文章编号: 0254 - 5357(2015)02 - 0161 - 08 DOI: 10.15898/j.cnki.11 - 2131/td.2015.02.002

利用扫描电镜 - 电子探针研究四川杨柳坪镍铜硫化物矿床铂钯的赋存状态及沉淀机制

戴 婕[1,2,3], 徐金沙[2], 杜 谷[2], 王坤阳[2]
(1. 成都理工大学, 四川 成都 610059; 2. 中国地质调查局成都地质调查中心, 四川 成都 610081;
3. 国土资源部沉积盆地与岩相古地理重点实验室, 四川 成都 610081)

摘要: 本文利用电子探针和配备能谱分析功能的扫描电镜对四川杨柳坪镍 - 铜硫化物矿床中铂钯的赋存状态进行了研究。结果表明,铂以独立矿物相砷铂矿和自然铂存在;钯以碲化物、碲铋化物、碲锑化物、锑化物及自然钯独立矿物相存在,也以类质同象形式分布在碲镍矿中(钯含量约 10%),另外还以锑铋钯碲矿、六方锑碲钯矿、碲钯矿独立矿物相存,并以类质同象形式分布在 Vavrinite(钯含量 5%)和砷铂矿(钯含量 1% ~ 5%)中。杨柳坪矿床中铂钯元素沉淀与贱金属矿物(BMS)及晚期热液蚀变矿物蛇纹石、方解石密切相关,其沉淀经历了 3 个阶段:①早期高温阶段(1200 ~ 900℃),铂钯元素沉淀并包裹在 BMS 中;②中期中高温阶段(650 ~ 250℃),分离结晶作用使铂钯元素沉淀并分布 BMS 矿物的边部,同时该阶段热液来源的铂钯元素沉淀于 BMS 粒间;③晚期热液蚀变阶段(500 ~ 300℃),热液蚀变作用引起铂钯元素沉淀在蚀变矿物中或嵌布在 BMS 裂隙。本文研究成果为认识该矿床及同类型镍 - 铜硫化物矿床的铂钯成矿过程提供了新的依据。

关键词: 扫描电镜; 电子探针; 杨柳坪; 镍 - 铜硫化物矿床; 铂; 钯; 赋存状态; 沉淀机制
中图分类号: P575 **文献标识码**: A

世界上大于 99% 的铂族元素(PGEs)都来自于岩浆硫化物矿床[1]。铂族元素在岩浆岩中成矿主要与硫化物矿床(如 Sudbury, Noril'sk)、硫化物铬铁矿矿床(如 Bushveld)及铬铁矿矿床(如乌拉尔 - 阿拉斯加镁铁质 - 超镁铁质岩体)[2]。我国四川杨柳坪 Ni - Cu 硫化物矿床,是典型的岩浆硫化物矿床[1,3-4],不仅是大型的镍矿床,而且伴生的铂族元素的经济远景可与大型铂族元素矿床的价值媲美。

杨柳坪矿床中铂族元素的含量很低,而且铂族元素矿物颗粒细小(一般几个微米)、分散、不易鉴别,因此,研究该矿床中铂族元素的赋存状态比较困难。以传统光学显微镜为基础研究元素赋存状态的方法已不能满足研究铂族元素赋存状态的要求,但随着电子探针技术和扫描电镜技术等微区分析技术引入,研究铂族元素赋存状态成为可能。前人利用电子探针技术对该矿床中铂族元素的赋存状态作了一些探索[5-8],仅得到了铂、钯矿物独立矿物相的成分,而没有直观的图像可以观察到其形貌,这些独立矿物相和类质同象铂、钯是如何形成的,也不得而知。

本文结合电子探针技术和扫描电镜技术的分析优势,研究了四川杨柳坪矿床铂族元素铂、钯的赋存状态,新发现了钯的独立矿物相,如锑铋钯碲矿[PdTe(Sb, Te)]、六方锑碲钯矿[(Ni, Pd)(Te, Sb)]、碲钯矿[(Pd(Te, Bi)$_2$)及分布在 Vavrinite(Ni_2SbTe_2,含钯 5%)和砷铂矿(含钯 1% ~ 5%)中的类质同象钯,为矿产资源综合利用提供了基础性数据。同时,通过分析铂、钯沉淀机制,对认识杨柳坪矿床及同类型的 Ni - Cu 硫化物矿床中铂钯的成矿过程提供了新的依据。

1 地质背景

杨柳坪 Ni - Cu 硫化物铂族元素矿床位于康滇地轴的北部,岩体主要分布在杨柳坪、正子岩窝、协作坪和打枪岩窝等地[9-10],形成于晚二叠纪,与峨眉山玄武岩同期[10],主要由橄榄岩、二辉橄榄岩、单辉橄榄岩、辉石岩、辉长岩和闪长岩组成[9]。

收稿日期: 2014 - 05 - 14; **修回日期**: 2014 - 12 - 28; **接受日期**: 2015 - 01 - 08
基金项目: 铂族元素赋存状态的系统分析与研究方法(1212011120273);西藏大型矿床成矿专属性研究(1212011221073)
作者简介: 戴婕,博士研究生,从事微区分析、矿物学、矿床地球化学及实验地球化学研究。E-mail:daijiegirl@163.com。

杨柳坪 Ni－Cu 硫化物铂族元素矿床的矿化划分为:岩浆熔离型、矿浆贯入型、热液交代型和热液脉型 4 种类型[10-11]。王登红等[10]将该矿床中的矿化类型划分为 3 种类型:即岩浆熔离－热液型、热液型和黑色岩系中的铂族元素矿化,其中以岩浆熔离－热液型为主,约占矿体总厚度 98%,总储量的 96% 以上。区域内岩相从下至上分别为蛇纹岩相、滑石岩相、次闪石岩相和蚀变辉长岩相[12]。该矿床的铜、镍、铂族元素成矿作用不完全由岩浆结晶分异作用所完成,而且有大量的后期热液携带矿质参与叠加成矿,一部分热液还进入有利的围岩(如大理岩)中形成独立的热渡型和矽卡岩型富矿体。

