

DOI:10.19751/j.cnki.61-1149/p.2020.02.011

东昆仑夏日哈木矿床镍黄铁矿、磁黄铁矿 成因认识及钴赋存特征

刘超^{1,2}, 王亚磊¹, 张照伟¹, 刘月高¹, 韩一筱², 董一博², 冷馨²

(1. 中国地质调查局西安地质调查中心/西北地质科技创新中心, 自然资源部岩浆作用成矿与找矿重点实验室, 陕西 西安 710054; 2. 长安大学地球科学与资源学院, 陕西 西安 710054)

摘要:继世界第三大金川铜镍矿床之后, 东昆仑夏日哈木是中国境内发现的又一超大型岩浆镍钴硫化物矿床, 也是造山带背景发现的最大规模的同类矿床。前人在矿物学方面的研究主要集中在硅酸盐矿物上, 而对成矿物质本身——硫化物矿物学研究较为薄弱, 限制了镍钴矿体深部成矿过程的客观认识和区域找矿新突破。通过系统划分镍黄铁矿的产出状态, 结合 Ni/Fe 原子比及 Co 元素的分布和对磁黄铁矿种类的划分, 初步判断夏日哈木矿床经历了至少两期岩浆成矿作用。其中早一期的岩浆活动熔离出少量的高钴硫化物, 硫化物结晶温度较高, 而晚一期的岩浆活动熔离出大量的硫化物, 且结晶温度较低。综合镍黄铁矿中金属原子与硫原子比值变化特点, 发现在硫化物结晶过程中硫逸度是逐渐增高的, 可能受到硫化物和硅酸盐矿物的结晶以及外来硫加入等因素的共同影响。在夏日哈木矿床中, Co 在金属硫化物中主要赋存在镍黄铁矿内, 在磁黄铁矿中主要赋存在陨硫铁和六方磁黄铁矿内; 在砷化物中主要赋存在辉砷钴矿内, 相比于硫化物, Co 更倾向在砷化物中富集, 这些特征可以为 Co 元素的选冶研究与综合利用提供技术支持。

关键词:镍黄铁矿; 磁黄铁矿; 标型特征; Co 的赋存状态; 夏日哈木矿床

中图分类号: P618.3

文献标志码: A

文章编号: 1009-6248(2020)02-0183-17

The Genetic Significance of Pentlandite and Pyrrhotite and the Characteristics of Cobalt Occurrence in Xiarihamu Cobalt-Nickel Deposit of Eastern Kunlun

LIU Chao^{1,2}, WANG Yalei¹, ZHANG Zhaowei¹, LIU Yuegao¹, HAN Yixiao²,
DONG Yibo², LENG Xin²

(1. Key Laboratory for the Study of Focused Magmatism and Giant Ore Deposits, MNR, Xi'an Center of China Geological Survey/Northwest China Center for Geoscience Innovation, Xi'an 710054, Shaanxi, China;
2. School of Earth Science and Resources, Chang'an University, Xi'an 710054, Shaanxi, China;)

Abstract: Jinchuan copper-nickel deposit being the world's third-largest deposit found in China, Xirihamu in Eastern Kunlun is another super large magmatic nickel-cobalt-sulfide deposit, and it

收稿日期: 2019-12-04; 修回日期: 2020-03-18

基金项目: 第二次青藏高原综合科学考察研究专题“稀贵金属(金、镍、钴、铬铁矿、铂族元素)科学考察与远景评估”(2019QZKK0801), 国家自然科学基金面上项目“东昆仑夏日哈木铜镍矿床硫化物不混溶作用研究”(41873053), 中国地质调查局地质调查项目“西昆仑大红柳滩—甜水海地区大型矿产资源基地综合调查”(DD20190143)资助成果

作者简介: 刘超(1995-), 男, 硕士研究生, 主要从事岩浆铜镍硫化物矿床成矿理论与镍矿资源调查。E-mail: 1298744816@qq.com

is also the largest deposit in orogenic belts. Previous mineralogical research focused mainly on silicate minerals, studies on ore-forming materials (sulfide) is relatively less. Through systematic division of the output of pentlandite, based on the atomic ratio of Ni/Fe, the distribution of Co elements and the classification of pyrrhotite types, we infer that Xiarihamu deposit has experienced at least two stages of magmatism. At the first magmatic stage, some high-cobalt content sulfide crystallized at higher temperature; at the second magmatic stage, some sulfide with low-cobalt content crystallized at a relatively low temperature. Combined with the ratio change of metal atom to sulfur atom in pentlandite, we found that the sulfur fugacity increases gradually in the process of sulfide crystallization. This may be affected by such factors as the crystallization of sulfide and silicate minerals and the sulfur contamination. In the Xiarihamu deposit, cobalt exists mainly in pentlandite. In pyrrhotite, cobalt mainly exists in meteorite pyrite and hexagonal pyrrhotite. In arsenide, cobalt mainly exists in cobaltite. The arsenide contains more cobalt than the sulfides. These characteristics give scientific support to the extraction and synthetic use of cobalt.

Keywords: pentlandite; pyrrhotite; typomorphic characteristics; occurrence state of cobalt; Xiarihamu deposit

2010年青海省第五地质矿产勘查院对夏日哈木地区以Ni元素为主的HS26号化探异常进行了查证,首次在东昆仑造山带发现超大型岩浆熔离型镍铜钴矿床(潘彤,2017)。目前已圈定镍钴矿体10条,矿石量为157万t,平均品位Ni为0.65%,Cu为0.14%,Co为0.013%,在中国成为仅次于金川之后的第二大铜镍矿床(宋谢炎等,2015;张照伟等,2014,2016;张志炳等,2016)。前人已经从其成矿时代、成矿地质背景、成矿岩体的分布和成矿期次等方面进行了诸多研究。例如,通过年代学研究认为夏日哈木基性-超基性岩体形成于晚志留世-早泥盆世(LI et al., 2015;姜常义等,2015;张照伟等,2015;SONG et al., 2016;PENG et al., 2016)。结合岩体岩相学特征、矿物(橄榄石、尖晶石、辉石)的成分特征和区域构造演化,推测夏日哈木矿床形成于碰撞后伸展环境,是大量硫化物饱和后熔离的结果(SONG et al. 2016;张志炳等,2016;LIU et al. 2018)。但对于夏日哈木矿床硫化物矿物学方面的研究较为薄弱,而硫化物作为成矿物质本身更能真实反映出矿床的形成过程。笔者拟通过对矿床中镍黄铁矿和磁黄铁矿的矿物学系统研究,能为夏日哈木矿床深部过程和形成机制认识提供基础,为东昆仑镍钴矿的进一步勘查提供技术指导。此外,笔者还探讨了夏日哈木矿床中钴的赋存形式与特征,旨在对该矿床中钴的选冶研究与综合高效利用提供借

鉴(孔会磊等,2019)。

1 区域地质背景

东昆仑造山带位于青藏高原东北部,柴达木陆块南缘(图1a)。东昆仑整体区域构造演化先后经历5个阶段:分别是太古宙-古元古代古陆核形成阶段、中新元古代古大陆裂解与超大陆汇聚阶段、南华纪-早古生代洋陆转换阶段、晚古生代-早古生代洋陆转换阶段以及中生代陆内造山阶段(ZHANG et al., 2014;校培喜等,2014;钱兵等,2015;张玉等,2017;何书跃等,2018)。区内发育4条近东西的区域性大断裂,由北向南分别为昆北断裂带、黑山-那陵格勒断裂、昆中断裂带和昆南断裂带(图1b),整个东昆仑地区的矿化在成矿带明显表现为受近东西向区域性断裂构造控制(王冠等,2014;张志炳等,2016)。李荣社(2008)运用大陆动力学原理和多阶段演化论的思想,将东昆仑造山带分为祁漫塔格早古生代岩浆弧、中昆仑微陆块和昆南增生楔杂岩带(图1b)。区内岩浆活动强烈,持续时间长,既有与幔源岩浆演化有关的镁铁质-超镁铁质岩体,又有造山过程中陆壳生长的花岗岩类和火山岩(罗照华等,2002;陈静等,2013;刘彬等,2013;LIU et al., 2019)。东昆仑造山带早古生代至少有3期镁铁质-超镁铁质岩浆活动:第一期为中、晚志

留世至早泥盆世,夏日哈木铜镍硫化物矿床(406~411 Ma)(LI CS et al., 2015; SONG XY et al., 2016)便产于该期次;第二期为早石炭世,以石头坑德铜镍硫化物矿床(成矿橄榄岩形成时代为 334 Ma)为代表(ZHANG ZW et al., 2018b);第三期为中、晚三叠世,但未发现经济矿体(ZHANG ZW et al., 2019)。夏日哈木超大型岩浆铜镍硫化物矿床产于昆北地体的北部边界(张照伟等, 2015, 2016, 2017; LI et al., 2015; SONG et al., 2016; ZHANG et al., 2017; LIU et al., 2018),即东昆仑弧盆系的祁漫塔格蛇绿混杂岩带与北昆仑复合岩浆

弧的结合部位(图 1b)(李世金等, 2012)。前人根据在昆北造山带的东部发现的榴辉岩(428 Ma)(MENG et al., 2013, 2015)、蛇绿混杂岩(467~518 Ma)的年龄及其地球化学特征(BIAN et al., 2004; 宋谢炎等, 2009; 姜常义等, 2015),推测昆北造山带地体大约于 428 Ma 拼贴到柴达木克拉通的南部边缘(张照伟等, 2019)。再结合加里东晚期镁铁-超镁铁杂岩和 A 型花岗岩(李国臣等, 2012; 赫娜娜等, 2014)显示出伸展环境下岩石组合和特征,暗示东昆仑地区在加里东晚期构造体制由挤压转为伸展,伴随幔源岩浆活动和铜镍成矿作用。

