

分类号: \_\_\_\_\_ 密级: \_\_\_\_\_

UDC: \_\_\_\_\_ 编号: \_\_\_\_\_

中国科学院地球化学研究所  
博士后研究工作报告

岩浆 Ni-Cu-PGE 矿床 PGE 赋存状态和分异富集机理研究

姓名: \_\_\_\_\_ 梁庆林 \_\_\_\_\_

合作导师: \_\_\_\_\_ 宋谢炎 研究员 \_\_\_\_\_

工作完成日期: 2020 年 9 月至 2024 年 3 月

报告提交日期: 2024 年 3 月

中国科学院地球化学研究所

2024 年 3 月



# 岩浆 Ni-Cu-PGE 矿床 PGE 赋存状态和分异富集机理研究

The occurrence, differentiation, and enrichment of PGE in  
magmatic Ni-Cu-PGE sulfide deposits

博士后姓名：梁庆林

流动站（一级学科）名称：地质学

专业（二级学科）名称：地球化学

研究工作起始时间：2020 年 9 月 29 日

研究工作期满时间：2024 年 3 月 29 日

中国科学院地球化学研究所

2024 年 3 月

## 摘要

岩浆 Ni-Cu-PGE 矿床是 PGE、Ni 和 Co 等关键金属的重要产出矿床。前人在 Ni-Cu-PGE 矿床的成矿过程和成矿机制方面已取得了诸多共识，但 PGE 赋存状态、PGE 宏观分异的微观机理以及硫化物矿石成因等问题有待进一步的研究。本研究在全岩分析基础上，结合电子探针和激光剥蚀电感耦合等离子质谱（LA-ICP-MS）原位分析，采用扫描电镜-聚焦离子束-透射电镜方法组合，查清典型 Ni-Cu-PGE 矿床中 PGE 的赋存状态，并深入剖析硫化物熔体中 PGE 的地球化学行为及其控制因素；通过系统对比 PGE 赋存状态和 PGE 宏观分异特征之间的关系，阐明 PGM 颗粒迁移对 PGE 宏观分异的影响。另一方面，通过扫描电镜、电子探针和 LA-ICP-MS 分析俄罗斯 Pechenga 地区 Zhdanov 矿床稠密浸染状矿石和块状矿石中磁铁矿的矿物学特征和化学成分，进而探讨硫化物矿石的形成过程。主要进展如下：

1. 通过对我国金川矿床 No.24 矿体与 Noril'sk 地区 Talnakh 矿集区的对比研究，发现硫化物熔体氧逸度控制半金属元素 As 的价态，进而控制 Ir 和 Rh 的地球化学行为和赋存状态。在氧逸度较低时，硫化物熔体中 As 主要形成阴离子，能与 Ir 和 Rh 形成 Ir-AsS 和 Rh-AsS 配合物，促进(Ir-Rh-Pt)AsS 在硫化物熔体固化早期阶段结晶。
2. 对杨柳坪 Ni-Cu-PGE 矿床中杨柳坪和正子岩窝矿段的分析发现 PGE 的赋存状态与 PGE 的宏观分异特征密切相关。研究发现从硫化物熔体中结晶的 PGM 颗粒的迁移是控制 PGE 宏观分异的另一重要因素。
3. 俄罗斯 Pechenga 地区 Zhdanov 矿床稠密浸染状矿石硫化物和硅酸盐中的磁铁矿具有相同的化学成分，而这些磁铁矿的 W、Sc、Ga、Cr、Mo 和 Mn 等元素含量与块状矿石中磁铁矿相似。上述结果说明硫化物熔体穿过橄榄石堆晶向下渗透时将一些从硅酸盐熔体中结晶的磁铁矿包裹进入硫化物熔体；而硫化物熔体进一步向下渗透，与岩体底部的硫化物熔体混合并最终形成了块状矿石。

**关键词：**Ni-Cu-PGE 矿床，PGE 赋存状态，PGM 颗粒迁移，PGE 地球化学行为，PGE 宏观分异，硫化物熔体渗透

## Abstract

Magmatic Ni-Cu-PGE deposits are important ore deposits for critical metals PGE, Ni and Co. Previous studies have reached many consensuses on the formation process of Ni-Cu-PGE deposits, but the occurrence of PGE, the microscopic mechanism of PGE differentiation, and the formation processes of sulfide ores need to be further studied. In this study, based on whole-rock analyses, electron probe microanalysis (EPMA) and laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometer (LA-ICP-MS), scan electron microscopy-focus iron beam-transmission electron microscopy (SEM-FIB-TEM) combined method was used to constrain the occurrence of PGE in sulfide ores from typical Ni-Cu-PGE deposits. The results were used to constrain the geochemical behavior of PGE and its control mechanisms in magmatic sulfide liquids. Furthermore, the relationships between the occurrence of PGE and PGE patterns of sulfide ores were used to discuss the role of PGM particle migration on PGE differentiation in Ni-Cu-PGE deposits. On the other hand, the chemical composition and mineralogical characteristics of magnetite in net-textured ores and massive ores from the Zhdanov deposit, Pechenga area, Russia, were studied using SEM, EPMA and LA-ICP-MS, which has important implications on the formation process of sulfide ores. The main results are listed as follows:

1. Based on the study on sulfide ores from orebody No.24 of the Jinchuan deposit and Talnakh ore junction of the Noril'sk district, we found that thermodynamic condition of the sulfide liquids controls the valence state of As, which in turn controls the geochemical behavior and distribution of Ir and Rh. In sulfide liquids with relatively low  $fO_2$ , As mainly occur as  $As^{n-}$ , which forms Ir-AsS and Ir-AsS complexes selectively with Ir and Rh, these complexes prompt the formation of (Ir-Rh-Pt)AsS at the early stage of the solidification process of sulfide liquids.
2. The occurrence of PGE and pattern in the Yangliuping and Zhengziyanwo deposits indicate that migration of PGM particles play an important role in PGE differentiation in magmatic Ni-Cu-PGE sulfide deposits.
3. Magnetite in sulfides and silicates of net-textured ores show similar chemical

composition, and they have comparable W, Sc, Ga, Cr, Mo and Mn concentration with the magnetite in massive ores. This indicates that some magnetite particles crystallized from silicate melts were incorporated into downward percolated sulfide liquids, and the downward percolated sulfide liquids take part in the formation of massive ores.

**Key words:** Ni-Cu-PGE deposits, occurrence of PGE, migration of PGM particles, geochemical behavior of PGE, PGE differentiation, downward percolation of sulfide liquids

# 目录

<b>第1章 引言</b>	<b>1</b>
1.1 选题背景	1
1.2 研究现状及存在的问题	2
1.2.1 Ni-Cu-PGE 矿床中 PGE 赋存状态的控制因素	3
1.2.2 PGM 颗粒迁移对 Ni-Cu-PGE 矿床 PGE 宏观分异的影响	5
1.2.3 稠密浸染状矿石中磁铁矿的成因机制	6
1.3 研究内容与实施方案	7
<b>第2章 岩浆 NI-CU-PGE 矿床中 PGE 赋存状态的控制因素</b>	<b>10</b>
2.1 地质背景和岩石学特征	10
2.1.1 金川矿床	10
2.1.2 Noril'sk 地区	11
2.2 分析技术和样品选择	11
2.2.1 全岩 S、Ni、Cu、PGE 和半金属元素分析	11
2.2.2 样品选择和样品描述	12
2.2.3 贫金属硫化物主量元素分析	14
2.2.4 贫金属硫化物中 PGE 和半金属元素分析	14
2.2.5 铂族元素矿物微区结构分析	15
2.3 分析结果	16
2.3.1 全岩 PGE 和半金属元素含量	16
2.3.2 块状矿石贫金属硫化物中 PGE 和半金属元素含量	16
2.3.3 质量平衡计算	19
2.3.4 铂族元素矿物的矿物学特征	20
2.3.5 铂族元素矿物的微区结构	24
2.4 讨论	25
2.4.1 块状矿石中铂族元素的分布特征	25
2.4.2 铂族元素矿物微区结构对其成因的指示	25
2.4.3 控制硫化物熔体中铂族元素地球化学行为的因素	27
2.4.4 对岩浆 Ni-Cu-PGE 矿床中铂族元素宏观分异的影响	29
2.5 小结	30
<b>第3章 PGM 迁移是控制 PGE 宏观分异的另一重要因素</b>	<b>47</b>
3.1 杨柳坪地区 Ni-Cu-PGE 矿床的地质背景	47
3.2 样品及分析技术	48
3.2.1 样品描述	48
3.2.2 分析方法简介	50
3.3 分析结果	50
3.3.1 全岩 Ni、PGE 和半金属元素	50
3.3.2 贫金属硫化物中 PGE 和半金属元素	52
3.3.3 辉砷钴矿-辉砷镍矿固溶体和铂族元素矿物	54

3.4 讨论 .....	57
3.4.1 热液蚀变的影响 .....	57
3.4.2 杨柳坪和正子岩窝矿段初始硫化物熔体成分 .....	58
3.4.3 块状矿石中 PGE 的分布特征以及 PGM 的成因 .....	59
3.4.4 铂族元素矿物对 PGE 宏观分异的影响 .....	61
3.4.5 意义 .....	65
3.5 小结 .....	66
<b>第 4 章 磁铁矿化学成分及其对硫化物矿石成因的指示 .....</b>	<b>78</b>
4.1 地质背景 .....	78
4.2 样品及分析方法 .....	80
4.2.1 样品描述 .....	80
4.2.2 分析方法 .....	81
4.3 分析结果 .....	82
4.3.1 磁铁矿的矿物学特征 .....	82
4.3.2 磁铁矿的环带结构及成分分类 .....	83
4.3.3 磁铁矿的成分差异 .....	85
4.4 讨论 .....	87
4.4.1 堆晶后的反应过程 .....	87
4.4.2 稠密浸染状矿石中 I 型磁铁矿成因 .....	88
4.4.3 II 型磁铁矿成因以及亲铜元素地球化学行为 .....	89
4.5 对硫化物矿石成因的指示 .....	91
4.6 小结 .....	92
<b>第 5 章 结论 .....</b>	<b>103</b>
<b>参考文献</b>	<b>105</b>
<b>致谢</b>	<b>123</b>
<b>作者简历</b>	<b>125</b>
<b>博士期间发表的学术论文和参与项目 .....</b>	<b>126</b>
<b>博士后期间发表的学术论文和参与项目 .....</b>	<b>127</b>

# 第1章 引言

## 1.1 选题背景

铂族元素（Platinum group elements, PGE）包括 Os、Ir、Ru、Rh、Pt 和 Pt。PGE 是强亲铁和亲铜元素，是研究早期地球演化、幔源岩浆的形成和演化以及岩浆硫化物矿床成因的重要示踪元素 (Harvey and Day, 2016; Palme, 2008)。另一方面，PGE 具有熔点高、抗腐蚀、高温抗氧化能力强等优异性质，也具有很好的催化活性，在信息技术、新材料、新能源、医疗和催化领域有着至关重要的作用。随着近年来科技和新兴产业的发展，全球对 PGE 的需求量迅速增加。PGE 在自然界的储量少，分布高度不均且矿床中品位低，因此 PGE 被多个国家划分为关键金属元素 (翟明国等, 2019)。PGE 是我国紧缺的关键金属，全国查明的 PGE 储量仅约 365 吨。我国 PGE 资源严重依赖进口，以 Pt 为例，我国年需求量超过 70 吨，但年产量仅约 2-3 吨 (马腾等, 2019; 王淑玲, 2007; 王焰等, 2020)。

全球 95%以上的 PGE 资源赋存在岩浆硫化物矿床中 (Mungall and Naldrett, 2008)。岩浆硫化物矿床通常是幔源基性-超基性岩浆经分离结晶或同化混染地壳物质等过程达到硫饱和，熔离出硫化物熔体并发生堆积形成的产物 (Naldrett, 2004a)。除了幔源岩浆以外，陨石撞击也能形成岩浆硫化物矿床，例如产于加拿大 Sudbury 岩体中的 Ni-Cu-PGE 矿床 (Lightfoot, 2016)。根据金属元素种类，岩浆硫化物矿床可分为多硫化物型 Ni-Cu-PGE 矿床和少硫化物型 PGE 矿床（图 1-1）(Naldrett, 2004a)。多硫化物型 Ni-Cu-PGE 矿床通常产于基性-超基性岩体中，例如位于中国金川和杨柳坪矿床以及俄罗斯 Noril'sk 和 Pechenga 地区的矿床，矿石硫化物含量一般在 20%至 90%之间 (Genkin et al., 1981; Gorbunov, 1968; Sixth-Geological-Unit, 1984; Song et al., 2009; Song et al., 2003)。典型的少硫化物型 PGE 矿床通常产于层状岩体中下部，例如南非 Bushveld 岩体 Merensky reef、Platreef 和 UG2 矿层，美国 Stillwater 岩体 J-M reef 矿层以及津巴布韦 Great Dyke 岩体 Main Sulfide Zone 矿层 (Barnes et al., 2020a; Maier and Barnes, 1999; Naldrett et al., 2009; Oberthür et al., 2011)。矿石硫化物含量通常在 0.5%至 5%之间，但 PGE 品位极高，可达数十 ppm (Naldrett, 2004b)。

多硫化物型 Ni-Cu-PGE 矿床不仅是关键金属 PGE 以及 Ni 和 Co 的重要产出

矿床，也是研究硫化物熔体固化过程中 PGE 地球化学行为的理想对象 (Barnes et al., 2006; Barnes et al., 2020c; Dare et al., 2011; Dare et al., 2010b; Liang et al., 2019; Mansur and Barnes, 2020; Mansur et al., 2019b)，因而广受人们的关注。

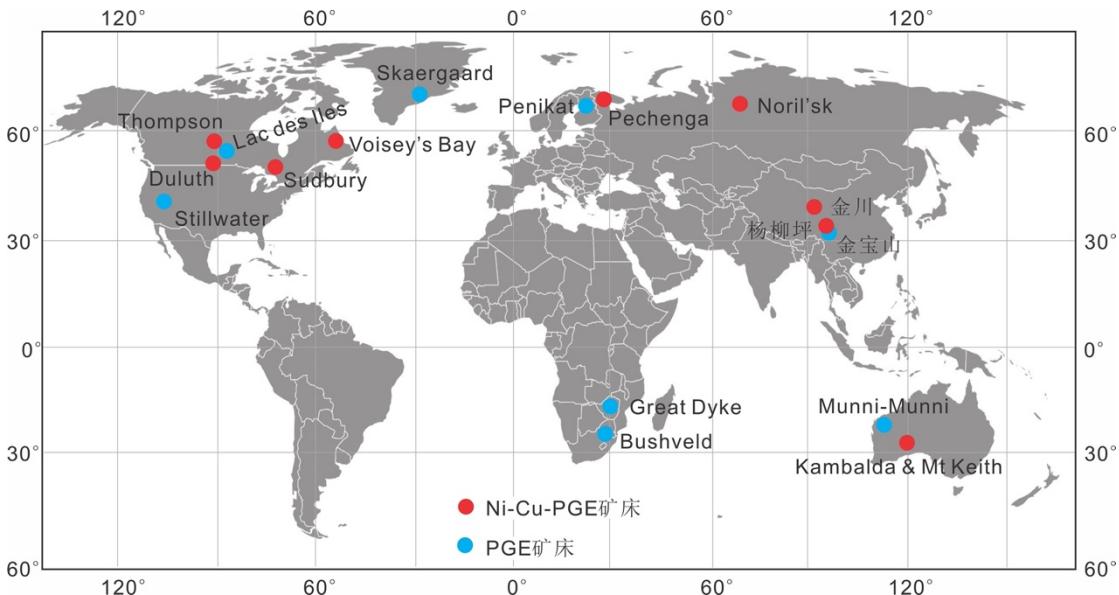


图 1-1 世界上主要岩浆硫化物 Ni-Cu-PGE 矿床和 PGE 矿床的地理分布图。据 Naldrett et al. (2004) 修改

## 1.2 研究现状及存在的问题

目前对岩浆 Ni-Cu-PGE 矿床成矿过程和成矿机制的研究已取得许多共识。例如：1. 含矿岩体多为小岩体，但矿化率极高；2. 含矿岩体沿深大断裂分布，岩体产状受围岩地质特征影响，多呈岩席状、透镜状或漏斗状；3. 硫化物矿体多位于岩体底部、岩体变宽部位或岩浆通道入口处；4. 含矿岩体与无矿岩体或贫 PGE 的喷出岩有成因联系；5. 大量岩浆镁铁质-超镁铁质岩浆参与成矿 (Barnes and Mungall, 2018; Barnes and Ripley, 2016; Li et al., 2004; Naldrett, 2004a; Yao and Mungall, 2022; 宋谢炎, 2012; 宋谢炎等, 2023; 汤中立, 1990)。

在岩浆硫化物熔体的固化过程中，单硫化物固溶体 (monosulfide solid solution, MSS) 早于中间硫化物固溶体 (intermediate solid solution, ISS) 从硫化物熔体中结晶 (Naldrett, 1969)。实验岩石学研究表明 IPGE (Os、Ir、Ru) 和 Rh 对 MSS 相容，而 Pd 和 Pt 以及半金属元素 (As、Sn、Sb、Te、Bi) 对 MSS 和 ISS 均不相容，倾向于在硫化物颗粒边缘结晶形成 PGM (Barnes et al., 1997; Dare et al., 2014a; Distler et al., 2016; Fleet et al., 1993; Helmy et al., 2010; Liu and Brenan, 2015; Mungall et al., 2005; Sinyakova et al., 2017; Tomkins, 2010)。随着温度的降低，MSS

和 ISS 变得不稳定，分别出溶主要形成磁黄铁矿和镍黄铁矿以及黄铜矿和方黄铜矿 (Cabri, 1973; Kullerud et al., 1969)。近年来的研究发现镍黄铁矿也可在约 870℃ 通过 MSS 与残余熔体经转融反应形成，这类镍黄铁矿（简称高温镍黄铁矿）通常分布在磁黄铁矿和黄铜矿颗粒边缘 (Kosyakov and Sinyakova, 2012; Mansur et al., 2019a; Sugaki, 1998)。

然而 Ni-Cu-PGE 矿床中 PGE 赋存状态的控制因素以及 PGE 宏观分异的微观机理仍然存在争议 (Barnes et al., 2008; Dare et al., 2010b; Liang et al., 2019)。此外，Ni-Cu-PGE 矿床稠密浸染状矿石和块状矿石的形成机制的认识也有待进一步的深入 (Barnes et al., 2017; Kang et al., 2022b; Long et al., 2023; Mao et al., 2018; Song et al., 2009)。

### 1.2.1 Ni-Cu-PGE 矿床中 PGE 赋存状态的控制因素

岩浆 Ni-Cu-PGE 硫化物矿床中的 PGE 主要赋存在贱金属硫化物中或以铂族元素矿物 (PGM) 形式存在 (Barnes et al., 2008; Barnes and Ripley, 2016; Cabri and Laflamme, 1984)。不同矿床中，PGE 在贱金属硫化物和 PGM 之间的分配比例存在明显差异。例如，在俄罗斯 Noril'sk 地区 Talnakh 矿集区和 Pechenga 地区 Zhdanov 矿床以及 Sudbury 岩体北缘的 McCreedy 矿床中，Ir 和 Rh 主要以类质同像形式赋存在贱金属硫化物中 (图 1-2A-C) (Barnes et al., 2006; Dare et al., 2011)；而中国金川矿床、杨柳坪矿床以及 Sudbury 岩体南缘的 Creighton 矿床中仅有少量的 Ir 和 Rh 以类质同像形式赋存在贱金属硫化物中 (图 1-2D-F)，剩余的 Ir 和 Rh 以 PGM 的形式存在 (Chen et al., 2015; Dare et al., 2010a; Liang et al., 2019)。一个关键的问题是什么机制控制了不同矿床中 Ir 和 Rh 赋存状态的差异。

天然硫化物熔体中 PGE 和半金属元素的含量通常仅在 ppb 至数个 ppm 量级，传统观点认为 PGE (除了 Pt) 最初主要以类质同像形式赋存在贱金属硫化物中。随着温度的降低，贱金属硫化物对 PGE 的相容性降低，PGE 和半金属元素出溶形成 PGM (Barnes et al., 2008; Makovicky, 2002; Mansur et al., 2019b)。因此，岩体降温速度越慢，越多的 PGE 将出溶形成 PGM (Barnes et al., 2008)。然而近年来的研究发现，一些 Ni-Cu-PGE 矿床中 PtAs<sub>2</sub> 以及 Ir 和 Rh 硫砷化物颗粒多呈自形晶，在磁黄铁矿、镍黄铁矿和黄铜矿中均有分布，部分颗粒还具有环带结构，是典型的结晶成因矿物 (Dare et al., 2010a)。实验岩石学研究表明这些 PGM 能在

1200°C以上从硫化物熔体中结晶形成 (Bennett and Heyding, 1966; Hansen et al., 1958; Helmy et al., 2013b; Helmy and Bragagni, 2017)。因此，一个可能的假说是 PGM 在硫化物熔体固化早期阶段的结晶降低了以固溶体形式赋存在贱金属硫化物中 PGE 的含量。

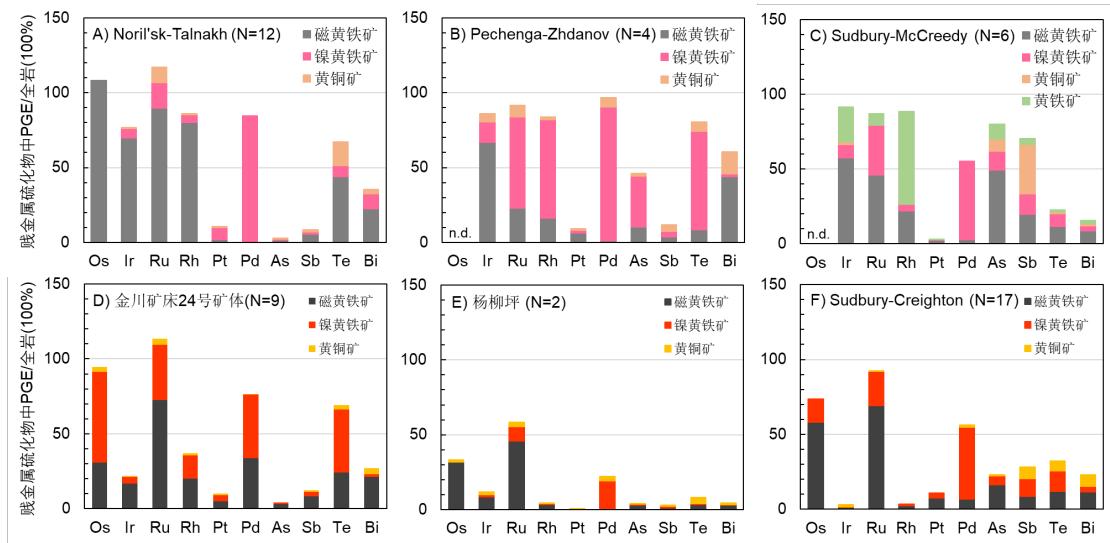


图 1-2 典型 Ni-Cu-PGE 矿床块状矿石贱金属硫化物中 PGE 含量占全岩的比例。数据来源: Noril'sk-Talnakh (Mansur et al., 2019b), Pechenga-Zhdanov (未发表数据), Sudbury-McCreedy (Dare et al., 2011), 金川 No.24 矿体 (Chen et al., 2015), 杨柳坪 (Liang et al., 2019), Sudbury-Creighton (Dare et al., 2010)。N=样品数量, n.d.=未分析

现已命名的 200 多种 PGM 中超过 120 种为 PGE 与半金属元素 (As、Sn、Sb、Te 和 Bi) 的化合物, 其中, Ir 和 Rh 倾向于与半金属元素 As 结合形成硫砷化物 (Cabri, 2002; Cabri, 1981)。As 在不同的物理化学条件下呈不同的价态 (Canali et al., 2017; Maciag and Brenan, 2020)。Helmy and Bragagni (2017)发现 Fe-Cu-S 体系中 Pt 在单硫化物固溶体 (MSS) 和硫化物熔体之间的分配系数随着硫逸度 ( $f_{S_2}$ ) 降低而降低, 这是由于降低  $f_{S_2}$  导致  $As^{n-}/As^{n+}$  升高并形成了更多的 Pt-As 配合物。Ir-AsS、Rh-AsS 和 Pt-As 配合物被认为促进了杨柳坪矿床和 Sudbury 岩体南缘 Creighton 矿床中(Ir-Rh-Pt)AsS 和 PtAs<sub>2</sub>颗粒的结晶 (Dare et al., 2010b)。在 PtAs<sub>2</sub>饱和时, 硫化物熔体中 Pt 和 As 的含量随着 Fe 降低而升高, Bai et al. (2017)认为氧逸度影响了 As 的价态, 进而控制了 PtAs<sub>2</sub>的溶解度。尽管前人通过实验岩石学研究认为硫化物熔体物理化学条件和半金属元素对 PGE 的地球化学行为有重要影响, 但这些因素如何控制岩浆 Ni-Cu-PGE 矿床中 Ir 和 Rh 的赋存状态有待进一步的研究。

### 1.2.2 PGM 颗粒迁移对 Ni-Cu-PGE 矿床 PGE 宏观分异的影响

岩浆硫化物矿床中 PGE 宏观分异富集的微观机理是长期以来广受人们关注的一个关键科学问题。明确 PGE 宏观分异富集的微观机理是深入剖析 PGE 地球化学行为及其控制因素的前提，也是进一步利用 PGE 示踪岩浆硫化物矿床成矿过程、幔源岩浆的形成和演化以及早期地球演化等过程的关键。实验岩石学研究表明硅酸盐熔体中的 PGE 会强烈富集到熔离的硫化物熔体中 (Mungall et al., 2005)，而 PGE 又对硫化物熔体中早结晶的 MSS 相容 (Liu and Brenan, 2015)。通常认为 PGE 在不同熔体或矿物相之间分配系数的差异是造成 PGE 分异富集的关键 (Duran et al., 2017; Mungall and Brenan, 2014)。近年来的研究发现一些 PGM，例如 PtAs<sub>2</sub> 和(Ir-Rh-Pt)AsS 颗粒，能从硅酸盐熔体或硫化物熔体中结晶形成 (Coghill and Wilson, 1993; Dare et al., 2010b; Liang et al., 2019; Maier et al., 2015)。这预示着 PGM 颗粒的迁移可能是控制 PGE 分异富集的另一重要机制。

在以往的研究主要关注基性-超基性岩体以及 PGE 矿床中 PGM 颗粒迁移对 PGE 分异富集的影响。Tredoux et al. (1995)最早提出 PGM 在 Bushveld 岩体 Merensky Reef PGE 的富集过程中起了重要作用，PGM 被硫化物熔体捕获，导致 PGE 在 Merensky Reef 中高效富集；而在多硫化物矿床中，硅酸盐岩浆中结晶的 PGM 会被硫化物熔体溶解。近年来的实验岩石学研究证实从硅酸盐岩浆中形成的 PGM 颗粒能被硫化物液滴捕获，并且这些 PGM 颗粒难以被硫化物液滴溶解 (Anenburg and Mavrogenes, 2016, 2020; Kamenetsky and Zelenski, 2020)。俄罗斯堪察加半岛 Tolbachik 火山岩橄榄石斑晶中的硫化物包裹体包含了大量的纳米级 PGM 颗粒，且各个硫化物包裹体的 PGE 含量差异巨大，表明这些纳米级 PGM 颗粒在硅酸盐岩浆中结晶后被硫化物液滴捕获 (Kamenetsky and Zelenski, 2020)。加蓬 Monts de Cristal 杂岩体富集 Pt，研究发现从硅酸盐岩浆中结晶的 PtAs<sub>2</sub> 或 Pt 的合金被硅酸盐矿物如辉石捕获，这些矿物的堆积导致了 Pt 的富集 (Barnes et al., 2016; Maier et al., 2015)。

Ni-Cu-PGE 矿床中通常存在 IPGE 和 PPGE 宏观分异的现象，一些 Ni-Cu-PGE 矿床的块状矿石还具有明显的 Pt 负异常 (Barnes and Naldrett, 1986; Barnes, 2004; Barnes et al., 2022b; Chen et al., 2013; Dare et al., 2010b; Smith et al., 2022; Song et al., 2009)。一般认为是 PGE 在 MSS 和硫化物熔体之间的分异以及 MSS

的分离结晶导致了 PGE 的宏观分异 (Barnes et al., 1997; Mansur et al., 2019b; Mungall et al., 2005; Naldrett et al., 1992)，但这难以解释块状矿石中 Pt 的负异常特征。Ni-Cu-PGE 矿床中的 Pt 主要 PGM (例如 PtAs<sub>2</sub>) 形式存在 (Mansur et al., 2020)。实验岩石学研究发现 PtAs<sub>2</sub> 能在约 1200 °C 以上从硫化物熔体中结晶 (Bennett and Heyding, 1966; Hansen et al., 1958; Helmy et al., 2013b; Helmy and Bragagni, 2017)，这也受到矿石中 PtAs<sub>2</sub> 矿物学特征的支持。例如，Ni-Cu-PGE 矿床中自形 PtAs<sub>2</sub> 颗粒在 MSS 出溶形成的磁黄铁矿和镍黄铁矿中分布广泛 (Cabri and Laflamme, 1976; Liang et al., 2019; Prichard et al., 2013b)；Sudbury 岩体 Creighton 矿床磁黄铁矿中可见自形 PtAs<sub>2</sub> 颗粒被自形(Ir-Rh-Pt)AsS 颗粒包裹的现象 (Dare et al., 2010b)。因此，PtAs<sub>2</sub> 矿物的早期分离结晶可能是导致块状矿石贫 Pt 的机制 (Smith et al., 2022; Song et al., 2009)。然而，PtAs<sub>2</sub> 颗粒能否在天然硫化物熔体固化早期阶段结晶以及 PtAs<sub>2</sub> 颗粒的迁移对 Ni-Cu-PGE 矿床中 PGE 宏观分异的影响有待进一步的研究。

### 1.2.3 稠密浸染状矿石中磁铁矿的成因机制

岩浆硫化物矿床中的尖晶石族磁铁矿和铬铁矿 (以下简称磁铁矿) 被广泛应用到幔源源区、母岩浆成分 (Barnes et al., 2022a; Dare et al., 2014b; Kang et al., 2022a; Song et al., 2020)，硅酸盐浆和硫化物熔体的演化过程 (Boutroy et al., 2014; Chen et al., 2017; Dare et al., 2012; Duran et al., 2020; Jiao et al., 2019; Tang et al., 2022) 以及后期变质事件影响 (Djon and Barnes, 2012; Holwell et al., 2017) 的研究中。磁铁矿也是研究硫化物矿石成因 (Mao et al., 2023; Schoneveld et al., 2020) 和勘查岩浆硫化物矿床的重要示踪矿物 (Boutroy et al., 2014; Dupuis and Beaudoin, 2011; Moilanen et al., 2020; Ward et al., 2018)。深入研究 Ni-Cu-PGE 矿床中磁铁矿化学成分的及其控制因素对进一步利用磁铁矿示踪 Ni-Cu-PGE 矿床的形成过程有着重要意义。

前人对岩浆 Ni-Cu-PGE 矿床硫化物矿石中磁铁矿的化学成分和形成机制开展了广泛的研究。研究发现相对于硅酸盐矿物中的磁铁矿，块状矿石中的磁铁矿富集 Al 和 Mg (Frost and Groves, 1989; Mao et al., 2023; Moilanen et al., 2020)。与此同时，硫化物熔体中早期结晶的磁铁矿相对于晚期结晶的磁铁矿富集亲石元素 (Zr、Hf、Al、Sc、Ta、Nb、Ga、Mn、Mg、Ti、V 和 Cr) (Boutroy et al., 2014;

Dare et al., 2012; Duran et al., 2020; Moilanen et al., 2020)。Noril'sk 地区 Talnakh 矿集区矿石硅酸盐-黄铜矿边界的磁铁矿与块状矿石磁黄铁矿中的磁铁矿具有相似的化学成分，这类位于硅酸盐-硫化物边界的磁铁矿被认为是由硫化物熔体中的氧向硅酸盐熔体扩散时结晶形成 (Duran et al., 2020)。这类磁铁矿在澳大利亚 Kambalda 科马提岩岩流 (Frost and Groves, 1989)、加拿大 Voisey's Bay 侵入体 (Naldrett et al., 2000)、加拿大 Sudbury 岩体 (Magyarosi et al., 2002) 以及澳大利亚 Black swan area 地区 Silver Swan 矿体 (Dowling et al., 2004) 中均有发现。Mao et al. (2023) 发现中国喀拉通克矿床浸染状矿石硫化物中的磁铁矿（靠近硅酸盐矿物）与硅酸盐矿物中磁铁矿化学成分相似，认为这两种磁铁矿是通过平衡结晶作用形成。然而，一些矿床稠密浸染状矿石硫化物颗粒内部（远离硅酸盐矿物）也含量大量的磁铁矿，这难以用上述成因模型来解释。

### 1.3 研究内容与实施方案

岩浆 Ni-Cu-PGE 矿床中 PGE 含量仅在 ppb 至 ppm 量级，且分布不均，以固溶体形式赋存在贱金属硫化物中或以纳米至微米级 PGM 形式存在。查清 Ni-Cu-PGE 矿床中 PGE 赋存状态的控制因素以及 PGE 宏观分异的微观机理，还需采用有效的分析方法厘清 PGM 的组合和结构状态以及贱金属硫化物中 PGE 的赋存形式（固溶体或纳米颗粒）。申请人在博士阶段在全岩分析、电子探针 (EPMA) 和激光剥蚀电感耦合等离子体质谱 (LA-ICP-MS) 原位分析基础上，采用扫描电镜-聚焦离子束-透射电镜 (SEM-FIB-TEM) 方法组合，对含贵金属元素的贱金属硫化物和贵金属元素矿物进行微区原位分析，进而系统阐明贵金属元素的赋存状态。利用这套分析方法组合，申请人成功对卡林型金矿床中 Au 赋存状态进行了研究 (Liang et al., 2021)，说明这套分析方法在研究贵金属元素赋存状态方法是切实可行的。

针对 Ni-Cu-PGE 矿床中 PGE 赋存状态的控制因素、PGE 宏观分异的微观机理以及稠密浸染状矿石和块状矿石的形成机制这三个科学问题，本研究涉及的研究内容和研究方案如下：

#### 1. Ni-Cu-PGE 矿床中 PGE 赋存状态的控制机制

中国金川和俄罗斯 Noril'sk 地区的岩浆硫化物矿床是世界上最大的两个 Ni-Cu-PGE 矿床。前人研究发现金川矿床和俄罗斯 Noril'sk 矿床硫化物熔体的氧逸

度存在差异，金川矿床硫化物熔体氧逸度约 QFM+1.5，低于 Noril'sk 矿床(>QFM+2) (Barnes et al., 2013; Li et al., 2009)。本次研究选择金川矿床 No.24 矿体以及俄罗斯 Noril'sk 地区 Talnakh 矿集区中块状矿石作为研究对象，在全岩分析基础上，集合电子探针、LA-ICP-MS 原位分析，采用扫描电镜-聚焦离子束-透射电镜方法组合系统分析贱金属硫化物中 PGE 的赋存状态，最终综合分析控制 Ni-Cu-PGE 矿床中 PGE 赋存状态差异的机制。

## 2. PGM 颗粒迁移对 Ni-Cu-PGE 矿床 PGE 宏观分异的影响

杨柳坪 Ni-Cu-PGE 矿床主要包括杨柳坪和正子岩窝两个矿段，是峨眉山大火成岩中唯一的超大型岩浆 Ni-Cu-PGE 硫化物矿床。杨柳坪 Ni-Cu-PGE 矿床的 Ni 储量约 50 万吨，Cu 储量约 17 万吨，PGE 储量约 55 吨 (BGMS, 1982; Song et al., 2003)。硫化物矿石中包含大量纳米级至微米级的 Ir-Rh-(Pt)AsS、PtAs<sub>2</sub>、Pd-PGM 以及辉砷钴矿-辉砷镍矿固溶体 (CGSS)。这些颗粒在两个矿床硫化物矿石的磁黄铁矿、镍黄铁矿和黄铜矿中均有分布(Song et al., 2004; Liang et al., 2019)。Ir-Rh-(Pt)AsS、PtAs<sub>2</sub> 和 CGSS 通常呈自形，部分具环带结构，被认为是典型的结晶成因矿物(Liang et al., 2019)。因此，杨柳坪 Ni-Cu-PGE 矿床是研究 PGM 颗粒迁移影响 PGE 宏观分异的良好对象。本研究在全岩分析的基础上，结合电子探针和 LA-ICP-MS 原位分析，采用扫描电镜-聚焦离子束-透射电镜系统分析块状矿石和富铜矿石中 PGE 的赋存状态，进而探讨 PGM 颗粒迁移对硫化物矿石中 PGE 宏观分异的影响。

## 3. 稠密浸染状矿石中磁铁矿的化学成分

俄罗斯西北部 Pechenga 地区岩浆硫化物矿床含 339 百万吨硫化物矿石，Ni 品位约 1.18%，是世界上第四大在采 Ni-Cu-PGE 矿床 (Naldrett, 2004a)。磁铁矿最早在 Pilgujarvi 侵入体中被发现并被划分为 Cr-磁铁矿 (Smolkin, 1977; Smolkin and Pakhomovskiy, 1985)。随后，在铁质苦橄岩中也识别出了磁铁矿。这些磁铁矿富 Ti，属于独特的铬铁矿-钛尖晶石系列 (Abzalov, 1998; Smolkin, 1992; Smolkin and Pakhomovskiy, 1985)。Pechenga 地区 Ni-Cu-PGE 矿床稠密浸染状矿石和块状矿石中磁铁矿的比例很高 (Laverov, 1999; Smolkin, 1992)。块状矿石由超过 70% 的 MSS 和约 30% 的残余熔体形成 (Barnes et al., 2001; Theriault and Barnes, 1998)，表明块状矿石中结晶的磁铁矿可能记录了硫化物熔体的固化过程。

本次研究采用扫描电镜、电子探针和 LA-ICP-MS 对 Pilgujarvi 岩体中 Zhdanov 矿床稠密浸染状矿石和块状矿石中磁铁矿的矿物学特征和化学成分进行系统研究，并探讨磁铁矿的形成机制及其对硫化物矿石成因的指示意义。

## 第2章 岩浆 Ni-Cu-PGE 矿床中 PGE 赋存状态的控制因素

中国金川和俄罗斯 Noril'sk 地区的 Ni-Cu-PGE 矿床是世界上最大的两个岩浆 Ni-Cu-PGE 硫化物矿床 (Naldrett, 2004a)。前人研究发现金川矿床硫化物熔体的氧逸度 ( $fO_2=QFM+1$ ) 低于 Noril'sk 地区矿床硫化物熔体氧逸度 ( $fO_2>QFM+1.5$ ) (Barnes et al., 2013; Li et al., 2009)。本研究在微米-纳米尺度上系统查清两个矿床中 PGE 的赋存状态, 明确 PGM 的种类和矿物学特征差异, 进而系统探讨硫化物熔体中 PGE 地球化学行为及其控制因素。

### 2.1 地质背景和岩石学特征

前人对金川矿床和 Talnakh 矿集区矿床的地质背景、矿床学特征以及硫化物矿石的矿物学特征已有详细的描述 (Chen et al., 2015; Chen et al., 2013; Duzhikov et al., 1992; Genkin et al., 1981; Naldrett et al., 1996; Naldrett, 2004a; Song et al., 2012; Song et al., 2009; Stekhin, 1994b), 在此仅对地质背景和矿床学特征进行简略介绍。

#### 2.1.1 金川矿床

金川含矿岩体位于华北地块边部阿拉善地块西南缘的龙首山隆起带内。岩体由东岩体和西岩体两个具有明显不同岩石序列的独立侵入体组成, 他们又被一系列北东东向左旋走滑断层 (F8, F16-1, F17, F23) 自西向东分割为 III, I, II,

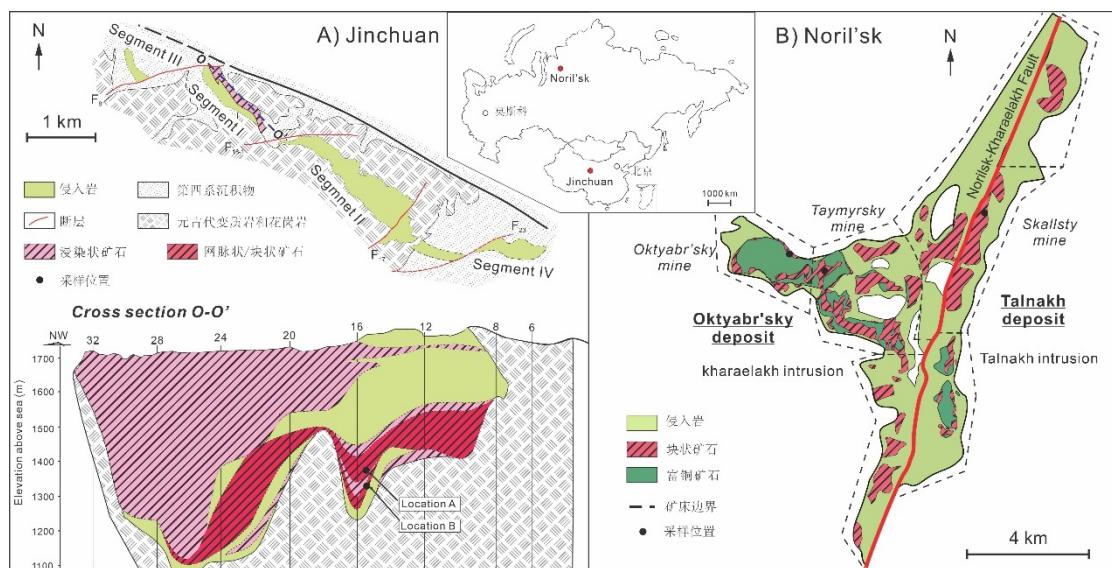


图 2-1 A. 金川侵入体地质图以及 No.24 矿体剖面图, 据 Chen et al. (2013)修改。原位分析块状矿石样品取自位置 A (JC06-803) 和位置 B (JC06-806, JC06-807 and JC06-809)。B. Noril'sk 地区 Talnakh 矿集区块状矿石和富铜矿石的平面图, 据 Stekhin (1994a)和 Naldrett (2004a)修改。原位分析块状矿石样品来自 Skallsty mine 和 Taymyrsky mine

IV 四个小岩体（图 2-1A）（Song et al., 2012; 汤中立和李文渊, 1995）。No.1, No.2 和 No.24 三个最大的矿体包含了金川矿床 90%以上的 Ni, Cu 和 PGE 储量 (Sixth-Geological-Unit, 1984)。No.24 矿体位于 I 号岩体下部岩相带中，其 PGE 品位高于 No.1 和 No.2 矿体。No.24 矿体厚 20 米至 130 米，稠密浸染状矿石位于矿体下部，向上过渡到浸染状矿石。块状矿石通常出现在稠密浸染状矿石底部，岩体底部围岩中也发现了少量富铜矿石（表 2-1A）（Chen et al., 2013; Song et al., 2012; Song et al., 2009）。

### 2.1.2 Noril'sk 地区

俄罗斯 Noril'sk 地区是世界上最大的 Ni-Cu-PGE 矿床产地，这些 Ni-Cu-PGE 矿床赋存在侵位于西伯利亚地台西北缘的基性-超基性岩床中。Noril'sk 地区的含矿岩体被划分为 3 个矿集区，包括 Talnakh 矿集区，Noril'sk 矿集区和 Imangda 矿集区，其中 Talnakh 矿集区金属储量最高。Talnakh 矿集区主要由赋存在 Talnakh 侵入体中的 Talnakh 矿床和 Kharaelakh 侵入体中的 Oktyabr'sky 矿床组成（图 2-1B）（Duzhikov et al., 1992; Krivolutskaya et al., 2018; Lightfoot and Keays, 2005; Naldrett, 2004a）。

Talnakh 矿集区中的浸染状矿石通常分布在侵入体底部，而块状矿石一般位于侵入体之下，厚可达 50 米。Talnakh 矿集区中的块状矿石和富铜矿石在平面图上呈现出成分分带的特征。Kharaelakh 矿床中的富镍块状矿石位于岩体边缘，而富铜矿石位于岩体中部；而 Talnakh 矿床中矿石的成分由北部的 Cu-Ni 块状矿石向南过渡到富铜矿石（图 2-1B）（Duzhikov et al., 1992; Krivolutskaya and Sobolev, 2016; Naldrett et al., 1996; Stekhin, 1994a）。

## 2.2 分析技术和样品选择

### 2.2.1 全岩 S、Ni、Cu、PGE 和半金属元素分析

全岩 S、Ni、Cu 和半金属元素分析在澳实分析检测（广州）有限公司完成。全岩 S 含量通过红外吸收光谱（仪器型号 LECO CS844）检测，检出限约为 0.01wt%。全岩 Ni、Cu 含量采用电感耦合等离子体发射光谱（ICP-OES）测定，半金属元素采用电感耦合等离子体原子荧光光谱（ICP-AFS）测定。

全岩铂族元素含量在中国科学院地球化学研究所（IGCAS）通过改进了消溶技术的同位素稀释电感耦合等离子体质谱（ID-ICPMS）测定（Qi et al., 2011），该

分析方法对标样 UMT-1 和 WPR-1 的分析精密度和准确度均优于 10% (Qi and Zhou, 2008; Qi et al., 2004)。分析时，首先将 300g 左右的矿石样品磨成 200 目的粉末，块状矿石称取 1-3g，浸染状矿石称取 5-8g，并在聚四氟乙烯杯中利用 HF 和 HNO<sub>3</sub> 溶解样品粉末，消解硅酸盐和硫化物。再用 HF+HNO<sub>3</sub> 溶解干燥的残余物，并在 190°C 条件下保持 48 小时。最后，利用 Te 共沉淀法提取溶液中的 PGE，并进行分析测试。

### 2.2.2 样品选择和样品描述

本次研究在对 Noril'sk 地区 Talnakh 矿集区 Skallsty 矿体、Taymyrsky 矿体和 Oktyabr'sky 矿体 13 个井下样品（采集于第 12 届国际铂族元素研讨会会前野外考察）全岩分析的基础上，收集了前人发表的金川矿床 No.24 矿体和 Talnakh 矿集区硫化物矿石的全岩数据（表 2-1），对金川矿床 No.24 矿体和 Talnakh 矿集区的硫化物熔体进行了分离结晶模拟计算。结果显示块状矿石主要投点在 MSS 堆晶曲线上（图 2-2）。

金川矿床块状矿石的 Re-Os 同位素年龄约为 867±75 Ma (Yang et al., 2008)，Noril'sk 地区块状矿石的 Re-Os 年龄约为 247±3.8 Ma (Walker et al., 1994)，这与金川侵入体 (827±8 Ma) 和 Noril'sk I 侵入体 (248±4 Ma) 的锆石 SHRIMP U-Pb 年龄吻合 (Barnes et al., 2006; Pina et al., 2013)。此外，金川矿床 24 号矿体和

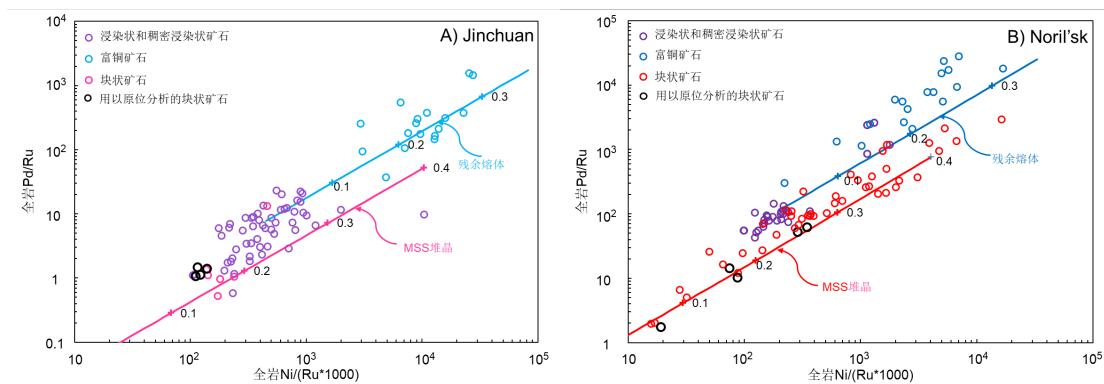


图 2-2 金川矿床 No.24 矿体 (A) 和 Noril'sk 地区 Talnakh 矿集区 (B) 硫化物熔体分离结晶模拟计算结果。全岩数据参见表 2-1，金川矿床 No.24 矿体数据来自 Chen et al. (2013) 和本次分析数据，Noril'sk 地区 Talnakh 矿集区全岩数据来自 Duran et al. (2017)、Zientek et al. (1994) 和本次分析数据。MSS 堆晶和残余熔体演化趋势通过瑞利方程计算获得，标注数字的十字代表分离结晶程度。假设金川矿床 No.24 矿体初始硫化物熔体含 9.9wt% 的 Ni，250 ppb 的 Ru 和 1700 ppb 的 Pd (Chen et al., 2013)，Noril'sk 地区 Talnakh 矿集区初始硫化物熔体含 4.97wt% 的 Ni，286 ppb 的 Ru 和 28243 ppb 的 Pd (Zientek et al., 1994)。计算采用的分配系数为  $D_{Ni}^{MSS/Sul}=0.6$ ， $D_{Pd}^{MSS/Sul}=0.133$ ， $D_{Ru}^{MSS/Sul}=13$  (Li et al., 1996; Liu and Brenan, 2015; Mungand Brenan, 2014)

Noril'sk 地区 Talnakh 矿集区的块状矿石（图 2-3）中未见热液蚀变形成次生黄铁矿和它形磁铁矿（Barnes et al., 2006; Pina et al., 2013）。上述现象表明热液蚀变对块状矿石的影响非常微弱。

金川矿床 No.24 矿体块状矿石（以下简称“金川块状矿石”）中未见原生磁铁矿（图 2-3A-B），而 Noril'sk 地区 Talnakh 矿集区矿床块状矿石（以下简称“Noril'sk 块状矿石”）包含了 5-20 vol% 的自形至半自形磁铁矿（图 2-3D），前人研究认为这些磁铁矿是从硫化物熔体中结晶形成（Duran et al., 2020; Genkin et al., 1981）。根据硫化物熔体分离结晶模拟计算结果（图 2-2），在金川矿床 No.24 矿体和 Talnakh 矿集区中分别选择了 4 个和 5 个具有低 Pd/Ru 比值、代表早期 MSS 堆晶形成的块状矿石作为进一步微区原位分析的对象。电子探针和 LA-ICP-MS 分析显示这些块状矿石中的贱金属硫化物颗粒核心和边缘无明显的成分差异，进一步表明这些贱金属硫化物颗粒是新鲜的。

金川块状矿石中，磁黄铁矿、镍黄铁矿和黄铜矿的比例约为 75:20:5。镍黄铁矿主要呈呈链状多晶集合体围绕磁黄铁矿颗粒分布，磁黄铁矿中偶尔也可见呈火焰状的镍黄铁矿。黄铜矿通常呈它形颗粒随机分布在磁黄铁矿和镍黄铁矿颗粒之间（图 2-3A-B）。

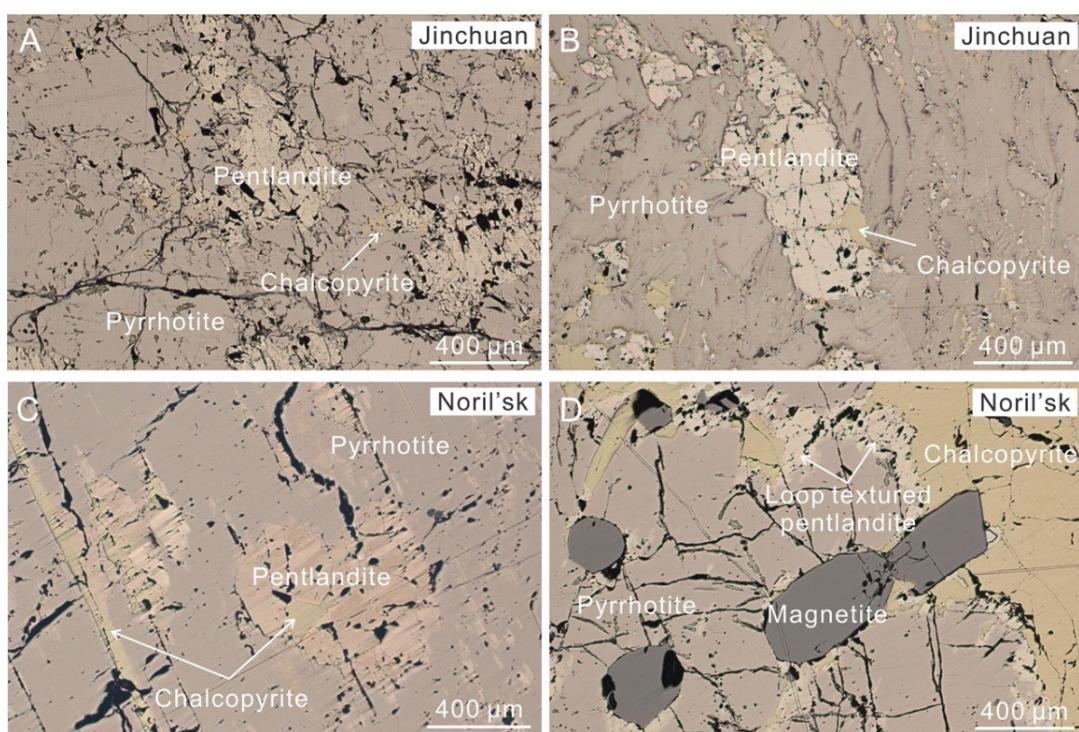


图 2-3 金川块状矿石（A-B）以及 Noril'sk 块状矿石（C-D）的显微镜反射光照片。金川块状矿石中未见自形磁铁矿，而磁铁矿在 Noril'sk 块状矿石中常见

Noril'sk 块状矿石非常新鲜，磁黄铁矿含量通常在 70-75 vol% 以上，黄铜矿含量低于 10 vol% 而镍黄铁矿含量多变。镍黄铁矿多呈链状多晶集合体分布在磁黄铁矿-黄铁矿颗粒边界（高温镍黄铁矿，见 Mansuer et al. (2019)），也见火焰状镍黄铁矿分布在磁黄铁矿颗粒中。黄铜矿多呈它形，偶尔可见厘米级的颗粒。块状矿石中多见自形-半自形磁铁矿颗粒，粒径在 0.2 mm 至 0.5 mm，含量可达 5-12 vol%（图 2-3C-D）。

### 2.2.3 贫金属硫化物主量元素分析

对块状矿石贫金属硫化物的主量元素分析在中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室完成，分析采用的仪器为 JEOL JXA8530F-plus 型电子探针。测试所用标样为 Structure Probe, Lnc. 提供的镍黄铁矿（S, Co, Ni 和 Fe）和黄铜矿（Cu）。测试采用的加速电压为 25 kV，电流为 10 nA，电子束斑直径为 10 μm。对每种元素的信号和背景分别积分 20 s 和 10 s。实验数据采用 ZAF 程序矫正，分析结果见表 2-3。

### 2.2.4 贫金属硫化物中 PGE 和半金属元素分析

贫金属硫化物中 PGE 和半金属元素分析在中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室完成，采用 ASI RESOLustion-LR-S155 型激光剥蚀系统以及 Agilent 7700X 电感耦合等离子体质谱（ICP-MS）进行分析。由于 PGE 和半金属元素含量通常在 ppb 至 ppm 量级，为了提升分析数据的质量，PGE 和半金属元素分开进行分析。另外一些分析点同时检测了 PGE 和半金属元素，用以识别 LA-ICP-MS 的时间分辨谱线中它们的重叠情况。分析采用的激光束斑直径为 26 μm，频率为 5 Hz，能量密度为 3J/cm<sup>2</sup>。激光剥蚀在氦气环境（0.35L/min）中进行，氩气（1.05L/min）被用作气溶胶的载气。

<sup>57</sup>Fe 被用做内部标样，MASS-1 被用来监测分析结果。外部标样 STDGL3、Po725 和 GED-1g 被用来矫正 PGE 和半金属元素数据。对以下同位素进行检测：<sup>34</sup>S, <sup>55</sup>Mn, <sup>57</sup>Fe, <sup>59</sup>Co, <sup>60</sup>Ni, <sup>65</sup>Cu, <sup>66</sup>Zn, <sup>75</sup>As, <sup>77</sup>Se, <sup>93</sup>Nb, <sup>99</sup>Ru, <sup>103</sup>Rh, <sup>106</sup>Pd, <sup>109</sup>Ag, <sup>111</sup>Cd, <sup>118</sup>Sn, <sup>121</sup>Sb, <sup>125</sup>Te, <sup>185</sup>Re, <sup>189</sup>Os, <sup>193</sup>Ir, <sup>195</sup>Pt, <sup>197</sup>Au, <sup>206</sup>Pb, <sup>209</sup>Bi。同时，还对 <sup>87</sup>Sr, <sup>90</sup>Zr, <sup>92</sup>Zr 和 <sup>181</sup>Ta 进行监测以评估可能的干扰。氧化产率 ThO/Th 小于 0.1 是一个重要的控制参数，以保证较低程度的氧化物干扰。每个点的分析时间为 90 秒，其中背景信号收集 30 秒，样品信号收集 60 秒。

矫正“金属-氩化合物”对 PGE 的干扰在利用 LA-ICP-MS 分析硫化物中 PGE 含量时至关重要。例如  $^{61}\text{Ni}^{40}\text{Ar}$  影响  $^{101}\text{Ru}$ ,  $^{59}\text{Co}^{40}\text{Ar}$  影响  $^{99}\text{Ru}$ ,  $^{63}\text{Cu}^{40}\text{Ar}$  影响  $^{103}\text{Rh}$ ,  $^{65}\text{Cu}^{40}\text{Ar}$  影响  $^{105}\text{Pd}$  和  $^{66}\text{Zn}^{40}\text{Ar}$  影响  $^{106}\text{Pd}$ 。通过分析 Co、Ni、Cu 和 Zn 的纯金属得到金属-氩的产率，并用来矫正分析硫化物时这些化合物产生的干扰。此外，通过监测  $^{111}\text{Cd}$  矫正了  $^{106}\text{Cd}$  对  $^{106}\text{Pd}$  的干扰。在一定程度上，通过选择积分区间能降低干扰元素的影响。例如，闪锌矿包裹体会增高  $^{66}\text{Zn}^{40}\text{Ar}$  和  $^{106}\text{Cd}$  产率，进而对  $^{106}\text{Pd}$  和  $^{108}\text{Pd}$  造成干扰。同样的， $^{87}\text{Sr}^{16}\text{O}$ ,  $^{90}\text{Zr}^{16}\text{O}$ ,  $^{92}\text{Zr}^{16}\text{O}$ ,  $^{181}\text{Ta}^{16}\text{O}$  对  $^{103}\text{Rh}$ ,  $^{106}\text{Pd}$ ,  $^{108}\text{Pd}$  和  $^{197}\text{Au}$  也有干扰 (Cabri et al., 2017)。因此，在计算含量时，微小的矿物包裹体（例如闪锌矿）没有被选择在积分区间内。

金川矿床 No.24 矿体中一个块状矿石样品 (JC06-806) 在中国科学院地球化学研究所和澳大利亚塔斯马尼亚大学分别进行了测试，两个实验室获得的 LA-ICP-MS 数据具有很好的一致性（图 2-4），表明中国科学院地球化学研究所激光实验室建立的硫化物原位 PGE 分析方法是可靠的。

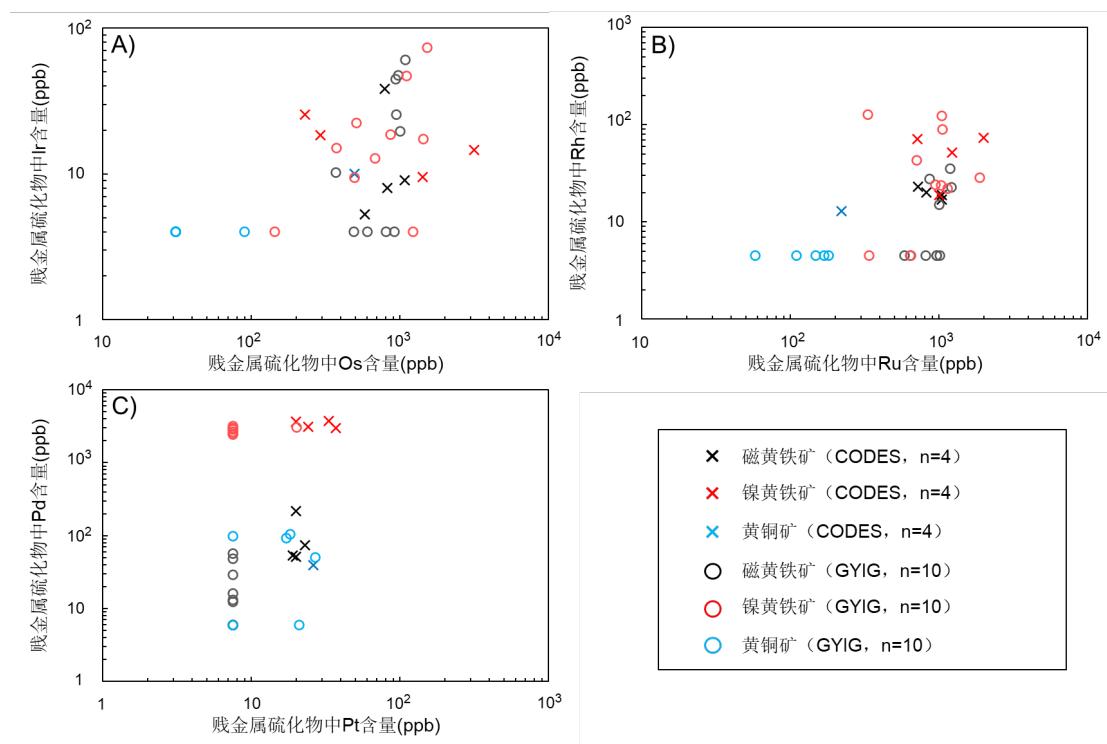


图 2-4 在塔斯马尼亚大学 (CODES) (Chen et al., 2015) 和中国科学院地球化学研究所 (GYIG) 采用 LA-ICP-MS 分析的金川矿床 No.24 矿体块状矿石 (JC06-806) 数据对比，两个实验室获得的数据具有很好的一致性。原始数据见表 2-2

## 2.2.5 铂族元素矿物微区结构分析

矿石中 PGM 颗粒的识别在中国科学院地球化学研究所采用 FEI Scios 型扫

描电镜 (SEM) 完成。聚焦离子束制样和透射电镜分析均在德国波茨坦地球科学研究中心完成。在利用 Helios G4 UC-Dual Beam 型聚焦离子束进行微区原位制样时，首先在目标区域喷镀一层  $2\text{ }\mu\text{m}$  厚的碳，用以保护目标区域避免在喷 Pt 保护层时被污染。然后再通过标准的 FIB 制样方法制备样品，具体参见 Wirth (2004)。

制样完成后，利用 Tecnai G2 F20 型透射电镜在微米-纳米尺度上对样品进行化学成分和微区结构分析。Tecnai G2 F20 型透射电镜配备了场发射电子源、Gatan GIF<sup>TM</sup> 成像过滤器、EDAX 能谱仪以及 Fishione 高角度环形暗场 (HAADF) 检测器。在 HAADF 图像中，直径为 1-2nm 的铂族元素矿物颗粒能被轻松识别。获取 HAADF 图像时，相机高度设置为 75mm，以减少布拉格衍射电子对成像质量的影响。获取明场 (BF) 图像和高分辨透射电镜 (HRTEM) 图像时，在电子能量损失谱零损失峰上应用了 20 eV 的能量过滤窗口以减少图像噪点。无机晶体结构数据库 (ICSD) 被用以检索选区电子衍射 (SADP) 以及通过高分辨透射电镜图像 (HRTEM) 经快速傅立叶变换 (FFT) 获得的电子衍射图案。

## 2.3 分析结果

### 2.3.1 全岩 PGE 和半金属元素含量

金川矿床 No.24 矿体浸染状矿石平均含 9.9 wt% 的 Ni、250 ppb 的 Ru、1700 ppb 的 Pd 和 63 ppm 的 As，而 Noril'sk 地区 Talnakh 矿集区硫化物熔体含 4.97 wt% 的 Ni、286 ppb 的 Ru、28243 ppb 的 Pd 和 13 ppm 的 As。相对于 Noril'sk 块状矿石 (Ir=101 ppb, Rh=797 ppb)，金川块状矿石中 Ir (477 ppb) 含量较高但 Rh (172 ppb) 含量较低。

随着金川矿床 No.24 矿体硫化物矿石  $(\text{Pd}+\text{Pt})/(\text{Ir}+\text{Ru}+\text{Rh})$  比值的增高，浸染状矿石、稠密浸染状矿石和块状矿石的半金属元素含量与  $(\text{Pd}+\text{Pt})/(\text{Ir}+\text{Ru}+\text{Rh})$  比值呈现出良好的正相关关系 (图 2-5B-C)，而富铜矿石半金属元素 As 的含量保持不变 (图 2-5A)。Noril'sk 地区 Talnakh 矿集区中所有硫化物矿石的半金属元素含量与  $(\text{Pd}+\text{Pt})/(\text{Ir}+\text{Ru}+\text{Rh})$  比值均呈现明显的正相关关系 (图 2-5D-F)。

### 2.3.2 块状矿石贱金属硫化物中 PGE 和半金属元素含量

总共对 4 个金川块状矿石中 113 个贱金属硫化物颗粒以及 5 个 Noril'sk 块状矿石中 91 个贱金属硫化物颗粒进行了 LA-ICP-MS 分析 (表 2-2)。大多数贱金属硫化物颗粒的 LA-ICP-MS 时间分辨谱线图中 PGE 信号平坦，预示 PGE 以固溶体

形式存在（图 2-6B、E、F）；少数贱金属硫化物颗粒的 LA-ICP-MS 时间分辨谱线图中可见 PGE 的峰，表明存在富 PGE 的包裹体（图 2-6A、C、D）。在金川块状矿石镍黄铁矿和镍黄铁矿的 LA-ICP-MS 时间分辨谱线图中共识别出了 6 个 IPGE-Rh-Pt-(As) 峰（图 2-6A），并且在黄铜矿的时间分辨光谱中只发现了一个 Pd 峰（图 2-6C）。前人也在金川矿床 No.24 矿体块状矿石和稠密浸染状矿石贱金属硫化物颗粒的时间分辨谱线图中发现了类似的 PGE 峰（Chen et al., 2015）。然而，在 Noril'sk 块状矿石中，只在一个镍黄铁矿颗粒的时间分辨谱线图中发现了 Pt 峰（图 2-6），并且所有贱金属硫化物颗粒的时间分辨谱线图中均未发现 IPGE + Rh 的峰。选择的积分区间避开了上述 PGE 峰以及其它元素的峰（图 2-6），分析数据见表 2-2。

