

# 铂族元素矿床的主要类型、成矿作用及研究展望<sup>\*</sup>

唐冬梅<sup>1,2</sup> 秦克章<sup>1\*\*</sup> 刘秉光<sup>1</sup> 孙赫<sup>1,2</sup> 李金祥<sup>1,2</sup>

TANG DongMei<sup>1,2</sup>, QIN KeZhang<sup>1\*\*</sup>, LIU BingGuang<sup>1</sup>, SUN He<sup>1,2</sup> and LI JinXiang<sup>1,2</sup>

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

2. 中国科学院研究生院, 北京 100049

1. Key Laboratory of Mineral Resources, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China

2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

2007-12-16 收稿, 2008-03-04 改回

Tang DM, Qin KZ, Liu BG, Sun H and Li JX. 2008. The major types, metallogenesis of platinum-group element deposits and some prospects. *Acta Petrologica Sinica*, 24(3):569–588

**Abstract** The study of Platinum-Group Element (PGE) deposits has got important achievements in recent decades. PGE can be hosted in different type rocks, formed in different epochs, PGE deposits can be related to different types of magma and hydrothermal activities. The ore-forming condition of PGE is also special due to their particular chemical characteristics such as stable chemical behavior and refractory of common acid and alkali solutions. The paper suggested a systemic classification of four types and nine sub-types for PGE mineralization. Four major types of PGE deposit include magmatic type, hydrothermal type, volcanic massive sulfide (VMS) type and exogenous type. Magmatic-related PGE deposits can be further divided into Cu-Ni sulfide sub-type, chromite sub-type and magnetite sub-type. Hydrothermal-related PGE deposits contain porphyry Cu-Au sub-type and skarn Cu-Fe-Au sub-type. Exogenic-related PGE deposits can be divided into black shale-hosted PGE deposit and placer PGE deposit. And then we discussed the basic characteristics and enrichment regularity of all kinds of PGE deposits one by one. However, the genesis of PGE deposits is still in debate. Although there are several kinds of models, the saturation of S and fractionation of sulfide at the process of magma rising into the upper crust play an important role for PGE enrichment. With the evolution of magma, the following factors will eventually drive a sulfur-undersaturated magma to sulfur saturation: (i) fractionation of silicates and oxides; (ii) fractionation of Fe-rich minerals (notably olivine, pyroxene, chromite and magnetite); (iii) contamination of the magma; (iv) mixing of composition ally contrasting, sulfur undersaturated, magmas could trigger sulfur supersaturation. Once an immiscible sulfide melt has formed it needs to be concentrated so that the sulfides can be mined economically. Temperature, content of metal (Ni and Cu), other components in the system and  $f_{S_2}$  also the factors controlled the ore formation. Primary magmatic PGE mineralization show a low-temperature hydrothermal overprint, but relatively few cases have so far been documented where hydrothermal processes are the only or main factors responsible for PGE concentration. At last, the paper discussed the main problems for PGE study, such as origin and ore-forming conditions for PGE, partition regularity of PGE during the evolution of magma, the occurrence of platinum-group minerals (PGM) in the deposits and suggested some potential orientations, and further suggested that Tibet (ophiolite chromite sub-type and subduction-accretion arc porphyry Cu-Au sub-type) and Xinjiang (postcollisional Permian mafic-ultramafic Cu-Ni sulfide sub-type and black shale sub-type) are the most potential areas for PGE exploration in China.

**Key words** Platinum-Group Elements; Mineralization type; Magmatic Cu-Ni sulfide; Ore deposit; Sulphur saturation; Potential orientation

**摘要** 铂族元素(PGE)矿床的研究在过去几十年取得了重要的进展。它可以赋存于不同的岩石类型、形成于不同的时代。内生PGE矿床与不同的岩浆类型及热液活动有关。由于铂族元素特殊的化学性质,比较稳定且难熔于普通的酸、碱等,

\* 中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX2-YW-107)、青藏973项目斑岩铜矿课题(2002CB412605)和国家“十一五”科技支撑计划新疆305项目东天山铜镍矿专题资助。

第一作者简介:唐冬梅,女,1981年生,在读博士生,矿床学与地球化学专业, E-mail: tdm@mail.iggcas.ac.cn

\*\* 通讯作者:秦克章,研究员,大地构造与成矿学专业, E-mail: kqz@mail.iggcas.ac.cn

故铂族元素成矿具有特殊性。PGE 矿床可划分为岩浆型、热液型、火山块状硫化物型(VMS)和外生型四大类型。岩浆型又可分为铜镍硫化物型、铬铁矿型和磁铁矿型,热液型主要有斑岩型和夕卡岩型,外生型包括黑色页岩型和砂铂矿型。本文讨论了各岩浆演化过程中:(i)硅酸盐和氧化物的分异,(ii)富 Fe 矿物(橄榄石、辉石、磁铁矿、铬铁矿)的分异,(iii)岩浆的混染,(iv)不同成分、硫不饱和的岩浆的混合等,都可以导致岩浆中硫达到饱和,一旦形成不混熔硫化物熔体,硫化物富集,将形成有经济价值的 PGE 矿床。同时,成矿还受温度、Ni 和 Cu 含量、体系中其它组分和硫逸度的控制。岩浆后期的热液蚀变会改变 PGE 的含量和品位,但典型的铂矿床一般没有遭受热液蚀变作用的显著影响。本文指出了铂族元素矿床研究存在的主要问题,如 PGE 矿床的物质来源、PGE 演化过程中的分配规律、铂族元素矿物(PGM)的赋存状态,并对以后的发展前景做了展望,指出西藏(蛇绿岩套铬铁矿亚类和俯冲增生弧斑岩型 Cu-Au 矿)和新疆(碰撞后二叠纪岩浆 Cu-Ni 硫化物型和黑色页岩型)是我国寻找 PGE 矿床的最有利地区。

**关键词** PGE; 矿化类型; 岩浆 Cu-Ni 硫化物型; 矿床特点; 硫饱和; 成矿前景

**中图法分类号** P618.53; P611

铂族金属位于元素周期表第八副族,包括铂(Pt)、钯(Pd)、钌(Ru)、铑(Rh)、铱(Ir)、锇(Os)、钨(W)、钼(Mo)、铌(Nb)、钽(Ta)、铪(Hf)、锆(Zr)六种金属。1735 年由西班牙人乌罗阿首先发现了铂,钯和铑是 1803 年由英国人沃拉斯顿发现的,1804 年英国人 S. Tennant 发现了钌和铱,钨是 1844 年由俄罗斯人科劳斯所发现。铂族元素具有共同的物理性质,除了钌和钨为钢灰色,其余均为银白色;熔点高、强度大、电热性稳定、抗电火花蚀耗性高、抗腐蚀性优良、高温抗氧化性能强、催化活性良好(谢烈文,2001)。正是铂族金属的这些特有的物性,使其被广泛的应用于现代工业和尖端技术中。如汽车尾气净化、航空航天、电子、珠宝、化工、石油、陶瓷、玻璃装璜等领域。其中汽车制造、珠宝、航空航天和电子原器件加工等是最活跃的消费领域,也是我国经济的几大支柱产业。

铂族金属的世界产量从 1969 年开始超过 100 吨,上世纪 80 年代末便翻了一番,达到 200 吨,90 年代初年产量近 300 吨,到 2006 年,仅钌、钯产量就达 443 吨。但铂仍然是供不应求,据 Johnson Matthey 2006 年 5 月公布的分析报告显示<sup>①</sup>,2005 年铂市场供不应求,其中汽车、珠宝行业需求最大,这也是连续 7 年如此,而且,2007 年及以后也将继续这一局面。我国也是如此,并且逐步成为铂金属消耗的大国之一。对铂矿日益提升的需求和科学体系发展的要求,使研究、寻找和利用铂族元素矿床成为一种必须。但目前对铂族元素矿床的主要类型及分布规律、矿床类型的基本特征, PGE 富集规律等的研究还远远不够,铂族元素矿床的分类尚未成型,相继有一些新的矿床类型被发现。对它的系统研究更是刚刚起步,在岩浆熔融和分离结晶过程中 PGE 族元素的地球化学行为还不是很清楚,特别是 Ru、Ir、Os (IPGE) 和 Pt、Pd、Rh (PPGE) 两亚族元素的差别及其地球化学性质差异对其在不同成矿环境下富集的影响不明;哪些具体的地质条件有利于 PGE 的沉淀和 PGE 矿床的形成? 各矿床类型 PGE 的富集机制? PGE 矿床的成矿是否有专属性? 热液对 PGE 成矿的重要性如何? 针对上述热点、难点问题的研究亟需加强。

本文试图对 PGE 矿床的主要类型及其基本特征、富集规律、形成因素等问题进行回顾、分析与讨论,并对可能的研

究突破点及远景地区作了展望。

## 1 PGE 矿床的主要类型

铂族元素矿床已有多种分类,但目前为止,还没有哪一个分类被广泛采纳。其中, Naldrett (1981) 以矿石硫化物或氧化物组合为基础,将铂矿划分为内生和外生两大类; MacDonald (1987) 以矿床成因作为依据,将铂矿划分为正岩浆型、热液型和冲积型三类; Hulbert (1988) 以岩石组合为基础,将铂矿划分为岩浆型、热液型和表生型三大类和八个亚类。岩浆型又可分为层控型、不整合型、边缘型、其它类型;热液型包括 Pt-Pd-Au-(Cu)、U-Au-Pt-Pd; 表生型包括冲积型和残积型。Naldrett (2004) 根据矿体形态和矿石组合,把铂族元素矿床划分为层控矿床和与地层不整合的矿床两大类(如南非 Bushveld 的纯橄榄岩筒,俄罗斯乌拉尔的 Nizhny Tagil 脉状铂矿带)。层控矿床又可分为层状矿床(包括硫化物组合、铬铁矿组合和磁铁矿+磷灰石组合)和非层状矿床(硫化物组合、磁铁矿组合)。我国学者在铂族元素矿床分类方面也作出了重要贡献,以杨星(1993)的分类为代表,按成因类型将中国铂族元素矿床划分为岩浆型、热液型和砂铂矿型三大类。梁有彬和李艺(1997)根据地质环境、容矿岩石类型、共生元素组合、成矿性质、矿化类型等,将中国铂族元素矿床进一步划分为岩浆型、热液型、表生型三大类,铜镍型铂族元素矿床、铬铁矿型铂族元素矿床、钨钛磁铁矿型铂族元素矿床、砂卡岩型铜(铁)矿床、斑岩型铜(钼)矿床、热液型铜矿床、热液型金矿床、沉积镍钼型铂族元素矿床、砂铂(族)元素矿床九个亚类。刘秉光(2002)按不同的元素组合,把铂族元素分类聚集成① Cu、Ni、S-Pt、Pd,② Fe、Cr-Os、Ru、Pt、Ir,③ Fe、Ti、V-Pd、Pt,④ Cu、Ni、Au-Pt、Pd,⑤ Cu、Mo、Fe-Os、Pt、Pd,⑥ Te、As、Sb、Bi-Pt、Pd,⑦ Ni、Mo、V、U、Au-Pt、Pd,7 个成矿系列。汤中立等(2006)将岩浆铜-镍-铂硫化物矿床按照构造环境、侵位方式、岩体规模等划分为四种主要类型,与古大陆边缘裂解有关的小侵入体矿床、与大陆溢流玄武岩有关

① 来自网址 <http://www.matthey.com/>

的侵入体矿床、与褶皱带后造山伸展有关的侵入体矿床和与蛇绿岩有关的矿床。苏尚国等(2007)根据铂族金属赋存的岩体特征、地球化学及铂族金属矿物特征,将铂族金属矿床划分为镁铁质-超镁铁质层状岩体铂族金属矿床、镁铁质-超镁铁质 Cu-Ni 硫化物矿床伴生的铂族金属矿床、乌拉尔杂岩体型铂族金属矿床、与蛇绿岩相关的铂族金属矿床、与热液相关的铂族金属矿床以及外生型铂族金属矿床六种类型。

根据铂族元素的容矿岩石类型、元素共生组合、矿床地质特征和产出的地质环境等要素,本文倾向于将铂族元素矿床划分为岩浆型、火山岩块状硫化物型(VMS)、热液型和外生型四大类型(表1)和八个亚类。其中岩浆型又可分为铜镍硫化物型、铬铁矿型和磁铁矿型;热液型则主要有夕卡岩型和斑岩型,其中斑岩 Cu-Au 矿中往往含有较高的 PGE;外生型包括黑色页岩型和砂铂矿型。岩浆型铂矿在全球范围内无论在储量、产量上都占据最重要的地位。以南非的布什维尔德杂岩中 Merensky Reef 和 UG-2 层 PGE 矿化为代表,据 Richard Viljoen(2004)统计,南非的 PGE 储量占世界储量的 80%,而产量占 58%<sup>①</sup>。所以岩浆型铂矿在生产上和科研上都有相当重要的意义。下面对四大类中重点的亚类分别进行讨论。

### 1.1 岩浆铜镍铂型硫化物矿床

结合产出的构造背景,可把与镁铁-超镁铁质岩有关的铂矿分为 Cu-Ni-(PGE)类型:① Cu-Ni 作为主要的矿产,而 PGE 作为副产品。一般含有大约 10% 的硫化物(例如加拿大的 Sudbury、Voisey's Bay,俄罗斯的 Noril'sk,中国的金川等),出现在相对较小的侵入体的不规则矿体中,或者在科马提岩、玄武质的科马提岩底部和苦橄质岩浆的通道中;和② PGE-(Cu)-(Ni)类型: PGE 是主要的矿产,而 Cu-Ni 作为副产品,一般含有少于 1%~2% 的硫化物,往往以层状的形式出现在大的层状侵入体中(例如南非的 Bushveld 杂岩体的 UG-2 和 Merensky 层,美国的 Stillwater 杂岩体的 J-M 层等)。

从构造背景来看,有些与 PGE 有关的侵入体处在较稳定的克拉通环境中,相对稳定的环境才有利于侵入体的重力分层。如俄罗斯的 Noril'sk 富 PGE 侵入体产出在没有受到明显破坏的地台型盖层的地层中,但 Noril'sk 地区有大面积的(4000m 厚)玄武岩分布,说明有地幔柱的活动(Ripley, 2003),地幔柱活动引起的地壳隆升断裂可能是成矿物质向地壳运移的主要动力;我国的攀西地区含 PGE 较高,位于扬子克拉通的西北缘,有大面积的峨眉山二叠纪溢流玄武岩分布,与印支期正长岩和碱性花岗岩组成岩浆杂岩带(胡素芳等,2001)。有些侵入体则发生在古陆缘碰撞的断裂环境,有热液活动的参与,如中国金川(汤中立和李文渊,1995),我国新疆东天山地区,额尔齐斯铜镍矿带则形成于碰撞造山晚期的弛张构造阶段(秦克章等,1999,2002;王玉往等,2004;孙赫等,2006;王京彬等,2006)。有些侵入体受陨石冲击事件的触发熔融控制(如加拿大的 Sudbury)。

与镁铁-超镁铁岩有关的铜镍(铂)或者铂(铜、镍)硫化物型矿床的形成时间界限较宽。矿床跟一期或多期镁铁质-超镁铁质侵入体的形成、侵位年龄有密切的关系。侵入体形成时间大多集中在从晚太古代到早中生代,少数矿床晚于或早于这个时限。据 Maier(2005)报导,南非 Bushveld 的 Platreef 铂矿层的形成年龄为 2050Ma,美国 Stillwater 杂岩体为(2705±4)Ma,美国 Duluth 岩体年龄为 1100Ma,津巴布韦大岩墙为(2575±0.7)Ma。

我国的 PGE 矿化多为元古代和晚古生代。侵入作用的发生主要受区域断裂、韧性剪切带及其分支断裂的控制。中国金山岩体为 259Ma(汤中立,1992),中国金川小岩体的 SHRIMP 锆石 U-Pb 年龄为(827±8)Ma,为新元古代(李献华等,2002)。新疆黄山东岩体的 SHRIMP 锆石 U-Pb 年龄为(274±3)Ma,喀拉通克 I 号岩体的年龄为(287±5)Ma(韩宝福等,2004)。

据上面的年龄数据,层状杂岩体的年龄一般较老,而单一的富铂侵入体规模相对较小,年龄相对年轻。早太古代缺少富 PGE 侵入体而大部分为大型层状岩体,可能部分由于太古代地层残留较少,另一种可能是后来年轻的地壳比太古代地壳要轻,地幔来源的岩浆不用在地壳岩浆房中聚集而直接快速上升到地表(Richter,1988)。同时,由于太古代地球比它接下来的数十亿年要热,使得地幔部分熔融程度随时间推移而降低,岩浆中 MgO、Cr、Ni 和 PGE 含量也降低。所以古老的层状杂岩中 PGE 含量高于相对较晚的侵入体中的含量。

PGE 矿化多分布在大的岩浆杂岩体的下盘,即硫化物赋存的部位;也有部分产于岩体中部的一定层位中(铬铁矿层)。PGE 矿体主要产在纯橄橄榄岩相、辉石岩相、苏长岩相等岩相中,呈层状、透镜状等形态产出。铂族元素的含量一般与铜镍矿石品位成正比。以浸染状或者块状硫化物位于岩体的边部或者底部(南非 Bushveld 的 Platreef)、中部(南非的 Bushveld 杂岩体的 Merensky 层、美国的 Stillwater 杂岩体的 JM 层)和下部(Greaf Dyke 的 MSZ、金山山)。

铜镍硫化物型 PGE 矿床以富 Pt 和 Pd,而贫 Os、Ir、Ru、Rh 为特征(图1),原始地幔标准化配分型式为 Pt-Pd 配分类型。PGE 分布多为左倾,说明在岩浆结晶分异过程中发生了明显的 PGE 元素(Ir 族和 Pd 族)的结晶分异。

多数 PGE 矿床为原始(高 Mg、Cr)的、地幔来源的基性-超基性岩岩浆(玄武质、科马提玄武岩和科马提岩)结晶(Naldrett, 1989; Hawkesworth *et al.*, 1995; Ripley *et al.*, 2003)。同位素研究也说明,形成杂岩体的原始岩浆主要来源于较深源的上地幔源区。

南非的 Bushveld 地区岩石有低的 Sr 初始比值(0.7044~0.7085),表明系由低的 Rb/Sr 比值的上地幔源区形成的岩浆,且在上升过程中没有或很少与地壳岩石中放射成因 Sr