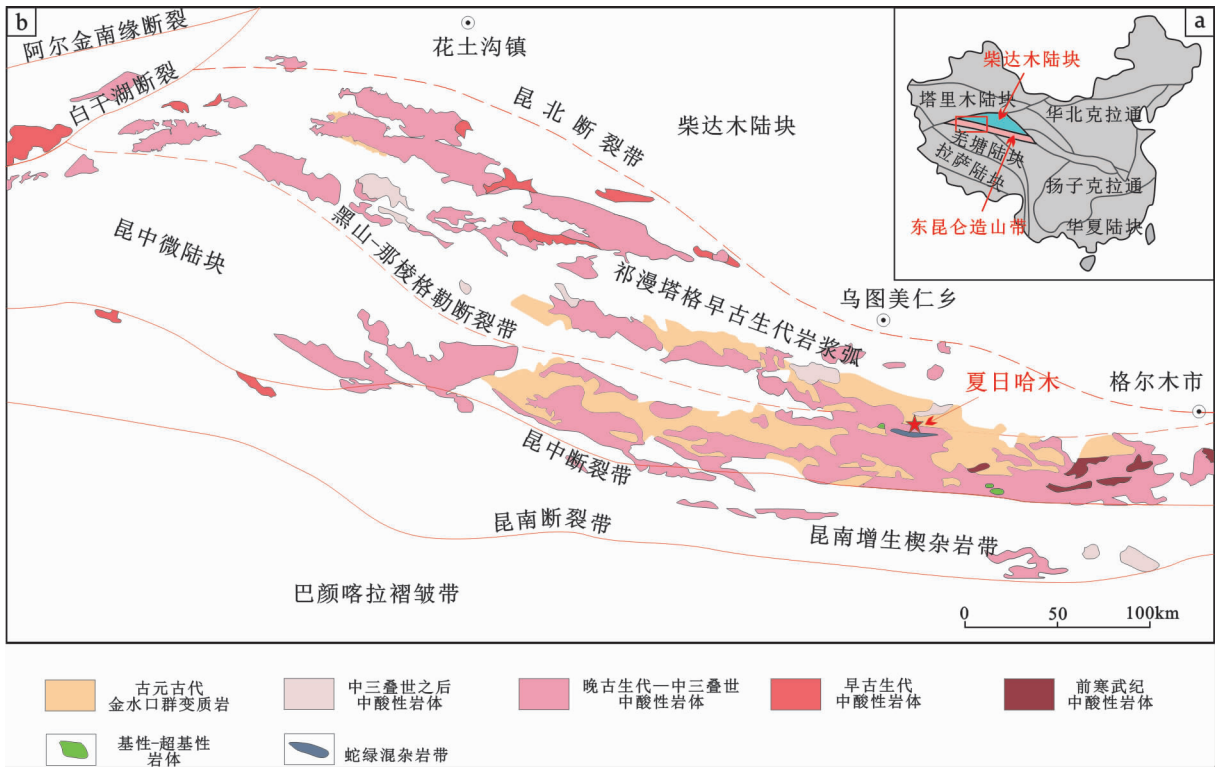


图 1 东昆仑造山带西段地质简图(据张志炳等, 2016 修改)

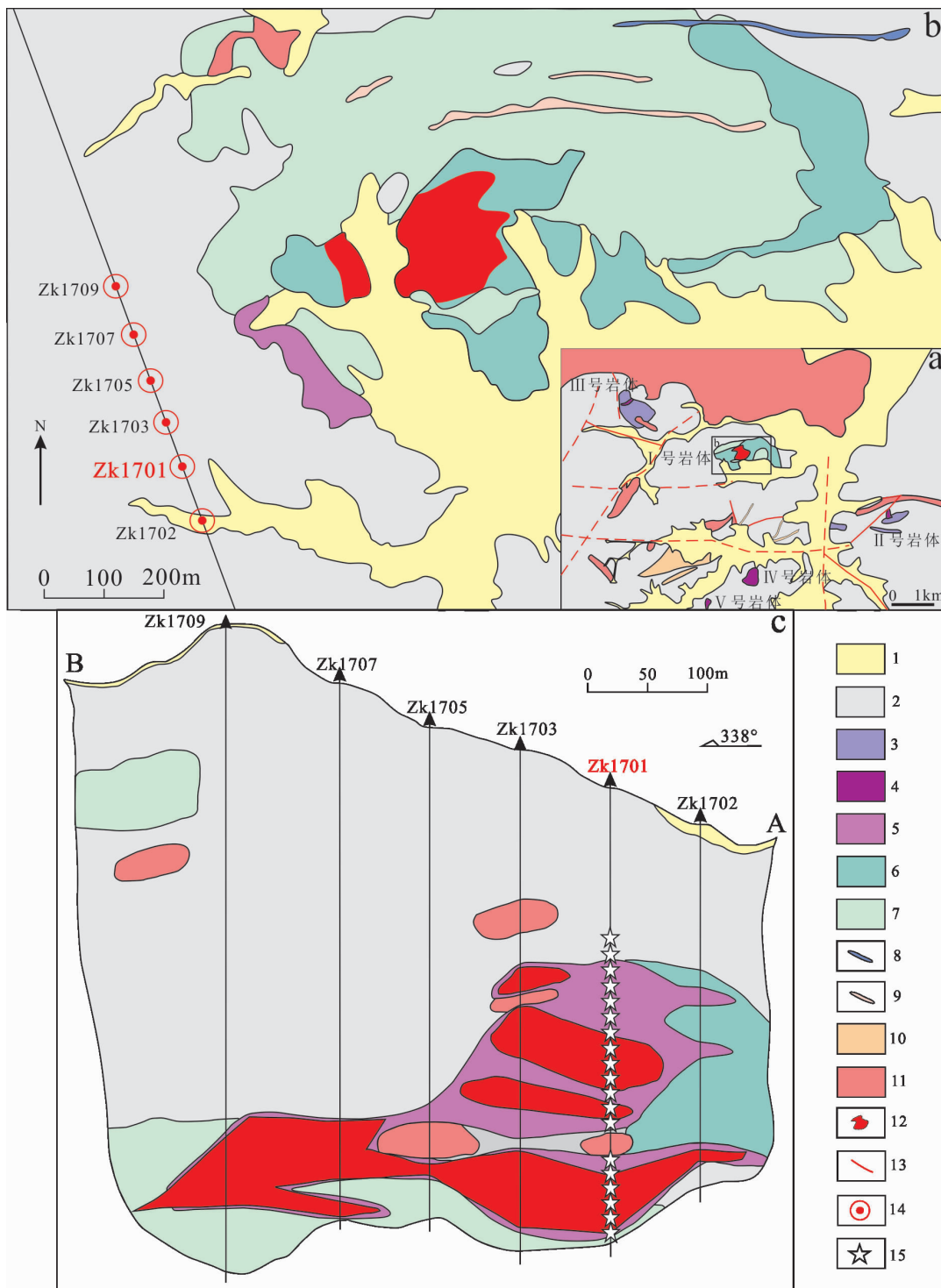
Fig. 1 The geological sketch map of the western part of East Kunlun orogenic belt

2 矿床地质

夏日哈木矿区出露地层主要为元古代金水口群白沙河组,另有少量第四系冲洪积物(图 2a、图 2b)。金水口群白沙河组的岩性主要为花岗片麻岩、斜长角闪岩和大理岩。区内断层发育,主要分东西向、南北向、北西向和北东向(图 2a)。其中东西向断裂规模最大且形成时间最早,北东和北西向断裂形成时间

晚于东西向断裂(王冠等, 2014)。

目前,夏日哈木矿区已发现的镁铁质-超镁铁质岩体共 5 个,呈北西向带状展布,单个岩体出露面积较小,最大出露面积仅为 0.7 km²,主要呈岩盆状或岩墙状侵位于古元古代金水口群变质岩系及新元古代花岗片麻岩中(图 2a)。I 号岩体为主要成矿岩体,由橄榄岩相、辉石岩相和苏长-辉长岩相组成。II 号岩体主要为辉长岩,含少量辉石岩,有铜镍矿化(张照伟, 2019)。II 号岩体辉长岩锆石 U-Pb 年龄



1. 第四系;2. 金水口群;3. 榴辉岩;4. 地幔橄榄岩;5. 方辉橄榄岩;6. 辉石岩;7. 辉长岩;8. 镁铁质岩脉;9. 花岗闪长岩脉;10. 闪长岩;11. 花岗岩;12. 矿体;13. 断层;14. 钻孔;15. 采样位置

图2 (a)夏日哈木矿区(据张照伟等,2015修改)及(b)I号岩体地质图(青海省第五地质矿产勘查院,2014)和(c)17线勘探线剖面图(据LI Chusi et al.,2015修改)

Fig. 2 (a)The geological map of Xiarihamu mining area and (b) I rock mass and (c) section of exploration line 17

(424 Ma), (PENG et al., 2016) 与 I 号岩体辉长岩体特征相近。Ⅲ号、Ⅳ号和 V 号岩体(块)均为镁质橄榄岩, 主要由蛇纹岩、糜棱岩化辉长岩、榴闪岩及榴辉岩组成, 被认为是蛇绿岩套的组成部分(杜玮, 2015; 王小东, 2018)。

I 号岩体具有镁铁质-超镁铁质杂岩体特征, 岩相分带清楚, 主体可分为橄榄岩相、辉石岩相和辉长岩相。LIU et al. (2018) 根据岩相切插关系结合前人测年数据认为: 夏日哈木 I 号岩体的岩浆侵入期次由早到晚分为 4 期: 早期辉长岩→纯橄岩+方辉橄岩+单辉橄岩→二辉岩→晚期辉长岩。夏日哈木铜镍矿体按照赋存岩相分为 3 类: ①位于橄岩相的矿体。②位于辉石岩相的矿体。③位于辉长岩相的矿体(LIU et al., 2018)。其中橄岩相的矿体富矿部分($\text{Ni} > 0.8\%$) 在纵剖面的北东部位主要位于纯橄岩的底部, 在纵剖面的南西部位主要位于纯橄岩的上部; 辉石岩相中的富矿主要位于辉石岩相的中部; 辉长岩相中富矿($\text{Ni} > 0.8\%$) 的矿体位于辉长岩的上部。5 号勘探线以西赋存的东、西部矿体均为豆荚状矿体, 西部(17~23 号勘探线) 豆荚状矿体厚度较小, 东部(5~15 号线) 豆荚状矿体较大, 厚度可达 300 m 以上, 赋存大部分的镍金属资源量(王冠等, 2014; SONG et al., 2016; LIU et al., 2018)。东、西部两个豆荚状矿体主要由稀疏浸染状矿石组成, 硫化物含量从北西到南东增加。西部矿体的硫化物熔离分异比东部矿体弱, 硫化物 Ni 含量较高, Pd 含量较低(SONG et al., 2016)。矿石矿物主要为磁黄铁矿、镍黄铁矿及少量的黄铜矿和磁铁矿。矿石构造主要以浸染状、稠密浸染状、团块状为主, 局部为致密块状。矿石结构主要有自形-半自形粒状结构、海绵陨铁结构、结状结构、叶片状结构、焰状结构等。

3 分析方法

本次实验样品均采自于夏日哈木 ZK1701 钻孔 101.34 m 至 404.66 m 的辉石橄岩(图 2b、图 2c)。采用矿相显微镜观察和电子探针等方法分析了不同产出类型的磁黄铁矿、镍黄铁矿的结构构造、共生组合、结构类型及晶体化学特征。电子探针微区分析在自然资源部岩浆作用成矿与找矿重点实验室完成。电子探针仪器型号为 JEOL JXA-8230,

成分定量分析所选用的测试电压为 20 kV, 电流为 10 nA, 束斑为 $1 \mu\text{m}$, 标样为 GaAs(As 243)、单质 Se(Se 97)、单质 Cr(Cr 145)、黄铁矿(Fe 139, S 41)、单质 Co(Co 132)、单质 Ni(Ni 140)、黄铜矿(Cu 187)、闪锌矿(Zn 211)、单质 Bi(Bi 231)、单质 Cd(Cd 89)、单质 Te(Te 99)、辉铋矿(Sb 112)。所有材料均达到中华人民共和国国家标准(1998)。元素峰值检测时间为 10 s, 上下背景检测时间为 5 s, 校正方法为 ZAF。所有元素的检测下限是 0.01%, 分析相对误差为 $\pm 2\%$, 测试精度 0.01%。

