

膏盐层在 Ni-Cu-PGE 硫化物矿床成矿中的作用

——以俄罗斯诺里尔斯克矿床为例*

李延河, 段超, 范昌福, 胡斌, 武晓珮

(自然资源部成矿作用与矿产预测重点实验室 中国地质科学院矿产资源研究所, 北京 100037)

摘要 与基性-超基性侵入体有关的 Ni-Cu-PGE 硫化物矿床是镍-铜-铂族元素矿床的最重要类型。传统观点认为, Ni-Cu-PGE 硫化物矿床是由成矿岩浆分异演化、熔离形成的, 与围岩性质关系不大。实际上, 大部分基性-超基性岩浆是硫化物不饱和的, 在岩浆自身演化过程中难以聚集大量硫化物而形成有经济价值的大型高品位 Ni-Cu-PGE 硫化物矿床。因此, 壳源硫的加入是基性-超基性岩浆中硫化物浓度达到过饱和, 熔离形成 Ni-Cu-PGE 硫化物矿床的关键。膏盐层是富含石膏等硫酸盐(SO_4^{2-})的蒸发沉积建造, 除 SO_4^{2-} 外, 还富含 Cl^- 、 CO_3^{2-} 、 Na^+ 、 K^+ 等盐类物质, 在自然界分布广、面积大, 是地壳中重要的硫源层和氧化障。但膏盐层在 Ni-Cu-PGE 硫化物矿床中的作用长期被忽视, 制约了 Ni-Cu-PGE 硫化物矿床成矿找矿理论的发展。文章以世界最大的俄罗斯诺里尔斯克 Ni-Cu-PGE 硫化物矿床为例, 介绍了膏盐层与矿床分布的空间关系、石膏等硫酸盐矿物在矿床和蚀变围岩中的分布、成矿元素和硫同位素组成特征及变化规律, 阐明了膏盐层在成矿中的作用和控矿机理。膏盐(SO_4^{2-})的加入, 可以大幅度提高成矿系统的氧逸度, 将成矿岩浆中 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} , 形成铁氧化物, SO_4^{2-} 自身被还原, 向成矿系统提供还原硫 S^{2-} , 与 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 等结合, 形成铜镍硫化物等, 使基性-超基性成矿岩浆由硫化物不饱和变为过饱和, 形成硫化物小液滴, 在岩浆房经聚集-熔离-富集, 形成岩浆型 Ni-Cu-PGE 硫化物矿床。除膏盐层外, 富含硫化物的地层也是形成 Ni-Cu-PGE 硫化物矿床的重要硫源层。

关键词 地质学; 膏盐层; 氧化障; 硫源层; 硫同位素; Ni-Cu-PGE 矿床

中图分类号: P618.41; P618.63

文献标志码: A

Effect of gypsum layer for formation of Ni-Cu-PGE sulfide deposits:

A case of Noril'sk ores, Russia

LI YanHe, DUAN Chao, FAN ChangFu, HU Bin and WU XiaoPei

(MNR Key Laboratory of Metallogeny and Mineral Assessment, Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China)

Abstract

Ni-Cu-PGE sulfide deposits related to basic-ultrabasic intrusions are the most important type of Ni-Cu-PGE deposits. The traditional view is that Ni-Cu-PGE sulfide deposits are formed by the evolution of magmatic differentiation and segregation of sulfide, having an unclosed relationship with the nature of surrounding rocks. In fact, most of the basic-ultrabasic magmas are sulfide unsaturated, and it is difficult to gather a large number of sulfides during the evolution of magma itself, forming a large-scale high-grade Ni-Cu-PGE sulfide deposit with great economic value. Therefore, the addition of crust derived sulfur is the key to the formation of Ni-Cu-PGE sulfide deposit. Gypsum layers are an evaporating sedimentary formation, widely distributed in nature. They are rich in sul-

* 本文得到业务费项目(编号:YYWF201710)和国家自然科学基金项目(编号:41973022、41627802)联合资助

第一作者简介 李延河,男,1962年生,地球化学专业,研究员,博士生导师,长期从事矿床同位素地球化学研究。Email: lyh@cei.cn

收稿日期 2020-05-11;改回日期 2020-07-24。秦思婷编辑。

fate (SO_4^{2-}) and Cl^- , CO_3^{2-} , Na^+ , K^+ , etc. However, the role of gypsum layers in the formation of Ni-Cu-PGE sulfide deposits has been ignored for a long time, which constrains the development of the metallogenic theory of Ni-Cu-PGE sulfide deposits. In this paper, the world's largest Ni-Cu-PGE sulfide deposit, Norilsk region in Russia, is studied as an example, introducing the spatial relationship between the gypsum layer and the distribution of the deposit, the distribution of sulfate minerals such as gypsum in the deposit and altered wall rocks, and the characteristics and variations of the ore-forming elements and sulfur isotope composition. The role of the gypsum layer in the mineralization has been explained with its ore controlling mechanism. The addition of gypsum layers (SO_4^{2-}) can greatly improve the oxygen fugacity of the ore-forming system and oxidize Fe^{2+} into Fe^{3+} to form iron oxide. While the SO_4^{2-} is reduced to provide reduced sulfur S^{2-} into the ore-forming system, which makes the basic-ultrabasic ore-forming magma be changed from sulfide unsaturated to supersaturated. The small droplets of sulfide were formed and accumulated in the magma chamber, finally form magmatic liquation Ni-Cu-PGE sulfide deposit. In addition, sulfide-rich formations are also important sulfur source beds for the formation of Ni-Cu-PGE sulfide deposits.

Key words: geology, gypsum layer, oxidation barrier, sulfur source bed, sulfur isotope, Ni-Cu-PGE deposit

全球镍和铂族金属的主要来源是与镁铁质-超镁铁质侵入岩有关的岩浆型 Ni-Cu-PGE 硫化物矿床,镍占世界开采量的 67%,铂族金属占 90% 以上 (Naldrett et al., 1980)。Ni-Cu-PGE 属于亲铜元素,硫化物/岩浆熔体之间分配系数(Di)大,在基性-超基性岩浆-硫化物熔体演化过程中高效进入硫化物之中。绝大部分岩浆型 Ni-Cu-PGE 硫化物矿床是由基性-超基性岩浆在深部岩浆房中经过结晶分异、液态不混熔分离作用形成的,一般呈浸染状-块状硫化物的形式赋存在超基性侵入体的底部或边部。大部分初始幔源基性-超基性岩浆的 S 浓度 $< 1000 \times 10^{-6}$,多数分布在 $500 \times 10^{-6} \sim 600 \times 10^{-6}$ 之间 (Ripley et al., 2007; 2013)。除 MORB 外,大部分基性-超基性岩浆是硫化物不饱和的 (Keays, 1995; Naldrett et al., 1996; 1999; Naldrett, 2004; 2011),难以在岩浆演化过程中聚集大量硫化物,形成有经济价值的大型、高品位 Ni-Cu-PGE 硫化物矿床。因此,基性-超基性岩浆中硫浓度达到硫化物过饱和、不相容硫化物熔体实现分离、适合金属硫化物熔体富集和浓缩的成矿环境,是形成岩浆型 Ni-Cu-PGE 硫化物矿床的关键。

基性-超基性岩浆中硫化物达到饱和的途径主要有 3 条:① 没有外来硫加入、没有岩浆与围岩的相互作用或岩浆的混合,实现硫化物饱和的唯一过程是分离结晶 (Ripley et al., 2013)。由于橄榄石、辉石、长石等矿物的结晶,熔体中 S 浓度增加,可能导致硫化物在后期阶段达到饱和,以所谓“多元共晶”的比例发生液态不混熔分离 (Park et al., 2004)。对于高铝拉斑玄武岩,约 40% 的岩浆结晶才能导致硫

化物熔体饱和 (Ripley et al., 2013)。但在这种情况下形成的 Ni-Cu 硫化物矿床需要大量岩浆和开放系统,要求硫化物的富集效率极高,因而难以形成大矿富矿。② 富硅质围岩或熔体与幔源基性-超基性岩浆相互作用或混合,可降低岩浆中硫化物饱和和所需的硫含量,促进不相容硫化物熔体的形成 (Li et al., 2000)。虽然同化硅质围岩和岩浆混合可能会导致硫化物在岩浆演化的早期阶段达到饱和,但在这种情况下,产生经济意义的 Ni-Cu-PGE 浓度,需要从大量的岩浆中高效富集硫化物,问题仍然是该过程形成的硫化物的质量大小 (Li et al., 2005, 2009b; Ripley et al., 2013)。③ 形成有重要经济价值的 Ni-Cu-PGE 矿床需要硫化物显著过饱和,硫化物必须在硅酸盐矿物显著结晶之前发生大量熔离。围岩中外部硫的加入是产生远高于“多元共晶”比例硫化物的最可行机制,是形成大型高品位 Ni-Cu-PGE 硫化物矿床的一个关键过程 (Ripley et al., 2013; Keays et al., 2010; Godel et al., 2011; 宋谢炎等, 2010; 宋谢炎, 2019)。

