

云南牟定安益铂钯钛磁铁矿床铂族矿物特征及成因初探^{*}

殷顺媛¹, 张爱萍^{1,2,3,4}, 黄锦辉¹, 杨兆鑫¹, 马致远¹, 李泽姗¹, 夏自辛¹, 孙 涛^{1,2,3,4**}

(1 云南大学地球科学学院, 云南昆明 650500; 2 云南省高校关键矿产成矿学重点实验室, 云南昆明 650500; 3 云南省中老孟缅自然资源遥感监测国际联合实验室, 云南昆明 650500; 4 自然资源部三江成矿作用及资源勘查利用重点实验室, 云南昆明 650504)

摘要 云南牟定安益矿床为一处铂族金属与钛磁铁矿共同产出的大型钛磁铁矿铂族金属矿床。目前对该矿床中铂族元素的赋存状态研究甚少。结合野外宏观地质特征和室内岩矿鉴定, 笔者利用 TIMA 和 LA-ICP-MS-Mapping 分析方法, 对安益矿床中铂族金属矿物学特征进行研究, 发现安益矿床中的铂族元素(PGEs)主要以独立矿物的形式存在。铂族矿物(PGMs)多为铂和钯的砷化物、碲化物, 如砷铂矿、砷钯矿、黄碲钯矿、碲钯矿等; 主要分布于硅酸盐矿物中, 其次为硫化物边缘, 部分分布于磁铁矿边缘; 铂族矿物成因主要有岩浆成因和热液成因 2 种。岩浆作用形成的铂族矿物分布于硅酸盐矿物中或硫化物边缘, 硅酸盐中的铂族矿物是早期 PGE 与半金属元素形成的纳米团簇颗粒随岩浆演化形成矿物颗粒, 被结晶的硅酸盐矿物包裹; 分布于硫化物边缘的铂族矿物是残余熔浆结晶的结果。热液作用将 PGE 以类质同象的形式富集于钛磁铁矿单辉岩的部分矿物中, 如热液蚀变较强烈的黄铜矿中含有较高的 Rh, 这也与铂族矿物集中分布在钛磁铁矿单辉岩中一致。

关键词 铂族矿物; 矿物成因; 岩浆铂钯钛磁铁矿床; 安益; 云南

中图分类号: P618.53; P618.47

文献标志码: A

Characteristics of platinum group minerals of Anyi Fe-PGE deposit and its genesis, Yunnan, China

YIN ShunYuan¹, ZHANG AiPing^{1,2,3,4}, HUANG JinHui¹, YANG ZhaoXin¹, MA ZhiYuan¹, LI ZeShan¹,

XIA ZiXin¹ and SUN Tao^{1,2,3,4}

(1 College of Earth Sciences, Yunnan University, Kunming 650500, Yunnan, China; 2 Key Laboratory of Critical Minerals Metallogenesis in University of Yunnan Province, Kunming 650500, Yunnan, China; 3 Yunnan International Joint Laboratory of China-Laos-Bangladesh-Myanmar Natural Resources Remote Sensing Monitoring, Kunming 650500, Yunnan, China; 4 MNR Key Laboratory of Sanjiang Metallogenesis and Resources Exploration and Utilization, Kunming 650504, Yunnan, China)

Abstract

Located in Mouding County, Yunnan Province, the Anyi Fe-PGE deposit is a large-scale titanomagnetite-type platinum group elements (PGEs) deposit which produces both platinum group elements and magnetite. There is little study on the occurrence state of PGEs in the deposit. In this paper, based on the field observation and petrographic identification, the mineralogical characteristics of platinum group minerals (PGMs) are studied by using TIMA and LA-ICP-MS-Mapping analysis methods, it is found that the platinum group elements (PGEs)

* 本文得到国家自然科学基金项目(编号:41862005)、云南省基础研究计划项目(编号:202301AT070116、202401AS070124)、云南省新一轮找矿行动暨地勘基金项目(编号:Y202406)和云南大学第十四届研究生科研创新项目(编号:KC-22221036)联合资助

第一作者简介 殷顺媛,女,1999 年生,硕士研究生,地质学专业。Email: 444329587@qq.com

** 通讯作者 孙 涛,男,1983 年生,博士,副教授,从事关键矿产成矿规律研究。Email: suntao06@126.com

收稿日期 2023-09-16; 改回日期 2024-01-19。张绮玲编辑。

mainly exist as independent minerals. Most of PGMs are arsenide and telluride of platinum and palladium, such as sperrylite, arsenopalladinite, kotulskite, and merenskyite, etc., which mainly distribute in silicate minerals, and secondly in sulfide edges and some of them in magnetite edges. Magmatic and hydrothermal geneses are the main types for PGMs. PGMs formed by magmatism are distributed in silicate minerals or at the edge of sulfides. The PGMs distributed in silicate are a kind of nano-cluster formed by PGEs and semi-metallic elements in the early stage. The PGMs exist in the edges of sulfide is the result of crystallization of residual melt. PGEs are enriched in some minerals of titanomagnetite-bearing clinopyroxenite as the form of isomorphism by hydrothermal processes, such as the chalcopyrite with strong hydrothermal alteration contains higher Rh, this is also consistent with the PGMs enriching in titanomagnetite-bearing clinopyroxenite.

Key words: platinum group minerals, genesis of PGMs, magmatic Pt-Pd-Ti-Fe deposit, Anyi, Yunnan

铂族元素(platinum group elements, PGEs)包括锇(Os)、铱(Ir)、钌(Ru)、铑(Rh)、铂(Pt)、钯(Pd)6种元素,根据元素的地球化学行为,分为铱族(IPGE,包括Os、Ir、Ru、Rh)和钯族(PPGE,包括Pd、Pt)(王敏芳等,2014),与金、银合称“贵金属”(姬长征等,2022),具有高强度、高密度、高熔点、高沸点、耐腐蚀等共同特性,广泛应用于催化剂、传感器、抗癌药物、电子设备制造等领域。全球铂族资源匮乏且分布不均,主要分布在南非、俄罗斯、加拿大和美国;截至2020年年底,全球已探明的铂族金属储量为69 000 t,南非为63 000 t,占90.9%;中国为365 t,仅占0.5%(USGS,2021)。

铂族元素矿床主要分为岩浆型、热液型、火山块状硫化物型和外生型,岩浆型铂族元素矿床在全球范围内无论在储量、产量上都占据最重要的地位(唐冬梅等,2008)。根据赋矿岩石类型和成矿共生元素组合将其进一步划分为铜镍型、铬铁矿型和钒钛磁铁矿型铂族元素矿床(梁有彬等,1997),均与镁铁-超镁铁质岩有关(王焰等,2020)。PGE在矿床中的赋存状态主要为独立矿物、类质同象(周姣花等,2018)。金川铜镍硫化物矿床中铂和钯元素绝大部分以独立矿物存在,少量以类质同象存在于黄铜矿、磁黄铁矿和镍黄铁矿等硫化物中(张铭杰等,2022);在铂族矿物(PGM)的研究中,认为PGM的主要类型为PGE的硫砷化物(硫砷铱矿)和砷化物(砷铂矿)、Pd的铋化物、碲化物和硒化物,以及少量其他铂族矿物(董宇等,2021);硫砷铱矿分布于橄榄石裂隙中(陈学根等,2023),含Pd矿物随镍黄铁矿和磁黄铁矿蚀变程度的增加而增加,表明了其受到热液流体作用的影响(董宇等,2021)。王坤阳等(2023)对杨柳坪矿床中铂族元素赋存状态进行了总结与研究,认为Pt、Pd以独立矿物砷铂矿、碲锑钯矿为主,极少量呈类质同象赋存于磁黄铁矿、黄铜矿中;砷铂矿主

要被磁黄铁矿包裹,部分穿切磁黄铁矿、黄铜矿,少量被橄榄石和菱镁矿包裹;碲锑钯矿大量赋存于黄铜矿、磁黄铁矿等金属硫化物裂隙中,部分被黄铜矿包裹,少量热液阶段矿物与辉砷钴矿紧密共生充填于裂隙中;铱族矿物与辉砷钴矿紧密共生。Liang等(2019;2023)对杨柳坪矿床的杨柳坪矿段和正岩子窝矿段中砷铂矿和含Pd矿物颗粒的研究表明,其主要由硫化物结晶或由富Pd-Pt半金属液滴形成的。陶琰等(2007)对金宝山铂钯矿床的研究发现,矿床中铂族元素除了以独立矿物的形式存在外,Pd在部分矿石中还以非独立矿物相赋存于镍黄铁矿和针镍矿中。红格矿床中离散的自形砷铂矿颗粒表明了其可能是从硅酸盐熔体中直接结晶,而其他被包裹在贱金属硫化物(base metal sulphides, BMS)、铁钛氧化物和硅酸盐中的含Pd矿物颗粒表明了其不太可能来自含PGE的BMS(Bai et al., 2023)。

铂族矿物赋存状态的研究,对研究矿床中PGE富集机制及矿床成因具有重要的指示意义。但是,前人研究铂族元素的赋存状态多集中在铜镍型铂族元素矿床中,而对钒钛磁铁矿型铂族矿床的研究甚少。云南牟定安益矿床是目前发现的一处大型钛磁铁矿型铂族元素矿床,赋存有超过3600万t的铁(平均品位TFe 16.75%)、约39 000 kg的铂族金属(平均品位0.35 g/t),另还伴生有可观的V₂O₅和TiO₂矿产(云南省有色地质局楚雄勘查院,2012)。铂族金属与磁铁矿共同产出,矿床中铂族元素赋存状态、及其与磁铁矿产出机制还未有研究。本文通过开展野外宏观地质特征调查和室内岩矿鉴定,采用岩石矿物自动分析识别系统(TIMA)以及LA-ICP-MS-Mapping分析方法,对安益矿床中铂族金属矿物学特征进行研究,基本查明了矿床中铂族元素的赋存状态及分布规律,初步探讨了铂族矿物成因,对研究钒钛

