



我国铂族元素、钴和铬主要矿床类型的分布特征及成矿机制

王焰^{1*}, 钟宏^{2,3}, 曹勇华¹, 魏博¹, 陈晨¹

1. 中国科学院广州地球化学研究所, 中国科学院矿物学与成矿学重点实验室, 广州 510640;

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 550081;

3. 中国科学院大学, 北京 100049

* 联系人, E-mail: wang_yan@gig.ac.cn

2020-02-29 收稿, 2020-04-17 修回, 2020-04-17 接受, 2020-05-11 网络版发表

国家自然科学基金(91962217, 41425011)资助

摘要 我国赋含铂族元素(platinum-group elements, PGE)、钴(Co)和铬(Cr)资源的主要矿床类型普遍与镁铁-超镁铁质岩有关, 岩浆铜镍硫化物矿床提供了几乎全部的PGE储量和约一半的Co储量, 蛇绿岩中的豆荚状铬铁矿矿床是Cr的主要来源. 我国一直未发现与层状岩体有关的大型铂族元素和层状铬铁矿矿床, 也缺乏全球Co储量占比很高的沉积层控型铜钴矿和红土型镍钴矿, 唯一的大型铬铁矿矿床赋存在西藏罗布莎蛇绿岩中. 本文介绍了我国目前已发现的PGE、Co和Cr主要矿床类型及其分布, 并总结了近年来一些典型矿床在成矿元素赋存状态和富集机制方面的研究进展. 在此基础上, 从微-纳米尺度下PGE的赋存状态研究、镁铁-超镁铁质岩及相关矿床中Co的迁移富集机制、赋存状态及资源潜力、以及蛇绿岩豆荚状铬铁矿矿床中Cr迁移-富集机制的精细刻画等三方面提出了今后值得深入探索的问题.

关键词 镁铁-超镁铁质岩, 铂族元素矿床, 含钴矿床, 铬铁矿矿床, 矿床分布, 成矿机制

与镁铁-超镁铁质岩密切相关的矿床是全球铂族元素(platinum-group elements, PGE)、钴(Co)和铬(Cr)的重要来源. 独立的铂族元素和铬铁矿矿床主要赋存于大型层状岩体或蛇绿岩中, 岩浆铜镍硫化物矿床和蛇绿岩相关矿床中PGE和Co多为伴生矿产. 全球PGE资源量集中在少数几个层状岩体和铜镍硫化物矿床中, 例如南非Bushveld杂岩体、津巴布韦Great Dyke岩体、俄罗斯Noril'sk岩体、美国Stillwater岩体和加拿大Sudbury、Lac des Iles岩体等, 其中前三者拥有超过90%的全球PGE资源量^[1]. 此外, 少量PGE资源赋存在与蛇绿岩有关的铬铁矿矿床, 以及Urals-Alaskan型杂岩体及其相关砂铂矿中. 全球Co资源主要来自现代海

底钴矿和大陆钴矿. 现代海底的铁锰结核蕴含巨大的Co资源量(>80%), 但受限于当前技术条件而无法开采. 在大陆钴矿资源中, 沉积层控型铜钴矿约占60%、铜镍硫化物矿床中的Co约占23%、红土型镍钴矿占15%、其他热液含钴矿床仅占2%^[2]. 大型层状岩体中的铬铁矿矿层一般规模巨大, Bushveld、Great Dyke和Stillwater三个岩体蕴藏了全球约70%的铬铁矿资源量; 蛇绿岩中的豆荚状铬铁矿矿床分布更为普遍, 品位高($Cr_2O_3 > 30wt. \%$), 但通常规模相对较小(<1000wt), 只有极少数形成亿吨级的超大型矿床, 如哈萨克斯坦Kempirsai矿床、俄罗斯Polar Urals地区的Ray-Iz岩体^[3].

我国赋含PGE、Co和Cr资源的主要矿床类型均与

引用格式: 王焰, 钟宏, 曹勇华, 等. 我国铂族元素、钴和铬主要矿床类型的分布特征及成矿机制. 科学通报, 2020, 65: 3825-3838

Wang C Y, Zhong H, Cao Y H, et al. Genetic classification, distribution and ore genesis of major PGE, Co and Cr deposits in China: A critical review (in Chinese). Chin Sci Bull, 2020, 65: 3825-3838, doi: 10.1360/TB-2020-0202

镁铁-超镁铁质岩有关。铜镍硫化物矿床提供了我国几乎全部的PGE储量和约一半的Co储量^[4,5]。但是,我国一直未发现与镁铁-超镁铁质岩有关的超大型铂族元素矿床。由于地理条件制约,我国也缺乏全球Co储量占比很高的沉积层控型铜钴矿和红土型镍钴矿。蛇绿岩中的豆荚状铬铁矿矿床是我国Cr的主要来源。我国具经济价值的豆荚状铬铁矿矿床虽然在全球各重要成矿期都有发育,品位也不低,但其规模远低于国外其他同期豆荚状铬铁矿矿床。西藏罗布莎蛇绿岩赋含我国唯一的大型铬铁矿矿床,其铬铁矿储量占我国总储量的50%以上^[6]。

我国的Pt消费量居世界之首,年需求量超过70 t,而每年的产量仅为2~3 t,存在巨大的资源缺口^[7]。我国现有Co资源量约69万t,约为全球储量的10%^[8],目前国内90%的钴矿原料依赖进口,Co资源缺口为5.4万t,原料缺口达6.8万t,已成为我国对外依存度极高的金属之一^[9]。我国已查明的Cr资源量约占世界总储量的千分之一,2013年的进口量已超过1000万t,对外依存度高达99%以上^[10]。总体来说,我国PGE、Co和Cr资源十分有限,保障程度低,对进口资源的需求很大,安全供应面临巨大挑战。

针对我国PGE、Co和Cr极度匮乏的资源现状,亟须回答的两个严峻问题是:(1)我国是否还有可能继续发现新的、具经济价值的铂族元素、钴和铬矿床?(2)研究成矿元素赋存状态是否有助于带动对其高效提取的研究,从而有助于增加资源量?为了更好地回答这两个问题,首先需要梳理我国主要铂族元素、钴和铬铁矿矿床类型在主要成矿区/带的分布、成矿机制及其关键控制因素;其次需要深入开展成矿岩体中PGE和Co赋存状态和蛇绿岩中铬铁矿成因的系统研究,为成矿理论的进一步突破提供重要制约和关键证据,同时为矿石选冶工艺的改善提供一定的理论支撑。

1 我国与镁铁-超镁铁质岩有关的铂族元素、钴和铬矿床的分布

1.1 赋含PGE的主要矿床类型及分布

全球PGE资源主要赋存于大型层状岩体、岩浆铜镍硫化物矿床、Urals-Alaskan型杂岩体及其相关砂铂矿、蛇绿岩和热液型铂矿中。我国的PGE资源几乎全部赋存于岩浆铜镍硫化物矿床中。迄今为止,根据矿石量和Ni品位,我国主要的铜镍硫化物矿床有14个,按其

产出的构造环境可分为两类^[11]。一类产出在板内环境,包括华北克拉通南缘与裂谷作用有关的金川岩体,以及与峨眉山大火成岩省有关的杨柳坪、力马河、金宝山和白马寨3号岩体;一类产出在汇聚板块环境,包括与俯冲作用有关的黑山(中亚造山带)、冷水箐(扬子地块西南缘)和夏日哈木岩体(东昆仑造山带),以及中亚造山带中一系列在碰撞后伸展阶段形成的岩体,包括黄山西、黄山东、喀拉通克、图拉尔根、坡一和红旗岭7号岩体。需要说明的是,也有学者认为夏日哈木岩体可能形成在碰撞后伸展阶段^[12,13],坡一岩体报道的Ni金属量达20万t^[14],但由于品位较低目前尚未开采。另外,在中亚造山带还形成了一些赋含中-小型矿化的岩体,目前已开采的包括黄山南、香山、白石泉、天宇、葫芦、土墩、额布图、克布和红旗岭1号岩体等,还有一些岩体仅初步探明了储量,如二红洼、白鑫滩和启鑫岩体等^[15,16]。

PGE的最低工业品位为0.5 ppm(1 ppm=1 μg/g),块段品位为1.0 ppm^[17],按照该标准,在上述岩体中,独立的铂钯矿只有金宝山矿床,其PGE品位约为3 ppm, PGE金属储量为45 t^[18](图1)。金川和杨柳坪矿床中PGE为伴生矿产,金川矿床的PGE品位约为0.4 ppm,探明PGE储量约为177 t^[4];杨柳坪矿床的PGE品位约为0.5 ppm, PGE储量为35 t^[19](图1)。这3个矿床的PGE储量约占我国已查明PGE资源量的74%^[4,17]。值得一提的是,金宝山岩体由于地形原因,至今尚无法开采,而杨柳坪的已知矿体基本采空。此外,黑龙江东部的五星岩体也报道有伴生PGE的矿石,20世纪70年代黑龙江地质7队在该岩体的勘探工作,曾提交铂钯储量约9万t,部分矿石的PGE含量可达1 ppm^[20]。

其他铜镍硫化物矿床基本不富集PGE,只在其中几个岩体中发现了少量铂族矿物,如喀拉通克和漂河川4号岩体^[21,22]。此外,在我国攀西钒钛磁铁矿集区,个别层状岩体(如新街岩体)的底部发现了少量PGE矿化层^[23],但基本不具工业开采价值。

1.2 我国主要含钴矿床的类型和分布

我国含钴矿床的类型很多,包括岩浆铜镍硫化物型、红土型、变质沉积岩型、沉积岩赋矿层控型、火山岩块状硫化物型、脉状或热液交代型、铁氧化物型、矽卡岩型和黑色页岩型^[5]。其中,铜镍硫化物型、红土型、块状硫化物型和铁氧化物型与镁铁-超镁铁质岩有关,其Co金属总量约为28万t,占我国Co资源量

