

金川铜镍矿床龙首矿区半金属元素与铂族元素地球化学特征及成因意义

江金进^{1, 3}, 宋谢炎^{2*}, 陈列锰², 王亮¹, 符志强¹

1. 成都理工大学 核技术与自动化工程学院, 成都 610059; 2. 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, 贵阳 550002; 3. 贵州省国土资源勘测规划研究院, 贵阳 550004

摘要: 岩浆硫化物矿床中的铂族元素矿物主要是与半金属元素的化合物, 但有关这些半金属元素在岩浆系统中的行为的研究却甚少。对金川龙首矿区不同类型矿石的 Cu、Ni、铂族元素和半金属元素的分析研究发现, 在熔离过程中这些半金属元素会与铂族元素一起进入硫化物熔浆中, 在硫化物熔浆分离结晶过程中倾向于在残余熔体中富集, 在单硫化物固溶体分离过程中部分半金属元素趋于进入镍黄铁矿中。由于半金属元素与铂族元素(PGE), 特别是 Pt 和 Pd, 具有很强的亲和力, 所以在半金属元素达到铂族矿物结晶所需要的饱和浓度前, 其存在会阻碍 PGE 进入金属硫化物(BMS)中。此外, 金川矿床 S/Se 值的变化不仅受同化混染作用及硫化物熔离强度的影响, 还受后期热液蚀变作用的影响。

关键词: 金川; 铜镍硫化物矿床; 半金属元素; 铂族元素

中图分类号: P618.4 文献标志码: A 文章编号: 1007-2802(2014)06-0882-11 doi: 10.3969/j.issn.1007-2802.2014.06.018

Geochemistry and Petrogenetic Significances of Semimetal and Platinum Group Elements of the Longshou Mine of the Jinchuan Ni-Cu Sulfide Deposit

JIANG Jin-jin^{1,3}, SONG Xie-yan^{2*}, CHEN Lie-meng², WANG Liang¹, FU Zhi-qiang¹

1. Nuclear Technology and Automation Engineering, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China;

2. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 3. Guizhou Land Survey and Plan Institute, Guiyang, Guizhou 550004, China

Abstract: Semimetal elements are important elements in the formation of platinum group element minerals (PGM) in sulfide deposits, but behaviors of these elements in magmatic systems are not well known. The contents of Cu, Ni, platinum group elements (PGE) and semimetal elements of different types of sulfide ores in the Longshou mine of the Jinchuan deposit had been measured. We found that the semimetal elements were concentrated in the sulfide melt along with PGE during melting process, which is consistent with prior studies. In the subsequent crystallization of monosulfide solid solution from the sulfide melt, the semimetal elements remained in the residual sulfide liquid since their incompatibility. However, some semimetal elements partitioned into pentlandite during MSS fractionation. Semimetal elements show chemical affinities with PGE, particularly Pt and Pd, therefore, the semimetal elements kept PGE in the residual sulfide melt until the semimetal elements became saturation to crystallize PGM. In addition to above findings, this study found that the variations of S/Se in the Longshou mine of the Jinchuan deposit were influenced by strength of sulfide segregation, crustal contamination and hydrothermal alteration.

Key words: Jinchuan; Ni-Cu sulfide deposit; semimetal elements; platinum group elements

岩浆 Ni-Cu-PGE 硫化物矿床是从镁铁质—超镁铁质岩浆中熔离出来的硫化物熔体分离结晶形成的(Naldrett, 2004)。在大多数岩浆 Ni-Cu-PGE 硫

化物矿床中, 半金属元素(如 As、Bi、Sb、Se、Te)与铂族元素(PGE)关系密切, 尤其是与 Pt 和 Pd(Hanley, 2007; Helmy *et al.*, 2007, 2010; Tomkins,

收稿日期 2013-10-10 收到, 2013-12-13 改回

基金项目: 矿床地球化学国家重点实验室开放基金项目(SKLOGD-ZY125-06); 国家自然科学基金项目(40973038, 41003022, 41172090)

第一作者简介: 江金进(1988—), 男, 硕士研究生, 研究方向: 矿床地球化学. E-mail: 3j692032@sina.com

* 通讯作者简介: 宋谢炎(1962—), 研究员, 博士生导师, 研究方向: 岩石与矿床地球化学. E-mail: songxieyan@vip.gyig.ac.cn.

2010;Godel *et al.*, 2012)。Pt 和 Pd 可以与 As、Bi、Sb、Se、Te 中的一个或多个络合形成铂族元素矿物(PGM) (Cabri, 2002), 常见的 PGM 有: 砷铂矿(PtAs₂)、碲铂矿(PtTe₂)、铋铋矿(PdBi₂)、碲铋矿(PdBiTe)、硒铋矿(PdBiSe)等。虽然 As、Bi、Sb、Se、Te 等半金属元素是形成 PGM 的重要元素, 但迄今为止对这些元素在硫化物熔体中的行为知之甚少。究其原因, 是因为这些元素在矿石中的含量很低, 仅百万分之几($n \times 10^{-6}$), 甚至更低, 特别是在贱金属硫化物(BMS)中的含量一般低于电子探针的检出限, 很难弄清它们在硫化物矿物中的含量和分布。然而, 近年来随着分析技术的改善, 特别是激光剥蚀电感耦合等离子体质谱法(LA-ICP-MS)的广泛应用, 对 BMS 中这些半金属元素与 PGE 关系的研究有了不少进展 (Hutchinson and McDonald, 2008; Helmy *et al.*, 2010; Tomkins, 2010; Dare *et al.*, 2010a, 2010b, 2011), 但仍有许多问题有待进一步研究确认, 如 PGM 的结晶与硫化物熔体中半金属元素和 PGE 含量的关系? 硫化物熔体分离结晶如何控制 PGM 的结晶? 目前国内对这方面的研究尚十分薄弱(甘肃省地质矿产局第六地质队, 1984; 汤中立和李文渊, 1995)。为此, 本文以金川矿

床龙首矿区(主要包括 58 号矿体、Ⅲ号岩体、I 号岩体和部分 II 号岩体)为例, 对各类矿石的 Cu、Ni、PGE 和半金属元素(As、Bi、Sb、Se、Te)进行分析, 目的在于探讨该矿床的半金属元素与 Cu、Ni 和 PGE 之间的关系及其所反映的矿床成因信息。

1 区域地质概况

金川含矿超基性岩体位于华北板块西南缘阿拉善地块龙首山隆起的东南端, 呈似岩墙状不整合侵入于元古界龙首山群白家咀子组混合岩、片麻岩和大理岩中。该岩体长约 6500 m, 宽 20~527 m, 最大延深大于 1100 m, 东西两端被第四系覆盖, 地表出露面积 1.34 km²。岩体总体走向北西 50°, 倾向南西, 倾角 50°~80°。区域内断裂构造较发育, 根据断层展布方向可划分为 4 组, 分别为北西-南东向区域逆冲断层(F₁)和一些小型逆断层, 北东东-南西西向左旋走向滑动断层(F₈、F₁₆₋₁、F₂₃), 北北西-南南东向右旋走向滑动断层(F₁₀)和北东-南西走向正断层(F₁₇)。金川岩体就是被一系列北东东-南西西向断层(F₈、F₁₆₋₁和 F₂₃)分割成 4 段, 由西至东依次为Ⅲ、I、II、IV 号岩体(图 1a), 其中已探明储量具巨大经济价值的 3 个主矿体分别赋存于 II 号岩体西