磁铁矿型铂族元素矿床中铂族金属富集机制与成因具有重要意义。

1 矿床地质概况

牟定安益矿床位于扬子古陆块西缘峨眉大火成岩省内带(Song et al., 2009; 2013; Yu et al., 2014), 属攀西裂谷一部分及攀西—滇中铜铁铂金成矿区域。区内出露有古元古界结晶基底龙川群(苴林岩群)的海子哨组(Pt_1h)、凤凰山岩组(Pt_1f)、路古模组(Pt_1l)、普登组(Pt_1p)等老变质岩地层; 盖层为中、新生界泥砂质细碎岩及震旦系碳酸盐岩(图1, 云南省有色地质局楚雄勘查院, 2012)。区内断裂主要为近南北向展布的攀枝花断裂、磨盘山—元谋断裂和安宁河断裂(图1)。区内岩浆活动剧烈, 以华力西期为主, 次为加里东期及印支期—燕山期, 岩性从基性、超基性至酸性岩均有。区内基性-超基性岩体主要受峨眉地幔柱的影响, 其分布范围、形成时代均与峨眉山玄武岩基本一致(图1); 受南北向断裂的影响, 这些基性-超基性岩体大多沿南北向呈带状展布; 按岩体出露的位置及其与断裂的关系, 可分为北段和南段。北段即攀西地区, 岩体多呈南北向、北东向, 呈层状杂岩体、岩盆、岩墙状产出, 其中攀枝花、红格、白马、太和、杨柳坪等镁铁-超镁铁岩体形成于二叠纪晚期(260~265 Ma)(图1, Zhong et al., 2002; Song et al., 2009, 2013; Liang et al., 2023; Bai et al., 2023); 南段主要在云南省境内, 沿元谋—绿汁江断裂的次级平行断裂呈南北向展布, 如元谋朱布、黑泥坡、猛林沟、安益等基性-超基性杂岩体(图1, Zhong et al., 2002; Song et al., 2009; 2013; 云南省有色地质局楚雄勘查院, 2012; Yu et al., 2014; Liang et al., 2023; Bai et al., 2023)。区内变质作用以中低压区域动力热流变质及浅层区域低温动力变质作用为主体, 变质岩相多为低角闪岩相—低绿片岩相。

牟定安益矿区内出露古元古宙龙川群普登组变粒岩、片麻岩、混合岩(下部), 石英片岩、板岩、大理岩, 二云及黑云片岩夹石英岩及古新统江底河组钙质泥岩、泥质粉砂岩及页岩(图2a)。断裂构造发育, 主要断裂为近南北向、北西向、北东向3组, 北东向断裂有伏龙基—凹溪河断裂、新田断裂、猛林沟—二台坡断裂、绿汁江断裂, 北西向断裂构造为成岩成矿后期平移断裂, 区内岩浆活动较为剧烈, 以印支期—燕山期基性-超基性岩为主(云南省有色地质局楚雄

勘查院, 2012)。

安益岩体呈岩墙状产出, 受新田断裂次级构造的控制, 地表出露长度840 m, 宽400 m(图2a)。岩体呈层状, 倾向南东, 斜长大于1000 m, 岩体走向北东30°左右。据岩体的岩相带, 下盘从含二长单辉橄榄岩→含二长单辉岩→钛磁铁矿单辉岩→暗色钛磁铁矿二长辉长岩→暗色闪辉二长岩→正长闪辉二长岩(图2a、b), 各带间均为渐变接触, 互不穿插。矿区矿化主要在岩体整个中上部的含钛磁铁矿单辉岩中(图2b), 其上部为含钛磁铁矿, 下部为铂钯矿(图3)。岩体呈正常系列的基性-超基性岩, 构成连续分异系列, 属铁质超基性岩。含二长单辉岩、钛磁铁矿单辉岩组成岩体的主体, 约占总岩体的80%以上(云南省有色地质局楚雄勘查院, 2012)。

铂族金属矿体主要受岩体控制, 矿化体上部为铁矿体, 下部为铂钯矿体(图3)。铂钯矿体位于岩体中部的钛磁铁矿单辉岩底部和含二长单辉岩顶部, 呈较厚的层状产出, 根据矿体中铂钯品位的高低将矿层分为上部贫铂、铁矿带, 中部铂、铁矿带, 下部贫铂矿带(图2b, 图3, 云南省有色地质局楚雄勘查院, 2012)。

安益矿床中矿石结构主要有自形-半自形粒状、海绵陨铁结构、骸晶结构、他形粒状、文象结构等, 在钛磁铁矿单辉岩中辉石堆晶结构明显(图4a), 矿石构造主要有星点状、散点浸染状、块状、网脉状、条带状、砂土状等。矿床受热液蚀变较为严重, 常发生绿泥石化(图4b、c)。矿石矿物主要为氧化物, 少量的硫化物。氧化物主要有磁铁矿、钛磁铁矿, 少量的赤铁矿、褐铁矿; 硫化物主要有黄铁矿、磁黄铁矿, 微量黄铜矿。脉石矿物以辉石、斜长石、角闪石、黑云母为主, 少量橄榄石、绿泥石、绢云母、榍石等(图4c、d)。

2 样品与分析方法

本次系统采集了安益矿床钻孔ZK1101和ZK0001的矿石样品共36件, 位置见图3。其中有23件样品采自钛磁铁矿单辉岩, 辉石堆晶结构明显(图4a), 主要由单斜辉石、钛磁铁矿组成, 含少量的黑云母、角闪石、黄铜矿、黄铁矿等矿物, 辉石自形程度高; 有13件样品来自于含二长单辉岩, 主要由单斜辉石和少量斜长石组成, 蚀变严重(图4b)。

样品利用西安矿谱地质勘查技术有限公司的矿物定量分析系统(捷克泰思肯TIMA3 X GHM)完

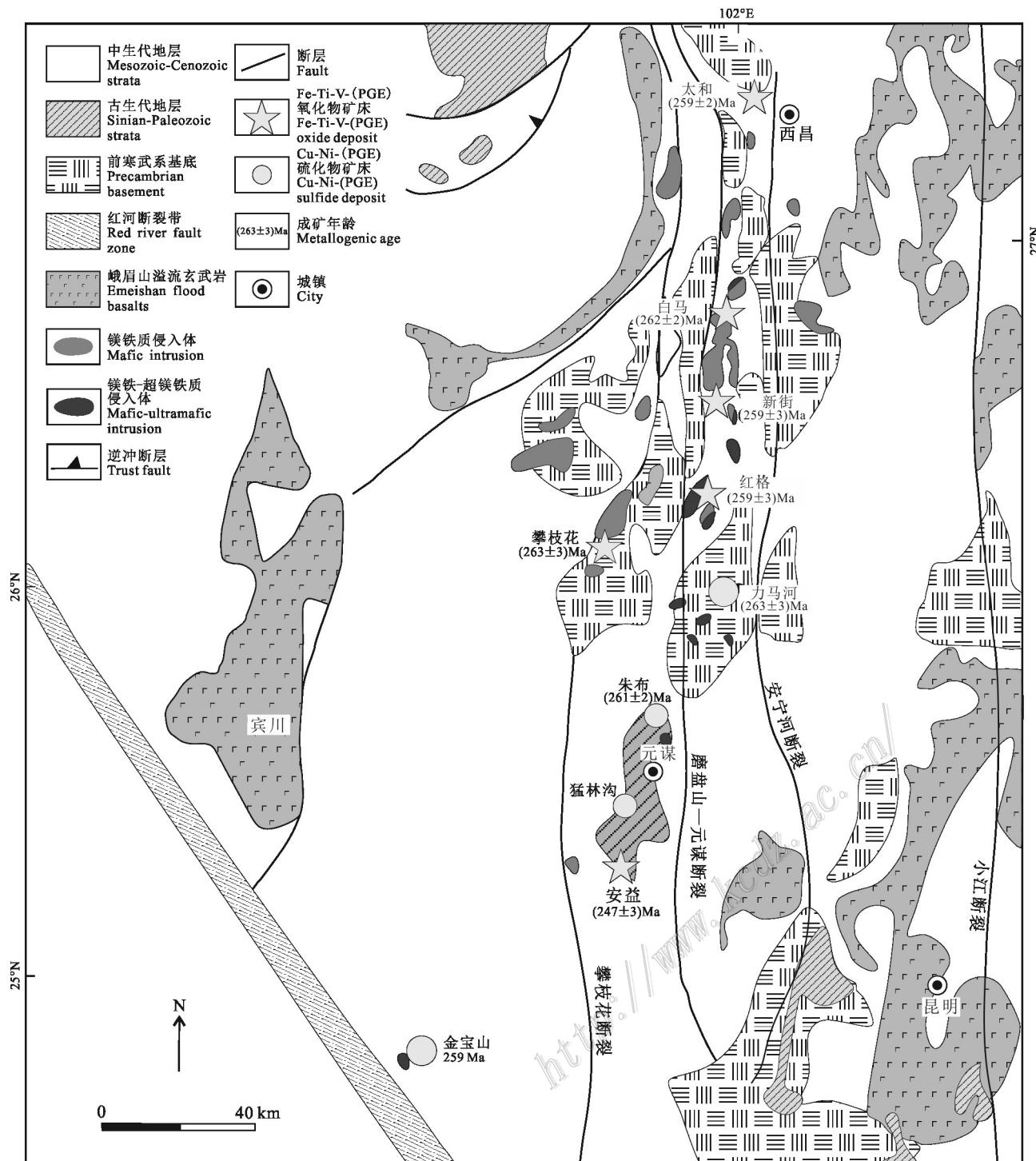


图1 峨眉山大火成岩省内带区域地质简图和基性-超基性岩体出露特征(据 Song et al., 2009 修改)

Fig. 1 The simplified geological map of the inner zone of the Emeishan large igneous province and the outcrops of the mafic-ultramafic intrusions (modified after Song et al., 2009)

成,该系统由TESCAN MIRA 3扫描电镜和包括4个高通硅漂移能谱探测器(EDAX Element 30)在内的9个探测器组成。使用亮相搜索功能寻找铂族矿物,