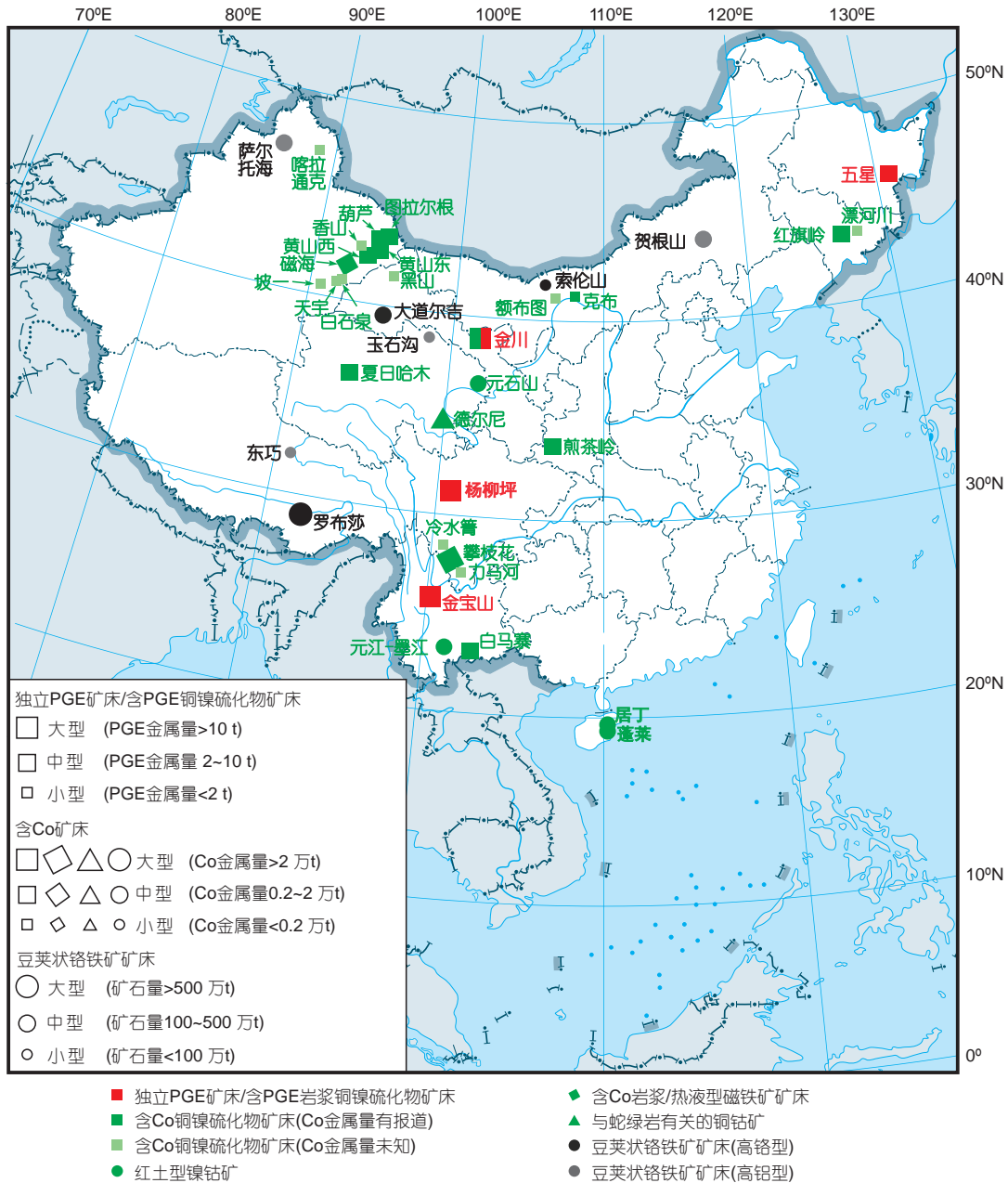


图 1 我国与镁铁-超镁铁质岩有关的主要铂族元素、钴和铬矿床的分布图. 中国地图据文献[5]. Co金属量未知的矿床暂按小型计. PGE、Co和Cr金属量/矿石量的分类据矿产资源储量规模划分标准(国土资源部, 2000)

Figure 1 Distribution of major PGE, Co and Cr deposits associated with mafic-ultramafic intrusions/rocks in China. The map is sourced from Ref. [5]. The Co-bearing deposits without metal reserves are marked as small-scale deposit. The classification of PGE, Co and Cr reserves are based on the grading standard issued by the Ministry of Land Resources (2000)

(~69万t)的41%.

一般认为, 大型钴矿的Co金属量超过20000 t、中型为2000~20000 t、小型则小于2000 t, 且选冶性能好的伴生矿石, 其Co品位一般要大于0.01%. 按照最新的统计结果^[5], 我国发育在两种构造环境的铜镍硫化物矿床, 其Co金属量均可达到中型, 个别甚至可达大型. 在

板内环境中, 金川岩体的Co品位为0.02%~0.05%, 金属量超过10万t, 是我国最重要的Co资源产地之一; 白马寨3号岩体的Co品位约为0.07%, 金属量约为3000 t. 在汇聚板块边缘环境中, 中亚造山带图拉尔根、黄山西、黄山东和红旗岭7号岩体的PGE品位虽然很低, 但其Co品位却与板内环境产生的矿床相当, 约为0.03%~

0.05%, 金属量约为1~2万t, 该带中葫芦岩体的Co品位约为0.02%~0.04%, 金属量为5100 t^[15]; 扬子地块北缘新元古代碰撞后伸展环境形成的煎茶岭岩体赋含铜镍硫化物矿化, 其Co品位约为0.03%, 金属量约达1万t; 东昆仑造山带夏日哈木岩体的Co品位约为0.03%, Co金属量约为2万t.

在活动大陆边缘或稳定的克拉通环境下, 超镁铁质岩石经历长期(约1 Ma)且强烈的风化作用, 可导致Ni、Co等元素在风化壳中富集, 形成红土型镍钴矿^[24]. 目前世界上已知的红土型镍钴矿多位于南北纬26°以内的亚热带-热带地区. 我国仅有约1/4区域位于南北纬26°以内, 因此红土型镍钴矿数量不多, 目前仅在海南和云南地区有一些发现, 代表性矿床如云南元江-墨江镍钴矿(由二辉橄榄岩及纯橄岩风化而成, Co品位为0.03%~0.04%, Co金属量为~4000 t)、海南文昌蓬莱(由橄榄玄武岩风化形成, Co品位为0.03%, Co金属量约为8000 t)及安定居丁钴土矿(由橄榄玄武岩风化形成, Co品位为1.63%, Co金属量为1.4万t)^[5](<http://www.kyxy.org/fjp/8277.html>). 另外, 四川会理蛇纹岩带的风化壳发育, 分布面积较广, 目前在该风化壳中发现两个伴生Co的镍矿体^[25], 可能具有一定的潜力.

青海德尔尼铜钴矿是赋存在蛇绿岩套超镁铁质岩中的热液硫化物矿床^[26]. 该矿床为大型铜钴矿、中型锌矿、大型金矿和中型银矿, 另外伴生Se、Cd、In、Ga等有益组分, Co品位为~0.1%, 金属量为~3万t^[5]. 以蛇绿岩为赋矿围岩的热液硫化物铜钴矿较为罕见, 国外仅在芬兰Keretti、瑞典Outokumpu和墨西哥南部Te-huizingo等地区有报道.

赋含钒钛磁铁矿的镁铁-超镁铁质岩体中也伴生大量Co, 例如, 攀西层状岩体铁矿石的Co品位为0.01%~0.02%, 其金属量(~2万t)可达大型规模, 含Co矿物主要为磁黄铁矿和黄铁矿^[5]. 新疆东天山地区的磁海铁钴矿床, 其铁矿石的Co品位为~0.01%, 硫化物矿石主要由热液型黄铁矿组成, 其Co品位可达~0.1%, Co金属量约1万t^[27].

1.3 我国主要铬铁矿矿床类型及分布

全球铬铁矿矿床分为两类: 产于太古宙和元古宙镁铁-超镁铁质层状岩体中的铬铁矿矿床和主要产于显生宙蛇绿岩中的豆荚状铬铁矿矿床. 我国镁铁-超镁铁质层状岩体中的铬铁矿矿石品位低、规模小、工业价值不高, 而蛇绿岩中的豆荚状铬铁矿矿石相对发育.

我国的豆荚状铬铁矿矿床主要分布在典型造山带中, 如中亚造山带中的新疆萨尔托海、内蒙古贺根山和索伦山蛇绿岩等、祁连-秦岭造山带中的甘肃大道尔吉和青海玉石沟等、班公湖-怒江缝合带的西藏东巧蛇绿岩、雅鲁藏布江缝合带中的西藏罗布莎蛇绿岩^[28].

依据铬铁矿的Cr[#]值($Cr^{\#} = 100Cr / (Cr + Al)$), 豆荚状铬铁矿可分为高铝型($Cr^{\#} = 20 \sim 60$)和高铬型($Cr^{\#} = 60 \sim 80$)两类^[29]. 高铝型铬铁矿矿石属耐火级矿石, 而高铬型铬铁矿矿石属冶金级矿石. 我国高铬型铬铁矿矿床主要赋存在罗布莎、东巧、大道尔吉和索伦山蛇绿岩中, 高铝型铬铁矿矿床则主要赋存在萨尔托海、贺根山和玉石沟蛇绿岩中(图1).

罗布莎铬铁矿矿体主要赋存在蛇绿岩壳-幔边界以下的方辉橄榄岩中, 矿体具有成群分布、成带集中的特点, 矿体边部常被部分或全部蛇纹石化的纯橄岩“外壳”包裹^[30]. 主要矿石类型包括块状、浸染状和豆状^[31], 其中铬铁矿含50%~60% Cr₂O₃^[32], 累计探明储量超过600万t^[6]. 大道尔吉铬铁矿矿床达中型规模, 主要产于蛇绿岩的堆积纯橄岩中, 其富矿石中铬铁矿的Cr₂O₃含量平均约33.7%, 整个矿集区(含邻近小岩体)已查明储量约200万t^[6].

