新疆萨尔托海铬铁矿中的 Fe-Ni-As-S 矿物研究*

谭娟娟 朱永峰**

TAN JuanJuan and ZHU YongFeng**

造山带与地壳演化教育部重点实验室,北京大学地球与空间科学学院,北京 100871

Key Laboratory of Orogenic Belts and Crustal Evolution, Ministry of Education; School of Earth and Space Science, Peking University, Beijing 100871, *China*

2010-04-25 收稿, 2010-06-21 改回.

Tan JJ and Zhu YF. 2010. Study on Fe-Ni-As-S mineral assemblages in Sartohay chromite deposit, Xinjiang, China. *Acta Petrologica Sinica*, 26(8): 2264 – 2274

Abstract Sartohay chromite deposit is located on the Darbut ophiolitic belt in Xinjiang, which is a typical high-Al podiform chromite deposits related to ophiolite. The Cr-spinel ores have experienced obvious hydrothermal alteration, developing a rim of ferric-chromite. The Fe-Ni-As-S mineral assemblage in ore spinels inter-cumulates is mainly composed of pentlandite-heazlewoodite-millerite-maucherite. The wall-rock dunite develops extensive serpentite alteration, and the Fe-Ni-As-S mineral assemblage includes heazlewoodite-pentlandite-maucherite, rarely millerite and copper minerals. Through the data comparison of the sulfide composition, it could be deduced that the pentlandite and heazlewoodite are originated from high-temperature magma, the disequilibrium structure and the high Ni content in pentlandite implies that it is formed above 600℃, forming immiscible droplets from an S-poor parent magma. All arsenides and pentlandite in wall rocks are the results from late-stage hydrothermal fluids, in which the maucherite develops a special worm-like structure, coexisting with heazlewoodite and pentlandite in wall rock. The differences of appearance and composition of the Fe-Ni-As-S mineral assemblages in ore and wall rock show that the whole evolvement of metal-rich minerals starts from an S-undersaturated magma in high temperature and involved an As-rich fluid in hydrothermal environment, forming the complicated current Fe-Ni-As-S mineral assemblages.

Key words Ophiolite; Podiform chromitite; Pentlandite; Maucherite; Sartohay; Xinjiang

摘 要 新疆萨尔托海铬铁矿是一个典型的与蛇绿岩有关的高铝型豆荚状铬铁矿,其中矿石铬尖晶石发生了明显的热液蚀变,发育了富 Cr 的蚀变环边,形成高铁铬铁矿,$Cr^{\#}$在蚀变后升高,发生了 Cr 元素的次生富集。在矿石颗粒间隙中的 Fe-Ni-As-S 矿物组合主要为镍黄铁矿-赫硫镍矿-针镍矿-砷镍矿。围岩纯橄岩普遍发育强烈的蛇纹石化,其中的 Fe-Ni-As-S 矿物组合为赫硫镍矿-镍黄铁矿-砷镍矿,还有少量的针镍矿和铜矿物。通过对硫化物的成分对比分析,认为矿石中的镍黄铁矿和赫硫镍矿都属于岩浆演化的产物(>600℃),与赫硫镍矿和针镍矿一样,均从贫 S 的母岩浆中通过岩浆熔离过程形成。围岩和矿石中的含砷矿物以及围岩中的镍黄铁矿都是晚期热液活动的结果,其中砷镍矿具有特殊的蠕虫状-乳滴状结构,与围岩中的赫硫镍矿和镍黄铁矿共生。围岩和矿石中 Fe-Ni-As-S 矿物组合的形态和成分差异,说明金属矿物的整体演化从岩浆期到热液期经历了从贫 S 到富 As 的环境变化,最终形成了现在所观察到的复杂 Fe-Ni-As-S 矿物组合。

关键词 蛇绿岩;豆荚状铬铁矿;镍黄铁矿;砷镍矿;萨尔托海;新疆

中图法分类号 P618.31

---

* 国本文受家自然科学基金重点项目(40730314)资助.

第一作者简介: 谭娟娟,女,1985 年生,硕士研究生,地球化学专业

** **通讯作者**:朱永峰,男,1965 年生,教授,博士生导师,地球化学专业,E-mail: yfzhu@pku.edu.cn

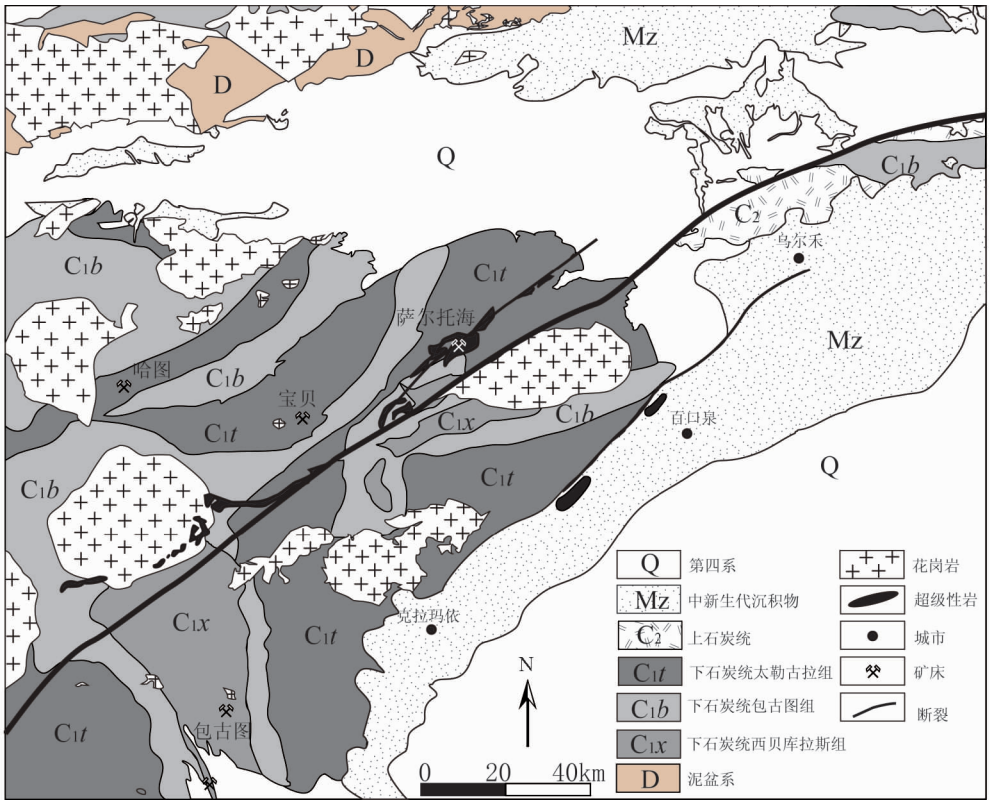


图 1 新疆萨尔托海铬铁矿区域地质图(据新疆维吾尔自治区地质矿产局,1993;徐新等,2006;朱永峰等,2008 编绘)

Fig. 1 Geological map of Sartohay chromitite deposits, Xinjiang (modified after BGMRX, 1993; Xu *et al.*, 2006; and Zhu *et al.*, 2008)

1 引言

Fe-Ni-S 矿物组合经常在镁铁和超镁铁岩的橄榄石、辉石等暗色矿物的颗粒间隙中作为副矿物出现,前人已经针对科马提岩和上地幔橄榄岩等进行了大量的研究(Glotov *et al.*, 2001;Barnes, 2007;Yang *et al.*, 2007),未发生蚀变的原生矿物组合以及硅酸盐矿物中的包裹体等可以体现母岩浆成分,指示金属元素在硫化物熔体和硅酸盐浆不混溶时的分离过程。次生矿物组合能反映热液作用等晚期过程,记录了氧逸度、硫逸度等物理化学条件的变化以及其他元素的迁移等,这些过程对于早期岩浆矿床和热液矿床的成矿作用都有重大意义。在这些超基性岩中,与蛇绿岩有关的豆荚状铬铁矿中的 Fe-Ni-S-As 矿物组合在最近受到关注,包括乌拉尔地区(Grieco *et al.*, 2007)、塞浦路斯和希腊等地(Buchl *et al.*, 2004; Prichard *et al.*, 2008)。在这些矿物组合中,磁黄铁矿、镍黄铁矿、赫硫镍矿等是常见的贱金属硫化物,砷化物和各种合金相对罕见,且观察到的矿物组合绝大多数都经历了后期过程,围岩也相应地发生了蛇纹岩化。在有些铬铁矿中也报道了完整的原生贱金属硫化物包裹体(Lorand, 1987),这些包裹体是未受到改造的上地幔来源的高温硫化物,通过对这些矿物组合与区内相同岩性中对应产物的对比分析,可以进一步探讨铬铁矿形成后所经历的过程。