TIMA亮相搜索分析模式可快速获取高亮相的矿物数据,有效识别稀少细微的金、银、铂族、稀有、稀散和稀土元素。通过亮相搜索出来的矿物,再通过能

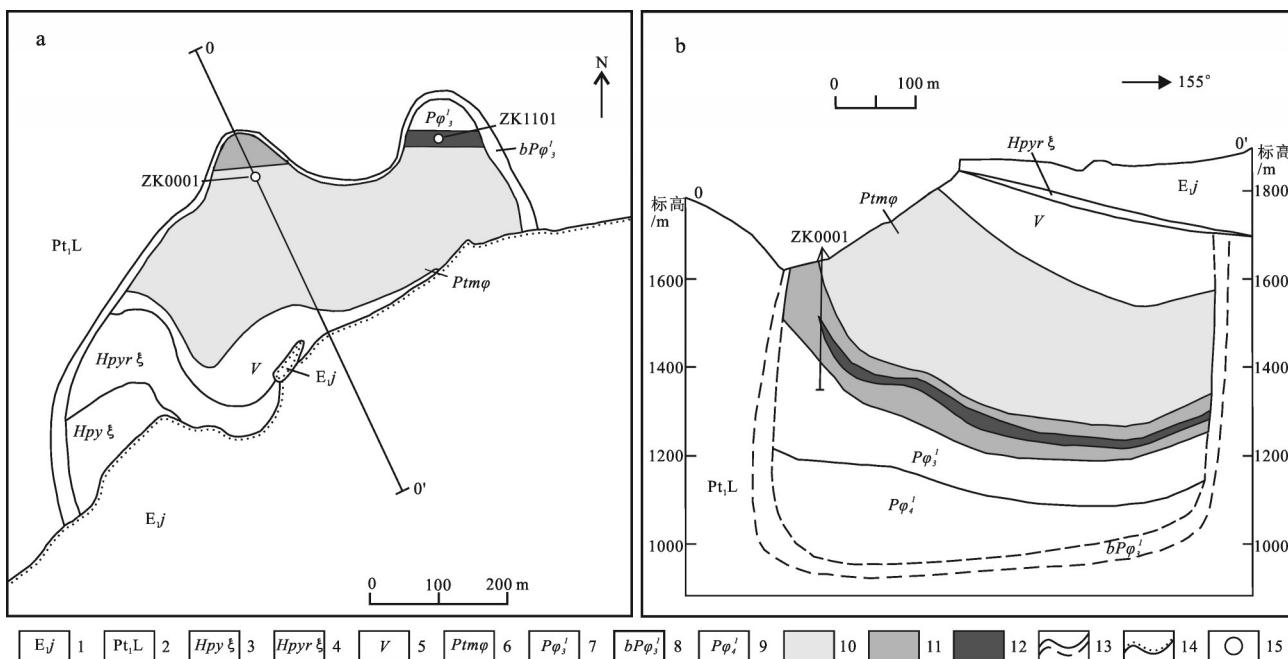


图2 牟定安益矿床地质图(a)及0-0'线剖面图(b)(据杨宗良等,2013修改)

1—古新统江底河组钙质泥岩、泥质粉砂岩及页岩;2—中元古界龙川岩群普登组石英片岩、石英岩、片麻岩、大理岩;3—正长闪辉二长岩;4—暗色闪辉二长岩;5—暗色钛磁铁矿二长辉长岩;6—铁磁铁矿单辉岩;7—含二长单辉岩;8—边缘含二长单辉岩;9—含二长单辉橄榄岩;10—铁矿体;11—铂钯矿体;12—铂钯高品位矿体;13—地质界线/推测岩体界线;14—不整合地质界线;15—钻孔位置

Fig. 2 Geological map of the Anyi deposit, Mouding County (a) and geological section at line 0-0' through the deposit (b)

(modified after Yang et al., 2013)

1—Calcareous mudstone, argillaceous siltstone and shale of Paleocene Jiangdihe Formation; 2—Quartz schist, quartzite, gneiss and marble of Pudeng Formation of Middle Proterozoic Longchuan Group; 3—The syenite amphibole pyroxene monzonite; 4—The dark amphibole pyroxene monzonite; 5—The dark titanomagnetite-bearing monzogabbro; 6—The titanomagnetite-bearing clinopyroxenite; 7—Feldspar-bearing clinopyroxenite; 8—Feldspar-bearing clinopyroxenite in edge; 9—Feldspar-bearing clinopyroxene peridotite; 10—Iron ore body; 11—Platinum-palladium ore body; 12—High-grade platinum-palladium ore body; 13—Geological boundary/inferred intrusion boundary; 14—Unconformable geological boundary; 15—Location of drill holes

谱测点进一步辨识矿物。测试过程中为高真空模式,加速电压为25 kV,电流为9 nA。其中,电流和BSE信号强度使用铂法拉第杯自动程序校准,EDS信号使用Mn标样校准。TIMA3软件系统将每个测试点的BSE和EDS数据自动进行统计、对比和拟合,通过相分割算法和谱图数据库匹配,从而区分出不同的矿物相并识别矿物。详细的分析方法见陈倩等(2021)。

LA-ICP-MS Mapping分析在国家地质实验测试中心完成。NWR 193 μm激光剥蚀系统配备了Coherent Excistar 200准分子激光器和安捷伦7900型四极杆电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)。使用3 μm/s、50 μm的直径线以3.5 J/cm²扫描NIST 612标样进行调试,重复频率为10 Hz。使用直径100 μm的线扫描在NIST 610标样进行了校准。样品采用直径为25 μm、重复频率为20 Hz、流量为4 J/cm²的平方线进行

分析,每条线平行,线宽与激光剥蚀束斑大小一致。具体的分析方法详见Zhao等(2023)。扫描区域的大小如图6所示。原始数据和图像处理利用IOLITE软件完成(版本4.5.1)(Paton et al., 2011)。

3 结 果

3.1 TIMA结果

通过TIMA能谱结果推断出PGM种类共14种,共55颗(表1);粒度1~13 μm,多数为1~4 μm,极少数>10 μm;多数独立分布于硅酸盐矿物中,其余分布在黄铁矿、黄铜矿、镍黄铁矿、钛铁矿、磁铁矿或其他铂族矿物附近。铂族矿物分别为砷铂矿(16颗)、黄碲铂矿(11颗)、斜碲铂矿(7颗)、砷钯矿(4颗)、自然钯(5颗)、砷碲钯矿(3颗)、碲钯矿(1颗)、砷碲铂矿(1颗)、锑钯矿(2颗)、铋钯矿(1颗)、等轴砷锑

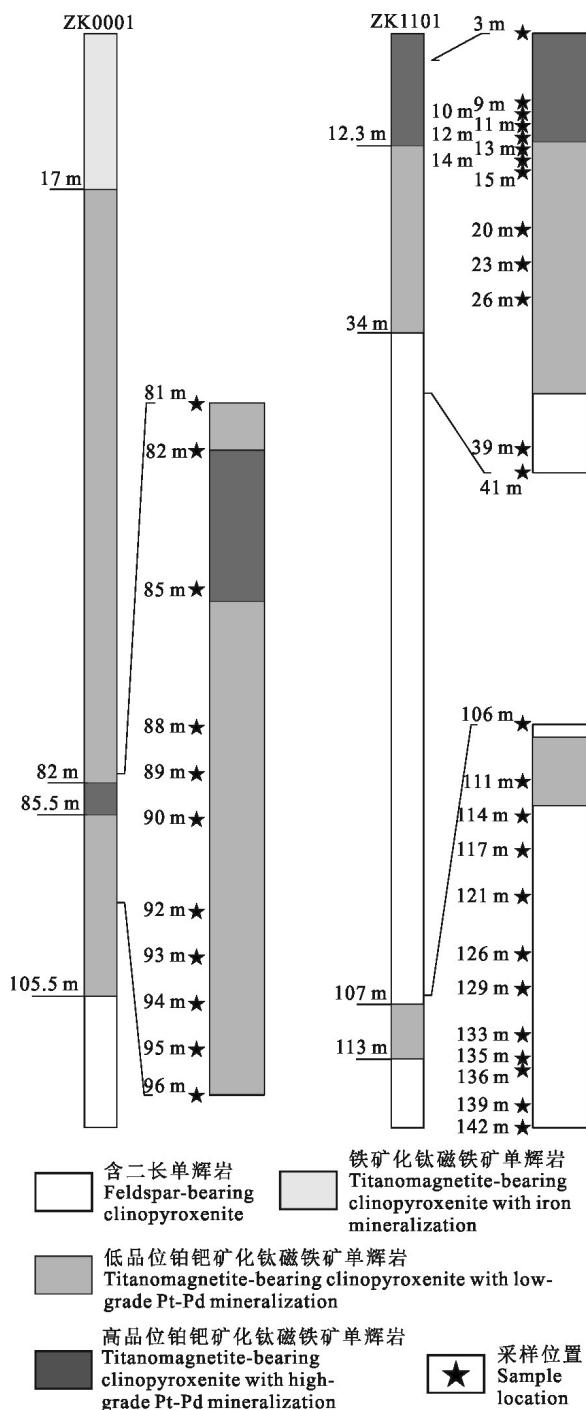


图3 安益岩体中ZK0001和ZK1101钻孔柱状图
Fig. 3 The loggings of drill hole ZK0001 and ZK1101 in Anyi intrusion

钯矿(1颗)、帕碲铅钯矿(1颗)、自然铂(1颗)、Pt-Pd合金(1颗)矿物。安益矿床中铂族矿物分布不均一,主要分布在钛磁铁矿单辉岩和含二长单辉岩中(表1)。

砷铂矿为本次发现数量最多的铂族矿物,主要呈粒状,个别呈长条状,多与其他铂族矿物共生(表

1),或独立赋存在硅酸盐矿物中(图5),未发现与硫化物共生的砷铂矿。铂族矿物能谱点分析结果显示,砷铂矿中 $w(\text{Pt})$ 在47.21%~54.94%之间, $w(\text{As})$ 在40.26%~52.79%之间,部分含有少量Pd(表2)。