萨尔托海中型铬铁矿矿床规模仅次于罗布莎, 居全国第二位, 已探明储量约220万t^[6], 大部分矿体与纯橄岩密切伴生^[33], 是我国高铝型铬铁矿矿床的典型代表^[6]. 贺根山中型铬铁矿矿床的主要矿体赋存于地幔橄榄岩的纯橄岩脉内, 或被薄层的纯橄岩壳包围, 也属于高铝型铬铁矿, 矿集区已探明资源量达150余万t^[6].

此外, 索伦山、东巧和玉石沟铬铁矿矿床为小型规模, 已探明储量均小于100万t^[6].

2 主要矿床类型中铂族元素、钴和铬富集机制的研究进展

2.1 岩浆和后期热液改造过程与PGE富集机制

PGE在硫化物熔体/硅酸盐熔体之间的分配系数($D_{PGE}^{Sul/Sil}$)高达 $10^4 \sim 10^6$ ^[34], 理论上地幔高程度部分熔融会形成硫不饱和的镁铁质岩浆(图2(a), (b)), 若岩浆达到硫化物饱和熔离出硫化物熔体, PGE应强烈富集在硫化物熔体中(图2(c)), 但与成矿有关的岩浆过程十分复杂, 一直是铜镍硫化物矿床理论研究的热点. 同时, 对很多矿床实例的研究发现, 岩浆后期的热液活动可以造成硫化物中PGE的活化, 使其二次富集成矿

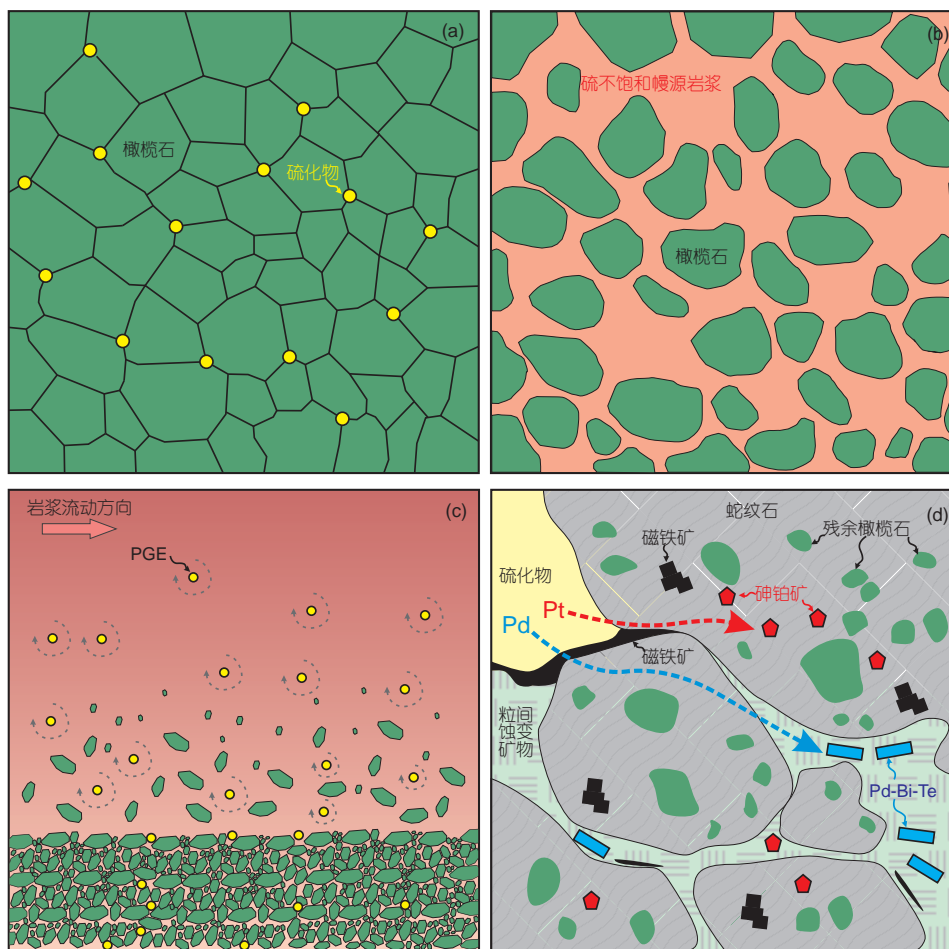


图2 岩浆通道中硫不饱和幔源岩浆富集铂族元素的过程示意图。据文献[1]修改。(a) 地幔橄榄岩中PGE主要赋存于硫化物相；(b) 地幔高程度部分熔融，形成硫不饱和的幔源基性岩浆；(c) 幔源岩浆在地壳达到硫化物饱和，硫化物与大量原生岩浆发生充分的交换反应，造成PGE富集于硫化物中；(d) 后期热液活动，Pt-Pd从硫化物中迁出，形成富Pt-Pd矿石

Figure 2 A cartoon illustrating magmatic-hydrothermal processes in magma conduits leading to the PGE enrichment from S-undersaturated, mantle-derived mafic magmas. Modified based on Ref. [1]. (a) PGE mainly occur in the sulfide phases of mantle peridotite; (b) S-undersaturated mafic magmas are produced by high degrees of partial melting of the mantle; (c) early-segregated sulfide melts progressively interact with replenished primitive magmas so that PGE are highly enriched in residual sulfide melts; (d) Pt and Pd in sulfides are mobilized by late-stage hydrothermal overprints, forming Pt- and Pd-rich minerals in ores

(图2(d)), 这一热液改造过程也是大家普遍关注的问题。近年来, 一些学者对我国铜镍硫化物矿床的岩石学和矿物学进行了深入研究, 在这两个方面都取得了不少新的认识和进展。

金川岩体中不同矿体和矿石之间PGE含量差异明显, 最初的观点认为主要与硅酸盐熔体和硫化物熔体质量比(即R-factor)有关^[35], 同时受硫化物熔体分异的控制^[36]。通过构造恢复进一步发现, 金川岩体由两个独立的、原始产状近水平的岩体组成, 矿体之间PGE含量的差异可能主要来自深部岩浆房的硫化物-橄榄石晶粥的比例不同所致^[37]。岩体下部PGE含量的分布特征表明, 矿体中硫化物矿石的PGE品位呈自西向

东逐渐升高的趋势, 这被解释为新一期岩浆注入近水平的岩浆通道, 造成通道中先存的硫化物熔体PGE品位被大幅提高所致^[38]。对橄榄石和硫化物的形态和粒度分布的最新研究发现, 一号岩体的橄榄石一部分来自深部岩浆房, 另一部分为原位结晶, 而二号岩体的橄榄石均为原位结晶形成。同时, 浸染状的硫化物通过置换橄榄石堆晶的粒间硅酸盐熔体形成海绵陨铁矿石, 这些认识从一个新的角度解释了矿体之间的PGE含量差异^[39]。

要形成铂族元素矿床需要非常高的R-factor, 因此, 通常认为只有Bushveld这种超大型的层状岩体才能形成铂族元素矿床^[40]。而类似我国金宝山这样的小岩体

中独立铂钨矿床的存在,则说明成矿的关键不是岩体的大小,而是岩浆-硫化物体系如何能达到高的R-factor. 金宝山铂钨矿的形成可以用多期硫化物溶解-富集过程来解释,即:在一个开放体系中,深部岩浆房中早期熔离的硫化物不断与后续多期注入的原始岩浆发生反应、溶解,造成残留的硫化物极度富集PGE,溶解了这部分硫化物的岩浆则极富PGE,其侵位至浅部岩浆房导致成矿^[18]. 对该矿床中矿石S同位素组成的研究发现,PGE含量高的矿石具有幔源S同位素特征,而PGE含量相对较低的矿石则具有壳源S同位素特征^[41],支持早期低PGE的硫化物矿石形成与地壳混染有关,而当其与大量幔源岩浆发生反应,则形成具地幔S同位素组成的高PGE硫化物矿石. 攀西地区新街岩体底部发育4条PGE矿层,单层厚度1~4 m不等,PGE品位在1~2 ppm之间. 矿石的PGE含量与硫化物含量、铂族矿物种类均成正比,其 $\gamma_{Os}(t)$ 值介于-0.7~-0.2之间,类似峨眉山苦橄岩的 $\gamma_{Os}(t)$ 值^[42],因此,PGE富集也被认为与岩浆房中存在多期原始岩浆注入和岩浆混合作用有关^[23].

矿石中PGE的迁移和活化受岩浆后期热液活动的影响十分复杂,这一现象已受到普遍关注. 金川岩体的一个重要特征是块状矿石的Pt含量很低^[43],这可能与后期热液活动有关,因为在金川蚀变矿石中也发现了大量砷铂矿以及以Pd-Bi-Te-Se组合为主的铂族矿物^[44]. 而对金川岩体的最新研究发现,Pt以砷铂矿形式包裹在蛇纹石中,并且形成了一些富Cu-Pt的矿石,这些富Cu-Pt矿石的Pt-Os同位素等时线年龄为 436 ± 23 Ma^[45],明显晚于岩体的成岩年龄(827 ± 8 Ma)^[46],表明砷铂矿的形成与后期热液活动有关. 中亚造山带东段漂河川4号岩体矿石的PGE含量普遍低于0.2 ppm,但富铜矿石的PGE含量为0.75 ppm,并且相对富集Pt和Pd,黄铜矿脉中发育方铋钨矿^[22]. 同样,中亚造山带西段喀拉通克岩体矿石普遍PGE亏损,仅块状矿石具有较高Pt和Pd含量,并发育Pt-Rh合金、Pt和Pd的铋化物和碲化物,这有可能和硫化物熔体的分异过程有关^[21]. 因此,查明不同矿床形成时岩浆和硫化物熔体的分异过程,以及晚期或后期热液活动对PGE迁移和富集的影响非常重要,将有助于查明导致不同矿床中PGE含量和赋存状态差异的主要原因.

