



引文格式: 段俊, Teuku Amrul Mahdi, 王宁, 等. 金川铜镍矿床多硫同位素和铁同位素特征及成因意义[J]. 西北地质, 2025, 58(4): 56–68. DOI: 10.12401/j.nwg.2025073

Citation: DUAN Jun, Teuku Amrul Mahdi, WANG Ning, et al. Characteristics and Genetic Implications of Multiple Sulfur and Iron Isotopes in the Jinchuan Cu-Ni Deposit[J]. Northwestern Geology, 2025, 58(4): 56–68. DOI: 10.12401/j.nwg.2025073

金川铜镍矿床多硫同位素和铁同位素特征及成因意义

段俊¹, Teuku Amrul Mahdi^{1,2}, 王宁³, 徐刚¹, 房明举¹, 付易遥¹, 贾天河¹

(1. 长安大学地球科学与资源学院, 陕西 西安 710054; 2. PT. Sebuk Iron Laterite, 印度尼西亚 雅加达 14450;
3. 陕西省地质调查院, 陕西省矿产地质调查中心, 陕西 西安 710068)

摘要: 金川铜镍矿床是中国最大的岩浆铜镍硫化物矿床。前人研究表明, 金川矿床成矿过程存在较高程度的同化混染作用, 但同化混染物质的源区以及促使岩浆中硫化物发生熔离的机制一直存在争议。笔者通过多硫同位素($\delta^{34}\text{S}$ 、 $\Delta^{33}\text{S}$)和 Fe 同位素($\delta^{56}\text{Fe}$)联合示踪金川矿床成矿过程可能混染的地壳物质, 尤其是太古宙沉积岩中 S 对金川矿床中硫化物熔离作用的影响。金川矿床 I、II 矿区中硫化物 $\Delta^{33}\text{S}$ 值为 $-0.07\text{‰} \sim 0.22\text{‰}$, 超出了幔源岩浆 $\Delta^{33}\text{S}$ 值的参考值 ($-0.06\text{‰} \sim 0.06\text{‰}$), 且不同于矿床围岩混合花岗岩中黄铁矿 $\Delta^{33}\text{S}$ 值 ($-0.04\text{‰} \sim -0.08\text{‰}$), 表明金川成矿岩浆同化混染作用应发生在深部, 与其直接围岩无关。I、II 矿区中磁黄铁矿 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值为 $-1.07\text{‰} \sim -0.33\text{‰}$, 计算表明与硫化物熔体处于平衡的母岩浆 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值为 -0.7‰ , 远低于正常的幔源玄武质岩浆范围。此外, 正 $\Delta^{33}\text{S}$ 值的矿石中磁黄铁矿通常具有很低的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值, 两者具有明显的负相关关系, 表明金川母岩浆中硫化物熔离可能是由于同化混染太古宙沉积岩中黄铁矿所致。

关键词: 硫化物熔离; 同化混染作用; 太古宙地壳硫; 金川铜镍矿床

中图分类号: P618.63

文献标志码: A

文章编号: 1009-6248(2025)04-0056-13

Characteristics and Genetic Implications of Multiple Sulfur and Iron Isotopes in the Jinchuan Cu-Ni Deposit

DUAN Jun¹, Teuku Amrul Mahdi^{1,2}, WANG Ning³, XU Gang¹, FANG Mingju¹, FU Yiyao¹, JIA Tianhe¹

(1. School of Earth Sciences and Resources, Chang'an University, Xi'an 710054, Shaanxi, China; 2. PT. Sebuk Iron Laterite, Jakarta 14450, Indonesia; 3. Shaanxi Mineral Resources and Geological Survey, Shaanxi Institute of Geological Survey, Xi'an 710068, Shaanxi, China)

Abstract: The Jinchuan Ni-Cu deposit is the largest magmatic Ni-Cu sulfide deposit in China. Previous studies shown that there is a high degree of contamination in the mineralization process of the Jinchuan deposit, but the source of the contaminating material and the mechanism that causes the sulfide melt segregation from the magma are still controversial. In this paper, we use a combination of multiple S ($\delta^{34}\text{S}+\Delta^{33}\text{S}$) and Fe ($\delta^{56}\text{Fe}$) isotopes to trace the contaminated crustal materials during the mineralization process of the Jinchuan deposit, especially

收稿日期: 2025-04-13; 修回日期: 2025-05-16; 责任编辑: 曹佰迪

基金项目: 国家自然科学基金项目(U2444203、41802081、42473027), 陕西省自然科学基金基础研究计划项目(2023-JC-YB-224), 长安大学创新创业训练计划项目(S202410710300)联合资助。

作者简介: 段俊(1986-), 男, 副教授, 博士, 主要从事矿床学的研究与教学。E-mail: duanjun108@163.com。

the influence of sulfur in Archean sedimentary rocks on the sulfur saturation of the Jinchuan deposit. The $\Delta^{33}\text{S}$ value of sulfide minerals in the segment I and II of the Jinchuan deposit is from -0.07% to 0.22% , which exceeds the $\Delta^{33}\text{S}$ value of mantle-derived magma and is completely different from the $\Delta^{33}\text{S}$ value of pyrite (-0.04% ~ -0.08%) in the wall rock of the Jinchuan deposit, indicating that the contamination of the Jinchuan magma should occur at depth and have nothing to do with its direct wall rock. The $\delta^{56}\text{Fe}$ value of pyrrhotite in the Jinchuan deposit is from -1.07% to -0.33% . Calculations show that the $\delta^{56}\text{Fe}$ value of Jinchuan parent magma in equilibrium with the sulfide melt is -0.7% , which is far lower than the normal mantle-derived basaltic magma range. In addition, pyrrhotite in sulfide ores with positive $\Delta^{33}\text{S}$ values usually has very low $\delta^{56}\text{Fe}$ values, and $\Delta^{33}\text{S}$ - $\delta^{56}\text{Fe}$ values have a significant negative correlation, indicating that the sulfide segregation in the Jinchuan parent magma may be due to the contamination of pyrite in Archean sedimentary rocks.

Keywords: sulfide segregation; contamination; archean crustal sulfur; Jinchuan Ni-Cu deposit

金川铜镍矿床是世界第三大、中国最大的岩浆铜镍硫化物矿床, 累计探明镍金属储量 625 万 t, 镍平均品位 0.92 % (Xue et al., 2023)。前人对金川矿床成矿过程做了大量研究, 已有研究表明金川原始岩浆演化过程中经历了~20%的地壳物质混染 (Chai et al., 1992a, 1992b; Li et al., 2004; Ripley et al., 2005; Song et al., 2009; Yang et al., 2018), 并认为地壳混染作用是促使金川母岩浆中硫饱和的关键因素 (Li et al., 2011), 然而具体的混染物质源区以及硫化物的熔离机制目前仍存在争议 (Lehmann et al., 2007; Duan et al., 2016; Tang et al., 2018; Ding et al., 2021; Xue et al., 2023)。

多硫同位素是示踪古老地壳物质混染的有力手段。太古宙以后, 地球上 S 同位素组分变化主要受质量分馏控制, 各个 S 同位素之间遵循“质量分馏相关关系” ($\delta^{33}\text{S} \approx 0.5 \times \delta^{34}\text{S}$)。但在缺氧的太古宙, 由于光化学反应作用, 太古宙沉积岩中的 S 同位素遵循“非质量分馏相关关系”, 即实际的 $\delta^{33}\text{S}$ 值明显不同于质量分馏形成的 $\delta^{33}\text{S}$ 值, 两者的差值用 $\Delta^{33}\text{S}$ 值表示 (Farquhar et al., 2002)。由于太古宙沉积岩中硫化物的 $\delta^{34}\text{S}$ 值接近于零, 而 $\Delta^{33}\text{S}$ 值不等于零 (Farquhar et al., 2003), 因此多硫同位素 ($\delta^{34}\text{S}$ 和 $\Delta^{33}\text{S}$) 可以很好示踪岩浆铜镍矿床中是否存在太古宙沉积岩中硫的加入 (Bekker et al., 2009; LaFlamme et al., 2018)。此外, 对于一些太古宙岩石, 如铁质沉积物、富含有机物的页岩和沉积岩中的黄铁矿等, Fe 同位素组分具有明显多变性 (Johnson et al., 2003; Rouxel et al., 2005; Yamaguchi et al., 2005; Archer et al., 2006; Dauphas et al., 2006)。因此, 多硫同位素 ($\delta^{34}\text{S}$ 和 $\Delta^{33}\text{S}$) 与 Fe 同位素 ($\delta^{56}\text{Fe}$) 的联合示踪可以有效地示踪岩浆铜镍矿床中同化混染的物质源区。

为了进一步确定金川母岩浆中混染物质的源区, 约束金川矿床硫化物熔离的关键控制因素。笔者对金川铜镍矿床 I、II 矿区中硫化物矿石和围岩混合花岗岩中黄铁矿进行了详细的矿相学研究, 并系统测试了不同类型矿石中硫化物矿物以及围岩中黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ - $\Delta^{33}\text{S}$ 值及对应的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值。基于上述结果, 笔者认为同化混染深部太古宙沉积岩中的黄铁矿对金川矿床中硫化物熔离起关键作用。

1 地质背景

金川铜镍矿床位于阿拉善地块西南缘龙首山隆起带 (图 1a)。龙首山地区出露的最古老地层为古元古代龙首山岩群白家嘴子组, 岩性以片麻岩、混合花岗岩及大理岩为主, 其中混合花岗岩的形成时代为 ~1.9 Ga (修群业等, 2004)。近期研究表明龙首山群地层岩石中存在着 3 006~1 981 Ma 碎屑锆石, 峰值为 2.5 Ga (Liu et al., 2020)。龙首山岩群之上为中元古代墩子沟群和新元古代韩母山群 (汤中立等, 1995)。墩子沟群岩性为粉砂质千枚岩、硅质灰岩和变质长石英砂岩, 变质程度达低绿片岩相; 韩母山群岩性以冰碛砾岩和碎屑岩为主。此外, 已有研究表明阿拉善地块存在新太古宙变质基底, 其中 2.64 Ga 斜长角闪岩中锆石 Hf 同位素模式年龄为 3.38~2.88 Ga, 表明阿拉善地块经历了古太古宙—新太古宙早期的陆壳生长事件 (牛鹏飞等, 2022); ~2.5 Ga 的 TTG 片麻岩表明阿拉善地块在新太古宙末期存在岩浆—变质事件 (宫江华等, 2012)。