黄碲钯矿粒径多为2~4 μm ,多数呈粒状,个别呈长条状,独立分布在硅酸盐矿物中或与砷铂矿、镍黄铁矿、黄铜矿、钛铁矿共生(图5)。铂族矿物能谱点分析结果显示,黄碲钯矿中 $w(\text{Pd})$ 在39.27%~45.46%之间, $w(\text{Te})$ 在39.08%~51.63%之间, $w(\text{Bi})$ 4.65%~21.42%之间。碲钯矿中 $w(\text{Pd})$ 在36.28%~58.51%之间, $w(\text{Te})$ 在41.49%~63.72%之间(表2)。

3.2 LA-ICP-MS Mapping结果

大量的分配系数实验和分离的硫化物测试都表明PGE容易进入硫化物而主要受硫化物控制(倪善芹等,2007; Liang et al., 2023; Bai et al., 2023),故在钛磁铁矿单辉岩中选择硫化物周围且可能含有PGM的区域进行面扫描。

在20个含黄铁矿、黄铜矿、磁黄铁矿、镍黄铁矿的区域中共扫描出2个含PGM或PGE的区域(图6a,b),结果分别对应图6c,d。图6a主要为黄铜矿,在黄铜矿上分布有数个亮度较高的其他金属矿物,通过扫描识别出Pd-Sb-Bi-Te矿物,Rh在黄铜矿中含量较高(图6c)。图6b为黄铜矿与黄铁矿共生的区域,扫描结果显示Rh在黄铜矿中含量高(图6d)。

4 铂族矿物成因初探

安益矿床中铂族矿物主要为Pt和Pd的砷化物与碲化物,其次是钯的独立矿物,少见铂族元素的硫化物和其他合金。铂族矿物主要赋存于硅酸盐矿物中,其次赋存于硫化物边缘,部分赋存于磁铁矿边缘(表3),未发现被包含于硫化物中的铂族矿物。

4.1 岩浆成因

岩浆成因的铂族矿物可从形态、矿物组合以及分布情况等特征来识别(Bai et al., 2023)。如喀拉通克铜镍硫化物矿床中发现的铂族矿物组合具铜镍硫岩浆硫化物矿床的典型特征,铂族矿物以Pt、Pd、Ni的碲化物、铋化物固溶体系矿物为主,矿物组合和相图分析指示了多数铂族矿物为岩浆熔离成因,其中铋碲钯矿、等轴碲铋钯矿多分布在硫化物颗粒中或者粒间(王建中等,2011)。杨柳坪矿床中岩浆成因的铂族矿物主要分布在硫化物边缘或被包裹其中(Liang et al., 2023)。

形成PGE矿床的公认模型几乎完全是基于其高

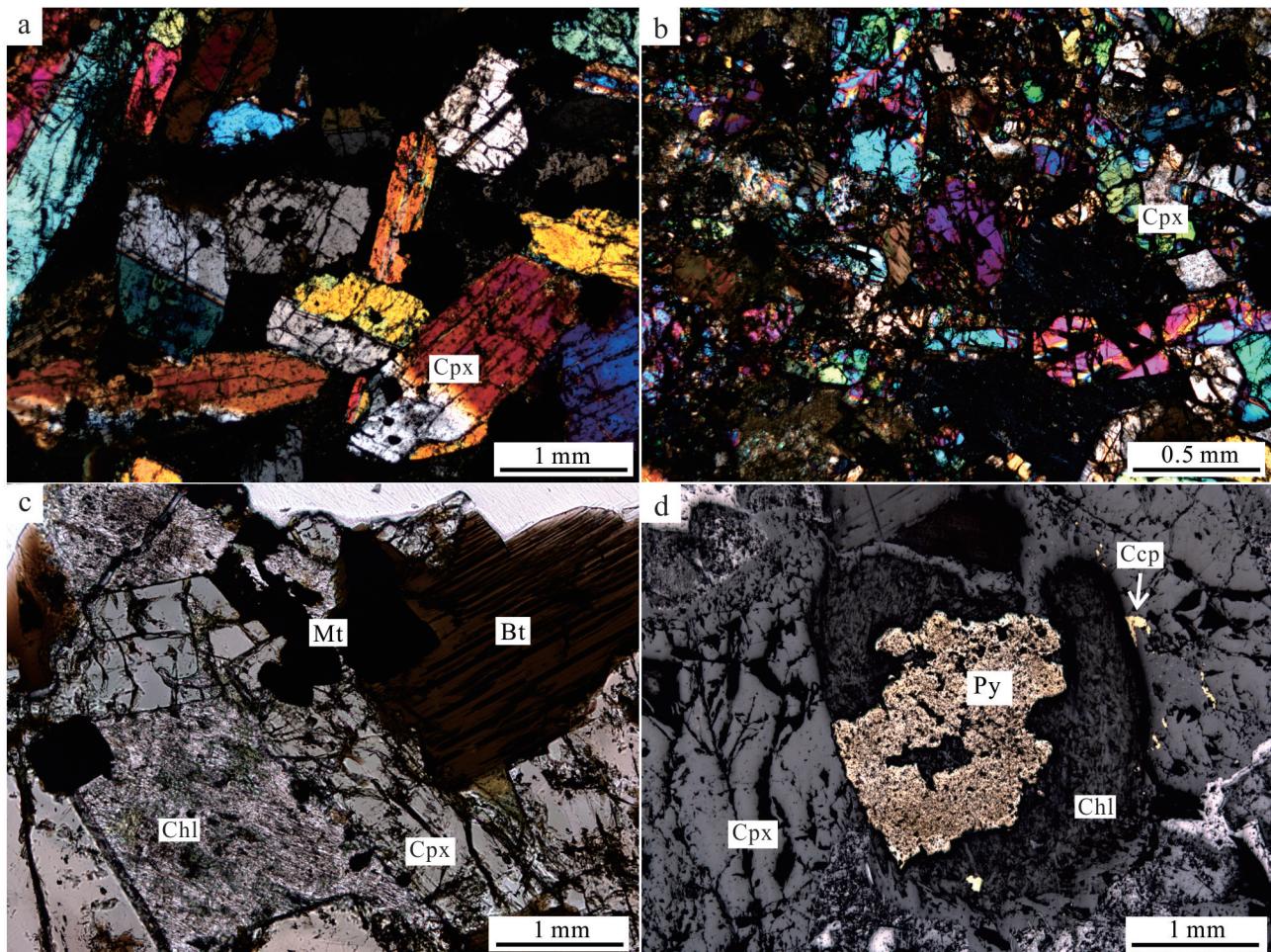


图4 安益岩体中矿物显微照片

a. 钛磁铁矿单辉岩中的辉石堆晶结构;b. 含二长单辉岩蚀变严重;c. 绿泥石化;d. 少量硫化物,如黄铁矿、黄铜矿等
Cpx—单斜辉石;Py—黄铁矿;Ccp—黄铜矿;Chl—绿泥石;Mt—磁铁矿;Bt—黑云母

Fig. 4 The microphotographs of rocks from the Anyi intrusion

a. The pyroxene cumulatec texture in titanomagnetite-bearing clinopyroxenite; b. Feldspar-bearing clinopyroxenite is altered strongly; c. Chloritization; d. A small amount of sulfides such as pyrite, chalcopyrite, et al.
Cpx—Clinopyroxene; Py—Pyrite; Ccp—Chalcopyrite; Chl—Chlorite; Mt—Magnetite; Bt—Biotite

硫化物/硅酸盐分配系数下建立的(Anenburg et al., 2016)。硅酸盐熔体和硫化物熔体系统实验表明,铂族元素在硫化物熔体与硅酸盐熔体间的分配系数高达 $10^4\sim 10^6$ (Mungall et al., 2014),PGE在硅酸盐熔体内为不相容元素,在硅酸盐熔体与硫化物熔体的平衡系统内会强烈富集于硫化物熔体内,故PGE要么作为贱金属硫化物中的微量元素,要么作为PGM从最初富含PGE的硫化物相结晶;所以,铂族元素往往与硫化物相伴相生。岩浆在演化过程中,依据结晶顺序的早晚形成不同的熔体相和硫化物相,其中单硫化物固熔体(MSS)最先分离出来,接着形成晚结晶的中间硫化物固熔体(ISS)。由于Ir、Ru、Rh具有

较高的MSS/硫化物分配系数(分别是10、9、3),而Pt、Pd具有较低的MSS/硫化物分配系数(分别是0.14、0.12)(Chen et al., 2013),所以Ir、Ru、Rh在分配时倾向于进入早期结晶的单硫化物固熔体(MSS),而Pt、Pd却会选择富集在残余硫化物固熔体中(Barnes et al., 1997; Pang et al., 2010)。随着温度继续降低,硫化物熔体中分离出低熔点亲铜元素熔体,即As、Sb、Bi、Hg、Pb、Se、Te、Tl、Sn等低熔点亲铜元素在成矿过程中形成的熔体,对PGE高效富集沉淀起到重要的桥梁作用(刘家军等,2021)。随着温度持续下降,ISS最终分解为黄铜矿和方黄铜矿,MSS最终分解为镍黄铁矿和磁黄铁矿(Barnes et al.,