2　矿石特征

杨柳坪镍－铜硫化物铂族元素矿床中矿石构造以浸染状构造为主(图 1a,c),其次为致密块状(图 1b)、海绵陨铁状、细脉浸染状及斑杂状构造[12]。

杨柳坪矿床中的主要矿石结构有海绵陨铁结构、固溶体分离结构(图 1d)交代结构、半形晶结构－自形晶结构、他形晶结构等。主要金属矿物为贱金属硫化物(BMS)磁黄铁矿、镍黄铁矿、黄铜矿,其次为辉砷钴矿－辉砷镍矿固溶体,副矿物有独居石、锆石、碲铋矿、方铅矿、锡石等,非金属矿物有蛇纹石、滑石、方解石、白云石等[12]。

3　样品采集和铂钯元素分析方法

3.1　样品采集

样品主要为矿石,采自杨柳坪铜镍硫化物矿床的 4 个矿体:杨柳坪、协作坪、正子岩窝、打枪岩窝。除杨柳坪矿体的样品采自矿石堆外,其余 3 个矿体的样品采自采矿坑道。

3.2　铂钯元素的分析方法

传统方法研究元素赋存状态是设定固定波长的元素进行面扫描,速度慢,效率低。本次利用测试仪器为 S－4800 扫描电镜(日本岛津公司)及 EPMA－1600 电子探针(日本岛津公司)。样品经过前处理,磨片,干燥,镀膜等程序后,再利用扫描电镜的背散射电子像功能,利用矿石中各矿物的灰度差异锁定测试目标,然后利用能谱得点分析,X 射线线扫描、面扫描分析功能进行充分分析,需要准确矿物定名的铂钯矿物,再利用电子探针进行进一步成分分析。

3.2.1　扫描电镜分析方法

(1)背散射电子像观察

采用背散射电子像观察样品的组分变化是研究

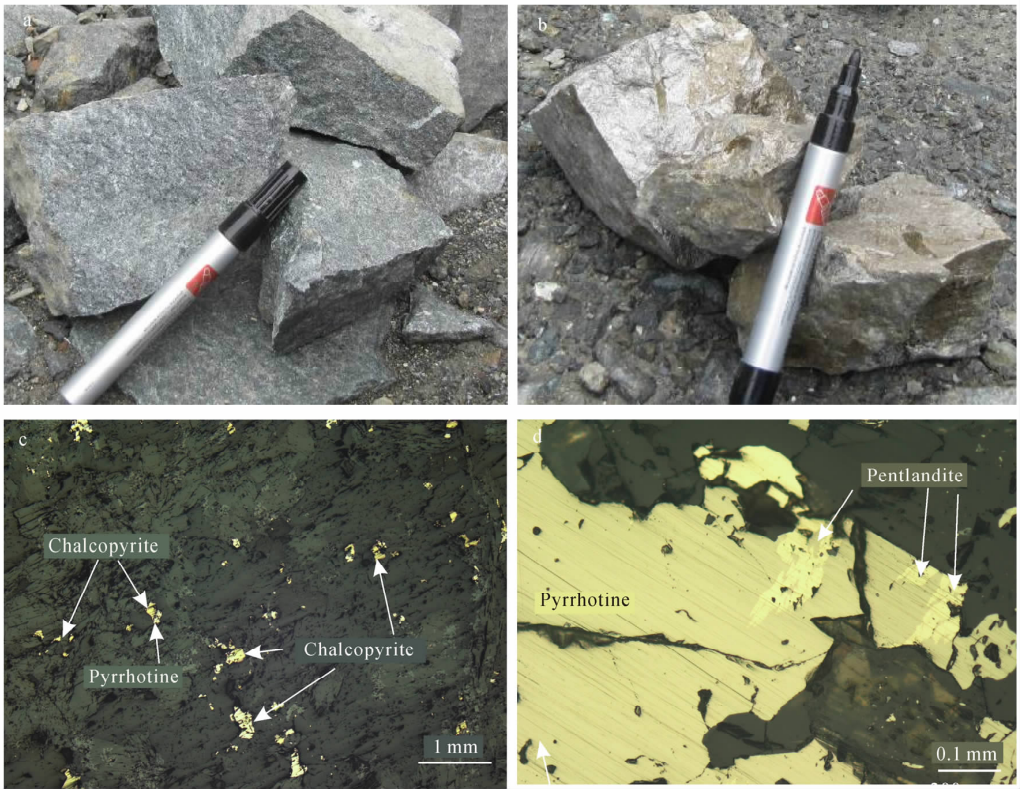

图 1　a,c—浸染状硫化物分布在蛇纹岩中;b—块状矿石;d—块状矿石中镍黄铁矿在磁黄铁矿中形成固溶体分离结构

Fig. 1　a,c—Disseminated sulfide in serpentine; b—Massive ore; d—exsolution structure of pentlandite and pyrrhotine in massive rock

铂族元素赋存状态的有效手段之一,根据需观察元素的原子序数高低,评估所测试矿物的平均原子序数,选择适当的对比度,在低放大倍率下移动样品,观察图像的灰度变化情况,捕捉相应的灰度信息进行定性、定量以及线扫描和面扫描分析。铂族元素矿物中铂钯矿物的原子平均系数较高,因此锁定背散射电子像中较亮的矿物为研究对象。

(2)能谱仪、特征 X 射线线面扫描的分析条件

①电流的选择。电流强度与元素检出限成正比,即电流越强,元素检出限越低,脉冲强度计数也越大,但噪音也会随之增加。考虑到仪器本身的特点和样品的特征,本次测试选用的发射电流为 10 μA。

②加速电压的选择。电压的选择首先必须满足所选择的分析电压为被激发电子能量的 2 ~ 3 倍,本次测试选择电压为 20 keV。

③时间的选择。实际分析时间为死时间与收峰时间之和,本次根据铂钯元素特征,分析选择 100 s/点,线分析的时间一般为 60 min/线,面分析的时间 1 ~ 4 h。对低含量元素,时间越长效果越好,即点分析的成分含量更准确,线分析的元素分布曲线更准确以及面分析的图像更清晰,边界更明显。但是由于电子束轰击的时间越长,样品的耐热度和导电性等因素影响,容易产生漂移,使得测试结果反而更不准确。本次能谱分析的时间为 3 min,线扫描的时间为 40 min,面扫描的时间为 2 h。