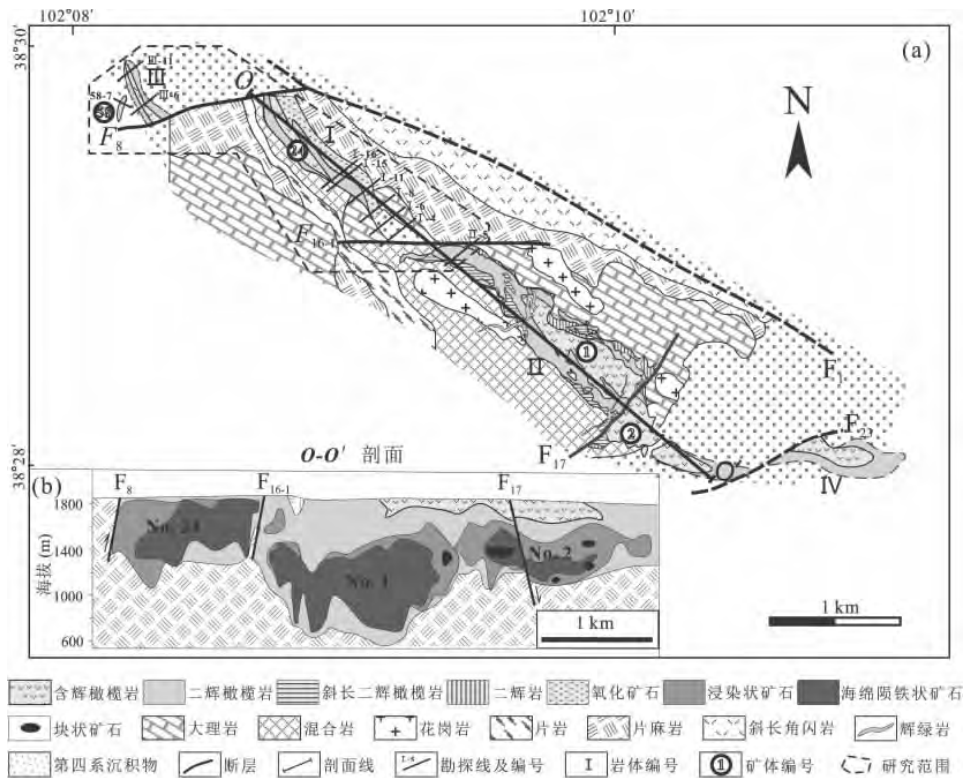


图 1 金川 Ni-Cu-(PGE)硫化物矿床地质简图(a)及主横剖面(b)

(据甘肃省地质矿产局第六地质队 1984 和 Song *et al.*, 2012 略改)

Fig. 1 Simplified geological map of the Jinchuan Ni-Cu-(PGE) sulfide deposit (a) and the main cross section (b) (modified after the No. 6 Geological Unit of Gansu Geological and Resources Bureau, 1984; and Song *et al.*, 2012.)

部、东部的1号、2号矿体以及赋存于I号岩体的24号矿体(图1b)。金川岩体主要岩相为二辉橄榄岩,其次为含二辉橄榄岩、斜长二辉橄榄岩、橄榄二辉岩和橄榄辉石岩,各岩相间没有明显界线(甘肃省地质矿产局第六地质队,1984;汤中立和李文渊,1995)。

龙首矿区分4个采区,由东到西依次为:东采区(II号岩体6行~I号岩体9行)、中采区(9行~18行)、西一采区(18行~34行)、西二采区(III号岩体和58号矿体)。东采区由3部分组成:II号岩体1号矿体西延部分,I号岩体主矿体(24号矿体),I号岩体6~8行的富铜盲矿体(主要分布在1400~1070 m范围内)。II号岩体西延部分的1号矿体,呈细长透镜状产出,总体上西宽东窄,尖灭于I号岩体8行附近。富铜盲矿体不仅铜品位高,其Cu/Ni值也大于1。该矿体全长170 m,最大厚度40 m左右,呈透镜状产出,沿走向、倾向变化不大。24号矿体长1100~1300 m,宽10~200 m,厚10~175 m,矿体主要呈似层状产出,沿走向、倾向膨缩现象明显,呈波状延伸,局部呈分枝复合现象。III号岩体主矿体埋藏较浅,长400余米,东部厚约100~150 m,向西逐变薄尖灭。58号矿体长约360 m,宽十余米,总体走向为北东25°,与III号岩体主矿体大致呈52°左右的交角,倾向北西(金川集团有限公司地质勘察院,2011)。龙首矿区矿石类型齐全,浸染状矿石、海绵陨铁状矿石、块状矿石和富铜(铂)矿石均有出露。

2 样品采集及测试方法

本次研究样品均采自龙首矿区地下采场,尽量选择新鲜未蚀变的样品进行Cu、Ni、PGE和半金属元素分析。测试样品共计23件,均为矿石样品,其中浸染状矿石样品(S含量小于5%)4件,海绵陨铁状矿石样品(S含量为5%~15%)11件,块状矿石样品(S含量大于15%)3件,采自I号岩体6~8行富铜盲矿体的富铜矿石样品(Cu/Ni>1)5件,具体采样位置可结合图1和表1。

矿石样品的Cu、Ni、S和半金属元素(As、Bi、Sb、Se、Te)的测试在澳实(广州)分析检测有限公司完成,分析采用四酸消解,等离子质谱等量测试(As检出限 0.2×10^{-6} ~ 500×10^{-6} ,Bi检出限 0.01×10^{-6} ~ 500×10^{-6} ,Sb检出限 0.05×10^{-6} ~ 500×10^{-6} ,Se检出限 0.5×10^{-6} ~ 500×10^{-6} ,Te检出限 0.05×10^{-6} ~ 500×10^{-6} ,Cu检出限 10×10^{-6} ~ 100000×10^{-6} ,Ni检出限 10×10^{-6} ~ 100000×10^{-6})。全硫分析采用Leco红外感应仪1350℃测全硫含量(检测限0.01%~50%)。

PGE测试在中科院地球化学研究所地球化学国家重点实验室铂族元素实验室完成。由于矿区范围内矿石样品中PGE含量较高,因此,采用镍火试金-同位素稀释剂法对PGE进行预富集前处理。样品前处理简要步骤如下:①称取适量的 NaB_2O_7 、 Na_2CO_3 、 SiO_2 、Ni粉、S粉和样品倒入黏土坩埚中,搅拌均匀后加入适量PGE同位素稀释剂,置于马弗炉中1100℃焙烧1.5 h后取出冷却后,敲碎坩埚取出Ni扣;②机械粉碎Ni扣后,加入适量HCl加热溶解,直至溶液澄清;③在溶液中加入适量Te溶液和 SnCl_2 溶液,加热至有黑色沉淀凝聚成团,重复上述步骤一遍;④将黑色团块过滤并加入王水溶解,加热蒸干,加酸配成溶液;⑤将溶液倒入阳离子交换柱中2~3遍;⑥在电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS,型号VG Plasma Quad II)上测定。具体分析过程见Qi等(2004)和漆亮等(2006),样品前处理采用全流程空白和PGE国际标样以及5%样品数量的重复监测分析结果。

3 数据分析

本次矿石样品测试结果见表1,从表中可见,龙首矿区区内主成矿元素Ni和Cu含量变化较大,Ni为0.53%~8.27%,Cu为0.32%~5.5%,Cu/Ni值介于0.04~8.35之间。样品中As、Bi、Sb、Se、Te的含量均不高(表1,图2a~2e),一般As和Sb具有相似的化学行为,这是由于As和Sb具有相同的价态(+5)和相似的离子半径,因此,二者在岩浆系统中具有相似的行为,但As和Sb容易受高温热液的影响,尤其是Sb容易随热液发生迁移(Hattori *et al.*, 2002),所以As与S会显示出较离散的线性关系(图2a),而Sb与S则显示出较弱的或不显示出线性关系(图2c)。Bi、Se、Te与S显示出两个不同的变化趋势(图2b,2d,2e),其中一个变化趋势是由富铜矿石及个别S/Se含量较低(<2000)的浸染状矿石和海绵陨铁状矿石组成,这暗示不同类型矿石中硫化物具有不同的分异演化过程。不同类型矿石中半金属元素总体表现出随S含量的增加而增加(图2a~2e),暗示这些半金属元素主要赋存在硫化物中。除块状矿石外,其他矿石类型中的这些半金属元素与Cu/Ni值关系密切。从图2可看出,富铜矿石的Cu/Ni值最高,次为海绵陨铁状矿石和浸染状矿石,块状矿石的Cu/Ni值最低(图2i)。一般来说,Cu/Ni值大的样品,这些元素的含量也普遍较高,如Bi、Se和Te含量最高的就存在Cu/Ni值最大的样品(I 6-8-C9)中(表1)。

