

岩浆镍铜铂族矿床成矿过程中流体的作用——对小岩体超大型矿床的启示

张铭杰¹, 汤庆艳¹, 李文渊^{1,2}, 余明¹, 胡沛青¹, 李建平¹

(1. 兰州大学地质科学与矿产资源学院, 兰州 730000; 2. 中国地质调查局西安地质调查中心, 西安 710054)

[摘要] 超大型岩浆镍、铂族元素(PGE)硫化物矿床控制了Ni-PGE的资源量, 本文根据地幔岩浆事件中Ni、Cu和PGE等在部分熔融、岩浆结晶和硫化物熔离过程的行为, 讨论了岩浆Ni-Cu-PGE硫化物矿床的成矿岩浆类型与规模、成矿金属元素聚集的方式、岩浆演化过程中硫饱和度与硫化物液相不混溶的控制因素, 探讨了流体对成矿金属的运移聚集作用等。认为地幔大规模的高度部分熔融(即要求高Mg岩浆)促使地幔硫化物及橄榄石中巨量的Ni和PGE进入岩浆, 硫化物熔离富集成矿金属形成大型层状(或通道)岩体赋存的超大型Ni-Cu-PGE硫化物矿床; 地幔超临界流体可能大范围内搬运聚集大量Ni-PGE金属元素, 对岩浆硫化物矿床成矿可能有重要贡献, 是小规模岩浆(小岩体)成矿的可能机制。

[关键词] 流体; 小岩体; 幔源岩浆; 超大型岩浆矿床; 成矿作用

[中图分类号] O35; P611 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1009-1742(2015)02-0040-10

1 前言

镍、铜和铂族元素(PGE)由于特殊的用途是十分重要的战略资源, Ni和PGE资源主要来源于与镁铁质-超镁铁质岩相关的矿床, 如岩浆硫化物型镍矿、大型层状杂岩体铂族矿床及红土型镍矿床。岩浆硫化物型镍矿床占全球镍储量(约 1.16×10^{10} t)的28%, 红土型镍矿床占72%^[1]。全球具有经济价值的约99%的PGE资源和40%的Ni资源都赋存于与幔源岩浆有关的岩浆硫化物矿床中^[2,3]。红土型镍矿床中约85%与增生地体内的纯橄岩、方辉橄榄岩和橄榄岩有关, 其余15%与克拉通内科马提岩和层状镁铁质-超镁铁质岩浆岩有关。因此, 岩浆型Ni-Cu-PGE硫化物矿床是Ni与PGE资源最终的重要成矿类型。

岩浆Ni-Cu-PGE硫化物矿床品位较高、杂质较少、选冶容易, 是目前全球60%以上Ni金属的来源矿床。世界范围内Ni和PGE资源的分布极不均匀, 岩浆硫化物型镍矿主要集中在加拿大(Sudbury和Voisey's Bay矿床)、俄罗斯(Noril'sk矿床)和中国(金川矿床)等国, 红土型镍矿主要集中于新喀里多尼亚、印度尼西亚和古巴等国, 大型层状杂岩铂矿主要集中于南非(Bushveld矿床)和美国(Stillwater矿床)。现有勘探实践表明全球共发现5个超大型镍铜硫化物矿床, Ni、Cu和PGE资源量主要集中在这几个超大型岩浆矿床中^[3], 如Noril'sk矿床、Sudbury矿床、Voisey's Bay矿床和金川矿床等超大型Ni-Cu-PGE硫化物矿床控制着该类矿床的资源量, 镍资源总量估计高达 3.8×10^7 t, 占世界上已知该类矿床资源总量(含PGE)的73%^[3,4]。可

[收稿日期] 2014-11-20

[基金项目] 国家自然科学基金项目(41372095, 41472070, 41072056); 高等学校博士学科点专项科研项目(20120211110023); 中国地质调查局项目(12120114044401)

[作者简介] 张铭杰, 1965年出生, 男, 甘肃漳县人, 教授, 博士生导师, 主要从事岩石圈演化与成矿研究工作; E-mail: mjzhang@lzu.edu.cn

见 Ni-Cu-PGE 硫化物矿床超大规模成矿作用具有重要意义。

Sudbury Ni-Cu-PGE 硫化物矿床由陨石冲击诱发的地壳重熔形成^[5],其他超大型岩浆 Ni-Cu-PGE 硫化物矿床是地幔(地幔柱)岩浆作用及相关的壳幔相互作用的产物^[3,4,6]。这些超大型矿床的形成需要巨量的成矿金属,要求成矿岩浆在地球内部较大范围内富集成矿金属物质,因此 Ni-PGE 硫化物矿床常赋矿于大型岩体中,或伴生有同期的岩浆岩。Noril'sk 矿床周围有同时代的喷出岩和侵入岩。赋矿岩体较小的 Voisey's Bay 矿床被认为是幔源岩浆体系岩浆通道赋矿^[7]。

金川 Ni-Cu-PGE 硫化物矿床赋存岩体极小,且区域内没有发现同时代的幔源喷出岩和侵入岩,金川矿床区域内碎屑锆石也没有显示同期的岩浆过程^[8],因此难以用大规模岩浆作用(大岩体)或通道成矿模式解释,成矿岩浆深部熔离、分期灌入时,硅酸盐熔体由于密度较小,比硫化物熔体优先被挤出岩浆房侵位。碎屑锆石指示金川岩体应该属于华北克拉通^[8],并非构造推覆地质体,因此推断金川矿床成矿岩浆的规模可能不大。小规模岩浆作用(小岩体)是否可以形成超大型 Ni-PGE 硫化物矿床?巨量成矿金属富集的机理是什么?

地质观测和实验数据表明,流体组分(特别是地幔条件下超临界态流体)对幔源硅酸盐岩浆形成及成矿元素的迁移和富集具有不可忽视的作用,在 Ni-PGE 成矿金属富集过程中可能具有重要作用^[9-13]。本文从幔源成矿岩浆作用体系、硫饱和与硫化物熔离等成矿控制因素、流体的作用等方面总结了 Ni-Cu-PGE 硫化物矿床形成的机制,探讨小规模岩浆形成超大型岩浆矿床的可能性。

2 成矿岩浆作用

2.1 成矿岩浆类型

Ni 和 PGE 等为亲铁元素,在地球早期化学分异演化时期,原始地球核-幔分异过程中,Ni 和 PGE 高度富集于地核,致使地幔的 Ni 和 PGE 丰度低,比地球平均值和球粒陨石低两个数量级;地壳的 Ni 和 PGE 丰度更低^[14-16]。Cu 是典型的亲硫元素,在地幔中 Cu 的亏损明显弱于 Ni 和 PGE,其地壳丰度高于地幔丰度。但部分幔源镁铁质火成岩中 Ni、Cu 和 PGE 的丰度却能达到地壳平均值的数倍至数十倍,形成岩浆矿床^[17,18],因此,幔源岩浆系统是 Ni-Cu-

