

曹盛轩, 哈依热提, 邓宇峰, 韦帅, 袁峰, 李卫东, 谭治雄, 韩建军. 2024. 岩浆铜镍硫化物矿床中地壳硫的深部来源: 来自黄山东矿床的证据. 地质科学, 59(6): 1588-1602. DOI: 10.12017/dzcx.2024.110.

Cao Shengxuan, Hayireti, Deng Yufeng, Wei Shuai, Yuan Feng, Li Weidong, Tan Zhixiong, Han Jianjun. 2024. Deep source of crustal sulfur in magmatic Cu-Ni sulfide deposits: Evidence from the Huangshandong deposit. *Chinese Journal of Geology*, 59(6): 1588-1602. DOI: 10.12017/dzcx.2024.110.

## 岩浆铜镍硫化物矿床中地壳硫的深部来源: 来自黄山东矿床的证据\*

曹盛轩<sup>1</sup> 哈依热提<sup>2</sup> 邓宇峰<sup>1</sup> 韦帅<sup>1,3</sup>  
袁峰<sup>1</sup> 李卫东<sup>2</sup> 谭治雄<sup>2</sup> 韩建军<sup>4</sup>

(1. 合肥工业大学资源与环境工程学院 合肥 230009; 2. 新疆地质矿产勘查开发局第六地质大队 新疆哈密 839000;  
3. 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; 4. 青海省地质调查局 西宁 810001)

**摘要** 岩浆铜镍硫化物矿床的含硫化物的直接围岩对成矿的贡献一直是研究的热点。本文以黄山东岩浆铜镍硫化物矿床中围岩与岩体中不同产状的硫化物进行微量元素分析与原位S同位素分析, 并结合黄山东岩体与围岩的微量元素分析, 讨论黄山东岩体的直接围岩中磁黄铁矿的成因机制, 并探讨其直接围岩对成矿的贡献。黄山东岩体的直接围岩为含硫化物的干墩组碳质板岩与灰岩, 远离岩体的碳质板岩中硫化物为较为自形的黄铁矿, 而紧邻岩体的碳质板岩中硫化物为不规则团块状的磁黄铁矿。碳质板岩中的磁黄铁矿的Co/Ni比值(平均值为0.71)高于岩体中熔离成因的磁黄铁矿(平均值为0.02), 并且具有更低的Se元素含量(平均含量为 $37.53 \times 10^{-6}$ )与更高的Pb元素含量(平均含量为 $116.36 \times 10^{-6}$ ), 其地球化学特征与Duluth岩体中围岩热接触变质带中的磁黄铁矿较为相似, 指示黄山东矿床中碳质板岩中的磁黄铁矿是由地层中原有的黄铁矿受到岩体中热液改造形成, 而不是岩体中硫化物向下渗滤。在黄山东岩体直接围岩中, 碳质板岩中硫化物已经交代形成磁黄铁矿, 而灰岩中的硫化物仍为自形黄铁矿, 指示了还原性物质对黄铁矿的相变过程有着促进作用。黄山东岩体的S/Se比值大于地幔范围, 指示了富S地层的同化混染, 而黄山东矿床的围岩中的硫化物S同位素值为 $-12.25\% \sim -11.95\%$ , 岩体中磁黄铁矿的S同位素值为 $+0.91\% \sim +2.10\%$ , 指示了黄山东矿床岩浆并没有大规模地同化混染直接围岩, 岩浆中壳源S的加入更有可能发生在深部。

**关键词** 黄山东岩浆铜镍硫化物矿床 磁黄铁矿 直接围岩 同化混染

中图分类号: P578.2, P597+2

文献标识码: A

文章编号: 0563-5020(2024)06-1588-15

### Deep source of crustal sulfur in magmatic Cu-Ni sulfide deposits: Evidence from the Huangshandong deposit

Cao Shengxuan<sup>1</sup> Hayireti<sup>2</sup> Deng Yufeng<sup>1</sup> Wei Shuai<sup>1,3</sup>  
Yuan Feng<sup>1</sup> Li Weidong<sup>2</sup> Tan Zhixiong<sup>2</sup> Han Jianjun<sup>4</sup>

(1. School of Resources and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009; 2. The Sixth Geological Brigade, Xinjiang Bureau of Geological and Mineral Exploration and Development, Hami, Xinjiang 839000; 3. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081; 4. Qinghai Geological Survey, Xining 810001)

**Abstract** It is a critical question whether the sulfide-bearing country rocks play an important role in the sulfide

\* 基金项目: 国家自然科学基金项目(编号: 42272083, U1803113)和第二次青藏高原综合科学考察研究项目(编号: 2019QZKK0708)资助

本文作者: 曹盛轩, 男, 1998年生, 硕士研究生, 矿物学、岩石学、矿床学专业。E-mail: caoshengxuan66@qq.com

邓宇峰, 男, 1983年生, 教授, 矿物学、岩石学、矿床学专业。本文通讯作者。E-mail: dyfeng\_214@sina.com

收稿日期: 2024-01-23, 修回日期: 2024-03-27

saturation of magmatic copper-nickel sulfide deposits. In this paper, semimetals of whole rocks, trace elements and in situ sulfur isotope for sulfide in intrusive rocks, and country rocks of Huangshandong deposit were analyzed to discuss the genesis of pyrrhotites in country rocks of Huangshandong deposit and its contribution to Ni-Cu mineralization. The country rocks of Huangshandong intrusion are limestone and carbonaceous slate of Gandun Formation. The sulfides in the carbonaceous slate far away the intrusion are euhedral pyrites, while the sulfides in carbonaceous slate are irregular clumpy pyrrhotites. Compared to the country rocks, pyrrhotites in the intrusive rocks and sulfide ores have lower Co/Ni ratios, higher Se content and lower Pb content. The geochemical compositions of the pyrrhotite in the country rocks from the Huangshandong deposit are similar to the pyrrhotites in the thermal contact metamorphic zone of country rocks in Duluth intrusion, indicating that the pyrrhotite in the Huangshandong country rocks is formed by hydrothermal metasomatism of the original pyrite, rather than the infiltration of sulfide melts from the intrusion. The sulfide in the carbonaceous slate are pyrrhotites, but the sulfide in the limestone is mainly idiomorphic pyrite, indicating that the reducing substances have a promoting effect on the hydrothermal metasomatism of pyrite. The S/Se ratio of the Huangshandong sulfide ores is larger than the mantle range, indicating assimilation of the crustal sulfur. The S isotopes of pyrites in the country rocks of Huangshandong deposit range from  $-12.25\text{‰}$  to  $-11.95\text{‰}$ , while the S isotopes of pyrrhotites in the sulfide ores range from  $+0.91\text{‰}$  to  $+2.10\text{‰}$ , which is obviously different from those of the country rocks, indicating that there is no large-scale contamination with country rock in the Huangshandong deposit, and the addition of crust sulfur in the magma is more likely to occur in the deep.

**Keywords** Huangshandong magmatic sulfide deposit, Pyrrhotite, Country rocks, Crustal contamination

岩浆铜镍硫化物矿床是与镁铁—超镁铁质岩浆作用密切相关的，富含镍、铜、钴和铂族元素的硫化物矿床(宋谢炎，2019)。对于岩浆铜镍硫化物矿床来说，地壳物质的加入，尤其是地壳中S的加入对于硫化物的熔离起着至关重要的作用(Naldrett, 1999; Ripley et al., 2002; Keays and Lightfoot, 2010)，但是含硫化物的直接围岩对于岩浆铜镍硫化物矿床成矿的贡献大小还存在不同的观点。一方面，由于含铜镍硫化物镁铁—超镁铁岩体矿化率极高，硫化物不可能是原地熔离出来，而可能是岩浆携带深部熔离的硫化物，在岩浆通道的膨大或宽缓处聚集形成(汤中立，1996; Barnes et al., 2016)。由于很多岩浆铜镍硫化物矿床的矿石中有大量的地壳硫加入，而矿床直接围岩不含硫，因此地壳硫的加入可能发生在深部，直接围岩中硫对于铜镍矿床作用不大(Duan et al., 2016; Zhang et al., 2017)。另一方面，在美国Duluth杂岩体中直接围岩为弗吉尼亚组的黑色页岩，其中富含沉积型的黄铁矿，围岩中及岩体中层状硫化物捕虏体的S/Se、S同位素的特征表明，Duluth杂岩体中直接围岩对硫化物的熔离起到一定的作用(Queffurus and Barnes, 2014; Samalens,

2017a, 2017b)。

黄山东岩浆铜镍硫化物矿床是中亚造山带南缘的大型矿床。前人通过Re-Os同位素、Sr-Nd同位素、O同位素等地球化学特征证明黄山东矿床中存在对地壳S的同化混染(毛景文等，2002; Tang et al., 2012; Sun et al., 2013; Deng et al., 2022)，但对于同化混染地壳物质发生的位置还存在争议，关于直接围岩对成矿的贡献尚不明确。黄山东矿床的直接围岩为含硫化物碳质板岩，可以作为地壳硫加入的理想来源。本文通过对黄山东矿床的直接围岩与岩体中的磁黄铁矿进行微量元素分析，并与Duluth矿床中硫化物的微量元素进行对比，对黄山东矿床中的岩体与围岩进行全岩微量元素测试，同时结合黄山东岩体与围岩的硫化物的原位S同位素分析，明晰直接围岩对岩浆铜镍硫化物矿床成矿的贡献。

## 1 区域地质背景

中亚造山带(CAOB)横贯我国北方、俄罗斯、蒙古和多个中亚国家，是全球规模最大的显生宙增生型造山带，主要由微陆块、岛弧、海山、增生楔拼合而成。在10亿年的演化过程中，经历了

陆缘增生、后碰撞和陆内造山作用等多个阶段，其间发生了强烈的壳幔相互作用，并发育大量岩浆岩与多条重要成矿带(Jahn, 2004; Windley et al., 2007; Xiao et al., 2013; 邓宇峰等, 2021; 薛胜超等, 2022)。中亚造山带南缘具有典型的增生造山带的构造演化特点。与周边国家相比，我国境内岩浆硫化物矿床是特有的优势矿种之一，分布在多个镁铁—超镁铁岩带中。天山造山带位于中亚造山带南缘，主体位于塔吉克斯坦、吉尔

吉斯斯坦与我国新疆地区，其东西向跨度约3 500 km，是中亚造山带的重要组成部分。学者(Xiao et al., 2004)通过其中的蛇绿岩带，区域性断裂以及高级变质岩，将天山造山带细化为南天山、中天山和北天山3个次级造山单元(图1)。

北天山地区经历了强烈的区域构造作用，其中从南往北发育4条大断裂，依次为大草滩断裂、康古尔塔格—黄山深大断裂、苦水断裂和阿奇库都克—沙泉子断裂。4条大断裂将北天山地区分为

