于5个不连续的时期(图2(b))。位于华北克拉通内部的铜矿峪,是中国最老的斑岩铜矿床,形成于古元古代(~21亿年;图1, 2(b))。中亚带东段的多宝山、白乃庙等矿床形成于奥陶纪,而西段的土屋-延东、包古图等矿床则形成于石炭纪(图1, 2(b))。与之相比,晚三叠世至早白垩世(220~105 Ma)及新生代的始新世至中新世(44~13 Ma)是中国斑岩铜矿形成的两个最重要时期:至少有5个超大型及10余个大型铜矿床形成于晚三叠世至早白垩世,主要成矿带及矿集区包括多龙、雄村、中甸、长江中下游、德兴等;而位于青藏高原的冈底斯及玉龙带的绝大多数斑岩铜矿则主要形成于始新世至中新世(图1, 2(b))。

中国斑岩铜矿形成的构造背景近20年来得到了较好的限制。据统计,中国45%的超大型和30%的大型铜矿床产于大陆弧(如雄村、普朗、多不杂等)或岛弧(如中亚带的土屋-延东、多宝山、包古图等)环境^[15],成矿与大洋俯冲有关;成矿斑岩岩浆起源于楔形地幔的部分熔融,而成矿所需的水、硫、氯及部分金属等则来自大洋板片的俯冲脱水^[45-47]。然而,与全球斑岩铜矿常产自弧环境不同,中国至少35%的超大型及45%的大型斑岩铜矿床形成于后俯冲、特别是后碰撞环境^[15];这些矿床的成矿斑岩岩浆起源于俯冲改造新生下地壳的部分熔融^[11,48,49],成矿金属Cu和S源自俯冲阶段沉淀于下地壳中硫化物的熔融分解^[50,51],成矿流体来自源区角闪石分解、幔源岩浆水注入及大陆的俯冲脱水^[44,48,52]。

2.3 中国斑岩铜矿床中关键矿产

表S2详细列出了中国斑岩铜矿床中硫化物的Re、Se、Te及PGE等元素的吨位品位数据。其中,针对大多数既有Mo品位、又有辉钼矿Re含量数据的矿床,本次还进一步估算了矿床的Re品位及资源量。从表S2可以

图 1 中国斑岩铜矿床的分布及形成年龄. 据文献[15]修改. 依据Cu储量, 我国铜矿的分级标准分别为: $\text{Cu} < 0.5 \text{ Mt}$ (中小型)、 $0.5 \leq \text{Cu} < 2.5 \text{ Mt}$ (大型)和 $\text{Cu} \geq 2.5 \text{ Mt}$ (超大型). 括号内数字为矿床的成矿年龄(Ma), 数据源自表S2

Figure 1 The distribution and mineralization ages (zircon U-Pb age of causative porphyry intrusions or molybdenite Re-Os ages) of porphyry copper deposits in China. Modified after Ref. [15]. In terms of contained Cu, size subdivisions for porphyry copper deposits in China, according to Chinese standard, are as follows: $\text{Cu} < 0.5 \text{ Mt}$ (intermediate and small), $0.5 \leq \text{Cu} < 2.5 \text{ Mt}$ (large), and $\text{Cu} \geq 2.5 \text{ Mt}$ (giant). Age data listed in Table S2

图2 中国斑岩铜矿床规模分级(a, c, e; 依据Cu、Mo及Au金属量)及不同金属成矿年龄(b, d, f)直方图。数据源自表S2

Figure 2 Bar graphs showing giant and large porphyry copper deposits in China based on the contents of Cu, Mo and Au (a, c, e) and distribution of mineralization ages versus the contents of Cu, Mo and Au for porphyry copper deposits in China (b, d, f). Data are from Table S2

图3 中国斑岩铜矿Cu的品位与矿储量图解(a)、中国斑岩铜矿Mo的品位与矿储量图(b)和中国斑岩铜矿Au的品位与矿储量图(c)。 (a)~(c)中的对角线分别表示Cu、Mo和Au的金属量。数据源自表S2

Figure 3 Cu grades versus tonnage for porphyry copper deposits in China (a), Mo grades versus tonnage for porphyry copper deposits in China (b), and Au grade versus tonnage for Au-bearing porphyry copper deposits in China (c). Diagonal lines in A, B and C indicate tonnes of contained Cu, Mo and Au, respectively. Data listed in Table S2

看出, 大部分斑岩铜矿床都有Re数据报道, 这主要归因于针对中国斑岩铜矿的大量辉钼矿Re-Os年代学研究; 与之相比, 仅几个矿床有硫化物Se、Te及PGE相关数

据的报道.

2.3.1 Re资源

中国斑岩铜矿床中辉钼矿的Re含量变化于10~7660 $\mu\text{g/g}$ 之间(表S2), 主要介于30~1000 $\mu\text{g/g}$ 之间(图4(a)). 其中, Cu矿床中辉钼矿的Re含量最低, 主要变化于5~100 $\mu\text{g/g}$ 之间, 如超大型的铜矿峪Cu矿床, 其辉钼矿Re含量变化于11~19 $\mu\text{g/g}$ 之间, 平均仅为16 $\mu\text{g/g}$ ^[53]. Cu-Mo矿床中辉钼矿的Re含量明显增高, 主要介于30~600 $\mu\text{g/g}$ 之间(图4(a)), 如超大型的驱龙、甲玛、玉龙、土屋-延东及乌山等矿床, 辉钼矿中的平均Re含量介于180~450 $\mu\text{g/g}$ 之间. 相比之下, 含Au斑岩铜矿中辉钼矿的Re含量明显偏高(图4(a)); Cu-Mo-Au矿床中辉钼矿的Re含量主要介于100~1600 $\mu\text{g/g}$ 之间, 但城门山是个例外, 该矿床中辉钼矿的Re含量仅有5~15 $\mu\text{g/g}$ ^[54]; Cu-Au矿床中辉钼矿的Re含量主要介于230~7660 $\mu\text{g/g}$ 之间, 一些矿床具有异常高的Re含量, 如超大型的雄村矿床, 辉钼矿中的Re含量高达1000~7656 $\mu\text{g/g}$ 之间^[55].