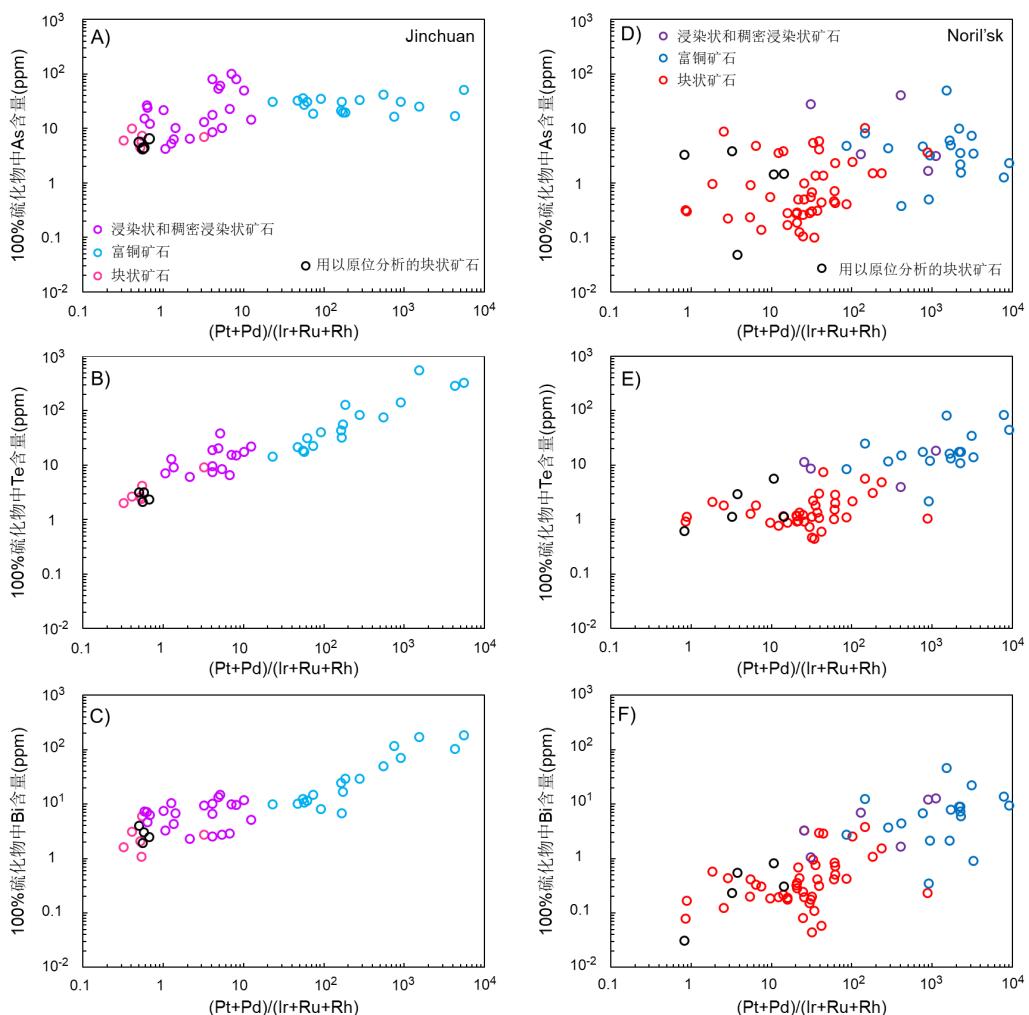


图 2-5 金川块状矿石 (A-C) 和 Noril'sk 块状矿石 (D-F) 100% 硫化物半金属元素含量与  $(\text{Pt}+\text{Pd})/(\text{Ir}+\text{Ru}+\text{Rh})$  比值的散点图。全岩数据参见表 2-1。金川矿床 No.24 矿体数据来自 Chen et al. (2013) 和本次分析数据，Noril'sk 地区 Talnakh 矿集区全岩数据来自 Duran et al. (2017)、Zientek et al. (1994) 和本次分析数据。

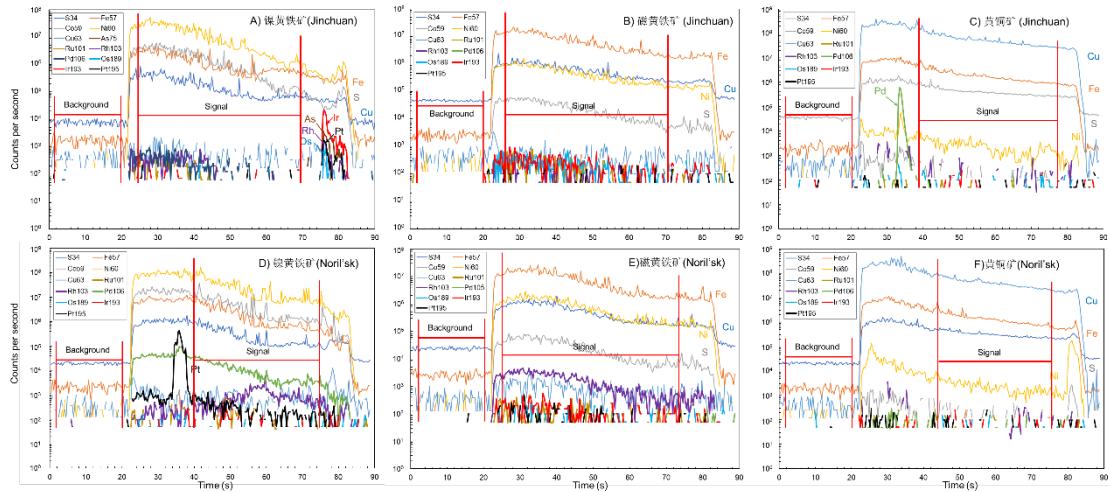


图 2-6 金川块状矿石 (A-C) 以及 Noril'sk 块状矿石 (D-F) 贫金属硫化物的 LA-ICP-MS 时间分辨谱线图。A: 含 Os-Ir-Ru-Rh-Pt-As 包裹体的镍黄铁矿时间分辨谱线图。B: 无 PGE 包裹体的磁黄铁矿时间分辨谱线图。C: 含 Pd 包裹体的黄铜矿时间分辨谱线图。D: 含 Pt 包裹体的镍黄铁矿时间分辨谱线图。E-F: 无 PGE 包裹体的磁黄铁矿和黄铜矿时间分辨谱线图

金川块状矿石磁黄铁矿和镍黄铁矿的 Os、Ru 和 Ir 含量相似，而在给定的 Ir 含量下，磁黄铁矿的 Rh 含量略高于镍黄铁矿（图 2-7A-C）。然而，Noril'sk 块状矿石磁黄铁矿和镍黄铁矿中的 Os、Ir、Ru 和 Rh 含量相近（图 2-7E-G）。在金川和 Noril'sk 块状矿石中，磁黄铁矿和镍黄铁矿的 Rh 和 IPGE 含量高于黄铜矿；Pd 在镍黄铁矿中含量较高，磁黄铁矿和黄铜矿贫 Pd（图 2-7）。与金川块状矿石贱金属硫化物相比（图 2-7H），Noril'sk 块状矿石贱金属硫化物具有更高的 Pt 和 Pd 含量（图 2-7D）。

金川块状矿石贱金属硫化物中的 Ru 和 Rh 与 Ir 含量之间的相关性不明显（图 2-7A-B），Ru 与 Os 含量呈正相关关系（图 2-7C）。而 Noril'sk 块状矿石贱金属硫化物中 IPGE 和 Rh 的含量均呈现出正相关关系（图 2-7E-G）。

金川和 Noril'sk 块状矿石贱金属硫化物中 As 的含量通常低于 LA-ICP-MS 的检出限，仅金川块状矿石镍黄铁矿中 As 含量偶尔可达 2.5 ppm。金川块状矿石磁黄铁矿和黄铜矿的 Te 含量通常低于 LA-ICP-MS 检出限，而镍黄铁矿通常富集 Te，含量在 1 ppm 至 15 ppm 之间。磁黄铁矿和镍黄铁矿的 Bi 含量相近，在 0.4ppm 至 3.7 ppm 之间，黄铜矿的 Bi 含量略高（0.4-3.7 ppm）。Noril'sk 块状矿石贱金属硫化物中，Te 和 Bi 含量通常高于检出限，分别在 0.07 ppm 至 4.2 ppm 和<0.01 ppm 至 0.7 ppm 之间（表 2-2）。

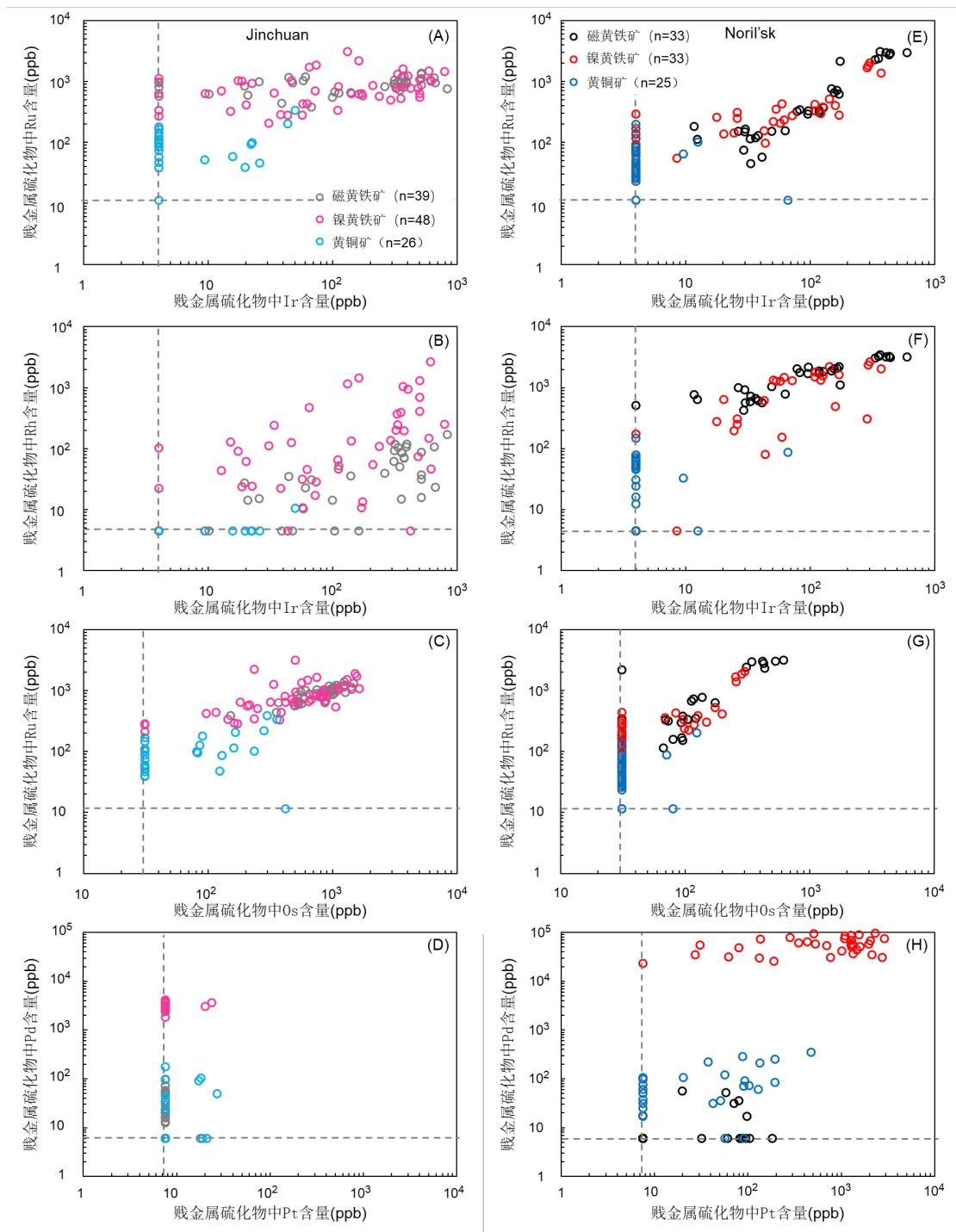


图 2-7 金川块状矿石 (A-D) 和 Noril'sk 块状矿石 (E-H) 贱金属硫化物 Ir-Os, Ir-Rh, Os-Ru 和 Pd-Pt 散点图。灰色虚线为 LA-ICP-MS 的 1/2 检出限。原始数据参见表 2-2。n=LA-ICP-MS 分析点数

### 2.3.3 质量平衡计算

根据全岩 PGE 和半金属元素含量、贱金属硫化物中 PGE 和半金属元素含量以及各类贱金属硫化物的质量比例，根据 Barnes et al. (2008) 介绍的质量平衡计

算方法对各类贱金属硫化物中 PGE 含量占全岩 PGE 含量的比例进行计算。当贱金属硫化物中 PGE 含量低于 LA-ICP-MS 检出限时, 1/2 倍 LA-ICP-MS 检出限被用来参与计算。根据全岩 Ni、Cu 和 S 含量, 各类贱金属硫化物的质量百分比计算过程如下: 然后根据电子探针分析数据计算贱金属硫化物的分子式; 假设 Cu 全部赋存在黄铜矿中, Ni 形成镍黄铁矿, 剩余的 S 形成磁黄铁矿, 根据分子式计算各类贱金属硫化物的质量百分比。

质量平衡计算结果显示, 金川块状矿石中仅有约 39% 的 Ir 和 37% 的 Rh 以类质同像形式赋存在贱金属硫化物中 (图 2-8A), 而 Noril'sk 块状矿石中约 63% 的 Ir 和 89% 的 Rh 以类质同像形式赋存在贱金属硫化物中 (图 2-8B)。在金川和 Noril'sk 块状矿石中, 几乎所有的 Ru (~100%)、81% 以上的 Pd 和 55% 以上的 Te 以类质同像形式赋存在贱金属硫化物中, 而仅有少于 15% 的 Pt、5% 的 As、17% 的 Sb 和 30% 的 Bi 以类质同像形式赋存在贱金属硫化物中 (图 2-8)。

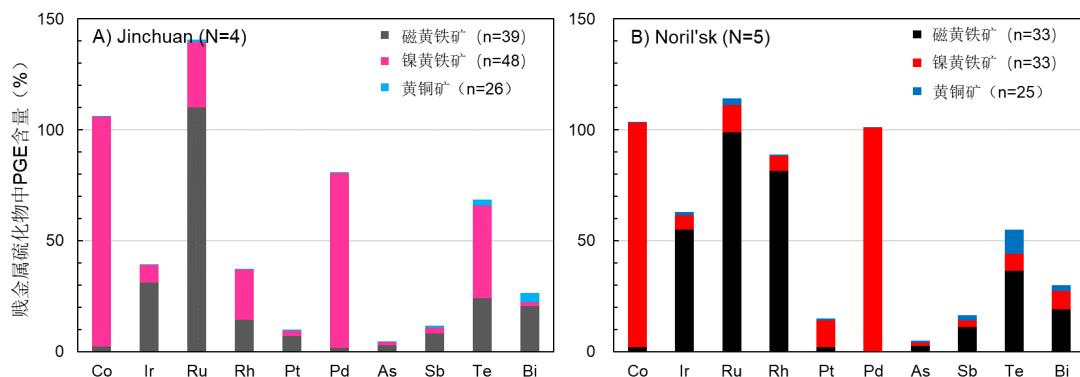


图 2-8 金川块状矿石 (A) 和 Noril'sk 块状矿石 (B) 贱金属硫化物中 PGE 和半金属元素含量占全岩含量的比值。原始数据参见表 2-3。N=分析的样品数, n=LA-ICP-MS 分析点数

### 2.3.4 铂族元素矿物的矿物学特征

在金川块状矿石中共识别出了 98 个硫砷铱矿-硫砷铑矿-硫砷铂矿固溶体 ( $(\text{Ir}-\text{Rh}-\text{Pt})\text{AsS}$ ) 颗粒, 1 个硫锇矿 ( $\text{Os}(\text{Ru}-\text{Ir})\text{S}_2$ ) 颗粒, 32 个辉砷钴矿-辉砷镍矿固溶体颗粒以及 9 个 Pd-Pt 半金属元素化合物(图 2-9A, 表 2-5)。此外, Prichard et al. (2013b) 在金川矿床硫化物矿石贱金属硫化物颗粒中或颗粒边界也发现了 14 个  $(\text{Ir}-\text{Rh}-\text{Pt})\text{AsS}$  和 26 个 Pt-Pd-半金属矿物颗粒。 $(\text{Ir}-\text{Rh}-\text{Pt})\text{AsS}$  矿物呈自形至半自形, 粒径在 200 nm 至 2.5  $\mu\text{m}$  之间 (最大可达 6  $\mu\text{m}$ ) (图 2-10A), 不均匀分布在磁黄铁矿、镍黄铁矿、黄铜矿和 CGSS 颗粒中, 或位于贱金属硫化物颗粒边界上 (图 2-10B、图 2-11A-G、图 2-12A-B)。CGSS 通常呈自形至半自形, 粒

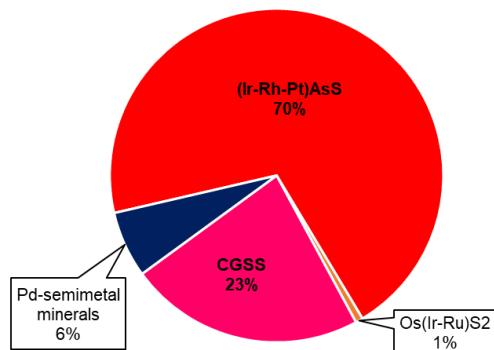
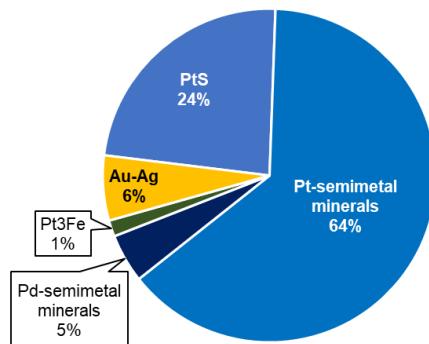
A) Jinchuan ( $N = 4$ ;  $n = 140$ )B) Noril'sk ( $N = 5$ ;  $n = 127$ )

图 2-9 金川块状矿石 (A) 和 Noril'sk 块状矿石 (B) 中矿物 (PGM、CGSS、Pt<sub>3</sub>Fe 和 Au-Ag 合金) 的相对含量 (%) 饼状图。原始数据参见表 2-5 和表 2-6。N=分析的样品数, n=铂族元素矿物、CGSS、Pt<sub>3</sub>Fe 和 Au-Ag 颗粒数。 $(\text{Ir}-\text{Rh}-\text{Pt})\text{AsS}$ =硫砷铱矿-硫砷铑矿-硫砷铂矿固溶体, CGSS=辉砷钴矿-辉砷镍矿固溶体, erlichmanite=硫锇矿, PtS=硫铂矿, Au-Ag=银金矿, Pt<sub>3</sub>Fe=等轴铁铂矿, Pd-Pt-semimetal minerals=Pd 和 Pt 的砷化物、锡化物、锑化物和铋化物

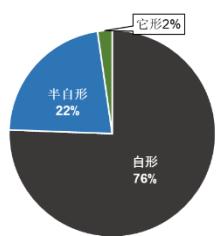
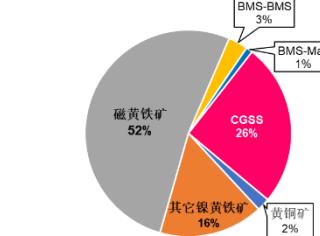
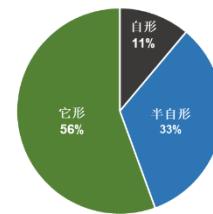
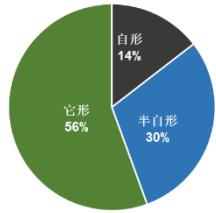
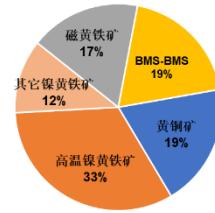
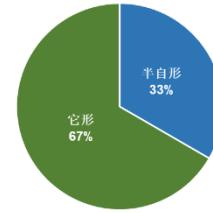
A) Jinchuan: PGE-sulfarsenides 和 CGSS 的形态 ( $n = 131$ )B) Jinchuan: 自形-半自形( $\text{Ir}-\text{Rh}-\text{Pt})\text{AsS}$  的分布特征 ( $n = 99$ )C) Jinchuan: Pt-Pd-semimetal minerals 的形态 ( $n = 9$ )D) Noril'sk: PtS 和 Pt-Pd-semimetal minerals 的形态 ( $n = 115$ )E) Noril'sk: 自形-半自形PtS 和 Pt-Pd-semimetal minerals 的分布特征 ( $n = 52$ )F) Noril'sk: 磁黄铁矿中PtS 和 Pt-Pd-semimetal minerals 的形态 ( $n = 27$ )

图 2-10 金川块状矿石 (A-C) 和 Noril'sk 块状矿石 (D-F) 中不同形态和分布位置铂族元素矿物的相对含量饼状图。金川块状矿石中自形、半自形和它形 PGE 硫砷化物和 CGSS (A) 以及 Pd-PGM (C) 的相对含量, 自形-半自形( $\text{Ir}-\text{Rh}-\text{Pt})\text{AsS}$  矿物的分布位置 (B) 。Noril'sk 块状矿石中自形、半自形和它形 PtS 和 Pt-Pd-半金属元素化合物的相对含量 (D) 。Noril'sk 块状矿石中不同分布位置 PtS 和 Pt-Pd 半金属元素化合物的相对含量 (E) 。Noril'sk 块状矿石磁黄铁矿中不同形态 PtS 和 Pd-Pd 半金属元素化合物的相对含量 (E) 。n = PGM 颗粒数量, BMS = 贱金属硫化物, BMS-BMS = 贱金属硫化物颗粒边界, BMS-Mag = 贱金属硫化物-次生磁铁矿颗粒边界, 其它镍黄铁矿 = 呈半自形粒状的镍黄铁矿、围绕磁黄铁矿呈链状分布的镍黄铁矿颗粒或磁黄铁矿中出溶的火焰状镍黄铁矿

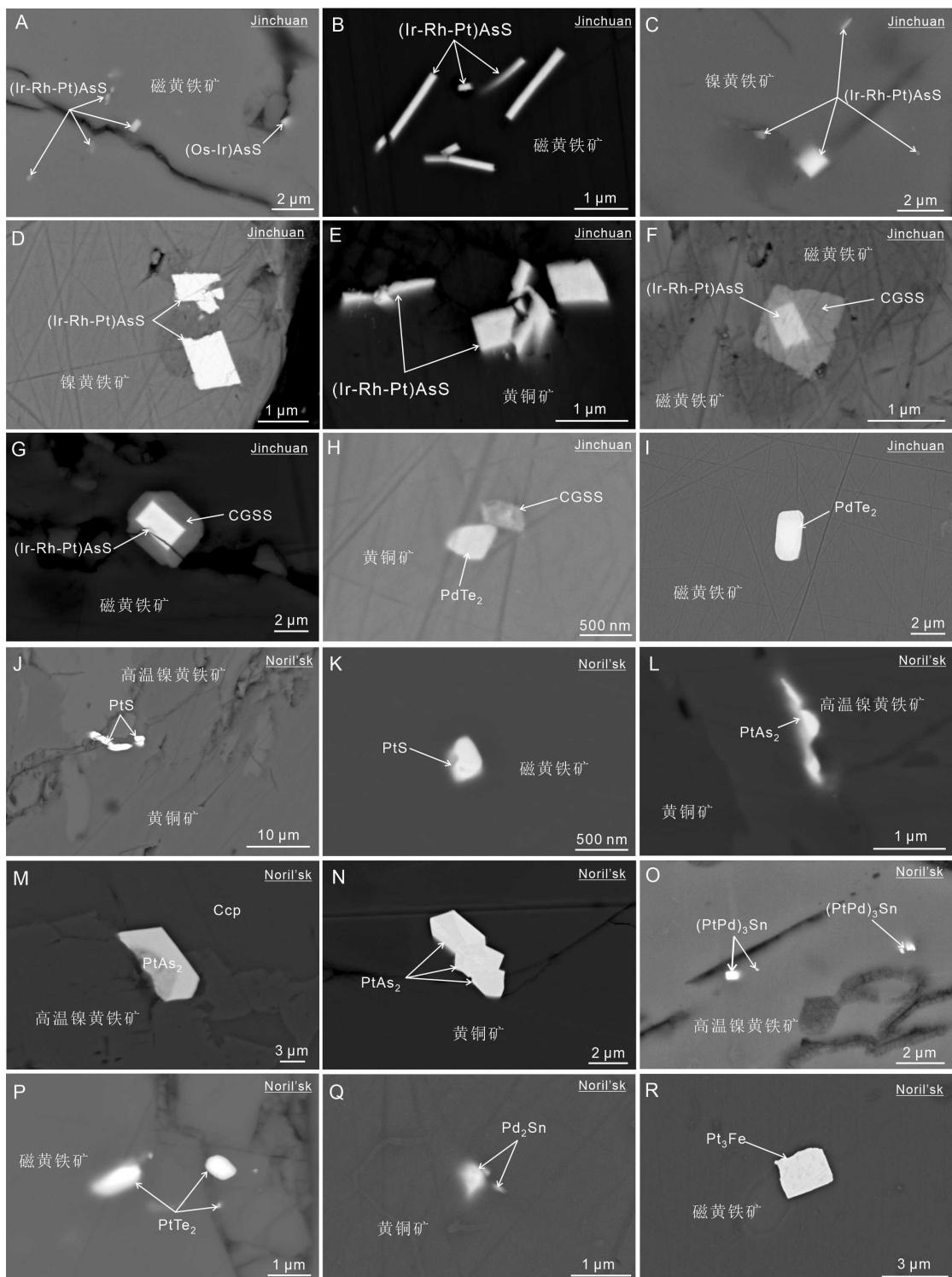


图 2-11 金川块状矿石 (A-I) 和 Noril'sk 块状矿石 (J-R) 中铂族元素矿物的背散射图像。(Ir-Rh-Pt)AsS=硫砷铱矿-硫砷铑矿-硫砷铂矿固溶体, CGSS=辉砷钴矿-辉砷镍矿固溶体, PdTe₂=碲钯矿, PtS=硫铂矿, PtAs₂=砷铂矿, (PtPd)₃Sn=锡铂钯矿, PtTe₂=碲铂矿, Pd₂Sn=斜方锡钯矿, Pt₃Fe=等轴铁铂矿

径通常在 500 nm 至 8 μm 之间, 分布在磁黄铁矿、镍黄铁矿和黄铜矿颗粒中, 或位于贱金属硫化物颗粒边界上(图 2-11F-H、图 2-12C)。Pd-半金属元素化合物

(9 粒) 大多为半自形至它形 (图 2-10C), 粒径最大为  $2.5 \mu\text{m}$ , 分布在磁黄铁矿 (7 粒)、镍黄铁矿 (1 粒) 和黄铜矿 (1 粒) 颗粒中 (图 2-11H-I)。

在 Noril'sk 块状矿石中共识别出了 127 粒硫铂矿 ( $\text{PtS}$ )、砷铂矿 ( $\text{PtAs}_2$ )、 $\text{Pt-Pd}$ -半金属元素化合物 (主要是 Pt 的半金属元素化合物)、银金矿 ( $\text{Ag-Au}$ ) 和等轴铁铂矿 ( $\text{Pt}_3\text{Fe}$ ), 但未发现  $(\text{Ir-Rh-Pt})\text{AsS}$  (图 2-9B、图 2-11J-R、图 2-12D-F; 表 2-6)。前人研究表明 Noril'sk 地区 Ni-Cu-PGE 矿床中 IPGE-硫砷化物很少见 (Czamanske et al., 1992; Duran et al., 2017; Genkin et al., 1981; Spiridonov et al., 2015), 且 Pt-半金属元素化合物是块状矿石中发现的主要 PGM (Duran et al., 2017)。Noril'sk 块状矿石中的 PGM 主要以单晶形式出现 (图 2-11K、M、O-P, 图 2-12F) 或呈多个颗粒集合体 (图 2-12D-E; 图 2-11J、L、N、Q)。 $\text{PtS}$  和  $\text{Pt-Pd}$ -半金属化合物通常呈它形 (65 粒) 至半自形 (35 粒), 较少呈自形 (17 粒), 粒径在  $200 \text{ nm}$  至  $3 \mu\text{m}$  之间 (最大约  $10 \mu\text{m}$ ) (图 2-13D-F; 图 2-11J-Q; 图 2-10D)。半自形至自形的  $\text{PtS}$  和  $\text{Pt-Pd}$ -半金属元素化合物 (52 粒) 主要分布在高温镍黄铁矿和黄铜矿颗粒中, 或位于贱金属硫化物颗粒边界上 (40 粒) (图 2-10E, 图 2-11J、L-O、Q, 图 2-12D-E)。磁黄铁矿中的  $\text{PtS}$  和  $\text{Pt-Pd}$ -半金属元素化合物 (27 粒, 表 2-6) 大多呈它形 (18 粒) (图 2-11K、P, 图 2-10F)。

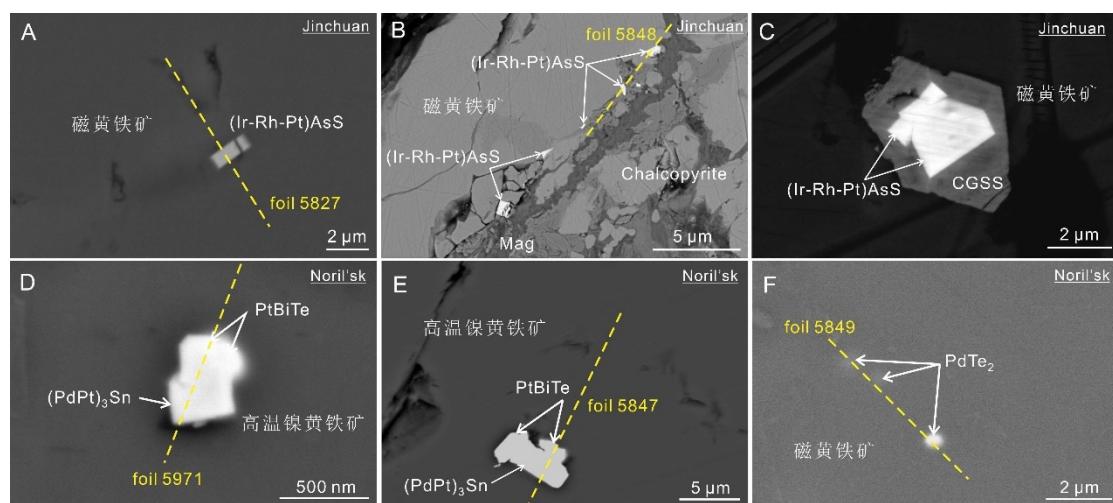


图 2-12 金川块状矿石 (A-C) 和 Noril'sk 块状矿石 (D-F) 中典型铂族元素矿物的背散射图像。**A:** 磁黄铁矿中的  $(\text{Ir-Rh-Pt})\text{AsS}$  颗粒。**B:** 多个  $(\text{Ir-Rh-Pt})\text{AsS}$  颗粒分布在贱金属硫化物颗粒边界上。**C:** 磁黄铁矿中的 CGSS 包裹两个自形  $(\text{Ir-Rh-Pt})\text{AsS}$  颗粒。**D:** 高温镍黄铁矿中的半自形  $\text{PtBiTe}$  和自形  $(\text{PdPt})_3\text{Sn}$  集合体。**E:** 高温镍黄铁矿中的半自形  $\text{PtBiTe}$  和自形  $(\text{PdPt})_3\text{Sn}$  集合体。**F:** 分布在磁黄铁矿中的三个  $\text{PdT}_2$  颗粒。标注样品编号的黄色虚线代表聚焦离子束制样位置。 $(\text{Ir-Rh-Pt})\text{AsS}$ =硫砷铱矿-硫砷铑矿-硫砷铂矿固溶体,  $\text{Mag}$ =次生磁铁矿,  $\text{CGSS}$ =辉砷钴矿-辉砷镍矿固溶体,  $(\text{PdPt})_3\text{Sn}$ =锡铂钯矿,  $\text{PtBiTe}$ =方铋钯矿,  $\text{PdT}_2$ =碲钯矿。

### 2.3.5 铂族元素矿物的微区结构

利用 FIB 对金川块状矿石中 7 个典型(Ir-Rh-Pt)AsS 颗粒进行样品制备（图 2-12A-B），并对 Noril'sk 块状矿石磁黄铁矿和高温镍黄铁矿中的 3 个典型 Pd-Pt 半金属元素化合物进行了样品制备（图 2-12D-F）。此外，根据 LA-ICP-MS 分析结果，在 Noril'sk 块状矿石富 PGE 的磁黄铁矿和镍黄铁矿边界上制备了一个 TEM 样品。

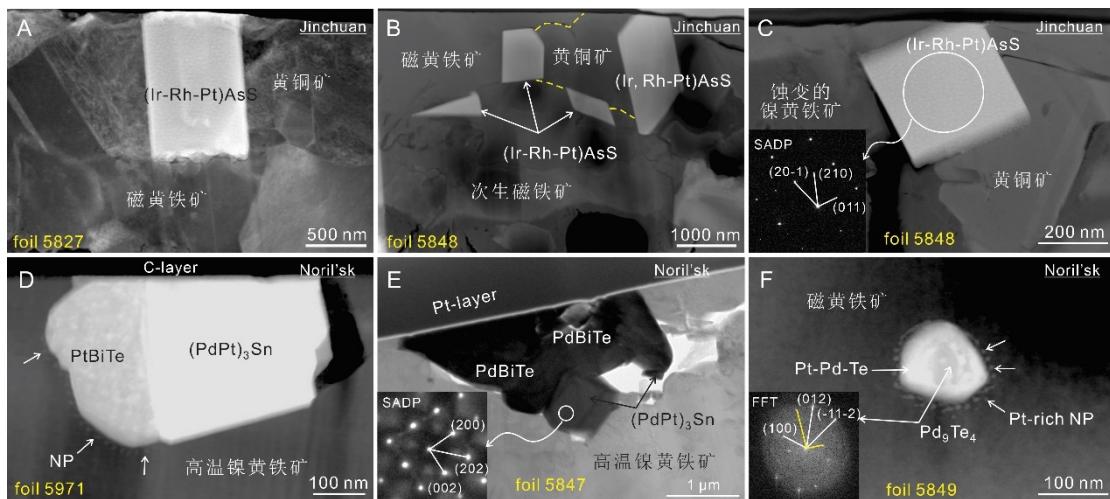


图 2-13 金川块状矿石（A-C）和 Noril'sk 块状矿石（D-F）中典型铂族元素矿物的高角度暗场图像（HAADF）和明场图像（BF）。**A:** 黄铜矿中的自形(Ir-Rh-Pt)AsS 颗粒。**B:** 磁黄铁矿中获磁黄铁矿-黄铜矿颗粒边缘的自形(Ir-Rh-Pt)AsS 颗粒。**C:** 黄铜矿-蚀变镍黄铁矿边界上的自形(Ir-Rh-Pt)AsS 颗粒和(Ir-Rh-Pt)AsS 的选区电子衍射（SADP）图像。**D:** 镍黄铁矿颗粒中的半自形 PtBiTe 和(PtPd)3Sn 多相集合体。**E:** 高温镍黄铁矿中的半自形 PtBiTe 和(PtPd)3Sn 多相集合体以及(PtPd)3Sn 的选区电子衍射图像。**F:** 一个 PdT2e 颗粒在透射电镜 HAADF 图像中显示为两相，高分辨透射电镜图像的快速傅立叶变换（FFT）显示它们为 Pd9Te4 和 Pt-Pd-Te。颗粒边缘还存在数十个富 Pt 的纳米颗粒（Pt-rich NP）。(Ir-Rh-Pt)AsS=硫砷铱矿-硫砷铑矿-硫砷铂矿固溶体，CGSS=辉砷钴矿-辉砷镍矿固溶体，(PtPd)3Sn=锡铂钯矿，PtBiTe=方铋钯矿，PdT2e=斜碲钯矿，Pt-Pd-Te=未知富 Pd 和 Pt 的碲化物

TEM 分析显示金川块状矿石中的(Ir-Rh-Pt)AsS 颗粒呈自形，粒径在 400 nm 至 1.5  $\mu\text{m}$  之间。这些颗粒边界截然，不均匀分布在磁黄铁矿和黄铜矿中，或位于贱金属硫化物颗粒边界上（图 2-13A-C）。(Ir-Rh-Pt)AsS 颗粒与贱金属硫化物颗粒无晶体定向关系。

Noril'sk 块状矿石中的 Pt-Pd 半金属元素化合物多相集合体（图 2-12D-E）由多个它形至半自形的独立矿物颗粒组成，这些颗粒的粒径在 300 nm 至 1  $\mu\text{m}$  之间（图 2-13D-E）。分析发现磁黄铁矿中包裹的一个 PdT2e 颗粒具有核边结构（图 2-12F），核部为不规则的 Pd9Te4，边部为未知的富 Pd 和 Pt 的碲化物（图 2-13F）。

高温镍黄铁矿和磁黄铁矿中的 PdBiTe 和 Pt-Pd 硒化物颗粒周围存在数十个富 Pt 的纳米颗粒（图 2-13D、E）。此外，在含约 2.7 ppm Rh 和 IPGE 的磁黄铁矿和镍黄铁矿中，TEM 分析未识别出 IPGE 的纳米矿物颗粒。

## 2.4 讨论

### 2.4.1 块状矿石中铂族元素的分布特征

金川块状矿石贱金属硫化物中 PGE 的含量和赋存状态与 Noril'sk 块状矿石具有明显差异。金川块状矿石中，仅有约 39% 的 Ir 和 37% 的 Rh 以固溶体形式赋存在贱金属硫化物中（图 2-8A）。而 Noril'sk 块状矿石中，超过 63% 的 Ir 和 89% 的 Rh 以固溶体形式赋存在贱金属硫化物中（图 2-8B）。前人的研究结果与本次研究结果类似。例如 Chen et al. (2015) 发现金川矿床中超过 95% 的 Ir 和 54% 的 Rh 以铂族元素矿物形式存在，而 Talnakh 矿集区中超过 92% 的 Ir 和 82% 的 Rh 以固溶体形式赋存在贱金属硫化物中 (Mansur et al., 2019b)。

金川块状矿石贱金属硫化物 LA-ICP-MS 时间分辨谱线中的富 IPGE-Rh-Pt-(As)包裹体与扫描电镜分析发现的 Ir-Rh-Pt 硫砷化物颗粒吻合。TEM 分析证实这些 Ir-Rh-Pt 硫砷化物颗粒为硫砷铱矿-硫砷铑矿-硫砷铂矿固溶体 (Ir-Rh-Pt)AsS。金川块状矿石中 (Ir-Rh-Pt)AsS。金川块状矿石中的 Ir 和 Rh 主要以 PGM 的形式赋存（图 2-8A），因此贱金属硫化物中 Ir 与 Ru 和 Rh 含量之间的相关性并不明显（图 2-7A-B）。Noril'sk 块状矿石贱金属硫化物中 IPGE 和 Rh 彼此之间具有很好的正相关关系，同时 LA-ICP-MS 时间分辨谱线中未见这些元素的峰，暗示它们以类质同像形式赋存在贱金属硫化物中。TEM 分析在富 PGE 的磁黄铁矿和镍黄铁矿中未发现 IPGE 和 Rh 的纳米颗粒，进一步支持了这一观点。

金川块状矿石中 Pd、Pt 和半金属元素的赋存状态与 Noril'sk 块状矿石非常相似（图 2-8）。绝大部分 Pt、Sb、Bi 以及少的 Pd 和 Te 形成铂族元素矿物，例如 PtS 和 Pt-Pd 半金属元素化合物（图 2-11H-Q、图 2-12D-F, 表 2-5、表 2-6）。

### 2.4.2 铂族元素矿物微区结构对其成因的指示

前人提出包裹在贱金属硫化物中铂族元素矿物可能是在降温过程中出溶形成 (Ballhaus and Ulmer, 1995; Barnes et al., 2008; Makovicky, 2002; Makovicky et al., 1986; Mansur et al., 2020)，从硫化物熔体中直接结晶 (Dare et al., 2010b; Hutchinson and McDonald, 2008; Liang et al., 2019; Prichard et al., 2013b)，或由 MSS

和 ISS 结晶晚期富 Pt、Pd 和半金属元素的硫化物液滴结晶形成 (Cabri and Laflamme, 1976; Dare et al., 2014a; Godel et al., 2010; Tomkins, 2010)。

随着 MSS 的结晶，残余熔体逐步富集 Cu、Pd、Pt 和半金属元素 (Barnes et al., 1997; Helmy et al., 2010; Liu and Brenan, 2015; Mungall et al., 2005)。金川矿床 No.24 矿体和 Noril'sk 地区 Talnakh 矿集区中 MSS 的堆晶间隙含少量残余硫化物熔体，这些残余硫化物熔体结晶形成 ISS。随着温度的降低，MSS 主要出溶形成磁黄铁矿和镍黄铁矿，而 ISS 主要出溶形成黄铜矿和方黄铜矿 (Cabri, 1973; Kullerud et al., 1969)，具有 IPGE、Rh 和 Pd 成分分带的高温镍黄铁矿被发现可由 MSS 和残余硫化物熔体经转融反应形成 (Mansur et al., 2019a)。在金川块状矿石中，纳米-微米级自形(Ir-Rh-Pt)AsS 颗粒在磁黄铁矿、镍黄铁矿、CGSS 和黄铜矿中均有分布（表 2-5）。这些颗粒并无定向分布特征，与贱金属硫化物也无晶体定向关系（图 2-13A-C）。出溶作用通常形成定向排列的板片状矿物颗粒，或在矿物中形成浑圆状的矿物颗粒 (Putnis, 1992)，这与观察到的现象不相符。上述结果表明金川块状矿石中的(Ir-Rh-Pt)As 颗粒是从硫化物熔体中结晶形成。Wirth et al. (2013) 在 Bushveld 岩体的 Merensky Reef 磁黄铁矿中也发现了从硫化物熔体中直接结晶的 Ru-Rh-Pt 砷化物纳米颗粒。

Pd、Pt 和半金属元素对 MSS 不相容，因此能在结晶的 MSS 边缘富集 (Distler et al., 2016; Helmy and Botcharnikov, 2020; Sinyakova et al., 2017)。在其它体系（例如磷灰石-硅酸盐熔体以及磁铁矿-硅酸盐熔体边界）中，不相容元素在矿物结晶界面中或其附近富集，并能形成晶核并结晶形成热力学稳定的矿物相 (Gottesmann and Wirth, 1997; Yin et al., 2022; Yin et al., 2019)。金川和 Noril'sk 块状矿石磁黄铁矿中的半自形至它形的 PtS 和 Pt-Pd 半金属元素化合物(图 2-11I、K、P、R) 可能在结晶的 MSS 边界形成并被 MSS 包裹。而黄铜矿和高温镍黄铁矿中的 PtS 和 Pt-Pd 半金属元素化合物则是在 ISS 以及高温镍黄铁矿形成时结晶 (Cabri and Laflamme, 1976; Dare et al., 2014a; Genkin et al., 1981; Sinyakova et al., 2017)。这些推测与实验岩石学研究揭示的 Pd-Pt 半金属元素形化合物的稳定温度 (500°C-900°C，最高可达 1180°C) 低于 IPGE 硫砷化物 (>1200°C) 的结果相吻合 (Cabri and Laflamme, 1976; Helmy and Botcharnikov, 2020; Makovicky, 2002)。

### 2.4.3 控制硫化物熔体中铂族元素地球化学行为的因素

#### 2.4.3.1 金川和 Noril'sk 地区 Ni-Cu-PGE 矿床硫化物熔体氧逸度和硫逸度存在明显差异

Noril'sk 地区 Ni-Cu-PGE 矿床硫化物熔体的氧逸度高于 QFM+1.5 (Li et al., 2009), Duran et al. (2020) 对 Talnakh 矿集区硫化物矿石的研究认为块状矿石中的原生自形磁铁矿在 1050°C-1100°C 时从硫化物熔体中结晶形成。然而, 金川矿床块状矿石中未见原生磁铁矿, 且硫化物熔体氧逸度 ( $fO_2$ ) 相对较低 (QFM+1) (Barnes et al., 2013)。根据块状矿石 z 红磁黄铁矿的化学成分 (表 2-4), 计算发现 (Toulmin and Barton, 1964) 金川矿床 No.24 矿体硫化物熔体的硫逸度 ( $fS_2$ ) 高于 Noril'sk 地区 Talnakh 矿集区的硫化物熔体 (图 2-14), 这与氧逸度相对高低在热力学上是吻合的。因此, 相对于 Noril'sk 地区 Talnakh 矿集区, 金川矿床 No.24 矿体的硫化物熔体具有较高的  $fS_2$ , 但是较低的  $fO_2$ 。

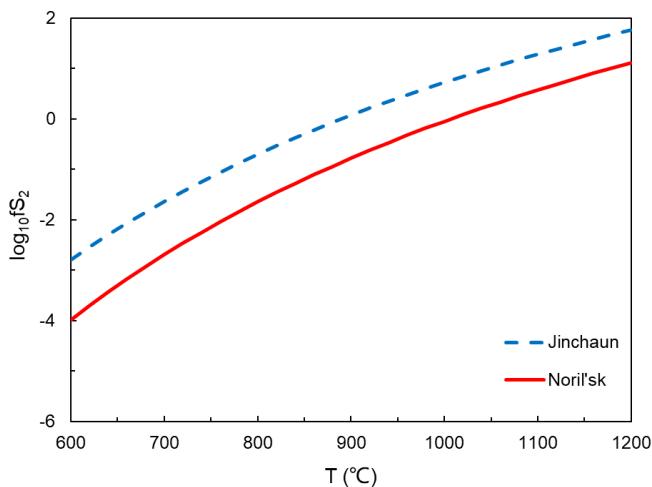


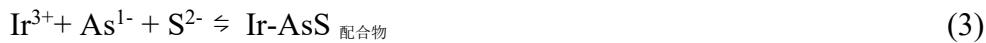
图 2-14 金川矿床 No.24 矿体和 Noril'sk 地区 Talnakh 矿集区硫化物熔体的  $fS_2$  与平衡温度之间的关系图。采用 Toulmin and Barton (1964) 中的方法计算硫逸度, 磁黄铁矿成分采用电子探针分析的块状矿石中磁黄铁矿的平均化学成分 (表 2-4)。硫化物-硅酸盐岩接触部位无磁铁矿, 因此假设硫化物熔体为封闭体系 (Fonseca et al., 2008); 假设磁黄铁矿结晶时与硫化物熔体处于平衡状态

#### 2.4.3.2 氧逸度、硫逸度和半金属元素对 PGE 地球化学行为的影响

MSS 中 PGE 的溶解度以及 PGE 在 MSS 和硫化物熔体之间的分配系数 ( $D_{PGE}^{MSS/Sul}$ ) 随着硫化物熔体  $fS_2$  的升高而增高 (Ballhaus and Ulmer, 1995; Barnes et al., 1997; Makovicky, 2002)。在  $fS_2$  不变时,  $fO_2$  对  $D_{PGE}^{MSS/Sul}$  无明显影响 (Mungall et al., 2005)。尽管 Talnakh 矿集区的硫化物熔体具有相对较低的  $fS_2$ , 但更高比例

的 Ir 和 Rh 以固溶体形式赋存在贱金属硫化物（图 2-8）。因此，硫化物熔体的  $fS_2$  和  $fO_2$  差异不是金川块状矿石和 Noril'sk 块状矿石中 PGE 赋存状态差异的直接控制因素。

PGM 主要是 PGE 和半金属元素的化合物 (Cabri, 2002; Cabri, 1981)。受热力学条件控制，硫化物熔体中的半金属元素具有不同的化学价态。例如，As 可以形成  $As^{5+}$ 、 $As^{3+}$ 、 $As^{1-}$  和  $As^{3-}$ ，并且硫化物熔体中  $As^{n+}/As^{n-}$  的比值取决于  $fS_2$  和  $fO_2$  (Bai et al., 2017; Canali et al., 2017; Deditius et al., 2008; Helmy and Bragagni, 2017; Liu and Brenan, 2015; Maciag and Brenan, 2020)。实验岩石学研究中，通常能在硫化物熔体淬火产物中发现 PGM 的纳米颗粒，例如 PtAs<sub>2</sub> 和 FePt (Bai et al., 2017; Fonseca et al., 2009; Mungall and Brenan, 2014; O'Neill et al., 1995)。Helmy et al. (2013b) 实验研究发现随着硫化物熔体中 As 含量从 0 ppm 增高到 40 ppm， $D_{Pt}^{MSS/Sul}$  从 0.048 降低到 0.003；而淬火产物中也发现了非晶质 Pt-As 包裹体。此外，Helmy and Bragagni (2017) 发现硫化物熔体中的 Ir 和 Rh 能在 1200°C 以上结晶形成硫砷化物。这些研究结果表明硫化物熔体中存在 Ir-AsS、Rh-AsS 和 Pt-As 配合物。因此，硫化物熔体中 (Ir-Rh-Pt)AsS 的结晶过程可以用以下反应式来表示（以 IrAsS 为例）：



相对于 S (X-2.58)，O (X-3.44) 具有更高的电负性，因此硫化物熔体中半金属元素的价态主要受  $fO_2$  的控制。 $fO_2$  降低使硫化物熔体中  $As^{n-}/As^{n+}$  比值高，并促使反应 (3) 和 (4) 的平衡向右移动，促进 IrAsS 的结晶，因而仅有少量的 Ir 以固溶体形式赋存在 MSS 及其出溶的磁黄铁矿和镍黄铁矿中。此外，同化混染围岩中的 As 对 PGE 的赋存状态也有重要影响，As 含量的升高会导致硫化物熔体中  $As^{1-}$  的活度升高，进而促进 IrAsS 的结晶 (Dare et al., 2010b)。

因此，相对于 Noril'sk 地区 Talnakh 矿集区， $fO_2$  较低的金川矿床 No.24 矿体硫化物熔体具有更高的  $As^{n-}/As^{n+}$  比值。尽管天然硫化熔体中 PGE 和半金属元素的浓度(仅在 ppb-ppm 量级)通常低于 PGM 饱和所需浓度 (Bai et al., 2017; Helmy

et al., 2013a; Helmy et al., 2010; Helmy and Bragagni, 2017), 但金川矿床 No.24 矿体硫化物熔体中的 Ir-AsS、Rh-AsS 和 Pt-As 配合物难以进入 MSS 晶体中, 因此在 MSS 结晶边缘或附近富集, 最终达到过饱和并结晶形成(Ir-Rh-Pt)AsS 和 PtAs<sub>2</sub>。这些(Ir-Rh-Pt)AsS 颗粒被 MSS 或 ISS 包裹, 并最终出现在磁黄铁矿、镍黄铁矿和黄铜矿颗粒中。这个过程导致了金川矿床 No.24 矿体块状矿石中的磁黄铁矿和镍黄铁矿贫 Ir 和 Rh(图 2-8A), 且 Ir 与 Ru 和 Rh 之间无明显相关性(图 2-7B), 以及富铜矿石的 As 含量并未随着(Pd+Pt)/(Ir+Ru+Rh)比值升高而增高(图 2-5A)。中国杨柳坪矿床以及加拿大 Sudbury 岩体 Creighton 矿床中(Ir-Rh-Pt)AsS 和 PtAs<sub>2</sub> 的结晶也被归因于硫化物熔体中 PGE-As(S)配合物的存在 (Dare et al., 2010b; Liang et al., 2019)。另一方面, Noril'sk 地区 Talnakh 矿集区硫化物熔体  $fO_2$  较高, 因此硫化物熔体中形成的 Ir-AsS、Rh-AsS 和 Pt-As 配合物很少, Ir 和 Rh 与 Os 和 Ru 分异进入 MSS 晶格(图 2-8B), As 和 Pt 则在富铜矿石中富集(图 2-5D)。与此同时, PtAs<sub>2</sub> 的结晶也被延后, 与 ISS 以及高温镍黄铁矿同时形成。Noril'sk 1 矿床 Mt. Rudnaya 矿体的硫化物熔体 As 含量 (15-95 ppm) 与金川矿床硫化物熔体相似 (51-102 ppm) (Chen et al., 2013), 但 Mt. Rudnaya 矿体淬火的硫化物熔体中并未发现(Ir-Rh-Pt)AsS 和 PtAs<sub>2</sub> 矿物颗粒 (Brovchenko et al., 2020)。这现象支持了  $fO_2$  控制 As 的价态, 进而影响 PGE 的赋存状态这一观点。

Sn (X = 1.96), Sb (X = 2.05), Te (X = 2.10) 和 Bi (X = 2.02) 的电负性小于 As (X=2.18), 在硫化物熔体中它们倾向于与 Pd 和 Pt 结合形成配合物 (Helmy et al., 2013a; Helmy et al., 2013b; Helmy et al., 2010; Helmy and Bragagni, 2017), 它们在较低温度 (500°C 至 900°C, 最高可达 1150°C) 下形成 Pd-Pt 半金属元素化合物 (Cabri and Laflamme, 1976; Helmy et al., 2010; Makovicky, 2002)。因此, Pd-Pt 半金属元素化合物主要在 ISS 和高温黄铁矿形成时结晶 (图 2-12D-E, 图 2-11J、L-O、Q), 少量的颗粒在 MSS 结晶时形成并被 MSS 包裹 (图 2-12F; 图 2-11I、K、P)。

#### 2.4.4 对岩浆 Ni-Cu-PGE 矿床中铂族元素宏观分异的影响

IPGE 和 Rh 对 MSS 相容, 通常认为 MSS 的分离结晶导致了 Ni-Cu-PGE 矿床中 IPGE 和 Rh 与 Pd 和 Pt 之间的宏观分异 (Helmy et al., 2010; Liu and Brenan, 2015; Mungall et al., 2005; Naldrett et al., 1996)。然而, 一些 Ni-Cu-PGE 矿床中只

有很少量的 Ir 和 Rh 以固溶体形式赋存在贱金属硫化物中，例如中国金川矿床和杨柳坪矿床，加拿大 Sudbury 岩体 Creighton 矿床 (Cabri et al., 1984; Chen et al., 2015; Dare et al., 2010a; Liang et al., 2019)。本研究在发现  $fO_2$  较低的硫化物熔体中，呈阴离子的 As 能与 Ir、Rh 和 Pt 选择性结合形成 Ir-AsS、Rh-AsS 和 Pt-As 配合物，这些配合物在 MSS 结晶边缘或附近富集并结晶形成(Ir-Rh-Pt)AsS 或 PtAs<sub>2</sub>。因此，在硫化物熔体氧逸度较低的 Ni-Cu-PGE 矿床中，PGE 的宏观分异不仅受 MSS 分离结晶的控制，也受(Ir-Rh-Pt)AsS 矿物颗粒迁移的影响。

## 2.5 小结

相对于 Noril'sk 地区 Talnakh 矿集区，金川矿床 No.24 矿体硫化物熔体的  $fO_2$  较低，但  $fS_2$  较高。金川块状矿石中 Ir 和 Rh 主要以(Ir-Rh-Pt)AsS 矿物的形式存在，这些矿物在磁黄铁矿、镍黄铁矿、黄铜矿和 CGSS 中，或者分布在贱金属硫化物颗粒边界。而在 Noril'sk 块状矿石中 Ir 和 Rh 主要以固溶体形式赋存在贱金属硫化物中。铂族元素矿物的种类、形态和微区结构表明金川块状矿石中的(Ir-Rh-Pt)AsS 矿物是从硫化物熔体中结晶形成，而 Noril'sk 块状矿石中的 PtS 和 Pt-Pd 半金属元素化合物主要在较低温度下与 ISS 和高温镍黄铁矿同时形成。

研究表明，硫化物熔体的热力学条件（尤其是  $fO_2$ ）控制了半金属（尤其是 As）的价态，从而影响了硫化物熔体固化早期阶段 Ir、Rh 和 Pt 的地球化学行为。在  $fO_2$  相对较低时，硫化物熔体中的  $As^{n-}/As^{n+}$  比值较高，促使 Ir-AsS、Rh-AsS 和 Pt-As 配合物的大量形成。这些配合物与 MSS 不相容并在 MSS 结晶边缘或附近富集并到达过饱和，促使(Ir-Rh-Pt)AsS 和 PtAs<sub>2</sub> 的结晶。然而在  $fO_2$  相对较高时，硫化物熔体中的  $As^{n-}/As^{n+}$  比值较低，形成的 Ir-AsS、Rh-AsS 和 Pt-As 配合物有限。这延迟了 PtAs<sub>2</sub> 的结晶，并导致 Ir 和 Rh 主要分异进入 MSS 晶体中。Ni-Cu-PGE 矿床的硫化物熔体  $fO_2$  相对较低时，例如中国金川和杨柳坪矿床以及加拿大 Sudbury 岩体 Creighton 矿床，(Ir-Rh-Pt)AsS 矿物伴随 MSS 的分离结晶导致了矿床宏观上含 IPGE+Rh 与 Pd 和 Pt 之间的分异。

表 2-1 金川矿床 No.24 矿体和 Noril'sk-Talnakh 矿集区各类矿石 S、Ni、Cu、Co、PGE 和半金属元素全岩含量

Deposit	Intrusion	Mine	Sample ID	Ore type	R*	In-situ	S	Ni	Cu	Co	Re	Os	Ir	Ru	Rh	Pt	Pd	As	Se	Sn	Sb	Te	Bi
							wt%	wt%	wt%	ppm	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Noril'sk	Kharelakh	Gluboklj	KZ1879 1785.5	DS	1		2.19	0.27	0.64	170	n.a	n.a	5	18	48	310	1300	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	
Noril'sk	Kharelakh	Gluboklj	KZ1879 1757	DS	1		1.59	0.36	0.50	200	n.a	n.a	7	19	58	410	1500	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	
Noril'sk	Kharelakh	Gluboklj	KZ1879 1768.5B	DS	1		2.08	0.33	0.66	180	n.a	n.a	5	19	55	380	1700	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	
Noril'sk	Kharelakh	Gluboklj	KZ1879 1752.5	DS	1	-	2.90	0.53	0.96	240	n.a	n.a	12	36	100	810	2900	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	
Noril'sk	Kharelakh	Gluboklj	KZ1879 1763.1	DS	1		1.22	0.30	0.41	180	n.a	n.a	5	14	48	430	1600	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	
Noril'sk	Kharelakh	Gluboklj	KZ1879 1773.0	DS	1		1.33	0.20	0.45	110	n.a	n.a	2	8	40	220	890	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	
Noril'sk	Kharelakh	Gluboklj	KZ1879 1767.9	DS	1		0.95	0.24	0.33	150	n.a	n.a	4	11	37	280	1100	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	
Noril'sk	Kharelakh	Gluboklj	KZ1879 1761.0	DS	1		1.32	0.33	0.48	180	7	4	7	21	68	550	1900	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	
Noril'sk	Kharelakh	Gluboklj	KZ1879 1777.4	DS	1		1.12	0.23	0.43	140	n.a	n.a	4	14	39	250	1100	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	
Noril'sk	Kharelakh	Oktyabr'sky	RN-92	DS	4		3.94	0.39	0.65	236	n.a	n.a	1	2	5	639	2536	4.30	6	n.a	0.14	0.41	0.17
Noril'sk	Kharelakh	Oktyabr'sky	KZ868 860.2	DS	1		1.79	0.17	0.31	160	n.a	n.a	2	7	18	140	540	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	
Noril'sk	Kharelakh	Oktyabr'sky	KZ868 858.1	DS	1		2.66	0.23	0.47	180	n.a	n.a	4	11	28	220	910	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	
Noril'sk	Kharelakh	Oktyabr'sky	KZ868 890*	DS	1		2.00	0.18	0.40	140	n.a	3	3	9	22	170	880	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	
Noril'sk	Kharelakh	Oktyabr'sky	KZ868 890	DS	1		1.96	0.18	0.40	140	n.a	n.a	3	9	22	150	940	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	
Noril'sk	Kharelakh	Oktyabr'sky	KZ868 863.8	DS	1		5.26	0.46	1.60	260	n.a	n.a	6	21	47	790	2800	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	
Noril'sk	Kharelakh	Oktyabr'sky	KZ868 842.7	DS	1		0.63	0.06	0.10	81	n.a	n.a	2	5	8	76	200	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	
Noril'sk	Kharelakh	Oktyabr'sky	90OC1	DS	1		6.15	0.57	6.37	200	3	1	1	5	6	2250	12000	0.62	16.4	5.40	0.38	3.70	2.50
Noril'sk	Kharelakh	Oktyabr'sky	90OC11	DS	1		7.18	0.65	7.50	197	n.a	n.a	5	5	10	4600	13000	0.39	n.a	6.80	0.31	n.a	2.80
Noril'sk	Talnakh	Komsolmolsky	90KC3	DS	1		9.35	0.99	4.90	520	n.a	n.a	6	9	64	2670	7470	0.85	n.a	3.70	0.24	n.a	1.80
Noril'sk	Talnakh	Skalisty	RN-69	DS	4		5.30	0.90	1.60	393	n.a	n.a	23	73	198	1482	7667	4.10	13	n.a	0.11	1.24	0.15
Noril'sk	Talnakh	Skallsty	KZ1799 1341.9	DS	1		0.32	0.02	0.07	57	n.a	n.a	1	1	2	28	66	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	
Noril'sk	Talnakh	Skallsty	KZ1799 1182.9	DS	1		0.47	n.a	0.00	29	n.a	n.a	1	1	1	1	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	
Noril'sk	Talnakh	Skallsty	KZ1713 886.5	DS	1		0.56	0.09	0.15	70	n.a	n.a	3	9	28	190	510	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	
Noril'sk	Talnakh	Skallsty	KZ1799 1205.2	DS	1		0.94	n.a	0.01	14	n.a	n.a	1	1	1	1	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	
Noril'sk	Talnakh	Skallsty	KZ1799 1321.55	DS	1		1.22	0.28	0.52	170	n.a	n.a	7	19	46	370	1200	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	
Noril'sk	Talnakh	Skallsty	KZ1713 883.8	DS	1		1.88	0.40	0.57	190	6	10	15	40	110	790	2200	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	
Noril'sk	Talnakh	Skallsty	KZ1713 910.5	DS	1		4.09	0.68	0.87	270	n.a	n.a	18	54	160	750	2800	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	
Noril'sk	Talnakh	Skallsty	KZ1713 922.9	DS	1		4.66	0.65	1.70	240	n.a	n.a	11	36	120	670	5200	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	
Noril'sk	Talnakh	Skallsty	KZ1713 902.8	DS	1		5.60	0.83	1.40	310	n.a	n.a	21	63	190	1100	3500	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	

注释：DS=浸染状矿石，NTS=稠密浸染状矿石，MS=块状矿石；R\*=数据来源，1=Zientek et al. (1994)，2=Duran et al. (2017)，3=Chen et al. (2013)，4=本次分析；In situ=用以进一步原位分析的样品。