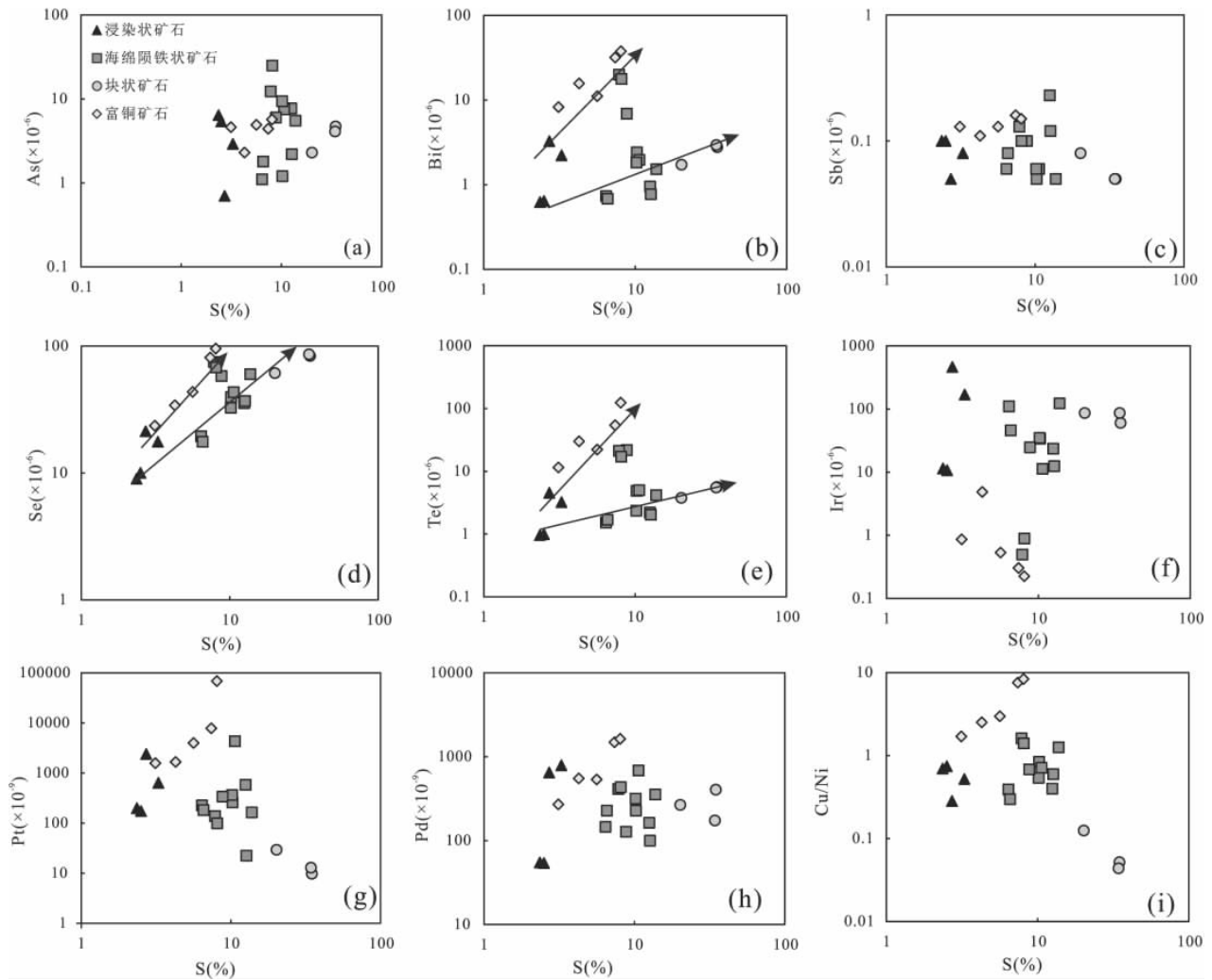


图 2 龙首矿区不同矿石类型中半金属元素和 PGE 与 S 的二元相关图

Fig. 2 Binary variation diagrams of semimetal elements and PGE against S in different types of sulfide ores from the Longshou mine

龙首矿区内样品的 PGE 含量变化较大(表 1), 其 PGE 与 S 均没有显示出明显的线性关系(图 2f~2g), 特别是海绵陨铁状矿石, 说明样品中 PGE 分布明显受硫化物相分离结晶的影响(Song *et al.*, 2009; Chen *et al.*, 2013)。此外, 样品中 Cu/Pd 值为 10600~159919, 远高于原始地幔值的 Cu/Pd 值 7000~10000(Barnes and Maier, 1999), 暗示矿体的硫化物是从 PGE 亏损的玄武质岩浆中熔离出来的(Song *et al.*, 2009)。

为了研究硫化物熔离过程、硫化物熔体分离结晶过程中 PGE 与半金属元素之间的耦合关系, 有必要对样品中 Cu、Ni、PGE 和半金属元素含量重新换算成 100% 硫化物中的含量(Barnes and Lightfoot, 2005)。根据换算后的数据对以上元素做二元相关图(图 3), 发现样品中 Ru 与 Ir 具有非常好的正线性关系(图 3a)。浸染状矿石的 Pt 和 Pd 与 Ir 具有较明显的正相关关系(图 3b, 3c), 这暗示它们的

PGE 组成主要受硫化物熔离强度控制, 而海绵陨铁状矿石和富铜矿石的 PGE 组成受硫化物熔体分离的影响较为明显。矿石中半金属元素与 PGE 关系密切, 半金属元素一般与 Ir 呈较离散的负线性关系, 而与 Pt、Pd 则显示出不同程度的正线性关系(图 3d~3i)。

4 讨 论

4.1 半金属元素在岩浆系统中分配情况

表 2 数据表明, As、Sb 和 Se 具有与 Cu 和 Ni 相似的分配系数($D_{Bi}^{sul/sil}$ 为 $10^2 \sim 10^3$), Bi 由于与 As、Sb 在元素周期表中位于同一主族内, 可以推测其 $D_{Bi}^{sul/sil}$ 可能与 As、Sb 相差不大, 而所有实验表明 $D_{Te}^{sul/sil} (\geq 1000)$ (Brenan and McDonough, 2006) 大于 $D_{Se}^{sul/sil}$ (Rose *et al.*, 2009), 因此, 硫化物熔离过程中半金属元素和 Cu、Ni 一样会分配进入硫化物熔浆中。

表 1 龙首矿区各类矿石 Cu、Ni、PGE 和半金属元素含量及比值
Table 1 Concentrations of Cu, Ni, PGE and semimetal elements and some ratios of various ores in the Longshou mine

矿石类型	样号	As	Bi	Sb	Se	Te	Ni	Cu	S	Ir	Ru	Rh	Pt	Pd	S/Se	Cu/Ni	Cu/Pd
浸染状矿石	58-7-B1	2.9	2.21	0.08	17.6	3.22	3.06	1.59	3.28	168.85	141.60	53.68	634.52	789.98	1864	0.52	20127
	58-7-B3	0.7	3.26	0.05	21.3	4.51	2.46	0.69	2.72	462.66	1460.30	141.71	2384.31	648.45	1277	0.28	10687
	III6-B1	5.4	0.64	0.10	10.0	0.99	0.55	0.41	2.51	10.66	14.48	3.32	172.82	54.01	2510	0.74	75548
	III6-B9	6.4	0.62	0.10	9.0	0.96	0.53	0.37	2.36	11.39	21.28	3.77	197.21	54.74	2622	0.69	67232
	III11-D1	5.5	1.52	0.05	60.0	4.14	2.54	3.18	13.80	122.94	77.19	28.07	162.67	354.21	2300	1.25	89777
	I 16-E12	1.1	0.73	0.06	19.5	1.52	1.38	0.53	6.42	110.24	131.20	32.09	225.17	145.22	3292	0.39	36703
	I 15-A2	1.2	2.41	0.05	39.7	4.85	2.36	1.98	10.25	33.74	22.48	22.74	258.51	226.95	2582	0.84	87025
	I 11-E4	7.7	0.95	0.23	35.5	2.20	2.91	1.16	12.55	23.53	70.13	16.07	578.43	163.06	3535	0.40	70832
	I 11-E10	2.2	0.77	0.12	36.9	2.03	2.67	1.59	12.70	12.45	37.62	11.56	22.31	99.43	3442	0.60	159919
海绵陨铁状矿石	I 6-C4	1.8	0.68	0.08	17.6	1.69	1.42	0.42	6.58	45.82	44.26	16.12	182.32	227.42	3739	0.30	18468
	I 6-C8	7.5	1.96	0.06	43.3	4.99	2.35	1.67	10.65	11.28	25.37	14.00	4292.54	682.41	2460	0.71	24472
	I 4-C9	9.4	1.82	0.06	32.6	2.34	2.31	1.24	10.20	34.74	24.73	15.64	361.19	316.07	3129	0.54	39231
	I 4-C13	6.0	6.89	0.10	58.1	21.70	2.63	1.79	8.81	24.61	15.32	9.98	337.48	127.58	1516	0.68	139915
	II 5-C4	12.3	19.85	0.13	75.0	21.10	2.22	3.57	7.84	0.49	0.50	3.38	137.53	413.04	1045	1.61	86432
II 5-C5	24.9	17.70	0.10	68.0	17.00	2.49	3.49	8.11	0.89	0.44	5.02	98.53	432.89	1193	1.40	80621	
块状矿石	I 16-E10	2.3	1.72	0.08	61.2	3.77	4.69	0.59	20.20	86.30	144.68	50.02	29.34	266.33	3301	0.12	21965
	I 15-A4	4.7	2.77	0.05	83.5	5.61	8.27	0.43	34.80	60.16	102.23	29.70	9.74	403.78	4168	0.05	10600
	I 15-A5	4.1	2.93	0.05	86.1	5.49	7.24	0.32	34.30	86.43	130.65	33.13	12.87	173.73	3984	0.04	18189
富铜矿石	I 6-8-C5	2.3	15.70	0.11	34.1	29.90	0.95	2.38	4.28	4.85	6.47	6.04	1657.65	551.74	1255	2.51	43136
	I 6-8-C17	4.6	8.24	0.13	23.6	11.50	0.95	1.61	3.13	0.86	1.00	6.60	1570.19	270.06	1326	1.70	59616
	I 6-8-C1	4.4	31.80	0.16	81.3	54.00	0.69	5.21	7.40	0.30	0.41	14.19	7756.61	1486.62	910	7.54	35046
	I 6-8-C9	5.7	37.70	0.15	95.4	124.00	0.66	5.50	8.07	0.22	0.08	44.93	68066.76	1628.79	846	8.35	33767
	I 6-8-C15	4.9	11.10	0.13	43.6	22.10	1.10	3.27	5.64	0.53	0.43	4.07	3973.65	534.83	1294	2.97	61141