考虑到斑岩铜矿床中的Mo主要以辉钼矿的形式存在, 因此, 基于矿床Mo的品位, 可以估算出矿床中辉钼矿的含量; 进一步依据辉钼矿中的Re含量, 可估算斑岩铜矿中的Re品位. 结果显示中国斑岩铜矿床中Re品位变化于0.01~0.6 g/t(表S2), 主要介于0.03~0.5 g/t之间(图4(b)). 其中, Cu-Mo矿床的Re品位介于0.03~0.56 g/t之间(图4(b)), 平均为0.16 g/t; 甲玛(0.26 g/t, 为Re平均品位, 下同)、玉龙(0.31 g/t)、土屋-延东(0.15 g/t)及乌山(0.13 g/t)等超大型矿床的Re平均品位均在0.1 g/t以上(表S2); 西藏马拉松多大型矿床, 其Re平均品位高达0.54 g/t, 是中国大型、超大型斑岩铜矿中Re平均品位最高的矿床. Cu-Mo-Au矿床的Re品位介于0.01~0.27 g/t之间, 平均为0.15 g/t(图4(b)); 其中, 德兴和多宝山两个

超大型矿床Re平均品位分别为0.13和0.27 g/t(表S2). 然而, Cu及Cu-Au矿床由于辉钼矿普遍不发育, Mo含量极低, 同时此类矿床也普遍缺乏Mo品位分析数据, 故无法估算Re品位; 但是, 基于极低的Mo含量, 推测绝大多数此类矿床中的Re平均品位低于Cu-Mo及Cu-Mo-Au矿床的Re平均品位下限(~0.01 g/t); 如位于山西的铜矿峪超大型矿床, 其Re平均品位仅为0.001 g/t(表S2).

相应地, 依据得到的Re品位, 估算出中国斑岩铜矿中Re的金属量主要介于3~313 t之间. 超过50 t(中国大型Re矿床的储量下限)的矿床有10个, 金属量由大到小分别为: 玉龙、甲玛、驱龙、德兴、多宝山、帮浦、乌山、马拉松多、土屋-延东及蒙西矿床(图5(a)); 其中, 玉龙及甲玛两个矿床Re金属量均超过250 t, 为超大型. 这些富Re的斑岩铜矿主要形成于侏罗纪及第三纪两个时期(图5(b)). Re金属量超过50 t的10个矿床, 除德兴及多宝山为Cu-Mo-Au外, 其余均为Cu-Mo矿床; 按形成环境, 则5个形成于后碰撞环境、4个形成于俯冲环境、1个形成于陆内环境, 不过, 最大的3个Re矿床形成于后碰撞环境.

因主要赋存于辉钼矿中, Re理应具有与Mo类似的矿化阶段. 针对中国斑岩铜矿床的研究显示, 辉钼矿既可产于钾硅酸盐化阶段(如纳日贡玛^[56]、乌山^[57]), 也可产于绢英岩化阶段(如德兴^[58]、土屋-延东^[46,47]). 另外, 一些矿床中辉钼矿也可以形成于钾硅酸盐化与绢英岩化的转化阶段, 与黑云母化及绿泥石-绢云母化相关(如驱龙^[42]). 因此, 推测中国斑岩铜矿中Re矿化也主要形成于钾硅酸盐化和/或绢英岩化阶段^[15].

2.3.2 Se、Te及PGE资源

截至目前, 中国斑岩铜矿床中仅少数几个有Se、Te及PGE含量的报道. 程胜高^[59]较早地报道了安徽沙

图4 中国斑岩铜矿床辉钼矿中的平均Re含量及全岩Mo品位图解(a)和中国斑岩铜矿床Re品位及矿石量图解(b). 数据源自表S2

Figure 4 Mean Re content of molybdenite vs. Mo grade for porphyry copper deposits in China (a) and rhenium grade vs. deposit tonnage for porphyry copper deposits in China (b). Data listed in Table S2

图5 (网络版彩色)中国斑岩铜矿床按Re金属量规模分级(a)及Re成矿年龄直方图(b). 数据源自表S2

Figure 5 (Color online) Bar graphs showing giant, large and intermediate porphyry copper deposits in China based on Re content (a) and distribution of mineralization ages versus Re content for porphyry copper deposits in China (b). Data are from Table S2

