

# 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\*

董宇<sup>1,2</sup> 魏博<sup>1,3,4</sup> 王焰<sup>1,3,4\*\*</sup>

DONG Yu<sup>1,2</sup>, WEI Bo<sup>1,3,4</sup> and WANG ChristinaYan<sup>1,3,4\*\*</sup>

1. 中国科学院矿物学与成矿学重点实验室,中国科学院广州地球化学研究所,广州 510640

2. 中国科学院大学,北京 100049

3. 广东省矿物物理与材料研究开发重点实验室,广州 510640

4. 中国科学院深地科学卓越创新中心,广州 510640

1. CAS Key Laboratory of Mineralogy and Metallogeny, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

3. Guangdong Provincial Key Laboratory of Mineral Physics and Materials, Guangzhou 510640, China

4. CAS Center for Excellence in Deep Earth Sciences, Guangzhou 510640, China

2021-05-11 收稿, 2021-08-15 改回.

**Dong Y, Wei B and Wang CY. 2021. Major types and occurrences of platinum-group minerals in the Jinchuan Ni-Cu-(PGE) sulfide deposit: Insights for PGE enrichment during hydrothermal alteration. *Acta Petrologica Sinica*, 37(9):2875 – 2888, doi:10.18654/1000-0569/2021.09.17**

**Abstract** The Jinchuan Ni-Cu-(PGE) sulfide deposit hosts the major resource of platinum group elements (PGE) in China. Most Ni-Cu sulfide ores of the deposit have been altered by hydrothermal fluids and contain diverse types of platinum group minerals (PGM). The formation of PGM and enrichment of PGE are likely controlled by the partitioning behaviors of PGE during magmatic processes and late-stage hydrothermal overprints. In this study, main PGM types discovered in the ores include PGE-bearing arsenide (irarsite and sperrylite) and Pd-bearing bismuthide, telluride and selenide, as well as a few other types of PGM. Irarsite (IrAsS) is enclosed within pentlandite, pyrrhotite and chalcopyrite, indicating that irarsite may have crystallized earlier from the As-rich sulfide melt. During the fractionation of sulfide melts, the irarsite can be trapped in the initial monosulfide solid solution (MSS) or residual intermediate solid solution (ISS). Arsenic was likely incorporated into the mantle-derived mafic magmas by crustal contamination and then concentrated in sulfide melts. Most of the Pd bismuthide (PdBi) grains enclosed within chalcopyrite show obvious emulsion texture, indicating that they were exsolved from the ISS during subsolidus cooling. Some irregular Pd bismuthide (PdBi<sub>2</sub>) grains are associated with secondary magnetite veins along micro-fractures in the ores. The Pd bismuthides have chemical compositions varying from PdBi to PdBi<sub>2</sub> with increasing degrees of hydrothermal alteration, indicating that they were likely produced by late hydrothermal alteration. Michenerite (PdBiTe) and Pd selenides [PdSe(BiTe)] grains mainly occur in the fractures throughout pentlandite and are associated with secondary magnetite, indicating a hydrothermal origin. Abundant Pd selenides in the ores indicates that the fluids are of acidic, saline and highly oxidized, which may play a key role in the PGE enrichment of the altered ores in the Jinchuan Ni-Cu sulfide deposit.

**Key words** Jinchuan Ni-Cu-(PGE) sulfide deposit; Platinum group minerals (PGM); Base metal sulfides (BMS); Hydrothermal alteration