① <http://www.mineweb.net/mineweb/view/mineweb/en/page35>

表1 PGE 矿床的类型及其代表性矿床

Table 1 The types of PGE mineralization and typical ore deposits

矿床类型	矿床名称	含矿岩性	矿体在岩体中的位置	矿化类型	矿石品位 <sup>a</sup> (最高值) ( $\times 10^{-6}$ )	来源
岩 浆 型	Bushveld 的 Platreef	单斜辉石岩-斜方辉石岩	底部和边部	PGE-Cu-Ni	5	Armitage <i>et al.</i> (2002)
	克拉通内的层状杂岩体 Bushveld 的 Merensky	斜方辉石岩-铬铁岩-(方辉橄榄岩)	中部	PGE-Cu-Ni	5~7	Barnes and Maier (2001a)
	Stillwater 的 J-M 层	纯橄岩-橄长岩-斜长岩-(辉长岩)	中部	PGE-Cu-Ni	20	Zientek <i>et al.</i> (2002)
	Voisey's Bay	橄长岩-辉长岩		Cu-Ni-PGE	0.2~1	Barnes and Lightfoot (2005)
	俄罗斯的 Noril'sk	橄榄岩-辉长岩	下部	Cu-Ni-PGE	高于 50	Barnes and Lightfoot (2005)
	中国攀西新街、红格	辉长岩	下部	Cu-Ni-PGE	2	Zhong (2004)
	碰撞造山环境的侵入体 中国金宝山	辉石岩	下部	PGE-Cu-Ni	1.5	Zhou <i>et al.</i> (2002) 陶琰等(2004)
	中国金川	橄榄岩	中、下部	Cu-Ni-PGE	0.2~4	汤中立等(2004) Barnes and Lightfoot (2005)
	中国新疆黄山	方辉橄榄岩、方辉辉石岩、辉橄岩	下部	Ni-Cu-PGE	0.01~0.02	汤中立等(2006)
	中国新疆图拉尔根	角闪橄辉岩	顶部或底部	Cu-Ni-Co-PGE	0.1	孙赫等(2006) 秦克章等(2007)
	中国新疆喀拉通克	角闪橄榄苏长岩	中、下部	Cu-Ni-PGE	Pt 1.0 Pd 1.3	王登红等(2000) 汤中立等(2006)
	陨石冲击 加拿大 Sudbury	苏长岩	下部	Cu-Ni-PGE	1	Barnes and Lightfoot (2005)
	铬铁矿型 Bushveld 的 UG2 层	铬铁岩	中部	PGE-Cr	5~7	Penberthy and Merkle (1999)
	塞浦路斯的 Troodos 杂岩体	纯橄岩		Cr-PGE		Büchl <i>et al.</i> (2004)
	Urals 的 Nizny Tagil 蛇绿岩型铬铁矿	铬铁岩		Cr-PGE		Johan (2002) Augé (2005)
磁铁矿型	南非 Stella	磁铁矿-辉长岩	上部	PGE-Cu-Ni		Maier <i>et al.</i> (2003)
热 液 型	接触交代型 加拿大 Mcbratney	辉石-辉长质的岩体	围岩与岩体的接触处	PGE-Au		Olivo and Theyer (2004)
	安大略湖东北部	辉长岩-苏长岩	围岩与岩体的接触处	Cu-Ni-PGE		Rowell and Edgar (1986)
	斑岩型 菲律宾 Santo Tomas II Cu-Au 矿	石英闪长玢岩		Cu-Au-(PGE)		Tarkian and Koopmann (1995)
	巴布亚新几内亚 Ok Tedi Cu-Au	安粗质斑岩		Cu-Au-(PGE)		Tarkian and Stribruy (1999)
火山岩块状硫化物型	加拿大 Lac des Illes	英云闪长岩			8	Lavigneand and Michattd (2001)
	日本 Shikoku 的 Besshi	铝质粘土岩	层状矿体的中部	Cu-Zn-PGE	Pd 1.769	Pan and Xie (2001)
外 生 型	黑色页岩型 中国南部下寒武系	硫化质的黑色页岩层		PGE-Ni-Mo 等多金属	Pt 0.28 Pd 0.32	Coveney <i>et al.</i> (1992) 梁有彬等(1998) 王敏等(2004)
	俄罗斯干谷	含有机质的黑色页岩	围岩交代蚀变带处	Au-PGE 等多金属	8.3	Distler <i>et al.</i> (2004)
	砂铂矿 俄罗斯远东 Zolotaya 砂金矿			Au-PGE		Shcheka and Vrzhosek, (2004)

a 据 Mazier, 2005



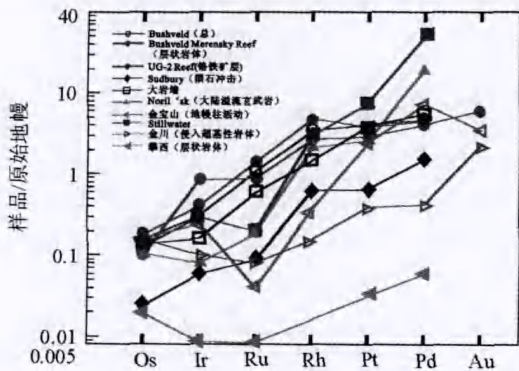


图1 典型矿床的PGE原始地幔标准化分布图(原始地幔数据据 Barnes *et al.*, 1988)

Fig. 1 Primitive mantle-normalized patterns of PGE and Au of typical deposits (primitive mantle data after Barnes *et al.*, 1988)

发生混染。中国攀西新街岩体 Nd 初始值约为 5,  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  为 0.704, 说明源自于亏损地幔柱 (Zhong *et al.*, 2004)。加拿大的 Sudbury 初始 Os 比值为  $0.514 \pm 0.019$ , Os 亏损。金川岩体的源区物理化学条件  $P = 1.2\text{ GPa}$ ,  $T = 1211^\circ\text{C}$ ,  $\lg f_{\text{O}_2} = -7.12$ , 都证明岩浆源区为上地幔 (汤中立, 2002); 张宗清等 (2004) 的 Sr、Nd 同位素示踪研究 ( $\delta\text{Nd} = -3$ ,  $\delta\text{Sr} = -121$ ) 表明, 金川超镁铁岩及其成矿物质来源于富集地幔源区, 其岩浆源区应当属于大陆岩石圈地幔。黄山杂岩体主要岩相的  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  初始比值在 0.704 ~ 0.705, 显示幔源特征, 矿石中磁黄铁矿的硫同位素组成  $\delta^{34}\text{S}\text{‰}$  接近于零, 也证明其矿质和硫来源于上地幔 (慕纪录, 1996)。韩宝福等 (2004) 根据 SHRIMP 锆石 U-Pb 年龄重新计算的黄山东岩体的  $\epsilon\text{Nd}$  值, 平均高达 +7.29, 说明岩浆来源于地幔源区。黄山东  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  初始比值平均为 0.703, 也属于幔源成因范围 (汤中立等, 2006)。

PGE 矿床研究程度较高, 许多著名学者提出了一些岩浆演化成矿模式。Campbell and Barnes (1984) 对 Bushveld 和 Stillwater 杂岩体研究提出了岩浆混合模式, 不同成分岩浆混合导致硫的饱和, 产生不混溶的硫化物熔体微滴, 吸收岩浆中 PGE。另外, 研究程度比较高的 Bushveld 杂岩体中关键带和下部带含有高的 PGE 和丰富的 PGM, 但是  $S < 100 \times 10^{-6}$  (Maier and Barnes, 1999), 可能是在停滞的岩浆房或者岩浆的通道中, 岩浆在侵位之前发生硫化物的饱和, 硫化物在上升侵位过程中被拽出。而 Barnes *et al.* (2001) 提出, PGE 矿化过程中, 硫化物可能被包裹在玄武质的熔体中而向上运移。于是分离出的硫化物在上升的过程中可能被熔体包裹, 而进一步汲取硫化物, 到矿化层成矿。Li *et al.* (2001) 认为, Voisey's Bay 的 Ni-Cu-PGE 硫化物矿床中硅和碱性氧化物的混染和地壳硫的部分加入, 导致岩浆硫达到饱和, 从而成矿。Lightfoot and Keays (2005) 指出 Noril'sk 地区 Ni-Cu-PGE 硫化物矿床的形成主要是深部阶段性的岩浆房中分异出的 PGE

未亏损的岩浆与壳源的岩石发生混染, 深部岩浆房有分异出 PGE 未亏损的岩浆的不断补给。

我国以甘肃金川为代表的具良好分异的单一岩体 Cu-Ni-PGE 矿, 岩浆在重力作用和扩散作用的双重效应下, 产生不混溶硫化物微滴的熔浆, 形成硅酸盐岩浆、含矿岩浆、富金属熔浆、高铜或高镍的硫化物熔浆等分层体系 (梁有彬和李艺, 1997)。Zhou *et al.* (2004) 认为新疆黄山小岩体 PGE 矿是早期受洋壳混染的地幔来源的物质, 与上地壳物质混染, 导致硫化物富集成矿。造山后的伸展环境和地幔柱的活动对成矿也有重要作用。

## 1.2 铬铁矿型铂矿

铬铁矿型 PGE 矿床分为豆荚状的铬铁矿富 PGE (如塞浦路斯的 Troodosz、西藏的罗布莎) 和在层状侵入体中富集的 PGE 铬铁矿层 (如 Bushveld 的 UG2 层、俄罗斯的乌拉尔的阿拉斯加型侵入体)。

铬铁矿中赋存铂族矿物的现象早已被注意到 (Augé, 1985; Barnes *et al.*, 1985)。具有经济意义的铬铁矿矿床大多数位于仰冲带上 (Super-Subduction) 的蛇绿岩中 (Eliopoulos, 1996)。也有其它构造背景的铬铁矿赋矿的例子, 南非布什维尔的 UG-2 铬铁矿 PGE 矿层具有经济价值, 位于稳定的克拉通环境, 产出在稳定的与镁铁-超镁铁岩有关的层状杂岩体中。

豆荚状铬铁矿又可分为高 Cr 和高 Al 两种豆荚状铬铁矿类型, 高 Cr 铬铁矿一般比高 Al 的铬铁矿 PGE 含量高, 富集 Os、Ir、Ru 和 Rh, 而亏损 Pt、Pd, 但也有富集 Pt 和 Pd 的例子, 如苏格兰 Shetland、奥地利东 Alps 的 Styria 的 Kraubath; (Prichard *et al.*, 1996)。富集在铬铁矿矿石中的铂族元素和金的含量通常比较低, 从  $< 100 \times 10^{-9}$  到  $n \times 10^{-7}$  (Eliopoulos, 1996)。中国蛇绿岩铬铁矿的 PGE 丰度为  $(136 \sim 601) \times 10^{-9}$ , Au 的丰度为  $(51 \sim 866) \times 10^{-9}$ 。罗布莎和珠岭铬铁矿的 Au 丰度可达  $(866 \sim 950) \times 10^{-9}$  (周美夫, 1994b)。希腊产有最大铬铁矿矿床的武里诺斯蛇绿岩杂岩体和奥斯里斯蛇绿岩杂岩体以具有低铂元素含量和低 Pd/Ir 比值为特征。俄罗斯乌拉尔的 Nizny Tagil 铬铁矿型 PGE 矿床中铂族元素含量最高达到  $50 \times 10^{-6}$  (Johan, 2002)。

层状侵入体中富铬铁矿层一般富集 Pt、Pd 和 Rh, 铂族元素的富集与铬铁矿密切相关。南非 Bushveld UG2 层的铂族元素矿物 (PGM) (硫钨矿、硫钼矿、硫铂矿、硫钯矿等) 以包体形式存在于硫化物中, 或者产于硫化物颗粒的边界 (Penberthy and Merkle, 1999)。一般 IPGE 与 Cr 之间有明显的相关性 (Maier *et al.*, 2004), 但是 Maier and Barnes (1999) 在对 Bushveld 的研究中发现在 Cr 与 IPGE 之间仅具有弱的相关性。对高 Cr 铬铁矿比高 Al 铬铁矿的 PGE 含量高的最合适的解释是: 两类不同成分的矿石分别是两种不同成分的矿浆中固化的。低度部分熔融形成的液相比高度部分熔融产生的液相更贫 PGE 而富 Al。在上地幔部分熔融过程

中,PGE 的性状更趋近于耐火元素,如 Mg。从低程度部分熔融的岩浆分熔出来的矿浆必然相对贫 PGE;而产生高 Al 铬铁矿石,从高度部分熔融岩浆分熔出来的矿浆则富含 PGE,形成富 Cr 铬铁矿石(周美夫和白文吉,1994a)。侵入体铬铁矿的 PGE 丰度为  $(26 \sim 358) \times 10^{-9}$ ,Au 的丰度为  $(7 \sim 950) \times 10^{-9}$ ,蛇绿岩套中铬铁矿层的 PGE 和 Au 含量普遍高于层状侵入体。

铬铁矿型铂矿的主要矿物为含 Os 和 Ir 的硫钨矿(Laurite),含 Ir 和 Ru 的硫钨矿(Erichmanite)以及 Os-Ir 合金矿物,细小的硫、砷化物和金属互化物。Os-Ir、Os-Ir-Ru 合金主要包裹于铬铁矿及产于其裂隙中(白文吉等,2004; Büchl *et al.*, 2004)。而 Pt-Pd 砷酸盐相多混入于辉石中。另外发现含 Pd、Pt 的矿物凯铈钨矿、硫镍钨钨矿、自然铂以及与硫钨矿-硫钨矿相关 PGE 的硫化物和合金,自形和多相的铂族元素矿物颗粒大小多在亚微细粒到  $100\mu\text{m}$  之间(Malitch *et al.*, 2001)。

由于大多数铬铁矿样品显示出较高的 Ir、Os 和 Ru 含量,而 Pt 和 Pd 含量相对较低,导致形成具负斜率的右倾和低 Pd/Ir 比值的球粒陨石标准化铂族元素模式(Page *et al.*, 1982, 1984; Proenza, 2007)。还存在一些特殊模式,蛇绿岩豆荚状铬铁矿具有 Ru、Rh 和 Pd 富集模式,或者不存在 Ru 异常。克拉通上层状侵入体铬铁矿存在 Ru 异常不明显的特殊模式,但 Os、Ir 较 Pt、Pd 富集。地幔橄辉岩有关的蛇绿岩套豆荚状铬铁矿一般富 Cr、低 Ti (Joaquín *et al.*, 2007)。乌拉尔-阿拉斯加型铬铁矿富 IPGE, PPGE 相对较贫,分配曲线为负斜率的右倾型。Loma Peguera 铬铁矿除了 Pd,其它铂族元素都稍富,Ru 为表现负异常,Pt 为正异常,而 Rh 为负异常。分配曲线相对平缓。

豆荚状铬铁矿的成因,曾被认为是上地幔部分熔融的残余物。也有人认为铬铁矿是从分异出玄武岩液相后残余的富铬苦橄岩熔体中结晶的。周美夫和白文吉(1994a)认为结晶分异成因和熔离成因均有。铬铁矿是由矿浆结晶而成,与富 MgO 岩浆伴生的铬铁矿 Os、Ir 和 Ru 丰度较高,而与富 FeO 熔体伴生的铬铁矿 Pt、Pd 丰度较高,或者 Pt、Pd 与富辉石岩石中的铬铁矿伴生。Barnes *et al.* (1985)指出中国铬铁矿型 PGE 矿与母岩性质以及与 PGE 在岩浆中的不同熔点有关。Os、Ir 和 Ru 具有较高熔点,而 Pt 和 Pd 的熔点相对较低。如果原始地幔发生部分熔融,则 Os、Ir 和 Ru 应大部保留于残余地幔中,并且一部分在早期熔体中发生分离;但 Pt、Pd 大部分应富集于晚期熔体内或经过分异的岩相中。

Augé *et al.* (2005)对俄罗斯乌拉尔 Nizhny Tagil 和 Kachkanar 镁铁质杂岩中富铬铁矿层的 PGE 矿化成因分析表明,形成杂岩体的岩浆演化时,其初始岩浆中富含 PGE,同时有流体相的预富集;由于铬铁矿和铂族元素矿物物理性质接近,岩浆结晶早期最先出现 Ir、Os-Ir-Ru 相晶核,由于 Ir 等快速进入铬铁矿晶体,在铬铁矿富集时堆积;然后是 Pt-Fe 合金相沉淀,被铬铁矿捕获或者仍然保存在铬铁矿晶体中。

Maier (2005)对与镁铁-超镁铁岩有关的层状铬铁矿富 PGE 的成因进行了讨论、总结,指出有三种可能的成矿机制:1. 铬铁矿中 PGE 是随着岩浆中硫化物的集中而富集,铬铁矿和磁铁矿的沉淀可以导致硫化物中 S 的饱和,堆积磁铁矿的出现和 S 含量的骤减是同时发生的可作为支持这一论点的证据(Maier *et al.*, 2003);2. 随铬铁矿中的固熔体的出现而形成。支持这个模式的证据是有些镁铁-超镁铁侵入体中 IPGE 和 Cr 的正相关性;3. Nicholson and Mathez (1991)指出,铬铁矿从液体中结晶出熔,上升通过半固化的堆积物与苏长岩-辉石岩反应。如果主要堆积相包括少量的浸染状硫化物,它们会在流体熔融形成层状岩体的过程中富集。

### 1.3 斑岩铜矿中铂族元素矿化

在斑岩铜矿床中,铂族元素矿物主要以碲钨矿、碲钨矿、黄碲钨矿等碲化物的形式出现(Eliopoulos and Eliopoulos, 1991; Tarkian and Stribny, 1999)。其中碲钨矿是主要的铂族金属矿物,它可呈卵圆形以包裹体的形式存在于黄铜矿和斑铜矿中,也可以以自形晶的形式存在于硅酸盐和黄铜矿的边界,或者在黄铜矿中被银金矿和碲金银矿所包围(Eliopoulos and Koopmann, 1991; Tarkian and Koopmann, 1995),又可以圆柱状、针状从 Cu-Fe 硫化物中熔离出来(Tarkian and Stribny, 1999)。

Tarkian and Stribny (1999)研究了 33 个斑岩铜矿床中 42 个样品的铂族元素和 Au,得出斑岩铜矿的产出环境岛弧型比大陆边缘型的斑岩铜矿具有较高 Pd 和 Pt 含量的趋势比较明显。但保加利亚研究的 5 个岛弧型斑岩铜矿床,只有 2 个矿床显示铂族元素含量高,其它 3 个则贫铂族元素,说明斑岩铜矿中铂族元素含量与大地构造环境没有直接的联系。很多因素影响斑岩铜矿中铂族元素含量的多少,许多学者提出了不同的研究结论。斑岩铜矿中 Pd 和 Pt 的高含量与 Na 质-钙碱性岩浆作用有关;而与高钾-钙碱性的岩浆作用有关的则具有低的 Pd 和 Pt 含量(Eliopoulos and Eliopoulos, 1991)。而 Tarkian *et al.* (1995, 1999)则认为铂族元素的含量只与硫化物有关,而侵入岩的地质年代、化学成分和岩浆的类型对铂族元素的含量似乎没有什么影响。