续表 2-1 金川矿床 No.24 矿体和 Noril'sk-Talnakh 矿集区各类矿石 S、Ni、Cu、Co、PGE 和半金属元素全岩含量

Deposit	Intrusion	Mine	Sample ID	Ore type	R*	In-situ	S	Ni	Cu	Co	Re	Os	Ir	Ru	Rh	Pt	Pd	As	Se	Sn	Sb	Te	Bi
							wt%	wt%	wt%	ppm	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Noril'sk	Talnakh	Skallsty	KZ1799 1338.5	DS	1		6.88	1.06	1.97	327	n.a	n.a	25	68	217	1530	6400	0.18	n.a	1.20	0.30	2.10	0.61
Noril'sk	Kharaelakh	Gluboklj	KZ1879 1808	Cu-poor MS	1		34.30	5.13	3.27	1500	n.a	n.a	28	74	350	2130	11700	0.49	n.a	1.10	0.14	n.a	0.16
Noril'sk	Kharaelakh	Gluboklj	KZ1879 1807.7	Cu-poor MS	1		32.60	4.74	4.00	1400	97	30	28	93	329	1600	9450	0.09	n.a	0.96	0.16	n.a	0.07
Noril'sk	Kharaelakh	Gluboklj	KZ1879 1802.5	Cu-poor MS	1		31.50	4.47	4.57	1600	n.a	n.a	61	127	740	2600	12000	0.23	n.a	1.60	0.16	n.a	0.16
Noril'sk	Kharaelakh	Oktyabr'sky	RN-90	Cu-poor MS	4		31.5	2.99	7.00	1258	n.a	n.a	122	118	80	1578	10983	5.00	58	n.a	<0.5	2.50	2.50
Noril'sk	Kharaelakh	Oktyabr'sky	RN-94	Cu-poor MS	4		31.1	3.29	4.87	1416	n.a	n.a	22	8	91	1803	10618	<2	44	n.a	<0.5	1.80	2.10
Noril'sk	Kharaelakh	Oktyabr'sky	RN-97	Cu-poor MS	4		27.9	4.04	3.63	1730	n.a	n.a	1	2	6	799	7250	2.70	53	n.a	0.10	0.77	0.17
Noril'sk	Kharaelakh	Oktyabr'sky	KZ868 892.4	Cu-poor MS	1		27.85	2.75	1.80	1295	n.a	n.a	8	14	120	630	3570	0.20	n.a	0.76	0.11	0.54	0.11
Noril'sk	Kharaelakh	Oktyabr'sky	KZ868 898	Cu-poor MS	1		34.40	3.54	2.67	1527	n.a	n.a	7	12	130	786	4250	0.09	n.a	0.30	0.09	0.40	0.10
Noril'sk	Kharaelakh	Oktyabr'sky	KZ868 903.1	Cu-poor MS	1		29.20	3.01	2.57	1264	n.a	n.a	8	14	110	873	4600	0.33	n.a	0.76	0.20	0.46	0.05
Noril'sk	Kharaelakh	Oktyabr'sky	KZ868 901.5	Cu-poor MS	1		30.50	2.97	2.70	1267	n.a	n.a	8	21	130	810	4270	0.24	n.a	0.71	0.12	0.37	0.04
Noril'sk	Kharaelakh	Oktyabr'sky	KZ868 899.1	Cu-poor MS	1		30.80	3.15	2.90	1351	n.a	n.a	4	5	87	1800	6400	0.33	n.a	1.30	0.14	0.88	0.34
Noril'sk	Kharaelakh	Oktyabr'sky	KZ868 908.5	Cu-poor MS	1		31.10	3.39	3.60	1487	n.a	n.a	27	57	327	1800	8370	0.21	n.a	1.10	0.16	1.00	0.20
Noril'sk	Kharaelakh	Oktyabr'sky	KZ868 907.5	Cu-poor MS	1		35.20	3.74	4.50	1629	n.a	n.a	42	95	400	2170	8830	0.25	n.a	0.80	0.11	1.10	0.30
Noril'sk	Kharaelakh	Oktyabr'sky	KZ868 911.4	Cu-poor MS	1		31.40	3.39	4.27	1458	n.a	n.a	22	29	310	1470	7670	0.41	n.a	0.94	0.14	0.77	0.16
Noril'sk	Kharaelakh	Oktyabr'sky	KZ868 918	Cu-poor MS	1		34.40	3.73	4.70	1691	n.a	n.a	38	100	433	1830	10000	0.17	n.a	0.90	0.10	0.84	0.26
Noril'sk	Kharaelakh	Oktyabr'sky	KZ868 914	Cu-poor MS	1		36.6	4.01	5.23	1707	n.a	n.a	41	110	410	2130	10300	0.12	n.a	n.a	0.05	1.30	0.42
Noril'sk	Kharaelakh	Oktyabr'sky	KZ868 914.9	Cu-poor MS	1		35.55	3.75	5.30	1656	99	36	43	120	410	1950	10000	0.27	n.a	0.85	0.10	1.10	0.33
Noril'sk	Kharaelakh	Oktyabr'sky	90OMZS2-1	Cu-poor MS	1		35.7	3.96	5.41	1697	n.a	40	61	210	505	2250	10000	0.16	n.a	0.90	0.05	0.82	0.17
Noril'sk	Kharaelakh	Oktyabr'sky	90OMZS2-3	Cu-poor MS	2		30.50	3.48	4.05	1265	n.a	13	20	57	240	1600	10767	3.40	50.2	2.32	<0.06	0.87	0.25
Noril'sk	Kharaelakh	Taimyrsky	RN-32	Cu-poor MS	4	Yes	24.4	3.10	3.80	1416	n.a	n.a	47	108	469	890	5738	0.91	56	n.a	0.01	3.67	0.53
Noril'sk	Kharaelakh	Taimyrsky	RN-33	Cu-poor MS	4	Yes	25.0	2.80	2.30	1416	n.a	n.a	24	81	292	626	5048	0.96	49	n.a	0.23	0.74	0.20
Noril'sk	Kharaelakh	Taimyrsky	RN-37	Cu-poor MS	4		23.3	3.06	3.26	1258	n.a	n.a	4	6	103	920	6158	1.41	59	n.a	0.18	1.77	0.31
Noril'sk	Talnakh	Komsolmolsky	90KC1	Cu-poor MS	1		34.15	4.44	4.17	1953	326	265	400	1600	2350	1900	10500	0.20	n.a	0.60	0.05	n.a	0.39
Noril'sk	Talnakh	Komsolmolsky	90KMZ5	Cu-poor MS	2		32.00	4.97	3.94	1382	0	180	370	1000	3500	5200	26000	4.20	57.0	0.57	0.06	1.56	0.28
Noril'sk	Talnakh	Skalisty	RN-61	Cu-poor MS	4	Yes	24.0	3.80	2.60	1573	n.a	n.a	174	514	1675	1427	7469	0.03	66	n.a	0.01	1.87	0.35
Noril'sk	Talnakh	Skalisty	RN-63	Cu-poor MS	4	Yes	27.8	4.10	3.50	1730	n.a	n.a	125	474	1189	837	4906	2.90	56	n.a	0.11	0.83	0.17
Noril'sk	Talnakh	Skalisty	RN-65	Cu-poor MS	4	Yes	24.4	2.90	1.80	1494	n.a	n.a	385	1521	2002	528	2668	2.10	39	n.a	0.07	0.40	0.02
Noril'sk	Talnakh	Skallsty	KZ1799 1343	Cu-poor MS	1		17.80	2.54	2.00	920	n.a	n.a	237	797	1570	740	4030	0.45	n.a	0.87	0.18	0.99	0.27
Noril'sk	Talnakh	Skallsty	KZ1713 931.3	Cu-poor MS	1		37.00	5.53	2.50	2100	n.a	546	785	3250	5050	1243	6550	0.31	n.a	0.21	0.07	0.89	0.08
Noril'sk	Talnakh	Skallsty	KZ1713 928.1	Cu-poor MS	1		22.60	3.79	1.93	1300	n.a	n.a	177	430	1800	940	5170	5.40	n.a	3.60	0.96	1.10	0.07

续表 2-1 金川矿床 No.24 矿体和 Noril'sk-Talnakh 矿集区各类矿石 S、Ni、Cu、Co、PGE 和半金属元素全岩含量

Deposit	Intrusion	Mine	Sample ID	Ore type	R*	In-situ	S	Ni	Cu	Co	Re	Os	Ir	Ru	Rh	Pt	Pd	As	Se	Sn	Sb	Te	Bi
							wt%	wt%	wt%	ppm	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Noril'sk	Talnakh	Skallsty	KZ1799 1347.9	Cu-poor MS	1		28.40	4.12	2.50	1400	n.a	n.a	25	25	600	950	5300	0.41	n.a	0.54	0.16	0.65	0.14
Noril'sk	Talnakh	Skallsty	KZ1799 1351	Cu-poor MS	1		22.00	3.25	2.50	1200	n.a	n.a	100	227	1100	1600	6200	0.53	n.a	1.10	0.27	0.75	0.24
Noril'sk	Talnakh	Skallsty	KZ1713 934.6	Cu-poor MS	1		36.50	4.89	4.97	2000	524	571	670	3100	4500	1170	6100	0.29	n.a	0.22	0.11	1.10	0.16
Noril'sk	Kharelakh	Gluboklj	KZ1879 1800.2	Cu-poor MS	1		35.40	4.59	6.67	1670	186	134	210	705	1613	2200	11500	0.22	n.a	0.41	0.28	n.a	0.19
Noril'sk	Kharelakh	Gluboklj	KZ1879 1805	Cu-poor MS	1		35.40	4.71	6.70	1700	n.a	n.a	167	487	1300	2670	12000	0.13	n.a	1.00	0.23	n.a	0.29
Noril'sk	Kharelakh	Oktyabr'sky	KZ868 920.8	Cu-poor MS	1		33.75	3.66	5.37	1438	n.a	16	14	22	190	2550	11000	0.41	n.a	0.93	0.10	0.92	0.37
Noril'sk	Kharelakh	Oktyabr'sky	90OC12	Cu-poor MS	1		36.15	3.75	6.53	1562	169	68	60	260	653	2950	18000	0.47	47.0	2.20	0.06	0.90	0.66
Noril'sk	Kharelakh	Oktyabr'sky	KZ868 912.6	Cu-poor MS	1		20.85	2.21	3.97	990	n.a	n.a	12	20	167	1100	5230	0.37	n.a	1.30	0.16	0.62	0.11
Noril'sk	Kharelakh	Oktyabr'sky	KZ868 923	Cu-poor MS	1		24.50	2.64	5.00	871	n.a	n.a	14	28	143	2100	9333	0.28	n.a	2.80	0.20	1.30	0.47
Noril'sk	Kharelakh	Oktyabr'sky	90OC10	Cu-poor MS	1		30.70	3.55	6.52	1273	85	21	45	140	365	4000	15500	1.10	n.a	3.85	0.12	1.50	0.63
Noril'sk	Kharelakh	Oktyabr'sky	90OC3	Cu-poor MS	1		29.10	3.14	6.90	1217	n.a	10	21	38	240	2800	15570	0.54	n.a	3.45	0.12	1.20	0.65
Noril'sk	Kharelakh	Oktyabr'sky	90OC6B	Cu-poor MS	1		33.53	4.50	8.64	1308	n.a	7	4	9	98	2300	18000	1.36	78.0	2.70	0.09	2.80	0.97
Noril'sk	Kharelakh	Oktyabr'sky	KZ868 919	Cu-poor MS	1		21.15	2.08	4.27	918	n.a	n.a	14	17	187	1700	6370	0.17	n.a	2.30	0.20	0.75	0.23
Noril'sk	Kharelakh	Oktyabr'sky	90OMZS1-4	Cu-poor MS	1		29.05	2.88	10.25	1070	n.a	25	45	90	455	6150	20000	1.07	n.a	9.75	0.14	5.80	2.25
Noril'sk	Kharelakh	Oktyabr'sky	90OC4	Cu-poor MS	1		32.45	3.03	12.30	966	26	6	6	18	85	4191	21256	1.30	76.0	6.70	0.35	4.30	1.35
Noril'sk	Kharelakh	Oktyabr'sky	90OMZS2-2	Cu-poor MS	2		33.80	3.62	9.88	1364	n.a	36	49	158	430	3100	18000	5.00	63.1	2.11	0.12	2.02	0.86
Noril'sk	Kharelakh	Taymyrsky	NR-13	Cu-poor MS	2		31.34	3.42	6.13	1900	n.a	18	49	126	556	1456	7491	2.90	37.9	0.82	<0.06	0.64	0.16
Noril'sk	Kharelakh	Taymyrsky	NR-14	Cu-poor MS	2		33.46	3.68	6.66	1760	n.a	17	49	126	542	1536	8448	3.50	54.6	0.78	<0.06	1.03	0.19
Noril'sk	Kharelakh	Taymyrsky	NR12	Cu-poor MS	2		6.42	0.62	1.70	>200	n.a	2	2	4	26	840	3770	1.80	13.6	1.75	0.07	0.97	0.65
Noril'sk	Kharelakh	Oktyabr'sky	RN-84	Cu-rich NTS	4		15.1	1.36	13.5	315	n.a	n.a	5	6	7	872	15431	1.38	47	n.a	0.19	5.17	0.91
Noril'sk	Kharelakh	Oktyabr'sky	RN-87	Cu-rich NTS	4		14.5	0.97	10.8	315	n.a	n.a	2	10	2	10599	10870	2.52	47	n.a	0.23	6.67	0.86
Noril'sk	Kharelakh	Oktyabr'sky	KC2=90OC29	Cu-rich MS	1		34.00	1.82	21.47	939	n.a	n.a	9	29	67	4300	39000	0.35	104.0	14.70	0.52	14.00	4.10
Noril'sk	Kharelakh	Oktyabr'sky	90OC6A	Cu-rich MS	1		32.93	1.39	22.25	394	n.a	n.a	5	5	6	4100	10500	0.45	72.0	5.30	0.06	2.00	0.32
Noril'sk	Kharelakh	Oktyabr'sky	90OC8	Cu-rich MS	1		31.70	1.87	29.30	482	n.a	n.a	5	5	9	4500	39000	1.40	n.a	8.90	0.14	16.00	5.45
Noril'sk	Kharelakh	Oktyabr'sky	90OC2	Cu-rich MS	1		28.10	2.12	25.70	587	n.a	n.a	1	5	32	44258	39000	8.10	93.0	15.70	1.40	14.00	7.20
Noril'sk	Kharelakh	Oktyabr'sky	90OC13	Cu-rich MS	2		32.88	1.80	20.80	954	n.a	9	4	15	33	2600	37000	4.30	87.4	15.74	0.52	16.05	6.12
Noril'sk	Kharelakh	Oktyabr'sky	90OMZS1-3	Cu-rich MS	2		32.95	2.13	22.75	908	n.a	43	44	96	287	7500	29150	4.50	74.5	7.64	0.42	7.71	2.50
Noril'sk	Kharelakh	Oktyabr'sky	90OMZ67-5-1	Cu-rich MS	2		33.08	2.56	31.10	623	n.a	n.a	1	5	4	1900	28000	3.30	89.5	24.70	<0.06	13.63	0.87
Noril'sk	Kharelakh	Oktyabr'sky	NR17	Cu-rich MS	2		32.60	2.18	20.64	1200	n.a	3	1	9	400	6760	52602	7.50	128.6	12.62	0.54	22.31	11.30
Noril'sk	Kharelakh	Oktyabr'sky	NR18	Cu-rich MS	2		20.49	1.11	13.25	430	n.a	1	0	2	57	1333	15276	2.50	58.9	4.90	<0.06	6.59	2.12
Noril'sk	Kharelakh	Oktyabr'sky	KZ868 898.4	Cu-rich MS	1		7.41	0.84	4.00	200	n.a	n.a	0	1	4	2300	9100	0.44	n.a	5.60	0.33	2.20	1.50

续表 2-1 金川矿床 No.24 矿体和 Noril'sk-Talnakh 矿集区各类矿石 S、Ni、Cu、Co、PGE 和半金属元素全岩含量

Deposit	Intrusion	Mine	Sample ID	Ore type	R*	In-situ	S	Ni	Cu	Co	Re	Os	Ir	Ru	Rh	Pt	Pd	As	Se	Sn	Sb	Te	Bi
							wt%	wt%	wt%	ppm	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	
Noril'sk	Kharelakh	Oktyabr'sky	90OC5	Cu-rich MS	1		32.70	3.41	26.60	784	12	3	6	6	149	140000	103450	47.00	197.0	51.50	4.85	75.00	42.00
Noril'sk	Kharelakh	Oktyabr'sky	90OC14	Cu-rich MS	1		33.50	3.49	28.00	714	13	0	1	5	15	20500	140000	1.20	209.0	59.30	1.40	80.00	13.00
Noril'sk	Kharelakh	Oktyabr'sky	90OC9	Cu-rich MS	1		30.10	2.61	27.15	657	9	0	1	5	10	21000	119210	1.95	148.0	84.50	2.00	38.00	8.15
Noril'sk	Kharelakh	Oktyabr'sky	90OMZS1-1	Cu-rich MS	2		31.35	2.48	28.30	588	n.a	n.a	1	5	26	23000	77000	6.70	111.9	57.55	2.84	31.24	19.61
Noril'sk	Kharelakh	Taymyrsky	NR15	Cu-rich MS	2		19.58	1.19	12.39	560	n.a	3	2	5	5	895	20042	2.70	47.4	8.05	0.12	7.26	4.21
Noril'sk	Talnakh	Komsolmolsky	90KC2	Cu-rich MS	1		12.00	0.99	12.00	167	n.a	n.a	5	5	5	3900	30000	1.30	n.a	4.50	0.60	n.a	3.30
Jinchuan	Segment I	No. 24	JC06-238	DS	3		1.83	0.52	0.55	142	n.a	n.a	5	9	5	854	213	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a
Jinchuan	Segment I	No. 24	JC06-239	DS	3		1.33	0.30	0.09	117	n.a	n.a	11	10	5	202	86	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a
Jinchuan	Segment I	No. 24	JC06-230	DS	3		0.58	0.32	0.08	122	n.a	n.a	0	0	0	2	3	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a
Jinchuan	Segment I	No. 24	JC06-240	DS	3		0.2	0.25	0.12	104	n.a	n.a	3	3	1	59	26	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a
Jinchuan	Segment I	No. 24	JC06-232	DS	3		1.65	0.51	0.30	180	n.a	n.a	10	8	5	168	98	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a
Jinchuan	Segment I	No. 24	JC06-233	DS	3		1.69	0.55	0.31	212	n.a	n.a	12	11	6	201	95	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a
Jinchuan	Segment I	No. 24	JC06-229	DS	3		2.87	0.84	0.75	246	n.a	n.a	13	20	11	513	266	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a
Jinchuan	Segment I	No. 24	JC06-224	DS	3		2.18	0.61	0.59	177	n.a	n.a	14	16	7	451	162	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a
Jinchuan	Segment I	No. 24	JC06-226	DS	3		4.27	1.36	0.74	372	n.a	n.a	20	15	7	276	234	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a
Jinchuan	Segment I	No. 24	JC06-225	DS	3		3.65	0.92	0.28	268	n.a	n.a	20	18	8	206	105	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a
Jinchuan	Segment I	No. 24	JC06-231	DS	3		1.8	0.58	0.19	205	n.a	n.a	7	6	3	233	55	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a
Jinchuan	Segment I	No. 24	JC06-204	DS	3		0.06	0.13	0.02	115	n.a	n.a	0	0	0	7	11	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a
Jinchuan	Segment I	No. 24	ZK59-25	DS	3		1.89	0.66	0.42	n.a	n.a	n.a	14	13	5	95	61	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a
Jinchuan	Segment I	No. 24	ZK59-24	DS	3		1.84	0.64	0.27	n.a	n.a	n.a	16	15	6	221	86	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a
Jinchuan	Segment I	No. 24	ZK59-23	DS	3		1.02	0.28	0.26	n.a	n.a	n.a	16	13	6	216	89	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a
Jinchuan	Segment I	No. 24	ZK59-22	DS	3		1.99	0.66	0.29	n.a	n.a	n.a	11	8	4	105	46	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a
Jinchuan	Segment I	No. 24	ZK59-21	DS	3		1.71	0.5	0.41	n.a	n.a	n.a	10	8	4	231	92	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a
Jinchuan	Segment I	No. 24	ZK59-20	DS	3		2.51	0.56	0.84	n.a	n.a	n.a	18	16	6	403	143	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a
Jinchuan	Segment I	No. 24	ZK59-201	DS	3		2.51	0.56	0.84	n.a	n.a	n.a	19	17	6	398	144	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a
Jinchuan	Segment I	No. 24	ZK59-10	DS	3		2.55	0.78	1.01	n.a	n.a	n.a	11	13	5	765	258	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a
Jinchuan	Segment I	No. 24	ZK59-18	DS	3		2.44	0.84	0.5	n.a	n.a	n.a	23	21	9	443	172	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a
Jinchuan	Segment I	No. 24	ZK59-17	DS	3		3.72	1.05	1.46	n.a	n.a	n.a	15	12	7	419	265	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a
Jinchuan	Segment I	No. 24	ZK59-15	DS	3		2.35	0.61	0.68	n.a	n.a	n.a	18	14	6	329	96	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a
Jinchuan	Segment I	No. 24	ZK59-12	DS	3		3.27	0.49	0.9	n.a	n.a	n.a	15	12	5	143	38	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a
Jinchuan	Segment I	No. 24	ZK59-13	DS	3		2.51	0.68	0.21	n.a	n.a	n.a	10	7	3	249	76	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a

续表 2-1 金川矿床 No.24 矿体和 Noril'sk-Talnakh 矿集区各类矿石 S、Ni、Cu、Co、PGE 和半金属元素全岩含量

Deposit	Intrusion	Mine	Sample ID	Ore type	R*	In-situ	S	Ni	Cu	Co	Re	Os	Ir	Ru	Rh	Pt	Pd	As	Se	Sn	Sb	Te	Bi
							wt%	wt%	wt%	ppm	ppb	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm						
Jinchuan	Segment I	No. 24	ZK59-16	DS	3		2.18	0.5	0.83	n.a	n.a	n.a	9	6	3	329	97	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	
Jinchuan	Segment I	No. 24	ZK59-19	DS	3		3.08	0.86	0.56	n.a	n.a	n.a	15	13	6	262	155	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	
Jinchuan	Segment I	No. 24	JC06-812	DS	3		1.53	0.39	0.29	n.a	n.a	n.a	5	4	3	141	88	n.d.	n.a	n.a	n.d.	n.d.	
Jinchuan	Segment I	No. 24	JC06-813	DS	3		3.64	1.26	0.3	n.a	n.a	n.a	28	17	7	36	122	n.d.	n.a	n.a	n.d.	n.d.	
Jinchuan	Segment I	No. 24	JC06-814	DS	3		2.87	0.72	0.58	n.a	n.a	n.a	28	22	8	200	75	n.d.	n.a	n.a	n.d.	n.d.	
Jinchuan	Segment I	No. 24	JC06-815	DS	3		3.6	1	0.75	n.a	n.a	n.a	26	18	11	676	136	n.d.	n.a	n.a	n.d.	n.d.	
Jinchuan	Segment I	No. 24	JC06-821	DS	3		2.18	0.64	0.66	n.a	n.a	n.a	25	18	9	151	118	3.7	13	n.a	0.05	2.27	0.88
Jinchuan	Segment I	No. 24	JC06-822	DS	3		5.15	0.71	1.44	n.a	n.a	n.a	20	38	16	748	174	2	10	n.a	0.5	3	0.7
Jinchuan	Segment I	No. 24	JC06-823	DS	3		2.48	0.58	1	n.a	n.a	n.a	39	33	20	490	198	n.d.	n.a	n.a	n.d.	n.d.	
Jinchuan	Segment I	No. 24	I24-7	DS	3		3.15	0.88	0.39	n.a	n.a	n.a	12	11	6	117	121	n.d.	n.a	n.a	n.d.	n.d.	
Jinchuan	Segment III	No. 24	III6-B1	DS	4		2.51	0.55	0.41	222	n.a	n.a	11	15	3	173	59	5.4	10	n.a	0.1	0.99	0.64
Jinchuan	Segment III	No. 24	III6-B9	DS	4		2.36	0.53	0.37	207	n.a	n.a	11	21	4	197	60	6.4	9	n.a	0.1	0.96	0.62
Jinchuan	Segment III	No. 24	III6-B20	DS	4		1.6	0.46	0.41	210	n.a	n.a	9	15	3	219	52	2.2	8	n.a	0.07	0.76	0.51
Jinchuan	Segment III	No. 24	III6-B33	DS	4		2.15	0.53	0.31	262	n.a	n.a	8	23	3	93	47	4.7	9	n.a	0.06	1.07	0.58
Jinchuan	Segment III	No. 24	III6-B43	DS	4		1.85	0.57	0.4	241	n.a	n.a	10	25	4	145	46	2.7	8	n.a	0.06	1.02	0.67
Jinchuan	Segment I	No. 24	I24-1	Cu-poor NTS	3		7.32	2	0.22	n.a	n.a	n.a	95	84	28	30	98	5.2	n.a	n.a	n.a	1.4	1.38
Jinchuan	Segment I	No. 24	I24-2	Cu-poor NTS	3		6.91	1.73	0.83	n.a	n.a	n.a	82	88	27	18	116	2.3	n.a	n.a	n.a	1.12	1.15
Jinchuan	Segment I	No. 24	I24-3	Cu-poor NTS	3		8.11	2.01	1.13	n.a	n.a	n.a	86	96	27	44	166	4.8	n.a	n.a	n.a	2.22	1.62
Jinchuan	Segment I	No. 24	I24-4	Cu-poor NTS	3		8.01	1.36	2.13	n.a	n.a	n.a	117	125	27	25	144	5.2	n.a	n.a	n.a	1.83	0.98
Jinchuan	Segment I	No. 24	I24-5	Cu-poor NTS	3		10.1	2.7	0.42	n.a	n.a	n.a	65	58	24	28	179	2.8	n.a	n.a	n.a	3.18	1.8
Jinchuan	Segment I	No. 24	I24-6	Cu-poor NTS	3		5.32	1.43	0.12	n.a	n.a	n.a	54	61	18	43	36	2.2	n.a	n.a	n.a	1.33	1.03
Jinchuan	Segment I	No. 24	I 16-E10	Cu-poor NTS	4		20.2	4.69	0.59	1210	n.a	n.a	86	145	50	29	266	2.3	61.2	n.a	0.08	3.77	1.72
Jinchuan	Segment I	No. 24	I 11-E1	Cu-poor NTS	4		10.95	2.6	1.59	630	n.a	n.a	13	13	9	38	151	3	34.7	n.a	0.16	2.46	0.79
Jinchuan	Segment I	No. 24	I 11-E4	Cu-poor NTS	4		12.55	2.91	1.16	680	n.a	n.a	24	70	16	578	163	7.7	35.5	n.a	0.23	2.2	0.95
Jinchuan	Segment I	No. 24	I 11-E7	Cu-poor NTS	4		12.45	2.75	1.75	660	n.a	n.a	16	23	14	66	151	5.9	38.1	n.a	0.09	2.46	0.84
Jinchuan	Segment I	No. 24	I 11-E10	Cu-poor NTS	4		12.7	2.67	1.59	670	n.a	n.a	12	38	12	22	108	2.2	36.9	n.a	0.12	2.03	0.77
Jinchuan	Segment I	No. 24	I 15-A1	Cu-poor NTS	4		11.7	2.68	1.89	740	n.a	n.a	122	82	32	116	181	1.7	33.9	n.a	0.05	4.02	3.27
Jinchuan	Segment I	No. 24	I 16-E12	Cu-poor NTS	4		6.42	1.38	0.53	390	n.a	n.a	110	131	32	225	145	1.1	19.5	n.a	0.06	1.52	0.73
Jinchuan	Segment I	No. 24	I 24-A2	Cu-poor NTS	4		6.76	1.76	0.82	526	n.a	n.a	45	62	18	58	342	2.4	n.a	n.a	0.07	n.a	1.68
Jinchuan	Segment III	No. 24	III7-B1	Cu-poor NTS	4		12.51	3.06	1.59	540	n.a	n.a	169	142	54	635	861	2.9	17.6	n.a	0.08	3.22	2.21
Jinchuan	Segment I	No. 24	JC06-801	Cu-poor MS	3		24.7	4.96	1.63	n.a	n.a	n.a	211	207	98	61	219	4.9	n.a	n.a	2.71	3.89	

续表 2-1 金川矿床 No.24 矿体和 Noril'sk-Talnakh 矿集区各类矿石 S、Ni、Cu、Co、PGE 和半金属元素全岩含量

Deposit	Intrusion	Mine	Sample ID	Ore type	R*	In-situ	S	Ni	Cu	Co	Re	Os	Ir	Ru	Rh	Pt	Pd	As	Se	Sn	Sb	Te	Bi
							wt%	wt%	wt%	ppm	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Jinchuan	Segment I	No. 24	JC06-802	Cu-poor MS	3		20.9	4.23	1.97	n.a	n.a	n.a	238	92	79	102	1216	3.9	n.a	n.a	n.a	5.07	1.49
Jinchuan	Segment I	No. 24	JC06-803	Cu-poor MS	3	Yes	32.2	6.11	1.6	n.a	n.a	n.a	313	504	159	84	570	5.6	60	n.a	0.70	1.98	2.06
Jinchuan	Segment I	No. 24	JC06-804	Cu-poor MS	3		33.6	6.09	2.4	n.a	n.a	n.a	220	354	123	36	187	5.4	n.a	n.a	n.a	1.79	1.43
Jinchuan	Segment I	No. 24	JC06-806	Cu-poor MS	3	Yes	32.7	5.94	1.5	n.a	n.a	n.a	570	537	168	60	579	4.8	76	n.a	<0.5	2.68	3.39
Jinchuan	Segment I	No. 24	JC06-807	Cu-poor MS	3	Yes	31.5	6.16	2.36	n.a	n.a	n.a	520	444	191	13	628	3.6	60	n.a	<0.5	1.75	1.58
Jinchuan	Segment I	No. 24	JC06-808	Cu-poor MS	3		31.4	5.95	1.71	n.a	n.a	n.a	392	420	168	42	467	3.7	n.a	n.a	n.a	2.15	1.7
Jinchuan	Segment I	No. 24	JC06-809	Cu-poor MS	3	Yes	29.7	5.7	2.12	n.a	n.a	n.a	604	496	202	12	731	3.5	70	n.a	<0.5	2.46	2.34
Jinchuan	Segment I	No. 24	JC06-811	Cu-poor MS	3		30.7	6.92	2.02	n.a	n.a	n.a	665	503	201	53	676	4.7	n.a	n.a	n.a	1.96	0.88
Jinchuan	Segment I	No. 24	JC06-818	Cu-poor MS	3		34	6.59	1.1	n.a	n.a	n.a	404	364	161	30	350	9	n.a	n.a	n.a	2.38	2.72
Jinchuan	Segment I	No. 24	L07-1	Cu-rich NTS	3		8.86	1.67	4	n.a	n.a	n.a	1	2	1	889	304	8.3	n.a	n.a	n.a	20.4	7.06
Jinchuan	Segment I	No. 24	L07-2	Cu-rich NTS	3		7.35	1.39	0.3	n.a	n.a	n.a	0	2	1	20	461	3.8	n.a	n.a	n.a	24.4	5.52
Jinchuan	Segment I	No. 24	L07-3	Cu-rich NTS	3		9.24	1.53	0.3	n.a	n.a	n.a	1	2	1	90	446	4.8	n.a	n.a	n.a	13.3	4
Jinchuan	Segment I	No. 24	L07-4	Cu-rich NTS	3		9.03	4.46	1.7	n.a	n.a	n.a	1	2	2	64	731	5.4	n.a	n.a	n.a	10.8	6.18
Jinchuan	Segment I	No. 24	L07-5	Cu-rich NTS	3		8.68	2.64	0.6	n.a	n.a	n.a	1	2	2	144	516	7.3	n.a	n.a	n.a	7.43	1.55
Jinchuan	Segment I	No. 24	L07-6	Cu-rich NTS	3		8.16	2.88	2.9	n.a	n.a	n.a	1	2	3	47	331	6.3	n.a	n.a	n.a	3.96	2.41
Jinchuan	Segment I	No. 24	L07-7	Cu-rich NTS	3		6.13	0.56	0.5	n.a	n.a	n.a	2	2	1	70	172	5.2	n.a	n.a	n.a	3.36	1.59
Jinchuan	Segment I	No. 24	L07-9	Cu-rich NTS	3		5.89	1.45	0.4	n.a	n.a	n.a	1	2	1	1758	349	6.6	n.a	n.a	n.a	11.8	7.73
Jinchuan	Segment I	No. 24	L07-10	Cu-rich NTS	3		5.35	1.93	3.3	n.a	n.a	n.a	2	3	3	165	288	5.5	n.a	n.a	n.a	2.79	1.87
Jinchuan	Segment I	No. 24	L07-11	Cu-rich NTS	3		6.04	1.72	1.4	n.a	n.a	n.a	2	4	5	118	131	5.1	n.a	n.a	n.a	2.35	1.59
Jinchuan	Segment I	No. 24	L07-12	Cu-rich NTS	3		5.79	2.59	2.2	n.a	n.a	n.a	2	2	3	103	329	5.1	n.a	n.a	n.a	5.14	1.87
Jinchuan	Segment I	No. 24	L07-13	Cu-rich NTS	3		8.99	2.58	1.1	n.a	n.a	n.a	4	2	4	62	885	8.5	n.a	n.a	n.a	9.6	1.95
Jinchuan	Segment I	No. 24	L07-14	Cu-rich NTS	3		10.7	2.64	0.8	n.a	n.a	n.a	2	2	2	13	401	5.4	n.a	n.a	n.a	6.44	4.19
Jinchuan	Segment I	No. 24	I 24-A5	Cu-rich NTS	4		5.73	1.31	1.54	312	n.a	n.a	1	2	10	8774	1093	2.6	n.a	n.a	0.14	n.a	18
Jinchuan	Segment I	No. 24	I 6-8-C7	Cu-rich NTS	4		7.95	1.33	5.57	260	n.a	n.a	1	5	7	50440	1142	3.8	86.2	n.a	0.18	63.2	22.8
Jinchuan	Segment I	No. 24	I 6-8-C9	Cu-rich NTS	4		8.07	0.66	5.5	190	n.a	n.a	0	0	45	68067	1776	5.7	95.4	n.a	0.15	124	37.7
Jinchuan	Segment I	No. 24	I 6-8-C11	Cu-rich NTS	4		6.94	2.3	2.9	310	n.a	n.a	0	1	2	14103	1392	9.9	70.4	n.a	0.17	62	35.6
Jinchuan	Segment I	No. 24	I 6-8-C15	Cu-rich NTS	4		5.64	1.1	3.27	210	n.a	n.a	1	0	4	3974	583	4.9	43.6	n.a	0.13	22.1	11.1

表 2-2 金川矿床 No.24 矿体和 Noril'sk-Talnakh 矿集区块状矿石中 PGE 和半金属元素含量

Deposit	Sample	Ore type	Mineral	Spot	59Co	60Ni	63Cu	66Zn	185Re	189Os	193Ir	Ru	103Rh	195Pt	Pd	197Au	109Ag	111Cd	75As	77Se	118Sn	121Sb	125Te	209Bi
					ppm	ppm	ppm	ppm	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
					D.L.	0.036		0.268	0.763	12	62	8	23	9	15	12	0.009		0.156					
Jinchuan	JC06-803	MS	Po	1	61	6803	0.8	0.38	453	521	262	840	39	8	21	0.013	1.66	0.08	0.33	109	0.03	0.04	0.34	0.43
				2	153	6468	0.6	0.38	99	1253	374	1237	72	8	6	0.047	2.88	0.08	0.41	105	0.03	0.04	0.34	0.86
				3	99	4059	0.1	0.38	102	493	100	559	14	8	24	0.012	2.76	0.08	0.33	111	0.08	0.10	1.00	1.65
				4	114	3828	0.1	0.38	595	1472	515	1328	31	8	6	0.005	1.33	0.08	0.17	102	0.04	0.05	0.53	0.69
				5	83	5029	1.0	0.38	208	705	356	843	15	8	6	0.015	2.42	0.08	0.15	106	0.04	0.05	0.48	0.73
				6	104	4455	0.1	0.38	379	517	140	668	36	18	6	0.005	2.23	0.08	0.12	99	0.03	0.04	0.39	0.70
				7	102	3865	0.1	0.38	615	591	346	726	50	8	6	0.005	2.02	0.08	0.27	122	0.07	0.09	0.91	0.82
				8	49	5412	1.2	0.38	883	353	39	443	5	8	34	0.005	2.76	0.08	0.14	92	0.04	0.04	2.64	0.84
				9	75	4581	0.5	0.38	171	566	21	609	14	8	6	0.005	3.41	0.08	0.10	103	0.03	0.03	0.34	1.96
				10	58	5929	3.5	0.38	143	745	58	1040	10	8	6	0.005	5.80	0.08	0.41	144	0.11	0.13	1.48	1.53
Jinchuan	JC06-806	MS	Po	1	64	6623	36.8	0.38	257	489	4	585	5	8	6	0.005	5.02	0.08	0.43	140	0.11	0.14	1.57	4.27
				2	264	7235	22.2	0.38	126	368	10	638	5	8	29	0.037	4.38	0.08	0.10	113	0.03	0.03	0.37	0.67
				3	50	7033	1830.8	1.69	147	946	26	1007	15	8	48	0.047	4.37	0.22	0.16	103	0.04	0.05	0.58	1.72
				4	34	6571	5.6	0.38	129	1088	61	1214	23	8	13	0.014	0.59	0.08	0.11	118	0.03	0.03	0.37	0.43
				5	46	6960	15.5	0.38	34	974	48	967	5	8	6	0.005	0.86	0.08	0.58	93	0.15	0.19	2.14	0.65
				6	22	5966	3.6	0.38	278	939	45	1190	35	8	6	0.070	1.54	0.08	0.27	114	0.07	0.09	0.98	1.04
				7	39	6058	1.6	0.38	6	807	4	816	5	8	57	0.005	0.58	0.08	0.15	109	0.04	0.05	0.54	0.33
				8	39	5767	0.5	0.38	373	915	4	959	5	8	12	0.033	0.47	0.08	0.15	111	0.04	0.05	0.53	0.83
				9	30	5639	1.0	0.38	34	606	4	1018	5	63	6	0.005	1.47	0.08	0.27	129	0.07	0.09	1.99	0.75
				10	301	6256	481.5	0.38	1068	1005	20	860	28	8	16	0.021	3.37	0.08	0.37	132	0.09	0.12	4.38	0.88
Jinchuan	JC06-807	MS	Po	1	58	6655	745.9	0.38	263	740	514	893	37	8	36	0.026	2.46	0.08	0.27	101	0.19	0.09	1.02	0.40
				2	29	6027	0.1	0.38	124	810	395	940	119	8	72	0.038	1.06	0.21	0.16	122	0.04	0.05	0.57	0.59
				3	45	5352	0.5	0.38	184	862	315	932	119	8	6	0.005	0.57	0.08	0.17	112	0.04	0.05	0.59	0.78
				4	15	5743	0.8	0.38	301	1032	311	921	61	8	6	0.005	0.59	0.08	0.13	113	0.03	0.04	1.37	0.33
				5	23	5418	0.1	0.38	6	899	337	1000	106	8	6	0.074	1.14	0.08	0.15	90	0.03	0.04	0.52	1.45
				6	50	4201	0.1	0.38	247	1263	374	933	69	8	6	0.024	0.20	0.08	0.15	118	0.03	0.04	0.51	0.43
				7	27	6146	0.6	0.38	251	975	312	1081	94	8	16	0.005	0.71	0.08	0.13	111	0.03	0.04	0.45	0.27
				8	34	5429	0.3	0.38	71	535	112	662	53	8	6	0.013	2.29	0.08	0.18	135	0.04	0.05	1.85	0.29
				9	19	5547	0.1	0.38	630	879	104	688	5	36	6	0.017	2.45	0.08	0.12	103	0.03	0.03	0.40	0.37
				10	24	4984	0.6	1.59	88	867	162	629	5	8	97	0.005	1.32	0.28	0.12	98	0.03	0.04	0.42	1.26

注释： MS=块状矿石； Po=磁黄铁矿， Pn=镍黄铁矿， Ccp=黄铜矿

注释：红色字体=含量低于 LA-ICP-MS 检出限，用 1/2 检出限表示；橙色底纹=异常值

续表 2-2 金川矿床 No.24 矿体和 Noril'sk-Talnakh 矿集区块状矿石贱金属硫化物 PGE 和半金属元素 LA-ICP-MS 分析数据

Deposit	Sample	Ore type	Mineral	Spot	59Co	60Ni	63Cu	66Zn	185Re	189Os	193Ir	Ru	103Rh	195Pt	Pd	197Au	109Ag	111Cd	75As	77Se	118Sn	121Sb	125Te	209Bi
					ppm	ppm	ppm	ppm	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Jinchuan	JC06-807	MS	Po	11	44	3087	0.7	0.38	605	835	828	776	170	8	6	0.029	0.47	0.08	0.16	116	0.03	0.34	1.79	0.82
	Po		1	70	5985	128.8	0.38	30	1055	361	1223	85	8	19	0.005	4.32	0.08	0.45	129	0.10	0.13	1.58	1.03	
	Po		2	40	5887	54.8	0.38	166	1011	518	1147	87	8	20	0.005	0.15	0.08	0.11	119	0.02	0.03	0.39	0.36	
	Po		3	23	5812	0.8	0.38	500	1039	357	997	88	8	34	0.005	0.20	0.08	0.15	119	0.03	0.04	0.50	0.40	
	Po		4	19	5107	0.4	0.38	984	1406	657	1151	107	8	6	0.005	0.86	0.08	0.17	120	0.03	0.05	0.57	1.59	
	Po		5	37	5706	6.4	0.38	860	553	666	968	23	22	6	0.035	0.99	0.08	0.22	138	0.05	0.06	0.76	0.61	
	Po		6	27	5198	15.3	0.38	26	1237	514	1403	16	8	6	0.018	1.60	0.08	0.34	129	0.07	0.10	1.18	1.24	
	Po		7	16	6364	4.0	0.38	111	151	68	386	31	8	6	0.039	2.09	0.08	0.18	111	0.04	0.05	1.58	0.70	
	JC06-809	MS	Pn	1	9902	413489	23.8	1.55	101	466	72	718	17	8	6	0.005	5.17	0.08	0.11	78	0.22	0.04	0.49	0.84
			Pn	2	13705	348222	6897.7	9.00	695	1301	591	1526	148	24	3655	0.101	3.13	0.70	0.16	107	0.04	0.05	0.55	0.54
			Pn	3	10473	446660	12.5	3.35	560	628	790	1492	252	8	4007	0.036	6.89	0.08	0.29	103	0.03	0.30	8.74	0.40
			Pn	4	11437	402131	4.3	0.38	6	851	614	1033	46	8	3227	0.005	3.54	0.08	0.86	90	0.04	0.05	2.17	0.32
			Pn	5	11474	434732	4.0	1.04	316	562	332	1344	246	8	3746	0.005	2.59	0.08	0.18	135	0.04	0.05	8.74	0.31
			Pn	6	10302	388674	4.6	0.86	324	741	374	825	199	8	3030	0.005	8.57	0.08	0.63	129	0.04	0.11	46.03	0.41
			Pn	7	11739	396522	8.1	0.38	32	317	171	645	11	40	3523	0.005	2.48	0.08	0.24	123	0.05	0.07	3.41	0.20
			Pn	8	7692	297658	3.3	1.64	1003	215	237	584	110	8	2678	0.011	6.44	0.08	0.96	102	0.03	0.11	27.50	1.27
			Pn	9	10943	385267	10.6	0.38	431	234	109	343	66	8	2914	0.005	5.98	0.08	0.23	100	0.05	0.07	10.49	1.10
			Pn	10	9576	379092	2.2	0.38	140	650	210	873	55	8	2869	0.005	3.80	0.08	0.12	127	0.03	0.09	12.63	0.17
			Pn	11	11320	429272	1.1	0.38	117	643	34	659	240	31	3190	0.005	5.19	0.08	1.05	133	0.03	0.04	59.41	0.33
JC06-806	MS	MS	Pn	1	11573	376195	15.1	0.38	124	1229	4	1143	22	8	2451	0.005	6.12	0.08	0.15	104	0.03	0.05	0.59	0.10
			Pn	2	10095	333863	8.6	0.38	82	867	19	1037	24	8	2660	0.005	3.63	0.08	0.37	84	0.04	0.06	0.76	0.07
			Pn	3	10629	380975	7.1	0.38	196	676	13	709	43	8	3212	0.005	4.66	0.08	0.20	108	0.05	0.06	2.12	0.09
			Pn	4	10059	319973	9.7	1.08	49	507	22	947	24	104	3791	0.005	5.49	0.08	1.04	94	0.03	0.04	1.97	0.06
			Pn	5	10779	364010	7.1	0.38	62	1430	17	1050	90	8	2863	0.005	5.09	0.08	1.42	111	0.03	0.04	10.33	0.09
			Pn	6	11160	388112	7.4	0.38	99	1106	47	1041	125	8	2988	0.005	4.06	0.08	0.82	89	0.04	0.06	2.70	0.07
			Pn	7	10838	375811	12.1	0.38	67	144	4	340	5	20	3048	0.005	8.71	0.08	0.96	148	0.07	0.10	32.59	0.03
			Pn	8	10845	363700	24.4	0.38	6	374	15	332	127	8	2504	0.005	4.04	0.08	0.19	95	0.04	0.06	0.78	0.02
			Pn	9	11147	431869	8.0	0.38	95	493	9	650	5	8	2956	0.005	12.94	0.08	0.22	120	0.05	0.07	0.92	0.10
			Pn	10	10031	400388	9.5	0.38	17	1519	74	1886	28	8	2644	0.005	6.21	0.08	2.54	133	0.05	0.07	2.23	0.25
JC06-807	MS	MS	Pn	1	11316	429205	6.2	0.38	6	206	498	555	1311	42	2813	0.005	4.09	0.08	0.14	113	0.03	0.05	27.96	0.06
			Pn	2	9313	379144	10.2	1.02	49	1637	607	1082	2684	8	2646	0.005	8.77	0.08	0.18	117	0.04	0.06	35.97	0.81
			Pn	3	10872	447331	21.3	0.86	46	824	111	846	47	8	3787	0.316	6.35	0.08	0.16	96	0.04	0.05	0.74	0.73

续表 2-2 金川矿床 No.24 矿体和 Noril'sk-Talnakh 矿集区块状矿石贱金属硫化物 PGE 和半金属元素 LA-ICP-MS 分析数据

Deposit	Sample	Ore type	Mineral	Spot	59Co	60Ni	63Cu	66Zn	185Re	189Os	193Ir	Ru	103Rh	195Pt	Pd	197Au	109Ag	111Cd	75As	77Se	118Sn	121Sb	125Te	209Bi
					ppm	ppm	ppm	ppm	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
JC06-807	MS	Pn	4	10420	408779	12.1	0.38	6	31	4	274	102	58	3667	0.005	2.74	0.37	0.42	101	0.03	0.05	16.65	0.14	
			5	10383	422935	15.1	0.38	6	31	57	284	31	8	2671	0.005	11.34	0.08	0.18	122	0.05	0.06	27.47	0.07	
			6	10962	382057	10.4	0.38	20	234	162	2219	1439	8	3014	0.005	5.11	0.08	0.32	173	0.04	0.05	74.24	0.01	
			7	10347	394912	12.4	0.38	25	31	31	210	112	8	2634	0.005	11.20	0.08	0.14	91	0.03	0.05	0.62	0.15	
			8	10158	404316	13.2	0.38	148	501	131	3151	1165	8	3532	0.005	5.14	0.08	0.14	109	0.04	0.05	17.97	0.13	
			9	10110	407457	11.3	0.38	34	97	20	421	62	58	2660	0.005	6.62	0.08	0.15	134	0.04	0.05	18.95	0.07	
			10	10458	428776	7.1	0.87	136	181	4	644	5	8	2808	0.005	9.19	0.08	0.11	98	0.03	0.04	1.26	0.21	
			11	9921	439376	11.7	1.42	139	743	368	1657	1034	8	2910	0.020	10.50	0.08	0.65	283	0.16	0.22	80.74	0.29	
			12	9562	378321	10.3	0.38	35	162	38	291	22	8	1824	0.005	10.68	0.08	0.20	92	0.05	0.07	0.92	0.35	
			13	10541	392010	6.7	0.38	101	414	328	800	368	74	2701	0.005	8.70	0.08	0.34	137	0.03	0.04	28.92	0.17	
			14	9966	381741	7.7	0.38	852	781	486	792	74	8	3020	0.005	3.78	0.08	0.20	106	0.02	0.03	1.44	0.09	
			15	11300	386919	4.3	0.38	486	1053	352	542	397	8	3743	0.005	3.50	0.08	0.49	119	0.05	0.70	10.69	0.21	
Jinchuan	JC06-809	MS	1	9482	386084	6.8	1.29	72	115	62	442	45	24	2840	0.005	4.14	0.08	0.42	104	0.04	0.05	0.66	0.12	
			2	10980	419477	7.4	0.38	143	386	58	439	11	8	2438	0.005	2.23	0.08	0.20	112	0.03	0.04	10.46	0.13	
			3	10388	380174	6.1	0.38	61	533	175	591	13	8	2419	0.005	5.00	0.08	0.36	158	0.09	0.12	1.70	0.04	
			4	9611	370083	8.9	0.38	6	1098	500	1089	693	8	2641	0.005	4.45	0.29	0.13	115	0.03	0.04	0.59	0.01	
			5	9924	404508	8.0	0.38	306	904	423	788	5	8	2412	0.005	3.69	0.08	0.16	105	0.04	0.05	0.74	0.08	
			6	10555	384064	11.8	0.38	447	864	502	646	408	66	3971	0.032	4.75	0.59	0.29	113	0.03	0.04	26.53	0.04	
			7	10874	410642	10.2	0.38	6	248	292	505	138	8	2819	0.005	4.78	0.08	0.14	109	0.03	0.45	4.84	0.06	
			8	10396	377960	5.9	0.38	232	337	403	1258	940	18	3495	0.005	3.14	0.08	0.19	157	0.05	0.06	69.80	0.06	
			9	11139	421965	8.7	1.14	565	851	322	787	199	8	3667	0.025	5.01	0.08	0.27	108	0.07	0.04	12.55	0.01	
			10	10157	423803	8.0	0.38	24	172	44	286	5	8	2939	0.005	6.38	0.08	0.17	118	0.04	0.06	0.79	0.02	
			11	11099	447429	7.2	0.38	25	1551	65	1729	467	8	4182	0.017	7.23	0.08	0.37	161	0.04	0.17	10.08	0.09	
			12	10845	369207	15.3	1.23	6	418	141	649	133	8	3205	0.005	9.36	0.08	0.41	105	0.10	0.14	10.03	0.16	
JC06-803	MS	Ccp	1	9	1251	333472	282	22	165	44	208	70	8	6	0.013	7.99	2.56	0.16	114	0.30	0.20	0.70	3.09	
			2	2	245	349289	338	115	31	20	40	5	8	177	0.011	8.81	3.69	0.55	99	0.28	0.05	0.62	3.74	
			3	1	52	341455	433	152	281	315	222	5	8	45	0.005	5.86	2.43	0.37	92	0.26	0.15	1.49	1.40	
			4	27	1887	334270	161	286	358	50	340	10	8	6	0.023	8.20	2.46	0.82	108	0.07	0.04	0.58	2.42	
JC06-806	MS	Ccp	1	1	36	343916	536	28	90	4	181	5	8	6	0.018	4.00	2.69	0.16	144	0.58	0.05	0.69	1.57	
			2	2	78	332822	370	24	31	4	58	5	8	99	0.005	4.77	2.58	0.14	128	0.67	0.20	0.63	2.51	
			3	7	240	335951	370	22	31	4	74	47	18	104	0.022	5.38	3.33	0.18	151	0.71	0.16	5.02	1.73	
			4	11	323	341278	315	35	31	4	169	5	21	6	0.024	4.72	2.94	0.15	145	0.54	0.19	0.64	1.82	
			5	2	92	342128	418	18	31	4	110	5	17	92	0.035	7.32	2.51	0.16	128	0.68	0.13	1.85	1.88	

续表 2-2 金川矿床 No.24 矿体和 Noril'sk-Talnakh 矿集区块状矿石贱金属硫化物 PGE 和半金属元素 LA-ICP-MS 分析数据

Deposit	Sample	Ore type	Mineral	Spot	59Co	60Ni	63Cu	66Zn	185Re	189Os	193Ir	Ru	103Rh	195Pt	Pd	197Au	109Ag	111Cd	75As	77Se	118Sn	121Sb	125Te	209Bi	
					ppm	ppm	ppm	ppm	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	
Jinchuan	JC06-806	MS	Ccp	6	8	382	347333	179	179	31	4	147	5	27	50	0.015	10.23	2.55	0.11	103	0.72	0.16	0.47	0.91	
			Ccp	1	18	342	337653	210	313	129	4	86	27	8	35	0.005	7.24	1.48	0.11	102	0.30	0.04	0.48	1.21	
	JC06-807		Ccp	2	3	102	322548	460	6	31	4	88	5	8	37	0.026	3.70	2.72	0.11	107	1.03	0.03	1.26	0.84	
			Ccp	3	2	55	341403	186	20	31	16	59	5	8	6	0.005	3.34	1.34	0.16	115	0.51	0.05	0.66	0.36	
			Ccp	4	1	37	331007	285	6	31	4	111	5	8	6	0.035	3.48	1.68	0.15	125	0.54	0.05	0.65	0.50	
			Ccp	5	1	67	372621	340	27	31	4	39	5	19	6	0.014	4.37	2.14	0.11	111	0.39	0.04	0.48	0.39	
			Ccp	6	1	56	331767	256	470	416	4	12	5	8	22	0.009	4.36	1.31	0.16	115	0.40	0.05	1.94	1.21	
			Ccp	7	1	28	346458	274	505	81	4	100	5	8	23	0.005	5.26	1.62	0.13	105	0.40	0.04	1.57	0.79	
	JC06-809		Ccp	1	2	265	329019	451	110	298	66	392	5	8	6	0.010	2.56	1.12	0.11	91	0.12	0.03	0.48	1.43	
			Ccp	2	2	115	352675	242	172	161	4	114	5	8	6	0.010	2.57	0.82	0.10	114	0.06	0.03	0.95	1.95	
			Ccp	3	0	23	336439	205	56	31	9	53	5	34	6	0.005	3.01	1.41	0.16	114	0.09	0.05	2.87	0.39	
			Ccp	4	6	329	339993	129	189	124	4	48	5	8	6	0.015	5.61	1.25	0.14	105	0.16	0.04	0.59	3.17	
			Ccp	5	1	281	350320	211	615	31	4	101	5	8	6	0.005	1.75	1.08	0.11	80	0.14	0.03	0.46	0.64	
			Ccp	6	7	534	319158	155	6	82	22	95	5	8	6	0.005	4.53	1.33	0.13	83	0.10	0.04	0.57	2.44	
			Ccp	7	7	173	338286	178	17	235	23	101	5	8	6	0.033	4.88	1.54	0.15	89	0.03	0.05	0.65	2.48	
			Ccp	8	2	93	340586	238	31	31	26	47	5	8	6	0.005	4.77	1.86	0.25	144	0.13	0.08	1.09	1.40	
			Ccp	9	1	49	322276	183	185	86	4	128	5	8	6	0.005	6.39	1.14	0.18	139	0.11	0.05	0.77	2.07	
Noril'sk	Rn32	MS	Po	1	62	7646	1	0.38	52	81	63	159	786	89	6	0.005	0.12	0.08	0.02	37	0.01	0.01	0.40	0.10	
			Po	2	65	8042	1	0.38	93	94	30	170	564	8	6	0.005	0.10	0.08	0.11	41	0.00	0.06	0.44	0.08	
			Po	3	79	7579	1	0.38	117	31	49	154	1038	8	6	0.005	0.39	0.08	0.02	48	0.01	0.01	1.58	0.09	
			Po	4	67	6026	0	0.38	88	31	4	93	515	8	6	0.005	0.26	0.08	0.02	41	0.03	0.01	1.12	0.12	
			Po	5	65	7920	1	0.38	91	96	30	153	918	98	17	0.005	0.10	0.08	0.01	36	0.00	0.01	1.11	0.07	
			Po	6	51	6489	0	0.38	72	31	36	122	664	104	6	0.005	0.76	0.08	0.10	38	0.00	0.01	0.83	0.09	
			Po	7	70	55338	1	0.38	48	31	12	186	767	95	6	0.005	2.91	0.08	0.01	45	0.13	0.02	1.10	0.30	
			Po	8	65	6886	1	0.38	103	31	27	157	1009	181	6	0.005	0.24	0.08	0.04	39	0.00	0.02	0.22	0.11	
	Rn33	MS	Po	1	88	5925	2	0.38	98	31	29	76	423	20	57	0.005	1.55	0.12	0.14	64	0.03	0.04	0.52	0.10	
			Po	2	51	5892	1	0.38	100	31	41	59	569	80	36	0.005	2.69	0.12	0.14	71	0.03	0.04	1.88	0.25	
			Po	3	70	5062	2	0.38	105	31	33	46	719	71	31	0.005	0.90	0.12	0.13	60	0.05	0.04	0.51	0.13	
			Po	4	65	6309	1	0.38	143	67	12	115	639	83	6	0.026	0.74	0.12	0.14	63	0.02	0.04	0.56	0.14	
			Po	5	79	6496	1	0.38	137	31	33	116	589	58	52	0.005	2.32	0.12	0.11	60	0.02	0.08	1.22	0.13	
			Po	6	72	5019	3	0.38	156	31	174	2173	1106	907	28	0.005	1.86	0.12	0.08	54	0.14	0.02	1.45	0.71	
	Rn61	MS	Po	7	61	5884	1	0.38	147	31	38	132	613	61	6	0.005	0.14	0.12	0.11	65	0.02	0.07	0.43	0.25	
			Po	1	33	5361	3	0.78	188	117	164	729	2101	8	6	0.005	0.34	0.08	0.04	45	0.01	0.01	1.27	0.01	

续表 2-2 金川矿床 No.24 矿体和 Noril'sk-Talnakh 矿集区块状矿石贱金属硫化物 PGE 和半金属元素 LA-ICP-MS 分析数据

Deposit	Sample	Ore type	Mineral	Spot	59Co	60Ni	63Cu	66Zn	185Re	189Os	193Ir	Ru	103Rh	195Pt	Pd	197Au	109Ag	111Cd	75As	77Se	118Sn	121Sb	125Te	209Bi
					ppm	ppm	ppm	ppm	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Noril'sk	Rn61	MS	Po	2	33	5553	2	0.38	207	138	149	771	1891	32	6	0.005	0.14	0.08	0.10	49	0.02	0.02	0.97	0.21
			Po	3	35	5026	2	0.38	207	112	157	667	2030	85	6	0.005	0.13	0.08	0.16	49	0.02	0.01	0.71	0.03
			Po	4	34	5268	1	0.38	239	174	171	631	2200	8	6	0.005	0.11	0.08	0.02	49	0.01	0.01	0.47	0.01
	Rn63	MS	Po	1	39	6397	1	0.38	192	105	97	338	2183	8	6	0.005	0.12	0.08	0.09	42	0.01	0.04	0.37	0.05
			Po	2	96	8018	0	0.80	140	70	78	332	2034	45	121	0.005	0.13	0.15	0.08	35	0.01	0.01	0.31	0.03
			Po	3	40	6089	1	0.38	165	31	118	341	1889	103	6	0.005	0.13	0.08	0.02	42	0.02	0.02	0.09	0.08
			Po	4	47	6745	1	0.38	118	122	83	350	1781	8	6	0.005	0.13	0.08	0.02	42	0.03	0.01	0.87	0.04
			Po	5	40	6023	1	0.38	151	94	96	295	1683	97	6	0.005	0.16	0.08	0.10	44	0.02	0.03	1.42	0.08
			Po	6	43	6008	1	0.38	172	96	127	380	1827	8	6	0.005	0.35	0.08	0.10	47	0.03	0.06	0.38	0.02
			Po	7	53	6729	1	0.38	159	73	118	315	1737	8	6	0.005	0.15	0.08	0.02	44	0.01	0.01	0.10	0.09
	Rn65	MS	Po	1	107	4227	1	0.38	278	310	352	2416	3261	8	17	0.005	0.20	0.08	0.16	33	0.01	0.01	0.73	0.02
			Po	2	84	3584	1	0.38	398	437	333	2315	3097	8	6	0.005	0.12	0.08	0.06	27	0.03	0.01	0.29	0.01
			Po	3	126	4448	1	0.38	421	420	405	3048	3200	8	6	0.005	0.16	0.08	0.02	43	0.01	0.01	0.45	0.00
			Po	4	60	5150	1	0.38	402	620	366	3170	3459	8	6	0.005	0.35	0.08	0.18	45	0.04	0.03	1.41	0.01
			Po	5	63	6067	1	0.38	328	426	430	2777	3285	8	6	0.005	0.11	0.08	0.02	39	0.02	0.01	0.49	0.00
			Po	6	62	6478	1	0.38	503	531	599	3053	3213	8	6	0.005	0.12	0.08	0.02	29	0.06	0.01	0.53	0.00
			Po	7	50	5675	1	0.38	334	345	439	2971	3153	8	6	0.005	0.11	0.08	0.02	42	0.01	0.03	0.66	0.00
	Rn32	MS	Pn	1	20127	401646	1	0.38	60	31	20	139	635	2877	74472	0.005	2.18	0.08	0.15	36	0.00	0.00	0.65	0.11
			Pn	2	14517	310629	1	0.38	66	31	44	99	81	767	30841	0.010	1.05	0.08	0.02	15	0.01	0.00	0.17	0.15
			Pn	3	16648	378225	1	0.38	148	31	4	94	5	1266	56773	0.005	0.79	0.08	0.28	52	0.07	0.03	0.07	0.12
			Pn	4	19490	418143	0	0.38	140	31	43	159	617	526	58581	0.005	1.78	0.08	0.23	41	0.00	0.01	0.50	0.06
			Pn	5	17476	395738	74	221.46	6	31	4	119	5	1292	50686	0.035	6.24	1.60	0.10	44	0.02	0.01	0.18	0.37
			Pn	6	17010	404784	0	29.78	6	31	4	173	5	1332	57375	0.005	1.47	0.19	0.04	27	0.03	0.02	2.01	0.13
			Pn	7	13872	370407	16	1.97	385	199	160	411	494	1965	58237	0.005	2.35	0.08	0.13	39	0.04	0.01	0.51	0.03
			Pn	8	14851	328606	27	12.59	6	31	4	70	5	695	53253	0.034	3.35	0.08	0.11	30	0.01	0.01	0.99	0.40
			Pn	9	14276	335884	259	20.80	6	31	4	74	5	31	54718	0.005	2.99	0.12	0.12	41	0.01	0.01	0.80	0.18
	Rn33	MS	Pn	1	20928	379124	3	0.38	71	31	26	254	307	1462	44506	0.005	4.11	0.12	0.50	52	0.07	0.03	0.85	0.01
			Pn	2	19875	358660	9	0.38	89	31	18	265	280	1333	36817	0.035	7.99	0.12	0.53	60	0.15	0.38	0.96	0.06
			Pn	3	18672	392514	8	0.38	212	31	26	319	252	2122	34819	0.005	8.77	0.12	0.26	59	0.18	0.08	1.13	0.34
			Pn	4	16623	415661	10	0.38	139	31	59	442	154	2737	31100	0.005	12.12	0.12	0.12	53	0.08	0.04	1.87	0.54
	Rn61	MS	Pn	1	15536	370812	3	0.38	195	149	121	303	1336	434	63628	0.005	1.03	0.09	0.13	52	0.01	0.01	0.39	0.04
			Pn	2	17929	411812	0	0.38	178	175	142	527	2194	350	61592	0.005	2.56	0.08	0.10	40	0.03	0.01	0.82	0.21
			Pn	3	16509	386982	1	0.38	137	85	109	430	1505	136	73764	0.005	3.82	0.08	0.19	40	0.01	0.01	0.98	0.18

续表 2-2 金川矿床 No.24 矿体和 Noril'sk-Talnakh 矿集区块状矿石贱金属硫化物 PGE 和半金属元素 LA-ICP-MS 分析数据

Deposit	Sample	Ore type	Mineral	Spot	59Co	60Ni	63Cu	66Zn	185Re	189Os	193Ir	Ru	103Rh	195Pt	Pd	197Au	109Ag	111Cd	75As	77Se	118Sn	121Sb	125Te	209Bi
					ppm	ppm	ppm	ppm	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Noril'sk	Rn61	MS	Pn	4	15906	372365	1	0.38	158	127	126	388	1581	283	79256	0.005	1.67	0.08	0.08	45	0.01	0.04	0.78	0.10
			Pn	5	15185	383783	1	0.38	148	31	171	288	1635	508	95497	0.005	0.72	0.08	0.10	42	0.01	0.01	1.06	0.03
			Pn	6	16572	363599	0	0.38	154	97	110	337	1810	1088	74488	0.005	0.53	0.08	0.17	50	0.00	0.04	0.40	0.01
	Rn63	MS	Pn	1	16216	386174	1	0.38	71	69	53	360	1282	1542	89023	0.005	4.14	0.08	0.21	45	0.01	0.01	0.24	0.03
			Pn	2	15543	361521	0	0.38	98	31	58	211	1289	1012	41983	0.005	0.75	0.08	0.12	39	0.01	0.01	0.45	0.01
			Pn	3	17641	373804	1	0.38	125	118	72	278	1301	1101	85225	0.005	3.78	0.08	0.09	42	0.02	0.01	0.22	0.04
			Pn	4	16111	385891	1	0.38	93	99	62	238	1484	1268	87953	0.005	2.12	0.08	0.10	30	0.08	0.01	0.49	0.07
			Pn	5	16194	382477	1	0.38	144	107	50	223	1331	2300	97421	0.047	0.81	0.08	0.03	39	0.01	0.01	0.58	0.08
			Pn	6	14642	334514	0	0.38	77	31	9	56	5	1280	69360	0.005	0.99	0.09	0.05	37	0.02	0.04	0.25	0.08
			Pn	7	15508	359690	1	0.38	130	31	4	295	175	2036	68346	0.005	0.43	0.08	0.26	52	0.16	0.03	1.17	0.32
			Pn	8	17126	391916	0	0.38	50	31	24	145	198	1587	51265	0.005	1.55	0.08	0.22	37	0.06	0.01	1.14	0.07
Noril'sk	Rn65	MS	Pn	1	20788	359255	1	0.38	238	285	294	1862	2333	62	31413	0.005	2.08	0.08	0.26	31	0.02	0.01	0.73	0.05
			Pn	2	19735	368722	46	0.38	354	258	371	1395	2052	79	49025	0.005	0.70	0.08	0.14	31	0.01	0.01	0.71	0.04
			Pn	3	17844	366164	38	1.33	6	31	4	34	5	132	29721	0.040	0.79	0.08	0.47	49	0.05	0.02	0.67	0.07
			Pn	4	14669	360024	38392	487.47	250	256	288	1696	309	190	25829	0.005	4.12	1.48	0.38	28	0.15	0.08	0.72	0.13
			Pn	5	14235	386054	3531	835.75	6	31	4	144	5	8	23209	0.005	2.36	2.66	0.05	40	0.34	0.01	1.87	0.01
			Pn	6	20686	399405	2	0.38	233	302	302	2053	2645	27	34770	0.005	1.43	0.08	0.39	27	0.02	0.02	0.10	0.02
	Rn32	MS	Ccp	1	0	43	329215	172	99	125	4	202	5	129	61	0.005	0.69	3.33	0.04	36	0.06	0.01	0.16	0.11
			Ccp	2	0	59	333095	914	6	31	4	40	52	194	251	0.005	0.88	9.44	0.13	47	0.56	0.03	1.65	0.12
			Ccp	3	0	57	317323	405	6	31	4	77	107	93	93	0.005	0.66	6.07	0.07	47	1.15	0.04	0.65	0.05
			Ccp	4	0	52	344645	302	6	31	4	47	24	8	25	0.021	0.90	6.03	0.01	33	0.32	0.02	1.81	0.09
			Ccp	5	0	56	347704	555	6	71	4	88	5	88	289	0.005	0.74	8.53	0.01	48	0.27	0.01	1.79	0.05
			Ccp	6	0	50	334975	279	6	31	4	23	48	51	36	0.005	0.56	4.85	0.11	50	0.13	0.01	1.21	0.08
			Ccp	7	0	66	336109	231	6	31	4	12	16	8	105	0.005	1.20	4.56	0.06	48	0.03	0.01	1.35	0.09
Rn33	MS	MS	Ccp	1	3	126	386421	440	6	80	66	12	87	477	354	0.034	1.69	14.97	0.18	64	1.69	0.06	1.87	0.10
			Ccp	2	1	52	330067	198	6	31	4	137	147	134	211	0.005	1.27	5.50	0.40	87	1.31	0.13	1.48	0.11
			Ccp	3	1	48	323781	365	16	31	13	103	5	103	72	0.005	1.19	5.12	0.22	70	1.47	0.07	2.70	0.12
			Ccp	4	1	82	365097	209	20	31	4	62	52	37	221	0.005	2.46	5.58	0.22	80	1.70	0.07	2.19	0.09
Rn61	MS	MS	Ccp	1	0	47	328614	243	22	31	10	67	33	194	84	0.012	1.11	2.67	0.05	38	0.88	0.06	3.34	0.06
			Ccp	2	0	36	334249	260	16	31	4	37	5	57	6	0.005	1.36	4.84	0.01	56	0.93	0.02	2.82	0.07
			Ccp	3	0	231	320250	153	6	31	4	27	45	56	120	0.005	2.06	5.01	0.19	50	0.67	0.02	4.23	0.06
Rn63	MS	MS	Ccp	1	0	54	338031	431	6	31	4	29	80	90	72	0.005	1.18	4.15	0.19	44	0.85	0.08	0.53	0.04
			Ccp	2	0	54	357166	466	6	31	4	53	71	42	31	0.005	1.16	4.55	0.09	45	0.74	0.04	0.25	0.04