新疆萨尔托海铬铁矿是一个典型的与蛇绿岩有关的豆荚状铬铁矿矿床。前人对萨尔托海铬铁矿的矿石和围岩进行了一些研究,包括围岩的微量元素地球化学、围岩和矿石的铂族元素地球化学特征等(李行等,1987;白文吉,1986;白文吉等,1995, 2001;Zhou *et al.*, 1998, 2001),对部分熔融、熔体和岩石之间的反应及熔体演化过程进行了详细探讨,但矿石和围岩中的硫化物、砷化物等矿物罕有报道。

本次研究在矿石和围岩里观察到了丰富的 Fe-Ni-S-As 矿物组合,包括镍黄铁矿、赫硫镍矿、砷镍矿、针镍矿以及少量碲化物和锑化物等。虽然无论是围岩还是矿石中这些矿物的整体含量都不高,但是其中有些矿物的形态奇特,同种矿物之间的成分差异也指示了复杂的后期热液叠加过程。本文通过对萨尔托海铬铁矿矿石和围岩中的 Fe-Ni-As-S 矿物组合的组成、形态和化学成分特征的描述和分析,探讨这些矿物的成因,并讨论热液作用对矿物组合的影响。

2 区域地质

西准噶尔地区发育多条蛇绿岩带,包括唐巴勒中奥陶世

蛇绿岩带、玛依勒山中晚志留世蛇绿岩带、洪古勒楞中奥陶世蛇绿岩带、克拉玛依早古生代蛇绿岩带和达拉布特中泥盆世蛇绿岩带(徐新等,2006;朱永峰等,2008)。达拉布特蛇绿岩带位于克拉玛依市以北的扎伊尔山区,沿达拉布特断裂带及其北侧的次级断裂呈 NE 向产出,东端隐伏于白杨河谷,西段被阿克巴斯套花岗岩所截,全长超过 100km,最宽处在萨尔托海达 5~8km,与区域构造线方向一致(图 1)。萨尔托海蛇绿岩以蛇绿混杂体产出,东半部为片理化较轻的方辉橄榄岩,西半部为蛇绿混杂岩,含大量构造岩块,再往西依次为凝灰岩-块状熔岩-枕状熔岩-硅质岩(新疆维吾尔自治区地质矿产局,1993)。地幔岩主要由方辉橄榄岩和二辉橄榄岩组成,含有与构造结构平行的纯橄岩条带、透镜体和岩墙,都发生了强烈的蛇纹岩化。达拉布特蛇绿岩带中辉长岩 Sm-Nd 等时线年龄为 ~395Ma(张弛和黄萱,1992),与玄武岩共生的硅质岩中发现了属于中泥盆世的放射虫化石(朱宝清等,1987),与最近获得的达拉布特辉长岩锆石 LA-ICP-MS 年龄(391Ma,辜平阳等,2009)一致。萨尔托海铬铁矿产在达拉布特蛇绿岩带内部,矿区的超基性岩普遍具有铬铁矿化(师占义和李金铭,1987)。

3 矿床地质

3.1 矿石结构

萨尔托海铬铁矿矿床的围岩是方辉橄榄岩,常常被一圈纯橄岩外壳包裹,并与橄长岩岩墙伴生或被后者侵入。铬铁矿矿体主要为板状或透镜状,长 10~50m,厚 0.5~5m。矿体与纯橄岩或方辉橄榄岩之间一般呈截然接触,有些情况下随着橄榄石分数的逐渐增加,由矿体过渡为纯橄岩。绝大多数矿石呈块状构造,也有稠密浸染状构造和更少见的条带状、结核状和角砾状构造。铬铁矿颗粒多为半自形,粒度一般为 0.5~2mm,普遍发生了碎裂(图 2a)。

本次研究矿石样品中的围岩和颗粒间隙的硅酸盐矿物都发生了蚀变,根据假象判断其原生矿物主要为橄榄石,其次为辉石,偶尔有少量不透明矿物出现在间隙中呈稀疏浸染或充填颗粒裂隙。多数矿体周围都发育绿泥石晕圈,与包裹矿石的纯橄岩呈截然接触。显微照片显示,新鲜的铬铁矿颗粒在单偏光下半透明,呈褐红色(图 2a,b),锥光下透明,呈橙黄色(图 2c),这些颜色特征说明 Al 含量较高。不同程度的蚀变沿着新鲜颗粒的裂隙或围绕颗粒边缘发生(图 2a-c)。在有些浸染状矿石样品中,矿石矿物颗粒已经完全蚀变,蚀变后的矿物在单偏光下完全不透明,整体呈黑色(图 2d),锥光下在边缘呈微透明的褐色。BSE 图像显示,蚀变部分比新鲜部分的反射率更高,因此其矿物分子有更大的总分子量(图 2e, f)。结合电子探针分析,这些现象说明新鲜的矿石矿物属于尖晶石族矿物中含铬的尖晶石,并非严格意义上的铬铁矿,而蚀变部分的光性和成分都更接近铬铁矿。因此,下文将新鲜的部分称为铬尖晶石,蚀变的部分称为蚀变铬铁矿。

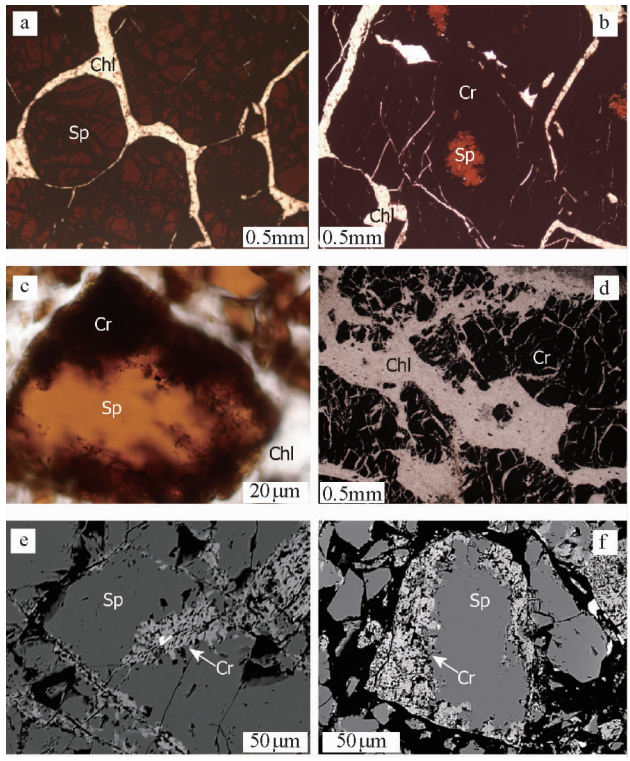


图 2 矿石中的铬尖晶石和高铁铬铁矿

(a)-发育大量裂隙的铬尖晶石(单偏光);(b)-铬尖晶石沿边缘发生蚀变(单偏光);(c)-铬尖晶石沿边缘发生蚀变(锥光);(d)-完全蚀变的高铁铬铁矿(单偏光);(e)-铬尖晶石沿裂隙发生蚀变,裂隙中发育硫化物(BSE);(f)-铬尖晶石边缘发生破碎和蚀变(BSE). Sp-铬尖晶石;Cr-蚀变铬铁矿;Chl-绿泥石

Fig. 2 Cr-spinels and ferric-chromite in ores

(a)-fractures in Cr-spinels (polarized); (b)-Cr-spinels with altered rim (polarized); (c)-Cr-spinels with altered rim (convergent light); (d)-ferric-chromite that has undergone complete alteration (polarized); (e)-alteration developed in fractures in Cr-spinels with a sulfide grain (BSE); (f)-Cr-spinels with fractured and altered rim (BSE). Sp-Cr-spinel; Cr-ferric-chromite; Chl-chlorite

3.2 矿石成分

以电子探针测试了矿物的主要成分(表 1)。测试在北京大学电子探针实验室舒桂明老师的帮助下完成。所用仪器为日本产 JXA-8100 型电子探针。测试时所用电子束直径 1μm,加速电压 20kV,束流 1×10^{-8}A。