表1 安益矿床铂族矿物统计表

Table 1 The statistics of platinum group minerals in Anyi deposit

矿物编号	岩性	矿物名称	矿物形态	粒径大小/ μm	矿物组合、赋存状态
Pd-1		黄碲钯矿	半自形长条状	8	赋存在硅酸盐矿物中
Pd-2		黄碲钯矿	他形粒状	4	与镍黄铁矿共生
Pd-3		黄碲钯矿	他形粒状	4	赋存在硅酸盐矿物中
Pd-4		斜碲钯矿	他形粒状	4	赋存在黄铁矿和黄铜矿缝隙中,与砷铂矿共生
Pd-5		斜碲钯矿	他形粒状	2	与砷铂矿共生
Pd-6		黄碲钯矿	半自形粒状	3	与黄铜矿共生
Pd-7		黄碲钯矿	半自形粒状	4	与钛铁矿共生
Pd-8		黄碲钯矿	他形粒状	4	与砷铂矿共生
Pd-9		自然钯	他形粒状	2	赋存在硅酸盐矿物中
Pd-10		斜碲钯矿	他形粒状	3	与黄铁矿共生
Pd-11		斜碲钯矿	他形粒状	2	与黄铁矿共生
Pd-12		自然钯	他形粒状	2	赋存在硅酸盐矿物中
Pd-13		碲钯矿	他形粒状	2	与黄铜矿共生
Pd-14		黄碲钯矿	他形短柱状	3	与砷铂矿共生
Pd-14-1		砷铂矿	他形粒状	1	与黄碲钯矿共生
Pd-15		斜碲钯矿	他形粒状	2	与磁铁矿共生
Pd-16		锑钯矿	长条状	6	赋存在硅酸盐矿物中
Pd-17		砷钯矿	他形粒状	1	与黄铜矿共生
Pd-18		砷碲钯矿	他形粒状	2	赋存在硅酸盐矿物中
Pd-19		斜碲钯矿	他形	4	与黄铁矿、砷铂矿共生
Pd-21		斜碲钯矿	他形	2	与砷铂矿、黄铜矿共生
Pd-22		自然钯	半自形粒状	1	赋存在硅酸盐矿物中
Pd-24	钛磁铁矿	砷钯矿	他形粒状	1	与黄铜矿共生
Pd-25	单辉岩	砷钯矿	他形粒状	1	与黄铜矿共生
Pd-26		自然钯	他形粒状	1	与砷铂矿共生
Pd-27		黄碲钯矿	自形粒状	1	赋存在硅酸盐矿物中
Pd-29		帕碲钯矿	他形	2	与钛铁矿共生
Pd-30		砷碲钯矿	半自形粒状	2	与硫砷钴矿共生
Pd-31		黄碲钯矿	他形	2	赋存在硅酸盐矿物中
Pd-32		砷钯矿	自形粒状	1	与钛铁矿共生
Pd-33		砷碲钯矿	半自形粒状	1	与黄铁矿、黄铜矿共生
Pd-34		砷碲铂钯矿	他形	1	赋存在硅酸盐矿物中
Pd-36		等轴砷锑钯矿	半自形粒状	1	与钛铁矿共生
Pt-8		砷铂矿	自形粒状	2	赋存在硅酸盐矿物中
Pt-9		砷铂矿	半自形粒状	2	赋存在硅酸盐矿物中
Pt-5		砷铂矿	半自形粒状	2	与砷铂矿共生
Pt-3		砷铂矿	自形粒状	3	与钛铁矿共生
Pt-12		砷铂矿	他形粒状	2	与砷铂矿共生
Pt-2		砷铂矿	半自形粒状	4	赋存在硅酸盐矿物中
Pt-7		砷铂矿	半自形粒状	3	与钙铁榴石共生,赋存在硅酸盐矿物中
Pt-6		砷铂矿	自形粒状	2	与铁铝榴石共生,赋存在硅酸盐矿物中
Pt-0		自然铂	半自形长条状	13	赋存在硅酸盐矿物中
Pt-11		砷铂矿	他形粒状	1	与钙铁榴石共生,赋存在硅酸盐矿物中
Pd-4-Pt		砷铂矿	半自形粒状	1	与黄碲钯矿共生
Pd-19-Pt		砷铂矿	半自形粒状	1	与黄铁矿、碲钯矿共生
Pd-21-Pt		砷铂矿	半自形粒状	1	与黄铜矿、碲钯矿共生
Pd-35		铋钯矿	他形粒状	1	赋存在硅酸盐矿物中
Pd-23		黄碲钯矿	半自形粒状	2	赋存在硅酸盐矿物中
Pd-b		锑钯矿	半自形粒状	1	赋存在硅酸盐矿物中
Pt-1	含二长单	砷铂矿	自形长条状	10	与砷碲钯矿共生
Pt-4	辉岩	砷铂矿	半自形粒状	4	与砷铂矿共生
Pt-a		Pd-Pt合金	半自形粒状	2	赋存在硅酸盐矿物中
Pd-20		自然钯	半自形粒状	2	与黄铜矿共生
Pt-10		砷铂矿	半自形粒状	2	与黄碲钯矿共生
Pd-5-114		黄碲钯矿	半自形粒状	4	与砷铂矿共生

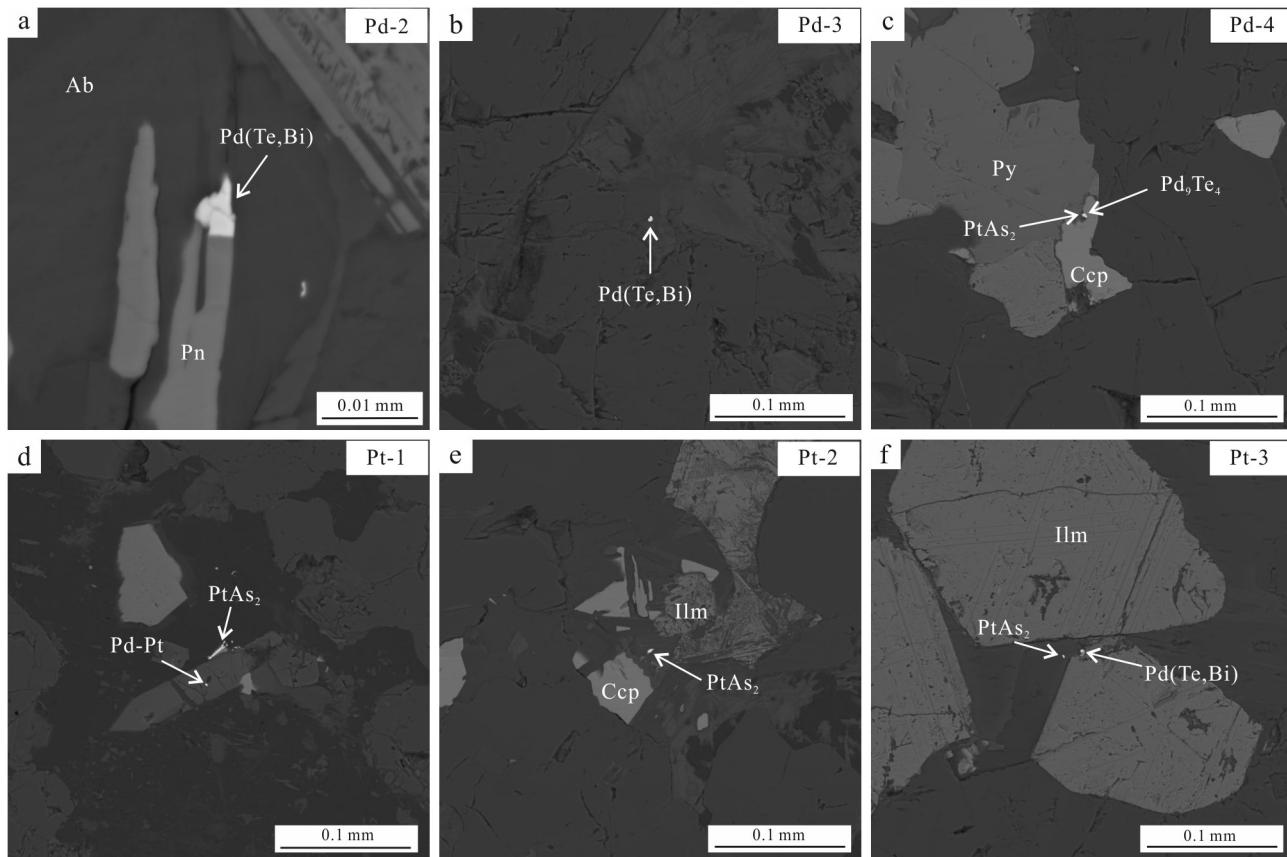


图5 安益矿床中铂族矿物特征

a. 黄碲钯矿与镍黄铁矿共生; b. 黄碲钯矿赋存在硅酸盐矿物中; c. 斜碲钯矿、砷铂矿与黄铁矿、黄铜矿共生; d. 砷铂矿与Pd-Pt合金分布在硅酸盐矿物中; e. 砷铂矿赋存在硅酸盐矿物中; f. 分布在钛铁矿边缘的黄碲钯矿与分布在硅酸盐中的砷铂矿
Ab—钠长石; Pn—镍黄铁矿; Ccp—黄铜矿; Py—黄铁矿; IIm—钛铁矿; PtAs₂—砷铂矿; Pd (Te, Bi)—黄碲钯矿; Pd₉Te₄—斜碲钯矿; Pd-Pt—Pd-Pt合金

Fig. 5 The characteristics of PGMs in Anyi deposit

a. Kotulskite is associated with pentlandite; b. Kotulskite is distributed in silicate minerals; c. Kotulskite and sperrylite are associated with pyrite and chalcopyrite; d. Sperrylite and Pd-Pt alloy are distributed in silicate minerals; e. Sperrylite is distributed in silicate minerals; f. Kotulskite is distributed in the edge of ilmenite and Sperrylite is distributed in silicate minerals
Ab—Albite; Pn—Pentlandite; Ccp—Chalcopyrite; Py—Pyrite; IIm—Ilmenite; PtAs₂—Sperrylite; Pd (Te, Bi)—Kotulskite; Pd₉Te₄—Telluropalladinite; Pd-Pt—Pd-Pt alloy

1999)。在硫化物熔体固化过程中,因IPGE(Os、Ir、Ru、Rh)对早结晶的单硫化物固熔体(MSS)相容而富集在MSS及其产出的磁黄铁矿和镍黄铁矿中,但PPGE(Pt、Pd)与LMCE与对MSS和ISS均不相容,故富集于残余硫化物熔体中,且在硫化物边缘结晶形成PGM(Godel et al., 2010; Helmy et al., 2021; 刘家军等,2021)。安益矿床中未发现被包裹于BMS、铁氧化物中的PGM,则PGM的结晶是晚于BMS和铁氧化物矿物的。在本次研究中发现的55颗PGM中,有30%的PGM与硫化物相关,分布在硫化物边缘(表3),则这部分PGM可能与富集在残余硫化物