PGE 硫化物矿床形成的重要体系。

幔源岩浆的 Ni 和 PGE 组成与含量主要取决于地幔源区的成分、Ni 和 PGE 的赋存状态以及部分熔融程度^[4,19]。Ni 在硫化物与硅酸盐岩浆的分配系数远高于在橄榄石与硅酸盐岩浆的分配系数,Ni、Cu 和 PGE 优先赋存于地幔源区硫化物中,幔源岩浆中 Ni、Cu 和 PGE 的含量取决于硫化物是否被全部熔融出来进入成矿岩浆中^[19,20]。但地幔中的硫化物含量有限,因而地幔中大量的 Ni 主要赋存于橄榄石中,成矿岩浆中 Ni 的含量受控于难熔矿物橄榄石的熔融量,即部分熔融程度^[2,20,21]。部分熔融程度高的科马提岩和苦橄岩具有较高的 Ni 和 PGE 含量,而地核或核幔边界起源的地幔柱岩浆作用中 Ni 和 PGE 的含量较高,如 Bushveld、Noril'sk 和 Stillwater 矿床。源区 Ni 含量低且部分熔融程度较低的大洋中脊玄武岩(MORB)具有非常低的 PGE 含量^[19]。因此高镁岩浆是 Ni-Cu-PGE 硫化物矿床成矿岩浆的主要类型^[3,4,22,23]。

岩浆 Ni-Cu-PGE 硫化物矿床成矿岩浆类型主要有 M 科马提质岩浆和玄武质岩浆^[21],成分变化较大^[3,4,24]。科马提质岩浆是一些重要硫化物矿床的母岩浆,相关矿床形成局限于太古代(如 Kamalalda 矿床)和古元古代(如 Thompson 和 Raglan 等矿床)^[3],硫化物中 Ni 含量最高,具有最高的 Ni/Cu 值和最低的 Pd/Ir 值。拉斑玄武质岩浆形成的矿床中的 Ni-PGE 资源量明显高于科马提质岩浆(见图 1),主要发育于克拉通地区,矿化不如科马提质岩浆形成的矿床那么普遍,但却形成了重要的矿床^[3,4]。

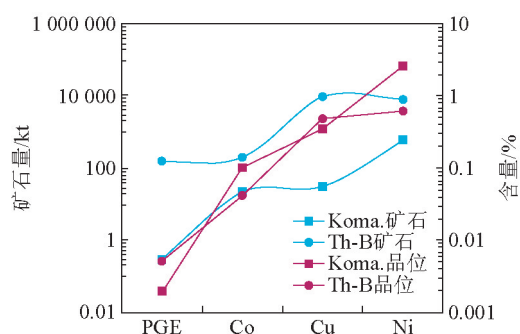


图1 不同岩浆类型的 Ni-Cu-PGE 硫化物矿床的 PGE、Co、Cu 与 Ni 矿石量

Fig. 1 Ore tonnages of PGE, Co, Cu and Ni from different types of magma in magmatic Ni-Cu-PGE sulfide deposits

注:Koma 为科马提质岩浆;Th-B 为拉斑玄武质岩浆;数据来源于参考文献[3,4]

科马提质岩浆和拉斑玄武质岩浆形成的 Ni-Cu-PGE 硫化物矿床中矿石的 PGE 配分型式不同, $(Pt+Pd)/(Os+Ir+Ru)$ 值有所差异, 科马提质岩浆矿床具平坦的 PGE 配分型式, $(Pt+Pd)/(Os+Ir+Ru)=3\sim 3.5$ 。拉斑玄武质岩浆矿床具有 Pt-Pd 富集的 PGE 配分型式, $(Pt+Pd)/(Os+Ir+Ru)=5.6\sim 55.6$ [1125]。

2.2 成矿岩浆(岩体)规模

幔源硅酸质岩浆(科马提质岩浆和玄武质岩浆)中 Ni-PGE 的溶解度有限 [14, 21], 因此超大型 Ni-PGE 硫化物矿床的形成一般需要大规模的岩浆作用以聚集巨量的成矿金属作为成矿物质。赋矿岩体有大型(层状)岩体、通道及小岩体等不同的类型 [23, 24, 26], 成矿岩浆(岩体)规模有较大差异。

2.2.1 大型(层状)岩体中的矿床

大型(层状)岩体产出矿床的成矿岩浆规模巨大, 常由多个小矿床组成矿群。例如, Noril'sk 矿床和 Sudbury 矿床是世界上两个最大的 Ni 富集区, 是由多个小矿床组成的矿群 [4]。南非的 Bushveld 矿床(2.06 Ga) [27]、美国的 Stillwater 矿床(2.7 Ga) [28] 和 Duluth 矿床(1.1 Ga) [29] 赋存于大型层状岩体中, 赋存铂族金属矿床, 同时蕴含有巨量的镍硫化物矿石储量。

加拿大安大略湖北部山脉 Sudbury Ni-Cu 硫化物矿床赋存于 1.85 Ga 的层状火成杂岩体 [3] 中, 成矿岩体侵位于云英闪长片麻岩与石英二长岩间的接触带上, 是陨石巨大撞击导致的大规模岩浆活动的产物, 具独特的岩石组合: 深部为基性-超基性岩石, 基底为石英苏长岩, 中间为石英辉长岩, 近地表由长英质岩石组成, 顶部为花岗岩帽, 赋矿岩石为苏长岩-辉长岩 [3]。Sudbury 矿床由多个小的矿床群组成, 不同矿床中 Ni、Cu 和 PGE 等金属元素含量差异大, 具有垂直分带特征。

Noril'sk-Talnakh Ni-PGE 硫化物矿床位于西伯利亚地台北西部, 赋存在二叠纪末期西伯利亚地幔柱岩浆作用相关的大型超镁铁质岩体中。玄武岩锆石 U-Pb 年龄为 251.2 ± 0.3 Ma [30]。镁铁-超镁铁质侵入岩主要由橄榄辉长岩、磁铁辉长岩、斑杂辉长岩和辉长闪长岩组成, 侵位于泥盆纪沉积岩和大火成岩省最底部的大陆溢流玄武岩中 [3]。巨大致密的硫化物矿体赋存于苦橄岩-辉长岩-辉绿岩岩床, 辉长岩-辉绿岩中具有圆形硫化物析离体的滴状矿石(下部为镍黄铁矿-黄铁矿带, 上部为黄铜矿带), 矿石具海绵陨铁结构和填隙结构, 在辉长岩-辉绿岩

和接触变质围岩中叠加了硫化物矿化作用形成的角砾状和细脉状矿石。Noril'sk 矿床的资源量可能需要多达 200 km^3 的成矿岩浆 [24]。

2.2.2 小(通道型)岩体赋存矿床

小岩体及通道型岩体产出矿床的赋矿岩体较小, 如 Voisey's Bay 矿床和金川矿床。Voisey's Bay 矿床是 20 世纪末发现的超大型岩浆 Ni-PGE 硫化物矿床, 为岩浆通道赋矿, 赋矿岩体规模小, 成矿岩浆规模可能巨大 [7, 31]。金川 Ni-Cu-PGE 硫化物矿床由一个单独的大矿床组成, 赋存世界第三的 Ni-Cu 资源量, 同时富集 PGE, 但赋矿岩体极小 [32]。

Voisey's Bay Ni-Cu 硫化物矿床产于 Nain 深成岩系(NPS, 1350~1290 Ma)的橄长岩席(1334 Ma)中, 侵位于东太古代 Nain 省和 NNW 向 Torngat 造山带(1850~1730 Ma)交界部位 [33]。Voisey's Bay 矿床成矿岩浆在早期遭受中下地壳太古宙岩石的混染, 晚期则遭受古元古代上地壳 Tasiuyak 片麻岩的混染 [34]。