2.2 地幔部分熔融过程、分配系数、热液活动、风化作用与Co富集机制

与镁铁-超镁铁质岩有关的含钴矿床成因受多种因

素控制,包括母岩浆的Co含量、Co在硅酸盐熔体和硫化物熔体之间与在单硫化物固溶体(MSS)和硫化物熔体之间的分配系数、后期热液活动对矿石的改造程度以及风化作用等.

通常认为,在地幔部分熔融过程中Co和Ni的地球化学行为相似,幔源熔体的Co含量主要受上地幔硅酸盐矿物、硫化物以及氧化物等控制^[47]. 在等压熔融条件下,地幔高程度部分熔融产生的熔体具有较高的Ni和Co含量^[48]. 但是,地幔部分熔融受源区成分和热力学状态、熔融类型和机制、温压条件,以及挥发分含量等众多因素的控制^[49]. 最新的数值模拟研究表明,特定构造体系中(如洋中脊和地幔柱等)地幔减压熔融产生的熔体,其Ni含量随着熔融程度升高却呈现递减的趋势^[49]. 这说明目前对于地幔部分熔融过程中Ni、Co等金属元素的地球化学行为的认识还不一致,需要进一步加强高温高压实验模拟,以查明温度、压力、含水量和地幔热力学状态等因素对幔源岩浆Co含量的影响.

铜镍硫化物矿床中Co的富集与硫化物熔体的熔离作用有关. 硫化物熔体的Co含量一方面与R-factor有关,另一方面也受其在硫化物与硅酸盐熔体之间的分配系数($D_{Co}^{Sul/Sil}$)控制(图3). 不同方法获得的 $D_{Co}^{Sul/Sil}$ 值介于20~580之间^[36,39],均远低于 $D_{PGE}^{Sul/Sil}$. $D_{Co}^{Sul/Sil}$ 的变化与岩浆的温度和FeO含量有关,而当温度不变时,岩浆氧逸度也会影响 $D_{Co}^{Sul/Sil}$ ^[37,50],表明岩浆中可能同时存在 Co^{2+} 和 Co^{3+} . Co在MSS与硫化物熔体间的分配系数($D_{Co}^{MSS/Sul}$)略高于1^[50],表明其在硫化物熔体分异过程中只是略倾向于富集在MSS中. 但是,在大多数铜镍硫化物矿石中,从MSS结晶的镍黄铁矿、磁黄铁矿或黄铁矿一般Co含量很高,而从中间态硫化物固溶体(ISS)结晶的黄铜矿Co含量则很低^[51],这与实验测定的分配系数并不完全一致,暗示分配系数可能不是控制不同硫化物Co含量的唯一因素.

热液中Co的地球化学行为受流体性质、温度和盐度等多种因素影响. 已有的实验结果表明,热液中Co主要以氯络合物形式迁移^[52];当体系中存在 H_2S 时,在200~300°C时Co以 $CoCl_4^{2-}$ 为主迁移,在<200°C时以 $Co(HS)^+$ 为主迁移^[53];在>150°C及高盐度的流体中,Co以 $CoCl_4^{2-}$ 迁移,在<150°C及低盐度流体中,Co以 $CoCl_2(H_2O)$ 迁移^[54]. 铜镍硫化物矿床晚期或后期热液活动可造成Co的活化和进一步富集. 例如,铜镍硫化物矿石原生橄榄石和辉石中的Co一般很难选冶,但橄榄石经蛇

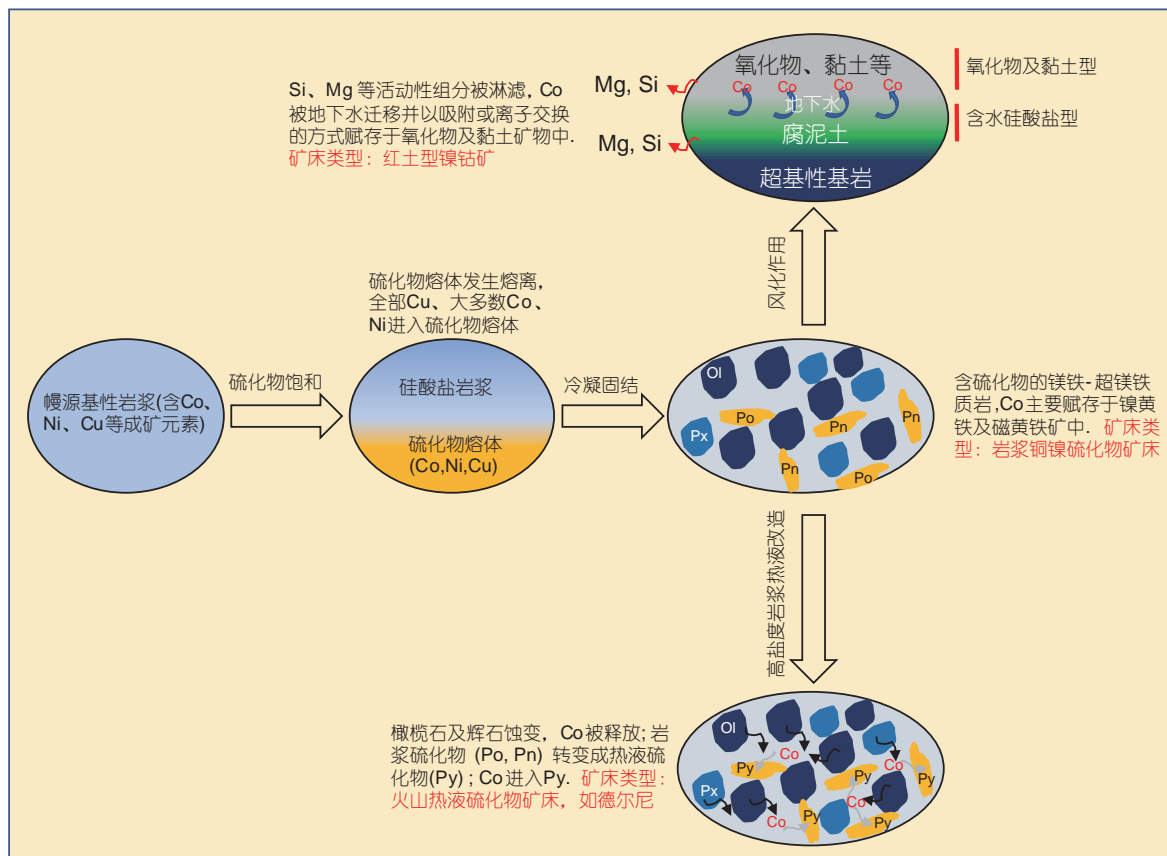


图3 镁铁-超镁铁质岩及其相关矿床在岩浆-热液-风化作用中钴的迁移和富集过程示意图

Figure 3 A schematic process showing enrichment and mobilization of cobalt in magmatic-hydrothermal-weathering stages of mafic-ultramafic rocks and related ore deposits

纹石化后可释放Co，如果其进入后期热液硫化物晶格，则可提升矿石的Co品位^[55](图3)。青海德尔尼蛇绿岩中的铜钴矿与超镁铁质岩紧密共生，但Co的迁移富集机制仍存在争议。有人认为Co可能来源于深部的火山热液流体，与超镁铁质岩无关^[26]。但是，超镁铁质岩蛇纹石化强烈，说明Co的富集也可能与热液活动对蛇绿岩的改造有关，这有可能是研究超镁铁质岩经历热液改造形成富钴矿床的很好实例。

风化过程中，超镁铁质岩中的Si、Mg、Cr、Ca和Na等元素被地下水淋滤，而分散在橄榄石、辉石和硫化物中的Co则通过蚀变作用被释放并通过吸附或离子交换赋存在铁氧化物(如褐铁矿、针铁矿和赤铁矿)、锰氧化物、绿泥石、利蛇纹石、镍蛇纹石、高岭石和蒙脱石等风化成因矿物中，这是形成红土型镍钴矿的关键^[24](图3)。按照富Ni矿物的不同，红土型镍钴矿可进一步区分为富水镁硅酸盐型、黏土型、和氧化物型3种，其中，黏土型及氧化物型的Co品位可达0.3%，而

富水镁硅酸盐型的Co品位相对较低^[56]。值得注意的是，红土型镍钴矿的Co品位还与超镁铁质岩的类型^[57]、地下水及水位^[56,58]、断裂和剪切构造作用^[57]以及地形有关^[24]。

2.3 岩浆的Cr来源及铬铁矿富集机制

铬铁矿矿床的母岩浆来自地幔，地幔中Cr主要赋存于辉石和铬铁矿中。地幔部分熔融时铬铁矿是难熔相，但如果地幔富含挥发分，低程度的部分熔融也可产生较富Cr的岩浆(如金伯利岩浆)。幔源岩浆中Cr含量变化很大，如原始MORB岩浆含Cr约300~500 ppm^[59]，玻安质岩浆含Cr约1200 ppm^[60]，科马提质和苦橄质岩浆含Cr可高达1800~3000 ppm^[61]。然而，科马提质岩浆和玄武质岩浆(占多数)均可形成铬铁矿矿床，如Stillwater和Bushveld岩体中的铬铁矿矿石层就分别被认为是从科马提质岩浆和玄武质岩浆结晶形成的^[59,62]，说明地幔部分熔融程度不是成矿的决定因素，岩浆结晶时的

Cr富集机制可能更重要。

对于大型层状岩体中铬铁矿矿石层的成因研究,其核心问题是致密块状铬铁矿矿石层是如何形成的。前人将众多成因模式归纳为两大类^[63]: 异位(offstage)和原位(onstage)模式。异位模式认为铬铁矿矿石层的形成是由于外来携带铬铁矿的晶粥迁移到现今位置而导致的,强调铬铁矿和斜方辉石在分级岩浆房中共结,铬铁矿或从中分离形成晶粥,或由于岩浆房中心沉降导致铬铁矿活化再富集。原位模式是指铬铁矿矿石层为原位结晶形成的,而且铬铁矿是唯一的液相线矿物,这种情况可以发生在当新注入的原始岩浆与之前成分相同的岩浆分异后的残余熔体发生混合时,铬铁矿可在橄榄石之前出现在液相线上^[63]。