熔体中的Pt和Pd相关。

安益矿床中的PGM主要为铂和钯的砷化物、碲化物,显示出As、Te等元素与安益矿床中PGM的形成有关。近年的实验岩石学研究表明,PGE的配分行为除了受配分系数控制外,可能还受到非平衡动力学和纳米尺度效应控制(即金属纳米团簇的影响)(González-Jiménez et al., 2018)。换言之,PGE与硫化物熔体之间的联系除与化学过程有关之外,还与物理过程有关。金属团簇是PGE在岩浆中的一种存在形式,像Te、Sb、Bi等半金属元素是Pt和Pd的有效络合剂,PGE可以与S、As、Te、Sb结合而形成稳定的

表 2 安益矿床铂族矿物能谱分析结果和矿物定名
Table 2 The TIMA analysis results of platinum group minerals in Anyi deposit

矿物编号	w(B)/%					矿物名称
	Pd	Pt	As	Te	Bi	
Pd-1	39.27	—	—	39.31	21.42	黄碲钯矿
Pd-2	43.72	—	—	51.63	4.65	黄碲钯矿
Pd-3	43.33	—	—	48.42	8.25	黄碲钯矿
Pd-5	45.46	—	—	39.08	15.45	黄碲钯矿
Pd-6	43.32	—	—	47.88	8.80	黄碲钯矿
Pd-4	58.51	—	—	41.49	—	斜碲钯矿
Pd-13	36.28	—	—	63.72	—	碲钯矿
Pt-1	6.31	47.51	46.18	—	—	砷铂矿
Pt-2	—	47.21	52.79	—	—	砷铂矿
Pt-3	—	52.46	47.54	—	—	砷铂矿
Pt-5	12.03	47.71	40.26	—	—	砷铂矿
Pt-6	—	54.94	45.06	—	—	砷铂矿

注:“—”为低于检测线,表3同。

表 3 安益矿床铂族矿物接触关系统计表
Table 3 The contact relation statistics between PGM minerals in Anyi deposit

矿物名称	赋存在硫化物边缘	赋存在硅酸盐矿物中	赋存在铁氧化物边缘	合计
砷铂矿	3	12	1	16
黄碲钯矿	2	8	1	11
斜碲钯矿	5	1	1	7
砷钯矿	3	—	1	4
自然钯	1	4	—	5
砷碲钯矿	1	1	—	2
锑钯矿	—	2	—	2
碲钯矿	1	—	—	1
砷碲铂钯矿	—	1	—	1
铋钯矿	—	1	—	1
等轴砷锑钯矿	—	—	1	1
帕碲铂钯矿	—	—	1	1
自然铂	—	1	—	1
Pt-Pd	—	1	—	1
合计	17	32	6	55

纳米颗粒,掺入到硫化物熔体或铬铁矿中;所以,Pt 和大量的 Pd 都不会进入高温硫化物的晶格(Tredoux et al., 1995; Helmy et al., 2007)。纳米颗粒可以作为一种运输 PGE 的手段,其浓度比硅酸盐岩浆中溶解的 PGE 高得多;由于体积小,通常以悬浮液的形式携带,不会分馏或机械沉降(Anenburg et al., 2016)。因此,一些半金属元素如 As、Te、Sb、Bi 等元素的存在会使 PGE 不以类质同象的形式赋存在硫化

物中,所以安益矿床中的 PGE 主要以 PGM 的形式存在可能是受这些半金属元素的影响。

砷铂矿是本次研究中发现最多的铂族矿物,多为半自形-自形;且 16 颗砷铂矿中有 12 颗(占 75%)分布在硅酸盐中(表 3)。Helmy 等(2013)通过高温淬火实验证明,Pt 和 As 在达到 Pt-As 饱和之前就自动组成纳米颗粒,离散的砷铂矿以稳定相的形式存在。Pt 纳米团簇颗粒在高温硅酸盐和硫化物熔体中可以作为孤立的难熔相进行物理分馏。在高温下,富铂纳米颗粒可以在高温硫化物熔体中形成或稳定,而 Pt-As 纳米化合物优先在硫化物熔体中形成(González-Jiménez et al., 2019)。另外,在硫化物熔体分异过程中,Pt 不相容于 BMS,故 Pt 通常与 As 结合形成独立的砷铂矿。研究表明,含 As 的铂族矿物可形成于硫化物熔体演化的各个阶段(Helmy et al., 2017)。所以,安益矿床中砷铂矿是 Pt 与 As 结合后稳定,在晚期硫化物熔体降温分异过程中形成;这也与本次工作未发现砷铂矿包含于 BMS 中相一致。

综上所述,安益矿床中早期富集在硅酸盐熔体中的 PGE 与半金属元素(如 As、Te、Sb、Bi)形成稳定的纳米团簇颗粒并随着岩浆演化逐渐形成矿物颗粒,被结晶的硅酸盐矿物所包裹;而富集在残余硫化物熔体中的 Pt、Pd 则在硫化物边缘结晶形成了 PGM。

4.2 热液成因

岩浆作用通常是导致大多数铂族金属矿床形成的必要因素,而岩浆期后的热液作用对 PGE 迁移、沉淀以及成矿也有着极大的贡献(严海波等,2020;张铭杰等,2022)。实验岩石学研究表明,PGM 在氧化性和还原性热液下都能溶解(Vatin-Perignon et al., 2000)。严海波等(2020)研究总结了铂族元素在富 Cl⁻、HS⁻、OH⁻ 和 NH₃ 流体中的溶解度及影响因素,指出 PGE 在富 Cl⁻ 流体中溶解度较大,而在富 HS⁻ 流体中溶解度较小;PGM 与 Cl⁻、HS⁻、OH⁻、NH₃ 组成的络合阴离子团的稳定性受流体的温度、氧逸度、离子浓度、pH 值等诸多因素影响。

热液成因形成的铂族矿物在矿物结构、化学成分上有显著特征。董宇等(2021)对金川矿床中不同类型、不同蚀变程度的矿石中的 PGM 类型、数量、赋存状态及寄主矿物研究得出,随着蚀变程度的增加,PGM 的数量也显著增加;热液成因的铋碲钯矿赋存于镍黄铁矿裂隙内,与次生磁铁矿伴生,部分呈不规则状产出。另外,热液成因的 PGM 与岩浆成因的 PGM 在成分上也存在差异,如热液成因的铋钯矿更倾向于含有更高的 Te 含量

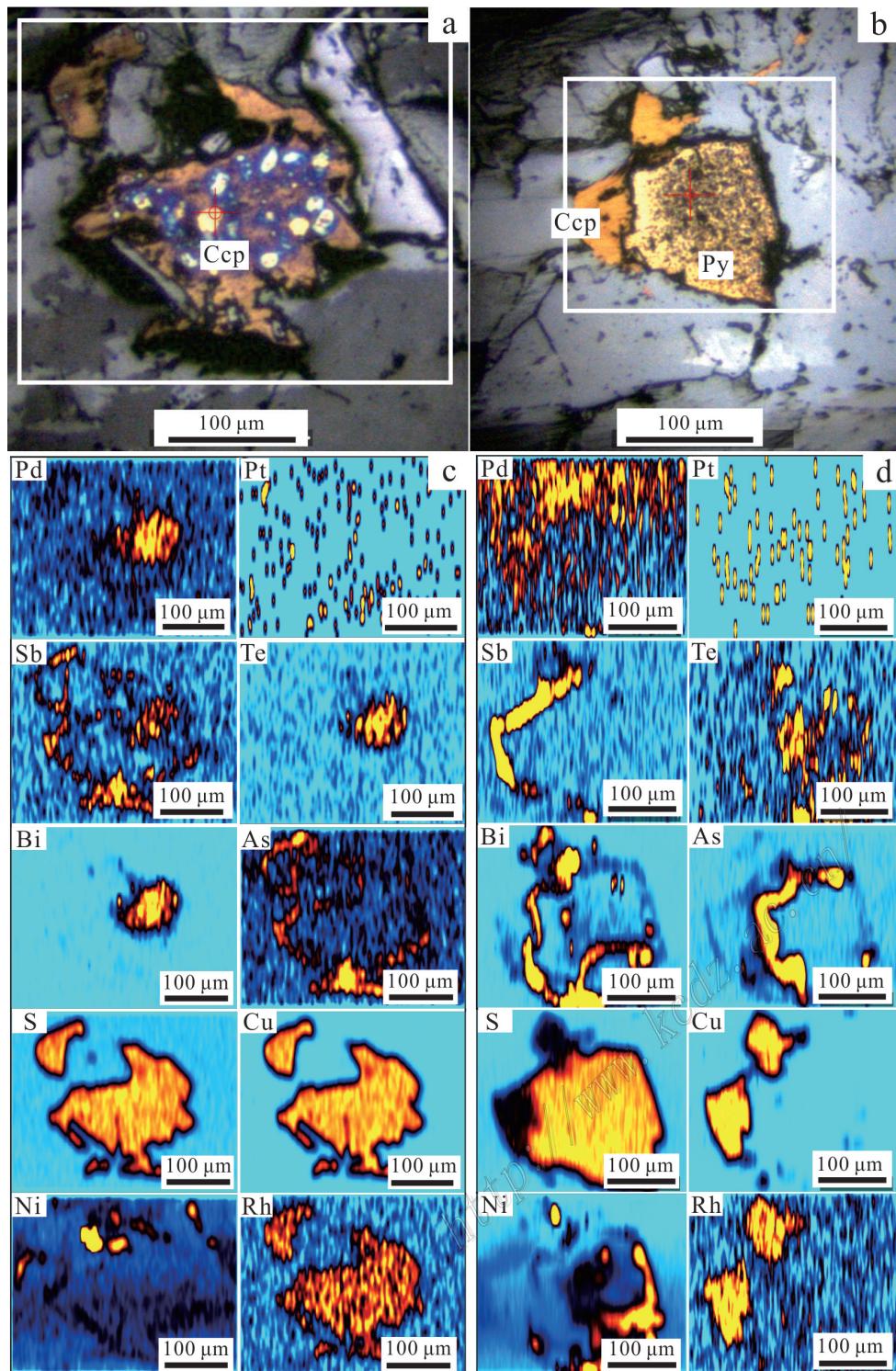


图6 安益矿床LA-ICP-MS mapping矿物面扫描区域及其结果

a. 黄铜矿面扫描区域; b. 黄铜矿与黄铁矿共生的面扫描区域; c. 黄铜矿面扫描结果; d. 黄铜矿与黄铁矿共生的面扫描结果
Ccp—黄铜矿; Py—黄铁矿

Fig. 6 The area of LA-ICP-MS mapping and their results in Anyi deposit

a. The mapping area for chalcopyrite; b. The mapping area for chalcopyrite and pyrite; c. The mapping results for chalcopyrite; d. The mapping results for chalcopyrite and pyrite
Ccp—Chalcopyrite; Py—Pyrite