溪矿床硫化物中的Se及Te含量的电子探针分析结果: 黄铜矿中的Se及Te含量分别为5~260 $\mu\text{g/g}$ (平均值: 141 $\mu\text{g/g}$) 和3~31 $\mu\text{g/g}$ (平均值: 11 $\mu\text{g/g}$); 黄铁矿中的Se及Te含量分别为27~159 $\mu\text{g/g}$ (平均值: 72 $\mu\text{g/g}$) 和3~15 $\mu\text{g/g}$ (平均值: 10 $\mu\text{g/g}$); 相比之下, 斑铜矿中的Se及Te含量明显较高, 分别为430~458 $\mu\text{g/g}$ (平均值: 443 $\mu\text{g/g}$) 和430~458 $\mu\text{g/g}$ (平均值: 443 $\mu\text{g/g}$). Li等人^[60]报道了西藏波龙矿床硫化物中Se及Te含量的电子探针分析结果: 黄铜矿中的Se及Te含量分别介于100~700 $\mu\text{g/g}$ (平均值: 370 $\mu\text{g/g}$) 和100~1200 $\mu\text{g/g}$ (平均值: 420 $\mu\text{g/g}$) 之间; 斑铜矿中的Se及Te含量分别介于0~700和100~800 $\mu\text{g/g}$ 之间; 黄铁矿中的Se含量与黄铜矿及斑铜矿类似, 介于300~600 $\mu\text{g/g}$ 之间 (平均值: 467 $\mu\text{g/g}$), 但Te含量明显偏低, 6个分析点仅2个点的分析结果在检出限以上. 此外, 王瑞美^[61]采用LA-ICPMS技术分析了新疆蒙西矿床蚀变斑岩中黄铁矿的Se含量, 主要介于130~450 $\mu\text{g/g}$ 之间 (平均值: 310 $\mu\text{g/g}$). 最近, Holwell等人^[62]报道了西藏厅官-岗讲矿集区中新世斑岩的全岩Te含量的ICP-MS分析结果, 发现样品中的Te含量主要介于0.01~0.06 $\mu\text{g/g}$, 一些强蚀变样品的Te含量高达0.1~0.7 $\mu\text{g/g}$.

中国斑岩铜矿中的PGE含量主要来自矿石选冶数据. 德兴矿床铜矿石中Pd+Pt含量最高可达0.24 $\mu\text{g/g}$, 主要以碲钼矿和碲钼铂矿包裹矿物的形式产于黄铁矿中, 辉钼矿的Os平均含量为2.15 $\mu\text{g/g}$ ^[63]; 多宝山铜矿探明的PGE储量为1804 kg, 其中Pt 185 kg、Pd 303 kg、Ir 334 kg、Os 972 kg, 平均品位Pt 0.005 g/t、Pd 0.007 g/t、Ir 0.002 g/t、Os 0.002 g/t^[64]; 玉龙矿床中

PGE远景储量可达中型^[65]. 此外, 其他地区一些斑岩铜矿中也有低品位Pt和Pd的报道, 如长江中下游带铜口山矿床铜矿石中的Pt和Pd含量最高分别可达0.07和0.45 $\mu\text{g/g}$ ^[66]、丰山矿床斑岩-矽卡岩型矿石中Pt和Pd的含量分别介于0.04~1.77和0.17~18.98 ng/g之间^[67], 云南普朗矿区成矿期斑岩中的Pd+Pt含量介于1.5~5.6 ng/g之间^[68]. 中国斑岩铜矿中PGE主要以碲化矿、硒化物的形式产出^[69,70]. 但Os是一个例外, 主要赋存在辉钼矿内, 大量Re-Os年代学数据显示辉钼矿中绝大部分Os是由¹⁸⁷Re衰变形成的¹⁸⁷Os, 因而中国斑岩铜矿中的Os含量理应与Re具有较好的正相关性.

3 与全球其他地区斑岩铜矿中关键矿产的对比

如图4(b)所示, 中国斑岩铜矿中的Re品位与世界其他地区斑岩铜矿类似, 主要变化于0.03~0.5 g/t之间, 且不同矿床亚类(如Cu-Mo、Cu-Au等)的Re品位差别不大; 但相比之下金属量略小, 缺乏Re金属量500 t以上的世界级矿床, 这是因为中国几个矿石量大的斑岩铜矿(如驱龙、德兴)中的Re品位不高(仅0.1%左右)所致. 同时, 与世界其他地区斑岩铜矿类似, 中国斑岩铜矿中辉钼矿的Re平均品位与矿床的Mo品位也呈明显的负相关(图4(a)). 尽管辉钼矿沉淀时流体的温度、压力、氧逸度及组分等物理化学条件可影响其Re含量, 但中国斑岩铜矿Mo和Re品位的这种变化规律, 可用简单的物质平衡原理较好地解释: 斑岩铜矿中的Re主要赋存于辉钼矿中, 如果成矿岩浆中Re总量差别不大, 那么矿床中辉钼矿含量越少, 则Re含量越高, 反之亦然^[71]. 如图4

(a)所示,中国斑岩铜矿中Mo平均品位极低的Cu-Au矿床,辉钼矿中的Re却是最高,而Mo平均含量高的Cu-Mo矿床,辉钼矿中的Re含量却很低,似乎支持上述解释。