沿着一个发育蚀变环带的尖晶石进行的测点显示,新鲜尖晶石的成分均一,$Cr^{\#}$[$Cr^{\#}=100Cr/(Cr+Al)$]约 0.5,$Mg^{\#}$[$Mg^{\#}=100Mg/(Mg+Fe^{2+})$]约 0.7(图 3)。相比之下,蚀变铬铁矿的 Cr、Fe、Al、Mg 等主量元素的含量都发生了较大变化,Cr 明显升高,Al 和 Mg 相应降低,$Cr^{\#}$基本上大于 0.8,$Mg^{\#}$<0.5。需要指出的是,边部由于发生了蚀变,电子探针数据的精确度不如新鲜的核部,但元素的整体变化趋势明显,具有指示意义。

表 1 典型的新鲜铬尖晶石和蚀变高铁铬铁矿的电子探针成分(wt%)

Table 1 EPMA analysis of the compositions from fresh Cr-spinel core and ferric-chromite altered rim (wt%)

矿物	新鲜铬尖晶石							蚀变铬铁矿						
	Sp1	Sp2	Sp3	Sp4	Sp5	Sp6	Sp7	Cr1	Cr2	Cr3	Cr4	Cr5	Cr6	Cr7
SiO_2	0.03	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	1.06	0.82	0.43	0.05	0.11	0.23	0.10
TiO_2	0.28	0.24	0.33	0.33	0.30	0.29	0.35	0.42	0.36	0.28	0.48	0.53	0.51	0.47
Al_2O_3	27.94	28.46	28.25	28.31	28.46	28.17	28.39	14.19	14.21	13.00	13.01	12.63	12.60	8.22
Cr_2O_3	39.14	39.73	39.78	39.48	39.48	39.07	39.49	46.95	48.01	48.77	51.29	53.20	53.21	57.51
NiO	0.15	0.12	0.13	0.21	0.17	0.12	0.19	0.08	0.07	0.12	0.10	0.13	0.06	0.05
MgO	15.68	15.61	15.58	15.71	15.57	15.92	15.92	9.83	9.31	8.99	8.99	8.94	9.05	7.35
FeO	15.66	15.42	15.44	15.13	15.30	15.20	15.16	25.63	24.29	24.88	22.93	22.56	21.77	24.29
MnO	0.23	0.19	0.26	0.22	0.26	0.24	0.23	0.58	0.54	0.64	0.53	0.58	0.54	0.65
Total	99.11	99.76	99.76	99.39	99.55	99.01	99.71	98.72	97.60	97.09	97.37	98.67	97.97	98.65
O=4														
Si	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.034	0.027	0.014	0.002	0.004	0.008	0.003
Ti	0.006	0.005	0.007	0.007	0.007	0.007	0.008	0.010	0.009	0.007	0.012	0.013	0.013	0.012
Al	0.979	0.991	0.985	0.988	0.993	0.986	0.987	0.546	0.555	0.514	0.515	0.495	0.496	0.332
Cr	0.920	0.928	0.930	0.925	0.924	0.917	0.921	1.212	1.258	1.294	1.361	1.398	1.406	1.559
Ni	0.003	0.003	0.003	0.005	0.004	0.003	0.004	0.002	0.002	0.003	0.003	0.003	0.002	0.001
Mg	0.695	0.687	0.687	0.694	0.687	0.705	0.700	0.479	0.460	0.450	0.450	0.443	0.451	0.376
Fe^{3+}	0.087	0.070	0.071	0.072	0.069	0.084	0.077	0.152	0.114	0.149	0.097	0.073	0.056	0.077
Fe^{2+}	0.303	0.311	0.311	0.303	0.309	0.293	0.297	0.548	0.559	0.550	0.547	0.554	0.553	0.619
Mn	0.006	0.005	0.006	0.005	0.007	0.006	0.006	0.016	0.015	0.018	0.015	0.016	0.015	0.019
$Cr^{\#}$	0.484	0.484	0.486	0.483	0.482	0.482	0.483	0.689	0.694	0.716	0.726	0.739	0.739	0.824
$Mg^{\#}$	0.696	0.689	0.688	0.696	0.690	0.706	0.702	0.466	0.451	0.450	0.451	0.444	0.449	0.378

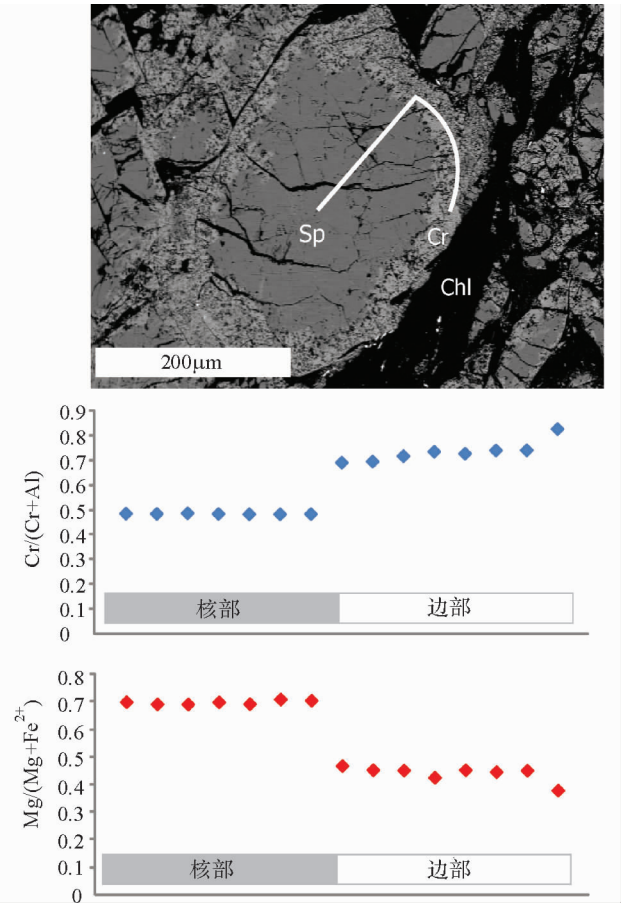


图 3 一个发育蚀变环边的铬尖晶石单颗粒的 Cr、Mg 含量变化

Fig. 3 The variation of Cr, Mg composition in a Cr-spinel grain with altered rim

按照尖晶石族矿物的端元组分进行三角图投点(图 4a),萨尔托海的新鲜尖晶石主要位于铬铁矿和尖晶石端元的中点附近,区域集中,而蚀变铬铁矿成分范围较大,远离尖晶石样品分布的区域,主要都落在铬铁矿的区域中,多数样品的铬铁矿计算分子为 65% ~80%;少数几个样品的 Fe 含量较高,与尖晶石区域相比更靠近磁铁矿区域。为了对比,图中也展示了达拉布特地幔橄榄岩中的尖晶石(陈博和朱永峰,2008)以及塔城北山橄榄岩和蚀变辉长岩中出溶的尖晶石的数据点(朱永峰和徐新,2006)。达拉布特地幔岩中的尖晶石与萨尔托海铬铁矿矿石的铬尖晶石成分非常接近,也处于尖晶石和铬铁矿端元中点附近的狭小范围内,同处于一套蛇绿岩杂岩体中,二者的成因联系也由此体现。塔城北山橄榄岩中的尖晶石区域较分散,比达拉布特地幔岩和萨尔托海的新鲜尖晶石样品略富 Cr 和 Fe^{3+},而塔城北山变辉长岩中出溶的尖晶石明显比萨尔托海的新鲜尖晶石贫 Cr 富 Fe^{3+}。

在 $Cr^{\#}$ vs. $Mg^{\#}$图中(图 4b),萨尔托海的新鲜铬尖晶石数据点很接近阿尔卑斯型铬铁矿区域的边界,$Mg^{\#}$比区域中的数据要高。而且 $Mg^{\#}$比 $Cr^{\#}$变化范围大。蚀变铬铁矿的样品由于具有更高的 $Cr^{\#}$和较低的 $Mg^{\#}$,落入了典型的阿尔卑斯型铬铁矿的区域。同时达拉布特地幔岩、塔城北山橄榄岩与萨尔托海的橄榄岩中的副矿物尖晶石的成分都很接近,也落入了典型的阿尔卑斯型铬铁矿的区域。与矿石相反,这些副矿物尖晶石的 $Cr^{\#}$比 $Mg^{\#}$变化范围大,其中萨尔托海地幔岩样品的范围更宽(Zhou *et al.*, 2001;朱永峰和徐新,2006;陈博和朱永峰 2008)。

