

亲铜元素的地球化学行为研究进展及其在岩浆硫化物矿床中的应用

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

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) 中国冶金地质总局矿产资源研究院, 北京, 100025

内容提要: 亲铜元素在岩浆演化和硫化物熔离过程中的行为是解释岩浆硫化物矿床形成过程的一个窗口, 通过实验研究来探讨亲铜元素的地球化学行为, 并用于岩浆硫化物矿床的定量化研究是此类矿床今后的一个发展方向。本文总结了硫和亲铜元素在岩浆演化过程中的行为规律, 并阐明了在岩浆硫化物矿床中的应用, 在如下五个方面分别做了讨论: ① 通过实验对玄武质岩浆中 S 溶解度的研究, 总结出引起硫化物饱和的 4 个控制因素: 岩浆混合、温度迅速降低、壳源混染、快速的结晶分异作用; ② 通过 Ni 在橄榄石和硅酸盐熔浆中的分配, 定量模拟了岩浆演化过程中, 橄榄石中的 Ni 含量随着橄榄石成分(Fo)变化的规律; ③ 总结了 Ni—Cu—PGE—Au 在液态硫化物和硅酸盐岩浆中的分配系数, 总结了控制分配系数的因素, 并探讨了“R-因素”对亲铜元素富集的控制机理; ④ 橄榄石被硫化物包围时, 与硫化物发生交换反应, 通过交换反应系数(K_D)可以定量估算硫化物熔浆中 Ni 的含量; ⑤ 通过实验得出的亲铜元素在单硫化物固溶体(MSS)和液态硫化物之间的分配, 总结了岩浆铜镍硫化物矿床中的分带现象。最后探讨了岩浆硫化物矿床存在的问题和发展方向。

关键词: 亲铜元素; 岩浆演化; 岩浆硫化物矿床; 定量模拟; 综述

亲铜元素(chalcophile elements)指与硫的亲合力强, 在自然界主要以硫化物状态产出的元素, 包括 Cu、Ni、Co 和铂族元素(PGE)等。这些元素都在幔源岩浆中含量较高, 并且极易与硫结合, 因此当幔源岩浆中的硫发生熔离时, 这些亲铜元素就在硫化物中富集, 当富集到一定含量的时候就形成岩浆铜镍硫化物矿床, 因此硫和亲铜元素在幔源岩浆演化过程中的行为是探讨岩浆硫化物矿床成矿作用的一个窗口。岩浆硫化物矿床是产出铜、镍、铂族等金属元素的主要矿床, 而且这类矿床源于幔源岩浆, 并产于不同的地质环境。Naldrett(2004)根据岩浆硫化物矿床产出的大地构造环境将其划分为绿岩带型矿床、大陆边缘裂谷型矿床、克拉通矿床、活动造山带型矿床。汤中立等(2002)岩浆硫化物矿床的成矿时代、构造环境及岩石组合将这类矿床划分为: 元古宙与古陨石坑有关的矿床、元古宙以后与大陆裂解有关的小型侵入体矿床、显生宙与大陆裂谷溢流玄武

岩有关的矿床、太古宙绿岩带与科马提岩有关的矿床、早元古代大陆层状侵入体矿床。此外还有一些学者的分类(Ross and Travis, 1981, 陈浩疏等, 1993)对于岩浆硫化物矿床的成矿模式也有不同解释。Naldrett(1999)总结了控制岩浆硫化物矿床形成的关键因素, 汤中立(1991, 1996)根据中国的小岩体矿床也提出了硫化物深部预富集的成矿机制, 此外刘月星(1997)提出了“以岩浆深部熔离作用为主导的脉动式”成矿模式, 苏尚国等(2004)总结了该类矿床的控制因素, 而且一些学者还从成矿系统方面对其进行了探讨(李文渊, 1996; 王瑞廷, 2003)。

尽管岩浆硫化物矿床成矿模式存在区别, 但是所有的模式都必须经历如下相同的岩浆演化过程, 涉及到硫和亲铜元素在岩浆中的行为过程, 包括两方面: ① 硫化物在岩浆中达到饱和并熔离; ② 亲铜元素(chalcophile elements)在硫化物中富集到工业品位。硫在岩浆中的溶解度受压力、温度、FeO 和

注: 本文为国家自然科学基金资助项目(编号 40772066)、中国科学院知识创新工程重要方向项目(编号 KZCX2-YW-107)和《科技导报》“博士生创新研究资助计划”A 类项目(编号 kjdb20090101-2)的成果。

收稿日期: 2008-12-06; 改回日期: 2009-04-08; 责任编辑: 章雨旭。

作者简介: 孙赫男, 1981 年生。博士。主要从事镁铁质—超镁铁质杂岩 Ni—Cu—PGE 硫化物矿床学研究。电话: 010-82998190; Email: sunhe@mail.iggcas.ac.cn。通讯作者: 秦克章, 研究员。主要从事造山带成矿作用研究。电话: 010-82998183; Email: kzq@mail.iggcas.ac.cn。

Si₂O 含量、围岩硫的加入的影响,这些因素控制了硫化物在岩浆中的熔离。而亲铜元素在形成岩浆硫化物矿床的过程中发生四个交换反应:① 在岩浆结晶过程中和硫化物未发生熔离之前,亲铜元素在结晶相和残余熔体之间的分配;② 在硫化物与岩浆发生熔离之后,亲铜元素在硫化物和残余岩浆之间的分配;③ 堆晶相捕获液态硫化物时,橄榄石与液态硫化物发生交换反应,亲铜元素在硅酸盐晶体相和液态硫化物相之间的分配;④ 液态硫化物结晶分异的时候,亲铜元素在单硫化物固溶体(monosulfide solid solution, 简称 MSS)和液态硫化物之间交换反应。

目前岩浆硫化物成矿作用向定量化模拟的方向发展,而上述四个交换反应过程是实现定量化模拟的基础。通过实验得出控制四个交换反应的因素,并将基于实验的参数用于模拟自然界的成矿过程当中,进行定量或半定量化研究。本文介绍了控制岩浆中硫化物熔离的关键因素和玄武岩浆中硫溶解度的研究进展;讨论并总结了亲铜元素在各个交换反应中的分配行为特征及其在定量模拟中的应用,试图解释自然界中岩浆 Ni—Cu—PGE(Au)矿的成矿规律。

1 硫化物在岩浆中的熔离

硫在幔源岩浆中属于微量元素,探讨岩浆中的硫含量和溶解度有助于理解硫化物的熔离机制,也能从中探讨岩浆硫化物矿床的成矿过程。硫在上地幔中是微量组分(250×10^{-6} , Lorand, 1990)。当上地幔熔融的温度大于 1100℃ 时,硫会全部熔融,这样源于地幔熔融的岩浆中含 S 在 2.5% (钾质、超钾质岩浆 1% 的熔融)到 0.05% (科马提岩浆, 50% 熔融)之间,但许多玄武岩浆和科马提岩浆中含硫在 0.01%~0.2% 之间,说明硅酸盐岩浆中只能溶解一定量的 S。基于实验数据表明玄武岩浆中硫的溶解度为 0.0505%~0.26% (Wendlandt, 1982),多余的 S 以液态硫化物的形式熔离出来。岩浆硫化物成矿源于硫化物的熔离,因此确定硫化物饱和时岩浆中的硫含量(sulfur content at sulfide saturation, 简称 SCSS, Shima and Naldrett, 1975)十分重要。影响岩浆中硫化物溶解度的因素包括温度、压力、氧/硫逸度和岩浆中 FeO 的含量五个要素。