相比层状岩体中的铬铁矿矿石层,蛇绿岩中的豆荚状铬铁矿矿床在全球范围内分布更为广泛,在古亚洲洋成矿域、特提斯成矿域和环太平洋成矿域的蛇绿岩带中均有大型矿床产出。但是,豆荚状铬铁矿矿床的矿体规模、位置和产状、矿石结构和构造、矿物组合等均变化很大,对其成因认识目前还存在很大争议。我国境内的豆荚状铬铁矿矿床也有不少研究,早期的研究认为蛇绿岩中的铬铁矿可能是在类似层状岩体的岩浆通道中经岩浆结晶分异作用形成的^[64],也有人认为其可能是地幔部分熔融的残余^[28]。自20世纪90年代以来,“熔体-残留地幔橄榄岩反应”模式成为解释豆荚状铬铁矿成因的主流观点^[65](图4)。该模式较好地解释了方辉橄榄岩-纯橄岩-铬铁矿矿体的紧密共生现象^[66],并强调不同性质的熔体与地幔橄榄岩反应可形成不同类型的铬铁矿: 玻安质熔体与类似洋中脊玄武质熔体与地幔橄榄岩反应,可分别形成高Cr型($Cr^{\#}>60$)和高Al型($Cr^{\#}<60$)的铬铁矿^[67]。罗布莎铬铁矿矿床的形成被认为是玻安质熔体向上迁移过程中与地幔橄榄岩反应,消耗其中的辉石,形成纯橄岩外壳的同时,造成熔体更加富Si、Cr和Al,使其从橄榄石-铬铁矿共结区域进入铬铁矿单独结晶区域,导致铬铁矿富集成矿^[61]。

近年来,在罗布莎、Ray-Iz等蛇绿岩的铬铁矿中陆续发现了金刚石、碳硅石等深部地幔矿物,因此,一些研究者认为铬铁矿有可能来自深部地幔,并提出了几种新的铬铁矿成因模型。一些含金刚石的铬铁矿被认为可能形成于地幔过渡带,然后由地幔柱或上涌软流圈携带到浅部地幔楔中,由于俯冲板片的后撤使得软流圈地幔发生部分熔融,产生的熔体与地幔楔中的橄榄岩发生熔-岩反应,在Moho面附近铬铁矿进行再改

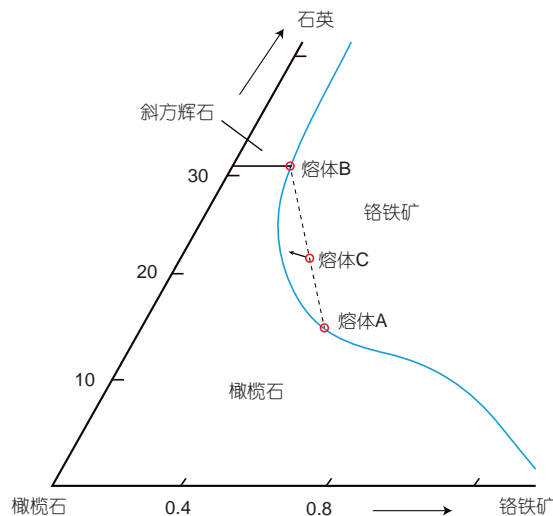


图4 豆荚状铬铁矿的熔-岩反应(未显示)及熔体混合模式^[63]
Figure 4 A schematic phase diagram showing the formation of podiform chromitite by melt-mantle interaction (not shown) and melt mixing^[63]

造、富集和沉淀,从而形成铬铁矿矿床^[68,69]。另有学者则提出,豆荚状铬铁矿在地幔浅部由岩浆混合作用形成,俯冲作用将其带至地幔过渡带上部滞留长达>200 Ma的时间,然后再由俯冲板片回转形成的高速上升通道折返^[70],这些循环的豆荚状铬铁矿有可能与在Moho面新生的铬铁矿及其围岩伴生在同一蛇绿混杂岩中。Zhou等人提出^[32],在角闪岩相与榴辉岩相过渡界面位置,俯冲板片断离后形成板片窗,下伏软流圈地幔上涌并熔融产生富Cr的镁铁质岩浆,其上升后混染俯冲板片变得更富硅、更氧化和富水,导致Cr达到饱和从而使得铬铁矿快速结晶,最终在靠近Moho面的上地幔岩浆通道中沉淀成矿。

3 研究展望

3.1 微-纳米尺度下PGE的赋存状态研究

硫化物熔体温度降至650°C后会发生分异形成MSS和ISS,随着温度继续降低,MSS将结晶形成磁黄铁矿和镍黄铁矿,而ISS将结晶形成黄铜矿和方黄铜矿,这一过程可导致PGE的进一步分配^[71]。随着原位微区LA-ICP-MS分析技术的发展,目前已经可以准确分析不同硫化物相中PGE的含量,对于PGE在不同硫化物相中的分配过程也有不少共识^[51,72,73]。但是,这些工作并未真正揭示硫化物中PGE的赋存状态。我们猜测PGE在硫化物中可能分布在纳米-亚纳米级别的矿物相或

局域结构中,但并不清楚其是否进入了硫化物矿物的晶格、还是呈固溶体、或以纳米级矿物包裹体形式存在,这些问题亟待研究。

值得注意的是,一些学者提出,PGE在硅酸盐熔体中可能以纳米级的矿物相或者原子簇存在,PGE在硫化物和硅酸盐熔体之间的分配,可能不只受元素的化学性质(分配系数)控制,很可能还受PGE纳米矿物相或原子簇的物理性质控制,即其表面性质和电价可能决定了分配过程^[74]。但这一认识目前仅限于实验岩石学的结果,缺乏对实际样品的观察和研究结果。

除了岩浆过程,热液作用对不同硫化物相中PGE的迁移能力可能也不尽相同,有关PGE在热液中的迁移方式和距离、热液中富集PGE和形成铂族矿物的过程均有很多机理方面的问题没有解决^[75],应成为今后研究的重要方向。

3.2 镁铁-超镁铁质岩及相关矿床中Co的迁移富集机制、赋存状态及资源潜力

被交代的地幔源区以及受后期热液影响的含钴矿床均可能造成Co的二次活化和富集,因此,查明地幔交代作用和热液交代作用分别对地幔源区和铜镍硫化物矿床中Co的影响非常重要。板内环境形成的铜镍硫化物矿床由于其较高的矿石品位和含量,一直受到普遍关注。但随着越来越多岩浆铜镍硫化物矿床在汇聚板块边缘环境的发现,这类矿床中Co资源的潜力也不可忽视,在今后的研究中也需加强重视。汇聚板块边缘与板内环境形成的铜镍硫化物矿床的最大区别在于,其地幔源区可能经历了不同程度的板片熔/流体交代^[76],洋底蛇纹岩含~115 ppm Co,其脱水则有可能使部分Co进入地幔楔,这一过程是否会显著提高地幔楔以及幔源原始岩浆的Co含量还尚未可知。另外,关于不同构造背景下地幔源区和岩浆的氧逸度、以及地幔部分熔融作用的不同是否会导致成母岩浆Co含量显著变化等问题也缺乏研究,而这些问题对于了解Co的壳幔循环、成矿动力学以及不同背景下铜镍硫化物矿床中Co的富集机制均十分重要。

镁铁-超镁铁质岩及相关矿床中Co的赋存状态是我们研究Co富集机制的基础,并有可能为制定选冶方案提供重要理论依据。岩浆晚期热液活动可造成硫化物矿石中的Co发生迁移并局部富集,也可能导致岩浆成因硫化物(如镍黄铁矿、磁黄铁矿等)向热液成因硫化物(如黄铁矿)转变过程中Co进入不同硫化物相,甚至

造成同种含Co矿物(如辉砷钴矿)具有不同的成因。但是,岩浆晚期热液活动如何影响矿体和矿石矿物Co/Ni比值、以及矿石中Co的赋存状态和富集机制,还有很多没有解决的基础理论问题^[77]。

红土型镍钴矿中Co以离子吸附的形式赋存于风化成因矿物的表面还是晶格,一直没有定论^[56],这对于研究风化过程中Co的富集机制非常重要,而且对制定其选冶方案也具有重要的参考价值。因此,应尝试利用精细的矿物学分析手段(如 μ XRD、APT和FIB/HRTEM等)开展红土型镍钴矿中Co赋存状态的研究工作。

与镁铁-超镁铁质岩有关的铜镍硫化物矿床中几乎都伴生Co,但我国许多铜镍硫化物矿床中Co的金属量尚无准确数据报道,尤其是中亚造山带中的铜镍硫化物矿床(图1),其中一些甚至没有评估过Co金属量。与镁铁-超镁铁质岩有关的铁矿床也可能富含Co,但目前有Co金属量报道的只有四川攀枝花及新疆磁海等地区的铁矿床^[5]。另外,前述四川会理地区蛇纹岩带的风化壳发育,可能是潜在的红土型镍钴矿,但相关勘查和研究工作都尚在起步阶段,其规模还不得而知。因此,我国与镁铁-超镁铁质岩相关的Co资源量还有待进一步的工作进行准确评估,为实现Co资源的增储提供可能的帮助。