4 岩石学、矿物学特征

夏日哈木 I 号岩体中主要的金属硫化物为磁黄铁矿和镍黄铁矿, 还含有少量的磁铁矿和黄铜矿。矿石结构主要为块状、浸染状、稀疏浸染状、斑杂状、斑状和星点状(王冠等, 2014; 张志炳等, 2016)。

镍黄铁矿是一种镍和铁的硫化物矿物, 世界上 90% 的镍是从这种矿物中提炼的。它是夏日哈木辉石橄岩型矿石中含量仅次于磁黄铁矿的金属硫化物, 粒度在 0.1~2 mm, 一般与磁黄铁矿和黄铜矿共生。其边部和内部分布有磁铁矿, 可能与后期的氧化作用有关。根据分布特征可以将镍黄铁矿分为: ①呈自形-半自形晶, 粒度细, 数量较少, 且被磁黄铁矿包裹, 形成包含结构(图 3a、图 3b、图 3c)。②分布在磁黄铁矿边缘(图 3g、图 3h)。③出溶于磁黄铁矿中(图 3e、图 3f)。④与磁黄铁矿连生(图 3d、图 3e)。⑤孤立产出(图 3j)。

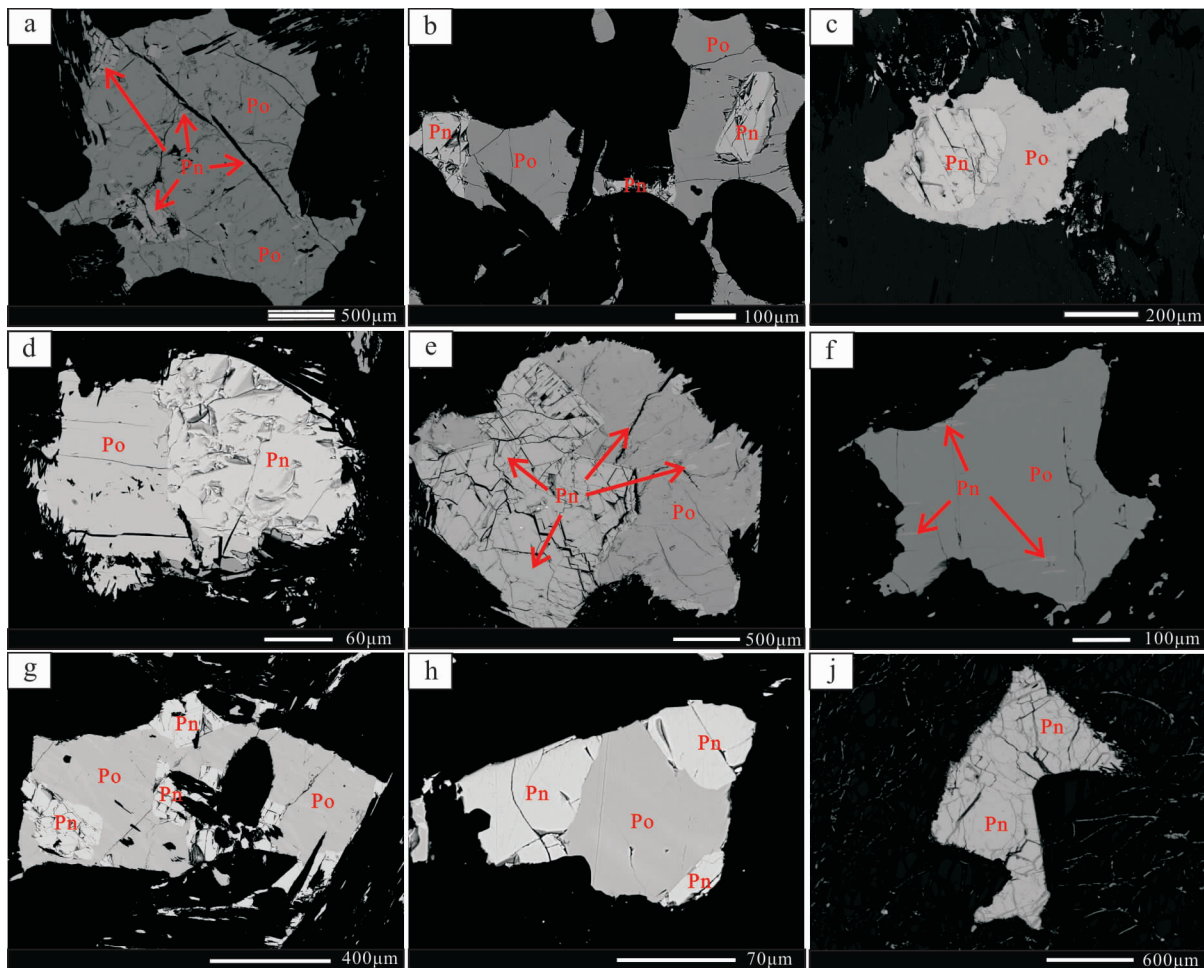
磁黄铁矿是红砷镍矿族中的一种铁的硫化物, 它的成分中含有硫达 40%, 因此可以用来制作硫酸。而当其中的镍含量很高时, 便可从中提炼镍。它是夏日哈木辉石橄岩型矿石中含量最多的金属硫化物, 粒度在 0.07~1.5 mm, 一般与镍黄铁矿和黄铜矿共生(图 3d、图 3e)。其边部常分布磁铁矿, 应该是后期被氧化的结果。磁黄铁矿一般呈浑圆状, 熔滴状和他形粒状充填于硅酸盐矿物的空隙中。

4.1 镍黄铁矿

夏日哈木镍黄铁矿成分列于表 1、表 2 中。夏日哈木矿床中镍黄铁矿的 Ni 的含量为 28.24%~38.14%, 平均含量为 32.99%; Co 的含量为 0.05%~2.51%, 平均含量为 0.77%; Fe 的含量为

27.93%~37.47%，平均含量为 32.78%；S 的含量为 32.72%~34.21%，平均含量为 33.42%；Te 的

含量为 0.19%~0.97%，平均含量为 0.52%；Cu 的最高含量可达 0.11%。



Pn. 镍黄铁矿;Po. 磁黄铁矿

图 3 夏日哈木矿床硫化物背散射电子图像

Fig. 3 The backscatter electron image of sulfide in Xiarihamu deposit

表 1 夏日哈木矿床镍黄铁矿电子探针数据 (%)

Tab. 1 The EPMA data of pentlandite in Xiarihamu deposit (%)

项目	As	Se	Cr	Fe	Co	Ni	S	Cd	Te	Cu	Total	Ni/Fe 原子比	Ni/Fe 原子比 平均值
包裹	-	0.02	-	31.75	2.51	33.04	33.54	0.02	0.35	0.02	101.24	0.99	
包裹	-	0.02	0.01	31.67	2.34	32.68	33.67	0.02	0.72	0.02	101.13	0.98	0.98
包裹	0.03	0.02	0.01	32.20	2.15	32.57	33.73	0.02	0.80	0.05	101.57	0.96	
包裹	0.04	-	-	31.94	2.48	32.78	33.64	0.01	0.83	0.03	101.75	0.98	
包裹	-	0.03	0.02	31.27	0.59	35.60	33.21	-	0.34	-	101.06	1.08	
包裹	-	-	0.01	27.93	0.50	38.14	33.60	-	0.41	0.11	100.70	1.30	1.21
包裹	0.04	-	-	28.94	0.54	37.65	33.63	-	0.33	-	101.13	1.24	

续表 1

项目	As	Se	Cr	Fe	Co	Ni	S	Cd	Te	Cu	Total	Ni/Fe 原子比	Ni/Fe 原子比 平均值
边缘	0.06	-	0.03	30.82	0.64	35.48	33.30	0.02	0.34	0.04	100.73	1.10	
边缘	-	-	0.03	30.61	0.61	35.39	33.08	0.05	0.83	0.06	100.65	1.10	
边缘	0.06	0.06	-	29.38	0.45	36.93	33.49	0.01	0.38	-	100.76	1.20	1.15
边缘	-	-	-	30.21	0.42	36.90	33.48	0.04	0.33	0.05	101.42	1.16	
边缘	-	0.07	-	30.07	0.46	37.17	33.36	-	0.94	0.10	102.17	1.18	
出溶	-	0.02	-	31.67	0.75	33.35	33.73	-	0.82	0.01	100.35	1.00	
出溶	-	-	0.01	30.92	0.30	36.12	33.49	-	0.94	0.05	101.83	1.11	
出溶	-	0.01	0.04	30.20	0.18	36.04	33.28	0.03	0.97	0.02	100.77	1.14	1.1
出溶	0.05	-	-	33.03	0.05	33.72	33.66	-	0.33	0.07	100.90	0.97	
出溶	-	-	0.01	30.53	0.25	36.46	33.69	0.04	0.90	0.09	101.96	1.14	
连生	0.03	-	-	33.24	0.88	32.97	33.75	0.03	0.32	0.03	101.25	0.94	
连生	0.03	-	0.02	33.37	0.86	32.63	33.57	-	0.30	0.07	100.85	0.93	
连生	-	0.01	0.03	32.92	0.87	32.00	33.53	0.03	0.27	0.06	99.71	0.92	
连生	-	0.03	-	33.40	0.79	33.47	34.21	-	0.85	0.03	102.78	0.95	
连生	-	0.04	0.02	31.48	0.67	34.98	33.83	0.01	0.86	0.01	101.90	1.06	
连生	0.04	-	0.03	34.94	0.61	30.19	33.71	0.01	0.24	0.06	99.82	0.82	
连生	-	0.07	-	33.92	0.89	31.53	33.03	-	0.22	0.02	99.70	0.88	
连生	0.05	0.07	0.01	31.02	0.59	33.21	32.93	0.02	0.28	0.02	98.17	1.02	
连生	0.03	0.03	-	31.97	0.66	32.50	32.99	0.02	0.64	-	98.84	0.97	
连生	-	0.02	0.03	32.82	0.74	32.56	32.72	0.02	0.57	0.01	99.48	0.94	0.89
连生	-	0.01	-	35.34	0.56	30.33	33.31	-	0.24	-	99.78	0.82	
连生	-	0.09	0.03	35.37	0.54	30.28	32.87	-	0.48	0.01	99.66	0.81	
连生	0.08	-	0.04	35.26	0.53	30.18	33.16	-	0.27	-	99.51	0.81	
连生	0.15	-	-	35.78	0.60	30.23	33.38	0.02	0.60	0.02	100.79	0.80	
连生	0.01	0.01	0.02	35.20	0.61	30.44	33.44	-	0.55	0.04	100.32	0.82	
连生	0.03	-	-	35.20	0.48	30.22	33.30	0.01	0.69	0.01	99.93	0.82	
连生	-	0.05	-	35.34	0.47	30.35	33.14	-	0.22	-	99.56	0.82	
连生	0.04	-	0.05	33.81	0.49	31.50	33.16	0.03	0.27	0.06	99.40	0.89	
连生	-	-	-	33.46	0.67	31.22	32.90	0.04	0.19	0.05	98.53	0.89	
独立	0.06	0.04	0.02	37.04	0.72	28.88	33.51	0.02	0.25	-	100.53	0.74	
独立	0.06	-	-	37.47	0.79	28.24	33.52	-	0.67	0.05	100.79	0.72	0.73
独立	0.04	0.01	0.02	37.14	0.70	28.85	33.73	-	0.70	0.06	101.24	0.74	