许多学者通过实验来研究温度对岩浆中硫溶解度的影响(Shima and Naldrett, 1975; Mavrogenes and O'Neill, 1999; Li and Ripley, 2003)。

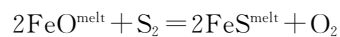
Wendlandt(1982)研究表明随着岩浆温度的降低,硫的溶解度也降低(每 100℃ 降低 0.04%)。SCSS 随压力的降低而迅速增大已经被大量实验所证实(Wendlandt, 1982; Mavrogenes and O'Neill, 1999; Li and et al., 2005)。Mavrogenes and O'Neill(1999)通过实验表明在 1400~1800℃、0~10GPa 的范围内 SCSS 随压力变化了三个数量级,但只随着温度变化了一个数量级,温度相对于压力对 SCSS 的影响较小。在岩浆上升的过程中,温度降低对硫溶解度的降低不能抵消压力降低对硫溶解度的升高,即使在源区岩浆中的硫已经饱和,在到达地壳浅部后硫在岩浆中将处于不饱和状态。

Fincham and Richardson(1954)通过熔炉冶炼过程研究硫在熔体中的溶解行为,指出在 f_{O_2} 高于 10^{-6} 时,硫以 SO_4^{2-} 形式溶解,低于 10^{-6} 时时以 S^{2-} 形式溶解,并提出熔体中“硫容量”的概念(C_s),在熔体组成不变的情况下, C_s 是个常数,并遵循下面的关系:

$$C_s = S \times (f_{O_2} / f_{S_2})^{1/2}$$

S 为熔体中的硫含量, f_{O_2} 和 f_{S_2} 分别为氧和硫的分压。

MacLean(1969)指出在 Fe—S—O—SiO₂ 体系中 SCSS 随氧含量的增加而减少,硫通过替代氧与 Fe²⁺ 相结合。氧含量的增加会增加熔体中 Fe³⁺ 的含量而降低 Fe²⁺ 的含量。Shima and Naldrett (1975)同意 MacLean 的看法,根据反应:



表明随 $\lg f_{O_2}$ 的增大, FeS 的活度降低。Mavrogenes and O'Neill(1999)通过实验研究了在镁铁质岩浆中,温度、压力、氧逸度对硫化物溶解度的影响。实验结果表明 SCSS 遵循如下方程:

$$\ln [S]_{SCSS} = A/T + B + CP/T + \ln a^{sulfide} \quad (1)$$

式中 A、B 是硅酸盐岩组分的函数, P、T 分别表示压力和温度。此方程说明 SCSS 独立于 f_{O_2} 、 f_{S_2} , 除非影响到硫化物的活度($a^{sulfide}$)。因此岩浆中氧/硫逸度对硫溶解度的影响是通过改变 FeO 的组分来实现,因此除了温度、压力以外,对硫溶解度影响最大的是岩浆中组分。

FeO 是控制硫在岩浆中溶解度的最重要的组分,随着岩浆中 FeO 含量的下降,硫的溶解度也逐渐降低,SCSS 与 FeO 呈强相关关系(Haughton et al., 1974),因此在分异的岩浆中硫化物的溶解度是非线性的,随着温度的下降和橄榄石、辉石的结晶,岩浆中硫的溶解度迅速下降,因为斜长石结晶不

会降低岩浆中铁的含量,相反会增加 FeO 的相对含量,因此斜长石的结晶会增加硫化物的溶解度,这样会抵消温度下降对硫化物溶解度的影响(Naldrett and Gruenewaldt, 1989),因此在斜长石结晶的过程中,硫化物的溶解度没有明显的变化,这也说明斜长石的结晶不利于硫化物的熔离。

硫在岩浆中的溶解反应通常认为如下式:



但是 FeO 含量的增加会导致溶解更多的硫化物这一现象仍然没有从本质上得到回答。Poulson and Ohmoto (1990)认为这一过程源于如下反应:



FeO · FeS 化合物的形成可以使得硫化物继续溶解。虽然这种机制仍然没有得到证实,但这种 Fe—S—O 物质已经证实可以存在(Kress, 2000),很可能是 FeO 和 S 相互关系的关键。

柴凤梅(2005)在总结岩浆硫化物矿床的存在问题时曾经探讨过影响岩浆中硫化物熔离的因素。根据硫在岩浆中的化学行为,Maier 等(1998)总结了导致岩浆中硫化物饱和的四个机制:

(1) 岩浆混合:较热的富铁初始岩浆和经过分异的低温贫铁岩浆混合可以使得岩浆中硫化物的 FeO 含量骤然降低,硫化物进入超饱和状态,从而大量硫化物发生熔离。Naldrett and Gruenewaldt (1989)也认为已经发生分异的岩浆与新鲜的初始岩浆混合会使岩浆中的硫熔离出来。Li(2001)通过研究 Bushveld 的岩浆混合机制、苏本勋等(2009)研究北山地区红石山岩体也证实了这一点。

(2) 岩浆温度迅速下降:在侵入体的边缘这种机制十分显著,在岩体边缘由于温度骤然下降,硫化物的含量有明显增加,这种情况在许多矿区可以见到,如 Bushveld 杂岩体与底部地层的接触部位(Liebenberg, 1970),在熔岩流的底部(科马提岩:Leshner, 1989)。

(3) 硫不饱和或硫饱和岩浆相对快速的结晶分异:在形成大量的铬铁矿和磁铁矿的过程中,岩浆中 FeO 的含量显著降低,引起硫化物溶解度的下降,使得岩浆达到饱和或过饱和状态(Haughton et al., 1974),这可以解释 Busheveld 矿区铬铁岩的硫化物升高(Gain, 1985)。

(4) 岩浆混染:岩浆中 SiO₂、Al₂O₃、CaO 和 f_{O₂} 的改变能够影响硫的溶解度(Naldrett, 1989)。同化长英质围岩可以降低玄武岩中硫的溶解度,促使硫化物发生熔离(Irvine, 1975; 苏本勋等, 2009)。

同化含硫地层(Leshner and Campbell, 1993; 唐冬梅等, 2009a; 孙赫, 2009)或者通过气化作用吸收地层中的硫(Ripley and Alawi, 1988)可以明显的提高玄武岩中硫的含量,达到硫过饱和的状态。

通过探讨岩浆中硫元素的溶解度这个研究窗口就可以研究硫化物在岩浆中发生熔离的控制因素,此外通过反演原始岩浆的成份还可以推算岩浆的溶解度,进而进行成矿作用的定量化研究。根据实验岩石学得出的参数就可以推测原始岩浆中硫的含量,还可以知道岩浆的结晶程度、壳源混染、岩浆混合、壳源硫的加入等过程对硫溶解度的影响。尽管通过实验得出的各种参数是在理想状态下获得的,与自然状态还有一定的差距,但通过实验原理的改进可以尽量还原自然状态,这也是研究硫在岩浆中溶解度的一个发展方向。

2 亲铜元素在橄榄石和硅酸盐熔体之间的分配

亲铜元素的在岩浆演化过程中其相容性有差异,因此可以通过这种差异来反演岩浆的结晶分异过程。Ni 和 Cu 在岩浆结晶演化过程中具有不同的趋向性, Ni 倾向于进入结晶相,尤其是橄榄石中,因此通过对比 Ni 在结晶相中的含量就可以反演岩浆演化过程。

许多实验在不含硫的系统下分析了 Ni 在橄榄石和硅酸盐岩浆中的分配(Irvine and Kushiro, 1976; Snyder and Carmichael, 1992), Ni 的分配行为用能斯特分配系数 D_{Ni} 来表示:

$$D_{\text{Ni}} = \text{Ni}^{\text{Ol}} / \text{Ni}^{\text{melt}} \quad (4)$$

这些实验测得的分配系数在 4~21 之间。

一般认为 Ni 是通过类质同像替代橄榄石中的 Mg 和 Fe 原子进入到橄榄石中,如反应式(5, 6):