金川 Ni-Cu-PGE 硫化物矿床位于阿拉善地块西南缘的龙首山隆起, 呈 NW-SE 向不整合侵位于前长城系白家嘴子组大理岩、片麻岩及少量混合花岗岩中。含矿超镁铁质岩体主要由富橄榄石和铬铁矿的二辉橄榄岩、斜长二辉橄榄岩、橄长岩、橄榄二辉岩和二辉岩组成 [32]。超镁铁质侵入体锆石-斜锆石 U-Pb 年龄为 831 Ma [35]。金川 Ni-Cu 硫化物矿床赋矿岩体极小, 硫化物与硅酸盐比例极高 [36]。

2.3 成矿岩浆过程

地幔高程度部分熔融形成的成矿岩浆演化过程中, 经历岩浆结晶分异、不混熔硫化物熔浆与硅酸盐岩浆熔离等岩浆过程, Ni 及 PGE 硫化物得以富集成矿。赋存于镁铁-超镁铁质杂岩中的 Ni-PGE 硫化物矿床主要形成于上述两种岩浆作用过程。

1) 结晶分异作用: 岩浆就地结晶过程中堆积作用形成了铂族金属矿床及铬铁矿、钛铁矿和磁铁矿矿床, 如 Bushveld 矿床、Stillwater 矿床和 Duluth 铂族金属矿床的大型层状杂岩具层状堆积特征。南非 Bushveld 杂岩体中 Merensky 矿层是一个 PGE 富集层位(占总资源量的 30%), 硫化物是 PGE 的主要聚集体。该矿层由两个或两个以上含硫化物的基性岩浆上升汇聚形成 50 cm 至数米厚的超镁铁质堆晶岩, 即 Merensky 辉石岩, 主要是斜方辉石岩, 局部包括橄榄岩。如果没有硫化物的早期熔离, 则岩浆分异结晶过程使成矿金属分散进入岩浆矿物, 并发

生分异。

2) 硫化物熔离作用: 由于Ni、Cu、PGE等具有很高的硫化物-硅酸盐岩浆分配系数, 硫化物的熔离使成矿物质进入硫化物富集^[19,20]。地幔条件下幔源成矿岩浆中的硫不饱和, 随岩浆侵位上升过程中, 压力减小促使岩浆中硫的溶解度增加, 因而岩浆中的硫仍处于不饱和状态。因此要使硫化物从硅酸盐岩浆中熔离出来形成Ni-Cu-PGE矿床, 需要其他因素促使硫饱和^[4,24,36], 如Noril'sk、金川和Voisey's Bay矿床成矿过程中地壳物质混染促使岩浆中硫达到饱和。因此, 硫饱和是岩浆中成矿物质富集、硫化物矿床形成的主要控制因素。

3 成矿作用控制因素

在Ni-PGE硫化物矿床超大规模成矿过程中, 成矿母岩浆的组成中成矿金属的大量聚集及岩浆演化系统中硫饱和、硫化物熔离、Ni-Cu-PGE元素富集是矿床形成的两个重要过程, 具不同的控制因素。

3.1 成矿物质聚集

岩浆型Ni、Cu和PGE硫化物矿床形成的物质基础是成矿金属元素及硫。与硅酸盐岩浆平衡的不混溶硫化物熔浆富集Ni、Cu和PGE金属, Ni-Cu-PGE硫化物矿床的形成是成矿岩浆演化过程中不混溶硫化物的熔离聚集、在特定部位(底部、通道等)浓集、堆积的过程^[3,4,21,31]。

3.1.1 成矿金属

在地幔岩浆作用体系中Ni、Cu和PGE的地球化学行为在硫含量饱和与否的条件下有所差异。在岩浆体系硫不饱和的条件下, Ni、Os、Ir和Ru为相容元素, 而Cu和Pd是强不相容元素, 岩浆分离结晶过程中二者发生分异。在体系硫饱和的条件下, Ni、Cu和PGE为强不相容元素, 硅酸盐岩浆与硫化物分配系数低^[19,25,37]、特别是PGE具有极高的硫化物熔浆/硅酸盐熔浆分配系数, 且受 R 因子(硅酸盐熔浆与硫化物熔浆的质量比值)的控制^[38,39], 相关元素进入硫化物熔浆。

Ni、Cu和PGE在地幔部分熔融和幔源岩浆分离结晶过程中地球化学性质差异导致其发生分异。Ni、Ir和Ru对于橄榄石、辉石和尖晶石是相容元素, Rh是橄榄石的相容元素, Pt是尖晶石和辉石的相容元素, 特别是Ir、Ru和Rh的 $D_{sp/si}$ 可达 $10^2 \sim 10^3$ 数量级, 而Pd和Cu在这些矿物中为不相容元素, 分离结

晶过程中总是残留在岩浆中^[2]。在某些层状岩体的铬铁矿层(如南非Bushveld岩体的UG1和UG2层)或蛇绿岩带的铬铁矿矿床(如西藏罗布莎)中可能形成铱铂族(IPGE: Ir、Os、Ru)的富集。

除陨石冲击成因的Sudbury超大型Ni-Cu硫化物矿床为陆壳变质火山岩和沉积岩熔融物提供成矿物质外, 其他岩浆Ni-Cu硫化物矿床的成矿物质主要来源于地幔。地幔是地壳PGE富集的主要源库, 大陆拉斑玄武岩中的Ni含量为99 ppm(1 ppm= 1×10^{-6}), Cu为90 ppm。PGE迁移主要有两个途径: 地幔部分熔融产生的岩浆侵入地壳, 或地幔板片就位于俯冲/碰撞带。

3.1.2 硫

地球演化过程的化学分异产生地幔不均一性, 不同地幔源区的硫含量也有很大差异, 地幔中的硫含量一般仅为5~400 ppm, 平均为200 ppm^[40]。在地幔压力下, 科马提质与玄武质岩浆中硫的溶解度为500~1 000 ppm^[41,42], 是岩浆温度、压力、氧逸度(f_{O_2})和硫逸度(f_{S_2})的函数^[43,44]。

1) 温度: 在地幔条件下, 岩浆中硫的饱和度与温度呈正相关。硫不饱和岩浆体系中, 随温度的升高, 硅酸盐熔体中硫的溶解度增大, 在岩浆温度为1 000 °C时, 温度每增加100 °C, 硫溶解度增长6倍, 当岩浆温度为1 400 °C时, 硫溶解度增长3倍^[45]。在温度为1 200 °C、 $f_{O_2} = 10^{-10.5}$ 时, 铁硫化物达到饱和, 含10%(质量分数)FeO的拉斑玄武质岩浆可以溶解大约0.04%的硫^[42], 温度每增加100 °C就可以增加溶解0.05%~0.09%的硫。

2) 压力: 岩浆中硫的饱和度随压力的升高呈指数减小, 硫化物和硅酸盐熔体间的可混溶性随着压力的升高而增大^[41]。

3) 氧逸度: 氧逸度对硫饱和度的影响相对小, 主要影响硫的存在形式。在地幔岩浆温度(1 400~1 500 °C)范围内, 岩浆的氧逸度大于 10^{-6} 大气压时, 硫以 SO_4^{2-} 的形式溶解; 氧逸度小于 10^{-6} 大气压时, 硫则以硫化物的形式存在。