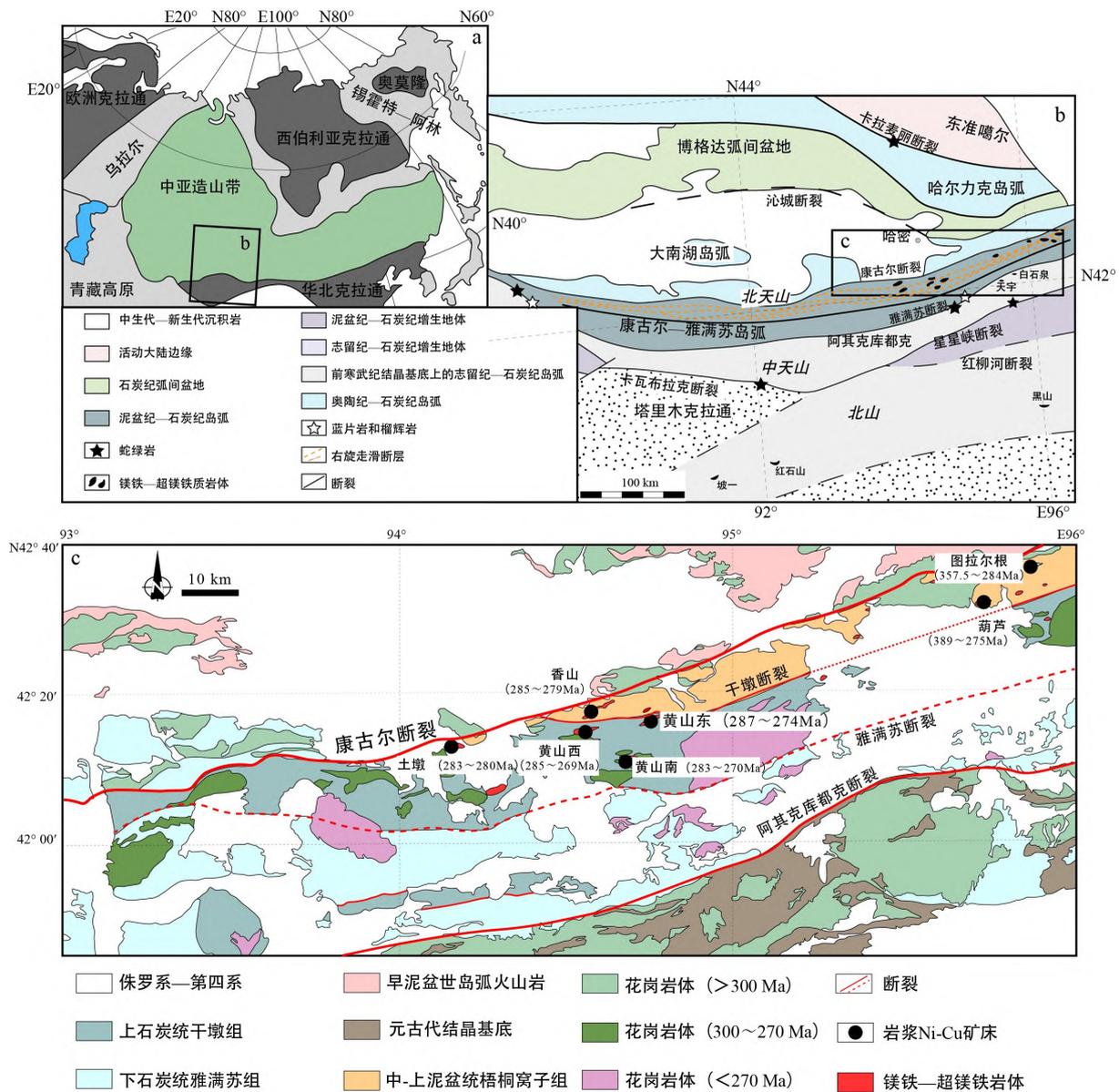


图1 中亚造山带地质简图(a.据Jahn, 2004修改), 北天山地区主要构造单元(b.据Deng et al., 2014修改)和

黄山—镜儿泉成矿带区域地质简图(c.据Deng et al., 2014; 韦帅, 2021修改)

Fig. 1 Location of the Central Asian Orogenic Belt (a. modified after Jahn, 2004), sub-tectonic units in the North Tianshan (b. modified after Deng et al., 2014) and simplified geological map of the Huangshan-Jingerquan belt (c. modified after Deng et al., 2014; Wei, 2021)

博格达—哈尔里克构造带、觉罗塔格构造带和中天山地块(Han and Zhao, 2018); 其中在觉罗塔格构造带内发现了大量的镁铁—超镁铁质岩体。这些岩体以及与之相关的岩浆铜镍硫化物矿床沿康古尔—黄山大断裂呈串珠状分布(弓小平等, 2004), 形成了黄山—镜儿泉铜镍成矿带, 发育了一系列中大型铜镍矿床, 如黄山东、黄山西、图拉尔根等(毛景文等, 2002; Song et al., 2021)。黄山—镜儿泉成矿带长约450 km、宽约50 km, 该成矿带内的成矿岩体均为镁铁质—超镁铁质岩体, 其中含有原生角闪石和黑云母。岩体一般具有岩浆通道成矿及多次岩浆侵入的特点, 矿体主要赋存于超镁铁质岩相中(苏本勋等, 2009; 秦克章等, 2012; 汤中立等, 2012; 宋谢炎等, 2018)。

## 2 矿床地质特征

黄山东铜镍矿床位于康古尔—雅满苏泥盆—石炭纪岛弧带中段(图1), 镍储量为 $36 \times 10^4$  t, 平

均品位为0.4%; 铜储量为 $17 \times 10^4$  t, 铜平均品位为0.2%, 侵位于下石炭统干墩组碳质板岩以及灰岩(邓宇峰等, 2012)。干墩组碳质板岩呈灰黑色, 微细鳞片变晶结构, 板状构造, 主要矿物包括方解石、白云母和石英, 微细鳞片状黑云母和白云母集合体及富碳隐晶质的不均匀分布表现出变余层理, 靠近岩体的碳质板岩多发育绢云母化蚀变(图2c)。干墩组灰岩呈灰白色, 主要矿物为方解石。方解石粒度多为 $5 \sim 10 \mu\text{m}$ , 部分粒径达 $20 \mu\text{m}$ , 多为微晶集合体, 高级白干涉色, 其中多出现大理岩化的较大的亮晶方解石, 指示了其受到了后期热液的交代(图2d)。

黄山东镁铁—超镁铁岩体, 岩体地表出露形态为菱形, 近东西向分布, 长轴长5.3 km, 中间膨胀部分宽1.15 km, 总面积约 $2.8 \text{ km}^2$ , 黄山东复式岩体主要由闪长岩、辉长岩、角闪辉长岩、橄榄辉长岩、辉长苏长岩以及二辉橄榄岩和辉石岩等镁铁—超镁铁质岩组成。其中辉长苏长岩主要

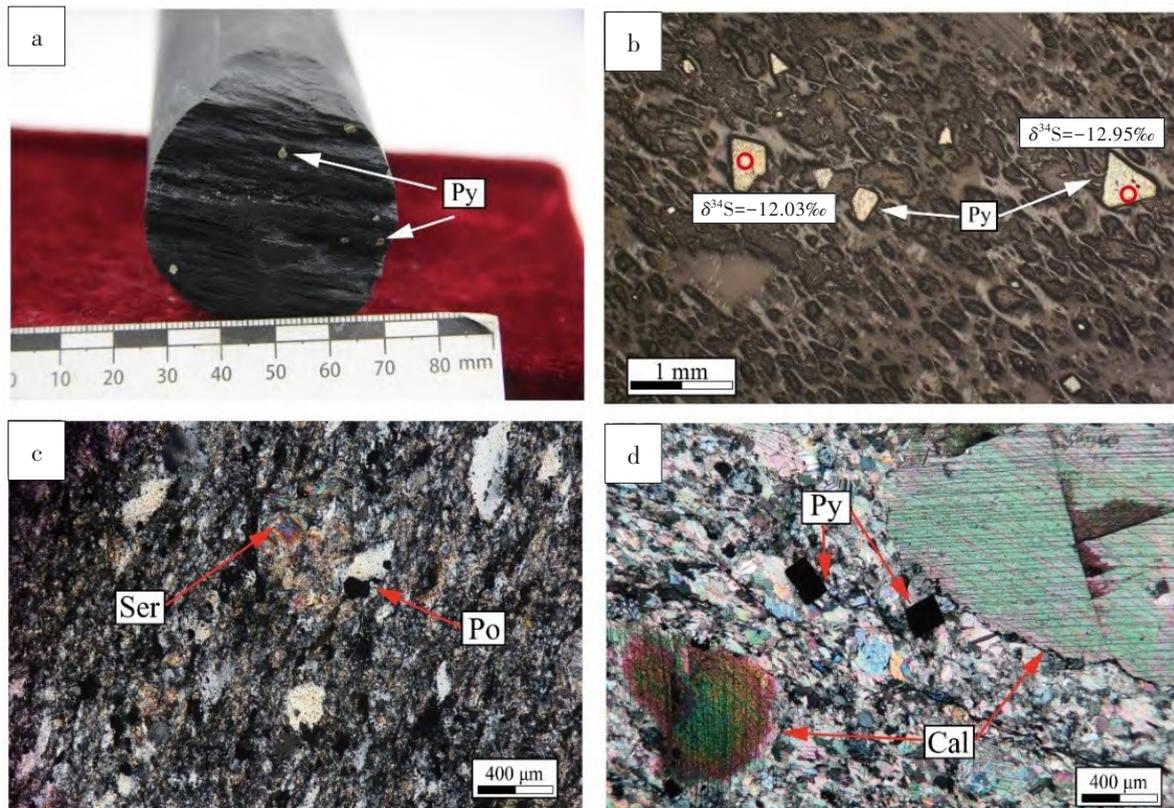


图2 黄山东远离岩体的围岩中的硫化物显微照片

a. 远离岩体的碳质板岩中的自形黄铁矿; b. 灰岩地层中的自形黄铁矿; c. 靠近岩体的碳质板岩; d. 大理岩化灰岩  
Py. 黄铁矿; Po. 磁黄铁矿; Ser. 绢云母; Cal. 方解石

Fig. 2 Micrographs of sulfides in the country rocks away from the Huangshandong intrusion

分布于岩体西端以及西北侧,角闪辉长岩和橄榄辉长岩为岩体的主要岩相,约占岩体总面积的75%,二辉橄榄岩和辉石岩主要出露于岩体的西北侧,位于辉长岩和橄榄辉长岩底部,可见辉长苏长岩被超镁铁岩穿插,闪长岩围绕岩体边缘断续分布。

黄山东矿床的主要矿体赋存于超镁铁岩中,基本与岩体产状一致,分布在超镁质岩的底部或边缘以及角闪辉长岩与超镁质岩的接触处(Qin et al., 2003; 李卫东等, 2020; 宋谢炎等, 2022)。矿体形态上多为层状、透镜状、条带状以及脉状分布。黄山东岩体中的硫化物多呈稀疏浸染状—稠密浸染状分布,硫化物以磁黄铁矿为主,其次为镍黄铁矿与黄铜矿。磁黄铁矿主要呈它形填隙于硅酸盐矿物中,矿物含量变化较大,由稀疏浸染状中含量5%至稠密浸染状中含量45%以上,粒径在0.3~1.2 mm(图3d、图3e),沿磁黄铁矿边缘可见交代形成的磁铁矿包围硫化物颗粒,构成反应边结构。岩体中可见石英—碳酸盐—磁黄铁矿