在岩浆铜镍矿的形成过程伴随着原始岩浆的结晶分异过程, Ni 作为岩浆中的微量元素随着橄榄石的结晶,受 $D_{\text{Ni}}^{\text{Ol-melt}}$ 控制进入橄榄石中,因此橄榄石中 Ni 的含量会随着结晶分异程度的变化而发生变化。Ni 在橄榄石中的含量变化遵循瑞利分馏方程:

$$C^{\text{Ol}} = C^{\text{melt}} \times \sum D (1 - F)^{\sum D - 1} \quad (7)$$

C^{Ol} 为结晶橄榄石中 Ni 的含量, C^{melt} 为原始熔体中 Ni 的浓度, $\sum D$ 为总分配系数, F 为结晶分数。

假定给定原始岩浆成分和初始 Ni 的浓度,则可以定量模拟橄榄石中 Ni 的含量。为进一步阐述这

一定量变化,可以给定初始岩浆的成分为: $MgO = 12\%$, $FeO = 8\%$, $Ni = 230 \times 10^{-6}$ (也可根据橄榄石中 Ni 的最高值估算原始岩浆中 Ni 的含量, $Ni^{melt} = Ni^{Ol}(\max) / D_{Ni}^{Ol-melt}$), 图 1 为定量模拟岩浆结晶分异过程中, 橄榄石的 Ni 含量随着结晶分数变化的模拟曲线, 圈中数字表示结晶分异程度。A 曲线为与结晶分数对应的橄榄石的成分和 Ni 的含量, 在模拟过程中假定橄榄石与长石的结晶比例为 1 : 1, 取橄榄石的 $D_{Ni}^{Ol-melt} = 7$, 长石的 $D_{Ni}^{Pl-melt} = 0$, 则 $(D_{Ni} = 3.5)$ 。根据模拟曲线 A, 橄榄石中 Ni 的含量随着橄榄石中 FeO 的增高 (Fo 减小) 而降低。利用上面的模拟过程, 如果得到了原始岩浆的镁铁成分, 就可以利用橄榄石的成分推算与之平衡的熔体性质和结晶分异程度。B 曲线 (后面详述) 是当硫化物熔离之后, 橄榄石与硫化物平衡时发生的交换反应模拟曲线, 与橄榄石的结晶分异过程不同, 与硫化物发生平衡交换的橄榄石中的 Ni 含量随着橄榄石中 FeO 的升高 (Fo 减小) 而升高。如果在岩浆演化的过程中发生硫化物的熔离, 则岩浆中的 Ni 迅速进入硫化物相, 岩浆中的 Ni 发生亏损, 此时结晶的橄榄石中 Ni 的含量就会降低, 落在正常演化曲线下方 (图 1 C 曲线)。

利用上述计算模拟, 将岩浆中硫化物的熔离过程看做岩浆演化的一个特殊阶段, 并通过测定大量橄榄石中 Ni 的含量可以判断是否存在硫化物的熔离, 还可以近似推断原始岩浆的结晶分异过程, 进而可以用于判别一个岩体的成矿潜力。Li 等 (2000) 就通过对比 Voisey's Bay 和 Mushuau 两个岩体的橄榄石成份的差异得出了两个岩体成矿过程之间的差异, 秦克章等 (2007) 对比了东天山图拉尔根和白石泉等岩体橄榄石中 Ni 含量的差别, 并对比了两个岩体成矿的控制因素。

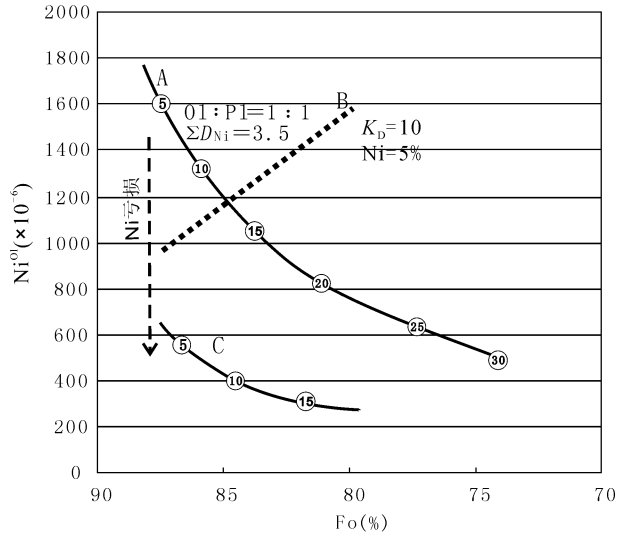


图 1 橄榄石中 Ni 的含量与镁橄榄石成分相关图
Fig. 1 Plot of nickel content in olivine vs. forsterite content (Fo)

A 线—橄榄石正常结晶演化的成分; B 线—与液态硫化物发生交换反应之后橄榄石的成分; C 线—硫化物熔离之后橄榄石的成分。阳圈码表示岩浆发生橄榄石结晶分异的程度
line A—the composition of olivine after normal fractional crystallization; line B—the composition of olivine after interaction with sulfide liquid; line C—the composition of olivine after silicate melt suffered sulfide segregation. number within circle is degree of fractional crystallization of olivine

3 亲铜元素在岩浆和硫化物中的分配行为

当硫化物发生熔离时, 亲铜元素在硫化物和硅酸盐熔浆中的分配可用 (8) 式来表示 Naldrett (1989):

$$D = X_i^{sul} / X_i^{sil} \tag{8}$$

X_i^{sul} 为硫化物中元素 i 的含量, X_i^{sil} 为与硫化物平衡的硅酸盐熔浆中元素 i 的含量。

表 1 Ni, Cu 在硫化物和硅酸盐熔浆之间的交换系数和能斯特分配系数 (根据 Naldrett, 2004 补充)
Table 1 Exchange distribution coefficients (K_D) and Nernst partition coefficient (D) for Ni, Cu between sulfide melt and silicate magma (addition to Naldrett, 2004)

	K_D	D	温度 (°C)	岩浆	数据来源
Ni	34~59	—	1255~1325	玄武岩和安山岩	Rajamani and Naldrett, 1978
	35.9~50.9	—	1300~1460	玄武岩	Boctor and Yoder, 1983
	22.4	—	1250	21% MgO	Boctor and Yoder, 1983
	10~219	1031~8857	1450	8.3%~18.1% MgO	Peach and Mathez, 1993
	—	800	1200	玄武岩	Peach et al., 1990
Cu	24~48	—	1255~1325	玄武岩和安山岩	Rajamani and Naldrett, 1978
	—	1400	1200	玄武岩	Peach et al., 1990

通常认为浓度相对低的元素,如 Ni、Cu 等,会与浓度较高的元素发生交换反应(Rajamani and Naldrett, 1978),如下:

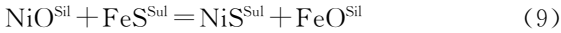


表 1 列出了通过实验获得的亲铜元素交换反应系数(K_D)和能斯特分配系数。Rajamani and Naldrett(1978)利用具有自然玄武岩、苦橄岩和安山岩成分的液体求出了 Ni、Cu、Co 的 K_D 值,Boctor and Yoder(1983)也获得了相似的值。