4) 岩浆成分: 硫饱和度随着熔体成分而变化, FeO、MgO及CaO组分的增加促使硫溶解度增加, 而 SiO_2 和 Al_2O_3 的作用相反。

岩浆上升侵位、演化分异、与地壳围岩同化混染等物理化学条件的变化都会引起岩浆中硫溶解度的改变。例如, 层状侵入体结晶分异过程中, 在常压下, 岩浆温度、FeO含量和氧逸度对硅酸盐岩浆

中硫化物的溶解度至关重要。在封闭条件下,当尖晶石没有大量结晶时,岩浆冷却和结晶遵从缓冲曲线,此时氧逸度不是硫化物溶解度的主要控制因素,岩浆温度和FeO含量的下降会导致硫化物溶解度降低。橄榄石结晶过程中,岩浆温度和FeO含量的下降会使硫化物溶解度降低。古铜辉石结晶的过程中,温度连续快速下降,但FeO含量相对稳定,以后随FeO/MgO值的增加而增加。随斜长石的结晶,岩浆的FeO含量开始增加,影响硫化物溶解度连续下降的速度。

3.2 硫化物熔离作用的控制因素

硫化物熔体的熔离是Ni-Cu-PGE硫化物矿床形成的关键过程,而硫化物熔体熔离的关键在于成矿岩浆中硫的过饱和,受岩浆体系中硫含量的影响^[21,42]。Vogt^[46]提出岩浆硫化物矿床的不混熔成因机制——岩浆熔离说,即原始含矿岩浆在结晶重力分异之前发生硫化物液态分异作用。硫化物的熔离取决于岩浆中硫的溶解度、氧化还原电位以及岩浆的温度和粘度等众多因素。

地幔硅酸盐岩浆中硫的饱和度与温度正相关,与压力负相关。成矿岩浆上侵至地壳岩浆房时,压力下降,硫的溶解度增高,大多数岩浆源区硫不饱和,即使硫饱和的成矿岩浆上升后也将不再饱和^[41,47],因此促使岩浆中硫达到饱和需要其他因素,包括岩浆快速冷却、岩浆混合、结晶分异作用、外来硫的加入或地壳混染等因素^[3,4,24,48,49]。

1) 岩浆快速冷却。随温度的降低岩浆中硫的溶解度降低,岩浆快速冷却可促使硫达到饱和,如Sudbury矿床^[50]。

2) 岩浆混合。岩浆混合可降低岩浆的液相线温度,成分差异较大的岩浆混合可改变硫的饱和曲线,使硫进入饱和区间^[24]。

3) 岩浆分离结晶。分离结晶作用的不断进行促使幔源岩浆中硫富集,随橄榄石、辉石等造岩矿物的不断结晶,成矿岩浆中不相容元素硫的浓度不断增高达到饱和。岩浆经历60%以上的分离结晶作用后达到硫饱和^[24,41,51]。

4) 外来硫的加入。富硫围岩被岩浆同化,增加硫含量促使硫饱和;外来硫的补充是超大型Ni-Cu-PGE硫化物矿床形成的关键因素^[49]。例如,加拿大的Thompson矿石的硫同位素组成指示硫来源于海水碳酸盐,俄罗斯Noril'sk硫化物矿床形成中硫饱和是围岩硫加入岩浆^[49,52]。源于围岩硫的同化作用

促使幔源岩浆硫饱和^[41,51]。

5) 富Si围岩混染。SiO₂的加入可降低岩浆中硫的溶解度。地壳物质的污染、高硅物质加入镁铁质岩浆,改变了岩浆中四面体和八面体的比例,也改变了岩浆中硫的溶解度,硫饱和促使硫与金属结合形成硫化物^[53]。Bushveld、Voisey's Bay Ni-Cu硫化物矿床中O、Os、Nd、Sr和Pb同位素体系均表明强烈的地壳物质的混染促使硫化物的熔离^[53,54]。

Ni-Cu-PGE硫化物矿床超大规模成矿作用中,需要大量的硫促使硫化物从硅酸盐熔体中熔离。岩浆快速冷却和岩浆混合在理论上是完全可行的,但相关岩浆过程的地质实际较少。岩浆分离结晶作用可促使硫饱和,但易使成矿金属分散,难以形成品位较高的矿床,如美国的Stillwater矿床和Duluth铂族金属矿床。

3.3 超大规模成矿的构造环境因素

超大型Ni-Cu-PGE硫化物矿床的形成一般需要下列关键因素:富Mg岩浆,大陆地壳环境,围岩中的硫源,同期岩体存在亲铜元素亏损,与围岩相互反应和岩浆通道^[3,4]。在构造环境上超大型Ni-Cu硫化物矿床主要形成于裂谷、地幔柱等张性环境中^[6,55]。成矿岩浆通道系统是Ni-Cu-PGE硫化物矿床形成聚集的重要环境。例如,Noril'sk-Talnakh、Voisey's Bay等矿床均发现于较小的通道型岩体中^[7,49]。在不同构造控制的部位形成的岩体形态各异^[31]。

4 岩浆流体挥发分与成矿作用

现有岩浆硫化物矿床成矿理论建立在硅酸盐岩浆溶解成矿金属、硫化物熔离富集成矿的基础上,受成矿金属元素和硫在幔源硅酸盐岩浆中溶解度的限制^[14-16,21,42],需要大规模的岩浆才足以聚集巨量的成矿物质,即超大型岩浆硫化物矿床的形成要求大型(层状)岩体或通道岩体。由于成矿岩浆硫饱和、硫化物熔离富集成矿金属在地壳岩浆房不难实现,所以小规模岩浆作用(即小岩体)能否形成超大型矿床的关键问题和必要条件是巨量成矿金属元素聚集的可能性。地幔条件下超临界流体(特别是CO₂)对金属元素(特别是纳米级金属元素)的超强搬运能力提供了成矿潜在的可能性^[10-12,56]。

地幔部分熔融形成岩浆的过程中流体挥发分的助熔作用得到模拟实验的证实和广泛认同,近年来的实践观察和实验确认流体挥发分对成矿金属

元素具有淋滤、迁移和聚集作用^[10-13,56]。

4.1 岩浆流体挥发分对金属元素的迁移富集

现有成矿金属元素气液迁移实验研究侧重于水热溶液及固-液反应^[57],对气相迁移的研究较少。许多金属元素的迁移、富集和成矿过程中气相(特别是超临界流体)起着重要作用。地幔排气、岩浆去气、火山喷气及海底喷流中的各种地球内部流体挥发分是元素迁移和富集的重要介质^[58-60]。在火山喷气和岩浆矿床的气体包裹体中保留着金属元素气相迁移的痕迹。

很多金属和金属络合物在岩浆条件下呈高挥发性气相运移,亲铜元素及 Au、Ir 和 Pt 等贵金属元素高度富集于火山气体和海底喷流中^[10,11,61-63]。随着岩浆成分与温度的不同,火山喷气中金属元素的浓度变化很大,约 $n \times 10^{-9} \sim n \times 10^{-6}$ ^[57,62,64,65]。玄武质岩浆(尤其是碱性玄武质岩浆)喷气中 Cu、Zn、Pb、As、Ag 和 Au 的浓度较高。深部来源的高温火山气体携带的大量金属元素,随温度降低在火山喷气孔及附近析凝为固态的矿物集合体(升华壳)和凝结水,其中富集 Cu、Pb、Ag 和 Au 等多种成矿金属^[59,62,64,66]。例如,从夏威夷 Kilauea 火山喷气的凝结物中检测到 Co、V、Cr、Cu、Au、Ag、In、Re 和 Ir 等元素, Kilauea 火山气相中 PGE Ir 的高富集与该区玄武质岩浆的深部来源及喷气的高 F、Cl 含量有关^[61,67]。凝结物中 Cu 等元素相对于母岩浆具很高的富集因子(即富集系数=凝结物元素浓度/母岩浆元素浓度),如 Cu 为 $10 \sim 10^2$, Zn、W、Ir 和 Ag 为 $10^2 \sim 10^5$, Au、Cd、Re 和 S 则高于 10^5 ,且最高富集因子见于最富气体的喷发期内^[67]。印度尼西亚 Merapi 火山液态的凝结水中 Ni、Cr、Sb、Cu、Pb 的富集因子为 $5 \sim 35$ ^[68]。