膏盐层是富含石膏等硫酸盐(SO_4^{2-})的蒸发沉积建造,除 SO_4^{2-} 外,还富含 Cl^- 、 CO_3^{2-} 、 Na^+ 、 K^+ 等盐类物质,在自然界中分布广泛 (李延河等, 2013; 2014)。富含硫酸盐(SO_4^{2-})的岩石类型多样,主要包括层状石膏岩、含石盐的层状石膏岩、含石膏的灰岩、含石膏的白云质灰岩、含石膏的白云岩、含石膏的“红层”等。膏盐层是地壳中重要的氧化障和硫源层,膏盐的加入可快速大幅度提高成矿系统的 $f(\text{O}_2)$,使岩浆-热液成矿系统中的变价元素由低价态氧化至高价

态,如 $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$ 、 $\text{U}^{4+} \rightarrow \text{U}^{6+}$ 、 $\text{Mo}^{4+} \rightarrow \text{Mo}^{6+}$,导致Fe、Mn等成矿元素以 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 MnO_2 等形式沉淀,富集成Fe、Mn矿床;同时,使U、Mo等成矿元素以 U^{6+} 、 Mo^{6+} 等高价态形式进入溶液迁移。 SO_4^{2-} 在氧化其他元素的同时,自身被还原为 S^{2-} ,向成矿系统提供大量还原硫。大部分内生金属矿床的矿石矿物为金属硫化物,硫化物溶度极小, S^{2-} 是Fe、Cu、Pb、Zn、Mo、Sb、Hg等成矿元素高效卸载富集沉淀的关键因素,是形成大型高品位硫化物矿床的必要条件。膏盐层富含 Cl^- 、 CO_3^{2-} 、 Na^+ 、 K^+ 等盐类物质,这些组分是成矿物质迁移搬运的重要络合剂/矿化剂,也是成矿溶液和矿化蚀变围岩中的重要成分,这些盐类物质无疑在内生金属矿床成矿过程中发挥了重要作用。

近年来,中国的地学工作者(李延河等,2013;2014;2016;2017;Xie et al., 2015;胡古月等2013;朱乔乔等,2016;2018;任顺利等,2018)对膏盐层在玢岩铁矿、矽卡岩铁矿、MVT铅锌矿和铀矿中作用开展过较系统的研究,但与基性-超基性侵入体有关的Ni-Cu-PGE硫化物矿床较少涉及,膏盐层在Ni-Cu-PGE硫化物矿床成矿中的作用没有引起应有的重视,制约了成矿找矿理论的发展。本文在前人研究基础上,以世界最大的俄罗斯Noril'sk-Talnakh矿集区Ni-Cu-PGE硫化物矿床为例,根据膏盐层与矿床的时空关系、硫酸盐矿物在矿床中的赋存状态和矿床的硫同位素地球化学特征,探讨了膏盐层在岩浆型Ni-Cu-PGE硫化物矿床成矿中作用。

1 俄罗斯Noril'sk-Talnakh硫化物矿床的地质特征

俄罗斯Noril'sk-Talnakh位于西伯利亚大火成岩省,是全球最大的岩浆型镍-铜-铂族元素(Ni-Cu-PGE)硫化物矿床集中区(图1a)。西伯利亚大火成岩省发育巨厚的二叠纪—三叠纪基性火山岩(约250 Ma)(Ivanov et al., 2013),其上覆盖中生代—新生代浅海相碎屑沉积岩,厚度达10 km以上(Saunders et al., 2005),下覆新元古代—古生代沉积地层,厚度达5~7 km(Gorbachev, 2012)。其中,中志留统(S_2)—泥盆系(D_1 - D_3)为一套海相蒸发沉积建造,主要由白云质泥灰岩、白云岩和硬石膏层组成,局部夹石盐透镜体,厚310多米;中石炭统(C_2)—中二叠统(P_2)主要为一套粉砂岩、砂岩、砾岩、黑色页岩及含

油含煤岩系,局部发育沉积型铜矿化,厚50余米(Arndt et al., 2003)(图2)。Noril'sk矿集区主要由2个矿田组成,分别是Noril'sk-I矿田和Talnakh矿田(Czamanske et al., 1995)。区内岩浆岩共有4类,包括溢流玄武岩、Noril'sk型岩体、Lower Talnakh型岩体及后期的侵入体(Arndt et al., 2003)。Noril'sk型岩体是该地区主要的含矿岩体,包括Noril'sk矿田的Noril'sk-I、Noril'sk-II、Chernogorka和South Noril'sk四个岩体,以及Talnakh矿田的Talnakh和Kharaelakh岩体,它们沿Noril'sk-Kharaelakh深大断裂成带产出(图1b、c)。这些岩体可分为2组,一组是具有经济意义的含矿岩体,包括Noril'sk-I、Talnakh和Kharaelakh三个岩体(Arndt et al., 2003),其中,Noril'sk-I侵入体主要赋存于Tunguska组(C_2 - P_2)粉砂岩-砂岩、碳质页岩中,切割的最新地层为上二叠统溢流玄武岩底部的2组岩层(Iv和Sv),目前仅有一个位于该岩体的东北角的Medvezhy Creek露天采场(图1c,图2)。Talnakh侵入体包括Talnakh NE岩枝和Talnakh SW岩枝2部分,侵位于上泥盆统白云岩和Tunguska组砂页岩中。开采Talnakh NE岩枝中矿石的有Severny、Skalisty和Komsomolsky三个矿山,开采Talnakh SW岩枝中矿石的只有Mayak矿山(图1b,图2)。Kharaelakh岩体侵位于Noril'sk-Kharaelakh深大断裂以西的中-下泥盆统含硬石膏白云岩、泥灰岩和砂页岩等沉积地层内(Walker et al., 1994; Czamanske et al., 1995; Arndt et al., 2003),发育在该岩体底部的块状硫化物矿体是整个Noril'sk矿集区的主矿体,Oktyabr'sky、Taymyrsky和Gluboky三个矿山所开采的矿石均产自该主矿体(图1b,图2,图3)。

另一组是具有次经济意义的含矿岩体,包含Noril'sk-II、Chernogorka、South Noril'sk等岩体(图1c),这些岩体主要发育浸染状矿石,形成中小型铜镍硫化物矿床及大-中型铂族元素矿床(Malitch et al., 2013;2014)。Noril'sk型岩体伴有广泛的接触交代变质晕,网脉状-浸染状和角砾状硫化物矿石赋存于外接触带中的矽卡岩内。Lower Talnakh型岩体包括Lower Talnakh(也称Nizhny Talnakh)和Lower Noril'sk两个岩体,位于Noril'sk型岩体之下数十米到数百米处(图1b、c,图2),被认为是与Noril'sk型岩体同时侵位的(Arndt et al., 2003)。该类型岩体与Noril'sk型岩体不同,仅发育微弱的浸染状铜镍硫化物矿化,不具有经济意义;而Noril'sk型岩体不仅发