关于金川铜镍矿床地质特征, 前人已经做了详细介绍 (Chai et al., 1992a, 1992b; 汤中立等, 1995; Li et al.,

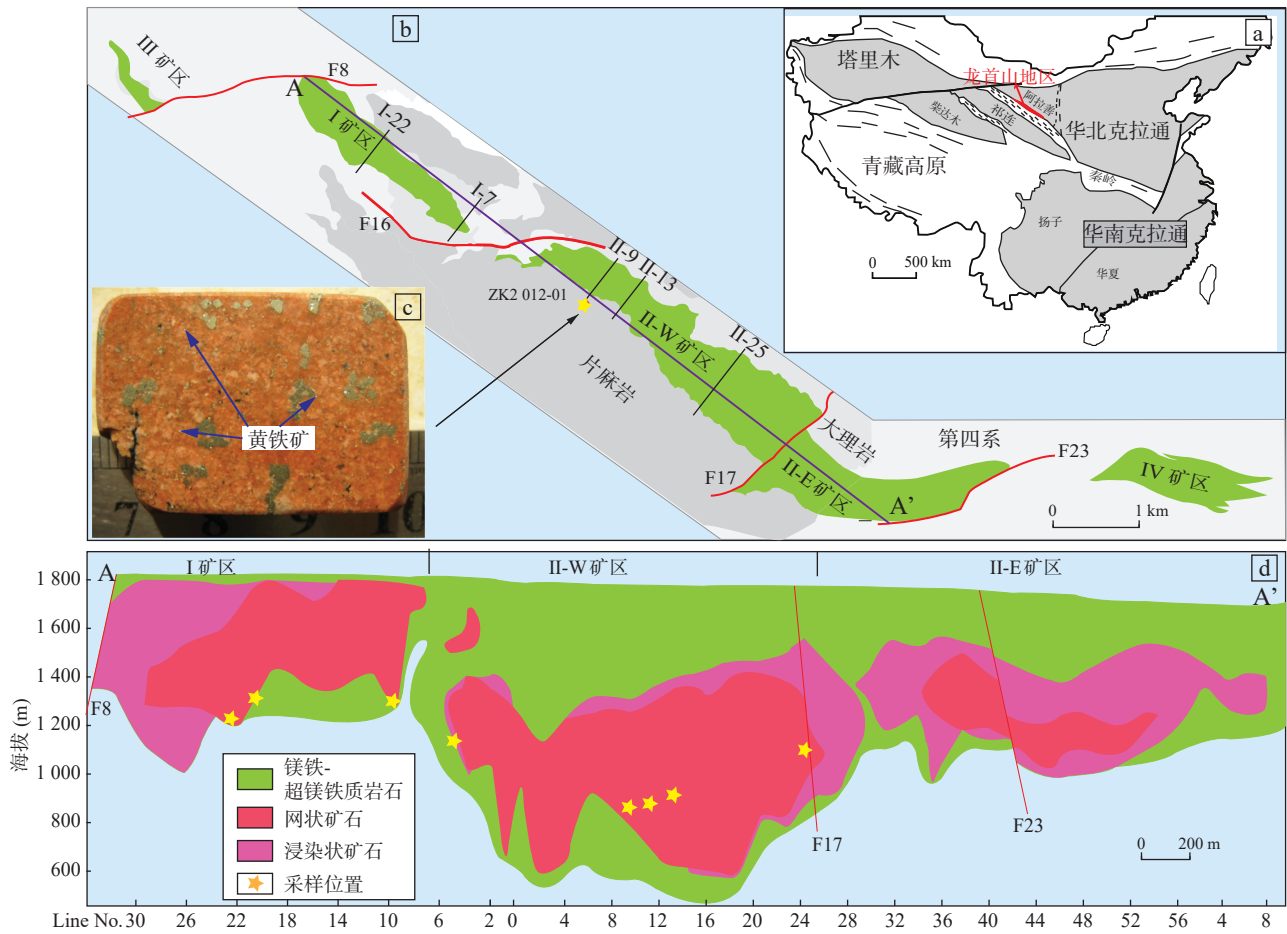


图1 金川铜镍矿床大地构造位置(a)、金川矿床地质简图(b)、混合花岗岩中黄铁矿(c)和金川矿床I、II矿区纵向投影图(d)

Fig. 1 (a) Geotectonic setting of the Jinchuan Cu-Ni deposit, (b) Geological map of the Jinchuan deposit, (c) Pyrite in migmatitic granite, and (d) Longitudinal projection of Mining Areas I and II of the Jinchuan deposit

2011; 焦建刚等, 2012a; 王泸文等, 2012; 王亚磊等, 2012, 2023)。金川超镁铁质岩体以 10° 交角不整合侵入于古元古代白家嘴子组, 岩体直接围岩为混合花岗岩、片麻岩、大理岩、斜长角闪岩、变粒岩等。近年钻孔编录(ZK2012-01)发现混合花岗岩深部(深度1500~1900 m)含有2%~3%黄铁矿(图1b、图1c)。此外, 精细的矿相学研究也表明金川矿床围岩片麻岩、斜长角闪片岩中也存在少量的黄铁矿颗粒(Xue et al., 2023)。

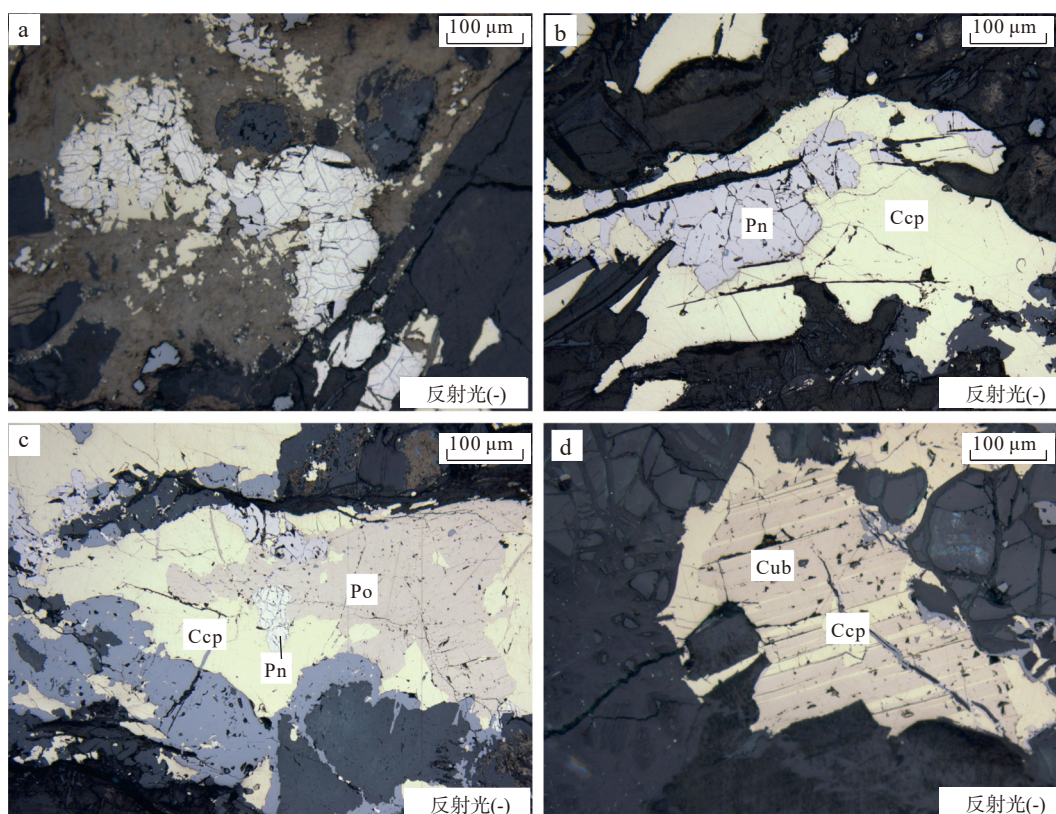
金川超镁铁质岩体东西长约为6500 m, 宽为20~527 m(张照伟等, 2021), 出露面积约为1.34 km², 最大延深大于1100 m, 岩体走向为 310° , 产状为 $220^\circ \angle 50^\circ \sim 80^\circ$, 岩体当前形状为NW向不规则岩墙状, 与区域构造线平行, 地表呈透镜状。后期NE向断裂将金川超镁铁质岩体切割成几段, 勘探者根据铜镍矿体被发现和勘探先后顺序, 由西向东依次划分为III、

I、II、IV 4个矿区(图1b)。其中III、IV矿区位于金川矿区西、东端, 由星点状贫矿组成。I、II矿区位于金川矿区中部, 其中赋存有规模巨大的海绵陨铁状富矿石, 矿体多位于超镁铁质岩体的中下部(图1d)。金川岩体中主要岩石类型包括: 纯橄岩、二辉橄榄岩、橄榄辉石岩和少量的斜长二辉橄榄岩。在地表, 斜长二辉橄榄岩和橄榄辉石岩位于岩体边缘, 二辉橄榄岩位于岩体核部, 少量的粗粒纯橄岩位于I矿区的核部(Mao et al., 2018)。在矿体深部, 纯橄岩较为常见, 其中多赋存硫化物矿石。金川含矿二辉橄榄岩中锆石U-Pb年龄为~830 Ma, 形成于Rodinia超大陆裂解相关的裂谷环境(Zhang et al. 2010)。

金川矿床中硫化物矿石类型主要包括: 海绵陨铁状、浸染状和块状。在岩体与围岩接触带的局部地段或岩体中大理岩捕虏体边缘发育有气液交代以及由于晚期热液叠加作用形成的团斑状、角砾状矿石, 后

两者规模较小(<矿床储量的2%)。金川矿床中硫化物矿石中主要金属矿物为:磁黄铁矿、镍黄铁矿和黄铜矿(图2)。磁黄铁矿是硫化物矿石中最主要的金属矿物,呈他形-半自形晶结构,粒径为0.1~3 mm;镍黄铁矿通常与磁黄铁矿紧密共生,半自形-自形晶结构,粒径为0.1~2 mm;黄铜矿主要是以浸染状的他形粒状集合体产于其他硫化物矿物之间,有的以极细的矿脉穿插橄榄石或辉石晶粒,也可观察到黄铜矿切穿了