相比之下,与世界其他地区的斑岩铜矿不同的是,中国Re金属量大的斑岩铜矿床主要形成于后碰撞环境,而非弧环境。通常认为,俯冲带流体能够迁移Re^[72],因此,板片流体交代楔形地幔起源的弧岩浆常比壳源的岩浆具有更高的Re含量^[71];相应地,弧环境斑岩铜矿的Re资源量更大,如全球超过1000 t的8个斑岩铜矿中,有7个产于弧环境^[2]。然而,在后碰撞环境,普遍认为成矿斑岩起源于弧岩浆底垫/改造形成的新生下地壳^[11,48,50],因此,新生下地壳中Re至少有两种可能的富集途径:(1)直接从弧岩浆继承而来;(2)弧岩浆底垫过程中,Re随硫化物饱和不混溶而进入下地壳。不过,最近针对冈底斯白垩纪弧辉长岩(Re含量:0.03~0.06 ng/g)及富岩浆硫化物下地壳角闪石堆晶(Re含量:0.1~0.25 ng/g)全岩Re含量的分析,似乎更支持后一种可能。

至于中国斑岩铜矿中Se、Te及PGE资源,因数据有限,目前还很难与世界其他地区斑岩铜矿做实质性的对比。不过,已报道的几个矿床数据显示,中国斑岩铜矿中的硫化物,特别是斑铜矿及黄铜矿中的Se及Te含量多在300 μg/g之上,特别是冈底斯厅宫-岗讲矿集区蚀变斑岩中的Te含量高达0.1~0.7 μg/g,与世界上正在回收Te的斑岩铜矿中的Te品位接近(0.1~1 μg/g^[28]),显示出较好的回收潜力。PGE的现有数据显示,中国斑岩铜矿床矿石中Pd+Pt含量介于0.2~450 ng/g之间,甚至高于全球多数斑岩铜矿富磁铁矿硫化物矿石中的Pd+Pt含量(1~10 ng/g^[2]),且一些矿床(如多宝山)已经探明了储量。这些均表明中国斑岩铜矿床,特别是富Au的斑岩矿床(如雄村、多不杂、德兴等)可能具有PGE的回

收潜力。

4 未来展望

尽管中国其他类型矿床(如斑岩钼矿、矽卡岩矿床^[73])中也伴生有少量的Re、Se及Te等关键矿产,但规模大、易开采的斑岩铜矿无疑是中国未来回收这些关键矿产的首选矿种。因研究刚刚起步,当前全球针对斑岩铜矿床中关键矿产的研究多聚焦其赋存状态及资源潜力,涉及成矿过程及富集机制等深入思考还相对较少,因此,许多科技问题亟须回答,未来研究存在较多的创新机遇。例如,基于吨位品位数据估算的斑岩铜矿中关键矿产资源量的可利用性如何?矿区尺度控制辉钼矿中Re、黄铜矿和斑铜矿中Se和Te含量大范围变化关键因素是什么?形成高品位伴生关键矿产的主要有利条件有哪些?后碰撞环境斑岩铜矿中Re大规模富集的深部过程是什么?显然,回答好这些问题,当前亟须对重点矿床资源潜力快速评价、多个斑岩铜矿床关键矿产特征及富集机制的详细解剖,以及区域及全球对比研究。不过,如前所述,斑岩铜矿中这些伴生关键矿产品位极低、独立矿物缺乏的特征,注定未来的深入研究会面临诸多挑战。其中,这些低含量元素的高精度分析便是重要的挑战之一。如Se及Te元素,电离能高,在电感耦合等离子体中的电离效率低,利用ICP-MS和ICP-AES的分析灵敏度差,难以实现低含量样品的高精度分析。因此,针对低含量关键矿产元素高精度分析方法体系亟须建立。另外,斑岩铜矿中的上述关键矿产之所以具备回收利用价值,很大程度上得益于与黄铜矿、辉钼矿等硫化物共/伴生,为选冶副产品,回收成本相对较低。因此,国内相关企业未来生产时,应切实关注选冶过程中综合回收Re、Se、Te、PGE等关键矿产的可行性,并开展相关回收试验,尽快实现中国斑岩铜矿床中关键矿产的高效利用。

致谢 感谢中国科学院地球化学研究所胡瑞忠研究员、南京大学王汝成教授、美国科罗拉多矿业学院Richard Goldfarb教授,以及两位匿名审稿人提出的大量建设性修改意见。图1涉及的中国地图经自然资源部地图技术审查中心审查,审图号为GS(2020)2111号。

参考文献

- 1 Sillitoe R H. Porphyry copper systems. *Econ Geol*, 2010, 105: 3–41
- 2 John D A, Taylor R D. By-products of porphyry copper and molybdenum deposits: Chapter 7. *Rev Econ Geol*, 2016, 18: 137–164
- 3 Seedorff E, Dilles J H, Proffett J M, et al. Porphyry deposits: Characteristics and origin of hypogene features. *Econ Geol*, 2005, 100th Ann Volume: 251–298