Pd 和 Pt 含量高与 Cu、Mo、Au 含量高有关的这种趋势在斑岩铜矿中是明显的。Tarkian and Stribny (1999)研究了 33 个斑岩铜矿中的 PGE,发现 Pd、Pt 的含量和 Au 的含量呈正相关的趋势比较明显,其中,Au 与 Pd 的相关系数  $\gamma = 0.72$ , Pd 与 Pt 的相关系数  $\gamma = 0.61$ ,这表明斑岩铜矿中 Pt、Pd 和 Au 具有共同的成因(李金祥等, 2006)。Sotnikov *et al.* (2001)对俄罗斯和蒙古北部不同大地构造背景斑岩型矿床中的铂族元素研究表明: Cu-Pd、Mo-Pt 之间有明显的正相关关系。结构证据表明, Pd 和 Pt 的矿物是与 Cu-Fe 硫化物同时或稍晚一些形成的。

斑岩铜矿中金属来源还有争议。大多数研究者认为斑岩矿床成因与花岗岩岩浆的形成有关(Titley and Beane,



1981; Griffiths and Godwin, 1983)。铂族元素的最初起源必须归结于上地幔或俯冲洋壳的化学成分, 它们的部分熔融和分异导致形成中性的含铜斑岩容矿侵入体。

铂族元素的原生富集主要取决于岩浆分馏和分异作用。一个必须满足的重要条件是岩浆硫化物的早期熔离缺失, 只有这样才能有铂族元素供后来在斑岩系统中热液搬运和富集(Tarkian and Stribny, 1999)。母岩浆与上地壳岩石的化学反应和热液流体也起重要的作用。岩浆演化的后期阶段含金属热液的搬运, 对斑岩系统中铂族元素的富集具有重要意义。Eliopoulos and Eliopoulos(2000)认为Pd在黄铜矿中的分布受岩浆-热液系统演化的影响。Wood(1987)和Fleet and Wu(1993)的实验表明: 在富Cl、S的体系中, PGE能以挥发分的形式进行迁移, 其迁移能力为:  $\text{Pd} > \text{Pt} > \text{Rh} > \text{Ir}$ ; Pd和Pt的迁移能力明显大于其它铂族元素。Mountain and Wood(1988)实验表明: 在高氧化和酸性的条件下,  $25^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$  温度范围里, 高盐度的流体中PGE主要以Cl络合物形式存在,  $10 \times 10^{-9}$  或者更多的Pd、Pt可以被转移。Xiong and Wood(2000)的一系列热液系统中Pd溶解度实验表明, 如果条件允许, 在斑岩铜矿成矿的早期阶段, 成矿流体有能力搬运  $10 \times 10^{-9}$  以上的Pd, 最终搬运Pd的能力可达10吨, 而Os也至少可达3吨。Berzina *et al.* (2005)认为斑岩Cu-Mo矿床中Re的含量与其原始岩浆的成分及其分异、物质的来源、结晶的物理化学条件的变化( $f_{\text{O}_2}$ 、Cl活度、 $P$ 、 $T$ )有关。

#### 1.4 火山岩块状硫化物矿床(VMS)中的铂族元素矿化

前人早就有关于火山岩块状硫化物矿床和现代海底热液流体叠加形成多金属矿化(包括贵金属)的研究报道(Franklin *et al.*, 1981; Slack, 1993; Ohmoto, 1996; Scott, 1997, Richard *et al.*, 2005)。同时有大量关于古代VMS矿床和现代海底热液硫化物的Au和Ag含量的数据(Large *et al.*, 1989; Herzig *et al.*, 1993; 王之田等, 1994; Hannington *et al.*, 1995; Huston *et al.*, 1996; Scott, 1997; Zaw *et al.*, 1999)。但现代海底热液硫化物和VMS矿床中PGE含量的数据比较少(Crocket, 1990; Dobrovolskaya, 1999), 热动力可能使海底热液流体让相当数量的Pt、Pd发生运移(Wood *et al.* 1992; Pan and Wood, 1994; Gammons, 1996), 火山岩淋滤和岩浆挥发分加入到对流的热液系统也是PGE富集的最主要的因素(Pašava *et al.*, 2004)。

VMS矿床富黄铜矿硫化物样品中Pd含量与现代海底热液硫化物相似(Crocket, 1990)。高的Pd、Pt含量(分别为0.9和 $1.2 \times 10^{-6}$ ) 在乌拉尔地区的火山岩块状硫化物矿床中的富铜块状矿石中也有出现(Dobrovolskaya, 1999)。据Crocket(1990)报导, 在目前海底最大的块状硫化物矿床—大西洋中脊的TAG热液地区, 富Zn硫化物中有达 $1 \times 10^{-6}$ 的Pd, 高温( $>300^{\circ}\text{C}$ )黑烟囱的热液沉积地区Pd含量稍低( $2.6 \times 10^{-9} \sim 136 \times 10^{-9}$ )。TAG硫化物的Ir和Pd含量大约是Juan de Fuca洋脊的25倍。俄罗斯乌拉尔南部的Uzelginsk块状硫

化物矿床中, Zn浮选尾矿中含有Pd  $318 \times 10^{-9}$ 、Pt  $188 \times 10^{-9}$ 、Ru  $21 \times 10^{-9}$ , 而分选重矿物中Pd  $1220 \times 10^{-9}$ 、Pt  $354 \times 10^{-9}$ 、Rh  $707 \times 10^{-9}$  (Vikentyev *et al.*, 2004)。巴布亚新几内亚的Manus盆地东部的VMS矿床中, Satanik Mills矿区的矿石平均含有Pd  $162.3 \times 10^{-9}$ 和Rh  $66.5 \times 10^{-9}$  (Pašava *et al.*, 2004)。在黄铜矿粘结的英安岩角砾岩(chalcopyrite-cemented dacite breccias)中含高达 $356 \times 10^{-9}$ 的Pd和 $145 \times 10^{-9}$ 的Rh, Cu、Pd、Rh之间显示出正相关性, 并且富铜的岩石总是比富Zn硫化物有高的Pd、Rh含量。

Pan and Xie(2001)研究了四个VMS矿床地区(日本Hokuroku的黑矿型Zn-Pb-Cu矿, 日本Shikoku的别子型Cu-Zn矿, 加拿大艾大略湖Manitouwadge的Cu-Zn-Au-Ag矿, 芬兰Outokumpu的Cu-Zn-Co矿床)含PGE的情况。与镁铁-超镁铁岩有关的富含黄铜矿的后三个矿床样品含Pd(高达 $1.8 \times 10^{-6}$ )、Rh(高达 $0.8 \times 10^{-6}$ )、Au(高达 $14 \times 10^{-6}$ )很高。但第一个矿床矿体赋存在长英质火山岩中, 贫PGE, 含量仅接近检出限, 含少量Au(达 $0.5 \times 10^{-6}$ ), 这可能说明原岩的组成控制PGE的含量。这与前人关于贱金属的研究结论一致(Franklin *et al.*, 1981; Ohmoto, 1996), 即VMS矿床中贱金属主要受原岩组份和它们在热液流体中的溶解度的控制(Franklin *et al.*, 1981; 王之田等, 1994; Ohmoto, 1996)。

VMS矿床中PGE和Au的最主要的特点是Au、Ir、Pd、Pt的强烈分离。Crocket(1990)指出现代海底热液硫化物中Au和Ir分异较大(Juan de Fuca洋脊中Au/Ir比值达到 $4.1 \times 10^4$ )。Pan and Xie(2001)对四个VMS含PGE矿床中富黄铜矿样品研究, 也发现了Au、Ir、Pt、Pd的这种分离现象, 最大的Au/Ir比值为 $1.08 \times 10^5$ , Pd/Ir比值达到 $2.95 \times 10^4$ , 或者比现代海底热液硫化物的比值(达990, Crocket, 1990)高很多, 而与镁铁-超镁铁岩有关的岩浆Cu-Ni硫化物矿床的Pd/Ir比值更低, 才为865(Barnes *et al.*, 1985)。铜镍硫化物矿床的Pd/Pt比值最高为2100, 比太古代含硫化物科马提岩(达2.9, Barnes *et al.*, 1985)的值高, 而Baikie的铜镍硫化物矿床的Pd/Pt比值仅为33(Trace and Wilton, 1990)。围岩的Au、Pt、Pd、Ir也表现出强烈分异的特点。含黄铜矿的堇青石-斜方闪石片麻岩中, Au、Ir、Pd、Pt也强烈分异(Au/Ir值为 $1.08 \times 10^5$ , Pd/Ir为 $2.95 \times 10^4$ , Pd/Pt为 $2.1 \times 10^3$ ), 与前人报道海底溢流热液硫化物的Au/Ir和Pd/Ir比值相似, 但比岩浆铜镍硫化物中比值高的多。

Crocket(1990)认为现代海底热液硫化物中Au和Ir之间强烈的分异主要由于在热液流体中Au的溶解度比PGE高, 而原岩的Au/Ir比值低(平均MORB的比值为30, Crocket, 1990; MORB硫化物为16, Peach *et al.*, 1990)。Pan and Wood(1994)计算了 $1\mu\text{g/L}$ 的海底热液流体在 $350^{\circ}\text{C}$ 时PdS的溶解度, 结果发现PdS的溶解度足够的高, 可以解释现代海底热液硫化物和古代火山成因块状硫化物矿床中Pd的富集, 这也说明Pt的溶解度在较大的温度范围内比Pd高或近似相等。Wood *et al.* (1992), Pan and Wood(1994)研究

多处 VMS 矿床,发现矿石中 Pd/Au 比值为 1.8 ~ 31,比 Crockett (1990) 和 Dobrovolskaya (1999) 报道的数值高,与海底热液流体中这些金属的溶解也不一致。这就说明这种强烈分异现象可能不能用海底溢流热液流体的金属溶解度不同来直接解释。Pan and Xie (2001),研究四个典型火山岩块状硫化物含 PGE 矿床,发现都受区域变质和变形作用控制 (Slack, 1993; Pan and Fleet, 1995; Zaleski and Peterson, 1995),富 PGE 和富 Au 的样品中都有晚期热液叠加作用的痕迹,芬兰 Outokumpu 矿床中石英脉中自然 Au 的出现,这些现象都支持元素的当地重新运移观点。这可能是导致 Au 和 PGE 强烈分异的原因。

### 1.5 黑色页岩型铂族元素矿化

黑色页岩型含 Au、Cu、Mo、Pb、Zn、PGE 等多金属矿物的矿床,大多在新元古代向前寒武纪过渡的时期产出在变质含碳早前寒武纪背斜轴状构造带控制区域(如俄罗斯干谷 (Sukhoi Log) 的 Au-PGE 矿床),或者受深大断裂构造带控制,深大断裂主要是新元古代弧后盆地和侵蚀台 (Steiner *et al.*, 2001)。所以矿石的沉淀和黑色页岩的围岩与构造和古大洋的变化有关,受全球事件,如新元古代雪球和前寒武纪大爆发控制 (Steiner *et al.*, 2001; Braun *et al.*, 2003)。构造活动和相关的内生流体熔融 (melting) 也是控制成矿的主要因素 (Distler *et al.*, 2004)。

该类型矿化与黑色页岩系密切相关。黑色岩系是富含有机质为特征的海相细粒沉积岩的总称。这些含矿黑色页岩最近被发现含有丰富的化石,如肉眼可见的细菌群,节肢动物海绵状和植物浮游动物等 (Steiner *et al.*, 2001; Braun *et al.*, 2003)。其中金属富集层,特别是镍、钼矿化层是铂族元素(包括金和银)富集的主要层位,其次为黑色页岩层(如下寒武统牛蹄塘组黑色岩系)。中国黔北黑色岩系金属富集层是铂族元素(包括金和银)富集的首选层位,绝大多数元素的浓集系数都是在金属富集层达到最大值,尤以 Os、Ru、Pt、Pd、Au 和 Ag 的富集程度最高 (易发成等, 2004)。黑色页岩型 Sukhoi Log 贵金属矿床是俄罗斯最大的 Au 富集矿床, PGE 的矿化主要在 Au 矿化的外围 (Distler *et al.*, 2004)。富 PGE 层位一般产于矿体的下部。矿石富含有机碳、磷质、粘土和云母类矿物、多种金属元素和微生物化石。

俄罗斯干谷 VMS 黑色页岩 Au-PGE 矿床金属硫化物中 Pt 含量最高达  $8.3 \times 10^{-6}$ , Pd 达  $0.52 \times 10^{-6}$ , 为典型的 Pt-Pd 型分配模式 (Distler *et al.*, 2004)。有 Pt 异常,铂族元素大多是地壳来源,表现为正 Pt 异常,  $Pt/Pt^*$  远大于 1。而地幔来源的 Pt 异常为负值,接近 1 或小于 1 (Jiang *et al.*, 2003)。

黑色页岩中发现贵金属矿床大多有如下共同点: 1. 矿化具层状性质; 2. 经常与含碳的原始沉积岩共生; 3. 矿石为多组分的,即金、银、铂族金属、放射性和稀土元素、镍、铜、铬、钒、钼、铅、钨、钴结合在一起; 4. 矿石产在围岩交代蚀变带和分散硫化物矿化带或硫化物-砷硫化物矿化带中。

俄罗斯干谷矿床中发现的主要的金属成矿元素包括: Au、Ag、Fe、Ni、Co、Cr、Ti、Pt、Pd、Zn、Cu、Pb、Sn、Mo、Zn、W、REE 和 Zr (Distler *et al.*, 2004)。在早期阶段,大多数金属以自然金属或金属互化物的形式沉淀,然后为硫酸盐,最后变为硫化物。主要的铂族元素矿物为自然铂、砷铂矿、硫铂矿、Pt-Fe-Cu 合金、Pt-Fe 合金。自然金属组合包括自然金、自然铂、Pt-Fe-Cu 合金和稀有矿物,如自然铬、铁和钨, Sn 和 Sb 合金, Ni 和 Sb 合金。自然金属在极度还原的环境下形成,受硫活性的影响。碲金矿、碲银矿、碲金银矿和针碲金银矿也有出现。加泰罗尼亚 Prades 山的 Llandoveryan 黑色页岩有变质层状硫化物矿床矿石含 Zn、Cu、Pb、Au、Ag、PGE 等多金属 (Canet *et al.*, 2004)。铂族金属在该类矿床中的赋存状态普遍有两种认识,一种是吸附于有机质中的金属-碳络合物中,另一种是铂族金属分散于成矿硫化物中 (Distler *et al.*, 2004)。

有机质对成矿物质的运移、富集和沉淀有重要的作用 (Distler *et al.*, 2004)。还原反应可以导致自然金属的形成。通过 C 同位素的测试,可得 Sukhoi Log 矿床流体中  $\delta^{13}C_{carb} = -1.1\%$ ,  $\delta^{13}C_{org} = -24.9\%$  (Distler *et al.*, 2004),提供了碳的两个来源的证据,即游离的和可溶的有机质。Pt 和 Au 富集与有机碳的含量没有明显的相关性。Koide *et al.* (1987) 报道,在现代缺氧沉积岩中, Re 富集为  $(2 \sim 127) \times 10^{-9}$ , 平均为  $50 \times 10^{-9}$ 。在缺氧黑色海水沉积物中, Re 为  $(20 \sim 184) \times 10^{-9}$ 。Colodner *et al.* (1990) 在黑海和 Ceara Rise 富有机质含金属的沉积岩中都没有发现 PGEs 和有机碳之间明显的相关性。同样的, Cohen *et al.* (1999) 也报道,有机碳含量和 Re、Os 富集没有明显的关系。可能 PGEs 富集在含有机质的沉积岩中,是由于氧化-还原反应,而不是由于有机质的聚集或络合作用 (Piper, 1994; Cohen *et al.*, 1999)。但还原环境和低的 PH 值利于 PGE 沉淀 (Van der Flier-Keller, 1991), 这在前寒武纪缺氧的洋底酸性海相热液流体和 Ni-Mo 硫化物矿床中富 PGE 都得到了证实。

铂族元素碳质原始地幔配分模式为 Pt-Pd 型 (图 2)。块状岩、黑色页岩的配分曲线近于水平,金属富集层表现为两端高中间低 (易发成等, 2004)。

中国 Ni-Mo 硫化物矿体的 Pt/Pd 和 Au/Pd 大致为 1,与海水的比值接近 ( $Pt/Pd = 0.8$  和  $Au/Pd = 0.3$ ) (Jiang *et al.*, 2007)。Pt/Pd 比值在与镁铁-超镁铁岩有关的铜镍硫化物矿床中大致为 1 (Barnes *et al.*, 1985; Brüggmann *et al.*, 1989)。中、西太平洋的 Fe-Mn 结核的比值约为 100 (Yao *et al.*, 2002)。海相热液流体有潜力提供硫化物矿石中重要的 Os 和其它 PGE。可是目前只有 Juan de Fuca Bridge 发现有海相热液流体富集 Os。PGE 分配模式和 Os 同位素数据说明,循环海水与热的大洋地壳反应,促使 Os 和其它 PGE 的运移 (Brüggmann *et al.*, 1998; Cave *et al.*, 2003; Pašava *et al.*, 2004)。Distler *et al.* (2004) 也由 Re-Os 同位素分析得出,硫化物为海水和热液流体的混合作用所得到的。



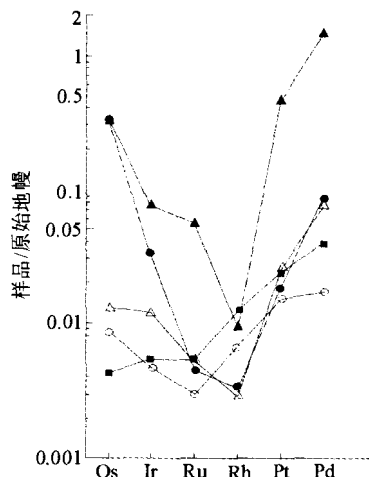


图2 黔北下寒武统牛蹄塘组黑色岩系铂族元素碳质原始地幔配分曲线(据易发成等,2004;原始地幔值据 Barnes *et al.*,1988)