磁黄铁矿或镍黄铁矿(图2b、图2c)。在一些角砾状矿石中,磁黄铁矿和镍黄铁矿集合体角砾包裹在以黄铜矿为主的基质中,可以推断黄铜矿结晶较晚。镍黄铁矿与磁黄铁矿共存,镍黄铁矿通常为自形至他形晶,被自形的磁黄铁矿包裹,也有镍黄铁矿位于磁黄铁矿边部胶结现象,暗示磁黄铁矿比镍黄铁矿结晶早或同时结晶后发生固熔体分离。硫化物矿物结晶顺序为:磁黄铁矿(Po)→镍黄铁矿(Pn)→黄铜矿(Ccp)。



矿物缩写: Pn.镍黄铁矿; Po.磁黄铁矿; Ccp.黄铜矿; Cub.方黄铜矿

图2 金川硫化物矿石中金属硫化物矿物镜下照片

Fig. 2 Photomicrographs of metallic sulfide minerals in the Jinchuan sulfide ores

2 样品特征及分析方法

本研究中分析的硫化物矿石样品主要采自金川 I 矿区 6 行(1220 标高)、7 行(1100 标高)、20 行(1228 标高)、22 行(1260 标高); II 矿区 9 行(958 标高)、11 行(978 标高)、13 行(1078 和 1042 标高)、25 行(1160 标高),代表了金川矿床从东到西不同标高的典型矿石样品。样品主要以海绵陨铁状硫化物矿石为主,也包括浸染状和星点状硫化物矿石。此外,本次研究中还采集了金川矿区深部钻探(ZK2012-1)获得围岩混合

花岗岩中的黄铁矿样品。具体采样位置见图 1。由于硫化物熔体分离结晶过程中, S 同位素基本不存在同位素分馏,而 Fe 同位素存在明显分馏,因此多硫同位素测试对象为硫化物矿物(磁黄铁矿、镍黄铁矿和黄铜矿)集合体, Fe 同位素测试对象为硫化物熔体最早结晶形成的磁黄铁矿。

2.1 多硫同位素分析方法

多硫同位素测试时,用 0.3 mm 碳化钨钻头从光片钻取硫化物矿物集合体样品。按照 Ripley 等(2017)的方法将硫化物转化为硫化银。在这个过程中,将 30 mL 2 M CrCl₃ 和 40 mL 12 M HCl 一起加入有锌丸的漏斗

中(形成 CrCl_2)。将试剂缓慢添加到硫化矿物粉末中并加热释放出 H_2S 气体。该气体与氮气混合,经过冷却塔并通过柠檬酸钠捕集阱除去杂质,然后与 1 M AgNO_3 反应生成硫化银(Ag_2S),将硫化银过滤并干燥过夜。将 1.5 至 2 mg 的硫化银称入铝箔器皿中,并添加到 Ni 反应容器中。向反应容器中加入 $20\%\text{F}$ 和 $80\%\text{He}$ 气体的混合物,加热到 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 过夜,以产生 SF_6 。将 SF_6 与过量的 F 气体进行低温分离,然后转移到气相色谱仪(GC)的进样回路中。使用 He 载气流以 20 mL/min 的速度通过装有 HaySep Q 的 6-m , $1/8\text{-in.}$ 色谱柱进行气相色谱纯化。利用热导率检测器识别 SF_6 峰,将分离气体其收集在用液氮冷却的阱中。然后将纯化的 SF_6 引入 Thermo Fisher MAT 253 稳定同位素质谱仪,使用双进样口方法进行分析,同时测定 $\delta^{33}\text{S}$ 和 $\delta^{34}\text{S}$ 值。使用国际标准 IAEA S-1 和 IAEA S-2 进行校准,相对于标准 V-CDT, $\delta^{33}\text{S}$ 值分别为 -0.05‰ 和 11.64‰ , $\delta^{34}\text{S}$ 值为 -0.3‰ 和 22.62‰ (Ding et al., 2001; Mann et al., 2009)。使用公式 $\lambda^{33} = (1 + \delta^{33}\text{S}/1000) / \ln(1 + \delta^{34}\text{S}/1000)$ 计算 $\Delta^{33}\text{S}$ 值 (Farquhar et al., 2003), 其中 $\lambda^{33} = 0.515$, 这是质量分馏参考线的斜率。该公式也可以表示为 $\Delta^{33}\text{S} = \delta^{33}\text{S} - 1000([1 + \delta^{34}\text{S}/1000]\lambda - 1)$ 。IAEA S-2 和内部标准的重复分析得出的不确定度为: $\Delta^{33}\text{S}(\pm 0.01\text{‰})$ 、 $\delta^{33}\text{S}(\pm 0.1\text{‰})$ 、 $\delta^{34}\text{S}(\pm 0.2\text{‰})$ 。此外,对大多数金川样品进行了重复分析,大多数样品重复了 2 到 3 次,有一些重复了 5 次。重复分析得到 2σ 不确定度为 $\Delta^{33}\text{S}(\pm 0.03\text{‰})$ 、 $\delta^{33}\text{S}(\pm 0.2\text{‰})$ 、 $\delta^{34}\text{S}(\pm 0.3\text{‰})$ 。

2.2 Fe 同位素分析方法

将不同类型的硫化物矿石粉碎、磁选,并在双目镜下挑选纯的磁黄铁矿。Fe 同位素组成在中国科学技术大学金属稳定同位素地球化学实验室进行分析。将 $\sim 1\text{ mg}$ 硫化物在 7 ml Saville Teflon 烧杯中用 $3:1$ 的双蒸浓 HCl 和 HNO_3 混合物在 $\sim 120\text{ }^\circ\text{C}$ 的加热板上熔融 24 h 。完全溶解后,在 6 M HCl 中制备样品,用 Bio-Rad 200~400 目 AG1-X8 阴离子树脂进行色谱纯化。纯化程序遵循 Huang 等(2011)描述。基质元素通过 6 M HCl 去除,在 0.4 M HCl 、 8 M HCl 和 H_2O 中收集铁(回收率 $> 99.5\%$)。空白中 Fe 含量小于 6 ng , 相对于色谱柱上的铁量 ($\sim 75\mu\text{g}$) 而言可以忽略不计。

将净化的铁样品溶解在 $2\%\text{ HNO}_3$ 中,并使用 Thermo Scientific Neptune-plus MC-ICP-MS 通过样品标准括号法进行分析。使用“湿”等离子体,使用石英双

旋风喷雾室和 $\text{ESL } 50\text{ }\mu\text{l min}^{-1}\text{ PFA MicroFlow Teflon}$ 雾化器(美国 Elemental Scientific Inc)。分别在 L_3 、 L_1 、 C 、 H_1 、 H_2 和 H_4 法拉第杯(装有 $1011\text{ }\Omega$ 电阻器)上测量了同位素 ^{53}Cr 、 ^{54}Fe 、 ^{56}Fe 、 ^{57}Fe 、 ^{58}Fe 和 ^{60}Ni 。由于纯化后的微量 Cr 和 Ni 会影响 ^{54}Fe 测量,因此通过监测 ^{53}Cr 和 ^{60}Ni 校正 ^{54}Cr 和 ^{54}Ni 。该仪器在高分辨率模式下对铁的灵敏度为 10 V/ppm ,分辨率为 $\sim 9000\text{ m}/\Delta\text{m}$ 。Fe 浓度为 1 ppm 的样品溶液相对于 IRMM014 进行测量: $\delta^{56}\text{Fe} = 1000 * [(^{56}\text{Fe}/\text{Fe})_{\text{samples}} / (^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe})_{\text{IRMM-014-1}}] (\text{‰})$ 。样品和标准品之间的浓度差异小于 10% 。基于内部铁溶液 UIFe ($0.69 \pm 0.05\text{‰}$; 2SD , $n = 63$) 和 GSB ($0.72 \pm 0.05\text{‰}$; 2SD , $n = 91$) 的分析,长期外部精度优于 $\pm 0.05\text{‰}$ (2SD) 超过一年。USGS 标准 BCR-2 和 BIR-1 的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 分别为 $0.08 \pm 0.05\text{‰}$ (2SD , $n=2$) 和 $0.05 \pm 0.04\text{‰}$ (2SD , $n=4$), 与文献值 $0.09 \pm 0.01\text{‰}$ 和 $0.05 \pm$ 误差为 0.02‰ (Craddock et al., 2011)。

3 分析结果

3.1 多硫同位素分析结果

表 1 和图 3 给出了金川 I、II 矿区中硫化物矿物集合体和混合花岗岩中黄铁矿的多硫同位素,以及典型矿石中磁黄铁矿的铁同位素分析结果。金川矿床 I 矿区中硫化物矿物 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 $-0.49\text{‰} \sim 1.53\text{‰}$, II 矿区中硫化物矿物 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 $-0.57\text{‰} \sim 0.92\text{‰}$, 该值范围远小于前人报道的金川 II 矿区磁黄铁矿-镍黄铁矿-黄铜矿原位硫同位素的分析结果 ($-7.2\text{‰} \sim 2.7\text{‰}$) (Xue et al., 2023), 也明显不同于金川矿床围岩古元古代白家嘴子组混合花岗岩中黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值 ($1.93\text{‰} \sim 11.23\text{‰}$)。

金川矿床 I 矿区中硫化物 $\Delta^{33}\text{S}$ 值为 $-0.07\text{‰} \sim 0.15\text{‰}$; II 矿区中硫化物 $\Delta^{33}\text{S}$ 值为 $-0.09\text{‰} \sim 0.22\text{‰}$, 从 I 矿区到 II 矿区,硫化物 $\Delta^{33}\text{S}$ 值未见明显差异(图 3a、图 3b)。金川矿床海绵陨铁状矿石中硫化物矿物 $\Delta^{33}\text{S}$ 值类似于西澳大利亚 Kambalda 地区科马提岩型铜镍硫化物矿床中硫化物的 $\Delta^{33}\text{S}$ 值 ($+0.9\text{‰} \sim +2.4\text{‰}$, Laflamme et al., 2016), 远超出了幔源岩浆 $\Delta^{33}\text{S}$ 值的范围 ($\delta^{34}\text{S}$ 地幔 = $0 \pm 1\text{‰}$, $\Delta^{33}\text{S}$ 地幔 = $0 \pm 0.06\text{‰}$, Ripley et al., 2017), 且明显不同于白家嘴子组地层混合花岗岩中黄铁矿 $\Delta^{33}\text{S}$ 值 ($-0.04\text{‰} \sim -0.08\text{‰}$)。