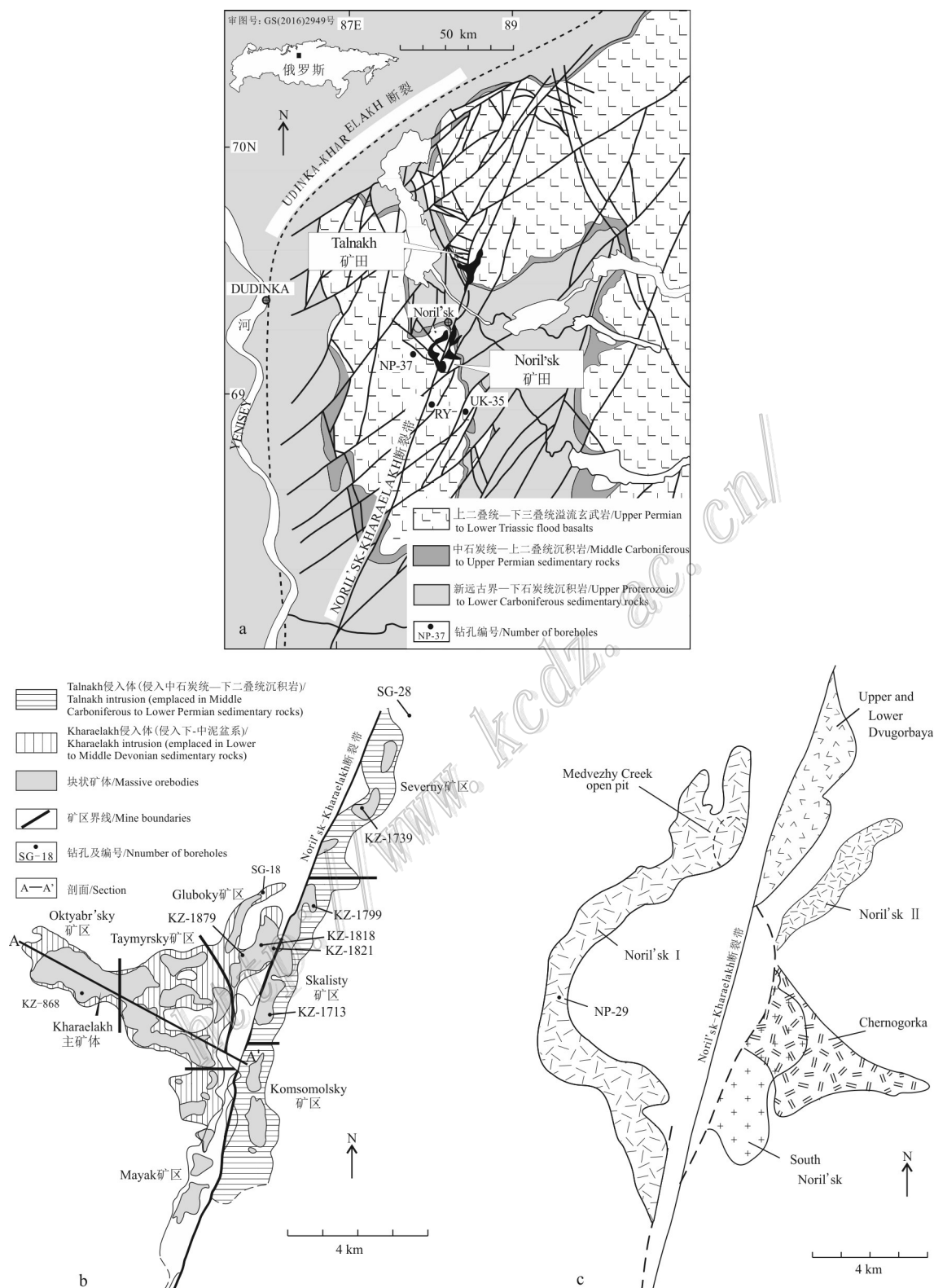


图1 Noril'sk-Talnakh矿田位置和简要地质图(a),显示了主要构造特征和Noril'sk型含矿侵入体(黑色),Talnakh矿田(b)和Noril'sk矿田(c)主成矿和弱矿化Noril'sk型侵入体地下轮廓图(据Arndt et al., 2003)

Fig. 1 Location and simplified geologic map of the Noril'sk-Talnakh district, showing major structural features and subsurface outlines of the Noril'sk-type(a), ore bearing intrusions (black), Sketch maps showing subsurface outlines of the main bodies of the ore-bearing and poorly mineralized, Noril'sk-type intrusions of the Talnakh (b) and Noril'sk (c) ore junctions (after Arndt et al., 2003)

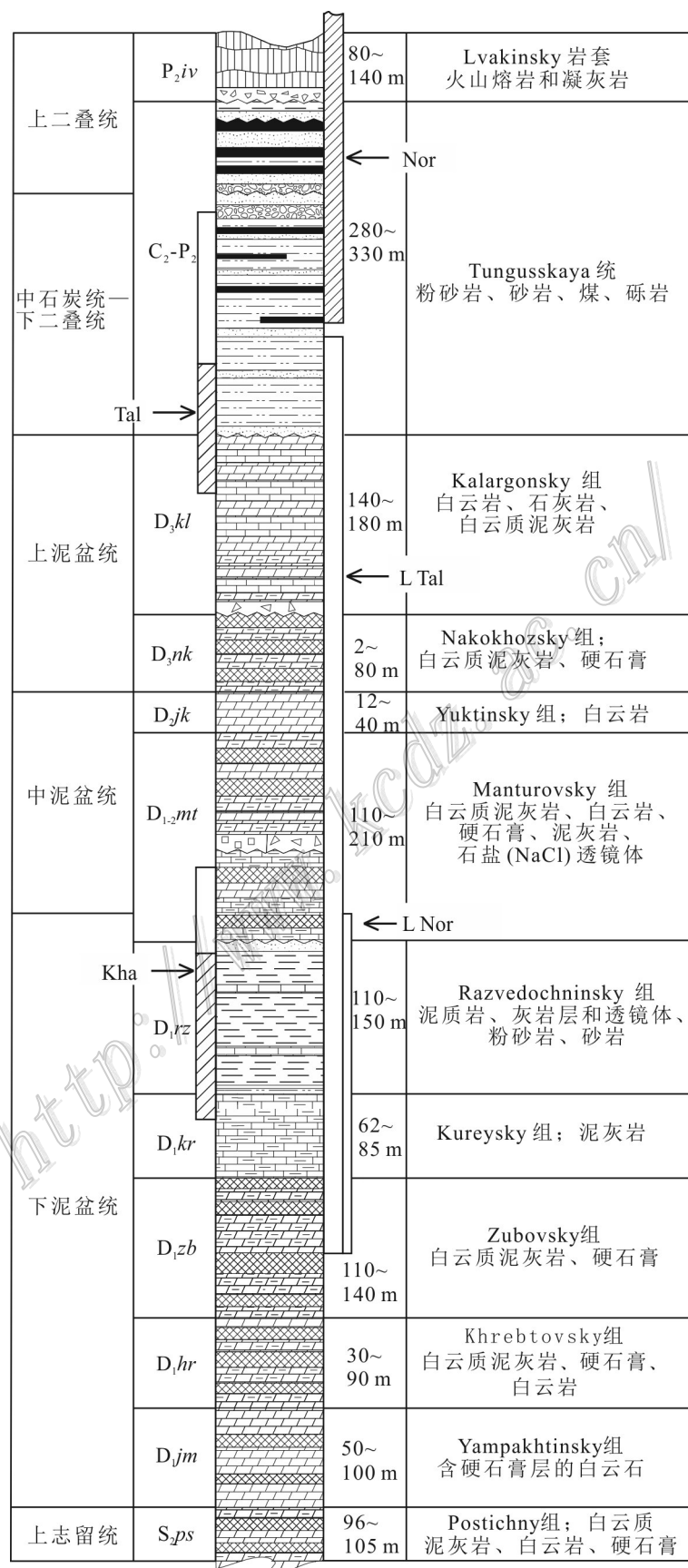


图2 Talnakh 矿区志留系—二叠系地层柱状图与侵入体侵入位置(修编自 Czamanske et al., 1995; Arndt et al., 2003;

Malitch et al., 2014)

竖条表示每个侵入体侵位的地层范围。对于每个含矿侵入体,竖条下部带花纹的部分代表主体部分,上部没有花纹的部分代表侵入体的前部。这些侵入体的侧翼和边缘侵入的地层位置没有显示。在有些地方,Noril'sk I 侵入切割了 6 个最底层的火山岩套

Kha—Kharaelakh; L Nor—Lower Noril'sk; L Tal—Lower Talnakh; Nor—Noril'sk I; Tal—Talnakh

Fig. 2 Generalized stratigraphic column for Silurian to Permian Formations and the positions of intrusions for the Talnakh ore junction (modified after Czamanske et al., 1995; Arndt et al., 2003)

Vertical bars show the approximate ranges in stratigraphic position of the base of each intrusion. For each orebearing intrusion, the lower part of the bar (patterned) represents the main body and the upper part (unpatterned) the frontal parts of the intrusion. Stratigraphic positions are not shown for the flanks and bordering apophyses of these intrusions. In places, the Noril'sk I intrusion cuts as many as six of the lowermost volcanic suites

Kha—Kharaelakh; L Nor—Lower Noril'sk; L Tal—Lower Talnakh; Nor—Noril'sk I; Tal—Talnakh

育块状硫化物矿石,还发育浸染状硫化物矿石 (Arndt et al., 2003; Malitch et al., 2013; 2014)。Noril'sk 型岩体和 Lower Talnakh 型岩体顶板都发育闪长岩、石英闪长岩和花岗闪长岩,被认为是超基性岩与长英质围岩相互作用形成的。