- 4 National Research Council. Minerals, Critical Minerals, and the U.S. Economy. Washington DC: National Academies Press, 2008. 1–264
- 5 Wang R C, Wu F Y, Xie L, et al. A preliminary study of rare-metal mineralization in the Himalayan leucogranite belts, South Tibet (in Chinese). *Sci China Earth Sci*, 2017, 47: 871–880 [王汝成, 吴福元, 谢磊, 等. 藏南喜马拉雅淡色花岗岩稀有金属成矿作用初步研究. *中国科学: 地球科学*, 2017, 47: 871–880]
- 6 Wen H J, Luo C G, Du S J, et al. Carbonate-hosted clay-type lithium deposit and its prospecting significance (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2020, 65: 53–59 [温汉捷, 罗重光, 杜胜江, 等. 碳酸盐黏土型锂资源的发现及意义. *科学通报*, 2020, 65: 53–59]
- 7 Jiang S Y, Zhao K D, Jiang H, et al. Spatiotemporal distribution, geological characteristics and metallogenetic mechanism of tungsten and tin deposits in China: An overview (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2020, 65: 3730–3745 [蒋少涌, 赵葵东, 姜海, 等. 中国钨锡矿床时空分布规律、地质特征与成矿机制研究进展. *科学通报*, 2020, 65: 3730–3745]
- 8 Li X F, Zhu Y T, Xu J. Indium as a critical mineral: A research progress report (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2020, 65: 3678–3687 [李晓峰, 朱艺婷, 徐净. 关键矿产资源铟研究进展. *科学通报*, 2020, 65: 3678–3687]
- 9 Burnham C W. Magmas and Hydrothermal Fluids. In: Barnes H L, ed. *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*. 3rd ed. New York: John Wiley and Sons, 1997. 63–123
- 10 Hou Z Q, Ma H W, Zaw K, et al. The Himalayan Yulong porphyry copper belt: Product of large-scale strike-slip faulting in eastern Tibet. *Econ Geol*, 2003, 98: 125–145
- 11 Hou Z Q, Gao Y F, Qu X M, et al. Origin of adakitic intrusives generated during mid-Miocene east-west extension in southern Tibet. *Earth Planet Sci Lett*, 2004, 220: 139–155
- 12 Richards J P. Postsubduction porphyry Cu-Au and epithermal Au deposits: Products of remelting of subduction-modified lithosphere. *Geology*, 2009, 37: 247–250
- 13 Hou Z, Pan X, Li Q, et al. The giant Dexing porphyry Cu-Mo-Au deposit in east China: Product of melting of juvenile lower crust in an intracontinental setting. *Miner Depos*, 2013, 48: 1019–1045
- 14 Gustafson L B, Hunt J P. The porphyry copper deposit at El Salvador, Chile. *Econ Geol*, 1975, 70: 857–912
- 15 Yang Z M, Cook D R. Porphyry copper deposits in China. *SEG Spec Pub*, 2019, 22: 133–187
- 16 Lowell J D, Guilbert J M. Lateral and vertical alteration-mineralization zoning in porphyry ore deposits. *Econ Geol*, 1970, 65: 373–408
- 17 Cao K, Yang Z M, Mavrogenes J, et al. Geology and genesis of the giant pulang porphyry Cu-Au district, Yunnan, southwest China. *Econ Geol*, 2019, 114: 275–301
- 18 Rudnick R, Gao S. Composition of the continental crust. In: Rudnick R L, ed. *The Crust, Treatise on Geochemistry*. Oxford: Elsevier-Pergamon, 2003, 3. 1–64
- 19 Polyak D E. Rhenium: U.S. Geological Survey Mineral Commodity Summaries, 2013. 130–131
- 20 Fleischer M. The geochemistry of rhenium, with special reference to its occurrence in molybdenite. *Econ Geol*, 1959, 54: 1406–1413
- 21 Barra F, Deditius A, Reich M, et al. Dissecting the Re-Os molybdenite geochronometer. *Sci Rep*, 2017, 7: 1–7
- 22 Freydier C, Ruiz J, Chesley J, et al. Re-Os isotope systematics of sulfides from felsic igneous rocks: Application to base metal porphyry mineralization in Chile. *Geology*, 1997, 25: 775
- 23 Ruiz J, Mathur R. Metallogenesis in continental margins: Re-Os evidence from porphyry copper deposits in Chile. *Rev Econ Geol*, 1999, 12: 59–72
- 24 Sinclair D, Jonasson I, Kirkham R, et al. Rhenium and Other Platinum-group Metals in Porphyry Deposits. *Geol Survey Can Open File 6181*. 2009
- 25 Greenwood N, Earnshaw A. *Chemistry of the Elements*. 2nd ed. Oxford: Butterworth Heinemann, 1997. 1–1341
- 26 George M W. Selenium. Technical Report, Minerals Commodity Summaries 2013, U.S Geological Survey, 2013. 143–144
- 27 Stillings L L. Selenium. In: Schulz K J, DeYoung J H, Jr Seal R R II, et al., eds. *Critical Mineral Resources of the United States—Economic and Environmental Geology and Prospects for Future Supply*. U.S. Geological Survey Professional Paper 1802, 2017. Q1–Q55
- 28 Broadhurst J L, Petrie J G, von Blottnitz H. Understanding element distribution during primary metal production. *Miner Process Extr Metall*, 2007, 116: 1–16
- 29 Tokmakchieva M. Bornite mineralization in the content of copper deposits in our country. *Geol Miner Resour*, 1999, 8-9: 40–44
- 30 Huston D L, Sie S H, Suter G F, et al. Trace elements in sulfide minerals from eastern Australian volcanic-hosted massive sulfide deposits; Part I, Proton microprobe analyses of pyrite, chalcopyrite, and sphalerite, and Part II, Selenium levels in pyrite; comparison with delta 34 S values and implications for the source of sulfur in volcanogenic hydrothermal systems. *Econ Geol*, 1995, 90: 1167–1196
- 31 Gregory M J, Lang J R, Gilbert S, et al. Geometallurgy of the Pebble porphyry copper-gold-molybdenum deposit, Alaska: Implications for gold distribution and paragenesis. *Econ Geol*, 2013, 108: 463–482
- 32 Moats M, Robinson T, Davenport W, et al. Electrolytic copper refining, 2007 world tankhouse operating data. In: *Proceedings of the Copper-Cobre 2007 International Conference*, 2007, 5. 195–242
- 33 Li Y H, Schoonmaker J. Chemical composition and mineralogy of marine sediments. In: McKenzie F T, ed. *Sediments, Diagenesis, and Sedimentary Rocks, Treatise on Geochemistry*. Oxford: Elsevier-Pergamon, 2003. 1–35