金属呈简单氯化物、氟化物、硫化物、含氧酸盐及原子迁移的理论假设低估了气体搬运金属的能力,基于实验数据的热力学模拟计算表明,水热气相可运移足够的成矿金属以形成具有经济价值的浅成热液型和斑岩型矿床^[56,69,70]。某些斑岩型 Cu-Au 矿床的富气包裹体比共存的盐水包裹体更富集 Cu 和 Au^[69,71]。如,Grasberg 斑岩铜矿床中富气相包裹体的 Cu 和 Au 含量平均为 1.2% 和 10.17 ppm,而共存的盐水(液相)包裹体的 Cu 和 Au 平均含量为 0.3% 和 0.26 ppm^[71]。

流体挥发分在地球分异过程中对亲铜元素在硅酸盐和硫化物熔体间的分异具有重要影响^[16,72]。金属元素在蒸汽相中的溶解实验研究表明 Cu、Au

和 As 等元素在富含硫的岩浆流体相分离时优先进入蒸汽相^[70]。

火山喷气的凝结物中高浓度的 Cu、Zn、Pb、As、Ag 和 Au,以及斑岩型矿床中低密度流体包裹体(蒸气相)中硫化物矿物的存在,预示着这些金属元素可能是以气相搬运的。

4.2 地幔环境流体挥发分对金属的搬运作用

地幔条件下超临界流体对 Cu、Ni 和 PGE(特别是纳米级 PGE)的搬运聚集具有重要的作用。超临界 CO₂ 流体对 Cu、Ni 和 Au 等金属的溶解、搬运能力巨大,并在适当的环境下富集^[9,12,13,59,70,73-75]。例如,Cu 在岩浆气相中的浓度比共存熔体中高几百倍^[67,73]。

地幔捕虏体普遍存在 Cu、Ni 和 PGE 合金或微粒,南非 Bushveld 杂岩 Merensky 矿层橄榄石、铬铁矿及金属硫化物中发现直径 <100 nm 的 Cu、Ni 和 PGE 的微粒包体^[76,77],揭示金属元素以微粒或束(clusters)的形式通过幔源岩浆而迁移^[78],表明 Cu、Ni 和 PGE 在地球深部超临界态地幔流体上涌过程中被淋滤、搬运大量注入成矿系统,为成矿作用的持续进行和巨量成矿元素堆积提供了有利条件。由此可见超临界流体对金属成矿物质的搬运与聚集对超大型矿床的形成具有重要的意义。

流体化学组成、硫的含量对岩浆的氧化还原状态和硫饱和具有重要的影响^[79]。Cu、Ag 和 Au 在硅酸盐熔体+蒸汽+卤水±矿物(磁铁矿±磁黄铁矿)体系中的分配系数在无硫和含硫体系中有较大差别,含硫体系明显较高^[80]。Lowenstern^[74]认为含有 CO₂ 的岩浆流体在中-上地壳环境下普遍存在不混溶现象。Au 在富硫岩浆流体相分离时优先进入蒸汽相,因此 CO₂ 的存在对成矿流体中 Au 的再分配与富集具有重要的作用。

4.3 岩浆 Ni-Cu 硫化物矿床中流体的作用

Ni-Cu-PGE 硫化物矿床成矿岩浆体系中流体的化学组成随构造环境不同有所差异^[81-84]。克拉通环境的金川 Ni-Cu-PGE 硫化物矿床成矿岩浆流体主要由 CO₂ 和 SO₂ 组成,稀有气体同位素表明成矿岩浆起源于地幔来源的流体与壳源流体混合的环境,演化过程中混入大气来源再循环组分^[85]。中亚造山带新疆北部喀拉通克和东天山 Ni-Cu-PGE 硫化物矿床成矿岩浆流体挥发分以 H₂O 为主(平均为 92%),其次为 CO₂、H₂、H₂S 和 SO₂,成矿岩浆流体主要以 H₂(黄山)、H₂O(喀拉通克)为主,橄榄石和辉石

中高的H₂和H₂O挥发分表明大量流体可能与再循环板片脱水相关^[81, 83]。地幔柱大火成岩省岩浆Ni-Cu硫化物矿床成矿岩浆流体主要由H₂O、CO₂和SO₂组成^[82, 84]。

中亚造山带喀拉通克硫化物矿床中CO₂与成矿金属Cu和Ni含量呈正比^[81](图2a、图2b),地幔柱大火成岩省朱布Ni-Cu硫化物矿床CO₂与成矿金属Cu

和Ni含量没有相关性(图2c、图2d)。结果表明造山带环境成矿岩浆体系中高温高压下超临界态的CO₂参与搬运与聚集金属成矿物质,可能是大量的Cu和Ni等金属聚集的关键因素;但地幔柱大规模成矿岩浆体系中Cu和Ni等金属聚集可能与流体挥发分关系不明显。

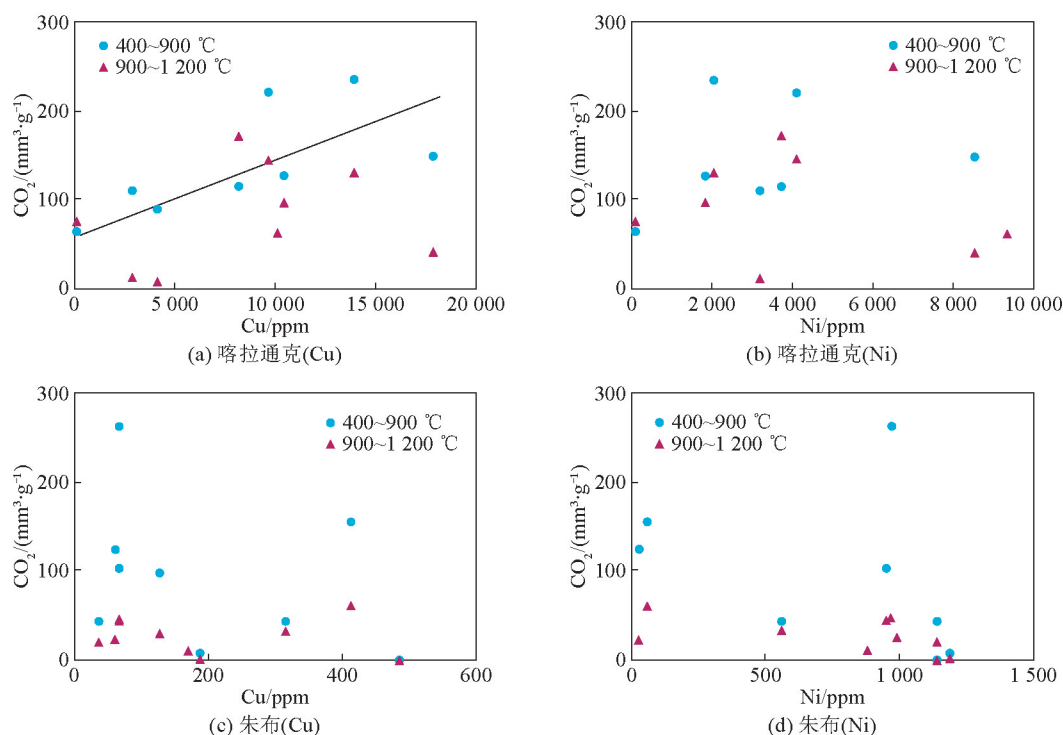


图2 喀拉通克和朱布Ni-Cu硫化物矿床CO₂与Cu和Ni含量相关图(数据来自文献[83, 84])