注:-是指低于检测限 0.01%。

表2 夏日哈木矿床孤立产出的镍黄铁矿电子探针数据(%)

Tab. 2 The EPMA data of isolated pentlandite from Xiarihamu deposit(%)

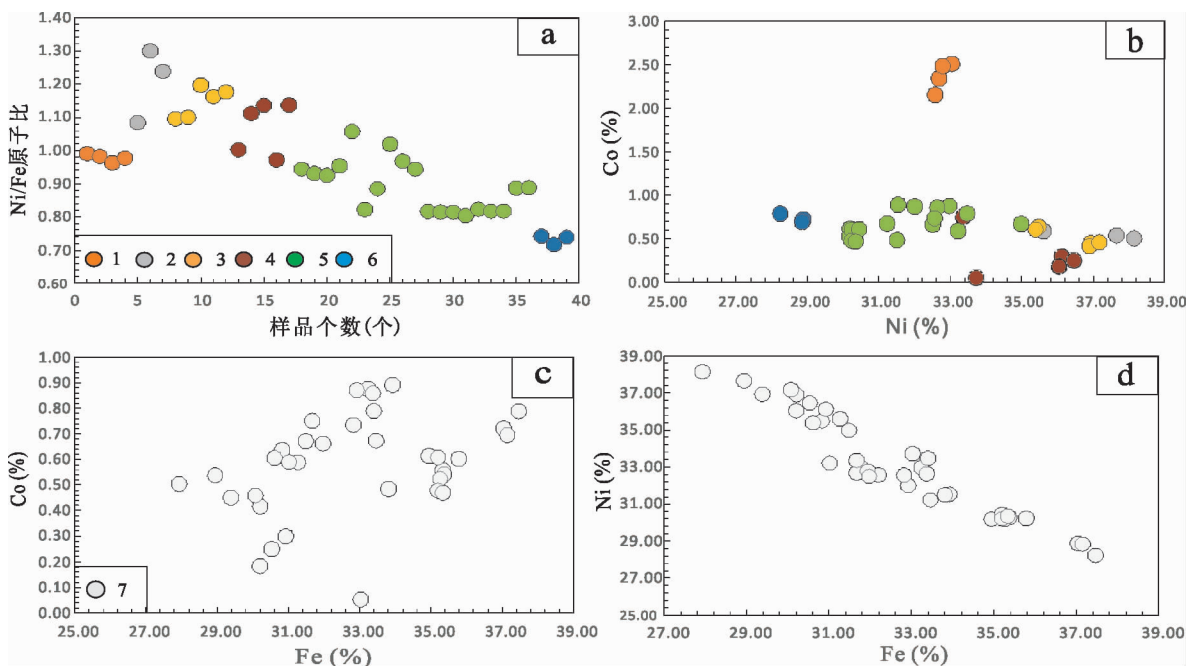
项目	As	Se	Cr	Fe	Co	Cu	S	Cd	Te	Ni	Total
边缘	-	-	-	36.00	0.49	0.09	33.31	0.04	0.54	30.11	100.57
中心	0.03	0.04	-	36.06	0.55	0.04	32.80	-	0.56	29.33	99.41
中心	-	-	0.01	35.85	0.57	0.02	32.97	-	0.18	29.99	99.59
边缘	-	0.03	0.02	35.76	0.50	-	33.09	0.01	0.54	30.09	100.05

注:-是指低于检测限 0.01%。

在不同产出状态的镍黄铁矿中 Ni/Fe 原子比由大到小为:被磁黄铁矿包裹的镍黄铁矿→分布在磁黄铁矿边缘和出溶的镍黄铁矿→与磁黄铁矿连生的镍黄铁矿→孤立分布在磁黄铁矿周围的镍黄铁矿(图 4a)。被磁黄铁矿包裹的镍黄铁矿中可以根据 Ni/Fe 原子比和 Co 含量分为 2 类,含 Co 高的镍黄铁矿 Ni/Fe 原子比值较低(图 4a、图 4b)。在镍黄铁矿中,Co 与 Fe 呈正相关关系(图 4c),而 Ni 与

Fe 呈负相关关系(图 4d),说明在镍黄铁矿中 Ni 与 Fe 呈类质同象关系,Co 倾向于在早期结晶的镍黄铁矿中富集。

对大颗粒孤立产出的镍黄铁矿分析发现,Ni 在硫化物中分布不均匀。硫化物颗粒中心的 Ni 含量低于处于边缘的 Ni 含量,Co 的含量变化与 Ni 相反,中心的 Co 含量高于位于边缘的 Co 含量(表 2)。



1. 被包裹的高钴镍黄铁矿; 2. 被包裹的低钴镍黄铁矿; 3. 产于磁黄铁矿边缘的镍黄铁矿; 4. 出溶形成的镍黄铁矿; 5. 与磁黄铁矿连生的镍黄铁矿; 6. 孤立产出的镍黄铁矿; 7. 除被包裹的高钴镍黄铁矿以外的镍黄铁矿

图4 夏日哈木矿床镍黄铁矿晶体化学特征图解

Fig. 4 The crystal chemical characteristics of pentlandite in Xiarihamu deposit

4.2 磁黄铁矿

前人研究表明磁黄铁矿中 Fe 原子数在 46.2%~47%,为单斜磁黄铁矿,属低温相;Fe 原子数在 47%~48.2%,为六方磁黄铁矿,属高温相;

Fe 原子数在 49.8%~50%,为陨硫铁(CHARPENTER et al., 1964; ARNOLD, 1967; 曹亚文等, 1994)。

夏日哈木辉石橄榄岩中磁黄铁矿可以分为 3

类:陨硫铁、六方磁黄铁矿和单斜磁黄铁矿。陨硫铁中 Fe 含量为 63.43%~63.02%,平均含量为 63.21%;S 含量为 36.78%~36.28%,平均含量为 36.46%;Co 含量为 0.09%。六方磁黄铁矿中 Fe 含量为 62.91%~61.72%,平均含量为 62.29%;S 含量为 37.40%~35.81%,平均含量为 36.33%;Co 含量为 0.10%~0.03%,平均为 0.07%;Cu 含量最高达 0.09%;Ni 含量最高达 0.16%。单斜磁黄铁矿中 Fe 含量为 60.19%~57.99%,平均含量为 59.50%;S 含量为 40.07%~38.03%,平均含量为

39.20%;Co 含量为 0.10%~0.01%,平均为 0.06%;Cu 含量最高达 2.10%;Ni 含量最高达 0.31%。

陨硫铁原以为仅在月岩或者陨石中存在,但丁奎首等(1985)在四川攀枝花含 Co、Ni、V、Ti 矿床中发现了该矿物。近年来,国内学者陆续在金川(汤中立等,1994)、新疆黄山东(陈殿芳,1995)以及吉林红旗岭(郝爱华,2004)等著名硫化物铜镍矿中发现陨硫铁(丁奎首,2007)。丁奎首等(2007)由此认为陨硫铁可能为铜镍硫化物矿床成因。夏日哈木矿床中陨硫铁的存在可能也证实了这一点(表 3)。

表 3 夏日哈木矿床磁黄铁矿电子探针数据表(%)
Tab.3 The EPMA data of pyrrhotite in Xiarihamu deposit(%)

项目	As	Se	Cr	Fe	Co	Cu	S	Cd	Te	Ni	Total
陨硫铁	0.01	0.02	0.02	63.02	0.09	-	36.32	-	-	-	99.47
陨硫铁	-	0.06	0.01	63.18	0.09	-	36.28	-	-	-	99.61
陨硫铁	-	-	-	63.43	0.09	-	36.78	-	-	-	100.3
六方	0.01	-	0.01	62.54	0.08	-	36.14	-	-	0.01	98.78
六方	0.04	-	-	62.62	0.03	-	36.2	-	-	0.16	99.03
六方	-	-	0.02	62.53	0.09	-	36.21	-	-	0.04	98.89
六方	-	0.04	-	62.46	0.05	0.01	36.16	0.01	-	-	98.73
六方	0.02	-	0.03	62.08	0.05	0.03	35.81	0.03	-	-	98.04
六方	0.06	-	0.01	62.91	0.09	0.02	36.44	0.01	-	-	99.54
六方	-	0.01	0	61.72	0.04	0.06	37.4	0.02	0.03	-	99.27
六方	-	0.05	0.02	62.13	0.07	0.06	36.39	0.02	0.03	-	98.77
六方	0.05	-	0.03	62.5	0.05	-	36.33	-	-	0.01	98.96
六方	-	0.05	0.04	62.15	0.07	0.03	36.32	-	0.02	-	98.68
六方	0.02	0.01	0.03	61.93	0.08	-	36.3	0.01	0.02	-	98.39
六方	0.02	0.06	0.04	62.5	0.05	0.03	36.26	0.02	-	-	98.97
六方	0.03	0.05	-	62.53	0.1	-	36.59	0.01	0.05	0.01	99.37
六方	-	-	-	62.44	0.07	0.03	36.22	0.06	-	-	98.85
六方	0.03	-	-	62.18	0.1	0.02	36.26	0.03	0.01	-	98.62
六方	-	0.07	-	61.94	0.07	0.03	36.2	-	-	0.04	98.36
六方	0.07	-	0.01	62.17	0.06	0.03	36.33	0.02	-	0.02	98.75
六方	0.06	-	-	62.38	0.09	-	36.45	0.04	-	-	99.02
六方	0.02	-	-	62.34	0.08	0.03	36.26	0.06	-	0.01	98.8
六方	-	-	-	62.15	0.05	-	36.17	0.04	-	-	98.4
六方	0.02	-	-	62.23	0.06	0.01	36.44	-	0.02	0.04	98.82
六方	-	0.06	0.01	62.15	0.06	0.01	36.09	0.03	-	-	98.41
六方	-	-	-	62.36	0.06	0.01	36.17	0.01	-	-	98.64