- 34 Goldfarb R J, Hofstra A H, Simmons S F. Critical elements in Carlin, epithermal, and orogenic gold deposits. *Rev Econ Geol*, 2016, 18: 217–244
- 35 Goldfarb R J, Berger B R, George M W, et al. Tellurium. In: Schulz K J, DeYoung J H, Jr Seal R R II, et al., eds. *Critical Mineral Resources of the United States—Economic and Environmental Geology and Prospects for Future Supply*. U.S. Geological Survey Professional Paper 1802, 2017. R1–R27
- 36 Austen G, Ballantyne G. Geology and Geochemistry of Deep Molybdenum Mineralization at the Bingham Canyon Mine, Utah, USA. In: Krahulec K, Schroeder K, eds. *Tops and Bottoms of Porphyry Copper Deposits: The Bingham and Southwest Tintic Districts, Utah*, SEG Guidebook Series. Littleton: Society of Economic Geologists, 2010, 41. 35–49
- 37 Watterson J R, Gott G B, Neuerburg G J, et al. Tellurium, a guide to mineral deposits. *J Geochem Explor*, 1977, 9: 31–48
- 38 Loferski P J. Platinum-Group Metals: U.S. Geological Survey Mineral Commodity Summary. 2013, 120–121
- 39 Economou-Eliopoulos M, Mungall J. Platinum-group element potential of porphyry deposits. *Miner Assoc Can Short Course*, 2005, 35: 203–245
- 40 Zheng W, Tang J, Zhong K, et al. Geology of the Jiama porphyry copper-polymetallic system, Lhasa Region, China. *Ore Geol Rev*, 2016, 74: 151–169
- 41 Singer D A. World class base and precious metal deposits; A quantitative analysis. *Econ Geol*, 1995, 90: 88–104
- 42 Yang Z, Hou Z, White N C, et al. Geology of the post-collisional porphyry copper-molybdenum deposit at Qulong, Tibet. *Ore Geol Rev*, 2009, 36: 133–159
- 43 Cooke D R, Hollings P, Walshe J L. Giant porphyry deposits: Characteristics, distribution, and tectonic controls. *Econ Geol*, 2005, 100: 801–818
- 44 Yang Z M, Goldfarb R, Chang Z S. Generation of postcollisional porphyry copper deposits in southern Tibet triggered by subduction of the Indian continental plate. *SEG Spec Pub*, 2016, 19: 279–300
- 45 Li J X, Qin K Z, Li G M, et al. Petrogenesis of ore-bearing porphyries from the Duolong porphyry Cu-Au deposit, central Tibet: Evidence from U-Pb geochronology, petrochemistry and Sr-Nd-Hf-O isotope characteristics. *Lithos*, 2013, 160: 216–227
- 46 Shen P, Pan H, Dong L. Yandong porphyry Cu deposit, Xinjiang, China—Geology, geochemistry and SIMS U-Pb zircon geochronology of host porphyries and associated alteration and mineralization. *J Asian Earth Sci*, 2014, 80: 197–217
- 47 Shen P, Pan H D, Zhou T F, et al. Petrography, geochemistry and geochronology of the host porphyries and associated alteration at the Tuwu Cu deposit, NW China: A case for increased depositional efficiency by reaction with mafic hostrock? *Miner Depos*, 2014, 49: 709–731
- 48 Hou Z, Zheng Y, Yang Z, et al. Contribution of mantle components within juvenile lower-crust to collisional zone porphyry Cu systems in Tibet. *Miner Depos*, 2012, 48: 173–192
- 49 Wang R, Richards J P, Zhou L, et al. The role of Indian and Tibetan lithosphere in spatial distribution of Cenozoic magmatism and porphyry Cu-Mo deposits in the Gangdese belt, southern Tibet. *Earth-Sci Rev*, 2015, 150: 68–94
- 50 Hou Z, Yang Z, Lu Y, et al. A genetic linkage between subduction- and collision-related porphyry Cu deposits in continental collision zones. *Geology*, 2015, 43: 247–250
- 51 Zheng Y C, Liu S A, Wu C D, et al. Cu isotopes reveal initial Cu enrichment in sources of giant porphyry deposits in a collisional setting. *Geology*, 2019, 47: 135–138
- 52 Yang Z M, Lu Y J, Hou Z Q, et al. High-Mg diorite from Qulong in southern Tibet: Implications for the genesis of adakite-like intrusions and associated porphyry Cu deposits in collisional orogens. *J Petrol*, 2015, 56: 227–254
- 53 Liu X, Fan H R, Santosh M, et al. Geological and geochronological constraints on the genesis of the giant Tongkuangyu Cu deposit (Palaeoproterozoic), North China Craton. *Int Geol Rev*, 2016, 58: 155–170
- 54 Wu L S, Zou X Q. Re-Os isotopic age study of the Chengmenshan copper deposit, Jiangxi Province (in Chinese). *Miner Depos*, 1997, 16: 376–381 [吴良士, 邹晓秋. 江西城门山铜矿铼-钨同位素年龄研究. *矿床地质*, 1997, 16: 376–381]
- 55 Lang X, Tang J, Li Z, et al. U-Pb and Re-Os geochronological evidence for the Jurassic porphyry metallogenic event of the Xiongcu district in the Gangdese porphyry copper belt, southern Tibet, PRC. *J Asian Earth Sci*, 2014, 79: 608–622
- 56 Yang Z, Hou Z, Xu J, et al. Geology and origin of the post-collisional Narigongma porphyry Cu-Mo deposit, southern Qinghai, Tibet. *Gondwana Res*, 2014, 26: 536–556
- 57 Chen Z, Zhang L, Wan B, et al. Geochronology and geochemistry of the Wunugetushan porphyry Cu-Mo deposit in NE China, and their geological significance. *Ore Geol Rev*, 2011, 43: 92–105
- 58 Zhu X, Huang C K, Rui Z Y, et al. *The Geology of Dexing Porphyry Copper Ore Field* (in Chinese). Beijing: Geological Publishing House, 1983 [朱训, 黄崇轲, 芮宗瑶, 等. *德兴斑岩铜矿*. 北京: 地质出版社, 1983]
- 59 Cheng S G. Geochemical characteristics and zoning patterns of the Shaxi porphyry copper deposit, Anhui Province (in Chinese). *J Chang'An Univ Earth Sci*, 1979, 1: 87–111 [程胜高. 安徽沙溪斑岩铜矿床成矿作用的某些地球化学特征及地球化学分带模式. *长安大学学报: 地球科学版*, 1979, 1: 87–111]
- 60 Li J, Li G, Qin K, et al. Mineralogy and mineral chemistry of the cretaceous Duolong gold-rich porphyry copper deposit in the Bangongco Arc, Northern Tibet. *Resour Geol*, 2012, 62: 19–41