3.2 Fe 同位素分析结果

金川岩浆铜镍硫化物矿床 I 矿区磁黄铁矿的

表1 金川铜镍矿床中硫化物多硫同位素与 Fe 同位素值

Tab. 1 Sulfur isotope and iron isotope values of sulfides in the Jinchuan Ni-Cu deposit

样品编号	测试对象	矿区	深度 (m)	$\delta^{34}\text{S}(\text{‰ VCDT})$	error	$\delta^{33}\text{S}(\text{‰ VCDT})$	error	$\Delta^{33}\text{S}(\text{‰})$	$\delta^{56}\text{Fe}$	error
JC9-1	Pn+Po+Cp	II矿区9行	958	0.00	0.010	-0.04	0.016	-0.04		
JC9-2	Pn+Po+Cp	II矿区9行	958	0.02	0.013	0.02	0.016	0.00		
JC9-3	Pn+Po+Cp	II矿区9行	958	0.34	0.008	0.16	0.010	-0.01	-0.42	0.046
JC9-4	Pn+Po+Cp	II矿区9行	958	0.30	0.008	0.12	0.016	-0.04		
11-4	Pn+Po+Cp	II矿区11行	978	0.73	0.022	0.33	0.026	-0.05		
1 078-2	Pn+Po+Cp	II矿区13行	1 078	-0.32	0.012	-0.76	0.022	0.07	-0.89	0.049
1 078-6	Pn+Po+Cp	II矿区13行	1 078	0.69	0.012	0.34	0.024	-0.01		
JC13-1	Pn+Po+Cp	II矿区13行	1 042	0.83	0.007	0.45	0.022	0.03		
JC13-2	Pn+Po+Cp	II矿区13行	1 042	0.14	0.020	0.06	0.026	-0.02		
JC13-3	Pn+Po+Cp	II矿区13行	1 042	0.39	0.009	0.15	0.007	-0.05	-0.35	0.020
JC14-1	Pn+Po+Cp	II矿区13行	1 042	0.10	0.006	0.02	0.016	-0.03		
JC14-2	Pn+Po+Cp	II矿区13行	1 042	0.80	0.011	0.41	0.020	0.00		
JC14-3	Pn+Po+Cp	II矿区13行	1 042	-0.33	0.008	-0.20	0.013	-0.03		
JC14-5	Pn+Po+Cp	II矿区13行	1 042	-0.09	0.008	-0.10	0.025	-0.05		
050713-5	Pn+Po+Cp	II矿区14行	1 042	-0.13	0.007	-0.24	0.011	0.00		
JC25-2	Pn+Po+Cp	II矿区25行	1 055	0.71	0.009	0.27	0.012	-0.09		
JC25-4	Pn+Po+Cp	II矿区25行	1 055	-0.08	0.012	-0.09	0.010	-0.05		
JC25-5	Pn+Po+Cp	II矿区25行	1 055	0.92	0.007	0.44	0.024	-0.04		
JC25-7	Pn+Po+Cp	II矿区25行	1 055	0.44	0.010	0.19	0.012	-0.04		
JC25-9	Pn+Po+Cp	II矿区25行	1 055	0.91	0.016	0.42	0.020	-0.05		
R25-2	Pn+Po+Cp	II矿区25行	1 160	-0.25	0.010	-0.12	0.011	0.01		
R25-1	Pn+Po+Cp	II矿区25行	1 160	-0.25	0.007	-0.52	0.017	0.02		
R25-3	Pn+Po+Cp	II矿区25行	1 160	-0.36	0.007	-1.12	0.012	0.22	-1.06	0.052
R25-7	Pn+Po+Cp	II矿区25行	1 160	-0.57	0.014	-1.12	0.011	0.00		
5-5	Pn+Po+Cp	I矿区5行	1 100	-0.19	0.011	-0.15	0.015	-0.05		
I-7-2	Pn+Po+Cp	I矿区7行	1 100	0.85	0.007	0.41	0.019	-0.03		
I-7-3	Pn+Po+Cp	I矿区7行	1 100	0.11	0.006	0.02	0.017	-0.04	-0.43	0.028
I-7-4	Pn+Po+Cp	I矿区7行	1 100	0.68	0.011	0.31	0.009	-0.04	-0.49	0.107
I-7-5	Pn+Po+Cp	I矿区7行	1 100	-0.08	0.010	-0.08	0.018	-0.04		
I-7-6	Pn+Po+Cp	I矿区7行	1 100	1.53	0.006	0.75	0.015	-0.04		
I-7-7	Pn+Po+Cp	I矿区7行	1 100	0.34	0.007	0.14	0.015	-0.03		
I-7-8	Pn+Po+Cp	I矿区7行	1 100	0.00	0.004	-0.05	0.016	-0.05		
I-7-9	Pn+Po+Cp	I矿区7行	1 100	-0.06	0.013	-0.06	0.019	-0.03		
I-7-10	Pn+Po+Cp	I矿区7行	1 100	0.84	0.016	0.39	0.027	-0.04		
16-E3	Pn+Po+Cp	I矿区7行	1 220	0.35	0.011	0.38	0.020	0.15	-1.07	0.043
050712-4	Pn+Po+Cp	I矿区6行	1 220	-0.49	0.010	-1.19	0.011	0.12	-0.66	0.017
I-20-1	Pn+Po+Cp	I矿区20行	1 228	0.00	0.009	-0.04	0.014	-0.04	-0.33	0.060
I-20-2	Pn+Po+Cp	I矿区20行	1 228	0.28	0.009	0.11	0.020	-0.04		
I-20-4	Pn+Po+Cp	I矿区20行	1 228	0.22	0.004	0.08	0.009	-0.03		
L22-2	Pn+Po+Cp	I矿区22行	1 260	0.76	0.004	0.33	0.012	-0.06		
L22-4	Pn+Po+Cp	I矿区22行	1 260	-0.19	0.006	-0.17	0.015	-0.07		
JC120	Py	围岩		3.60	0.010	1.80	0.017	-0.05		
JC128	Py	围岩		1.94	0.009	0.93	0.015	-0.06		
JC130	Py	围岩		6.47	0.015	3.26	0.018	-0.07		
JC138	Py	围岩		1.93	0.015	0.91	0.024	-0.08		
JC145	Py	围岩		11.23	0.009	5.70	0.015	-0.06		
JC195	Py	围岩		2.67	0.006	1.34	0.011	-0.04		

$\delta^{56}\text{Fe}$ 值为 $-1.07\text{‰} \sim -0.33\text{‰}$, II 矿区磁黄铁矿的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值为 $-1.06\text{‰} \sim -0.35\text{‰}$, 从 I 矿区到 II 矿区磁黄铁矿的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值未见明显差异 (图 3c)。该值类似于前人报

道的金川矿床中磁黄铁矿的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值 ($-1.37\text{‰} \sim -0.74\text{‰}$), 明显低于金川矿床中黄铜矿与镍黄铁矿的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值, 两者分别为 $0.09\text{‰} \sim 0.56\text{‰}$ 与 $0.53\text{‰} \sim$

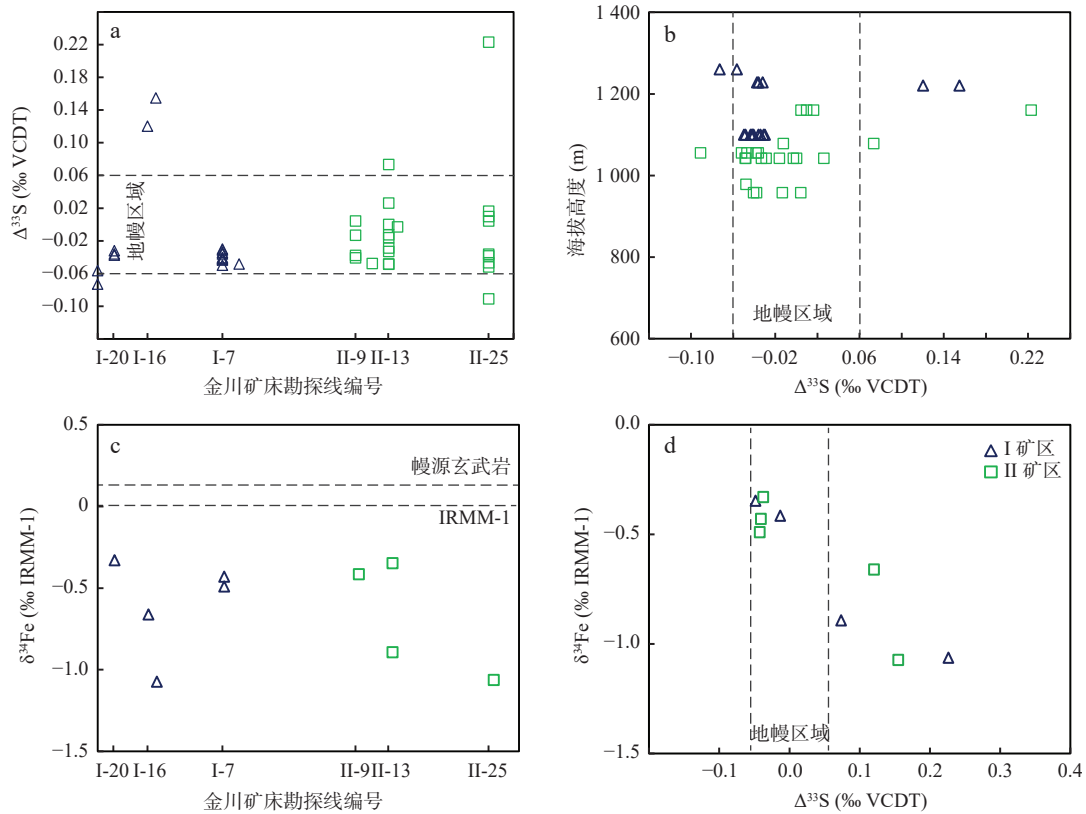


图3 金川铜镍矿床 I、II 矿区多硫同位素和铁同位素值分布图

Fig. 3 Distribution of multiple sulfur isotopes and iron isotope values in the Jinchuan Cu-Ni deposit