注:半金属元素为 $\times 10^{-6}$, PGE 为 $\times 10^{-9}$, S、Cu 和 Ni 为%, 分析精度优于 $\pm 10\%$; A 代表样品采自 1220 m 水平中段, B 样品采自 1630 m 水平中段, C 样品采自 1160 m 水平中段, D 样品采自 1534 m 水平中段, E 样品采自 1280 m 水平中段。

表 2 Cu、Ni、PGE 和半金属元素的分配系数及其在原始地幔的平均值
Table 2 Partition coefficients of Cu, Ni, PGE and semimetal elements and the concentrations of these elements in the primitive mantle

	As	Bi	Sb	Se	Te	Ni	Cu	Os	Ir	Ru	Rh	Pt	Pd
原始地幔 ^①	0.05	0.0025	0.0055	0.075	0.012	1960	30	3.4	3.2	5	0.9	7.1	3.9
硫化物熔浆(硅酸盐熔浆($D^{sul/sil}$))	1000 ^②		1250 ^③	1770 ^④		575~836 ^⑤	1383 ^⑥	230 ^⑦	310000 ^⑧	2500 ^⑨	27000 ^⑩		55000 ^⑪
				397~793 ^⑫		315~424 ^⑬	913~1006 ^⑭	30000 ^⑮	26000 ^⑯	6400 ^⑰	10000 ^⑱		17000 ^⑲
单硫化物固溶体/ 硫化物熔浆($D^{sul/sul}$)	0.01~0.4 ^⑳	~0.002 ^㉑	0.03 ^㉒	0.65 \pm 0.05 ^㉓	0.02 ^㉔	0.36~0.8 ^㉕	0.2~0.25 ^㉖	3.4~11 ^㉗	3.4~11 ^㉘	4.2 ^㉙	3.03 ^㉚	0.2 ^㉛	0.2 ^㉜
						0.18~0.36 ^㉝	0.17~0.2 ^㉞	0.08~1.4 ^㉟	0.08~1.4 ^㊱	4.2 ^㊲	1.17~3 ^㊳	0.05~0.13 ^㊴	0.09~0.2 ^㊵
						0.7~1.2 ^㊶	0.22~0.27 ^㊷	5~17 ^㊸	5~17 ^㊹		0.4~0.8 ^㊺	0.01~0.05 ^㊻	0.01~0.07 ^㊼
											3.9~11 ^㊽	0.14~0.24 ^㊾	0.13~0.24 ^㊿

注:Cu、Ni 和半金属元素为 $\times 10^{-6}$, PGE 为 $\times 10^{-9}$; 数据来源:①McDonough and Sun. (1995); ②Klock et al. (1988); ③Peach et al. (1990); ④Bezmen et al. (1994); ⑤Barnes et al. (2009); ⑥Francis. (1990); ⑦Fleet et al. (1996); ⑧Helmy et al. (2010); ⑨Fleet et al. (1993); ⑩、⑪、⑫Barnes et al. (1997)

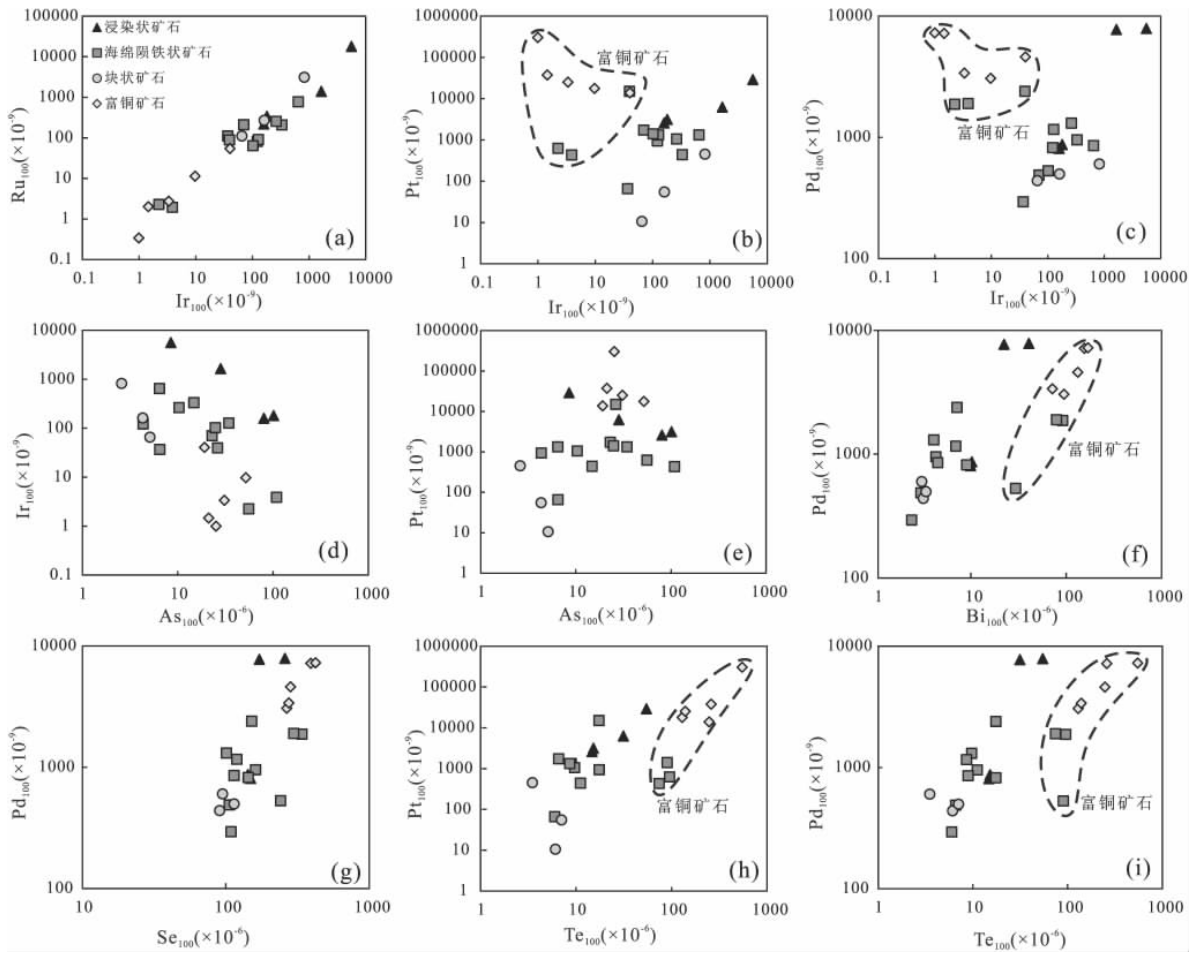


图 3 龙首矿区内 100% 硫化物中 PGE 和半金属元素间二元相关图

Fig. 3 Binary variation diagrams of PGE and semimetal elements in different types of sulfide ores from the Longshou mine of the Jinchuan deposit on a 100% sulfide basis