现有的数据表明 $D_{\text{Ni}}^{\text{Sul-Sil}}$ 随着 $f_{\text{O}_2}/f_{\text{S}_2}$ 值的变化而变化,但是对于具有相同 FeO 含量的熔融体来说它趋向接近常数,玄武岩浆中 Cu 和 Ni 的 $D^{\text{Sul-Sil}}$ 分别在 200~1400 和 200~500 之间(Francis, 1994),对于含有约 10% MgO 的硅酸盐熔融体来说,其常数约为 250~800,而对于 MgO 的含量少于此的熔融体来说则其值会快速增加,在大多数自然条件下, D_{Cu} 值大约在 1000~1400 之间看来较为合理(Brugmann, 1993; Peach and Mathez, 1993; Naldrett, 2004)。

当硫化物熔离之后,硫化物中的亲铜元素的含量不仅仅受元素的能斯特分配系数(D)控制,还受一系列因素的影响,如硅酸盐岩浆和硫化物的比值(R -factor; Campbell and Naldrett, 1979),其他结晶相的形成(如尖晶石、PGM、橄榄石),液态硫化物的分异(Mathez, 1995; Boudreau and McCallum, 1992)等。在这些因素中 R -因素能够明显地影响硫化物中亲铜元素的含量(tenor; Naldrett, 1989)。 R 指的是硫化物熔离时硅酸盐岩浆和硫化物质量的比值,如图 2 所示,具有相同质量的岩浆,高 R 值的硫化物含量少于低 R 值中硫化物的含量,简而言之,“ R -因素”是通过改变与一定量硫化物发生反应的岩浆的量来改变硫化物中成矿元素的品位的。

“ R -因素”通过(10)式定量地改变硫化物中金属元素的含量:

$$C_C = C_L \times D(R+1)/(R+D) \quad (10)$$

C_C 和 C_L 是硫化物和初始硅酸盐岩浆中元素的浓度。如果 D 远远大于 R ,则(10)式可以近似变为:

$$C_C = C_L \times (R+1) \quad (11)$$

因此知道 D 、 C_C 和 C_L ,应用方程(11)就可以大致推算 R ,进而有可能判断岩浆的流动方向(Naldrett et al., 1996),因为远离补给通道的岩浆总是更亏损成矿元素。

同样如果 R 远远大于 D 值,则方程(10)可以简

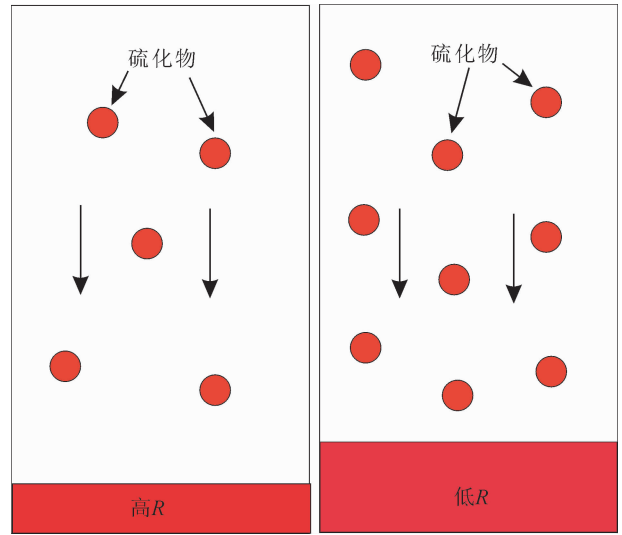


图 2 硫化物熔离过程中高 R 与低 R 示意图

Fig. 2 Sketch of high R and lower R during sulfide fuse off

化为:

$$C_C = C_L \times D \quad (12)$$

这种情况可能适用于分配系数较低的亲铜元素的定量模拟,如 Ni、Co 等。如果新鲜岩浆持续不断地通过通道进入岩浆房中,则可以认为 R 值无穷大,据此可以估算岩浆通道内硫化物中亲铜元素的含量(tenor 值)。

不同 D 值的元素受“ R -因素”影响的程度不同,图 3 则反应了“ R -因素”对亲铜元素在硫化物中富集程度的影响。 C_C 为硫化物中元素的含量(tenor)和原始岩浆中元素含量的比值,硫化物(%)表示岩浆中硫化物的含量(即 $1/R$)。通过图 3 可以看出低 D 值元素,如 Ni,当 $R < 100$ 时元素在硫化物中迅速富集,当 $R > 100$ 时,元素在硫化物中的富集趋势变得平缓;高 D 元素(如 PGE, $D = n \times 10^4$)受 R -因素的影响比低 D 元素(如 Ni, 200~500)更明显,当 $R > 1000$ 时,硫化物中的元素才能富集 100 倍以上,从而达到经济品位。从这一意义上讲,两个因素有利于岩浆硫化物矿化:① 原始岩浆中具有较高的成矿元素含量(C_L);② 硫化物与大量的岩浆发生反应,这无疑需要大量岩浆的持续作用,如岩浆的通道相(Voisey's Bay deposit, Li and Naldrett, 1999; 孙赫等, 2006),科马提岩的热侵蚀通道(Kambalda deposit, Huppert and Sparks, 1985; Naldrett, 1999),溢流玄武岩的岩浆补充通道(Noril'sk deposit, Lightfoot et al., 1990, 1993; Naldrett et

al., 1995)。

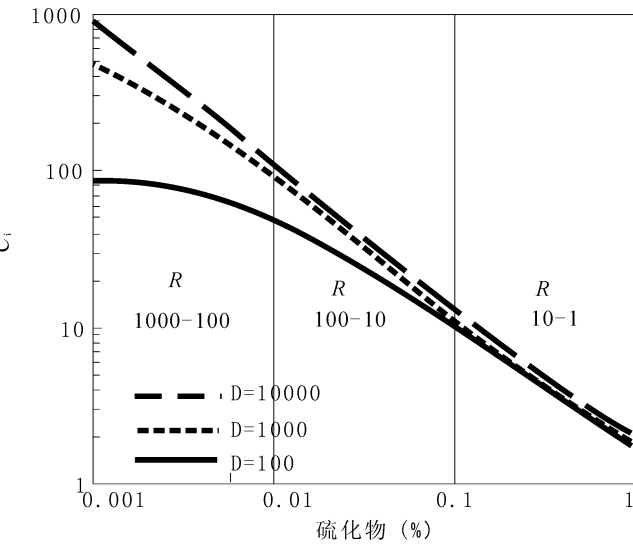


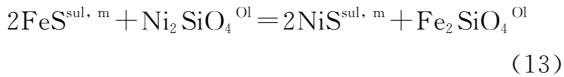
图 3 R-因素对硫化物中元素含量的影响

Fig. 3 Effect of R-factor on metal tenor of sulfide

4 亲铜元素在硫化物和橄榄石中的分配行为

许多研究利用 Ni 在橄榄石和液态硫化物中分配来分析硫化物熔离有关的镁铁质—超镁铁质侵入岩的岩浆演化过程 (Boctor, 1982; Fleet and MacRae, 1987; Barnes and Naldrett, 1985), 还利用镁铁质火山岩的斑晶中包裹的硫化物来分析原始岩浆的演化 (Fleet and Stone, 1990)。

Ni 在橄榄石和硫化物之间的分配平衡遵循如下的交换反应 (Clark and Naldrett, 1972):



$\text{FeS}^{\text{sul}, m}$ 和 $\text{NiS}^{\text{sul}, m}$ 是液态硫化物中的假设组分, $\text{Ni}_2\text{SiO}_4^{\text{ol}}$ 是 Ni 在橄榄石中的固溶体组分。