(Campos-Alvarez et al., 2012); Pd 与 Se 在低 pH 值的氧化流体中活动性大(Prichard et al., 2013), 含 Se 的 PGM 的出现暗示了其为热液成因。

安益矿床中发生较为强烈的热液蚀变作用, 如绿泥石化、蛇纹石化等(图 4a~d), 且多数铂族矿物与绿泥石化共生, 表明其受过流体作用改造(图 5)。安益矿床中 PGM 大多赋存在钛磁铁矿单辉岩中, 而含二长单辉岩中的 PGM 数量远低于钛磁铁矿单辉岩中的; 这与含二长单辉岩受蚀变作用明显强于钛磁铁矿单辉岩一致(图 4); 因此, PGM 在钛磁铁矿单辉岩和含二长单辉岩中的差异性富集可能是受到热液作用的影响。在金川矿床中, 其 PGM 的数量是随蚀变程度的增加而增加的; 但是, 在安益矿床中, 其热液作用主要体现在铂族矿物中某种元素含量的差异; 在强烈的热液蚀变作用下, PGE 更倾向于以类质同象的形式分布在硫化物中。在图 6c,d 中, Rh 主要分布在黄铜矿中, 这部分黄铜矿边缘呈明显的溶蚀结构, 指示黄铜矿中 Rh 含量的增加可能是流体作用改造的结果。所以, 安益矿床可能经历了多期次不同程度的热液作用; 早期的热液作用将 PGE 从含二长单辉岩中带出, 集中分布在钛磁铁矿单辉岩中; 晚期强烈的热液蚀变作用使得 Rh 以类质同象形式赋存于黄铜矿中。

5 结 论

(1) 安益矿床中铂族元素主要以独立矿物(铂族矿物)的形式存在, 少量以类质同象形式赋存于其他矿物相中。

(2) 铂族矿物主要为铂和钯的砷化物和碲化物, 集中产于钛磁铁矿单辉岩中, 主要分布在硅酸盐矿物中, 其次分布在硫化物颗粒边缘。

(3) 铂族矿物成因有岩浆成因和热液成因; 在岩浆阶段, 早期 PGE 与半金属元素形成的稳定纳米团簇颗粒, 随岩浆演化逐渐形成矿物颗粒, 最终被结晶的硅酸盐矿物包裹; 分布在硫化物边缘的铂族矿物是残余熔浆结晶的结果; 安益矿床经历了不同程度的多期次热液作用, 早期的热液作用将 PGE 从含二长单辉岩中带出, 集中分布在钛磁铁矿单辉岩中; 晚期热液作用将 PGE 以类质同象的形式富集在钛磁铁矿单辉岩的部分矿物中, 如热液蚀变较强烈的黄铜矿中含有较高的 Rh。

致 谢 本文在 LA-ICP-MS-Mapping 分析测试过程中得到了国家地质实验测试中心李超研究员的

帮助, 在 TIMA 实验分析过程中得到了西安矿谱地质勘查技术有限公司实验室李升萍老师的帮助。两位审稿专家给出了非常好的修改意见。在此一并致谢!

References

- Annenburg M and Mavrogenes J A. 2016. Experimental observations on noble metal nanonuggets and Fe-Ti oxides, and the transport of platinum group elements in silicate melts[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 192: 258-278.
- Bai Y Y, Tan W and Xing J Q. 2023. Occurrence and magmatic origin of platinum-group minerals in the Hongge layered intrusion, SW China[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 255: 105776.
- Barnes S J, Makovicky E, Makovicky M, Rose-Hansen J and Karup-Moller S. 1997. Partition coefficients for Ni, Cu, Pd, Pt, Rh, and Ir between monosulfide solid solution and sulfide liquid and the formation of compositionally zoned Ni-Cu sulfide bodies by fractional crystallization of sulfide liquid[J]. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 34(4): 366-374.
- Barnes S J and Tang Z L. 1999. Chrome spinels from the Jinchuan Ni-Cu sulfide deposit, Gansu Province, People's Republic of China[J]. *Economic Geology*, 94(3): 343-356.
- Campos-Alvarez N O, Samson I M and Fryer B J. 2012. The roles of magmatic and hydrothermal processes in PGE mineralization, Ferguson Lake deposit, Nunavut, Canada[J]. *Mineralium Deposita*, 47(4): 441-465.
- Chen L M, Song X Y, Keays R R, Tian Y L, Wang Y S, Deng Y F and Xiao J F. 2013. Segregation and fractionation of magmatic Ni-Cu-PGE sulfides in the western Jinchuan intrusion, northwestern China: Insights from Platinum group element geochemistry[J]. *Economic Geology*, 108(8): 1793-1811.
- Chen Q, Song W L, Yang J K, Hu Y, Huang J, Zhang T and Zheng G S. 2021. Principle of automated mineral quantitative analysis system and its application in petrology and mineralogy: An example from TESCAN TIMA[J]. *Mineral Deposits*, 40(2): 345-368(in Chinese with English abstract).
- Chen X G, Su S G, Shi N, Wang Y, Zhang Y N, Hao J H, Liu C and Yang Z F. 2023. Enrichment processes and mechanism of platinum group element in Jinchuan magmatic Cu-Ni-(PGE) sulfide deposit[J]. *Acta Geologica Sinica*, 97(11): 3715-3744(in Chinese with English abstract).
- Chuxiong Exploration Academy of Yunnan Nonferrous Geological Bureau. 2012. The detailed investigation report of the iron-poor, platinum-palladium ore in Xiangbishan, Mouding County, Yunnan Province[R]. 1-107(in Chinese).
- Dong Y, Wei B and Wang Y. 2021. Major types and occurrences of platinum-group minerals in the Jinchuan Ni-Cu-(PGE) sulfide deposit: Insights for PGE enrichment during hydrothermal alteration[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 37(9): 2875-2888(in Chinese with Eng-