3.3 蛇绿岩豆荚状铬铁矿矿床中Cr迁移-富集机制的精细刻画

蛇绿岩中豆荚状铬铁矿矿床的成因目前仍存在较大分歧,甚至对同一矿床中不同部位和产状的矿体成因都有不同的认识和观点。更为重要的是,对于巨量Cr如何在相对较小的空间内聚集形成大型-超大型矿床的机制,现有的成因模式均未给出合理解释。基于全球蛇绿岩的地球化学特征对比和Cr富集的质量平衡模拟计算,一些学者指出单纯的地幔部分熔融、岩浆结晶分异作用及熔-岩反应都不能形成规模大、品位高的豆荚状铬铁矿矿床^[3,78]。Zhou等人^[32]的模式引入富Cr的软流圈地幔岩浆,强调岩浆通道中富Cr岩浆的多次注入和水对铬铁矿搬运的作用,以及俯冲板片物质加入对铬铁矿饱和的促进作用,有可能为回答铬铁矿巨量堆积的问题提供一个合理的解决方案,但这一假说还需要多方面地质证据的支持。

鉴于此,应借助近年来发展迅速的原位微区LA-ICP-MS技术、金属稳定同位素和高精度地球物理探测等方法,对不同类型矿石及共生矿物、含矿/不含矿

围岩, 以及不同区域蛇绿岩开展更为系统和深入的研究, 精细刻画豆荚状铬铁矿矿床形成过程中Cr的迁移-富集机制。亟待深入剖析的关键科学问题包括: (1) Cr的来源和成矿岩浆的Cr含量; (2) 如果铬铁矿形成于深部地幔, 铬铁矿的饱和条件及搬运机制如何; (3) 部分熔融、熔-岩反应对Cr迁移和富集所起的作用; (4) 不同类型矿体(致密块状或豆状、条带状、浸染状)的成因联系; (5) 构造活动(或已有断裂)对铬铁矿矿体就位的影响。

4 结语

PGE、Co和Cr作为我国的战略性稀贵金属资源, 针对极度匮乏的资源现状, 进一步开展找矿勘查和加强成矿元素赋存状态研究对于提高资源量和回收率均十分重要。鉴于产出在汇聚板块边缘的铜镍硫化物矿床通常贫PGE, 对于PGE的找矿勘查工作应以产出在板内环境的铜镍硫化物含矿岩体为重点, 重点勘查目标可能仍应该侧重在峨眉山大火成省和金川岩体外围。我国很多产出在汇聚板块边缘的铜镍硫化物矿床其Co金属量尚未查明, 未来应开展针对性的研究和调查, 获得Co金属量的准确数据。雅鲁藏布江蛇绿岩带西段的

研究程度相对较低, 但已在普兰岩体中发现一些豆荚状铬铁矿矿体(化), 因此应加强西段的普兰、东波和休古嘎布等岩体的找矿勘查工作。

PGE、Co和Cr在镁铁-超镁铁质岩和相关矿床不同矿物相中的赋存状态存在显著差异。无论是否能发现新的含矿岩体, 加强成矿元素赋存状态的系统研究都十分必要。目前对于硅酸盐和硫化物熔体中PGE和Co的地球化学行为及其富集机制仍存在不少争议, 对豆荚状铬铁矿矿床的成因也还存在诸多观点。随着一系列高精尖微区分析技术如EBSD、FIB、HRTEM、Nano-SIMS和APT等引入到矿物学研究, 可以使我们准确厘定不同矿物相中成矿元素的赋存状态, 该类研究在国内外尚处于起步阶段。以镁铁-超镁铁质岩及与其相关的代表性铂族元素、铬铁矿和铜镍硫化物矿床作为研究对象, 结合多种矿物学微区原位研究手段研究成矿元素的赋存状态和富集机制, 应成为未来需要重点关注的方向。开展不同矿床之间的矿物学系统研究与对比, 查明从宏观矿石尺度到微观纳米矿物尺度下成矿元素的赋存状态, 不但有助于精确厘定岩浆成矿过程, 阐释富集成矿机制, 而且还可以为矿石选冶工艺的改善提供理论支撑, 具有重要的理论意义和应用价值。

致谢 图1涉及的中国地图经自然资源部地图技术审查中心审查, 审图号为GS(2020)1921号。

参考文献

- Mungall J E, Naldrett A J. Ore deposits of the platinum-group elements. *Elements*, 2008, 4: 253–258
- Schulz K J, DeYoung J H, Seal R R, et al. Critical mineral resources of the United States—Economic and environmental geology and prospects for future supply. US Geological Survey Professional Paper Series 1802, 2018. 797
- Chen Y H, Yang J S. Formation of podiform chromitite deposits: Review and prospects (in Chinese). *Earth Sci*, 2018, 43: 991–1010 [陈艳虹, 杨经绥. 豆荚状铬铁矿床研究回顾与展望. *地球科学*, 2018, 43: 991–1010]
- Wang S L. Developments of platinum group metals in China (in Chinese). Paper Collection of the First Platinum Industry Forum in China, 2007. 33–40 [王淑玲. 我国铂族金属开发状况. 中国首届铂业高层论坛论文集汇编, 2007. 33–40]
- Zhao J X, Li G M, Qin K Z, et al. A review of the types and ore mechanism of the cobalt deposits (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2019, 64: 2484–2500 [赵俊兴, 李光明, 秦克章, 等. 富含钴矿床研究进展与问题分析. *科学通报*, 2019, 64: 2484–2500]
- Zhu M Y, Wang C H, Wang D H, et al. The major chromium concentration areas in China and a discussion on their resource potential (in Chinese). *Geol China*, 2013, 40: 995–1006 [朱明玉, 王成辉, 王登红, 等. 中国铬矿主要矿集区及其资源潜力探讨. *中国地质*, 2013, 40: 995–1006]
- Li P Y, Zhou P, Qi Y B, et al. The supply and demand prediction and suggestions of platinum-group metals in China (in Chinese). *Geol Bull Chin*, 2017, 36: 676–683 [李鹏远, 周平, 齐亚彬, 等. 中国主要铂族金属供需预测及对策建议. *地质通报*, 2017, 36: 676–683]
- Ministry of Natural Resources of the People's Republic of China. *China Mineral Resources* (in Chinese). Beijing: Geological Publishing House, 2018. 1–49 [中华人民共和国自然资源部. 中国矿产资源报告. 北京: 地质出版社, 2018. 1–49]
- Wang J, Wang S C, Tang P Z. Demand forecast of China's cobalt resource in the future (in Chinese). *Nat Resour Econ China*, 2019, 10: 28–33 [王京, 王寿成, 唐萍芝. 未来中国钴资源需求预测. *中国国土资源经济*, 2019, 10: 28–33]
- He Z F, Jiang R B, Liu S C. Analysis of chromite ore resources security in China (in Chinese). *China Min Mag*, 2016, 25: 7–11 [何哲峰, 蒋荣宝, 刘树臣. 我国铬铁矿资源安全分析. *中国矿业*, 2016, 25: 7–11]
- Li C, Ripley E M, Tao Y. Magmatic Ni-Cu and Pt-Pd sulfide deposits in China. *SEG Spec Pub*, 2019, 22: 483–508

