

东疆天宇岩浆 Cu-Ni 矿床的铂族元素地球化学特征及其对岩浆演化、硫化物熔离的指示

唐冬梅^{1, 2)}, 秦克章¹⁾, 孙赫^{1, 2)}, 漆亮³⁾, 肖庆华^{1, 2)}, 苏本勋^{1, 2)}

1) 中国科学院矿产资源研究重点实验室, 中国科学院地质与地球物理研究所, 北京, 100029;

2) 中国科学院研究生院, 北京, 100049; 3) 中国科学院地球化学研究所, 贵阳, 550002

内容提要:新疆东部天宇镁铁-超镁铁杂岩体位于中天山地块的北部边缘, 北侧为塔里木板块前缘活动带——沙泉子深大断裂。该杂岩体由辉长岩、辉石岩、橄辉岩、辉橄岩和橄榄岩组成, 橄辉岩、辉橄岩和橄榄岩是主要的 Cu、Ni 矿赋矿岩相。同位素稀释法测得的铂族元素(PGE)结果显示天宇镁铁-超镁铁岩和铜镍矿石中 Σ PGE 含量低($0.106 \times 10^{-9} \sim 57.369 \times 10^{-9}$), 为原始地幔的 0.01~1 倍。随岩石基性程度的升高, PGE 含量略有增高。不同矿化程度的矿石大致表现出随硫化物含量的增多, Σ PGE 含量增高的趋势。岩石和矿石标准化曲线均表现出正斜率, Pt 都为负异常或无异常。Pd/Ir, Cu/Ni 投图显示原始岩浆主要为高 Mg 玄武岩。根据橄辉石和硫化物中 Ni 和 S 含量, 计算得出天宇铜镍硫化物矿床 R 值为 446~3845。该 R 值可以形成铜镍矿床, 但无法形成铂族元素矿床。矿石中 100% 硫化物 PGE 含量仅相当于地幔 5% 部分熔融形成的岩浆(R=446~3845 时)达到硫饱和, 发生 0.01% 硫化物熔离时, 剩余岩浆中 PGE 含量。与高 Mg 玄武岩的熔融程度不符。通过模拟计算得出, 天宇矿区存在同源但 R 值不同的两种岩浆作用。

关键词: 天宇; 岩浆型 Cu-Ni 矿; PGE; 地球化学; 硫化物熔离; 东疆

铂族元素(PGE)在地球中丰度较低, 强烈聚集在地核中。它们具有相似的物理和地球化学性质。正是由于 PGE 稳定(难熔于普通的酸、碱)高度的亲硫性质以及抗低温蚀变能力等特殊的化学性质, 越来越被广泛用于研究地球的形成、壳幔分异和核幔作用过程(Brandon et al., 1999; Puchtel and Humayun, 2000)。PGE 成矿也具有其特殊性, PGE 矿床的研究在过去几十年取得了重要的进展。国内外关于 PGE 矿床的分类方案有许多种(Naldrett, 1981, 2004; MacDonald, 1987; Hulbert, 1988; 杨星, 1993; 梁有彬和李艺, 1997; 刘秉光, 2002; 汤中立等, 2006; 苏尚国等, 2007; 唐冬梅等, 2008), 以 Naldrett (1981)的分类方案为代表, 依据矿石硫化物或氧化物组合为基础, 将 PGE 矿床划分为内生型和外生型, 内生型又可分为岩浆型和热液型。其中岩浆型 PGE 矿床在全球范围内无论在储量、产量上都占据最重要的地位。世界上大型的 Cu-Ni-PGE 矿床 PGE 的含量一般与铜镍矿石品位成正比, 主要产在

纯橄辉岩相、辉石岩相、苏长岩相等岩相中, 呈似层状、透镜状等形态产出, 以浸染状或者块状硫化物位于岩体的边部或者底部(南非 Bushveld 的 Platreef)、中部(南非的 Bushveld 杂岩体的 Merensky 层、美国的 Stillwater 杂岩体的 JM 层)和下部(Greak Dyke 的 MSZ、云南金宝山)。虽然相对于其它矿床类型, 岩浆型 PGE 矿床的研究程度比较高, 但仍有许多问题有待解决。概括起来主要有如下几个方面: ① 成矿 PGE 的物质来源; ② PGE 的富集机制? 热液对 PGE 富集的影响; ③ PGE 的赋存状态。针对上述问题, 目前大部分学者认为幔源的高镁岩浆提供成矿物质(Maier and Barnes, 1999; Barnes et al., 2001; Li et al., 2001; Naldrett, 2004; Maier, 2005)。PGE 的富集机制方面, 由于强烈的亲硫性, PGE 与硫含量有重要的相关性, 矿床的成因也与硫化物的演化密不可分。Maier and Barnes (1999)认为可能是在停滞的岩浆房或者岩浆的通道中, 岩浆在侵位之前发生硫化物的饱和, PGE

注: 本文受中国科学院知识创新工程重要方向项目(编号 KZCX2-YW-107)与国家“十一五”科技支撑计划新疆 305 项目东天山铜镍矿专题(编号 2006BAB07B03-01)资助。

收稿日期: 2008-09-16; 改回日期: 2008-12-21; 责任编辑: 郝梓国。

作者简介: 唐冬梅, 女, 1981 年生。在读博士生。矿床学与地球化学专业。电话: 010-82998190; Email: tdm@mail.iggcas.ac.cn。通讯

作者: 秦克章, 研究员。从事造山带与成矿作用研究。电话: 010-82998183; Email: kzq@mail.iggcas.ac.cn。

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

随硫化物在上升侵位过程中被挤出。而 Barnes 等 (2001) 提出, 硫化物可能被包裹在玄武质的熔体中而向上运移, 于是分离出的硫化物在上升的过程中可能被熔体包裹, 而进一步汲取硫化物, 到矿化层成矿。

新疆东天山地区是我国重要的 Cu-Ni-Au-Fe 成矿带 (毛景文等, 2002; 秦克章等, 2002, 2007; Qin et al., 2003)。该地区产出一系列铜镍矿化镁铁-超镁铁岩体 (黄山、香山、图拉尔根、葫芦、马蹄、土墩等), 其中黄山、图拉尔根为大型铜镍矿床, 香山、葫芦为中型矿床, 还有一系列小型铜镍矿床。张洪等 (2002)、谢学锦 (2003) 的全国 Pt、Pd 地球化学异常填图显示东天山地区的 Pt、Pd 异常值高, 分别为 $0.4 \sim 0.6 \text{ ng/g}$ 和 $0.4 \sim 1.0 \text{ ng/g}$ 。另外, 从成矿地质环境及相关矿床类型来看, 东天山地区具有很好的岩浆型铂族元素矿床的成矿条件。白石泉一天宇铜镍矿区是新疆地调局地质六大队在东天山地区新近发现的两处镁铁-超镁铁杂岩体有关的铜镍矿床。其中天宇岩体是在 2004 年 5 月启动的国家地质调查项目中新发现的, 它位于沙泉子深断裂南侧的中天山地块内, 行政区划隶属新疆哈密市管辖, 距哈密市直线距离约 170km。位于中天山地块东段首个发现的白石泉铜镍矿化镁铁-超镁铁杂岩体的西南侧约 5km 处。本文试图查明天宇铜镍矿区的 PGE 富集状况, 并结合 PGE 的地球化学特征, 讨论天宇矿区的岩浆源区性质及硫化物熔离作用对成矿的影响等问题。

1 矿区地质概况

1.1 矿区地质

天宇矿区位于塔里木板块 (I 级) 北东侧中天山地块 (II 级) 北缘 (图 1), 北侧为塔里木板块前缘活动带 (II 级), 二者以沙泉子深断裂为界。阿齐克库都克—沙泉子断裂是中天山地块与觉罗塔格构造带的分界断裂。区内构造复杂, 主要表现为北部及中部为单斜构造; 南侧则以背斜为主要特征, 构成白虎关复背斜核部的一部分。该区内的断裂极为发育, 均为沙泉子深大断裂及其派生的次级断裂, 主体以北东东向和北东向为主, 将区内地质体划割成菱形网格状, 沿断裂多形成糜棱岩化带, 为控岩控矿构造。

矿区出露的地层主要为中元古界长城系星星峡群下亚组 (Chx^a) 及中亚组 (Chx^b) 的花岗片麻岩、黑云斜长片麻岩、角闪斜长片麻岩、变粒岩及黑云母石

英片岩, 在北部有中元古界蓟县系卡瓦布拉克群 (Jxkw) 的绿泥石英片岩和绢云母石英片岩、石英岩、大理岩, 局部地势低洼处和水系处有第四系冲积砂砾石覆盖。其中星星峡中亚组第三岩性段片麻岩及片岩、第五岩性段的花岗质糜棱岩是区内镁铁-超镁铁杂岩体的主要围岩 (图 2)。该区分布广泛的侵入岩, 主要为华力西期产物, 以中性岩为主, 边部和中部有碱性-超碱性岩的分布。

白石泉矿区构造上位于塔里木板块前缘活动带与中天山地块接合部位, 沙泉子深大断裂东南侧的中天山地块内。岩体中部出露较为完整的闪长岩, 呈长轴近北东—南西向的近似椭圆状, 超碱性岩体多呈脉状产于闪长岩中部及边部。这些岩体受控于沙泉子深大断裂及其次级断裂, 多呈条带状和分散状小透镜体分布于断裂两侧, 总体展布方向与区域构造线方向一致。岩体侵入于中元古代星星峡组和卡瓦布拉克组的片岩、片麻岩、麻粒岩和大理岩中, 与围岩接触界线清楚 (柴凤梅等, 2006a; 李金祥等, 2007)。

吴华等 (2005) 用锆石 SHRIMP 法测定该区白石泉岩体的辉长岩年龄为 $(284 \pm 8) \text{ Ma}$, 毛启贵等 (2006) 利用锆石激光剥蚀法 (LA-ICP-MS) 测得矿化辉长岩中锆石 U-Pb 年龄为 $(281.2 \pm 0.9) \text{ Ma}$, 因此确定该区杂岩体为晚古生代的产物。王虹等 (2007) 利用含硫化物矿石 Re-Os 同位素定年, 测得天宇岩体的成岩成矿年龄为 $(835 \pm 210) \text{ Ma}$, $\text{MSWD} = 80$, 表明天宇的成矿年龄为新元古代, 与 285 Ma 的成岩年龄有较大出入, 且误差较大, 可靠性有待商榷。作者等用辉长岩锆石原位微区 (LA-MC-ICP-MS) U-Pb 法定年, 得出的谐和年龄为 $(290.2 \pm 3.4) \text{ Ma}$ (唐冬梅等, 2009), 与白石泉杂岩体的年龄在误差范围内一致。

天宇和白石泉矿区具有相似的地质构造背景、控矿容矿构造、成岩成矿时代, 两个岩体可能在深部是相连的, 将其进行对比研究有重要的意义。

1.2 镁铁-超镁铁杂岩体的主要特征

杂岩体位于矿区中部, 出露于相对低洼地带, 沿北东—南西向展布, 总体走向 49° , 整体呈带状分布。地表出露东西长 $> 1150 \text{ m}$, 宽 $6 \sim 70 \text{ m}$ (图 2), 岩体产状变化较大, 杂岩体主体向北倾, $1 \sim 10$ 线陡倾, 倾角 $83^\circ \sim 88^\circ$; 东西两侧倾角稍缓, 分别为 55° (14 线) 和 $55^\circ \sim 69^\circ$ (9 线以西)。经钻孔验证, 岩体向下部没有变宽大就逐渐尖灭, 深部又有断续的岩体出现 (图 3)。

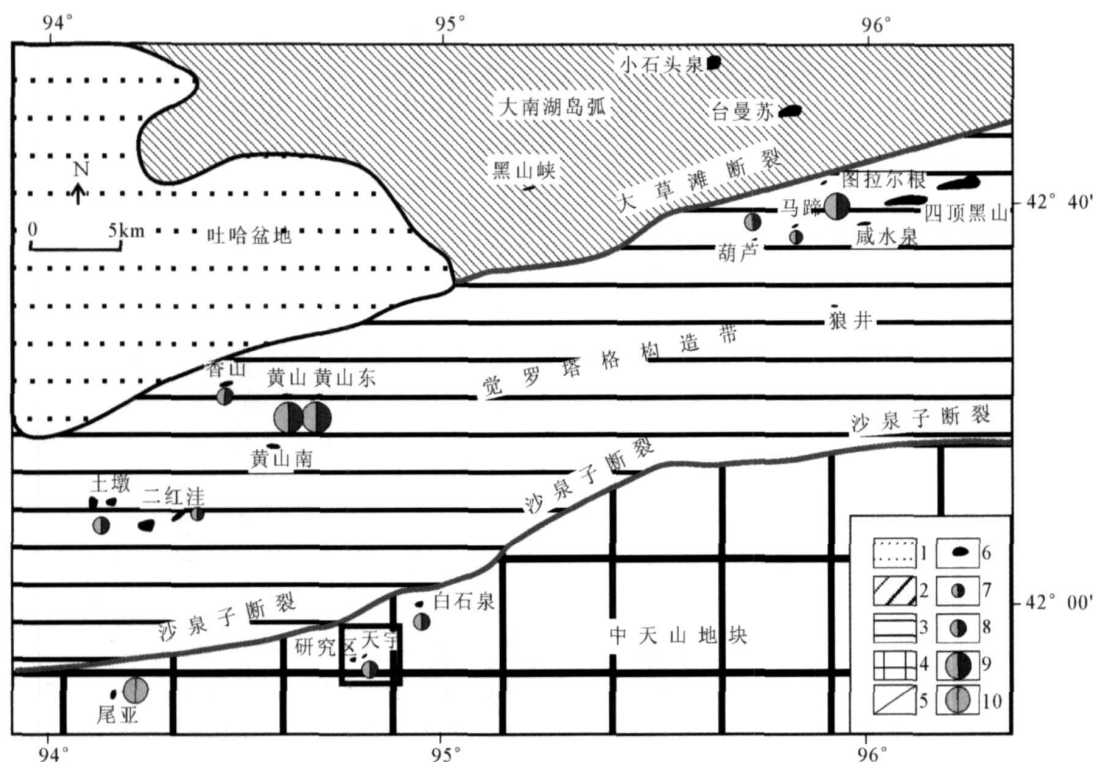


图1 天宇矿区构造位置略图(据秦克章等, 2007 修改)