综上,蚀变后的铬铁矿 Cr 值明显升高,说明 Cr 元素发生了进一步富集,因此这个蚀变过程使高 Al 的铬尖晶石往

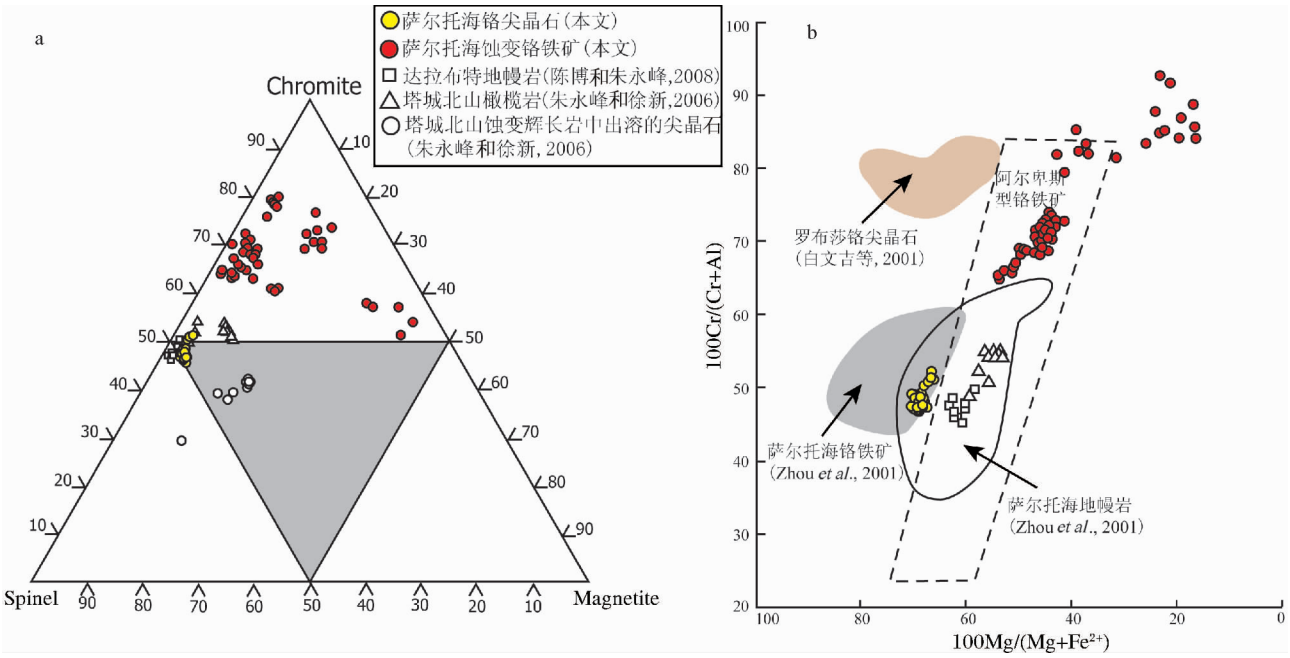


图 4 萨尔托海和附近区域尖晶石样品的铬铁矿-尖晶石-磁铁矿三角图投点(a)和铬铁矿的 $Cr^{\#}$ vs. $Mg^{\#}$ 投点图(b)

阿尔卑斯型铬铁矿区域根据 Dick and Bullen (1984)

Fig. 4 Triangular compositional plots for chromite-spinel-magnetite from Sartohay and other adjacent areas (a) and $Cr^{\#}$ versus $Mg^{\#}$ of chromite from the Sartohay block (b)

Field of Alpine type chromitite is from Dick and Bullen (1984)

高 Cr 的铬铁矿方向发展,这种现象在阿曼和塞浦路斯等地的铬铁矿中也有类似报道(Kimball, 1990; Mellini *et al.*, 2005; Arai *et al.*, 2006)。

4 矿石中的 Ni-Fe-As-S 矿物组合

4.1 矿石矿物颗粒间隙中的矿物组合

矿石中的硫化物整体含量较少,有些矿石薄片可以在反光下观察到零星的金属硫化物矿物,有些则几乎完全不含硫化物。矿石中主要的硫化物矿物组合为针镍矿(NiS)-赫硫镍矿(Ni_3S_2)-镍黄铁矿($(Fe,Ni)_9S_8$)-砷镍矿($Ni_{11+x}As_8$),还有少量的红砷镍矿(NiAs)、Sb 和 Te 的镍矿物等(图 5)。

4.2 针镍矿、赫硫镍矿和镍黄铁矿

针镍矿、赫硫镍矿和镍黄铁矿是矿石中最常见的硫化物,常一起充填在铬铁矿颗粒的裂隙中,粒径变化较大,从几微米到约 200 微米不等(图 5a-d)。镍黄铁矿颗粒普遍碎裂,含量不均,即使在同一个颗粒中也有明显的含量变化,在 BSE 图像中可以看到不同程度的反光(图 5c, d)。针镍矿常与赫硫镍矿共生,二者都可沿着镍黄铁矿的边界和裂隙生长,交代镍黄铁矿形成毛毡状的交织结构(图 5b-d)。另外,在铬铁矿颗粒间隙的碳酸盐中也包裹了一些细小的浑圆状针镍矿颗粒。

在研究的所有赫硫镍矿颗粒(Ni_3S_2)中都没有探测到其他金属元素,仅有不到 1% 的 Fe。而多数针镍矿颗粒的成分都为纯净的 NiS,还有极少量的 Fe(<3%),仅在少数几个颗粒中含有大量的 Sb(约 20%,表 2 中点 ml3)。镍黄铁矿的成分变化较大,虽然 S 的含量基本都在 33% 左右,但 Fe/Ni 比值范围大,Ni 的含量由 40% 到 54% 不等,其他元素含量均低于 1%。

4.3 砷镍矿

砷镍矿的化学式为 $Ni_{11+x}As_8$,本次研究的矿石样品中其他元素含量均小于 1%,x = 0.16 ~ 0.42(一个测试点例外,x = 0.73)。砷镍矿在矿石中的分布很不均匀。自形的砷镍矿颗粒充填在铬铁矿颗粒间隙的硅酸盐中,常与碳酸盐共生或被后者包裹。颗粒粒径变化较大,有时会包裹针镍矿或镍黄铁矿,以后者为核部形成外圈,呈发散的花环状(图 5f)。

另外在矿石中还有很少量的红砷锑矿(NiSb)和红砷镍矿(NiAs)。红砷镍矿和红砷锑矿颗粒粒径变化较大,最大 10μm,一般被赫硫镍矿或砷镍矿包裹,能谱显示在充填砷镍矿的锑化物中还含有微量的 Te。

5 围岩中的矿物组合

围岩中的硫化物比矿石中更普遍,呈稀疏浸染状分布在

表 2 萨尔托海铬铁矿矿石和围岩中的硫化物和砷化物典型样品的成分分析(wt%)

Table 2 The composition of sulfides and arsenides from the ore and wall-rocks of Sartohay (wt%)

矿物	岩/矿石	样品号	Fe	As	S	Co	Sb	Ni	Te	Total
镍黄铁矿	矿石	Pent 1	18.06	0.06	33.65	0.48	0	47.45	0.53	100.22
		Pent 2	21.57	0.17	33.09	0.30	0	43.63	0.43	99.19
		Pent 3	12.25	0.08	33.51	0.15	0	54.11	0.60	100.70
		Pent 4	12.11	0.10	32.95	0.26	0	53.27	0.58	99.26
		Pent 5	22.90	0.04	32.62	0.25	0	43.23	0.56	99.60
		Pent 6	23.16	0.17	32.29	3.11	0	39.80	0.50	99.03
	围岩	Pent 7	14.57	0.20	30.31	1.69	0	52.11	0.70	99.57
		Pent 8	24.32	0.32	32.45	2.66	0	39.48	0.40	99.63
		Pent 9	24.02	0.20	32.71	3.11	0	39.26	0.43	99.73
		Pent 10	25.31	0.11	32.39	2.09	0	39.54	0.47	99.92
针镍矿	矿石	Ml 1	1.13	0	33.66	0.56	0.02	63.98	0.75	100.10
	围岩	Ml 2	2.75	0.05	34.20	0.12	0	61.94	0.73	99.79
		Ml 3	1.67	2.21	24.31	0.85	21.23	49.09	0.49	99.85
		Ml 4	0.84	0.21	34.72	0.35	0	63.04	0.35	99.64
赫硫镍矿	矿石	Hz 1	0.49	0.17	27.58	0.10	0	72.23	0.79	101.35
		Hz 2	0.50	0	26.58	0	0.01	72.26	0.84	100.20
		Hz 3	0.91	0.07	26.75	0	0	71.73	0.84	100.31
		Hz 4	0.58	0.13	26.36	0	0	72.41	0.89	100.36
	围岩	Hz 5	1.39	0.12	26.30	0.06	0	71.09	0.92	99.87
		Hz 6	0.36	0.10	26.48	0.03	0	72.09	0.78	99.83
		Hz 7	0.20	0.05	26.71	0	0	72.80	0.89	100.66
砷镍矿	矿石	Mr 1	0.07	47.11	0.25	0	0.10	53.34	0.67	101.55
		Mr 2	0.08	46.14	0.49	0	0.08	53.43	0.70	100.93
		Mr 3	0.04	46.88	0.33	0	0.13	53.24	0.69	101.31
		Mr 4	0.25	45.84	0.24	0	0.43	52.40	0.70	99.86
		Mr 5	1.01	45.99	0.32	0.24	0.16	51.08	0.67	99.47
	围岩	Mr 6	0.56	45.09	0.38	0.37	1.47	51.02	0.66	99.55
		Mr 7	0.04	45.29	0.31	0.26	1.14	52.34	0.69	100.07
		Mr 8	0.07	44.92	0.19	0.35	2.20	51.97	0.73	100.43