Noril'sk 矿集区的矿石类型主要有 3 种 (图 3) (Krivolutskaya et al., 2012; Yakubchuk et al., 2004), 包括:① 块状硫化物矿石,主要呈透镜状产于含矿侵入体下部的接触带或下覆沉积地层中,部分在围岩中形成薄片状和网脉状矿体,是整个矿集区内最具经济价值的矿石类型,Cu、Ni 和 PGE 平均品位分别为 4.6%、3.2% 和 10.8 g/t (Lyul'ko et al., 2002; Malitch et al., 2014),该类矿体断续延伸长达 20 km,其中最大的单个透镜状块状硫化物矿体位于 Oktyabr'sky 矿山内,面积 3 km×1 km,平均厚度达 30 m;② 角砾状矿石,沿含矿侵入体和块状硫化物矿体的外边

缘产出,与斑杂状辉长岩关系密切,平均厚度 60~70 m,经济意义仅次于块状硫化物型矿石;③ 浸染状硫化物矿石,可细分为 2 种,一种赋存于苦橄质辉长辉绿岩和斑杂状辉长辉绿岩中,直接产于块状硫化物矿体之上,是区内分布范围最广泛的矿石类型,平均厚度 40~60 m,但品位相对较低,Cu 0.9%、Ni 0.5%、PGE 4.3 g/t (Lyul'ko et al., 2002; Malitch et al., 2014);另一种产于含矿侵入体顶部,与浅色辉长岩有关,Cu (0.2%)、Ni (0.3%) 品位相对较低,但 PGE (3~6 g/t) 品位较高。块状硫化物矿体以磁黄铁矿、黄铜矿和镍黄铁矿为主;浸染状硫化物矿体除这些矿石矿物外,还发育含 Pt 的砷化物和碲化物;角砾状硫化物矿体则以辉铜矿为主。块状硫化物矿体内部存在分带现象,即核部为富 Cu 的硫化物,边部为镍黄铁矿和磁黄铁矿。有些含矿侵入体中发育硬石膏,在 Kharaelakh 侵入岩体内和接触带中硬石膏的

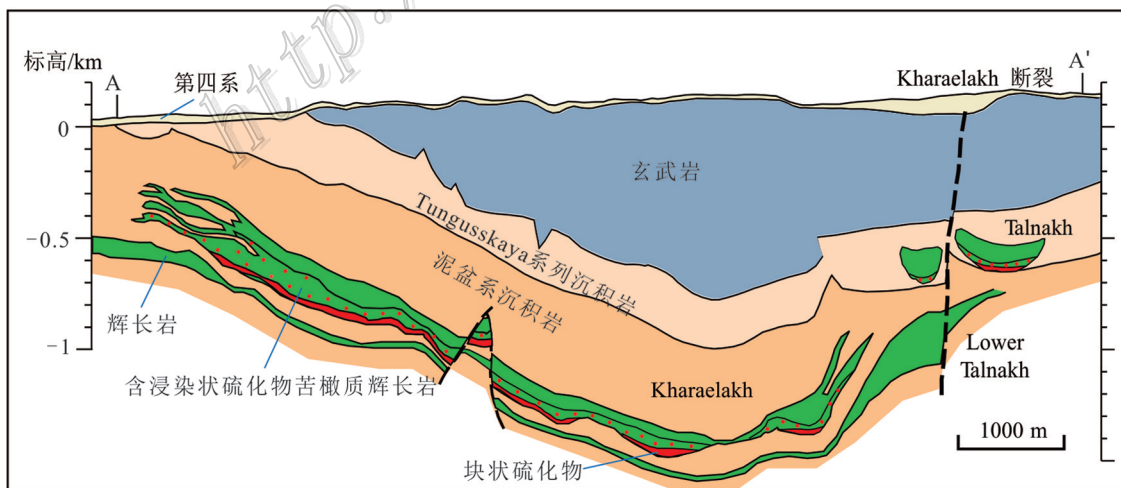


图 3 Noril'sk 矿集区 Talnakh 矿田 Kharaelakh 含矿侵入体剖面图 (剖面位置见图 1b) (据 Li et al., 2009c)

Fig. 3 Cross section of the Kharaelakh ore-bearing intrusion from the Talnakh region (position of section see Fig. 1b) (after Li et al., 2009c)

赋存状态主要有2种,第一种是热液硬石膏,这种硬石膏切割其他类型的岩石,并且总是与几种次生热液矿物共伴生,如方解石、葡萄石、针钠钙石、杆沸石、硬硅钙石、绿帘石、绿泥石、水绿榴石和黄铁矿;第二种硬石膏与蚀变矿物无关,生长在橄榄石、辉石和斜长石的晶间之中。这种硬石膏的晶粒尺寸一般直径小于1 mm,硬石膏、橄榄石和普通辉石之间的晶界相互平行,而且普通辉石与硬石膏矿物颗粒相互包裹,在不同方向切割的样品薄片,硬石膏的组构特征都是相同的,因此,这种硬石膏是岩浆成因的,为岩浆结晶的产物(图4)(Ripley et al., 2010; Li et al., 2009a)。含硬石膏的辉长岩以含铬磁铁矿和含钛铝磁铁矿富集(高达20%)为特征,尖晶石中 Fe^{3+} 含量异常高,与岩浆的氧化一致,与Noril'sk和Talnakh侵入体情况相似(Barnes, 2000)。

2 矿床硫同位素组成特征及硫的来源

Li等(2003)、Ripley等(2010)、Malitch等(2014)对Noril'sk-Talnakh地区岩浆型Ni-Cu-PGE硫化物矿床的硫同位素开展了系统地研究,本文在前人工作基础上,对硫同位素分析结果进行了统计分析和对比研究,结果示于图5。总的来说,Noril'sk-Tal-

nakh地区含矿侵入体中硫化物强烈富集重硫同位素, $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ 变化范围-0.7‰~13.8‰,大部分硫化物的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ 值均在5.0‰以上,集中分布在9.0‰~12.0‰,与幔源硫的同位素组成显著不同。单个侵入体中硫化物的 $\delta^{34}\text{S}$ 变化小,分布集中,不同侵入体的 $\delta^{34}\text{S}$ 变化较大;具有经济意义的含矿侵入体的 $\delta^{34}\text{S}$ 值普遍高于次经济意义和无经济意义的侵入体的值(图5)。其中,最具经济价值的Kharaelakh含矿侵入体中矿石硫化物的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ 为7.9‰~13.6‰,平均11.92‰($n=108$);具重要经济意义的Talnakh含矿侵入体中矿石硫化物的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ 为7.0‰~12.6‰,平均10.83‰($n=90$),较Kharaelakh含矿侵入体的值稍低;Noril'sk-I含矿侵入体中矿石硫化物的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ 为7.3‰~13.8‰,平均8.97‰($n=21$),较Kharaelakh和Talnakh含矿侵入体的值明显偏低。具有次经济意义的Vologochan和Zub-Marksheider侵入体的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ 值分别为5.1‰~8.5‰,平均6.9‰($n=11$),-0.7‰~3.9‰,平均0.4‰($n=7$),较有经济意义的含矿侵入体的值偏低,特别是Zub-Marksheider侵入体的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ 值与幔源硫的值相似;但Chernogorsk侵入体的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ 值相对较高(10.4‰~11.2‰),平均10.87‰($n=3$),与具有经济意义的侵入体的值相似。