续表 2-2 金川矿床 No.24 矿体和 Noril'sk-Talnakh 矿集区块状矿石贱金属硫化物 PGE 和半金属元素 LA-ICP-MS 分析数据

Deposit	Sample	Ore type	Mineral	Spot	59Co	60Ni	63Cu	66Zn	185Re	189Os	193Ir	Ru	103Rh	195Pt	Pd	197Au	109Ag	111Cd	75As	77Se	118Sn	121Sb	125Te	209Bi
					ppm	ppm	ppm	ppm	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Noril'sk	Rn63	MS	Ccp	3	0	56	340185	486	6	31	4	84	31	8	76	0.005	1.72	4.28	0.17	48	0.82	0.06	1.85	0.05
			Ccp	4	0	47	333429	438	11	31	4	70	66	8	50	0.005	1.14	5.24	0.05	45	0.49	0.02	0.15	0.04
			Ccp	5	0	49	331939	217	160	31	92	54	53	8	38	0.005	1.21	2.62	0.02	45	0.43	0.05	1.35	0.03
			Ccp	6	4	153	339680	547	37	31	4	42	67	20	106	0.005	2.19	7.01	0.02	43	0.56	0.01	0.15	0.04
			Ccp	7	0	51	342588	346	6	31	4	33	80	90	6	0.013	1.51	3.84	0.02	47	0.78	0.01	0.89	0.03
	Rn65	MS	Ccp	1	1	68	334028	471	6	31	4	12	5	8	17	0.005	0.26	3.80	0.04	37	0.60	0.02	0.58	0.02
			Ccp	2	1	77	339447	1092	9	31	4	45	63	8	99	0.005	0.13	4.61	0.04	34	0.49	0.01	0.91	0.04
			Ccp	3	1	69	331445	539	19	31	4	31	13	8	60	0.005	0.30	3.82	0.06	38	0.54	0.05	2.33	0.02
			Ccp	4	0	75	337359	508	6	31	4	26	55	8	31	0.005	0.12	2.79	0.06	31	0.40	0.03	1.52	0.00

表 2-3 金川矿床 No.24 矿体和 Noril'sk 地区 Talnakh 矿集区块状矿石磁黄铁矿 (Po)、镍黄铁矿 (Pn) 和黄铜矿 (Ccp) 中 PGE 含量占全岩的比例

Deposit	Sample	Ore type	Mineral	BMS proportion	Co	Ir	Ru	Rh	Pt	Pd	As	Sb	Te	Bi
Jinchuan	JC06-803	MS	Po	62	4	44	102	11	6	1	3	5	26	31
			Pn	17	116	17	30	13	2	88	1	2	50	3
			Ccp	5	0	1	2	0	0	0	0	1	2	6
	JC06-806	MS	Po	64	3	3	110	5	8	2	3	11	18	15
			Pn	16	96	1	28	5	2	81	2	2	9	0
			Ccp	4	0	0	1	0	1	0	0	1	2	2
	JC06-807	MS	Po	58	1	38	112	23		2	3	9	29	17
			Pn	17	109	7	35	53	-	80	1	4	75	2
			Ccp	7	0	0	1	0		0	0	1	4	3
Noril'sk	JC06-809	MS	Po	56	1	41	116	19	-	1	4	8	23	19
			Pn	16	94	6	24	20	-	66	1	3	33	0
			Ccp	6	0	0	1	0	-	0	0	1	2	5
	Average		Po	60	2	31	110	14	7	2	3	8	24	21
			Pn	16	104	8	29	23	2	79	1	3	42	2
			Ccp	5	0	0	1	0	1	0	0	1	3	4
	Sum of averages			82	106	39	141	37	10	81	5	12	69	26
	Rn32	MS	Po	45	2	30	62	75	4	0	2	-	10	10
			Pn	8	98	6	12	4	11	81	1	-	1	3
			Ccp	11	0	1	7	1	1	0	1	-	4	2
	Rn33	MS	Po	51	2	107	243	116	5	0	6	11	64	43
			Pn	8	102	10	30	6	23	56	3	4	12	9
			Ccp	7	0	6	6	2	2	0	2	2	18	3
	Rn61	MS	Po	45	1	41	61	55	1	0	-	-	21	8
			Pn	10	107	8	8	10	3	104	-	-	4	3
			Ccp	7	0	0	1	0	1	0	-	-	14	1
	Rn63	MS	Po	52	2	42	37	81	0	0	1	12	22	16
			Pn	11	105	4	5	8	20	169	1	1	5	6
			Ccp	10	0	0	1	1	0	0	0	3	9	2
	Rn65	MS	Po	50	3	54	93	81	1	0	2	11	66	18
			Pn	8	95	4	6	5	1	96	1	3	16	21
			Ccp	5	0	0	0	0	0	0	0	2	10	4
	Average		Po	48	2	55	99	82	2	0	3	11	37	19
			Pn	9	101	6	12	7	12	101	1	3	8	8
			Ccp	8	0	1	3	1	1	0	1	3	11	3
	Sum of averages			66	103	63	114	89	15	101	5	17	55	30

注释: MS=块状矿石, “-”=未计算 (全岩含量低于 LA-ICP-MS 检出限)

表 2-4 金川矿床 No.24 矿体和 Noril'sk 地区 Talnakh 矿集区块状矿石中磁黄铁矿 (Po)、镍黄铁矿 (Pn) 和黄铜矿 (Ccp) 的化学成分

Deposit	Sample No.	Ore type	Mineral	Point (n)	S wt%	Co wt%	Fe wt%	Ni wt%	Cu wt%	Total wt%	Metal/Sulfur (Atomic ratio)
Jinchuan	JC06-803	MS	Po	4	39.1	0.1	58.8	0.5	0.0	98.4	0.872
			Pn	4	33.0	0.8	29.2	36.6	0.0	99.6	1.127
			Ccp	4	35.0	0.0	30.5	0.0	34.1	99.7	0.992
	JC06-806	MS	Po	4	39.4	0.1	59.2	0.5	0.0	99.2	0.871
			Pn	5	33.4	0.8	30.4	35.3	0.0	100.0	1.113
			Ccp	4	35.2	0.0	30.9	0.0	34.0	100.1	0.991
	JC06-807	MS	Po	8	38.8	0.1	59.2	0.5	0.0	98.5	0.885
			Pn	5	32.7	0.7	30.0	36.0	0.0	99.5	1.140
			Ccp	4	34.7	0.0	30.6	0.0	34.3	99.6	1.005
Noril'sk	JC06-809	MS	Po	5	39.2	0.1	59.0	0.5	0.0	98.8	0.873
			Pn	4	32.9	0.8	30.0	36.0	0.0	99.6	1.135
			Ccp	4	35.2	0.0	30.5	0.0	34.1	99.8	0.986
	Rn32	MS	Po	4	38.4	0.1	59.5	0.6	0.0	98.5	0.900
			Pn	3	32.7	1.4	30.1	35.2	0.0	99.4	1.140
			Ccp	3	34.7	0.0	30.7	0.0	34.2	99.7	1.005
	Rn33	MS	Po	3	38.6	0.1	59.4	0.5	0.0	98.6	0.892
			Pn	3	33.0	1.4	30.2	34.9	0.0	99.6	1.126
			Ccp	3	35.1	0.0	30.5	0.0	34.1	99.7	0.989
	Rn61	MS	Po	3	38.1	0.1	60.3	0.5	0.0	99.0	0.917
			Pn	3	32.8	1.2	31.4	34.4	0.0	99.8	1.143
			Ccp	3	34.8	0.0	30.7	0.0	34.2	99.7	1.002
Rn63	MS	MS	Po	3	38.4	0.1	59.8	0.5	0.0	98.7	0.903
			Pn	3	32.8	1.2	30.8	34.9	0.0	99.8	1.140
	MS	MS	Ccp	3	35.0	0.0	30.7	0.0	34.2	100.0	0.997
			Po	4	38.4	0.1	59.6	0.5	0.0	98.6	0.900
Rn65	MS	MS	Pn	3	32.8	1.4	30.4	35.1	0.0	99.7	1.140
			Ccp	4	34.9	0.0	30.7	0.0	34.3	99.9	1.001

表 2-5 金川矿床 No.24 矿体块状矿石中 PGE 硫砷化物、辉砷钴矿-辉砷镍矿固溶体 (CGSS) 以及 Pd-半金属元素化合物 (Pd-semimetal minerals) 数量及分布位置

Locations	Mineral type				Pd-semimetal minerals	
	(Ir-Rh-Pt)AsS		Os(Ir-Ru)S <sub>2</sub>	CGSS	PdBiTe	PdTe <sub>2</sub>
	Po	51		21		7
Pn	16		1	2	1	
Ccp	2			6		1
CGSS	25					
Ccp-Ccp				1		
Po-Pn	3			2		
Po-Mag	1					
Total	98		1	32	1	8

表 2-6 Noril'sk 地区 Talnakh 矿集区块状矿石 PtS, Pt-Pd-半金属元素化合物 (Pd-Pt-semimetal minerals), Pt<sub>3</sub>Fe 以及 Au-Ag 合金数量及分布特征

Locations	Mineral type										Pt <sub>3</sub> Fe
	PtS	Pt-semimetal minerals					Pd-semimetal minerals				
		PtAs <sub>2</sub>	PtSn	(PtPd) <sub>3</sub> Sn	PtSb	PtTe <sub>2</sub>	PtBiTe	PtBi <sub>2</sub>	Pd <sub>2</sub> Sn	PdTe	Au-Ag
Po	11	5	1			6		2		3	1
Pn	7	15	2	9		5	4				3
Ccp	4	12			1	1	2		1		1
Ccp-Ccp		1									4
Ccp-Po	1	4					4				1
Ccp-Pn	2	2					1		2		
Po-Pn	4	2									
BMS-Mag	1				1	1					
Total	30			81					6	2	8

## 第3章 PGM 迁移是控制 PGE 宏观分异的另一重要因素

### 3.1 杨柳坪地区 Ni-Cu-PGE 矿床的地质背景

中国西南地区的峨眉山大火成岩省( $\sim 260$  Ma)由晚二叠纪大陆溢流玄武岩和许多同时期的镁铁质-超镁铁质侵入体组成,其中大陆溢流玄武岩覆盖面积超过50万平方公里,厚度可达5千米(Song et al., 2001; Xu et al., 2001)。峨眉山大火成岩省中的基性-超基性侵入体可分为两类,一类是位于峨眉山大火成岩省中部的层状侵入体,这些岩体含V-Ti磁铁矿床,例如攀枝花、红格、白马和太和矿床(Song et al., 2013; Zhong et al., 2002)。另一类是分布在峨眉山大火成岩省西部的基性-超基性侵入体,这些岩体含岩浆硫化物矿床,如杨柳坪、青矿山和朱布矿床(Song et al., 2003; Tao et al., 2008; Wang and Zhou, 2006)。

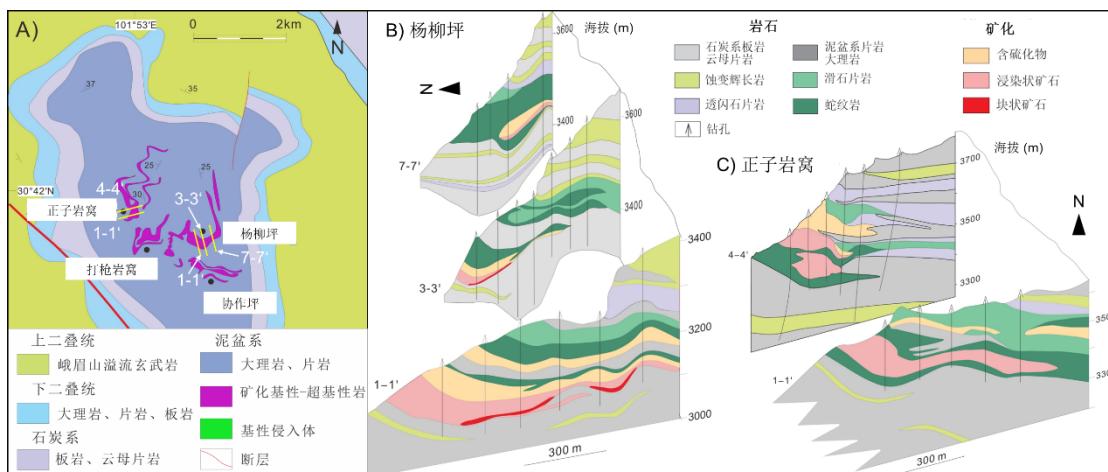


图 3-1 中国西南部杨柳坪构造穹窿中基性-超基性岩床的分布 (A)。杨柳坪 (B) 和正子岩窝 (C) 岩床的剖面图, 剖面位置用黄色实线标注在图 A 中。据 BGMS (1982) 修改

杨柳坪构造穹窿位于峨眉山大火成岩省北部，同时处于扬子板块西缘，松潘-甘孜皱褶带东南缘的丹巴复背斜南端。杨柳坪、正子岩窝、协作坪和打枪岩窝等含矿基性-超基性岩床近顺层侵位于泥盆系底层中。杨柳坪和正子岩窝矿段是区内主要的具经济价值的矿段，分别赋存在杨柳坪和正子岩窝岩床中（图 3-1）。杨柳坪岩床长 2600 米，厚可达 254 米；正子岩窝岩床长约 2100 米，厚可达 298 米。杨柳坪和正子岩窝岩床分异明显，但经历了严重的热液蚀变作用，除了斜长石外，未见其它原生造岩矿物。岩体从下向上可划分为蛇纹岩、滑石片岩、透闪石岩和蚀变辉长岩，对应的原岩为橄榄岩、橄榄二辉岩、橄榄单斜辉石岩和辉长岩。岩床中可见许多厚 10 厘米至 30 厘米，最高可达 30 米的透镜状碳酸盐岩捕

捕体 (BGMS, 1982; Song et al., 2004; Song et al., 2003)。

杨柳坪和正子岩窝岩床中，硫化物矿石主要赋存在蛇纹岩下部。杨柳坪和正子岩窝矿段中的浸染状硫化物矿体长 1000 米以上，厚可达 120 米，富集了矿床中 90%以上的 Ni, Cu 和 PGE 资源。块状矿石主要分布在岩床底部，硫化物含量向上逐渐降低并过渡到稠密浸染状和浸染状矿石。区内最大的块状矿石矿体赋存在杨柳坪矿段中，呈不规则的透镜状，长约 200 米，厚可达 20 米。块状矿石通常平行岩体-底部围岩接触带分布，局部延伸到底部围岩中。正子岩窝矿段中的块状矿石矿体相对较小，也更少见。最大的矿体仅约 40 米长，20 米宽，4 米厚。岩体底部围岩中也可见一些不规则状的块状矿石矿体（长一般小于 20 米，厚小于 5 米）。这些矿体通常与上部的浸染状矿石相连 (Song, 2004; Song et al., 2003)。在正子岩窝矿段中的大理岩捕体以及底部围岩中也存在一些富铜矿石 (BGMS, 1982)。

## 3.2 样品及分析技术

### 3.2.1 样品描述

从杨柳坪矿段和正子岩窝矿段的矿石堆中共采集了 62 件矿石样品，其中杨柳坪矿段 33 件，正子岩窝矿段 29 件（表 3-1）。每个样品均制备了一个激光靶和一个薄片，并利用显微镜进行了详细的岩相学观察。

浸染状矿石含 1-26vol% 的硫化物，稠密浸染状矿石含 27-55vol% 的硫化物。硫化物主要为磁黄铁矿、镍黄铁矿和黄铜矿，它们在浸染状矿石和稠密浸染状矿石中的比例相近，约 70:10:20。蛇纹石和透闪石具有橄榄石和辉石假象，硫化物充填在橄榄石和辉石假象之间。硫化物中可见蛇纹石和绿泥石颗粒，在蚀变的磁黄铁矿和黄铜矿边缘可见它形磁铁矿颗粒（图 3-2A、D）。

杨柳坪矿段和正子岩窝矿段的块状矿石具有相似的矿物学特征。块状矿石通常含 70-95vol% 的硫化物，黄铜矿含量低于浸染状矿石和稠密浸染状矿石。硫化物由 70-95% 的磁黄铁矿，10-25% 的镍黄铁矿和小于 5% 的黄铜矿组成，未见原生自形磁铁矿。磁黄铁矿呈厘米级它形颗粒，而镍黄铁矿通常呈它形多晶集合体（图 3-2B、E），也可见一些高温镍黄铁矿分布在磁黄铁矿和黄铜矿颗粒边界（图 3-2C、F），以及少量火焰状镍黄铁矿沿磁黄铁矿颗粒的裂隙或边缘分布。黄铜矿通常呈它形，随机分布在磁黄铁矿和镍黄铁矿颗粒之间（图 3-2C, F）。杨柳坪矿段

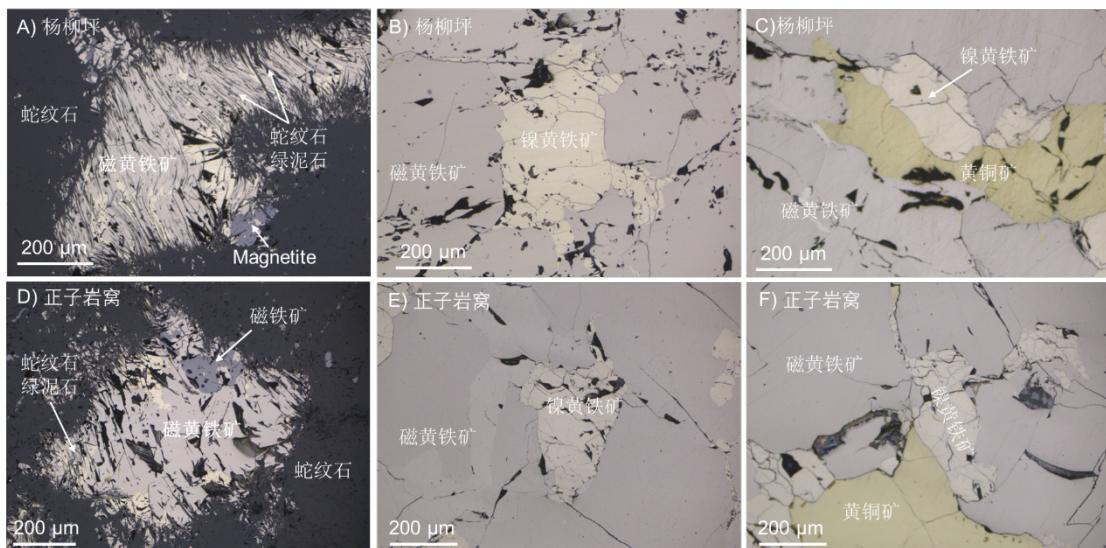


图 3-2 杨柳坪 (A-C) 和正子岩窝 (D-F) 矿段浸染状 (A, D) 和块状 (B-C, E-F) 矿石的显微镜反射光照片

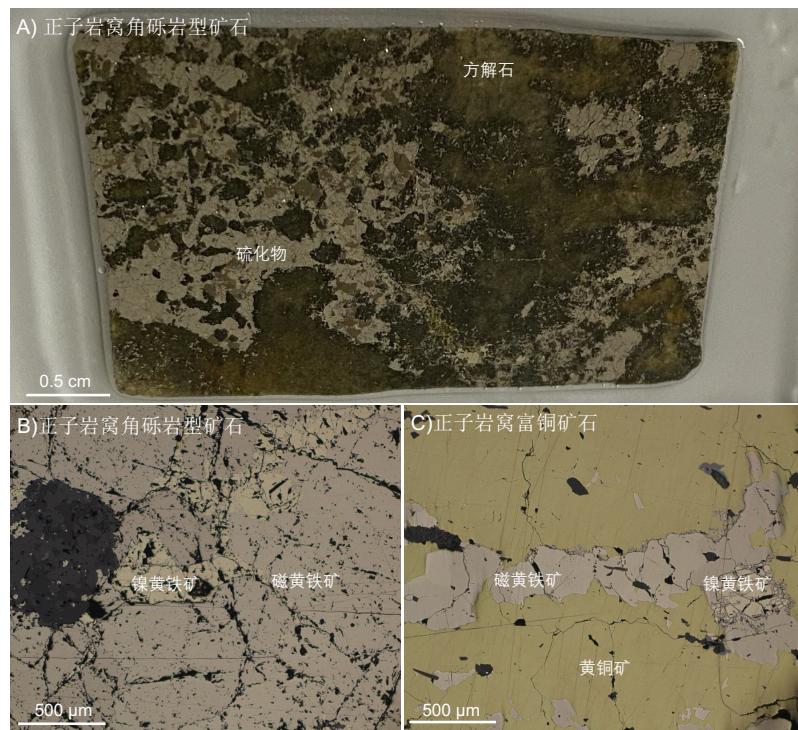


图 3-3 手机拍摄的正子岩窝矿段角砾岩型矿石薄片照片 (A)。正子岩窝角砾岩型矿石 (B) 和富铜矿石 (C) 的显微镜反射光照片

中的一个块状矿石含有约 48% 的黄铜矿，黄铜矿呈宽约 1 厘米的脉穿插磁黄铁矿和镍黄铁矿颗粒。杨柳坪和正子岩窝矿段的块状矿石中未发现次生磁铁矿、黄铁矿和针硫镍矿（图 3-2B-C、E-F）。

正子岩窝矿段中也可见角砾岩型矿石和富铜矿石。角砾岩型矿石含 30-56vol% 的硫化物，这些硫化物呈细脉状穿插于大理岩中（图 3-3A）。硫化物主要为磁

黄铁矿和镍黄铁矿，黄铜矿含量低于 2%（图 3-3B）。富铜矿石含 17-81 vol% 的硫化物，黄铜矿含量最高可达 87%（图 3-3C）。

### 3.2.2 分析方法简介

全岩 S、Ni、Cu 和半金属元素分析在澳实分析检测（广州）有限公司完成。全岩铂族元素分析在中国科学院地球化学研究所完成。分析数据见表 3-1，标样及样品重复样数据见表 3-2。分析方法详见“2.2 分析技术和样品选择”。

根据全岩 PGE 数据，从杨柳坪矿段中选择了 4 个块状矿石，正子岩窝矿段中选择挑选了 3 个块状矿石和 2 个富铜矿石进行进一步的微区原位分析。首先利用中国科学院地球化学研究所的 FEI Scios 型双束扫描电镜识别铂族元素矿物颗粒，并利用能谱仪对其进行半定量分析。能谱仪对 PGE 等重元素的检出限约为 0.07 at.%（约 0.3wt%）[\(Wirth et al., 2013\)](#)。

在中国科学院地球化学研究所采用 JXA8530F-plus 型电子探针对贱金属硫化物的成分进行分析；采用 ASI RESOLustion-LR-S155 型激光剥蚀系统以及 Agilent 7700X 电感耦合等离子体质谱（ICP-MS）对贱金属硫化物中 PGE 和半金属元素含量进行分析，标样的分析数据见表 3-3。铂族元素矿物的微区结构分析采用聚焦离子束-透射电镜技术完成。首先利用中国科学院地球化学研究所的 FEI Scios 型双束扫描电镜进行样品制备，然后采用南京大学内生金属矿床成矿机制国家重点实验室的 Tecnai G2 F20 型透射电镜对铂族元素矿物的微区结构和化学成分进行分析。分析方法详见“2.2 分析技术和样品选择”。

## 3.3 分析结果

### 3.3.1 全岩 Ni、PGE 和半金属元素

在原始地幔标准化配分模式图中，杨柳坪和正子岩窝矿段浸染状矿石和稠密浸染状矿石的亲铜元素总体上从 Ni、PGE 到 Cu 呈增加趋势（图 3-4A-B）。与正子岩窝浸染状矿石相比，杨柳坪矿段浸染状矿石的 Ni 和 Pt 含量（100% 硫化物）略低，Pd 含量相当，但 Ir、Ru、Rh 和 As 含量相对较高（图 3-5，表 3-1）。然而，杨柳坪块状矿石的 Pt 和 Pd 含量高于正子岩窝块状矿石（图 3-4C-D）。在杨柳坪矿段中，块状矿石的 Pd 和 Pt 含量与浸染状矿石和稠密浸染状矿石相当（图 3-4C），浸染状矿石、稠密浸染状矿石和块状矿石的  $(Pt+Pd)/(Ir+Ru+Rh)$  比值接近（图 3-6A-D）。块状矿石的 As 和 Te 含量与浸染状矿石和稠密浸染状矿

石中相近，但 Sb 和 Bi 含量较低（图 3-6A-D）。

在正子岩窝矿段中，块状矿石和角砾岩型矿石通常富集 IPGE 和 Rh，并具有强烈的 Pt 负异常（图 3-4D）。与浸染状矿石相比，富铜矿石富含 Pd，但 Pt 含量较低（图 3-4D）。富铜矿石的 Co/Ni 比率从 0.03 变化到 0.04（表 3-1），这在岩浆硫化物矿石的典型范围内 0.01–0.5 (Smith et al., 2022) 及其中参考文献）。硫化物矿石（除富铜矿石）中的半金属元素含量与它们的  $(\text{Pt} + \text{Pd}) / (\text{Ir} + \text{Ru} + \text{Rh})$  比值呈明显的正相关关系（图 3-6E-H）。与块状矿石相比，富铜矿石的 Sb、Bi 和 Te 含量较高（图 3-6F-H），但 As 含量较低（图 3-6E）。

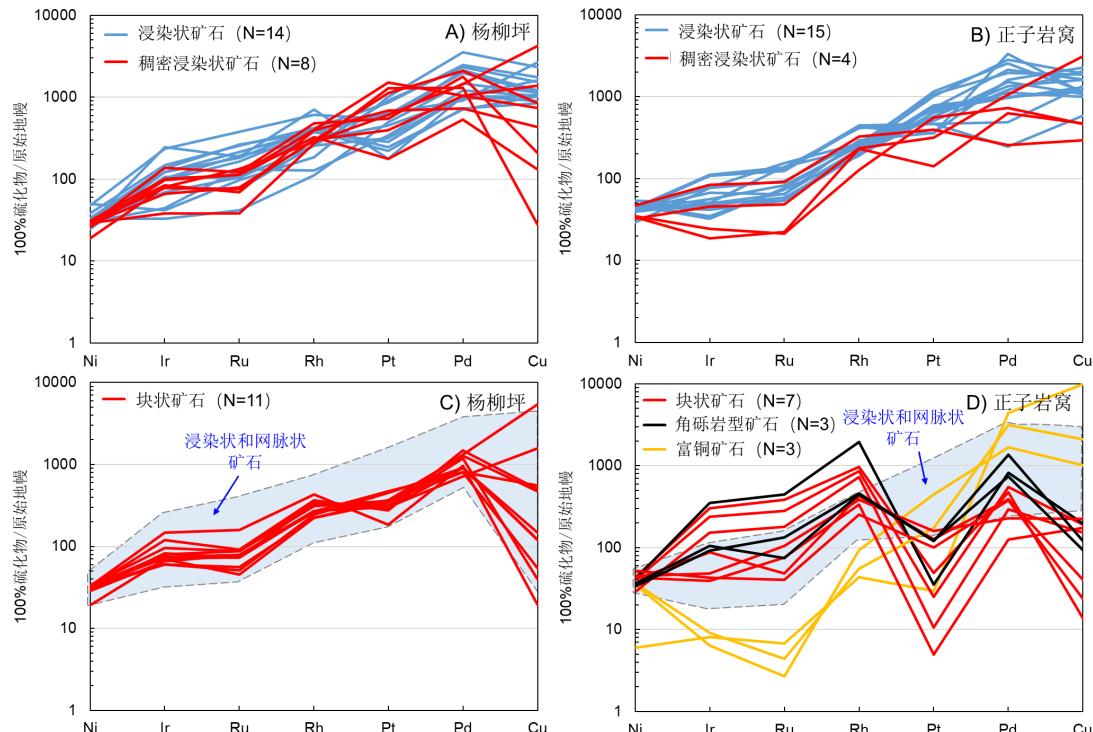


图 3-4 杨柳坪和正子岩窝硫化物矿石 Ni、PGE 和 Cu 原始地幔标准化配分模式图。全岩数据来自本次分析、Song et al. (2004) 和 Liang et al. (2019) (表 3-1)。原始地幔数据来自 McDonough and Sun (1995) 和 Barnes and Maier (1999)

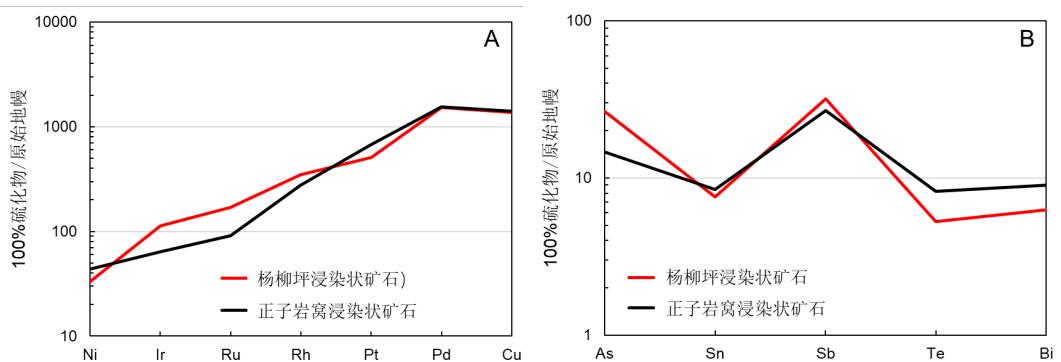


图 3-5 杨柳坪和正子岩窝浸染状矿石 Ni、PGE 和 Cu 以及半金属元素平均含量的原始地幔标准化配分模式图。全岩数据见表 3-1

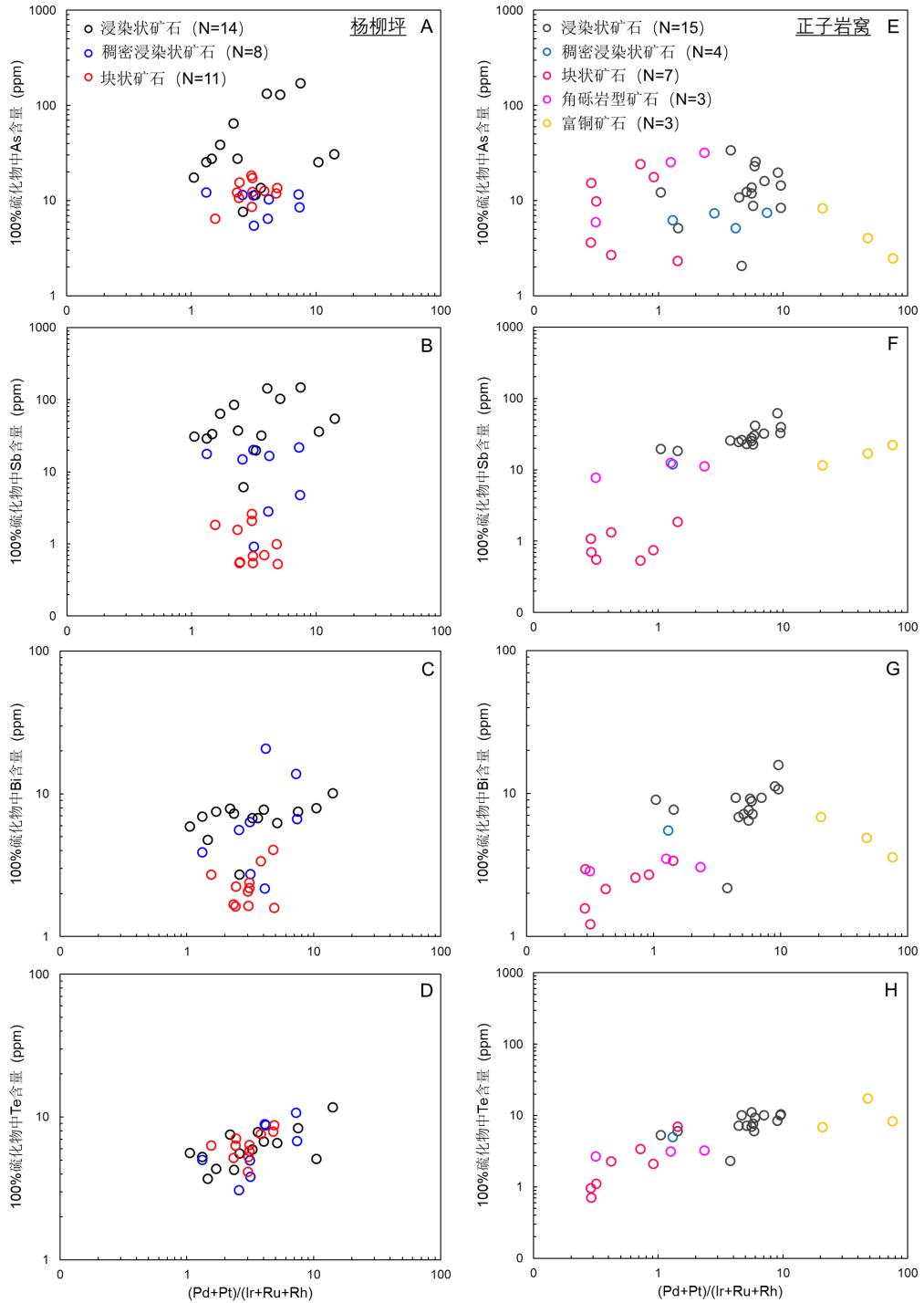


图 3-6 杨柳坪和正子岩窝矿段硫化物矿石全岩半金属元素 100%硫化物含量与  $(\text{Pd}+\text{Pt})/(\text{Ir}+\text{Ru}+\text{Rh})$  散点图。全岩数据参见表 3-1

### 3.3.2 贫金属硫化物中 PGE 和半金属元素

对杨柳坪矿段 4 个块状矿石中共 95 个贫金属硫化物颗粒，正子岩窝矿段 3 个块状矿石以及 2 个富铜矿石中共 91 个贫金属硫化物颗粒进行了分析（表 3-4）。贫金属硫化物的 LA-ICP-MS 时间分辨谱线图中 PGE 信号平坦，预示 PGE 以固溶体形式存在；当时间分辨谱线图中出现 PGE 的峰时，表明贫金属硫化物

中存在 PGM 或 CGSS 的包裹体。杨柳坪矿段块状矿石有 31 个贱金属硫化物颗粒的时间分辨谱线含 IPGE-Rh-(Pt)峰，正子岩窝矿段矿石有 27 贱金属硫化物颗粒的时间分辨谱线含 IPGE-Rh-(Pt)的峰（图 3-7）。此外，正子岩窝富铜矿石一

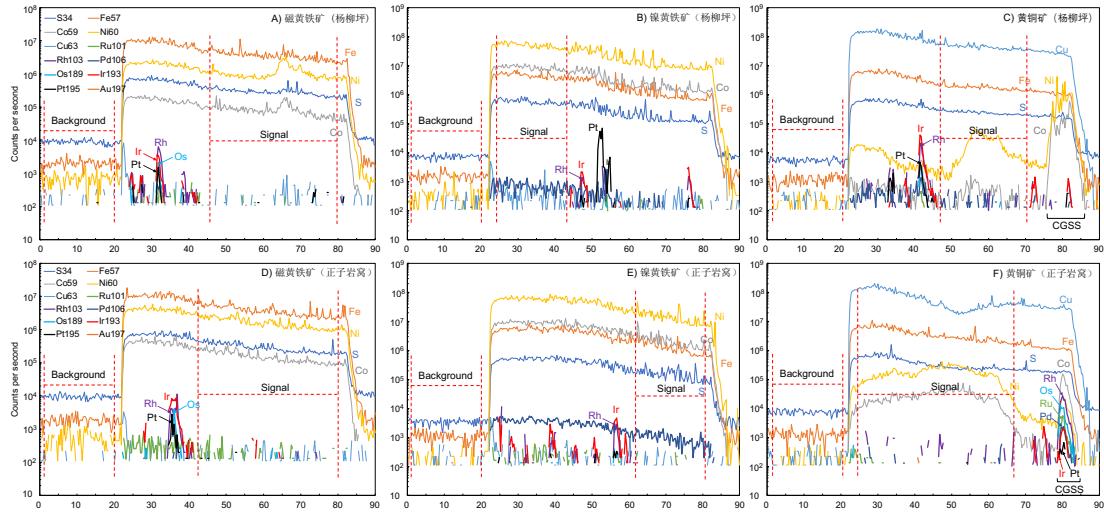


图 3-7 杨柳坪矿段 (A-C) 以及正子岩窝矿段 (D-F) 块状矿石贱金属硫化物的 LA-ICP-MS 时间分辨谱线图。A: 含 Os-Ir-Rh-Pt 包裹体的镍黄铁矿时间分辨谱线图。B: 含 Ir-Rh 和 Pt 包裹体的磁黄铁矿时间分辨谱线图。C: 含 Ir-Rh-Pt 包裹体的黄铜矿时间分辨谱线图。D: 含 Os-Ir-Rh-Pt 包裹体的镍黄铁矿时间分辨谱线。E: 含 Ir-Rh 包裹体的镍黄铁矿时间分辨谱线。F: 含 Os-Ir-Ru-Rh-Pt-Pd-Co 包裹体的黄铜矿时间分辨谱线图

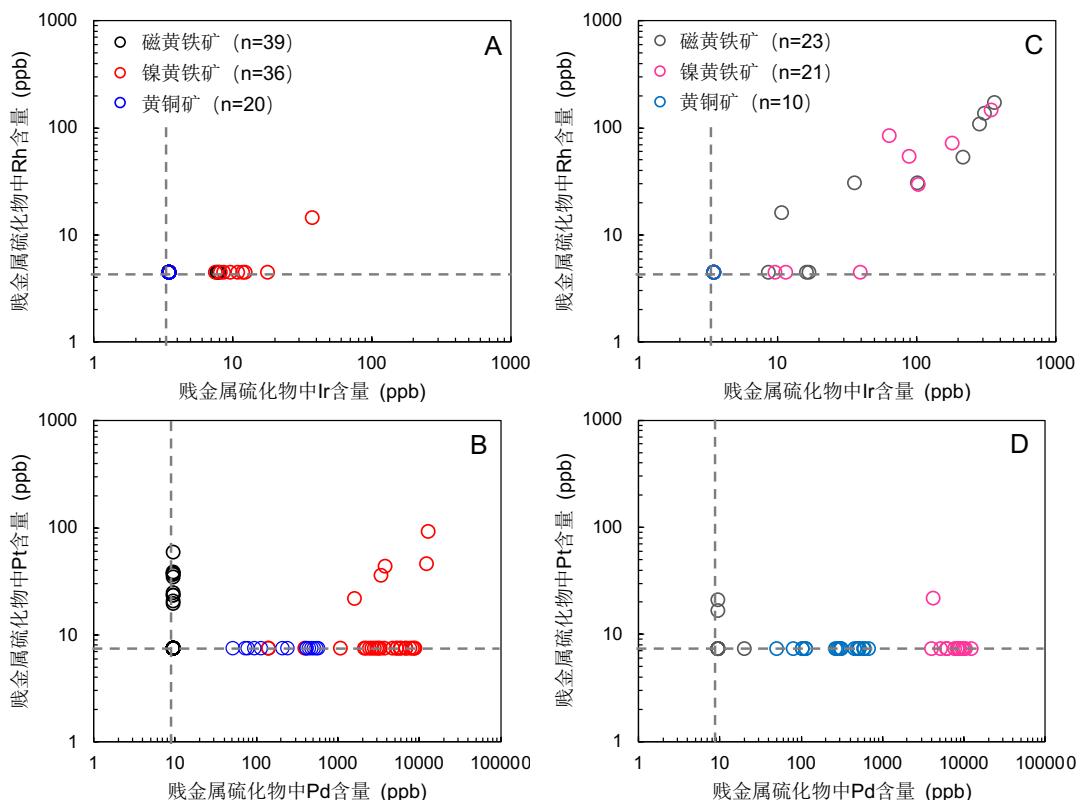


图 3-8 杨柳坪 (A-B) 和正子岩窝矿段 (C-D) 块状矿石贱金属硫化物中 Ir-Rh 各 Pd-Pt 含量散点图。灰色虚线为 LA-ICP-MS 的 1/2 检出限。原始数据见表 3-4。n=LA-ICP-MS 分析点数

个磁黄铁矿颗粒的时间分辨谱线也包含一个 Os-Ru-Rh 的峰。杨柳坪矿段贱金属硫化物的大部分 IPGE-Rh-(Pt)峰都具有明显的 Pt 信号（图 3-7A-C），而正子岩窝矿段贱金属硫化物的 PGE 峰中 Pt 信号不明显（图 3-7E-F）。

杨柳坪和正子岩窝块状矿石贱金属硫化物中 PGE 和半金属元素的含量见表 3-4。除了正子岩窝矿段一个块状矿石中的镍黄铁矿和磁黄铁矿含有数百 ppb 的 Ir 和 Rh（图 3-8C），杨柳坪和正子岩窝其它块状矿石贱金属硫化物中 Ir、Rh 和 Pt 的含量通常从低于 LA-ICP-MS 检出限到几十 ppb（图 3-8）。杨柳坪块状矿石镍黄铁矿中 Pd 的含量（平均约 5ppm）（图 3-8B）低于正子岩窝块状矿石（平均约 7ppm）（图 3-8D）。

### 3.3.3 辉砷钴矿-辉砷镍矿固溶体和铂族元素矿物

对样品进行系统的扫描电镜分析后，在两个矿床的硫化物矿石中均识别出了微米级的辉砷钴矿-辉砷镍矿固溶体（CGSS）、砷铂矿（ $\text{PtAs}_2$ ）、Pd-半金属元素化合物（Pd-PGM）和纳米级的 Ir-Rh-(Pt)AsS 颗粒（表 3-6）。Pd-PGM 由 Pd、Sb、Bi 和 Te 组成（表 3-6），根据化学成分可将这些 PGM 划分为方铋钯矿（ $\text{PdBiTe}$ ）、方碲锑钯矿（ $\text{PdSbTe}$ ）、黄碲钯矿（ $\text{PdTe}$ ）（Cabri, 2002）。磁黄铁矿、镍黄铁矿、黄铜矿以及 CGSS 颗粒中存在大量的纳米级 Ir-Rh-(Pt)AsS 颗粒（Liang et al., 2019），但本次研究主要分析 CGSS 中的纳米级 Ir-Rh-(Pt)AsS 颗粒。

CGSS 颗粒主要包裹在磁黄铁矿、镍黄铁矿和黄铜矿颗粒中，也有少量颗粒位于贱金属硫化物颗粒边界上或包含在蚀变的贱金属硫化物中（图 3-6）。它们呈半自形到自形，粒径从 2 到 20 微米不等（图 3-9A-B, D-E）。CGSS 是杨柳坪地区 Ni-Cu-PGE 矿床中重要富 PGE 副矿物，含有高达 1.37 wt% 的 Ir, 6.4 wt% 的 Rh 和 2.46 wt% 的 Pd (Liang et al., 2019; Song et al., 2004)。

在杨柳坪块状矿石 CGSS 中共发现了 42 个纳米级 Ir-Rh-(Pt)AsS 颗粒，而在正子岩窝块状矿石 CGSS 中共发现了 37 个纳米级 Ir-Rh-(Pt)AsS 颗粒（表 3-6）。这些纳米级颗粒呈自形至半自形，粒径在 300 纳米到 1000 纳米之间（最大可达 2 微米）（图 3-9A-B、D-E）。这些纳米级 Ir-Rh-(Pt)AsS 颗粒位于 CGSS 颗粒幔部（图 3-9A）或者位于 CGSS 颗粒核心（图 3-9B, D-E）。杨柳坪块状矿石中的 Ir-Rh-(Pt)AsS 颗粒通常富含 Pt（表 3-6），在扫描电镜能谱谱线 9.4keV 处显示出很强的  $\text{PtL}\alpha$  信号（图 3-9C）。而正子岩窝块状矿石中的大部分 Ir-Rh-(Pt)AsS

颗粒中并未检测到 Pt (图 3-9F, 表 3-6)。这与贱金属硫化物 LA-ICP-MS 时间分辨谱线中 PGE 峰的特征一致(图 3-7)。富含 PGE 并含有 PtAs<sub>2</sub> 和(Ir-Rh-Pt)AsS 包裹体的 CGSS 颗粒也在 Sudbury 岩体南缘的 Creighton 矿床 (Dare et al., 2010b) 澳大利亚 Spotted Quoll 矿床 (Prichard et al., 2013a) 和苏格兰含硫化物 Talnathy 闪长岩侵入体 (Power et al., 2004) 中均有发现。

杨柳坪块状矿石中共识别出 88 个 PtAs<sub>2</sub> 矿物颗粒 (图 3-10A, 表 3-6)。它们通常呈自形, 较少半自形至它形 (图 3-11A-B, 图 3-10D), 粒径在 0.3 微米

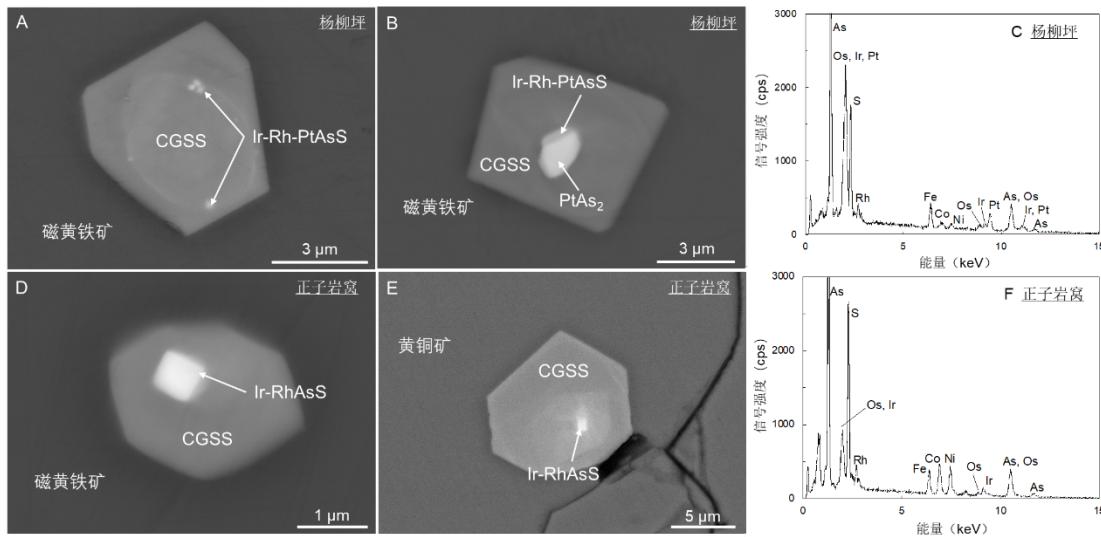


图 3-9 杨柳坪 (A-B) 和正子岩窝 (D-F) 块状矿石中典型辉砷钴矿-辉砷镍矿固溶体 (CGSS) 颗粒的背散射图像。CGSS 中常见半自形-自形的(Ir-Rh-Pt)AsS 和 PtAs<sub>2</sub> 颗粒。扫描电镜能谱仪分析显示杨柳坪段块状矿石 CGSS 中的(Ir-Rh-Pt)AsS 颗粒通常富集 Pt (C), 而正子岩窝段块状矿石 CGSS 中的颗粒贫 Pt (F)。(Ir-Rh-Pt)AsS=硫砷铱矿-硫砷铑矿-硫砷铂矿固溶体, PtAs<sub>2</sub>=砷铂矿

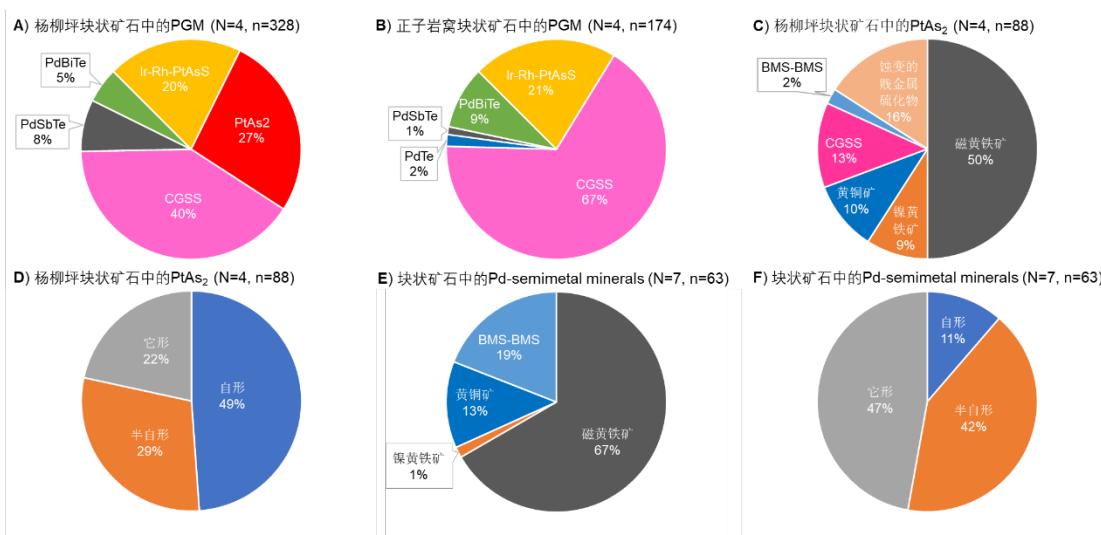


图 3-10 杨柳坪和正子岩窝块状矿石中 PGM 种类和形态比例的饼状图。A-B. 杨柳坪和正子岩窝块状矿石中 PGM。C-D. 杨柳坪块状矿石中 PtAs<sub>2</sub> 的分布位置和形态。E-F. 杨柳坪和正子岩窝块状矿石中 Pd-PGM 的分布位置和形态。原始数据参见表 3-6

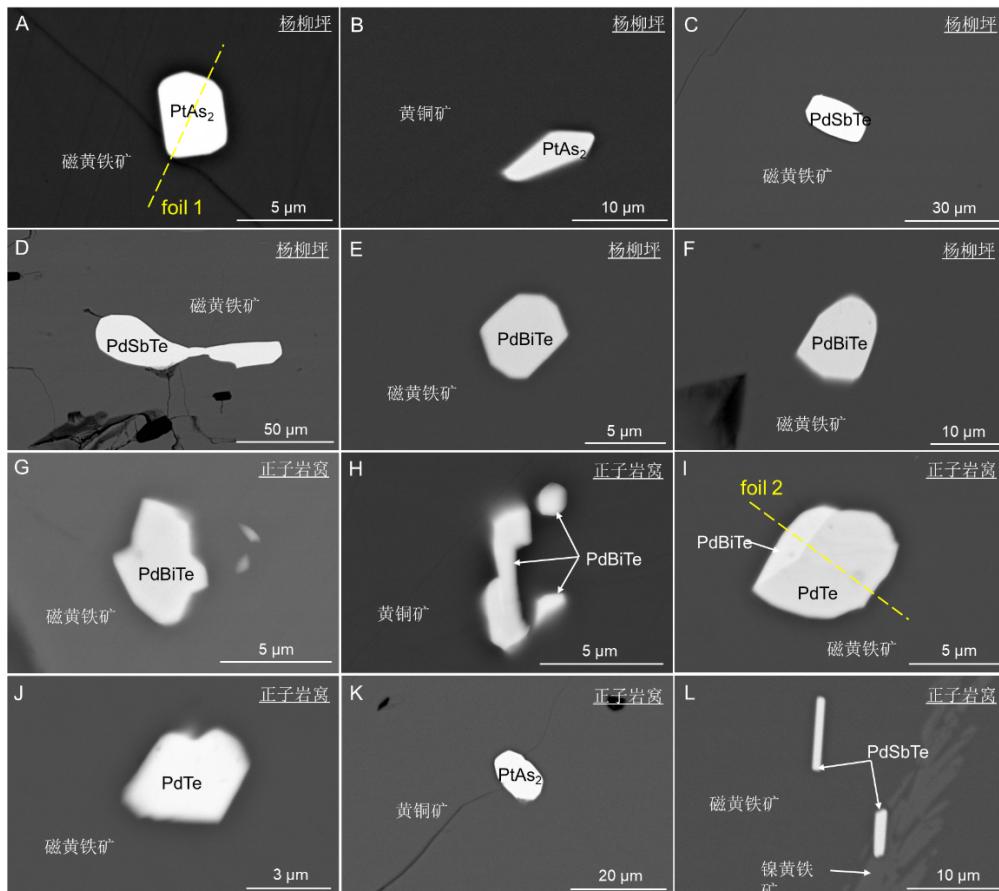


图 3-11 杨柳坪矿段块状矿石 (A-F)、正子岩窝矿段块状矿石 (G-J) 和富铜矿石 (K-L) 中典型 PGM 的背散射图像。A-B. 磁黄铁矿和黄铜矿中包裹的自形-半自形 PtAs<sub>2</sub>。C-D. 磁黄铁矿中的半自形-它形 PdSbTe。E-F. 磁黄铁矿中的自形-半自形 PdBiTe。G-H. 磁黄铁矿和黄铜矿中的 PdBiTe 颗粒集合体。I. 磁黄铁矿包裹的 PdTc 和 PdBiTe 颗粒集合体。J. 磁黄铁矿中的它形 PdTc。K. 黄铜矿中的半自形 PtAs<sub>2</sub>。L. 磁黄铁矿中以及磁黄铁矿-镍黄铁矿颗粒边界上的长条状 PdSbTe。PtAs<sub>2</sub>=砷铂矿, PdSbTe=方碲锑钯矿, PdTc=黄碲钯矿, PdBiTe=方铋钯矿

到 25 微米之间。PtAs<sub>2</sub> 主要包分布在磁黄铁矿、镍黄铁矿、黄铜矿和 CGSS 颗粒中(图 3-10C)。CGSS 中的 PtAs<sub>2</sub> 颗粒粒径通常小于 1 微米(最大可达 2 微米)。CGSS 中一个 PtAs<sub>2</sub> 颗粒被 Ir-Rh-(Pt)AsS 部分包裹(图 3-9B)。相比之下, 正子岩窝块状矿石中未发现 PtAs<sub>2</sub> 颗粒(图 3-10B), 仅富铜矿石黄铜矿中发现了一个粒径为 10 微米的半自形 PtAs<sub>2</sub> 颗粒(图 3-11K)。

杨柳坪块状矿石中识别出 42 个 PdBiTe、PdSbTe 和 PdTc 颗粒(图 3-10A), 而正子岩窝块状矿石中识别 21 个(图 3-10B, 表 3-6)。这些 PGM 颗粒主要呈半自形至它形(图 3-11C-J, 图 3-10F), 分布在磁黄铁矿和黄铜矿中, 少量位于贱金属硫化物颗粒边界上(图 3-10E)。Pd-PGM 颗粒以独立矿物颗粒(图 3-11C-F, J) 或多个矿物颗粒集合体(图 3-11G-I) 形式出现。杨柳坪块状矿石

中 Pd-PGM 颗粒的粒径在 2 微米至 20 微米之间，最大可达 100 微米（图 3-11C-F），正子岩窝块状矿石中 Pd-PGM 颗粒粒径相对更小，在 0.3 微米至 10 微米之间（图 3-11G-J）。

对杨柳坪块状矿石磁黄铁矿中 PtAs<sub>2</sub> 颗粒（图 3-11A）以及正子岩窝块状矿石磁黄铁矿中 PdTe 和 PdBiTe 多相集合体（图 3-11I）的聚焦离子束-透射电镜分析发现，这些 PtAs<sub>2</sub>、PdTe 和 PdBiTe 颗粒呈半自形至它形，粒径在 3 微米到 5 微米之间。它们与寄主矿物磁黄铁矿之间无晶体定向关系（图 3-12），PdTe 和 PdBiTe 的颗粒边界非常清晰。这些 PGM 颗粒完全包裹在磁黄铁矿颗粒中（图 3-12B）。

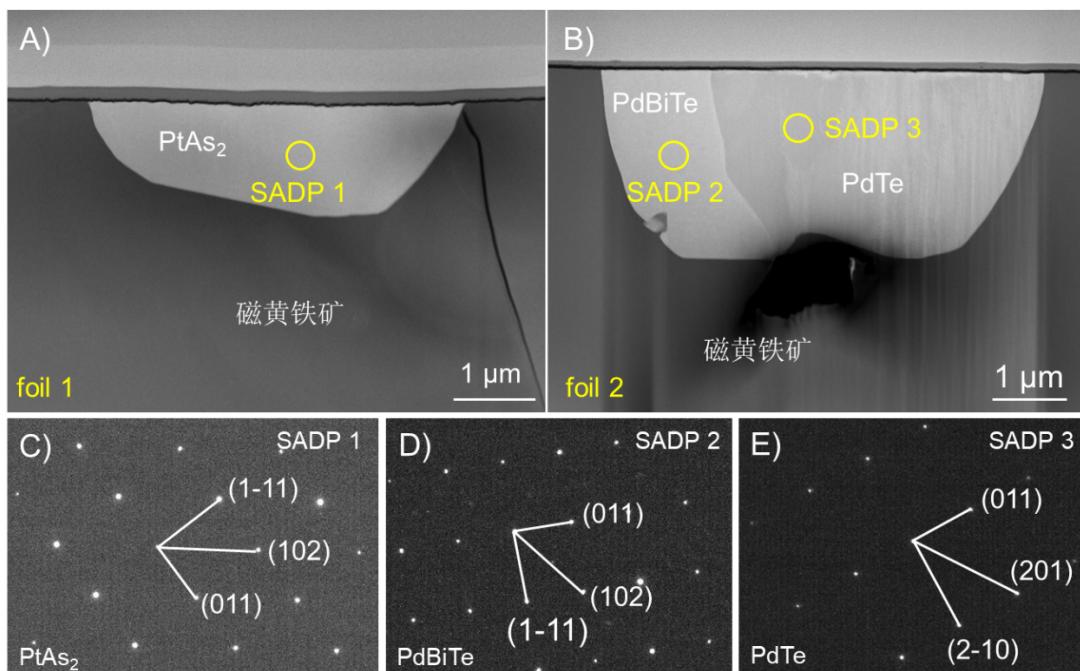


图 3-12 铂族元素矿物的透射电镜高角度环形暗场（HAADF）图像和选区电子衍射图案（SADP）。A. 杨柳坪矿段块状矿石磁黄铁矿中的半自形 PtAs<sub>2</sub>。B. 正子岩窝矿段块状矿石磁黄铁矿中的 PdTe 和 PdBiTe。PtAs<sub>2</sub>=砷铂矿，PdTe=黄碲钯矿，PdBiTe=方铋钯矿

### 3.4 讨论

#### 3.4.1 热液蚀变的影响

在热液蚀变过程中，Pd 的活动性强于 Pt，而 Pt 的活动性又强于 IPGE 和 Rh (Barnes and Liu, 2012; Hanley et al., 2005; Wood, 2002)。此外，贱金属硫化物在热液蚀变过程中可形成次生磁铁矿、黄铁矿、针硫镍矿和方黄铜矿 (Djon and Barnes, 2012; Holwell et al., 2017; Pina et al., 2013)。因此，热液蚀变可以在硫化物裂隙中或在次生硫化物和氧化物中形成它形的 Pt-Pd-PGM 颗粒 (Junge et al., 2019;

Mansur et al., 2021; Prichard et al., 2013b; Tao et al., 2007; Wang et al., 2008), 或导致硫化物矿石亏损 Pd (Li and Mungall, 2022; Liu et al., 2016)。杨柳坪和正子岩窝矿段浸染状矿石和稠密浸染状矿石中的橄榄岩完全蚀变为蛇纹石 (Song et al., 2003), 贱金属硫化物中也存在蛇纹石和绿泥石, 它形次生磁铁矿颗粒分布在蚀变黄铜矿或磁黄铁矿颗粒中或边缘 (图 3-2A、D)。然而在原始地幔标准化配分模式图中, , 浸染状矿石和稠密浸染状矿石显示出 Ni、PGE 到 Cu 增加的趋势, 无 Pd 或 Pt 的异常 (图 3-4A-B)。另一方面, 次生磁铁矿、黄铁矿和针硫镍矿在两个矿床的块状矿石 (图 3-2C、F)、角砾矿石和富铜矿石 (图 3-3B-C) 中均少见。此外, 块状矿石和富铜矿石中发现的 Pd-PGM 和 PtAs<sub>2</sub> 颗粒主要包裹在贱金属硫化物和 CGSS 颗粒中 (图 3-10C、E; 表 3-6)。上述现象表明在手标本尺度上, 热液蚀变对杨柳坪和正子岩窝矿段硫化物矿石的全岩 PGE 含量以及块状矿石和富铜矿石贱金属硫化物中 PGE 赋存状态的影响非常有限。

### 3.4.2 杨柳坪和正子岩窝矿段初始硫化物熔体成分

杨柳坪地区 Ni-Cu-PGE 矿床的母岩浆与大石包组玄武岩是同源的。大石包组玄武岩含有大约 1 ppb 的 Ir, 15 ppb 的 Pt, 22 ppb 的 Pd 和 200 ppm 的 Ni (Song et al., 2003; Song et al., 2008)。 (Song et al., 2008)研究认为杨柳坪地区的 Ni-Cu-PGE 矿床 PGE 弱亏损的特征是由于母岩浆经历了大约 0.01% 的早期硫化物熔离。这与杨柳坪 ( $\text{Cu}/\text{Pd}=4300\text{-}22000$ ) 和正子岩窝 ( $\text{Cu}/\text{Pd}=2500\text{-}21000$ ) 浸染状矿石的  $\text{Cu}/\text{Pd}$  比值吻合。

本次研究表明, 杨柳坪和正子岩窝矿段的初始硫化物熔体亲铜元素成分 (浸染状矿石经历的分离结晶作用可忽略不计, 其硫化物的成分可代表初始硫化物熔体成分) 存在明显差异 (图 3-5A)。这种差异可能是由于母岩浆经历了不同程度的早期硫化物熔体的分离 (Chen et al., 2013; Song et al., 2009; Song et al., 2008)。硫化物熔体演化过程模拟计算结果 (图 3-13) 显示, 杨柳坪矿段的母岩浆经历了约 0.006% 的早期硫化物熔离, PGE 亏损的母岩浆发生二次硫化物熔离成矿 (R 因子在 300 到 3500 之间)。而正子岩窝矿段的母岩浆经历了约 0.01% 的早期硫化物熔离, 成矿母岩浆发生二次硫化物熔离时 R 因子在 1500 到 10000 之间。

地幔源区中的硫化物未被完全溶解时, 形成的幔源岩浆也可能表现出 PGE 亏损的特征 (Arndt et al., 2005; Barnes et al., 2022b; Keays, 1995)。然而, 很难区

分成矿母岩浆 PGE 亏损的特征是由地幔源区硫化物残余还是早期硫化物熔体熔离导致的 (Mungall and Brenan, 2014)。因此，杨柳坪和正子岩窝矿段的幔源岩浆在地幔源区残留了不同比例的硫化物，可能是导致成矿母岩浆亏损 PGE 的另一种可能因素。

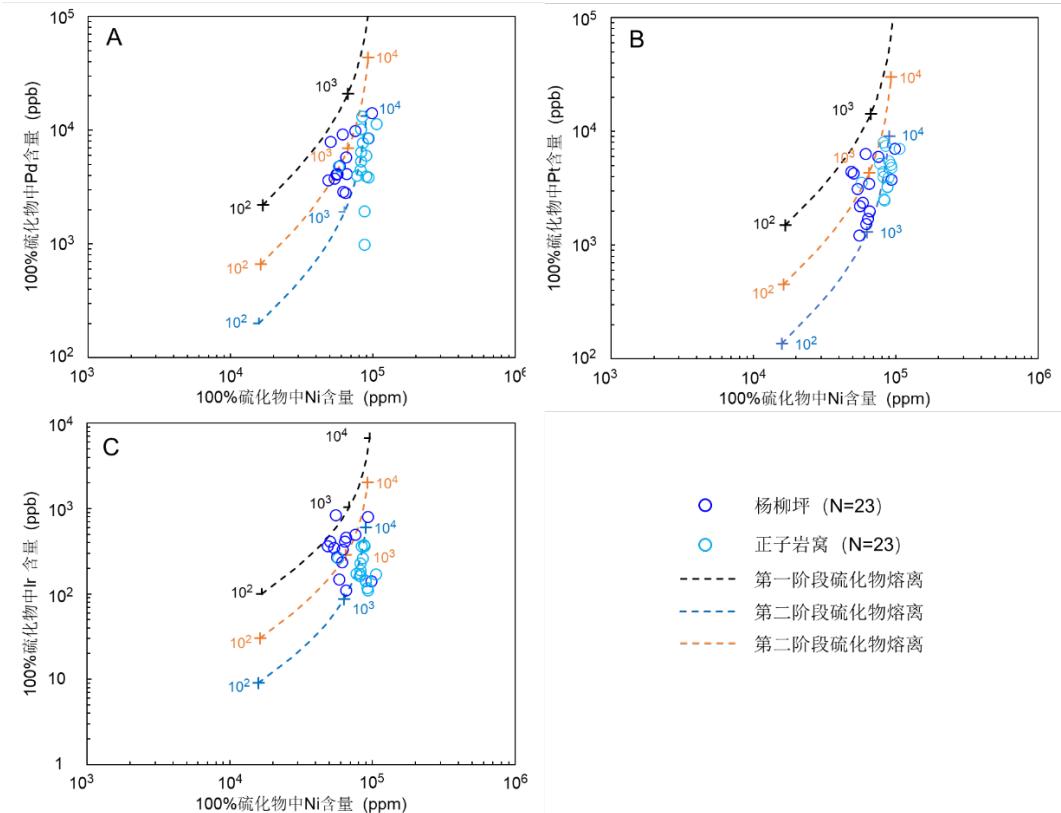


图 3-13 杨柳坪和正子岩窝矿段硫化物熔体演化过程模拟计算结果。第一阶段熔离（黑色虚线）代表硫化物熔体从 PGE 未亏损的岩浆（ $1 \text{ ppb Ir}, 15 \text{ ppb Pt}, 22 \text{ ppb Pd}, 200 \text{ ppm Ni}$ ）中熔离。第二阶段熔离代表硫化物熔体从 PGE 亏损的岩浆中熔离。橙色虚线代表硫化物熔体从经历了 0.006% 早期硫化物分离的岩浆（ $0.3 \text{ ppb Ir}, 4.52 \text{ ppb Pt}, 6.63 \text{ ppb Pd}, 194 \text{ ppm Ni}$ ）中熔离；蓝色虚线代表硫化物熔体从经历了 0.01% 早期硫化物分离的岩浆（ $0.09 \text{ ppb Ir}, 1.36 \text{ ppb Pt}, 2 \text{ ppb Pd}, 188 \text{ ppm Ni}$ ）中熔离。计算采用的分配系数为  $D_{\text{Ni}}^{\text{Sulfide/Silicate}}=500$ ,  $D_{\text{Ir, Pd, Pt}}^{\text{Sulfide/Silicate}}=20000$  (Li and Audétat, 2012; Mungall and Brenan, 2014; Zhang and Li, 2021)。图中数字代表 R 因子，R 因子为硅酸盐浆与硫化物熔体的体积比

### 3.4.3 块状矿石中 PGE 的分布特征以及 PGM 的成因

根据 (Barnes et al., 2008) 的方法，对贱金属硫化物中以固溶体形式存在的 Co、PGE 和半金属元素含量占全岩含量的比例进行了计算，硅酸盐矿物中的 Ni 含量根据 (Waal et al., 2004) 提出的公式进行计算。详细的质量平衡计算过程见“2.3.3 质量平衡计算”。在杨柳坪块状矿石以及正子岩窝块状矿石和富铜矿石中，仅有少于 7% 的 Ir、Rh 和 Pt 以固溶体形式赋存在贱金属硫化物中（图 3-14）。值得