绿泥石和蛇纹石等硅酸盐矿物中,有时也被水镁石等氧化物矿物包裹(图 6),主要硫化物是赫硫镍矿-镍黄铁矿-砷镍矿,还有少量的针镍矿。黄铜矿和辉铜矿等铜矿物也比较常见。

5.1 赫硫镍矿和镍黄铁矿

围岩中的硫化物组成与矿石中类似,以赫硫镍矿和镍黄铁矿为主,但针镍矿很少。与矿石中常见的由于交代形成的赫硫镍矿-镍黄铁矿的毛毡状交织结构相比,围岩中的两种硫化物颗粒较自形,晶形完好,粒径可达 100μm。赫硫镍矿从外围交代镍黄铁矿,与矿石中的花环状结构类似,成分与矿石中的赫硫镍矿基本一致(表 2)。

5.2 砷镍矿

围岩中的砷镍矿有两种产出形式:(1)如图 6(a-c)所示,与矿石中的产出形式类似,呈较自形的颗粒,边界平直有棱角,粒径最大可达 50μm,呈浸染状散布在硅酸盐和碳酸盐中,有时与赫硫镍矿共生,交代镍黄铁矿;(2)如图 6(d-f)所示,粒径非常细小(一般小于 1μm),呈浑圆的乳滴状颗粒或长条形蠕虫状,被镍黄铁矿和赫硫镍矿包裹,或是附着于这些硫化物的颗粒边缘。由于第二类砷镍矿粒径太小,所以仅能对围岩中的第一类砷镍矿进行成分分析。与矿石中的砷镍矿相比,围岩中砷镍矿的成分变化更大,分子式 $Ni_{11+x}As_8$ 中 x 的变化范围从 0.14 到 0.98,其他元素的含量也基本都不足 1%,且 S 和 Te 等元素的含量与矿石基本一样。另外,矿石中的砷镍矿中的 Co 含量均低于 0.02%,绝大多数都低于检出限,但围岩中的砷镍矿中可以探测到微量的 Co(一般大于 0.3%),同时围岩中砷镍矿的 Sb 含量一般小于 0.5%,而围岩中砷镍矿里的 Sb 含量比矿石高出一个数量级,可达 2.2%。

围岩中还有很少的红砷镍矿(NiAs)颗粒,与砷镍矿或针镍矿共生。黄铜矿和辉铜矿在围岩中较常见,与镍黄铁矿或赫硫镍矿伴生。本研究所分析的所有围岩的矿物中,除少数砷镍矿样品的 Sb 最高达到 2%外,Sb 和 Te 的含量都低于 0.5%。

6 讨论

通过镜下观察和 BSE 图像可以看出,矿石和围岩中的镍

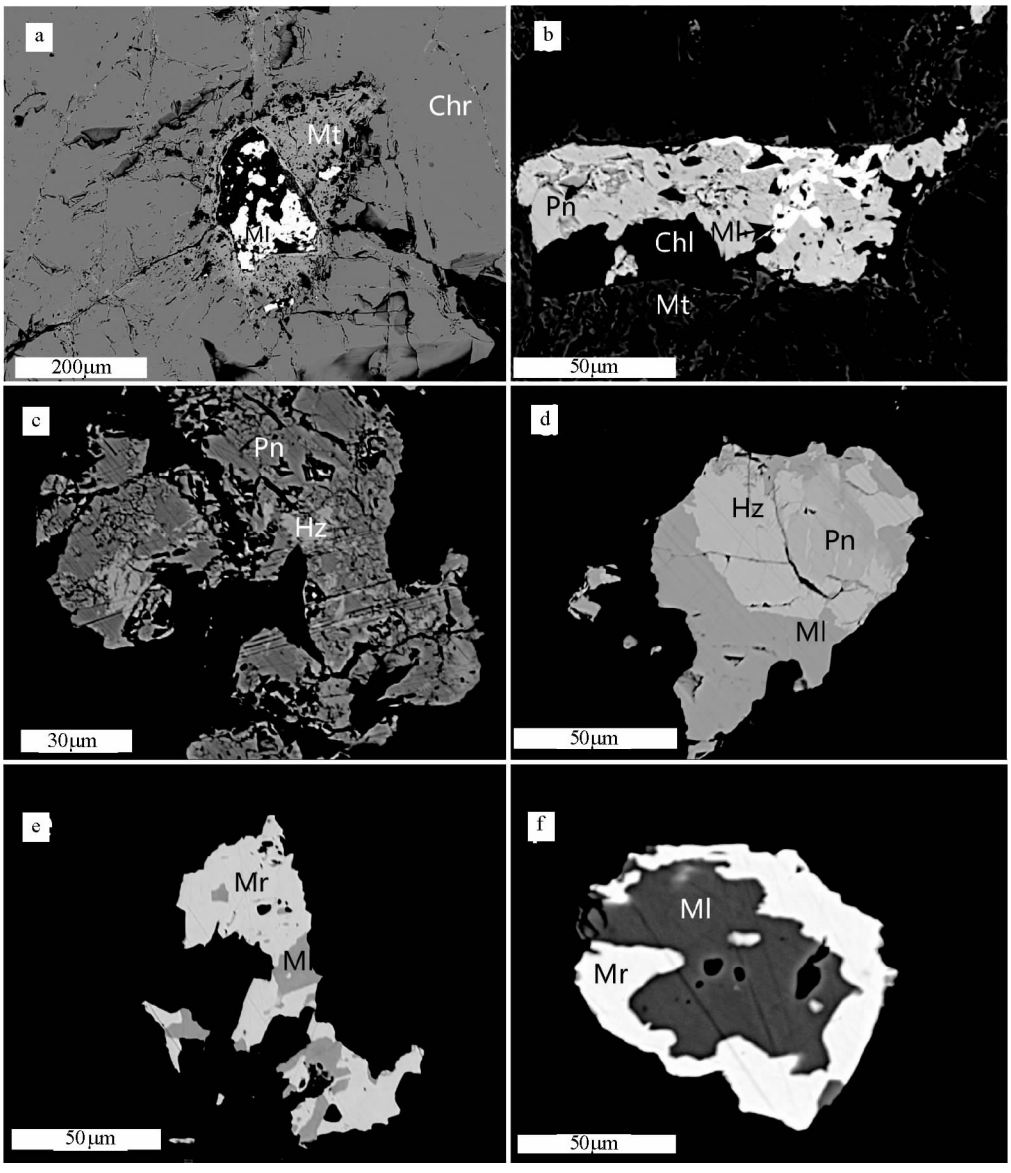


图 5 矿石中的 Fe-Ni-As-S 矿物组合(BSE)

(a)-发育在铬铁矿颗粒间隙硅酸盐中的针镍矿;(b)-成分不均匀的镍黄铁矿被针镍矿交代;(c)-成分不均匀的镍黄铁矿被赫硫镍矿交代;(d)-镍黄铁矿被赫硫镍矿与针镍矿交代;(e-f)-针镍矿被砷镍矿交代. Chl-绿泥石;Cr-铬铁矿;Hz-赫硫镍矿;Ml-针镍矿;Mr-砷镍矿;Mt-磁铁矿;Pn-镍黄铁矿

Fig. 5 The Fe-Ni-As-S assemblages in ores (BSE)

(a)-Millerite in the silicate inter-cumulates of chromite grains; (b)-pentlandite with various composition replaced by millerite; (c)-pentlandite with various composition being replaced by heazlewoodite; (d)-pentlandite replaced by heazlewoodite and millerite; (e-f)-millerite replaced by maucherite. Chl-chlorite; Cr-chromite; Hz- heazlewoodite; Ml- millerite; Mr-maucherite; Mt-magnetite; Pn-pentlandite