**摘要** 金川铜镍硫化物矿床是我国最主要的铂族元素(PGE)资源产地,其矿石受热液蚀变作用影响明显,并产出多种铂族矿物(PGM)。岩浆演化和热液蚀变过程中PGE的迁移富集机制和PGM的成因,一直是研究PGE地球化学行为非常关注

\* 本文受国家自然科学基金重大研究计划重点项目(91962217)和国家自然科学基金创新研究群体项目(41921003)联合资助。

第一作者简介:董宇,男,1997年生,硕士生,矿物学、岩石学、矿床学专业,E-mail: yu-gig@qq.com

\*\* 通讯作者:王焰,女,1968年生,研究员,矿物学、岩石学、矿床学专业,E-mail: wang\_yan@gig.ac.cn

的问题。本文对金川铜镍硫化物矿床中 PGM 的研究发现,其主要类型包括含 PGE 的硫砷化物(硫砷铋矿)和砷化物(砷铂矿),Pd 的铋化物、砷化物和硒化物,以及少量其他铂族矿物。其中,硫砷铋矿可包裹于各种贱金属硫化物(镍黄铁矿、磁黄铁矿和黄铜矿)中,表明硫砷铋矿可能结晶于早期的含 As 硫化物熔体,随后被包裹于硫化物熔体冷凝分异产生的单硫化物固溶体(MSS)和中间硫化物固溶体(ISS)中。硫化物熔体中的 As 可能主要通过地壳混染作用加入幔源岩浆。大量铋钼矿(PdBi)呈微细乳滴状包裹于黄铜矿中,为晚期 ISS 冷凝形成黄铜矿过程中出溶的产物。少量铋钼矿(PdBi<sub>2</sub>)呈不规则状充填于矿物裂隙,与次生磁铁矿脉紧密共生,并随矿石的蚀变程度增加,铋钼矿的化学成分由 PdBi 逐渐向 PdBi<sub>2</sub> 转变,表明这部分铋钼矿为后期热液蚀变产物。铋砷钼矿和钼的硒化物则主要产于镍黄铁矿裂隙且与次生磁铁矿脉紧密共生,指示明显的热液成因。钼的硒化物的出现表明,岩浆期后酸性、高盐度、高氧逸度的富 Cl<sup>-</sup> 流体对金川铜镍硫化物矿床中 Pd 的迁移和富集起到了关键控制作用。

**关键词** 金川铜镍硫化物矿床;铂族矿物;贱金属硫化物;热液蚀变

**中图法分类号** P618.53

岩浆铜镍硫化物矿床是铂族元素(PGE)的主要来源之一。矿石中的 PGE 除了形成独立的铂族矿物(PGM),还可进入贱金属硫化物晶格或以纳米级固溶体和矿物颗粒包裹于贱金属硫化物中(Pagé *et al.*, 2012; Helmy *et al.*, 2013; Junge *et al.*, 2015; González-Jiménez *et al.*, 2020)。铜镍硫化物矿石普遍容易遭受后期热液蚀变作用,在蚀变过程中 S、Ni、Co、PGE 等元素可以发生活化迁移,影响矿石乃至矿体尺度范围内成矿元素分布的差异(Boudreau *et al.*, 2014; Aird *et al.*, 2017; Keays *et al.*, 2021)。因此,岩浆期后热液蚀变作用过程中贱金属硫化物中赋存的铂族元素如何迁移并富集,是研究铂族元素地球化学行为最重要的问题之一。

金川铜镍硫化物矿床是我国最大的铜镍硫化物矿床,也是全球第三大在采硫化镍矿床,镍金属量超过 550Mt(Tang *et al.*, 2009)。虽然金川矿石的平均 PGE 品位仅为  $0.4 \times 10^{-6}$ ,但由于其巨大的矿石量,仍是我国 PGE 资源最主要的产出地(汤中立和李文渊, 1995)。前人在金川矿石中已发现了多种铂族矿物,包括 PdBiSe、PdBiSb、PtAs<sub>2</sub>、IrAsS(Prichard *et al.*, 2005, 2013)、PtTe<sub>2</sub>、PdTe<sub>2</sub>、PdTe、Ag-Pd-Te-Bi(Yang *et al.*, 2006)、PdBi<sub>2</sub>、(Pt, Pd)BiTe(Su *et al.*, 2008)等,但各类铂族矿物的形成条件及其生成顺序尚不明确。同时,金川矿石普遍遭受热液蚀变作用,不同蚀变程度矿石中铂族矿物的种类、形态、产出位置等,可以指示热液过程中 PGE 的活化迁移及再沉淀过程。本次工作利用扫描电镜重点研究了金川铜镍硫化物矿床海绵陨铁和块状矿石中铂族矿物的主要类型和产出特征,并对比其它镍矿床中铂族矿物的种类和赋存状态,探讨金川矿床热液蚀变过程中 PGE 的富集机理。