Fig.1 Geological map of mafic-ultramafic rocks and structure of Tianyu deposit(revised after Qin et al., 2007)

1—吐哈盆地; 2—大南湖岛弧; 3—觉罗塔格构造带; 4—中天山地块; 5—断裂构造线; 6—镁铁 超镁铁岩体; 7—小型 Cu-Ni 矿床;
8—中型 Cu-Ni 矿床; 9—大型 Cu-Ni 矿床; 10—大型 V-Ti 磁铁矿床

1—Tuha basin; 2—Dananhu island arc; 3—Jueluotage tectonic belt; 4—Central Tianshan massif; 5—Fault; 6—Mafic ultramafic intrusions;
7—Small scale Cu-Ni deposits; 8—Medium-sized Cu-Ni deposits; 9—Large-scale Cu-Ni deposits; 10—Large V-Ti magnetite deposits

镁铁 超镁铁杂岩体与花岗质围岩呈侵入接触关系。地表和井下可以观察到天宇岩体侵入到早期形成的围岩中(主要为花岗岩、花岗片麻岩和黑云母片岩), 并且在岩体和围岩接触部位, 岩体中见花岗质的残留体, 指示有同化混染现象。

由于地表岩石强烈风化、破碎, 各岩相之间界线不是很清楚。根据光学显微镜鉴定结果, 杂岩体主要岩相有橄榄岩、橄榄辉石岩、辉石岩、辉长岩、闪长岩。其中橄榄岩、橄榄辉石岩、辉石岩等超基性岩相呈渐变过渡关系, 辉石闪长岩相蚀变弱, 与超基性岩呈侵入接触关系, 为后期侵位的产物。

赋矿岩主要为橄辉岩、辉橄岩、橄橄榄岩。橄橄榄岩位于岩体中心部位, 地表露头普遍蛇纹石化、伊丁石化、纤闪石化、滑石化, 甚至泥化而呈褐红色-灰白色, 钻孔及井下橄橄榄岩相对新鲜, 蛇纹石化较弱。

辉石橄橄榄岩在岩体东部的 TC12-1 及 TC61-1 号探槽中可见, 地表多呈褐红色或灰白色, 其内辉石普遍纤闪石化, 橄橄榄石伊丁石化、部分蛇纹石化, 褐

铁矿化极强, 是矿区最主要的含矿岩相。

(含橄橄)辉石岩或橄橄辉石岩是该岩体最主要岩相, 其内偶可见后期橄橄岩及花岗岩穿插。蚀变普遍较强, 以纤闪石化、金云母化、蛇纹石化为主, 褐铁矿化也较普遍, 常有铁帽产出, 并零星见有孔雀石化, 为该岩体的主要含矿岩相。

辉石岩多呈灰绿色略带褐红色斑点, 具强纤闪石化、黑云母化, 褐铁矿化稍弱。辉石多为单斜辉石, 斜方辉石较少, 大多蚀变为透闪石、绿泥石。

辉长岩分布于杂岩体东南侧及西侧, 零星出露, 岩石蚀变弱, 基本无矿化或星点矿化。长石大多新鲜, 晶形较好。

浅表矿化作用以褐铁矿化为主, 孔雀石化次之。地表见孔雀石、胆矾、氯铜矿等铜的氧化物和氯化物, 同时还有红铁矾化、黄钾铁矾化等典型的氧化带矿物。褐铁矿化主要分布于橄橄辉石岩、辉石岩、橄橄岩中, 多氧化形成褐红色团块状或褐红色条带, 矿化最强地段岩石为褐红色, 局部地段形成铁帽。孔雀石化多见于强褐铁矿化地带。

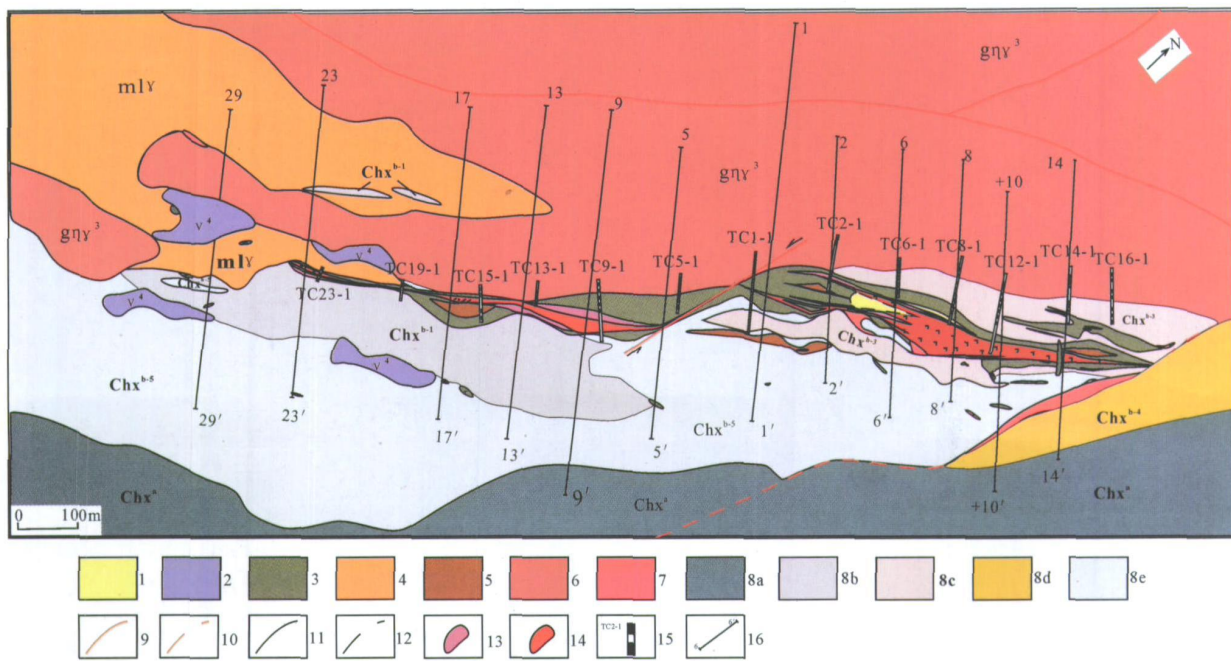


图 2 天宇镁铁-超镁铁岩体、Ni-Cu 矿化分布简图(据新疆地矿局第六地质大队, 2007)

Fig.2 Mafic-ultramafic intrusions and ore-bodies in Tianyu and section map of No.6

(after No. 6 Geological Party, Xinjiang Bureau of Geology and Mineral Resources, 2007)

1—橄榄岩; 2—辉长岩; 3—辉石岩; 4—糜棱岩化花岗岩; 5—花岗质糜棱岩; 6—片麻状花岗岩; 7—花岗岩; 8—中元古界长城系星星峡组; 8a—中亚组第一岩性段云母石英片岩; 8b—中亚组第五岩性段花岗质糜棱岩、黑云母石英片岩; 8c—下亚组混合岩化花岗岩; 9—平移断层; 10—性质不明断层; 11—地质界线; 12—推测地质界线; 13—Ni 贫矿体; 14—Ni 矿体; 15—探槽及编号; 16—勘探线及编号
 1—Peridotite; 2—gabbro; 3—pyroxenite; 4—mylonite granite; 5—granite-mylonite; 6—gneissose granite; 7—granite; 8—Mesoproterozoic Changcheng series Xingxingxia formation stratum; 8a—No. 1 lithology mica quartz slot of middle sub-formation; 8b—No. 5 lithology granite-mylonite mica quartz slot of middle sub-formation; 8c—hybrid granite of lower sub-formation; 9—blatt flaws; 10—uncertain fault; 11—actual geological boundary; 12—supposed geological boundary; 13—poor Ni ore-body; 14—Ni ore-body; 15—trend and its No.; 16—prospecting line and its No.

2 岩石、矿石的 PGE 特征

矿区镁铁-超镁铁岩体全岩矿化, 主要的矿石矿物为镍黄铁矿、磁黄铁矿、黄铜矿。矿石中主要成矿元素为 Ni、Cu。Ni 主要以镍黄铁矿矿物形式存在, 包含于磁黄铁矿的晶粒中, 少量以类质同象替代的形式赋存于磁黄铁矿中。Cu 主要以黄铜矿矿物形式存在, 黄铜矿与磁黄铁矿共生。

PGE 含量比较低, 未形成手标本可见的独立矿物, 电子探针也尚未发现独立的铂族元素矿物。铂族元素为强烈亲硫的元素, 其在硫化物和硅酸盐熔体间的分配系数 D_{PGE} 远高于 Cu 和 Ni, 所以我们选取矿区不含矿的镁铁-超镁铁岩石和富硫化物的铜镍矿石作为研究和测定 PGE 的对象。

2.1 样品选择及分析方法

本次研究选择 5 件岩石样品, 7 件矿石样品, 涉及矿区出露的主要赋矿岩性。岩石样品不含硫化物

或含少量硫化物。经显微镜鉴定, 除样品 TY603-39 橄榄石、辉石蚀变外, 其它都为新鲜或弱蚀变岩石样品。矿石包括稀疏浸染状、稠密浸染状、海绵陨铁状和块状矿化等不同矿化程度的样品(表 2)。

样品的 PGE 分析测试在中国科学院地球化学研究所应用同位素稀释法完成。主要流程如下(漆亮等, 2006):

(1) 准确称取超镁铁岩样品 5g, 镁铁岩样品 8g, 于卡洛斯管中, 分别加入 0.1ml¹⁹⁴Pt、¹⁰⁵Pd 和 0.1ml¹⁹³Ir、¹⁰¹Ru 稀释剂, 加入 20mlHNO₃, 17~18mlHCl, 封闭卡洛斯管。将封闭的卡洛斯管放入容积为 172ml 的不锈钢高压釜中, 加入约 55ml 水, 将高压釜用铜塞密封, 旋紧螺帽, 然后放入电热烘箱中于 320℃加热 15 小时。