④束斑直径的选择。铂钯矿物的颗粒很小,因此束斑也较小,本次测试的束斑直径为 2 ~ 3 μm。

3.2.2　电子探针测试条件

电子探针对于硫化物和氧化物的分析有不同的标准,铂钯矿物特征更接近硫化物,因此选择了硫化物的标准,电子探针波谱分析条件:加速电压 20 ~ 25 kV;束电流 20 nA;束斑直径 2 ~ 5 μm。

4　铂钯元素含量和赋存状态特征

4.1　铂钯元素含量特征

本次铂钯元素赋存状态的研究以矿石为重点,在矿石中铂和钯的含量变化范围大,平均含量也低(铂含量为 $0.0089 \times 10^{-6} \sim 1.67 \times 10^{-6}$,平均值 0.403×10^{-6};钯含量为 $0.0085 \times 10^{-6} \sim 4.01 \times 10^{-6}$,平均值 0.842×10^{-6},表 1)。

4.2　铂钯元素的赋存状态特征

4.2.1　铂元素的赋存状态特征

铂元素以砷铂矿和自然铂的形式存在。大部分砷铂矿以单颗粒形式存在,发现 102 颗,主要与 BMS 磁黄铁矿(36%)和蛇纹石(38%)相关。砷铂矿化学式为 $Pt_{1.00}Fe_{0.11}Ni_{0.01}Sb_{0.06}As_{2.13}$(表 2)。

表 1　矿石中铂族元素的含量

Table 1　The conponents of platinium gorup elements in ore

矿石类型	Au (10^{-6})	Ag (10^{-6})	Pt (10^{-9})	Pd (10^{-9})	Os (10^{-9})	Ir (10^{-9})	Rh (10^{-9})	Ru (10^{-9})
杨柳坪浸染状	2.12	0.12	198	456	16.4	12	15.9	31.8
杨柳坪浸染状	0.18	0.002	22.7	32.2	6.28	3.43	16	8.3
协作坪浸染状	1.44	0.08	200	403	13.1	16.1	19.2	34.5
正子岩窝浸染状	0.24	0.02	8.94	8.65	2.22	0.69	20.1	0.4
正子岩窝浸染状	1.58	0.06	211	326	5.96	3.26	6.65	8.6
打枪岩窝块状	15.1	0.06	1670	4010	23.3	28.5	70.7	62.7
打枪岩窝块状	2.86	0.19	487	788	21.4	24.4	36.5	55.2
正子岩窝块状	2.22	0.08	430	715	11.4	15	24	28.1
平均值	3.22	0.08	403.46	842.36	12.51	12.92	26.13	28.7

注:测试单位为四川省地矿局冶金地质研究所。

表 2　铂矿物单矿物化学成分

Table 2　Chemical composition of platinum minerals

矿物名称及编号	元素含量(%)						
	S	Fe	Ni	As	Sb	Pt	总量
砷铂矿(ZZYW2 - 2 - 02)	0.374	2.048	0.000	44.085	0.015	52.446	98.968
	0.440	1.836	0.000	43.323	0.014	52.507	98.120
	0.863	1.501	0.000	43.503	0.412	52.384	98.663
	0.344	2.190	0.059	43.336	0.606	51.986	98.521
	0.277	3.504	0.000	42.218	0.749	52.314	99.062
	0.261	1.218	0.020	42.371	2.259	51.885	98.014
	0.234	1.211	0.058	43.492	1.366	52.487	98.848
	0.257	1.291	0.000	43.062	1.406	52.496	98.512
	0.218	2.177	0.032	42.823	0.577	52.430	98.257
砷铂矿(ZZYW2 - 2 - 05)	0.255	1.437	0.134	41.376	3.145	51.670	98.017
	0.261	1.456	0.116	42.660	3.167	52.515	100.175
	0.331	1.916	0.022	42.219	3.410	51.546	99.444
	0.332	1.995	0.031	42.228	3.454	51.360	99.400
	0.335	1.910	0.024	42.123	2.112	51.703	98.207
	0.165	1.321	0.062	41.670	3.421	51.496	98.135
	0.178	1.234	0.121	42.525	3.880	52.176	100.114
	0.340	1.375	0.081	43.163	1.973	51.085	98.017
	0.356	1.273	0.054	41.866	2.606	51.847	98.002
	0.457	1.370	0.074	41.930	2.963	52.249	99.043
	0.450	1.727	0.061	42.205	1.337	52.385	98.165
	0.279	1.292	0.076	42.477	3.009	51.765	98.898
	0.234	1.326	0.072	42.242	3.143	52.506	99.523
砷铂矿(ZZYW2 - 2 - 16)	0.429	1.238	0.938	43.526	1.201	50.753	98.085
	0.573	1.094	1.237	43.673	0.657	52.759	99.993
	1.097	1.220	1.079	42.406	1.153	53.382	100.337
	1.159	1.039	0.799	41.910	0.630	53.567	99.104
自然铂 ZZYW2 - 2 - 16	-	3.21	1.10	1.24	-	94.45	100.00(能谱)
	1.49	3.65	-	-	-	94.85	100.00(能谱)
	1.43	3.54	0.69	-	-	94.33	100.00(能谱)

注:除标注能谱数据外,单矿物成分均为电子探针成分分析数据,能谱数据经过归一化处理,以下各表成分数据与此相同。分析单位:国土资源部成都地质矿产研究所。

砷铂矿中 98% 以上的颗粒含有 Sb(1% ~ 3%),Sb 在砷铂矿中分布不均匀,可能为环带分布,为砷铂矿交代锑铂矿($PtSb_2$)残余,在 Noril'sk 矿田中砷铂矿中 Sb 的含量最高达到了 9.11%[13]。约 5% 的砷铂矿含有钯(含量普遍 <3%),约 10% 砷铂矿含有 Rh(2% ~4%,能谱数据),由于 Pt、Pd、Rh 元素地球化学性质相似,Pd、Rh 可能类质同象砷铂矿中的铂元素,而赋存在砷铂矿中。