同一含矿侵入体中不同产状的矿石具有相似的

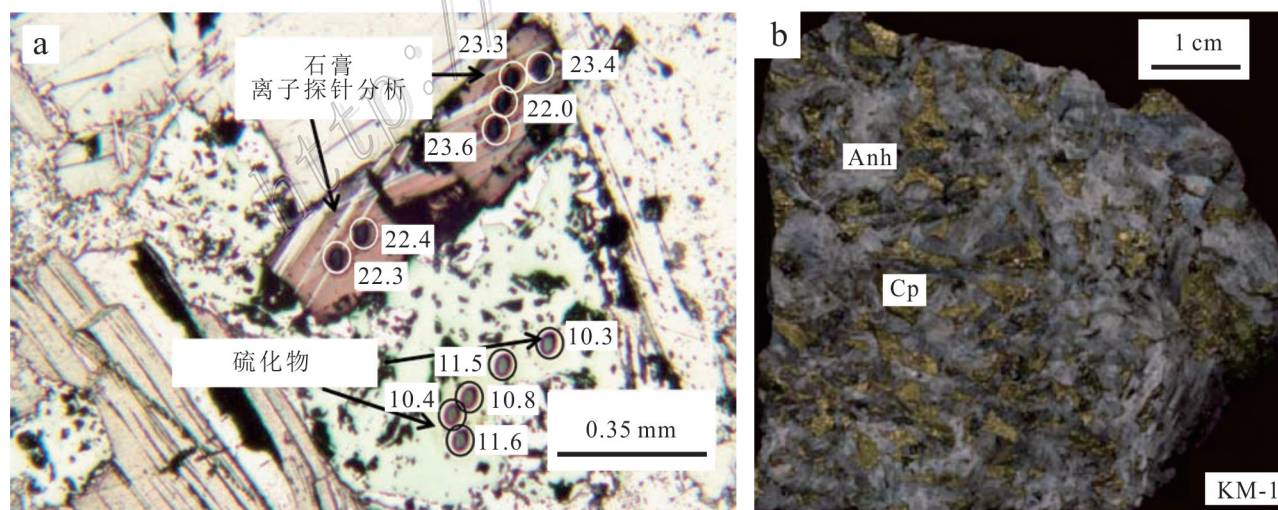


图4 Noril'sk矿集区Kharaelakh含矿侵入体中岩浆成因硬石膏和硫化物及其硫同位素组成(a)、热液硬石膏(Anh)(b)和黄铜矿(Cp)(据Ripley et al., 2010; Li et al., 2009c)

Fig. 4 Anhydrite and sulfide minerals in sample KH-1 and its sulfur isotope composition(a), hydrothermal intergrowth of anhydrite (b) and chalcopyrite in the aureole(c) of the Kharaelakh intrusion (after Ripley et al., 2010; Li et al., 2009c)

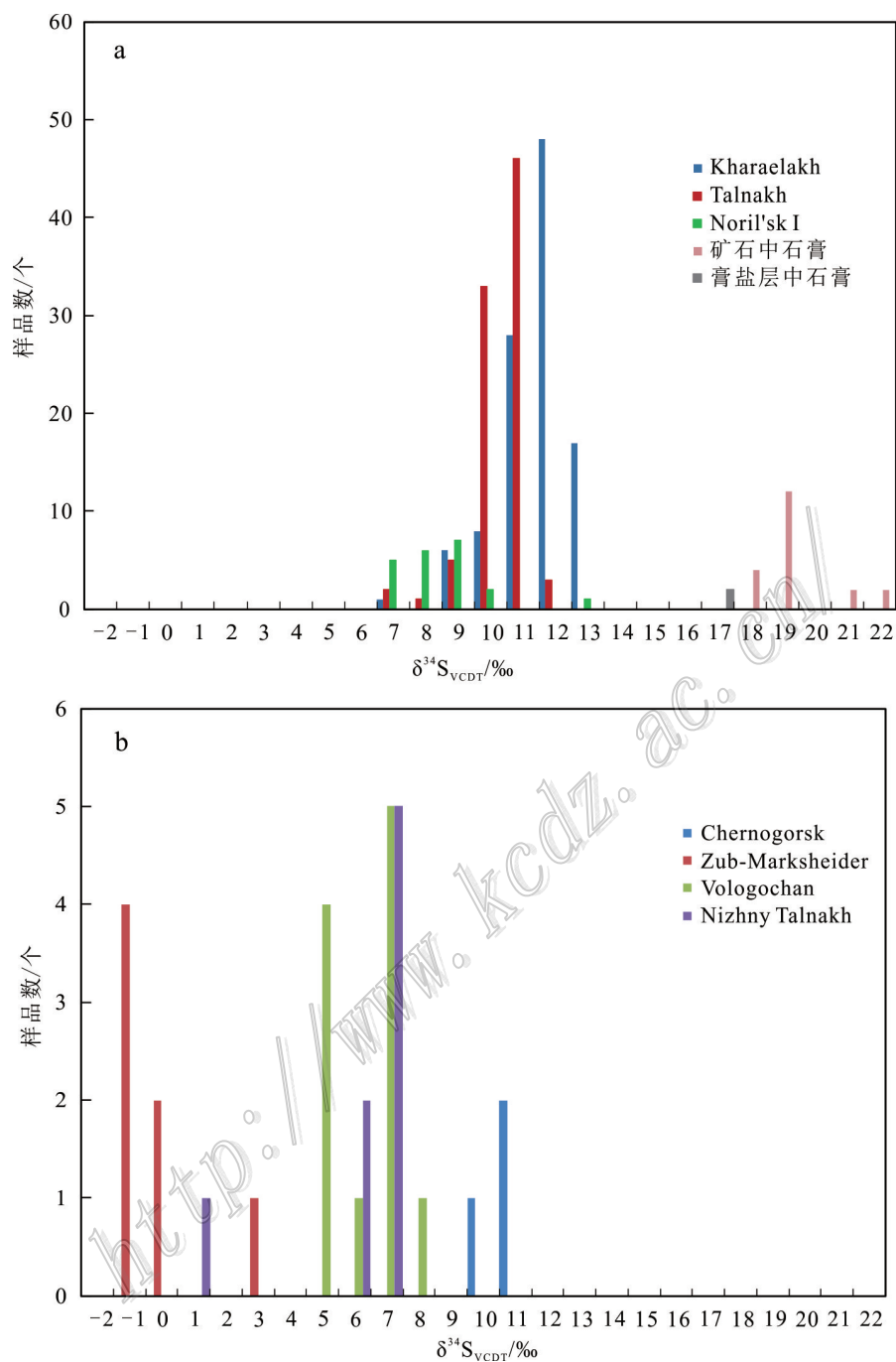


图5 俄罗斯Noril'sk-Talnakh矿集区不同类型Ni-Cu-PGE含矿侵入体中硫化物、硬石膏和围岩中硬石膏的硫同位素组成

a. 主要经济矿体; b. 次经济和非经济(Nizhny Talnakh)侵入体(数据来自Ripley et al., 2010; Malitch et al., 2014; Li et al., 2003)

Fig. 5 Histograms showing the distribution of $\delta^{34}\text{S}$ values of sulfides in intrusions, anhydrite in intrusions and country rocks from Noril'sk-Talnakh area

a. Economic core bodies; b. Subeconomic and non-economic intrusions (Nizhny Talnakh) (the data from Ripley et al., 2010; Malitch et al., 2014; Li et al., 2003)

$\delta^{34}\text{S}_{\text{VCDT}}$ 值(Malitch et al., 2014)。Kharaelakh 含矿侵入体中浸染状和块状矿石的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{VCDT}}$ 平均值分别为 $(12.57 \pm 0.54)\text{‰}$ 和 $(12.76 \pm 0.42)\text{‰}$; Talnakh 含矿侵

入体中浸染状和块状矿石的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{VCDT}}$ 平均值分别为 $(10.97 \pm 0.44)\text{‰}$ 和 $(10.88 \pm 0.77)\text{‰}$ 。Noril'sk-I 含矿侵入体中浸染状矿石的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{VCDT}}$ 值为 $7.5\text{‰} \sim 13.8\text{‰}$,

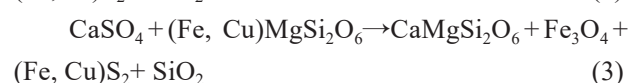
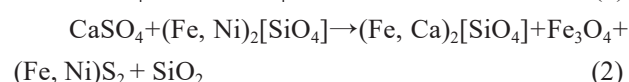
平均(9.2±1.8)‰,与 Kharaelakh 和 Talnakh 含矿侵入体中浸染状矿石不同。在 Noril'sk-I、Main 和 NW Talnakh 三种含矿侵入体中,高硫含量(>800×10⁻⁶ S)样品的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ 值在 8‰~14‰ 之间,而 NW Talnakh 侵入体中,2 个贫硫样品(<600×10⁻⁶ S)的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ 值分别为 1.5‰ 和 3.6‰(Li et al., 2003),二者显著不同。这些值与该地区不含矿侵入体中贫硫岩石的值相似,反映了硫化物 $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ 值随硫含量增加而升高的事实。这表明含矿岩浆在上侵过程中加入了富集 ³⁴S 的地壳衍生硫,壳源硫的加入在成矿过程中发挥了极其重要的作用。