假设参加反应的所有组分均为理想混合状态, 则(13)式的平衡常数可用交换反应系数来代替:

$$K_D = \frac{\frac{X(\text{NiS})}{X(\text{FeS})}}{\frac{X(\text{Ni}_2\text{SiO}_4)}{X(\text{Fe}_2\text{SiO}_4)}} \quad (14)$$

X_i 为组分 i 的摩尔分数。橄榄石中的 Ni 通过与液态 FeS 中 Fe 的交换进入液态硫化物中。同样 Ni 在橄榄石和硫化物中的交换系数会随着 f_{S_2} 和 f_{O_2} 的改变而改变。许多人通过实验测定 K_D (Clark and Naldrett, 1972; Fleet and Stone, 1990; Brenan and Caciagli, 2000), 也有人通过自然界产出的橄

石和共生硫化物来估算 K_D (Barnes and Naldrett, 1985; Fleet and Stone, 1990)。Fleet and MacRae (1983) 在 $1200^\circ\text{C} \sim 1359^\circ\text{C}$ 测得 K_D 在 27~38 之间。Fleet and MacRae (1987) 在 $1385^\circ\text{C} \sim 1395^\circ\text{C}$ 的条件下进行实验得到的 K_D 在 32~34 之间。Brenan and Caciagli (2000) 发现 K_D 对温度的变化不敏感, 但随着硫化物中 Ni 含量的减少而减少, 当 Ni 在硫化物中达 5% 时, K_D 可到 10。

自然界得出的 K_D 往往与实验中的 K_D 有很大不同, 过去解释为硫化物—橄榄石共生组合不能代表高温下的平衡 (Fleet and MacRae, 1983; Fleet and Stone, 1990), 而 Brenan and Caciagli (2000) 得出 K_D 是 f_{O_2} 和岩浆中 Ni 含量的函数, 自然样品中 K_D 的变化与岩浆阶段中这些参数的变化有关, 通过大量的实验表明 K_D 随着硫化物中 Ni 含量的增加而增加, 然而这种影响会因为 f_{O_2} 的减小而削弱, 认为在恒定的 f_{O_2} 之下, K_D 随着硫化物液体中 Ni 含量的变化而变化, 但与温度和 f_{S_2} 无关。在恒定的 Ni 含量 K_D 与 f_{O_2} 呈固定的函数关系:

$$\lg f_{\text{O}_2} = -8.43 \times [K_D / (\text{Ni} \times 100)]^{0.177} \quad (15)$$

式中, Ni 为 Ni 的质量分数。

因此知道了液态硫化物中 Ni 的含量和 K_D 也就可以确定在交换封闭时的温度下的 f_{O_2} 。据此 Brenan and Caciagli (2000) 得出了 K_D — Ni^{sul} 的关系 (图 4), 据此可以得出交换反应在封闭温度下的岩浆中的氧逸度。

Ni 在橄榄石和液态硫化物之间的分配还可用于定量估算硫化物中 Ni 的含量。通过测定橄榄石的成分得到 $n(\text{NiO})/n(\text{FeO})$ 值, 并给定一个合适的交换系数 K_D , 在 Fe—Ni—S 的简单体系中有:

$$X(\text{FeS}) + X(\text{NiS}) = 1 \quad (16);$$

$$\text{则: } X(\text{FeS}) = 1 - X(\text{NiS}) \quad (17);$$

将(17)式代入(14)式得:

$$X(\text{NiS}) = \frac{K_D \times \left[\frac{X(\text{Ni}_2\text{SiO}_4)}{X(\text{Fe}_2\text{SiO}_4)} \right]^{\text{ol}}}{K_D \times \left[\frac{X(\text{Ni}_2\text{SiO}_4)}{X(\text{Fe}_2\text{SiO}_4)} \right]^{\text{ol}} + 1} \quad (18)$$

将 NiS 的摩尔分数转换成质量分数就可以定量估算与橄榄石平衡交换的液态硫化物中 Ni 的含量。

此外通过(14)式得:

$$K_D \times \left[\frac{X(\text{Ni}_2\text{SiO}_4)}{X(\text{Fe}_2\text{SiO}_4)} \right]^{\text{ol}} = \left[\frac{X(\text{NiS})}{X(\text{FeS})} \right]^{\text{sul}} \quad (19)$$

在液态硫化物组成一定的情况下, 橄榄石中 NiO 的含量与橄榄石中 FeO 的含量成正比例增长,

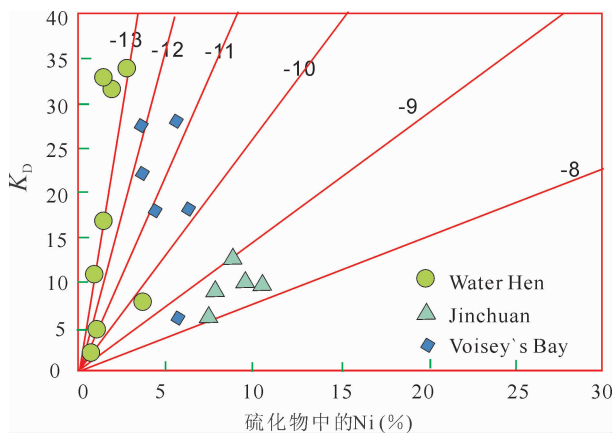


图4 硫化物熔体中Ni的含量与交换分配系数(K_D)的函数图(适用于硫化物饱和的深成侵入体,据Brenan and Caciagli, 2000 修改)

Fig. 4 K_D as a function of nickel content in the sulphide liquid for sulphide-saturated plutonic suites (modified from Brenan and Caciagli, 2000)

这与岩浆结晶分异过程相反。如图1中曲线B,假设硫化物中含Ni=5%,给定 $K_D=10$,则橄榄石中Ni含量的变化曲线如B曲线,橄榄石中的Ni随着橄榄石中FeO的增加(Fo减小)而升高。

5 亲铜元素在单硫化物固溶体和液态硫化物之间的分配行为

岩浆硫化物矿床中硫化物矿物种类很多,其中一个控制因素是单硫化物固溶体(mono-sulfide solid solution,简称MSS)从液态硫化物中结晶,形成不同金属组分的矿物(Naldrett and Kullerud, 1967; Li et al., 1992; Naldrett et al., 1994, 1999)。许多硫化物矿床都具有组分分层现象,一些矿体与Fe伴生富集Ir、Os、Ru和Rh,而另一些矿体与Cu共生富集Pt、Pd和Au,这一分带现象被解释为MSS从液态硫化物中结晶分异所引起(Naldrett et al., 1982)。Cu在Fe—Cu—S体系中的不相容行为(Craig and Kullerud, 1969)和Fe—Ni—Cu—S体系中的不相容行为(Fleet and Pan, 1994)都与这一解释相一致。

在单纯研究Fe—Ni—S体系(Fleet and Stone, 1990; Fleet et al., 1999b)和Fe—Ni—Cu—S体系的情况下(Fleet et al., 1999a; Li et al., 1996; Barnes et al., 2001; Makovicky, 2002), D_{Cu} 在0.2~0.3之间, D_{Pt} 、 D_{Pd} 、 D_{Au} 都远远小于1。在富硫体系, Ir、Os、Ru和Rh在MSS中都表现为强相容性,

当硫含量降低时, D 也随着减小,直到只有Ru留在MSS中。

Li等(1996)通过实验研究了成分和温度对Ni、Cu、Ir、Pt和Pd在单硫化物固溶体(mona-sulfide solid & MSS)和液态硫化物(Sulfide liquid)之间的分配行为的影响。在1000℃和1100℃,一个大气压条件下,Ni的分配系数变化很明显,从0.19~1.17,而Cu表现为较为有限的变化0.17~0.27。Ir的分配系数从1.06~13。在同一条件下Rh的分配系数略小于Ir,从0.37~8.23, $D_{Pt}=0.05\sim0.16$, $D_{Pd}=0.08\sim0.27$ 。