- 12 Song X Y, Yi J N, Chen L M, et al. The giant Xiarihamu Ni-Co sulfide deposit in the East Kunlun orogenic belt, northern Tibet Plateau, China. *Econ Geol*, 2016, 111: 29–55
- 13 Liu Y G, Li W Y, Jia Q Z, et al. The dynamic sulfide saturation process and a possible slab break-off model for the giant Xiarihamu magmatic nickel ore deposit in the east Kunlun orogenic belt, northern Qinghai-Tibet Plateau, China. *Econ Geol*, 2018, 113: 1383–1417
- 14 Xue S, Qin K, Li C, et al. Geochronological, petrological, and geochemical constraints on Ni-Cu sulfide mineralization in the Poyi ultramafic-troctolitic intrusion in the northeast rim of the Tarim Craton, western China. *Econ Geol*, 2016, 111: 1465–1484
- 15 Han C, Xiao W, Zhao G, et al. *In-situ* U-Pb, Hf and Re-Os isotopic analyses of the Xiangshan Ni-Cu-Co deposit in Eastern Tianshan (Xinjiang), Central Asia Orogenic Belt: Constraints on the timing and genesis of the mineralization. *Lithos*, 2010, 120: 547–562
- 16 Xue S, Li C, Wang Q, et al. Geochronology, petrology and Sr-Nd-Hf-S isotope geochemistry of the newly-discovered Qixin magmatic Ni-Cu sulfide prospect, southern Central Asian Orogenic Belt, NW China. *Ore Geol Rev*, 2019, 11: 103002
- 17 Edition Committee of “Industrial Requirements Manual for Mineral Resources”. *Industrial Requirements Manual for Mineral Resources (in Chinese)*. Beijing: Geological Publishing House, 2010. 1–902 [矿床资源工业要求手册编委会. 矿床资源工业要求手册. 北京: 地质出版社, 2010. 1–902]
- 18 Wang C Y, Zhou M F, Qi L. Origin of extremely PGE-rich mafic magma system: An example from the Jinbaoshan ultramafic sill, Emeishan large igneous province, SW China. *Lithos*, 2010, 119: 147–161
- 19 Song X Y, Zhou M F, Cao Z M, et al. Ni-Cu-(PGE) magmatic sulfide deposits in the Yangliuping area, Permian Emeishan igneous province, SW China. *Miner Depos*, 2003, 38: 831–843
- 20 Li G H, Liang S N, Sun J G, et al. An approach to geochemical characteristics and ore genesis of the Wuxing Cu-Ni-Pt-Pd ore deposit in eastern Heilongjiang Province (in Chinese). *Chin J Geol*, 2009, 44: 118–127 [李光辉, 梁树能, 孙景贵, 等. 黑龙江省五星Cu-Ni-Pt-Pd矿床的PGE-Au元素地球化学特征与成因探讨. 地质科学, 2009, 44: 118–127]
- 21 Wang J Z, Qian Z Z, Gao P, et al. Characters, genesis and its forming process of platinum group minerals in the Kalatongke Cu-Ni sulfide deposit, Xinjiang, China (in Chinese). *J Jilin Univ (Earth Sci Ed)*, 2011, 41: 114–125 [王建中, 钱壮志, 高萍, 等. 新疆喀拉通克铜镍硫化物矿床铂族矿物特征、成因及其形成过程. 吉林大学学报(地球科学版), 2010, 41: 114–125]
- 22 Wei B, Wang C Y, Arndt N T, et al. Textural relationship of sulfide ores, PGE and Sr-Nd-Os isotopic compositions of the Triassic Piaohechuan Ni-Cu sulfide deposit in NE China. *Econ Geol*, 2015, 110: 2041–2062
- 23 Zhong H, Qi L, Hu R Z, et al. Rhenium-osmium isotope and platinum-group elements in the Xinjie layered intrusion, SW China: Implications for source mantle composition, mantle evolution, PGE fractionation and mineralization. *Geochim Cosmochim Acta*, 2011, 75: 1621–1641
- 24 Marsh E E, Anderson E D, Gray F. *Nickel-Cobalt Laterites—A Deposit Model*. US Scientific Investigations Report 2010-5070-H, US Geological Survey, 2013
- 25 Xia C X, Chen H, Liu Z Q, et al. Exploration of geological character of Ni deposit and its availability at Huilidatian, Sichuan (in Chinese). *Acta Geol Sichuan*, 2012, 32: 138–140 [夏传见, 陈浩, 刘忠秋, 等. 四川会理大田隘口镍矿地质特征及可利用性探索. 四川地质学报, 2012, 32: 138–140]
- 26 Yang J S, Zheng X H, Wang X B, et al. New development for the genesis of De’erni Cu-Co-Zn sulfide deposit—Concurrently discuss wall rock of De’erni deposit belong to mantle peridotite from ophiolite, not ultrabasic igneous (in Chinese). *Earth Sci Front*, 1999, 6: 179–180 [杨经绥, 郑新华, 王希斌, 等. 德尔尼Cu-Co-Zn硫化物矿床的成因探讨新进展——兼论矿床围岩是蛇绿岩地幔橄辉岩而不是超基性火山岩. 地学前缘, 1999, 6: 179–180]
- 27 Wang Y W, Shi Y, Tang P Z, et al. The Cihai Fe-Co deposit, Xinjing: A superimposed hydrothermal mineralization of two mantle-derived magmatic series (in Chinese). *Earth Sci Front*, 2018, 25: 280–298 [王玉往, 石煜, 唐萍芝, 等. 新疆磁海Fe-Co矿床: 两个系列幔源岩浆复合的热液矿床. 地学前缘, 2018, 25: 280–298]
- 28 Bao P S, Wang X B, Peng G Y, et al. *Chromite Deposit in China (in Chinese)*. Beijing: Science Press, 1999. 1–350 [鲍佩声, 王希斌, 彭根永, 等. 中国铬铁矿床. 北京: 科学出版社, 1999. 1–350]
- 29 Thayer T P. Chromite segregations as petrogenetic indicators. *Geol Soc South Afr Spec Pub*, 1970, 1: 380–390
- 30 Xiong F H, Yang J S, Ba D Z, et al. Different type of chromitite and genetic model from Luobusa ophiolite, Tibet (in Chinese). *Acta Petrol Sin*, 2014, 30: 2137–2163 [熊发挥, 杨经绥, 巴登珠, 等. 西藏罗布莎不同类型铬铁矿的特征及成因模式讨论. 岩石学报, 2014, 30: 2137–2163]
- 31 Wang X B, Zhou X, Hao Z G. Some opinions on further exploration for chromite deposits in the Luobusha area, Tibet, China (in Chinese). *Geol Bull Chin*, 2010, 29: 105–114 [王希斌, 周详, 郝梓国. 西藏罗布莎铬铁矿床的进一步找矿意见和建议. 地质通报, 2010, 29: 105–114]
- 32 Zhou M F, Robinson P T, Su B X, et al. Compositions of chromite, associated minerals, and parental magmas of podiform chromite deposits: The role of slab contamination of asthenospheric melts in suprasubduction zone environments. *Gondwana Res*, 2014, 26: 262–283
- 33 Tian Y Z, Yang J S, Zhang Z M, et al. Discovery and implication of unusual mineral group from Sarthay high-Al chromitites, Xinjiang (in Chinese). *Acta Petrol Sin*, 2015, 31: 3650–3662 [田亚洲, 杨经绥, 张仲明, 等. 新疆萨尔托海高铝铬铁矿中异常矿物群的发现及意义. 岩石学报, 2015, 31: 3650–3662]

- 34 Mungall J E, Brenan J M. Partitioning of platinum-group elements and Au between sulfide liquid and basalt and the origins of mantle-crust fractionation of the chalcophile elements. *Geochim Cosmochim Acta*, 2014, 125: 265–289
- 35 Campbell I H, Naldrett A J. The influence of silicate:sulfide ratios on the geochemistry of magmatic sulfides. *Econ Geol*, 1979, 74: 1503–1506
- 36 Su S, Li C, Zhou M F, et al. Controls on variations of platinum-group element concentrations in the sulfide ores of the Jinchuan Ni-Cu deposit, western China. *Miner Depos*, 2008, 43: 609–622
- 37 Song X Y, Danyushevsky L V, Keays R R, et al. Structural, lithological, and geochemical constraints on the dynamic magma plumbing system of the Jinchuan Ni-Cu sulfide deposit, NW China. *Miner Depos*, 2012, 47: 277–297
- 38 Duan J, Li C, Qian Z, et al. Multiple S isotopes, zircon Hf isotopes, whole-rock Sr-Nd isotopes, and spatial variations of PGE tenors in the Jinchuan Ni-Cu-PGE deposit, NW China. *Miner Depos*, 2016, 51: 557–574
- 39 Mao Y J, Barnes S J, Duan J, et al. Morphology and particle size distribution of olivines and sulphides in the Jinchuan Ni-Cu sulphide deposit: Evidence for sulphide percolation in a crystal mush. *J Petrol*, 2018, 59: 1701–1730
- 40 Naldrett A J, Wilson A, Kinnaird J, et al. PGE tenor and metal ratios within and below the Merensky Reef, Bushveld Complex: Implications for its genesis. *J Petrol*, 2009, 50: 625–659
- 41 Lu Y G, He W Y. Characteristics of S-Os isotopes and its constraints on the mineralization for the Jinbaoshan Pt-Pd deposit, western Yunnan, China (in Chinese). *Acta Petrol Sin*, 2018, 34: 1258–1270 [卢宜冠, 和文言. 滇西金宝山铂钯矿床S-Os同位素特征及其对成矿过程的制约. *岩石学报*, 2018, 34: 1258–1270]
- 42 Zhang Z C, Zhi X C, Chen L L, et al. Re-Os isotopic compositions of picrites from the Emeishan flood basalt province, China. *Earth Planet Sci Lett*, 2008, 276: 30–39
- 43 Song X Y, Keays R R, Zhou M F, et al. Siderophile and chalcophile elemental constraints on the origin of the Jinchuan Ni-Cu-(PGE) sulfide deposit, NW China. *Geochim Cosmochim Acta*, 2009, 73: 404–424
- 44 Prichard H M, Knight R D, Fisher P C, et al. Distribution of platinum-group elements in magmatic and altered ores in the Jinchuan intrusion, China: An example of selenium remobilization by postmagmatic fluids. *Miner Depos*, 2013, 48: 767–786
- 45 Yang S, Yang G, Qu W, et al. Pt-Os isotopic constraints on the age of hydrothermal overprinting on the Jinchuan Ni-Cu-PGE deposit, China. *Miner Depos*, 2018, 53: 757–774
- 46 Li X, Su L, Song B, et al. SHRIMP U-Pb zircon age of the Jinchuan ultramafic intrusion and its geological significance. *Chin Sci Bull*, 2004, 49: 420–422
- 47 Patten C, Barnes S J, Mathez E A, et al. Partition coefficients of chalcophile elements between sulfide and silicate melts and the early crystallization history of sulfide liquid: LA-ICP-MS analysis of MORB sulfide droplets. *Chem Geol*, 2013, 358: 170–188
- 48 Naldrett A J. Fundamentals of magmatic sulfide deposits. In: Li C, Ripley E M, eds. *Reviews in Economic Geology*, Vol 17. Denver: Society of Economic Geologists, Inc., 2011. 1–50
- 49 Yao Z S, Qin K Z, Mungall J E. Tectonic controls on Ni and Cu contents of primary mantle-derived magmas for the formation of magmatic sulfide deposits. *Am Miner*, 2018, 103: 1545–1567
- 50 Li Y, Audétat A. Effects of temperature, silicate melt composition, and oxygen fugacity on the partitioning of V, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Mo, Ag, Sn, Sb, W, Au, Pb, and Bi between sulfide phases and silicate melt. *Geochim Cosmochim Acta*, 2015, 162: 25–45
- 51 Dare S A S, Barnes S J, Prichard H M. The distribution of platinum group elements (PGE) and other chalcophile elements among sulfides from the Creighton Ni-Cu-PGE sulfide deposit, Sudbury, Canada, and the origin of palladium in pentlandite. *Miner Depos*, 2010, 45: 765–793
- 52 Wood S A, Williams-Jones A E. Speciation and solubility of Co (II) in the system Co-O-H-Cl-S at saturated water vapor pressure up to 300°C. In: Bullen T D, Wang Y, eds. *Water-Rock Interaction*, Vols. 1 and 2. London: Taylor and Francis Ltd, 2007. 395–398
- 53 Migdisov A A, Zevin D, Williams-Jones A E. An experimental study of Cobalt (II) complexation in Cl⁻ and H₂S-bearing hydrothermal solutions. *Geochim Cosmochim Acta*, 2011, 75: 4065–4079
- 54 Liu W, Borg S J, Testemale D, et al. Speciation and thermodynamic properties for cobalt chloride complexes in hydrothermal fluids at 35–440°C and 600 bar: An *in-situ* XAS study. *Geochim Cosmochim Acta*, 2011, 75: 1227–1248
- 55 Wu C Z, Xie S W, Gu L X, et al. Shear zone-controlled post-magmatic ore formation in the Huangshandong Ni-Cu sulfide deposit, NW China. *Ore Geol Rev*, 2018, 100: 545–560
- 56 Maurizot P, Sevin B, Iseppi M. Nickel-bearing laterite deposits in accretionary context and the case of New Caledonia: From the large-scale structure of earth to our everyday appliances. *GSA Today*, 2019, 29: 4–10
- 57 Elias M. Nickel laterite deposits—Geological overview, resources and exploration. In: Cooke D, Pongratz J, eds. *Giant Ore Deposits—Characteristics, Genesis, and Exploration*. Hobart, University of Tasmania: CODES Special Publications, 2002, 4. 205–220
- 58 Fu W, Feng Y, Luo P, et al. Weathering of ophiolite remnant and formation of Ni laterite in a strong uplifted tectonic region (Yuanjiang, Southwest China). *Minerals*, 2019, 9: 1–25
- 59 Roeder P L, Reynolds I. Crystallization of chromite and chromium solubility in basaltic melts. *J Petrol*, 1991, 32: 909–934