Fig.2 Primitive mantle-normalized PGE patterns of the Lower Cambrian Niutitang Formation Black shale (after Yi *et al.*, 2004; primitive mantle date after Barnes *et al.*, 1988)

黑色岩系有关的多金属 Ni-Mo-PGE-Au 矿床的成矿模式有多种说法:超陆壳碰撞来源(Fan *et al.*, 1984),海底热液喷发来源(Coveney *et al.*, 1992; Lott *et al.*, 1999; Steiner *et al.*, 2001; Coveney, 2003; Jiang *et al.*, 2003, 2006),成岩流体流动来源(Horan *et al.*, 1994),海水沉淀/聚集来源(Mao *et al.*, 2002; Lehmann *et al.*, 2003)。成矿金属元素的来源有两种观点:1. 热液喷气来源 2. 海水堆积元素的模式(Jiang *et al.*, 2007)。要达到金属富集因子为  $10^6 \sim 10^9$ ,海水堆积的沉积速度相对慢。唯一的一个海水中金属富集的例子,为大洋底的 Fe-Mn 地壳,富集因子  $> 10^7$ 。海水堆积金属富集的机制一般认为是 Fe-Mn 的氧化物和氢氧化合物吸附,它们与金属 Co、Ni、Cu、Zn 和 PGE 元素以慢慢增加的速度共沉淀,这种共沉淀一般为  $(1 \sim 10) \text{ mm/Ma}$ ,但没有数据可以证明硫化物以这么慢的速度从溶液中沉淀出,相反硫化物以很快的速度从海相热液体系中沉淀出来。所以热液喷气来源更有可能。

## 2 内生 PGE 矿床的岩浆演化及成矿

### 2.1 岩浆演化

许多学者认为,PGE 主要集中在原始岩浆硫化物中,即使是在硫含量很低的铬铁岩中也是如此(Barnes *et al.*, 1985; Naldrett, 1989; Barnes and Maier, 1999)。而硫化物仅占地幔的 0.05% (硫化物是可溶的,但不是所有的硫化物都能溶解于部分熔融的玄武质岩浆,在上地幔的压力情况下大约可以溶解最多  $1000 \times 10^{-6}$  的硫)(Lorand, 1990),即使 PGE

在硫化物熔融时有高的分配系数( $1 \times 10^4$ , Barnes and Maier, 1999),地幔熔融时 PGE 还是大量的留在地幔,而产生的玄武质岩贫 PGE。所以要有相对高的地幔部分熔融(25%, 据熔融发生的深度),才能阻止 PGE 残留在地幔中,而提供足够的 PGE。这种高程度的地幔部分熔融产生了科马提岩和富 Mg 玄武岩岩浆,所以重要的 PGE 矿(Bushveld, Great Dyke, Stillwater)都与含 MgO 高的岩浆(富 Mg 玄武岩)有关。

Maier (2005) 指出形成 PGE 矿床的首要前提是地幔岩浆富含 PGE,在地幔部分熔融过程中,分布在地幔的 PGE 大量进入熔体。第二个前提是在岩浆侵入到地壳之前没有发生硫化物的饱和从而丢失 PGE。这取决于岩浆演化过程中 S 的溶解度。岩浆侵入到地壳,对于岩浆型的 PGE 矿床来说,只有 S 饱和才能使硫化物熔体分异而富集 PGE,促使 PGE 矿床形成。玄武质岩浆中 S 的溶解度是随着压力降低而升高,随温度升高而增加,而温度对 S 溶解度影响远小于压力的影响,随着岩浆的固结,玄武质岩浆中 S 的溶解度升高(Mavrogenes and O'Neil, 1999),所以无论源于基性-超基性的原始地幔源区岩浆是否饱和,侵入到地壳的岩浆都是硫不饱和的(Maier, 2005)。形成 PGE 矿床需要岩浆中 PGE 含量的多少,由于缺少 PGE 矿化侵入体中原始岩浆的组分的数据(仅有 Bushveld 母岩大概含  $(10 \sim 15) \times 10^{-9} \text{ Pt}$  和  $\text{Pd}$ ),尚无法清楚知道。

而导致硫饱和的机制有:

(1) 在岩浆演化的过程中,硅酸盐和氧化物的分异促使岩浆中 S 含量不断升高。实验证实,随着铬铁矿的沉淀,FeO 含量降低硫化物熔体中 S 达到饱和。

(2) 岩浆 S 和  $\text{Fe}^{2+}$  是密切相关的(Shima and Naldrett, 1975)。富 Fe 矿物的分异(橄榄石、辉石、磁铁矿、铬铁矿)可能导致 S 溶解度的降低,而产生 S 的饱和(Li *et al.*, 2001)。在层状侵入体中,堆晶磁铁矿的出现与 S 含量急剧的升高是一致的(Maier *et al.*, 2003; Maier, 2005)。

(3) 岩浆混染引发 S 饱和。通过熔体的液化作用或者含硫围岩的混染导致外来硫的加入,而产生 S 饱和(Lesher and Campbell, 1993; Ripley, 1999)。也可能是外来的围岩 Si 加入,降低了岩浆中硫的溶解度(Li and Naldrett, 1993)。由于混染导致氧逸度的增加,结果富 Fe 的铬铁矿和磁铁矿分异,降低了 FeO 的含量,这样就降低岩浆运移 S 的能力(Buchanan and Nolan, 1979)。许多地壳混染证据分别已在诺里尔斯克、萨德伯里、金川等地区得到了广泛的同位素、稀土元素、微量元素等资料的证实(汤中立和李文渊, 1995; Naldrett and Lightfoot, 1999a; Naldrett *et al.*, 1999b)。地壳物质混染和围岩中硫的混入对硫化物从铁镁质岩浆中熔离并沉降到岩体底部成矿有重要贡献,大量岩浆不断地通过岩浆房并经历相似的过程是形成巨大矿床的根本所在(Lightfoot and Hawkesworth, 1997; Naldrett and Lightfoot, 1999a)。但岩浆的混染对 S 过饱和的影响程度至今还不很确定(Maier, 2005),有些侵入体显示明显的地壳成分,而有些却没有。

(4)不同成分,S不饱和的岩浆的混合导致S的饱和(Li *et al.*, 2001)。不同成分岩浆的动力学特征,由岩浆房中新岩浆和已分离的岩浆的相对密度决定。多期的岩浆,如果密度大于早期的岩浆,直接铺在岩浆房的底部;如果密度小于早期的岩浆,以喷流、热泡或底辟的形式穿过分离的岩浆而上升,直接导致不同成分岩浆的混合。Cawthorn *et al.* (2002)对已有数据进行了重新计算,发现Bushveld地区S不饱和的富Mg玄武岩浆和当地岩浆的混合,结果没有达到S的过饱和。但是Li and Ripley(2005)的研究则揭示出这种混合可以达到S饱和。

含矿岩浆侵位期间和侵位之后,S达到饱和,相当一部分的硫化物熔体分馏发生在含矿侵入体中,也有部分液态硫化物运移到了含矿侵入体之外,在这些岩体底部附近的裂隙中和角砾岩带里聚集起来,形成了一些重要的半块状到块状硫化物透镜体。

## 2.2 PGE 富集与成矿

PGE族元素主要形成独立矿物相,硫、砷、碲、铋、锑化合物和金属互化物产出。主要矿物有砷铂矿、碲铋锑铂矿、碲钼矿、硫铂矿、硫镍钼铂矿、锑钼矿、硫砷铋矿、碲铂矿等,并与金属硫化物密切共生或包裹于硫化物矿物中(主要为磁黄铁矿和镍黄铁矿、黄铜矿)(Penberthy and Merkle, 1999; Song *et al.*, 2004),或者出现在硫化物与硅酸盐的边界或者硫化物矿物颗粒的裂隙中(Seabrook *et al.*, 2004)。

岩浆温度下,金属元素以硫化物、氧化物、氯化物、氟化物和自然元素形式运移。自然体系中Ni和PGE随着S含量的增加,迁移数量增加的现象说明,Ni、PGE可能以硫化物的形式迁移。相反,Cu、Au相对的与 $f_{S_2}$ 没有密切联系,说明它们可能以金属(metal)的形式迁移(Candela, 1994; Williams and Heinrich, 2005)。多种因素导致PGE富集,据Fleet *et al.* (1999),岩浆早期硫化物熔体的分离导致PGE元素富集(Ir、Pd)。但不能仅靠硫化物熔体的分离解释PGE-Au在层状杂岩体中的富集,Ni、Cu、PGE、Au迁移的同时也受体系中温度、Ni和Cu含量、体系中其它组分和硫逸度等因素的控制(Peregoedova and Barnes, 2006)。有些研究者认为富Cu、Au和Pd是由于后期流体对金属元素的重新分配,岩浆流体初步富集了PGE,形成主要的硫化物矿石,硫化物又受后期流体的再运移,PGE和Au等金属元素溶解在硫化物中,重新运移、沉淀形成Cu-Pd矿床(Boudreau, 1988; Lavigne and Michaud, 2001)。Hanley *et al.* (2005)确定富Cl流体的重要性,Au和Pt在富Cl卤水和800℃的Cl蒸汽中高度溶解。Cl如果存在,Cu比Ni迁移速率大(Fleet and Wu, 1995)。当Fe-Ni-Cu-S体系中存在 $SiO_2$ -NaCl饱和的水成流体时,Ni团块的迁移非常低(Ballhaus *et al.*, 1994)。Peregoedova and Barnes (2006)证明在无Cl流体中蒸汽团块倾向于迁移Ni,与Fleet and Wu(1995)的研究结果一致。另有人认为,蒸汽大量的运移S和其它的金属元素,形成岩浆Ni-Cu矿床,并且除了成

矿的相对浅层环境下,PGE在地幔结核中的行为也可能受蒸汽物质运移的影响。如俄罗斯的Noril'sk(Grinenko, 1985)、Pechenga(Barnes *et al.*, 2001)和美国的Duluth(Theriault *et al.*, 2000)。在这些矿床中,S和Cu、Pd等通过蒸汽从围岩中被运移到岩浆中(Barnes *et al.*, 1997)。Wood(1987)报道蒸汽团以氯化物杂岩形式运移PGE,对富集镁铁质火成杂岩(Stillwater and Bushveld)中的PGE起重要作用。Eliopoulos (2005)也指出钙碱性斑岩铜矿中Pd和Au的富集部分由于挥发性物质的迁移。许多人认为Pd和Cu在岩浆温度含矿体系中是易迁移元素,但是实验证据却少有或不支持Pd和Cu比其它PGE更易迁移的观点(Peregoedova and Barnes, 2006)。

Fe-Ni-Cu硫化物体系中硫蒸汽对PGE和Au的运移能力和速度都有所不同(Peregoedova and Barnes, 2006)。硫蒸汽对金属的迁移能力主要受元素组合的控制。在贫Ni、Cu体系中,元素组合主要是单硫化物固熔体和Au、Pt合金,迁移顺序 $Au > Pt > Pd > Rh = Ir = Ru$ ,  $Cu > Ni$ 。在富Ni、Cu体系中,元素组合主要是单硫化物固熔体和液态贱金属硫化物,迁移顺序为 $Au-Pt-Pd > Rh = Ir = Ru$ 。Ni行为主要和 $f_{S_2}$ 有关,硫逸度低时,Cu比Ni移动数量多,硫逸度高时,Ni比Cu移动数量多。如果硫蒸汽体系中只包括Au合金和单硫化物固熔体,Cu比Ni的迁移快10倍,Au比Pt、Pd迁移快10倍,Pt、Pd比Rh、Ru、Ir迁移快10倍。如果S含量比较低,蒸汽中形成Pt合金,则Pt比Pd迁移慢。当蒸汽中包括单硫化物固熔体和液体硫化物时,PGE元素迁移都较快,但是Ni比单硫化物固熔体合金体系中迁移快,出现液态硫化物,Au的迁移反而变慢。

## 2.3 岩浆热液对PGE富集的作用

Sassani and Shock(1998)系统地分析了低温到高温热液作用条件下铂族元素的热力学性质,表明铂族元素硫化物在热液中的溶解度随温度增高而增加,随压力降低而减小。但热液对PGE转移量的主要限定因素是热液的性质和热液期持续的时间。

富Cl流体中Pd、Pt的溶解性有许多人做过研究和实验(Fleet and Wu, 1993; Baker *et al.*, 2001),层状侵入体中PGE矿床可能由后期岩浆或者热液流体沉淀而形成(Vermaak, 1976; Von Gruenewaldt, 1979)。其证据有伟晶状的Merensky Reef,暗示是富流体的;富Cl磷灰石与Reef层共生(Boudreau *et al.*, 1986);Merensky Reef的辉石中REE富集(Mathiez, 1995)。Mungall(2002)研究发现,Stillwater杂岩体J-M层全岩 $\delta^{18}O$ 值低,黄铜矿交代针铁矿,矿化层中斜长岩 $\delta^{18}O$ 值升高,硫化物和斜长岩中Pb不平衡,这些都说明二次热液蚀变作用对亲铜元素的富集所起的作用比以前认为的要大。Polovina(2004)研究发现,Stillwater杂岩体在PGE矿化的J-M层也发现有岩浆后期蚀变改造现象的存在。在蚀变强的区域,PGM多与蚀变的矿物(如绿泥石等)相互交生,

并且认为蚀变的强度与 PGE 的品位是呈负相关的。四川大岩子的 PGE 矿有低温成矿的特点,PGM 主要产出在较低温度下的矿物组合,微晶石英/玉髓、褐铁矿矿物之间,同时发现孔雀石、蓝铜、褐铁矿等氧化次生矿物(郭利果等,2006)。

Boudreau *et al.* (1999), Ballhaus *et al.* (1995) 和 Willmore *et al.* (2000) 都提出一种模式,即在堆积岩固化的过程中,其间的熔体可能变得 S 饱和,而富 Cl 流体向上运移与分异程度低的堆积岩之间的流体混合,又回到 S 不饱和的状态,进一步汲取 S 和 PGE 向上运移至矿化层而沉淀成矿。

岩浆后期的热液蚀变会改变 PGE 的含量和品位。但是典型的 PGE 矿床一般没有遭受区域上的热液蚀变作用,所以低温热液对区域成矿作用不大。目前看来,单纯热液成因的 PGE 矿床很少见,富矿更少。

2.4 PGE 元素的分布与地幔岩浆的部分熔融和岩浆的结晶分异的关系

PGE 在部分熔融和分离结晶过程中的地球化学性质,不同地区的研究成果还存在较大的差异。PGE 主要以硫化物或合金的形式赋存于地幔岩石中,其分布不均匀。因此单一的依靠 PGE 与 MgO、Cr、Ni 的相关性来探讨部分熔融、分离结晶过程中橄榄石、尖晶石、铬铁矿对 PGE 分异的影响是不全面的,必须综合考虑熔体相的硫是否达到饱和,在演化过程中是否发生了出熔。

Naldrett *et al.* (1979) 和 Crocket (1979) 提出 PGE 的分异是由不同程度的部分熔融造成的。自然体系中,PGE 在硫化物、硅酸盐熔体中的分配系数和特征还不是很清楚。据 Brenan *et al.* (2003, 2005), PGE 在橄榄石/熔体中的分配情况不同, Ru、Os、Ir 与橄榄石相容,而 Pt、Pd、Au 与橄榄石不相容。实验体系中(1400℃,持续 24~135h) PGE 在橄榄石/熔体中的分配系数( $D_s$ ),  $D_{Ru} = 1.7 \sim 1.8$ ,  $D_{Pt} = 0.08$ ,  $D_{Pd} = 0.03$ ,  $D_{Rh} = 2$ ,  $D_{Re} = 0.0001$ ,  $D_{Os} < 0.1$ ,  $D_{Ir} = 0.8/1.8$ ,  $D_{Au} = (1 \sim 2) \times 10^{-3}$  或者更低,这与自然体系和其它实验的数据(Walker *et al.*, 1991; Righter *et al.*, 2004)一致。PGE 在橄榄石熔体中的分配系数遵循  $D_{Rh} > D_{Ru} \gg D_{Pd} \sim D_{Re} \sim D_{Pt}$ 。铂族元素是很强的亲硫元素,许多实验数据得出,它们在硫化物/硅酸盐熔体中的分配系数达到  $10^3 \sim 10^5$  (Stone *et al.*, 1990; Peach *et al.*, 1994)。Pd 在硫化物和硅酸盐熔体中的分配系数约为  $3.5 \times 10^4$  (Keays, 1995), Cu 为 245~1383 (Peach *et al.*, 1990), Au 为  $1.6 \times 10^4$  (Bezmen *et al.*, 1994) (表 2)。Barnes *et al.* (1985) 指出,如果部分熔融和分离结晶是影响 PGE 分异的因素,那么铂族矿和其它矿物中的 PGE 分异特征必须符合熔点高低的排列顺序: Os > Ir > Ru > Rh > Pt > Pd。

PGE 分异与硫化物组分的关系密切。硫化物熔体中 Ni 含量增加对 Ir、Au、Pd、Pt、Os、Rh 影响不大。Cu 对它们的影响较 Ni 大,随着硫化物熔体中 Cu 含量增加, Pd、Rh、Ir 含量降低, Au 含量增加。硫化物熔体中贵金属含量的增加对 Pt

表 2 Pd、Pt、Au 在硫化物/硅酸盐熔体中的分配系数

Table 2 Partitioning parameters in sulfide/ silicate melt of Pd、Pt、Au

$D_{Pd}$	$D_{Pt}$	$D_{Au}$	岩石类型	文献
$>1 \times 10^6$	$>1 \times 10^6$		J-M 层	Barnes <i>et al.</i> (1985)
216~295	268~360		科马提岩	Ross and Keays (1979)
$4 \times 10^3$	$2.1 \times 10^4$		Merensky 层	Sharp (1982)
$5.6 \times 10^4$	$2.1 \times 10^4$		UG2 铬铁矿层	Sharp (1982)
$5.1 \times 10^4$	$>1 \times 10^6$	$1.6 \times 10^4$	实验	Bezmen <i>et al.</i> (1994); 喻钢和杨晓勇 (2007)
$8.8 \times 10^4$	$9.1 \times 10^3$		实验	Stone <i>et al.</i> (1990)
$5 \times 10^4$	$4.6 \times 10^4$	$3 \times 10^3$	实验	Fleet <i>et al.</i> (1991, 1999)
$3.5 \times 10^4$			实验	Peach <i>et al.</i> (1990)
$3.5 \times 10^4$	$1.38 \times 10^4$		拉斑玄武岩系列	Vogel and Keays (1997)
$3.5 \times 10^4$	$7.6 \times 10^4$		辉石岩	谢烈文 (2001)