Mungall等(2005)通过一组实验讨论在给定氧逸度(f_{O_2})和硫逸度(f_{S_2})的情况下,Cu、Ni、Au和PGE在单硫化物固溶体和液态硫化物之间的分配。在 f_{S_2} 一定的情况下,所有研究元素的分配系数与 f_{O_2} 不相关,但在任何条件下Cu、Pt、Pd和Au都表现为强不相容性,Ru表现为中度或强相容性。在所有的 f_{O_2} 条件下,Rh、Ir在MSS中表现为相容性,Au是最不相容的元素, $D_{MSS/sulfide}$ 普遍小于0.01。

在岩浆硫化物矿床中Ni、Ir和Rh具有相容性,这必须满足在高硫逸度和低温下单硫化物和液态硫化物达到平衡,要求液态硫化物必须达到结晶平衡。Ni在科马提岩熔浆中 $D_{MSS-sulf}$ 为0.6,而在拉斑玄武岩浆中显示出相容性,这可能是温度引起的变化,Ni随着温度的降低显示相容性(Barnes et al., 1997)。然而在Mungall等(2005)的研究表明Ni受到温度的影响较弱,这可能是由于实验温度较低的结果,在1050℃Ni的 $D_{MSS-sulf}$ 为0.6,在950℃此值为0.94。在低 f_{S_2} 、 f_{O_2} 的情况下,Ni表现为强不相容性,说明Ni的分配行为受到多种因素的控制,在实际矿床中也不如Cu、PGE元素的分异容易识别,这也可能是MSS与液态硫化物混合的结果。

分配系数主要依赖于体系中硫的含量,随着体系中MSS和液态硫化物中硫的增加而增加,在MSS结晶过程中,Pt、Pd和Cu表现为不相容元素,十分趋向于进入液态硫化物相。在硫不饱和(S-undersaturated)和硫饱和(S-saturated)的情况下,Ni表现为不相容元素,当体系中硫过饱和(S-oversaturated)时,表现为相容元素。Rh在硫饱和、硫过饱和的情况下表现为相容元素,在硫不饱和的情况下表现为不相容。Ir从硫过饱和→硫饱和→硫不饱和,表象为从高度相容—中度相容—弱相容性。在硫过饱和的情况下,Ni、Rh的D值随温度的下降而升高。Sudbury和Noril'sk矿床富铜矿

石可能是由分异结晶之后的剩余硫化物形成的 (Keays and Crocker, 1970; Naldrett et al., 1994; Li et al., 1992; Zientek et al., 1994)。我国东疆地区岩浆硫化物矿床中也出现富铜矿石, 黄铜矿往往以细脉状产出, 在这些富铜矿石中 PGE 的含量比贫铜矿石高 (孙赫等, 2008; 唐冬梅等, 2009b), 这很可能是液态硫化物结晶分异的结果。

6 总结和问题展望

上文总结了控制硫化物溶解度的因素和亲铜元素的化学行为。在量化研究亲铜元素行为的研究中, 实验过程只能最大程度的接近真实的自然状态, 这就难以避免实验过程带来的一些误差, 所以实验过程的改进也就称为提高岩浆硫化物成矿理论水平的一个研究方向。

在岩浆硫化物矿床的成因方面, Cu—Ni 硫化物在岩体中的高度富集 (区别于 PGE 在贫硫化物岩体中的富集) 不可能在正常的幔源岩浆演化就位的机制下形成, 一定经历了硫化物熔离和亲铜元素与硫化物的交换反应这一过程。Leshner (1989) 强调了科马提岩对含硫化物沉积物的热侵蚀对科马提岩硫化物矿床的作用, Naldrett (1999) 指出壳源硫化物的加入对 Noril'sk 和 Duluth 矿床的成矿起到了至关重要的作用。这些世界级的矿床都经历了不同类型的混染作用, 对于我国东天山地区产于造山带地区的小岩体矿床, 其硫化物熔离的机制仍不是很清楚, 这也就延伸出了一些需要解决的问题: 东天山地区岩浆演化过程中, 硫在岩浆中的溶解度和促使硫化物发生熔离是什么因素导致的; 原始岩浆和硫化物的反应程度如何; 液态硫化物的结晶分异过程对矿化类型起到什么样的作用。此外, 热液对于矿化起到什么样的作用, 尽管一些学者进行过相关的讨论 (Mathez et al., 1989; Farrow and Watkinson, 1992), 但对于我国造山带地区小岩体岩浆硫化物矿床缺乏相关的研究, 这也是需要进一步解决的问题。

通过总结亲铜元素在岩浆硫化物矿床形成过程中的行为, 可以将其作为研究此类矿床的切入点。首先橄榄石在镁铁质—超镁铁质杂岩体中是 Ni 元素的主要赋存矿物, 通过 Ni 在橄榄石中的含量就可以定量分析在岩浆演化的过程中橄榄石是否与硫化物发生交换反应, 硫化物中 Ni 的含量与橄榄石中 Ni 含量的关系。在分析硫化物矿石的成分时, 可以利用亲铜元素在硫化物固溶体和液态硫化物之间的分配关系分析 Ni、Cu、PGE 在硫化物中的富集规