- 60 Taylor R N, Nesbitt R W, Vidal P, et al. Mineralogy, chemistry, and genesis of the boninite series volcanics, Chichijima, Bonin Islands, Japan. *J Petrol*, 1994, 35: 577–617
- 61 Liang Y, Elthon D. Evidence from chromium abundances in mantle rocks for extraction of picrite and komatiite melts. *Nature*, 1990, 343: 551–553
- 62 Jenkins M C, Mungall J E. Genesis of the peridotite zone, Stillwater complex, Montana, USA. *J Petrol*, 2018, 59: 2157–2190
- 63 Naldrett A J, Wilson A, Kinnaird J, et al. The origin of chromitites and related PGE mineralization in the Bushveld Complex: New mineralogical and petrological constraints. *Miner Depos*, 2012, 47: 209–232
- 64 Lago B L, Rabinowicz M, Nicolas A. Podiform chromite ore bodies: A genetic model. *J Petrol*, 1982, 23: 103–125
- 65 Zhou M F, Robinson P T, Malpas J, et al. Podiform chromitites in the Luobusa ophiolite (Southern Tibet): Implications for melt-rock interaction and chromite segregation in the upper mantle. *J Petrol*, 1996, 37: 3–21
- 66 Zhou M F. REE and PGE geochemical constraints on the formation of dunites in the Luobusa ophiolite, Southern Tibet. *J Petrol*, 2005, 46: 615–639
- 67 Arai S, Miura M. Formation and modification of chromitites in the mantle. *Lithos*, 2016, 264: 277–295
- 68 Yang J S, Robinson P T, Dilek Y. Diamonds in ophiolites. *Elements*, 2014, 10: 127–130
- 69 Robinson P T, Trumbull R B, Schmitt A, et al. The origin and significance of crustal minerals in ophiolitic chromitites and peridotites. *Gondwana Res*, 2015, 27: 486–506
- 70 Griffin W L, Afonso J C, Belousova E A, et al. Mantle recycling: Transition zone metamorphism of Tibetan ophiolitic peridotites and its tectonic implications. *J Petrol*, 2016, 57: 655–684
- 71 Etschmann B, Pring A, Putnis A, et al. A kinetic study of the exsolution of pentlandite (Ni, Fe)₉S₈ from the monosulfide solid solution (Fe, Ni)S. *Am Miner*, 2004, 89: 39–50
- 72 Piña R, Gervilla F, Barnes S J, et al. Distribution of platinum-group and chalcophile elements in the Aguablanca Ni-Cu sulfide deposit (SW Spain): Evidence from a LA-ICP-MS study. *Chem Geol*, 2012, 302: 61–75
- 73 Mansur E T, Barnes S J, Duran C. Textural and compositional evidence for the formation of pentlandite via peritectic reaction: Implications for the distribution of highly siderophile elements. *Geology*, 2019, 47: 351–354
- 74 Helmy H M, Ballhaus C, Fonseca R O C, et al. Noble metal nanoclusters and nanoparticles precede mineral formation in magmatic sulphide melts. *Nat Commun*, 2013, 4: 2405
- 75 Boudreau A E. The Stillwater Complex, Montana—Overview and the significance of volatiles. *Miner Mag*, 2016, 80: 585–637
- 76 Manor M J, Scoates J S, Nixon G T, et al. The Giant Mascot Ni-Cu-PGE deposit, British Columbia: Mineralized conduits in a convergent margin tectonic setting. *Econ Geol*, 2016, 111: 57–87
- 77 de Almeida C M, Olivo G R, de Carvalho S O G. The Ni-Cu-PGE sulfide ores of the komatiite-hosted Fortaleza de Minas deposit, Brazil: Evidence of hydrothermal remobilization. *The Can Miner*, 2007, 45: 751–773
- 78 Hu Z X, Niu Y L, Liu Y, et al. Petrogenesis of ophiolite-type chromite deposits in China and some new perspectives (in Chinese). *Geol J China Univ*, 2014, 20: 9–27 [胡振兴, 牛耀龄, 刘益, 等. 中国蛇绿岩型铬铁矿的研究进展及思考. *高校地质学报*, 2014, 20: 9–27]

Summary for “我国铂族元素、钴和铬主要矿床类型的分布特征及成矿机制”

Genetic classification, distribution and ore genesis of major PGE, Co and Cr deposits in China: A critical review

Christina Yan Wang^{1*}, Hong Zhong^{2,3}, Yonghua Cao¹, Bo Wei¹ & Chen Chen¹

¹ Key Laboratory of Mineralogy and Metallogeny, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

² State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China;

³ University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

* Corresponding author, E-mail: wang_yan@gig.ac.cn

Major platinum-group element (PGE), cobalt (Co) and chromium (Cr) deposits in China are commonly associated with mafic-ultramafic rocks regardless magmatic or hydrothermal origins. Nearly all PGE and half of Co resources in China are from magmatic Ni-Cu-(PGE) sulfide deposits hosted in mafic-ultramafic intrusions. Major resources of Cr are from podiform chromite deposits associated with the mantle sequences of ophiolites, including the Luobusha chromite deposit in Tibet and the Sartohay chromite deposit in Xinjiang. However, there is a lack of large PGE and chromite deposits related to layered mafic-ultramafic intrusions. Sedimentary rock-hosted stratiform Cu deposits and Ni-Co laterites are two dominant types of Co-bearing deposits among terrestrial Co resources and are sporadically distributed in China, although these are insignificant.

Platinum-group elements from three Ni-Cu-(PGE) sulfide-bearing mafic-ultramafic intrusions that formed within-plate settings account for 74% of the total PGE reserves of China. Among these, the Jinbaoshan and Yangliuping intrusions are parts of the Emeishan large igneous province (LIP) in SW China, and the Jinchuan intrusion emplaced in a rifting margin of the southern North China Craton. The Jinbaoshan intrusion hosts the only PGE-dominated deposit in China, but has not yet been mined due to the difficulty for access. In the Jinchuan and Yangliuping Ni-Cu deposits, PGEs are by-products. The Jinchuan intrusion is by far the largest PGE producer in China.

Cobalt resources are from deposits associated with mafic-ultramafic rocks in China, including Ni-Cu sulfide deposits, Ni-Co laterites, volcanogenic massive sulfide (VMS) deposits and magmatic Fe-Ti oxide deposits, which make up 41% of total Co reserves of China. Major Ni-Cu sulfide deposits in both within-plate and convergent margin settings contain economic Co resources, such as the Jinchuan intrusion and those in the Emeishan LIP, and the Xiarihamu intrusion in the East Kunlun orogenic belt, the Jianchaling intrusion in a Neoproterozoic subduction zone in the northern margin of the Yangtze block and those in the central Asian orogenic belt. Ni-Co laterites that contain economic Co resource have been only discovered locally in Hannan, Yunnan and Taiwan. The Derni Cu-Co deposit in the A'nyemaqen suture zone of the East Kunlun orogenic belt is a special type of VMS deposits closely associated with ophiolite suites, which is also very rare worldwide. Magmatic Fe-Ti oxide deposits in the Emeishan LIP and hydrothermal iron oxide deposits in the East Tianshan orogenic belt have likely potential Co resources.

Podiform chromite deposits in China occur in ophiolites, such as the Sartohay, Hegenshan and Suolunshan ophiolites in the central Asian orogenic belt, the Dadao Erji and Yushi ophiolites in the Qilian-Qinling orogenic belt, the Dongqiao ophiolite in the Bangong-Nujiang suture zone and Luobusha ophiolite in the Yarlung-Zangbo suture zone.

Understanding the mechanisms of PGE enrichment in major Ni-Cu-(PGE) sulfide deposits such as the Jinchuan and Jinbaoshan intrusions has been a focus of studies in the past. The dissolution and re-precipitation processes that may lead to the enrichment of PGE and Co during hydrothermal overprints on magmatic Ni-Cu sulfide deposits have gained popularity. The origin of podiform chromite deposits is generally thought to be triggered by melt-mantle interaction and melt mixing. But it appears that such a traditional thought is challenged by the discoveries of various high-pressure and hydrous minerals that are trapped in chromite.

Given PGE, Co and Cr are all strategic and critical metals to China, it is very important to conduct new exploration projects near active mines, such as those in the Emeishan LIP and the Jinchuan intrusion. However, additional experimental and mineralogical studies on the enrichment processes of PGE, Co and Cr are desired to make breakthroughs in order to better understand the behaviors of PGE, Co and Cr in magmatic-hydrothermal systems. Main issues that are worthy to be closely examined in the future include (1) micro- to nano-scale occurrence of PGE, (2) enrichment mechanism and occurrence of Co in mafic-ultramafic rocks and related ore deposits, and (3) mobilization and enrichment processes of Cr in the formation of podiform chromite deposits.

mafic-ultramafic rocks, major platinum-group element-dominated deposit, cobalt-bearing deposit, chromite deposit, Co and Cr deposits, distribution of major platinum-group element, ore-forming mechanism

doi: 10.1360/TB-2020-0202