注意的是，杨柳坪块状矿石中以固溶体形式赋存在贱金属硫化物中的 Pd (17%) (图 3-14A) 明显低于正子岩窝块状矿石 (91%) (图 3-14B)。矿石中剩余的 PGE 主要形成纳米级的 Ir-Rh-(Pt)AsS、微米级的 CGSS、PtAs<sub>2</sub> 和 Pd-PGM 颗粒 (图 3-9、图 3-10、表 3-6)。

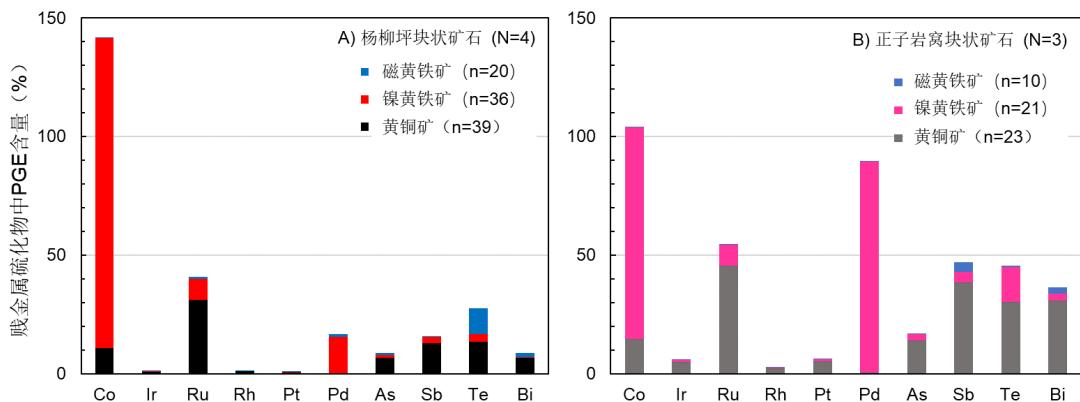


图 3-14 杨柳坪和正子岩窝块状矿石贱金属硫化物中 PGE 和半金属元素含量占全岩的百分比。  
原始数据见表 3-5。N=分析样品数, n=LA-ICP-MS 分析点数

杨柳坪和正子岩窝块状矿石中发现的 Ir-Rh-(Pt)AsS、PtAs<sub>2</sub> 和 CGSS 颗粒主要呈自形 (图 3-9、图 3-10D、图 3-11A-B)。这些颗粒分布在磁黄铁矿、镍黄铁矿和黄铜矿中 (图 3-10C、表 3-6)，表明它们是在硫化物熔体固化早期阶段结晶形成的 (Dare et al., 2010b; Liang et al., 2019; Power et al., 2004)。杨柳坪和正子岩窝块状矿石中未见原生磁铁矿 (图 3-2C-D、E-F)，这表明硫化物熔体的  $fO_2$  相对较低，As<sup>n-</sup>/As<sup>n+</sup> 比率较高 (Liang et al., 2022)。As<sup>n-</sup> 在硫化物熔体选择性与 Ir、Rh 和 Pt 形成 Ir-AsS、Rh-AsS 和 Pt-As 配合物 (Helmy et al., 2013b; Helmy and Bragagni, 2017)，这些配合物在 MSS 和 CGSS 结晶边缘或附近富集，到达过饱和并结晶形成 Ir-Rh-(Pt)AsS 和 PtAs<sub>2</sub> 颗粒 (Liang et al., 2022)。这些 PGM 颗粒被生长的 CGSS、MSS 和 ISS 晶体包裹，也可作为后期结晶的 CGSS 晶核。因此，Ir-Rh-(Pt)AsS 和 PtAs<sub>2</sub> 颗粒在 CGSS 核心和幔部 (图 3-9A-B、D-E) 以及贱金属硫化物 (图 3-11A-B、表 3-6) (Dare et al., 2010b; Liang et al., 2019) 均有发现。此外，PtAs<sub>2</sub> 包裹体的微区结构显示其与寄主磁黄铁矿颗粒无晶体取向的关系，进一步支持了 PtAs<sub>2</sub> 从硫化物熔体中结晶这一观点 (图 3-12A)。从硫化物熔体中结晶出来的 PtAs<sub>2</sub>、(Ir-Rh-Pt)AsS 和 CGSS 颗粒在金川矿床 (Liang et al., 2022; Prichard et al., 2013b)、Sudbury 岩体南缘的 Creighton 矿床 (Dare et al., 2010a; Dare et al., 2010b)、Great Dyke 岩体的 Main Zone (Coghill and Wilson, 1993)、Bushveld

杂岩体中的 Platreef 和 Merensky Reef (Junge et al., 2014a) 以及 Madagascar 的 Lavatrafo 超镁质侵入体 (McDonald, 2008a; Ohnenstetter et al., 1999) 中也有发现。

PdBiTe、PdSbTe 和 PdTe 矿物可以在相对较低的温度 (525°C 至 740°C) 下从硫化物熔体中结晶 (Makovicky, 2002) 及其中的参考文献。在杨柳坪和正子岩窝块状矿石中，微米级的 Pd-PGM 颗粒主要存分布在磁黄铁矿中 (图 3-10E)，呈单个颗粒或多个颗粒集合体的形式存在 (图 3-11C-J)。磁黄铁矿颗粒中的 PdTe 和 PdBiTe 在 TEM 的 HAADF 图像中呈它形至半自形 (图 3-12B)，与寄主矿物磁黄铁矿无晶体定向关系。出溶作用通常会在寄主矿物中形成具有相同晶体取向，且定向排列的板状或片状颗粒 (Putnis, 1992; Wirth et al., 2013)，这与观察现象不相符。因此，这些 PdTe 和 PdBiTe 颗粒更可能是在 MSS 颗粒边缘或附近结晶并被 MSS 包裹 (Distler et al., 2016; Liang et al., 2022)，或者是由 MSS 包裹的富含 Pd 和半金属元素的液滴结晶形成 (Cabri and Laflamme, 1976; Helmy et al., 2021; Helmy et al., 2023)。当然，少量板状 PdSbTe 颗粒 (图 3-11L) 有可能是在冷却过程中通过出溶作用形成 (Ballhaus and Ulmer, 1995; Barnes et al., 2008; Makovicky et al., 1986)。

### 3.4.4 铂族元素矿物对 PGE 宏观分异的影响

#### 3.4.4.1 Pd-PGM 和 PtAs<sub>2</sub> 颗粒堆积导致杨柳坪块状矿石富 Pd 和 Pt

杨柳坪矿段硫化物熔体的 Pd 含量与正子岩窝矿段相近，但 Pt 含量较低 (图 3-5A)。然而，杨柳坪块状矿石的 Pd 和 Pt 含量 (平均约 4ppm 的 Pd 和 2ppm 的 Pt) 均高于正子岩窝块状矿石 (平均约 1ppm 的 Pd 和 0.5ppm 的 Pt) (图 3-4C-D, 表 3-1)。正子岩窝块状矿石投点在硫化物熔体分离结晶 Pd/Ru-Ni/(Ru\*1000) 图解的 MSS 结晶趋势上 (图 3-15C-D)，这表明硫化物矿石中 Pd 的分异主要受到分配系数的控制，且富 Pd-Cu 的残留硫化物熔体发生迁移并形成了富 Pd 的富铜矿石。这与 Pd 主要以固溶体形式存在块状矿石贱金属硫化物中的结果一致 (图 3-14B) (Mansur et al., 2019b)。而在杨柳坪矿段中，块状矿石的 Pd 和 Pt 含量与浸染状矿石和稠密浸染状矿石接近 (图 3-4C)，并且它们投点在硫化物熔体分离结晶 Pd/Ru-Ni/(Ru\*1000) 图解的残留熔体曲线上 (图 3-15A-B)，表明杨柳坪块状矿石发生了 Pd 和 Pt 的富集过程。

MSS 分离结晶后残余硫化物熔体中的 Pd 可以扩散并在转熔反应形成的高温

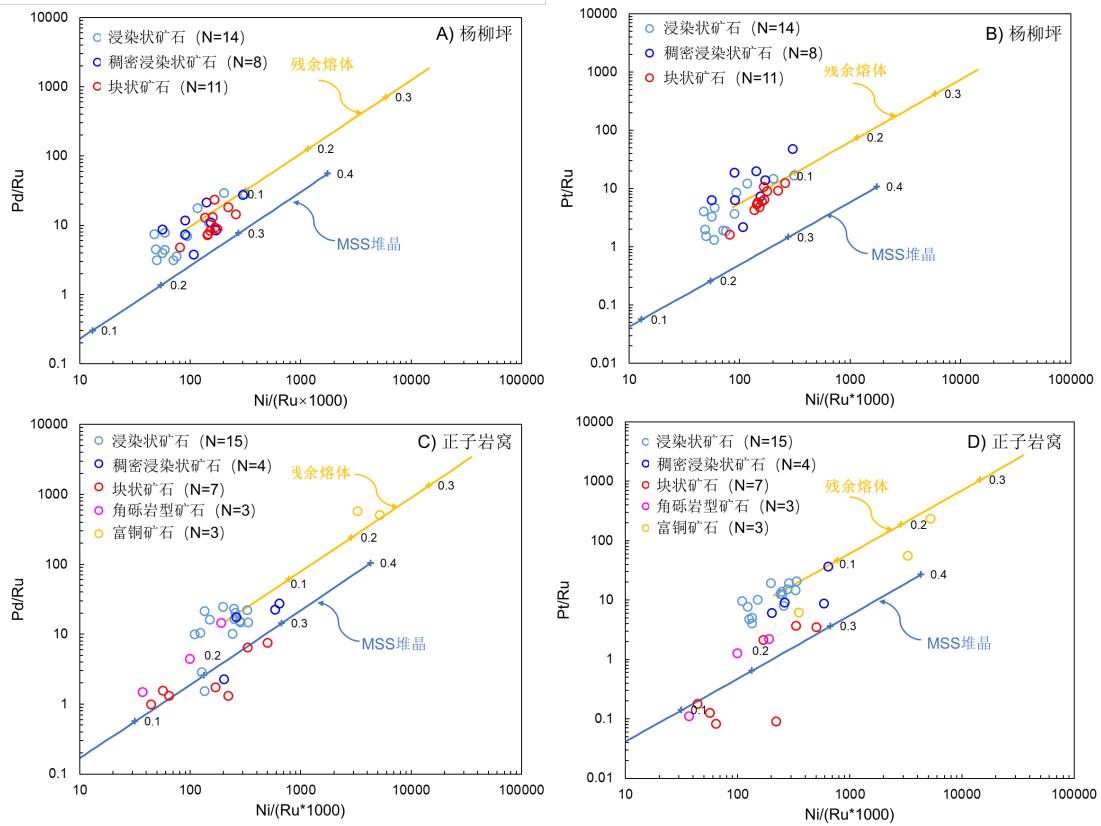


图 3-15 杨柳坪和正子岩窝矿段硫化物熔体的分离结晶模拟计算结果。全岩数据见表 3-1。根据浸染状矿石成分，假设杨柳坪矿段硫化物熔体含 6.46 wt% 的 Ni, 854 ppb 的 Ru, 6143 ppb 的 Pd, 3548 ppb 的 Pt; 正子岩窝矿段硫化物熔体含 8.49 wt% 的 Ni, 454 ppb 的 Ru, 6204 ppb 的 Pd, 4725 ppb 的 Pt。标注数字的十字代表分离结晶程度。计算采用的分配系数为  $D_{\text{Pd}}^{\text{MSS/Sul}}=0.133$ ,  $D_{\text{Ru}}^{\text{MSS/Sul}}=13$ ; 分离结晶开始时  $D_{\text{Ni}}^{\text{MSS/Sul}}=0.6$ , 并逐渐升高至 0.9 (分离结晶程度为达到 0.5) (Li et al., 1996; Liu and Brenan, 2015; Mungall and Brenan, 2014)

镍黄铁矿中富集 (Barnes et al., 2020c; Mansur et al., 2019a)。杨柳坪块状矿石镍黄铁矿中 Pd 的平均含量约 5 ppm, 低于正子岩窝块状矿石镍黄铁矿的 Pd 含量 (平均约 7 ppm) (表 3-4)。此外, 杨柳坪块状矿石中约 83% 的 Pd 以 Pd-PGM 形式存在(图 3-14A), 这些 Pd-PGM 矿物颗粒主要包裹在磁黄铁矿颗粒中(图 3-10E)。因此, 残余硫化物熔体中的 Pd 扩散并富集到高温镍黄铁矿中并非是导致杨柳坪块状矿石富集 Pd 的机制。

如上所述, 杨柳坪块状矿石中的大部分 Pt 和 Pd 以 PtAs<sub>2</sub> 和 Pd-PGM (均为 Pd 的碲化物, 表 3-6) 形式存在 (图 3-14A), 这些 PGM 颗粒在结晶的 MSS 颗粒边缘界或附近结晶, 或从富含 Pd-(Pt)-半金属元素的液滴中结晶 (Cabri and Laflamme, 1976; Liang et al., 2022; Sinyakova and Kosyakov, 2012)。因此, PGM 颗粒或富含 Pd-(Pt)-半金属元素的液滴被 MSS 颗粒捕获, 或者在 MSS 的颗粒间隙中富集, 进而导致杨柳坪块状矿石富集 Pd 和 Pt (图 3-4C)。这些 PGM 颗粒最

终以单个颗粒或多个颗粒集合体形式分布在磁黄铁矿和镍黄铁矿颗粒中，或者分布在贱金属硫化物颗粒边界上（图 3-11A-F）。因此，相对于正子岩窝块状矿石，杨柳坪块状矿石中包含更多的 PtAs<sub>2</sub> 和 Pd-PGM 颗粒（图 3-12A），贱金属硫化物中以固溶体形式存在的 Pd 的比例更低（图 3-12B，图 3-14B）。PGM 颗粒或富含 Pd-(Pt)-半金属元素的液滴在 MSS 堆晶体中富集也导致杨柳坪块状矿石富集 As 和 Te（图 3-6A、D），但并不富集富集 Sb 和 Bi（图 3-6B-C）。

### 3.4.4.2 PtAs<sub>2</sub> 分离结晶导致正子岩窝块状矿石贫 Pt

前人提出了多种机制来解释 Ni-Cu-PGE 矿床中块状矿石的 Pt 负异常特征。这些机制包括早期 Pt-PGM 矿物的分离结晶（Chen et al., 2013; Smith et al., 2022; Song et al., 2009），块金效应（Barnes et al., 2022b; Savard et al., 2010），富 Pt-Cu 的残余硫化物熔体迁移（Chen et al., 2013）和后期热液作用（Su et al., 2008）。

在自然样品的全岩分析中已经观察到块金效应对 PGE 配分模式的影响（Barnes et al., 2022b; Savard et al., 2010）。（Barnes et al., 2022b）提出，Pt 矿物颗粒的存在可能导致 Pt 的全岩含量相对其他 PGE 元素变化更大。杨柳坪块状矿石包含大量的微米级 PtAs<sub>2</sub> 颗粒（图 3-10A），而岩窝块状矿石中没有发现 PtAs<sub>2</sub>（图 3-10B）。尽管如此，杨柳坪块状矿石并无 Pt 负异常特征（图 3-4C），而郑子

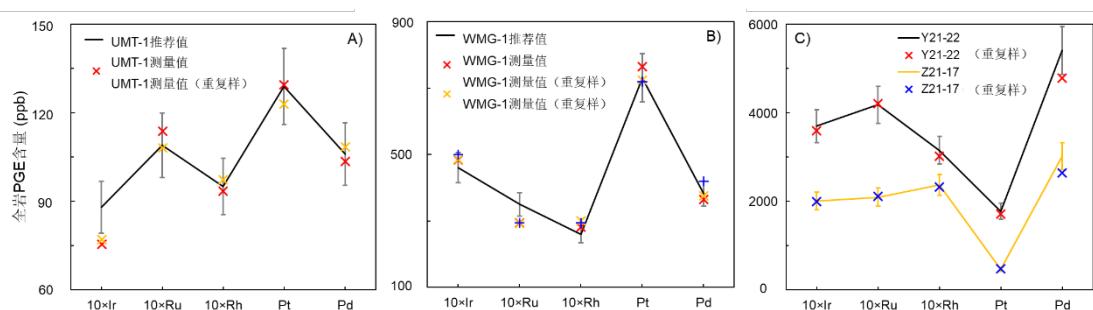


图 3-16 UMT-1、WMG-1 以及杨柳坪和正子岩窝样品全岩 PGE 含量。图中 Ir、Ru 和 Rh 含量乘以 10 以更清晰显示含量变化。误差线表示 UMT-1 和 WMG-1 推荐值以及样品 Y21-22 和 Z21-17 实测值的 10% 相对误差。原始数据见表 3-2

岩窝块状矿石和角砾型矿石均具有出 Pt 的负异常特征（图 3-4D）。另一方面，本研究分析的标样 PGE 含量与推荐值具有良好的一致性（图 3-16A-B）。此外，尽管杨柳坪和正子岩窝块状矿石中 Ir, Rh 和 Pt 主要以 PGM 形式存在（图 3-14A-B），但重复样的 PGE 含量具有很好的重现性（图 3-16）。这些结果表明，本研究采用的全岩 PGE 分析方法（Qi et al., 2011）能够溶解 PtAs<sub>2</sub> 等 PGM 颗粒。因此，块金效应不是导致正子岩窝块状矿石和角砾岩型矿石出现 Pt 负异常的机制。

如前所述，热液蚀变对块状矿石、角砾型矿石和富铜矿石的影响有限。正子岩窝块状矿石和角砾型矿石都具有 Pt 的负异常特征，而富铜矿石与浸染状矿石和稠密浸染状矿石相比并未富集 Pt（图 3-4D）。这些现象表明正子岩窝块状矿石中 Pt 的亏损不是由热液蚀变或富 Pt-Cu 残留硫化物熔体迁移导致的。

杨柳坪和正子岩窝矿段中只有  $\text{PtAs}_2$  和  $\text{Ir-Rh-(Pt)AsS}$  是含 Pt 的 PGM（图 3-10A-B，表 3-6）(Song et al., 2004) 及其中的参考文献 (Liang et al., 2019)。正子岩窝矿段硫化物熔体的 Pt 含量高于杨柳坪矿段（图 3-5A）。然而微米级的  $\text{PtAs}_2$  和富 Pt 的纳米级  $\text{Ir-Rh-(Pt)AsS}$  颗粒在杨柳坪块状矿石中很常见（图 3-10，表 3-6），而正子岩窝块状矿石中未发现  $\text{PtAs}_2$  颗粒， $\text{Ir-Rh-(Pt)AsS}$  颗粒的 Pt 含量也很低（图 3-10B，表 3-6）。实验研究表明， $\text{IrAsS}$  和  $\text{RhAsS}$  可以在  $1200^{\circ}\text{C}$  以上从硫化物熔体中的结晶 (Helmy and Bragagni, 2017)，而  $\text{PtAs}_2$  可以在  $1400^{\circ}\text{C}$  以上结晶 (Bennett and Heyding, 1966; Hansen et al., 1958)。这表明  $\text{PtAs}_2$  可早于  $\text{Ir-Rh-(Pt)AsS}$  从硫化物熔体中结晶。这与 Sudbury 岩体南缘 Creighton 矿床中观察到的  $\text{PtAs}_2$  被  $\text{RhAsS}$  包裹，又被 CGSS 颗粒包裹的环带结构吻合 (Dare et al., 2010b) 图 7I)。因此， $\text{PtAs}_2$  的早期分离结晶消耗了正子岩窝矿段硫化物熔体中的 Pt，导致后续结晶的  $\text{Ir-Rh-(Pt)AsS}$  颗粒以及形成块状矿石、角砾型矿石和富铜矿石均贫 Pt。 $\text{PtAs}_2$  的分离结晶也消耗了硫化物熔体中的 As，因此除了 As 以外（图 3-6E），Sb、Bi 和 Te 在富铜矿石中富集（图 3-6F-H）。

同化地壳物质会升高硫化物熔体中半金属元素的含量，促进 PGM 的结晶 (Dare et al., 2011; Dare et al., 2010b; Holwell et al., 2006; Hutchinson and Kinnaird, 2005; Hutchinson and McDonald, 2008; Yudovskaya et al., 2017)，而正子岩窝矿段初始硫化物熔体的 As 含量低于杨柳坪矿段（图 3-5B）。因此，正子岩窝矿段中  $\text{PtAs}_2$  的早期结晶可以归因于硫化物熔体热力学条件 ( $f\text{S}_2$  和  $f\text{O}_2$ ) 的差异。在 Ni-Cu-PGE 矿床的硫化物熔体中，As 变价元素 (Helmy et al., 2010; Helmy and Bragagni, 2017)，其价态主要受硫化物熔体  $f\text{O}_2$  的控制 (Liang et al., 2022)。与杨柳坪矿段的初始硫化物熔体相比，正子岩窝矿段的硫化物熔体具有相对较高的  $f\text{S}_2$ （图 3-17），因此具有相对较低的  $f\text{O}_2$  (Liang et al., 2022)。故正子岩窝硫化物熔体中的  $\text{As}^{\text{n}-}/\text{As}^{\text{n}+}$  比值相对较高，能形成了更多的 Pt-As 配合物，进而导致正子岩窝矿段的硫化物熔体更早达到  $\text{PtAs}_2$  饱和。

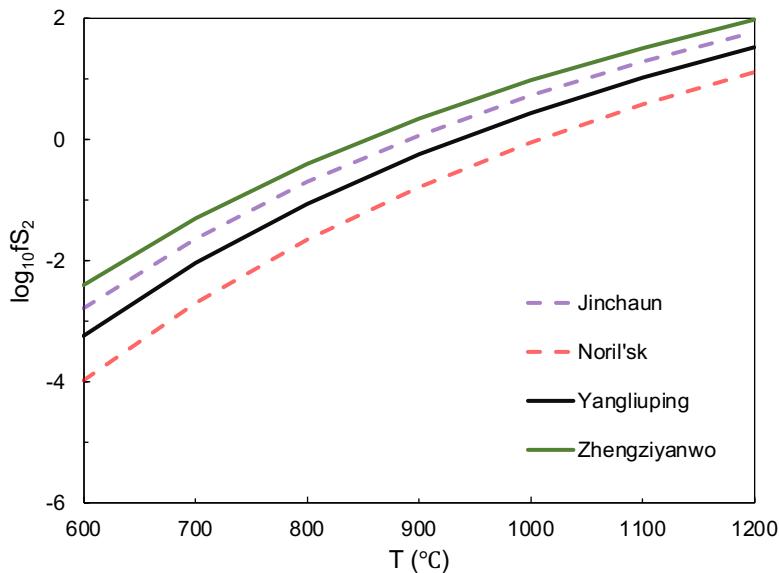


图 3-17 杨柳坪 (Yangliuping) 和正子岩窝 (Zhengziyanwo) 矿床硫化物熔体的硫逸度与平衡温度关系。硫逸度 ( $f\text{S}_2$ ) 根据块状矿石中磁黄铁矿平均成分 (表 3-7) 计算, 计算公式采用 Mengason et al. (2010) 据 Toulmin and Barton (1964) 修改的。计算时, 假设块状矿石中的磁铁矿与硫化物熔体处于平衡状态; 由于硫化物-硅酸盐界面处无磁铁矿, 因此假设硫化物熔体是一个封闭体系 (Fonseca et al., 2008)。金川 (24 号矿体) 和 Noril'sk (Talnakh 矿集区) 的数据来自 Liang et al. (2022)

### 3.4.5 意义

最近的研究表明自形 IrAsS, RhAsS 和 PtAs<sub>2</sub> 颗粒可以从天然硫化物熔体中结晶形成 (Coghill and Wilson, 1993; Dare et al., 2010b; Liang et al., 2019; Liang et al., 2022; Mcdonald, 2008b; Ohnenstetter et al., 1999; Power et al., 2004; Prichard et al., 2013b)。本研究表明, 正子岩窝矿段硫化物熔体的  $f\text{O}_2$  相对较低, 促使 PtAs<sub>2</sub> 更早达到饱和并结晶。这为  $f\text{O}_2$  影响 As 的价态进而控制 Ni-Cu-PGE 矿床硫化物熔体中 Pt 地球化学行为的模型提供了进一步的证据 (Liang et al., 2022)。

另一方面, 前人研究认为 PGM 颗粒或 PGE-clusters 在硫化物熔体或镁铁质-超镁铁质侵入体的 PGE 富集过程 (Gonzalez-Jimenez et al., 2018; Junge et al., 2014b; Kamenetsky and Zelenski, 2020; Maier et al., 2015; Mcdonald, 2008b; Tredoux et al., 1995; Wirth et al., 2013)、地球地幔部分熔融时 PGE 的分异过程 (Ballhaus et al., 2006; González-Jiménez et al., 2019) 以及 Ni-Cu-PGE 矿床 PGE 的宏观分异过程 (Chen et al., 2013; Liang et al., 2019; Liang et al., 2022; Smith et al., 2022; Song et al., 2009) 中起着重要作用。本研究表明 PtAs<sub>2</sub> 的早期分离结晶导致正子岩窝矿段硫化物熔体贫 Pt, 因而后续形成的块状矿石、角砾岩型矿石和富铜矿石均贫 Pt;

而 PtAs<sub>2</sub> 和 Pd-PGM 颗粒在 MSS 堆晶体中富集，导致杨柳坪矿段的块状矿石富集 Pt 和 Pd。因此，当使用 PGE 来示踪 Ni-Cu-PGE 矿床的形成过程时，应考虑 PGM 颗粒迁移对 PGE 宏观分异特征的影响。此外，本研究预示正子岩窝矿段具有发现富 Pt 硫化物矿石的潜力。

### 3.5 小结

杨柳坪矿段硫化物熔体的 Pd 含量与正子岩窝矿段硫化物熔体相近，但 Pt 含量较低。杨柳坪和正子岩窝矿段的块状矿石都是由 MSS 堆积形成，热液蚀变对块状矿石、角砾型矿石和富铜矿石中的 PGE 含量和赋存状态影响有限。杨柳坪矿段块状矿石与浸染状矿石和稠密浸染状矿石 PGE 的 100% 硫化物含量相似，表明块状矿石富集 Pd 和 Pt。而正子岩窝矿段的块状矿石和角砾型矿石都具有 Pt 负异常特征。杨柳坪和正子岩窝的块状矿石中分别有 83% 和 11% 的 Pd 以 PGM 的形式存在，而超过 93% 的 Ir、Rh 和 Pt 形成 Ir-Rh-(Pt)AsS 和 PtAs<sub>2</sub>。这些 Ir-Rh-(Pt)AsS、PtAs<sub>2</sub> 和 Pd-PGM 颗粒从硫化物熔体或从富 Pd 的半金属元素液滴中结晶形成，并以单个或多个颗粒集合体的形式分布在磁黄铁矿、镍黄铁矿、黄铜矿和 CGSS 颗粒中。

Pd-PGM 和 PtAs<sub>2</sub> 颗粒在 MSS 堆晶体中富集，导致了杨柳坪矿段的块状矿石富集 Pd 和 Pt；而正子岩窝矿段中，PtAs<sub>2</sub> 的早期分离结晶导致硫化物熔体贫 Pt，因而后续结晶的 Ir-Rh-(Pt)AsS 颗粒以及形成的块状矿石、角砾型矿石和富铜矿石贫 Pt。研究表明 PGM 的迁移在 Ni-Cu-PGE 矿床 PGE 分异富集过程中起着重要作用。此外，本研究也进一步说明相对较低的  $fO_2$  使得硫化物熔体中的 As 形成阴离子，与 Pt 选择性结合形成 Pt-As 配合物并促使 PtAs<sub>2</sub> 的早期结晶。另外，正子岩窝矿段中也存在发现富 Pt 硫化物矿石的潜力。

表 3-1 杨柳坪和正子岩窝矿段硫化物矿石全岩 S、Ni、Co、PGE 和半金属元素含量

Deposit	No.	sample	Ore type	MgO	S	Ni	Cu	Co	Ir	Ru	Rh	Pt	Pd	As	Bi	Sb	Se	Sn	Te	Reference
				wt%	wt%	wt%	wt%	ppm	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm		
杨柳坪	1	Y21-48	Disseminated ore	27.11	4.86	0.92	0.44	343	14	27	14	446	747	3.3	1.02	4.68	11	1.0	0.65	this time
	2	Y21-71	Disseminated ore	32.09	2.18	0.64	0.21	273	47	111	34	221	499	3.8	0.46	5.00	6	0.7	0.44	this time
	3	Y21-74	Disseminated ore	31.43	2.20	0.43	0.18	214	9	38	7	138	281	7.6	0.36	5.93	4	1.1	0.38	this time
	4	Y21-75	Disseminated ore	29.93	4.54	0.87	0.37	423	55	158	42	240	493	4.7	0.90	7.63	9	0.9	0.52	this time
	5	Y21-91	Disseminated ore	29.68	1.06	0.31	0.15	143	14	36	11	170	281	3.8	0.22	4.06	3	0.8	0.19	this time
	6	Y21-93	Disseminated ore	28.52	1.89	0.60	0.36	195	7	25	9	363	726	1.6	0.52	2.80	8	1.2	0.60	this time
	7	Y21-98	Disseminated ore	31.34	1.36	0.32	0.17	254	8	19	9	229	334	6.2	0.27	5.30	3	1.3	0.30	this time
	8	Y21-47	Disseminated ore	23.47	9.83	1.50	1.25	653	218	243	174	319	1064	4.6	1.5	7.98	26	2.3	1.45	this time
	9	Y21-61	Disseminated ore	27.03	6.15	0.95	0.52	453	56	155	46	508	611	4.5	1.17	6.00	13	0.9	0.69	this time
	10	Y21-7	Disseminated ore	18.66	6.35	0.90	1.34	280	62	88	61	748	614	1.3	0.46	1.03	20	2.5	0.94	this time
	11	Y21-72	Disseminated ore	23.05	8.24	1.29	0.58	475	58	82	52	476	894	2.5	1.46	4.26	21	1.7	1.28	this time
	12	Y21-77	Disseminated ore	27.94	6.39	1.12	0.43	472	56	137	61	258	486	4.7	0.80	5.58	12	0.9	0.62	this time
	13	Y21-94	Disseminated ore	25.70	7.82	1.11	0.71	452	85	219	75	883	1628	2.8	1.39	6.50	19	1.3	1.60	this time
	14	Y21-70	Disseminated ore	26.12	7.23	1.30	0.58	546	79	172	75	328	535	4.9	1.32	5.52	17	0.8	1.00	this time
	15	Y21-13	Net-textured ore	8.79	17.10	1.77	5.81	530	125	307	125	1955	2671	3	1	1.3	50	6	4.1	this time
	16	Y21-30	Net-textured ore	22.80	10.65	1.49	1.16	520	93	158	106	2972	1162	2.9	5.81	4.68	35	3.3	2.45	this time
	17	Y21-38	Net-textured ore	24.46	10.35	1.58	0.69	473	61	107	77	2123	2286	3.2	3.74	5.90	34	1.3	2.91	this time
	18	Y21-39	Net-textured ore	15.80	13.95	2.14	0.03	699	47	69	94	3265	1879	3.1	2.41	1.73	50	2.1	2.45	this time
	19	Y21-40	Net-textured ore	21.14	11.95	1.90	0.69	623	83	119	90	870	1299	3.6	1.99	6.35	37	1.5	1.55	this time
	20	Y21-46	Net-textured ore	24.38	10.25	1.68	0.11	726	91	150	82	329	570	3.3	1.04	4.72	20	0.5	1.34	this time
	21	Y21-6	Net-textured ore	7.13	21.10	3.05	0.34	790	255	334	250	2111	3931	3	1.50	<0.5	60	<2	2.10	this time
	22	Y21-60	Net-textured ore	19.98	11.50	1.85	0.39	658	86	104	113	1443	872	3.5	1.68	4.51	33	2.1	0.92	this time
	23	Y21-1	Massive ore	0.10	34.90	5.19	4.38	1520	206	363	239	1931	2623	10	1.5	<0.5	100	4	5.8	this time
	24	Y21-11	Massive ore	0.10	33.70	5.83	0.32	1700	224	349	217	2253	3235	11	2.1	0.6	110	<2	5.1	this time
	25	Y21-16	Massive ore	0.10	34.10	5.70	1.50	1660	243	392	265	2266	2900	14	2.0	0.5	100	<2	6.3	this time
	26	Y21-2	Massive ore	0.10	35.30	5.94	0.05	1680	463	733	375	1189	3529	6	2.5	1.7	90	<2	5.8	this time
	27	Y21-22	Massive ore	0.10	34.90	5.69	1.37	1660	370	418	315	1775	5405	8	1.5	1.9	100	<2	4.8	this time
	28	Y21-23	Massive ore	0.10	34.90	5.65	1.30	1660	189	255	195	2327	4651	11	3.7	0.9	110	<2	7.2	this time
	29	Y21-24	Massive ore	0.10	35.00	5.90	0.15	1690	222	334	232	3033	2933	16	2.0	<0.5	120	<2	5.8	this time
	30	Y21-3	Massive ore	0.10	32.90	5.66	0.31	1660	175	219	199	2704	3131	11	2.9	0.6	120	<2	6.5	this time

注释：红色字体=检出限

续表 3-1 杨柳坪和正子岩窝矿段硫化物矿石全岩 S、Ni、Co、PGE 和半金属元素含量

Deposit	No.	sample	Ore type	MgO	S	Ni	Cu	Co	Ir	Ru	Rh	Pt	Pd	As	Bi	Sb	Se	Sn	Te	Reference
				wt%	wt%	wt%	wt%	ppm	ppb	ppb	ppb	ppb	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm		
杨柳坪	31	Y21-4	Massive ore	0.10	34.10	5.89	0.40	1650	290	389	284	1857	3242	11	1.5	1.4	90	<2	4.6	this time
	32	Y21-5	Massive ore	0.10	35.40	5.41	0.11	1560	258	339	297	2022	4392	17	1.9	2.4	100	<2	3.8	this time
	33	Y21-27	Massive ore	0.10	34.70	3.56	15.50	1070	224	214	203	2272	5005	13	1.5	<0.5	110	6	8.3	this time
正子岩窝	1	Z21-27	Disseminated ore	2.79	2.43	0.46	0.39	259	17	30	17	231	311	2.2	0.14	1.65	6	4.5	0.15	this time
	2	Z21-45	Disseminated ore	26.12	4.83	1.24	0.41	364	19	35	24	511	777	2.1	1.20	4.15	19	1.0	1.30	this time
	3	Z21-68	Disseminated ore	27.28	4.04	0.97	0.52	286	18	35	23	435	577	1.5	0.70	2.73	14	1.2	0.75	this time
	4	Z21-69	Disseminated ore	25.95	3.59	0.89	0.66	250	22	31	27	247	625	0.2	0.66	2.55	11	1.1	0.97	this time
	5	Z21-70	Disseminated ore	29.10	2.59	0.68	0.39	200	18	54	18	522	538	1.8	0.50	2.89	10	1.1	0.65	this time
	6	Z21-71	Disseminated ore	27.36	5.11	1.36	0.54	402	15	53	34	662	529	1.5	1.28	3.37	20	1.0	0.98	this time
	7	Z21-72	Disseminated ore	28.44	3.58	0.97	0.47	310	11	36	17	491	822	1.4	1.03	3.80	16	1.2	1.00	this time
	8	Z21-73	Disseminated ore	25.87	4.53	1.07	0.36	320	20	35	22	537	541	2.8	1.06	3.62	16	1.0	0.73	this time
	9	Z21-74	Disseminated ore	30.26	1.48	0.52	0.23	185	7	28	9	284	456	0.8	0.45	2.49	6	1.0	0.34	this time
	10	Z21-43	Disseminated ore	25.70	6.75	1.70	0.65	466	26	48	36	994	709	1.6	1.65	4.08	28	1.5	1.39	this time
	11	Z21-46	Disseminated ore	23.30	8.61	2.07	0.40	572	84	148	97	748	226	2.8	2.07	4.51	28	0.8	1.21	this time
	12	Z21-62	Disseminated ore	23.88	6.86	1.61	0.62	452	67	113	74	455	2429	2.2	1.39	5.08	23	1.3	2.03	this time
	13	Z21-64	Disseminated ore	24.87	6.03	1.32	0.55	389	28	43	36	834	637	2	1.15	3.71	21	1.4	1.16	this time
	14	Z21-67	Disseminated ore	23.80	7.26	1.77	0.78	499	74	133	76	631	379	1	1.49	3.56	25	1.3	1.17	this time
	15	Z21-29	Disseminated ore	26.95	6.22	1.44	0.58	382	32	69	39	1331	1699	1.4	2.61	5.39	24	1.4	1.68	this time
	16	Z21-44	Net-textured ore	23.55	10.85	2.71	0.25	703	82	130	88	791	297	1.8	1.58	3.42	38	0.5	1.43	this time
	17	SY16-47	Net-textured ore	20.40	10.05	1.87	0.40	629	22	28	32	1030	774	1.3	2.1	2.7	40		3.70	Liang et al. (2019)
	18	Z01-37	Net-textured ore	3.62	10.20	1.84	0.40	532	17	30	59	263	675	4.6	0.60	0.40				Song et al. (2004)
	19	Z02-1	Net-textured ore	3.16	14.42	2.52	3.60	390	60	94	87	855	1654	6.8	0.50	0.70				Song et al. (2004)
	20	Z21-17	Breccia ore	1.82	21.30	4.03	0.20	850	200	209	237	466	3017	18	1.70	6.30	60	<2	1.80	this time
	21	Z21-20	Breccia ore	1.86	11.40	2.53	0.18	572	361	668	553	74	991	1.8	0.86	2.32	31	3.0	0.80	this time
	22	Z21-23	Breccia ore	2.97	12.60	2.26	0.09	832	103	221	144	280	978	8.4	1.15	4.13	34	1.5	1.04	this time
	23	Z21-10	Massive ore	0.17	34.40	7.70	0.04	2110	936	1744	830	313	1721	9	1.10	<0.5	80	<2	1.00	this time
	24	Z21-14	Massive ore	0.83	28.40	5.99	0.43	1830	601	1055	605	132	1644	2	1.6	1	60	<2	1.7	this time
	25	Z21-2	Massive ore	0.99	25.40	5.38	0.08	1350	201	161	270	596	1036	12	1.8	<0.5	60	<2	1.4	this time
	26	Z21-5	Massive ore	0.99	32.30	8.71	0.06	2300	125	173	206	604	1304	2	2.9	1.6	120	<2	6	this time
	27	Z21-6	Massive ore	0.33	35.40	8.29	0.63	2150	154	488	342	1040	852	23	2.4	0.5	100	<2	3.2	this time
	28	Z21-7	Massive ore	0.66	32.00	4.78	0.38	3960	430	742	576	62	981	3	1.3	0.9	60	<2	0.8	this time

续表 3-1 杨柳坪和正子岩窝矿段硫化物矿石全岩 S、Ni、Co、PGE 和半金属元素含量

Deposit	No.	sample	Ore type	MgO	S	Ni	Cu	Co	Ir	Ru	Rh	Pt	Pd	As	Bi	Sb	Se	Sn	Te	Reference
				wt%	wt%	wt%	wt%	ppm	ppb	ppb	ppb	ppb	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm		
正子岩窝	29	Z21-8	Massive ore	0.83	27.00	5.98	0.37	2050	95	270	226	25	356	11	2.1	<0.5	50	<2	0.5	this time
	30	Z21-25	Ccp-rich ore	5.06	6.33	1.25	0.51	357	4	2	15	521	1127	1.4	1.14	1.94	17	3.7	1.14	this time
	31	Z21-3	Ccp-rich ore	5.80	27.70	5.33	4.68	1420	23	16	39	907	9250	3	3.6	12.5	110	11	12.8	this time
	32	Z21-16	Ccp-rich ore	1.82	28.70	0.98	24.10	350	22	27	33	169	14273	<2	2.9	18.0	90	12	6.8	this time

表 3-2 全岩 PGE 分析质量控制

Sample	Ir	Ru	Rh	Pt	Pd
	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb
UMT-1 expected	8.8±0.6	10.9±1.5	9.5±1.1	129±5	106±3
UMT-1 this time	7.5	11.4	9.4	130	103
UMT-1 replicated	7.7	10.8	9.7	123	108
STDEV	0.9	0.1	1.0	25.7	29.4
RSD	1.8	0.5	3.5	3.5	7.6
WMG-1 expected	46	35	26	731	382
WMG-1 this time	48	29	28	766	364
WMG-1 replicated-1	49	29	30	724	375
WMG-1 replicated-2	50	29	29	719	420
STDEV	0.1	0.4	0.3	4.7	3.4
RSD	1.5	3.6	2.9	3.7	3.3
Y21-22	370	418	315	1775	5405
Y21-22 replicated	360	420	301	1710	4779
Z21-17	200	209	237	466	3017
Z21-17 replicated	200	212	232	472	2641
Black	0.02	0.02	0.01	0.03	0.17
Black	0.02	0.02	0.01	0.00	0.27
Black	0.02	0.01	0.01	0.06	0.08

表 3-3 用于 LA-ICP-MS 分析数据矫正和分析监测的标样

Reference materials		59Co	60Ni	63Cu	66Zn	189Os	193Ir	99Ru	101Ru	102Ru	103Rh	195Pt	105Pd	106Pd	108Pd	111Cd	75As	77Se	118Sn	121Sb	125Te	209Bi	206Pb
		ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Po725	Certified value					48.5	42.2	37.6	37.7	38.6	41.3	36.3	42.7	42.8	43.1								
	this time (n=32)					48.2	42.4	38.0	38.0	38.0	41.3	36.3	42.9	42.9	42.9								
	STDEV					1.1	0.9	1.1	1.0	0.7	0.8	0.9	1.1	1.0	1.1								
	RSD					2.2	2.1	3.0	2.6	1.7	1.9	2.4	2.5	2.3	2.6								
STDGL3	Certified value	77.0	242.0	366.0	5932.0											363.0	4171.0		98.0	1252.0		61.0	
	this time (n=32)	77.0	242.0	366.0	5931.7											363.1	4172.8		98.0	1252.5		61.0	
	STDEV	0.6	1.6	1.3	20.7											6.9	130.2		1.8	34.7		1.3	
	RSD	0.8	0.7	0.4	0.3											1.9	3.1		1.8	2.8		2.1	
GSD-1G	Certified value															18.0			29.0			35.0	
	this time (n=32)															18.0			29.0			35.0	
	STDEV															0.4			0.2			0.3	
	RSD															2.2			0.6			0.9	

表 3-4 杨柳坪和正子岩窝矿段块状矿石贱金属硫化物中 PGE 和半金属元素含量

Deposit	Sample	Ore type	Mineral	Spot	59Co	60Ni	63Cu	66Zn	185Re	189Os	193Ir	Ru	103Rh	195Pt	Pd	197Au	109Ag	111Cd	75As	77Se	118Sn	121Sb	125Te	209Bi
					ppm	ppm	ppm	ppm	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
					D.L.		0.007	0.778	0.136	0.7	5	78	7	16	9	15	19	28						
Y21-02	MS	Po	1	250	18805	2.4	0.8	14	110	4	366	5	8	10	14	0.38	0.26	1.26	135	0.33	0.33	0.17	0.03	
			2	208	15249	0.6	0.7	13	39	4	347	5	35	10	14	0.71	0.95	3.41	117	0.72	0.14	1.31	0.03	
			3	257	12116	0.1	0.8	18	39	4	415	5	8	10	14	0.25	0.30	0.71	156	0.21	0.04	1.34	0.26	
			4	235	13772	0.2	0.4	18	39	4	354	5	39	10	14	0.23	0.10	0.63	134	0.25	1.05	1.30	0.03	
			5	289	13272	1.2	0.4	18	39	4	335	5	8	10	14	0.27	0.23	0.76	126	0.34	0.34	1.23	0.69	
			6	235	19194	0.3	0.8	6	39	4	391	5	8	10	14	0.31	0.06	0.27	113	0.39	0.06	0.28	0.07	
			7	316	12993	0.2	0.4	7	96	4	324	5	39	10	14	0.20	0.15	0.64	127	0.26	0.22	2.52	0.14	
			8	184	9533	1.2	1.1	15	39	4	404	5	8	10	14	0.20	0.23	0.05	144	0.20	0.37	1.62	0.02	
			9	253	11548	1.2	0.7	15	131	4	405	5	8	10	14	0.28	0.24	0.84	124	0.19	0.03	0.96	0.05	
杨柳坪	MS	Po	1	219	11124	1.2	1.0	6	97	4	297	5	8	10	14	0.39	0.49	0.92	114	0.38	0.63	1.87	0.19	
			2	258	12906	1.2	0.4	20	39	4	199	5	8	10	14	0.42	0.12	0.50	155	0.26	0.13	0.83	0.08	
			3	311	18216	1.2	0.4	5	308	145	321	244	145	33	14	0.49	0.17	0.21	170	0.19	0.24	1.27	0.03	
			4	290	14845	0.1	0.9	7	39	8	239	5	20	10	14	0.29	0.41	1.18	131	0.24	0.54	0.54	0.14	
			5	201	17099	0.2	0.4	8	39	4	219	5	21	10	14	0.38	0.28	3.69	143	0.29	0.45	1.44	0.03	
			6	256	14318	1.2	0.4	11	90	4	140	5	8	10	14	0.95	0.45	1.04	149	0.27	0.42	1.53	0.19	
			7	327	18163	0.2	0.4	7	39	4	130	5	8	10	14	0.28	0.21	1.35	130	0.27	0.17	1.24	0.42	
			8	219	16262	1.2	0.4	9	39	4	163	5	8	10	14	0.31	0.35	0.05	158	0.37	0.31	0.59	0.25	
			9	265	15601	0.3	0.4	24	103	4	309	5	43	10	14	0.32	0.38	2.27	150	0.29	0.14	0.66	0.24	
			10	310	13585	1.2	0.9	5	102	4	182	5	23	10	14	0.27	0.28	2.03	133	0.30	0.06	0.94	0.21	
Y21-22	MS	Po	1	266	11779	1.2	0.4	25	39	4	160	5	37	10	14	0.27	0.17	1.74	169	0.27	0.24	0.38	0.09	
			2	328	18683	0.4	1.8	7	39	27	194	5	121	27	14	0.27	0.56	0.14	121	0.21	0.26	1.96	0.06	
			3	202	9454	1.2	0.4	11	39	4	189	5	25	10	14	0.22	0.32	0.20	148	0.20	0.20	0.71	0.07	
			4	253	12257	0.1	0.8	9	39	4	140	5	8	10	14	0.66	0.20	0.32	146	0.22	0.34	2.14	0.02	
			5	260	19259	1.4	0.4	7	39	4	122	5	8	10	14	0.47	0.39	0.56	161	0.21	0.56	0.34	0.05	
			6	209	13911	0.3	0.8	10	39	10	118	5	8	10	14	0.56	0.35	0.97	124	0.14	0.02	1.17	0.03	
			7	215	13203	5.5	1.5	7	39	4	163	5	38	10	14	0.24	0.20	0.20	143	0.24	0.20	0.16	0.03	
			8	231	11685	1.2	0.7	9	39	4	184	5	8	10	14	0.31	0.33	0.20	137	0.28	0.44	1.53	0.10	
			9	135	12934	1.2	0.4	7	39	4	174	5	8	10	14	0.31	0.33	0.46	152	0.27	0.23	0.18	0.46	

注释：MS=块状矿石，Cu-rich=富铜矿石；Po=磁黄铁矿，Pn=镍黄铁矿，Ccp=黄铜矿

注释：红色字体=含量低于 LA-ICP-MS 检出限，用 1/2 检出限表示；橙色底纹=异常值

续表 3-4 杨柳坪和正子岩窝矿段块状矿石贱金属硫化物中 PGE 和半金属元素含量

Deposit	Sample	Ore type	Mineral	Spot	59Co	60Ni	63Cu	66Zn	185Re	189Os	193Ir	Ru	103Rh	195Pt	Pd	197Au	109Ag	111Cd	75As	77Se	118Sn	121Sb	125Te	209Bi
					ppm	ppm	ppm	ppm	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Y21-22	Y21-22	MS	Po	10	157	15718	0.4	0.8	11	39	4	148	5	8	10	14	0.82	0.34	1.09	151	0.20	0.16	0.93	0.14
			Po	1	185	15543	0.2	0.4	7	39	4	370	5	8	10	14	0.20	0.14	0.62	122	0.17	0.22	0.26	0.15
			Po	2	250	12295	1.2	0.4	7	39	4	8	5	8	10	14	0.94	0.21	0.38	119	0.44	0.05	0.46	0.60
			Po	3	321	13319	0.3	2.9	7	39	4	126	5	59	10	14	1.16	0.56	1.49	164	0.55	0.07	3.05	0.28
			Po	4	411	17188	1.1	0.4	12	39	4	8	5	36	10	14	0.29	0.29	0.58	122	0.27	0.07	2.11	0.40
			Po	5	239	15050	1.2	0.4	7	39	4	85	5	8	10	14	1.36	0.51	0.60	191	0.23	0.52	1.98	0.57
			Po	6	304	15810	0.3	0.4	7	39	4	377	5	8	10	14	0.27	0.45	0.54	171	0.21	0.99	0.78	0.28
			Po	7	228	16369	0.4	0.4	7	39	4	18	5	8	10	14	0.27	0.29	0.19	153	0.19	0.46	2.72	0.39
			Po	8	186	14833	0.2	0.4	7	39	4	8	5	24	10	14	1.30	0.71	0.20	119	0.61	0.27	1.61	3.20
			Po	9	324	13995	1.2	0.4	7	39	4	8	5	8	10	14	0.39	0.41	0.62	153	0.24	0.28	1.94	0.30
			Po	10	362	17750	1.2	0.4	10	39	8	8	5	8	10	14	0.21	0.27	0.44	140	0.23	0.25	1.37	0.12
Z21-10	Z21-10	MS	Po	1	467	22857	1.2	0.4	7	125	4	1347	5	8	10	14	0.18	0.47	0.85	95	0.19	0.10	0.41	0.21
			Po	2	594	28710	0.2	0.4	8	95	36	1007	31	61	10	14	0.17	0.05	0.16	80	0.18	0.13	1.43	0.12
			Po	3	610	28672	1.2	0.4	7	154	216	926	54	79	10	14	0.12	0.12	0.87	86	0.11	0.23	0.67	0.03
			Po	4	473	23531	1.2	0.4	7	179	365	912	171	84	10	14	0.23	0.18	0.98	136	0.26	0.08	1.14	0.44
			Po	5	569	26601	1.2	0.9	20	212	284	1054	109	77	10	14	0.21	0.10	0.80	118	0.17	0.25	0.63	0.63
			Po	6	403	24513	1.2	0.4	7	199	307	891	137	122	10	14	0.47	0.46	2.44	125	0.49	0.39	1.18	0.23
			Po	7	528	27032	0.2	0.4	7	39	9	695	5	21	10	14	0.27	0.22	0.46	132	0.30	0.31	2.40	0.17
			Po	8	590	29868	1.2	0.4	7	82	102	1036	31	53	10	14	0.22	0.17	2.05	134	0.18	0.08	1.52	0.10
正子岩窝	Z21-14	MS	Po	1	639	27554	1.2	0.4	9	321	20	920	16	8	10	14	0.53	0.36	2.57	121	0.37	1.18	4.29	1.60
			Po	2	618	28297	1.2	0.4	7	172	11	685	16	8	10	14	0.27	0.51	0.27	102	0.25	0.90	0.54	2.36
			Po	3	598	29798	1.2	0.4	7	115	4	776	5	17	10	14	0.17	0.17	0.04	102	0.20	0.41	1.83	0.46
			Po	4	634	27595	1.2	0.4	7	145	4	678	5	8	10	14	0.22	0.54	1.08	144	0.35	0.17	0.29	0.20
			Po	5	630	26483	1.2	0.4	7	143	4	700	5	8	10	14	0.21	0.51	0.27	116	0.16	0.21	0.62	0.29
			Po	6	651	28137	1.2	0.8	7	170	4	771	5	8	10	14	0.19	0.20	0.17	115	0.20	0.47	1.14	0.27
			Po	7	777	32376	0.2	0.4	50	202	403	714	436	70	10	14	0.21	0.11	0.19	62	0.21	0.06	0.79	0.30
			Po	8	581	29541	1.2	0.4	7	178	4	763	5	8	10	14	0.27	0.68	0.98	118	0.19	0.26	1.15	0.16
Z21-7	Z21-7	MS	Po	1	375	18881	1.2	0.4	25	87	206	925	48	8	10	14	0.89	0.54	0.24	119	0.27	0.33	0.30	1.48
			Po	2	362	18382	1.2	0.4	7	39	89	541	15	8	20	39	0.47	0.34	6.10	55	0.54	1.85	2.35	1.28
			Po	3	445	20503	1.2	0.4	9	90	17	571	5	8	10	14	0.26	0.39	0.55	111	0.22	0.30	2.07	0.44
			Po	4	340	19136	1.2	2.2	13	39	40	750	25	46	10	14	1.02	0.25	0.30	94	0.29	0.17	4.49	0.90

续表 3-4 杨柳坪和正子岩窝矿段块状矿石贱金属硫化物中 PGE 和半金属元素含量

Deposit	Sample	Ore type	Mineral	Spot	59Co	60Ni	63Cu	66Zn	185Re	189Os	193Ir	Ru	103Rh	195Pt	Pd	197Au	109Ag	111Cd	75As	77Se	118Sn	121Sb	125Te	209Bi
					ppm	ppm	ppm	ppm	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
正子岩窝	Z21-7	MS	Po	5	312	26618	1.2	0.7	18	39	4	324	5	8	10	14	1.59	0.48	0.95	118	0.26	1.07	0.88	1.61
			Po	6	324	18646	1.2	0.4	7	39	4	615	5	8	10	14	2.04	0.15	0.26	85	0.15	0.75	0.62	2.41
			Po	7	386	19485	1.2	0.4	7	102	16	583	5	63	10	14	0.73	0.14	1.45	74	0.15	0.20	0.83	0.80
Y21-02	MS	Pn	1	12326	336949	0.8	0.4	10	39	4	264	5	8	139	14	0.16	0.12	0.37	74	0.13	0.11	0.17	0.03	
		Pn	2	12843	343156	0.7	1.1	7	39	12	255	5	8	140	14	0.43	0.71	0.11	124	0.32	0.01	2.32	0.20	
		Pn	3	14984	343771	0.8	0.4	7	96	4	371	5	8	5876	14	0.40	0.28	2.72	101	0.32	0.47	2.97	0.02	
		Pn	4	13534	340230	0.2	0.4	7	39	4	358	5	8	1074	14	0.57	0.33	0.56	100	0.32	0.07	1.20	0.03	
		Pn	5	12055	343690	3.4	0.4	6	93	4	405	5	8	391	14	0.16	0.27	0.10	67	0.20	0.25	0.75	0.02	
		Pn	6	13454	346880	0.3	0.4	7	39	8	276	5	8	2612	14	0.75	0.48	0.13	144	0.63	1.21	6.70	0.02	
		Pn	7	13891	341590	0.5	0.4	7	39	4	274	5	8	3134	14	0.78	2.03	0.60	37	1.14	0.12	0.14	0.03	
		Pn	8	13842	341630	0.3	0.4	7	39	4	290	5	8	2238	14	0.33	0.21	0.39	104	0.94	0.20	3.57	0.08	
杨柳坪	MS	Pn	1	13212	336436	0.3	0.8	7	81	38	330	14	44	3797	14	0.34	0.19	2.16	123	0.22	0.12	1.48	0.03	
		Pn	2	13491	340314	3.0	0.4	7	39	12	189	5	36	3399	14	4.48	0.32	0.23	92	0.37	0.32	0.35	0.03	
		Pn	3	13898	336948	0.7	0.4	5	87	4	292	5	8	4726	14	1.81	0.19	0.60	118	0.33	0.69	1.75	0.14	
		Pn	4	12727	337589	0.2	0.4	8	39	4	274	5	8	2442	14	1.51	0.21	0.30	80	0.21	0.19	1.88	0.04	
		Pn	5	13187	342974	1.2	0.4	17	39	100	232	63	39	3637	14	3.06	0.64	1.00	96	0.36	0.21	1.15	0.04	
		Pn	6	12001	341049	1.4	0.4	11	39	10	216	5	22	1594	14	2.64	0.30	0.72	88	0.25	0.30	1.17	0.04	
		Pn	7	12928	343164	5.1	0.4	23	39	4	216	5	8	2793	14	5.47	0.26	0.56	88	0.21	0.24	0.17	0.04	
		Pn	8	12964	339925	1.5	0.4	8	39	9	220	5	117	2760	14	2.85	0.24	0.59	87	0.17	0.11	0.14	0.02	
		Pn	9	12705	337846	0.3	0.4	7	39	150	203	80	4925	1502	14	3.12	0.39	0.53	98	0.55	0.78	0.99	3.49	
		Pn	10	12880	352288	0.2	0.4	7	39	11	193	5	8	3019	14	0.66	0.50	0.36	152	0.49	1.17	0.24	0.09	
Y21-22	MS	Pn	1	12990	336154	0.4	0.4	7	39	18	209	5	8	5330	14	2.12	0.11	0.51	117	0.26	0.09	0.80	0.02	
		Pn	2	11370	341199	0.3	0.4	9	39	4	163	5	8	2137	14	2.70	0.24	0.68	109	0.19	0.33	0.49	0.02	
		Pn	3	14182	344646	2.7	666	7	39	96	122	49	27	8445	14	0.64	0.14	0.33	87	0.10	0.01	0.94	0.04	
		Pn	4	13300	339093	0.5	0.4	12	39	4	194	5	8	3724	14	3.53	0.08	0.13	90	0.12	0.12	0.17	0.02	
		Pn	5	14108	344603	1.2	0.4	7	39	4	173	5	28	7932	14	1.46	0.11	0.27	53	0.14	0.34	1.12	0.01	
		Pn	6	14744	339874	0.5	0.4	6	39	26	163	5	8	6908	14	2.07	0.39	0.07	112	0.21	0.64	1.33	0.08	
		Pn	7	14638	337637	1.2	1.3	7	39	4	354	5	8	5334	41	1.56	0.11	0.82	78	0.14	0.21	2.54	0.01	
		Pn	8	11866	344918	0.6	0.4	7	39	4	121	5	8	3278	14	1.02	0.22	0.29	129	0.28	0.04	1.81	0.02	
		Pn	9	12406	343604	0.8	0.4	9	39	7	174	5	8	5862	14	0.96	0.16	0.44	97	0.14	0.30	0.52	0.03	
		Pn	10	12308	342773	0.3	0.4	13	39	4	115	5	8	8775	14	1.30	0.39	0.56	104	0.44	0.23	1.35	0.03	

续表 3-4 杨柳坪和正子岩窝矿段块状矿石贱金属硫化物中 PGE 和半金属元素含量

Deposit	Sample	Ore type	Mineral	Spot	59Co	60Ni	63Cu	66Zn	185Re	189Os	193Ir	Ru	103Rh	195Pt	Pd	197Au	109Ag	111Cd	75As	77Se	118Sn	121Sb	125Te	209Bi
					ppm	ppm	ppm	ppm	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
	Y21-27	MS	Pn	1	15600	357087	0.9	1.0	7	39	4	484	5	8	6806	14	2.86	0.14	0.74	114	0.20	0.14	1.48	0.03
	Y21-27	MS	Pn	2	14247	345882	0.4	1.1	7	39	4	242	5	8	7720	14	6.30	0.16	0.71	103	0.18	0.13	3.53	0.02
			Pn	3	14437	345474	0.3	0.4	7	39	4	452	5	80	13144	14	2.84	0.14	1.01	98	0.16	0.33	1.34	0.02
			Pn	4	13876	337153	2.2	0.4	7	39	4	133	5	93	12936	14	6.63	0.42	0.91	141	0.22	0.18	1.27	0.02
			Pn	5	15043	320793	0.6	2.8	7	39	41	235	5	293	13213	14	2.14	0.36	0.04	102	0.16	0.14	0.25	0.03
			Pn	6	12827	334561	0.1	3.7	7	39	4	148	5	8	8636	14	1.15	2.55	1.10	157	0.72	0.40	5.35	0.17
			Pn	7	16920	344989	0.2	0.4	7	39	4	131	5	8	8290	14	2.57	0.50	0.48	90	0.51	0.80	0.20	0.04
			Pn	8	16541	344728	3.0	1265	11	39	4	154	5	46	12261	14	3.90	0.42	0.22	132	0.35	0.19	1.20	0.18
			Pn	1	11348	347075	0.4	0.4	5	125	103	683	30	22	4159	14	0.25	0.21	0.18	81	0.29	0.24	1.27	0.02
	Z21-10	MS	Pn	2	10033	362795	1.2	0.4	7	39	64	657	85	29	2242	14	0.26	0.14	0.80	93	0.26	0.14	1.49	0.37
			Pn	3	11403	349813	1.2	0.4	7	124	181	709	72	59	3599	14	0.42	0.60	0.34	154	0.39	1.65	2.72	1.35
			Pn	4	11627	357703	0.3	0.4	13	170	10	691	5	8	3961	14	0.33	0.61	2.37	117	0.37	0.17	0.97	0.20
			Pn	5	12597	355408	0.3	0.4	9	39	345	819	146	290	6507	14	0.95	0.65	0.04	84	1.10	0.07	0.27	0.31
			Pn	6	10883	353456	0.6	0.4	7	96	89	623	55	8	12143	14	0.13	0.08	0.89	69	0.13	0.20	2.45	0.06
			Pn	7	10531	353366	0.2	0.4	10	99	4	685	5	8	6080	14	0.17	0.28	0.87	102	0.18	0.69	0.49	0.05
			Pn	8	11565	348386	0.3	0.4	7	39	11	742	5	8	6194	14	0.43	0.74	1.40	52	0.48	0.47	2.84	0.04
			Pn	9	10905	344971	0.2	0.4	5	105	40	836	5	8	5147	14	1.30	1.66	2.37	87	1.07	0.29	9.92	1.14
			Pn	10	11052	349001	0.5	0.4	9	109	4	644	5	8	7720	14	0.19	0.14	0.33	74	0.18	0.35	1.32	0.03
			Pn	1	13650	359719	0.6	0.4	7	102	40	612	24	36	18965	14	0.26	0.25	0.28	83	0.20	0.05	2.53	0.07
	Z21-14	MS	Pn	2	12676	358249	0.4	0.9	7	160	53	507	37	22	7416	14	0.30	0.25	0.51	88	0.38	0.02	0.20	0.32
			Pn	3	12114	354378	1.2	0.4	9	39	4	439	5	8	9531	14	0.22	0.17	0.14	79	0.25	0.02	0.86	0.02
			Pn	4	12157	363923	0.3	0.4	7	105	4	510	5	8	12175	14	0.35	0.12	0.10	81	0.18	0.27	1.39	0.11
			Pn	5	13815	336631	0.2	0.4	7	104	4	668	5	35	15740	14	1.16	0.83	0.05	102	1.15	1.23	2.61	0.04
			Pn	1	12020	342405	1.2	1.1	7	228	4	492	5	8	8549	14	1.11	0.43	1.79	99	0.21	0.93	1.74	0.02
	Z21-7	MS	Pn	2	11912	354171	1.0	1.0	7	39	4	494	5	8	8241	14	1.07	0.23	0.26	79	0.14	0.17	1.76	0.03
			Pn	3	10716	328353	1.2	0.4	7	39	28	669	21	8	8944	14	1.03	0.44	0.95	81	0.18	0.87	0.31	0.02
			Pn	4	11355	336720	8.3	1.4	35	39	4	438	5	8	10512	14	1.27	0.31	0.89	88	0.19	0.09	1.64	0.14
			Pn	5	12252	287513	27.3	5.0	7	39	49	444	5	8	9960	14	1.90	0.28	0.14	97	0.12	0.54	0.23	0.03
			Pn	6	9580	350887	0.7	0.4	7	132	201	462	74	36	3543	14	2.89	0.34	0.44	63	0.27	1.55	0.27	1.65
			Ccp	1	0	41	339423	410	7	39	4	27	5	8	112	14	1.04	9.59	0.63	148	2.06	0.27	3.60	0.23
杨柳坪	Y21-02	MS	Ccp	2	1	86	345012	405	7	39	4	8	5	8	94	14	1.26	7.90	0.44	147	1.27	0.26	0.91	0.29

续表 3-4 杨柳坪和正子岩窝矿段块状矿石贱金属硫化物中 PGE 和半金属元素含量

Deposit	Sample	Ore type	Mineral	Spot	59Co	60Ni	63Cu	66Zn	185Re	189Os	193Ir	Ru	103Rh	195Pt	Pd	197Au	109Ag	111Cd	75As	77Se	118Sn	121Sb	125Te	209Bi
					ppm	ppm	ppm	ppm	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
杨柳坪	Y21-02	MS	Ccp	3	0	45	346833	367	13	39	4	8	5	8	51	14	1.04	5.91	0.93	144	1.01	0.15	4.16	0.16
			Ccp	4	1	59	344114	362	7	39	4	8	5	8	72	14	0.80	7.97	0.17	216	1.51	0.07	13.80	0.35
			Ccp	5	0	38	338240	194	7	39	4	8	5	8	79	14	1.37	5.12	0.33	190	1.23	0.69	10.89	0.50
正子岩窝	Y21-04	MS	Ccp	1	2	51	339798	919	5	39	4	210	5	8	209	14	31.0	26.9	0.42	157	16.1	0.59	0.57	0.23
			Ccp	2	1	30	343404	979	7	39	4	28	5	21	176	14	6.22	22.9	0.31	176	14.0	0.04	0.62	0.03
			Ccp	3	2	55	334664	789	16	39	33	71	5	16	211	14	11.6	18.1	2.28	141	11.1	0.33	0.53	0.63
			Ccp	4	2	46	337855	1022	7	39	90	8	24	34	231	14	12.6	25.4	0.18	157	14.5	0.35	2.56	0.13
			Ccp	5	1	24	339125	969	7	39	4	37	5	8	239	14	11.7	19.4	0.44	140	18.1	0.34	9.33	0.31
			Ccp	6	2	34	341058	961	6	244	4	656	5	73	373	14	11.2	24.5	1.28	182	17.2	0.92	9.33	0.67
	Y21-22	MS	Ccp	1	1	44	326538	820	8	39	89	43	27	390	424	14	5.60	68.2	0.65	197	82.9	0.23	5.39	0.20
			Ccp	2	1	27	324793	902	7	39	4	8	46	31	338	14	6.66	41.4	0.47	136	40.7	0.11	3.71	0.07
			Ccp	3	2	61	340970	1282	6	39	4	8	5	8	478	14	8.03	54.8	1.08	169	50.1	0.20	3.39	0.12
			Ccp	4	1	36	339170	1090	7	39	4	8	5	8	413	14	8.19	45.4	0.42	216	18.5	0.60	4.09	0.29
			Ccp	5	3	109	333076	896	7	39	4	17	5	8	415	14	49.6	42.2	0.26	147	47.5	0.24	2.38	0.13
	Y21-27	MS	Ccp	1	3	112	337759	1044	7	39	10	18	5	8	570	14	4.71	59.7	20.09	183	30.4	0.75	52.90	1.76
			Ccp	2	8	146	341688	1157	9	39	4	8	5	8	445	14	3.35	62.0	7.05	171	35.0	0.20	8.33	0.32
			Ccp	3	6	95	330687	1199	7	39	4	25	37	8	544	14	2.55	56.1	1.16	149	42.2	0.67	8.09	0.09
			Ccp	4	5	248	337866	1371	7	39	4	8	5	8	505	14	3.07	69.3	0.68	145	44.4	0.12	5.83	0.14
Z21-10	MS	MS	Ccp	1	2	265	335889	694	9	161	320	459	5	42	202	14	1.37	20.1	1.07	66	0.44	0.14	0.73	0.99
			Ccp	2	1535	60209	272451	421	12	85	4	909	5	8	600	14	0.72	15.9	0.50	118	0.20	1.03	3.20	1.44
			Ccp	3	1267	47438	283837	726	10	39	53	523	5	8	491	14	0.91	7.81	0.09	92	0.14	0.35	2.05	1.51
Z21-14	MS	Ccp	1	61	1937	277542	895	7	39	4	75	5	8	114	14	23.6	19.7	0.34	144	0.63	3.52	0.46	8.41	
Z21-7	MS	MS	Ccp	1	1	50	336122	573	7	39	4	8	5	8	103	14	22.1	11.1	0.28	109	0.32	0.71	0.57	0.32
			Ccp	2	2	443	336219	591	7	39	10	80	5	8	79	14	23.2	8.27	0.65	94	0.14	3.32	0.56	2.47
			Ccp	3	5	9992	324051	793	7	39	56	69	5	8	104	14	36.0	25.1	0.21	135	0.88	6.20	0.51	3.39
			Ccp	4	5	2361	331337	453	7	39	33	112	5	46	135	14	23.8	6.79	0.09	61	0.13	2.88	0.36	1.84
			Ccp	5	5	413	331279	476	7	39	8	42	5	8	113	14	31.3	8.58	0.23	114	0.24	2.48	2.76	2.30
			Ccp	6	4	364	332057	543	7	39	59	53	21	8	50	14	31.6	8.00	7.71	90	0.18	3.70	1.96	2.33