砷铂矿以半自形 - 他形晶形式包裹在 BMS 中(图 2b、c),其次是分布在其边缘(图 2e),少数嵌布在 BMS 矿物颗粒的间隙中(图 2a),极少数砷铂矿以自形晶分布(主要分布在碳酸盐矿物中,图 2f)。另外,在磁黄铁矿结晶颗粒的边缘,发现两颗连续成矿的串珠状砷铂矿(图 3i)。少量砷铂矿呈带状嵌布在磁黄铁矿中(图 2),或嵌布在磁黄铁矿与蛇纹石间隙中(图 2k)。少数砷铂矿呈串珠状分布在蛇纹石与磁黄铁矿的矿物集合体中(图 2h),这类砷铂矿明显为岩浆冷凝结晶后产物,也有砷铂矿呈单颗粒集合体分布在与蚀变相关的蛇纹石(多数蛇纹石遭受不同程度的绿泥石化)中(图 2m)。

自然铂矿物均为砷铂矿脱硫的产物,自然铂中往往还有砷铂矿的交代残余(图 2n),少数自然铂交代完全,其纯度达到 94% 以上(图 2o,表 2)。

4.2.2 钯元素的赋存状态特征

钯矿物也主要半自形 - 他形晶颗粒独立存在于岩石中(图 3),本次研究发现钯矿物 98 颗,含钯矿物 34 颗,主要与 BMS 磁黄铁矿(47%)和镍黄铁矿(35%)相关(图 3b)。主要钯矿物为锑铋钯碲矿($Pd_{1.00}Fe_{0.03}Ni_{0.11}Te_{1.00}Sb_{0.81}Te_{0.13}Bi_{0.23}$,化学简式 PdTe(Sb,Te))和六方碲锑钯镍矿[$Ni_{1.02}Pd_{0.53}Fe_{0.06}Te_{1.40}Sb_{1.00}Bi_{0.03}$,化学简式(Ni,Pd)(Te,Sb)],其次为六方锑钯矿(PdSb,含碲 9% ~15%,或铋约 1.5%,能谱数据),等轴碲铋钯碲矿(PdBiTe),碲钯矿($(Pd(Te,Bi)_2$, Bi 约 15%,Pd 约 26%,能谱数据)。含钯的矿物主要为 Vavrinite($Ni_{1.62}Fe^{2+0.10}Pd_{0.26}Sb_{1.00}Bi_{0.01}Te_{1.97}$,含钯 5%,化学简式为 Ni_2SbTe_2),其次砷铂矿(含钯 1% ~5%)和碲镍矿($NiTe_2$,含钯 10%,能谱)。钯在砷铂矿中可能呈环带分布。Pd、Sb、Bi、Te 可形成化学式为 Pd(Sb,Bi)Te 或 PdSbTe 的矿物[14],Bi 取代 Sb 的量可达 50%[15],而杨柳坪矿床锑铋钯碲矿中 Bi:Sb <1,说明该钯矿物中 Bi 取代了 Sb[12]。

5　铂钯沉淀机制研究

5.1　早期铂钯元素沉淀机制

在杨柳坪矿床中,早期铂钯元素沉淀的矿物占主体地位(43%)。杨柳坪矿床中的铂族元素在磁黄铁矿结晶残余的硫化物熔体中富集成矿,随后又在磁黄铁矿生长过程中被吞噬,进而在磁黄铁矿中形成了铂族元素矿物的包裹体[12],这些铂族元素矿物的分布情况在 Sudbury 岩体、美国蒙大拿州 Stillwater 岩体[16-17]、以及 Noril'ska 岩体都很相似[18-19]。杨柳坪 Fe - Ni - S 系统中,镍黄铁矿从磁黄铁矿出溶表明单硫化物(Mss)从硫化物中结晶温度的范围可能为 1100 ~ 800℃[12,16],说明杨柳坪的岩浆熔体至少经历了一个为 1100 ~ 800℃ 高温过程,实验也表明,铂族元素矿物的结晶温度很高,如 $PtAs_2$ 和 $PtSb_2$[20]。Sarah 等[21]发现 Sudbury 岩体中的 Creighton Cu - Ni 硫化物矿床中的砷铂矿是在高温阶(900 ~ 1200℃)从硫化物熔体中结晶的产物,并被之后形成的 Mss,甚至是广泛分布的 BMS 包裹。由此,我们推测杨柳坪矿床中,沉淀在 BMS 矿物中铂钯的元素,且后来被 BMS 矿物包裹,其沉淀发生在早期高温岩浆阶段(900 ~ 1200℃)。

5.2　中期铂钯元素沉淀机制

铂族元素矿物也可能为硫化物熔体分离结晶过程中的残余溶液结晶的产物[21-22]。铂族元素矿物还可能形成于(BMS)在冷却过程中出溶,也可能直接来源于从分馏的硫化物熔体中分离出来的不混溶的富 Te - Bi 的液体[23-24]。在杨柳坪矿床中,分布在 BMS 边缘的中期沉淀的矿物(20%)应为 Mss 冷却过程中出溶而形成的,当 Mss 结晶,铂钯在剩余溶液中富集,并与 As、Sb、Te、Bi 结合形成铂钯矿物[6]。杨柳坪铂族元素矿物与 BMS 很可能形成于硫化物熔体的分离结晶作用,其结晶顺序为:Mss > 辉砷钴矿 - 辉砷镍矿固溶体 > 镍黄铁矿 > 铂族元素矿物[6]。对铂族元素沉淀,比较认可的模式为:在分馏和冷却过程中,在接近 1000℃ 的时候,铂族元素(如 Ru - Ir - Os - Rh - Pt)溶解在硫化物熔体中,Ni 可能分离到早期结晶相 Mss 固溶体中。大多数铂和钯保留在富 Cu 的硫化物流体中,岩浆在侵位过程中冷却,铂钯分馏到中间硫化物固溶体中,最后,在 650 ~ 250℃时 Mss 重新结晶形成含有铂族元素镍黄铁矿 - 磁黄铁矿固溶体[21-25]。由此推测,杨柳坪矿床中分布在 BMS 边部的中期沉淀的铂钯矿物,其沉淀发生在硫化物熔体冷却结晶过程中的出熔,形成温度在 650 ~ 250℃。