律。此外在探讨硫化物熔离机制的问题时, 应该将壳源硫作为一个重要方面予以考虑, 这就要求找到相应的含硫地层, 利用同位素示踪的手段解释硫化物熔离的规律。

致谢:感谢中国科学院地质与地球物理研究所李光明副研究员、李金祥博士后的建议和探讨, 感谢印第安那大学李楚思研究员给予的热心指导和讨论。

参 考 文 献 / References

- 柴凤梅, 张招崇, 毛景文, 董连慧, 张作衡. 2005. 岩浆型 Cu—Ni—PGE 硫化物矿床研究的几个问题探讨. 矿床地质, 24(3): 325~335.
- 陈浩疏, 吴水波, 傅德彬. 1993. 镍矿床. 北京: 地质出版社, 1~22.
- 李文渊. 1996. 中国铜镍硫化物矿床成矿系列与地球化学. 西安: 地图出版社: 228.
- 刘月星. 1997. 铜镍硫化物矿床成矿作用及成矿模式研究. 矿产与地质, 11(60): 225~231.
- 秦克章, 丁奎首, 许英霞, 孙赫, 徐兴旺, 唐冬梅, 毛萼. 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.
- 苏本勋, 秦克章, 孙赫, 唐冬梅, 肖庆华, 曹明坚. 2009. 新疆北山地区红石山镁铁—超镁铁岩体的岩石矿物学特征: 对同化混染和结晶分异过程的启示. 岩石学报, 25(4): 873~887.
- 苏尚国, 邓晋福, 汤中立, 罗照华, 余晓艳, 李芳凝. 2004. 镁铁质—超镁铁质岩浆作用与成矿作用的新进展. 现代地质, 18(4): 454~459.
- 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.
- 孙赫, 秦克章, 李金祥, 徐兴旺, 三金柱, 丁魁首, 惠卫东和许英霞. 2006. 东天山图拉尔根铜镍钴硫化物矿床岩相、岩石地球化学特征及其形成的构造背景. 中国地质, 33(3): 606~617.
- 孙赫. 2009. 东天山镁铁—超镁铁岩铜镍硫化物矿床通道式成矿机制与岩体含矿性评价研究. 中国科学院地质与地球物理研究所博士学位论文, 10~40.
- 唐冬梅, 秦克章, 孙赫, 苏本勋, 肖庆华, 程松林, 李军. 2009a. 天宇岩体的年代学、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, 25(4): 817~831.
- 唐冬梅, 秦克章, 孙赫, 漆亮, 肖庆华. 2009b. 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. 地质学报, 83(5): 680~697.
- 汤中立, 李文渊. 1991. 中国硫化镍矿床成矿规律的研究与展望. 矿床地质, 10(3): 193~203.
- 汤中立. 2002. 超大型 Ni—Cu(Pt) 岩浆矿床的划分与找矿. 地质与勘探, 38(3): 1~7.
- 汤中立. 1996. 中国岩浆硫化物矿床的主要成矿机制. 地质学报, 70(3): 237~243.
- 王瑞廷, 毛景文, 柯洪, 赫英. 2003. 铜镍岩浆硫化物矿床成矿作用研究综述. 矿产与地质, 17(97): 281~284.
- Bames S J, Makovicky E, Makovicky M. 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, Van Achterbergh E, Makovicky E, Li C. 2001. Proton microprobe results for the partitioning of platinum-group elements between monosulfide solid solution and sulphide liquid. *S. Afr. J. Geol.*, 104: 275~286.
- Barnes S J, Naldrett A J. 1985. Geochemistry of the J-M (Howland) Reef of the Stillwater complex, Minneapolis Adit area Sulfide chemistry and sulfide olivine equilibrium. *Econ. Geol.*, 50: 627~645.
- Boctor N Z. 1982. The effect of f_{O_2} , f_{S_2} and temperature on Ni partitioning between olivine and iron sulfide melt. In: Annual Report of the Director, Geophysical Laboratory, Carnegie Institute, Washington, 81: 366~369.
- Boctor N Z, Yoder S H. 1983. Partitioning of Ni between silicate and iron sulfide melts. In: Carnegie Institution of Washington, Year Book, 82: 275~277.
- Boudreau A E, McCallum I S. 1992. Concentration of platinum-group elements by magmatic fluids in layered intrusions. *Economic Geology*, 87: 1830~1848.
- Brenan J M and Caciagli N C. 2000. Fe—Ni exchange between olivine and sulphide liquid; Implications for oxygen barometry in sulphide-saturated magmas. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 64: 307~320.
- Brugmann G E, Naldrett A J, Asif M, Lightfoot P C, Gorbachev N S, Federenko V A. 1993. Siderophile and chalcophile metals as tracers of the evolution of the Siberian trap in the Noril'sk region Russia. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57: 2001~2018.
- Campbell I H, Naldrett A J. 1979. The influence of silicate: sulfide ratios on the geochemistry of magmatic sulfides. *Econ. Geol.*, 74: 1503~1505.
- Clark T, Naldrett A J. 1972. The distribution of Fe and Ni between synthese olivine and sulfide at 900°C *Econ. Geol.*, 67: 939~952.
- Craig J R and Kullerud G. 1969. The Cu—Zn—S System. In: Carnegie Institution of Washington, Year Book, 67: 177~179.
- Farrow C G, Watkinson D H. 1992. Alteration and the role of fluids in Ni, Cu and platinum-group element deposition, Sudbury Igneous Complex contact, Onaping—Levack area, Ontario. *Mineralogy and Petrology*, 46: 67~83.
- Fincham C B, Richardson F D. 1954. The behaviour of sulphur in silicate and aluminate melts. *Proc. R. Soc. Lond. Ser. A*, 223: 40~62.
- Fleet M E, MacRae N D. 1983. Partition of Ni between olivine and sulfide and its application to Ni—Cu sulfide deposits. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 83: 75~81.
- Fleet M E, MacRae N D. 1987. Partition of Ni between olivine and sulfide: The effect of temperature, f_{O_2} and f_{S_2} . *Contrib. Mineral. Petrol.*, 95: 336~342.
- Fleet M E, Pan Y. 1994. Fractional crystallization of anhydrous sulfide liquid in the system Fe—Ni—Cu—S, with application to magmatic sulfide deposits. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58: 3369~3377.
- Fleet M E, Stone W E. 1990. Nickeliferous sulfides in xenoliths, olivine megacrysts and basaltic glass. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 105: 629~636.
- Fleet M E, Crocket J H, Liu M, Stone W E. 1999. Laboratory partitioning of platinum-group elements (PGE) and gold with application to magmatic sulfide—PGE deposits. *Lithos*, 47: 127~142.
- Fleet M E, Liu M, Crocket J H. 1999. Partitioning of trace amounts of highly siderophile elements in the Fe—Ni—S system and their fractionation in nature. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63: 2611~2622.
- Francis D M. 1994. Chemical interaction between picritic magmas and upper crust along the margins of the Mushox Intrusion N. W. T. Canada. *Spec. Pup. Geol. Surv. Can.*, 92~12: 99.
- Gain S B. 1985. The geologic setting of the platinumiferous UG2 chromitite layer on Maandagshoek, Eastern Bushveld Complex. *Econ. Geol.*, 80: 925~943.
- Houghton D R, Roeder P L, Skinner B J. 1974. Solubility of sulfur in mafic magmas. *Econ. Geol.*, 69: 451~467.
- Huppert H E, Sparks R S J. 1985. Komatiites I: eruption and flow. *J. Petrol.*, 26: 694~725.
- Irvine T N, Kushiro I. 1976. Partitioning of Ni and Mg between olivine and silicate liquids. In: Carnegie Institution of Washington, Year Book, 75: 668~675.
- Keays R R, Crocket J H. 1970. A study of precious metals in the Sudbury Nickel Irruptive ores. *Econ. Geol.*, 65: 438~450.
- Kress V C. 2000. Thermochemistry of sulfide liquids II. Associated solution model for sulfide liquids in the system O—S—Fe. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 139: 316~325.
- Leshner C M, Campbell I H. 1993. Geochemical and fluid dynamic controls on the composition of Komatiite-hosted nickel sulfide ores in Western Australia. *Econ. Geol.*, 88: 804~816.
- Leshner C M. 1989. Komatiite-associated Ni-sulfide deposits. In: Whitney J A, Naldrett A J. eds. *Ore Deposition Associated with Magmas*. Soc. Econ. Geol., Dordrecht, 45~102.
- Li C, Ripley E M. 2005. Empirical equations to predict the sulfur content of mafic magmas at sulfide saturation and applications to magmatic sulfide deposits. *Mineralium Deposita*, 40: 218~230.
- Li C, Lightfoot P C, Amelin Y, Naldrett A J. 2000. Contrasting petrological and geochemical relationships in the Voisey's Bay and Mushuau intrusions, Labrador: implications for ore genesis. *Econ. Geol.*, 95: 771~800.
- Li C, Maier W D, de Waal S A. 2001. Magmatic Ni—Cu versus PGE deposits: contrasting genetic controls and exploration implications. *S. Afr. J. Geol.*, 104: 309~318.
- Li C, Naldrett A, Coats C J, Johannessen P. 1992. Platinum palladium gold and copper-rich stringers at Strathcona Mine Sudbury: Their enrichment by fractionation of a sulfide liquid. *Econ. Geol.*, 87: 1584~1596.
- Li C, Ripley E M, Naldrett A J. 2003. Compositional variations of olivine and sulfur isotopes in the Noril'sk and Talnakh intrusion Siberia: Implications for ore-forming processes in dyamic magma conduits. *Econ. Geol.*, 98: 69~86.
- Li C, Naldrett A J. 1999. The geology and petrology of the Voisey's Bay intrusion: reaction of olivine with trapped sulfide and silicate liquids. *Lithos*, 47: 1~31.
- Li J, Agee C B. 1996. Geochemistry of mantle~core differentiation at high pressure. *Nature*, 381: 686~689.
- Liebenberg L. 1970. The sulphides in the layered sequence of the Bushveld Complex; In: Visser D J L, Von Gruenewaldt G. eds. *Symposium on the Bushveld Igneous Complex and Other Layered Intrusions*. Geol. Soc. South Africa, Johannesburg, Spec. Publ., 1: 108~207.
- Lightfoot P C, Naldrett A J, Gorbachev N S, Doherty W,