- 61 Wang R M. Geochemical characteristics and genesis of Mengxi Cu deposit in the eastern Junggar, Xinjiang (in Chinese). Master Dissertation. Xi'an: Chang'an University, 2014 [王瑞美. 新疆东准噶尔蒙西铜矿床地球化学特征及矿床成因探讨. 硕士学位论文. 西安: 长安大学, 2014]
- 62 Holwell D A, Fiorentini M, McDonald I, et al. A metasomatized lithospheric mantle control on the metallogenic signature of post-subduction magmatism. *Nat Commun*, 2019, 10: 3511
- 63 Liang Y B, Li Y. Genetic types and geological characteristics of platinum group element deposits in China (in Chinese). *Miner Resour Geol*, 1997, 3: 2–8 [梁有彬, 李艺. 中国铂族元素矿床类型和地质特征. *矿产与地质*, 1997, 3: 2–8]
- 64 Xiang R J, Ru X L. Platinum metals in porphyry copper deposits in China (in Chinese). *Foreign Geol Sci Technol*, 1999, 3: 29–33 [项仁杰, 茹湘兰. 中国斑岩铜矿中的铂族金属. *国外地质科技*, 1999, 3: 29–33]
- 65 Tang R L, Luo H S. The Geology of Yulong Porphyry Copper (Molybdenum) Ore Belt, Xizang (Tibet) (in Chinese). Beijing: Geological Publishing House, 1995 [唐仁鲤, 罗怀松. 西藏玉龙斑岩铜(钼)矿带地质. 北京: 地质出版社, 1995]
- 66 Gu X P, Chen D S. Palladium and platinum in some copper (iron) deposits of skarn type and related ore processing and smelting products in China (in Chinese). *Miner Resour Geol*, 1993, 4: 282–285 [谷湘平, 陈德松. 我国某些矽卡岩型矿床及有关选冶产品中的钯铂. *矿产与地质*, 1993, 4: 282–285]
- 67 Wang M F, Deng X D, Bi S J. A study on the enrichment of Pt and Pd in the Fengshan porphyry Cu-Mo deposits, Hubei (in Chinese). *Geol Explor*, 2009, 45: 38–43 [王敏芳, 邓晓东, 毕诗健. 丰山斑岩型铜(钼)矿床中铂、钯的富集特征研究. *地质与勘探*, 2009, 45: 38–43]
- 68 Leng C B, Gao J F, Chen W T, et al. Platinum-group elements, zircon Hf-O isotopes, and mineralogical constraints on magmatic evolution of the Pulang porphyry Cu-Au system, SW China. *Gondwana Res*, 2018, 62: 163–177
- 69 Hu C S. Tellurium and palladium mineralization in the porphyry copper deposit in Dexing, Jiangxi Province (in Chinese). *Acta Miner Sin*, 1982, 4: 248–249 [胡淙声. 江西德兴斑岩铜矿中的碲钯矿. *矿物学报*, 1982, 4: 248–249]
- 70 Li X F, Mao J W, Zhang Z H. Background and development of researches on platinum group elements in porphyry copper eeposits (in Chinese). *Miner Depos*, 2003, 1: 95–98 [李晓峰, 毛景文, 张作衡. 斑岩铜矿中铂族元素的研究现状及展望. *矿床地质*, 2003, 1: 95–98]
- 71 Stein H J, Markey R J, Morgan J W, et al. The remarkable Re-Os chronometer in molybdenite: How and why it works. *Terra Nova*, 2001, 13: 479–486
- 72 Sun W, Bennett V C, Kamenetsky V S. The mechanism of Re enrichment in arc magmas: Evidence from Lau Basin basaltic glasses and primitive melt inclusions. *Earth Planet Sci Lett*, 2004, 222: 101–114
- 73 Huang F, Wang D H, Wang Y, et al. Study on metallogenic regularity rhenium deposits in China and their prospecting (in Chinese). *Acta Geol Sin*, 2019, 93: 1252–1269 [黄凡, 王登红, 王岩, 等. 中国铼矿成矿规律和找矿方向研究. *地质学报*, 2019, 93: 1252–1269]