5.3　晚期铂钯元素沉淀机制

杨柳坪矿床,分布在 BMS 裂隙中的铂钯矿物仅占 8%,它们很可能与 BMS 同时形成,也可能晚于 BMS,如果是前者,那为第 2 期铂钯的沉淀,其发生温度温度与 BMS 冷却结晶的温度相当(650 ~ 250℃)。

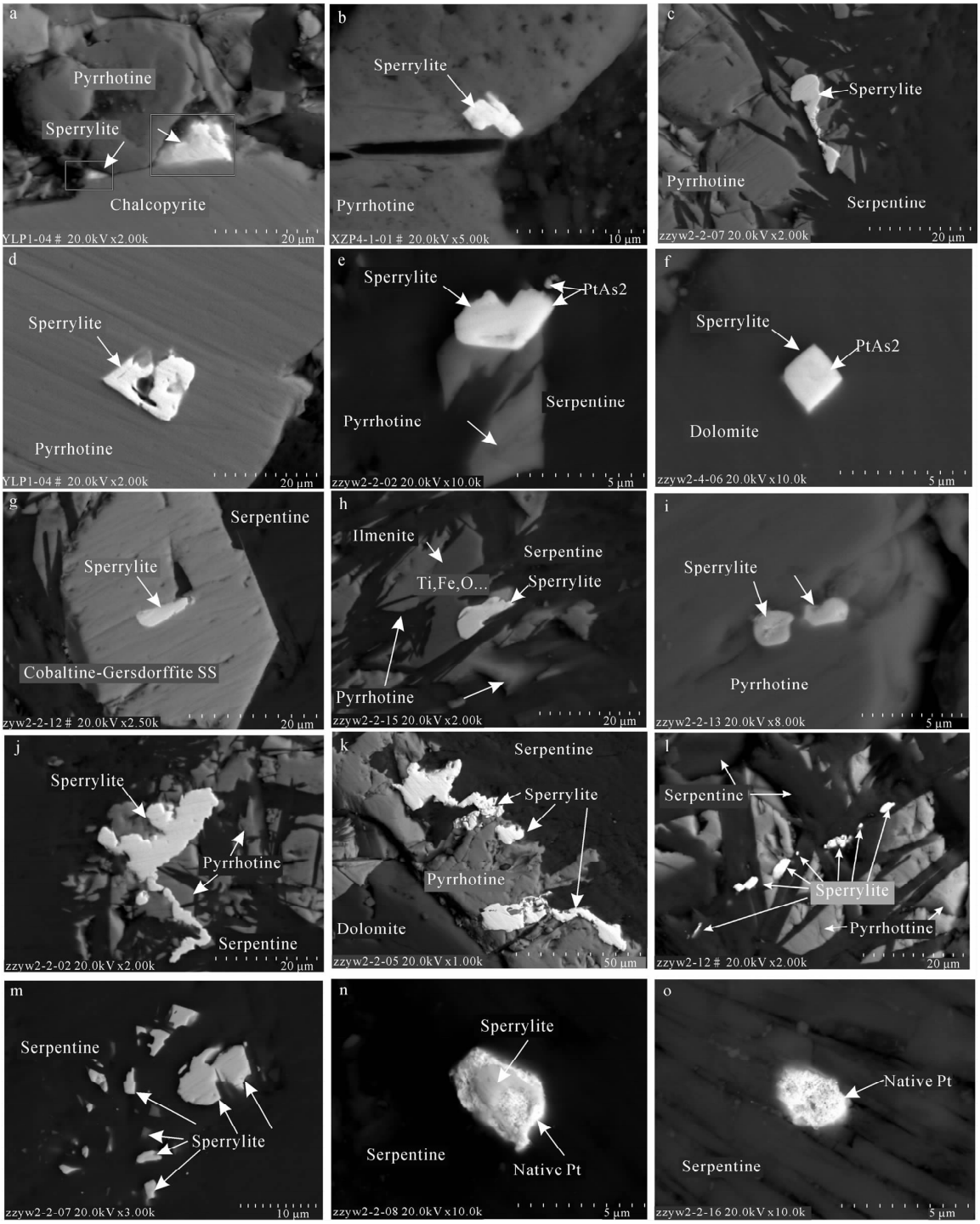

图 2　铂矿物在矿石中的分布情况(背散射电子像)

Fig. 2　Platinum minerals in ore(back-scattered image)

a—他形砷铂矿(Sperrylite)嵌布在黄铜矿和磁黄铁矿(Pyrrhotine)的粒间间隙中;b—自形砷铂矿(Sperrylite)包含在磁黄铁矿(Pyrrhotine)中,并分布在磁黄铁矿(Pyrrhotine)结晶颗粒的边缘;c—他形晶砷铂矿(Sperrylite)嵌布在磁黄铁矿(Pyrrhotine)中;d—半自形 – 他形晶砷铂矿(Sperrylite)包含在磁黄铁矿(Pyrrhotine)中;e—自形 – 半自形砷铂矿(Sperrylite)分布在磁黄铁矿(Pyrrhotine)边缘,共同分布在蛇纹石(Serpentine)中;f—白云石中的自形晶砷铂矿(Sperrylite);g—辉砷钴矿 – 辉砷镍矿固溶体中的砷铂矿(Sperrylite);h—分布在钛铁矿边部的砷铂矿(Sperrylite);i—连续分布砷铂矿(Sperrylite)包裹在磁黄铁矿(Pyrrhotine)晶体的边缘;j—条带状砷铂矿(Sperrylite)嵌布在磁黄铁矿(Pyrrhotine)中;k—条带状砷铂矿(Sperrylite)嵌布在磁黄铁矿(Pyrrhotine)与蛇纹石(Serpentine)间;l—串珠状砷铂矿(Sperrylite)分布在蛇纹石(Serpentine)和磁黄铁矿(Pyrrhotine)组成的矿石中;m—砷铂矿(Sperrylite)呈集合体分布在蛇纹石(Serpentine)中;n—砷铂矿(Sperrylite)蚀变为自然铂;o—自然铂嵌布在蛇纹石(Serpentine)中。