续表 3

项目	As	Se	Cr	Fe	Co	Cu	S	Cd	Te	Ni	Total
六方	0.03	-	-	61.85	0.03	0.01	36.11	0.02	-	0.05	98.09
六方	0	-	-	62.21	0.04	0.01	36.47	-	-	0.04	98.78
六方	0.02	-	0.02	61.82	0.04	0.04	36.42	-	0.01	-	98.35
六方	0.04	-	0.02	62.87	0.09	0.02	36.62	-	-	-	99.68
六方	-	-	0.02	62.29	0.09	-	36.44	-	0.01	-	98.85
六方	-	-	-	62.4	0.06	0.09	36.36	0.04	0.04	0.19	99.17
六方	0.02	0.02	-	62.18	0.05	-	36.3	-	0.01	-	98.58
六方	0.02	-	-	62.18	0.1	-	36.3	0.03	0.02	0.02	98.66
六方	0.03	0.01	-	62.49	0.07	-	36.31	-	-	0.02	98.92
单斜	0.03	-	0.01	59.37	0.01	0.48	38.88	-	-	-	98.78
单斜	-	0.03	-	59.39	0.05	0.71	39.07	0.05	0.01	0.02	99.34
单斜	-	0.02	-	59.96	0.09	0.46	38.95	0.03	0.01	0.01	99.53
单斜	0.02	-	-	59.48	0.05	0.54	39.29	-	0.02	-	99.39
单斜	-	-	0.01	59.7	0.03	0.46	39.04	-	0.02	0.11	99.35
单斜	0.05	0.04	0.03	59.79	0.03	0.25	40.07	-	0.02	0.04	100.31
单斜	-	-	0.01	59.34	0.08	0.27	39.95	0.01	-	0.04	99.7
单斜	-	-	0.03	59.68	0.03	0.52	39.55	0.04	-	0.03	99.87
单斜	-	0.02	0.02	59.88	0.09	0.49	39.2	-	0.04	-	99.74
单斜	-	0.02	0.01	59.81	0.07	0.15	39.15	-	0.02	-	99.23
单斜	0.04	0.03	-	60.06	0.1	0.18	38.96	0.03	-	0.05	99.46
单斜	0.04	-	0.04	57.99	0.08	2.1	39.85	0.03	0.02	0.06	100.22
单斜	-	-	-	58.65	0.05	0.63	39.9	-	0.04	0.01	99.28
单斜	-	-	-	59.48	0.04	0.51	39.79	0.04	-	-	99.85
单斜	0.03	-	-	58.88	0.1	1.04	39.65	-	0.03	-	99.72
单斜	-	-	0.01	60.19	0.04	-	38.03	-	-	0.04	98.31
单斜	-	-	0.02	59.61	0.08	-	38.2	-	-	0.2	98.12
单斜	-	0.01	0.02	59.77	0.07	0.04	38.09	0.03	0.01	0.31	98.36

注：-是指低于检测限 0.01%。

夏日哈木矿床中的单斜磁黄铁矿中 Ni 的含量高于六方磁黄铁矿(图 5a、图 5b), Cu 主要在单斜磁黄铁矿中富集(图 5c、图 5d)。

4.3 砷化物

夏日哈木矿床中砷化物主要为辉砷镍矿、辉砷钴矿、砷镍矿和红砷镍矿。辉砷镍矿为等轴晶系,经常含铁和钴。辉砷钴矿是钴的硫砷化物矿物,是提炼钴的重要矿物原料,属等轴晶系,又称“辉砷钴矿”。砷镍矿又称镍方钴矿,标准分子式为 $Ni_{11}As_8$, 含镍

20.71%, 常含少量钴和铁, 属等轴晶系。红砷镍矿属六方晶系, 通常呈致密块状和粒状集合体, 常产于热液矿床。

夏日哈木矿床中砷化物的成分见表 4。其中辉砷钴矿中 Co 含量最高, 为 23.76%, 砷镍矿中 Co 含量最低, 低于检测限。Ni 含量以砷镍矿最高, 为 52.27%, 在辉砷钴矿中最低, 为 8.37%。Fe 含量以辉砷钴矿最高, 为 3.99%, 在红砷镍矿中最低, 为 0.43%。S 含量以辉砷镍矿和辉砷钴矿较高, 在砷

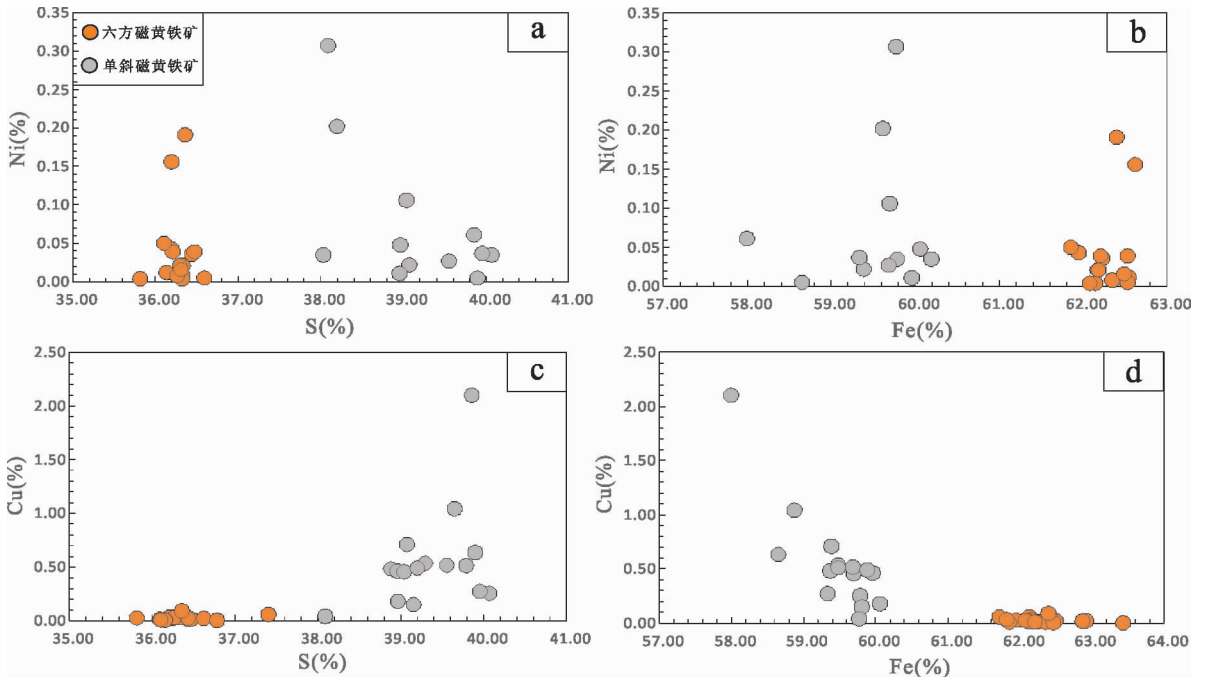


图 5 夏日哈木矿床磁黄铁矿晶体化学特征图解

Fig. 5 The crystal chemical characteristics of pyrrhotite in Xiarihamu deposit

表 4 夏日哈木矿床砷化物电子探针数据表(%)

Tab. 4 The EPMA data of arsenide in Xiarihamu deposit(%)

项目	As	Fe	Co	Cu	S	Cd	Sb	Te	Ni	Total
辉砷镍矿	44.39	1.14	0.35	0.09	19.21	-	0.22	0.77	34.54	100.71
辉砷钴矿	44.87	3.99	23.76	0	19.76	-	-	0.09	8.37	100.84
砷镍矿	46.89	0.62	-	0.04	0.15	0.06	-	1.13	52.27	101.16
红砷镍矿	53.94	0.43	0.05	0.26	0.19	0.01	0.17	0.35	44.19	99.59

镍矿和红砷镍矿中含量较低。

5 讨论

5.1 夏日哈木可能至少存在两期岩浆成矿作用

LI et al. (2015)根据单个钻孔中空间上的橄榄石 Fo-Ni 的变化关系证明橄榄岩相侵入过程中至少存在 2 次岩浆活动。张志炳等(2016)通过研究被斜方辉石包裹的橄榄石发现,橄榄石中 Fo 值从核部到边部以及 Ni 含量均有上升的趋势,从单矿物的角度说明岩相侵入过程中至少存在两次岩浆活动。

秦克章等(2007)将东天山图拉尔根和白石泉的镍黄铁矿分为早中晚 3 期:最先晶出多呈自形、半自

形晶,粒度细,数量少,且被包裹在磁黄铁矿中,形成包含结构;中期的镍黄铁矿粒度增大,多为他形晶且形态各异,与磁黄铁矿连生,在此主要成矿阶段,镍黄铁矿既可以晚于磁黄铁矿晶出,即以出溶形式析出,也可以与之同时生成,形成连晶构造。晚期生成的镍黄铁矿数量少,且多呈不规则状孤立分布于磁黄铁矿颗粒周围。并认为在成矿过程中 Ni²⁺ 有尽早地进入硫化物晶格之中的倾向,所以随着成矿期次的从早到晚,其 Ni/Fe 原子比也呈现出由大变小的规律性变化。

在夏日哈木矿床中,镍黄铁矿中 Ni/Fe 原子比由大到小为被磁黄铁矿包裹的镍黄铁矿、分布在磁黄铁矿边缘和出溶的镍黄铁矿、与磁黄铁矿连生的镍黄铁矿、孤立分布在磁黄铁矿周围的镍黄铁矿。

这种结果与东天山图拉尔根和白石泉中镍黄铁矿的研究成果一致。但被磁黄铁矿包裹的高钴镍黄铁矿却不符合上述规律。被包裹的镍黄铁矿出现的原因可能有3种:①早期结晶的镍黄铁矿被后期的磁黄铁矿包裹。②“鸡蛋式”结晶,磁黄铁矿和镍黄铁矿近乎同时结晶。③由磁黄铁矿出溶形成。被包裹的镍黄铁矿中Co的高含量排除了后2种可能。而Co是倾向富集在早期结晶的镍黄铁矿中,若高钴的镍黄铁矿产于镍黄铁矿结晶早期,但其Ni/Fe原子比值又小于比它晚结晶的镍黄铁矿,这与前人研究成果相违背。由此可推断,高钴镍黄铁矿与其他镍黄铁矿并不是一次岩浆作用的产物。

在图拉尔根矿床中的磁黄铁矿Fe原子百分数均大于47.0%;而白石泉矿床则为46.5%以下,表明图拉尔根和白石泉两矿区磁黄铁矿的组成和结构不一致,前者富含钴,属高温六方相结构;后者更富含镍,属低温单斜相结构(丁奎首等,2007)。夏日哈木磁黄铁矿Fe原子百分数既有小于47%,也有大于47%,高温六方磁黄铁矿富Co(表3),与图拉而根矿床一致,低温单斜磁黄铁矿富Ni(图5a、图5b),与白石泉矿床一致。除此以外,夏日哈木矿床中的低温单斜磁黄铁矿中还富Cu(图5c、图5d)。表明了夏日哈木矿床既经历了高温成矿作用,也经历了低温成矿作用。