(2) 将高压釜取出, 在空气中慢慢冷却后, 将其螺帽旋松, 用一螺丝从螺帽上的小孔中伸入将铜塞拔松, 然后再完全拧开螺帽以避免危险。将卡洛斯

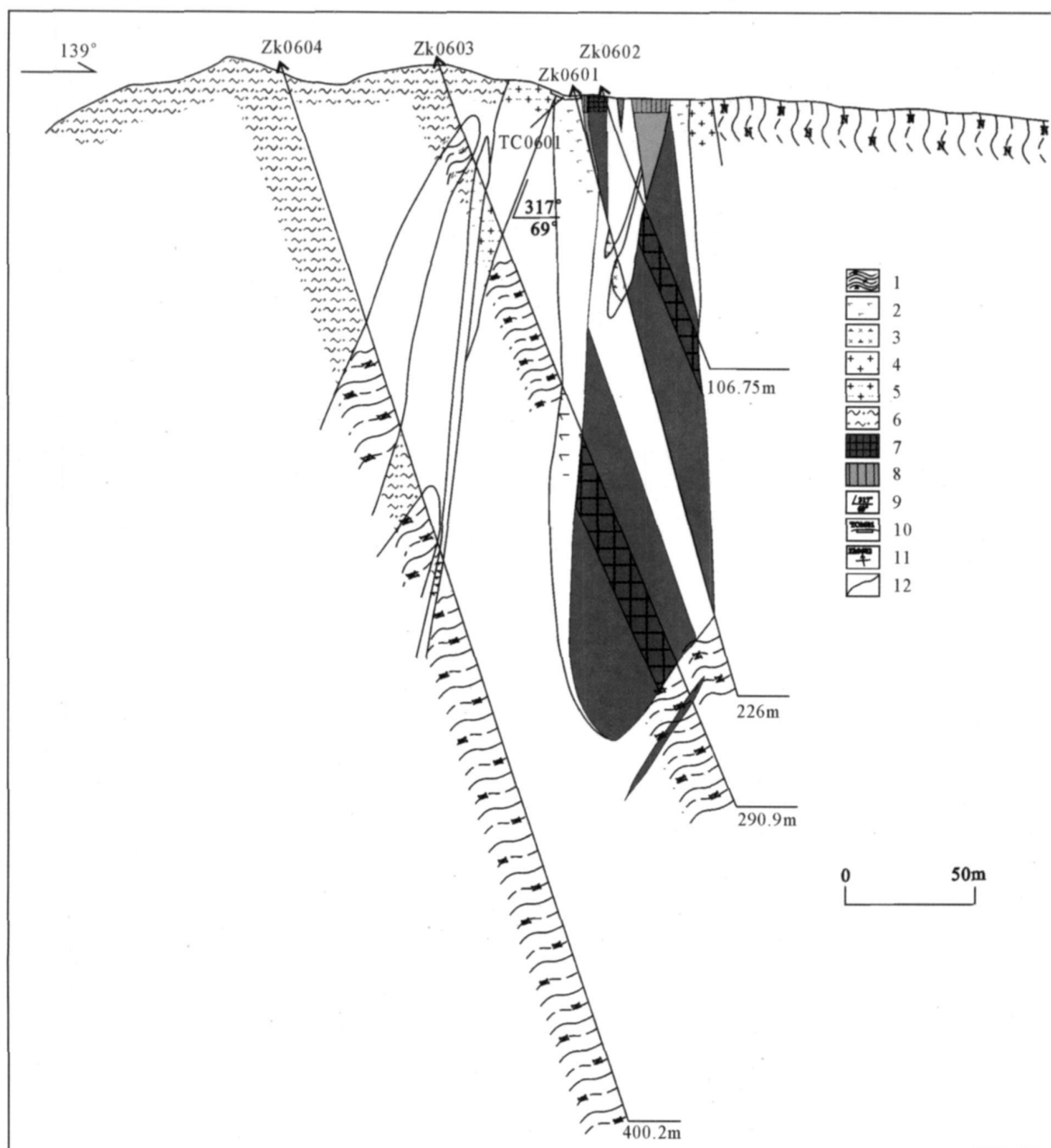


图3 天宇镁铁-超镁铁岩体6号勘探线剖面图(据新疆地矿局第六地质大队, 2007^①)

Fig.3 Section of No.6 prospecting line of mafic-ultramafic intrusion in Tianyu

(after No.6 Geological Party, Xinjiang Bureau of Geology and Mineral Resources, 2007^①)

1—斜长黑云母片岩; 2—纤闪石化辉石岩; 3—辉长闪长岩; 4—花岗岩; 5—黑云母花岗岩; 6—片麻状花岗岩; 7—工业品位镍矿体;

8—低品位镍矿体; 9—产状; 10—探槽位置及编号; 11—钻孔位置及编号; 12—地质界线

1—plagioclase biotite schist; 2—uralitized pyroxenite; 3—gabbro diorite; 4—granite; 5—biotite granite; 6—gneissose granite;

7—nickel ore body of industrial tenor; 8—nickel ore body of low tenor; 9—attitude; 10—location and No. of trench;

11—location and No. of drill holes; 12—geological boundary

管取出,放入冰箱的冷冻室内2小时。戴上防护面具小心打开卡洛斯管,将样品溶液完全转移至50ml离心管中并离心6分钟。

(3) 离心过的溶液转移至125ml Savillex Teflon烧杯中,蒸干,加入6ml HCl再蒸干,反复两

次以赶尽HNO₃,用25ml 6mol/l的HCl溶解残渣,然后转移至50ml离心管中定容至50ml,再次离心6分钟。

(4) 溶液用于PGE的Te共沉淀分离。Te沉淀过滤后,将滤膜及沉淀放入原烧杯中,用2mL王

水溶解沉淀, 取出滤膜, 蒸发至近干, 用 5ml 10% 的王水溶解, 然后转移至 15ml 离心管中, 定容至约 10ml。将此溶液离心 3 分钟, 将上部清液通过上述混合离子交换柱, 用以分离 Cu、Ni、Zr 和 Hf 等干扰元素, 溶液用原烧杯承接, 在电热板上低温蒸发至约 3ml, 转移至 15ml 离心管中用于 ICP-MS 测定。

实验流程的空白为 $Pd=2.507 \times 10^{-9}$, $Pt=2 \times 10^{-9}$, $Ru=0.432 \times 10^{-9}$, $Ir=0.84 \times 10^{-9}$, Rh 为计算值, Au 在前处理金属元素预富集的过程中有损失, 所以这两个元素的空白值没有参考意义。标准样品 WPR-1 和 WMS-1 的推荐值为 $Pd=235 \times 10^{-9}$, $Pt=285 \times 10^{-9}$, $Ru=22 \times 10^{-9}$, $Ir=13.5 \times 10^{-9}$; $Pd=1185 \times 10^{-9}$, $Pt=1741 \times 10^{-9}$, $Ru=99 \times 10^{-9}$, $Ir=235 \times 10^{-9}$ 。标准样品 WPR-1 和 WMS-1 的测试值分别为 $Pd=237.675 \times 10^{-9}$, $Pt=290.573 \times 10^{-9}$, $Ru=23.209 \times 10^{-9}$, $Ir=13.206 \times 10^{-9}$; Pd

$=1001.857 \times 10^{-9}$, $Pt=1561.667 \times 10^{-9}$, $Ru=83.980 \times 10^{-9}$, $Ir=256.373 \times 10^{-9}$ 。

2.2 PGE 特征

天宇矿区主要的 PGE 及硫含量列于表 1。天宇岩体的 Σ PGE 含量较低 ($0.106 \times 10^{-9} \sim 57.369 \times 10^{-9}$), 为原始地幔的 0.01 ~ 1 倍, 不同岩性岩石的 PGE 含量有一定变化。在 PGE 的原始地幔标准化图上(图 4)可以看出, 随岩石基性程度的升高, 从辉长岩—辉石岩—辉橄岩—橄橄榄岩, PGE 含量略有增高, 标准化曲线从 IPGE 到 PPGE 都表现出正斜率, Pt 都为负异常或无异常, 矿石的 Pt 负异常明显大于岩石。而同区的白石泉岩体的 PGE 分配模式也为左倾型, 但表现为弱 Pt 的正异常(柴凤梅等, 2006b), 矿石的 Pt 负异常程度明显小于岩石。两者 Pt 异常程度的不同, 可能由于母岩浆的 Pt 含量不同, 或者是母岩浆与 Pt 亏损的岩浆混合, 使得混合后岩浆的 Pt 含量变低。

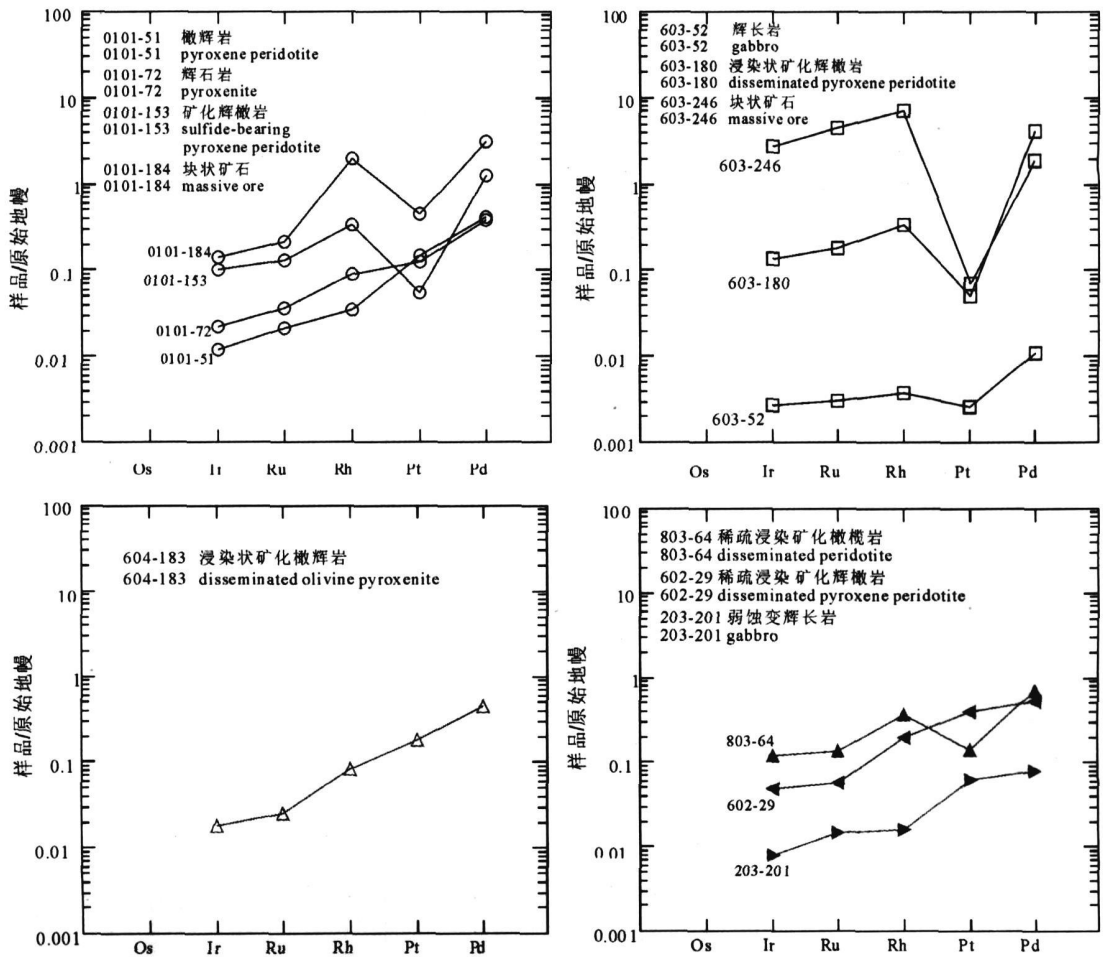


图 4 天宇 Ni-Cu 矿区不同钻孔岩、矿石的 PGE 原始地幔标准化分配图(原始地幔值据 Barnes, 1988)

Fig. 4 PGE primitive mantle normalized patterns of rocks and ores from different drill holes in Tianyu

Ni-Cu deposit (PM value after Barnes, 1988)

表 1 东天山天字镁铁—超镁铁岩体的岩石、矿石 PGE 含量
Table 1 PGE abundance of mafic-ultramafic rocks and ore in Tianyu intrusion

编号	TY603-52	TY203-201	TY101-72	TY603-39	TY101-51	TY0602-29	TY604-183	TY101-153	TY603-180	TY101-184	TY603-246	TY803-64
岩性描述	含云母 辉长岩	弱蚀变 辉长岩	辉石岩	蚀变辉橄岩	辉橄岩	稀疏浸染矿 化橄辉岩	稀疏浸染矿 化辉橄岩	海绵陨铁 矿化辉橄岩	稠密浸染矿 化辉橄岩	块状矿石	块状矿石	稠密浸染 橄辉岩
Ni($\times 10^{-6}$)	4.2	75.8	1361.2	377.9	929.2	2570.5	2560	14000	15600	27800	49100	55900
Cu($\times 10^{-6}$)	3.0	913.6	314.1	90.8	335.4	409.7	290	2550	3650	2660	2920	4240
Pt($\times 10^{-9}$)	0.022	0.51	1.036	0.229	1.24	3.273	1.503	0.461	0.412	3.674	0.584	1.195
Pd($\times 10^{-9}$)	0.049	0.352	1.661	0.139	1.808	2.348	1.984	5.441	18.186	13.56	8.244	3.17
Ir($\times 10^{-9}$)	0.012	0.035	0.097	0.017	0.053	0.213	0.079	0.442	0.6	0.624	12.344	0.536
Ru($\times 10^{-9}$)	0.017	0.081	0.202	0.009	0.118	0.324	0.141	0.719	1.027	1.177	24.916	0.763
Rh($\times 10^{-9}$)	0.006	0.026	0.142	0.006	0.057	0.317	0.134	0.546	0.539	3.231	11.282	0.592
Σ PGE	0.084	0.495	2.102	0.172	2.036	3.202	2.338	7.148	20.352	18.593	56.786	5.061
Pd/Ir	4.082	9.958	17.165	8.052	34.403	11.021	25.033	12.305	30.335	21.715	0.668	5.92
Cu/Pd	62559	2595828	189078	651142	185510	174484	146204	468657	200699	196170	354196	1337441
S (%)	—	—	0.02	0.28	0.04	1.55	2.64	9.54	9.35	28.61	26.64	26.28
MgO (%)	—	4.73	13.32	25.02	22.98	15.40	—	—	—	—	—	—
SiO ₂ (%)	—	52.07	47.40	42.98	43.25	45.70	—	—	—	—	—	—