硫化物熔浆中半金属元素的含量不仅受硅酸盐熔浆/硫化物熔浆的比值(R 值)的控制,还取决于这些元素在母岩浆中的含量(Campbell and Naldrett, 1979)。半金属元素在母岩浆中的含量的计算可根据 Campbell and Naldrett(1979)的公式:

$$Y_i = X_i^0 * D_i * (R+1)/(R+D_i) \quad (1)$$

式中: Y_i 和 x_i^0 代表元素 i 在硫化物熔体和硅酸盐熔浆中的含量, D_i 代表元素 i 在硫化物熔浆/硅酸盐熔浆中的分配系数。计算过程中,假设 $D_{As}^{sul/sil} = 1000$, $D_{Bi}^{sul/sil} = 1250$, $D_{Sb}^{sul/sil} = 1250$, $D_{Se}^{sul/sil} = 800$, $D_{Te}^{sul/sil} = 1000$ (Klöck and Palme, 1988; Brenan and McDonoug, 2006; Rose *et al.*, 2009; Barnes *et al.*, 2009),同时假定硫化物熔离过程中这些元素的分配系数恒定不变。在 $R=300 \sim 1000$ 情况下,根据公式(1)用矿区内稀疏浸染状矿石数据($n=41$,未公开数据)估算出这些元素在母岩浆含量:As 为 $0.004 \sim 0.08 \times 10^{-6}$, Bi 为 $0.001 \sim 0.002 \times 10^{-6}$, Sb 为 $0.0002 \sim 0.0004 \times 10^{-6}$, Se 为 $0.02 \sim 0.05 \times 10^{-6}$, Te 为 $0.003 \sim 0.006 \times 10^{-6}$,显示这些元素在母岩

浆中的含量均低于原始地幔(表 2),暗示着母岩浆中这些元素发生过亏损,这是由于母岩浆之前发生过少量硫化物熔离导致的。

硫化物熔浆从岩浆中熔离出来后,会随温度降低而发生分离结晶,生成富 Fe 的单硫化物固溶体(mss)和富 Cu 的残余硫化物熔浆(Naldrett, 1989)。随着温度的降低,富 Cu 的残余硫化物熔浆逐渐结晶成富 Cu 的硫化物固溶体(iss)(Skinner *et al.*, 1976)。磁黄铁矿和镍黄铁矿则是 mss 进一步固溶体分离的结果,而黄铜矿则是从 iss 中结晶形成的(Makovicky, 2002)。IPGE(包括 Os, Ir, Ru)和 Rh 为 mss 的相容元素($D^{mss/sul} > 1$),而 Cu, Pt, Pd 和半金属元素为 mss 的不相容元素($D^{mss/sul} < 1$)(表 2), Ni 在高温时与 mss 相容,但随温度降低,变得与 mss 不相容(Li *et al.*, 1996; Barnes and Roeder, 2001)。因此, mss 的分离结晶会导致这些元素发生分异, IPGE、Rh 和 Ni 会在 mss 中相对集中,而半金属元素与 Cu, Pt 和 Pd 则会相对富集于残余硫化物熔浆中。

近年来,微区分析技术的发展,特别是 LA-ICP-MS 技术应用于含 PGE 的硫化物中,认识了对半金属元素和 PGE 在 BMS 中分布。大量研究表明 (Prichard *et al.*, 2005; Godel *et al.*, 2007, 2008a; Dare *et al.*, 2010a, 2010b, 2011),除 PGM 外,Os、Ir、Ru、Rh 主要赋存在磁黄铁矿和镍黄铁矿中,Pd 主要赋存在镍黄铁矿中,Pt 则不进入任何硫化物中。Prichard 等(2013)的 LA-ICP-MS 数据表明金川矿床 PGE 在 BMS 中分布与国外同类矿床相似,该数据同时也表明,As 主要富集在镍黄铁矿中,Sb 主要富集在镍黄铁矿中,次为黄铜矿和磁黄铁矿,Bi

主要富集在黄铜矿和镍黄铁矿中,Se 基本平均分配到磁黄铁矿、镍黄铁矿和黄铜矿中,Te 主要富集在镍黄铁矿和黄铜矿中。总的来说,半金属元素主要是赋存在镍黄铁矿和黄铜矿中。因此,无论是 24 号主矿体的矿石还是富铜盲矿体的矿石,在 100% 硫化物中 As、Bi、Sb、Se 和 Te 的含量都大致与 Cu/Ni 比值呈正比(图 4a~4e)。这说明这些半金属元素在分离结晶过程中趋于与 Pt 和 Pd 一起残留在硫化物熔体中,最终可能形成少量 PGM (Yang *et al.*, 2006; Su *et al.*, 2008)。

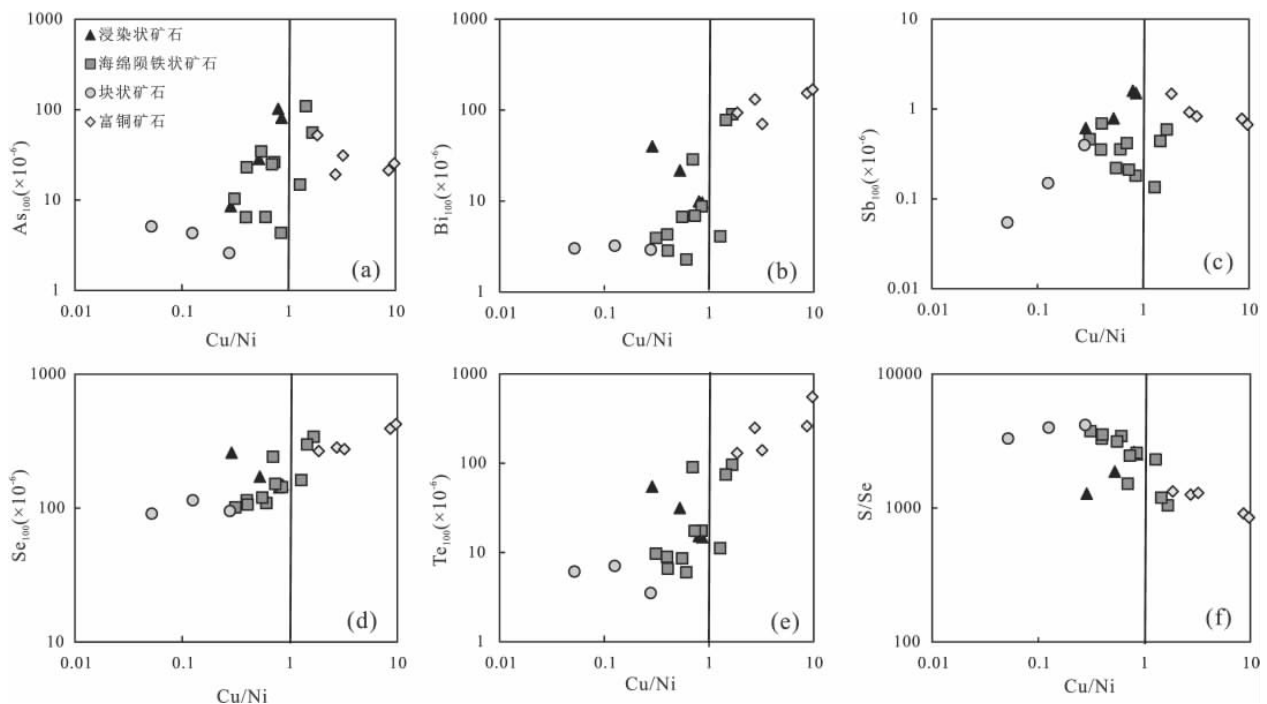


图 4 龙首矿区内 100% 硫化物中半金属元素与 Cu/Ni 二元相关图

Fig. 4 Binary variation diagrams of semimetal elements against Cu/Ni in different types of sulfide ores from the Longshou mine of the Jinchuan deposit on a 100% sulfide basis