影响不大。硅酸盐熔体中 MgO 的含量增加,对 Ir、Au 的影响也不大 (Brenan *et al.*, 2003)。

岩浆早期结晶阶段, IPGE (Os, Ir, Ru, Rh) 禁锢在难熔相中,如橄榄石和尖晶石,而 PPGE (Pt, Pd) 以硫化物形式进入熔体相。Brügmann *et al.* (1987) 等的研究也表明 Ir 和 Ru 在橄榄石中是相容的,两者的分配系数分别为  $1.8 \pm 0.6$  和  $1.6 \pm 0.6$ 。在加拿大南部 Cape Smith 带,橄榄石斑状玄武岩的 Ir 含量高于斑岩或斜长石斑状玄武岩。Ir 与 Mg、Ni、Cr 显示较强的正相关性,这说明 Ir 分配到橄榄石或铬铁矿中。而 Pt 和 Rh 与亲石元素之间并不存在任何关系,表明 Rh、Pt 和 Pd 主要受硫化物出熔作用控制。然而 Keays (1982) 分析地幔捕虏体中的矿物相,包括橄榄石、尖晶石和石榴石,没有发现一件样品富集 Ir,且在所有地幔矿物中的 PGE 总含量小于全岩实测值,所以他们认为 70% 的 Pd 以硫化物的形式存在,而 Ir 仅 30%,控制 Ir 的其它相并不清楚,可能以难熔相(如合金)的形式存在,在岩浆早期分异,橄榄石结晶时成核。然而 O'Neill *et al.* (1995) 认为在一定氧逸度  $f_{O_2}$  条件下, Ir 具有较高的溶解度,并不能形成 Ir-Os 合金,而是  $Ir^{2+}$  取代橄榄石中 Mg 的位置。Barnes *et al.* (1985) 也提出 Ir、Ru 和 Rh 可能以包裹体的形式存在于橄榄石中。Capobianco *et al.* (1994) 认为, Ru 和 Rh 在尖晶石中是相容的,其分配系数分别为 20~4000 和 90~370,而 Pd 却不相容 ( $D_{硫化物/熔体} = 0.02 \sim 0.7$ )。来自造山带橄榄岩中高 Cr 和高 Al 的铬铁矿也显示 Ir、Ru、Rh 的含量高于 Pt 和 Pd。然而大量的岩石学和地球化学研究证实, Ir、Ru 和 Rh 并不进入橄榄石、尖晶石的晶格,而以硫化物包裹体或合金的形式存在,表明橄榄石、尖晶石对 Ir、Ru 和 Rh 的分离结晶并无影响。

除了熔体的组分,结晶分异时的氧逸度、硫逸度、温度对 PGE 和 Au 的化学行为也都有影响 (Brenan *et al.*, 2003)。铂族元素在部分熔融和结晶分异中的行为在很大程度上取决于 S 在岩石中的行为 (Barnes, 1990)。经历过 S 饱和的样品,

PGE 含量与 S 有显著的相关性,而没有经历过 S 饱和的样品, PGE 受硫化物控制程度不明显,或者硫化物和硫丰度不是主要的影响因素。温度对 Ir、Pt、Au 的影响不如其它 PGE 大。 $f_{O_2}$  对 Ir、Au、Pd、Pt、Os 的影响较其它 PGE 小 (Brenan *et al.*, 2005)。Mungall *et al.* (2005) 的实验研究也发现氧逸度对 Ni、Cu、Au 和 PGE 在单硫化物固熔体和硫化物熔体间的分配系数变化影响比较小。

### 3 PGE 矿床研究存在的问题分析及前景展望

PGE 在地球中丰度较低, PGE 矿床研究程度不高, 成矿模式尚不成熟, 采冶技术也还不完善, 致使 PGE 矿床研究进展缓慢。但是随着各个领域, 尤其是高精尖技术领域对 PGE 的需求, PGE 被越来越多的人所重视。2004 年在意大利佛罗伦萨召开的第 32 届国际地质大会“讨论镁铁质-超镁铁质岩石与成矿”专题和 2004 年于香港召开的关于镁铁-超镁铁岩中岩浆成矿体系最新成果的会议, 均有许多关于 PGE 成矿的文章。相关研究方兴未艾。

#### 3.1 PGE 矿床研究存在的问题分析及发展方向

PGE 矿床研究还有许多问题有待解决, 概括起来主要有如下几个方面:

(1) 成矿 PGE 的物质来源? 原始地幔 PGE 含量很低, Pt  $7.1 \times 10^{-9}$ , Pd  $3.9 \times 10^{-9}$  (Barnes *et al.*, 1988), 而大陆地壳则更少, 可是 PGE 在特定岩相中可以富集如此多倍 (最高可达  $7 \times 10^{-6}$ )。目前大部分学者认为幔源的高镁岩浆提供成矿物质, 但也有低温成矿的特例, 四川大岩子 PGM 主要产出在较低温度下的微晶石英/玉髓、褐铁矿矿物组合之间, 同时发现孔雀石、蓝铜、褐铁矿等氧化次生矿物 (郭利果等, 2006)。可以通过 Cu、Fe 等稳定同位素分析, 结合 S、Pb、Sr、Nd、C 等同位素示踪来确定其来源。铂族元素中 Os 元素本身也是很好的示踪元素, 地壳相对富 Re, 混入越多地壳物质, 产生放射性  $^{187}\text{Os}$  含量越高, 相应  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  初始值也发生变化。 $\gamma\text{Os}$  是指示地壳物质加入成矿体系的一个重要参数 (Walker *et al.*, 1989, 1994), 所以可用 Re-Os 同位素示踪成矿物质来源。

(2) PGE 矿床的富集机制? Bushveld 杂岩体中关键带和下部带含有高的 PGE 和丰富的 PGM, 但是  $S < 100 \times 10^{-6}$  (Maier and Barnes, 1999), 可能是在停滞的岩浆房或者岩浆的通道中, 岩浆在侵位之前发生硫化物的饱和, 硫化物在上升侵位过程中被拽出。而 Barnes *et al.* (2001) 提出, 硫化物可能被包裹在玄武质的熔体中而向上运移。于是分离出的硫化物在上升的过程中可能被熔体包裹, 而进一步汲取硫化物, 到矿化层成矿。另外, 壳源物质的混染和岩浆通道中的交换作用对 S 饱和起多大作用? 是否还提供成矿金属元素? 可以考虑 PGE 在岩浆演化过程不同阶段中的物理和化学性

质, 结合实验室模拟、观测各铂族元素的地化行为和取得的大量地化数据, 综合讨论 PGE 的富集与成矿。

(3) PGE 的赋存状态如何? 在地幔、地壳、矿石中分别以什么自然金属或化合物的形式出现? 选取可能赋存贵金属 Pd、Pt 的矿物, 利用 X 射线衍射、扫描电镜、化学物相分析、电子探针化学成分等方法进行分析。

(4) 镁铁-超镁铁岩 PGE 富集模式一般为 Pt-Pd 型, 即 Pt-Pd 含量高于其它四种元素。玄武质岩浆分馏出来的液态硫化物会富含 Pt、Pd 和 Au。单硫化物固熔体堆晶岩则会富含 Os、Ir、Ru 和 Rh, 而 Ni 大致均匀地在两者之间分配 (Barnes, 1988)。Pd 和 Au 在硫化物中的分配系数大致相当, 而 Pt 的分配系数比 Au 要高两个数量级 (Bezmen *et al.*, 1994; 喻钢和杨晓勇, 2007), 它们的富集呈正相关。Au 和 PGE 都为贵金属, 且 PGE 的富集一般伴随着 Au 的富集, Au 的成矿对 PGE 矿床有什么借鉴意义? 是否有相关性? 比较典型矿床的 Au 含量和 PGE 含量变化的关系, 总结研究程度相对较高的 Au 的地化行为和成矿, 指导 PGE 矿的研究。

(5) 大型层状岩浆 PGE-Cu-Ni 矿与小侵入体 Cu-Ni-PGE 矿的赋矿岩石为基性-超基性岩, 母岩也都为深源的富 Mg 的玄武质岩浆。它们的成矿都与镁铁质-超镁铁质岩有关。但层状杂岩体 PGE 品位较高, 小侵入体品位一般只达伴生。两种类型成因是否相同, 有何区别? 岩浆型 PGE 矿研究程度较高, 特别是大型层状杂岩体赋矿, 如何指导小岩体的进一步研究和找矿? 不是所有的层状杂岩体的镁铁质-超镁铁质堆积岩或简单基性-超基性侵入体都能形成 PGE 矿, 是否还有其它因素控制 PGE 矿床的形成? 涂光炽 (2000) 提出: 铂族成矿有无专属性? 是否所有的与基性-超基性岩有关的 Cu、Ni 硫化物矿床都含可工业利用的 PGE 矿化, 矿化的标志为何? 要进行大量的前人研究资料收集、整理, 总结其共性、特性, 结合新近发现的岩浆型 PGE 矿床的基本特征, 寻找 PGE 成矿的关键控制因素。

(6) 铬铁矿形成对 PGE 富集所起的作用还存在争议。铬铁矿结晶, 导致岩浆中  $\text{Fe}^{2+}$  含量减少, S 溶解度降低, 使原来未饱和的岩浆达到 S 饱和, 或者新的 S 未饱和的岩浆与富铬铁矿堆积岩相反应, 溶解硫化物, 形成 Fe-Ir-Os-Ru 单硫化物固溶体、Cu-Pd 硫化物熔体和 Pt-Fe 合金 (Peregoedova, 2004)。另有观点认为, 铬铁矿仅为富 PGE 硫化物的收集者 (Hiemstra, 1986)。Sattari *et al.* (2002) 根据实验观察认为, 铬铁矿中富 PGE 为一系列物理作用成矿, 铬铁矿结晶, 使得  $f_{O_2}$ 、 $f_{S_2}$ 、 $T$ 、 $P$  等物理条件变化, 导致 PGE 从硅酸盐熔体中结晶出。

(7) 斑岩 Cu-Au、Cu-Mo 矿富 PGE, 不同动力学背景下, 幔源岩石中铂族元素具有不同的分布型式 (储雪蕾等, 2001), 它的构造示踪已成功地运用于豆荚状铬铁矿的成因 (Zhou *et al.*, 1998)。虽然岛弧环境比大陆边缘型的斑岩铜矿富 Pt、Pd 和 Au, 但不同大地构造背景 PGE 的分配是否存在固定的模式? 目前的研究结果显示斑岩铜矿中 Pt、Pd 和



Au 在中高温、高盐度热液中以氯化物的形式搬运,但这是否具有普遍的意义,还需要做系统的研究。还需要对富含 PGE 的斑岩铜矿中流体包裹体的样品进行进一步的研究。

(8) 黑色页岩中都发现有磷灰石层的出现,以及在 J-M 层和 Merensky 层内和其下部都有氯磷灰石存在 (Boudreau and Meurer, 1999), 磷灰石的出现与 PGE 富集成矿的关系还不清楚? 有机碳与黑色页岩成矿的关系? 是作为运移的载体, Pt 和 Pd 可能呈有机金属化合物离子被碳质吸附形式存在 (梁有彬等, 1998); 还是有机碳分解促使氧化还原条件变化而使 PGE 沉淀 (Distler *et al.*, 2004)?

(9) 现代海底热液硫化物铂矿中, Au、Pt、Pd 和 Ir 之间强烈的分异, Crocket (1990) 认为主要由于在热液流体中 Au 的溶解度比 PGE 高。而 Pan and Fleet (1995) 研究典型的热液硫化物含 PGE 矿床, 发现大多受区域变质和变形作用控制, 富 PGE 和富 Au 的样品中都有晚期热液叠加作用的痕迹。造成 PGE 富集的主要因素是热液流体中 PGE 和 Au 溶解度的不同? 还是晚期热液影响 PGE 的富集?

(10) PGE 的分离预富集、分析测试的方法还需改进? 可有效分离、富集六个元素, 特别是分离 Os 的方法, 还需进一步研究。痕量 PGE 元素测试的有效方法尚待探寻。

### 3.2 我国西部 PGE 矿床找矿方向展望

从成矿条件与找矿潜力角度来看, 全球 PGE 产出的主要类型在我国均有分布, 但迄今我国 PGE 找矿取得的重大突破尚十分有限。前人对我国中、东部的 PGE 矿化规律作了诸多研究与找矿评价, 此不赘述。我国边远西部相应的工作程度要低得多, 而从成矿地质环境与相关矿床类型来看, 西部是具有很好的 PGE 成矿条件的, 这里侧重对西藏和新疆的 PGE 找矿方向作一简要分析和展望, 期望对相关勘查有所裨益。

众所周知, 我国新疆属于古生代增生型造山带。早古生代发育有多达十余条的蛇绿岩带, 西准噶尔萨尔托海产出有我国第二大的铬铁矿; 晚古生代俯冲增生期产有多个斑岩铜矿床和火山岩块状硫化物矿床, 北疆碰撞后二叠纪幔源镁铁质-超镁铁质岩体十分发育, 从东、西天山到东、西准噶尔均有分布, 我们已在东天山几处铜镍矿床中发现很好的 PGE 矿化显示 (唐冬梅等<sup>①</sup>); 而塔里木北缘和天山构造带石炭纪-三叠纪黑色岩系十分发育。因而新疆具有形成铂族元素矿床的条件, 矿化类型包括蛇绿岩套型、岩浆铜镍硫化物型、黑色岩系型、块状硫化物型以及斑岩铜金型等五种, 均具有很好的潜力。

我国西藏则产有我国最大的铬铁矿床, 罗布莎铬铁矿床产于雅鲁藏布江南岸蛇绿岩套橄榄岩和方辉橄橄榄岩中, 而青藏高原发现有雅鲁藏布江、班公湖-怒江、唐古拉等多条蛇绿岩带, 规模宏大, 目前白文吉等 (2004) 在罗布莎铬铁矿层中已发现多种独立的铂族矿物, 有迹象可能形成工业规模的富集。仁布、泽当、东巧等地蛇绿岩套值得系统探索。阿里地

区蛇绿岩套发育地段伴有很强的 Cr、Pt 地球化学元素异常, 地质大调查在班公湖带东段发现了多处铬铁矿-铂钯矿化线索。而班公湖带在古特提斯洋闭合阶段形成了岛弧背景的斑岩铜金矿, 其中多不杂-波隆矿区已达超大型规模, 从东南亚岛弧带相应的斑岩铜金矿伴生可观的 PGE 来看, 多不杂斑岩铜金矿具有形成 PGE 富集的条件, 我们正在进行有关的研究。

近年来在多种地质作用中都发现有 PGE 的富集, 所以在找矿方面, 不仅要注意与镁铁质-超镁铁质岩有关的岩浆型 PGE 矿床, 也要注意与镁铁质-超镁铁质岩有关接触型热液矿床。另外, 在多种热液矿床中伴有 PGE 矿化, 启示我们要加大对诸如斑岩型、夕卡岩型、浅成低温热液、块状硫化物等热液矿床 PGE 矿化研究与寻找的力度。PGE 给矿床学家、地球化学家、岩石学家提供了机遇和挑战。这就要研究不同地质背景、不同岩性建造中、不同地质作用下的 PGE 来源、运移、富集成矿的机制, 进一步丰富成矿理论, 为找矿提供科学的依据, 推动 PGE 勘查取得更大的突破。

可以预期, 通过针对性的研究探索及加强勘查评价, 我国特别是新疆和西藏 PGE 找矿一定会取得长足进展和实质性突破。

**致谢** 在本文成文过程中, 承蒙汤中立院士、丁奎首副研究员、李光明副研究员、漆亮研究员、许英霞博士、钱壮志教授、姜常义教授等给予鼓励和讨论启发, 审稿专家苏尚国教授等提出宝贵意见, 在此致以衷心感谢!

## References

- Armitage PEB, McDonald I, Edwards SJ and Manby GM. 2002. Platinum-group element mineralization in the Platreef and calcsilicate footwall at Sandsloot, Potgietersrus District, South Africa. *Trans. Inst. Min. Metall.*, 111: 36-45
- Augé T, Genna A, Legendre O, Ivanov KS and Volchenko YA. 2005. Primary platinum mineralization in the Nizhny Tagil and Kachkanar ultramafic complexes, Urals, Russia: A genetic model for PGE concentration in chromite-rich zones. *Econ. Geol.*, 100: 707-732
- Augé T. 1985. Platinum-group mineral inclusions in ophiolitic chromitite from the vourinos complex, Greece. *Canadian Mineralogist*, 23: 163-171
- B chl A, Brüggmann G and Batanova VG. 2004. Formation of podiform chromitite deposits: Implications from PGE abundances and Os isotopic compositions of chromites from the Troodos complex, Cyprus. *Chemical Geology*, 208: 217-232
- Bai WJ, Paul TR, Fang QS and Yang JS. 2004. PGE and base metal alloy in podiform chromitite in Luobusa ophiolite of South Tibet. *Acta Geoscientia Sinica*, 25(4): 385-396 (in Chinese)
- Bai WJ, Robinson PT, Hu XF, Zhou MF and Malpas J. 2000. The PGE and Base-metal alloys in the podiform chromitites of the Luobusa ophiolite, southern Tibet. *The Canadian Mineralogist*, 38: 585