表 3-5 杨柳坪和正子岩窝块状矿石磁黄铁矿 (Po)、镍黄铁矿 (Pn) 和黄铜矿 (Ccp) 中 PGE 含量占全岩的比例

Deposit	Sample	Ore type	Mineral	BMS proportion (%)	Co	Ir	Ru	Rh	Pt	Pd	As	Sb	Te	Bi
Yangliuping	Y21-02	Massive ore	Po	82	11	1	38	1	1	0	12	13	15	4
			Pn	18	131	0	7	0	0	9	2	2	4	0
			Ccp	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Y21-04	Massive ore	Po	80	12	1	40	1	0	0	9	16	17	8
			Pn	18	129	1	10	0	0	15	1	5	4	1
			Ccp	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Y21-22	Massive ore	Po	78	10	1	27	1	1	0	5	10	14	5
			Pn	17	125	0	7	0	0	17	1	2	4	0
			Ccp	4	0	0	0	0	0	0	0	1	3	0
	Y21-27	Massive ore	Po	42	10	1	19	1	0	0	1	-	8	9
			Pn	10	138	0	11	0	0	21	0	-	1	0
			Ccp	48	0	1	3	1	0	5	3	-	40	6
	Average		Po		11	1	31	1	1	0	7	13	14	7
			Pn		131	0	9	0	0	15	1	3	3	0
			Ccp		0	0	1	0	0	1	1	0	11	2
	Sum of averages				142	1	41	1	1	17	9	16	28	9
Zhengziyanwo	Z21-7	Massive ore	Po	83	6	3	57	1	8	1	14	51	-	68
			Pn	16	38	0	9	0	2	112	3	8	-	0
			Ccp	1	0	0	0	0	0	0	0	4	-	2
	Z21-10	Massive ore	Po	76	17	12	39	6	3	0	8	-	-	15
			Pn	24	113	2	9	1	1	63	2	-	-	7
			Ccp	0	0	0	0	0	0	0	0	-	-	0
	Z21-14	Massive ore	Po	76	20	0	41	1	4	0	20	26	30	10
			Pn	22	117	0	9	0	1	98	2	1	15	1
			Ccp	2	0	0	0	0	0	0	0	4	0	6
	Average		Po		15	5	46	2	5	0	14	38	30	31
			Pn		89	1	9	0	1	91	3	5	15	3
			Ccp		0	0	0	0	0	0	0	4	0	3
	Sum of averages				104	6	54	3	6	91	17	47	45	37

表 3-6 杨柳坪和正子岩窝矿段块状矿石中识别出的铂族元素矿物统计

Deposit	Ore type	Locations	(Ir-Rh-Pt)AsS		PtAs <sub>2</sub>	CGSS	PdTe	PdSbTe	PdBiTe
			(Ir-Rh-Pt)AsS	(Ir-Rh)AsS					
Yangliuping	Massive ore (4 samples)	Po	10	3	44	106	19	12	
		Pn			8	8	1		
		Ccp	1		9	9			1
		CGSS	38	13	11				
		BMS-BMS			2	5	5	4	
		Altered BMS			14	5			
		Total	65		88	133	25	17	
Zhengziyanwo	Massive ore (3 samples)	Po				90	3	2	6
		Pn				17			
		Ccp				3			7
		CGSS	5	31					
		BMS-BMS				4			2
		Altered BMS		1		2			1
		Total	37			116	3	2	16

表 3-7 杨柳坪和正子岩窝块状矿石中磁黄铁矿的化学成分

Deposit	Sample No.	Ore type	Point No.	Fe (wt%)	Cu (wt%)	Ni (wt%)	S (wt%)	Co (wt%)	Total (wt%)
			D.L. (ppm)	126	161	137	66	149	
Yangliuping	Y21-02	Massive ore	Y21-02-Po9	59.9	0.00	0.75	39.57	0.00	100.2
			Y21-02-Po8	59.8	0.00	1.19	39.27	0.00	100.3
			Y21-02-Po7	59.4	0.01	1.39	39.24	0.00	100.1
			Y21-02-Po1	59.9	0.00	1.05	38.98	0.00	100.0
			Y21-02-Po3	59.5	0.00	1.62	38.69	0.00	99.9
	Y21-04	Massive ore	Y21-04-Po5	60.1	0.01	1.48	39.19	0.00	100.8
			Y21-04-Po7	59.4	0.02	1.43	39.02	0.00	99.9
			Y21-04-Po6	59.7	0.00	1.39	38.80	0.00	99.9
			Y21-04-Po8	59.6	0.00	1.20	39.60	0.01	100.4
			Y21-04-Po10	59.5	0.03	1.04	39.37	0.00	99.9
	Y21-22	Massive ore	Y21-22-Po6	60.6	0.00	0.88	39.61	0.00	101.1
			Y21-22-Po7	59.9	0.00	1.25	39.14	0.00	100.3
			Y21-22-Po8	60.2	0.00	1.22	38.64	0.00	100.1
			Y21-22-Po9	59.7	0.00	1.43	38.70	0.00	100.0
			Y21-22-Po10	59.7	0.01	1.23	39.45	0.00	100.4
	Y21-27	Massive ore	Y21-27-Po4	60.9	0.00	1.38	39.39	0.00	101.7
			Y21-27-Po5	60.1	0.00	1.60	39.15	0.00	100.9
			Y21-27-Po6	61.4	0.04	1.52	39.63	0.00	102.6
			Y21-27-Po8	59.9	0.00	1.56	39.19	0.01	100.7
			Y21-27-Po9	59.4	0.00	1.48	39.18	0.00	100.1
Zhengziyanwo	Z21-7	Massive ore	Z21-7-Po4	58.9	0.00	1.61	39.20	0.00	99.7
			Z21-7-Po5	59.4	0.00	1.37	39.21	0.00	100.1
			Z21-7-Po6	59.2	0.00	1.47	39.33	0.00	100.0
			Z21-7-Po2	59.3	0.00	1.58	39.40	0.00	100.3
			Z21-7-Po3	58.9	0.01	1.72	39.36	0.00	100.0
			Z21-7-Po1	59.1	0.02	1.57	39.57	0.00	100.2
	Z21-10	Massive ore	Z21-10-Po6	58.3	0.00	2.42	39.33	0.00	100.0
			Z21-10-Po5	58.8	0.00	2.10	39.25	0.00	100.2
			Z21-10-Po1	58.7	0.00	1.95	39.35	0.00	100.0
			Z21-10-Po2	58.2	0.00	2.43	39.57	0.00	100.2
			Z21-10-Po4	58.5	0.02	2.34	39.18	0.00	100.1
	Z21-14	Massive ore	Z21-14-Po1	58.6	0.00	2.27	39.08	0.03	100.0
			Z21-14-Po2	58.3	0.00	2.51	39.06	0.00	99.9
			Z21-14-Po7	57.7	0.00	2.84	39.29	0.02	99.9
			Z21-14-Po3	58.1	0.02	2.62	39.16	0.00	99.9

## 第4章 磁铁矿化学成分及其对硫化物矿石成因的指示

### 4.1 地质背景

Pechenga 构造带形成于 2.37 Ga 至 1.90 Ga，属于俄罗斯西北部科拉半岛内陆古元古代 Pechenga-Varzuga 构造带的一部分 (Smolkin, 1977)。以北西向的 Poritash 断层为界，Pechenga 构造带被划分为 North Pechenga Zone 和 South Pechenga Zone (Melezhik et al., 1995; Melezhik and Sturt, 1994; Mitrofanov et al., 2002; Mitrofanov and Smolkin, 1995; Smolkin et al., 1996; Smolkin, 2005)。科拉 (Kola) 超深钻揭示 North Pechenga Zone 厚约为 8.5 km (Orlov and Laverov, 1998)。North Pechenga Zone 由四个沉积-火山建造组成，形成一个倾向东南-西南的单斜构造 (Mitrofanov and Smolkin, 1995; Smolkin et al., 1996)。第四个沉积-火山建造被称为 Pilgjarvi 群，由 Pilgjarvi 沉积建造(包含 Zhdanov 组和 Lammas 组)和 Pilgjarvi 火山建造(包含 Matert 组和 Suppvaara 组)组成(图 4-1A) (Smolkin et al., 1996)。其中，Pilgjarvi 沉积建造形成于大陆到大洋裂谷转变阶段的非静海盆地中 (Melezhik et al., 1995)。

Pilgjarvi 沉积建造中包含许多侵入的和喷出的基性-超基性岩体 (图 4-1A) (Gorbunov, 1985; Laverov, 1999; Smolkin, 1992; Zak et al., 1982)。这些基性-超基性岩体可以分为东西两组，分别位于东部矿集区 (eastern ore camp) 和西部矿集区 (western ore camp) (图 4-1A)。东部矿集区中的岩体主要为侵入岩，岩体分异较好，被称为“辉长岩-单辉橄榄岩”；而西部矿集区中的岩体主要为喷出岩，分异很弱，被称为“铁质苦橄岩” (H and A., 1999; Hanski and Smolkin, 1989; Smolkin, 1977)。其中一个铁质苦橄岩岩流包含一个硫化物矿体，厚度约为 1 米 (Smolkin, 1992)。除此以外，Zhdanov 组黑色页岩中有 25 个侵入体含有硫化物矿化。辉长岩-单辉橄榄岩侵入体主要呈透镜状，厚度在 15 米到 600 米之间，沿走向长度在 100 米到 3000 米以上。这些岩体从底部的橄榄岩向上过渡到辉长岩 (Smolkin, 1997)。硫化物矿体主要分布在侵入体的底部，厚度在 0.2 米到 100 米之间，沿走向长度在 5 米到 1500 米之间 (Zak et al., 1982)。含矿侵入体与铁质苦橄岩的年龄为  $1985 \pm 5$  Ma，它们具有相同的岩浆源区 (Hanski et al., 1990; Smolkin et al., 2018)。

Pilgujarvi 侵入体是 Pechenga 东部矿集区中最大的侵入体，厚度可达 600 米。从下向上，侵入体主要由淬火的斜方辉石岩、橄榄石-铬铁矿-硫化物堆积岩、斜方辉石岩堆积岩、辉长岩和闪长岩组成 (Marakushev et al., 1986; Naldrett, 2004a; Smolkin, 1977)。Pilgujarvi 侵入体中包含几个 Ni-Cu-PGE 硫化物矿床，其中最大的一个是 Zhdanov 矿床 (Laverov, 1999)。Zhdanov 矿床最初是露天开采，但现在已转入地下开采。硫化物矿体主要赋存在 Pilgujarvi 侵入体下部的单辉橄榄岩中 (图 4-1B)，在 1.79-1.72 Ga 经历了绿片岩相变质作用 (Mitrofanov et al., 2002)。硫化物矿石通常被划分为浸染状矿石、稠密浸染状矿石、块状矿矿和角砾型矿石 (Laverov, 1999)。块状矿石位于矿体底部，上部为稠密浸染状矿石和浸染状矿石，浸染状矿石向上过渡到不含矿的基性-超基性岩。在侵入体-围岩构造接触部位发现了厚度变化较大、且硫化物含量最高可达 80% 的角砾型矿石 (Gorbunov, 1968; Naldrett, 2004a)。关于 Pechenga 构造带中 Ni-Cu-PGE 矿床的详细描述参见 (Hanski E, 1992) 和 (Naldrett, 2004a)。

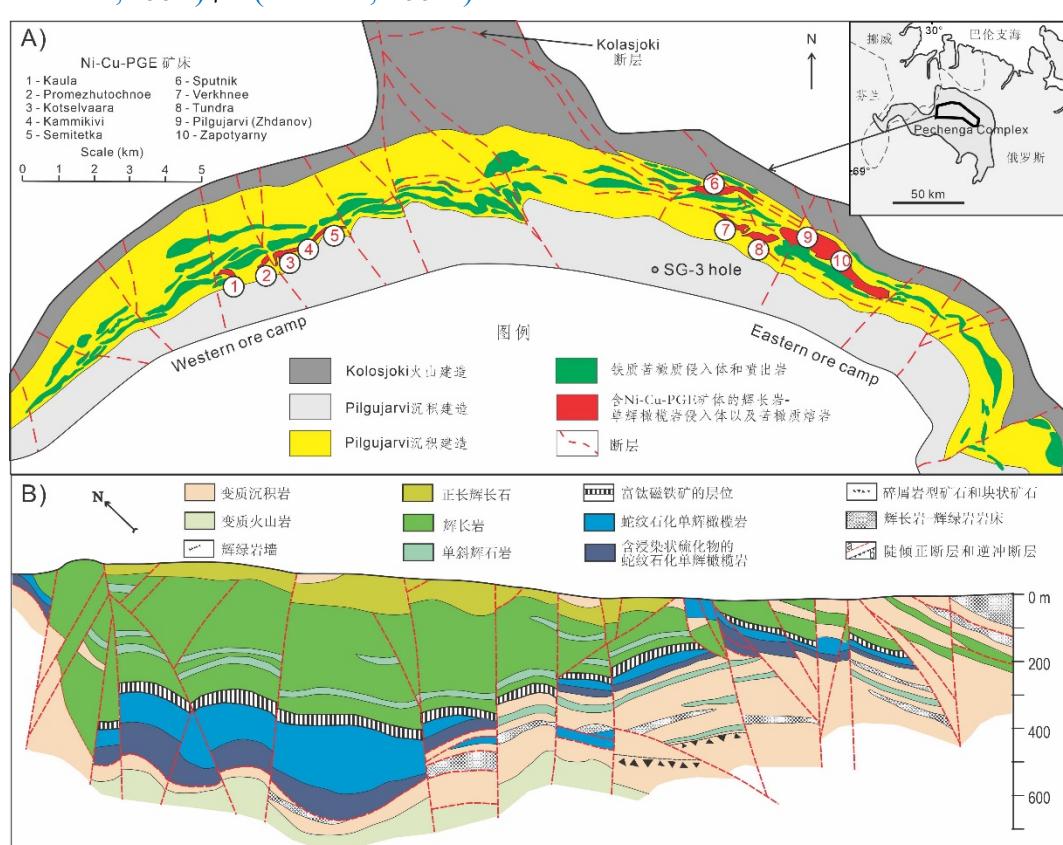


图 4-1 Pechenga 成矿区域地质图 (A) 和 Zhdanov 矿床剖面图 (B)，据 Smolkin (1997) 修改。  
样品采集于 Zhdanov 矿床矿石堆。“SG-3 hole” 为科拉超深钻

## 4.2 样品及分析方法

### 4.2.1 样品描述

本研究以 Zhdanov 矿床矿石堆中采集的 2 个稠密浸染状矿石和 5 个块状矿石为研究对象。对这些样品进行了薄片和激光靶制备，并在中国科学院地球化学研究所（IGCAS）使用光学显微镜进行了细致的岩相学观察。

稠密浸染状矿石中的硅酸盐矿物主要包括橄榄石和单斜辉石。硅酸盐矿物蚀变严重，主要形成蛇纹石、绿泥石和滑石，局部可见少量单斜辉石残余（图 4-2A-B）。嵌晶结构常见，呈橄榄石假象的蛇纹石被它形单斜辉石颗粒包裹，这类单斜辉石粒径在 0.5 厘米至 1 厘米之间，且颗粒内部通常不含硫化物包裹体（图 4-2B）。稠密浸染状矿石含 30-40 vol% 的硫化物，硫化物充填在蛇纹石化的橄榄石颗粒之间（图 4-2C-D）。硫化物由 70-90 vol% 的磁黄铁矿、10-15 vol% 的镍黄铁矿和 1-5 vol% 的黄铜矿组成，局部可见它形磁铁矿穿插于磁黄铁矿颗粒中。此外，稠密浸染状矿石中含有约 5 vol% 的磁铁矿（图 4-2C-D）。

块状矿石含 40-70 vol% 的磁黄铁矿、10-30 vol% 的镍黄铁矿、5-20 vol% 的黄铜矿以及 3-10 vol% 的磁铁矿和少量的硅酸盐矿物。镍黄铁矿和黄铜矿在块状矿石中分布不均匀，多形成数百微米大小的颗粒，与磁黄铁矿颗粒交错分布（图 4-2E-F）。

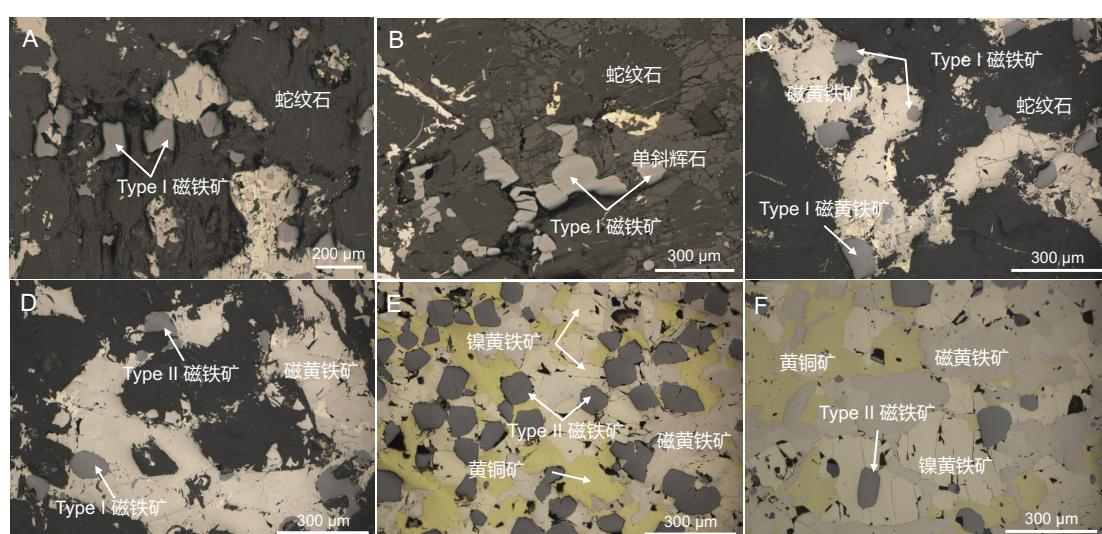


图 4-2 稠密浸染状矿石中的 I型磁铁矿（A-D）和块状矿石中的 II型磁铁矿（E-F）。I型磁铁矿位于硅酸盐矿物中（包裹在单斜辉石中，或位于橄榄石-单斜辉石边界上）（A-B）或硫化物中（位于硫化物-硅酸盐矿物边界，位于贱金属硫化物颗粒边界或包裹在这些硫化物颗粒中）（C-D）。II型磁铁矿位于磁黄铁矿、镍黄铁矿和黄铜矿颗粒内部或位于这些硫化物颗粒边界（E-F）。部分蛇纹石呈现橄榄石晶体假象（B）

## 4.2.2 分析方法

磁铁矿的化学成分在中国科学院地球化学研究所采用 JEOL JXA8530F-plus型电子探针（EPMA）进行分析。测试所用标样为 Structure Probe, Lnc. 提供的磁铁矿（Fe）、铬铁矿（Cr）、金属钴（Co）、橄榄石（Ni）、金红石（Ti）、硅锌矿（Zn）和石榴石（Mn、Si、Al、Mg），所有元素均分析 K $\alpha$  线。EPMA 分析采用的加速电压为 25 kV，电子束斑直径为 5-10 微米（取决于磁铁矿颗粒大小），电流为 10 nA。对 Fe、Ti 和 Cr 的信号和背景计数时间分别为 10 秒和 5 秒，对 Mn、Ni、Si、Al、Mg、Zn 和 Co 的信号和背景计数时间分别为 30 秒和 15 秒。 $Fe^{3+}$  的含量根据 EPMA 数据使用化学计量法计算。EPMA 数据见表 4-1。电子探针波谱仪面分析使用电子束斑直径为 0.3 微米，加速电压为 25kV，电流为 20 nA，计数时间为 10 毫秒/像素。

磁铁矿中的微量元素在中国科学院地球化学研究所采用 ASI RESOLustion-LR-S155 型激光剥蚀系统以及 Agilent 7700X 电感耦合等离子体质谱（ICP-MS）进行分析。分析采用的激光束斑直径为 25 或 38 微米（取决于颗粒大小），激光频率为 5Hz，能量密度为 5J/cm<sup>2</sup>。激光剥蚀在氩气环境（0.35L/min）中进行，氩气（1.05L/min）被用作气溶胶的载气。在进行分析前，通过监测 NIST610 优化了等离子体条件，以获得最高的计数，同时保持氧化物产生 ( $^{248}ThO/^{232}Th$ ) 低于 0.3%。对以下同位素进行了检测： $^{25}Mg$ 、 $^{27}Al$ 、 $^{29}Si$ 、 $^{44}Ca$ 、 $^{45}Sc$ 、 $^{49}Ti$ 、 $^{51}V$ 、 $^{53}Cr$ 、 $^{55}Mn$ 、 $^{59}Co$ 、 $^{60}Ni$ 、 $^{65}Cu$ 、 $^{66}Zn$ 、 $^{71}Ga$ 、 $^{74}Ge$ 、 $^{89}Y$ 、 $^{90}Zr$ 、 $^{93}Nb$ 、 $^{95}Mo$ 、 $^{118}Sn$ 、 $^{178}Hf$ 、 $^{181}Ta$ 、 $^{182}W$ 。每个点的分析时间为 75 秒，其中背景信号收集 30 秒，样品信号收集 45 秒。分析时监测 Si、Ca、S 和 Cu 信号以确保分析的矿物为磁铁矿。GOR128-G 和 BC28 被作为未知样品进行分析，以监测数据质量。每 30 个点的样品分析后，对一组 BIR-1G、BHVO-2G、GSE-1G 和 BCR-2G 进行分析作为二次标样。标样数据见表 4-2。

数据处理采用 ICPMSDataCal 软件进行，EPMA 分析获得的 Fe 含量被作为内部标样 (Liu et al., 2008)。选择的积分区间不包括任何硫化物和硅酸盐的包裹体。由于一些磁铁矿含有高达 30 wt% 的 Cr 和 4.3 wt% 的 Ti，因此需要考虑  $^{50}Ti^{40}Ar$  和  $^{50}Cr^{40}Ar$  对  $^{90}Zr$ ，以及  $^{53}Cr^{40}Ar$  对  $^{93}Nb$  的干扰。标样中 Ti 的浓度范围变化较大 (GOR128-G 含 1726 ppm、BIR-1G 含 5400 ppm、BHVO-2G 含 16300 ppm 的

Ti)，但它们的 $^{90}\text{Zr}/^{92}\text{Zr}$ 比率相近。另一方面， $^{53}\text{Cr}$ 和 $^{93}\text{Nb}$ 无正相关关系， $^{50}\text{Cr}$ 的同位素丰度低于 $^{53}\text{Cr}$ 。因此， $^{69}\text{Sc}$ 、 $^{90}\text{Zr}$ 和 $^{93}\text{Nb}$ 的干扰可以忽略不计，未对它们进行矫正。

利用EPMA和LA-ICP-MS对33个I型磁铁矿颗粒和49个II型磁铁矿颗粒进行了分析。此外，利用EPMA对19个次生磁铁矿颗粒进行了分析，其中3个位于I型磁铁矿颗粒边缘，16个颗粒位于II型磁铁矿颗粒边缘。EPMA数据见表4-1，LA-ICP-MS数据见表4-3。激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)的分析点通常与EPMA分析点重叠。在对磁铁矿的边部进行分析时，激光束和电子束均覆盖了边部出溶的钛铁矿颗粒，因此分析结果能代表磁铁矿边部的成分。由于电子束斑直径相对较小，因此EPMA分析比LA-ICP-MS分析能更精确地揭示磁铁矿核部到边部的主量元素含量变化。I型和II型磁铁矿的化学成分用洋中脊玄武岩标准化的亲石元素和亲铜元素配分图来展示。配分图中元素的顺序据(Dare et al., 2012)，用以反映各个元素对磁铁矿的相容性。为了避免I型磁铁矿边部富Ti-Al-Mg-Si包裹体对其化学成分的影响，配分图中仅包含I型和II型磁铁矿的核部和幔部。

## 4.3 分析结果

### 4.3.1 磁铁矿的矿物学特征

在Zhdanov矿床的稠密浸染状矿石和块状矿石中识别出了两种类型的磁铁矿，它们的矿物学特征和化学成分存在明显差异。I型磁铁矿位于稠密浸染状矿石的硅酸盐中(分布在橄榄石-橄榄石边界、橄榄石-斜方辉石边界、或包裹在斜方辉石颗粒中)(图4-2A-B、图4-3A)和硫化物中(位于硅酸盐-硫化物边界或包裹在硫化物矿物中)(图4-2C-D、图4-3B)。I型磁铁矿颗粒的粒径在30到200微米之间，主要呈半自形至自形(图4-2A-D)。另可见少数它形I型磁铁矿颗粒分布在橄榄石和辉石颗粒边界上(图4-2B)。硅酸盐和硫化物中的I型磁铁矿的粒径无明显差异。II型磁铁矿分布在块状矿石中，主要位于磁黄铁矿、镍黄铁矿和黄铜矿的颗粒边界上，少数颗粒包裹在贱金属硫化物中(图4-2E-F，图4-3C-D)。II型磁铁矿通常呈半自形到自形，粒径在40到150微米之间(图4-2E-F)。次生磁铁矿呈破布状分布在I型和II型磁铁矿颗粒边缘。在背散射(BSE)图像中，次生磁铁矿呈浅灰色，与I型和II型磁铁矿的边界清晰、平直(图4-3)。

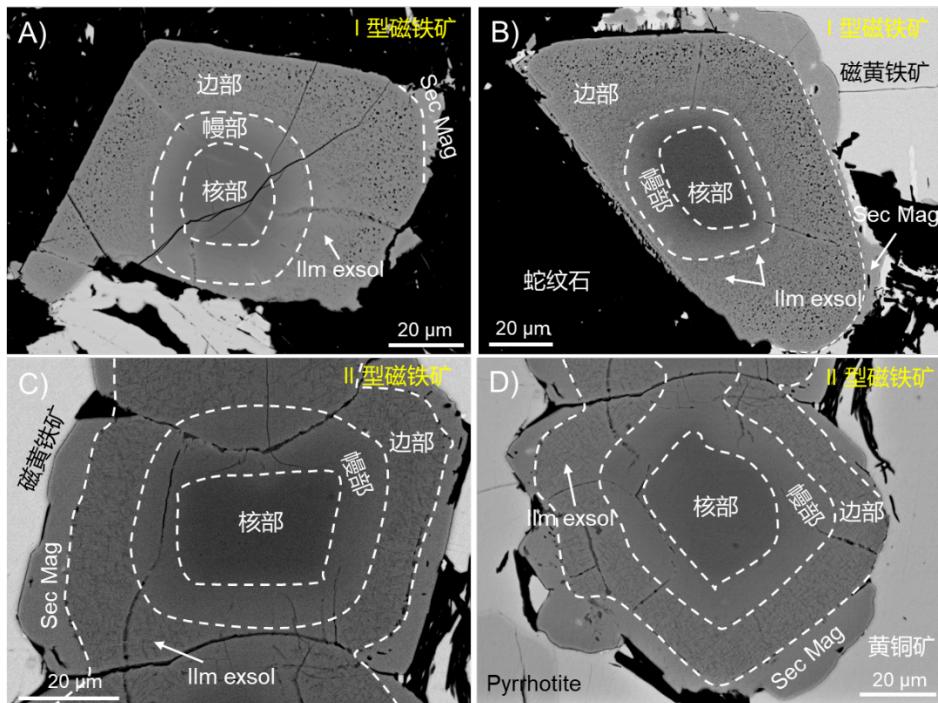


图 4-3 I 型磁铁矿 (A-B) 和 II 型磁铁矿 (C-D) 的背散射图像。I 型和 II 型磁铁矿的边部通常含钛铁矿出溶体。I 型磁铁矿边部的黑色颗粒为富 Ti-Al-Mg-Si 包裹体。Sec Mag=次生磁铁矿，Ilm exsol=钛铁矿出溶体

#### 4.3.2 磁铁矿的环带结构及成分分类

超过 80% 的 I 型磁铁矿颗粒和少于 30% 的 II 型磁铁矿颗粒显示出环带结构。在背散射图像中，具环带结构的 I 型和 II 型磁铁矿颗粒都有深灰色的核部、灰色的幔部和灰色的边部（图 4-3）。I 型磁铁矿的边部存在富 Ti-Al-Mg-Si 包裹体（图 4-3A-B）。EPMA 面分析和点分析显示磁铁矿核部富含 Cr 和 Mn（图 4-4C、F、K、N），而 Ti 在边缘富集（图 4-4G、O），未见 Ni 的环带。此外，I 型磁铁矿的核部也富含 Al（图 4-4D）。I 型和 II 型磁铁矿的边部可见出溶的微小钛铁，但核部和幔部中未见（图 4-3，图 4-4G、O）。I 型磁铁矿颗粒的裂隙轻微的富集 Zn（图 4-4H），但并未富集 Mn（图 4-4F）。根据化学成分（表 4-1）（详见“4.3.3 磁铁矿的成分差异”），可以将磁铁矿进行进一步的种类划分。如 Cr-Al-Fe<sup>3+</sup> 图 (Gargiulo et al., 2013) 所示，I 型磁铁矿的核部投点在 Fe-铬铁矿和 Cr-磁铁矿区域，而幔部投点在 Cr-磁铁矿和 Al-磁铁矿区域，边部投点在磁铁矿区域（图 4-5）。II 型磁铁矿的核部主要被划分为 Cr-磁铁矿，而幔部和边部被划分为磁铁矿（图 4-5）。这个结果与 EPMA 面分析结果一致，I 型和 II 型磁铁矿从核部到边部 Cr 含量逐渐降低（图 4-4C、K）。

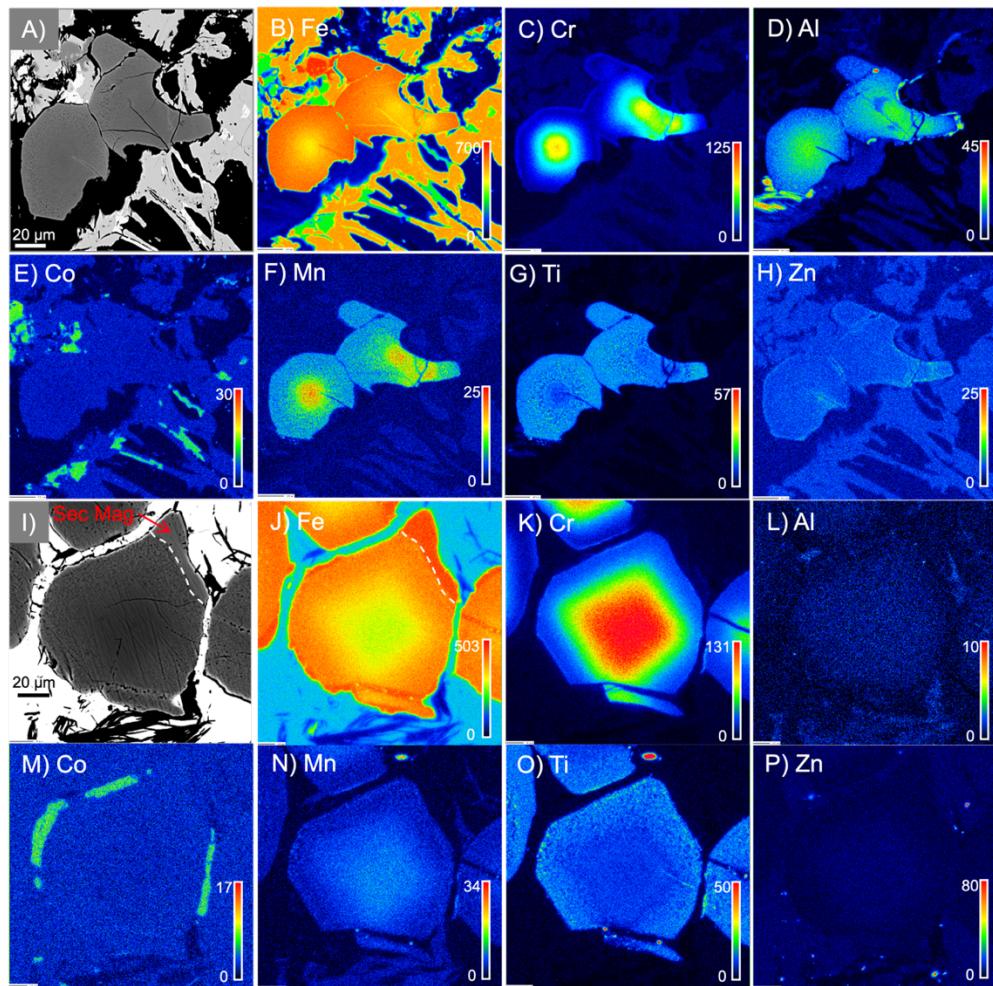


图 4-4 I 型磁铁矿 (B-H) 和 II 型磁铁矿 (J-P) 的电子探针 (波谱仪) 面分析图像。A 和 I 为 I 型和 II 型磁铁矿的背散射图像

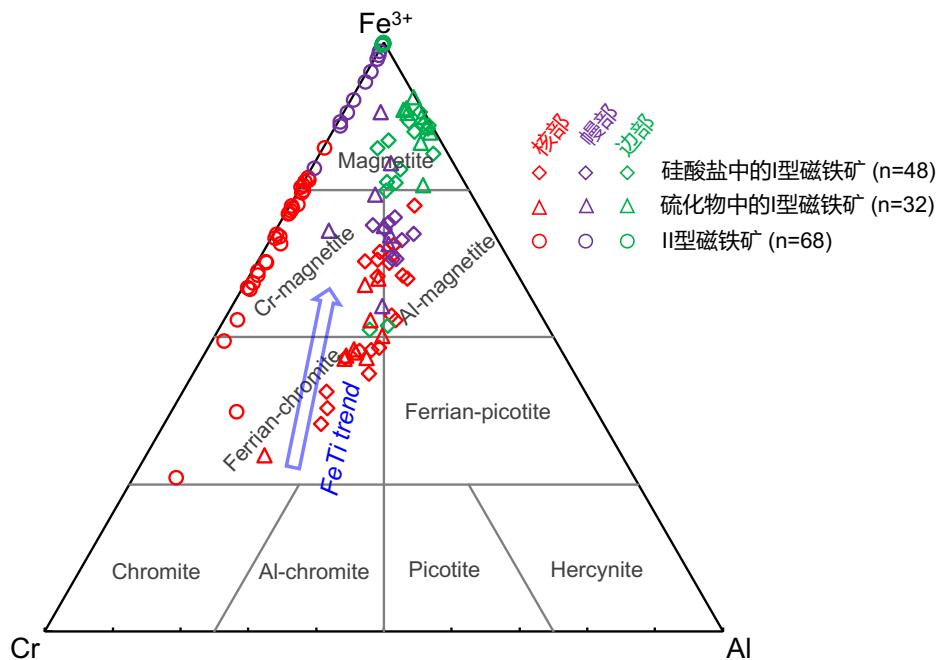


图 4-5 I 型和 II 型磁铁矿的 Cr-Al- $\text{Fe}^{3+}$  图解。“Fe-Ti trend” 据 Barnes and Roeder (2001)。电子探针数据见表 4-1, n=电子探针分析点数

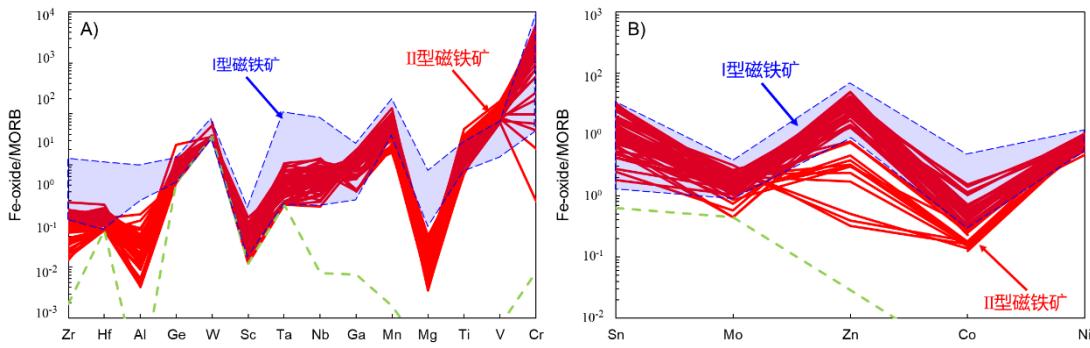


图 4-6 I型磁铁矿 ( $n=44$ ) 和 II 型磁铁矿 ( $n=62$ ) 核部和幔部亲石元素 (A) 和亲铜元素 (B) 的洋中脊玄武岩标准化配分图。洋中脊玄武岩数据来自 Arevalo and McDonough (2010)。绿色虚线代表 LA-ICP-MS 的检出限 (D.L.)。 $n$ =LA-ICP-MS 分析点数, 数据见表 4-3

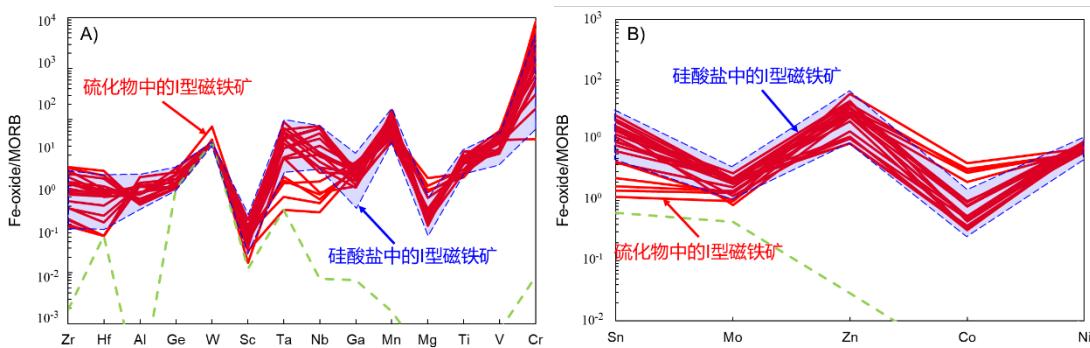


图 4-7 位于硅酸盐 ( $n=24$ ) 和硫化物中 ( $n=20$ ) I型磁铁矿核部和幔部的亲石元素 (A) 和亲铜元素 (B) 洋中脊玄武岩标准化配分图。洋中脊玄武岩数据来自 Arevalo and McDonough (2010)。绿色虚线代表 LA-ICP-MS 的检出限 (D.L.)。 $n$ =LA-ICP-MS 分析点数, 数据见表 4-3

### 4.3.3 磁铁矿的成分差异

I型和II型磁铁矿的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{MnO}$  和  $\text{ZnO}$  含量比次生磁铁矿高 1 到 2 个数量级 (表 4-1)。II型磁铁矿核部和幔部的  $\text{Al}$  (最高约 8900 ppm) 和  $\text{Mg}$  (最高约 1900 ppm) 含量远低于 I型磁铁矿 (最高约 71000 ppm 的  $\text{Al}$  和 33700 ppm 的  $\text{Mg}$ ) (图 4-6A, 表 4-3), 这与 EPMA 分析数据 (表 4-1) 吻合。与 I型磁铁矿相比, II型磁铁矿亲石元素  $\text{Zr}$ 、 $\text{Hf}$ 、 $\text{Ta}$  和  $\text{Nb}$  含量较低 (图 4-6A)。然而, II型磁铁矿的  $\text{W}$ 、 $\text{Sc}$ 、 $\text{Ga}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Mo}$ 、 $\text{Mn}$  和大部分亲铜元素 (包括  $\text{Sn}$ 、 $\text{Zn}$  和  $\text{Ni}$ ) 含量与 I型磁铁矿相近 (图 4-6A-B)。

硅酸盐中 I型磁铁矿的核部和幔部与硫化物中 I型磁铁矿的化学成分相似 (图 4-7)。在 Cr-Al- $\text{Fe}^{3+}$  图中 (图 4-5) (Barnes and Roeder, 2001), 硅酸盐和硫化物中的 I型磁铁矿均投点在 Fe-Ti 趋势线上。II型磁铁矿颗粒的从核部到边部,  $\text{Al}$ 、 $\text{Mg}$  和  $\text{Cr}$  等亲石元素的含量逐渐降低 (图 4-8)。这与硫化物熔体分离结晶过程中形成的磁铁矿的化学成分变化趋势吻合 (Boutroy et al., 2014; Dare et

al., 2012; Duran et al., 2020)。随着 II 型磁铁矿 Cr 含量的降低, Ni 和 Mo 的含量几乎不变(图 4-9A、D), Co 和 Zn 含量下降了 2 到 3 个数量级(图 4-9B-C), 而 Sn 含量升高了约 1 个数量级(图 4-9D-E)。

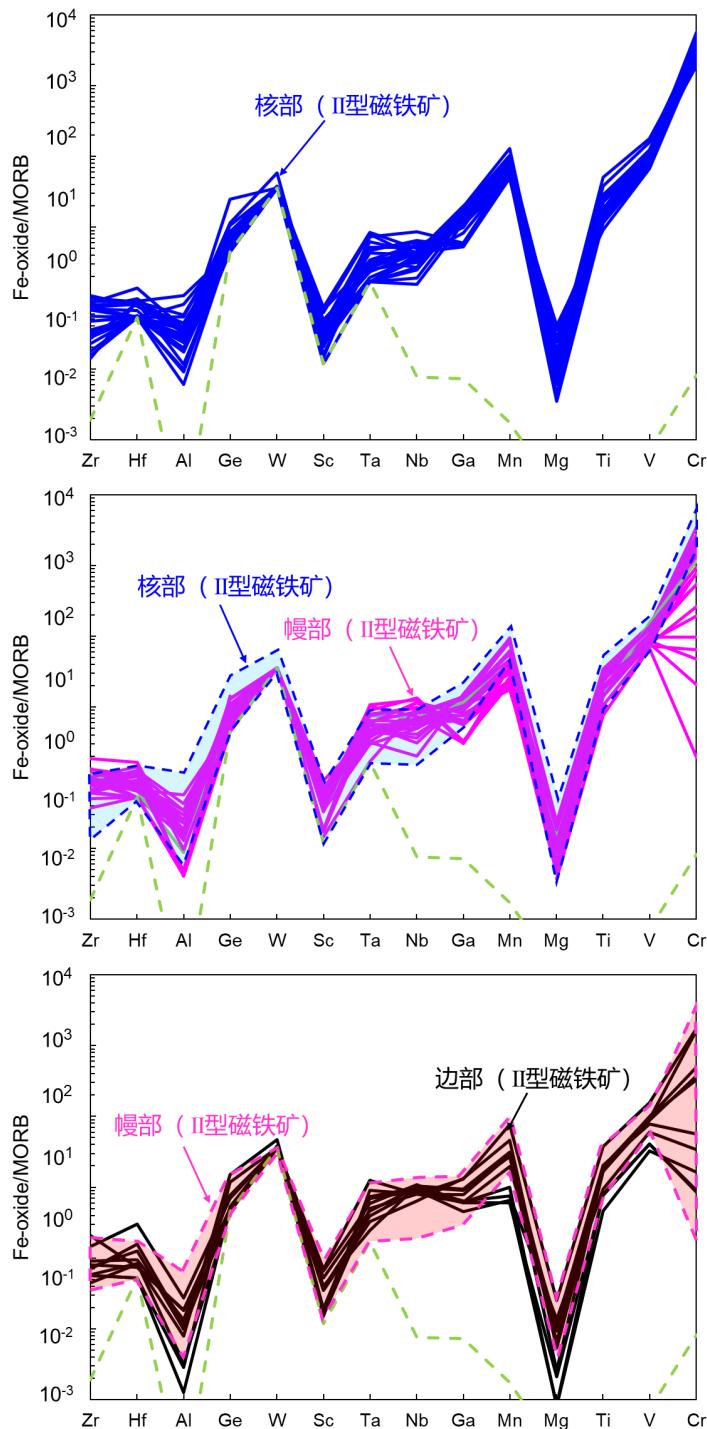


图 4-8 II 型磁铁矿核部 ( $n=25$ )、幔部 ( $n=27$ ) 和边部 ( $n=10$ ) 的亲石元素洋中脊玄武岩标准化配分图。洋中脊玄武岩数据来自 Arevalo and McDonough (2010)。绿色虚线代表 LA-ICP-MS 的检出限 (D.L.)。 $n$ =LA-ICP-MS 分析点数, 数据见表 4-3

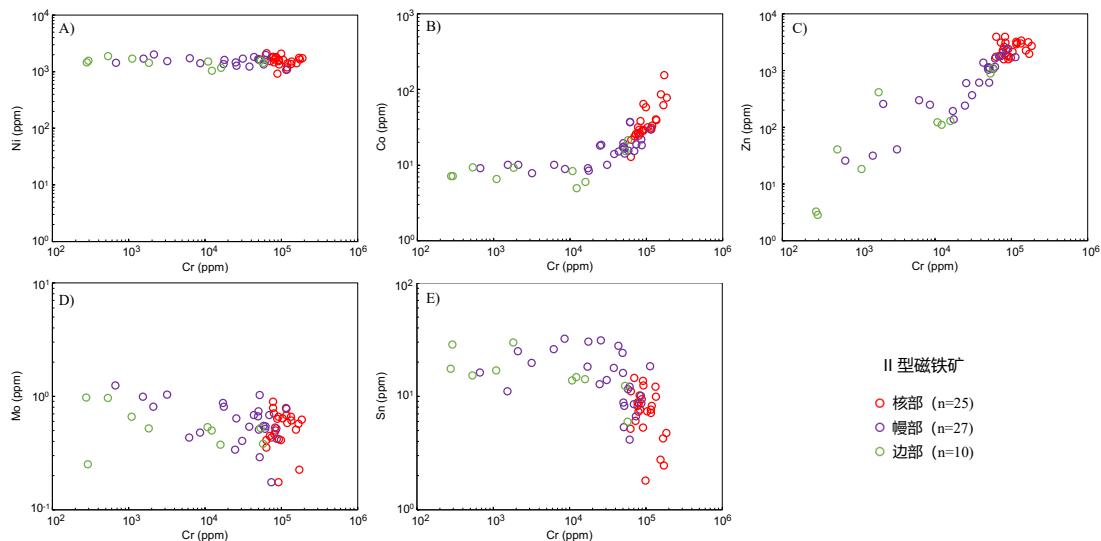


图 4-9 II 型磁铁矿中 Cr 与亲铜元素 (Ni、Co、Zn、Mo 和 Sn) 散点图。n=LA-ICP-MS 分析点数, 数据见表 4-3

## 4.4 讨论

### 4.4.1 堆晶后的反应过程

#### 4.4.1.1 热液蚀变

岩浆 Ni-Cu-PGE 硫化物矿床中的磁铁矿可以从硫化物熔体或硅酸盐熔体中结晶, 也可以在热液过程中形成, 或由热液改造铬铁矿形成 (Boutroy et al., 2014; Dare et al., 2012; Duran et al., 2020; Frost and Groves, 1989; Jiao et al., 2019; Mao et al., 2023; Moilanen et al., 2020; Naldrett et al., 2000)。

Zhdanov 矿床稠密浸染状矿石中蛇纹石成橄榄石假象, 也可见少量残留的斜方辉石颗粒 (图 4-2B-C), 表明稠密浸染状矿石经历了亚绿片岩相-绿片岩相的变质作用 (Petrov, 1999)。I 型和 II 型磁铁矿与其边缘次生磁铁矿的接触界面清晰、锐利 (图 4-3)。此外, I 型磁铁矿在 Ni/Cr-Ti 相关图中投点在岩浆区域内 (图 4-10A), 而 II 型磁铁矿在 Co-Ni 相关图中也投点在岩浆区域内 (图 4-10B)。这些结果表明 I 型和 II 型磁铁矿都是岩浆成因的, 而不是由铬铁矿经热液改造或在热液过程中形成。

在低温热液活动过程中, 磁铁矿中二价金属原子可以发生局部重新分配。例如, 流体中 Zn 和 Mn 能扩散进入磁铁矿, 并在次生磁铁矿附近富集 (Abzalov, 1998; Barnes, 2000)。然而 I 型和 II 型磁铁矿的颗粒边缘 (图 4-4F、H) 以及它们与次生磁铁矿的接触部位 (图 4-4N、P) 未见 Zn 和 Mn 的富集, 仅 I 型磁铁

矿的裂隙中发现了 Zn 的轻微富集 (图 4-4H)。因此, 热液蚀变过程对 Zhdanov 矿床中 I 型和 II 型磁铁矿化学成分的影响微乎其微。

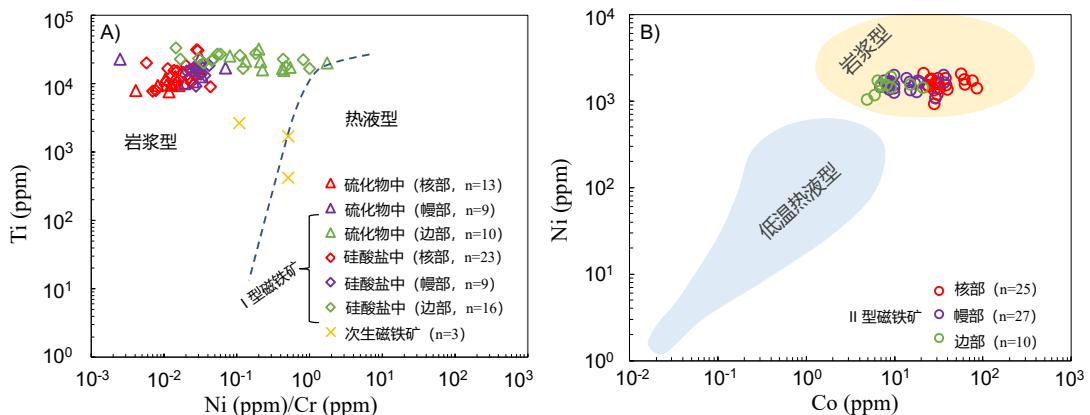


图 4-10 A. I 型磁铁矿的 Ni/Cr 与 Ti 相关图, 底图来自 [Dare et al. \(2014b\)](#)。电子探针数据见表 4-1。B. II 型磁铁矿的 Co 与 Ni 相关图, 底图来自 [Duran et al. \(2020\)](#)。LA-ICP-MS 数据见表 4-3。n=电子探针或 LA-ICP-MS 分析点数

#### 4.4.1.2 再平衡过程以及钛铁矿的出溶

与硫化物熔体或贱金属硫化物之间发生再平衡过程会影响磁铁矿中亲铜元素的分布和含量 ([Dare et al., 2012; Mao et al., 2023](#))。在中国喀拉通克矿床的浸染状矿石中, 贱金属硫化物中磁铁矿的亲铜元素 (Ni、Co、Zn) 含量低于硅酸盐中磁铁矿, 这被归因于磁铁矿与硫化物熔体发生再平衡过程时, 磁铁矿中的亲铜元素向硫化物熔体中扩散 ([Mao et al., 2023](#))。而与贱金属硫化物的再平衡过程会使磁铁矿的边缘富集 Zn ([McClenaghan et al., 2011](#))。然而, 硫化物和硅酸盐中 I 型磁铁矿的化学成分无明显差异, 尤其是亲铜元素含量 (图 4-7B)。此外, I 型磁铁矿从核部至边部的 Zn 含量逐渐降低 (图 4-9C)。这些现象表明与硫化物熔体或贱金属硫化物的再平衡过程对 Zhdanov 矿床磁铁矿中亲铜元素含量和分布的影响非常有限。

氧化-出溶作用形成钛铁矿会导致磁铁矿中微量元素发生局部的重新分配 ([Dare et al., 2012](#))。在低温条件下, 扩散速率缓慢, 磁铁矿中析出的钛铁矿呈片状 ([Buddington and Lindsley, 1964](#)), 这与在 Zhdanov 矿床 I 型和 II 型磁铁矿边部观察到的板条状钛铁矿的现象吻合 (图 4-3)。

#### 4.4.2 稠密浸染状矿石中 I 型磁铁矿成因

浸染状矿石和稠密浸染状矿石中的磁铁矿可以通过平衡结晶形成 ([Frost and Groves, 1989; Mao et al., 2023](#)), 也可以在硫化物熔体和硅酸盐熔体边界结晶

(Duran et al., 2020; Wei and Wang, 2023), 或者可以从硅酸盐熔体中捕获 (Fonseca et al., 2008)。

从不混溶且化学平衡的硫化物熔体和硅酸盐熔体中结晶出的磁铁矿应具有相同的化学成分 (Bowen, 1928; Mao et al., 2023)。然而在自然系统中, 要达到平衡结晶是困难的, 或者只在非常局部的范围内发生 (Frost and Groves, 1989)。例如, 喀拉通克矿床的浸染状矿石硅酸盐和硫化物中的磁铁矿是通过平衡结晶形成, 硫化物中的磁铁矿含有 0.1-3 wt% 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和 0.1-2 wt % 的  $\text{MgO}$ , 这与硅酸盐中的磁铁矿 (1-25.5 wt % 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和 0.1-7.6 wt % 的  $\text{MgO}$ ) 重叠 (Mao et al., 2023)。

随着 MSS 的结晶, 硫化物熔体中氧含量逐渐升高, 氧能扩散并进入到硅酸盐熔体中并在硅酸盐熔体和硫化物熔体的界面附近形成磁铁矿 (Fonseca et al., 2008; Liang et al., 1996)。Duran et al. (2020)研究发现 Noril'sk 地区 Talnakh 矿集区中, 在硫化物熔体-硅酸盐熔体界面结晶的磁铁矿的 Mg、Al、Ti、Ga、Nb、Ta 和亲铜元素 (除 Sn 外) 含量与块状矿石磁黄铁矿中磁铁矿相似, 但它的 Y、Zr、Yb 和 Hf 含量略高, Sc、V 和 Cr 含量比磁黄铁矿中磁铁矿低 0.5-1 个数量级。

在 Zhdanov 矿床中, 硫化物中 I 型磁铁矿核部和幔部的化学成分与硅酸盐中 I 型磁铁矿几乎相同 (图 4-7), 而 I 型磁铁矿的 Al 和 Mg 含量远低于 II 型磁铁矿 (图 4-6)。因此, 稠密浸染状矿石硫化物中的 I 型磁铁矿不太可能是通过平衡结晶、在硫化物熔体和硅酸盐熔体的界面处结晶、或是从硫化物熔体中结晶、形成的。另一方面, 位于硫化物和硅酸盐中的 I 型磁铁矿均投点在 Fe-Ti 趋势上 (图 4-5), 说明硫化物中的 I 型磁铁矿也记录了硅酸盐熔体的固化过程 (Barnes, 1998; Mao et al., 2023)。综上所述, Zhdanov 矿床稠密浸染状矿石硫化物和硅酸盐中的 I 型磁铁矿均是从硅酸盐熔体中结晶出来的。

#### 4.4.3 II 型磁铁矿成因以及亲铜元素地球化学行为

前人对硫化物熔体固化过程中亲铜元素在磁铁矿和硫化物熔体之间的分配行为存在不同的认识。对 Sudbury 杂岩体 Ni-Cu-PGE 矿床不同矿体中磁铁矿的分析表明, 随着硫化物熔体的分离结晶, 磁铁矿中 Ni、Mo 和 Sn 含量逐渐升高, Zn 含量减少, 而 Co 含量保持不变 (Dare et al., 2012)。Boutroy et al. (2014)发现随着硫化物熔体的分离结晶, Sudbury 杂岩体不同矿床中的磁铁矿中 Ni、Co 和 Mo 含量均降低, 而 Noril'sk 地区 Talnakh 矿集区和 Voisey's Bay 侵入体 Ovoid

矿床磁铁矿中的 Ni 和 Co 含量无明显变化，但 Mo 含量逐渐降低。然而 Duran et al. (2020) 对 Noril'sk 地区 Talnakh 矿集区不同矿体矿石中磁铁矿的分析发现，不同阶段结晶的磁铁矿中 Ni、Co、Sn 和 Mo 含量均无明显差异。造成上述争议的原因可能是同一成矿区域不同 Ni-Cu-PGE 矿床或矿体硫化物熔体的成分或演化过程存在差异，因此不同矿体中磁铁矿的化学成分是不能直接进行对比的。

Zhdanov 矿床块状矿石中含有高达 20 vol% 的黄铜矿（图 4-2E-F），这与早期的研究结果一致，即块状矿时由 MSS 和不到 30% 的富铜熔体组成 (Barnes et al., 2001; Theriault and Barnes, 1998)。II 型磁铁矿 Cr 含量从核部到边部逐渐降低（图 4-4K），并在 Cr-Ti 和 Cr-V 判别图中投点在的“Primitive Fe-rich”和“Evolved Fe-rich”区域（图 4-11）。上述现象表明 II 型磁铁矿的核部-幔部-边部记录了硫化物熔体的固化过程。随着 II 型磁铁矿 Cr 含量的降低，Ni 和 Mo 含量保持不变，Co 和 Zn 含量降低，而 Sn 含量逐渐升高（图 4-9），这为磁铁矿从硫化物熔体中结晶时亲铜元素的地球化学行为提供了更好的约束。

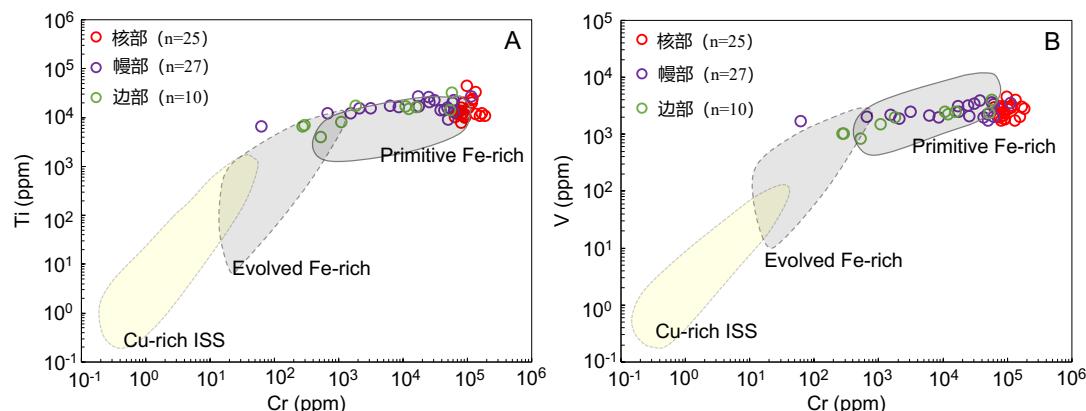


图 4-11 II 型磁铁矿 Cr 与 Ti 和 V 的相关图。磁铁矿成分变化趋势来自 Dare et al. (2012)，其中“Primitive Fe-rich”代表  $(\text{Pt}+\text{Pd})/\text{IPGE}$  比值小于 6 的硫化物矿石中磁铁矿成分区域，“Evolved Fe-rich”代表  $(\text{Pt}+\text{Pd})/\text{IPGE}$  比值在 26 到 500 之间硫化物矿石中磁铁矿成分区域，“Cu-rich ISS” 代表  $(\text{Pt}+\text{Pd})/\text{IPGE}$  比值在 700 到 8000 之间硫化物矿石中磁铁矿成分区域。LA-ICP-MS 数据见表 4-3。n=电子探针或 LA-ICP-MS 分析点数

MSS 早于 ISS 从硫化物熔体中结晶 (Naldrett, 1969)。在约 900°C 时，MSS 和残余硫化物熔体可以通过转融反应形成高温镍黄铁矿 (Mansur et al., 2019a)。在约 650°C 时，MSS 主要出溶形成磁黄铁矿和镍黄铁矿，而 ISS 主要出溶形成黄铜矿和方黄铜矿 (Cabri, 1973; Kullerud et al., 1969)。Ni 在磁铁矿-硫化物熔体之间的分配受到 MSS 结晶的影响，导致 II 型磁铁矿中 Ni 的含量保持不变 (Duran

[et al., 2020](#))。Sudbury 杂岩体的 Ni-Cu-PGE 矿床硫化物矿石中的 Co、Zn、Mo 和 Sn 主要赋存在磁铁矿和贱金属硫化物中，然而磁铁矿中这些元素含量占全岩含量的比例低于 15% ([Dare et al., 2012](#))。在 Ni-Cu-PGE 硫化物矿床贱金属硫化物中，Co 主要赋存在镍黄铁矿和辉砷钴矿-辉砷镍矿固溶体中，而 Zn 和 Sn 主要赋存在黄铜矿和闪锌矿中，Mo 在磁黄铁矿和镍黄铁矿中富集 ([Dare et al., 2012; Le Vaillant et al., 2018; Le Vaillant et al., 2016; Liu and Brenan, 2015; Mansur et al., 2020; Staude et al., 2022; Staude et al., 2023](#))。因此，MSS 和高温镍黄铁矿的形成使得残余硫化物熔体中的 Co 含量降低，但 Zn 和 Sn 增加。此外，Zn 对磁铁矿的相容性高于其它亲铜元素 ([Duran et al., 2020](#))，而 Mo 对 ISS 的相容性远低于 MSS ([Dare et al., 2012](#))。因此，随着硫化物熔体的分离结晶，II 型磁铁矿中 Co 和 Zn 含量降低，但 Sn 和 Mo 的含量增高（图 4-9）。

#### 4.5 对硫化物矿石成因的指示

如上所述，Zhdanov 矿床稠密浸染状矿石硫化物中的 I 型磁铁矿是从硅酸盐熔体中结晶出来的。前人研究表明，硫化物熔体在硅酸盐岩浆中难以湿润氧化物 ([Godel et al., 2006; Mungall and Su, 2005](#))。因此，Zhdanov 矿床稠密浸染状矿石硫化物中的 I 型磁铁矿不太可能是在岩浆中被硫化物熔体湿润并与橄榄石一起堆晶形成。一个可能的模型是从硅酸盐岩浆中结晶的 I 型磁铁矿颗粒与橄榄石和硫化物液滴在岩体底部堆积，随后硫化物熔体穿过橄榄石堆晶中的孔隙向下渗透，而空隙中的硅酸盐熔体则向上迁移 ([Barnes et al., 2017; Chung and Mungall, 2009](#))。稠密浸染状矿石中斜方辉石主晶 (oikocrysts) 中无硫化物包裹体的现象支持了这一观点，这类主晶被认为是在硫化物熔体向下渗透之前结晶形成 ([Barnes et al., 2017; Barnes et al., 2020b](#))。在硫化物熔体向下渗透过程中，橄榄石-硫化物堆晶中的一些 I 型磁铁矿颗粒被硫化物熔体包裹，并最终出现在贱金属硫化物中或分布在硫化物和硅酸盐边界上（图 4-2C-D）。另一方面，向下渗透的硫化物熔体与岩体底部早期堆积的硫化物熔体混合并最终形成块状矿石，这使得块状矿石中的 II 型磁铁矿与稠密浸染状矿石中的 I 型磁铁矿具有相似的 W、Sc、Ga、Cr、Mo 和 Mn 含量(图 4-6A) ([Mao et al., 2023](#))。因此，硫化物熔体的向下渗透在 Zhdanov 矿床的稠密浸染状矿石和块状矿形成过程中起着重要的作用。然而，硫化物熔体向下渗透对块状矿石形成的贡献程度尚不清楚，需要进一步研究。

## 4.6 小结

Zhdanov 矿床硫化物矿石中可见两类磁铁矿，I 型磁铁矿分布在稠密浸染状矿石的硅酸盐和硫化物中，且化学成分无明显差异。II 型磁铁矿分布在块状矿石中，其 Al 和 Mg 含量远远低于 I 型磁铁矿。典型的 I 型和 II 型磁铁矿颗粒具有环带结构，Cr 含量从核部到边部逐渐降低。I 型和 II 型磁铁矿分别从硅酸盐熔体和硫化物熔体中结晶，并记录了硅酸盐熔体和硫化物熔体的固化过程。随着 II 型磁铁矿核部到边部 Cr 含量的降低，Co 和 Zn 含量降低，Sn 含量增加，而 Ni 和 Mo 含量保持不变，这为磁铁矿从硫化物熔体中结晶时亲铜元素的地球化学行为提供了更好的约束。

一些从硅酸盐熔体中结晶出来的 I 型磁铁矿颗粒在硫化物熔体通过含磁铁矿的橄榄石晶体糊状物向下渗透过程中被硫化物熔体包裹。最终这些磁铁矿颗粒出现在稠密浸染状矿石的硫化物中，或者分布在硫化物-硅酸盐矿物边界上。另一方面，II 型磁铁矿与 I 型磁铁矿具有相似的 W、Sc、Ga、Cr、Mo 和 Mn 含量，表明向下渗透的硫化物熔体与岩体底部早期堆积的硫化物熔体混合并最终形成块状矿石。综上所述，橄榄石堆晶体中硫化物熔体向下渗透在 Zhdanov 矿床稠密浸染状矿石和块状矿的形成过程中起着重要作用。

表 4-1 Pechenga-Zhdanov 矿床 I 型和 II 型磁铁矿的化学成分 (电子探针数据)