1.05‰ (Wang et al., 2021), 也明显低于金川赋矿超镁铁质岩体中硅酸盐矿物的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值, 如橄榄石 ($\delta^{56}\text{Fe} = 0.07 \pm 0.03\%$)、单斜辉石 ($\delta^{56}\text{Fe} = 0.04 \pm 0.02\%$) 和斜方辉石 ($\delta^{56}\text{Fe} = 0.05 \pm 0.07\%$) (Wang et al., 2021)。此外, 金川铜镍硫化物矿床中磁黄铁矿的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值明显低于世界上其他大型岩浆铜镍硫化物矿床中磁黄铁矿值, 如 Noril'sk-Talnakh 岩浆铜镍硫化物矿床中磁黄铁矿 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值为 -0.4% ~ $+0.15\%$ (Hiebert et al., 2013; Bilenker et al., 2018), Voisey's Bay 矿床中磁黄铁矿的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值为 -0.3% ~ $+0.1\%$ (Bekker et al., 2009)。重要的是, 金川矿床中具有低 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值的样品通常具有正异常的 $\Delta^{33}\text{S}$ 值, 两者之间具有很好的负相关关系 (图 3d)。

4 讨论

4.1 金川地壳混染研究进展

幔源岩浆上升过程中温度、压力和氧逸度的变化会导致岩浆中硫的溶解度升高, 因此岩浆中硫饱和和需要通过分离结晶和/或同化混染地壳物质实现。前人研究表明地壳混染作用对金川矿床成矿过程发挥了

重要作用。金川赋矿岩体的全岩 Sr-Nd 同位素组分模拟计算表明金川母岩浆经历了上地壳物质混染, 混染程度约 $\sim 20\%$ 。金川含矿岩体中锆石 Hf 同位素组分模拟计算同样表明金川母岩浆经历了 $\sim 20\%$ 上地壳混染 (Li et al., 2011; Duan et al., 2016)。杨刚等 (2005) 对金川矿床中块状硫化物矿石进行了 Re-Os 测试, 块状硫化物矿石的 γOs 表明: 金川矿床形成过程中有 $\sim 10\%$ 的壳源物质加入; Yang 等 (2008) 分析了金川矿床的浸染状和块状硫化物矿石, 得到初始 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 值分别为 0.119 ± 0.018 和 0.242 ± 0.028 , 同样表明金川矿床成矿过程中存在高程度的地壳混染作用。总之, 迄今为止几乎所有同位素体系研究都表明金川母岩浆曾遭受到了高程度的地壳混染作用, 然而已有的 Sr-Nd-Hf-Os 同位素数据都无法确定金川岩浆演化过程中混染的地壳物质的源区 (Li et al., 2011; Duan et al., 2016)。Lehmann 等 (2007) 提出金川矿床中硫化物的熔离与同化混染围岩中的大理岩相关, 由于富 CO_2 的流体加入, 使得岩浆氧逸度升高, 而氧逸度升高促使岩浆中 Fe^{2+} 被氧化为 Fe^{3+} 。由于岩浆中 FeO 含量的减少, 使得岩浆中硫的溶解度降低, 最终导致硫化物饱

和。近年来,基于金川与大理岩接触面附近的大理岩捕虏体以及接触界面上岩浆-碳酸岩相互作用形成的透辉石等地质特征,以及接触带透辉石异常的O-Mg同位素值,表明金川矿床存在明显的岩浆-碳酸盐相互作用(Tang et al., 2018)。然而进一步的C-O-Mg同位素研究表明大理岩的同化混染作用仅发生在岩浆-大理岩的接触界面,且与金川矿床成矿过程关系不大(Ding et al., 2016, 2021)。

多数岩浆铜镍矿床形成过程需要镁铁-超镁铁质岩浆同化地壳硫,形成大量不混溶的硫化物熔体,这些熔体聚集形成具有经济价值的矿床,如俄罗斯Noril'sk铜镍硫化物矿床 $\delta^{34}\text{S}$ 值为+9.5‰~+13.2‰,硫源为石炭纪-二叠纪硬石膏围岩(Grinenko, 1985; Li et al., 2003)。关于金川矿床中硫的源区,由于硫化物矿石中硫化物 $\delta^{34}\text{S}$ 值与幔源硫同位素特征相似,大部分位于-2‰到+2‰之间(Ripley et al. 2005),且围岩中没有含硫地层,前人大多认为是地幔来源(焦建刚等, 2012b)。Duan等(2016)报道了金川矿床中9个硫化物矿石多硫同位素结果,其中3个样品 $\Delta^{33}\text{S}$ 值超出了地幔硫范围,表明金川矿床中可能有太古宙地层硫加入,并指出地壳混染作用尤其是太古宙地壳硫的加入可能是导致母岩浆中硫饱和的关键因素。Xue等(2023)基于新的C-S-Sr-Nd同位素数据排除了同化混染碳酸盐岩围岩导致硫化物饱和的可能性,并指出混染硅质的地壳物质以及深部地壳硫的加入对金川母岩浆中硫饱和起着关键作用。

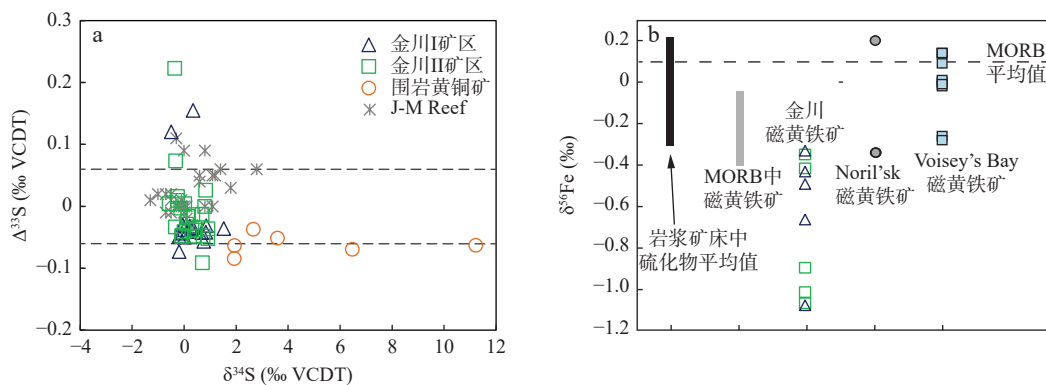
4.2 金川成矿岩浆的Fe-S同位素组分

评估幔源岩浆中混染物质源区的前提是确定地

幔硫 $\Delta^{33}\text{S}$ 值范围。虽然地幔物质 $\Delta^{33}\text{S}$ 值特征值普遍被认为是0‰,但具体范围没有定论。Farquhar等(2002)用来自Kilbourne Hole的地幔橄榄岩捕虏体估算地幔 $\Delta^{33}\text{S}$ 值为 $0.03 \pm 0.04\%$ 。Ueno等(2008)用玄武岩样品估计地幔 $\Delta^{33}\text{S}$ 值在-0.04‰~-0.1‰。Ono等(2007)认为地球初始S与CDT(Canon Diablo Troilite)相似并测试3个CDT样品 $\Delta^{33}\text{S}$ 值为-0.007‰~0.007‰。Penniston-Dorland等(2012)提出原始地幔 $\Delta^{33}\text{S}$ 值为 $0 \pm 0.3\%$ 。Labidi等(2014, 2015)通过对海底玄武岩玻璃研究也估计了地幔硫同位素 $\Delta^{33}\text{S}$ 值分别为: $0.01 \pm 0.005\%$ 和 0.007 ± 0.005 。笔者地幔 $\Delta^{33}\text{S}$ 值范围采用了Ripley等(2007)建议的范围(-0.06‰~0.06‰),该范围虽不能确定就是正常的地幔 $\Delta^{33}\text{S}$ 值范围,但该范围之外的值相对于地幔来源的S是异常的。

前人研究表明太古宙缺氧大气中通过光化学反应形成非质量分馏的S同位素具有两个不同的源区:①由于 S_8 气溶胶的还原作用形成的具有正 $\Delta^{33}\text{S}$ 值的硫化物(Ono et al., 2009; Maynard et al., 2013; Marin-Carbonne et al., 2014)。②被海水中微生物还原硫酸盐形成的具有负 $\Delta^{33}\text{S}$ 值的硫化物(Farquhar et al., 2003; Ono et al., 2003)。金川矿床I矿区中硫化物矿物 $\Delta^{33}\text{S}$ 值为-0.07‰~0.15‰,II矿区中硫化物矿物 $\Delta^{33}\text{S}$ 值为-0.09~0.22, I矿区与II矿区中硫化物具有相似的 $\Delta^{33}\text{S}$ 值特征,其中有6个样品 $\Delta^{33}\text{S}$ 值超出了地幔值范围,且大多数为正值(图4a)。

岩浆矿床形成过程中Fe同位素分馏过程包括:①地幔部分熔融,幔源岩浆 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值将比残余地幔物质 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值高~0.1‰(Williams et al., 2005; Weyer,



J-M Reef 矿床中 $\delta^{34}\text{S}$ - $\Delta^{33}\text{S}$ 值据 Ripley 等(2017); 岩浆成因硫化物、Voisey's Bay 矿床和 Noril'sk-Talnakh 矿床中磁黄铁矿 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值据 Bekker 等(2009)、Hiebert 等(2013)、Bilenker 等(2018)

图4 金川铜镍矿床中硫化物 $\delta^{34}\text{S}$ - $\Delta^{33}\text{S}$ 值相关图(a)和 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值分布图(b)

Fig. 4 (a) Correlation diagram of $\delta^{34}\text{S}$ - $\Delta^{33}\text{S}$ values and (b) distribution diagram of $\delta^{56}\text{Fe}$ values of sulfides in the Jinchuan Ni-Cu deposit