① 唐冬梅, 孙赫, 秦克章. 2007. 镁铁-超镁铁岩型铂族矿床特点及东天山 Cu-Ni 矿床中 PGE 含量初步研究. 铂业高层论坛 (北京) 会议论文集

-598

- Bai WJ, Fang QS, Zhang ZM, Yan BG and Yang JS. 2001. Crystal structure of forsterite from podiform chromitite in Luobusa ophiolite of Tibet and its implications. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 20(1): 1-10 (in Chinese with English abstract)
- Baker DR, Barnes SJ, Simon G and Bernier F. 2001. Fluid transport of sulfur and metals between sulfide melt and basaltic melt. *Can. Miner.*, 39: 537-546
- Ballhaus C, Ryan CG, Mernagh TP and Green DH. 1994. The partitioning of Fe, Ni, Cu, Pt, and Au between sulfide, metal, and fluid phases: A pilot study. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58: 811-826
- Ballhaus Ch and Ulmer P. 1995. Platinum-group elements in the Merensky Reef: II. Experimental solubilities of platinum and palladium in Fe-S from 950 to 450 C under controlled  $f_{S_2}$  and  $f_H$ . *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(23): 4881-4888
- Barnes SJ and Lightfoot P. 2005. The formation of magmatic nickel-copper-PGE sulfide deposits. *Economic Geology*, 100: 135-154
- Barnes SJ and Maier WD. 1999. The fractionation of Ni, Cu and the noble metals in silicate and sulphide liquids. In: Keays RR, Lesher CM, Lightfoot PC and Farrow CEG (eds.). *Dynamic Processes in Magmatic Ore Deposits and Their Application to Mineral Exploration*, Short Course Notes. *Geol. Assoc. Can.*, 13: 69-106
- Barnes SJ and Maier WD. 2002. Platinum-group elements and microstructures of normal Merensky Reef from Impala Platinum Mines, Bushveld Complex. *J. Petrol.*, 43: 103-128
- Barnes SJ, Naldrett AJ and Gorton MP. 1985. The origin of the fractionation of platinum-group elements in terrestrial magmas. *Chemical Geology*, 53: 303-323
- Barnes SJ, Van Achterbergh E, Makovicky E and Li C. 2001. Proton microprobe results for the partitioning of platinum-group elements between monosulfide solid solution and sulfide liquid. *S. Afr. J. Geol.*, 104: 275-286
- Barnes SJ, Zientek ML and Severson MJ. 1997. Ni, Cu, Au and platinum-group element contents of sulphides associated with intraplate magmatism: A synthesis. *Can. J. Earth Sci.*, 34: 337-351
- Barnes SJ, Boyd R, Korneliussen A, Nilsson LP, Often M, Pedersen BB and Robins B. 1988. The use of mantle normalization and metal ratios in discriminating between the effects of partial melting, crystal fractionation and sulphide segregation on platinum-group elements, gold, nickel and copper: Examples from Norway. In: Prichard HM, Potts PJ, Bowles JFW and Cribb SJ (eds.). *Geo-Platinum*. Elsevier, London, 87: 113-143
- Barnes SJ. 1990. The use of metal ratios in prospecting for platinum-group element deposits in mafic and ultramafic intrusions. *Journal of Geochemical Exploration*, 37(1): 91-99
- Beane RE and Titley SR. 1981. Porphyry copper deposits. Part II: Hydrothermal, alteration and mineralization. In: Skinner BJ (ed.). *Econ. Geol.*, 75th Anniversary: 235-269
- Berzina NA, Sotnikov IV, Eliopoulos EM and Eliopoulos GD. 2005. Distribution of rhenium in molybdenite from porphyry Cu-Mo and Mo-Cu deposits of Russia (Siberia) and Mongolia. *Ore Geology Reviews*, 26(1-2): 91-113
- Bezmen NI, Asif M, Brügmann GE, Romanenko IM and Naldrett AJ. 1994. Distribution of Pd, Rh, Ru, Ir, Os, and Au between sulfide and silicate melts. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58: 1251-1260
- Boudreau AE and Meurer WP. 1999. Concentration of platinum-group elements by magmatic fluids in layered intrusions. *Econ. Geol.*, 94: 1830-1848
- Boudreau AE, Mathez EA and McCallum IS. 1986. Halogen geochemistry of the Stillwater and Bushveld complexes: Evidence from hydrous silicates and fluid inclusions. *J. Petrol.*, 27: 967-986
- Boudreau AE. 1988. Investigations of the Stillwater Complex: VI. The role of volatiles in the petrogenesis of the J-M reef, Minneapolis section. *Can. Mineral.*, 26: 193-208
- Brace TD and Wilton DH. 1990. Platinum-group elements in the Archean Florence Lake Group, central Labrador. *Canadian Mineralogist*, 28: 419-429
- Braun A, Chen J, Maas A and Waloszek D. 2003. Plankton from early Cambrian black shale series on the Yangtze Platform and its influences on lithologies. *Progress in Natural Science*, 13(10): 777-782
- Brenan JM, McDonough WF and Ash R. 2005. An experimental study of the solubility and partitioning of iridium, osmium and gold between olivine and silicate melt. *Earth and Planetary Science Letters*, 237: 855-872
- Brenan JM, McDonough WF and Dalpé C. 2003. Experimental constraints on the partitioning of rhenium and some platinum-group elements between olivine and silicate melt. *Earth and Planetary Science Letters*, 212: 135-150
- Brügmann GE, Arndt NT and Hoffmann AW. 1987. Noble metal abundances in komatiite suites from Alexo, Ontario and Gorgona Island, Colombia. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51: 2159-2169
- Brügmann GE, Birk JL, Herzig PM and Hofmann AW. 1998. Os isotopic composition and Os and Re distribution in the active mound of the TAG hydrothermal system, Mid-Atlantic Ridge. In: Herzig PM, Humphris SE, Miller D and Zierenberg RA (eds.). *Proceedings of the Ocean Drilling Program. Scientific Results*, 158: 91-100
- Brügmann GE, Naldrett AJ and MacDonald AJ. 1989. Magma mixing and constitutional zone refining in the Lac des Iles Complex, Ontario: Genesis of platinum-group element mineralization. *Economic Geology*, 84: 1557-1573
- Buchanan DL and Nolan J. 1979. Solubility of sulfur and sulfide immiscibility in synthetic tholeiitic melts and their relevance to Bushveld Complex rocks. *Can. Miner.*, 17: 483-494
- Campbell IH and Barnes SJ. 1984. A model for the geochemistry of the platinum-group elements in magmatic sulfide deposits. *Can. Mineral.*, 22: 151-160
- Candela PA. 1994. Combined chemical and physical model for plutonic devolatilization-a non-rayleigh fractionation algorithm. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58: 2157-2167
- Canet C, Alfonso P, Melgarejo JC and Belyatsky BV. 2004. Geochemical evidences of sedimentary-exhalative origin of the shale-hosted PGE-Ag-Au-Zn-Cu occurrences of the Prades Mountains (Catalonia, Spain): Trace-element abundances and Sm-Nd isotopes. *Journal of Geochemical Exploration*, 82: 17-33
- Capobianco CJ, Hervig RL and Drake MJ. 1994. Experiments on crystal/liquid partitioning of Ru, Rh and Pd for magnetite and hematite solid solutions crystallized from silicate melts. *Chem. Geol.*, 113: 23-43
- Cave RR, Ravizza GE, German CR, Thomson J and Nesbitt RW. 2003. Deposition of osmium and other platinum-group elements beneath the ultramafic-hosted Rainbow hydrothermal plume. *Earth and Planetary Science Letters*, 210: 65-79
- Cawthorn RG, Merkle RKW and Viljoen MJ. 2002. Platinum group element deposits in the Bushveld Complex, South Africa. In: Cabri LJ (ed.). *The Geology, Geochemistry, Mineralogy and Mineral Beneficiation of Platinum group Elements*, *Can. Inst. Min. Metall., Spec.*, 54: 389-429
- Chu XL, Sun M and Zhou MF. 2001. The platinum-group element geochemistry in chemical geodynamics. *Acta Petrologica Sinica*, 17(1): 112-122 (in Chinese with English abstract)
- Cohen AS, Coe AL, Bartlett JM and Hawkesworth CJ. 1999. Precise Re-Os ages of organic-rich mudrocks and the Os isotope composition of Jurassic seawater. *Earth and Planetary Science Letters*, 167: 159-173
- Colodner D, Boyle EA and Edmond JM. 1990. A study of some platinum group elements in marine sediments: The mobile nobles EOS. *American Geophysical Union*, 71(43): 1421
- Coveney Jr. RM, Murowchick JB, Grauch RI, Michael D, Glascock D and Denison JD. 1992. Gold and platinum in shales with evidence against extraterrestrial sources of metals. *Chemical Geology*, 99: 101-114
- Coveney Jr. RM. 2003. Re-Os dating of polymetallic Ni-Mo-PGE-Au

- mineralization in Lower Cambrian black shales of South China and its geological significance: A discussion. *Economic Geology*, 98: 661–665
- Crocket JH. 1979. Platinum-group elements in mafic and ultra-mafic rocks; Survey. *Canadian Mineralogist*, 17: 391–402
- Crocket JH. 1990. Nobel metals in seafloor hydrothermal mineralization from the Juan de Fuca and Mid-Atlantic Ridges; A fractionation of gold from platinum metals in hydrothermal fluids. *Canadian Mineralogist*, 28: 639–648
- Distler VV, Yudovskaya MA, Mitrofanov GL, Prokofev VY and Lishnevskii EN. 2004. Geology, composition, and genesis of the Sukhoi Log noble metals deposit, Russia. *Ore Geology Reviews*, 24: 7–44
- Dobrovolskaya MG. 1999. The noble metals and their distribution in Cumassive ore deposits of the south Urals. *Journal of Conference Abstracts*, 4: 490
- Eliopoulos DG and Eliopoulos ME. 1991. Platinum-group element and gold contents in the Skouries porphyry copper deposit, Chakidiki Peninsula, Northern Greece. *Econ. Geol.*, 86: 740–749
- Eliopoulos ME and Eliopoulos DG. 2000. Palladium, platinum and gold concentration in porphyry copper system of Greece and their genetic significance. *Ore Geol. Rev.*, 16: 59–70
- Eliopoulos ME. 1996. Platinum-group element distribution in chromite ores from ophiolite complexes; Implications for their exploration. *Ore Geology Reviews*, 11: 363–381
- Eliopoulos ME. 2005. Platinum-group element potential of porphyry deposits. In: Mungall JE (ed.). *Exploration for Platinum-Group Element Deposits*. Mineralogical Association of Canada, Short Course, 35: 203–245
- Fan D, Yang R and Huang Z. 1984. The Lower Cambrian black shales series and the iridium anomaly in south China. Development in Geoscience, International Geological Congress, 27th, Moscow. Beijing: Science Press, 215–224
- Fan D, Ye J and Liu T. 1992. Black shale series-hosted silver vanadium deposits of the Upper Sinian Doushantuo Formation, western Hubei Province, China. *Exploration Mining Geology*, 1: 29–38
- Fleet ME and Wu TW. 1993. Volatile transport of platinum-group elements in sulfide-chloride assemblages at 1000°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57: 3519–3531
- Fleet ME and Wu TW. 1995. Volatile mass transfer of precious metals at 1000°C: Speciation, fractionation and effect of base-metal sulfide. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59: 487–495
- Fleet ME, Crocket JH and Stone WE. 1991. Partitioning of palladium, iridium, and platinum between sulfide liquid and basalt melt; Effects of melt composition, concentration, and oxygen fugacity. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55: 2545–2554
- Fleet ME, Crocket JH, Liu MH and Stone WE. 1999. Laboratory partitioning of platinum-group elements (PGE) and gold with application to magmatic sulfide-PGE deposits. *Lithos*, 47: 127–142
- Francis D and Ludden J. 1995. The signature of amphibole in mafic alkaline lavas, a study in the northern Canadian Cordillera. *Journal of Petrology*, 36: 1171–1192
- Franklin JM, Lydon JW and Sangster DF. 1981. Volcanic-associated massive sulfide deposits. *Economic Geology 75th Anniversary Volume*, 485–627
- Frey FA, Haskin MA, Poetz JA and Gammons CH. 1996. Experimental investigations of the hydrothermal geochemistry of platinum and palladium: V Equilibria between platinum metal, Pt(II) and Pt(IV) chloride complexes at 25 to 300°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60: 1683–1694
- Griffiths JR and Godwin CI. 1983. Metallogeny and tectonics of porphyry copper-molybdenum deposits in British Columbia. Canada. *Jour. Earth Sci.*, 20: 1000–1018
- Grinenko LN. 1985. Sources of sulfur of the nickeliferous and barren gabbro dolerite intrusion of the northwest Siberian platform. *Int. Geol. Rev.*, 27: 695–708
- Guo LG, Liu YP, Su WC, Zhou GF, Ye L and Xu W. 2006. Characteristics of low temperature PGE-mineralization in DaYanZi, Sichuan Province, China: Evidence from BSE and ES microanalysis. *Acta Mineralogica Sinica*, 26(2): 203–209 (in Chinese with English abstract)
- Han BF, Ji JQ, Song B, Chen LH and Li ZH. 2004. SHRIMP zircon U-Pb ages of Kalatongke No. 1 and Huangshandong Cu-Ni-bearing mafic-ultramafic complexes, North Xinjiang, and geological implications. *Chinese Science Bulletin*, 49(22): 2324–2328
- Hanley JJ, Mungall JE, Spooner ETC and Pettke T. 2005. Fluid and melt inclusion evidence for platinum-group element transport by highly saline fluids and haline melts below the JM reef, Stillwater Complex Montana, U. S. A. In: Tormanen TO and Alapieti TT (eds.). *10th International Platinum Symposium, Extended Abstracts*, Oulu, Finland. Geological Survey of Finland, 94–97
- Hannington MD, Tivey MK, Larocque ACL, Petersen S and Rona PA. 1995. The occurrence of gold in sulfide deposits of the TAG hydrothermal field, Mid-Atlantic Ridge. *Canadian Mineralogist*, 33: 1285–1310
- Hawkesworth CJ, Lightfoot PC, Fedorenko VA, Blake S, Naldrett AJ, Doherty W and Gorbachev NS. 1995. Magma differentiation and mineralisation in the Siberian continental flood basalts. *Lithos*, 34: 61–88
- Herzig P, Hannington MD, Fouquet Y, van Stackelberg U and Petersen S. 1993. Gold-rich polymetallic sulfide from the Lau back arc and implications for the geochemistry of gold in sea-floor hydrothermal systems of the southwest Pacific. *Economic Geology*, 88: 2182–2209
- Hiemstra SA. 1986. The distribution of chalcophile and platinum group elements in the UG2 chromitite layer of the Bushveld Complex. *Econ. Geol.*, 81: 1080–1086
- Horan MF, Morgan JW, Grauch RI, Coveney Jr. RM, Murowchick JB and Hulbert LJ. 1994. Rhenium and osmium isotopes in black shales and Ni-Mo-PGE rich sulfide layers, Yukon Territory, Canada, and Hunan and Guizhou Provinces, China. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58: 257–265
- Hu SF, Zhong H, Liu BG and Zhou XH. 2001. Geochemistry of the Hongge layered intrusion in the Panxi area. *Geochimica*, 30(2): 131–139 (in Chinese with English abstract)
- Hulbert LJ. 1988. Geological environments of the platinum group elements. *Geological Survey of Canada*, 148
- Huston DL, Jablonski W and Sie SH. 1996. The distribution and mineral hosts of silver in eastern Australian volcanogenic massive sulfide deposits. *Canadian Mineralogist*, 34: 529–546
- Irvine TN, Keith DW and Todd SG. 1983. The J-M Platinum-Palladium Reef of the Stillwater Complex, Montana: II Origin by double-diffusive convective magma mixing and implications for the Bushveld Complex. *Econ. Geol.*, 78: 1287–1334
- Ishihara S. 1981. The granitoid series and mineralization. *Economic Geology*, 75<sup>th</sup> anniversary volume: 458–484
- Ishihara S. 1998. Granitoid series and mineralization in the Circum-Pacific Phanerozoic granitic belts. *Resource Geology*, 48: 219–224
- Jiang SY, Yang JH, Ling HF, Chen YQ, Feng HZ, Zhao KD and Ni P. 2007. Extreme enrichment of polymetallic Ni-Co-PGE-Au in lower Cambrian black shales of South China: An Os isotope and PGE geochemical investigation. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 362: 1–12
- Jiang SY, Yang JH, Ling HF, Feng HZ, Chen YQ and Chen JH. 2003. Re-Os isotopes and PGE geochemistry of black shales and intercalated Ni-Mo polymetallic sulfide bed from the Lower Cambrian Niutitang Formation, South China. *Progress in Natural Sciences*, 13: 788–794
- Jiang, SY, Chen YQ, Ling HF, Yang JH, Feng HZ, and Ni P. 2006. Trace and rare-earth element geochemistry and Pb-Pb dating of black shales and intercalated Ni-Mo-PGE-Au sulfide ores in Lower Cambrian strata, Yangtze Platform, South China. *Mineralium Deposita*, 41(5): 453–467
- Joaquín A P, Zaccarini F, Lewis JF, Longo F and Garuti G. 2007. Chromian spinel composition and the platinum-group minerals of the PGE-rich loma peguera chromitites, loma caribe feridotite,