综合镍黄铁矿和磁黄铁矿的标型特征以及前人研究结果,可以推测在岩浆演化的早期,由于橄榄石的分离结晶导致少量硫化物饱和,这部分硫化物Co含量较高,形成了高钴镍黄铁矿和富钴的磁黄铁矿。而后由于地壳物质的加入导致大规模的硫化物饱和熔离,形成低温阶段贫钴的镍黄铁矿和单斜磁黄铁矿。部分早期形成的高钴镍黄铁矿被后期形成的磁黄铁矿包裹,形成上述所见的包裹结构(图3b)。

5.2 钴的赋存状态

夏日哈木镍矿床发现之初被称为继金川铜镍硫化物矿床的中国第二大铜镍硫化物矿床,但随着对夏日哈木矿床研究的深入,发现夏日哈木矿床中Co的含量也较高。

自然界中Co的存在形式有3种:①独立钴矿物。②呈类质同象或包裹体存于某一矿物。③呈吸附形式存在某些矿物表面(唐娜娜等,2006)。在夏

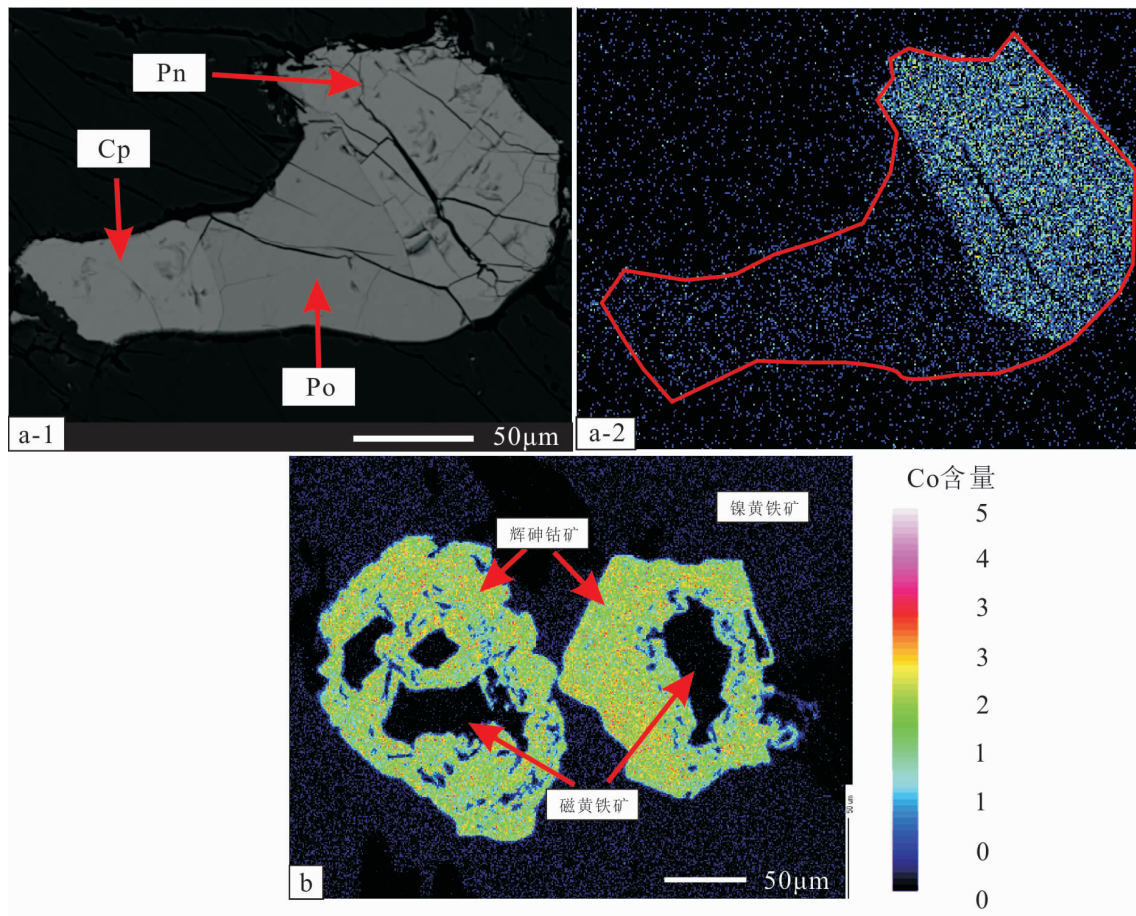
日哈木矿床中,Co主要赋存在硫化物和砷化物中。在硫化物中,Co主要赋存在镍黄铁矿中,平均含量为0.77%,其次为磁黄铁矿和黄铜矿(图6a)。而在磁黄铁矿中,Co主要赋存在陨硫铁和六方磁黄铁矿中(图7)。在砷化物中,以辉砷钴矿中含量最高,含量可达23.76%,其次为辉砷镍矿,含量最低为砷镍矿和红砷镍矿。与硫化物相比,Co更倾向赋在砷化物中(图6b)。

5.3 硫逸度

镍黄铁矿中金属原子与S原子比值的减小,伴随着温度的降低,Ni/Fe值的减小(KANEDA et al.,1986),以及硫逸度的增加(SUGAKI et al.,1998)。在上述提及的镍黄铁矿中发现,镍黄铁矿结晶先后顺序为被磁黄铁矿包裹的镍黄铁矿、分布在磁黄铁矿边缘和出溶的镍黄铁矿、与磁黄铁矿连生的镍黄铁矿、孤立分布在磁黄铁矿周围的镍黄铁矿,它们的Ni/Fe原子比依次降低。而被包裹的低钴镍黄铁矿、磁黄铁矿边缘的镍黄铁矿和与磁黄铁矿连生的镍黄铁矿的金属原子和S原子比值也规律性的降低(图8),这表明在镍黄铁矿结晶过程中,硫逸度是逐渐增大的。

粗略计算硫逸度得被包裹的镍黄铁矿在结晶过程中硫逸度为-1.95,边缘的镍黄铁矿硫逸度为-3.62,连生的镍黄铁矿硫逸度为-9。主要通过计算镍黄铁矿周边的磁黄铁矿来大致估算其镍黄铁矿形成时的硫逸度,计算方法为 $\log f(S_2) = (70.03 - 85.83N)(1000/T - 1) + 39.30(1 - 0.9981N)^{0.5} - 11.91$, T 为开尔文温度(K)(TOULMIN et al.,1964)。 $N = 2(nFe + nCu + nNi)/(nFe + 1.5nCu + nNi + nS)$, n 为摩尔(MENGASON et al.,2010)。 $T = -201.22x + 9854.32$, T 为摄氏度, x 为Fe原子相对百分数(张术根等,2011)。由此可以说明在被包裹的镍黄铁矿到与磁黄铁矿连生的镍黄铁矿结晶期间,硫逸度的确是增高的。

在岩浆结晶过程中,硅酸盐矿物的大量结晶会导致溶体中的硫逸度增大,硫化物矿物的结晶会导致溶体中的硫逸度减小。除此以外,在岩浆结晶过程中可能还会有大量地壳硫的加入以及其他物质的混染,导致硫的消耗速度小于其增加速度,所以硫逸度在逐渐的增大。



Pn. 镍黄铁矿;Po. 磁黄铁矿;Cp. 黄铜矿

图 6 夏日哈木矿床背散射电子图及钴元素分布图

Fig. 6 The backscatter electron map and cobalt distribution map of Xiarihamu deposit

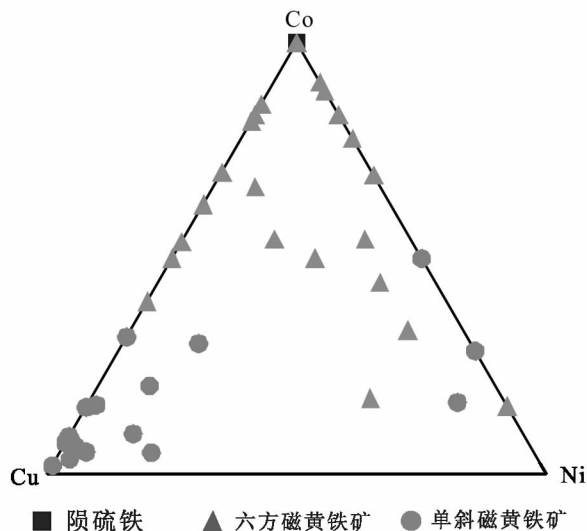
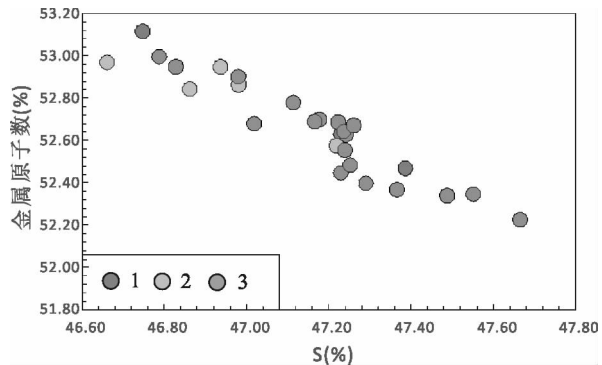


图 7 夏日哈木矿床磁黄铁矿 Co、Ni、Cu 含量变化三角图

Fig. 7 The variation trigonometry of Co, Ni and Cu contents of pyrrhotite in Xiarihamu deposit



1. 被包裹的低钴镍黄铁矿;2. 产于磁黄铁矿边缘的镍黄铁矿;
3. 与磁黄铁矿连生的镍黄铁矿

图 8 镍黄铁矿金属原子与硫原子变化图

Fig. 8 The change of metal atom and sulfur atom of pentlandite

6 结论

(1) 夏日哈木矿床至少经历了两期岩浆作用, 且在后一期次硫化物结晶过程中, 硫逸度是逐渐增大的。早一期岩浆作用中形成的镍黄铁矿富钴, 晚一期岩浆作用形成的镍黄铁矿贫钴, 且被包裹的镍黄铁矿最先形成, 其后为分布在磁黄铁矿边缘, 出溶和与磁黄铁矿连生的镍黄铁矿, 孤立分布的镍黄铁矿最后形成。

(2) 夏日哈木矿床既经历了高温成矿作用, 也经历了低温成矿作用。高温成矿阶段形成的六方磁黄铁矿富钴, 低温成矿阶段形成的单斜磁黄铁矿富镍和铜。

(3) 夏日哈木矿床硫化物中, Co 主要赋存在镍黄铁矿中; 而在磁黄铁矿中 Co 主要赋存在陨硫铁和六方磁黄铁矿中。在砷化物中, Co 主要赋存在辉砷钴矿中。相比于硫化物, 钴更倾向赋存在砷化物中。

致谢: 在实验过程中, 周显超老师给予了细心指导; 论文评审专家给予了建议和具体修改意见, 在此一致深表感谢。

参考文献(References):

曹亚文. 金川铜镍硫化物矿床矿物形成演化研究[D]. 北京: 中国地质科学院, 1995.

CAO Yawen. A study on the formation and evolution of the minerals in the Jinchuan Ni - Cu deposit [D]. Beijing: Chinese Academy of Geological Sciences, 1995.