黄铁矿在形态上有很大的不同。矿石中的镍黄铁矿边界浑圆、碎裂发育、被针镍矿和砷镍矿交代呈交织状,成分也不均匀,无论是颗粒之间还是单颗粒内部的 Ni 含量都有明显差别,显然处于亚稳态;而围岩中的镍黄铁矿颗粒自形程度较好、边界平直、整体成分均一。把两种镍黄铁矿的成分按照原子百分比投点到 Fe-Ni-S 的成分三角图上(图 7a),可以观察到明显的区别,围岩中的镍黄铁矿(图 7a 黑色椭圆区域)集中在 $Ni_7Fe_4S_{10}$的区域附近,Fe/Ni 比值和金属/硫比值(M/S)都很一致,而矿石中的镍黄铁矿(图 7a 空心三角)成分则有较大的变化范围,M/S 比值和 Ni/Fe 比值都明显高于围岩中的颗粒。另外根据电子探针数据(表 2),围岩中的镍黄铁矿还含有微量的 Co(~6%),而矿石中镍黄铁矿的 Co 含量与之相比则低一个数量级。形态和成分的差异都说明,这两类镍黄铁矿不是同一阶段的产物。

在 Fe-Ni-S 体系中,1000~1100℃时存在一种可以形成镍黄铁矿-磁黄铁矿或镍黄铁矿-赫硫镍矿的成分均一流体,

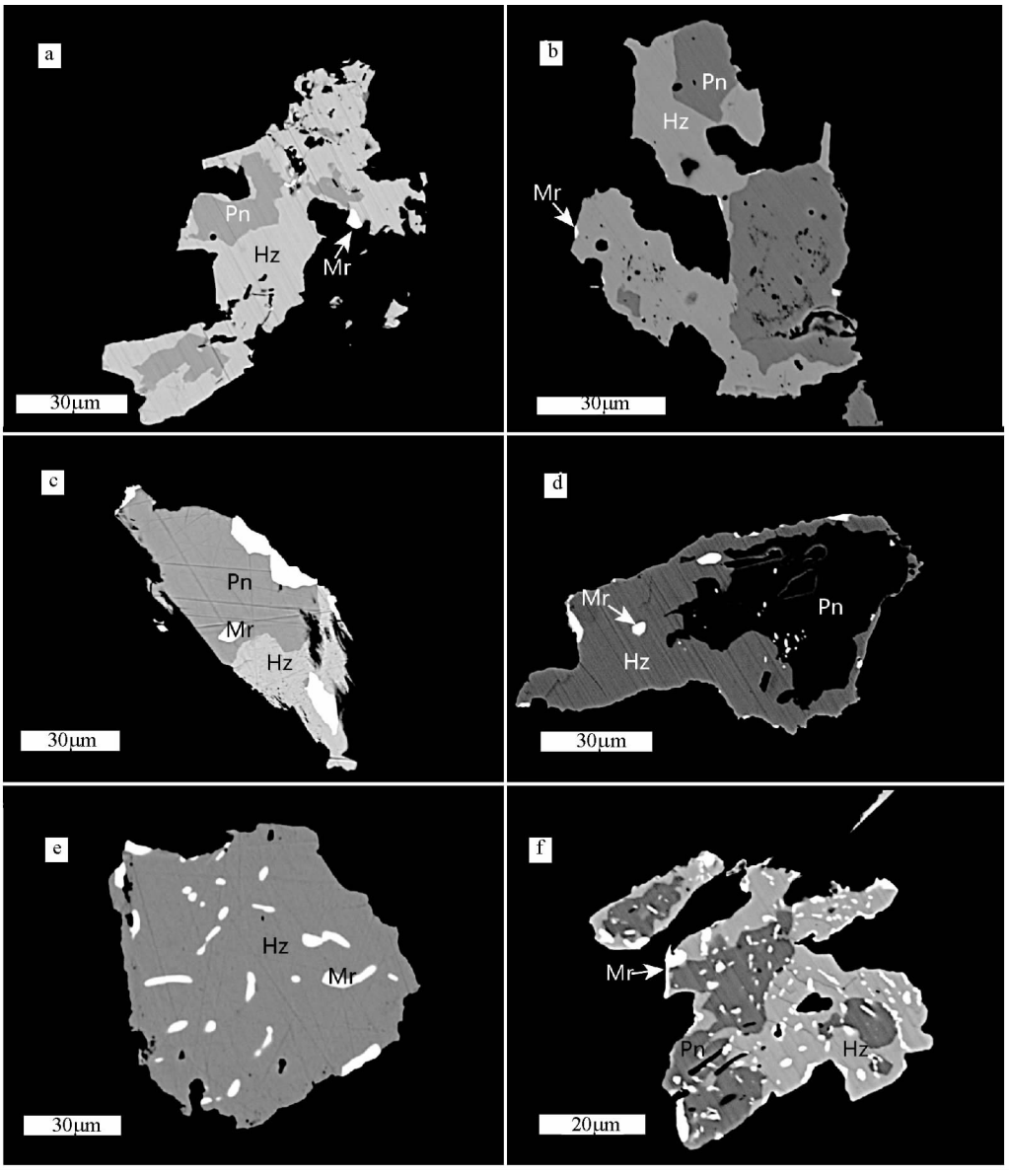


图 6 围岩中的 Fe-Ni-As-S 矿物组合

(a-c)-镍黄铁矿被赫硫镍矿和块状砷镍矿伴生;(d-f)-镍黄铁矿和赫硫镍矿中的乳滴状和蠕虫状砷镍矿. Hz-赫硫镍矿;Mr-砷镍矿;Pn-镍黄铁矿

Fig. 6 The Fe-Ni-As-S assemblages in wall rocks

(a-c)-pentlandite replaced by heazlewoodite and massive maucherite; (d-f)-worm-like maucherite existing in pentlandite and heazlewoodite. Hz-heazlewoodite; Mr-maucherite; Pn-pentlandite

冷却时,$(Fe,Ni)_{1-x}S$ 先从流体中结晶,在温度下降的过程中一直与一种富金属的 Fe-Ni-S 流体共存。在 862℃ 以下、610℃ 以上的区域,$(Fe,Ni)_{1-x}S$ 与 $(Ni,Fe)_{3\pm x}S_2$ 共存;到了 610℃,镍黄铁矿固溶体(PNS)出现,$(Fe,Ni)_{1-x}S$-$(Ni,Fe)_{3\pm x}S_2$ 矿物组合不再稳定(Kullerud, 1963)。在更低的温度下,镍黄铁矿-磁黄铁矿或镍黄铁矿-$(Ni,Fe)_{3\pm x}S_2$ 矿物组合稳定(具体以哪种组合的形式存在由整体成分决定),系统冷却到 550℃时,$(Ni,Fe)_{3\pm x}S_2$ 相分解,根据硫的含量生成赫硫镍矿-镍黄铁矿、赫硫镍矿-铁镍矿或赫硫镍矿-针镍矿(或 Ni_7S_6)-镍黄铁矿的稳定组合(Kullerud, 1963)。镍黄铁矿固溶体(PNS)与单硫化物固溶体(MSS)的共存一直持续到较低的温度(<400℃)(Misra and Fleet, 1973)。在 300℃以上时,MSS 区域为完全连续的 $Fe_{1-x}S$ 和 $Ni_{1-x}S$,而 300℃时发生不混溶,分解产生两个新的 MSS 区域。Farrell and Fleet (2002) 发现钴镍黄铁矿可以在室温下经历 34 个月从 $(Fe,Co)_{1-x}S$ 的 MSS 中出溶,可见 Fe-Ni-S 体系的平衡过程从岩浆阶段起就存在复杂的变化,镍黄铁矿从 600℃以上的高温阶段就开始出现,而且硫化物之间的再平衡过程可以一直持续