注: Ni、Cu、Au 在中国地质科学院地球物理地球化学研究所测试, S 在中国科学院地质与地球物理研究所测试, PGE 在中国科学院地球化学研究所测试。— 为未检测。

表 2 天宇岩体主要岩相的矿物组成特征

Table 2 Minerals characteristics of different lithofacies in Tianyu intrusion

编号	TY603-52	TY203-201	TY101-72	TY603-39	TY101-51	TY0602-29
岩性描述	含云母辉长岩	弱蚀变辉长岩	辉石岩	蚀变辉橄岩	辉橄岩	稀疏浸染矿化辉岩
结构	粒度差别不大, 等粒结构	等粒结构	等粒结构	等粒结构, 局部有橄榄石堆晶	等粒结构	等粒结构
矿物组成及含量	云母 10%, 辉石 40%, 基性斜长石 45%, 长石的晶形完整	橄榄石伊丁石化, 波状消光, 5%, 黑云母 5%, 辉石 50%, 长石 35%	金属矿物 < 1%, 辉石 80%, 部分蚀变为绿泥石, 少量橄榄石颗粒	蛇纹石 25%, 辉石 40%, 绿泥石 30%, 金属矿物 < 5%	辉石, 透闪石化, 10%, 橄榄石 70%, 蛇纹石化, 少量金属矿物	蛇纹石化橄榄石 10% 左右, 辉石, 透闪石化, 70%, 金属硫化物 5%
编号	TY604-183	TY101-153	TY603-180	TY101-184	TY603-246	TY803-64
岩性描述	稀疏浸染矿化辉橄岩	海绵陨铁矿化辉橄岩	稠密浸染矿化辉橄岩	块状矿石	块状矿石	稠密浸染橄榄岩
结构	等粒结构	海绵陨铁构造 金属硫化物填隙状 充填橄榄石颗粒间	辉石充填橄榄石 颗粒间隙, 橄榄石 堆晶	块状构造	块状构造	块状构造
矿物组成及含量	辉石 30%, 橄榄石 蛇纹石化, 60%, 金属硫化物 5% 左右	蛇纹石 残留橄榄石 晶形, 10%, 新鲜橄榄石 50%, 辉石, 透闪石化, 30%, 金属矿物 10%	黑云母 < 1%, 辉石 10%, 橄榄石, 蛇纹石化 70%, 金属矿物 10%	金属矿物, 主要为 镍黄铁矿、磁黄铁矿	金属矿物 主要为 镍黄铁矿、磁黄铁矿	金属矿物, 主要为 镍黄铁矿、磁黄铁矿, 残留橄榄石颗粒

钻孔 101、603、803 的矿石经历的结晶分异较强烈, Pt 的负异常大。其中 603 孔的矿石和重新换算为 100% 硫化物的含量 (表 3), 都表现出 IPGE 高于 PPGE, 可能为含早期结晶的单硫化物固熔体较多的堆积相。结合探针数据, 天宇岩体 ZK603 的岩石样品中辉石、橄榄石矿物颗粒中出溶大量的星点状和小颗粒的钛铁矿和铬铁矿, 这些早期结晶相的富集也可导致 IPGE 的增高, 同时大量铬铁矿、钛铁矿的结晶导致熔体中 Fe^{2+} 的含量降低 (Shima et al., 1975; Li et al., 2001; Maier et al., 2003; Maier, 2005), 利于体系中 S 达到饱和。

天宇矿区不同矿化程度矿石的 Σ PGE 含量不同, 大致表现出随硫化物含量 (2.64% ~ 28.61%) 的增多, Σ PGE 含量增高 (3.841×10^{-9} ~ 57.37×10^{-9}), 但没有达到 PGE 的工业品位。Pt、Pd、Ru、Ir、Cu、Ni 和 S 含量表现为粗略的正相关关系, 各元素间的相关性系数 r 分别为 $r_{Pt/S} = 0.43$, $r_{Pd/S} = 0.14$, $r_{Ru/S} = 0.44$, $r_{Cu/S} = 0.58$, $r_{Ni/S} = 0.86$ 。白石泉矿区的岩石、矿石的 Σ PGE 含量范围为 2.31×10^{-9} ~ 78.23×10^{-9} , 其中矿石的 Σ PGE 含量略大于岩石, 随着硫含量增高, Σ PGE 含量增高 (柴凤梅等, 2006b)。两区都表现出 PGE 受硫含量的控制。

假设矿石样品中硫化物为磁黄铁矿 ($Fe_{1-x}S$, 岩浆矿床中一般为 $Fe_{0.9}S$)、镍黄铁矿 ($(Ni, Fe)_9S_8$) 和黄铜矿 ($CuFeS_2$), 样品中 Ni 的含量主要为镍黄铁矿所提供, Cu 的含量主要出自黄铜矿。① 根据 Ni、Cu 的含量则可得镍黄铁矿和黄铜矿中 S 的含量及镍黄铁矿和黄铜矿的质量, ② 用测得的样品中总硫含量减去镍黄铁矿和黄铜矿中的硫, 即为磁黄铁矿中的 S 含量。③ 根据磁黄铁矿中硫含量可计算出磁黄铁矿的质量, 三个主要硫化物的质量相加为 100% 硫化物的质量, 即可得每种矿物在其中占的百分比。

根据上述方法重新计算矿石样品 100% 硫化物中成矿元素含量 (表 3), 如果为经历过同样演化同性质的岩浆熔离出的硫化物, 其 100% 硫化物中成矿元素的含量应该相差不大。天宇矿区 100% 硫化物中 PGE 和 Au 含量变化比较大, Cu、Ni、Co 含量大概一致, 这可能由于 PGE 和 Au 亲硫性显著, 所以对硫化物含量变化反应灵敏。样品 TY603 ~ 180、TY603 ~ 246 的 Ir、Ru、Rh 含量相对高, Pt、Pd 含量相对低, 其它样品的 Ir、Ru、Rh 含量相近。可能由于与硫化物持续反应的岩浆的数量不一致, 即 R 值的不同而导致, 或者可能由于上地幔 PGE

表 3 天宇矿石中金属元素的含量及其换算成 100% 硫化物中 PGE 及其它成矿金属含量

Table 3 Compositions of PGE and other metals in ores of Tianyu deposit and those in calculated 100% sulfide

岩性描述	稀疏浸染矿化 橄榄岩	稠密浸染矿化 辉石橄榄岩	海绵陨铁镍矿化 辉橄岩	稠密浸染状矿化 辉辉岩	块状矿石	块状矿石
样品编号	TY604-183	TY603-180	TY0101-153	TY803-64	TY603-246	TY0101-184
S(%)	2.64	9.35	9.54	26.28	26.64	28.61
Ni(%)	0.256	1.56	1.4	5.59	4.91	2.78
Cu(%)	0.029	0.365	0.255	0.424	0.292	0.266
Co(%)	-	0.052	0.055	0.172	0.183	0.12
Pt($\times 10^{-9}$)	1.503	0.412	0.461	1.195	0.584	3.674
Pd($\times 10^{-9}$)	1.984	18.186	5.441	3.170	8.244	13.560
Rh($\times 10^{-9}$)	0.134	0.539	0.546	0.592	11.282	3.231
Ru($\times 10^{-9}$)	0.141	1.027	0.719	0.763	24.916	1.177
Ir($\times 10^{-9}$)	0.079	0.600	0.442	0.536	12.344	0.624
Σ PGE	3.841	20.764	7.609	6.256	57.37	22.266
Au($\times 10^{-9}$)	2.667	10.553	6.030	11.581	0.379	28.111
100% S(%)	38.323	37.760	37.939	37.58	37.776	38.329
100% Ni(%)	3.716	6.300	5.568	7.99	6.963	3.724
100% Cu(%)	0.421	1.474	1.014	0.61	0.414	0.356
100% Co(%)		0.210	0.219	0.25	0.259	0.161
100% Pt($\times 10^{-9}$)	21.820	1.664	1.832	1.709	0.828	4.922
100% Pd($\times 10^{-9}$)	28.793	73.447	21.638	4.533	11.690	18.166
100% Rh($\times 10^{-9}$)	1.944	2.177	2.170	0.847	15.998	4.329
100% Ru($\times 10^{-9}$)	2.054	4.146	2.861	1.091	35.332	1.577
100% Ir($\times 10^{-9}$)	1.150	2.421	1.758	0.766	17.504	0.837
100% Au($\times 10^{-9}$)	38.710	42.620	23.979	16.560	0.538	37.660

表 4 典型 PGE 矿床 100% 硫化物中 PGE 及 Cu、Ni 含量

Table 4 Abundance of PGE Cu and Ni in 100% sulfide of typical PGE deposits

	100% S	100% Ni	100% Cu	100% Pt ($\times 10^{-6}$)	100% Pd ($\times 10^{-6}$)	100% Rh ($\times 10^{-6}$)	100% Ru ($\times 10^{-6}$)	100% Ir ($\times 10^{-6}$)	100% Os ($\times 10^{-6}$)	100% Au ($\times 10^{-6}$)	备注
Great Dyke	35.870	11.37	10.06	20.56	27.60	4.768	5.731	1.88	0.52	1.487	Barnes 2007
Bushveld	35.804	14.99	5.55	401.62	165.14	28.588	45.797	9.99	7.77	32.16	Godel et al., 2007
Noril'sk	36.207	7.75	12.32	63.90	152.13	11.410	2.587	0.93	0.46	5.224	Barnes et al., 2006

分布的不均一性(储雪蕾等, 2001)造成不同脉动期的含 PGE 不同的岩浆混合导致(Lesher and Campbell, 1993)。硫含量少的样品中 100% 硫化物中 Pt、Pd 含量相对较高, 暗示形成矿床时没有达到瞬间的硫饱和, 先结晶的少量浸染状硫化物 PGE 含量高, 使得残余岩浆和液态硫化物中 PGE 贫化, 又没有新鲜的 PGE 未亏损的岩浆的补给, 造成大规模的晚结晶的硫化物中 PGE 相对亏损。

100% 硫化物中 Ru-Ir、Pt-Pd 和 Cu-Pd 都表现为正相关性, Pd-Ir、Pt-Ir 和 Cu-Ir 都表现出负相关性。相关性系数分别为 $r_{Ru-Ir}=0.996$, $r_{Pt-Pd}=0.246$, $r_{Cu-Pd}=0.798$, $r_{Pd-Ir}=-0.220$, $r_{Pt-Ir}=-0.311$, $r_{Cu-Ir}=-0.250$ 。说明矿石主要为经历过单硫化物固熔体的结晶之后, 含液态硫化物的残余岩浆结晶形成

的。Pd/Ir 和 S 的负相关性, 表明矿石元素的组成与硫化物溶液的结晶分异过程有关。

与 Great Dyke、Bushveld、Noril'sk 矿床的 100% 硫化物中 PGE 含量(表 4)相比, 天宇岩体单位硫化物中 PGE 和 Au 含量远小于津巴布韦的 Great Dyke、南非的 Bushveld 和俄罗斯的 Noril'sk 等矿床的 PGE 及 Au 含量, 说明天宇岩体铜镍矿石中 PGE 和 Au 含量不足。

3 讨论

Campbell 等(1992)指出, 硫化物中 Cu、Ni、PGE 的含量主要受母岩浆中的含量以及硅酸盐岩浆和液态硫化物的质量比(R 值)的影响。Song 等(2008)进一步指出, 影响 Cu-Ni-PGE 岩浆硫化物矿

床中成矿元素含量的主要因素包括四个方面: ① 母岩浆中金属元素的丰度; ② 液态硫化物与岩浆反应的量; ③ 硫化物熔体的结晶分异作用; ④ 金属元素未亏损的新鲜岩浆的加入。

根据现在形成的岩石、矿石中 PGE 及 Cu、Ni 的含量, 可以反推和模拟母岩浆的性质和硫化物熔离作用的影响。

3.1 PGE 地球化学特征对岩浆源区的指示

由于 PGE 比 Ni ($D_{Ni} = 500$) 或 Cu ($D_{Cu} = 1000$) 的分配系数 (> 10000) 高, 而优先进入硫化物, 所以硫化物的分凝作用可以显著地改变 Ni 和 Cu 与 PGE 的比值 (Barnes, 1990)。因而岩浆演化过程中硫化物的分离结晶可以通过考查金属元素比值, 例如 Ni/Pd、Cu/Ir、Cu/Rh 和 Cu/Pt 来解决。相对于原始岩浆来说, 岩浆内硫化物的分凝作用引起分离后的岩浆中 Ni/Pd 和 Cu/Ir 比值增加, 相应地, 含有硫化物的堆积岩的 Ni/Pd 和 Cu/Ir 比值降低。硫化物的分凝作用不会影响 Ni/Cu、Pd/Ir、Pd/Rh 和 Pd/Pt 等比值。因此, 在考虑硫化物分凝作用的影响以前, 可以使用 Ni/Cu、Pd/Ir、Pd/Rh 等比值来研究橄榄石和铬铁矿的结晶作用对岩石中 PGE 和 Cu、Ni 丰度的影响。