Fig. 2 The correlation diagram of CO₂ vs. Cu and Ni contents in Karatongke and Zhubu Ni-Cu sulfide deposits (data from Ref. [83, 84])

俄罗斯Dovyren层状杂岩体中含有浸染状硫化物,流体包裹体中CH₄和H₂等含量峰与PGE和Au层位一致^[86]。Sudbury杂岩体中接触带型Cu-PGE-Au矿床以CH₄为主要成分的碳氢化合物对成矿金属元素起搬运作用,Cu、Au、B和Ag在CH₄包裹体与卤水包裹体中的分配系数远大于Na、Ca、Fe、Mn、Zn和Pb在两相中的分配系数,两种流体发生不混溶时,碳氢化合物流体中更富集成矿金属。碳氢化合物等贫水挥发分从硫化物熔体中的出溶最终决定了Au和PGE在成矿系统中的分配。足够证据表明岩浆矿床成矿岩浆起源于流体富集的地幔源区^[23]。

5 结语

1)超大型岩浆Ni-Cu-PGE硫化物矿床的形成取决于地幔岩浆作用中Ni、Cu和PGE元素在成矿岩浆中的聚集数量以及岩浆演化过程中硫饱和与硫化物熔离的程度。高度部分熔融和流体对成矿金属的运移富集具有重要作用。

2)大规模的高度部分熔融(高Mg)促使地幔硫化物及橄榄石中巨量的Ni和PGE进入岩浆、硫化物熔离聚集形成大型层状(或通道)岩体赋存的超大型Ni-Cu-PGE硫化物矿床。

3)地幔超临界流体可能大范围内搬运聚集大量Ni-PGE金属元素,对岩浆硫化物矿床成矿可能有重要贡献,是小规模岩浆(小岩体)成矿的可能机制。

致谢:特将本文献给汤中立教授从事地质工作60年暨80华诞。李文渊和张铭杰携同事和弟子祝贺汤中立院士80华诞,感谢汤老师多年来的指导与关怀。在本文完成过程中Chusi Li、焦建刚、张照伟及匿名评审专家等给予了指导和帮助,在此表示衷心的感谢。

参考文献

- [1] 李文渊. 岩浆Cu-Ni-PGE矿床研究现状及发展趋势[J]. 西北地质, 2007, 40(2): 1-18.
- [2] 宋谢炎, 胡瑞忠, 陈列猛. 铜、镍、铂族元素地球化学性质及其在幔源岩浆起源、演化和岩浆硫化物矿床研究中的意义[J]. 地学前缘, 2009, 16(4): 287-305.
- [3] Naldrett A J. Magmatic Sulfide Deposits: Geology, Geochemistry and Exploration [M]. Berlin: Springer Verlag, Heidelberg, 2004.
- [4] Naldrett A J. World-class Ni-Cu-PGE deposits: Key factors in their genesis [J]. Mineralium Deposita, 1999, 34(3): 227-240.
- [5] Dietz R S. Sudbury structure as an astrobleme [J]. Journal of Geology, 1964, 72(4): 412-434.
- [6] Lambert D D, Foster J G, Frick L R, et al. Geodynamics of magmatic Cu-Ni-PGE sulfide deposits; new insights from the Re-Os isotope system [J]. Economic Geology, 1998, 93(2): 121-136.
- [7] Evans-Lamswood D M, Butt D P, Jackson R S, et al. Physical controls associated with the distribution of sulfides in the Voisey's Bay Ni-Cu-Co deposit, Labrador [J]. Economic Geology, 2000, 95(4): 749-769.
- [8] Tang Qingyan, Li Chusi, Zhang Mingjie, et al. Detrital zircon constraint on the timing of amalgamation between Alxa and Ordos, with exploration implications for Jinchuan-type Ni-Cu ore deposit in China [J]. Precambrian Research, 2014, 255: 748-755.
- [9] Boudreau A E, McCallum I S. Concentration of platinum-group elements by magmatic fluids in layered intrusions [J]. Economic Geology, 1992, 87(7): 1830-1848.
- [10] Fleet M E, Wu T W. Volatile transport of precious metals at 1 000 °C: Speciation, fractionation, and effect of base-metal sulfide [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1995, 59(3): 487-495.
- [11] Fleet M E, Crocket J H, Stone W E. Partitioning of platinum-group elements (Os, Ir, Ru, Pt, Pd) and gold between sulfide liquid and basalt melt [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1996, 60(13): 2397-2412.
- [12] Blackburn J M, Long D P, Cabanas A, et al. Deposition of conformal copper and nickel films from supercritical carbon dioxide [J]. Science, 2001, 294(5540): 141-145.
- [13] Fiorentini M L, Beresford S W. Role of volatiles and metasomatized subcontinental lithospheric mantle in the genesis of magmatic Ni-Cu-PGE mineralization [J]. Terra Nova, 2008, 20(5): 333-340.
- [14] Barnes S J, Picard C P. The behavior of platinum-group elements during partial melting, crystal fractionation, and sulfide segregation [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1993, 57(1): 79-87.
- [15] Snow J E, Schmidt G. Constraints on Earth accretion deduced from noble metals in the oceanic mantle [J]. Nature, 1998, 391(6663): 166-169.
- [16] Day J M D, Pearson D G, Taylor L A. Highly siderophile element constraints on accretion and differentiation of the Earth-Moon System [J]. Science, 2007, 315(5809): 217-219.
- [17] Yuan Feng, Zhou Taofa, Zhang Dayu, et al. Siderophile and chalcophile metal variations in basalts: Implications for the sulfide saturation history and Ni-Cu-PGE mineralization potential of the Tarim continental flood basalt province, Xinjiang Province, China [J]. Ore Geology Reviews, 2012, 45: 5-15.
- [18] Kamenetsky V S, Maas R, Fonseca R O C, et al. Noble metals potential of sulfide-saturated melts from the subcontinental lithosphere [J]. Geology, 2013, 41(5): 575-578.
- [19] Peach C L, Mathez E A, Keays R R. Sulfide melt silicate melt distribution coefficients for noble metals and other chalcophile elements as deduced from MORB [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1990, 54(12): 3379-3389.
- [20] Bezmen N I, Asif M, Brugmann G E, et al. Distribution of Pd, Rh, Ru, Ir, Os and Au between sulfide and silicate melts [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1994, 58(4): 1251-1260.
- [21] Keays R R. The role of komatiitic and picritic magmatism and S-saturation in the formation of ore-deposits [J]. Lithos, 1995, 34(1-3): 1-18.
- [22] Chai G, Naldrett A J. The Jinchuan ultramafic intrusion: Cumulate of a high-Mg basaltic magma [J]. Journal of Petrology, 1992, 33(2): 277-303.
- [23] Arndt N. The lithospheric mantle plays no active role in the formation of orthomagmatic ore deposits [J]. Economic Geology, 2013, 108(8): 1953-1970.
- [24] Ripley E M, Li C. Sulfide saturation in mafic magmas is external sulfur required for magmatic Ni-Cu-(PGE) ore genesis [J]. Economic Geology, 2013, 108(1): 45-58.
- [25] Barnes S J, Makovicky E, Makovicky M, et al. Partition coefficients for Ni, Cu, Pd, Pt, Rh and Ir between monosulfide solid solution and sulfide liquid and the formation of compositionally zoned Ni-Cu sulfide bodies by fractional crystallization of sulfide liquid [J]. Canadian Journal of Earth Sciences, 1997, 34(4): 366-374.
- [26] Maier W D, Groves D I. Temporal and spatial controls on the formation of magmatic PGE and Ni-Cu deposits [J]. Mineralium Deposita, 2011, 46(8): 841-857.
- [27] Scoates J S, Friedman R M. Precise age of the platinumiferous Merensky reef, Bushveld complex, south Africa, by the U-Pb zircon chemical abrasion ID-TIMS technique [J]. Economic Geology, 2008, 103(3): 465-471.
- [28] Premo W R, Premo W R, Helz R T, et al. U-Pb and Sm-Nd ages for the Stillwater Complex and its associated sills and dikes, Beartooth Mountains, Montana [J]. Geology, 1990, 18(11): 1065-1068.
- [29] Paces James B, Miller Jr James D. Precise U-Pb ages of Duluth Complex and related mafic intrusions, northeastern Minnesota: Geochronological insights to physical, petrogenetic, paleomagnetic, and tectonomagmatic processes associated with the 1.1 Ga Midcontinent Rift System [J]. Journal of Geophysical Research: Solid Earth (1978-2012), 2012, 98(B8): 13997-14013.