由于半金属元素与 Pd 一样是 mss 的不相容元素 ($D^{mss/sul} < 1$), 大部分半金属元素和 Pd 应该分配进入富 Cu 的残余硫化物熔浆中, 随后被分配进入 iss 或晚期不混溶的硫化物熔体中。因此, 半金属元素和 Pd 本该出现在黄铜矿或者与之紧密相关的 PGM 中, 但实际上在龙首矿区的矿石中这些半金属元素也赋存在镍黄铁矿中 (Prichard *et al.*, 2013)。Barnes 等 (2006) 和 Dare 等 (2010b) 认为镍黄铁矿中的 Pd 大部分是在 mss 固溶体分离的同时, 从周围残余硫化物熔浆中吸收的。所以, 存在于镍黄铁矿中的半金属元素可能与 Pd 一样是由于这些元素扩散造成的 (Prichard *et al.*, 2013)。

4.2 半金属元素对 PGE 分配的影响

实验研究表明 (Skinner *et al.*, 1976; Makovicky, 2002; Helmy *et al.*, 2007, 2010), 在温度小于 1000°C 时, 硫化物熔体中 Pt、Pd 很容易与半金属元素形成配合物。如果围岩可以提供大量的 As 进入岩浆中, 就可能导致 Ir、Rh、Pt (\pm Os、Ru) 与 As 结合, 在高温下直接结晶出含 As 的铂族矿物, 如硫砷铱矿 (IrAsS)、硫砷铑矿 (RhAsS)、砷铂矿 (PtAs₂) 等, 这是因为较之硫化物, Ir、Rh 和 Pt 更偏向于与 As (或硫砷化物) 结合 (Dare *et al.*, 2010a, 2011), 这与 Helmy 等 (2010) 的实验结果是一致的。同样, Bi、Sb 和 Te 在硫化物熔浆中含量的增加, 会导致 PGE 更多地与这些元素形成配合物, 被保留在残余熔体中, 最终被挤到 BMS 颗粒边缘形成离散

的 PGM(Holwell and McDonald,2007)。

金川矿床龙首矿区各类矿石中半金属元素含量大部分仅 $n \times 10^{-6}$, 甚至更低(表 1), 而半金属元素(如 As)与 Ir 呈较离散的负线性关系(图 3d), 表明 IPGE 在硫化物熔体分离结晶过程中作为相容元素, 与半金属元素的化学亲和力较弱, 以上这些同时也暗示着在硫化物熔浆分离结晶的早期阶段很难形成 PGM。Yang 等(2006)和 Su 等(2008)在金川矿床矿石中已经发现了诸如铋钼矿($PdBi_2$)、碲钼矿($PdTe_2$)、碲铋钼矿($PdBiTe$)、硒铋钼矿($PdBiSe$)等 PGM, 而本文数据也显示, Pd 与 Bi、Se 和 Te 是具有较强的正线性关系(图 3f~3h), 这说明这些元素与 Pd 具有较强的化学亲和力, 如果这些元素在硫化物熔体中达到饱和浓度就可能与 Pd 形成 PGM (Barnes *et al.*, 2006; Holwell and McDonald, 2007)。此外, 金川矿床中块状矿石和海绵陨铁状矿石中 Pt 往往比较亏损(Song *et al.*, 2009; Chen *et al.*, 2013), 而富铜矿石则 PPGE(包括 Rh、Pt 和 Pd)较富集, 尤其是 Pt 特别富集(表 1, 图 3e, 3h)。Chen 等(2013)认为在硫化物熔浆分离结晶过程中, Pt 会与半金属一样更多地残留在晚期硫化物熔浆中, 从而导致 Pt 与 Pd 的分异。因此, 半金属元素的存在有利于硫化物熔体中部分 PGE 与这些元素结合形成配合物, 有利于 PGE, 特别是 Pt 残留在硫化物熔浆中, 而不是进入早结晶的 mss 中, 这与半金属元素与 PGE 的线性关系(图 3d~3i)相吻合。

4.3 S/Se 值的影响因素及意义

在岩浆 Ni-Cu-PGE 硫化物矿床中 S/Se 值常用来判断是否有地壳混染以及硫化物熔离是否与地壳 S 的加入有关(Eckstrand *et al.*, 1989)。Eckstrand 和 Hulbert(1987)估计地幔的 S/Se 值介于 2850~4350 之间, 进一步的研究表明地幔的平均 S/Se 值约为 3300 (McDonough and Sun, 1995) 或 3150 (Lorand *et al.*, 2003), 而地壳的平均 S/Se 值比地幔值高, 约为 5000 (黎彤, 1976)。在岩浆 Ni-Cu-PGE 硫化物矿床中, S/Se 值介于 500~40000 之间(Queffurus and Barnes, 2013), 一般 PGE 矿床的 S/Se 值接近或低于地幔值, 如南非 Bushveld 岩体中的 Merensky 矿层($S/Se \approx 3000$; Barnes and Maier, 2002)和美国 Stillwater 岩体中的 JM 矿层($S/Se = 1412 \sim 2269$; Godel and Barnes, 2008a), 暗示这些矿床的 S 主要来源于地幔。与此相反, 岩浆 Ni-Cu-PGE 硫化物矿床的 S/Se 值往往高于地幔值, 如美国 Duluth 岩体的苏长岩($S/Se \approx 10000$; Thériault and Barnes, 1998)和加拿大 Thompson 矿

床($S/Se \approx 17000$; Eckstrand *et al.*, 1989), 这暗示着这些矿床形成过程中大量的 S 通过地壳同化混染进入岩浆。

金川矿床作为典型的岩浆 Ni-Cu-(PGE)硫化物矿床, 其 S/Se 比值理论上应该高于地幔(Queffurus and Barnes, 2011), 但本文研究发现龙首区内矿石样品的 S/Se 值介于 846~4168 之间, 不同类型矿石的 S/Se 值有明显差异, 块状矿石的 S/Se 值最高, 富铜矿石的 S/Se 值最低, 大部分样品的 S/Se 值等于或低于地幔值范围(表 1, 图 5), 这暗示着金川矿床成矿过程中有其他因素导致矿床中的 S/Se 值的降低。笔者认为金川矿床硫化物矿石 S/Se 值的影响因素主要包括:

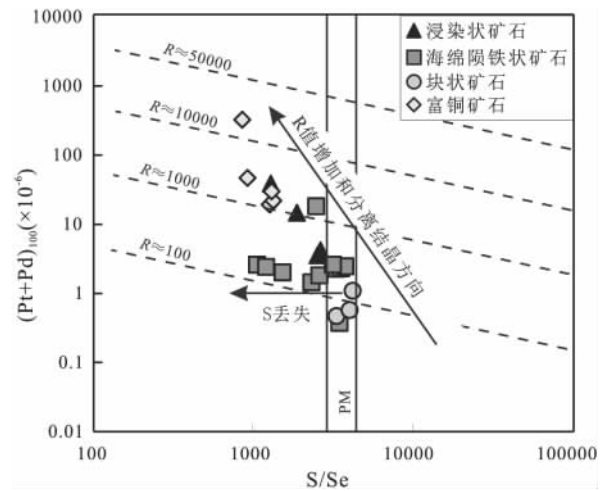


图 5 龙首矿区不同矿石类型 100%硫化物中 S/Se 与 Pt+Pd 散点图(底图改自 Queffurus and Barnes, 2013, 原始地幔(PM)S/Se 值范围数据来自 Eckstrand and Hulber, 1987)

Fig. 5 Plot of S/Se vs Pt+Pd ($\times 10^{-6}$) of various ore types from the Longshou mine of the Jinchuan deposit on a 100% sulfide basis. Base map modified from Queffurus and Barnes (2013). The date of S/Se ratio of primitive mantle from Eckstrand and Hulbert (1987)

(1)母岩浆中的含量: 由于稀疏浸染状矿石由于硫化物乳珠被硅酸盐熔浆所隔离, 很难发生宏观上的结晶分异, 所以稀疏浸染状矿石具有与母岩浆相似的 S/Se 值。金川矿床龙首区内稀疏浸染状矿石的 S/Se 值介于 1275~2800 之间($n = 17$, 未公开数据), 均低于地幔值。较低的 S/Se 值暗示成矿过程有其 wb 过程的影响导致龙首区内 S/Se 值降低。

(2)围岩同化混染: Song 等(2006)认为金川岩体微量元素特征显示出较强烈的地壳混染, 地壳物质同化混染带入大量 S 导致硫化物熔离。大量地

壳 S 通过同化混染地壳物质进入到成矿岩浆中,会导致硫化物熔浆中 S/Se 值显著的升高。金川矿床的围岩 Se 的含量仅 2×10^{-6} (甘肃省地质矿产局第六地质队, 1984), 很明显不是富 Se 的, 因此, 如果围岩是重要的同化混染源, 则同化混染应该导致金川矿床的 S/Se 值升高。