Barnes (1990) 通过收集现有 PGE 矿床的数据, 整理得出从地幔到镁铁质喷出岩 (科马提岩、高 Mg 玄武岩、溢流玄武岩) 的 PGE 与 Cu、Ni 比值数据的分布范围 (图 5A、B)。地幔的部分熔融使形成的岩浆中 Ni/Cu 值低于地幔值, 而使 Pd/Ir 值高于地幔值 (图 5A)。类似地, 图 5B 表明部分熔融降低了岩浆中 Ni/Pd 值, 而增大了 Cu/Ir 值。

Pd、Ir 和 Cu、Ni 在硫化物和硅酸盐中的分配系数相差较大, 但岩浆体系中硫化物熔离对残余岩浆中 Pd/Ir 和 Ni/Cu 比值影响不大, 可用来指示形成岩体的母岩浆的性质。由于 Pd 和 Ir 在橄榄石、尖晶石中的相容性的差别, 可以用来指示橄榄石、尖晶石等早期结晶相熔离对 Pd、Ir、Cu、Ni 丰度的影响。天宇矿区 Ni/Cu-Pd/Ir 相关性图 (图 5A) 上, 辉长岩、辉石岩、橄榄辉石岩和含少量硫化物橄榄岩的数据大部分落入高 Mg 玄武岩的范畴, 说明天宇镁铁-超镁铁岩体的母岩浆可能为高镁的玄武质岩浆。Ir 在岩浆演化早期堆晶矿物相 (橄榄石、铬铁矿) 和硅酸盐熔体间的分配系数 $D_{Ir} = 0.4$ (FMQ = +5.4) ~ 2 (FMQ = +2.5), $D_{Ir} = 2$ 与 Ir 在岩浆中橄榄石分异演化过程中的真实值接近。Pt 在早期结晶矿物相和硅酸盐熔体间的分配系数 $D_{Pt_{max}} = 0.01$, 在早

期堆晶矿物相 (橄榄石、铬铁矿) 为强烈不相容元素 (Brenan et al., 2005)。在基性程度高的橄榄岩中, 出现了大量橄榄石堆晶, 相对富集 Ir, 剩余硅酸盐熔浆中 Ir 随橄榄石、铬铁矿的结晶而减少, 而 Pd 含量相对增高, 造成 Pd/Ir 比值增高, 所以结晶越晚的岩相中 Pd/Ir 比值越大。Cu 在岩浆结晶过程中为强烈不相容元素, 随着橄榄石和铬铁矿的结晶, Cu 在残余岩浆中含量升高, Ni 含量略有降低, 所以表现出 Ni/Cu 比值的降低。上述讨论, 说明辉长岩样品 (TY203-201) 为早期相结晶后, 残余岩浆结晶形成, 形成时间相对较晚。

PGE 和 Cu、Ni 在硫化物和硅酸盐熔体间的分配系数 $D_{Pd}^{sul-sil} = 17000$ 、 $D_{Ir}^{sul-sil} = 26000$, 与 Ni、Cu 在其中的分配系数 $D_{Ni}^{sul-sil} = 500$ 、 $D_{Cu}^{sul-sil} = 1000$ (Fleet et al., 1999) 相差两个数量级, 使得硫化物熔离对残余

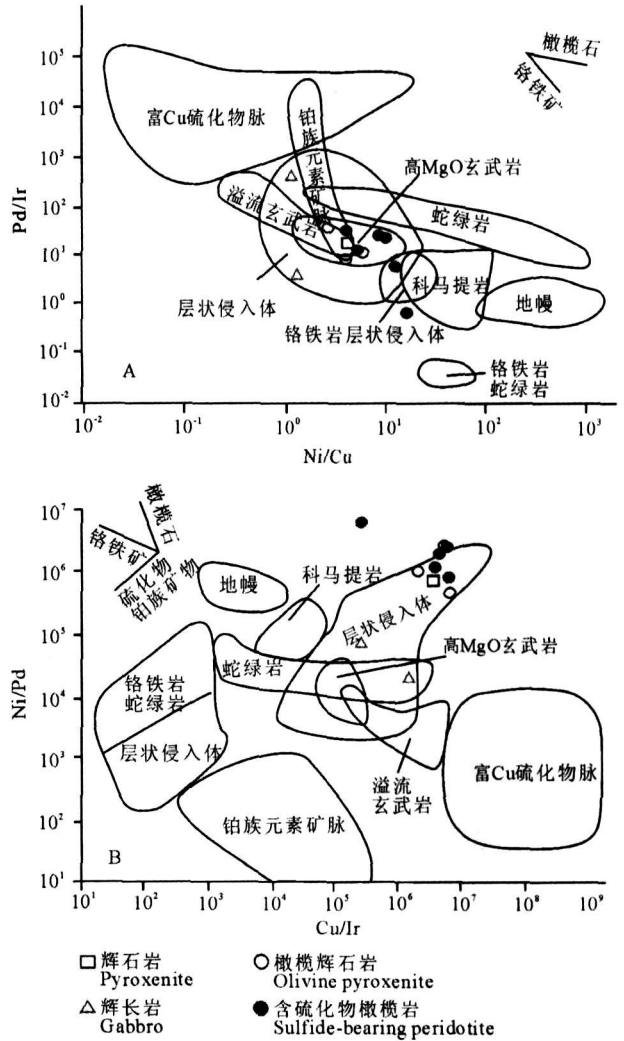


图 5 天宇矿区 Ni/Cu-Pd/Ir(A)、Cu/Ir-Ni/Pd(B) 相关性图 (底图据 Barnes 1990)

Fig. 5 Plots of Pd/Ir-Ni/Cu(A), Ni/Pd-Cu/Ir(B) for Tianyu intrusions (original figure from Barnes 1990)

岩浆中 Ni/Pd 和 Cu/Ir 含量影响很大。经历过硫化物熔离的样品,其 Ni/Pd 和 Cu/Ir 比值明显降低,相应的富含硫化物样品中 Ni/Pd 和 Cu/Ir 比值升高。天宇岩体超镁铁质岩相全岩矿化,辉石岩、橄榄辉石岩和橄榄岩都含硫化物, PGE 含量比不含硫化物的辉长岩明显偏高,但没有达到 PGE 矿化的标准,所以 Ni/Pd-Cu/Ir 相关性图上(图 5B)落在比母岩浆高 Mg 玄武岩范畴大的层状侵入体的范畴内。说明天宇镁铁-超镁铁质岩体是由高 Mg 的玄武岩岩浆演化形成,但矿石中 PGE 含量低于标准的高 Mg 玄武岩岩浆演化形成的岩石,所以投图显示出 Ni/Pd、Cu/Ir 比值高于标准范畴, Pd、Ir 含量低可能是由于深部发生硫化物的熔离,带走相比 Cu、Ni 要多的 PGE 的原因。

3.2 R 值

根据反应前后硫化物和硅酸盐间金属元素的质量平衡方程:

$$C_i^{\text{sul}} = C_i^{\text{magma}} \times D_i \times (R+1) / (R+D_i) \quad (1)$$

其中 C_i^{sul} = 硫化物中金属 i 的含量, C_i^{magma} = 反应前岩浆中金属 i 的含量, D_i = 金属 i 在硫化物-硅酸盐间的分配系数, R = 硅酸盐/液态硫化物的质量比。应用方程(1)就可以大致推算 R 值(Naldrett et al., 1996)。

假设橄榄岩中 Fo 值最高的橄榄石颗粒为母岩浆中最早结晶出的橄榄石。结合探针数据,橄榄岩样品中 Fo(81.8)值最高的橄榄石颗粒的 Ni 含量为 1101.3×10^{-6} (表 5)。橄榄石与岩浆共存, Ni 在橄榄石和母岩浆中的分配系数 $D_{\text{Ni}}^{\text{(橄榄石/硅酸盐)}} = 7$ (Li et al., 2003; Naldrett, 2004), 所以结晶出 Fo 值最大橄榄石时的母岩浆中 Ni 含量约为 157.3×10^{-6} , 100% 硫化物中 Ni 含量见表 2, 比较常用的 $D_{\text{Ni}}^{\text{硫化物/硅酸盐}} = 500$, 根据公式(1), 可得 R 值大概为

446 ~ 3845。Naldrett(2004)的研究表明 $R = 100 \sim 2000$, Ni、Cu、PGE 等成矿金属中主要是 Ni 富集成矿, PGE 含量低。 $R = 10000 \sim 100000$ 时, 硫化物中 Ni、Cu 含量与低 R 值的岩浆体系中含量比较变化不大, 主要是 PGE 含量增高很快。天宇矿区的 R 值只能形成 Cu、Ni 矿, 而 PGE 富集程度达不到工业品位。

3.3 硫化物熔离作用及其影响

Cu/Pd 比值是单一岩浆流之间演化程度的重要指示, 主要是在地幔以上的部分适用(Brügmann et al., 1993)。溢流玄武岩的 Cu/Pd 比值比上地幔的高, 在块状硫化物矿石中有最高的 Cu/Pd 比值, 一般 $\text{Cu/Pd} = 10^4 \sim 10^5$, 说明有 PGE 富集。如果矿石中 Cu/Pd 比值高于原始地幔值(约为 7000, Barnes, 1988; Song et al., 2008), 说明早期发生硫化物和 PGE 的富集, 成 PGE 的潜力很小。如果 Cu/Pd 比值为地幔值, 在上升侵位过程中没有发生 S 饱和, 则不能肯定是否有富 PGE 层存在。如果 Cu/Pd 比值低于原始地幔值, 说明可能形成 PGE 矿床。

天宇岩体岩石的 Cu/Pd 比值除了 TY603-52 样品低于原始地幔比值, 其它的全部高于该值, 从 $1.85 \times 10^5 \sim 6.51 \times 10^5$ 。矿石的 Cu/Pd 比值在 $1.5 \times 10^5 \sim 2.6 \times 10^6$ 之间, 均明显高于原始地幔值。

天宇岩体的母岩浆性质为高 Mg 的玄武质岩浆, 地幔部分熔融程度应该 $\geq 10\%$ (Le Bas, 2000)。地幔 10% 部分熔融形成的玄武质岩浆的 PGE (孙赫等, 2008), 经历了 R 为 446 ~ 3845 范围内的岩浆演化过程, 当硫达到饱和时, 形成的硫化物熔体中 Pt 为 $55.16 \times 10^{-9} \sim 358.68 \times 10^{-9}$, Pd 为 $17.64 \times 10^{-9} \sim 127.27 \times 10^{-9}$, Rh 为 $6.73 \times 10^{-9} \sim 51.61 \times 10^{-9}$, Ru 为 $83.7 \times 10^{-9} \sim 481.94 \times 10^{-9}$, Ir 为 9.84

表 5 天宇橄榄岩中探针分析的橄榄石的化学成分(%)

Table 5 Compositions(%) of olivine by EPMA from Tianyu intrusion

样品	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	NiO	Total	Fo	Ni
橄榄岩	39.8	0.04	0.00	0.09	18.1	0.32	41.6	0.11	0	0.02	0.09	100.2	80.5	684.4
	40.0	0.04	0.02	0.00	17.3	0.29	42.4	0.15	0	0.01	0.03	100.2	81.6	228.1
	40.0	0.01	0.00	0.01	17.4	0.19	42.4	0.11	0.06	0.05	0.11	100.3	81.4	888.9
	39.8	0.04	0.00	0.04	17.4	0.27	42.2	0.14	0	0.02	0.12	99.9	81.4	912.5
	39.4	0.04	0.00	0.00	17.2	0.20	41.9	0.25	0.06	0.02	0.08	99.0	81.4	645.1
	39.3	0.05	0.02	0.02	18.0	0.28	41.6	0.11	0	0.00	0.09	99.5	80.6	708
	39.7	0.02	0.00	0.03	17.0	0.23	41.9	0.21	0.07	0.02	0.09	99.3	81.6	684.4
	39.7	0.07	0.76	0.12	17.6	0.21	40.2	0.73	0.11	0.00	0.09	99.6	80.4	708
	39.9	0.01	0.00	0.02	16.9	0.27	42.3	0.20	0.12	0.05	0.14	99.9	81.8	1101.3
	40.3	0.04	0.05	0.06	17.5	0.17	41.2	0.90	0.09	0.01	0.03	100.4	80.9	228.1

$\times 10^{-9} \sim 75.2 \times 10^{-9}$, Ni 为 $3.7 \sim 8.0 \times 10^4$ ppm (表 6)。Ni 含量与重新计算的 100% 硫化物中的 Ni 含量相似, 而 PGE 含量都高于 100% 硫化物中含量。除 Pt 含量比地幔 5% 部分熔融形成岩浆硫化物中含量还要低, 其它 PGE 的含量仅相当于原始地幔 5% 的部分熔融形成岩浆体系在较低 R 值情况下 (446) 硫化物中 PGE 含量。Naldrett (2004) 的研究表明硫化物与玄武质岩浆达到平衡, 当 R 值在 10^3 左右时, 硫化物中 Cu、Ni 含量为 6% 左右, Pt 的含量为 250×10^{-6} 左右。天宇岩体硫化物中 Ni 含量在 6% 左右变化, Cu 含量明显低于 6%, Pt 含量更远低于 250×10^{-6} 。