补充材料

表S1 中国铜、钼、金及铼矿床规模分级标准

表S2 中国主要斑岩铜矿床的形成年龄、吨位及品位数据表

本文以上补充材料见网络版csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Summary for “中国斑岩铜矿床中的主要关键矿产”

Critical elements in porphyry copper deposits of China

Zhiming Yang^{1,2*}, Zengqian Hou¹, Limin Zhou³ & Yiwei Zhou^{1,2}

¹ Institute of Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China;

² Civil and Resource Engineering School, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

³ National Research Center for Geoanalysis, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China

* Corresponding author, E-mail: zm.yang@hotmail.com

As the world's major source of Cu, Mo, and Au, porphyry copper deposits are magmatic-hydrothermal systems in which base and precious metals are deposited from aqueous solutions at temperatures generally $>300^{\circ}\text{C}$. During formation of the deposits, metal-transporting fluids typically affected large volumes (up to $\sim 100\text{ km}^3$) of upper crustal rocks, which has led to enormous mass redistribution and local concentration of many elements. Several critical elements, including Re, Se, and Te that are typically not found as primary ores, are locally concentrated in some porphyry copper deposits. Presently, mining and milling of porphyry copper deposits supply $\sim 80\%$ of the world's Re and nearly all of the Se and Te. China has about 70 economic porphyry copper deposits, including 11 giant and 16 large deposits, with total pre-mining resources of ~ 78 million tonnes (Mt) Cu averaging 0.2% to 1% Cu, ~ 4.7 Mt Mo averaging 0.01% to 0.08% Mo, and 1400 tonnes (t) Au averaging <0.1 to 0.5 g/t Au. Rhenium, Se, Te, and PGE (platinum group elements) have been reported to be enriched in some porphyry copper deposits in China, but their tonnage, grade, occurrence, and resource potential remain unclear. In this study, based on a simple synthesis of critical elements in the porphyry copper deposits worldwide and geological characteristics of Chinese porphyry copper deposits, we systematically summarize these attributes of critical elements, particularly Re, in the porphyry copper deposits of China.

The porphyry copper deposits in China are mainly concentrated in the following belts or districts: The Gangdese belt in southern Tibet, the Yulong belt in eastern Tibet, the Duolong district in central Tibet, the Zhongdian belt in northwestern Yunnan Province, the Central Asian orogenic belt across northern China, the Zhongtiaoshan belt in Shanxi Province, the Middle-Lower Yangtze River Valley belt, and the Dexing district in Jiangxi Province. Chinese porphyry copper deposits were formed during Paleoproterozoic, Ordovician, Carboniferous, Late Triassic to Early Cretaceous, and Eocene to Miocene, with the majority forming during the latter two time periods. Approximately 45% of the giant and $\sim 30\%$ of the large porphyry copper deposits in China formed in arc settings, whereas at least 35% of the giant and $\sim 45\%$ of the large porphyry copper deposits in China occurred in post-collisional settings. The porphyry copper deposits in China typically contain ~ 3 – 313 t of Re at average grades ranging from 0.03 to 0.5 g/t Re, with ten deposits containing >50 t Re. The Re-rich porphyry copper deposits in China were mainly formed during Jurassic and Eocene to Miocene. The three largest deposits (Yulong, Jiamia, and Qulong), in terms of contained Re, were formed during Eocene to Miocene and in a postcollisional setting. Rhenium in these porphyry copper deposits mainly occurs in molybdenite, and is associated with potassic and/or phyllic alteration. Average Re content in molybdenite from these deposits ranges from 30 to 1000 ppm, but shows a negative correlation with the Mo grade of the corresponding deposit. In contrast, there are only limited data on the endowment of Se, Te, and PGE for Chinese porphyry copper deposits. Similar to porphyry copper deposits worldwide, Se, Te, and PGE in Chinese porphyry copper deposits are concentrated in the sulfide minerals. The contents of Se and Te in sulfide minerals from several deposits (e.g., Bolong, Shaxi) range from ~ 3 to 700 ppm and are typically highest (generally >300 ppm) in Cu-bearing sulfides (e.g., bornite, chalcopyrite). Concentrations of PGE in ores of Chinese porphyry copper deposits are highly variable, with Pd+Pt contents ranging from 0.2 to 450 ppb.

In summary, Chinese porphyry copper deposits, particularly those in postcollisional settings, show similar grades of Re, Se, Te, and PGE to porphyry copper deposits worldwide, indicating a large potential of these critical elements in Chinese porphyry copper deposits to meet the nation's economic needs. To better understand the occurrence, resource potential, and enrichment processes of critical elements in the porphyry copper deposits of China, detailed case studies and regional comparisons, as well as improvements in analytical techniques, are a pressing need.

porphyry copper deposit, critical minerals, Re content in molybdenite, enrichment mechanism

doi: [10.1360/TB-2020-0246](https://doi.org/10.1360/TB-2020-0246)