陈殿芬. 我国一些铜镍硫化物矿床主要金属矿物的特征[J]. 岩石矿物学杂志, 1995, 14(4): 346-348.

CHEN Dianfen. Characteristics of main metallic in some copper-nickel sulfide deposits of China [J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 1995, 14(4): 346-348.

陈静, 谢智勇, 李彬, 等. 东昆仑拉陵灶火地区泥盆纪侵入岩成因及其地质意义[J]. 矿物岩石, 2013, 33(2): 26-34.

CHEN Jing, XIE Zhiyong, LI Bin, et al. Petrogenesis of devonian intrusive rocks in Lalingzaohuo area, East Kunlun, and its Geological significance[J]. Journal of Mineralogy and Petrology, 2013, 33(2): 26-34.

陈亮. 甘肃金川铜镍硫化物矿床金属硫化物矿物学特征研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2008.

CHEN Liang. Study on the mineralogy characteristics of me-

tallic sulphide in the Jinchuan Ni-Cu sulfide ore deposit, GanSu Province[D]. Beijing: China University of Geosciences, Beijing, 2008.

丁奎首, 秦克章, 许英霞, 等. 东天山主要铜镍矿床中磁黄铁矿的矿物标型特征及其成矿意义[J]. 矿床地质, 2007, (01): 109-119.

DING Kuishou, QIN Kezhang, XU Yingxia, et al. Typomorphic characteristics and ore-forming significance of pyrrhotite in the major Cu - Ni deposits, East Tianshan, Xinjiang. [J]. Mineral Deposits, 2007, (01): 109-119.

丁奎首, 吴锋. 攀西基性岩中陨硫铁的发现及其意义[J]. 地质科学, 1985, (03): 243-250.

DING Kuishou, WU Feng. The discovery and significance of troilite in basic igneous rock of Panzhihuaxichang district. [J]. Chinese Journal of Geology, 1985, (03): 243-250.

杜玮. 东昆仑夏日哈木镍矿区镁铁-超镁铁质岩石研究[D]. 西安: 长安大学, 2015.

DU Wei. Study on the mafic-ultramafic rocks of Xiarihamu nickel mining area in East Kunlun[D]. Xi'an: Chang'an University, 2015.

姜常义, 凌锦兰, 周伟, 等. 东昆仑夏日哈木镁铁质-超镁铁质岩体岩石成因与拉张型岛弧背景[J]. 岩石学报, 2015, 31(4): 1117-1136.

JIANG Changyi, LING Jinlan, ZHOU Wei, et al. Petrogenesis of the Xiarihamu Ni-bearing layered mafic-ultramafic intrusion, East Kunlun: Implications for its extensional island arc environment[J]. Acta Petrologica Sinica. 2015, 31(4): 1117-1136.

何书跃, 李东生, 白国龙, 等. 青海祁漫塔格群力矿床矽卡岩中白云母⁴⁰Ar/³⁹Ar 年龄报道[J]. 中国地质, 2018, 45(1): 201-202.

HE Shuyue, LI Dongsheng, BAI Guolong, et al. The report on ⁴⁰Ar/³⁹Ar age of muscovite from the Qunli Fe-poly-metallic deposit in the Qimantag area, Qinghai Province [J]. Geology in China, 2018, 45(1): 201-202.

郝娜娜, 袁万明, 张艾奎, 等. 东昆仑祁漫塔格晚志留-早泥盆世花岗岩: 年代学、地球化学及其形成环境[J]. 地质评论, 2014, 60(1): 201-215.

HAO Nana, YUAN Wanming, ZHANG Aikui. Late Silurian to Early Devonian Granitoids in the Qimantag Area, East Kunlun Mountain: LA - ICP - MS zircon U - Pb Ages, Geochemical Features and Geological Setting [J]. Geological Review, 2014, 60(1): 201-215.

刘彬, 马昌前, 郭盼, 等. 东昆仑中泥盆世 A 型花岗岩的确定及其构造意义[J]. 地球科学—中国地质大学学报, 2013, 38(5): 947-962.

LIU Bin, MA Changqian, GUO Pan, et al. Discovery of the

- Middle Devonian A-type granite from the Eastren Kunlun orogen and its tectonic implications [J]. Chinese Journal of Geology-Journal of China University of Geosciences, 2013, 38(5): 947-962.
- 罗照华,柯珊,曹永清,等. 东昆仑印支晚期幔源岩浆活动[J]. 地质通报, 2002, 21(6): 292-297.
- LUO Zhaohua, KE Shan, CAO Yongqing, et al. Late indosinian mantle-derived magmatism in the East Kunlun [J]. Geological Bulletin of China, 2002, 21(6): 292-297.
- 李荣社, 计文化, 杨永成. 昆仑山及邻区地质[M]. 北京: 地质出版社, 2008.
- LI Rongshe, JI Wenhua, YANG Yongcheng. Geology of Kunlun Mountain and its adjacent areas [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2008.
- 李世金, 孙丰月, 高永旺, 等. 小岩体成大矿理论指导与实践-青海东昆仑夏日哈木铜镍矿找矿突破的启示及意义[J]. 西北地质, 2012; 45(4): 185-191.
- LI Shijin, SUN Fengyue, GAO Yongwang, et al. The theoretical guidance and the practice of small intrusions forming large deposits-The enlightenment and significance for searching breakthrough of Cu Ni sulfide deposit in Xiarihamu, East Kunlun, Qinghai [J]. North-western Geology, 2012; 45(4): 185-191.
- 李国成, 丰成友, 王瑞江, 等. 新疆白干湖钨锡矿田东北部花岗岩锆石 SIMP U-Pb 年龄、地球化学特征及构造意义[J]. 地球学报, 2012, 33(2): 216-226.
- LI Guocheng, FENG Chengyou, WANG Ruijiang, et al., SIMS Zircon U-Pb Age, Petrochemistry and Tectonic Implication of Granitoids in Northeastern Baiganhue W-Sn Orefield, Xinjiang [J]. Acta Geoscientica Sinica, 2012, 33(2): 216-226.
- 孟繁聪, 贾丽辉, 任玉峰, 等. 东昆仑东段温泉地区片麻岩记录的岩浆和变质事件: 锆石 U-Pb 年代学证据[J]. 岩石学报, 2017, 33(12): 3691-3709.
- MENG Fancong, JIA Lihui, REN Yufeng, et al. Magmatic and metamorphic events recorded in the gneisses of the Wenquan region, East Kunlun Mountains, Northwest China: Evidence from the zircon U-Pb geochronology [J]. Acta Petrologica Sinica, 2017, 33(12): 3691-3709.
- 青海省第五地质矿产勘查院. 青海省格尔木市夏日哈木铜镍矿区 HS26 号异常区详查报告[R]. 2014, 1-189.
- 中华人民共和国国家标准. 电子探针和扫描电镜 X 射线能谱定量分析通则[S].
- 潘彤, 李善平, 赵呈祥, 等. 东昆仑地区夏日哈木铜镍矿床成矿模式及找矿方[J]. 地质通报, 2017, 36(07): 1276-1287.
- PAN Tong, LI Shanping, ZHAO Chengxiang, et al. Metallogenic model and prospecting direction of the Xiarihamu Ni-Cu sulfide deposit in East Kunlun area [J]. Geological Bulletin of China, 2017, 36(07): 1276-1287.
- 秦克章, 丁奎首, 许英霞, 等. 东天山图拉尔根、白石泉铜镍钴矿床钴、镍赋存状态及原岩含矿性研究[J]. 矿床地质, 2007, (01): 1-14.
- QIN Kezhang, DING Kuishou, XU Yingxia, et al. Ore potential of protoliths and modes of Co-Ni occurrence in Tulargen and Baishiquan Cu-Ni-Co deposits, East Tianshan, Xinjiang [J]. Mineral Deposits, 2007, (01): 1-14.
- 钱兵, 张照伟, 张志炳, 等. 柴达木盆地西北缘牛鼻子梁镁铁-超镁铁质岩体年代学及其地质意义[J]. 中国地质, 2015, 42(3): 482-493.
- QIAN Bing, ZHANG Zhaowei, ZHANG Zhibing, et al. Zircon U-Pb geochronology of Niubiziliang mafic-ultramafic intrusion on the northwest margin of Qaidam Basin, Qinghai [J]. Geology in China, 2015, 42(3): 482-493.
- 宋谢炎, 胡瑞忠, 陈列锰. 铜、镍、铂族元素地球化学性质及其在幔源岩浆起源、演化和岩浆硫化物矿床研究中的意义[J]. 地学前缘, 2009, 16(4): 287-305.
- SONG Xieyan, HU Ruizhong, CHEN Liemeng. Geochemical properties of Ni, Cu, PGE and its significance for mantle magma origin, evolution and magmatic sulfide deposits research [J]. Earth Science Frontiers, 2009, 16(4): 287-305.
- 宋谢炎, 易俊年, 陈列锰, 等. 东昆仑夏日哈木超大型铜镍钴矿床 Ni/Cu 比值的地质意义[J]. 矿物学报, 2015, 35(S1): 431.
- SONG Xieyan, YI Junnian, CHEN Liemeng, et al. The geological significance of Ni / Cu ratio in Xirihamu super-large Cu Ni Co deposit, East Kunlun [J]. Acta Mineralogica Sinica, 2015, 35(S1): 431.
- 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, 1994, 78-82.
- TANG Zhongli, LI Wenyuan. Metallogenic model and geological correlation of Jinchuan copper nickel sulfide (containing platinum) deposit [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1994, 78-82.
- 唐娜娜, 莫伟, 马少健. 钴矿资源及其选矿研究进展[J]. 有色矿冶, 2006, (S1): 5-7.
- TANG Nana, MO Wei, MA Shaojian. The research progress of cobalt resources and its beneficiation [J]. Non-Ferrous Mining and Metallurgy, 2006, (S1): 5-7.
- 王冠, 孙丰月, 李碧乐, 等. 东昆仑夏日哈木铜镍矿镁铁质-超镁铁质岩体岩相学、锆石 U-Pb 年代学、地球化学及其构造意义[J]. 地学前缘, 2014a, 21(6): 381-401.
- WANG Guan, SUN Fengyue, LI Biye, et al. Petrography, zircon U-Pb geochronology and geochemistry of the