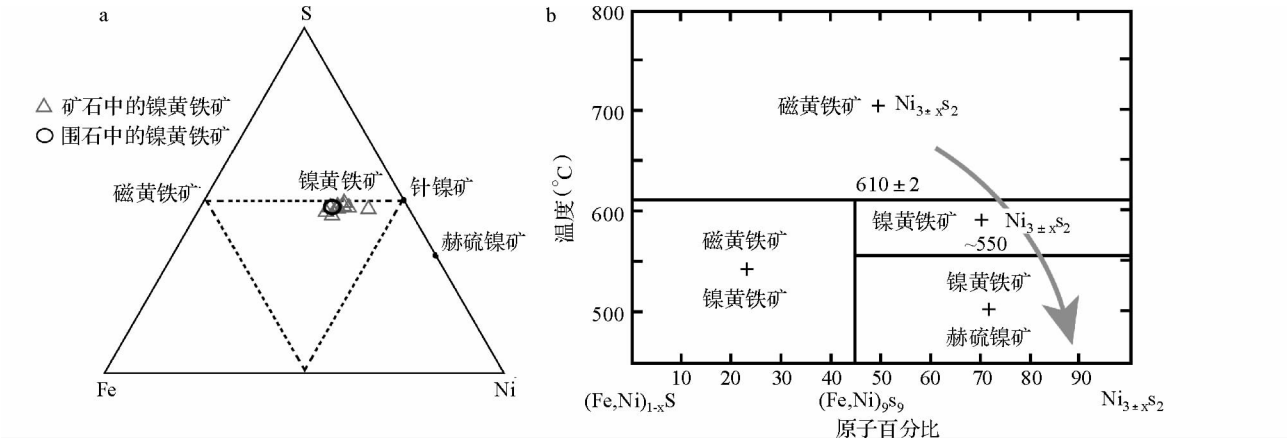


图 7 萨尔托海铬铁矿矿石和围岩中的镍黄铁矿成分在 Fe-Ni-S 三角图中的投点(a)和 Fe-Ni-S 体系中 $Fe_{1-x}S$-$Ni_{3\pm x}S_2$ 连结线上在 800~500℃的相关系(b, 据 Kullerud, 1963)

Fig. 7 Triangular compositional plots for S-Fe-Ni of pentlandite from both ores and wall rocks in Sartohay chromite deposits (a) and schematic illustration of phase relations in Fe-Ni-S system along the $Fe_{1-x}S$-$Ni_{3\pm x}S_2$ join 800~500℃ (b, after Kullerud, 1963)

到很低的温度,元素不断在不同矿物相之间迁移,所以最初的矿物成分很难被完整保留。

Misra and Fleet(1973)发现镍黄铁矿高温固溶体中(600~300℃)Ni 的溶解度随着温度降低而降低,从 41.3% 降到 33.8%(原子百分比)。在 500℃时,镍黄铁矿固溶体中 Ni 的含量上限是 38.0% ,而 300℃时的上限是 33.8%。萨尔托海铬铁矿矿石样品中镍黄铁矿的 Ni 的原子百分含量不仅明显高于围岩,含量几乎都在 37% 附近,有两个颗粒测得含量可达 42%(表 2);而围岩的 Ni 含量则都小于 33%。因此可以推断,矿石和围岩中的镍黄铁矿是不同阶段的产物,矿石中的镍黄铁矿可能形成于 500℃以上的高温阶段,发生在广泛的蛇纹石化之前;而围岩中的镍黄铁矿则形成于热液阶段。

高温时(>600℃)的 Fe-Ni-S 体系在相对贫 S 的环境下逐渐冷却生成镍黄铁矿和赫硫镍矿的组合,不含磁黄铁矿(据 Kullerud,1963,图 7b)。与赫硫镍矿共生的镍黄铁矿往往有较高的 Ni/Fe 比值,针镍矿也是该组合中的常见矿物(Harris and Nickel, 1972),这与萨尔托海铬铁矿样品中所观察到的现象一致。因此,矿石中的原生 Fe-Ni-S 组合可能源于金属/硫比值较高的贫 S 熔体。这种熔体最初在高温阶段生成镍黄铁矿,随后生成赫硫镍矿和针镍矿,砷镍矿最后交代了上述硫化物。

砷镍矿($Ni_{11+x}As_8$)是一种贫砷的热液矿物,常见于发生了热液蚀变的橄榄岩和 Cu-Ni 硫化物矿床中。在矿石中的砷镍矿是晚期产物,围岩中的第一种砷镍矿形态与之类似,呈自行块状,成分也基本相同,而围岩中的第二类小颗粒砷镍矿的成因则值得讨论。这种砷镍矿小颗粒呈浑圆状或蠕虫状,分布在大颗粒的内部(图 6d-f),形态有些类似于闪锌矿中出溶的乳滴状黄铜矿。但是与出溶的成因不一致的是,这些小颗粒不仅出现在镍黄铁矿和赫硫镍矿大颗粒的内部,也出现在两种颗粒边界,还可沿着颗粒边缘发育。另外无论镍黄铁矿中是否含有砷镍矿小颗粒,镍黄铁矿的成分一致,Ni 的含量不会因为是否有砷镍矿小颗粒而变化。

根据 Hem (2006)对 Fe-Co-Ni-As-S 的体系的研究,在 Fe-Ni-S、Co-Ni-S、Fe-As-S、Ni-As-S 和(Fe,Co,Ni)(As,S)$_2$ 等剖面图中,不与 MSS 共生的相是 As、$NiAs_2$、Ni_5As_2 和赫硫镍矿(Ni_3S_2)。在 Fe-Co-Ni-As-S 体系中,MSS 中聚集 Fe 和 Ni,As 和 Co 聚集在硫砷化物和砷化物中。因此,镍黄铁矿和砷镍矿在高温下分别进入了不同的端元,无法形成固溶体,围岩中的砷镍矿与镍黄铁矿和赫硫镍矿是共生关系,而并非出溶,所以他们都是晚期热液阶段的产物。

因此,萨尔托海铬铁矿的 Fe-Ni-As-S 矿物组合经历了从岩浆期的原生硫化物为主到热液过程中砷化物大量产生的过程,现在所观察到的镍黄铁矿、赫硫镍矿、针镍矿和砷镍矿是岩浆-热液多个阶段演化的产物。

7 结论

产在达拉布特蛇绿岩带中的萨尔托海铬铁矿,是一个典型的豆荚状高铝型铬铁矿矿床。围岩纯橄岩和橄榄岩基本完全蚀变成蛇纹岩,矿石普遍发生了破碎,并沿裂隙和颗粒边缘发育不同程度的蚀变,在颗粒边缘形成了高 Cr 环边,有些颗粒完全变成了高铁铬铁矿,发生了铬元素的二次富集,提高了矿床的品位。

矿石和围岩中含 Fe-Ni-As-S 矿物,矿石中出现以镍黄铁矿-赫硫镍矿-针镍矿为主的矿物组合,伴有较少砷化物和锑化物等半金属矿物。围岩中以镍黄铁矿-赫硫镍矿-针镍矿-砷镍矿组合为主。这些矿物组合是多期复杂过程叠加的产物,同种矿物的主量元素在矿石和围岩中往往含量不同。铬铁矿矿石颗粒间隙中的镍黄铁矿形态不规则,成分不均匀,Ni 含量较高,金属与硫含量的比值变化范围大,这些特征都

说明矿石中的镍黄铁矿处于不平衡状态，形成于岩浆阶段，与较晚形成的赫硫镍矿（也形成于岩浆阶段）一起，从逐渐冷却的岩浆中分离结晶。这些高温岩浆硫化物被针镍矿以及热液作用产生的砷镍矿等砷化物交代。这种镍黄铁矿 + 赫硫镍矿 + 针镍矿的矿物组合指示了贫 S 的母岩浆环境。围岩中的镍黄铁矿、砷镍矿和针镍矿都是热液期的产物，其中针镍矿具有独特的乳滴-蠕虫状结构，与砷镍矿和针镍矿共生。含砷矿物在围岩中大量出现，并进入矿石颗粒间隙沿硫化物中发育的裂隙交代早期的硫化物组合，说明热液流体相对富 As，因此 Fe-Ni-As-S 矿物组合整体由贫 S 向富 As 方向演化。

致谢 野外工作得到新疆资源环境中心徐新研究员、北京大学陈博和安芳的协助。中国地质科学院杨经绥研究员和中国地质大学（北京）罗照华教授提出的建设性修改意见对完善本文有重要帮助，特此致谢。

References

Arai S, Shimizu Y, Ismail SA and Ahmed AH. 2006. Low-*T* formation of high-Cr spinel with apparently primary chemical characteristics within podiform chromitite from Rayat, northeastern Iraq. Mineralogical Magazine, 70(5): 499 – 508

Bai WJ. 1986. A brief introduction about the ophiolite-related chromite deposits in China. Bulletin of the Institute of Geology Chinese Academy of Geological Sciences, 15: 37 – 48 (in Chinese)

Bai WJ, Robinson P, Yang JS, Zhou MF and Hu XF. 1995. Tectonic evolution of different dating ophiolites in the western Junggar, Xinjiang. Acta Petrologica Sinica, 11 (Suppl.): 62 – 72 (in Chinese with English abstract)