脉体,为后期流体活动与金属再活化的标志,磁黄铁矿呈脉状随热液脉穿插于岩体中(图3f),粒径在0.2~0.8 mm,其中可见少量黄铜矿。靠近岩体的碳质板岩中硫化物多为磁黄铁矿,在岩体附近发现磁黄铁矿多与毒砂共生(图3a),磁黄铁矿呈它形,不规则团块状或星点状分布,粒径在0.2~0.5 mm(图3b、图3c)。远离岩体的围岩以及灰岩中硫化物为黄铁矿,自形,呈星点状分布,粒径在0.2~1.2 mm(图2a、图2b)。

### 3 样品采集及分析测试方法

#### 3.1 样品采集

本次研究样品采自黄山东钻孔ZK+10-1、ZK2-4(图4),选取不同岩性中的磁黄铁矿进行微量元素分析以及原位S同位素分析,并对不同深度的钻孔的样品进行As元素含量测试。ZK+10-1钻孔中岩性从底部向顶部分别为:干墩组碳质板岩、含硫化物二辉橄榄岩、角闪辉长岩、含硫化物辉石岩、角闪辉长岩。黄山东岩体中的辉长苏

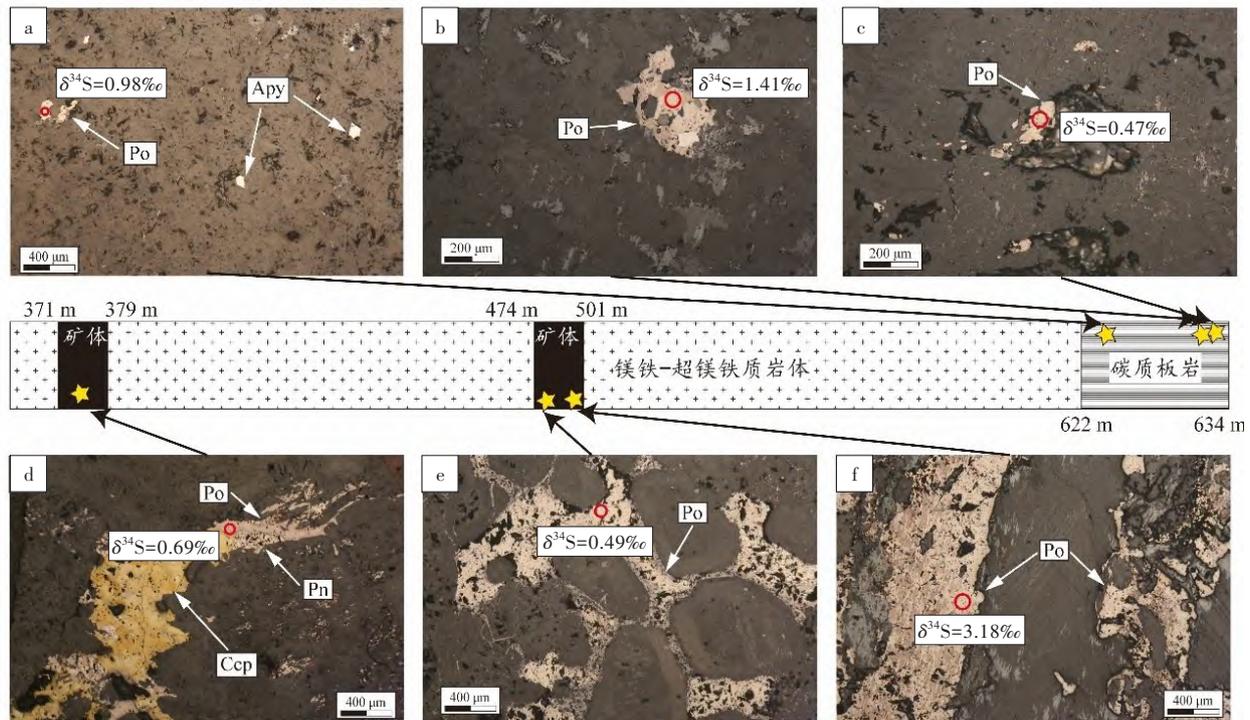


图3 黄山东矿床ZK+10-1中的硫化物的显微照片

a. 临近岩体的直接围岩中磁黄铁矿与毒砂共生; b. 直接围岩中团块状磁黄铁矿; c. 直接围岩中星点状磁黄铁矿; d. 岩体中与镍黄铁矿和黄铜矿共生的磁黄铁矿; e. 岩体中呈稠密浸染状产出的磁黄铁矿; f. 岩体中热液脉中磁黄铁矿

Po. 磁黄铁矿; Pn. 镍黄铁矿; Ccp. 黄铜矿; Apy. 毒砂

Fig. 3 Micrographs of sulfides in the drill hole ZK+10-1 of the Huangshandong deposit

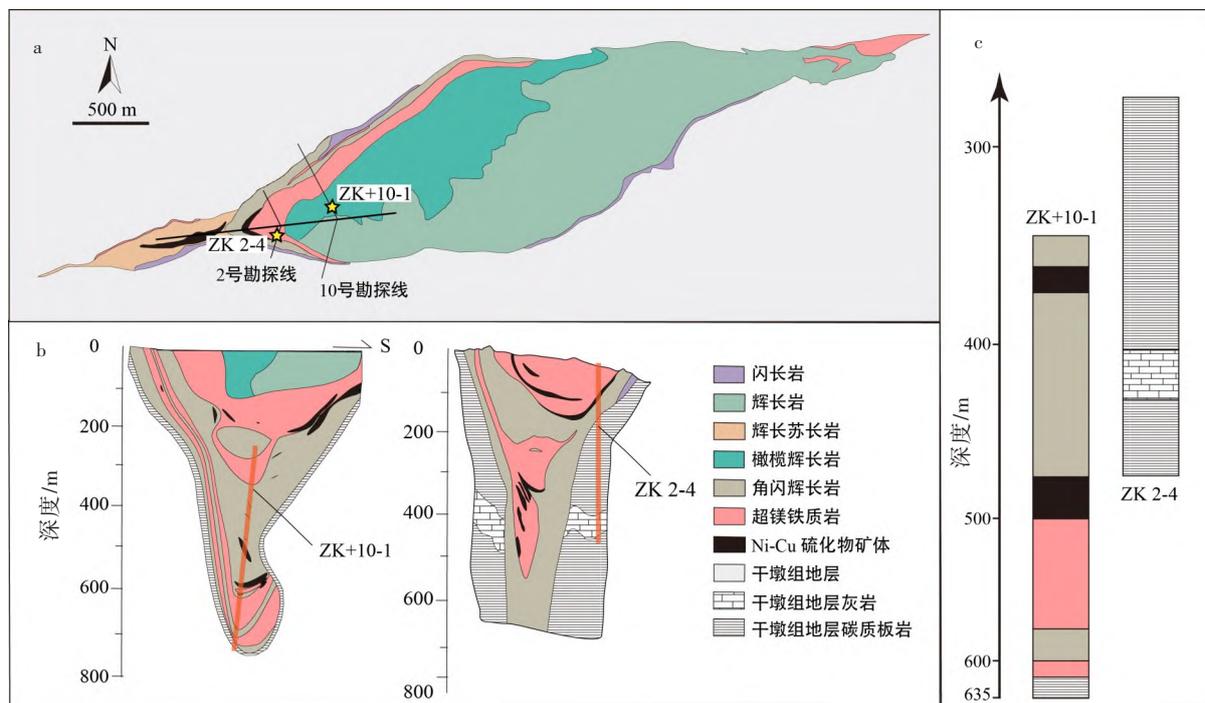


图4 黄山东岩体平面图(a)、勘探线剖面图(b)和钻孔柱状图(c) (据 Deng et al., 2014; 韦帅, 2021 修改)

Fig. 4 Simplified geological map (a), cross sections (b) and drill hole column (c) of the Huangshan intrusion

(modified after Deng et al., 2014; Wei, 2021)

长岩未在钻孔中出露。本次研究选择了碳质板岩、灰岩、岩体以及岩体中热液硫化物脉体中硫化物作为研究对象，在样品进行镜下观察后开展实验测试分析。

### 3.2 测试方法

LA-ICP-MS 硫化物原位微量元素含量分析在合肥工业大学矿床成因与勘查技术研究中心(OEDC)矿物微区分析实验室完成。激光剥蚀系统为Cetac Analyte HE, ICP-MS为Agilent 7900。激光剥蚀过程中采用氦气作载气、氩气为补偿气以调节灵敏度。硫化物微量元素含量利用多个参考玻璃(NIST610、NIST612、BCR-2G)和硫化物标样(MASS-1)作为多外标单内标的方法进行定量计算,详细的仪器操作条件和数据处理方法见参考文献(汪方跃等, 2017)。

硫化物原位硫同位素分析利用中国地质科学院矿产资源研究所的激光剥蚀多接收杯电感耦合等离子体质谱(LA-MC-ICP-MS)完成。激光剥蚀系统为Resolution S155, MC-ICP-MS为美国赛默飞世尔 Neptune Plus。激光剥蚀系统使用氦气作为载气。分析采用单点模式,选择采用束斑 16  $\mu\text{m}$  和

低频率(4 Hz)的激光条件,确保在低频率条件下获得稳定的信号。激光能量密度固定在  $3.0 \text{ J}/\text{cm}^2$ 。质谱仪 Neptune Plus 配备 9 个法拉第杯和 1 011  $\Omega$  电阻放大器,采用中分辨模式(约 7 000)去除干扰峰的影响,利用 L3、C 和 H3 等 3 个法拉第杯同时静态接收  $^{32}\text{S}$ 、 $^{33}\text{S}$  和  $^{34}\text{S}$  信号,硫同位素质量分馏采用 SSB 方法校正。黄铁矿样品采用黄铁矿参考物质 Balmat (Crowe and Vaughan, 1996) 和 YP136 (Li et al., 2019),  $\delta^{34}\text{S}$  分析精度在 0.5‰ 以内。

全岩 As 含量分析在国家地质实验测试中心完成,首先称取 0.2 g 样品,用  $\text{HClO}_4+\text{HNO}_3+\text{HF}$  溶样, HCl 提取,在 1:1 HCl 介质中保温水浴 30 分钟预还原;然后加入  $\text{Fe}^{3+}$  盐掩蔽干扰元素,以硼氢化钾为还原剂,用 AFS-320 型原子荧光分光光度计分析。方法精度:  $\text{RSD}<10\%$ 。

## 4 分析结果

### 4.1 不同岩相中磁黄铁矿微量元素分析结果

不同岩性中的磁黄铁矿的微量元素分析结果见表 1。碳质板岩中磁黄铁矿中 Co 含量较高,平均含量为  $433.67 \times 10^{-6}$ ;而 Ni 的含量较低,平均含