- Fedorenko V A 1990. Geochemistry of the Siberian Trap of the Noril'sk area USSR with implications for the relative contributions of crust and mantle to flood basalt magmatism. *Contr. Mineral. Petrol.*, 104:631~644.
- Lorand J P. 1990. Are spinel lherzolite xenoliths representative of the sulfur content of the upper mantle? *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54: 1487~1492.
- MacLean W H. 1969. Liquidus phase relations in the FeS—FeO—Fe₂O₃—SiO₂ systems and their application in geology. *Econ. Geol.*, 64: 865~884.
- Maier W D, Barnes S J, De Waal S A. 1998. Exploration for magmatic Ni—Cu—PGE sulphide deposits; A review of recent advances in the use of geochemical tools, and their application to some south African ores. *South African Geol.*, 101(3): 237~253.
- Makovicky E. 2002. Ternary and quaternary phase systems with PGE. In: Cabri L J. ed. *The Geology, Geochemistry, Mineralogy and Mineral Beneficiation of Platinum ~ group elements*. Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, 131~175.
- Mathez E A. 1995. Magmatic metasomatism and formation of the Merensky Reef, Bushveld Complex. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 119: 277~286.
- Mathez E A, Dietrich V J, Holloway J R, Boudreau A E. 1989. Carbon distribution in the Stillwater Complex and evolution of vapor during crystallization of Stillwater and Bushveld Magmas. *Journal of Petrology*, 30: 153~173.
- Mavrogenes J A, O'Neill H C. 1999. The relative effects of pressure, temperature and oxygen fugacity on the solubility of sulfide in mafic magmas. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(7/8): 1173~1180.
- Mungall J E, Andrews D 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. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(17): 4349~4360.
- Naldrett A J, Kullerud G. 1967. A study of the Strathcona Mine and its bearing on the origin of the nickel—copper ores of the Sudbury District, Ontario. *J. Petrol.*, 8: 453~531.
- Naldrett A J, Keats H, Sparkes K, Moore R. 1996. Geology of the Voisey's Bay Ni—Cu—Co deposit Labrador Canada. *Exploration and Mining Geology*, 5: 169~179.
- Naldrett A J. 1999. World class Ni—Cu—PGE Deposits; Key factors in their genesis. *Mineralium Deposita*, 34: 227~240.
- Naldrett A J, Asif M, Gorbachev N S, Gorbachev N S, Kunilov V E, Stehkin A I, Fedorenko V A, Lightfoot P C. 1994. The composition of the Ni—Cu ores of the Oktyabr'sky Deposit, Noril'sk Region. *Ont. Geol. Surv.*, 5: 357~371.
- Naldrett A J, Fedorenko V A, Lightfoot P C, Kunilov V E, Gorbachev N S, Doherty W, Johan J. 1995. Ni—Cu—PGE deposits of the Noril'sk region, Siberia; their formation in conduits for flood basalt volcanism. *Trans. Inst. Mining Metal.*, 104: 18~36.
- Naldrett A J, Innes D G, Sowa J, Gorton M. 1982. Compositional variation within and between Sudbury ore deposits. *Econ. Geol.*, 77: 1519~1534.
- Naldrett A J. 2004. *Magmatic Sulfide Deposits*. Geology, Geochemistry and Exploration. Berlin: Springer, 8.
- Peach C L, Mathez E A, Keays R R. 1990. Sulfide melt—silicate melt distribution coefficient for noble metals and other chalcophile elements as deduced from MORB; Implications for partial melting. *Geochim Cosmochim Acta*, 54: 3379~3389.
- Peach C L, Mathez E A. 1993. Sulfide melt—silicate melt distribution coefficients for nickel and iron and implications for the distribution of other chalcophile elements. *Geochim Cosmochim Acta*, 57:3013~3021.
- Poulson S R, Ohmoto H. 1990. An evaluation of the solubility of sulfide sulfur in silicate melts from experimental data and natural samples. *Chem. Geol.*, 85: 57~75.
- Rajamani V, Naldrett A J. 1978. Partitioning of Fe Co Ni and Cu between sulfide liquid and basaltic melts and the composition of Ni—Cu sulfide deposits. *Econ. Geol.*, 73: 82~93.
- Ripley E M, Alawi J A. 1988. Petrogenesis of porphyry xenoliths at the Babbitt Cu—Ni deposit, Duluth Complex, Minnesota, USA. *Lithos*, 21: 143~159.
- Ross J R, Travis G A. 1981. The nickel sulfide deposits in western Australia in global perspective. *Econ. Geol.*, 76: 1291~1329.
- Shima H, Naldrett A J. 1975. Solubility of sulfur in an ultramafic melt and the relevance of the system Fe—S—O. *Economic Geology*, 68: 79~96.
- Snyder D. A, Carmichael I E. 1992. Olivine—liquid equilibria and chemical activities of FeO, NiO, Fe₂O₃, and MgO in natural basic melts. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56: 303~318.
- Wendlandt R F. 1982. Sulfur saturation of basalt and andesite melts at high pressures and temperatures. *Amer. Mineral.*, 67: 877~885.
- Zientek M L, Likhachev A P, Kunilov E, Barnes S J, Meier A L, Carlson R R, Briggs H, Fries T L, Adrian B M. 1994. Cumulus processes and the composition of magmatic ore deposits; Examples from the Talnakh District, Russia. *Ont. Geol. Surv. Spec.*, 5: 373~392.

Advances of Geochemical Behavior of Chalcophile Elements and Applications in Metallogeny of Magmatic Cu—Ni—PGE Sulfide Deposits

SUN He^{1, 2)}, TANG Dongmei¹⁾, QIN Kezhang¹⁾, FAN Xin¹⁾, XIAO Qinghua¹⁾, SU Benxun¹⁾

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

2) *Institute of Mineral Resources Research, China Metallurgical Geology Bureau, Beijing, 100025*

Abstract: Chemical behavior of chalcophile elements in the process of magma evolution and sulfide segregation is a window to demonstrate the formation of sulfide deposits. One direction of development of the study of sulfide deposit is to trace the behavior of chalcophile elements through laboratory results. The present paper summarizes the behavior of sulfur and chalcophile elements in magma evolution, and demonstrates their application in the study of magmatic sulfide deposits. They are discussed from five factors: ① by the study of sulfur solubility in basaltic magma, four factors control the sulfide segregation: magma mixing, rapid temperature decrease, crustal contamination, and rapid crystal fractionation; ② according to the distribution of Ni between olivine and silicate magma, we simulate the correlated change of Ni in olivine to Fo; ③ the D values of Ni—Cu and PGE between sulfide liquid and silicate melt is summarized, and the controlling factors to D value and R -factor are discussed also; ④ when olivine is surrounded by sulfide liquid, the interaction will happen, and Ni content in sulfide liquid can be estimated; ⑤ by the distribution of chalcophile elements between MSS and sulfide liquid, the facts of ore-forming zonations are summarized. At the end, the present problems and direction of development are analyzed and suggested.

Key words: chalcophile elements; magma evolution; magmatic sulfide deposits; quantitative simulation; review