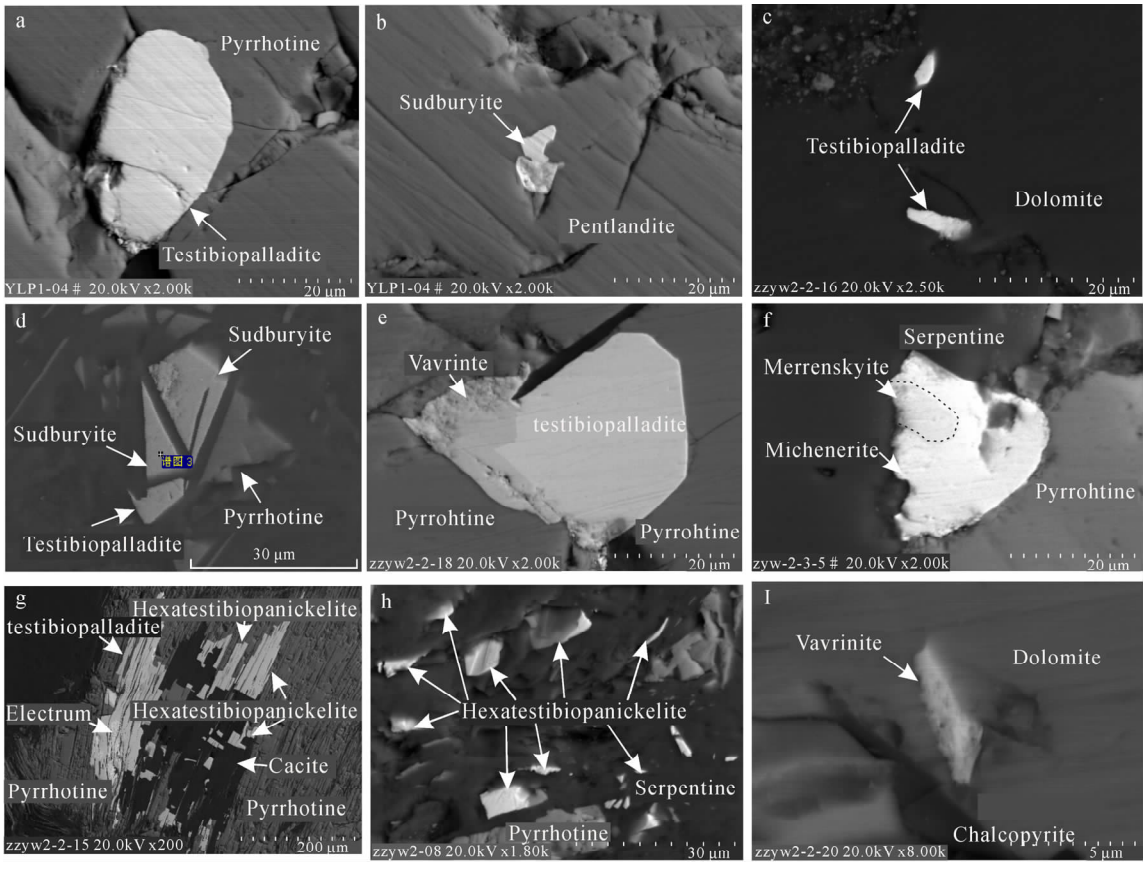

图 3　钯矿物在矿石中的分布情况(背散射电子像)

Fig. 3　Palladium minerals in ore (back-scattered image)

a—半自形 - 他形锑铋钯碲矿(Testibiopalladite)嵌布在磁黄铁矿(Pyrrhotine)中;b—他形六方锑钯矿(Sudburyite)包裹在镍黄铁矿(Pentlandite)中;c—锑铋钯碲矿(Testibiopalladite)分布在白云石(Dolomite)中;d—锑铋钯碲矿(Testibiopalladite)与六方锑钯矿(Sudburyite)共生;e—锑铋钯碲矿(Testibiopalladite)与 Vavrinite 共生,嵌布在磁黄铁矿(Pyrrhotine)的晶间裂隙;f—等轴碲铋钯矿(Michenerite)包含碲钯矿(Merenskyite),嵌布在磁黄铁矿(Pyrrhotine)与蛇纹石(Serpentine)的裂隙中;h—六方锑钯矿(hexastibiopalladinite)、锑铋钯碲矿(Testibiopalladite)与含方解石(Cacite)的磁黄铁矿共生(Pyrrhotine),锑铋钯碲矿(Testibiopalladite)中含银金矿(Electrum),定向构造明显;i—六方碲锑钯镍矿(Hexatestibiopanickelite)单颗粒集合体分布在蛇纹石(Serpentine)中;I— Vavrinite 包裹在黄铜矿(Chalcopyrite)中。

如果是后者,则很可能与蚀变相关的硅酸盐矿物和碳酸盐矿物中的第 3 期铂钯矿物成因类似,为岩浆期后热液蚀变,铂钯在蚀变作用下再次富集,而这种蚀变对铂钯的沉淀起了很好的作用,统计显示铂钯矿物在硅酸盐矿物和碳酸盐矿物中沉淀的铂钯矿物占 29%,以硅酸盐蚀变(即蛇纹石蚀变)为主。

杨柳坪岩体与金宝山岩体同属于地幔柱成矿系统相关的峨眉山大火成岩省[26],陶琰等[27]将金宝山岩体热液活动可区分出 3 个阶段:岩浆晚期高温流体活动阶段(700℃)、岩浆期后蛇纹石化阶段(500℃)、低温碳酸盐化阶段(300℃)。由此,可以推测对晚期阶段的铂钯元素的沉淀,大致发生在 500 ~ 300℃。Sarah 等[21]在研究 Sudbury 岩体中的 Creighton Cu - Ni 硫化物矿床中的铂族元素矿物后认为,钯矿物方铋钯矿和 BMS 同时形成于温度相对较低的晚期岩浆阶段或热液阶段(< 540℃)。由此,我们可以推测杨柳坪第 3 期铂钯矿物包括自然铂其形成与晚期硅酸盐蚀变和碳酸盐蚀变相关,形成温度大致在 500 ~ 300℃。