Type	Ore type	Location	Position	Point	FeO	NiO	MnO	CoO	TiO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Total	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	Total
					wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%
Type 1	Net-textured ore	Sulfide	Core	1	45.59	0.18	0.63	0.02	1.24	35.95	0.29	0.05	7.73	3.58	95.22	21.1	26.6	97.4
				2	46.05	0.13	1.19	0.02	1.31	35.65	0.23	0.05	7.94	3.33	95.85	21.3	26.9	98.0
				3	45.41	0.12	0.61	0.02	1.10	35.47	0.19	0.05	8.32	4.16	95.42	21.7	25.9	97.6
				4	47.96	0.15	0.53	0.02	2.02	31.12	0.18	0.05	8.56	4.35	94.90	23.9	26.5	97.3
				5	58.02	0.21	1.69	0.02	1.58	21.86	0.17	0.05	9.46	1.95	94.99	32.5	28.8	98.3
				6	58.53	0.16	3.12	0.02	1.53	21.60	0.24	0.05	9.44	1.11	95.78	33.0	28.8	99.1
				7	58.56	0.22	3.51	0.02	1.58	20.25	0.23	0.05	9.66	0.94	94.96	33.4	28.5	98.4
				8	58.29	0.18	3.63	0.02	1.90	19.99	0.23	0.05	9.78	0.78	94.82	32.7	28.9	98.1
				9	58.33	0.25	2.58	0.02	1.64	19.83	0.24	0.05	10.97	1.66	95.55	32.9	28.7	98.9
				10	66.27	0.19	2.81	0.02	2.10	15.31	0.20	0.05	7.80	0.75	95.46	40.3	30.0	99.5
				11	67.43	0.24	2.61	0.02	1.68	13.78	0.22	0.05	8.53	0.60	95.14	41.6	30.0	99.3
				12	62.55	0.18	2.61	0.09	1.24	17.22	0.46	0.05	11.31	0.61	96.42	36.1	30.1	99.9
				13	64.79	0.25	2.78	0.09	1.53	17.43	0.21	0.05	9.88	0.53	97.69	37.9	30.7	101.3
			Mantle	1	63.58	0.25	2.72	0.02	1.64	14.93	0.14	0.05	9.83	1.03	94.17	38.3	29.1	98.0
				2	69.93	0.25	2.11	0.02	2.83	10.40	0.17	0.05	7.59	0.98	94.30	43.7	30.6	98.7
				3	71.46	0.23	2.23	0.02	1.75	10.13	0.13	0.06	7.58	0.71	94.28	46.1	30.0	98.9
				4	72.05	0.28	2.09	0.02	2.74	9.90	0.16	0.06	6.65	0.82	94.74	45.9	30.8	99.3
				5	74.23	0.27	1.77	0.02	2.09	9.14	0.10	0.47	5.03	0.88	93.99	50.2	29.1	99.0
				6	76.41	0.15	1.76	0.02	4.02	5.49	0.09	0.05	4.49	0.64	93.10	49.4	31.9	98.1
				7	72.77	0.03	0.48	0.02	3.73	14.52	0.75	0.05	3.18		95.50	43.1	34.0	99.8
				8	81.70	0.24	1.21	0.12	2.78	3.91	0.10	0.05	2.21	0.49	93.04	56.3	31.1	98.4
				9	76.94	0.26	1.52	0.13	3.16	6.17	0.15	0.05	2.92	0.58	92.03	51.5	30.6	97.0
			Rim	1	74.76	0.27	1.73	0.02	4.18	3.79	0.15	0.09	7.27	1.20	93.44	48.1	31.5	98.3
				2	79.27	0.22	1.25	0.02	3.50	1.85	0.12	0.11	5.73	1.13	93.16	53.3	31.3	98.5
				3	80.50	0.28	1.45	0.02	5.28	1.60	0.09	0.07	3.31	0.84	93.41	52.9	32.9	98.7
				4	81.92	0.29	0.98	0.02	3.42	1.55	0.08	0.05	3.83	0.89	93.02	55.9	31.6	98.6
				5	83.46	0.28	0.79	0.02	2.62	1.40	0.07	0.08	3.71	0.93	93.34	58.1	31.1	99.2
				6	81.12	0.24	0.86	0.02	2.57	0.61	0.06	0.09	5.64	1.50	92.68	56.6	30.2	98.4
				7	81.50	0.20	0.86	0.02	2.73	0.54	0.05	0.10	6.15	1.59	93.71	56.5	30.7	99.4
				8	81.89	0.22	0.94	0.02	2.87	0.46	0.09	0.11	4.98	1.24	92.80	56.9	30.7	98.5

说明: 红色字体=含量低于检出限, 用检出限表示; 空格=异常值

续表 4-1 Pechenga-Zhdanov 矿床 I 型和 II 型磁铁矿的化学成分 (电子探针数据)

Type	Ore type	Location	Position	Point	FeO	NiO	MnO	CoO	TiO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Total	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	Total
					wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%
Type 1	Net-textured ore	Sulfide	Rim	9	80.36	0.23	0.91	0.02	3.13	0.21	0.03	0.11	5.83	1.54	92.34	55.4	30.5	97.9
				10	83.71	0.22	0.93	0.02	3.32	0.14	0.04	0.10	3.72	0.94	93.12	58.0	31.6	98.9
		Silicate	Core	1	46.40	0.16	0.70	0.02	1.25	32.36	0.31	0.05	9.92	4.17	95.30	22.6	26.1	97.6
				2	49.54	0.16	1.78	0.02	1.29	28.59	0.29	0.05	10.63	3.23	95.54	25.4	26.7	98.1
				3	51.51	0.17	2.62	0.02	1.41	27.42	0.22	0.05	9.69	2.16	95.23	26.8	27.4	97.9
				4	51.92	0.21	1.75	0.02	1.31	26.89	0.26	0.05	10.41	2.69	95.46	27.1	27.5	98.2
				5	54.68	0.18	2.45	0.02	1.81	25.68	0.18	0.05	9.58	1.93	96.52	28.8	28.8	99.4
				6	57.82	0.21	3.30	0.02	1.61	21.61	0.18	0.05	9.42	1.02	95.19	32.4	28.7	98.5
				7	56.81	0.25	2.71	0.02	2.73	20.10	0.15	0.06	11.54	2.02	96.37	30.5	29.4	99.4
				8	59.27	0.20	3.05	0.02	1.74	19.90	0.20	0.05	10.15	1.11	95.67	33.5	29.2	99.1
				9	59.77	0.23	3.24	0.02	3.02	17.28	0.17	0.05	11.00	1.23	95.98	32.9	30.2	99.3
				10	63.61	0.25	2.82	0.02	2.54	14.43	0.18	0.05	10.70	0.95	95.49	36.8	30.5	99.2
				11	67.88	0.19	2.64	0.02	1.71	13.82	0.21	0.05	8.40	0.63	95.51	42.0	30.1	99.7
				12	68.28	0.28	2.79	0.02	2.41	13.71	0.19	0.05	6.76	0.48	94.95	42.2	30.3	99.2
				13	68.59	0.20	2.57	0.02	2.24	12.45	0.13	0.05	7.56	0.59	94.36	42.5	30.3	98.7
				14	69.49	0.26	2.39	0.02	1.47	11.12	0.12	0.06	8.54	0.68	94.12	44.3	29.7	98.6
				15	73.96	0.23	1.53	0.02	2.57	5.95	0.13	0.08	7.81	1.19	93.45	48.4	30.4	98.3
				16	59.41	0.20	3.31	0.06	5.17	16.64	0.25	0.05	9.70	0.62	95.41	29.9	32.5	98.4
				17	67.81	0.27	2.47	0.11	2.75	10.83	0.15	0.05	9.70	0.46	94.60	40.6	31.3	98.7
				18	67.75	0.24	2.94	0.08	5.03	10.09	0.20	0.07	9.60	0.49	96.50	38.3	33.3	100.3
				19	68.74	0.30	2.21	0.09	2.01	11.61	0.13	0.05	8.50	0.55	94.20	42.6	30.5	98.5
				20	70.51	0.23	2.16	0.08	2.30	11.91	0.31	0.08	7.48	0.36	95.42	43.8	31.1	99.8
				21	71.02	0.27	1.88	0.08	2.63	10.01	0.14	0.05	8.01	0.61	94.70	44.0	31.4	99.1
				22	71.02	0.27	1.88	0.08	2.63	10.01	0.14	0.05	8.01	0.61	94.70	44.0	31.4	99.1
				23	63.33	0.27	2.77	0.08	4.30	13.53	0.17	0.05	10.48	0.62	95.59	34.3	32.5	99.0
		Mantle	Mantle	1	69.04	0.20	2.47	0.02	2.52	11.04	0.29	0.05	8.53	0.88	95.02	42.9	30.4	99.3
				2	71.50	0.25	2.43	0.02	2.93	10.66	0.13	0.05	5.83	0.51	94.29	45.2	30.9	98.8
				3	68.56	0.23	2.42	0.02	2.47	10.60	0.22	0.05	8.68	0.81	94.03	42.6	30.3	98.3
				4	71.44	0.25	2.17	0.02	2.49	10.02	0.16	0.05	6.81	0.83	94.20	45.7	30.4	98.8
				5	72.36	0.23	1.99	0.02	1.53	9.57	0.05	0.08	7.00	0.76	93.57	47.4	29.7	98.3
				6	70.86	0.26	2.23	0.02	2.25	9.16	0.11	0.06	8.45	1.03	94.41	45.3	30.1	99.0
				7	71.19	0.28	2.03	0.02	3.06	7.54	0.14	0.06	8.76	1.20	94.25	45.0	30.7	98.8
				8	73.59	0.27	1.85	0.08	2.19	8.49	0.13	0.05	7.06	0.44	94.16	47.3	31.0	98.9

续表 4-1 Pechenga-Zhdanov 矿床 I 型和 II 型磁铁矿的化学成分 (电子探针数据)

Type	Ore type	Location	Position	Point	FeO	NiO	MnO	CoO	TiO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Total	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	Total
					wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%
Type 1	Net-textured ore	Silicate	Mantle	9	70.86	0.27	2.11	0.07	3.06	9.74	0.14	0.05	8.32	0.53	95.27	43.3	31.9	99.5
				1	62.44	0.22	3.38	0.02	3.74	14.89	0.27	0.05	10.45	0.73	96.15	34.5	31.4	99.6
			Rim	2	74.51	0.20	2.06	0.02	3.85	7.42	0.20	0.05	5.27	0.68	94.22	47.5	31.8	99.0
				3	75.23	0.29	1.94	0.02	3.65	6.95	0.16	0.08	5.02	0.67	93.99	48.7	31.5	98.9
				4	75.95	0.19	1.69	0.02	3.32	6.27	0.23	0.07	5.70	0.87	94.28	49.5	31.4	99.3
				5	78.51	0.24	1.61	0.02	3.60	5.97	0.14	0.06	3.26	0.48	93.87	51.8	31.9	99.1
				6	76.05	0.26	1.87	0.02	4.48	4.92	0.04	0.05	5.24	0.81	93.71	48.7	32.2	98.6
				7	75.82	0.25	1.84	0.02	4.08	4.80	0.20	0.07	5.20	0.71	92.96	49.1	31.6	97.9
				8	78.34	0.21	1.74	0.02	4.47	4.43	0.09	0.07	3.53	0.60	93.48	51.2	32.3	98.6
				9	80.73	0.21	0.99	0.02	2.73	1.94	0.09	0.10	5.06	1.07	92.91	55.5	30.8	98.5
				10	80.88	0.18	1.18	0.02	4.24	1.81	0.11	0.09	4.16	1.04	93.68	54.1	32.2	99.1
				11	77.43	0.20	1.37	0.02	4.51	1.24	0.34	0.07	6.70	1.28	93.13	50.7	31.9	98.2
				12	81.26	0.27	1.15	0.02	3.76	0.72	0.06	0.12	5.22	1.26	93.82	55.2	31.6	99.4
				13	80.94	0.22	0.90	0.02	2.93	0.53	0.08	0.10	5.78	1.60	93.07	56.1	30.5	98.7
				14	81.79	0.24	1.08	0.02	3.69	0.33	0.03	0.10	4.59	1.21	93.05	56.0	31.4	98.7
				15	81.57	0.25	0.83	0.02	2.71	0.28	0.08	0.09	5.75	1.52	93.09	56.8	30.5	98.8
				16	60.77	0.20	3.27	0.07	5.46	15.48	0.23	0.05	8.74	0.59	94.85	31.4	32.5	98.0
Type 2	Massive ore	Sulfide	Core	1	46.73	0.17	1.21	0.02	3.75	40.71	0.24	0.06	2.61	0.87	96.37	16.47	31.91	98.0
				2	54.02	0.24	1.11	0.02	2.44	33.62	0.21	0.05	4.11	0.51	96.28	24.73	31.77	98.8
				3	59.86	0.20	1.35	0.02	2.47	29.97	0.18	0.05	0.75	0.11	94.91	31.65	31.38	98.1
				4	58.95	0.23	1.00	0.02	2.68	29.11	0.21	0.05	1.38	0.89	94.45	31.46	30.64	97.7
				5	62.87	0.17	1.97	0.02	1.65	26.72	0.16	0.05	0.52	0.09	94.16	36.62	29.92	97.9
				6	60.84	0.19	2.38	0.02	3.73	26.48	0.24	0.05	0.83	0.05	94.74	32.55	31.55	98.1
				7	65.54	0.23	1.20	0.02	1.37	25.96	0.16	0.05	0.34	0.06	94.87	38.74	30.67	98.8
				8	66.00	0.23	1.88	0.02	1.78	23.65	0.23	0.05	0.37	0.05	94.18	39.84	30.15	98.2
				9	69.16	0.14	1.75	0.02	2.99	19.52	0.20	0.05	0.25	0.05	94.08	41.94	31.43	98.3
				10	69.17	0.13	2.36	0.02	3.90	19.17	0.21	0.05	0.80	0.05	95.81	41.06	32.23	100.0
				11	73.12	0.20	1.77	0.02	2.00	17.05	0.17	0.05	0.15	0.02	94.49	47.11	30.73	99.3
				12	68.76	0.26	1.23	0.02	7.27	16.56	0.17	0.05	0.44	0.10	94.85	36.67	35.76	98.5
				13	74.56	0.21	1.57	0.02	2.17	15.05	0.23	0.05	0.09	0.03	93.94	48.63	30.81	98.8
				14	76.08	0.18	1.51	0.02	1.55	14.85	0.27	0.05	0.10	0.03	94.61	50.62	30.53	99.7
				15	74.57	0.21	1.35	0.02	3.30	14.27	0.35	0.05	0.14	0.04	94.28	47.31	32.00	99.0
				16	72.95	0.17	1.56	0.02	4.48	14.13	0.15	0.05	0.30	0.04	93.81	44.48	32.93	98.3

续表 4-1 Pechenga-Zhdanov 矿床 I 型和 II 型磁铁矿的化学成分 (电子探针数据)

Type	Ore type	Location	Position	Point	FeO	NiO	MnO	CoO	TiO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Total	<i>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	FeO	Total
					wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%
Type 2	Massive ore	Sulfide	Core	17	75.50	0.30	1.54	0.02	2.38	13.89	0.25	0.06	0.15	0.04	94.11	49.53	30.93	99.1
				18	73.42	0.21	1.21	0.02	2.07	17.76	0.22	0.05	0.26	0.11	95.25	46.63	31.47	100.0
				19	73.71	0.21	1.13	0.02	1.65	17.65	0.14	0.05	0.28	0.13	94.90	47.34	31.12	99.7
				20	67.90	0.17	2.04	0.02	4.36	21.16	0.25	0.05	0.56	0.04	96.48	38.64	33.12	100.4
				21	73.72	0.18	1.25	0.02	2.92	16.80	0.16	0.05	0.27	0.02	95.30	45.90	32.42	100.0
				22	66.48	0.19	2.07	0.02	3.85	22.78	0.28	0.05	0.51	0.03	96.17	37.79	32.48	100.0
				23	65.41	0.18	2.25	0.02	4.32	24.04	0.24	0.05	0.53	0.07	97.04	36.08	32.94	100.7
				24	65.85	0.16	2.24	0.02	4.07	23.57	0.30	0.05	0.50	0.04	96.72	36.89	32.65	100.5
				25	68.23	0.18	1.89	0.02	3.94	21.46	0.20	0.05	0.51	0.03	96.48	39.30	32.86	100.5
				26	73.12	0.18	1.20	0.02	1.84	17.93	0.14	0.05	0.22	0.09	94.74	46.61	31.18	99.5
				27	75.72	0.21	1.03	0.02	1.74	15.34	0.25	0.05	0.31	0.05	94.67	49.47	31.20	99.7
				28	74.41	0.25	1.05	0.02	1.82	16.69	0.18	0.05	0.48	0.25	95.15	48.08	31.15	100.0
				29	76.38	0.27	1.00	0.02	1.48	14.37	0.19	0.05	0.28	0.12	94.14	50.76	30.71	99.2
				30	79.43	0.22	0.94	0.12	2.07	10.92	0.15	0.05	0.13	0.04	94.37	53.34	31.44	99.4
				31	69.22	0.18	1.83	0.09	4.42	18.40	0.23	0.05	0.23	0.09	95.36	40.71	32.59	98.8
			Mantle	1	71.67	0.10	1.79	0.02	5.43	13.83	0.17	0.05	0.56	0.06	93.64	42.38	33.54	97.9
				2	76.89	0.28	0.60	0.02	2.72	12.56	0.10	0.05	0.21	0.04	93.43	49.66	32.20	98.4
				3	73.83	0.04	1.67	0.02	4.85	12.02	0.20	0.05	0.48	0.02	93.14	45.30	33.07	97.7
				4	75.14	0.15	1.44	0.02	4.89	10.63	0.08	0.05	0.64	0.02	92.99	46.39	33.39	97.7
				5	79.46	0.22	0.50	0.02	1.63	9.75	0.15	0.05	0.49	0.03	92.25	53.74	31.11	97.7
				6	76.69	0.03	1.48	0.02	5.33	8.50	0.14	0.05	0.52	0.02	92.73	47.78	33.69	97.6
				7	81.90	0.02	0.81	0.02	0.95	8.27	0.03	0.10	0.18	0.06	92.31	57.36	30.28	98.1
				8	78.67	0.04	1.33	0.02	5.77	7.32	0.10	0.05	0.30	0.02	93.58	49.06	34.53	98.5
				9	80.81	0.18	0.93	0.02	4.21	6.45	0.02	0.05	0.26	0.04	92.94	52.88	33.23	98.3
				10	77.76	0.23	1.37	0.02	6.71	6.08	0.03	0.05	0.28	0.02	92.50	47.67	34.87	97.3
				11	82.34	0.15	0.82	0.02	4.46	5.30	0.05	0.05	0.18	0.04	93.38	54.00	33.75	98.8
				12	81.83	0.12	0.84	0.02	4.43	4.48	0.02	0.05	0.16	0.02	91.91	53.91	33.32	97.4
				13	84.61	0.20	0.54	0.02	3.09	3.60	0.02	0.05	0.27	0.02	92.37	57.80	32.60	98.2
				14	81.38	0.11	0.97	0.02	6.54	3.35	0.02	0.05	0.19	0.04	92.61	51.25	35.26	97.8
				15	86.40	0.24	0.31	0.02	2.05	2.70	0.02	0.12	0.25	0.13	92.20	61.06	31.45	98.4
				16	86.58	0.21	0.40	0.02	2.68	1.63	0.02	0.05	0.18	0.02	91.73	60.45	32.19	97.8
				17	86.75	0.15	0.43	0.02	2.85	1.39	0.02	0.08	0.24	0.09	91.98	60.58	32.24	98.1
				18	87.42	0.17	0.38	0.02	2.69	1.04	0.02	0.05	0.19	0.03	91.97	61.27	32.29	98.1

续表 4-1 Pechenga-Zhdanov 矿床 I 型和 II 型磁铁矿的化学成分（电子探针数据）

Type	Ore type	Location	Position	Point	FeO wt%	NiO wt%	MnO wt%	CoO wt%	TiO <sub>2</sub> wt%	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> wt%	ZnO wt%	SiO <sub>2</sub> wt%	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> wt%	MgO wt%	Total wt%	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> wt%	FeO wt%	Total wt%
Type 2	Massive ore	Sulfide	Mantle	19	88.86	0.19	0.54	0.02	2.89	0.82	0.02	0.07	0.06	0.03	93.46	62.39	32.72	99.7
				20	86.73	0.18	0.41	0.02	2.81	0.75	0.02	0.05	0.18	0.05	91.17	60.78	32.04	97.3
				21	88.21	0.19	0.28	0.02	1.88	0.24	0.02	0.07	0.16	0.10	91.13	63.30	31.24	97.5
				22	89.90	0.21	0.37	0.02	2.12	0.23	0.02	0.06	0.06	0.02	92.98	64.25	32.10	99.5
				23	90.15	0.20	0.34	0.02	2.21	0.23	0.02	0.05	0.05	0.02	93.22	64.24	32.35	99.7
				24	89.65	0.16	0.45	0.02	2.47	0.15	0.02	0.10	0.08	0.04	93.11	63.77	32.27	99.5
				25	89.19	0.26	0.13	0.02	2.08	0.14	0.02	0.06	0.03	0.03	91.91	63.70	31.87	98.3
				26	90.94	0.20	0.09	0.02	0.96	0.06	0.02	0.09	0.06	0.02	92.41	66.46	31.13	99.1
				27	90.50	0.20	0.13	0.02	1.13	0.05	0.02	0.08	0.03	0.02	92.11	65.95	31.16	98.8
			Rim	1	78.29	0.08	1.13	0.02	5.98	6.58	0.05	0.05	0.23	0.02	92.39	48.62	34.55	97.3
				2	91.46	0.25	0.02	0.02	0.06	0.28	0.02	0.05	0.03	0.03	92.14	67.88	30.38	99.0
				3	87.35	0.17	0.36	0.02	2.82	0.27	0.07	0.05	0.27	0.06	91.40	61.34	32.16	97.6
				4	91.97	0.24	0.14	0.02	0.64	0.11	0.02	0.06	0.03	0.02	93.21	67.67	31.08	100.1
				5	88.87	0.24	0.17	0.02	2.41	0.11	0.02	0.10	0.10	0.08	92.08	63.18	32.02	98.4
				6	91.62	0.17	0.02	0.02	0.06	0.04	0.02	0.12	0.03	0.02	92.03	68.19	30.27	99.0
				7	91.07	0.09	0.02	0.02	0.04	0.18	0.02	0.05	0.03	0.02	91.41	67.53	30.31	98.3
				8	91.92	0.16	0.05	0.02	0.11	0.22	0.02	0.22	0.03	0.02	92.69	68.52	30.27	99.6
				9	93.96	0.22	0.04	0.02	0.18	0.12	0.02	0.05	0.03	0.02	94.56	69.63	31.31	101.6
				10	92.06	0.36	0.03	0.02	0.18	0.13	0.02	0.06	0.03	0.03	92.88	68.37	30.55	99.8
Secondary magnetite	Net-textured ore	Silicate		1	91.82	0.10	0.12	0.02	0.28	0.22	0.02	0.05	0.10	0.07	92.46	67.82	30.79	99.6
				2	90.04	0.10	0.16	0.02	0.43	1.07	0.05	0.13	0.23	0.10	91.29	66.28	30.39	99.0
		Sulfide		3	90.70	0.05	0.08	0.02	0.07	0.12	0.02	0.05	0.03	0.07	92.86	67.36	30.09	97.9
	Massive ore	Sulfide		1	85.94	0.04	0.45	0.02	2.43	2.05	0.02	0.53	0.25	0.41	92.10	61.65	30.47	98.3
				2	89.44	0.08	0.02	0.02	0.17	0.82	0.02	0.09	0.03	0.02	90.65	66.06	29.99	97.3
				3	90.92	0.02	0.07	0.02	0.27	0.82	0.02	0.09	0.03	0.02	92.19	66.97	30.66	99.0
				4	91.42	0.02	0.04	0.02	0.06	0.30	0.02	0.05	0.03	0.02	91.89	67.72	30.49	98.8
				5	90.27	0.31	0.02	0.02	0.17	0.28	0.03	0.07	0.03	0.02	91.14	66.95	30.03	97.9
				6	90.63	0.19	0.02	0.02	0.12	0.22	0.02	0.07	0.04	0.02	91.29	67.20	30.16	98.1
				7	92.02	0.06	0.02	0.02	0.22	0.18	0.02	0.13	0.03	0.02	92.67	68.15	30.70	99.6
				8	91.38	0.02	0.02	0.02	0.07	0.10	0.02	0.05	0.03	0.02	91.61	67.67	30.49	98.5
				9	90.94	0.20	0.02	0.02	0.04	0.06	0.02	0.05	0.03	0.02	91.28	67.58	30.13	98.2
				10	91.26	0.21	0.03	0.02	0.04	0.06	0.02	0.05	0.03	0.02	91.64	67.82	30.23	98.5
				11	90.54	0.02	0.02	0.02	0.05	0.04	0.02	0.20	0.03	0.02	90.83	67.49	29.81	97.7

表 4-2 矫正 LA-ICP-MS 数据和监控分析的标样

Reference materials		<sup>25</sup> Mg	<sup>27</sup> Al	<sup>29</sup> Si	<sup>44</sup> Ca	<sup>45</sup> Sc	<sup>49</sup> Ti	<sup>51</sup> V	<sup>53</sup> Cr	<sup>55</sup> Mn	<sup>59</sup> Co	<sup>60</sup> Ni	<sup>65</sup> Cu	<sup>66</sup> Zn	<sup>71</sup> Ga	<sup>74</sup> Ge	<sup>89</sup> Y	<sup>90</sup> Zr	<sup>93</sup> Nb	<sup>95</sup> Mo	<sup>118</sup> Sn	<sup>178</sup> Hf	<sup>181</sup> Ta	<sup>182</sup> W
		ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
BC28	<i>Certified value</i>	10860	19440			28.7	82020	9059	1096	1988	225	536	31	500										
	<i>SD</i>																							
	this time (n=14)	10038	18742			26	80002	8670	1281	1840	209	436	44	381										
	STDEV	1785	3320			1	3366	196	44	233	46	78	19	88										
	RSD	18	18			4.0	4.2	2.3	3.5	12.7	21.9	17.9	41.9	23.0										
GOR128-G	<i>Certified value</i>	156801	52449	215448	44597	32.1	1726	189	2727	1363	92.4	1074	63.8	74.7	8.67	0.96	11.8	10	0.099	0.71	0.224	0.349	0.019	15.50
	<i>SD</i>																							
	this time (n=14)	142088	48816	204238	41515	29	1546	173	2114	1315	88	1068	70	79	7	0.88	10.8	9.25	0.104	0.61	0.411	0.314	0.010	15.12
	STDEV	4076	1386	7206	1080	2	33	9	54	23	2	24	6	5	0	0	1	1	0.038	0.13	0.08	0.07	0.01	0.86
	RSD	3	3	4	3	7	2	5	3	2	2	2	9	6	7	17	14	10	37	21	20	22	79	6
GSE-1G	<i>Certified value</i>	21108	68803	251013	52887	530		440	400	590	380	440	380	460	490	320	410	410		390	280	395	390	430
	<i>SD</i>					20		20	80	20	20	30	40	10	70	80	30	30		30	50	7	40	50
	this time (n=10)	20948	71320	246341	52860	530		424	384	581	378	434	409	496	401	299	427	430		392	305	395	390	430
	STDEV	133	1203	4202	335	1		8	10	5	1	1	32	25	20	13	17	6		0	17	0	0	0
	RSD	0.6	1.7	1.7	0.6	0.2		1.9	2.5	0.9	0.1	0.3	7.8	5.0	5.1	4.5	4.0	1.4		0.1	5.7	0.0	0.0	0.0
BHVO-2G	<i>Certified value</i>	42996	71979	230465	81475	33	16300	308	293		44	116	127	102	22	1.6	26.0	170	18.3	3.8	2.6	4.32	1.15	0.23
	<i>SD</i>					2	900	19	12		2	7	11	6	3	0.1	2.0	7	0.8	0.2	0.6	0.18	0.1	0.04
	this time (n=10)	43370	71829	236078	81931	32	16531	325	294		46	125	136	134	17	1.2	24	169	17	4.5	1.6	4.10	1.0	0.25
	STDEV	458.48	1019	5394	680	1	261	6	9		1	3	9	10	1	0.1	1.5	3	0.8	0.2	0.2	0.21	0.0	0.09
	RSD	1.1	1.4	2.3	0.8	2.6	1.6	1.7	3.0		1.3	2.1	6.4	7.2	5.7	8.7	6.4	2.0	4.7	3.8	9.7	5.2	2.6	36.8
BCR-2G	<i>Certified value</i>	21468	70920	254306	50457	33	14100	425	17	1550	38	13	21	125	23	1.5	35	184	13	270	2.6	4.84	0.78	0.5
	<i>SD</i>					2	1000	18	2	70	2	2	5	5	1	0.0	3.0	15	1.0	30	0.4	0.28	0.06	0.07
	this time (n=10)	20917	71717	253057	50754	34	13685	423	21	1545	37	13	19	168	17	1.2	34	186	12	265	2.0	4.69	0.66	0.5
	STDEV	328.79	1927	5732	590	0	325	11	14	19	0	1	1	9	1	0.2	1.5	2	0.5	3	0.2	0.20	0.02	0.13
	RSD	1.6	2.7	2.3	1.2	1.0	2.4	2.5	68.9	1.2	0.9	5.4	7.5	5.1	4.7	20.5	4.4	1.3	4.5	1.3	10.1	4.4	3.6	23.7
BIR-1G	<i>Certified value</i>	56685	82035	222051	95054	43	5400	326	392		52	178	119	78	15	1.2	14.3	14	0.5	0.075	2.3	0.57	0.036	
	<i>SD</i>					3	200	32	24		5	18	12	17	2	0.1	1.4	1	0.04	0.01	1.3	0.03	0.006	
	this time (n=10)	56732	80251	224375	93413	43	5610	324	394		55	182	133	97	12	1.2	14.1	14	0.5	0.077	1.0	0.49	0.059	
	STDEV	674	1540	4412	2402	1	126	7	7		1	2	9	10	1	0	1	0.29	0.06	0.10	0.22	0.07	0.08	
	RSD	1.2	1.9	2.0	2.6	2.6	2.2	2.1	1.7		1.1	1.3	6.5	10.0	4.5	16.6	5.6	2.1	13.1	123.5	23.4	14.0	134.3	

表 4-3 Pechenga-Zhdanov 矿床 I 型和 II 型磁铁矿的 LA-ICP-MS 数据

Type	Ore type	Location	P	No.	<sup>25</sup> Mg	<sup>27</sup> Al	<sup>29</sup> Si	<sup>44</sup> Ca	<sup>45</sup> Sc	<sup>49</sup> Ti	<sup>51</sup> V	<sup>53</sup> Cr	<sup>55</sup> Mn	<sup>59</sup> Co	<sup>60</sup> Ni	<sup>65</sup> C	<sup>66</sup> Zn	<sup>71</sup> G	<sup>74</sup> Ge	<sup>90</sup> Zr	<sup>93</sup> Nb	<sup>95</sup> M	<sup>111</sup> C	<sup>118</sup> S	<sup>178</sup> Hf	<sup>181</sup> T	<sup>182</sup> W
					ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm		
				D.L.	8.53	3.64	609	158	0.44	2.04	0.18	2.69	2.28	0.10	2.10	0.72	2.32	0.14	0.72	0.17	0.03	0.17	0.59	0.63	0.13	0.04	0.19
Type 1	Net-textured ore	C	Sulfide	1	3372	6074	205	158	2.1	7525	696	26932	7810		147	0.9	474	31	1.5	9.7	2.10	0.4	0.59	4.4	0.1	0.12	0.38
				2	1978	4219	252	209	1.0	6352	115	19003	6938		125	1.9	267	24	0.7	7.7	0.53	0.4	0.59	1.2	0.1	0.04	0.19
				3	1792	4166	266	158	1.5	7830	135	17978	1180		122	1.7	320	25	0.7	16.4	0.95	0.5	0.59	2.4	0.3	0.17	0.19
				4	2385	4300	468	710	2.1	9062	143	15742	8822		128	2.3	233	27	0.7	7.4	0.79	0.5	0.59	1.5	0.1	0.07	0.19
				5	1386	4133	168	158	1.7	7556	111	13393	1027		137	0.7	214	22	0.7	10.0	1.17	0.6	0.59	1.7	0.1	0.14	0.19
				6	4813	4039	227	158	0.6	7998	106	10622	2007	54	144	1.6	267	12	0.7	16.6	1.29	0.6	0.59	4.2	0.2	0.40	0.21
				7	6083	4020	318	158	2.0	1328	576	81491	1606	45	187	0.7	288	28	0.7	39.5	10.4	0.9	0.59	8.2	0.8	0.40	0.19
				8	5483	3934	210	158	1.7	1166	544	81046	1552	45	161	0.7	328	24	0.7	35.7	7.14	0.9	0.59	9.3	0.9	0.38	0.19
				9	5264	2915	176	158	1.5	1371	911	32154	9825	30	125	0.7	196	10	1.3	30.4	3.84	0.3	0.59	15.5	0.8	0.77	0.19
				10	5468	2013	136	158	3.0	1470	553	16692	6011	18	166	0.7	908	24	0.7	90.4	23.3	0.9	0.59	22.0	1.0	0.99	0.19
				11	6923	2298	168	158	2.5	1195	861	5364	4842	21	147	0.7	713	13	0.8	54.0	5.09	0.8	0.59	16.0	1.2	1.22	0.19
		M	Mantle	1	5973	4698	246	158	1.2	1608	151	70994	1765	52	186	0.7	227	20	1.1	22.7	3.09	0.9	0.59	6.6	0.5	0.95	0.19
				2	4497	2835	234	158	1.4	1397	575	65887	1325	29	191	0.7	196	20	1.7	66.6	14.6	0.8	0.59	12.5	0.9	0.61	0.19
				3	6164	4224	207	158	2.8	1597	113	56148	1473	47	187	1.0	193	20	0.9	33.1	3.95	0.8	0.59	17.1	0.8	0.90	0.19
				4	4790	2762	267	158	1.9	1511	581	43884	1084	25	158	0.7	355	16	1.1	53.9	18.3	1.1	0.59	14.3	0.7	0.62	0.19
				5	3886	1763	298	158	2.2	1685	582	36473	1000	18	157	5.1	231	12	0.7	77.6	22.9	0.9	0.59	25.9	1.7	0.94	0.19
				6	7293	3127		158	2.3	1397	126	23634	7675	31	193	1.0	112	21	0.8	49.7	6.53	0.5	0.71	11.2	0.9	1.30	0.19
				7	5102	2002	196	158	4.0	2000	630	18720	7642	19	171	5.4	164	20	0.9	100.	25.7	0.7	0.59	20.2	1.9	1.44	0.19
				8	8393	2902	167	158	2.8	1405	110	10250	5870	27	174	0.7	847	21	1.3	49.3	7.77	0.7	0.59	9.7	1.0	1.53	0.19
				9	5798	1762	133	158	1.6	1421	987	1368	5196	20	149	0.7	711	11	0.7	105.	7.29	0.9	0.59	14.3	2.3	2.05	0.19
		R	Rim	1	1029	6057	245	158	2.2	1259	141	11130	2000	70	262	0.7	253	35	0.7	32.3	2.89	1.1	0.59	7.1	0.8	0.81	0.19
				2	5581	2442	212	228	3.4	1865	669	24433	8261	23	200	0.7	169	24	0.9	85.3	27.8	1.2	0.59	25.6	1.3	1.08	0.19
				3	4081	1653	203	158	4.2	2132	679	17440	7958	17	184	21.7	134	13	0.7	104.	31.2	1.1	0.59	33.5	2.4	1.17	0.19
				4	6993	2930	194	158	2.5	2350	132	14303	9909	39	182	1.6	133	12	1.6	49.9	6.84	1.0	0.59	32.3	1.7	1.40	0.19
				5	5775	2055	246	158	3.8	1920	693	10594	6650	19	192	0.7	128	17	0.9	125.	34.3	1.8	0.59	39.0	1.7	1.41	0.19
				6	7234	2897	169	158	1.3	2144	131	8052	8497	26	121	0.8		5	1.1	47.9	6.09	0.8	0.59	27.7	1.3	1.37	0.19
				7	8753	2465	174	158	2.6	1536	117	6748	6784	26	183	0.7	774	9	0.7	73.9	6.13	0.4	0.59	23.3	1.3	1.38	0.47
				8	8314	2668	196	158	2.3	1581	115	2325	5897	25	188	2.2	750	12	0.8	73.8	8.83	0.9	0.59	28.9	1.1	2.02	0.19
				9	1021	2905	322	158	3.3	1731	108	1310	6112	26	179	0.7	804	11	0.7	71.0	10.3	1.0	0.59	27.0	1.5	2.09	0.19
				10	6208	2023	204	158	2.2	1841	120	1019	6644	22	188	1.5	846	14	1.1		11.3	1.2	0.59	22.4	4.4	2.75	0.19
Silicate	C			1	3215	6760	330	158	3.3	1000		30993	1243		192	1.3	507	35	0.7	10.4	1.23	0.6	0.59	3.6	0.3	0.14	0.20
				2	1098	5259	338	158	1.3	9748	564	13545	1781	82	174	0.7	482	22	0.7	22.1	3.87	0.6	0.59	5.7	0.5	0.23	0.19

注释: P=position, C=core, M=mantle, R=rim; 红色字体=含量低于检出限, 用检出限表示; 空格=异常值

续表 4-3 Pechenga-Zhdanov 矿床 I型和 II型磁铁矿的 LA-ICP-MS 数据

Type	Ore type	Location	P	No.	<sup>25</sup> Mg	<sup>27</sup> Al	<sup>29</sup> Si	<sup>44</sup> Ca	<sup>45</sup> Sc	<sup>49</sup> Ti	<sup>51</sup> V	<sup>53</sup> Cr	<sup>55</sup> Mn	<sup>59</sup> Co	<sup>60</sup> Ni	<sup>65</sup> Cu	<sup>66</sup> Zn	<sup>71</sup> Ga	<sup>74</sup> Ge	<sup>90</sup> Zr	<sup>93</sup> Nb	<sup>95</sup> Mo	<sup>111</sup> Cd	<sup>118</sup> Sn	<sup>178</sup> Hf	<sup>181</sup> Ta	<sup>182</sup> W
					ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	
Type I	Net-textured ore	Sulfide	C	3	10012	63481	3214	316	2.0	17364	804	105961	19557	71	2126	0.7	1867	41	0.7	7.4	4.45	0.9	0.59	5.7	0.3	0.23	0.19
				4	5883	46018	2967	158	2.2	14651	687	83771	16028	42	1694	2.8	2811	28	0.7	27.5	7.67	0.7	0.82	6.7	0.8	0.24	0.19
				5	5775	39148	2470	158	2.7	15476	602	56420	13853	36	1736	0.7	3258	23	0.7	43.6	11.13	0.8	0.59	8.5	1.2	0.52	0.19
				6	5235	22707	6829	301	1.0	8720	414	54733	11068	18	1017	2.9	3211	5	0.7	48.4	7.51	0.9	0.99	5.1	0.8	0.35	0.19
				7	3452	28325	5067	508	2.9	16554	539	54091	13055	29	1935	1.4	2342	18	0.7	89.1	18.01	1.2	0.59	11.3	1.3	0.64	0.19
				8	3215	23796	1722	158	2.7	13933	580	49398	11144	25	1881	0.7	1584	20	0.7	42.1	18.40	0.6	0.79	22.5	0.8	0.48	0.19
				9	2965	23245	1477	158	2.2	11143	436	46369	10581	24	1408	0.7	1540	20	0.7	56.9	10.15	0.8	0.59	10.0	1.4	0.47	0.19
				10	2930	22124	2058	158	0.9	8169	350	41700	8836	22			2793	12	0.7	27.3	6.82	0.6	0.59	7.1	0.5	0.33	0.19
				11	4955	30611	2004	158	3.1	14716	599	40516	10363	29	1811	0.7	2623	20	0.7	24.3	15.70	1.2	0.59	14.8	0.6	0.42	0.19
				12	5050	27923	2293	158	1.4	12097	1108	30428	8815	28	1365	0.7	2547	14	0.7	38.8	4.19	0.4	0.59	6.0	0.6	1.07	0.19
				13	6230	26503	1698	158	2.1	10900	932	18197	6183	25	1422	0.7	926	17	0.7	28.8	4.69		0.59	5.9	0.6	0.93	0.19
				14	6989	26811	2225	158	2.1	14554	1097	18113	6727	26	1819	0.7	918	15	1.2	16.9	4.50	0.8	0.59	14.2	0.6	1.44	0.19
				15	9673	31272	2403	158	2.8	16344	1157	2411	6026	29	1900	0.7	987	20	1.6	52.8	7.51	0.7	0.59	15.3	1.1	1.92	0.19
			M	1	7642	54853	3054	158	1.0	9923	576	126446	21807	60	1776	0.7	5164	21	1.0	27.0	6.48		0.59	8.7	0.4	0.38	0.19
				2	12694	70972	2616	158	1.9	18386	927	122358	21110	82	2219	1.0	2635	46	1.1	7.1	4.83	0.9	0.59	5.2	0.2	0.22	0.19
				3	5361	38403	2416	158	4.4	17520	714	59988	14036	36	1712	1.8	2952	23	0.7	41.1	12.34	0.9	0.59	9.4	1.1	0.54	0.19
				4	6352	34129	3274	198	1.2	16297		40983	11186	37	2065	1.3	2466	22	1.9	53.5	5.90	0.9	0.59	7.4	0.8	1.22	0.19
				5	2760	17398	1525	158	3.2	15217	591	39396	9605	20	1885	0.7	1345	16	0.9	52.6	21.37	1.2	0.59	31.3	0.9	0.71	0.19
				6	3295	15482	2099	158	4.4	20973	603	20463	8401	15	1539	0.9	1838	12	0.7	88.7	24.76	1.3	0.59	30.3	2.0	1.10	0.19
				7	10647	34531	2036	158	3.4	18425	1275	4085	6662	32	2172	4.2	1041	24	1.3	60.0	8.87	1.1	0.59	13.4	1.3	2.19	0.19
				8	8611	26756	1526	193	2.5	14645	1095	2959	5365	25	1723	0.7	763	17	0.9	49.0	6.87	0.7	0.59	14.3	0.9	1.94	0.19
				9	6758	22530	1932	158	1.6	16942	1105	2924	6091	22	1762	0.7	743	10	0.9	21.7	4.89	0.8	0.59	24.2	1.0	1.72	0.19
			R	1	3797	31314	4072	158	2.2	17352	670	67059	16531	32	1877	0.7	3213	17	0.7	91.8	15.83	1.5	0.59	11.5	1.6	0.86	0.19
				2	4813	31989	3745	158	1.9	15494	588	61030	14307	31	1837	0.7	2892	13	0.7	86.5	15.03	0.8	0.59	9.3	1.9	0.80	0.19
				3	4339	29489	2248	158	3.8	18939	629	50349	13226	29	1965	15.8	2599	24	0.7	71.9	20.30	0.7	0.59	20.0	1.4	0.81	0.19
				4	5346	33685	3915	158	3.2	21533	854	48299	13763	29	1661	3.1	3089	16	0.8	61.2	16.95	1.0	0.59	9.2	1.5	0.63	0.19
				5	3543	23475	2840	158	2.3	16368	600	48284	11915	21	1687	0.7	3868	13	1.5	109.5	20.26	0.8	0.59	13.5	2.9	0.82	0.19
				6	6885	47142	4032	372	1.4	25254	961	46266	13830	36	1054	0.7		19	0.7	18.3	12.70	1.4	0.59	6.3	0.2	0.43	0.19
				7	4799	28768	2481	158	3.3	17193	655	36746	10279	25	1896	0.7	2603	11	0.7	30.1	19.80	1.0	0.59	18.4	0.4	0.49	0.19
				8	2826	15300	2376	158	3.2	17747	646	34334	9317	17	2096	3.2	1368	11	1.5	64.7	27.59	1.2	0.65	40.8	1.5	0.83	0.19
				9	5183	27155	1974	158	4.7	24310	720	30308	10969	25	1836	0.7	3694	11	0.7	92.3	24.66	1.3	0.59	15.6	2.7	1.16	0.19
				10	5621	30243	2535	158	1.8	19617	1513	29750	11060	32	2320	0.7	1839	21	1.2	78.2	8.83	0.9	0.59	15.5	1.5	1.97	0.19
				11	6892	24808	3087	158	2.5	17495	629	23645	7904	23	1915	0.7	2038	17	0.7	94.8	27.46	0.9	0.59	31.3	1.0	1.15	0.19

续表 4-3 Pechenga-Zhdanov 矿床 I 型和 II 型磁铁矿的 LA-ICP-MS 数据

Type	Ore type	Location	P	No.	<sup>25</sup> Mg	<sup>27</sup> Al	<sup>29</sup> Si	<sup>44</sup> Ca	<sup>45</sup> Sc	<sup>49</sup> Ti	<sup>51</sup> V	<sup>53</sup> Cr	<sup>55</sup> Mn	<sup>59</sup> Co	<sup>60</sup> Ni	<sup>65</sup> Cu	<sup>66</sup> Zn	<sup>71</sup> Ga	<sup>74</sup> Ge	<sup>90</sup> Zr	<sup>93</sup> Nb	<sup>95</sup> Mo	<sup>111</sup> Cd	<sup>118</sup> Sn	<sup>178</sup> Hf	<sup>181</sup> Ta	<sup>182</sup> W		
					ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm			
Type 1	Net-textured ore	Sulfide	R	12	8283	26802	3370	158	2.5	15012	1136	14651	6976	38	2198	0.7	1503	12	1.1	67.5	9.43	1.1	0.59	25.7	1.2	1.99	0.19		
				13	8671	18821	6621	158	2.2	13935	935	874	5087			1.1	549	8	1.1	51.7	7.96	0.9	0.59	29.7	0.9	1.82	0.19		
				14	7208	17275	3516	158	1.3	17336	1124	479	6118	18	1590	0.7	631	4	1.4	23.2	4.51	0.9	0.59	37.1	1.0	1.56	0.19		
				15	5047	16375	1446	158	1.3	9701	610	310	3444	15	1063	0.7	480	7	1.1	33.4	4.18	0.6	0.59	16.7	0.8	1.12	0.19		
Type 2	Massive ore	Sulfide	C	1	1202	4456	2313	158	1.5	10812	2810	186966	13130	78	1717	10.6	2698	39	1.3	2.5	0.93	0.6	0.59	4.7	0.1	0.04	0.19		
				2		8888	1834	215	1.5	15345	2895	173383	8023		1628	8.2	1949	32	0.7	1.2	0.66	0.2	0.59	2.4	0.2	0.04	0.19		
				3	693	2962	2275	250	0.9	12007	3013	169864	8118	62	1757	11.7	3171	31	1.9	1.6	0.85	0.6	0.59	4.2	0.1	0.04	0.31		
				4	1322	6721	1696	204	1.1	10788	2033	157524	6687	86	1395	4.1	2224	24	0.8	1.4	0.53	0.5	0.59	2.8	0.1	0.04	0.19		
				5	497	4706	3605	158	2.5	32743	4008	136080	17021	39	1516		3379	46	1.2	9.0	0.94	0.6	0.59	9.8	0.2	0.08	0.19		
				6	486	3201	1782	158	1.8	11810	1732	134206	11440	40	1360	4.0	2998	29	0.7	3.2	1.11	0.7	0.59	12.1	0.1	0.06	0.19		
				7	336	3064	2040	158	1.4	23660	3130	120051	13728	33	1412	1.7	3059	37	1.4	7.7	1.53	0.6	0.59	8.2	0.3	0.07	0.20		
				8	334	2987	1619	158	1.1	19479	2926	117405	12824	30	1098	0.7	3227	31	1.1	6.4	1.22	0.7	0.59	7.6	0.2	0.04	0.19		
				9	378	3226	618	158	1.5	21925	2937	117386	13152	31	1191	4.5	2902	37	0.8	7.1	1.39	0.8	0.59	7.1	0.2	0.10	0.19		
				10	426	1422	1877	158	1.4	15528	2704	105020	10178	31	1613	0.7	2118	43	0.7	6.6	1.53	0.6	0.59	7.3	0.1	0.07	0.19		
				11	683	2719	1733	183	2.3	43480	4475	99196	8159	58	2066	17.8	1675	33	1.7	2.4	1.29	0.4	0.59	1.8	0.2	0.18	0.19		
				12	357	2047	1488	158	1.1	10261	1855	92988	7762	28	1333	0.8	1762	23	0.7	2.8	1.29	0.4	0.59	12.4	0.1	0.04	0.19		
				13	507	1589	1222	158	0.8	9714	1815	92673	7313	29	1617	1.0	2386	28	0.8	3.1	1.41	0.7	0.59	13.6	0.1	0.04	0.19		
				14	1672	2214	1483	158	1.6	11378	2310	92089	6362	64	1538	4.4	1563	29	0.7	3.1	1.49	0.2	0.59	5.3	0.1	0.05	0.19		
				15	295	3656	1213	158	1.2	19530	2124	88846	12330	28	920	0.9	1840	20	0.9	6.7	1.79	0.6	0.59	9.3	0.2	0.12	0.19		
				16	880	2477	1756	158	0.8	11507	2423	84992	7730	38	1816	1.6	3105	12	1.2	6.6	3.00	0.5	0.59	7.6	0.1	0.16	0.19		
				17	287	944	1272	158	1.5	19203	2892	83610	8816	26	1738	0.7	3942	11	0.7	8.1	1.51	0.5	0.59	10.1	0.2	0.14	0.19		
				18	1941	1929	2512	158	0.5	7766	1708	81169	6865	29	1638	5.8	2593	13	4.0	5.0	2.10	0.5	0.59	8.6	0.1	0.11	0.19		
				19	433	1415	1282	158	1.1	15648	2810	80166	8455	24	1462	15.1	1580	37	1.2	6.3	1.55	0.7	0.59	7.3	0.2	0.06	0.19		
				20	1134	2443	1665	158	0.8	10827	1976	78361	6618	32	1819	6.1	2267	11	0.7	6.2	2.24	0.9	0.59	8.8	0.1	0.11	0.19		
				21	645	741	1357	158	1.0	13653	3117	78208	9578	26	1811	1.2	2086	29	1.0	6.3	1.56	0.8	0.59	8.2	0.1	0.07	0.19		
				22	205	490	1333	158	0.6	12691	2812	74115	8448	26	1776	1.1	3118	12	0.9	4.2	1.95	0.4	0.59	6.0	0.1	0.08	0.19		
				23	449	1607	1279	158	1.3	11756	2070	71230	6445	24	1530	1.0	1790	24	0.9	3.0	1.89	0.4	0.59	14.5	0.1	0.06	0.19		
				24	165	805	1826	169	0.4	9970	2951	63856	7036	21	2102	4.3	3890	17	1.1	2.0	1.30	0.4	0.59	11.0	0.1	0.04	0.19		
				25	190	2674	1091	158	2.7	24406	3020	63698	9639	13		21.7	1752	26	0.8	9.8	1.72	0.4	0.59	5.1	0.2	0.19	0.19		
	M			1	266	4722	1198	158	1.3	26590	3462	115075	12563	30	1075	2.7	1702	25	0.9	8.3	1.72	0.8	0.59	18.3	0.2	0.07	0.19		
				2	257	2798	1153	158	2.1	22841	3405	87835	11786	18		0.7	2419	28	0.9	9.3	1.94	0.4	0.59	8.6	0.3	0.13	0.19		
				3	298	3559	2945	158	1.6	27330	3441	86420	12212	22			2252	34	0.9	8.0	0.70	0.5	0.59	10.0	0.3	0.07	0.19		
				4	231	2822	2613	158	1.8	28067	3461	74857	11188	19		17.7	1791	28	1.4	10.8	1.06	0.2	0.59	6.6	0.2	0.12	0.19		

续表 4-3 Pechenga-Zhdanov 矿床 I型和 II型磁铁矿的 LA-ICP-MS 数据

Type	Ore type	Location	P	No.	<sup>25</sup> Mg	<sup>27</sup> Al	<sup>29</sup> Si	<sup>44</sup> Ca	<sup>45</sup> Sc	<sup>49</sup> Ti	<sup>51</sup> V	<sup>53</sup> Cr	<sup>55</sup> Mn	<sup>59</sup> Co	<sup>60</sup> Ni	<sup>65</sup> Cu	<sup>66</sup> Zn	<sup>71</sup> Ga	<sup>74</sup> Ge	<sup>90</sup> Zr	<sup>93</sup> Nb	<sup>95</sup> Mo	<sup>111</sup> Cd	<sup>118</sup> Sn	<sup>178</sup> Hf	<sup>181</sup> Ta	<sup>182</sup> W
					ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	
Type 2	Massive ore	Sulfide	M	5	1130	2453	3273	158	1.8	29470	3564	70002	11086	15		0.7	1783	29	1.3	8.6	2.83	0.7	0.59	8.5	0.2	0.09	0.19
				6	1059	1898	1384	158	2.4	12718	2028	62138	5062	37	1616	1.1	1637	30	0.9	4.6	2.24	0.5	0.59	12.1	0.1	0.09	0.19
				7	544	1168	1563	158	1.6	22032	3295	61844	3916	37	1972	10.0	1155	25	1.1	3.4	1.99	0.5	0.59	4.1	0.1	0.09	0.19
				8	215	1521	1169	158	2.0	19491	3631	58515	7379	15	1336	1.3	1067	29	1.7	10.0	1.26	0.5	0.59	11.5	0.1	0.10	0.19
				9	256	2057	1447	158	2.6	21887	2707	52442	8130	14		0.7	1093	25	1.8	8.2	1.41	0.3	0.59	8.2	0.3	0.10	0.19
				10	242	944	1586	158	0.4	5671	2927	52107	5058	16		15.4	611	17		1.8	1.44	1.0	0.59	5.3	0.2	0.14	0.36
				11	261	2062	1977	158	2.0	26587	3224	51358	8273	17		1.0	1129	26	1.6	9.9	2.42	0.5	0.59	8.7	0.3	0.09	0.19
				12	285	1515	1615	158	1.4	8896	1748	50722	2539	19	1643	5.4	1032	22	0.7	5.5	3.17	0.7	0.59	16.0	0.1	0.08	0.19
				13	322	1911	1323	158	1.8	15537	2195	49684	5181	17	1597	1.5	1121	21	1.0	5.6	2.51	0.7	0.59	24.0	0.2	0.11	0.19
				14	425	1531	1669	158	1.9	13707	1947	43751	4495	15	1661	1.1	1369	20	0.8	6.2	2.84	0.7	0.59	27.8	0.2	0.07	0.19
				15	685	727	1571	158	1.2	13701	3849	38262	5307	14	1820	2.2	609	24	1.4	10.1	2.48	0.5	0.59	17.8	0.2	0.17	
				16	471	1063	1204	158	3.4	22434	3455	31056	6126	10	1236	25.0	365	26	1.6	12.0	1.80	0.4	0.90	13.8	0.3	0.09	0.19
				17	875	2011	2139	158	2.6	20543	2069	25852	4464	18	1701	66.8	595	14	1.1	8.4	2.14	0.6	0.59	30.9	0.2	0.14	0.19
				18	896	1218	2414	158	2.6	25705	3139	25060	5527	18	1263	3.6	240	22	2.1	12.2	2.36	0.3	0.59	12.7	0.2	0.11	0.19
				19	428	1346	1648	160	1.6	16522	2471	17790	3202	8	1441	1.8	137	17	1.7	9.0	2.94	0.8	0.59	30.3	0.2	0.14	0.19
				20	393	795	1606	158	1.8	26767	3104	17358	4921	9	1595	0.7	191	7	0.8	16.8	2.52	0.9	0.59	18.2	0.4	0.23	0.19
				21	406	1200	1272	158	2.0	15983	1952	8663	2861	9	1355	3.6	246	12	1.3	7.1	3.39	0.5	0.59	32.1	0.2	0.18	0.19
				22	582	1374	1964	158	1.7	16975	2096	6268	2820	10	1397	3.4	301	14	1.2	8.1	3.38	0.4	0.59	25.9	0.2	0.17	0.19
				23	320	334	1727	257	0.7	15305	2435	3197	3457	8	1722	1.2	40	7	0.7	9.1	4.34	1.0	0.59	19.5	0.3	0.24	0.19
				24	591	1427	1421	158	2.4	15283	1839	2121	2326	10	1522	2.5	258	18	1.1	7.1	4.04	0.8	0.59	24.8	0.2	0.13	
				25	210	406	1893	269	0.6	11907	2148	1554	2739	10	2002	11.0	32	12	1.0	5.8	3.92	1.0	0.59	11.0	0.1	0.13	0.19
				26	224	391	957	158	1.2	12141	1993	675	2832	9	1692	0.7	26	7	2.1	7.8	4.66	1.2	0.59	16.1	0.2	0.20	0.19
				27	177	341	1179	158	0.5	6433	1672	63		7	1440	10.0		18	2.3	8.0	3.37	0.9	0.59	19.3	0.1	0.04	
			R	1	1196	2229	2953	158	2.6	31922	3942	57841	10121	21	1427	3.3	1092	25	1.1	13.1	2.73	0.4	0.59	5.9	0.7	0.28	0.19
				2	252	1501	2793	158	1.3	14005	2310	53726	6067	15	1549		876	28	0.7	18.9	2.22	0.5	0.59	12.3	0.2	0.07	0.20
				3	434	801	2614	158	1.5	15904	2483	16104	4158	6	1161	46.7	129	18	0.7	6.6	3.56	0.4	0.59	14.1	0.3	0.05	0.19
				4	121	936	2616	158	0.6	14597	2228	12296	3699	5	1035	2.8	109	20	0.7	6.3	2.73	0.5	0.59	14.7	0.4	0.20	0.19
				5	308	1096	1442	158	1.9	16617	2469	10928	3608	8	1515	2.0	122	22	1.2	8.1	3.47	0.5	0.59	13.7	0.2	0.10	0.19
				6	546	1487	1745	158	2.4	17169	1939	1836	2607	9	1436	1.2	410	14	0.8	7.3	3.75	0.5	0.59	29.7	0.2	0.13	0.19
				7	641	647	1503	348	0.7	7964	1494	1104	987	7	1705	9.6	18	13	2.4	4.0	3.40	0.7	0.59	16.8	0.2	0.17	0.25
				8	38	102	2058	158	0.6	3886	822	534	1313	9	1884	0.7	41	13	0.9	5.1	2.74	1.0	0.59	15.2	0.1	0.11	0.19
				9	40	266	1344	158	1.4	6844	1023	294	858	7	1559	2.5		12	0.7	5.2	3.11	0.2	0.59	28.4	0.2	0.09	0.19
				10	98	231	1690	158	0.7	6501	1021	279	792	7	1465	3.3		13	1.9	5.1	3.07	1.0	0.59	17.3	0.1	0.15	0.19

## 第5章 结论

本研究聚焦岩浆 Ni-Cu-PGE 硫化物矿床中 PGE 赋存状态、PGE 宏观分异微观机理以及硫化物矿石的形成机制研究。在全岩分析基础上，结合电子探针、LA-ICP-MS 原位分析，采用扫描电镜-聚焦离子束-透射电镜方法组合分析矿床中 PGE 的赋存状态。采用上述方法，对中国金川和俄罗斯 Noril'sk 矿床中 PGE 赋存状态进行了系统分析，探讨硫化物熔体物理化学条件以及半金属元素对 PGE 赋存状态和地球化学行为的影响。另一方面，在利用上述分析方法组合厘清杨柳坪和正子岩窝矿段块状矿石 PGE 赋存状态基础上，精细分析 PGE 赋存状态与全岩 PGE 配分模式之间的关系，探讨 PGM 颗粒迁移在 PGE 宏观分异过程中的作用。另外，采用扫描电镜、电子探针和 LA-ICP-MS 对俄罗斯 Pechenga 地区 Zhdanov 矿床不同类型矿石中磁铁矿的矿物学特征和化学成分进行分析，明确不同类型磁铁矿的形成机制，进而探讨硫化物矿石的形成过程。取得的主要认识和结论如下：

1. 岩浆 Ni-Cu-PGE 矿床中硫化物熔体的  $fO_2$  控制半金属元素 As 的价态，进而控制 Ir 和 Rh 的地球化学行为和赋存状态。Noril'sk 地区 Talnakh 矿集区硫化物熔体氧逸度 ( $fO_2 > QFM + 1.5$ ) 高于金川矿床 No.4 矿体 ( $fO_2 = QFM + 1$ )。在硫化物熔体氧逸度较低时，硫化物熔体中  $As^{n-}/As^{n+}$  比值越高，导致更多的 Ir 和 Rh 与  $As^{n-}$  结合形成 Ir-AsS 和 Rh-AsS 配合物，促使  $(Ir-Rh-Pt)AsS$  在硫化物熔体固化早期阶段结晶形成  $(Ir-Rh-Pt)AsS$ ，因而仅含少量的 Ir 和 Rh 以固溶体形式赋存在贱金属硫化物中。结晶形成的  $(Ir-Rh-Pt)AsS$  颗粒被后续形成的 MSS 和 ISS 包裹，因而最终分布在磁黄铁矿、镍黄铁矿和黄铜矿中，这些  $(Ir-Rh-Pt)AsS$  颗粒之间无定向排列关系，与硫化物也无晶体定向关系。而在氧逸度较高的硫化物熔体中，As 主要形成氧离子，难以形成 Ir-AsS 和 Rh-AsS 配合物，因此 Ir 和 Rh 主要以类质同像形式赋存在 MSS 及其出溶形成的磁黄铁矿和镍黄铁矿中。

2. Ni-Cu-PGE 矿床硫化物熔体中 PGM 颗粒的迁移，是控制矿床中 PGE 宏观分异的另一重要因素。峨眉山大火成岩省杨柳坪 Ni-Cu-PGE 矿床中杨柳坪矿段和正子岩窝矿段的初始硫化物熔体具有相近的 Pt 和 Pd 含量。杨柳坪矿段硫化物熔体中结晶的  $PtAs_2$  和 Pd-PGM 颗粒伴随着 MSS 分离结晶，导致块状矿石富集 Pd 和 Pt，并且 Pd 主要以 PGM 形式存在。因此，杨柳坪矿段块状矿石中可见大量的  $PtAs_2$  和 Pd-PGM 颗粒，且这些 PGM 颗粒在磁黄铁矿、镍黄铁矿和黄铜

矿中均有分布。而正子岩窝矿段硫化物熔体演化早期阶段发生了 PtAs<sub>2</sub> 的分离结晶，导致硫化物熔体贫 Pt。因此随后形成的块状矿石和富铜矿石均贫 Pt，因而块状矿石中未发现 PtAs<sub>2</sub> 颗粒。

3. 橄榄石堆晶中硫化物熔体向下渗透，对 Ni-Cu-PGE 矿床中稠密浸染状矿石和块状矿石的形成具有重要意义。俄罗斯 Pechenga 地区 Zhdanov 矿床中，硫化物熔体穿过含少量磁铁矿的橄榄石堆晶向下渗透。在此过程中，部分磁铁矿被硫化物熔体包裹，并最终分布在硫化物中。在降温过程中，磁铁矿与硫化物之间无明显的元素交换过程。因此，稠密浸染状矿石硫化物和硅酸盐中的磁铁矿具有几乎一样的化学成分。而穿过橄榄石堆晶向下渗透的硫化物熔体与岩体底部的硫化物熔体混合，导致块状矿石中的磁铁矿的 W、Sc、Ga、Cr、Mo 和 Mn 等元素含量与稠密浸染状矿石中的磁铁矿具有相似。

## 参考文献

- Abzalov, M.Z., 1998. Chrome-spinels in gabbro-wehrlite intrusions of the Pechenga area, Kola Peninsula, Russia: emphasis on alteration features. *Lithos* 43, 109-134.
- Anenburg, M., Mavrogenes, J.A., 2016. Experimental observations on noble metal nanonuggets and Fe-Ti oxides, and the transport of platinum group elements in silicate melts. *Geochim. Cosmochim. Acta* 192, 258-278.
- Anenburg, M., Mavrogenes, J.A., 2020. Noble metal nanonugget insolubility in geological sulfide liquids. *Geology* 48, 939-943.
- Arevalo, R., McDonough, W.F., 2010. Chemical variations and regional diversity observed in MORB. *Chem. Geol.* 271, 70-85.
- Arndt, N.T., Lesher, C.M., Czamanske, G.K., Arndt, N.T., Lesher, C.M., Czamanske, G.K., 2005. Mantle-derived magmas and magmatic Ni-Cu-(PGE) deposits. *Econ. Geol.*, 5-24.
- Bai, L.P., Barnes, S.J., Baker, D.R., 2017. Sperrylite saturation in magmatic sulfide melts: Implications for formation of PGE-bearing arsenides and sulfarsenides. *Am. Mineral.* 102, 966-974.
- Ballhaus, C., Bockrath, C., Wohlgemuth-Ueberwasser, C., Laurenz, V., Berndt, J., 2006. Fractionation of the noble metals by physical processes. *Contrib. Mineral. Petrol.* 152, 667-684.
- Ballhaus, C., Ulmer, P., 1995. Platinum-group elements in the Merensky Reef: II. Experimental solubilities of platinum and palladium in  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$  from 950 to 450° C under controlled  $f_{\text{S}2}$  and  $f_{\text{H}2}$ . *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 4881-4888.
- Barnes, S.-J., Mansur, E., Maier, W.D., Prevec, S.A., 2022a. A comparison of trace element concentrations in chromite from komatiites, picrites and layered intrusions: Implications for the formation of massive chromite layers. *Can. J. Earth Sci.* 0, null.
- Barnes, S.-J., Melezhik, V.A., Sokolov, S.V., 2001. The composition and mode of formation of the Pechenga nickel deposits, Kola Peninsula, northwestern Russia. *The Canadian Mineralogist* 39, 447-471.
- Barnes, S.-J., Naldrett, A.J., 1986. Variations in platinum group element concentrations in the Alexo mine komatiite, Abitibi greenstone belt, northern Ontario. *Geological Magazine* 123, 515 - 524.
- Barnes, S.-J., Pagé, P., Zientek, M., 2020a. The Lower Banded series of the Stillwater Complex, Montana: whole-rock lithophile, chalcophile, and platinum-group element distributions. *Miner. Deposita* 55, 163-186.
- Barnes, S., Maier, W.D., 1999. The fractionation of Ni, Cu and the noble metals in silicate and sulphide liquids, in: Keays, R.R., Lesher, C.M., Lightfoot, P.C., Farrow, C.E.G. (Eds.), *Dynamic Processes in Magmatic Ore Deposits and their application in mineral exploration*. Geological Association of Canada, Newfoundland, pp. 69-106.