Bai WJ, Yang JS, Fang QS, Yan BG and Zhang ZM. 2001. Study on a storehouse of trahigh pressure mantle minerals-podiform chromite deposits. Earth Science Frontiers, 3: 111 – 121 (in Chinese with English abstract)

Barnes SJ. 2007. Cotectic precipitation of olivine and sulfide liquid from komatiite magma and the origin of komatiite-hosted disseminated nickel sulfide mineralization at mount Keith and Yakabindie, Western Australia. Economic Geology, 102: 399 – 304

Buchl A, Brugmann 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

Bureau of Geology and Mineral Resources of Xinjiang Uygur Autonomous Region (BGMRX). 1993. Regional Geology of Xinjiang Uygur Autonomous Region. Beijing: Geological Publishing House, 1 – 792 (in Chinese)

Chen B and Zhu YF. 2008. Petrology of ultramafic rock in Darbut ophiolite (Xinjiang): Evidence from Cr-spinel. Earth Science Frontiers, 15(6): 312 – 322 (in Chinese with English abstract)

Dick and Bullen. 1984. Chromian spinel as a petrogenetic indicator in abyssal and alpine-type peridotites and spatially associated lavas. Contributions to Mineralogy and Petrology, 86: 54 – 76

Farrel SP and Fleet ME. 2002. Phase separation in $(Fe, Co)_{1-x}S$ monosulfide solid-solution below 450℃, with consequences for coexisting pyrrhotite and pentlandite in magmatic sulfide deposits. Canadian Mineralogist, 40: 33 – 46

Glotiov AI, Polyakov G, Hoa TT *et al.* 2001. The Ban Phuc Ni-Cu-PGE deposit related to the phanerozoic komatiite-basalt association in the Song Da Rift, Nortwestern Vietnam. Canadian Mineralogist, 39: 573 – 589

Grieco G, Diella V, Chaplygina NL and Savelieva GN. 2007. Platinum group elements zoning and mineralogy of chromitites from the cumulate sequence of the Nurali massif (Southern Urals, Russia). Ore Geology Reviews, 30: 257 – 276

Gu PY, Li YJ, Zhang B, Tong LL and Wang JN. 2009. LA-ICP-MS zircon U-Pb dating of gabbro in the Darbut ophiolite, western Junggar, China. Acta Petrologica Sinica, 25(6): 1364 – 1372 (in Chinese with English abstract)

Harris DC and Nickel EH. 1972. Pentlandite compositions and associations in some mineral deposits. Canadian Mineralogist, 11: 861 – 878

Hem S. 2006. Solid solutions in the Fe-Co-Ni-As-S system. Chemical Geology, 225: 291 – 303

Kimball KL. 1990. Effects of hydrothermal alteration on the compositions of chromian spinels. Contributions to Mineralogy and Petrology, 105: 337 – 346

Kullerud G. 1963. Thermal stability of pentlandite. Canadian Mineralogist, 7: 535 – 366

Li H, Gong ZC, Dong XY and Zheng JT. 1987. On the geological setting of basic and ultrabasic rocks and the characteristics of regional metallization (mainly chromite) in the West Junggar of Xinjiang, China. Bull. Xi'an Inst. Geol. Min. Res., 18: 3 – 130 (in Chinese)

Lorand P. 1987. Cu-Fe-Ni-S mineral assemblages in upper-mantle peridotites from the Table Mountain and Blow-Me-Down Mountain ophiolite massifs (Bay of Islands area, Newfoundland): Their relationships with fluids and silicate melts. Lithos, 20: 59 – 76

Mellini M, Rumori C and Viti C. 2005. Hydrothermally reset magmatic spinels in retrograde serpentinities: Formation of "ferritchromit" rims and chlorite aureoles. Contributions to Mineralogy and Petrology, 149: 266 – 275

Misra KC and Fleet ME. 1973. The chemical compositions of synthetic and natural pentlandite assemblages. Economic Geology, 68: 518 – 539

Prichard HM, Economou-Eliopoulos M and Fisher PC. 2008. Contrasting platinum-group mineral assemblages from two different podiform chromitite localities in the Pindos ophiolite complex, Greece. Canadian Mineralogist, 46: 329 – 341

Shi ZY and Li JM. 1987. The study of petrological and mineral characteristics and their metallogenic condition in western Junggar of Xinjiang, China. Bull. Xi'an Inst. Geol. Min. Res., 16: 65 – 114 (in Chinese)

Xu X, He GQ, Li HQ *et al.* 2006. Basic characteristics of the Karamay ophiolitic mélange, Xinjiang, and its zircon SHRIMP dating. Geology in China, 33: 470 – 475 (in Chinese with English abstract)

Yang J, Dobrzhinetskaya L, Bai W *et al.* 2007. Diamond- and coesite-bearing chromitites from the Luobusa ophiolite, Tibet. Geology, 35 (10): 875 – 878

Zhang C and Huang X. 1992. The age and tectonic setting of ophiolites in west Junggar, Xinjiang. Geological Review, 38: 509 – 524 (in Chinese with English abstract)

Zhou MF, Sun M, Keays R and Kerrich R. 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, Robinson PT, Malpas J, Aitchison J, Sun M, Bai WJ, Hu XF

and Yang JS. 2001. Melt/mantle interaction and melt evolution in the Sartohay high-Al chromite deposits of the Dalabute ophiolite (NW China). Journal of Asian Earth Sciences, 19: 517 – 534

Zhu BQ, Wang LS and Wang LX. 1987. Paleozoic Era ophiolite of southwest part in western Junggar, Xinjiang, China. Bull. Xi'an Inst. Geol. Min. Res., 17: 3 – 64 (in Chinese)

Zhu YF and Xu X. 2006. The discovery of Early Ordovician ophiolite mélange in Taerbahatai Mts., Xinjiang, NW China. Acta Petrologica Sinica, 22(12): 2823 – 2842 (in Chinese with English abstract)

Zhu YF, Xu X, Chen B and Xue YX. 2008. Dolomite marble and garnet amphilolite in the ophiolitic mélange in western Junggar: Relics of the Early Paleozoic oceanic crust and its deep subduction. Acta Petrologica Sinica, 24(12): 2767 – 2777 (in Chinese with English abstract)

附中文参考文献

白文吉. 1986. 中国的与蛇绿岩有关的铬铁矿矿床概况. 中国地质科学院地质研究所所刊, 15: 37 – 48

白文吉,Robinson P,杨经绥,周美付,胡旭峰. 1995. 西准噶尔不同时代蛇绿岩及其构造演化. 岩石学报, 11(增刊): 62 – 72

白文吉,杨经绥,方青松,颜秉刚,张仲明. 2001. 寻找超高压地幔矿物的储存库——豆荚状铬铁矿. 地学前缘,3:111 – 121

陈博,朱永峰. 2008. 新疆达拉布特超镁铁岩成因——来自铬尖晶石的证据. 地学前缘, 15(6): 312 – 322

辜平阳,李永军,张兵,佟丽莉,王军年. 2009. 新疆西准噶尔达尔布特蛇绿岩 LA-ICP-MS 锆石 U-Pb 测年. 岩石学报, 25(6): 1364 – 1372

李行,巩志超,董显扬,郑金田等. 1987. 新疆西准噶尔地区基性超基性岩生成背景及区域成矿特征. 西安地质研究所所刊, 18: 3 – 130

师占义,李金铭. 1987. 西准噶尔地区超基性岩岩石矿物特征及成矿条件. 西安地质矿产研究所所刊, 16: 65 – 114

新疆维吾尔自治区地质矿产局. 1993. 新疆维吾尔自治区区域地质志. 北京: 地质出版社, 1 – 782

徐新,何国琦,李华芹等. 2006. 克拉玛依蛇绿混杂岩带的基本特征和锆石 SHRIMP 年龄信息. 中国地质,33: 470 – 475

张弛,黄萱. 1992. 新疆西准噶尔蛇绿岩形成时代和环境探讨. 地质论评, 38: 509 – 524

朱宝清,王来生,王连晓. 1987. 西准噶尔西南地区古生代蛇绿岩. 西安地质矿产研究所所刊,17: 3 – 64

朱永峰,徐新. 2006. 新疆塔尔巴哈台山发现早奥陶世蛇绿混杂岩. 岩石学报, 22(12): 2833 – 2842

朱永峰,徐新,陈博等. 2008. 西准噶尔蛇绿混杂岩中的白云石大理岩和石榴石角闪岩:早古生代残余洋壳深俯冲的证据. 岩石学报,24(12): 2767 – 2777