上述 PGE 及 Cu、Ni 地球化学特征均说明在硫化物熔离形成天宇铜镍矿之前, 发生过硫化物熔离, 带走了体系中大量的 PGE, 少量的 Cu。

Cu 和 PGE 在硫化物中为强烈的相容元素。当 S 达到过饱和而从岩浆体系中分离结晶时, Cu 和 PGE 大部分进入硫化物中, 残余岩浆中的量明显降低。

在低 f_{O_2} 、 f_{S_2} 时, Ni 在单硫化物固熔体中表现出不相容性, 在单硫化物固熔体/液态硫化物间的分配系数 D_{Ni} 最低值 = 0.23, 和 D_{Cu} 值相近 (Mungall et al., 2004)。在中等 f_{O_2} 时, Ni 比 Cu 稍不相容。在高氧逸度高硫逸度情况下, D_{Ni} 较高, 随温度降低, D_{Ni} 值升高, 在 950°C 时, 达到最大值 0.90 (Barnes et al., 1997)。自然体系中, 仅在高 f_{S_2} 、低温, 接近硫化物岩浆的固相线温度, 单硫化物固熔体和液态硫化物平衡时, Ni 表现出相容性。

天宇的岩浆体系在深部达到硫的过饱和, 发生硫化物熔离, Ni 在单硫化物固熔体中表现出相容性, Cu 和 PGE 为强烈不相容性 (Li et al., 1996), 这可能是 Ni 含量没有太多亏损的原因。

实验研究表明, 硫化物熔体中最早结晶的为单

硫化物固熔体, 它们开始结晶的温度大概为 1100°C (Naldrett et al., 1967)。PGE 在单硫化物固熔体/液态硫化物的分配系数分别为, $D_{Pt} = 0.2$, $D_{Pd} = 0.2$, $D_{Rh} = 3.03$, $D_{Ru} = 4.2$, $D_{Ir} = 3.6$, $D_{Ni} = 0.84$, $D_{Cu} = 0.27$, $D_{Au} = 0.09$ (Fleet et al., 1993)。

由于深部经历过硫化物饱和, 所以假设 $R = 10^2 \sim 10^3$, 母岩浆中 PGE 含量分别为 $Pt = 0.129 \times 10^{-9}$, $Pd = 0.0405 \times 10^{-9}$, $Rh = 0.015 \times 10^{-9}$, $Ru = 0.20 \times 10^{-9}$, $Ir = 0.0224 \times 10^{-9}$, $Cu = 200 \times 10^{-6}$ (仅相当于上地幔 10% 部分熔融时岩浆中金属含量)。由于 Ni 进入橄榄石颗粒中, 所以难以估计岩浆中的含量。大量前人研究得出, 高 Mg 溢流科马提岩和洋中脊玄武岩 Ni 含量在 $(100 \sim 200) \times 10^{-6}$ 之间 (Davis et al., 1985; Von Gruenewaldt et al., 1989; Barnes et al., 1993; Fryer et al., 1995), 所以我们假设母岩浆中 Ni 含量为 180×10^{-6} 。

在上述母岩浆金属元素含量的基础上, 假设在岩浆侵位到当前位置前, 达到硫饱和, 并有 0.01% 的硫化物熔离, 则剩余岩浆中金属元素含量分别变为 $Pt = 0.098 \times 10^{-9}$, $Pd = 0.030 \times 10^{-9}$, $Rh = 0.011 \times 10^{-9}$, $Ru = 0.155 \times 10^{-9}$, $Ir = 0.017 \times 10^{-9}$, $Ni = 164.238 \times 10^{-6}$, $Cu = 173.704 \times 10^{-6}$ ($R = 1000$); $Pt = 0.126 \times 10^{-9}$, $Pd = 0.039 \times 10^{-9}$, $Rh = 0.015 \times 10^{-9}$, $Ru = 0.195 \times 10^{-9}$, $Ir = 0.022 \times 10^{-9}$, $Ni = 176.059 \times 10^{-6}$, $Cu = 195.219 \times 10^{-6}$ ($R = 100$)。

当岩浆侵位到地壳浅部, 再次达到硫饱和, 发生硫化物熔离。单硫化物固熔体熔离的质量不同, 带走的及残余岩浆中成矿元素的含量也就不同。基于上述假设, 进行简单的质量平衡模拟计算, 结果见图 6, 表 6。模拟计算结果 (表 7) 表明, 10% 的单硫化物固熔体分离结晶使得残留液态硫化物中的 Pd 从 28.77×10^{-9} 降低到 28.14×10^{-9} , Ir 从 16.12×10^{-9} 降低到 11.51×10^{-9} , Ni 从 54800.73×10^{-6} 降

表 6 地幔不同程度部分熔融形成岩浆中 PGE 的含量

Table 6 PGE abundance in different degree partial melted magmas

元素	$D_{PGE}^{sul-sil}$	部分熔融程度 ^a				达到硫饱和时硫化物中金属含量					
		5%	10%	15%	20%	5%		10%		15%	
						R=446	R=3845	R=446	R=3845	R=446	R=3845
Pt($\times 10^{-9}$)	10000	0.051	0.1289	0.2816	0.7066	21.82	141.91	55.16	358.68	120.5	783.58
Pd($\times 10^{-9}$)	17000	0.016	0.0405	0.0893	0.2291	6.97	50.28	17.64	127.27	38.9	280.63
Rh($\times 10^{-9}$)	27000	0.006	0.0153	0.0336	0.0862	2.64	20.24	6.73	51.61	14.78	113.35
Ru($\times 10^{-9}$)	6400	0.0803	0.2003	0.4265	1.0024	33.56	193.21	83.7	481.94	178.23	1026.2
Ir($\times 10^{-9}$)	26000	0.0088	0.0224	0.0495	0.1289	3.87	29.54	9.84	75.2	21.75	166.19

注: a 数据据孙赫等, 2008; D_{PGE} 据 Fleet et al. 1999。

低到 50122.62×10^{-6} ; 当有 90% 单硫化物固熔体分离结晶时, 硫化物熔体中的 Pd 含量降低到 10.28×10^{-9} , Ir 含量降低到 0.48×10^{-9} , Ni 含量降低到 6401.95×10^{-6} , 说明单硫化物固熔体的分离结晶对残留液态硫化物中 Ir 含量的影响远大于 Ni 和 Pd。

在模拟演化图上(图 6), 左侧的模拟曲线代表 R=1000 时, 硫饱和形成单硫化物固熔体, 并从岩浆体系中分离结晶出来, 残留的液态硫化物中 Pd/Ir

和 Ni/Ir 比值的演化趋势, 曲线上各点分别代表单硫化物固熔体结晶的比例, 从 10%~90%。下半段曲线代表了随单硫化物固熔体分离结晶的比例变化, 其中 Pd/Ir 和 Ni/Ir 比值的变化趋势。右侧为 R=100 时的模拟曲线。Ir 在单硫化物固熔体中表现出相容性, Pd、Ni 表现出不相容性, 倾向于富集在液态硫化物中, 因此单硫化物固熔体中的 Pd/Ir 和 Ni/Ir 比值低于液态硫化物中的该比值。随着岩浆

表 7 模拟硫化物熔离单硫化物固熔体分离结晶计算结果

Table 7 Model calculation for fractional crystallization of mss from sulfide liquids

R=1000	Pt($\times 10^{-9}$)	Pd($\times 10^{-9}$)	Rh($\times 10^{-9}$)	Ru($\times 10^{-9}$)	Ir($\times 10^{-9}$)	Ni($\times 10^{-6}$)	Cu($\times 10^{-6}$)
<i>D</i> ^{mss/sul}	0.2	0.2	3.03	4.2	3.6	0.84	0.27
母岩浆中金属含量	0.098	0.03	0.011	0.155	0.017	164.238	173.704
硫饱和和硫化物中金属含量	89.23	28.77	11.02	133.94	16.12	54800.73	86938.65
m _{ss} 质量	106.23	34.25	7.84	81.67	10.6	56612.33	101801.7
10% m _{ss} 中金属含量	1.94	0.63	2.78	42.62	4.61	4678.11	2532.19
残余液态硫化物中质量	87.29	28.14	8.24	91.32	11.51	50122.62	84406.46
20% m _{ss} 中金属质量	4.25	1.37	4.75	68.6	7.64	9510.87	5497.29
残余液态硫化物中质量	84.98	27.4	6.27	65.33	8.48	45289.86	81441.36
30% m _{ss} 中金属含量	7.04	2.27	6.23	86.10	9.78	14506.08	9016.69
残余液态硫化物中质量	82.19	26.50	4.79	47.83	6.34	40294.66	77921.97
40% m _{ss} 中金属质量	10.50	3.38	7.37	98.69	11.38	19672.06	13261.83
残余液态硫化物中质量	78.73	25.39	3.65	35.25	4.74	35128.67	73676.83
50% m _{ss} 中金属含量	14.87	4.80	8.29	108.18	12.61	25017.73	18483.02
残余液态硫化物中质量	74.36	23.98	2.73	25.76	3.50	29783.01	68455.63
60% m _{ss} 中金属质量	20.59	6.64	9.03	115.59	13.60	30552.62	25060.61
残余液态硫化物中质量	68.64	22.13	1.99	18.35	2.52	24248.11	61878.05
70% m _{ss} 中金属含量	28.39	9.15	9.65	121.53	14.40	36286.97	33602.06
残余液态硫化物中质量	60.84	19.62	1.37	12.40	1.71	18513.76	53336.60
80% m _{ss} 中金属质量	39.66	12.79	10.18	126.41	15.07	42231.76	45141.22
残余液态硫化物中质量	49.57	15.98	0.84	7.52	1.05	12568.98	41797.43
90% m _{ss} 中金属质量	57.36	18.50	10.63	130.48	15.64	48398.78	61592.11
残余液态硫化物中质量	31.87	10.28	0.39	3.45	0.48	6401.95	25346.55
R=100	Pt($\times 10^{-9}$)	Pd($\times 10^{-9}$)	Rh($\times 10^{-9}$)	Ru($\times 10^{-9}$)	Ir($\times 10^{-9}$)	Ni($\times 10^{-6}$)	Cu($\times 10^{-6}$)
10% m _{ss} 中金属含量	0.21	0.07	0.29	4.90	0.48	1180.04	464.54
残余液态硫化物中质量	9.59	2.99	0.86	10.49	1.20	12643.32	15484.61
20% m _{ss} 中金属质量	0.77	0.24	0.65	9.89	1.02	3659.13	1654.14
残余液态硫化物中质量	9.03	2.81	0.50	5.49	0.66	10164.24	14295.01
30% m _{ss} 中金属含量	1.15	0.36	0.77	11.34	1.19	4962.23	2432.92
残余液态硫化物中质量	8.65	2.70	0.38	4.05	0.49	8861.13	13516.23
40% m _{ss} 中金属质量	1.63	0.51	0.86	12.43	1.32	6310.66	3390.76
残余液态硫化物中质量	8.17	2.55	0.29	2.96	0.37	7512.70	12558.39
50% m _{ss} 中金属含量	2.26	0.71	0.94	13.28	1.42	7706.83	4597.44
残余液态硫化物中质量	7.54	2.35	0.21	2.11	0.26	6116.53	11351.71
60% m _{ss} 中金属质量	3.12	0.97	1.01	13.96	1.50	9153.31	6164.40
残余液态硫化物中质量	6.69	2.08	0.14	1.42	0.18	4670.05	9784.75
70% m _{ss} 中金属含量	4.36	1.36	1.06	14.52	1.57	10652.87	8281.29
残余液态硫化物中质量	5.45	1.70	0.09	0.86	0.11	3170.50	7667.86
80% m _{ss} 中金属质量	6.30	1.96	1.11	14.99	1.63	12208.48	11299.25
残余液态硫化物中质量	3.50	1.09	0.04	0.40	0.05	1614.88	4649.90
90% m _{ss} 中金属质量	0.47	0.15	0.50	7.88	0.80	2399.10	1008.49
残余液态硫化物中质量	9.34	2.91	0.65	7.50	0.89	11424.27	14940.66

体系中单硫化物固熔体的分离结晶, 其中的 Pd/Ir 比值降低, 而残留的液态硫化物中 Pd/Ir 比值升高。

上述两条曲线模拟的单硫化物固熔体分离结晶时的情况。实际情况是岩浆演化过程中, 硫化物熔离不是单纯的分离结晶, 还存在平衡结晶。分离结晶过程中, 大量的 PGE 及 Cu、Ni 进入硫化物而被带走, 导致残余岩浆中的含量迅速降低, Pd/Ir、Ni/Ir 比值增高。平衡结晶过程中, PGE 和 Cu、Ni 在岩浆和硫化物之间相互扩散趋于平衡, 导致 Pd/Ir 和 Ni/Ir 比值比分离结晶变化缓。大多数情况下, 为两种情况的共同作用的结果。平衡结晶难以模拟, 但可以定性的划分出平衡结晶的演化范围。在单硫化物固熔体中 Pd/Ir 和 Ni/Ir 比值应高于分离结晶时, 落在分离结晶演化线的左侧, 斜率低于分离结晶演化线, 而在液态硫化物中 Pd/Ir 和 Ni/Ir 比值应低于分离结晶时, 落在分离结晶演化线的右侧, 斜率低于分离结晶演化线。