(3) 硫化物熔离的 R 值: 在硫化物熔离过程, Se 和 S/Se 值还受 R 值影响 (Thériault *et al.*, 1997)。金川矿床的 R 值不高, 除富铜矿石外, 大部分矿石的 R 值低于 1000 (图 5), 而较低的 R 值暗示着成矿过程中仅有限体积的硅酸盐岩浆与硫化物熔浆反应, 只有少量的 PGE 和 Se 分配进入硫化物熔浆中, 从而导致硫化物熔浆中贫 PGE 和 Se。从图 5 可看出, 矿石中 S/Se 值、PGE 含量和 R 值之间具有强烈的相关性, 一般富铜矿石都具有较大的 R 值 (> 1000)、低的 S/Se 值和高的 $(Pt+Pd)_{100}$, 块状矿石具有较低的 R 值 (< 100)、高的 S/Se 值和低的 $(Pt+Pd)_{100}$, 海绵陨铁状矿石和浸染状矿石介于上述二者之间。不同类型矿石表现出随 S/Se 值的降低, $(Pt+Pd)_{100}$ 含量逐渐增加, 这种变化趋势反映了 R 值增加和分离结晶的方向 (Thériault *et al.*, 1997)。

(4) 硫化物熔浆分离结晶: 由于 Se 的 $D^{mss/sul}$ 只有 0.65 (表 2), 在硫化物熔浆分离结晶过程中, Se 会在 mss 和 iss 之间发生分异, 而 mss 相比 iss 相具有更低 Se 的含量, 因此, mss 相比 iss 相具有更高的 S/Se 值。这就是为什么来自 mss 相的块状矿石的 S/Se 值比来自 iss 相的富铜矿石高 (表 1), 而海绵陨铁状矿石的 S/Se 值介于上述二者之间暗示着是 mss 和 iss 两相混合的结果。然而, 浸染状矿石的 S/Se 值低于地幔平均值无法用硫化物熔浆的分离结晶解释。

(5) 蚀变或变质过程中 S 的丢失: 热液作用、变质作用、低温蚀变作用等过程都会导致硫化物中 S/Se 值降低 (Queffurus and Barnes, 2013), 这是由于 Se 和 S 的化学性质很相似, 在硫化物中 Se 很容易替代 S, 而 Se 相对于 S 在蚀变过程中更稳定, 蚀变过程中很容易发生 S 丢失, 导致硫化物中 S/Se 的值降低 (Lorand *et al.*, 2003; Prichard *et al.*, 2013), 这在矿区内海绵陨铁状矿石中尤为明显 (图 5)。Ripley 等 (2005) 认为在热液蚀变过程中金川岩体内有高达 30% 的硫化物被磁铁矿、蛇纹石和绿泥石替代。因此, 热液蚀变作用可能是导致龙首矿区内 S/Se 值降低的主要影响因素之一。

综上所述, S/Se 值是描述岩浆 Ni-Cu-PGE 硫

化物矿床成岩过程中特征的一种强有力工具, 但单凭 S/Se 值来判断中 S 的来源并不准确, 这是因为矿床中 S/Se 值往往是多种因素相互影响相互叠加的结果。所以, 利用 S/Se 值、S 同位素组成及矿石 PGE 组成变化对 S 的来源、硫化物熔离及硫化物熔浆的分离结晶过程进行综合判断是非常必要的。

5 结 论

(1) 由于半金属元素均为 mss 的不相容元素, 在硫化物熔浆分离结晶过程中, 它们会在相对富集于残余硫化物熔浆中, 同时, 在 mss 固溶体分离过程中, 部分元素可能与 Pd 相似趋于进入镍黄铁矿晶格中。

(2) 在硫化物熔体中 PGE 更容易与半金属元素结合形成配合物, 除非它们的化学浓度达到饱和和形成 PGM, 否则, 这些半金属元素的存在会导致 PGE 保留在残余硫化物熔浆中。

(3) 金川矿床龙首矿区矿石较低的 S/Se 值可能与热液蚀变过程中 S 的丢失有密切关系, 不同矿石类型之间 S/Se 值的较大差异反映了硫化物熔浆的分离结晶的结果。

致谢: 感谢金川集团有限公司在野外工作中给予的帮助。

参考文献 (References):

- Barnes S J, Makovicky E, Makovicky M, Rose H J, KarupMoller S. 1997. Partition coefficients for Ni, Cu, Pd, Pt, Rh, and Ir between monosulphide solid solution and sulphide liquid and the formation of compositionally zoned Ni-Cu sulphide bodies by fractional crystallization of sulphide liquid [J]. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 34: 366-374.
- Barnes S J, Maier W D. 1999. The fractionation of Ni, Cu and the noble metals in silicate and sulphide liquids. *Dynamic processes in magmatic ore deposits and their application to mineral exploration* [J]. *Geological Association of Canada, Short Course Notes*, 13: 69-106.
- Barnes S J, Roeder P L. 2001. The range of spinel compositions in terrestrial mafic and ultramafic rocks [J]. *Journal of Petrology*, 42: 2279-2302.
- Barnes S J, Maier W D. 2002. Platinum-group elements and microstructures of normal Merensky Reef from Impala platinum mines, Bushveld Complex [J]. *Journal of Petrology*, 43 (1): 103-128.
- Barnes S J, Lightfoot P C. 2005. Formation of magmatic nickel sulphide ore deposits and processes affecting their copper and platinum group element contents [J]. *Economic Geology*, 100th Anniversary Volume: 179-214.

- 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[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 152: 187–200.
- Barnes S J, Savard D, Bédard P, Maier W D. 2009. Selenium and sulfur concentrations in the Bushveld Complex of South Africa and implications for formation of the platinum-group element deposits[J]. *Mineralium Deposita*, 44: 647–663.
- Bezmen N S, Asif M, Brugmann G E, Romanenko I M, Naldrett A J. 1994. Experimental determinations of sulfide-silicate partitioning of PGE and Au[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58: 1251–1260.
- Brenan J M, McDonough W F. 2006. Sulfide-silicate Partitioning of Mo, Sb, Pb, Se, and Te: Initial Results[J]. GACMAC Montreal.
- Cabri L J. 2002. The platinum-group minerals[A]. In Cabri L J (ed). *The geology, geochemistry, mineralogy and mineral beneficiation of platinum group elements*[J]. Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, 54: 13–129.
- Campbell I H, Naldrett A J. 1979. The influence of silicate: Sulfide ratios on the geochemistry of magmatic sulfides[J]. *Economic Geology*, 74(6): 1503–1506.
- 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, NW, China: Insights from platinum-group element geochemistry[J]. *Economic Geology*, 108(8): 1793–1811.
- Dare SAS, Barnes S J, Prichard H M, Fisher P C. 2010a. The timing and formation of platinum-group minerals from the Creighton Ni-Cu-platinum-group element sulfide rich deposit, Sudbury, Canada: Early crystallization of PGE-rich sulfarsenides[J]. *Economic Geology*, 105: 1071–1096.
- Dare SAS, Barnes S J, Prichard H M. 2010b. 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[J]. *Mineralium Deposita*, 45: 765–793.
- Dare SAS, Barnes S J, Prichard H M, Fisher P C. 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[J]. *Mineralium Deposita*, 46: 381–407.
- Eckstrand O R, Hulbert L J. 1987. Selenium and the source of sulphur in magmatic nickel and platinum deposits[J]. in Geological Association of Canada-Mineralogical Association Canada Program with Abstracts 12: 40.
- Eckstrand O R, Grinenko L N, Krouse H R, Paktunc A D, Schwann P L, Scoates R F J. 1989. Preliminary data on sulphur isotopes and Se/S ratios, and the source of sulphur in magmatic sulphur in magmatic sulphides from the Fox River Sill, Molson Dykes and Thompson nickel deposits, northern Manitoba[J]. *Current Research, Part C, Geological Survey of Canada*, 89-1C: 235–242.
- Fleet M E, Chrissyoulis 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[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 115: 36–44.
- Fleet M E, Crocket J H, Stone W E. 1996. Partitioning of platinum group elements (Os, Ir, Ru, Pt, Pd) and gold between sulfide liquid and basalt melt[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 60(13): 2397–2412.
- Francis R D. 1990. Sulfide globules in mid-ocean ridge basalts (MORB), and effect of oxygen abundance in Fe-S-O liquids on the ability of those liquids to partition metals from MORB and komatiite magmas[J]. *Chemical Geology*, 85: 199–213.
- Godel B, Barnes S J, Maier W D. 2007. Platinum-group elements in sulfide minerals, platinum-group minerals, and whole-rocks of the Merensky Reef (Bushveld Complex, South Africa): implications for the formation of the reef[J]. *Journal of Petrology*, 48: 1569–1604.
- Godel B, Barnes S J. 2008a. Platinum-group elements in sulfide minerals and the whole rocks of the J-M Reef (Stillwater Complex): Implication for the formation of the reef[J]. *Chemical Geology*, 248: 272–294.
- Godel B, González-Álvarez I, Barnes S J, Barnes S J, Parker P, Day J. 2012. Sulfides and sulfarsenides from the rosie nickel prospect, Duketon Greenstone Belt, Western Australia[J]. *Economic Geology*, 107: 275–294.
- Hanley J J. 2007. The role of arsenic-rich melts and mineral phases in the development of high-grade Pt-Pd mineralization within komatiite-associated magmatic Ni-Cu sulfide horizons at Donaldson Beach South, Abitibi Sub-province, Ontario, Canada[J]. *Economic Geology and the Bulletin of the Society of Economic Geologists*, 102: 305–317.
- Hattori K H, Arai S, Clarke D B. 2002. Selenium, tellurium, arsenic and antimony contents of primary mantle sulfides[J]. *The Canadian Mineralogist*, 40(2): 637–650.
- Helmy H A, Ballhaus C, Berndt J, Bockrath C, Wohlgemuth-Ueberwasser C. 2007. Formation of Pt, Pd and Ni tellurides: experiments in sulfide-telluride systems[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 153: 577–591.
- Helmy H M, Ballhaus C, Wohlgemuth-Ueberwasser C, Raúl O C, Vera L. 2010. Partitioning of Se, As, Sb, Te and Bi between mono-sulfide solid solution and sulfide melt-application to magmatic sulfide deposits[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74: 6174–6179.
- Holwell D A, McDonald I. 2007. Distribution of platinum-group elements in the Platreef at Overysel, northern Bushveld complex: A combined PGM and LA-ICP-MS study[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 154: 171–190.
- Hutchinson D, McDonald I. 2008. Laser ablation ICP-MS study of platinum-group elements in sulfides from the Platreef at Turfspruit, northern limb of the Bushveld Complex, South Africa[J]. *Mineralium Deposita*, 43: 695–711.