- [30] Kamo L, Czamanske G K, Krogh T E. A minimum U-Pb age for Siberian flood-basalt volcanism [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, 60(18): 3505-3511.
- [31] Lightfoot P C, Evans-Lamswood D. Structural controls on the primary distribution of mafic-ultramafic intrusions containing Ni-Cu-Co-(PGE) sulfide mineralization in the roots of large igneous provinces [J]. *Ore Geology Reviews*, 2015, 64: 354-386.
- [32] 汤中立, 李文渊. 金川铜镍硫化物(含铂)矿床成矿模式及地质对比[M]. 北京:地质出版社, 1995.
- [33] Nicholson S W, Cannon W F, Schulz K J. Metallogeny of the Midcontinent rift system of North America [J]. *Precambrian Research*, 1992, 58(1-4): 355-386.
- [34] Li C, Naldrett A J. Melting ions of gneissic inclusions with enclosing magma at Voisey's Bay, Labrador, Canada [J]. *Economic Geology*, 2000, 95(4): 801-814.
- [35] Zhang Mingjie, Kamo S L, Li C, et al. Precise U-Pb zircon-baddeleyite age of the Jinchuan sulfide ore-bearing ultramafic intrusion, western China [J]. *Mineralium Deposita*, 2010, 45(1): 3-9.
- [36] Li C, Ripley E M. The Giant Jinchuan Ni-Cu-(PGE) deposit: Tectonic setting, magma evolution, ore genesis and exploration implications [M]// Li C, Ripley E M, eds. *Magmatic Ni-Cu and PGE Deposits: Geology, Geochemistry and Genesis: Reviews in Economic Geology (Volume 17)*. Denver, Colorado: Society of Economic Geologists, Inc, 2011: 163-180.
- [37] Li C, Barnes S J, Makovicky E, et al. Partitioning of nickel, copper, iridium, rhenium, platinum, and palladium between monosulfide solid solution and sulfide liquid [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, 60(7): 1231-1238.
- [38] Campbell I H, Naldrett A J. The influence of silicate: Sulfide ratio on the geochemistry of the magmatic sulfides [J]. *Economic Geology*, 1979, 74(6): 1503-1506.
- [39] Campbell I H, Naldrett A J, Barnes S J. A model for the origin of the platinum-rich sulfide horizons in the Bushveld and Stillwater complexes [J]. *Journal of Petrology*, 1983, 24(2): 133-165.
- [40] David H E, Lorand J P. Mantle sulfide geobarometry [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1993, 57(10): 2213-2222.
- [41] Mavrogenes J A, O'Neill H S. The relative effects of pressure, temperature and oxygen fugacity on the solubility of sulfide in mafic magmas [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, 63(7/8): 1173-1180.
- [42] Haughton D R, Roeder P L, Skinner B J. Solubility of sulfur in mafic magmas [J]. *Economic Geology*, 1974, 69(4): 451-467.
- [43] Ballhaus C, Tredoux M, Spaeth A. Phase relations in the Fe-Ni-Cu-PGE-S system at magmatic temperature and application to massive sulfide ores of the Sudbury Igneous Complex [J]. *Journal of Petrology*, 2001, 42(10): 1911-1926.
- [44] Moretti R, Papale P, Ottonello G. A model for the saturation of C-O-H-S fluids in silicate melts [J]. *Geological Society, London, Special Publications*, 2003, 213: 81-101.
- [45] Buchanan D L, Nolan J. Solubility of sulfur and sulfide immiscibility in synthetic tholeiitic melts and their relevance to Bushveld-Complex [J]. *The Canadian Mineralogist*, 1979, 17(2): 483-494.
- [46] Vogt J H L. Beitrage zur genetischen classification der durch magmatische differentiations processe und der durch pneumatolyse entstandenen erzvorkomme [J]. *Zeitschrift Prakt Geol*, 1894, 2: 391-399.
- [47] Wendlandt R F. Sulfide saturation of basalt and andesite melts at high pressures and temperatures [J]. *American Mineralogist*, 1982, 67(9210): 877-885.
- [48] Li C, Ripley E M. Empirical equations to predict the sulfur content of mafic magma at sulfide saturation and applications to magmatic sulfide deposits [J]. *Mineralium Deposita*, 2005, 40(2): 218-230.
- [49] Keays R R, Lightfoot P C. Crustal sulfur is required to form magmatic Ni-Cu sulfide deposits: Evidence from chalcophile element signatures of Siberian and Deccan Trap basalts [J]. *Mineralium Deposita*, 2010, 45(3): 241-257.
- [50] Maier W D, Barnes S J, De Waal S A. Exploration for magmatic Cu-Ni-PGE sulphide deposits; a review of recent advances in the use of geochemical tools, and their application to some South African ores [J]. *South African Journal of Geology*, 1998, 101(3): 237-253.
- [51] Ripley E M, Li C, Shin D. Paragneiss assimilation in the genesis of magmatic Ni-Cu-Co sulfide mineralization at Voisey's Bay, Labrador: $\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{13}\text{C}$, and Se/S Evidence [J]. *Economic Geology*, 2002, 97(6): 1307-1318.
- [52] Ripley E M, Lightfoot P C, Li C, et al. Sulfur isotopic studies of continental flood basalts in the Noril'sk region: Implications for the association between lavas and ore-bearing intrusions [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, 67(15): 2805-2817.
- [53] Maier W D, Arndt N T, Curl E A. Progressive crustal contamination of the Bushveld Complex [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2000, 140(3): 316-327.
- [54] Lambert D D, Frick L R, Foster J G, et al. Re-Os isotopic systematics of the Voisey's Bay Ni-Cu-Co magmatic sulfide system, Labrador, Canada: II. Implications for parental magma chemistry, ore genesis, and metal redistribution [J]. *Economic Geology*, 2000, 95(4): 867-888.
- [55] Li X H, Su L, Chung S L, et al. Formation of the Jinchuan ultramafic intrusion and the world's third largest Ni-Cu sulfide deposit: Associated with the ~825 Ma south China mantle plume? [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2005, 6(11): 16-32.
- [56] Philips G N, Evans K A. Role of CO_2 in the formation of gold deposits [J]. *Nature*, 2004, 429(6994): 860-863.
- [57] Hanley J J, Mungall J E, Pettke T, et al. Ore metal redistribution by hydrocarbon-brine and hydrocarbon-halide melt phases, North Range footwall of the Sudbury Igneous Complex, Ontario, Canada [J]. *Mineralium Deposita*, 2005, 40(3): 237-256.
- [58] Hedenquist J W, Aoki M, Shinohara H. Flux of volatiles and ore-forming metals from the magmatic-hydrothermal system of Satsuma Iwojima volcano [J]. *Geology*, 1994, 22(7): 585-588.
- [59] Simmons S F, Brown K L. Gold in magmatic hydrothermal solutions and the rapid formation of a giant ore deposit [J]. *Science*, 2006, 314(5797): 288-291.
- [60] 张生, 熊小林, Seward T M. 成矿元素的气相迁移与实验研究[J]. *地学前缘*, 2009, 16(1): 68-75.
- [61] Olmez I, Finnegan D L, Zoller W H. Iridium emissions from Kilauea Volcano [J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 1986, 91(B1): 653-663.
- [62] Gemmell B J. Geochemistry of metallic trace elements in fumarolic condensates from Nicaragua and Costa Rican volcanos [J]. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 1987, 33(1-3): 161-181.
- [63] Rubin K H. Degassing of metals and metalloids from erupting seamount and mid-ocean ridge volcanoes [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, 61(17): 3525-3542.
- [64] Giggenschbach W F. Magma degassing and mineral deposition in