- Dominican Republic. The Canadian Mineralogist, 45: 631–648
- Johan Z. 2002. Alaskan-type complexes and their platinum-group element mineralization. In: Cabri LJ (eds.). The Geology, Geochemistry, Mineralogy and Mineral Beneficiation of Platinum-group elements. Can. Inst. Min. Metall. Spec., 54: 669–719
- Keays RR. 1982. Palladium and iridium in komatiites and associated rocks, application to petrogenetic problems. In: Arndt NT and Nisbet EG (eds.). Komatiites. London: George Allen and Unwin, 435–458
- Keays RR. 1995. The role of komatiitic and picritic magmatism and S-saturation in the formation of the ore deposits. Lithos, 34: 1–18
- Koide M, Hodge VF, Yang JS, Stallard M and Goldberg ED. 1987. Some comparative marine chemistries of rhenium, gold, silver, and molybdenum. Applied Geochemistry, 1: 705–714
- Large RR, Huston DL, McGoldrick PJ, Ruxton PA and McArthur G. 1989. Gold distribution and genesis in Australian volcanogenic massive sulfide deposits and significance for gold transport models. Economic Geology, 6: 520–536
- Lavigne MJ and Michaud MJ. 2001. Geology of North American Palladium Ltd's Roby Zone deposit, Lac des Iles. Expl. Min. Geol., 10: 1–17
- Lehmann B, Mao J, Li S, Zhang G and Zeng M. 2003. Re-Os dating of polymetallic Ni-Mo-PGE-Au mineralization in Lower Cambrian black shales of South China and its geological significance: A reply. Economic Geology, 98: 663–664
- Leshner CM and Campbell IH. 1993. Geochemical and fluid-dynamic modelling of compositional variations in Archean komatiite-hosted nickel-sulfide ores in Western Australia. Econ. Geol., 88: 804–816
- Li CS and Naldrett AJ. 1993. Sulfide capacity of magma: A quantitative model and its application to the formation of the sulfide ores at Sudbury. Econ. Geol., 88: 1253–1260
- Li CS and Ripley EM. 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 CS, Naldrett AJ and Ripley EM. 2001. Critical factor for the formation of a nickel-copper deposit in an evolved magma system: Lessons from a comparison of the Pans Lake and Voisey's Bay sulfide occurrences in Labrador, Canada. Mineralium Deposita, 36: 85–92
- Li GM, Li JX, Qin KZ, Zhang TP and Xiao B. 2007. High temperature, salinity and strong oxidation ore-forming fluid at Duobuza gold-rich porphyry copper deposit in the Bangonghu tectonic belt, Tibet: Evidence from fluid inclusions. Acta Petrologica Sinica, 23(5): 935–952 (in Chinese with English abstract)
- Li JX, Qin KZ and Li GM. 2006. Basic characteristics of gold-rich porphyry copper deposits and their ore sources and evolving processes of high oxidation magma and ore-forming fluid. Acta Petrologica Sinica, 22(3): 678–688 (in Chinese with English abstract)
- Li XH, Su Li, Song B and Liu DY. 2004. SHRIMP U-Pb zircon age of the Jinchuan ultramafic intrusion and its geological significance. Chinese Science Bulletin, 49(4): 420–422
- Liang YB and Li Y. 1997. Genetic types and geological characteristics of platinum-group element deposits in China. Mineral Resource and Geology, 11(3): 144–151 (in Chinese with English abstract)
- Liang YB, Liu TY, Song GR and Jin ZM. 1998. Platinum group element deposits in China. Beijing: Metallurgical Industry Press, 103–116 (in Chinese)
- Lightfoot PC and Hawkesworth CJ. 1997. Flood basalts and magmatic Ni, Cu, and PGE sulfide mineralization: Comparative geochemistry of the Noril'sk (Siberian traps) and west Greenland sequences. In: Mahoney J and Coffin M (eds.). Large Igneous Province: Continental, oceanic and planetary flood basalt volcanism. The American Geophysical Union, Monograph, 100: 357–380
- Lightfoot PC and Keays RR. 2005. Siderophile and chalcophile metal variations in flood basalts from the Siberian Trap, Noril'sk Region: Implications for the origin of the Ni-Cu-PGE sulfide ores. Economic Geology, 100: 439–462
- Liu BG. 2002. Discussion on PGE deposit types in China. Geology and Prospecting, 38(4): 1–7 (in Chinese with English abstract)
- Lorand JP. 1990. Are spinel ilmenite xenoliths representative of the abundance of sulfur in the mantle. Geochim. Cosmochim. Acta, 54: 1487–1492
- Lott DA, Coveney Jr. RM and Murowchick JB. 1999. Sedimentary exhalative nickel-molybdenum ores in South China. Economic Geology, 94: 1051–1066
- Macdonald AJ. 1987. Ore deposit models; the platinum group element deposits; classification and genesis. Geoscience Canada, 14(3): 155–166
- Maier WD and Barnes SJ. 1999. Platinum-group elements in silicate rocks of the lower, critical, and main zones at Union Section, western Bushveld Complex. J. Petrol., 40: 1647–1671
- Maier WD, Barnes SJ, Gartz V and Andrews G. 2003. Pt-Pd Reefs in magnetites of the Stella layered intrusion, South Africa: A world of new exploration opportunities for platinum-group elements. Geology, 31: 885–888
- Maier WD, Gornow T, Barnes SJ, Li C and Theart H. 2004. Platinum-group elements in the Uitikomst Complex. S. Afr. Econ. Geol., 99: 499–516
- Maier WD. 2005. Platinum-group element (PGE) deposits and occurrences: Mineralization styles, genetic concepts, and exploration criteria. Journal of African Earth Sciences, 41: 165–191
- Malitch KN, Melcher F and Mühlhans H. 2001. Palladium and gold mineralization in podiform chromitite at Kraubath, Austria. Mineralogy and Petrology, 73(4): 247–277
- Mao J, Lehmann B, Du AD, Zhang G, Ma D, Wang Y, Zeng M and Kerrich R. 2002. Re-Os dating of polymetallic Ni-Mo-PGE-Au mineralization in Lower Cambrian black shales of South China and its geologic significance. Economic Geology, 97: 1051–1061
- Mao JW, Yang JM, Qu WJ, Du AD, Wang ZL and Han CM. 2002. Re-Os dating of Cu-Ni sulfide ores from Huangshandong deposit in Xinjiang and its geodynamic significance. Mineral Deposits, 21(4): 323–330 (in Chinese with English abstract)
- Mathez EA. 1995. Magmatic metasomatism and formation of the Merensky Reef, Bushveld Complex. Cont. Miner. Petrol., 119: 277–286
- Mavrogenes JA and O'Neill HS. 1999. The relative effects of pressure, temperature and oxygen fugacity on the solubility of sulfide melts in mafic magmas. Geochim. Cosmochim. Acta, 63: 1173–1180
- Mountain BW and Wood SA. 1988. Chemical controls on the solubility, transport and deposition of platinum and palladium in hydrothermal solutions: Thermodynamic approach. Econ. Geol., 83: 492–510
- Mu JL. 1996. On the characteristics and forming mechanism of the rich and shallow-seated ores in the Huangshan copper-nickel deposit Hami, Xinjiang. Mineral. Petrol., 16(1): 58–67 (in Chinese with English abstract)
- Mungall JE, Andrews DRA, Cabri LJ, Sylvester PJ, and 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
- Mungall JE. 2002. Late-stage sulfide liquid mobility in the main mass of the Sudbury igneous complex: Examples from the Victor Deep, McCreey East, and Trillabelle deposits. Economic Geology, 97(7): 1563–1576
- Naldrett A. 2004. Magmatic sulfide deposits. Geology, Geochemistry and Exploration. Berlin Springer, 727
- Naldrett AJ and Lightfoot PC. 1999a. Ni-Cu-PGE deposits of the Noril'sk region, Siberia: Their formation in conduits for flood basalt volcanism. Geological Association of Canada Short Course, 13: 195–250
- Naldrett AJ, Asif M, Schandl E, Searcy T, Morrison GG, Binney WP and Moore C. 1999b. Platinum-group elements in the Sudbury ores: Significance with respect to the origin of different ore zones and to the exploration for footwall ore bodies. Econ. Geol., 94: 185–210
- Naldrett AJ, Hoffman EL and Green EH. 1979. The composition of Ni-sulfide ores, with particular reference to their content of PGE and Au. Can. Mineral., 17: 403–415



- Naldrett AJ. 1981. Platinum-group element deposits. In: Cabri LJ (ed.). *Platinum-group Elements; Mineralogy, Geology*. Can. Inst. Min. Metall. Spec. Recovery, 23: 197–232
- Naldrett AJ. 1989. Magmatic sulphide deposits. *Oxford Monographs on Geology and Geophysics*, 14: 186
- Ni ZY. 1993. The role of deep-seated magmatic differentiation in the rock and ore-forming process of Huangshandong mafic-ultramafic complex. *Journal of Chengdu College of Geology*, 20(2): 33–39 (in Chinese with English abstract)
- Nicholson DM and Mathez EA. 1991. Petrogenesis of the Merensky Reef in the Rustenburg section of the Bushveld Complex. *Contrib. Miner. Petrol.*, 107: 293–309
- Ohmoto H. 1996. Formation of volcanogenic massive sulfide deposits: The kuroko perspective. *Ore Geology Reviews*, 10: 135–177
- Olivo RG and Theyer P. 2004. Platinum-group minerals from the McBratney PGE-Au prospect in the Flin Flon greenstone belt, Manitoba, Canada. *Canadian Mineralogist*, 42: 667–681
- O'Neill HST C, Dingwell DB and Borisov A. 1995. Experimental petrochemistry of some highly siderophile elements at high temperatures, and some implication for ore formation and the mantle's early history. *Chem. Geol.*, 120: 255–273
- Page NJ and Talkington RW. 1984. Palladium, platinum, rhodium, ruthenium, and iridium in peridotites and chromitites from ophiolite complexes in Newfoundland. *Canadian Mineralogist*, 22: 137–149
- Page NJ, Cassard D and Haffity J. 1982. Palladium, platinum, rhodium, ruthenium, and iridium in chromitites from the Massif du Sud and Tiebaghi Massif, New Caledonia. *Economic Geology*, 77: 1571–1577
- Pan P and Wood SA. 1994. Solubility of Pt and Pd sulfides and Au metal in aqueous bisulfide solutions. II. Results at 200°C to 300°C. *Mineralium Deposita*, 29: 373–390
- Pan Y and Fleet ME. 1995. Geochemistry of cordierite-orthoamphibole gneisses and associated rocks in an Archean volcanogenic massive sulfide camp: Manitouwadge, Ontario, Canada. *Precambrian Research*, 74: 73–89
- Pan YM and Xie Qianli. 2001. Extreme fractionation of platinum group elements in volcanogenic massive sulfide deposits. *Economic Geology*, 96: 645–651
- Pašava J, Vymazalová A, Petersen S and Herzig P. 2004. PGE distribution in massive sulfides from the Pacmanus hydrothermal field, eastern Manus basin, Papua New Guinea: Implications for PGE enrichment in some ancient volcanogenic massive sulfide deposits. *Mineralium Deposita*, 39(7): 784–792
- Peach CL, Mathea EA and Keays RR. 1990. Sulfide melt-silicate melt distribution coefficients for the noble metals and other chalcophile metals as deduced from MORB: Implications for partial melting. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54: 3379–3389
- Peach CL, Mathez EA and Keays RR. 1994. Experimentally determined sulfide melt-silicate melt partition coefficients for iridium and palladium. *Chemical Geology*, 117: 361–377
- Penberthy CJ and Merkle RKW. 1999. Lateral variations in the platinum-group element content and mineralogy of the UG2 chromitite layer, Bushveld Complex. *South African Journal of Geology*, 102(3): 240–250
- Peregoedova A and Barnes SJ. 2006. An experimental study of mass transfer of platinum-group elements, gold, nickel and copper in sulfur-dominated vapor. *Chemical Geology*, 235: 59–75
- Peregoedova A. 2004. The formation of Pt-Ir alloys and Cu-Pd-rich sulfide melts by partial desulfurization of Fe-Ni-Cu sulfides: Results of experiments and implications for natural systems. *Chemical Geology*, 208: 247–264
- Piper DZ. 1994. Seawater as the source of minor elements in black shales, phosphorites and other sedimentary rocks. *Chemical Geology*, 114: 95–114
- Polovina SJ. 2004. Petrographic and geochemical characteristics of postmagmatic hydrothermal alteration and mineralization in the J-M reef, Stillwater complex, Montana. *The Canadian Mineralogist*, 42: 261–277
- Prevec SA, Lightfoot PC and Keays RR. 2000. Evolution of the sublayer of the Sudbury Igneous Complex: Geochemical, Sm-Nd isotopic and petrologic evidence. *Lithos*, 51: 271–292
- Prichard HM, Lord RA and Neary CR. 1996. A model to explain the occurrence of platinum- and palladium-rich ophiolite complexes. *Journal Geological Society London*, 153: 323–328
- Proenza JA, Zaccarini F, Escayola M, Cabana C, Schalamuk A and Garuti G. 2008. Composition and textures of chromite and platinum-group minerals in chromitites of the western ophiolitic belt from Pampean ranges of Córdoba, Argentina. *Ore Geology Reviews*, 33(4): 32–48
- Qin KZ, Ding KS, Xu YX, Sun H, Xu XW, Tang DM and Mao Q. 2007. Ore potential of protoliths and modes of Co-Ni occurrence in Tulargen and Baishiquan Cu-Ni-Co deposits, East Tianshan, Xinjiang. *Mineral deposits*, 26(1): 1–14 (in Chinese with English abstract)
- Qin KZ, Fang TH, Wang S, Zhu BQ, Feng YM, Yu HF and Xiu QY. 2002. Plate tectonics division, evolution and metallogenic settings in eastern Tianshan mountains, NW-China. *Xinjiang Geology*, 20(4): 302–308 (in Chinese with English abstract)
- Qin KZ, Sun S, Li JL, Fang TH, Wang SL and Liu W. 2002. Paleozoic epithermal Au and porphyry Cu deposits in North Xinjiang, China: Epochs, features, tectonic linkage and exploration significance. *Resource Geology*, 52(4): 291–300
- Qin KZ, Wang DB, Wang ZT and Sun S. 1999. Types, geological background, metallogenic provinces and ore-forming systematics of major copper deposits in eastern China. *Mineral Deposits*, 18(4): 359–371 (in Chinese with English abstract)
- Qin KZ, Zhang LC, Xiao WJ, Xu XW, Yan Z and Mao JW. 2003. Overview of major Au, Cu, Ni and Fe deposits and metallogenic evolution of the eastern Tianshan Mountains, Northwestern China. In: Mao JW, Goldfarb, Seltmann, Wang, Xiao WJ and Hart (eds.). *Tectonic evolution and metallogeny of the Chinese Altay and Tianshan*. London: 227–249
- Richard H, Valeriy M, Zaykov V, Seravkin I, Kosarev A, Buschmann B, Orgeval JJ, Holland N, Tesalina S, Nimis P and Armstrong R. 2005. Classification of VMS deposits: Lessons from the South Uralides. *Ore Geology Reviews*, 27: 203–237
- Richter FM. 1988. A major change in the thermal state of the Earth at the Archean-Proterozoic boundary: Consequences for the nature and preservation of continental lithosphere. *J. Petrol.*, 29: 39–52
- Righter K, Campbell AJ, Humayun M and Hervig MRL. 2004. Partitioning of Ru, Rh, Pd, Re, Ir and Au between Cr-bearing spinel, olivine, pyroxene and silicate melts. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 68: 867–880
- Ripley EM, Lightfoot PC, Li CS and Elswick ER. 2003. Sulfur isotopic studies of continental flood basalts in the Noril'sk region: Implications for the association between lavas and ore-bearing intrusions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(15): 2805–2817
- Ripley EM. 1999. Systematics of sulphur and oxygen isotopes in magmatic igneous rocks and related Cu-Ni-PGE mineralization. In: Keays RR, Lesher CM, Lightfoot PC and Farrow CEG (eds.). *Dynamic Processes in Magmatic Ore Deposits and their Application to Mineral Exploration*; Geological Association of Canada. Short Course Notes, 13: 133–158
- Ross JR and Keays RR. 1979. Precious metals in volcanic-type nickel sulphide deposits in Western Australia: I. Relationship with the composition of the ores and their host rocks. *Can. Mineral.*, 17: 417–435
- Rowell FW and Edgar DA. 1986. Platinum-group element mineralization in a hydrothermal Cu-Ni sulfide occurrence, Rathbun Lake, north eastern Ontario. *Economic geology*, 81: 1272–1277
- Sassani DC and Shock EL. 1998. Solubility and transport of platinum-group elements in supercritical fluids: Summary and estimates of thermodynamic properties for ruthenium, rhodium, palladium, and platinum solids, aqueous ions, and complexes to 1000°C and 5 kbar. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(15): 2643–2671