- Barnes, S.J., 1998. Chromite in komatiites, 1. Magmatic controls on crystallization and composition. *J. Petrol.* 39, 1689-1720.
- Barnes, S.J., 2000. Chromite in komatiites, II. modification during greenschist to mid-amphibolite facies metamorphism. *J. Petrol.* 41, 387-409.
- Barnes, S.J., 2004. Komatiites and nickel sulfide ores of the Black Swan area, Yilgarn Craton, Western Australia. 4. Platinum group element distribution in the ores, and genetic implications. *Miner. Deposita* 39, 752-765.
- Barnes, S.J., Cox, R.A., Zientek, M.L., 2006. Platinum-group element, gold, silver and base metal distribution in compositionally zoned sulfide droplets from the Medvezky Creek Mine, Noril'sk, Russia. *Contrib. Mineral. Petrol.* 152, 187-200.
- Barnes, S.J., Fisher, L.A., Godel, B., Pearce, M.A., Maier, W.D., Paterson, D., Howard, D.L., Ryan, C.G., Laird, J.S., 2016. Primary cumulus platinum minerals in the Monts de Cristal Complex, Gabon: magmatic microenvironments inferred from high-definition X-ray fluorescence microscopy. *Contrib. Mineral. Petrol.* 171, 1-18.
- Barnes, S.J., Godel, B., Gurer, D., Brenan, J.M., Robertson, J., Paterson, D., 2013. Sulfide-Olivine Fe-Ni Exchange and the Origin of Anomalously Ni Rich Magmatic Sulfides. *Econ. Geol.* 108, 1971-1982.
- Barnes, S.J., Liu, W.H., 2012. Pt and Pd mobility in hydrothermal fluids: Evidence from komatiites and from thermodynamic modelling. *Ore Geol. Rev.* 44, 49-58.
- Barnes, S.J., Makovicky, E., Makovicky, M., RoseHansen, J., KarupMoller, S., 1997. Partition coefficients for Ni, Cu, Pd, Pt, Rh, and Ir between monosulfide solid solution and sulfide liquid and the formation of compositionally zoned Ni-Cu sulfide bodies by fractional crystallization of sulfide liquid. *Can. J. Earth Sci.* 34, 366-374.
- Barnes, S.J., Mungall, J.E., 2018. Blade-shaped dikes and nickel sulfide deposits: A model for the emplacement of ore-bearing small intrusions. *Econ. Geol.* 113, 789-798.
- Barnes, S.J., Mungall, J.E., Le Vaillant, M., Godel, B., Lesher, C.M., Holwell, D., Lightfoot, P.C., Krivolutskaya, N., Wei, B., 2017. Sulfide-silicate textures in magmatic Ni-Cu-PGE sulfide ore deposits: Disseminated and net-textured ores. *Am. Mineral.* 102, 473-506.
- Barnes, S.J., Prichard, H.M., Cox, R.A., Fisher, P.C., Godel, B., 2008. The location of the chalcophile and siderophile elements in platinum-group element ore deposits (a textural, microbeam and whole rock geochemical study): Implications for the formation of the deposits. *Chem. Geol.* 248, 295-317.
- Barnes, S.J., Ripley, E.M., 2016. Highly Siderophile and Strongly Chalcophile Elements in Magmatic Ore Deposits. *Rev Mineral Geochem* 81, 725-774.
- Barnes, S.J., Roeder, P.L., 2001. The range of spinel compositions in terrestrial mafic and ultramafic rocks. *J. Petrol.* 42, 2279-2302.
- Barnes, S.J., Stanley, C.R., Taranovic, V., 2022b. Compositions and Ni-Cu-PGE Tenors of Nova-Bollinger Ores with Implications for the Origin of Pt Anomalies in PGE-Poor Massive Sulfides. *Econ. Geol.* 117, 1687-1707.

- Barnes, S.J., Taranovic, V., Miller, J.M., Boyce, G., Beresford, S., 2020b. Sulfide Emplacement and Migration in the Nova-Bollinger Ni-Cu-Co Deposit, Albany-Fraser Orogen, Western Australia. *Econ. Geol.* 115, 1749-1776.
- Barnes, S.J., Taranovic, V., Schoneveld, L.E., Mansur, E.T., Le Vaillant, M., Dare, S., Staude, S., Evans, N.J., Blanks, D., 2020c. The Occurrence and Origin of Pentlandite-Chalcopyrite-Pyrrhotite Loop Textures in Magmatic Ni-Cu Sulfide Ores. *Econ. Geol.* 115, 1777-1798.
- Bennett, S., Heyding, R., 1966. Arsenides of the transition metals: viii. some binary and ternary group viii diarsenides and their magnetic and electrical properties. *Canadian Journal of Chemistry* 44, 3017-3030.
- BGMS, 1982. Exploration report of the Zhengziyanwo and Yangliuping Pt–Ni deposits, Danba, Sichuan. Geological Publishing House, Beijing.
- Boutroy, E., Dare, S.A.S., Beaudoin, G., Barnes, S.-J., Lightfoot, P.C., 2014. Magnetite composition in Ni-Cu-PGE deposits worldwide: application to mineral exploration. *Journal of Geochemical Exploration* 145, 64-81.
- Bowen, N., 1928. The evolution of the igneous rocks, princeton, univ. Press-1928.
- Brovchenko, V.D., Sluzhenikin, S.F., Kovalchuk, E.V., Kovrigina, S.V., Abramova, V.D., Yudovskaya, M.A., 2020. Platinum Group Element Enrichment of Natural Quenched Sulfide Solid Solutions, the Norilsk 1 Deposit, Russia. *Econ. Geol.* 115, 1343-1361.
- Buddington, A.F., Lindsley, D.H., 1964. Iron-Titanium Oxide Minerals and Synthetic Equivalents. *J. Petrol.* 5, 310-357.
- Cabri, L., 2002. The platinum-group minerals, in: Cabri, L. (Ed.), *The Geology, Geochemistry, Mineralogy, Mineral Beneficiation of the Platinum-Group Elements*. Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, pp. 13-129.
- Cabri, L., Blank, H., El Goresy, A., Laflamme, J.H.G., Nobiling, R., Sizgoric, M.B., Traxel, K., 1984. Quantitative trace-element analyses of sulphides from Sudbury and Stillwater by proton microprobe. *The Canadian Mineralogist* 22, 521\*542.
- Cabri, L., Laflamme, J., 1984. Mineralogy and distribution of platinum-group elements in mill products from Sudbury. *The Canadian Mineralogist* 22, 521-542.
- Cabri, L., Laflamme, J.G., 1976. The mineralogy of the platinum-group elements from some copper-nickel deposits of the Sudbury area, Ontario. *Econ. Geol.* 71, 1159-1195.
- Cabri, L.J., 1973. New data on phase relations in the Cu-Fe-S system. *Econ. Geol.* 68, 443-454.
- Cabri, L.J., 1981. Platinum-Group Elements: mineralogy, geology, recovery. Canadian Institute of Mining and Metallurgy, Montreal.
- Cabri, L.J., Kelvin, M., Yang, Z., Jackson, S.E., Altun, O., 2017. Application of LA-ICP-MS trace-element analysis for precious metal deportment: a case study of the Kevitsa mine, Finland. *European Journal of Mineralogy* 29, 635-644.
- Canali, A., Brenan, J., Sullivan, N., 2017. Solubility of platinum-arsenide melt and sperrylite in synthetic basalt at 0.1 MPa and 1200° C with implications for arsenic speciation and

- platinum sequestration in mafic igneous systems. *Geochim. Cosmochim. Acta* 216, 153-168.
- Chen, L.-M., Song, X.-Y., Danyushevsky, L.V., Wang, Y.-S., Tian, Y.-L., Xiao, J.-F., 2015. A laser ablation ICP-MS study of platinum-group and chalcophile elements in base metal sulfide minerals of the Jinchuan Ni–Cu sulfide deposit, NW China. *Ore Geol. Rev.* 65, 955-967.
- Chen, L.-M., Song, X.-Y., Hu, R.-Z., Yu, S.-Y., He, H.-L., Dai, Z.-H., She, Y.-W., Xie, W., 2017. Controls on trace-element partitioning among co-crystallizing minerals: Evidence from the Panzhihua layered intrusion, SW China. *Am. Mineral.* 102, 1006-1020.
- Chen, L.M., Song, X.Y., Keays, R.R., Tian, Y.L., Wang, Y.S., Deng, Y.F., Xiao, J.F., 2013. Segregation and Fractionation of Magmatic Ni-Cu-PGE Sulfides in the Western Jinchuan Intrusion, Northwestern China: Insights from Platinum Group Element Geochemistry. *Econ. Geol.* 108, 1793-1811.
- Chung, H.Y., Mungall, J.E., 2009. Physical constraints on the migration of immiscible fluids through partially molten silicates, with special reference to magmatic sulfide ores. *Earth Planet. Sci. Lett.* 286, 14-22.
- Coghill, B.M., Wilson, A.H., 1993. Platinum-group minerals in the Selukwe Subchamber, Great Dyke, Zimbabwe: implications for PGE collection mechanisms and post-formational redistribution. *Mineral. Mag.* 57, 613-633.
- Czamanske, G.K., Kunilov, V.E., Zientek, M.L., Cabri, L.J., Likhachev, A.P., Calk, L.C., Oscarson, R.L., 1992. A proton microprobe study of magmatic sulfide ores from the Noril'sk-Talnakh District, Siberia. *The Canadian Mineralogist* 30, 249-287.
- Dare, S., Barnes, S.J., Prichard, H., Fisher, P., 2011. Chalcophile and platinum-group element (PGE) concentrations in the sulfide minerals from the McCreedy East deposit, Sudbury, Canada, and the origin of PGE in pyrite. *Miner. Deposita* 46, 381-407.
- Dare, S., Barnes, S.J., Prichard, H., Fisher, P., 2014a. Mineralogy and Geochemistry of Cu-Rich Ores from the McCreedy East Ni-Cu-PGE Deposit (Sudbury, Canada): Implications for the Behavior of Platinum Group and Chalcophile Elements at the End of Crystallization of a Sulfide Liquid\*. *Econ. Geol.* 109, 343-366.
- Dare, S.A.S., Barnes, S.-J., Beaudoin, G., 2012. Variation in trace element content of magnetite crystallized from a fractionating sulfide liquid, Sudbury, Canada: Implications for provenance discrimination. *Geochim. Cosmochim. Acta* 88, 27-50.
- Dare, S.A.S., Barnes, S.-J., Beaudoin, G., Méric, J., Boutroy, E., Potvin-Doucet, C., 2014b. Trace elements in magnetite as petrogenetic indicators. *Miner. Deposita* 49, 785-796.
- Dare, S.A.S., Barnes, S.J., Prichard, H.M., 2010a. The distribution of platinum group elements (PGE) and other chalcophile elements among sulfides from the Creighton Ni–Cu–PGE sulfide deposit, Sudbury, Canada, and the origin of palladium in pentlandite. *Miner. Deposita* 45, 765-793.
- Dare, S.A.S., Barnes, S.J., Prichard, H.M., Fisher, P.C., 2010b. The Timing and Formation of Platinum-Group Minerals from the Creighton Ni-Cu-Platinum-Group Element

- Sulfide Deposit, Sudbury, Canada: Early Crystallization of PGE-Rich Sulfarsenides. *Econ. Geol.* 105, 1071-1096.
- Deditius, A.P., Utsunomiya, S., Renock, D., Ewing, R.C., Ramana, C.V., Becker, U., Kesler, S.E., 2008. A proposed new type of arsenian pyrite: Composition, nanostructure and geological significance. *Geochim. Cosmochim. Acta* 72, 2919-2933.
- Distler, V.V., Sinyakova, E.F., Kosyakov, V.I., 2016. Behavior of noble metals upon fractional crystallization of copper-rich sulfide melts. *Doklady Earth Sciences* 469, 811-814.
- Djon, M.L.N., Barnes, S.J., 2012. Changes in sulfides and platinum-group minerals with the degree of alteration in the Roby, Twilight, and High Grade Zones of the Lac des Iles Complex, Ontario, Canada. *Miner. Deposita* 47, 875-896.
- Dowling, S., Barnes, S.J., Hill, R., Hicks, J., 2004. Komatiites and nickel sulfide ores of the Black Swan area, Yilgarn Craton, Western Australia. 2: Geology and genesis of the orebodies. *Miner. Deposita* 39, 707-728.
- Dupuis, C., Beaudoin, G., 2011. Discriminant diagrams for iron oxide trace element fingerprinting of mineral deposit types. *Miner. Deposita* 46, 319-335.
- Duran, C., Barnes, S., Pleše, P., Prašek, M.K., Zientek, M., Pagé, P., 2017. Fractional crystallization-induced variations in sulfides from the Noril'sk-Talnakh mining district (polar Siberia, Russia). *Ore Geol. Rev.* 90, 326-351.
- Duran, C.J., Barnes, S.-J., Mansur, E.T., Dare, S.A.S., Bédard, L.P., Sluzhenikin, S.F., 2020. Magnetite Chemistry by LA-ICP-MS Records Sulfide Fractional Crystallization in Massive Nickel-Copper-Platinum Group Element Ores from the Norilsk-Talnakh Mining District (Siberia, Russia): Implications for Trace Element Partitioning into Magnetite. *Econ. Geol.* 115, 1245-1266.
- Duzhikov, O.A., Distler, V.V., Strunin, B.M., Mkrtchyan, A.K., Sherman, M.L., Sluzhenikin, S.S., Lurye, A.M., 1992. Geology and Metallogeny of Sulfide Deposits Noril'sk Region U.S.S.R. Geology and metallogeny of sulfide deposits noril'sk region U.S.S.R.
- Fleet, M.E., Chryssoulis, S.L., Stone, W.E., Weisener, C.G., 1993. Partitioning of platinum-group elements and Au in the Fe–Ni–Cu–S system: experiments on the fractional crystallization of sulfide melt. *Contrib. Mineral. Petrol.* 115, 36-44.
- Fonseca, R.O., Campbell, I.H., O'Neill, H.S.C., Fitzgerald, J.D., 2008. Oxygen solubility and speciation in sulphide-rich mattes. *Geochim. Cosmochim. Acta* 72, 2619-2635.
- Fonseca, R.O.C., Campbell, I.H., O'Neill, H.S.C., Allen, C.M., 2009. Solubility of Pt in sulphide mattes: Implications for the genesis of PGE-rich horizons in layered intrusions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 5764-5777.
- Frost, K.M., Groves, D.I., 1989. Magmatic contacts between immiscible sulfide and komatiite melts; implications for genesis of Kambalda sulfide ores. *Econ. Geol.* 84, 1697-1704.

- Gargiulo, M.F., Bjerg, E.A., Mogessie, A., 2013. Spinel group minerals in metamorphosed ultramafic rocks from Río de Las Tunas belt, Central Andes, Argentina. *Geologica Acta*, 133-148.
- Genkin, A.D., Distler, V.V., Gladyshev, G.D., Filimonova, A.A., Evstigneleva, T.L., Kovalenker, V.A., Laputina, I.P., Smirnov, A.V., Grokhovskaya, T.L., 1981. *Sulfide Copper–Nickel Ores of the Noril'sk Deposits* (in Russian). Nauka, Moscow.
- Godel, B., Barnes, S., Maier, W.D., 2006. 3-D Distribution of Sulphide Minerals in the Merensky Reef (Bushveld Complex, South Africa) and the J-M Reef (Stillwater Complex, USA) and their Relationship to Microstructures Using X-Ray Computed Tomography. *J. Petrol.* 47, 1853-1872.
- Godel, B., Barnes, S.J., Barnes, S.J., Maier, W.D., 2010. Platinum ore in three dimensions: Insights from high-resolution X-ray computed tomography. *Geology* 38, 1127-1130.
- Gonzalez-Jimenez, J.M., Deditius, A., Gerville, F., Reich, M., Suvorova, A., Roberts, M.P., Roque, J., Proenza, J.A., 2018. Nanoscale partitioning of Ru, Ir, and Pt in base-metal sulfides from the Caridad chromite deposit, Cuba. *Am. Mineral.* 103, 1208-1220.
- González-Jiménez, J.M., Roqué-Rosell, J., Jiménez-Franco, A., Tassara, S., Nieto, F., Gerville, F., Baurier, S., Proenza, J.A., Saunders, E., Deditius, A.P., Schilling, M., Corgne, A., 2019. Magmatic platinum nanoparticles in metasomatic silicate glasses and sulfides from Patagonian mantle xenoliths. *Contrib. Mineral. Petrol.* 174, 47.
- Gorbunov, G., 1968. Geology and genesis of sulfide nickel-copper deposits at Pechenga (in Russian). Nedra Moscow.
- Gorbunov, G., 1985. Geology and genesis of sulfide Nickel-Copper deposits at Pechenga. Nedra Moscow (in Russian).
- Gottesmann, B., Wirth, R., 1997. Pyrrhotite inclusions in dark pigmented apatite from granitic rocks. *European Journal of Mineralogy* 9, 491-500.
- H, G.A., A., M.V., 1999. Geology of the Pechenga ore depositsa trview with comments on ore forming processes, Dynamic Processes in Magmatic Ore Deposits and their Application in Mineral Exploration. Geological Association, pp. 287-328.
- Hanley, J.J., Pettke, T., Mungall, J.E., Spooner, E.T.C., 2005. The solubility of platinum and gold in NaCl brines at 1.5 kbar, 600 to 800°C: A laser ablation ICP-MS pilot study of synthetic fluid inclusions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 2593-2611.
- Hansen, M., Anderko, K., Salzberg, H., 1958. Constitution of binary alloys. *Journal of the Electrochemical Society* 105, 260C-261C.
- Hanski, E., Huhma, H., Смолькин, В., Vaasjoki, M., 1990. The age of the ferropicritic volcanics and comagmatic Ni-bearing intrusions at Pechenga, Kola Peninsula, USSR. *Bulletin - Geological Society of Finland* 62, 123-133.
- Hanski E, J., 1992. Petrology of the Pechenga ferropicrites and cogenetic, Ni-bearing gabbro-wehrlite intrusions, Kola Peninsula, Russia. *Geological Survey of Finland Bulletin*.
- Hanski, E., Smolkin, V., 1989. Pechenga ferropicrites and other early Proterozoic picrites in the eastern part of the Baltic Shield. *Precambrian Research* 45, 63-82.

- Harvey, J., Day, J.M.D., 2016. Introduction to highly siderophile and strongly chalcophile elements in high temperature geochemistry and cosmochemistry. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 81, iii-xiv.
- Helmy, H., Ballhaus, C., Fonseca, R., Nagel, T., 2013a. Fractionation of platinum, palladium, nickel, and copper in sulfide–arsenide systems at magmatic temperature. *Contrib. Mineral. Petrol.* 166, 1725–1737.
- Helmy, H.M., Ballhaus, C., Fonseca, R.O., Wirth, R., Nagel, T., Tredoux, M., 2013b. Noble metal nanoclusters and nanoparticles precede mineral formation in magmatic sulphide melts. *Nat. Commun.* 4, 2405.
- Helmy, H.M., Ballhaus, C., Wohlgemuth-Ueberwasser, C., Fonseca, R.O.C., Laurenz, V., 2010. Partitioning of Se, As, Sb, Te and Bi between monosulfide solid solution and sulfide melt - Application to magmatic sulfide deposits. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 6174–6179.
- Helmy, H.M., Botcharnikov, R., 2020. Experimental determination of the phase relations of Pt and Pd antimonides and bismuthinides in the Fe-Ni-Cu sulfide systems between 1100 and 700 degrees C. *Am. Mineral.* 105, 344–352.
- Helmy, H.M., Botcharnikov, R., Ballhaus, C., Deutsch-Zemlitskaya, A., Wirth, R., Schreiber, A., Buhre, S., Häger, T., 2021. Evolution of magmatic sulfide liquids: how and when base metal sulfides crystallize? *Contrib. Mineral. Petrol.* 176, 107.
- Helmy, H.M., Botcharnikov, R., Ballhaus, C., Wirth, R., Schreiber, A., Buhre, S., 2023. How Pt and Pd are hosted in magmatic sulfides, substitutions and/or inclusions? *Contrib. Mineral. Petrol.* 178, 41.
- Helmy, H.M., Bragagni, A., 2017. Platinum-group elements fractionation by selective complexing, the Os, Ir, Ru, Rh-arsenide-sulfide systems above 1020°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* 216, 169–183.
- Holwell, D.A., Adeyemi, Z., Ward, L.A., Smith, D.J., Graham, S.D., McDonald, I., Smith, J.W., 2017. Low temperature alteration of magmatic Ni-Cu-PGE sulfides as a source for hydrothermal Ni and PGE ores: A quantitative approach using automated mineralogy. *Ore Geol. Rev.* 91, 718–740.
- Holwell, D.A., McDonald, I., Armitage, P.E.B., 2006. Platinum-group mineral assemblages in the Platreef at the Sandsloot Mine, northern Bushveld Complex, South Africa. *Mineral. Mag.* 70, 83–101.
- Hutchinson, D., Kinnaird, J., 2005. Complex multistage genesis for the Ni–Cu–PGE mineralisation in the southern region of the Platreef, Bushveld Complex, South Africa. *Applied Earth Science : IMM Transactions section B* 114, 208–224.
- Hutchinson, D., McDonald, I., 2008. Laser ablation ICP-MS study of platinum-group elements in sulphides from the Platreef at Turfspruit, northern limb of the Bushveld Complex, South Africa. *Miner. Deposita* 43, 695–711.
- Jiao, J., Han, F., Zhao, L., Duan, J., Wang, M., 2019. Magnetite Geochemistry of the Jinchuan Ni-Cu-PGE Deposit, NW China: Implication for Its Ore-Forming Processes. *Minerals* 9, 593.

- Junge, M., Oberthür, T., Kraemer, D., Melcher, F., Piña, R., Derrey, I.T., Manyeruke, T., Strauss, H., 2019. Distribution of platinum-group elements in pristine and near-surface oxidized Platreef ore and the variation along strike, northern Bushveld Complex, South Africa. *Miner. Deposita* 54, 885-912.
- Junge, M., Oberthür, T., Melcher, F., 2014a. Cryptic Variation of Chromite Chemistry, Platinum Group Element and Platinum Group Mineral Distribution in the Ug-2 Chromitite: An Example from the Karee Mine, Western Bushveld Complex, South Africa. *Econ. Geol.* 109, 795-810.
- Junge, M., Wirth, R., Oberthür, T., Melcher, F., Schreiber, A., 2014b. Mineralogical siting of platinum-group elements in pentlandite from the Bushveld Complex, South Africa. *Miner. Deposita* 50, 41-54.
- Kamenetsky, V.S., Zelenski, M., 2020. Origin of noble-metal nuggets in sulfide-saturated arc magmas: A case study of olivine-hosted sulfide melt inclusions from the Tolbachik volcano (Kamchatka, Russia). *Geology* 48, 620-624.
- Kang, J., Chen, L.-M., Yu, S.-Y., Zheng, W.-Q., Dai, Z.-H., Zhou, S.-H., Ai, Q.-X., 2022a. Chromite geochemistry of the Jinchuan Ni-Cu sulfide-bearing ultramafic intrusion (NW China) and its petrogenetic implications. *Ore Geol. Rev.* 141, 104644.
- Kang, J., Song, X.-Y., Long, T.-M., Liang, Q.-L., Barnes, S.J., Chen, L.-M., Li, D.-X., Ai, Q.-X., Gao, Y.-L., 2022b. Lithologic and Geochemical Constraints on the Genesis of a Newly Discovered Orebody in the Jinchuan Intrusion, NW China. *Econ. Geol.*
- Keays, R.R., 1995. The Role of Komatiitic and Picritic Magmatism and S-Saturation in the Formation of Ore-Deposits. *Lithos* 34, 1-18.
- Kosyakov, V.I., Sinyakova, E.F., 2012. Physicochemical prerequisites for the formation of primary orebody zoning at copper-nickel sulfide deposits (by the example of the systems Fe–Ni–S and Cu–Fe–S). *Russian Geology and Geophysics* 53, 861-882.
- Krivolutskaya, N., Tolstykh, N., Kedrovskaya, T., Naumov, K., Kubrakova, I., Tyutyunnik, O., Gongalsky, B., Kovalchuk, E., Magazina, L., Bychkova, Y., Yakushev, A., 2018. World-Class PGE-Cu-Ni Talnakh Deposit: New Data on the Structure and Unique Mineralization of the South-Western Branch. *Minerals* 8, 124.
- Krivolutskaya, N.A., Sobolev, A.I., 2016. Siberian Traps and Pt-Cu-Ni deposits in the Noril'sk area. Springer.
- Kullerud, G., Yund, R.A., Moh, G.H., 1969. Phase Relations in the Cu-Fe-S, Cu-Ni-S, and Fe-Ni-S Systems, in: Wilson, H.D.B. (Ed.), *Magmatic Ore Deposits*. Society of Economic Geologists, pp. 323-343.
- Laverov, N.P., 1999. Copper-nickel deposits of the Pechenga Region. Moscow Geos.
- Le Vaillant, M., Barnes, S.J., Fiorentini, M.L., Barnes, S.-J., Bath, A., Miller, J., 2018. Platinum-group element and gold contents of arsenide and sulfarsenide minerals associated with Ni and Au deposits in Archean greenstone belts. *Mineral. Mag.* 82, 625-647.

- Le Vaillant, M., Fiorentini, M.L., Barnes, S.J., 2016. Review of lithogeochemical exploration tools for komatiite-hosted Ni-Cu-(PGE) deposits. *Journal of Geochemical Exploration* 168, 1-19.
- Li, C., Barnes, S.J., Makovicky, E., RoseHansen, J., Makovicky, M., 1996. Partitioning of nickel, copper, iridium, rhenium, platinum, and palladium between monosulfide solid solution and sulfide liquid: Effects of composition and temperature. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 1231-1238.
- Li, C., Ripley, E.M., Naldrett, A.J., 2009. A new genetic model for the giant Ni-Cu-PGE sulfide deposits associated with the siberian flood basalts. *Econ. Geol.* 104, 291-301.
- Li, C.S., Xu, Z.H., de Waal, S.A., Ripley, E.M., Maier, W.D., 2004. Compositional variations of olivine from the Jinchuan Ni-Cu sulfide deposit, western China: implications for ore genesis. *Miner. Deposita* 39, 159-172.
- Li, Y., Audébat, A., 2012. Partitioning of V, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Mo, Ag, Sn, Sb, W, Au, Pb, and Bi between sulfide phases and hydrous basanite melt at upper mantle conditions. *Earth Planet. Sci. Lett.* 355-356, 327-340.
- Li, Y.Z., Mungall, J.E., 2022. Chalcophile Element Heterogeneity in Ni-Cu-(Platinum Group Element) Orebodies of Raglan Horizon in Cape Smith Belt: Implications for Ore-Forming Processes. *Econ. Geol.* 117, 1131-1148.
- Liang, Q.-L., Song, X.-Y., Wirth, R., Chen, L.-M., Dai, Z.-H., 2019. Implications of nano- and micrometer-size platinum-group element minerals in base metal sulfides of the Yangliuping Ni-Cu-PGE sulfide deposit, SW China. *Chem. Geol.* 517, 7-21.
- Liang, Q.-L., Song, X.-Y., Wirth, R., Chen, L.-M., Yu, S.-Y., Krivolutskaya, N.A., Dai, Z.-H., 2022. Thermodynamic conditions control the valences state of semimetals thus affecting the behavior of PGE in magmatic sulfide liquids. *Geochim. Cosmochim. Acta* 321, 1-15.
- Liang, Q.-L., Xie, Z., Song, X.-Y., Wirth, R., Xia, Y., Cline, J., 2021. Evolution of invisible Au in arsenian pyrite in carlin-type au deposits. *Econ. Geol.* 116, 515-526.
- Liang, Y., Richter, F.M., Davis, A.M., Watson, E.B., 1996. Diffusion in silicate melts: I. Self diffusion in CaOAl 20 3SiO 2 at 1500° C and 1 GPa. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 4353-4367.
- Lightfoot, P.C., 2016. Nickel sulfide ores and impact melts: Origin of the Sudbury Igneous Complex. Elsevier.
- Lightfoot, P.C., Keays, R.R., 2005. Siderophile and chalcophile metal variations in flood basalts from the Siberian trap, Noril'sk region: Implications for the origin of the Ni-Cu-PGE sulfide ores. *Econ. Geol.* 100, 439-462.
- Liu, Y., Hu, Z., Gao, S., Günther, D., Xu, J., Gao, C., Chen, H., 2008. In situ analysis of major and trace elements of anhydrous minerals by LA-ICP-MS without applying an internal standard. *Chem. Geol.* 257, 34-43.
- Liu, Y., Mungall, J.E., Ames, D.E., 2016. Hydrothermal Redistribution and Local Enrichment of Platinum Group Elements in the Tootoo and Mequillon Magmatic

- Sulfide Deposits, South Raglan Trend, Cape Smith Belt, New Quebec Orogen\*. *Econ. Geol.* 111, 467-485.
- Liu, Y.N., Brenan, J., 2015. Partitioning of platinum-group elements (PGE) and chalcogens (Se, Te, As, Sb, Bi) between monosulfide-solid solution (MSS), intermediate solid solution (ISS) and sulfide liquid at controlled fO<sub>2</sub>-fS<sub>2</sub> conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 159, 139-161.
- Long, T.-M., Song, X.-Y., Kang, J., Liang, Q.-L., Wang, Y.-C., Li, D.-X., Ai, Q.-X., Suo, W.-D., Lu, J.-Q., 2023. Genesis of No. 2 orebody of the Jinchuan magmatic Ni-Cu-(PGE) sulfide deposit, NW China: New constraints from the newly discovered deep extension. *Miner. Deposita* 58, 1317-1332.
- Maciąg, B.J., Brenan, J.M., 2020. Speciation of arsenic and antimony in basaltic magmas. *Geochim. Cosmochim. Acta* 276, 198-218.
- Magyarosi, Z., Watkinson, D., Jones, P., 2002. Mineralogy of Ni-Cu-platinum-group element sulfide ore in the 800 and 810 orebodies, Copper Cliff South Mine, and PTX conditions during the formation of platinum-group minerals. *Econ. Geol.* 97, 1471-1486.
- Maier, W.D., Barnes, S.-J., 1999. Platinum-Group Elements in Silicate Rocks of the Lower, Critical and Main Zones at Union Section, Western Bushveld Complex. *J. Petrol.* 40, 1647-1671.
- Maier, W.D., Rasmussen, B., Fletcher, I.R., Godel, B., Barnes, S.J., Fisher, L.A., Yang, S.H., Huhma, H., Lahaye, Y., 2015. Petrogenesis of the ~2.77 Ga Monts de Cristal Complex, Gabon: Evidence for Direct Precipitation of Pt-arsenides from Basaltic Magma. *J. Petrol.* 56, 1285-1308.
- Makovicky, E., 2002. Ternary and quaternary phase systems with PGE, in: Cabri, L.J. (Ed.), *Geology, Geochemistry, Mineralogy and Mineral Beneficiation of Platinum-group Elements*. Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, Calgary, pp. 131-175.
- Makovicky, M., Makovicky, E., Rose-Hansen, J., 1986. Experimental studies on the solubility and distribution of platinum group elements in base-metal sulphides in platinum deposits, in: Gallagher, M.J., Ixer, R.A., Neary, C.R., Prichard, Margaret, H. (Eds.), *Metallogeny of Basic and Ultrabasic Rocks*. Inst. Min. Metall., London, pp. 415-425.
- Mansur, E., Barnes, S.-J., Ferreira Filho, C.F., 2021. The effects of post-cumulus alteration on the distribution of chalcophile elements in magmatic sulfide deposits and implications for the formation of low-S-high-PGE zones: The Luanga deposit, Carajás Mineral Province, Brazil. *The Canadian Mineralogist* 59, 1453-1484.
- Mansur, E.T., Barnes, S.-J., 2020. The role of Te, As, Bi, Sn and Sb during the formation of platinum-group-element reef deposits: Examples from the Bushveld and Stillwater Complexes. *Geochim. Cosmochim. Acta* 272, 235-258.
- Mansur, E.T., Barnes, S.-J., Duran, C.J., 2020. An overview of chalcophile element contents of pyrrhotite, pentlandite, chalcopyrite, and pyrite from magmatic Ni-Cu-PGE sulfide deposits. *Miner. Deposita*.

- Mansur, E.T., Barnes, S.J., Duran, C.J., 2019a. Textural and compositional evidence for the formation of pentlandite via peritectic reaction: Implications for the distribution of highly siderophile elements. *Geology* 47, 351-354.
- Mansur, E.T., Barnes, S.J., Duran, C.J., Sluzhenikin, S.F., 2019b. Distribution of chalcophile and platinum-group elements among pyrrhotite, pentlandite, chalcopyrite and cubanite from the Noril'sk-Talnakh ores: implications for the formation of platinum-group minerals. *Miner. Deposita* 55, 1215-1232.
- Mao, Y.-J., Barnes, S.J., Schoneveld, L., Godel, B., Williams, M., Tang, D., Kang, Z., Qin, K.-Z., 2023. Crystallization of spinel from coexisting silicate and sulfide immiscible liquids: An equilibrium case with postcumulus reactions. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials* 108, 832-846.
- Mao, Y.J., Barnes, S.J., Duan, J., Qin, K.Z., Godel, B.M., Jiao, J.G., 2018. Morphology and Particle Size Distribution of Olivines and Sulphides in the Jinchuan Ni-Cu Sulphide Deposit: Evidence for Sulphide Percolation in a Crystal Mush. *J. Petrol.* 59, 1701-1729.
- Marakushev, A., Bezmen, N., SKUJFIN, P., Smolkin, V., 1986. The petrology of nickel-bearing intrusions and volcanic series in Pechenga (the Kola Peninsula), Metallogeny of basic and ultrabasic rocks (regional presentations), pp. 359-389.
- McClennaghan, M., Averill, S., Kjarsgaard, I., Layton-Matthews, D., Matile, G., McClennaghan, B., Peuraniemi, V., Lehtonen, M., 2011. Indicator mineral signatures of magmatic ni-Cu deposits, Thompson Nickel Belt, central Canada, 25th International Applied Geochemistry Symposium, p. 67e72.
- McDonald, I., 2008a. Platinum-group element and sulphide mineralogy in ultramafic complexes at western Andriamena, Madagascar. *Applied Earth Science* 117, 1-10.
- McDonald, I., 2008b. Platinum-group element and sulphide mineralogy in ultramafic complexes at western Andriamena, Madagascar. *Applied Earth Science Imm Transactions* 117, 1-10.
- McDonough, W.F., Sun, S.-S., 1995. The composition of the Earth. *Chem. Geol.* 120, 223-253.
- Melezhik, V., Sturt, B., Ramsay, D., Nilsson, L., Balashov, Y.A., 1995. The early Proterozoic Pasvik-Pechenga Greenstone Belt: 1: 200,000 geological map, stratigraphic correlation and revision in stratigraphic nomenclature. *Geology of the Eastern Finnmark-Western Kola Peninsula Region. Norges Geologiske Undersøkelse Special Publication* 7, 81-93.
- Melezhik, V.A., Sturt, B.A., 1994. General geology and evolutionary history of the early proterozoic Polmak-Pasvik-Pechenga-Imandra/Varzuga-Ust'Ponoy greenstone belt in the northeastern Baltic Shield. *Earth-Science Reviews* 36, 205-241.
- Mengason, M.J., Piccoli, P.M., Candela, P., 2010. An evaluation of the effect of copper on the estimation of sulfur fugacity ( $f\text{S}_2$ ) from pyrrhotite composition. *Econ. Geol.* 105, 1163-1169.

- Mitrofanov, F.P., Pozhilenco, V.I., Arzamastsev, A., Zh.A.Fedotov, Kolka, V., Korsakova, O., V.V.Lyubtsov, Yu.N.Neradovsky, P.K.Skufin, Смолькин, В., Vetrin, V., Zozulya, D., 2002. Major geological sights of the Kola Peninsula, APATITY.
- Mitrofanov, F.P., Smolkin, V.F., 1995. Magmatism, Sedimentogenesis and Geodynamics of the Pechenga paleorift, Kola Sci. Center RAS, Apatity (in Russian).
- Moilanen, M., Hanski, E., Konnunaho, J., Tormanen, T., Yang, S.H., Lahaye, Y., O'Brien, H., Ilikainen, J., 2020. Composition of iron oxides in Archean and Paleoproterozoic mafic-ultramafic hosted Ni-Cu-PGE deposits in northern Fennoscandia: application to mineral exploration. Miner. Deposita 55, 1515-1534.
- Mungall, J., Su, S., 2005. Interfacial tension between magmatic sulfide and silicate liquids: Constraints on kinetics of sulfide liquation and sulfide migration through silicate rocks. Earth Planet. Sci. Lett. 234, 135-149.
- Mungall, J.E., Andrews, D.R.A., Cabri, L.J., Sylvester, P.J., Tubrett, M., 2005. Partitioning of Cu, Ni, Au, and platinum-group elements between monosulfide solid solution and sulfide melt under controlled oxygen and sulfur fugacities. Geochim. Cosmochim. Acta 69, 4349-4360.
- Mungall, J.E., Brenan, J.M., 2014. Partitioning of platinum-group elements and Au between sulfide liquid and basalt and the origins of mantle-crust fractionation of the chalcophile elements. Geochim. Cosmochim. Acta 125, 265-289.
- Mungall, J.E., Naldrett, A.J., 2008. Ore Deposits of the Platinum-Group Elements. Elements 4, 253-258.
- Naldrett, A., Fedorenko, V., Asif, M., Lin, S., Kunilov, V., Stekhin, A., Lightfoot, P., Gorbachev, N., 1996. Controls on the composition of Ni-Cu sulfide deposits as illustrated by those at Noril'sk, Siberia. Econ. Geol. 91, 751-773.
- Naldrett, A.J., 1969. A Portion of the System Fe—S—O between 900 and 1080 °C and its Application to Sulfide Ore Magmas. J. Petrol. 10, 171-201.
- Naldrett, A.J., 2004a. Magmatic sulfide deposits : geology, geochemistry, and exploration. Springer, 746.
- Naldrett, A.J., 2004b. An overview of PGE deposits in igneous rocks. Pro. IGCP 479, 208.
- Naldrett, A.J., Lightfoot, P.C., Fedorenko, V.A., Doherty, W., Gorbachev, N.S., 1992. Geology and geochemistry of intrusions and flood basalts of the Noril'sk region, USSR, with implications for the origin of the Ni-Cu ores. Econ. Geol. 335, 975-1004.
- Naldrett, A.J., Singh, J., Krstic, S., Li, C., 2000. The Mineralogy of the Voisey's Bay Ni-Cu-Co Deposit,Northern Labrador, Canada: Influence of Oxidation State on Textures andMineral Compositions. Econ. Geol. 95, 889-900.
- Naldrett, A.J., Wilson, A., Kinnaird, J., Chunnett, G., 2009. PGE Tenor and Metal Ratios within and below the Merensky Reef, Bushveld Complex: Implications for its Genesis. J. Petrol. 50, 625-659.
- O'Neill, H.S.C., Dingwell, D.B., Borisov, A., Spettel, B., Palme, H., 1995. Experimental petrochemistry of some highly siderophile elements at high temperatures, and some

- implications for core formation and the mantle's early history. *Chem. Geol.* 120, 255-273.
- Oberthür, T., Li, C., Ripley, E.M., 2011. Platinum-Group Element Mineralization of the Main Sulfide Zone, Great Dyke, Zimbabwe, Magmatic Ni-Cu and PGE Deposits: Geology, Geochemistry, and Genesis. Society of Economic Geologists, p. 0.
- Ohnenstetter, M., Johan, Z.k., Cocherie, A., Fouillac, C., Ohnenstetter, D., Chaussidon, M., Rouer, O., Makovicky, E., Makovicky, M., Karup-moller, S., Vaughan, D.J., Turner, G., Pattrick, R.A.D., Giže, A.P., Lyon, I.C., McDonald, I., 1999. New exploration methods for platinum and rhodium deposits poor in base-metal sulphides. 0371-7453, B119-B150.
- Orlov, V., Laverov, N., 1998. Kola Super deep: Scientific results and research experience. MF" Technoneftegas", Moscow (in Russian).
- Palme, H., 2008. Platinum-group elements in cosmochemistry. *Elements* 4, 233-238.
- Petrov, V.P., 1999. Metamorphism of the Early Proterozoic Baltic Shield. Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity.
- Pina, R., Gervilla, F., Barnes, S.J., Ortega, L., Lunar, R., 2013. Platinum-group elements-bearing pyrite from the Aguablanca Ni-Cu sulphide deposit (SW Spain): a LA-ICP-MS study. *European Journal of Mineralogy* 25, 241-252.
- Power, M.R., Pirrie, D., Jedwab, J., Stanley, C.J., 2004. Platinum-group element mineralization in an As-rich magmatic sulphide system, Talntry, southwest Scotland. *Mineral. Mag.* 68, 395-411.
- Prichard, H.M., Fisher, P.C., McDonald, I., Knight, R.D., Sharp, D.R., Williams, J.P., 2013a. The Distribution of PGE and the Role of Arsenic as a Collector of PGE in the Spotted Quoll Nickel Ore Deposit in the Forrestania Greenstone Belt, Western Australia. *Econ. Geol.* 108, 1903-1921.
- Prichard, H.M., Knight, R.D., Fisher, P.C., McDonald, I., Zhou, M.F., Wang, C.Y., 2013b. Distribution of platinum-group elements in magmatic and altered ores in the Jinchuan intrusion, China: an example of selenium remobilization by postmagmatic fluids. *Miner. Deposita* 48, 767-786.
- Putnis, A., 1992. An introduction to mineral sciences. Cambridge University Press.
- Qi, L., Gao, J.F., Huang, X.W., Hu, J., Zhou, M.F., Zhong, H., 2011. An improved digestion technique for determination of platinum group elements in geological samples. *J. Anal. At. Spectrom.* 26, 1900-1904.
- Qi, L., Zhou, M.-F., 2008. Platinum-group elemental and Sr-Nd-Os isotopic geochemistry of Permian Emeishan flood basalts in Guizhou Province, SW China. *Chem. Geol.* 248, 83-103.
- Qi, L., Zhou, M.F., Wang, C.Y., 2004. Determination of low concentrations of platinum group elements in geological samples by ID-ICP-MS. *J. Anal. At. Spectrom.* 19, 1335-1339.
- Savard, D., Barnes, S.-J., Meisel, T., 2010. Comparison between Nickel-Sulfur Fire Assay Te Co-precipitation and Isotope Dilution with High-Pressure Asher Acid Digestion for

- the Determination of Platinum-Group Elements, Rhenium and Gold. *Geostand. Geoanal. Res.* 34, 281-291.
- Schoneveld, L., Barnes, S.J., Williams, M., Le Vaillant, M., Paterson, D., 2020. Silicate and Oxide Mineral Chemistry and Textures of the Norilsk-Talnakh Ni-Cu-Platinum Group Element Ore-Bearing Intrusions. *Econ. Geol.* 115, 1227-1243.
- Sinyakova, E.F., Kosyakov, V.I., 2012. The behavior of noble-metal admixtures during fractional crystallization of As- and Co-containing Cu–Fe–Ni sulfide melts. *Russian Geology and Geophysics* 53, 1055-1076.
- Sinyakova, E.F., Kosyakov, V.I., Borisenko, A.S., 2017. Effect of the presence of As, Bi, and Te on the behavior of Pt metals during fractionation crystallization of sulfide magma. *Doklady Earth Sciences* 477, 1422-1425.
- Sixth-Geological-Unit, 1984. Geology of the Baijiaozuizi Cu–Ni sulfide deposit.
- Smith, J.M., Ripley, E.M., Li, C.S., Shirey, S.B., Benson, E.K., 2022. Magmatic origin for the massive sulfide ores in the sedimentary country rocks of mafic-ultramafic intrusions in the Midcontinent Rift System. *Miner. Deposita* 57, 1189-1210.
- Smolkin, V., 1977. Petrology of the Pilgijärvi ore-bearing intrusion (Pechenga). VINITI 2114, 1-216.
- Smolkin, V., 1992. Komatiitic and picritic magmatism of the Early Precambrian Baltic Shield. Nauka, St. Petersburg.
- Smolkin, V., Pakhomovskiy, Y., 1985. The petrogenetic significance of the olivine-chrome spinelide assemblage in pechenga ultramafites. *Int. Geol. Rev.* June 1985, 709-726.
- Smolkin, V., Skufin, P., Mitrofanov, F., Mokrousov, V., 1996. Stratigraphy and volcanism in the early Proterozoic Pechenga structure (Kola Peninsula). *Stratigraphy and Geological Corelation* 4, 78-94.
- Smolkin, V.F., 1997. The Paleoproterozoic (2.5–1.7 Ga) Midcontinent rift system of the northeastern Fennoscandian Shield. *Can. J. Earth Sci.* 34, 426-443.
- Smolkin, V.F., 2005. Kola–Norwegian province. Early Proterozoic, in: Glebovitskii, V.A. (Ed.), Early Precambrian of the Baltic Shield. St. Nauka: , Petersburg, Russia, pp. 59–124.
- Smolkin, V.F., Lokhov, K.I., Skublov, S.G., Sergeeva, L.Y., Lokhov, D.K., Sergeev, S.A., 2018. Paleoproterozoic Keulik–Kenirim Ore-Bearing Gabbro–Peridotite Complex, Kola Region: A New Occurrence of Ferropicritic Magmatism. *Geology of Ore Deposits* 60, 142-171.
- Song, X.-Y., Wang, K.-Y., Barnes, S.J., Yi, J.-N., Chen, L.-M., Schoneveld, L.E., 2020. Petrogenetic insights from chromite in ultramafic cumulates of the Xiarihamu intrusion, northern Tibet Plateau, China. *Am. Mineral.* 105, 479-497.
- Song, X.Y., 2004. Geochemistry of permian flood basalts and related ni-cu-(pge) sulfide-bearing sills in Yangliuping, Sichuan province, China. The University of Hong Kong, Hong Kong.
- Song, X.Y., Danyushevsky, L.V., Keays, R.R., Chen, L.M., Wang, Y.S., Tian, Y.L., Xiao, J.F., 2012. Structural, lithological, and geochemical constraints on the dynamic

- magma plumbing system of the Jinchuan Ni-Cu sulfide deposit, NW China. Miner. Deposita 47, 277-297.
- Song, X.Y., Keays, R.R., Zhou, M.F., Qi, L., Ihlenfeld, C., Xiao, J.F., 2009. Siderophile and chalcophile elemental constraints on the origin of the Jinchuan Ni-Cu-(PGE) sulfide deposit, NW China. Geochim. Cosmochim. Acta 73, 404-424.
- Song, X.Y., Qi, H.W., Hu, R.Z., Chen, L.M., Yu, S.Y., Zhang, J.F., 2013. Formation of thick stratiform Fe-Ti oxide layers in layered intrusion and frequent replenishment of fractionated mafic magma: Evidence from the Panzhihua intrusion, SW China. Geochem. Geophys. Geosyst. 14, 712-732.
- Song, X.Y., Zhou, M.F., Cao, Z.M., 2004. Genetic relationships between base-metal sulfides and platinum-group minerals in the Yangliuping Ni-Cu-(PGE) sulfide deposit, southwestern China. Can. Mineral. 42, 469-483.
- Song, X.Y., Zhou, M.F., Cao, Z.M., Sun, M., Wang, Y.L., 2003. Ni-Cu-(PGE) magmatic sulfide deposits in the Yangliuping area, Permian Emeishan Igneous province, SW China. Miner. Deposita 38, 831-843.
- Song, X.Y., Zhou, M.F., Hou, Z.Q., Cao, Z.M., Wang, Y.L., Li, Y.G., 2001. Geochemical constraints on the mantle source of the upper permian Emeishan continental flood basalts, southwestern China. Int. Geol. Rev. 43, 213-225.
- Song, X.Y., Zhou, M.F., Tao, Y., Xiao, J.F., 2008. Controls on the metal compositions of magmatic sulfide deposits in the Emeishan large igneous province, SW China. Chem. Geol. 253, 38-49.
- Spiridonov, E.M., Kulagov, E.A., Serova, A.A., Kulikova, I.M., Korotaeva, N.N., Sereda, E.V., Tushentsova, I.N., Belyakov, S.N., Zhukov, N.N., 2015. Genetic Pd, Pt, Au, Ag, and Rh mineralogy in Noril'sk sulfide ores. Geology of Ore Deposits 57, 402-432.
- Staude, S., Oelze, M., Markl, G., 2022. Multi-stage sulfide evolution of the Moran Ni sulfide ore, Kambalda, Western Australia: insights into the dynamics of ore forming processes of komatiite-hosted deposits. Miner. Deposita 57, 1-21.
- Staude, S., Scharrer, M., Markl, G., Simon, I., Pfaff, K., Monecke, T., Blanc, P., 2023. Hydrothermal Pentlandite  $(\text{Ni},\text{Fe})_9\text{S}_8$  from Kambalda, Western Australia: Occurrences, Formation Conditions, and Association with Orogenic Gold. The Canadian Journal of Mineralogy and Petrology 61, 239-271.
- Stekhin, A.I., 1994a. Mineralogical and geochemical characteristics of the Cu-Ni ores of the Oktyabr'sky and Talnakh deposits, in: Nightfoot, P.C., Nalddret, A.J. (Eds.), Proceedings of the Sudbury-Noril'sk Symposium. Geological Survey, Ontario, pp. 217–230.
- Stekhin, A.I., 1994b. Mineralogical and geochemical characteristics of the Cu-Ni ores of the Oktyabr'sky and Talnakh deposits, in: Nightfoot, P.C., Nalddret, A.J. (Eds.), Proceedings of the Sudbury-Noril'sk Symposium. Geological Survey, Ontario.
- Su, S., Li, C., Zhou, M.-F., Ripley, E.M., Qi, L., 2008. Controls on variations of platinum-group element concentrations in the sulfide ores of the Jinchuan Ni-Cu deposit, western China. Miner. Deposita 43, 609-622.

- Sugaki, A., 1998. High form of pentlandite and its thermal stability. *Am. Mineral.* 83, 133-140.
- Tang, D., Qin, K., Mao, Y., Evans, N.J., 2022. Magnetite geochemistry and iron isotope signature of disseminated and massive mineralization in the Kalatongke magmatic CuNi sulfide deposit, northwest China. *Chem. Geol.* 605, 120965.
- Tao, Y., Li, C., Hu, R., Ripley, E.M., Du, A., Zhong, H., 2007. Petrogenesis of the Pt-Pd mineralized Jinbaoshan ultramafic intrusion in the Permian Emeishan Large Igneous Province, SW China. *Contrib. Mineral. Petrol.* 153, 321-337.
- Tao, Y., Li, C., Song, X.-Y., Ripley, E.M., 2008. Mineralogical, petrological, and geochemical studies of the Limahe mafic–ultramafic intrusion and associated Ni–Cu sulfide ores, SW China. *Miner. Deposita* 43, 849-872.
- Theriault, R.D., Barnes, S.-J., 1998. Compositional variations in Cu-Ni-PGE sulfides of the Dunka Road Deposit, Duluth Complex, Minnesota; the importance of combined assimilation and magmatic processes. *The Canadian Mineralogist* 36, 869-886.
- Tomkins, A.G., 2010. Wetting facilitates late-stage segregation of precious metal-enriched sulfosalt melt in magmatic sulfide systems. *Geology* 38, 951-954.
- Toulmin, P., Barton, P.B., 1964. A thermodynamic study of pyrite and pyrrhotite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 28, 641-671.
- Tredoux, M., Lindsay, N.M., Davies, G., Nald, I., 1995. The fractionation of platinum-group elements in magmatic systems, with the suggestion of a novel causal mechanism. *S. Afr. J. Geol.* 98, 157-167.
- Waal, S.A.D., Xu, Z.G., Li, C.S., Mouri, H., 2004. Emplacement of viscous mushes in the Jinchuan ultramafic intrusion, western China. *Can Miner. Can. Mineral.* 42, 371-392.
- Walker, R.J., Morgan, J.W., Horan, M.F., Czamanske, G.K., Krogstad, E.J., Fedorenko, V.A., Kunilov, V.E., 1994. Re-Os isotopic evidence for an enriched-mantle source for the Noril'sk-type, ore-bearing intrusions, Siberia. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 4179-4197.
- Wang, C.Y., Prichard, H.M., Zhou, M.-F., Fisher, P.C., 2008. Platinum-group minerals from the Jinbaoshan Pd–Pt deposit, SW China: evidence for magmatic origin and hydrothermal alteration. *Miner. Deposita* 43, 791.
- Wang, C.Y., Zhou, M.-F., 2006. Genesis of the Permian Baimazhai magmatic Ni–Cu–(PGE) sulfide deposit, Yunnan, SW China. *Miner. Deposita* 41, 771-783.
- Ward, L.A., Holwell, D.A., Barry, T.L., Blanks, D.E., Graham, S.D., 2018. The use of magnetite as a geochemical indicator in the exploration for magmatic Ni-Cu-PGE sulfide deposits: A case study from Munali, Zambia. *Journal of Geochemical Exploration* 188, 172-184.
- Wei, B., Wang, J., 2023. Percolation of sulfide liquid through semi-consolidated silicate cumulates: Textural evidence from breccia ores in the Kalatongke Cu-Ni sulfide deposit, NW China. *Journal of Asian Earth Sciences* 253, 105706.

- Wirth, R., 2004. Focused Ion Beam (FIB): A novel technology for advanced application of micro- and nanoanalysis in geosciences and applied mineralogy. European Journal of Mineralogy 16, 863-876.
- Wirth, R., Reid, D., Schreiber, A., 2013. Nanometer-sized platinum-group minerals (PGM) in base metal sulfides: New evidence for an orthomagmatic origin of the Merensky Reef PGE ore deposit, Bushveld Complex, South Africa. The Canadian Mineralogist 51, 143-155.
- Wood, S.A., 2002. The aqueous geochemistry of the platinum-group elements with applications to ore deposits, The geology, geochemistry, mineralogy, mineral beneficiation of the platinum-group elements, pp. 211-250.
- Xu, Y., Chung, S.-L., Jahn, B.-m., Wu, G., 2001. Petrologic and geochemical constraints on the petrogenesis of Permian-Triassic Emeishan flood basalts in southwestern China. Lithos 58, 145-168.
- Yang, S.H., Qu, W.J., Tian, Y.L., Chen, J.F., Yang, G., Du, A.D., 2008. Origin of the inconsistent apparent Re-Os ages of the Jinchuan Ni-Cu sulfide ore deposit, China: Post-segregation diffusion of Os. Chem. Geol. 247, 401-418.
- Yao, Z., Mungall, J.E., 2022. Transport and deposition of immiscible sulfide liquid during lateral magma flow. Earth-Science Reviews, 103964.
- Yin, S., Wirth, R., He, H., Ma, C., Pan, J., Xing, J., Xu, J., Fu, J., Zhang, X.-N., 2022. Replacement of magnetite by hematite in hydrothermal systems: A refined redox-independent model. Earth Planet. Sci. Lett. 577, 117282.
- Yin, S., Wirth, R., Ma, C.Q., Xu, J.N., 2019. The role of mineral nanoparticles at a fluid-magnetite interface: Implications for trace-element uptake in hydrothermal systems. Am. Mineral. 104, 1180-1188.
- Yudovskaya, M.A., Kinnaird, J.A., Grobler, D.F., Costin, G., Abramova, V.D., Dunnett, T., Barnes, S.-J., 2017. Zonation of Merensky-Style Platinum-Group Element Mineralization in Turfspruit Thick Reef Facies (Northern Limb of the Bushveld Complex)\*. Econ. Geol. 112, 1333-1365.
- Zak, S., Makarov, V., Kochnev-Pervukhov, V., Proskuryokov, V., Zaskind, E., Batashev, E., Kolesnikov, G., 1982. Geology, Magmatism and Ore Formation in the Pechenga Ore Field. Nedra, Leningrad, 112.
- Zhang, M., Li, Y., 2021. Breaking of Henry's law for sulfide liquid–basaltic melt partitioning of Pt and Pd. Nat. Commun. 12, 5994.
- Zhong, H., Zhou, X.H., Zhou, M.F., Sun, M., Liu, B.G., 2002. Platinum-group element geochemistry of the Hongge Fe-V-Ti deposit in the Pan-Xi area, southwestern China. Miner. Deposita 37, 226-239.
- Zientek, M.L., Likhachev, A.P., Kunilov, V.E., Barnes, S.J., Meier, A.L., Carlson, R.R., Briggs, P.H., Fries, T.L., Adrian, B.M., Lightfoot, P.C., 1994. Cumulus processes and the composition of magmatic ore deposits: examples from the Talnakh District, Russia. Proceedings of the Sudbury - Noril'sk Symposium Special volume, 373-392.

- 翟明国, 吴福元, 胡瑞忠, 蒋少涌, 李文昌, 王汝成, 王登红, 齐涛, 秦克章, 温汉捷, 2019.  
战略性关键金属矿产资源: 现状与问题. 中国科学基金 33, 106-111.
- 马腾, 张万益, 贾德龙, 2019. 铂资源现状与需求趋势. 矿产保护与利用 39, 8.
- 宋谢炎, 2012. "小岩体成大矿"的核心——岩浆通道系统成矿原理, 特征及找矿标志. 西北地质.
- 宋谢炎, 康健, 隆廷茂, 李晓栋, 王永才, 李德贤, 艾启兴, 卢建全, 2023. 甘肃金川超大型 Ni-Cu-PGE 硫化物矿床岩浆通道分枝构造及其深部找矿意义. 地球科学与环境学报 45(05), 1049-1062.
- 汤中立, 1990. 金川硫化铜镍矿床成矿模式. 现代地质, 55-64.
- 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. 地质出版社.
- 王淑玲, 2007. 我国铂族金属开发状况, 中国首届铂业高层论坛, pp. 33-40.
- 王焰, 钟宏, 曹勇华, 魏博, 陈晨, 2020. 我国铂族元素、钴和铬主要矿床类型的分布特征及成矿机制. Chinese Science Bulletin 65, 3825-3838.

## 致谢

连雨不知春去，一晴方觉夏深。三年的博士后工作已告一段落，在这期间，我收获了学多，也成长了许多。自硕博阶段的学习开始，我已在中国科学院地球化学研究所度过了 7 年多的时光。在这离别之际，有许多的不舍和感悟涌上心头。

首先要感谢我的合作导师宋谢炎研究员。宋老师工作态度认真、严谨、负责，是值得我终生学习的楷模。宋老师倾注了大量的时间和精力，通过循循善诱的方式，让我逐渐明白了科研工作的意义以及方式方法，让我从学习写文章转变到独立完成文章撰写工作。此外，宋老师耐心的教导让我理解做科研需要短期规划和长期规划。短期规划需要考虑如何将已有的想法和手里的数据尽快写成文章并发表，需要考虑到这些想法和数据能发表多少不同水平的文章。长期规划则是要考虑目前的研究结束以后，下一个研究要做什么。有了短期和长期规划，科研工作才能持续、高效的开展。宋老师教我的工作方法和思维方式将让我受益终身。此外，博士后工作期间，宋老师也给予了我宽松的环境，在我家里有事的时候，宋老师不曾因我的频繁请假而责怪，反而是给予了极大的关心和支持。

感谢课题组陈列锰师兄和于宋月研究员在我工作中提供的指导与帮助。感谢德国波茨坦地球科学研究中心 Richard Wirth 教授在我研究工作提供的理论和技术指导以及鼓励。感谢天体中心李世杰研究员的支持，李老师提供的陨石样品是我们进一步探索 PGE 的地球化学行为的基础。同时，感谢课题组邓宇峰师兄、何海龙师兄、胡君豪师兄、李响师兄、康健师弟、隆廷茂师弟、李晓栋师弟、陈文师弟、朱丽娟师妹，在我有需要的时候总是无私的伸出援手。在此，尤其要向何海龙师兄表示感谢。在我遇到困难时，何海龙师兄总会耐心的给我解答问题。给我印象最深刻的是何师兄在忙完自己的工作后，在凌晨抽出休息时间与我探讨并解答我的问题。为了方便我理解，何师兄洋洋洒洒写下数页的文档，从他自己的感悟、到如何厘清问题的脉络、再到如何清晰地表达均做了详细的讲解。与何师兄的讨论让我深受启发，也拓展了我的知识面。此外，感谢地大武汉的姚卓森老师，与你的讨论让我受益颇多。

感谢中国科学院地球化学研究所的郑文勤老师、戴智慧老师、文愿运老师、李瑞老师和王大鹏老师以及刘世荣研究员在分析测试中给予的帮助和支持。还要

感谢南京大学内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室的陈佳妮老师在透射电镜分析工作中提供的帮助与支持。

另外，我要特别感谢成都理工大学的邓斌老师、王辰老师和赵德军老师。虽然我早已离开母校，但你们依旧给予了我很多的关心和支持。感谢好友汪殿钟、杨林飞、陈应华、韦晨、蒋家俊、胡换龙、吴涛，以及李张建、朱瑶、春丽、黄欢、书记、段磊、波波、徐展、小袁、浩子，谢谢你们的帮助、支持与陪伴。

最后，我要感谢父母对我的理解和支持。感谢我的妻子李榕女士，你的理解、陪伴、鼓励与支持，是我不懈往前的动力，是我顺利完成博士后工作的保障。

2024年03月

贵阳

## 作者简历

梁庆林，男，1991 年出生于四川省成都市。

2011-09 至 2015-06，在成都理工大学地球科学学院地质系获得学士学位。

2015-09 至 2020-09，在中国科学院地球化学研究所获得矿物学、岩石学、矿床学博士学位。

2019-01 至 2019-06，在德国波茨坦地球科学研究中心访问交流。

2020-09 至 2024-03，在中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室进行博士后研究工作。

## 博士期间发表的学术论文和参与项目

### 已发表的学术论文:

1. Liang, Q.-L., Song, X.-Y.\* , Wirth, R., Chen, L.-M., and Dai, Z.-H., 2019, Implications of nano-and micrometer-size platinum-group element minerals in base metal sulfides of the Yangliuping Ni-Cu-PGE sulfide deposit, SW China: **Chemical Geology**, v. 517, p. 7-21
2. Liang Q.-L., Xie Z., Song X.-Y.\* , Wirth R., Xia Y. and Cline J. (2021) Evolution of invisible Au in arsenian pyrite in Carlin-type Au deposits. **Economic Geology**. 116, 515-526
3. 宋谢炎, 邓宇峰, 颉炜, 陈列锰, 于宋月, 梁庆林, 2018, 新疆黄山—镜儿泉铜镍成矿带岩浆作用与区域走滑构造的关系, **地球科学与环境学报**, 40 (05): 505-519

### 获得奖项:

1. 2018 年, 获“纳米地球科学国际研讨会优秀青年报告奖”
2. 获 2018-2019 学年“中国科学院大学三好学生”称号
3. 获 2018-2019 学年“中国科学院大学优秀学生干部”称号
4. 获“中国科学院 2019 年度朱李月华优秀博士生奖”

### 参与的研究项目:

1. 国家自然科学基金委员会, 重点项目, 416303316, 新疆黄山-镜儿泉成矿带对俯冲-碰撞过程中镁铁-超镁铁岩浆活动与铜镍硫化物矿床作用的启示, 2017-01-01 至 2021-12-31, 280 万元, 结题, 参与
2. 国家自然科学基金委员会, 面上项目, 41772067, 贱金属硫化物中铂族元素赋存状态的聚焦离子束-扫描电镜-透射电镜研究-以世界级金川铜镍硫化物矿床为例, 2018-01-01 至 2021-12-31, 70 万元, 结题, 参与
3. 国家自然科学基金委员会, 面上项目, 41873026, Mg-Fe 同位素对东昆仑造山带夏日哈木和石头坑德含铜镍硫化物岩体地幔源区的制约, 2019-01-01 至 2022-12-31, 65 万元, 结题, 参与

## 博士后期间发表的学术论文和参与项目

### 已发表的学术论文：

1. Liang Q.-L., Song X.-Y.\* , Wirth R., Chen L.-M., Yu S.-Y., Krivolutskaya N. A. and Dai Z.-H. (2022) Thermodynamic conditions control the valences state of semimetals thus affecting the behavior of PGE in magmatic sulfide liquids. **Geochimica et Cosmochimica Acta** 321, 1-15.
2. Liang Q.-L.\* , Song X.-Y., Long T.-M., Wirth R. and Dai Z.-H. (2023) The effect of platinum-group minerals on differentiation of platinum-group elements in magmatic sulfide deposits: Evidence from the Cu-Ni-PGE deposits in the Yangliuping area of the Emeishan large igneous province, SW China. **Chemical Geology**. 636, 121645.
3. Liang Q.-L.\* , Song X.-Y., Smolkin V., Krivolutskaya N. A., Yu S.-Y., Chen L.-M. (2024) Mineralogy and geochemistry of magnetite in the Zhdanov deposit at the Pechenga ore field: implications for the formation of magmatic sulfide ores. **Journal of Asian Earth Sciences**, 259:105903.
4. Jian Kang; Xie-Yan Song; Ting-Mao Long; **Qing-Lin Liang**; Stephen J. Barnes; Lie-Meng Chen; De-Xian Li; Qi-Xing Ai; Ya-Lin Gao; Lithologic and Geochemical Constraints on the Genesis of a Newly Discovered Orebody in the Jinchuan Intrusion, NW China, **Economic Geology**, 2022, 117(8): 1809-1825.
5. Long T.-M., Song X.-Y., Kang J., Liang Q.-L., Wang Y.-C., Li D.-X., Ai Q.-X., Suo W.-D. and Lu J.-Q. (2023) Genesis of No. 2 orebody of the Jinchuan magmatic Ni-Cu-PGE sulfide deposit, NW China: New constraints from the newly discovered deep extension. **Mineralium Deposita**, 58, 1317-1332.
6. Wei Xie; Yin Lu; Xie-Yan Song; Yu-Feng Deng; **Qing-Lin Liang**; Jun-Nian Yi; A late Carboniferous bimodal volcanic suite before closure of the North Tianshan Ocean at the southwestern margin of the Central Asian Orogenic Belt, **Journal of Asian Earth Sciences**, 2022, 226: 105090.

**参与的研究项目：**

1. 国家自然科学基金委员会，青年项目，42303019，杨柳坪超大型 Cu-Ni-PGE 矿床硫化物熔体固化过程铂族元素地球化学行为精细研究，2024-01-01 至 2026-12-31，30 万元，**在研**，主持
2. 中国科学院，特别研究助理资助项目，铂族元素赋存状态纳米地球化学及成因意义研究，2022-01-01 至 2023-12-31，80 万元，**在研**，主持
3. 国家自然科学基金委员会，面上项目，42073044，卡林型金矿黄铁矿中金的赋存状态及微观富集机理: EPMA-NanoSIMS-FIB-SEM-(球差校正)TEM 方法组合研究, 2021-01-01 至 2024-12-31, 61 万元, **在研**, 参与
4. 国家自然科学基金委员会，面上项目, 42273074, 斑岩型银(Ag)矿床中银的精细赋存结构及富集规律, 2023-01-01 至 2026-12-31, 58 万元, **在研**, 参与
5. 国家自然科学基金委员会,面上项目, 42173020,镁铁—超镁铁质岩体冷却速率研究:来自攀西地区白马岩体橄榄石元素和 Mg-Fe 同位素环带的启示, 2022-01-01 至 2025-12-31,61 万元, **在研**, 参与