2008; Teng et al., 2013)。② 幔源岩浆上升, 不发生 Fe 同位素分馏。③ 硅酸盐熔体始冷却结晶, 结晶矿物如橄榄石和辉石将具有较低的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值 (Shahar et al., 2008; Teng et al., 2008; Sossi et al., 2012; Chen et al., 2014)。④ 硅酸盐岩浆同化混染作用, 岩浆中 Fe 同位素组成的变化将取决于同化混染物质的数量和组分, 同化混溶沉积岩将使得熔体 Fe 同位素组成趋向更轻的值 (Hiebert et al., 2013)。⑤ 硅酸盐岩浆中硫化物的熔离作用, 现有研究表明硫化物熔体与硅酸盐岩浆之间分馏系数为 -0.4% (Ding et al., 2019)。⑥ 硫化物熔体富集, 该过程不会发生大规模的铁同位素分馏。⑦ 硫化物熔体冷却结晶, 富 Fe^{2+} 矿物将富集 ^{54}Fe 并将其从熔体中分离, 即磁黄铁矿优先萃取轻的 Fe 同位素, 从而使残余熔体富集重铁同位素 (Schuessler et al., 2007; Brzozowski et al., 2021)。岩浆铜镍矿床中磁黄铁矿等硫化物矿物的 Fe 同位素值受到硫化物熔体分离结晶作用、硅酸盐岩浆中硫化物的熔离作用以及幔源岩浆的同化混染作用等一系列过程的影响 (邱坦坦等, 2024)。因此, 岩浆矿床成矿过程研究中通常将硫化物矿物的 Fe 同位素值反算为与其处于平衡的硫化物熔体及相关的母岩浆的铁同位素组分。研究表明, 在没有同化混溶作用下, 幔源岩浆形成的磁黄铁矿 F 同位素组成为 $\delta^{56}\text{Fe} = -0.27\%$ 。此外, 已知的 20 多个岩浆硫化物矿床中磁黄铁矿的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值为 $-0.36\% \sim +0.05\%$ (Bilenker et al., 2018), 金川矿床中磁黄铁矿具有非常低的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值 ($-1.07\% \sim -0.33\%$)。基于同位素质量守恒原理 ($\delta^{56}\text{Fe}_{\text{sul}} = X_{\text{po}} * \delta^{56}\text{Fe}_{\text{po}} + X_{\text{Ccp}} * \delta^{56}\text{Fe}_{\text{Ccp}} + X_{\text{pn}} * \delta^{56}\text{Fe}_{\text{pn}}$), Wang 等 (2021) 计算得到金川矿床中硫化物熔体 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值为 $\sim -0.30\%$, 位于幔源岩浆中硫化物熔体的最小 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值 (图 4b)。

在岩浆矿床中, 硫化物熔体组分由母岩浆组分以及与其相互作用的母岩浆的数量 (R 因子) 决定, 因此与硫化物熔体处于平衡的母岩浆 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值可以根据 Ripley 等 (2003) 质量平衡方法计算得到: $\delta^{56}\text{Fe}_{\text{sil}}^i = \delta^{56}\text{Fe}_{\text{sul}}^f - [(R^0 * \Delta^{56}\text{Fe}_{\text{sul-sil}})/(1 + R^0)]$ 。 $\delta^{56}\text{Fe}_{\text{sil}}^i$ 和 $\delta^{56}\text{Fe}_{\text{sul}}^f$ 分别为硅酸盐岩浆和硫化物熔体 Fe 同位素组成; $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{sul-sil}}$ 表示硫化物熔体与硅酸盐岩浆之间 Fe 同位素分馏系数 (-0.4%) (Ding et al., 2019); $R_0 = C_{\text{sil}}^{\text{Fe}}/C_{\text{sul}}^{\text{Fe}}$ * R (Ripley et al., 2003; Fiorentini et al., 2012); $C_{\text{sil}}^{\text{Fe}}$ 和 $C_{\text{sul}}^{\text{Fe}}$ 分别是初始硅酸盐岩浆和硫化物熔体的 Fe 浓度, 金川矿床母岩浆以及硫化物熔体中 Fe 浓度分别为 9.6% 与 15% (分别据 Li et al., 2011; Duan et al., 2016); R 为

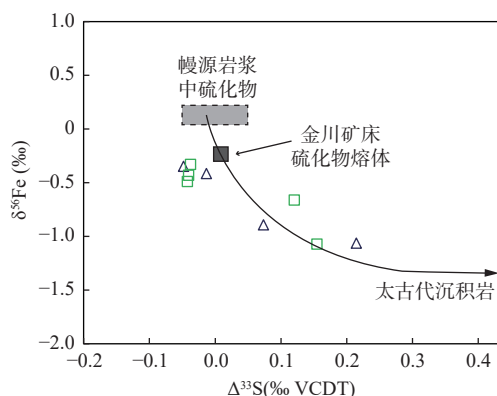
硅酸盐岩浆与硫化物熔体的质量比 ($R = 1000$) (据 Duan et al., 2016)。计算可得金川母岩浆 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值为 -0.70% , 远低于幔源玄武质岩浆 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值 ($\sim 0.1\%$) (Teng et al., 2013)。

4.3 S-Fe 同位素联合示踪混染物质源区

金川矿床围岩是古元古代白家嘴子组混合花岗岩和大理岩, 他们仅代表了金川含矿岩浆就位空间位置, 但不一定能代表金川母岩浆的混染物质源区。金川超镁铁质岩体北侧为古元古代大理岩, 其具有非常低的 S 浓度, 不可能为金川母岩浆提供硫。金川岩体南侧为古元古代白家嘴子组混合花岗岩, 其中黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 $1.93\% \sim 11.23\%$, $\Delta^{33}\text{S}$ 值为 $-0.04\% \sim -0.08\%$, 明显不同于金川矿床中硫化物矿石正异常的 $\Delta^{33}\text{S}$ 值, 因此, 促使金川矿床硫化物熔离的混染物质应来源于深部。例如, 美国 Eagle 铜镍矿床围岩为含碳质和硫化物的元古代地层, 其接触变质晕不超过 20 m, 但矿石与围岩的 $\delta^{34}\text{S}$ 不一致, 质量平衡分析也表明直接围岩不可能为岩体底部约 500 万 t 的块状矿石提供足够的硫 (Ding et al., 2012a, 2012b), 因此硫化物熔离主要发生在深部 (Robertson et al., 2015; Benson et al., 2020)。此外, 金川含矿岩体中锆石 U-Pb 年代学研究表明其中含有 >25 亿年的捕获锆石。结合区域已知的地质资料, 龙首山群岩石中存在着 3 006~1 981 Ma 碎屑锆石 (Liu et al., 2020), 此外阿拉善地块存在新太古宙 TTG 片麻岩, 是由 2.7~3.0 Ga 中—新太古宙陆壳在新太古宙末期重熔再造形成 (宫江华等, 2012)。因此, 笔者认为金川岩体母岩浆曾在深部同化混染了太古宙的沉积岩, 硫化物的熔离作用与其直接围岩无关。

评估幔源岩浆中混染物质源区时, 最重要的变量是混染物质的同位素组成。太古宙富有机质沉积岩的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值为负值且变化范围较大 (Rouxel et al., 2005)。在 $2 \sim 40\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内, 含 Fe^{2+} 水溶液中沉淀形成的黄铁矿同位素分馏为 $-0.3\% \sim -0.9\%$ (Butler et al. 2005), 动力学实验已证明最大可达 -2.5% (Guilbaud et al., 2011)。对于太古宙沉积岩孔隙水中异化铁可通过细菌还原作用 (Yamaguchi et al., 2005; Archer et al., 2006) 或含重 Fe 同位素氧化物沉淀的储层效应形成黄铁矿 (Rouxel et al. 2005; Planavsky et al. 2012)。金川铜镍矿床中具有正异常的 $\Delta^{33}\text{S}$ 值的硫化物矿石中磁黄铁矿通常具有低 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值, 最合理的解释可能是同化混染太古宙沉积岩中的黄铁矿。还原作用形成的具有正 $\Delta^{33}\text{S}$ 值的硫与溶解在缺氧海水中的 Fe^{2+} 发生反应形成的黄

铁矿,假设该黄铁矿 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值为太古宙沉积岩中黄铁矿平均值为(-1.35‰)(Hofmann et al., 2009), $\Delta^{33}\text{S}$ 值为太古宙光化学反应形成的大气硫的平均值+4‰(Ono et al. 2003)。幔源岩浆中硫化物组分($\delta^{56}\text{Fe}$ 值=0‰, $\Delta^{33}\text{S}$ 值=0‰)(Ripley et al., 2007; Teng et al., 2013)与太古宙沉积岩中黄铁矿两端元模拟计算可以很好地拟合金川矿床中硫化物熔体的多硫同位素和铁同位素组分(图5)。因此,笔者认为同化混染太古代沉积岩中的黄铁矿为金川矿床提供了主要的硫来源。



幔源岩浆中硫化物 $\Delta^{33}\text{S}$ 值据 Ripley 等(2007), $\delta^{56}\text{Fe}$ 值据 Teng 等(2013); 太古宙沉积岩中黄铁矿 $\Delta^{33}\text{S}$ 值据 Ono 等(2003), $\delta^{56}\text{Fe}$ 值据 Hofmann 等(2009)

图5 金川铜镍矿床中磁黄铁矿 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值与硫化物 $\Delta^{33}\text{S}$ 值相关图

Fig. 5 Correlation between pyrrhotite $\delta^{56}\text{Fe}$ and sulfides $\Delta^{33}\text{S}$ values in the Jinchuan Ni-Cu deposit

5 结论

(1) 金川铜镍矿床中硫化物 $\Delta^{33}\text{S}$ 值为-0.07‰~0.22‰, 远超出了幔源岩浆 $\Delta^{33}\text{S}$ 值的参考值(-0.06‰~0.06‰), 且明显不同于金川围岩古元古代白家嘴子组中黄铁矿 $\Delta^{33}\text{S}$ 值(-0.04‰~-0.08‰), 表明金川成矿岩浆同化混染作用发生在深部, 与矿床当前围岩无关。

(2) 金川铜镍矿床中磁黄铁矿 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值为-1.07‰~-0.33‰, 计算表明金川母岩浆 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值为-0.7‰, 远低于幔源岩浆及与其平衡的硫化物熔体。此外, 具有正 $\Delta^{33}\text{S}$ 值的硫化物样品中磁黄铁矿通常具有负 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值, 两者具有明显的负相关关系, 表明金川成矿岩浆同化混染的物质可能为太古宙沉积岩中由还原作用形成的黄铁矿。