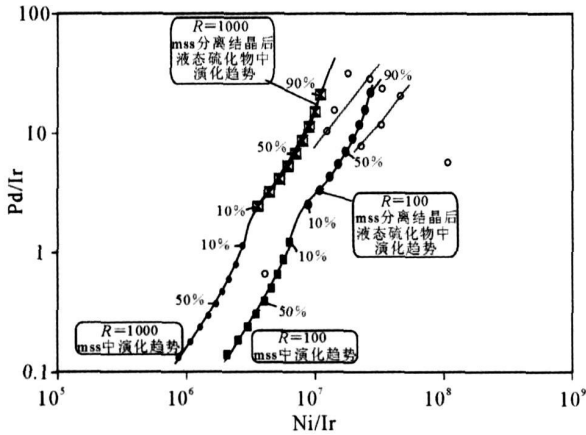


图 6 模拟计算天宇矿石单硫化物固熔体分离结晶和残余液态硫化物中 Pd/Ir-Ni/Ir 演化趋势

Fig. 6 Plot of Pd/Ir-Ni/Ir model calculations for fractional crystallization between mss and remnant liquid sulfide

天宇岩体的矿石中, 一个矿石样品落在 $R=100$ 的单硫化物固熔体演化线附近(图 6), 说明该样品可能为 R 值略大于 100 的岩浆中 30% 的单硫化物固熔体分离结晶时的情况。其它矿石样品大多落入单硫化物固熔体平衡结晶时残余液态硫化物中 PGE 含量演化趋势的范畴内, 表现为 R 值略大于或小于 1000 的从 60%~90% 的单硫化物固熔体平衡结晶过程中 PGE 的演化趋势, 三件样品表现为 R 值 100 左右时, 50%~90% 的单硫化物固熔体平衡结晶过程中 PGE 的演化趋势。上述模拟表明, 天宇可能是由两种岩浆补给数量(R 值)不同的母岩浆演

化得来。

3.4 与白石岩岩体对比研究

天宇和白石岩两个岩体的 Σ PGE 变化范围大概一致, 含量都较低, 没有达到矿化的品位。PGE 的含量和 S 含量呈很好的正相关性, 说明 PGE 含量受硫含量的影响。PGE 标准化分配趋势都表现为左倾型, 可能由于源区略有不同, 或者混合的其它岩浆性质不同, 导致 Pt 异常不同(白石岩为 Pt 正异常, 而天宇岩体为弱的负异常)。

天宇和白石岩基性-超基性岩体母岩浆均为高 MgO 的玄武质岩浆。

Se 属亲硫的不活泼元素, 当岩浆中的硫达到饱和时, 易进入硫化物熔体中, 且在岩石发生蚀变过程中不易发生变化。因此 Se 对岩浆演化具有指示意义。大部分岩浆硫化物矿床的 Se/S 介于 50×10^{-6} ~ 930×10^{-6} 之间(Maier et al., 1999), 白石岩岩体中, 几乎所有样品的 Se/S 值介于 101×10^{-6} ~ 515×10^{-6} 之间, 说明母岩浆经历了硫化物的饱和过程(柴凤梅等, 2006b)。Cu/Pd 和 Ti/Pd 比值远大于原始地幔值(柴凤梅等, 2006b), 进一步说明白石岩岩体发生过硫化物熔离。天宇岩体 PGE 特征显示, 岩体母岩浆经历过硫化物熔离过程。模拟显示, 天宇岩体为 R 值略大于或小于 1000 的岩浆从 60%~90% 的单硫化物固熔体平衡结晶过程中 PGE 的演化趋势。

4 结论

(1) 天宇岩体的 Σ PGE 含量较低(0.106×10^{-9} ~ 57.369×10^{-9}), 随岩石基性程度的升高, PGE 含量略有增高, 标准化曲线从 IPGE 到 PPGE 都表现出正斜率, Pt 显示负异常或无异常。

(2) 相同的 PGE 分配模式说明, 天宇杂岩体为同源的母岩浆演化形成的, 形成天宇岩石的母岩浆都为高 Mg 玄武岩浆。

(3) 计算得出天宇铜镍矿的 R 值为 446~3845, 成 Cu、Ni 矿, 但对 PGE 富集来说 R 值偏低。PGE 和 Cu、Ni 的相关性及比值变化规律指示, 可能在深部发生过硫化物熔离, 带走了大量的 PGE, 而对 Cu、Ni 的影响相对弱。对硫化物熔离过程的模拟计算得出, 天宇 Cu-Ni 矿石形成主要受单硫化物固熔体和液态硫化物平衡结晶作用控制, 可能为同源但 R 值不同的两种岩浆熔离形成。未亏损 PGE 岩浆的补给不足(R 值低), 可谓成 PGE 矿“先天不足”; 深部发生过硫化物熔离, 带走了岩浆体系中的

PGE,可能是这两个关键控制因素导致天宇矿区PGE未达矿化品位。但不排除东天山成矿带内其它未经历过早期熔离矿点成铂族元素矿的可能。

致谢:感谢新疆地矿局第六地质大队程松林总工、张新利、邓刚副总、李军工程师在野外工作中提供的支持与帮助;感谢中国科学院地质与地球物理研究所刘秉光研究员、李光明副研究员,长安大学汤中立院士、钱壮志教授、姜常义教授在PGE成矿方面给予的指导和启发讨论;承蒙张招崇教授和匿名审稿专家提出宝贵意见,使本文得以完善,在此一并致以衷心的感谢。

注 释

① 新疆地矿局第六地质大队.新疆哈密市天宇镍矿普查报告,2007.

参 考 文 献

- 柴凤梅,张招崇,毛景文,董连慧,张作衡,叶会寿,吴华,莫新华. 2006a.中天山白石泉镁铁-超镁铁质岩体岩石学与矿物学研究. *岩石矿物学杂志*, 25(1): 1~12.
- 柴凤梅,张招崇,毛景文,董连慧,叶会寿,吴华,莫新华. 2006b.新疆哈密白石泉含铜镍镁铁-超镁铁质岩体铂族元素特征. *地球学报*, 27(2): 123~128.
- 储雪蕾,孙敏,周美夫. 2001.化学地球动力学中的铂族元素地球化学. *岩石学报*, 17(1): 112~122.
- 李金祥,秦克章,徐兴旺,孙赫,程松林,吴华,莫新华. 2007.新疆东天山白石泉Cu-Ni硫化物矿床杂岩体的地球化学特征及其对矿床成因和构造背景的制约. *矿床地质*, 26(1): 43~57.
- 梁有彬,李芝. 1997.中国铂族元素矿床类型和地质特征. *矿产与地质*, 11(3): 144~151.
- 刘秉光. 2002.中国PGE矿床类型分析. *地质与勘探*, 38(4): 1~7.
- 毛景文,杨建民,屈文俊,杜安道,王志良,韩春明. 2002.新疆黄山东铜镍硫化物矿床Re-Os同位素测定及其地球动力学意义. *矿床地质*, 21(4): 323~330.
- 毛启贵,肖文交,韩春明,孙敏,袁超,闫臻,李继亮,雍拥,张继恩. 2006.新疆东天山白石泉铜镍矿床基性-超基性岩体锆石U-Pb同位素年龄,地球化学特征及其对古亚洲洋闭合时限的制约. *岩石学报*, 22(1): 153~162.
- 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铼的含量. *地球化学*, 35(6): 667~674.
- 秦克章,方同辉,王书来,朱宝清,冯益民,于海峰,修群业. 2002.东天山板块构造分区、演化与成矿地质背景研究. *新疆地质*, 20(4): 302~308.
- 秦克章,丁奎首,许英霞,孙赫,徐兴旺,唐冬梅,毛寿. 2007.东天山图拉尔根、白石泉铜镍钴矿床钴、镍赋存状态及原岩含矿性研究. *矿床地质*, 26(1): 1~14.
- 苏尚国,沈存利,邓晋福,汤中立,耿科. 2007.铂族元素的地球化学行为及全球主要铂族金属矿床类型. *现代地质*, 21(2): 361~

- 孙赫,秦克章,李金祥,唐冬梅,范新,肖庆华. 2008.地幔部分熔融程度对东天山镁铁质-超镁铁质岩铂族元素矿化的约束——以图拉尔根和香山铜镍矿为例. *岩石学报*, 24(5): 1079~1086.
- 汤中立,闫海卿,焦建刚,李小虎. 2006.中国岩浆硫化物矿床新分类与小岩体成矿作用. *矿床地质*, 25(1): 1~9.
- 唐冬梅,秦克章,刘秉光,孙赫,李金祥. 2008.铂族元素矿床的主要类型、成矿作用及研究展望. *岩石学报*, 24(3): 569~588.
- 唐冬梅,秦克章,孙赫,苏本勋,肖庆华,程松林,李军. 2009.天宇铜镍矿床的岩相学、年代学、地球化学特征:对东疆镁铁-超镁铁质岩体源区和成因的制约. *岩石学报*, 待刊.
- 王虹,屈文俊,李华芹,陈世平. 2007.哈密地区新发现铜镍硫化物矿床成矿时代的测定及讨论. *地质学报*, 81(1): 526~530.
- 吴华,李华芹,莫新华,陈富文,路远发,梅玉萍,邓刚. 2005.新疆哈密白石泉铜镍矿区基性-超基性岩的形成时代及其地质意义. *地质学报*, 79(4): 498~502.
- 谢学锦. 2003.全球地球化学填图. *中国地质*, 30(1): 1~9.
- 杨星. 1993.中国含铂基性超基性岩体与铂(族)矿床. 西安:西安交通大学出版社.
- 张洪,刘宏云,陈方伦. 2002.铂-钼区域地球化学勘查. *地球化学*, 31(1): 55~65.
- Barnes S J, Boyd R, Komeliusson A, Nilsson L P, Oftin M, Pedersen B B, Robins B. 1988. The use of mantle normalization and metal ratios in discriminating between the effects of partial melting, crystal fractionation and sulphide segregation on platinum-group elements, gold, nickel and copper: Examples from Norway. In: Prichard HM, Potts PJ, Bowles JFW and Crabb SJ. (eds.). *Geo-Platinum*. Elsevier, London, 87: 113~143.
- Barnes S J. 1990. The use of metal ratios in prospecting for platinum-group element deposits in mafic and ultramafic intrusions. *Journal of Geochemical Exploration*, 37(1): 91~99.
- Barnes S J, Picard C P. 1993. The behavior of platinum-group elements during partial melting, crystal fractionation and sulphide segregation: An example from the Cap Smith fold belt, northern Quebec. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57: 79~87.
- Barnes S J, Makovicky E, Makovicky M, Rosehansen J, Karup-Molier 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. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 34: 366~374.
- Barnes S J, Van Achtebergh E, Makovicky E, Li C. 2001. Proton microprobe results for the partitioning of platinum-group elements between monosulfide solid solution and sulfide liquid. *S. Afr. J. Geol.*, 104: 275~286.
- Barnes S J, Cox R A, Zientek M. 2006. Platinum-group element, gold, silver and base metal distribution in compositionally zoned sulfide droplets from the Medvezky Creek Mine, Noril'sk, Russia. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 152: 187~200.
- Barnes S J. 2007. 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. *Chemical Geology*, 8: 123.
- Brandon A D, Norman M D, Walker R J. 1999. ^{186}Os - ^{187}Os systematics of Hawaiian picrites. *Earth and Planetary Science Letters*, 174: 25~42.
- Brenan J M, McDonough W F, Ash R. 2005. An experimental study of the solubility and partitioning of iridium, osmium and gold between olivine and silicate melt. *Earth and Planetary Science Letter*, 237: 855~872.
- Brügmann G E, Naldrett A J, Asif M, Lightfoot P C, Gorbachev N S, Fedorenko V A. 1993. Siderophile and chalcophile metals as tracers of the evolution of the Siberian Trap in the Noril'sk region, Russia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57: 2001~2018.
- Campbell I H, Naldrett A J. 1992. Characteristics of Ni-Cu-PGE mineralization and genesis of the jinchuan deposit, Northwest China. *Economic Geology*, 87: 1475~1495.
- Chai F M, Zhang Z C, Mao J W, Dong L H, Zhang Z H, Ye H T, Wu H, Mo X H. 2006a. Petrography and mineralogy of Baishiquan Cu-Ni-bearing mafic-ultramafic intrusions in Xinjiang. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 25(1): 1~12 (in Chinese with English abstract).
- Chai F M, Zhang Z C, Mao J W, Dong L H, Ye H S, Wu H, Mo X H. 2006b. Platinum group elements geochemistry of Baishiquan mafic-ultramafic intrusives in central Tianshan block, Xinjiang. *Acta Geoscientia Sinica*, 27(2): 123~128 (in Chinese with English abstract).
- Chai F M, Zhang Z C, Mao J W, Dong L H, Zhang Z H, Wu H. 2008. Geology, petrology and geochemistry of the Baishiquan Ni-Cu-bearing mafic-ultramafic intrusions in Xinjiang, NW China; Implications for tectonics and genesis of ores. *Journal of Asian Earth Sciences*, 32: 218~235.
- Chu X L, Sun M, Zhou M F. 2001. The platinum-group element geochemistry in chemical geodynamics. *Acta Petrologica Sinica*, 17(1): 112~122 (in Chinese with English abstract).
- Davis G, Tredoux M. 1985. The platinum-group element and gold contents of the marginal rocks and sills of the Bushveld complex. *Economic Geology*, 80: 838~848.
- Fleet M E, Chrissyoulits 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. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 115: 36~44.
- Fleet M E, Crocket J H, Liu M H, Stone W E. 1999. Laboratory partitioning of platinum-group elements (PGE) and gold with application to magmatic sulfide-PGE deposits. *Lithos*, 47: 127~142.
- Fryer B J, Greenough J D. 1995. Evidence for mantle heterogeneity from platinum-group element abundances in Indian Ocean basalts. *Can. J. Earth Sci.*, 29: 2329~2339.
- Godel B, Barnes S J, Maier W D. 2007. Platinum-group element in sulphide minerals and platinum-group minerals image analysis of the Merensky Reef (Bushveld Complex, South Africa): Implication on the models of formation. *J. Petrol.*, 48: 1569~1604.
- Hulbert L J. 1988. Geological environments of the platinum group elements. *Geological Survey of Canada*, 148.
- Keays R R. 1995. The role of komatiitic and picritic magmatism and S-saturation in the formation of ore deposits. *Lithos*, 34: 1~18.
- Le Bas M J. 2000. IUGS reclassification of the high-Mg and picritic volcanic rocks. *Journal of petrology*, 41(10): 1467~1470.
- Leshner C M, Campbell I H. 1993. Geochemical and fluid-dynamic modelling of compositional variations in Archean komatiite-hosted nickel-sulfide ores in Western Australia. *Economic Geology*, 88: 804~816.
- Li C S, Barnes S J, Makovicky E, Rose-Hansen J, Makovicky M. 1996. Partitioning of nickel, copper, indium, rhenium, platinum and palladium between monosulfide solid solution and sulfide liquid: Effects of composition and temperature. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60(7): 1231~1238.
- Li C S, Naldrett A J, Ripley E M. 2001. Critical factor for the formation of a nickel-copper deposit in an evolved magma system: Lessons from a comparison of the Pants Lake and Voisey's Bay sulfide occurrences in Labrador, Canada. *Mineralium Deposita*, 36: 85~92.
- Li C S, Ripley E M, Naldrett A J. 2003. Compositional variations of olivine and sulfur isotopes in the Noril'sk and Talnakh intrusions Siberia: Implications for ore-forming processes in dynamic magma conduits. *Economic Geology*, 98: 69~86.
- Li J X, Qin K Z, Xu X W, Sun H, Cheng S L, Wu H, Mo X H. 2007. Geochemistry of Baishiquan Cu-Ni-bearing mafic-ultramafic complex in East Tianshan, Xinjiang: Constraints on ore genesis and tectonic setting. *Mineral Deposits*, 26(1): 43~57 (in Chinese with English abstract).
- Liang Y B, Li Y. 1997. Genetic types and geological characteristics of platinum-group element deposits in China. *Mineral Resource and Geology*, 11(3): 144~151 (in Chinese with English abstract).
- Liu B G. 2002. Discussion on PGE deposit types in China. *Geology and Prospecting*, 38(4): 1~7 (in Chinese with English abstract).
- Macdonald A J. 1987. Ore deposit models; the platinum group element deposits; classification and genesis. *Geoscience Canada*, 14(3): 155~166.
- 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, Barnes S J, Gartz V, Andrews G. 2003. Pt-Pd Reefs in magnetites of the Stella layered intrusion, South Africa; A world of new exploration opportunities for platinum-group elements. *Geology*, 31: 885~888.
- Maier W D. 2005. Platinum-group element (PGE) deposits and occurrences; Mineralization styles, genetic concepts, and