- mafic-ultramafic intrusion in Xiarihamu Cu - Ni deposit from East Kunlun, with implications for geodynamic setting [J]. *Earth Science Frontiers*, 2014a, 21(6): 381-401.
- 王小东, 张铭杰, 伏珏蓉, 等. 稀有气体同位素对岩浆侵入方向的制约: 以夏日哈木铜镍硫化物矿床为例[J]. *岩石学报*, 2018, 34(11): 3433-3444.
- WANG Xiaodong, ZHANG Mingjie, FU Yuerong, et al. The magmatic intrusive direction constrains from noble gas isotopic compositions: A case study of the Xiarihamu Ni - Cu sulfide deposit in East Kunlun orogenic belt, China [J]. *Acta Petrologica Sinica*. 2018, 34(11): 3433-3444.
- 郝爱华, 任洪茂, 张宝福, 等. 吉林省红旗岭铜镍硫化物矿床矿石学特征[J]. *吉林大学学报(地球科学版)*, 2004, (03): 338-343.
- XI Aihua, REN Hongmao, ZHANG Baofu, et al. Characteristics on ore minerals in Hongqingling CuNi sulfide deposit, Jilin Province [J]. *Journal of Jilin University: Earth Science*, 2004, (03): 338-343.
- 校培喜, 高晓峰, 胡云绪, 等. 阿尔金-东昆仑西段成矿带地质背景研究[M]. 北京: 地质出版社, 2014, 1-261.
- XIAO, P., GAO, X., HU, Y., et al. Study on the geological background of the metallogenic belt in the western section of the Altun - East Kunlun Mountains[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2014, 1-261.
- 张玉, 裴先治, 李瑞保, 等. 东昆仑东段阿拉思木辉长岩锆石 U - Pb 年代学、地球化学特征及洋盆闭合时限界定[J]. *中国地质*, 2017, 44(3): 526-540.
- ZHANG Yu, PEI Xianzhi, LI Ruibao, et al. Zircon U - Pb geochronology, geochemistry of the Alasimu gabbro in eastern section of East Kunlun Mountains and the closing time of Paleo-ocean basin [J]. *Geology in China*, 2017, 44(3): 526-540.
- 张照伟, 钱兵, 王亚磊, 等. 青海省夏日哈木铜镍矿床岩石地球化学特征及其意义[J]. *西北地质*, 2016, 49(2): 45-58.
- ZHANG Zhaowei, QIAN Bing, WANG Yalei, et al. Petrogeochemical characteristics of Xiarihamu magmatic Ni - Cu sulfide deposit in Qinghai province and its study for olivine[J]. *Northwestern Geology*, 2016, 49(2): 45-58.
- 张照伟, 王亚磊, 钱兵, 等. 东昆仑冰沟南铜镍矿石锆石 SHRIMP U - Pb 年龄及构造意义[J]. *地质学报*, 2017, 91(4): 724-735.
- ZHANG Zhaowei, WANG Yalei, QIAN Bing, et al. Zircon SHRIMP U - Pb Age of the Binggonan Magmatic Ni - Cu Deposit in East Kunlun Mountains and Its Tectonic Implications[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2017, 91(4): 724-735.
- 张照伟, 李文渊, 钱兵, 等. 东昆仑夏日哈木岩浆铜镍硫化物矿床成矿时代的厘定及其找矿意义[J]. *中国地质*, 2015, 42(03): 438-451.
- ZHANG Zhaowei, LI Wenyuan, QIAN Bing, et al. Metallogenic epoch of the Xiarihamu magmatic Ni - Cu sulfide deposit in eastern Kunlun orogenic belt and its prospecting significance [J]. *Geology in China*, 2015, 42(03): 438-451.
- 张照伟, 王驰源, 刘超, 等. 东昆仑夏日哈木矿区岩体含矿性特点与形成机理探讨[J]. *西北地质*, 2019, 52(03): 35-45.
- ZHANG Zhaowei, WANG Chiyuan, LIU Chao, et al. Mineralization characteristics and formation mechanism of the intrusions in Xiarihamu magmatic Ni - Cu sulfide deposit, East Kunlun Orogenic Belt, Northwest China [J]. *Northwestern Geology*, 2019, 52(03): 35-45.
- 张照伟, 王驰源, 钱兵, 等. 东昆仑志留纪辉长岩地球化学特征及与铜镍成矿关系探讨[J]. *岩石学报*, 2018, 34(08): 2262-2274.
- ZHANG Zhaowei, WANG Chiyuan, QIAN Bing, et al. The geochemistry characteristics of Silurian gabbro in East Kunlun Orogenic Belt and its mineralization relationship with magmatic Ni - Cu sulfide deposit [J]. *Acta Petrologica Sinica*. 2018, 34(08): 2262-2274.
- 张照伟, 钱兵, 王亚磊. 东昆仑夏日哈木铜镍矿床 Re - Os 同位素和 PGE 地球化学特征及对成矿作用的指示[J]. *矿床地质*, 2014, (S1): 651-652.
- ZHANG Zhaowei, QIAN Bian, WANG Yalei. The Re - Os isotopic and PGE geochemical characteristics of Xiaxiahamu Co - Ni deposit in the East Kunlun and their implications for mineralization [J]. *Mineral Deposits*, 2014, (S1): 651-652.
- 张志炳. 东昆仑夏日哈木铜镍硫化物矿床矿物成因意义探讨[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2016.
- ZHANG Zhibing. Genetic significances from Mineralogy of Xiarihamu Ni - Cu sulfide deposit, Eastern Kunlun orogenic belt [D]. Beijing: China University of Geosciences, Beijing, 2016.
- 张木根, 石得凤, 韩世礼, 等. 福建丁家山铅锌矿区磁黄铁矿成因矿物学特征研究[J]. *矿物岩石*, 2011, 31(3): 11-17.
- ZHANG Shugen, SHI Defeng, HAN Shili, et al. Genetic Mineralogical study of pyrrhotite in the Dingjiashan Pb - Zn ore district, Fujian province [J]. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 2011, 31(3): 11-17.
- 孔会磊, 李金超, 国显正, 等. 青海东昆仑希望沟铜镍矿点发现早泥盆世辉橄岩[J]. *中国地质*, 2019, 46(1):

- 205-206.
- KONG Huilei, LI Jinchao, GUO Xianzheng, et al. The discovery of Early Devonian pyroxene peridotite from the Xiwanggou magmatic Ni - Cu sulfide ore spot in East Kunlun Mountains[J]. *Geology in China*, 2019, 46(1): 205-206(in Chinese with English abstract).
- ARNOLD. R. G. , Range in composition and structure of 82 natural terrestrial pyrrhotites[J]. *Can. Mineral*, 1967, 9:31-50.
- BIAN Q T, LI D H, Psopelov I, et al. , Age, geochemistry and tectonic setting of the Buqingshan ophiolites, North Qinghai-Tibet Plateau, China[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2004, 23(4):577-596.
- CARPENTER. R. H. & Desborough. G. A. , Range in soild solution and structure of naturally occuring troilite and pyrrhotite. *Am. Mineral.* , 1964, 49. 1350-65. \ Graig, J. R. 5 Kullerud, G. Phaserelation in the Cu - Fe - Ni - S system and their application to magmatic ore deposits [J]. *Econ. Geol. Mon.* , 1969, 4:344-358.
- CHEN, J. , XIE, Z. Y. , LI, B. , et al. Petrogenesis of Devonian intrusive rocks in Lalingzaohuo area, Eastern Kunlun, and its geological significance[J]. *Journal of Mineralogy & Petrology*, 2013, 33(3): 26-34.
- KANEDAH, Takenouchi S, Shoji T. Stability of pentlandite in Fe - Ni - Co - S system[J]. *Mineralium Deposita*, 1986, 21(3): 169-180.
- LI C S, ZHANG Z W, LI W Y, et al. Geochronology, petrology and Hf - S isotope geochemistry of the newly-discovered Xiarihamu magmatic Ni - Cu sulfide deposit in the Qinghai-Tibet plateau, western China [J]. *Lithos*, 2015, 216-217; 224-240.
- LIU, B. , MA, C. Q. , PAN, G. , et al. Discovery of the Middle Devonian A-type Granite from the Eastern Kunlun Orogen and Its Tectonic Implications[J]. *Earth Science (Journal of China University of Geosciences)*, 2013, 38(5): 947-962.
- LIU, Y. G. , CHEN, Z. G. , LI, W. Y. , et al. The Cu - Ni mineralization potential of the Kaimuqi mafic- ultramafic complex and the indicators for the magmatic Cu - Ni sulfide deposit exploration in the East Kunlun Orogenic Belt, Northern Qinghai-Tibet Plateau, China[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2019, 198: 41-53.
- LIU, Y. G. , LI, W. Y. , JIA, Q. Z. , et al. The Dynamic Sulfide Saturation Process and a Possible Slab Break-off Model for the Giant Xiarihamu Magmatic Nickel Ore Deposit in the East Kunlun Orogenic Belt, Northern Qinghai-Tibet Plateau, China[J]. *Economic Geology*, 2018, 113(6):1383-1417.
- LUO, Z. H. , KE, S. , CAO, Y. Q. , et al. Late Indosinian mantle-derived magmatism in the East Kunlun[J]. *Geological Bulletin of China*, 2002, 21(6): 292-297.
- MENGASON M J, PICCOLI P M, CANDELA P. An evaluation of the effect of copper on the estimation of sulfur fugacity ($f(S_2)$) from pyrrhotite composition [J]. *Econ. Geol.* , 2010, 105: 1163-1169.
- MENG F G, CUI M H, WU X K , et al. Heishan mafic-ultramafic rocks in the Qimantage area of Eastern Kunlun, NW China; Remnants of an early Paleozoic incipient island arc[J]. *Gondwants Research*, 2015, 27:745-759.
- MENG F C, ZHANG J X, CUI M H. Discovery of Early Paleozoic eclogite from the East Kunlun, Western China and its tectonic significance[J]. *Gondawana Research*, 2013, 23(2): 825 -836.
- PENG B, SUN FY, LI BL, et al. The geochemistry and geochronology of the Xiarihamu II mafic-ultramafic complex, Eastern Kunlun, Qinghai Province, China; Implications for the genesis of magmatic Ni-Cu sulfide deposits[J]. *Ore Geology Reviews*, 2016, 73: 13-28.
- SONG XY, YI JN, CHEN LM, et al. The giant Xiarihamu Ni - Co sulfide deposit in the East Kunlun orogenic belt, Northern Tibet Plateau China [J]. *Economic Geology*, 2016, 111(1) : 29-55.
- SUGAKIA, Kitakaze A. High form of pentlandite and its thermal stability[J]. *American Mineralogist*, 1998, 83(1-2) : 133-140.
- TOULMIN P and BARTON P B. A thermodynamic study of the pyrite and pyrrhotite[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1964, 28: 641-671.
- ZHANG Z W, LI W Y, GAO Y B , et al. Sulfide mineralization associated with arc magmatism in the Qilian Block, western China; zircon U - Pb age and Sr - Nd - Os - S isotope constraints from the Yulonggou and Yaqu gabbroic intrusions[J]. *Mineralium Deposite*, 2014, 49(2): 279-292.
- ZHANG Z W, TANG Q Y, LI C S , et al. Sr - Nd - Os isotopes and PGE geochemistry of the Xiarihamu magmatic sulfide deposit in the Qinghai-Tibet plateau, China[J]. *Miner Deposita*, 2017, 52:51-68.
- ZHANG Zhaowei, WANG Yalei, WANG Chiyuan, et al. Mafic-ultramafic magma activity and copper-nickel sulfide metallogeny during Paleozoic in the Eastern Kunlun Orogenic Belt, Qinghai Province, China[J]. *China Geology*, 2019, 2(4): 467-477.