- lish abstract).
- González-Jiménez J M, Deditius A, Gervilla F, Reich M, Suvorova A, Roberts M P, Roqué J and Proenza J A. 2018. Nanoscale partitioning of Ru, Ir, and Pt in base-metal sulfides from the Caridad chromite deposit, Cuba[J]. *American Mineralogist*, 103(8): 1208-1220.
- González-Jiménez J M, Roqué-Rosell J, Jiménez-Franco A, Tassara S, Nieto F, Gervilla F, Baurier S, Proenza J A, Saunders E, Deditius A P, Schilling M and Corgne A. 2019. Magmatic platinum nanoparticles in metasomatic silicate glasses and sulfides from Patagonian mantle xenoliths[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 174(5): 47.
- Godel B, Barnes S J, Barnes S-J and Maier W D. 2010. Platinum ore in three dimensions: Insights from high-resolution X-ray computed tomography[J]. *Geology*, 38(12): 1127-1130.
- Helmy H M, Ballhaus C, Berndt J, Bockrath C and Wohlgemuth-Ueberrasser C. 2007. Formation of Pt, Pd and Ni tellurides: Experiments in sulfides-telluride systems[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 153: 577-592.
- Helmy H M, Ballhaus C, Fonseca R O C, Writh R, Nagal T and Tredoux M. 2013. Noble metal nanoclusters and nanoparticles precede mineral formation in magmatic sulphide melts[J]. *Nature Communications*, 4: 2405.
- Helmy H M and Bragagni A. 2017. Platinum-group elements fractionation by selective complexing, the Os, Ir, Ru, Rh-arsenide-sulfide systems above 1020°C [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 216: 169-183.
- Helmy H M, Botcharnikov B, Ballhaus C, Deutsch-Zemlitskaya A, Writh R, Schreiber A, Buhre S and Häger T. 2021. Evolution of magmatic sulfide liquids: how and when base metal sulfides crystallize[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 176(12): 1-15.
- Ji C Z and Tian X G. 2022. Research on the current situation and strategic reserve of platinum group metal industry in China[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 40(9): 48-49(in Chinese).
- Liu J J, Wang D Z, Zhai D G, Xia Q, Zheng B, Gao S, Zhong R C and Zhao S J. 2021. Super-enrichment mechanisms of precious metals by low-melting point copper-philic element (LMCE) melts[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 37(9): 2629-2656(in Chinese with English abstract).
- Liang Q L, Song X Y, Writh R, Chen L M and Dai Z H. 2019. Implications of nano- and micrometer-size platinum-group element minerals in base metal sulfides of the Yangliuping Ni-Cu-PGE sulfide deposit, SW China[J]. *Chemistry Geology*, 517(5): 7-21.
- Liang Q L, Song X Y, Long T M, Writh R and Dai Z H. 2023. The effect of platinum-group minerals on differentiation of platinum-group elements in magmatic sulfide deposits: Evidence from the Cu-Ni-PGE deposits in the Yangliuping area of the Emeishan large igneous province, SW China[J]. *Chemistry Geology*, 636(7): 121645.
- Liang Y B and Li Y. 1997. Types and geological characteristics of platinum group element deposits in China[J]. *Mineral Resources and Geology*, 17(3): 2-8(in Chinese).
- Mungall J and Brenan J M. 2014. Partitioning of platinum-group elements and Au between sulfide liquid and basalt and the origins of mantle-crust fractionation of the chalcophile elements[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 125: 265-289.
- Ni S Q, Hou Q L, Ju Y W, Wu C M, Liu Q and Wu Y D. 2007. A Discussion about the platinum-group elements as the geochemistry indicator[J]. *Geological Review*, 53(5): 631-641(in Chinese with English abstract).
- Paton C, Hellstrom J, Paul B, Woodhead J and Hergt J. 2011. Iolite: Freeware for the visualisation and processing of mass spectrometric data[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 26(12): 2508-2518.
- Pang J N, Zhou M F, Liang Q, Shellnutt G, Wang Y and Zhao D G. 2010. Flood basalt-related Fe-Ti oxide deposits in the Emeishan large igneous province, SW China[J]. *Lithos*, 119(1-2): 123-136.
- Prichard H M, Knight R D, Fisher P C, McDonald I, Zhou M F and Wang C Y. 2013. Distribution of platinum-group elements in magmatic and altered ores in the Jinchuan intrusion, China: An example of selenium remobilization by postmagmatic fluids[J]. *Mineral Deposita*, 48(6): 767-786.
- Song X Y, Keays R R, Xiao L, Qi H W and Ihlenfeld C. 2009. Platinum-group element geochemistry of the continental flood basalts in the central Emeishan Large Igneous Province, SW China[J]. *Chemistry Geology*, 262: 246-261.
- Song X Y, Qi H W, Hu R Z, Chen L M, Yu S Y and Zhang J F. 2013. Formation of thick stratiform Fe-Ti oxide layers in layered intrusion and frequent replenishment of fractionated mafic magma: Evidence from the Panzhihua intrusion, SW China[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 14: 712-732.
- Tao Y, Zhu D, Gao Z M, Luo T Y, Yao L B and Zhang H. 2007. An additional study on the Pd-occurrence states in the Jinbaoshan Pt-Pd deposit[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 27(3/4): 262-264(in Chinese with English abstract).
- Tang D M, Qin K Z, Liu B G, Sun H and Li J X. 2008. The major types, metallogenesis of platinum-group element deposits and some prospects[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 24(3): 569-588(in Chinese with English abstract).
- Tredoux M, Lindsay N M, Davies G and McDonald L. 1995. The fractionation of platinum-group elements in magmatic systems, with the suggestion of a novel causal mechanism[J]. *South African Journal of Geology*, 98(2): 157-167.
- USGS. 2021. *Mineral commodity summaries 2021*[M]. Reston: USGS, 124p.
- Vatin-Perignon N, Amossé J, Radelli L, Keller L and Leyva T C. 2000. Platinum group element behaviour and thermochemical constraints in the ultrabasic-basic complex of the Vizcaino Peninsula, Baja California Sur, Mexico[J]. *Lithos*, 53(1): 59-80.
- Wang J Z, Qian Z Z, Gao P, Sun T, Liu M W, Wang Y and Wang B. 2011. Characters, gensis and its forming process of platinum group minerals in the Kalatongke Cu-Ni sulfide deposit, Xinjiang, China[J]. *Journal of Jilin University(Earth Science Edition)*, 41(S1.): 114-125(in Chinese with English abstract).
- Wang M F, Guo X N and Chen M T. 2014. Characteristics of composi-

- tion of trace elements and PGE in magnetite[J]. Contributions to Geology and Mineral Resources Research, 29(3): 417-423(in Chinese with English abstract).
- Wang K Y, Xu J S, Rao H W and Pei Y L. 2013. Application of SEM and EDS for phase characteristics analysis of platinoid mineral in the Danba area[J]. Rock and Mineral Analysis, 32(6): 924-930(in Chinese with English abstract).
- Wang Y, Zhong H, Cao Y H, Wei B and Chen C. 2020. Genetic classification, distribution and ore genesis of major PGE, Co and Cr deposits in China: A critical review[J]. Chinese Science Bulletin, 65 (33): 3825-3838(in Chinese with English abstract).
- Yang Z L, Zhang Z Q, Li S Y and Dong S W. 2013. Characteristics of ultra-poor magnetite deposits in Anyi area of Mouding County[J]. Acta Geoscientica Sinica, 34(1): 122-126(in Chinese with English abstract).
- Yan H B, Ding X, Wang Y, Mi M and Sun W D. 2020. The mobility of platinum-group elements in the hydrothermal fluids[J]. Acta Petrologica Sinica, 36(1): 85-98(in Chinese with English abstract).
- Yu S Y, Song X Y, Chen L M and Li X B. 2014. Postdated melting of subcontinental lithospheric mantle by the Emeishan mantle plume: Evidence from the Anyi intrusion, Yunnan, SW China[J]. Ore Geology Reviews, 57: 560-573.
- Zhang M J, Zhang H F, Liang K K, Zhang X Q, Li S A, Zhang J W, Ban S Y, Wang R H and Fan Y X. 2022. Extreme enrichment and ore-forming mechanism of main mafic magma-related platinum group element deposits in western China[J]. Earth Science Frontiers, 29(1): 124-142(in Chinese with English abstract).
- Zhao W W, Zhou M F, Zhao Z and Zhao X F. 2023. Evolution of pegmatite recorded by zoned garnet from the No. 9 dike in the Jiajika Li polymetallic deposit, eastern Tibetan plateau[J]. Ore Geology Reviews, 158: 105484.
- Zhong H, Zhou X H, Zhou M F, Sun M and Liu B G. 2002. Platinum-group element geochemistry of the Hongge Fe-V-Ti deposit in the Pan-Xi area, southwestern China[J]. Mineralium Deposita, 37: 226-239.
- Zhou J H, Xu J S, Niu R, Zhou J and Lai J Y. 2018. Application of SEM and EDS to the occurrence of platinum group elements and characteristics of platinum group minerals in the Pt-Pd deposit from Huili, Sichuan Province, China[J]. Rock and Mineral Analysis, 37(2): 130-138(in Chinese with English abstract).
- 量分析系统的基本原理及其在岩矿研究中的应用——以捷克泰思肯公司TIMA为例[J]. 矿床地质, 40(2): 345-368.
- 陈学根, 苏尚国, 施南, 王跃, 张雅南, 郝金华, 刘翠, 杨宗锋. 2023. 金川岩浆铜镍(铂)硫化物矿床铂族金属富集过程及富集机制[J]. 地质学报, 97(11): 3715-3744.
- 董宇, 魏博, 王焰. 2021. 金川铜镍硫化物矿床中铂族矿物的主要类型和产出特征: 热液蚀变过程中铂族元素的富集机理[J]. 岩石学报, 37(9): 2875-2888.
- 姬长征, 田孝光. 2022. 我国铂族金属产业现状及战略储备研究[J]. 中国有色金属, 40(9): 48-49.
- 刘家军, 王大钊, 翟德高, 夏清, 郑波, 高桑, 钟日晨, 赵胜金. 2021. 低熔点亲铜元素(LMCE)熔体超常富集贵金属的机制及其识别标志[J]. 岩石学报, 37(9): 2629-2656.
- 梁有彬, 李艺. 1997. 中国铂族元素矿床类型和地质特征[J]. 矿产与地质, 17(3): 2-8.
- 倪善芹, 侯泉林, 瞿宜文, 吴春明, 刘庆, 武昱东. 2007. 铂族元素作为地球化学指示剂有关问题讨论[J]. 地质论评, 53(5): 631-641.
- 陶琰, 朱丹, 高振敏, 罗泰义, 姚林波, 张欢. 2007. 云南金宝山铂矿Pd赋存状态的补充研究[J]. 矿物学报, 27(3/4): 262-264.
- 唐冬梅, 秦克章, 刘秉光, 孙赫, 李金祥. 2008. 铂族元素矿床的主要类型、成矿作用及研究展望[J]. 岩石学报, 24(3): 569-588.
- 王建中, 钱壮志, 高萍, 孙涛, 刘民武, 王勇, 王斌. 2011. 新疆喀拉通克铜镍硫化物矿床铂族矿物特征、成因及其形成过程[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 41(S1): 114-125.
- 王坤阳, 徐金沙. 2023. 四川丹巴杨柳坪铜镍硫化物矿床铂族元素赋存状态研究[J]. 矿物学报, 43(1): 18-24.
- 王敏芳, 郭晓南, 陈梦婷. 2014. 磁铁矿中微量元素和铂族元素的组成特征[J]. 地质找矿论丛, 29(3): 417-423.
- 王焰, 钟宏, 曹勇华, 魏博, 陈晨. 2020. 我国铂族元素、钴和铬主要矿床类型的分布特征及成矿机制[J]. 科学通报, 65(33): 3825-3838.
- 杨宗良, 张正请, 李石英, 董诗位. 2013. 牟定安益地区超贫磁铁矿产出特征[J]. 地球学报, 34(1): 122-126.
- 严海波, 丁兴, 王焰, 麋梅, 孙卫东. 2020. 铂族元素流体活动性[J]. 岩石学报, 36(1): 85-98.
- 云南省有色地质局楚雄勘查院. 2012. 云南省牟定县大板田—象鼻山(安益)贫铁、铂钯矿详查报告[R]. 1-107.
- 张铭杰, 张宏福, 梁慨慷, 张晓琪, 李思奥, 张军伟, 班舒悦, 王荣华, 范育新. 2022. 中国西部典型岩浆铂族元素矿床超常富集成矿机制[J]. 地学前缘, 29(1): 124-142.
- 周姣花, 徐金沙, 牛睿, 周晶, 来佳仪. 2018. 利用扫描电镜和能谱技术研究四川会理铂钯矿床中的铂族矿物特征及铂族元素赋存状态[J]. 岩矿测试, 37(2): 130-138.

附中文参考文献

陈倩, 宋文磊, 杨金昆, 胡轶, 黄军, 张涛, 郑国顺. 2021. 矿物自动定