表1 黄山东岩体与围岩硫化物 LA-ICP-MS 原位微量元素分析结果/ $\times 10^{-6}$ Table 1 LA-ICP-MS in-situ trace element  $\times 10^{-6}$  analysis results of sulfides in the Huangshandong intrusive rocks and country rocks

编号	深度/m	岩性	硫化物种类	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Se	V	Cr	Mn	Pb	Co/Ni
KZK-2-1	633.2	碳质板岩	磁黄铁矿	560	1986	0.67	7.74	2.02	-	-	7.48	26.61	40.16	8.66	0.28
KZK-2-2	633.2	碳质板岩	磁黄铁矿	501	1258	1.33	31.85	3.56	-	-	13.10	54.79	151	9.95	0.40
10-1-3-1	632.0	碳质板岩	磁黄铁矿	460	507	220	4.81	0.48	0.19	26.37	1.59	78.32	23.24	759	0.91
10-1-3-2	632.0	碳质板岩	磁黄铁矿	434	627	1.26	2.50	0.13	-	26.72	0.45	85.72	5.49	27.93	0.69
10-1-3-3	632.0	碳质板岩	磁黄铁矿	383	404	-	-	0.03	-	28.71	0.07	36.23	-	0.43	0.95
10-1-3-4	632.0	碳质板岩	磁黄铁矿	440	762	-	67.00	-	-	-	15.50	165	312	138	0.58
10-1-3-5	632.0	碳质板岩	磁黄铁矿	592	960	-	-	-	692	-	-	-	21.00	10.70	0.62
10-1-3-6	632.0	碳质板岩	磁黄铁矿	412	182	-	142	6.84	-	-	24.20	2856	436	53.20	2.26
KZK+10-1	625.8	碳质板岩	磁黄铁矿	449	212	2.60	7.78	0.88	-	32.99	3.52	18.48	5.05	5.72	2.12
KZK+10-2	625.8	碳质板岩	磁黄铁矿	450	1142	1.26	4.87	0.85	0.32	33.61	4.61	6.45	5.77	12.34	0.39
KZK+10-3	625.8	碳质板岩	磁黄铁矿	490	228	7.96	58.96	1.54	-	59.66	12.40	2.92	7.96	12.64	2.15
KZK+10-4	625.8	碳质板岩	磁黄铁矿	563	252	2.54	-	-	-	71.58	0.10	11.91	-	1.49	2.24
KZK-10-5	625.8	碳质板岩	磁黄铁矿	234	1349	-	-	-	-	-	38.90	85.60	154	68.50	0.17
KZK-10-6	625.8	碳质板岩	磁黄铁矿	259	467	-	29.20	-	-	-	59.30	88.20	326	15.90	0.55
KZK-10-7	625.8	碳质板岩	磁黄铁矿	580	515	-	-	-	328	-	-	-	121	13.50	1.13
KZK-11-1	625.2	碳质板岩	磁黄铁矿	371	1574	-	-	-	-	-	-	81.70	-	5.47	0.24
KZK-11-2	625.2	碳质板岩	磁黄铁矿	738	4637	-	-	-	-	-	-	51.20	-	14.90	0.16
KZK-11-3	625.2	碳质板岩	磁黄铁矿	630	2833	-	-	-	1874	-	-	151	-	-	0.22
KZK+11-4	625.2	碳质板岩	磁黄铁矿	699	2231	1.84	0.95	0.19	-	54.08	2.36	4.46	3.99	7.14	0.31
KZK+11-5	625.2	碳质板岩	磁黄铁矿	487	1260	1.71	-	-	0.27	19.30	-	3.60	-	6.70	0.39
KZK-14-1	622.6	碳质板岩	磁黄铁矿	170	6764	-	64.00	-	-	-	-	-	-	431	0.03
KZK-14-2	622.6	碳质板岩	磁黄铁矿	255	4114	3936	355	-	1129	-	-	-	-	981	0.06
KZK+14-3	622.6	碳质板岩	磁黄铁矿	97.42	3309	0.38	0.44	0.06	-	30.48	0.45	17.17	3.87	17.09	0.03
KZK+14-4	622.6	碳质板岩	磁黄铁矿	155	2278	0.93	-	-	-	29.32	-	25.04	4.70	75.43	0.07
10-1-19-1	613.2	超镁铁质岩	磁黄铁矿	67.70	7851	-	-	-	1204	-	-	-	-	45.60	0.01
10-1-19-2	613.2	超镁铁质岩	磁黄铁矿	96.60	6420	-	-	-	783	-	-	-	-	4.39	0.02
10-1-19-3	613.2	超镁铁质岩	磁黄铁矿	73.00	6067	-	-	-	1310	-	-	-	-	23.90	0.01
10-1-19-4	613.2	超镁铁质岩	磁黄铁矿	49.09	3301	0.77	0.21	0.04	-	35.28	0.20	6.81	0.93	2.80	0.01
10-1-19-5	613.2	超镁铁质岩	磁黄铁矿	53.25	3572	0.91	-	-	-	39.03	0.29	2.05	2.65	2.12	0.01
10-1-51-1-1	489.0	超镁铁质岩	磁黄铁矿	27.80	878	603	-	-	625	-	-	33.90	115	37.80	0.03
10-1-51-1-2	489.0	超镁铁质岩	磁黄铁矿	49.00	1742	-	-	-	1085	-	-	-	-	11.00	0.03
10-1-51-2-1	489.0	超镁铁质岩	磁黄铁矿	65.40	2710	-	-	-	890	-	-	-	-	5.74	0.02
10-1-51-2-2	489.0	超镁铁质岩	磁黄铁矿	67.20	2684	-	-	-	492	-	-	-	-	34.10	0.03
10-1-51-3	489.0	超镁铁质岩	磁黄铁矿	24.45	766	0.97	0.48	0.02	-	66.43	-	13.66	25.41	4.09	0.03
10-1-51-4	489.0	超镁铁质岩	磁黄铁矿	52.21	1912	1.89	-	-	-	77.82	-	3.84	-	4.32	0.03
10-1-51-5	489.0	超镁铁质岩	磁黄铁矿	46.93	1771	0.94	-	-	-	76.20	-	1.59	-	7.83	0.03
KZK-75-1	378.2	超镁铁质岩	磁黄铁矿	157	7046	-	-	-	247	155	-	-	-	7.91	0.02
KZK-75-2	378.2	超镁铁质岩	磁黄铁矿	120	12864	-	-	-	499	152	-	-	-	1.44	0.01
KZK-75-3	378.2	超镁铁质岩	磁黄铁矿	78.90	6472	-	-	-	294	177	-	-	-	2.40	0.01
KZK-75-4	378.2	超镁铁质岩	磁黄铁矿	103	6990	-	-	-	227	97.70	-	-	-	0.55	0.01
KZK-75-5	378.2	超镁铁质岩	磁黄铁矿	114	12266	-	-	-	497	97.10	-	-	-	-	0.01
KZK-75-6	378.2	超镁铁质岩	磁黄铁矿	119	4740	-	-	-	606	111.00	-	-	-	3.94	0.03
KZK+75-7	378.2	超镁铁质岩	磁黄铁矿	74.11	8347	0.23	-	-	0.11	75.46	-	1.52	1.07	0.58	0.01
KZK+75-8	378.2	超镁铁质岩	磁黄铁矿	86.13	8375	0.23	-	-	0.17	72.73	-	1.42	1.39	0.87	0.01

续表 1

编号	深度/m	岩性	硫化物种类	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Se	V	Cr	Mn	Pb	Co/Ni
KZK+75-9	378.2	超镁铁质岩	磁黄铁矿	198	6353	0.12	-	-	-	60.71	-	1.01	-	0.17	0.03
KZK+75-10	378.2	超镁铁质岩	磁黄铁矿	91.60	7694	0.11	-	-	0.15	63.00	-	0.99	-	0.38	0.01
10-1-68-1	394.1	超镁铁质岩	磁黄铁矿	76.90	4922	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.02
10-1-68-2	394.1	超镁铁质岩	磁黄铁矿	80.30	5838	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.01
10-1-68-3	394.1	超镁铁质岩	磁黄铁矿	56.20	3236	-	-	-	721	-	-	-	-	2.65	0.02
10-1-68-4	394.1	超镁铁质岩	磁黄铁矿	84.00	9242	0.68	-	-	-	72.66	-	107	-	0.10	0.01
10-1-68-5	394.1	超镁铁质岩	磁黄铁矿	88.30	8085	0.72	0.26	-	0.18	69.43	-	114	-	0.17	0.01
10-1-73-1	379.6	超镁铁质岩	磁黄铁矿	200	8984	-	-	-	757	140	-	-	-	-	0.02
10-1-73-2	379.6	超镁铁质岩	磁黄铁矿	75.70	12265	-	-	-	447	149	-	-	-	7.44	0.01
10-1-73-3	379.6	超镁铁质岩	磁黄铁矿	161	9106	-	-	-	460	149	-	80.40	-	1.19	0.02
10-1-73-4	379.6	超镁铁质岩	磁黄铁矿	117	9469	0.13	0.19	-	0.12	59.50	-	1.73	0.88	0.18	0.01

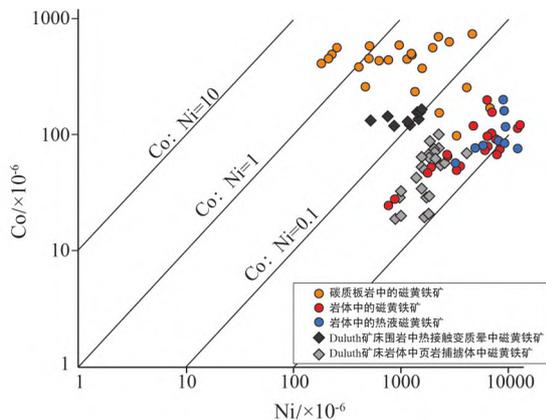


图 5 黄山东矿床中岩体与围岩的硫化物 Co/Ni 元素图解 (Duluth 矿床中硫化物数据据 Samalens et al., 2017b)

Fig. 5 Co/Ni diagram of sulfides in the Huangshandong intrusive rocks and country rocks (sulfide data from Duluth deposit from Samalens et al., 2017b)

量为  $1\ 660.52 \times 10^{-6}$ 。与碳质板岩的磁黄铁矿相比，岩体中的磁黄铁矿具有更高的 Ni 含量 (平均含量为  $5\ 491.81 \times 10^{-6}$ ) 和更低的 Co 含量 (平均含量为  $82.46 \times 10^{-6}$ )，暗示碳质板岩与岩体中磁黄铁矿的成因不同 (图 5)。岩体中热液磁黄铁矿的 Co、Ni 含量与岩体中的磁黄铁矿基本一致，平均含量分别为  $104.32 \times 10^{-6}$ 、 $7\ 905 \times 10^{-6}$ 。同时碳质板岩中的磁黄铁矿具有相对较高的 Pb 含量 (平均含量为  $116.36 \times 10^{-6}$ ) 以及较低的 Se 含量 (平均含量为  $37.53 \times 10^{-6}$ )，与岩体中的磁黄铁矿的 Pb 含量 (平均含量为  $9.62 \times 10^{-6}$ ) 与 Se 含量 (平均含量为  $90.43 \times 10^{-6}$ ) 相比，表现出地壳端元的特征。岩体中的热液磁黄铁矿的 Pb 含量 (平均含量为  $1.96 \times 10^{-6}$ ) 和 Se 含量 (平均含量为  $106.60 \times 10^{-6}$ ) 与岩体中的磁黄铁矿相似 (图 6)。