3 膏盐层在 Noril'sk-Talnakh 矿床中作用

Noril'sk-Talnakh 矿集区 Kharaelakh 含矿侵入体中岩浆成因硬石膏的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ 值为 22.0‰~23.6‰,平均 22.8‰,共生硫化物的 $\delta^{34}\text{S}$ 为 10.3‰~11.6‰,平均 10.9‰(图 4,5);热液硬石膏的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ 为 18.1‰~22.8‰,平均 19.7‰,较岩浆成因硬石膏的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ 值偏低(Ripley et al., 2010)。硬石膏-硫化物矿物对之间的硫同位素分馏($\Delta^{34}\text{S}_{\text{Anh-Sulf}}$)变化较大,达 8.5‰~11.9‰,平均 10.3‰,说明二者没有完全达到硫同位素平衡。下泥盆统 Zubovsky 组含硬石膏白云质泥灰岩中沉积硬石膏的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ 为 17.7‰~17.9‰,平均 17.8‰(Gorbachev, 1973; Ripley, 2010),该值相对岩体中岩浆成因及热液硬石膏的值偏低。Kharaelakh 含矿侵入体中岩浆成因硬石膏的发现,表明源自志留系—泥盆系围岩中的硬石膏并没有被完全还原,但所剩无几,硫酸盐的 S 摩尔分数 < 5%。岩体中部分岩浆成因硬石膏和热液硬石膏的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ 大于蒸发岩地层中硬石膏的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$,证明硬石膏还原过程中发生了硫同位素分馏。岩浆中硬石膏硫酸盐的还原是在熔融状态下进行的,硬石膏的活动范围受到限制,还原反应是逐层进行的。硫酸盐矿物的粒度小于 1 mm,从 μm 尺度看,硬石膏的还原可能是不完全的,硬石膏-硫化物之间存在硫同位素分馏,但从 μm 以上尺度看,则硬石膏的还原是完全的,硬石膏-硫化物之间不存在硫同位素分馏。假如,地层中蒸发硫酸盐的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ 值为 18‰~20‰(Gorbachev, 1973; Ripley, 2010),地幔硫化物的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ 值为 0,在 1100℃时, $\Delta^{34}\text{S}_{\text{Anh-Sulf}} = 4\%$,则微区范围内剩余硬石膏硫酸盐的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ 值可升高至

22‰~24‰,在宏观区域内剩余硬石膏的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ 值应与地层中硬石膏的值相似,18‰~20‰,这与实际测定结果一致(Ripley, 2010)。如果岩浆中硫 60% 是从同化的膏盐层中提取的,40% 来自地幔硫化物,则混合后岩体中矿石硫化物的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ 值为 11‰~12‰,与 Kharaelakh 和 Talnakh 侵入体中矿石硫化物的值一致;如果岩浆硫和地层硫各占 50%,则岩体中矿石硫化物的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ 值为 9‰~10‰,与 Noril'sk-I 侵入体中矿石硫化物的值一致(Gorbachev, 1973; Li et al., 2003)。

综上所述, Noril'sk-Talnakh 矿集区含矿岩体侵入到中志留统(S₂)—泥盆系(D₁-D₃)巨厚蒸发沉积建造之中,该蒸发沉积岩系赋存大量硬石膏(共计 18 层)(Arndt et al., 2003),含矿岩体中矿石硫化物的 $\delta^{34}\text{S}$ 值异常高,与幔源硫的同位素组成显著不同;含矿岩体和矿石中岩浆成因硬石膏的存在和矿石硫化物的 $\delta^{34}\text{S}$ 值异常升高,有力地证明了岩浆同化混染了围岩硫酸盐(Ripley et al., 2010; Li et al., 2003; Malitch et al., 2014)。岩体中硬石膏的 $\delta^{34}\text{S}$ 值与围岩地层中沉积硬石膏的值相近,充分说明富含硬石膏的围岩地层向基性-超基性岩浆成矿系统提供了大量富集重同位素的硬石膏。膏盐层加入岩浆成矿系统之后,石膏硫酸盐(SO₄²⁻)熔体将成矿岩浆中 Fe²⁺ 氧化成 Fe³⁺,形成磁铁矿等,SO₄²⁻ 自身被还原为 S²⁻, S²⁻ 与 Cu²⁺、Ni²⁺ 等结合,形成铜镍硫化物等。基本反应方程如下:



含硬石膏的辉长岩富含铬磁铁矿和钛铝磁铁矿(高达 20%)也很好说明了这一点(Barnes et al., 2000)。石膏还原硫的加入和硫化物的形成,使基性-超基性成矿岩浆由硫化物不饱和变为过饱和,硫化物小液滴在岩浆房中经聚集-熔离-富集,形成 Ni-Cu-PGE 硫化物矿床,使矿石硫化物强烈富集重硫同位素。不同含矿岩体在侵入过程中同化和赋存的地层层位并不完全相同,有的为富含硬石膏的蒸发岩,有的为含硫化物的黑色页岩及含油含煤岩系(Arndt et al., 2003)。不同矿化侵入体之间的硫同位素差异可能与幔源硫/围岩地层硫的混染比例、地层硫同位素组成变化、硫酸盐还原程度和还原温度等因素有关。

单个矿化侵入体中矿石硫化物的 $\delta^{34}\text{S}$ 分布集中,变化范围有限,表明幔源硫和地层硫在岩浆房中发生了充分的交换,混合的非常均匀,指示石膏硫酸盐的还原及其与幔源硫的混合发生在深部岩浆房,而不是在浅层或目前的侵位点。高度混染的 Zub-Marksheider 岩体侵位于富含硬石膏的 Manturovsky 和 Razvedochinsky 组(图2),岩体主要由辉长闪长岩、闪长岩、正长岩、碱性交代杂岩带(厚40~100 m)和少量超镁铁质岩石组成。如果地层硫与幔源硫在浅部发生混合,则侵入体中硫化物的 $\delta^{34}\text{S}$ 值应很高,应与 Kharaelakh 等岩体的值相似。实际上,Zub-Marksheider 侵入体中浸染状矿石硫化物的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ 值为-0.7‰~3.9‰,平均为0.40‰,类似地幔的 S 同位素特征。这些结果表明,同化混染是在最终侵位之前很久发生的,硫化物的硫同位素组成反映了深部岩浆房的硫同位素组成特征,在进入地表期间或在原位同化混染过程中都没有发生明显改变(Arndt et al., 2003; Li et al., 2003)。

Nizhny Talnakh 侵入体含有低品位的浸染状 Cu-Ni 矿石, $w(\text{Cu})$ 和 $w(\text{Ni})$ 均为0.2%,Cr 和 PGE 含量较低。Nizhny Talnakh 的岩石具有更高的放射性初始 Sr 比值($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}=0.7076\sim0.7086$)和负的 ϵ_{Nd} 值($\epsilon_{\text{Nd}}=-5$)。Naldrett 等(1992)认为,幔源岩浆可能分别在超深部岩浆房发生了花岗质地壳物质的混染作用,在深部岩浆房发生了膏盐层的混染作用。由于含硬石膏的膏盐层在 Talnakh 矿田与含矿岩体紧密共生,被认为是最可能的 S 源。3 个 Noril'sk 型岩体的 ϵ_{Nd} 值相对均一(平均值约为+1),则被认为是在超深部岩浆房中遭受了充分的地壳物质混染(Arndt et al., 2003)。含矿岩浆对膏盐层的同化被认为是矿石沉淀的主要原因,对于形成高品位矿石至关重要(Li et al., 2009c; Ripley et al., 2003)。这种混染作用促使岩浆中的硫达到过饱和,促使硫化物熔体分离,并从硅酸盐熔浆中吸取 Cu 和 Ni,这也是 Nd 层溢流玄武岩中强烈亏损这些成矿元素的原因。

4 膏盐层和富硫化物围岩在 Ni-Cu-(PGE)硫化物矿床中作用

基性-超基性岩浆同化膏盐层,使岩浆中硫浓度达到过饱和,通过熔离富集形成 Ni-Cu-(PGE)硫化物矿床的例子还有很多,如俄罗斯科拉半岛 Pechenga 镍-铜硫化物矿床(Grinenko et al., 1991; Melezhik

et al., 1998)、加拿大与 Komatite 岩相关矿床(Bekker et al., 2009)和 Voisey's Bay 矿床(Ripley et al., 1999; 2002)、美国 Duluth Complex 硫化物矿床(Arcuri et al., 1998; Ripley et al., 2007)、南非 Uitenhage 矿床(Li et al., 2002)和坦桑尼亚 Kabanga 矿床(Maier et al., 2011)等。除膏盐层之外,其他富硫化物围岩的加入也是促使硫化物过饱和,形成 Ni-Cu-(PGE)硫化物矿床的重要因素。硫同位素是判别膏盐层或富硫化物围岩是否加入成矿系统的有效示踪剂。但在太古宙沉积硫化物的 $\delta^{34}\text{S}$ 值接近 0‰,常规 $\delta^{34}\text{S}$ 方法难以有效示踪地层硫的混染。实际上,基性-超基性岩中矿石硫化物的 $\delta^{34}\text{S}$ 值接近地幔值,也不能排除富硫地层围岩在 Ni-Cu-PGE 硫化物矿床成矿中的作用。Bekker 等人(2009)已证明使用多 S 同位素方法(如 $\delta^{33}\text{S}$ 和 $\delta^{34}\text{S}$)可有效确定太古代地层硫在 Ni-Cu-(PGE)硫化物矿床成矿中的贡献。