- hydrothermal systems along convergent plate boundaries [J]. *Economic Geology*, 1992, 87(7): 1927–1944.
- [65] Taran Y A, Bernard A, Gavilanes J C, et al. Native gold in mineral precipitates from high-temperature volcanic gases of Colima volcano, Mexico [J]. *Applied Geochemistry*, 2000, 15(3): 337–346.
- [66] Quisefit J P, Toutain J P, Bergametti G, et al. Evolution versus cooling of gaseous volcanic emissions from Momtombo volcano, Nicaragua [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1989, 53(10): 2591–2608.
- [67] Crowe B R, Finnegan D L, Zoller W H, et al. Trace element geochemistry of volcanic gases and particles from 1983–1984 eruptive episodes of Kilauea Volcano [J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 1987, 92(B13): 13708–13714.
- [68] Symonds R B, Rose W, Reed M H, et al. Volatilization, transport and sublimation of metallic and nonmetallic elements in high temperature gases at Merapi Volcano, Indonesia [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1987, 51(8): 2083–2101.
- [69] Williams-Jones A E, Heinrich C A. Vapor transport of metals and the formation of magmatic-hydrothermal ore deposits [J]. *Economic Geology*, 2005, 100(7): 1287–1312.
- [70] Heinrich C A, Driesner T, Stefansson A, et al. Magmatic vapor contraction and the transport of gold from the porphyry environment to epithermal ore deposits [J]. *Geology*, 2004, 32(9): 761–764.
- [71] Ulrich T, Guenther D, Heinrich C A. Gold concentrations of magmatic brines and the metal budget of porphyry copper deposits [J]. *Nature*, 1999, 399(6737): 676–679.
- [72] Jana D, Walker D. Core formation in the presence of various C—H—O volatile species [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, 63(15): 2299–2310.
- [73] Lowenstern J B, Mahood G A, Rivers M L. Evidence for extreme partitioning of copper into a magmatic vapor phase [J]. *Science*, 1991, 252(5011): 1405–1409.
- [74] Lowenstern J B. Carbon dioxide in magmas and implications for hydrothermal systems [J]. *Mineralium Deposita*, 2001, 36(6): 490–502.
- [75] Yang Kaihui, Scott S D. Possible contribution of a metal-rich magmatic fluid to a sea-floor hydrothermal system [J]. *Nature*, 1996, 383(6599): 420–423.
- [76] Ballhaus C, Sylvester P. Noble metal enrichment processes in the Merensky reef, Bushveld complex [J]. *Journal of Petrology*, 2000, 41(4): 545–561.
- [77] Wirth R, Reid D, Schreiber A. Nanometer-sized platinum-group minerals (PGM) in base metal sulfides: New evidence for an orthomagmatic origin of the Merensky Reef PGE ore deposit, Bushveld Complex, South Africa [J]. *The Canadian Mineralogist*, 2013, 51(1): 143–155.
- [78] Malitch K N, Auge T, Badanina I Yu, et al. Os-rich nuggets from Au-PGE placers of the Maimecha-Kotui Province, Russia: A multi-disciplinary study [J]. *Mineralogy and Petrology*, 2002, 76(1/2): 121–148.
- [79] Burgisser A, Scaillet B, Harshvarhan H. Chemical patterns of erupting silicic magmas and their influence on the amount of degassing during ascent [J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 2008, 113(B12): 204–217.
- [80] Simon A C, Pettke T, Candela P A, et al. Copper partitioning in a melt-vapor-brine-magnetite-pyrrhotite assemblage [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70(22): 5583–5600.
- [81] Fu Piaoer, Tang Qingyan, Zhang Mingjie, et al. The ore genesis of Kalatongke Cu-Ni Sulfide Deposit, west China [J]. *Acta Geologica Sinica*, 2012, 86(3): 568–578.
- [82] Tang Qingyan, Zhang Mingjie, Li C, et al. The chemical compositions and abundances of volatiles in the Siberian large igneous province: Constraints on magmatic CO₂ and SO₂ emissions into the atmosphere [J]. *Chemical Geology*, 2013, 339: 84–91.
- [83] 傅飘儿. 新疆北部晚古生代岩浆铜镍硫化物矿床成因: 岩石及流体地球化学研究[D]. 兰州: 兰州大学, 2012.
- [84] 汤庆艳. 峨眉山二叠纪地幔柱岩浆铜镍铂族硫化物矿床成矿体系对比[D]. 兰州: 兰州大学, 2013.
- [85] Zhang Mingjie, Tang Qingyan, Hu Peiqing, et al. Noble gas isotopic constraints on the origin and evolution of the Jinchuan Ni-Cu-(PGE) sulfide ore-bearing ultramafic intrusion, Western China [J]. *Chemical Geology*, 2013, 339: 301–312.
- [86] Konnikov E G, Meurer W P, Neruchev S S, et al. Fluid regime of platinum group elements (PGE) and gold-bearing reef formation in the Dovyren mafic-ultramafic layered complex, eastern Siberia, Russia [J]. *Mineralium Deposita*, 2000, 35(6): 526–532.

(下转 84 页)