致谢: 实验测试分别得到了美国印第安纳大学 Edward M. Ripley 教授和中国科学技术大学丁昕副

研究员的大力支持和帮助。感谢中国科学院地质与地球物理研究所毛亚晶副研究员对论文提出的宝贵意见, 感谢审稿专家悉心审稿并提出了许多宝贵的意见和建议。

参考文献(References):

- 宫江华, 张建新, 于胜尧, 等. 西阿拉善地块~2.5 Ga TTG 岩石及地质意义[J]. 科学通报, 2012, 57(Z2): 2715-2727.
- GONG Jianghua, ZHANG Jianxin, YU Shengyao, et al. ~2.5 Ga TTG rocks in the western Alxa Block and their geological implications[J]. Chinese Science Bulletin, 2012, 57(Z2): 2715-2727.
- 牛鹏飞, 曲军峰, 张进, 等. 内蒙古狼山地区叠布斯格岩群锆石 U-Pb 年龄, Hf 同位素特征及其对阿拉善地块构造演化的制约[J]. 地质通报, 2022, 41(5): 754-773.
- NIU Pengfei, QU Junfeng, ZHANG Jin, et al. Zircon U-Pb age and Hf isotopic characteristics of the Diebusige Complex in Langshan area, Inner Mongolia, and its constraints on the tectonic evolution of the Aixa Block[J]. Geological Bulletin of China, 2022, 41(5): 754-773.
- 焦建刚, 汤中立, 闫海卿, 等. 金川铜镍硫化物矿床的岩浆质量平衡与成矿过程[J]. 矿床地质, 2012b, 31(6): 1135-1148.
- JIAO Jiangang, TANG Zhongli, YAN Haiqing, et al. Magmatic Mass Balance and Mineralization Process of the Jinchuan Cu-Ni Sulfide Deposit[J]. Mineral Deposits, 2012b, 31(6): 1135-1148.
- 焦建刚, 汤中立, 闫海卿, 等. 金川铜镍硫化物矿床中富铜矿石铂族元素特征及矿床成因[J]. 西北地质, 2012a, 45(4): 242-253.
- JIAO Jiangang, TANG Zhongli, YAN Haiqing, et al. PGE Characteristics of Cu-rich Ores in the Jinchuan Cu-Ni Sulfide Deposit and Its Genesis[J]. Northwestern Geology, 2012a, 45(4): 242-253.
- 邱坦, 汤庆艳, 杨皓辰, 等. 铁同位素分馏机理以及在镁铁-超镁铁质岩浆作用和成矿作用中的应用[J]. 岩石矿物学杂志, 2024, 43(4): 1034-1051.
- QIU Tan, TANG Qingyan, YANG Haocheng, et al. Fractionation mechanism of iron isotope and its application in mafic-ultramafic magmatism and metallogenesis[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 2024, 43(4): 1034-1051.
- 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.
- TANG Zhongli, LI Wenyuan. Metallogenic Model and Geological Comparison of the Jinchuan Cu-Ni (Pt-bearing) Sulfide Deposit [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1995.
- 王沪文, 汤中立, 闫海卿, 等. 金川铜镍硫化物矿床 1 号矿体矿石成因研究[J]. 西北地质, 2012, 45(4): 334-345.
- WANG Luwen, TANG Zhongli, YAN Haiqing, et al. Ore Genesis of

- Ore Body #1 of the Jinchuan Ni-Cu Sulfide Deposit[J]. *Northwestern Geology*, 2012, 45(4): 334-345.
- 王亚磊, 李文渊, 张照伟, 等. 金川铜镍硫化物矿床成矿物质深部预富集过程探讨[J]. *西北地质*, 2012, 45(4): 321-333.
- WANG Yalei, LI Wenyuan, ZHANG Zhaowei, et al. The Preconcentration Process of Metal Mineral in the Deep Mgama Chamber of Jinchuan Ni-Cu Sulfide Deposit[J]. *Northwestern Geology*, 2012, 45(4): 321-333.
- 王亚磊, 李文渊, 林艳海, 等. 金川超大型铜镍矿床钴的赋存状态与富集过程研究[J]. *西北地质*, 2023, 56(2): 133-150.
- WANG Yalei, LI Wenyuan, LIN Yanhai, et al. Study on the Occurrence State and Enrichment Process of Cobalt in Jinchuan Giant Magmatic Ni-Cu Sulfide Deposit[J]. *Northwestern Geology*, 2023, 56(2): 133-150.
- 修群业, 于海峰, 李铨, 等. 龙首山岩群成岩时代探讨[J]. *地质学报*, 2004, 78(3): 366-373.
- XIU Qunye, YU Haifeng, LI Quan, et al. Discussion on the Diagenetic Age of the Longshouhan Rock Group[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2004, 78(3): 366-373.
- 杨刚, 杜安道, 卢记仁, 等. 金川镍-铜-铂矿床块状硫化物矿石的 Re-Os(ICP-MS) 定年[J]. *中国科学: D辑*, 2005, 35(3): 241-245.
- YANG Gang, DU Andao, LU Jiren, et al. Re-Os (ICP-MS) Dating of Massive Sulfide Ores from the Jinchuan Ni-Cu-PGE Deposit [J]. *Science in China Series D: Earth Sciences*, 2005, 35(3): 241-245.
- 张照伟, 钱兵, 王亚磊, 等. 中国西北地区岩浆铜镍矿床地质特点与找矿潜力[J]. *西北地质*, 2021, 54(1): 82-99.
- ZHANG Zhaowei, QIAN Bing, WANG Yalei, et al. Geological Characteristics and Prospecting Potential of Magmatic Ni-Cu Sulfide Deposits in Northwest China[J]. *Northwestern Geology*, 2021, 54(1): 82-99.
- Archer C, Vance D. Coupled Fe and S isotope evidence for Archean microbial Fe (III) and sulfate reduction[J]. *Geology*, 2006, 34(3): 153-156.
- Bekker A, Barley M E, Fiorentini M L, et al. Atmospheric sulfur in Archean komatiite-hosted nickel deposits[J]. *Science*, 2009, 326(5956): 1086-1089.
- Benson E K, Ripley E M, Li C, et al. Multiple S isotopes and S isotope heterogeneity at the East Eagle Ni-Cu-platinum group element deposit, northern Michigan[J]. *Economic Geology*, 2020, 115(3): 527-541.
- Bilenker L D, Weis D, Scoates J S, et al. The application of stable Fe isotopes to magmatic sulfide systems: Constraints on the Fe isotope composition of magmatic pyrrhotite[J]. *Economic Geology*, 2018, 113(5): 1181-1192.
- Brzozowski M J, Good D J, Wu C, et al. Iron isotope fractionation during sulfide liquid evolution in Cu-PGE mineralization of the Eastern Gabbro, Coldwell Complex, Canada[J]. *Chemical Geology*, 2021, 576: 120282.
- Butler I B, Archer C, Vance D, et al. Fe isotope fractionation on FeS formation in ambient aqueous solution[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2005, 236(1-2): 430-442.
- Chai G, Naldrett A J. Characteristics of Ni-Cu-PGE mineralization and genesis of the Jinchuan deposit, northwest China[J]. *Economic Geology*, 1992a, 87(6): 1475-1495.
- Chai G, Naldrett A J. The Jinchuan ultramafic intrusion: cumulate of a high-Mg basaltic magma[J]. *Journal of Petrology*, 1992b, 33(2): 277-303.
- Chen L M, Song X Y, Zhu X K, et al. Iron isotope fractionation during crystallization and sub-solidus re-equilibration: Constraints from the Baima mafic layered intrusion, SW China[J]. *Chemical Geology*, 2014, 380: 97-109.
- Craddock P R, Dauphas N. Iron isotopic compositions of geological reference materials and chondrites[J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2011, 35(1): 101-123.
- Dauphas N, Rouxel O. Mass Spectrometry and Natural Variations of Iron Isotopes[J]. *Mass spectrometry reviews*, 2006, 25(4): 515-550.
- Ding T, Valkiers S, Kipphardt H, et al. Calibrated sulfur isotope abundance ratios of three IAEA sulfur isotope reference materials and V-CDT with a reassessment of the atomic weight of sulfur[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001, 65(15): 2433-2437.
- Ding X, Ripley E M, Li C. PGE geochemistry of the Eagle Ni-Cu-(PGE) deposit, Upper Michigan: constraints on ore genesis in a dynamic magma conduit[J]. *Mineralium Deposita*, 2012a, 47: 89-104.
- Ding X, Ripley E M, Shirey S B, et al. Os, Nd, O and S isotope constraints on country rock contamination in the conduit-related Eagle Cu-Ni-(PGE) deposit, Midcontinent Rift System, Upper Michigan[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2012b, 89: 10-30.
- Ding X, Ripley E M, Wang W, et al. Iron isotope fractionation during sulfide liquid segregation and crystallization at the Lengshuiqing Ni-Cu magmatic sulfide deposit, SW China[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2019, 261: 327-341.
- Ding X, Ripley E M, Underwood B S, et al. Behavior of Mg and CO isotopes during mafic magma-carbonate interaction at the Jinchuan Ni-Cu deposit, North China Craton[J]. *Chemical Geology*, 2021, 562: 120044.
- Duan J, Li C, Qian Z, et al. Multiple S isotopes, zircon Hf isotopes, whole-rock Sr-Nd isotopes, and spatial variations of PGE tenors in the Jinchuan Ni-Cu-PGE deposit, NW China[J]. *Mineralium Deposita*, 2016, 51: 557-574.
- Farquhar J, Wing B A, McKeegan K D, et al. Mass-independent sul-