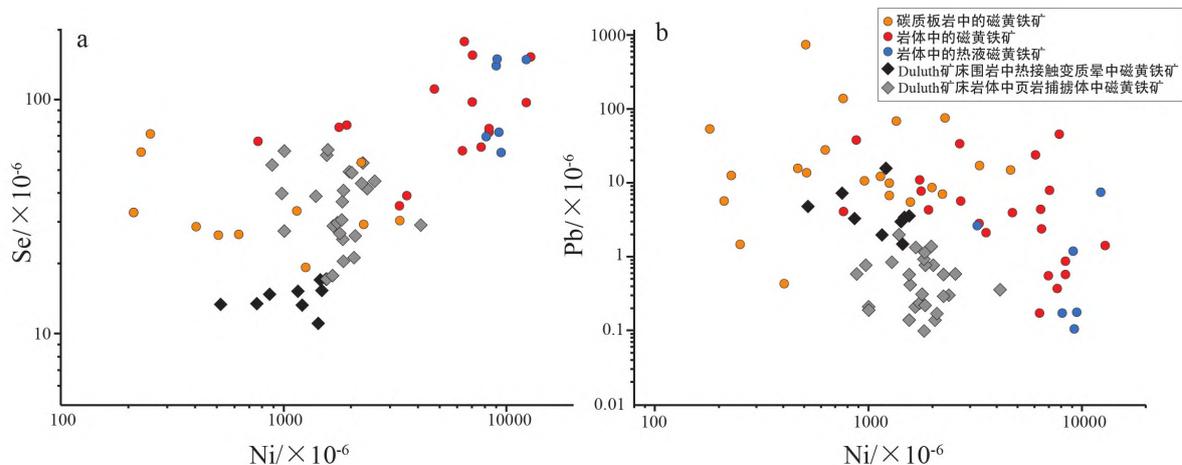


图 6 黄山东矿床中岩体与围岩的硫化物微量元素图解 (Duluth 矿床中硫化物数据据 Samalens et al., 2017b)

Fig. 6 Diagram of trace elements of sulfides in the Huangshandong intrusive rocks and country rocks (sulfide data from Duluth deposit from Samalens et al., 2017b)

### 4.2 不同岩相中金属硫化物原位硫同位素分析结果

黄山东矿床中钻孔 ZK+10-1 和钻孔 ZK 2-4 中不同岩相的硫化物的原位硫同位素分析数据见表 2。分析结果如下：所有样品的  $\delta^{34}S_{V-CDT}$  值为  $-12.25‰ \sim +3.18‰$ 。其中，碳质板岩中的磁黄铁矿  $\delta^{34}S_{V-CDT}$  值为  $-2.23‰ \sim +2.13‰$ ；岩体中的磁黄铁矿  $\delta^{34}S_{V-CDT}$  为  $+0.91‰ \sim +2.10‰$ ；岩体中的热液磁黄铁矿  $\delta^{34}S_{V-CDT}$  为  $+0.32‰ \sim +3.18‰$ ；远离岩体的围岩中的黄铁矿  $\delta^{34}S_{V-CDT}$  为  $-12.25‰ \sim -11.95‰$ 。碳质板岩和岩体中热液磁黄铁矿、岩体中岩浆成因磁黄铁矿的大部分  $\delta^{34}S_{V-CDT}$  都落在地幔值附近，碳质板岩中磁黄铁矿的  $\delta^{34}S_{V-CDT}$  变化范围较大，而岩体中的热液磁黄铁矿部分  $\delta^{34}S_{V-CDT}$  高于地幔值，暗示了两种磁黄铁矿的成因存在差异(图 7)。

表 2 黄山东岩体与围岩硫化物原位硫同位素分析结果

Table 2 In situ sulfur isotope analysis of sulfides in the Huangshandong intrusive rocks and country rocks

点号	岩性	矿物	$\delta^{34}S_{V-CDT}/‰$
19-1	超镁铁质岩	磁黄铁矿	0.91
51-1			1.10
51-2			2.10
51-3			0.06
55-1			0.65
55-2			0.49
75-1			0.81
75-2			0.69
75-3			0.92
68-1			2.46
68-2			0.32
68-3			1.05
73-1			3.18
73-2			1.57
73-3	1.78		
3-1	干墩组碳质板岩	磁黄铁矿	1.41
3-2			0.47
10-1			-0.09
10-2			0.98
10-3			-2.23
11-1			1.79
11-2			0.36
11-3			0.40
14-1			0.05
14-2			2.13
2-4-1	干墩组灰岩	黄铁矿	-12.03
2-4-2			-11.95
2-4-3			-12.25

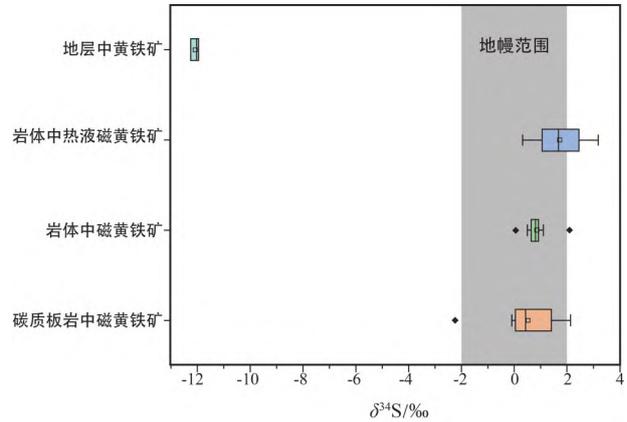


图 7 黄山东矿床中岩体与围岩硫化物 S 同位素图解 (地幔 S 同位素数值范围据 Ripley, 1999)

Fig. 7 Characteristics of sulfur isotope analysis of sulfides in the Huangshandong intrusive rocks and country rocks (mantle sulfur isotope value ranges from Ripley, 1999)

### 4.3 黄山东矿床中岩体与围岩的全岩 As 含量

黄山东矿床的岩体与围岩的 As 含量见表 3。直接围岩中的 As 含量为  $1.83 \times 10^{-6} \sim 72.1 \times 10^{-6}$ ，As 含量随深度的减少而升高；黄山东岩体中的 As 含量变化较大，含量在  $2.41 \times 10^{-6} \sim 114 \times 10^{-6}$  之间，靠近直接围岩的二辉橄榄岩的 As 含量较高，而距离直接围岩较远的二辉橄榄岩、矿体以及辉长岩的 As 含量较低，As 含量变化与深度没有表现出明显的相关性(图 8)。

表 3 黄山东岩体与围岩全岩 As 含量分析结果

Table 3 As content of Huangshandong intrusive rocks and country rocks

样品号	深度/m	岩性	As/ $\times 10^{-6}$
10-1-2	633.2	碳质板岩	1.83
10-1-3	632.0	碳质板岩	12.00
10-1-10	625.8	碳质板岩	7.14
10-1-11	625.2	碳质板岩	17.90
10-1-13	623.9	碳质板岩	5.86
10-1-14	622.6	碳质板岩	72.10
10-1-15	619.3	二辉橄榄岩	2.57
10-1-18	614.8	二辉橄榄岩	41.40
10-1-19	613.2	二辉橄榄岩	114.00
10-1-21	612.1	二辉橄榄岩	16.50
10-1-25	595.4	辉长岩	4.01
10-1-31	586.4	矿石	6.89
10-1-33	577.4	二辉橄榄岩	2.41

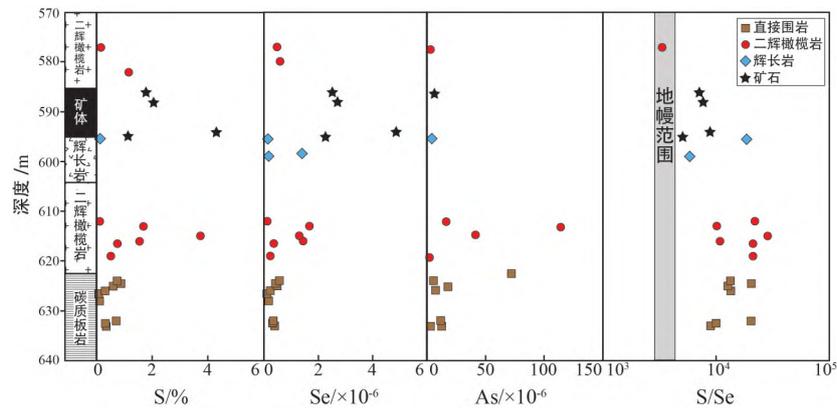


图8 黄山东矿床中岩体与围岩S含量、Se含量、As含量、S/Se比值随深度变化图解(地幔S/Se比值范围据Eckstrand and Hulbert, 1987; S含量、Se含量数据据Deng et al., 2022)

Fig. 8 Diagram of S content, Se content, As content and S/Se ratio with depth in the Huangshandong intrusive rock and country rock (the range of mantle S/Se ratio from Eckstrand and Hulbert, 1987; the data of S content and Se content from Deng et al., 2022)

## 5 讨论

### 5.1 黄山东岩体中不同类型磁黄铁矿的成因

在岩浆铜镍硫化物矿床中，磁黄铁矿是含量最多的一种金属硫化物。镁铁质—超镁铁质岩浆在达到硫饱和时会熔离出硫化物熔体，在硫化物熔体冷却的过程中逐渐分离出单硫化物固溶体(MSS: Monosulfide Solid Solution)，MSS进一步结晶分异形成以磁黄铁矿为主的硫化物(Mansur et al., 2021)。岩浆熔离成因的磁黄铁矿往往呈浸染状—海绵陨铁状分布于橄榄石、辉石等暗色矿物附近(图3d、图3e)。前人的研究表明Co、Ni容易进入磁黄铁矿中以类质同象的方式替代磁黄铁矿中的Fe(丁奎首等, 2007)。磁黄铁矿中Co、Ni元素的相对含量受到物理化学环境的影响。在岩浆演化和硫化物的结晶过程中，Ni更倾向于在早期进入结晶的磁黄铁矿中，而Co元素更倾向于进入晚期结晶的磁黄铁矿中(冷成彪, 2017)。因此，不同成因模式的磁黄铁矿具有不同的Co、Ni相对含量。所以可以用Co/Ni比值来对磁黄铁矿的成因类型进行约束(Loftus-Hills and Solomon, 1967; Bralial et al., 1979)。陈殿芬(1995)在对我国主要的岩浆铜镍硫化物矿床的磁黄铁矿进行收集整理后，绘制了铜矿床中的磁黄铁矿的Co-Ni关系图解。由于Ni优先进入早期结晶矿物，所以岩浆型(岩浆铜镍硫化物矿床中)的磁黄铁矿中Ni含量通常较高且Co/Ni比值一般都小于1，而热液成因的磁黄铁矿的Co/Ni比值一般大于1。