- Li C, Barnes S J, Makovicky E, Rose H J, Makovicky M. 1996. Partitioning of Ni, Cu, Ir, Rh, Pt and Pd between monosulfide solid solution and sulfide liquid; effects of composition and temperature[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60: 1231—1238.
- Lorand J P, Alard O, Luguët A, Keays R R. 2003. Sulfur and selenium systematics of the subcontinental lithospheric mantle; inferences from the Massif Central xenolith suite (France)[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67 (21): 4137—4151.
- Klöck W, Palme H. 1988. Partitioning of siderophile and chalcophile elements between sulfide, olivine, and glass in a naturally reduced basalt from Disko Island, Greenland[J]. *Proceedings of the Lunar and Planetary Sciences Conference*, 18: 471—483.
- Makovicky E. 2002. Ternary and quaternary phase systems with PGE[J]. In *The Geology, Geochemistry, Mineralogy and Mineral Beneficiation of Platinum-Group Elements*, 54: 131—175.
- McDonough W F, Sun S S. 1995. The composition of the Earth[J]. *Chemical Geology*, 120: 223—253.
- Naldrett A J. 1989. *Magmatic Sulfide Deposits*[M]. Oxford University Press, Oxford, U K.
- Naldrett A J. 2004. *Magmatic sulfide deposits: geology, geochemistry and exploration*[M]. Springer.
- Peach C L, Mathez E A, Keays R R. 1990. Sulfide melt-silicate melt distribution coefficients for noble metals and other chalcophile elements as deduced from MORB; Implications for partial melting. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54: 3379—3389.
- Prichard H M, Fisher P C, McDonald I, Zhou M F, Wang C Y. 2005. Platinum-group minerals in the Jinchuan complex, China [A]. In: Törmänen T O, Alapieti T T (eds). 10th International Platinum Symposium, Platinum-group elements from genesis to beneficiation and environmental impact, Program Abstracts[C]: 219—222.
- Prichard H M, Knight R D, Fisher P C, McDonald I, Zhou M F, Wang C Y. 2013. Distribution of platinum-group elements in magmatic and altered ores in the Jinchuan intrusion, China; An example of selenium remobilization by postmagmatic fluids [J]. *Mineralium Deposita*, 48(6): 1—20.
- 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]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 19 (10): 1335—1339.
- Queffurus M, Barnes S J. 2011. The use of S/Se ratios in magmatic Ni-Cu-PGE sulfide deposits[A]. 11th International Platinum Symposium, Program Abstracts[C]: 21—24.
- Queffurus M, Barnes S J. 2013. Processes affecting the sulfur to selenium ratio in magmatic nickel-copper and platinum-group element deposits[J]. *Ore Geology Reviews*, 1—70.
- Ripley E M, Sarkar A, Li C. 2005. Mineralogical and stable isotope studies of hydrothermal alteration at the Jinchuan Ni-Cu deposit, China[J]. *Economic Geology*, 100: 1349—1361.
- Rose W L, Brenan J M, Fei Y, Secco R A, Frost D J. 2009. Effect of pressure, temperature, and oxygen fugacity on the metal-silicate partitioning of Te, Se, and S; Implications for earth differentiation [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73 (15): 4598—4615.
- Skinner B J, Luce F D, Dill J A, Ellis D E, Hagan H A. 1976. Phase relations in ternary portions of the system Pt-Pd-Fe-As-S[J]. *Economic Geology*, 71: 1469—1475.
- Song X Y, Zhou M F, Wang C Y, Qi L, Zhang C J. 2006. Role of crustal contamination in formation of the Jinchuan intrusion and its world-class Ni-Cu-(PGE) sulfide deposit, Northwest China [J]. *International Geology Review*, 48: 1113—1132.
- Song X Y, Keays R R, Zhou M F, Qi L, Lhellenfeld C, Xiao J F. 2009. Siderophile and chalcophile elemental constraints on the origin of the Jinchuan Ni-Cu-(PGE) sulfide deposit, NW China [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(2): 404—424.
- Song X Y, Leonid V D, 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 [J]. *Mineralium Deposita*, 47(3): 277—297.
- Su S, Li C, Zhou M F, Ripley E M. 2008. Controls on variations of platinum-group element concentrations in the sulfide ores of the Jinchuan Ni-Cu deposit, western China [J]. *Mineralium Deposita*, 43: 609—622.
- Thériault R D, Barnes S J, Severson M J. 1997. The influence of country-rock assimilation and silicate to sulfide ratios (R factor) on the genesis of the Dunka Road Cu-Ni-platinum-group element deposit, Duluth Complex, Minnesota [J]. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 34: 375—389.
- Thériault R M, 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[J]. *Canadian Mineralogist*, 36: 869—886.
- Tomkins A G. 2010. Wetting facilitates late-stage segregation of precious metal-enriched sulfosalt melt in magmatic sulfide systems[J]. *Geology*, 38: 951—954.
- Yang X Z, Ishihara S, Zhao D H. 2006. Genesis of the Jinchuan PGE deposit, China; Evidence from fluid inclusions, mineralogy and geochemistry of precious elements[J]. *Mineral Petrology*, 86: 109—128.
- 甘肃省地质矿产局第六地质队. 1984. 白家嘴子硫化铜镍矿床地质 [M]. 北京: 地质出版社, 1—225.
- 金川集团有限公司地质勘查院. 2011. 甘肃省金川铜镍矿Ⅲ矿区 58# 矿体深部地质找矿报告[R].
- 黎彤. 1976. 化学元素的地球化学丰度[J]. *地球化学*, 5(3): 167—174.
- 漆亮, 周美夫, 严再飞, 皮道会, 胡静. 2006. 改进的卡洛斯管溶样等离子体质谱法测定地质样品中低含量铂族元素及铕的含量 [J]. *地球化学*, 35(6): 667—674.
- 汤中立, 李文渊. 1995. 金川铜镍硫化物(含铂)矿床成矿模式及地质对比[M]. 北京: 地质出版社, 1—209.