5 结 论

(1) 大部分基性-超基性岩浆是硫化物不饱和的,岩浆自身演化难以形成大型高品位 Ni-Cu-PGE 硫化物矿床。壳源硫的加入是形成大型 Ni-Cu-PGE 硫化物矿床的关键,膏盐层是重要的硫源层。

(2) 俄罗斯诺里尔斯克地区成矿的基性-超基性岩体侵位于巨厚的志留系—泥盆系富含硬石膏的海相蒸发沉积建造之中,侵入体和矿石中发育岩浆成因和热液成因硬石膏。岩体和矿床中硬石膏、硫化物的 $\delta^{34}\text{S}$ 值异常高,系镁铁-超镁铁质成矿岩浆在上侵过程中同化了志留系—泥盆系膏盐层所致,在深部岩浆房中幔源硫与地层硫发生了充分的交换和混匀,在主成矿岩体中膏盐层硫与幔源硫的混合比例在 60%~50% 之间。

(3) 加入成矿系统的膏盐(SO_4^{2-})将成矿岩浆中 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} ,形成磁铁矿等, SO_4^{2-} 自身被还原为 S^{2-} ,与 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 等结合,形成铜镍硫化物等。基性-超基性成矿岩浆由硫化物不饱和和变为过饱和,经聚集-熔离-富集,形成 Ni-Cu-PGE 硫化物矿床。

References

- Arcuri T, Ripley E M and Hauck S A. 1998. Sulfur and oxygen isotope studies of the interaction between pelitic xenoliths and basaltic magma at the Babbitt and Serpentine Cu-Ni deposits, Duluth

- Complex, Minnesota[J]. *Econ. Geol.*, 93: 1063-1075.
- Arndt N T, Czamanske G K, Walker R J, Chauvel C and Fedorenko V A. 2003. Geochemistry and origin of the intrusive hosts of the Noril'sk-Talnakh Cu-Ni-PGE sulfide deposits[J]. *Econ. Geol.*, 98: 495-515.
- Barnes S J and Kunilov V Y. 2000. Spinels and Mg ilmenite from the Noril'sk I and Talnakh intrusions and other mafic rocks of the Siberian flood basalt Province[J]. *Econ. Geol.*, 95: 1701-1717.
- Bekker A, Barley M E, Fiorentini M L, Rouxel O J, Rumble D and Beresford S W. 2009. Atmospheric sulfur in Archean komatiite-hosted nickel deposits[J]. *Science*, 326: 1080-1089.
- Czamanske G K, Zen'ko T E, Fedorenko V A, Calk L C, Budahn J R, Bullock Jr J H, Fries T L, King B S W and Siems D F. 1995. Petrographic and geochemical characterization of ore-bearing intrusions of the Noril'sk type, Siberia: With discussion of their origin[J]. *Resource Geol.* 18: 1-48 (Special Issue).
- Godel B, Seat Z, Maier W D and Barne S J. 2011. The Nebo-Babel Ni-Cu-PGE sulfide deposit (West Musgrave block, Australia): Pt. 2. Constraint on parental magma and processes, with implications for mineral exploration[J]. *Econ. Geol.*, 106: 557 - 584.
- Gorbachev N S. 2012. Sources and formation conditions of sulfide-silicate magmas in the Noril'sk district[J]. *Geology of Ore Deposits*, 54: 155-178.
- Gorbachev N S and Grinenko L N. 1973. The sulfur isotope ratios of the sulfides and sulfates of the Oktyabr'sky sulfide deposit, Noril'sk region, and the problem of its origin[J]. *Geokhimiya*, 8: 1127-1136.
- Grinenko L N and Smolkin V F. 1991. Isotopic composition and content of sulfur in the ferropicrites and gabbro-wehrlites of the Pechengazone[J]. *Geochemistry*, 9: 1250-1261.
- Hu G Y, Li Y H and Zeng P S. 2013. The role of halosalt in mineralization of the Jinding Pb-Zn deposit: Evidence from sulfur and strontium isotopic compositions[J]. *Acta Geologica Sinica*, 87(11): 1694-1702(in Chinese with English abstract).
- Ivanov A V, He H, Yan L, Ryabov V V, Shevko A Y, Paleskii S V and Nikolaeva I V. 2013. Siberian Traps large igneous Province: Evidence for two flood basalt pulses around the Permo-Triassic boundary and in the Middle Triassic, and contemporaneous granitic magmatism[J]. *Earth-Science Reviews*, 122: 58-76.
- Keays R R and Lightfoot P C. 2010. 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*, 45: 241-257.
- Keays R R. 1995. The role of komatiitic and picritic magmatism and S-saturation in the formation of ore deposits[J]. *Lithos*, 34: 1-18.
- Krivolutskaya N A, Sobolev A V, Mikhailov V N, Plechova A A, Kostitsyn Y A, Roschina I A and Fekiacova Z. 2012. Parental melt of the Nadezhdinsky Formation: Geochemistry, petrology, and connection with Cu-Ni deposits(Noril'sk area, Russia)[J]. *Chemical Geology*, 302/303: 87-105.
- Li C and Naldrett A J. 2000. Melting reactions of gneissic inclusions with enclosing magma at Voisey's Bay, Labrador, Canada: Implications with respect to ore genesis[J]. *Econ. Geol.*, 95: 801-814.
- Li C, Ripley E M, Maier W D and Gornwey T E S. 2002. Olivine and sulfur isotopic compositions of the Uitkomst Ni-Cu sulfide ore-bearing complex, South Africa: Evidence for sulfur contamination and multiple magma emplacements[J]. *Chemical Geology*, 188: 149-159.
- Li C, Ripley E M and Naldrett A J. 2003. Compositional variations of olivine and sulfur isotopes in the Noril'sk and Talnakh intrusions, Siberia: Implications for ore forming processes in dynamic conduits[J]. *Econ. Geol.*, 98: 69-86.
- Li C and Ripley E M. 2005. Empirical equations to predict the sulfur content of mafic magmas at sulfide saturation and applications to magmatic sulfide deposits[J]. *Mineralium Deposita*, 40: 1173-1180.
- Li C, Ripley E M, Naldrett A J, Schnitt A K and Moore C H. 2009a. Magmatic anhydrite-sulfide assemblages in the plumbing system of the Siberian Traps[J]. *Geology* 37: 259-262.
- Li C and Ripley E M. 2009b. Sulfur contents at sulfide-liquid or anhydrite saturation in silicate melts: Empirical equations and example applications[J]. *Econ. Geol.*, 104: 405-412.
- Li C and Ripley E M. 2009c. A new genetic model for the giant Ni-Cu-PGE sulfide deposits associated with the Siberian flood basalts[J]. *Econ. Geol.*, 104: 291-301.
- Li Y H, Xie G Q, Duan C, Han D and Wang C Y. 2013. Effect of sulfate evaporate salt layer over the formation of skarn-type iron ores[J]. *Acta Geologica Sinica*, 87(9): 1324-1334(in Chinese with English abstract).
- Li X H, Duan C, Han D, Chen X W, Wang C L, Yang B Y, Zhang C and Liu F. 2014. Effect of sulfate evaporate salt layer for formation of porphyrite iron ores in the Middle Lower Yangtze River area[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 30(5): 1355-1368(in Chinese with English abstract).
- Li Y H, Duan C, Zhao Y, Pei H X and Ren S L. 2016. The role of oxidizing reducing barrier in mineralization of hydrothermal uranium ore[J]. *Acta Geologica Sinica*, 90(2): 201-218(in Chinese with English abstract).
- Li Y H, Duan C, Han D, Liu F, Wan D F and Wang C Y. 2017. Oxygen isotopic discriminant marker of magmatic iron deposits: Ningwu porphyrite iron ore as an example[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 33(11): 3411-3421(in Chinese with English abstract).
- Lyul'ko V A, Amosov Y N, Kozyrev S M, Komarova M Z, Ryabikin V A, Rad'ko V A, Simonov O N and Rochev N V. 2002. The state of the ore base of non-ferrous and noble metals in the Noril'sk region, with guidelines of top-priority geological and exploration works[J]. *Rudy Metally*, 5: 66-82(in Russian).
- Maier W D, Barnes S J and Ripley E M. 2011. The Kabanga Ni sulfide deposits, Tanzania: A review of ore-forming processes[J]. *Reviews in Economic Geology*, 17: 217-234.
- Malitch K N, Belousova E A, Griffin W L and Badanina I Y. 2013. Hafnium-neodymium constraints on source heterogeneity of the economic ultramafic-mafic Noril'sk-I intrusion (Russia) [J]. *Lithos*, 164/167: 36-46.
- Malitch K N, Latypov R M, Badanina I Y and Sluzhenikin S F. 2014. Insights into ore genesis of Ni-Cu-PGE sulfide deposits of the Noril'sk Province (Russia): Evidence from copper and sulfur isotopes[J]. *Lithos*, 204: 172-187.
- Melezhik V A, Grinenko L N and Fallick A E. 1998. 2000 Ma sulphide concretions from the 'Productive' Formation of the Pechenga