6　结语

研究表明,四川杨柳坪 Ni - Cu 硫化物矿床中铂族元素铂和钯含量较低(铂含量 0.0089×10^{-6} ~ 1.67×10^{-6},平均 0.403×10^{-6};钯含量为 0.0085×10^{-6} ~ 4.01×10^{-6},平均 0.842×10^{-6}),铂钯相关性较好。铂的独立矿物相为砷铂矿($PtAs_2$)和自然铂,砷铂矿中偶见有 Pd、Rh,为 Pd、Rh 交代砷铂矿中铂所致;钯的独立矿物相主要为锑铋钯碲矿(PdTe(Sb,Te))和六方碲锑钯镍矿((Ni,Pd)(Te,Sb)),其次为六方锑钯矿(PdSb)、等轴碲铋钯碲矿(PdBiTe)和碲钯矿($Pd(Te,Bi)_2$),另外钯还以类质同象形式存在于 Vavrinite(Ni_2SbTe_2,含钯 5%)、砷

铂矿(含钯 1% ~5%)和碲镍矿($NiTe_2$,含钯 10%)中,钯在砷铂矿中可能呈环带分布。杨柳坪的铂钯元素沉淀经历了 3 个阶段:即早期的高温阶段(1200 ~900℃):铂钯沉淀并包裹在 BMS 中;中期中高温阶段(650 ~250℃):分离结晶作用使铂钯沉淀并分布 BMS 矿物的边部,同时该阶段热液来源的铂钯沉淀于 BMS 粒间;晚期热液蚀变阶段(500 ~300℃):铂钯元素由于热液蚀变作用而沉淀,分布在蛇纹岩、碳酸盐岩等蚀变岩石或 BMS 矿物裂隙中。

致谢: 本项目在开展过程中,得到了四川里伍铜业股份有限公司陈道前董事长、祝军总经理及王发清总工程师等领导的大力支持。在样品采集过程中,得到了丹巴项目部赵波等地质工程师的热心帮助。在此一致表示衷心感谢!

7　参考文献

[1] Song X Y, Wang Y S, Chen L M. Magmatic Ni-Cu-(PGE) Deposits in Magma Plumbing Systems: Features, Formation and Exploration[J]. Geoscience Frontier, 2011, 2(3): 375 - 384.

[2] Alexander V O. Origin of Platinum-group Minerals in Mafic and Ultramafic Rocks: From Dispersed Elements to Nuggets[J]. The Canadian Mineralogist, 2011, 49: 1397 - 1412.

[3] 中国矿床编委会编著. 中国矿床[M]. 北京:地质出版社, 1989: 205.
Editorial Board of Chinese Deposits. Chinese Deposits[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1989: 205.

[4] 苏尚国,沈存利,邓晋福,等. 铂族元素的地球化学行为及全球主要铂族金属矿床类型[J]. 现代地质, 2007, 21(2): 361 - 370.
Su S G, Sheng C L, Deng J F, et al. Geochemistry Behavior of Platinum Group Elements (PGE) and Main Types of PGE Deposits in the World[J]. Geoscience, 2007, 21(2): 361 - 370.

[5] 胡晓强,李云泉,帅德权. 四川丹巴地区 Cu - Ni - Pt 族元素矿床的矿石矿物特征[J]. 矿物岩石, 2001, 21(1): 14 - 18.
Hu X Q, Li Y Q, Shuai D Q. Ore Mineral Research on Danba Cu-Ni-Pt Deposit in Sichuan[J]. Journal of Mineral and Petrology, 2001, 21(1): 14 - 18.

[6] Song X Y, Zhou M F, Cao Z M. Genetic Relationships between Base-metal Sulfides and Platinum-group Minerals in the Yangliuping Ni-Cu-(PGE) Sulfide Deposit, Southwestern China[J]. The Canadian Mineralogist, 2004, 42: 469 - 483.

[7] Li C S, Barnes S J, Makovicky E, et al. Partitioning of Nickel, Copper, Iridium, Rhenium, Platinum, and Palladium between Monosulfide Solid Solution and Sulfide Liquid: Effects of Composition and Temperature[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1996, 61: 1231 - 1238.

[8] Cabri L J, Mcdonald A M, Stanley C J, et al. Naldrettite, Pd_2Sb, A New Intermetallic Mineral from the Mesamax Northwest Deposit, Ungava Region, Quebec, Canada[J]. Mineralogical Magazine, 2005, 69(1): 89 - 97.

[9] Song X Y, Zhou M F, Tao Y, et al. Controls on the Metal Compositions of Magmatic Sulfide Deposits in the Emeishan Large Igneous Province, SW China[J]. Chemical Geology, 2008, 253: 38 - 49.

[10] 王登红,楚萤石,罗辅勋,等. 杨柳坪铜 - 镍 - 铂族元素矿床的矿化类型及意义[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2000, 19(4): 323 - 325.
Wang D H, Chu Y S, Luo F X, et al. The Mineralization Types and Meanings of Yangliuping Cu-Ni-Pt Group Elements Deposit[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2000, 19(4): 323 - 325.

[11] 宋谢炎,曹志敏,罗辅勋,等. 四川丹巴杨柳坪铜镍铂族元素硫化物矿床成因初探[J]. 成都理工大学学报(自然科学版), 2004, 31(3): 256 - 266.
Song X Y, Cao Z M, Luo F X, et al. Origin of Yangliuping Ni-Cu-PGE Sulfide Deposit in Danba, Sichuan[J]. Journal of Chengdu University of Technology (Science & Technology Edition), 2004, 31(3): 256 - 266.

[12] 罗辅勋,朱廷国,郭瑞. 四川丹巴地区铂矿评价预查地质报告[R]. 四川省地质调查研究所, 2001.
Lu F X, Zhu Y G, Guo R. The Geological Report of Platinum Mineral Preinspection Assessment in Danba County, Sichuan[R]. Geological Survey and Research Institute of Sichuan Province, 2001.