黄山东岩体中的热液磁黄铁矿多为岩浆晚期流体结晶形成(图3f)。前人对黄山东矿床中后期热液脉中磁黄铁矿进行分析，发现其具有较高的Co、Ni元素含量(Wu et al., 2018; Wang et al., 2021)。较高的Co、Ni元素含量是由于橄榄石或原生硫化物在热液的作用下，Co、Ni等元素向次生硫化物中迁移形成的，过程中没有或很少有围岩的贡献，所以岩体中的热液磁黄铁矿中Co/Ni比值不同于传统热液体系下的磁黄铁矿，而是与岩体中的磁黄铁矿相似(图5)。

### 5.2 碳在直接围岩磁黄铁矿的形成过程中所起的关键作用

在黄山东矿床中，岩体中磁黄铁矿多呈稀疏浸染状—稠密浸染状产出，磁黄铁矿中的Ni含量平均值为 $5491.87 \times 10^{-6}$ ，Co/Ni比值平均为0.02，均落在岩浆型磁黄铁矿的范围中。而碳质板岩中的磁黄铁矿多呈星点状分布，磁黄铁矿Co含量平均值为 $433.67 \times 10^{-6}$ ，Co/Ni比值平均为0.71，大部分落在热液成因的磁黄铁矿的范围中(图5)。碳质板岩中磁黄铁矿较高的Co/Ni比值，说明其并不是由于岩体中硫化物熔体向下方渗滤所形成，而是热液成因的磁黄铁矿。

Se是亲铜元素，因此Se可以较为广泛地存在于各种硫化物中。但是Se在硫化物中的含量存在较大差距(Hawley et al., 1959; Bethke and Barton, 1971)，实验岩石学表明高温条件下能扩大S-Se类质同象的范围，一般在高温环境下形成的硫化物

中Se含量会高于低温环境下形成的硫化物,所以岩浆成因的硫化物中Se含量较高(Bethke et al., 1971; Ripley et al., 2002)。Pb元素也可以广泛存在于硫化物中,地壳中Pb元素丰度大于地幔中的Pb元素丰度,所以地壳来源的硫化物中Pb元素含量高于地幔来源的硫化物。在黄山东矿床碳质板岩中的磁黄铁矿的Se元素含量小于岩体中的磁黄铁矿,同时碳质板岩中的磁黄铁矿Pb元素含量高于岩体中的磁黄铁矿(图6),表现出偏地壳属性的特点,也指示了其于岩体中岩浆熔离成因的硫化物有着不同的成因。

黄山东矿床中岩体的直接围岩为含硫化物的碳质板岩,其中硫化物多为磁黄铁矿并与毒砂共生(图3a~图3c),而远离岩体的碳质板岩中的硫化物为较自形的黄铁矿(图2a)。黄铁矿的化学性质较不稳定,可以在较低的温度( $<400\text{ }^{\circ}\text{C}$ )以及较低的压力( $<2\times 10^5\text{ kPa}$ )下,与水发生反应生成磁黄铁矿与 $\text{H}_2\text{S}$ ( $\text{FeS}_2+\text{H}_2\text{O}=\text{FeS}+\text{H}_2\text{S}+1/2\text{O}_2$ 或 $3\text{FeS}_2+2\text{H}_2\text{O}=3\text{FeS}+\text{SO}_2+2\text{H}_2\text{S}$ ),当体系中存在还原性碳(如泥岩、碳质板岩)还会生成 $\text{CO}_2$ ( $2\text{FeS}_2+2\text{H}_2\text{O}+\text{C}=\text{CO}_2+2\text{H}_2\text{S}+2\text{FeS}$ ),黄铁矿脱硫的过程中也伴随着As元素的析出(Connolly and Cesare, 1993; Tomkins, 2010)。碳质板岩中硫化物的矿物共生组合以及磁黄铁矿的热液成因,都指示了碳质板岩中的磁黄铁矿是由地壳中原有的黄铁矿受到超镁铁质岩体热液改造形成的。在美国Duluth杂岩体的铜镍硫化物矿床中,其碳质板岩为含黄铁矿弗吉尼亚组黑色页岩,并且岩体附近存在数十米的热接触变质带,在岩体内部发现地层捕掳体。在Duluth杂岩体远离岩体的围岩中硫化物为黄铁矿,而靠近岩体的热接触变质晕中硫化物为磁黄铁矿,岩体中被同化的地层捕掳体中硫化物为层状磁黄铁矿。前人研究认为其碳质板岩的同化混染为岩体提供了外源S,并促进了硫化物的熔离(Queffurus and Barnes, 2014; Samalens et al., 2017a, 2017b)。对其热接触变质带中的磁黄铁矿以及围岩捕掳体中的磁黄铁矿进行微量元素投图(图5,图6),Duluth岩体中被完全同化的磁黄铁矿具有较低的Co/Ni比值,具有岩体熔离成因的特征;热接触变质带中的磁黄铁矿与黄山东矿床中碳质板岩的磁黄铁矿地球化学特征表现一致,其Co/Ni比值均大于岩体中的磁黄铁矿,表现出热液

成因,较高的Pb含量与较低的Se元素含量指示了其地壳属性,也同样暗示了黄山东岩体碳质板岩中磁黄铁矿是原有的黄铁矿经历热液交代形成。

在黄山东矿床中,干墩组灰岩作为夹层出现在碳质板岩中。与靠近岩体的碳质板岩相比,靠近岩体的灰岩中硫化物仍是自形的黄铁矿(图2b)。碳质板岩中富含还原性的有机碳,前人研究发现在图拉尔根矿床中石墨颗粒以包裹体的形式出现在橄榄石、磷灰石以及硫化物脉中,表明岩浆铜镍硫化物矿床中岩浆侵位使得碳质围岩脱水,导致有机碳进入岩浆(Xue et al., 2022)。所以碳质围岩中原有的黄铁矿可以发生相变,并伴随着 $\text{H}_2\text{S}$ 与As元素的析出,从而生成磁黄铁矿与毒砂。而灰岩中的碳是以碳酸盐的形式储存,主要矿物为方解石,缺少还原性物质。所以灰岩中黄铁矿不容易脱硫形成磁黄铁矿,也指示了黄铁矿的相变过程中还原性物质的加入起到了关键促进作用。

### 5.3 直接围岩对成矿的贡献

大量研究表明黄山—镜儿泉铜镍成矿带中的岩浆铜镍硫化物矿床都经历过不同程度的地壳物质的同化混染:毛景文等(2002)通过Re-Os同位素证明黄山东矿床成矿过程经历过壳源S混染;Tang et al.(2012)通过多种同位素证明黄山岩体经历过大规模的地壳物质加入;Sun et al.(2013)通过Hf-Sr-Nd同位素与微量元素表明黄山东矿床中深部发生了地幔源区岩浆与新生壳源岩浆的混合。前人对黄山东矿床进行了质量平衡计算:假设成矿元素不亏损的岛弧拉斑玄武岩中Ni为 $140\times 10^{-6}$ ,亏损的拉斑玄武岩中Ni为 $40\times 10^{-6}$ ,形成黄山东矿床需要 $20\text{ km}^3$ 的拉斑玄武岩岩浆;如果硫化物熔离时 $700\times 10^{-6}$ 的S进入硫化物, $20\text{ km}^3$ 拉斑玄武岩浆提供2.52 Mt硫元素,按照黄山东的矿石量以及平均品位计算,黄山东矿床实际拥有3.54 Mt硫,因此至少1.02 Mt硫需要来自外部硫(Deng et al., 2022)。所以地壳中S的加入是黄山东矿床成矿的必要条件。

前文已述,Se作为强亲硫元素可以在硫化物中置换S,岩浆成因的硫化物中Se含量高于沉积成因硫化物。S/Se作为硫化物生成环境的重要参数也往往应用于区分岩石、矿床以及沉积物的源区(Yamamoto, 1976; Fan et al., 2008)。在岩浆铜镍硫化物矿床中S/Se比值被广泛地应用为成矿

过程中岩石成因的重要参数(Eckstrand and Cogulu, 1986; Maier et al., 2008; Queffurus and Barnes, 2015)。大量学者的研究表明地幔的 S/Se 比值在 2 850 ~ 4 350 之间(Eckstrand and Hulbert, 1987; McDonough and Sun, 1995; Hattori et al., 2002; Lorand et al., 2003)。多数的基性岩浆 S/Se 比值接近地幔值, 如 Bushveld 杂岩体中 Merensky Reef (Barnes and Maier, 2002; Godel et al., 2007), 这表明基性岩浆源区来自于地幔。大于地幔值的 S/Se 比值多由于富 S 围岩的同化混染(Lesher and Burnham, 2001; Maier and Barnes, 2010), 而当 S/Se 比值小于地幔值时被解释为 S 结晶后丢失, 如 Heazlewood River 与 the Lac des Iles 杂岩体(Hinchev and Hattori, 2005; Barnes et al., 2008)。黄山东岩体的 S/Se 比值多数大于地幔值范围(图 8), 表明黄山东矿床岩体大量同化混染了富 S 地层, 导致外源 S 加入岩浆中。

黄山东矿床直接围岩由于受到岩体热液的改造, 导致碳质板岩中的黄铁矿转化为磁黄铁矿释放出  $H_2S$ , 导致碳质板岩中的 S/Se 比值较低。碳质板岩在经历过岩浆热液改造后, 地层中黄铁矿释放  $H_2S$  的同时, 也会析出 As 并在靠近岩体的围岩中生成毒砂等硫化物(图 3a), 导致碳质板岩的 S/Se 比值与 As 含量随与岩体距离变小而升高。由于 As 在黄铁矿的相变过程中释放出来, 也导致临近围岩的岩体中具有较高的 As 含量, 但浅部的矿体以及岩体中的 As 含量较低, 暗示了直接围岩没有大规模地进入岩浆。

硫同位素是揭示岩浆同化混染过程以及约束成矿物质来源的重要手段(Ripley and Li, 2007; Ripley et al., 2013)。岩浆铜镍硫化物矿床一般与幔源岩浆活动有关, 其形成过程中硫化物的熔离是最为关键的一步, 而其中硫化物的 S 同位素是示踪硫化物来源的重要方式(宋谢炎等, 2009)。上地幔的 S 同位素的组成与球粒陨石较为一致:  $\delta^{34}S$  平均值接近  $0 \pm 2\%$ ; 而沉积物中的硫同位素的变化范围比较大, 其  $\delta^{34}S$  在  $-40\% \sim +50\%$  范围内, 所以当地壳物质与地幔岩浆发生混合时, S 同位素会发生较大范围的变化。黄山东矿床的围岩中的硫化物 S 同位素均在  $-12.25\% \sim -11.95\%$  (图 7)。若直接围岩中的硫化物大量进入岩浆, 则必然会导致岩体中岩浆熔离成因的硫化物的 S 同位素向