- exploration criteria. *Journal of African Earth Sciences*, 41: 165 ~ 191.
- Mao J W, Yang J M, Qu W J, Du A D, Wang Z L, Han C M. 2002. Re-Os dating of Cu-Ni sulfide ores from Huangshandong deposit in Xinjiang and its geodynamic significance. *Mineral Deposits*, 21(4): 323 ~ 330 (in Chinese with English abstract).
- Mao Q G, Xiao W J, Han C M, Sun M, Yuan C, Yan Z, Li J L, Yong Y, Zhang J E. 2006. Zircon U-Pb age and the geochemistry of the Baishiquan mafic-ultramafic complex in the eastern Tianshan, Xinjiang province; Constraints on the closure of the Paleo-Asian Ocean. *Acta Petrologica Sinica*, 22(1): 153 ~ 162 (in Chinese with English abstract).
- Naldrett A J, Craig J R, Kullerud G. 1967. The central portion of the Fe-Ni-S system and its bearing on pentlandite solution in iron-nickel sulfide ores. *Economic Geology*, 62: 826 ~ 847.
- Naldrett A J. 1981. Platinum-group element deposits. In: Cabri L J (ed.). *Platinum-group Elements; Mineralogy, Geology*. Can. Inst. Min. Metall. Spec. Recovery, 23: 197 ~ 232.
- Naldrett A J, Fedorenko V A, Asif M, Lin S, Kunilov V A, Stekhin A I, Lightfoot P C, Gorbachev N S. 1996. Controls on the compositions of Ni-Cu sulfide deposits as illustrated by those at Noril'sk, Siberia. *Economic Geology*, 91: 751 ~ 773.
- Naldrett A J. 2004. *Magmatic sulfide deposits. Geology, Geochemistry and Exploration*. Berlin Springer: 727.
- Puchtel I S, Humayun M. 2000. Platinum group elements in Kostomuksha komatiites and basalts: Implications for oceanic crust recycling and core-mantle interaction. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64: 4227 ~ 4242.
- Qi L, Zhou M F, Yan Z F, Pi D H, Hu J. 2006. An improved canus tube technique for digesting geological samples in the determination of PGEs and Re by ICP-MS. *Geochimica*, 35(6): 667 ~ 674 (in Chinese with English abstract).
- Qin K Z, Fang T H, Wang S, Zhu B Q, Feng Y M, Yu H F, Xiu Q Y. 2002. Plate tectonics division, evolution and metallogenic settings in eastern Tianshan mountains, NW-China. *Xinjiang Geology*, 20(4): 302 ~ 308 (in Chinese with English abstract).
- Qin K Z, Zhang L C, Xiao W J, Xu X W, Yan Z, Mao J W. 2003. Overview of major Au, Cu, Ni and Fe deposits and metallogenic evolution of the eastern Tianshan Mountains, Northwestern China. In: Mao J W, Goldfarb R and Seltman, (eds.). *Tectonic evolution and metallogeny of the Chinese Altay and Tianshan*. London: Geological Society London Special Publication: 227 ~ 249.
- Qin K Z, Ding K S, Xu Y X, Sun H, Xu X W, Tang D M, Mao Q. 2007. Ore potential of protoliths and modes of Co-Ni occurrence in Tulargen and Baishiquan Cu-Ni-Co deposits, East Tianshan, Xinjiang. *Mineral Deposits*, 26(1): 1 ~ 14 (in Chinese with English abstract).
- Shima H, Naldrett A J. 1975. Solubility of sulfur in an ultramafic melt and the relevance of the system Fe-S-O. *Economic Geology*, 70: 960 ~ 967.
- 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. *Chemical Geology*, 253: 38 ~ 49.
- Su S G, Shen C L, Deng J F, Tang Z L, Geng K. 2007. Geochemistry behavior of Platinum group elements (PGE) and main types of PGE deposits in the world. *Geoscience*, 21(2): 361 ~ 370 (in Chinese with English abstract).
- Sun H, Qin K Z, Li J X, Tang D M, Fan X, Xiao Q H. 2008. Constraint of mantle partial melting on PGE mineralization of mafic-ultramafic intrusions in eastern Tianshan; Case study on Tulargen and Xiangshan Cu-Ni deposits. *Acta Petrologica Sinica*, 24(5): 1079 ~ 1086 (in Chinese with English abstract).
- Sun S S, Wallace D A, Hoatson D M, Glikson A K, Keays R R. 1991. Use of geochemistry as a guide to platinum-group element potential of mafic-ultramafic rocks: Examples from the West Pilbara and Halls Creek Mobile Zone, Western Australia. *Precambrian Research*, 50: 1 ~ 35.
- Tang D M, Qin K Z, Liu B G, Sun H, Li J X. 2008. The major types, metallogenesis of platinum-group element deposits and some prospects. *Acta Petrologica Sinica*, 24(3): 569 ~ 588 (in Chinese with English abstract).
- Tang D M, Qin K Z, Sun H, Su B X, Xiao Q H, Cheng S L, Li J. 2009. Lithological, chronological and geochemical characteristics of Tianyu Cu-Ni deposit, East Tianshan; Constraints on source and genesis of mafic-ultramafic intrusions in Eastern Xinjiang. *Acta Petrologica Sinica*, in press.
- Tang Z L, Yan H Q, Jiao J G, Li X H. 2006. New classification of magmatic sulfide deposits in China and ore-forming processes of small intrusive bodies. *Mineral Deposits*, 25(1): 1 ~ 9 (in Chinese with English abstract).
- Von Gruenewaldt G, Hulbert L J, Naldrett A J. 1989. Constraining platinum-group element concentration patterns in cumulates of the Bushveld Complex. *Mineral Deposits*, 24: 219 ~ 229.
- Wang H, Qu W J, Li H Q, Chen S P. 2007. Dating and discussion on the Rock-Forming and Ore-Forming Age of Newly-Discovered Cu-Ni Sulfide Deposits in Hami, Xinjiang. *Acta Geologica Sinica*, 81(1): 526 ~ 530 (in Chinese with English abstract).
- Wu H, Li H Q, Mo X H, Chen F W, Lu Y F, Mei Y P, Deng G. 2005. Age of the Baishiquan mafic-ultramafic complex, Hami Xinjiang and its geological significance. *Acta Geologica Sinica*, 79(4): 498 ~ 502 (in Chinese with English abstract).
- Xie X J. 2003. Global geochemical mapping. *Geology in China*, 30(1): 1 ~ 9 (in Chinese with English abstract).
- Yang X. 1993. Pt-bearing basic and ultrabasic bodies and Pt (group) deposits in China. Xi'an: Xi'an Traffic University Press.

PGE Geochemical Characteristics of Tianyu Magmatic Cu-Ni Deposit: Implications for Magma Evolution and Sulfide Segregation

TANG Dongmei^{1,2)}, QIN Kezhang¹⁾, SUN he^{1,2)}, QI liang³⁾, XIAO Qinghua^{1,2)}, SU Benxun^{1,2)}

1) Key Lab. of Mineral Resources, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100029;

2) Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049;

3) Institute of Geochemistry of Chinese Academy of Sciences, Guiyang, 550002

Abstract

Tianyu mafic-ultramafic intrusion is located in the northern margin of the Central Tianshan Massif in the eastern Xinjiang and to the south of the Shaquanzi deep-seated fracture, front active zone of the Tarim block. The intrusion consists of gabbro, pyroxenite, olivine pyroxenite, pyroxene peridotite and peridotite. The olivine pyroxenite, pyroxene peridotite and peridotite are the main host rocks for the Cu-Ni ores. Using isotope dilution ICP-MS to measure contents of platinum group element (PGE), the results show that \sum PGE contents (about $0.106 \times 10^{-6} \sim 57.369 \times 10^{-6}$) of mafic-ultramafic complex and Cu-Ni ores are both lower than primitive mantle's value. The contents of \sum PGE increased gently with increasing MgO contents. In Cu-Ni ores, \sum PGE increased with the increasing of S contents. Moreover, PGE primitive mantle normalized patterns of rocks and ores are all positive slope and display Pt positive anomaly or no anomaly. Geochemical characteristics of Pd/Ir, Cu/Ni indicates that parental magma of Tianyu mafic ultramafic complex was high-magnesium basalt. Based on the contents of metal Ni and S in olivine and sulfide, the calculated R values of Tianyu deposit vary from 446 to 3845, suggested it was only able to form Cu-Ni deposit but unfavored to form PGE deposit. On the 100% sulfide basis, contents of PGE are equivalent to that of remnants magma formed by 5% partial melting of upper mantle (R=446~3845), reaching sulfur saturation and losing its 0.01% sulfide and metals, and degree of partial melting is inconsistent with high-magnesium basalt. PGE model calculations suggest that sulfide segregation from magmatic system resulted in depletion of PGE in remnant magma obviously, and there were two parental magmas with different R value from the same source.

Key words: Tianyu; Magmatic Cu-Ni deposits; Platinum-group element; Geochemistry; Sulfide segregation; Eastern Xinjiang