- fur of inclusions in diamond and sulfur recycling on early Earth[J]. *Science*, 2002, 298(5602): 2369–2372.
- Farquhar J, Wing B A. Multiple sulfur isotopes and the evolution of the atmosphere[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2003, 213(1-2): 1–13.
- Fiorentini M L, Bekker A, Rouxel O, et al. Multiple sulfur and iron isotope composition of magmatic Ni-Cu-(PGE) sulfide mineralization from eastern Botswana[J]. *Economic Geology*, 2012, 107(1): 105–116.
- Grinenko L I. Sources of sulfur of the nickeliferous and barren gabbro-dolerite intrusions of the northwest Siberian platform[J]. *International Geology Review*, 1985, 27(6): 695–708.
- Guilbaud R, Butler I B, Ellam R M, et al. Experimental determination of the equilibrium Fe isotope fractionation between Feaq²⁺ and FeSm (mackinawite) at 25 and 2° C[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75(10): 2721–2734.
- Hiebert R S, Bekker A, Wing B A, et al. The role of paragneiss assimilation in the origin of the Voisey's Bay Ni-Cu sulfide deposit, Labrador: multiple S and Fe isotope evidence[J]. *Economic Geology*, 2013, 108(6): 1459–1469.
- Hofmann A, Bekker A, Rouxel O, et al. Multiple sulphur and iron isotope composition of detrital pyrite in Archaean sedimentary rocks: a new tool for provenance analysis[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2009, 286(3-4): 436–445.
- Huang F, Zhang Z, Lundstrom C C, et al. Iron and magnesium isotopic compositions of peridotite xenoliths from Eastern China [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75(12): 3318–3334.
- Johnson C M, Beard B L, Beukes N J, et al. Ancient geochemical cycling in the Earth as inferred from Fe isotope studies of banded iron formations from the Transvaal Craton[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2003, 144: 523–547.
- Labidi J, Cartigny P, Hamelin C, et al. Sulfur isotope budget (³²S, ³³S, ³⁴S and ³⁶S) in Pacific–Antarctic ridge basalts: A record of mantle source heterogeneity and hydrothermal sulfide assimilation[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, 133: 47–67.
- Labidi J, Cartigny P, Jackson M G. Multiple sulfur isotope composition of oxidized Samoan melts and the implications of a sulfur isotope ‘mantle array’ in chemical geodynamics[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2015, 417: 28–39.
- Laflamme C, Martin L, Jeon H, et al. In situ multiple sulfur isotope analysis by SIMS of pyrite, chalcopyrite, pyrrothite, and pentlandite to refine magmatic ore genetic models[J]. *Chemical Geology*, 2016, 444: 1–15.
- Laflamme C, Jamieson J W, Fiorentini M L, et al. Investigating sulfur pathways through the lithosphere by tracing mass independent fractionation of sulfur to the Lady Bountiful orogenic gold deposit, Yilgarn Craton[J]. *Gondwana Research*, 2018, 58: 27–38.
- Lehmann J, Arndt N, Windley B, et al. Field relationships and geochemical constraints on the emplacement of the Jinchuan intrusion and its Ni-Cu-PGE sulfide deposit, Gansu, China[J]. *Economic Geology*, 2007, 102(1): 75–94.
- Li C, Ripley E M, Naldrett A J. Compositional variations of olivine and sulfur isotopes in the Noril'sk and Talnakh intrusions, Siberia: Implications for ore-forming processes in dynamic magma conduits[J]. *Economic Geology*, 2003, 98(1): 69–86.
- Li C, Xu Z, De Waal S A, et al. Compositional variations of olivine from the Jinchuan Ni–Cu sulfide deposit, western China: implications for ore genesis[J]. *Mineralium deposita*, 2004, 39: 159–172.
- Li C, Ripley E M. The giant Jinchuan Ni-Cu-(PGE) deposit: Tectonic setting, magma evolution, ore genesis, and exploration implications[J]. 2011.
- Liu J, Yin C, Zhang J, et al. Tectonic evolution of the Alxa Block and its affinity: Evidence from the U-Pb geochronology and Lu-Hf isotopes of detrital zircons from the Longshoushan Belt[J]. *Precambrian Research*, 2020, 344: 105733.
- Mann J L, Vocke Jr R D, Kelly W R. Revised $\delta^{34}\text{S}$ reference values for IAEA sulfur isotope reference materials S - 2 and S - 3 [J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry: An International Journal Devoted to the Rapid Dissemination of Up - to - the - Minute Research in Mass Spectrometry*, 2009, 23(8): 1116–1124.
- Mao Y J, Barnes S J, Duan J, et al. Morphology and particle size distribution of olivines and sulphides in the Jinchuan Ni–Cu sulphide deposit: evidence for sulphide percolation in a crystal mush[J]. *Journal of Petrology*, 2018, 59(9): 1701–1730.
- Marin-Carbonne J, Rollion-Bard C, Bekker A, et al. Coupled Fe and S isotope variations in pyrite nodules from Archean shale[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2014, 392: 67–79.
- Maynard J B, Sutton S J, Rumble III D, et al. Mass-independently fractionated sulfur in Archean paleosols: A large reservoir of negative $\Delta^{33}\text{S}$ anomaly on the early Earth[J]. *Chemical Geology*, 2013, 362: 74–81.
- Ono S, Eigenbrode J L, Pavlov A A, et al. New insights into Archean sulfur cycle from mass-independent sulfur isotope records from the Hamersley Basin, Australia[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2003, 213(1-2): 15–30.
- Ono S, Shanks I I W C, Rouxel O J, et al. S-33 constraints on the seawater sulfate contribution in modern seafloor hydrothermal vent sulfides[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, 71(5): 1170–1182.
- Ono S, Kaufman A J, Farquhar J, et al. Lithofacies control on multiple-sulfur isotope records and Neoproterozoic sulfur cycles[J]. *Precambrian Research*, 2009, 169(1-4): 58–67.

- Penniston-Dorland S C, Mathez E A, Wing B A, et al. Multiple sulfur isotope evidence for surface-derived sulfur in the Bushveld Complex[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2012, 337: 236–242.
- Planavsky N, Rouxel O J, Bekker A, et al. Iron isotope composition of some Archean and Proterozoic iron formations[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2012, 80: 158–169.
- Ripley E M, Li C. Sulfur isotope exchange and metal enrichment in the formation of magmatic Cu-Ni-(PGE) deposits[J]. *Economic Geology*, 2003, 98(3): 635–641.
- Ripley E M, Sarkar A, Li C. Mineralogic and stable isotope studies of hydrothermal alteration at the Jinchuan Ni-Cu deposit, China [J]. *Economic Geology*, 2005, 100(7): 1349–1361.
- Ripley E M, Chusi L I. Applications of stable and radiogenic isotopes to magmatic Cu-Ni-PGE deposits: Examples and cautions[J]. *Earth Science Frontiers*, 2007, 14(5): 124–131.
- Ripley E M, Wernette B W, Ayre A, et al. Multiple S isotope studies of the Stillwater Complex and country rocks: An assessment of the role of crustal S in the origin of PGE enrichment found in the JM Reef and related rocks[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2017, 214: 226–245.
- Robertson J, Ripley E M, Barnes S J, et al. Sulfur liberation from country rocks and incorporation in mafic magmas[J]. *Economic Geology*, 2015, 110(4): 1111–1123.
- Rouxel O J, Bekker A, Edwards K J. Iron isotope constraints on the Archean and Paleoproterozoic ocean redox state[J]. *Science*, 2005, 307(5712): 1088–1091.
- Schuessler J A, Schoenberg R, Behrens H, et al. The experimental calibration of the iron isotope fractionation factor between pyrrhotite and peralkaline rhyolitic melt[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, 71(2): 417–433.
- Shahar A, Young E D, Manning C E. Equilibrium high-temperature Fe isotope fractionation between fayalite and magnetite: an experimental calibration[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2008, 268(3-4): 330–338.
- Song X Y, Keays R R, Zhou M F, et al. Siderophile and chalcophile elemental constraints on the origin of the Jinchuan Ni-Cu-(PGE) sulfide deposit, NW China[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, 73(2): 404–424.
- Sossi P A, Foden J D, Halverson G P. Redox-controlled iron isotope fractionation during magmatic differentiation: an example from the Red Hill intrusion, S. Tasmania[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2012, 164(5): 757–772.
- Tang Q, Bao J, Dang Y, et al. Mg–Sr–Nd isotopic constraints on the genesis of the giant Jinchuan Ni–Cu–(PGE) sulfide deposit, NW China[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2018, 502: 221–230.
- Teng F Z, Dauphas N, Helz R T. Iron isotope fractionation during magmatic differentiation in Kilauea Iki lava lake[J]. *Science*, 2008, 320(5883): 1620–1622.
- Teng F Z, Dauphas N, Huang S, et al. Iron isotopic systematics of oceanic basalts[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2013, 107: 12–26.
- Ueno Y, Ono S, Rumble D, et al. Quadruple sulfur isotope analysis of ca. 3.5 Ga Dresser Formation: New evidence for microbial sulfate reduction in the early Archean[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72(23): 5675–5691.
- Wang P, Niu Y, Sun P, et al. Iron isotope compositions of coexisting sulfide and silicate minerals in sudbury-type ores from the Jinchuan Ni-Cu sulfide deposit: a perspective on possible core-mantle iron isotope fractionation[J]. *Minerals*, 2021, 11(5): 464.
- Weyer S. What drives iron isotope fractionation in magma?[J]. *Science*, 2008, 320(5883): 1600–1601.
- Williams H M, Peslier A H, McCammon C, et al. Systematic iron isotope variations in mantle rocks and minerals: the effects of partial melting and oxygen fugacity[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2005, 235(1-2): 435–452.
- Xue S, Wang Q, Wang Y, et al. The roles of various types of crustal contamination in the genesis of the Jinchuan magmatic Ni-Cu-PGE deposit: New mineralogical and CS-Sr-Nd isotope constraints[J]. *Economic Geology*, 2023, 118(8): 1795–1812.
- Yamaguchi K E, Johnson C M, Beard B L, et al. Isotopic evidence for 3 billion years of bacterial redox cycling of iron[J]. *Frontier Research on Earth Evolution (IFREE report for 2003-2004)*, 2005: 1-8.
- Yang S, Qu W, Tian Y, et al. Origin of the inconsistent apparent Re–Os ages of the Jinchuan Ni–Cu sulfide ore deposit, China: post-segregation diffusion of Os[J]. *Chemical Geology*, 2008, 247(3-4): 401–418.
- Yang S, Yang G, Qu W, et al. Pt–Os isotopic constraints on the age of hydrothermal overprinting on the Jinchuan Ni-Cu-PGE deposit, China[J]. *Mineralium Deposita*, 2018, 53: 757–774.
- Zhang M, 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: 3–9.