围岩中硫化物 S 同位素数值偏移。黄山东矿床岩体中硫化物的 S 同位素与直接围岩明显不同, 指示了直接围岩并没有通过大范围的同化混染作用进入岩浆, 所以地壳物质的大规模加入更可能发生于深部。

## 6 结 论

(1) 黄山东矿床中直接围岩的磁黄铁矿由原有的黄铁矿被岩浆热液改造形成。

(2) 还原性物质的参与对围岩中黄铁矿向磁黄铁矿的相变过程有着促进作用。

(3) 黄山东矿床中直接围岩的 S 对成矿作用没有明显贡献, 地壳物质的加入更有可能发生在深部。

## 参 考 文 献

- 陈殿芬. 1995. 我国一些铜镍硫化物矿床主要金属矿物的特征. 岩石矿物学杂志, 14(4): 345-354.
- Chen Dianfen. 1995. Character of main metallic minerals in some copper-nickel sulfide deposits of China. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 14(4): 345-354.
- 邓宇峰, 宋谢炎, 周涛发等. 2012. 新疆东天山黄山东岩体橄榄石成因意义探讨. 岩石学报, 28(7): 2224-2234.
- Deng Yufeng, Song Xieyan, Zhou Taofa et al. 2012. Correlations between Fo number and Ni content of olivine of the Huangshandong intrusion, eastern Tianshan, Xinjiang, and the genetic significances. *Acta Petrologica Sinica*, 28(7): 2224-2234.
- 邓宇峰, 宋谢炎, 颀 炜等. 2021. 黄山一镜儿泉铜镍成矿带地层时代的厘定及其地质意义探讨. 地质学报, 95(2): 362-376.
- Deng Yufeng, Song Xieyan, Xie Wei et al. 2021. Determination of sedimentary ages of strata in the Huangshan-Jingerquan mineralization belt and its geological significance. *Acta Geologica Sinica*, 95(2): 362-376.
- 丁奎首, 秦克章, 许英霞等. 2007. 东天山主要铜镍矿床中磁黄铁矿的矿物标型特征及其成矿意义. 矿床地质, 26(1): 109-119.
- Ding Kuishou, Qin Kezhang, Xu Yingxia et al. 2007. Typomorphic characteristics and ore-forming significance of pyrrhotite in the major Cu-Ni deposits, East Tianshan, Xinjiang. *Mineral Deposits*, 26(1): 109-119.
- 弓小平, 杨兴科, 陈 强等. 2004. 东天山觉罗塔格金矿带构造变形与成矿预测. 地球科学与环境学报, 26(2): 6-10.
- Gong Xiaoping, Yang Xingke, Chen Qiang et al. 2004. Structure deformation and metallogenic prognosis of gold ore zone in Jueluotage of eastern Tianshan. *Journal of Earth Sciences and*

- Environment*, 26(2): 6-10.
- 冷成彪. 2017. 滇西北红山铜多金属矿床的成因类型: 黄铁矿和磁黄铁矿 LA-ICPMS 微量元素制约. *地质前缘*, 24(6): 162-175.
- Leng Chengbiao. 2017. Genesis of Hongshan Cu polymetallic large deposit in the Zhongdian area, NW Yunnan: Constraints from LA-ICPMS trace elements of pyrite and pyrrhotite. *Earth Science Frontiers*, 24(6): 162-175.
- 李卫东, 谢登科, 邹振林等. 2020. 哈密大黄山铜镍矿发现及意义. *新疆地质*, 38(4): 457-462.
- Li Weidong, Xie Dengke, Zou Zhenlin et al. 2020. Discovery of the Dahuangshan Cu-Ni deposit and its significance in Hami Country, Xinjiang Province. *Xinjiang Geology*, 38(4): 475-462.
- 毛景文, 杨建民, 屈文俊等. 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.
- Mao Jingwen, Yang Jianmin, Qu Wenjun et al. 2002. Re-Os dating of Cu-Ni sulfide ores from Huangshandong deposit in Xinjiang and its geodynamic significance. *Mineral Deposits*, 21(4): 323-330.
- 秦克章, 唐冬梅, 苏本勋等. 2012. 北疆二叠纪镁铁-超镁铁岩铜、镍矿床的构造背景、岩体类型、基本特征、相对剥蚀程度、含矿性评价标志及成矿潜力分析. *西北地质*, 45(4): 83-116.
- Qin Kezhang, Tang Dongmei, Su Benxun et al. 2012. The tectonic setting, style, basic feature, relative erosion degree, ore-bearing evaluation sign, potential analysis of mineralization of Cu-Ni-bearing Permian mafic-ultramafic complexes, northern Xinjiang. *Northwestern Geology*, 45(4): 83-116.
- 宋谢炎. 2019. 岩浆硫化物矿床研究现状及重要科学问题. *矿床地质*, 38(4): 699-710.
- Song Xieyan. 2019. Current research status and important issues of magmatic sulfide deposits. *Mineral Deposits*, 38(4): 699-710.
- 宋谢炎, 胡瑞忠, 陈列猛. 2009. 铜、镍、铂族元素地球化学性质及其在幔源岩浆起源、演化和岩浆硫化物矿床研究中的意义. *地质前缘*, 16(4): 287-305.
- Song Xieyan, Hu Ruizhong and Chen Liemeng. 2009. Geochemical natures of copper, nickel and PGE and their significance for the study of origin and evolution of mantle-derived magmas and magmatic sulfide deposits. *Earth Science Frontiers*, 16(4): 287-305.
- 宋谢炎, 邓宇峰, 颜 炜等. 2018. 新疆黄山一镜儿泉铜镍成矿带岩浆作用与区域走滑构造的关系. *地球科学与环境学报*, 40(5): 505-519.
- Song Xieyan, Deng Yufeng, Xie Wei et al. 2018. Magmatism of Huangshan-Jingerquan Ni-Cu ore deposit belt and relationship with regional strike-slip structure in Xinjiang, China. *Journal of Earth Sciences and Environment*, 40(5): 505-519.
- 宋谢炎, 邓宇峰, 颜 炜等. 2022. 新疆黄山一镜儿泉铜镍硫化物成矿带岩浆通道成矿特征及其找矿意义. *矿床地质*, 41(6): 1108-1123.
- Song Xieyan, Deng Yufeng, Xie Wei et al. 2022. Ore-forming processes in magma plumbing systems and significances for prospecting of Huangshan-Jingerquan Ni-Cu sulfide metallogenetic belt, Xinjiang, NW China. *Mineral Deposits*, 41(6): 1108-1123.
- 苏本勋, 秦克章, 孙 赫等. 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.
- Su Benxun, Qin Kezhang, Sun He et al. 2009. Petrological and mineralogical characteristics of Hongshishan mafic-ultramafic complex in Beishan area, Xinjiang: Implications for assimilation and fractional crystallization. *Acta Petrologica Sinica*, 25(4): 873-887.
- 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.
- Tang Zhongli. 1996. The main mineralization mechanism of magma sulfide deposits in China. *Acta Geologica Sinica*, 70(3): 237-243.
- 汤中立, 徐 刚, 王亚磊等. 2012. 岩浆成矿新探索——小岩体成矿与地质找矿突破. *西北地质*, 45(4): 1-16.
- Tang Zhongli, Xu Gang, Wang Yalei et al. 2012. The new exploration of magmatic mineralization: Small intrusion mineralization and geological prospecting breakthrough. *Northwestern Geology*, 45(4): 1-16.
- 汪方跃, 葛 黎, 宁思远等. 2017. 一个新的矿物面扫描分析方法开发和地质学应用. *岩石学报*, 33(11): 3422-3436.
- Wang Fangyue, Ge Can, Ning Siyuan et al. 2017. A new approach to LA-ICP-MS mapping and application in geology. *Acta Petrologica Sinica*, 33(11): 3422-3436.
- 韦 帅. 2021. 北天山黄山东铜镍硫化物矿床同化混染作用研究(硕士学位论文). 合肥: 合肥工业大学. 1-79.
- Wei Shuai. 2021. Assimilation and Contamination of Huangshandong Cu-Ni Sulfide Deposit in Northern Tianshan (Master's Thesis). Hefei: Hefei University of Technology. 1-79.
- 薛胜超, 王庆飞, 唐冬梅等. 2022. 造山带岩浆铜镍硫化物矿床的混染模式——以天山—北山二叠纪铜镍矿为例. *矿床地质*, 41(1): 1-20.
- Xue Shengchao, Wang Qingfei, Tang Dongmei et al. 2022. Contamination mechanism of magmatic Ni-Cu sulfide deposits in orogenic belts: Examples from Permian Ni-Cu deposits in Tianshan-Beishan. *Mineral Deposits*, 41(1): 1-20.
- Barnes S J and Maier W D. 2002. Platinum-group elements and microstructures of normal Merensky reef from Impala platinum mines, Bushveld complex. *Journal of Petrology*, 43(1): 103-128. DOI: 10.1093/petrology/43.1.103.
- Barnes S J, Prichard H M, Cox R A et al. 2008. The location of the chalcophile and siderophile elements in platinum-group element ore deposits (a textural, microbeam and whole rock geochemical study): Implications for the formation of the deposits. *Chemical Geology*, 248(3-4): 295-317. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2007.08.004.