[13] Spiridonov E M. Ore-magmatic Systems of the Noril'sk Ore Field[J]. Russian Geology and Geophysics, 2010, 51: 1059 - 1077.

[14] Chao G Y, Cabri L J. New Mineral Names[J]. American Mineralogist, 1976, 61: 182.

[15] Kim W S, Chao G Y. Phase Relations in the System Pd-Sb-Te[J]. The Canadian Mineralogist, 1991, 29: 401 - 409.

[16] Zientek M L, Oscarson R L. Textural Association of Platinum-group Elements from the J-M Reef, Stillwater Complex, Montana[R]. U. S. Geological Survey, 1987, Circle. 995.

[17] Li C S, Naldertt A J, Rucklidge J C, et al. Concentration of Platinum-group Elements and Gold in Sulfides from the Strathcona Deposit, Sudbury, Ontario[J]. The Canadian Mineralogist, 1993, 30: 523 - 531.

[18] Lightfoot P C, Naldrett A J, Gorbachev N S, et al. Chemostratigraphy of Siberian Trap Lavas, Norilsk District, Russia: Implications for the Source of Flood Basalt Magmas and Their Associated Cu-Ni Mineralization in Process. Sudbury-Norilsk Symp[J]. Ontario Geological Survey, 1994, 5: 283 - 312.

[19] Kelly D P, Vaughan D P. Pyrrhotite-pentlandite Ore

Textures: A Mechanistic Approach[J]. Mineralogical Magazine,1983,47:453 - 463.
[20] Hutchinson D,Mcdonald I. Laser Ablation ICP-MS Study of Platinum-group Elements in Sulphides from the Platreef at Turfspruit, Northern Limb of the Bushveld Complex,South Africa[J]. Mineralium Deposita,2008,43:695 - 711.
[21] Sarah A S D,Sarah J B,Hazel M P,et al. The Timing and Formation of Platinum-group Minerals from the Creghton Ni-Cu-Platinum-group Element Sulfide Deposit,Subbury,Canada[J]. Economic geology,2010,105:1071 - 1096.
[22] Peach C L,Mathez E,Keys R R. Sulfide Melt-silicate Melt Distribution Coefficients for Noble Metals and Other Chalcophile Elements as Deduced from MORB: Implication for Partial Melting[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta,1990,54:3379 - 3389
[23] Ebel D S,Naldett A J. Crystalization of Sulfide Liquids and the Interpretation of Ore Composition[J]. Canadian Journal of Earth Science,1997,34:352 - 365.
[24] Hutchinson D,Kinnaird J A. Complex Multistage Genesis for the Ni-Cu-PGE Mineralization in the Southern Region of the Platreef, Bushveld Complex, South Afria[J]. Applied Earth Science (Transactions of the Institution of Ming and Metallurgy B,2005,114:B208 - 224.
[25] Barnes S J,Prichard H M,Cox R A,et al. The Location of the Chalcophile and Siderophile Elements in Platinum-group Element Ore Deposits (a Textural, Microbeam and Whole Rock Geochemical Study): Implications for the Formation of the Deposits[J]. Chemical Geology,2008,248:295 - 317.
[26] 胡瑞忠,陶琰,钟宏,等. 地幔柱成矿系统:以峨眉山地幔柱为例[J]. 地学前缘,2005,12(1):42 - 54.
Hu R Z,Tao Y,Zhong H,et al. Mineralization Systems of a Mantle Plume: A Case Study from the Emeishan Igneous Province[J]. Earth Science Frontiers,2005,12(1):42 - 54.
[27] 陶琰,朱丹,高振敏,等. 金宝山铂族元素矿床铂族元素的热液活动研究[J]. 矿物岩石地球化学通报,2003,22(1):32 - 36.
Tao Y, Zhu D, Gao Z M, et al. The Cu-Ni-PGE Mineralization in the Emeishan Large Igneous Province-Geochemical Study on Some Typical Deposits[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2003,22(1):32 - 36.

Analysis of the Occurrence of Platinum-Palladium and Precipitation Mechanism by SEM and EPMA in the Ni-Cu Sulphide Deposits from Yangliupin, Sichuan Province, China

DAI Jie[1,2,3], *XU Jin-sha*[2], *DU Gu*[2*], *WANG Kun-yang*
(1. Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China;
2. Chengdu Geological Survey Center, China Geological Survey, Chengdu 610081, China
3. Key Laboratory of Sedimentary Basin and Paleogeography & Lithofacies, Chengdu 610081, China)

Abstract: The occurrence of Pt and Pd in Cu-Ni suphide deposits from Yangliupin, Sichuan Province has been studied successfully by Electron Probe Microscope (EPMA) and Scanning Electron Microscope (SEM) with energy analysis function. The result showed that Pt existing in the form of sperrylite and native platinium, and Pd was either mainly in the form of individual minerals such as testibiopalladite and hexatestibiopanickelite, or in the form of hexastibiopalladinite, michenerite and merenskyite. Pd was also found as isomorphism form in the Vavrinite (Pd 5%), sperrylite (Pd 1% - 5%) and melonite (Pd 10%) which was initially found in the deposit. The precipitation of Pt and Pd was closely related to base metal sulfide (BMS) and altered minerals such as serpentine and calcite. The process can be described as follows: in the first stage with high temperature (1200 - 900℃), Pt and Pd was precipitated and then included in BMS; in the second stage with high-moderate temperature (650 - 250℃), Pt and Pd was precipitated on the side or in the crack of BMS with fractional crystallization or hydrothermal function respectively; and in the last stage with the temperature of 500 - 300℃, Pt and Pd was precipitated in the alteration minerals or in the crack of BMS by reason of alteration. The analysis results provide the scientic basis for other Ni-Cu sulfide of the same type.

Key words: Scanning Electron Microscope (SEM); Electron Probe Microscope Analysis (EPMA); Yangliuping Ni-Cu sulfide PGEs deposit; Pt-Pd elements; occurrence; precipitation mechanism