- Sattari P, Brenan JM, Horn I and McDonough WF. 2002. Experimental constraints on the sulfide and chromite silicate melt partitioning behavior of rhenium and platinum-group elements. *Economic Geology*, 97: 385–398
- Scott SD. 1997. Submarine hydrothermal systems and deposits. In: Barnes HL (ed.). *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*. 3rd. New York: John Wiley and Sons, 797–875
- Seabrook CL, Prichard HM and Fisher PC. 2004. Platinum-Group minerals in the Raglan Ni-Cu-(PGE) Sulfide deposit, Cape Smith, Quebec, Canada. *The Canadian Mineralogist*, 42: 485–497
- Sharp M. 1982. Noble metals in the margin rocks of the Bushveld Complex. *Econ. Geol.*, 77: 1286–1295
- Shcheka GG and Vrzhešek AA. 2004. Associations of platinum group element minerals from the zolotaya gold placer, Primorye, Russian Far east. *Canadian Mineralogist*, 42: 583–599
- Shima H and Naldrett AJ. 1975. Solubility of sulfur in an ultramafic melt and the relevance of the system Fe-S-O. *Econ. Geol.*, 70: 960–967
- Slack JF. 1993. Descriptive and grade-tonnage models for Besshi-type mass sulfide deposits. *Geological Association of Canada Special Paper*, 40: 343–371
- Song XY, Zhou MF and Cao ZM. 2004. Genetic relationships between base-metal sulfides and platinum-group minerals in the Yangliuping Ni-Cu-(PGE) sulfide deposit, southwestern China. *Canadian Mineralogist*, 42: 469–483
- Sotnikov VI, Berzina AN, Eliopoulos ME and Eliopoulos DG. 2001. Palladium, platinum and gold distribution in porphyry Cu  $\pm$  Mo deposits of Russia and Mongolia. *Ore Geology Reviews*, 18: 95–111
- Steiner M, Wallis E, Erdtmann BD, Zhao YL and Yang RD. 2001. Submarine hydrothermal exhalative ore layers in black shales from South China and associated fossils: Insights into a Lower Cambrian facies and bio-evolution. *Palaeogeography Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 169: 165–191
- Stone WE, Crockett JH and Fleet ME. 1990. Partitioning of palladium, iridium, platinum and gold between sulphide liquid and basalt melt at 1200°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54: 2341–2344
- Su SG, Shen CL, Deng JF, Tang ZL and Geng K. 2007. Geochemistry behavior of Platinum group elements (PGE) and main types of PGE deposits in the world. *Geoscience*, 21(2): 361–370 (in Chinese with English abstract)
- Sun H, Qin KZ, Li JX, Xu XW, San JZ, Ding KS, Hui WD and Xu YX. 2006. Petrographic and geochemical characteristics of the Tulargen Cu-Ni-Co sulfide Deposit, East Tianshan, Xinjiang, and its tectonic setting. *Geology in China*, 33(3): 157–168 (in Chinese with English abstract)
- Tang ZL and Li WY. 1995. The metallogenic pattern and geology comparison of Jinchuan platinum-bearing copper nickel sulfide deposit. Beijing: Geological publishing House, 14–209 (in Chinese with English abstract)
- Tang ZL, Qian ZZ, Jiang CY, Li WY, Yan HQ, Zeng ZR, Su SG, Liu MW and Jiao JG. 2006b. Cu-Ni-PGE magmatic sulfide deposits and mineralization prevision of China. Beijing: Geological Publishing House (in Chinese with English abstract)
- Tang ZL, Yan HQ, Jiao JG and Li XH. 2006a. New classification of magmatic sulfide deposits in China and ore-forming processes of small intrusive bodies. *Mineral Deposits*, 25(1): 1–9 (in Chinese with English abstract)
- Tang ZL. 1992. Classification and geological contrastable significance of super large magmatic sulfide deposits. *Acta Geologica Gansu*, 1(1): 24–47 (in Chinese with English abstract)
- Tang ZL. 2002. Dividing and prospecting for super-large scale Ni-Cu (Pt) magmatic sulfide deposits. *Geology and Prospecting*, 38(3): 1–7 (in Chinese with English abstract)
- Tang ZL. 2004. The accumulation and evolution of metallogenic series of the mafic-ultramafic magmatic deposits in China. *Earth Science Frontiers*, 11(1): 113–119 (in Chinese with English abstract)
- Tao Y, Gao ZM, Luo TY and Qi JD. 2004. PGE in Jinbaoshan intrusion: Possible evidence of mantle plume origin. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 23(1): 28–31 (in Chinese with English abstract)
- Tarkian M and Koopmann G. 1995. Platinum-group minerals in the SantoTomas II (Philes) porphyry copper-gold deposit, Luzon island, Philippines. *Mineralium Deposita*, 30: 39–47
- Tarkian M and Stribny B. 1999. Platinum-group element in porphyry copper deposits: A reconnaissance study. *Mineralogy and Petrology*, 65: 161–183
- Theriault RD, Barnes SJ and Severson MJ. 2000. Origin of Cu-Ni-PGE sulfide mineralization in the Partridge River Intrusion, Duluth Complex, Minnesota. *Econ. Geol.*, 95: 929–943
- Titly SR and Beane RE. 1981. Porphyry copper deposits. Part I. Geologic settings, petrology and tectogenesis. *Econ. Geol.*, 75: 214–269
- Tu GC. 2000. Discussion of mineralization and exploration of PGE deposits. *Geological exploration for non-ferrous metals*, 9(1–2): 2–2 (in Chinese)
- Van der Flier-Keller E. 1991. Platinum-group elements in Tulameen coal, British Columbia, Canada. *Economic Geology*, 86: 387–395
- Vermaak CF. 1976. The Merensky Reef: Thoughts on its environment and genesis. *Econ. Geol.*, 71: 1270–1298
- Vikentyev VI, Youdovskaya AM, Mokhov V A, Kerzin LA and Tsepina IA. 2004. Gold and PGE in Massive Sulfide ore of the Uzelginsk deposit, Southern Urals, Russia. *Canadian Mineralogist*, 42: 651–665
- Vogel DC and Keays RR. 1997. The petrogenesis and platinum-group element geochemistry of the newer Volcanic Province, Victoria, Australia. *Chemical Geology*, 136: 181–204
- Von GG. 1979. A review of some recent concepts of the Bushveld Complex, with particular reference to sulfide mineralization. *Can. Miner.*, 17: 233–256
- Walker RJ, Carlson RW and Shirey SB. 1989. Os, Sr, Nd and Pb isotope systematics of southern African peridotite xenoliths: Implications for the chemical evolution of subcontinental mantle. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53: 1583–1595
- Walker RJ, Echeverria LM, Shirey SB and Horan MF. 1991. Re-Os isotopic constraints on the origin of volcanic rocks, Gorgona island, Colombia: Os isotopic evidence for ancient heterogeneities in the mantle. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 107: 150–162
- Walker RJ, Morgan JW and Horan MF. 1994. Re-Os isotopic evidence for an enriched-mantle source for the Noril'sk-type, ore-bearing intrusions, Siberia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58: 4179–4197
- Wang DH, Chen YC, Xu ZG and Lin WW. 2000. Cu-Ni-(PGE) sulfide metallogenic series in north Xinjiang. *Mineral Deposits*, 19(2): 147–155 (in Chinese with English abstract)
- Wang JB, Wang YW and He ZJ. 2006. Ore deposits as a guide to the tectonic evolution in the East Tianshan Mountains, NW China. *Geology in China*, 20(4): 935–948 (in Chinese with English abstract)
- Wang M, Sun XM and Ma MY. 2004. Geochemistry of ore-forming fluid and its metallogenic significances of PGE-polymetallic deposits in lower Cambrian black rock series, Southern China. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatsen*, 43(5): 98–102 (in Chinese with English abstract)
- Wang RT, Mao JW, He Y, Wang DS and Tang ZL. 2004. Geochemical characteristics of platinum group elements in Jinchuan super-large sulfide copper-nickel deposit, Jinchuan city, Gansu Province, China. *Geotectonica et Metallogenia*, 28(3): 279–286 (in Chinese with English abstract)
- Wang YW, Wang JB, Wang LJ and Fang TH. 2004. REE characteristics of Cu-Ni sulfide deposits in the Hami area, Xinjiang. *Acta Petrologica Sinica*, 20(4): 935–948 (in Chinese with English abstract)
- Wang ZT, Qin KZ and Zhang SL. 1994. *Geology and Exploration of Large Copper Deposits*. Beijing: Metallurgical Industry Press (in Chinese with English abstract)

- Williams AE and Heinrich CA. 2005. Vapor transport of metals and the formation of magmatic-hydrothermal ore deposits. *Econ. Geol.*, 100: 1287 – 1312
- Willmore CC, Boudreau AE and Kruger FJ. 2000. The halogen geochemistry of the Bushveld Complex, Republic of South Africa: Implications for chalcophile element distribution in the Lower and Critical Zones. *J. Petrol.*, 41: 1517 – 1539
- Wood SA, Mountain BW and Pan P. 1992. The aqueous geochemistry of platinum, palladium and gold: Recent experimental constraints and a reevaluation of theoretical predictions. *Canadian Mineralogist*, 30: 955 – 982
- Wood SA. 1987. Thermodynamic calculations of the volatility of the platinum group elements (PGE): The PGE content of fluids at magmatic temperatures. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51: 3041 – 3050
- Xiao WJ, Windley BF, Badarch G, Sun S, Li J, Qin K and Wang Z. 2004. Paleozoic accretionary and convergent tectonics of the southern Altaids: Implications for the growth of central Asia. *Journal of the Geological Society*, 161(3): 339 – 342
- Xie LW. 2001. Study on analytical technique of platinum group elements and its application to earth sciences. Ph. D Dissertation. Beijing: Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences. (in Chinese with English abstract)
- XiongYL and Wood SA. 2000. Experimental quantification of hydrothermal solubility of platinum-group elements with special reference to porphyry copper environments. *Mineralogy and Petrology*, 68: 1 – 28
- Yang SH, Chen JF, Qu WJ, Yang G and Du AD. 2007. Re-Os “age” of Jinchuan copper-nickel sulfide deposit and their significance. *Geochimica*, 36(1): 27 – 36 (in Chinese with English abstract)
- Yang X. 1993. Pt-bearing basic and ultrabasic bodies and Pt (group) deposits in China. Xi'an: Xi'an Traffic University Press
- Yao D, Zhang LJ, Wiltshire JC, Chu FY, Du AD, Liu XZ and Yang FG. 2002. PGE and Re-Os isotope compositions and their significances of Co-rich ferromanganese crusts. *Marine Geology and Quaternary Geology*, 22(3): 53 – 58 (in Chinese with English abstract)
- Yi FC, Yang J, Hou LJ and Wang JZ. 2004. Origin and geochemistry of platinum-group elements of lower Cambrian black shale series in northern Guizhou. *Chinese Journal of Geology*, 39(3): 367 – 374 (in Chinese with English abstract)
- Yu G and Yang XY. 2007. Geochemical characteristics of platinum-group elements and their laboratory partitioning determination. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 26(1): 67 – 76 (in Chinese with English abstract)
- Zaleski E and Peterson VL. 1995. Depositional setting and deformation of massive sulfide deposits, iron-formation and associated alteration in the Manitowadge greenstone belt, Superior Province, Ontario. *Economic Geology*, 90: 2244 – 2261
- Zaw K, Huston DL and Large RR. 1999. A chemical model for the Devonian remobilization process in the Cambrian volcanic-hosted massive sulfide Rosebery deposit, western Tasmania. *Economic Geology*, 94: 529 – 546
- Zhang ZQ, Du AD, Tang SH, Lu JR, Wang JH and Yang G. 2004. Age of Jinchuan copper-nickel deposit and isotopic geochemical feature of its source. *Acta Geologica Sinica*, 78(3): 359 – 365 (in Chinese with English abstract)
- Zheng JB, Cao ZM, Song XY, An W and Liu J. 2004. Platinum-group Elements geochemistry of the Yangliuping magmatic Ni-Cu-PGE sulfide deposit: Implications of its genetic link with the extrusive basalts. *Journal of Ocean University of China*, 3(1): 93 – 98
- Zhong H, Yao Y, Prevec SA and Wilson AH. 2004. Trace-element and Sr-Nd isotopic geochemistry of the PGE-bearing Xinjie layered intrusion in SW China. *Chemical Geology*, 203: 237 – 252
- Zhong H, Zhou XH, Zhou MF, Sun M and Liu BG. 2002. Platinum-group element geochemistry of the Hongge Fe-V-Ti deposit in the Pan-Xi area, southwestern China. *Min. Deposits*, 37: 226 – 239
- Zhou MF and Bai WJ. 1994a. Distribution characteristics of PGE in chromitites from China. *Acta mineralogica sinica*, 14(2): 157 – 163 (in Chinese with English abstract)
- Zhou MF, Leshner CM, Yang ZX, Li JW and Sun M. 2004. Geochemistry and petrogenesis of 270 Ma Ni-Cu-(PGE) sulfide-bearing mafic intrusions in the Huangshan district, Eastern Xinjiang, Northwest China: Implications for the tectonic evolution of the Central Asian orogenic belt. *Chemical Geology*, 209: 233 – 257
- Zhou MF, Sun M, Keays RR and Kerrich RW. 1998. Controls on platinum-group elemental distributions of podiform chromitites: A case study of high-Cr and high-Al chromitites from Chinese orogenic belts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62: 677 – 688
- Zhou MF, Yang ZX, Song XY, Keays RR and Leshner CM. 2002. Magmatic Ni-Cu-(PGE) sulphide deposits in China. In: Cabri LJ (ed.). *The Geology, Geochemistry, Mineralogy and Mineral Beneficiation of Platinumgroup Elements*. Can. Inst. Min. Metall. Spec., 54: 619 – 636
- Zhou MF. 1994b. The origin of the podiform chromite deposits. *Mineral Deposits*, 13(3): 242 – 249 (in Chinese with English abstract)
- Zhu WF and Liang YB. 2000. Occurrence state and distribution of platinum-group element in the Jinchuan Cu-Ni sulphide deposit. *Geology and Prospecting*, 36(1): 26 – 28 (in Chinese with English abstract)
- Zientek ML, Cooper RW, Corson SR and Geraghty EP. 2002. Platinum-group element mineralization in the Stillwater Complex, Montana. In: Cabri LJ (ed.). *The Geology, Geochemistry, Mineralogy and Mineral Beneficiation of Platinum-group Elements*. Can. Inst. Min. Metall. Spec., 54: 459 – 481

#### 附中文参考文献

- 白文吉, Paul T. Robinson, 方青松, 杨经绥, 颜秉刚, 张仲明, 胡旭峰, 周美夫. 2004. 藏南罗布莎蛇绿岩豆荚状铬铁矿中的铂族元素和贱金属合金. *地球学报*, 25(4): 385 – 396
- 白文吉, 方青松, 张仲明, 颜秉刚, 杨经绥. 2001. 西藏罗布莎蛇绿岩豆荚状铬铁矿中镁橄榄石的晶体结构及其意义. *岩石矿物学杂志*, 20(1): 1 – 10
- 储雪蕾, 孙敏, 周美夫. 2001. 化学地球动力学中的铂族元素地球化学. *岩石学报*, 17(1): 112 – 122
- 郭利果, 刘玉平, 苏文超, 周国富, 叶霖, 徐伟. 2006. 四川大岩子铂族元素低温成矿特征: BSE 微区分析证据. *矿物学报*, 26(2): 203 – 209
- 韩宝福, 季建清, 宋彪, 陈立辉, 李宗怀. 2004. 新疆喀拉通克和山东含铜镍矿镁铁-超镁铁杂岩体的 SHRIMP 锆石 U-Pb 年龄及其地质意义. *科学通报*, 49(22): 2324 – 2328
- 胡素芳, 钟宏, 刘秉光, 周新华. 2001. 攀西地区红格层状岩体的地球化学特征. *地球化学*, 30(2): 131 – 139
- 李光明, 李金祥, 秦克章, 张天平, 肖波. 2007. 西藏班公湖带多不杂超大型富金斑岩铜矿的高温高盐高氧化成矿流体: 流体包裹体证据. *岩石学报*, 23(5): 935 – 952
- 李金祥, 秦克章, 李光明. 2006. 富金斑岩型铜矿床的基本特征、成矿物质来源与成矿高氧化岩浆-流体的演化过程. *岩石学报*, 22(3): 678 – 688
- 李献华, 苏犁, 宋彪, 刘敦一. 2004. 金川超镁铁侵入岩 SHRIMP 锆石 U-Pb 年龄及地质意义. *科学通报*, 49(4): 401 – 402
- 梁有彬, 李艺. 1997. 中国铂族元素矿床类型和地质特征. *矿产与地质*, 11(3): 144 – 151
- 梁有彬, 刘同有, 宋国仁, 金在森. 1998. 中国铂族元素矿床. 北京: 冶金工业出版社, 103 – 116

- 刘秉光. 2002. 中国 PGE 矿床类型分析. 地质与勘探, 38(4): 1-7
- 毛景文, 杨建民, 屈文俊, 杜安道, 王志良, 韩春明. 2002. 新疆黄山东铜镍硫化物矿床 Re-Os 同位素测定及其地球动力学意义. 矿床地质, 21(4): 323-330
- 慕纪录. 1996. 新疆哈密黄山东铜镍矿床中浅富矿体特征及形成机制. 矿物岩石, 16(1): 58-67
- 倪志耀. 1993. 岩浆深源分异在新疆黄山东杂岩体成岩成矿中的作用. 成都地质学院学报, 20(2): 33-39
- 秦克章, 丁奎首, 许英霞, 孙赫, 徐兴旺, 唐冬梅, 毛寿. 2007. 东天山图拉尔根、白石泉铜镍钴矿床钴、镍赋存状态及原岩含矿性研究. 矿床地质, 26(1): 1-14
- 秦克章, 方同辉, 王书来, 朱宝清, 冯益民, 于海峰, 修群业. 2002. 东天山板块构造分区、演化与成矿地质背景研究. 新疆地质, 20(4): 302-308
- 秦克章, 汪东波, 王之田, 孙枢. 1999. 中国东部铜矿床类型、成矿环境、成矿集中区与成矿系统. 矿床地质, 18(4): 359-371
- 苏尚国, 沈存利, 邓晋福, 汤中立, 耿科. 2007. 铂族元素的地球化学行为及全球主要铂族金属矿床类型. 现代地质, 21(2): 361-370
- 孙赫, 秦克章, 李金祥, 徐兴旺, 三金柱, 丁奎首, 惠卫东, 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): 157-168
- 汤中立, 李文渊. 1995. 金川铜镍硫化物(含铂)矿床成矿模式及地质对比. 北京: 地质出版社, 14-209
- 汤中立, 钱壮志, 姜常义, 李文渊, 闫海卿, 曾章仁, 苏尚国, 刘民武, 焦建刚. 2006b. 中国镍铜铂岩浆硫化物矿床与成矿预测. 北京: 地质出版社
- 汤中立, 闫海卿, 焦建刚, 李小虎. 2006a. 中国岩浆硫化物矿床新分类与小岩体成矿作用. 矿床地质, 25(1): 1-9
- 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. 2004. 中国镁铁、超镁铁岩浆矿床成矿系列的聚集与演化. 地质前缘, 11(1): 113-119
- 汤中立. 1992. 超大型岩浆硫化物矿床的类型及地质对比意义. 甘肃地质学报, 1(1): 24-47
- 陶琰, 高振敏, 罗泰义, 祁敬东. 2004. 金宝山岩体铂族元素特征及成因意义. 矿物岩石地球化学通报, 23(1): 28-31
- 涂光炽. 2000. 初议铂族元素成矿及找矿问题. 有色金属矿产与勘查, 9(1-2): 2-2
- 王登红, 陈毓川, 徐志刚, 林文蔚. 2000. 新疆北部 Cu-Ni-(PGE)硫化物矿床成矿系列探讨. 矿床地质, 19(2): 147-155
- 王京彬, 王玉往, 何志军. 2006. 东天山大地构造演化的成矿示踪. 中国地质, 33(3): 461-469
- 王敏, 孙晓明, 马名扬. 2004. 华南黑色岩系铂多金属矿成矿流体地球化学及其矿床成因意义. 中山大学学报(自然科学版), 43(5): 98-102
- 王瑞廷, 毛景文, 赫英, 王东生, 汤中立. 2004. 金川超大型铜镍硫化物矿床的铂族元素地球化学特征. 大地构造与成矿学, 28(3): 279-286
- 王玉往, 王京彬, 王莉娟, 方同辉. 2004. 新疆哈密黄山东铜镍硫化物矿床的稀土元素特征及意义. 岩石学报, 20(4): 935-948
- 王之田, 秦克章, 张守林. 1994. 大型铜矿地质与找矿. 北京: 冶金工业出版社
- 谢烈文. 2001. 铂族元素分析方法研究及其在有关地质问题中的应用. 博士学位论文. 北京: 中国科学院地质与地球物理研究所
- 杨胜洪, 陈江峰, 屈文俊, 杨刚, 杜安道. 2007. 金川铜镍硫化物矿床的 Re-Os 年龄及其意义. 地球化学, 36(1): 27-36
- 杨星. 1993. 中国含铂基性超基性岩体与铂(族)矿床. 西安: 西安交通大学出版社
- 姚德, 张丽洁, Wiltshire JC, 初凤友, 杜安道, 刘心中, 杨富贵. 2002. 富 Co 铁锰结壳铂族元素与铼-钨同位素组成及其意义. 海洋地质与第四纪地质, 22(3): 53-58
- 易发成, 杨剑, 侯兰杰, 汪建中. 2004. 黔北黑色岩系的铂族元素地球化学特征及成因探讨. 地质科学, 39(3): 367-374
- 喻钢, 杨晓勇. 2007. PGE 的地球化学性质及其分配系数的实验研究进展. 岩石矿物学杂志, 26(1): 67-76
- 张宗清, 杜安道, 唐索寒, 卢纪仁, 王进辉, 杨刚. 2004. 金川铜镍矿床年龄和源区同位素地球化学特征. 地质学报, 78(3): 359-365
- 周美夫, 白文吉. 1994a. 中国铬铁矿的铂族元素分布特征. 矿物学报, 14(2): 157-163
- 周美夫. 1994b. 对豆荚状铬铁矿床成因的认识. 矿床地质, 13(3): 242-249
- 朱文凤, 梁有彬. 2000. 金川铜镍硫化物矿床铂族元素的赋存状态及分布规律. 地质与勘探, 36(1): 26-28