- Barnes S J, Cruden A R, Arndt N et al. 2016. The mineral system approach applied to magmatic Ni-Cu-PGE sulphide deposits. *Ore Geology Reviews*, 76: 296-316. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2015.06.012.
- Bethke P M and Barton P B. 1971. Distribution of some minor elements between coexisting sulfide minerals. *Economic Geology*, 66 (1): 140-163. DOI: 10.2113/gsecongeo.66.1.140.
- Bralia A, Sabatini G and Troja F. 1979. A reevaluation of the Co/Ni ratio in pyrite as geochemical tool in ore genesis problems: Evidences from southern Tuscany pyritic deposits. *Mineralium Deposita*, 14: 353-374. DOI: 10.1007/BF00206365.
- Connolly J and Cesare B. 1993. C-O-H-S fluid composition and oxygen fugacity in graphitic metapelites. *Journal of Metamorphic Geology*, 11(3): 379-388. DOI: 10.1111/j.1525-1314.1993.tb00155.x.
- Crowe D E and Vaughan R G. 1996. Characterization and use of isotopically homogeneous standards for in situ laser microprobe analysis of  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$  ratios. *American Mineralogist*, 81(1-2): 187-193. DOI: 10.2138/am-1996-1-223.
- Deng Y F, Song X Y, Chen L M et al. 2014. Geochemistry of the Huangshandong Ni-Cu deposit in northwestern China: Implications for the formation of magmatic sulfide mineralization in orogenic belts. *Ore Geology Reviews*, 56: 181-198. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2013.08.012.
- Deng Y F, Song X Y, Xie W et al. 2022. The role of external sulfur in triggering sulfide immiscibility at depth: Evidence from the Huangshan-Jingerquan Ni-Cu metallogenic belt, NW China. *Economic Geology*, 117 (8) : 1867-1879. DOI: 10.5382/econgeo.4928.
- Duan J, Li C S, Qian Z Z et al. 2016. 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. *Mineralium Deposita*, 51: 557-574. DOI: 10.1007/s00126-015-0626-8.
- Eckstrand O R and Cogulu E. 1986. Se/S evidence relating to genesis of sulphides in the Crystal Lake gabbro, Thunder Bay, Ontario. *Geological Association of Canada: Mineralogical Association of Canada, Program with Abstracts*, 11: 66.
- Eckstrand O R and Hulbert L J. 1987. Selenium and the source of sulfur in magmatic nickel and platinum deposits. *Geological Association of Canada: Mineralogical Association of Canada, Program with Abstracts*, 12: 40.
- Fan H F, Wen H J, Zhang G S et al. 2008. Selenium and sulfur systematics of mafic dykes in western Fujian Province, southern China. *Acta Geologica Sinica*, 82 (4) : 884-895. DOI: 10.1111/j.1755-6724.2008.tb00643.x.
- Godel B, Barnes S J and Maier W D. 2007. Platinum-group elements in sulphide minerals, platinum-group minerals, and whole-rocks of the Merensky reef (Bushveld complex, South Africa) : Implications for the formation of the reef. *Journal of Petrology*, 48 (8) : 1569-1604. DOI: 10.1093/petrology/egm030.
- Han Y G and Zhao G C. 2018. Final amalgamation of the Tianshan and Junggar orogenic collage in the southwestern central Asian orogenic belt: Constraints on the closure of the Paleo-Asian Ocean. *Earth-Science Reviews*, 186: 129-152. DOI: 10.1016/j.earscirev.2017.09.012.
- Hattori K H, Arai S and Clarke D B. 2002. Selenium, tellurium, arsenic and antimony contents of primary mantle sulfides. *The Canadian Mineralogist*, 40 (2) : 637-650. DOI: 10.2113/gscanmin.40.2.637.
- Hawley J E and Nichol I. 1959. Selenium in some Canadian sulfides. *Economic Geology*, 54(4): 608-628. DOI: 10.2113/gsecongeo.54.4.608.
- Hinchev J G and Hattori K H. 2005. Magmatic mineralization and hydrothermal enrichment of the high grade zone at the Lac des Iles palladium mine, northern Ontario, Canada. *Mineralium Deposita*, 40: 13-23. DOI: 10.1007/s00126-005-0472-1.
- Jahn B M. 2004. The central Asian orogenic belt and growth of the continental crust in the Phanerozoic. // Malpas J, Fletcher C J N, Ali J R et al. Aspects of the Tectonic Evolution of China. London: The Geological Society. 73-100. DOI: 10.1144/GSL.SP.2004.226.01.05.
- Keays R R and Lightfoot P C. 2010. Crustal sulfur is required to form magmatic Ni-Cu sulfide deposits: Evidence from chalcophile element signatures of Siberian and Deccan trap basalts. *Mineralium Deposita*, 45: 241-257. DOI: 10.1007/s00126-009-0271-1.
- Leshner C M and Burnham O M. 2001. Multicomponent elemental and isotopic mixing in Ni-Cu-(PGE) ores at Kambalda, western Australia. *The Canadian Mineralogist*, 39 (2) : 421-446. DOI: 10.2113/gscanmin.39.2.421.
- Li R C, Xia X P, Yang S H et al. 2019. Off-mount calibration and one new potential pyrrhotite reference material for sulfur isotope measurement by secondary ion mass spectrometry. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 43(1): 177-187. DOI: 10.1111/ggr.12244.
- Loftus-Hills G and Solomon M. 1967. Cobalt, nickel and selenium in sulphides as indicators of ore genesis. *Mineralium Deposita*, 2: 228-242. DOI: 10.1007/BF00201918.
- Lorand J P, Alard O, Luguet A et al. 2003. Sulfur and selenium systematics of the subcontinental lithospheric mantle: Inferences from the massif central xenolith suite (France). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67 (21) : 4137-4151. DOI: 10.1016/S0016-7037(03)00305-3.
- Maier W D, Barnes S J, Chinyepi G et al. 2008. The composition of magmatic Ni-Cu-(PGE) sulfide deposits in the Tati and Selebi-Phikwe belts of eastern Botswana. *Mineralium Deposita*, 43: 37-60. DOI: 10.1007/s00126-007-0143-5.
- Maier W D and Barnes S J. 2010. The Kabanga Ni sulfide deposits, Tanzania: II. Chalcophile and siderophile element geochemistry. *Mineralium Deposita*, 45: 443-460. DOI: 10.1007/s00126-010-0283-x.
- Mansur E T, Barnes S J and Duran C J. 2021. An overview of

- chalcophile element contents of pyrrhotite, pentlandite, chalcopyrite, and pyrite from magmatic Ni-Cu-PGE sulfide deposits. *Mineralium Deposita*, 56: 179-204. DOI: 10.1007/s00126-020-01014-3.
- McDonough W F and Sun S S. 1995. The composition of the earth. *Chemical Geology*, 120 (3-4): 223-253. DOI: 10.1016/0009-2541(94)00140-4.
- Naldrett A J. 1999. World-class Ni-Cu-PGE deposits: Key factors in their genesis. *Mineralium Deposita*, 34: 227-240. DOI: 10.1007/s001260050200.
- Qin K Z, Zhang L C, Xiao W J et al. 2003. Overview of major Au, Cu, Ni and Fe deposits and metallogenic evolution of the eastern Tianshan Mountains, northwestern China. // Mao J W, Goldfarb R J and Seltmann D. Tectonic Evolution and Metallogeny of the Chinese Altay and Tianshan. London: Museum of Natural History. 10: 227-249.
- Queffurus M and Barnes S J. 2014. Selenium and sulfur concentrations in country rocks from the Duluth complex, Minnesota, USA: Implications for formation of the Cu-Ni-PGE sulfides. *Economic Geology*, 109(3): 785-794.
- Queffurus M and Barnes S J. 2015. A review of sulfur to selenium ratios in magmatic nickel-copper and platinum-group element deposits. *Ore Geology Reviews*, 69: 301-324. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2015.02.019.
- Ripley E M. 1999. Systematics of sulphur and oxygen isotopes in mafic igneous rocks and related Cu-Ni-PGE mineralization. *Geological Association of Canada Short Course Notes*, 13: 133-158.
- Ripley E M, Li C S and Shin D. 2002. Paragneiss assimilation in the genesis of magmatic Ni-Cu-Co sulfide mineralization at Voisey's Bay, Labrador:  $\delta^{34}\text{S}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$ , and Se/S evidence. *Economic Geology*, 97(6): 1307-1318. DOI: 10.2113/gsecongeo.97.6.1307.
- Ripley E M and Li C S. 2007. Applications of stable and radiogenic isotopes to magmatic Cu-Ni-PGE deposits: Examples and cautions. *Earth Science Frontiers*, 14 (5): 124-131. DOI: 10.1016/S1872-5791(07)60041-4.
- Ripley E M and Li C S. 2013. Sulfide saturation in mafic magmas: Is external sulfur required for magmatic Ni-Cu-(PGE) ore genesis? *Economic Geology*, 108(1): 45-58. DOI: 10.2113/econgeo.108.1.45.
- Samalens N, Barnes S, Sawyer E W. 2017a. The role of black shales as a source of sulfur and semimetals in magmatic nickel-copper deposits: Example from the Partridge River intrusion, Duluth complex, Minnesota, USA. *Ore Geology Reviews*, 81(Part 1): 173-187. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2016.09.030.
- Samalens N, Barnes S J and Sawyer E W. 2017b. A laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry study of the distribution of chalcophile elements among sulfide phases in sedimentary and magmatic rocks of the Duluth complex, Minnesota, USA. *Ore Geology Reviews*, 90: 352-370. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2017.06.007.
- Song X Y, Deng Y F, Wei X et al. 2021. Prolonged basaltic magmatism and short-lived magmatic sulfide mineralization in orogenic belts. *Lithos*, 390-391: 106114. DOI: 10.1016/j.lithos.2021.106114.
- Sun T, Qian Z Z, Deng Y F et al. 2013. PGE and isotope (Hf-Sr-Nd-Pb) constraints on the origin of the Huangshandong magmatic Ni-Cu sulfide deposit in the central Asian orogenic belt, northwestern China. *Economic Geology*, 108 (8): 1849-1864. DOI: 10.2113/econgeo.108.8.1849.
- Tang D M, Qin K Z, Sun H et al. 2012. The role of crustal contamination in the formation of Ni-Cu sulfide deposits in eastern Tianshan, Xinjiang, Northwest China: Evidence from trace element geochemistry, Re-Os, Sr-Nd, zircon Hf-O, and sulfur isotopes. *Journal of Asian Earth Sciences*, 49: 145-160. DOI: 10.1016/j.jseaes.2011.11.014.
- Tomkins A G. 2010. Windows of metamorphic sulfur liberation in the crust: Implications for gold deposit genesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(11): 3246-3259. DOI: 10.1016/j.gca.2010.03.003.
- Wang S M, Wu C Z, Muhtar M N et al. 2021. Mobilization of ore-forming metals during post-magmatic hydrothermal overprinting of the Huangshandong Ni-Cu sulfide deposit, eastern Tianshan, NW China. *Ore Geology Reviews*, 137: 104315. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2021.104315.
- Windley B F, Alexeiev D, Xiao W J et al. 2007. Tectonic models for accretion of the central Asian orogenic belt. *Journal of the Geological Society*, 164 (1): 31-47. DOI: 10.1144/0016-76492006-022.
- Wu C Z, Xie S W, Gu L X et al. 2018. Shear zone-controlled post-magmatic ore formation in the Huangshandong Ni-Cu sulfide deposit, NW China. *Ore Geology Reviews*, 100: 545-560. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2017.02.015.
- Xiao W J, Zhang L C, Qin K Z et al. 2004. Paleozoic accretionary and collisional tectonics of the eastern Tianshan (China): Implications for the continental growth of central Asia. *American Journal of Science*, 304 (4): 370-395. DOI: 10.2475/ajs.304.4.370.
- Xiao W J, Windley B F, Allen M B et al. 2013. Paleozoic multiple accretionary and collisional tectonics of the Chinese Tianshan orogenic collage. *Gondwana Research*, 23 (4): 1316-1341. DOI: 10.1016/j.gr.2012.01.012.
- Xue S C, Wang Q F, Deng J et al. 2022. Mechanism of organic matter assimilation and its role in sulfide saturation of oxidized magmatic ore-forming system: Insights from CS-Sr-Nd isotopes of the Tulaergen deposit in NW China. *Mineralium Deposita*, 57: 1123-1141. DOI: 10.1007/s00126-021-01087-8.
- Yamamoto M. 1976. Relationship between Se/S and sulfur isotope ratios of hydrothermal sulfide minerals. *Mineralium Deposita*, 11: 197-209. DOI: 10.1007/BF00204481.
- Zhang Z W, Tang Q Y, Li C S et al. 2017. Sr-Nd-Os-S isotope and PGE geochemistry of the Xiarihamu magmatic sulfide deposit in the Qinghai-Tibet Plateau, China. *Mineralium Deposita*, 52: 51-68. DOI: 10.1007/s00126-016-0645-0.