- Greenstone Belt, NW Russia: Genetic history based on morphological and isotopic evidence[J]. *Chemical Geology*, 148: 61-94.
- Naldrett A J and Duke J M. 1980. Platinum metals magmatic sulfide ores[J]. *Science*, 208: 1417-1424.
- Naldrett A J, Lightfoot P S, Fedorenko V, Doherty W and Gorbachev N S. 1992. Geology and geochemistry of intrusions and flood basalt of the Noril'sk region, USSR, with implication for the origin of the Ni-Cu ores[J]. *Econ. Geol.*, 87(4): 975-1004.
- Naldrett A J, Fedorenko V A, Asif M, Lin S, Kunilov V A, Stekhin A I, Lightfoot P C and Gorbachev N S. 1996. Controls on the composition of Ni-Cu sulfide deposits as illustrated by those at Noril'sk, Siberia[J]. *Econ. Geol.*, 91: 751-773.
- Naldrett A J and Lightfoot P C. 1999. Ni-Cu-PGE deposits of the Noril'sk region, Siberia: Their formation in conduits for flood basalt volcanism[J]. *Geological Association of Canada Short Course Notes*, 13: 195-250.
- Naldrett A J. 2004. Magmatic sulfide deposits: Geology, geochemistry and exploration[M]. Springer.
- Naldrett A J. 2011. Fundamentals of magmatic sulfide deposits[J]. *Reviews in Economic Geology*, 17: 1-50.
- Park Y R, Ripley E M, Miller Jr J D, Li C, Mariga J and Shafer P. 2004. Stable isotopic constraints on fluid-rock interaction and Cu-PGE-S redistribution in the Sonju Lake intrusion, Minnesota[J]. *Econ. Geol.*, 99: 325-338.
- Ren S L, Li Y H, Zeng P S, Qiu W L, Fan C F and Hu G Y. 2018. Effect of sulfate evaporate salt layer in mineralization of the Huize and Maoping lead-zinc deposits in Yunnan: Evidence from sulfur isotope[J]. *Acta Geologica Sinica*, 92(5): 1041-1055(in Chinese with English abstract).
- Ripley E M and Li C S. 2013. Sulfide saturation in mafic magmas: Is external sulfur required for magmatic Ni-Cu-(PGE) ore genesis[J]? *Econ. Geol.*, 108: 45-58.
- Ripley E M, Lightfoot P C, Li C S and Elswick E R. 2003. 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*, 67(15): 2805-2817.
- Ripley E M, Park Y R, Li C and Naldrett A J. 1999. Sulfur and oxygen isotopic evidence of country rock contamination in the Voisey's Bay Ni-Cu-Co deposit, Labrador, Canada[J]. *Lithos*, 47: 53-68.
- Ripley E M, Li C and Shin D. 2002. 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]. *Econ. Geol.*, 97: 1307-1318.
- Ripley E M, Taib N I, Li C and Moore C H. 2007. Chemical and mineralogical heterogeneity in the basal zone of the Partridge River intrusion: Implications for the origin of Cu-Ni sulfide mineralization in the Duluth Complex, Midcontinent Rift System[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 154: 35-54.
- Ripley E M, Li C, Moore C H and Schmitt A K. 2010. Micro-scale S isotope studies of the Kharaulakh intrusion, Noril'sk region, Siberia: Constraints on the genesis of coexisting anhydrite and sulfide minerals[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74: 634-644.
- Saunders A D, England R W, Reichow M K and White R V. 2005. A mantle plume origin for the Siberian traps: Uplift and extension in the West Siberian Basin, Russia[J]. *Lithos*, 79: 407-424.
- Song X Y. 2019. Current research status and important issues of magmatic sulfide deposits[J]. *Mineral Deposits*, 38(4): 699-712.
- Song X Y, Zhu D, Xiao J F, Zhu W G and Chen L M. 2010. New insights on the formation of magmatic sulfide deposits in magma conduit system[J]. *Earth Science Frontiers*, 17(1): 153-163.
- Walker R J, Morgan J W, Horan M F, Czamanske G K, Krogstad E J, Fedorenko V A and Kunilov V E. 1994. Re-Os isotopic evidence for an enriched-mantle source for the Noril'sk-type, ore-bearing intrusions, Siberia[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58: 4179-4197.
- Xie G Q, Mao J W, Zhu Q Q, Yao L, Li Y H, Li W and Zhao H J. 2015. Geochemical constraints on Cu-Fe and Fe skarn deposits in the Edong district, Middle-Lower Yangtze River metallogenic belt, China[J]. *Ore Geology Reviews*, 64(1): 425-444.
- Yakubchuk A and Nikishin A. 2004. Noril'sk-Talnakh Cu-Ni-PGE deposits: A revised tectonic model[J]. *Mineralium Deposita*, 39: 125-142.
- Zhu Q Q, Li W, Zhang Z Y, Han Y X and Wang J. 2016. Tracing incursion of the evaporites into Jinshandian skarn Fe deposit, Hubei Province, by combination of multiple stable isotopes[J]. *Acta Geologica Sinica*, 90(2): 361-375(in Chinese with English abstract).
- Zhu Q Q and Xie G Q. 2018. Sulfur isotopic character and geological implications for the Jinshandian Fe skarn ore field, Hubei Province[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 34(9): 2518-2534(in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 胡古月, 李延河, 曾普胜. 2013. 膏盐在金顶铅锌矿成矿中的作用: 硫和锶同位素证据[J]. *地质学报*, 87(11): 1694-1702.
- 李延河, 谢桂青, 段超, 韩丹, 王成玉. 2013. 膏盐层在砂卡岩型铁矿成矿中的作用[J]. *地质学报*, 87(9): 1324-1334.
- 李延河, 段超, 韩丹, 陈新旺, 王丛林, 杨秉阳, 张成, 刘锋. 2014. 膏盐层氧化障在长江中下游岩铁矿成矿中的作用[J]. *岩石学报*, 30(5): 1355-1368.
- 李延河, 段超, 赵悦, 裴浩翔, 任顺利. 2016. 氧化还原障在热液铀矿成矿中的作用[J]. *地质学报*, 90(2): 201-218.
- 李延河, 段超, 韩丹, 刘锋, 万德芳, 王成玉. 2017. 矿浆型铁矿的氧同位素判别标志: 以宁芜岩铁矿为例[J]. *岩石学报*, 33(11): 3411-3421.
- 任顺利, 李延河, 曾普胜, 邱文龙, 范昌福, 胡古月. 2018. 膏盐层在云南会泽和毛坪铅锌矿成矿中的作用: 硫同位素证据[J]. *地质学报*, 92(5): 1041-1055.
- 宋谢炎, 朱丹, 肖家飞, 朱维光, 陈列锰. 2010. 岩浆通道系统与岩浆铜镍硫化物成矿研究的若干新认识[J]. *地学前缘*, 17(1): 153-163.
- 宋谢炎. 2019. 岩浆硫化物矿床研究现状及重要科学问题[J]. *矿床地质*, 38(4): 699-712.
- 朱乔乔, 李伟, 张志远, 韩颖霄, 王建. 2016. 多元稳定同位素组合示踪含膏盐地层参与湖北金山店砂卡岩型铁矿成矿作用[J]. *地质学报*, 90(2): 361-375.
- 朱乔乔, 谢桂青. 2018. 湖北金山店砂卡岩型铁矿田硫同位素特征及其地质意义[J]. *岩石学报*, 34(9): 2518-2534.