## 1 金川铜镍硫化物矿床地质特征

金川岩体位于华北克拉通阿拉善地块西南缘的龙首山隆起带。龙首山隆起带主要出露前寒武系、泥盆系、石炭系、二叠系及侏罗系等地层(汤中立和李文渊, 1995),其中最古老的岩石为 1.9~2.7Ga 的斜长角闪岩和花岗片麻岩(耿元生等, 2007; Gong *et al.*, 2012)。龙首山地体出露 100 多个

镁铁-超镁铁质岩体,除金川岩体赋存超大型铜镍矿床外,还有部分小型含矿岩体(如藏布奈、青井子等),其余多为不含矿岩体(如青石窑、西景、毛草泉等)。

金川岩体侵位于古元古代白家嘴子组大理岩、片岩和片麻岩中。岩体地表出露面积约 1.34km<sup>2</sup>,呈似岩墙状产出,走向 NW-SE,倾向 SW,倾角约 50°~80°,长约 6.5km,宽 20~527m,最大延深超过 1100m(汤中立和李文渊, 1995)。金川岩体以 F<sub>16-1</sub> 断层为界,可划分为东、西两个独立的岩体(Song *et al.*, 2012),西岩体被 F<sub>8</sub> 断层错断,东岩体被 F<sub>23</sub> 错断(图 1)。按矿山开采的时间顺序,错断的岩体自西向东分别被命名为 III、I、II、IV 号岩体(矿区)。高品位铜镍矿石主要产于 I 和 II 矿区,重要的矿体包括 I-6、I-24、II-1、II-2、III-1 和 IV-1 等,其中 I-24、II-1 和 II-2 矿体的矿化率高达 47.8%,这三个矿体的储量占了总储量的 85%(高亚林, 2009)。

I 矿区的含矿岩体在地表出露长约 1.5km,西端宽达 320m,东端仅 20 余米。岩体走向 NW,倾向 SW,倾角 70°~80°,最大延深超过 700m。岩体可划分为两个巨型旋回单元,两单元之间界线截然,岩石类型主要包括纯橄岩、二辉橄岩和辉石岩,零星产出斜长二辉橄岩。最重要的 I-24 矿体呈似层状产于岩体底部。

II 矿区的含矿岩体位于断层 F<sub>16</sub> 与 F<sub>23</sub> 之间。岩体长约 3km,最宽达 530m 左右。岩体走向 NW,在 F<sub>17</sub> 断层以东则呈 NEE 走向,倾向 SW,倾角 50°~80°,最大延深超过 1000m。岩体主要由二辉橄岩和纯橄岩组成,可见少量斜长二辉橄岩和辉石岩。其中,II-1 矿体呈巨大板状产出,II-2 矿体形态则较为不规则(图 1)。此外,在 II-1 矿体下方产出有隐伏的 I-6 富铜矿体。

金川铜镍硫化物矿床主要发育三种矿石类型:浸染状矿石、海绵陨铁矿石和块状矿石,分别含 5%~20%、25%~40% 及 70% 以上硫化物。矿石最常见的硫化物组合为磁黄铁矿-镍黄铁矿-黄铜矿,伴生的铂族矿物包括铂钼的铋化物、砷化物、硒化物以及砷铂矿等(Prichard *et al.*, 2005, 2013; Yang *et al.*, 2006; Su *et al.*, 2008)。

金川铜镍硫化物矿床的矿石普遍发育了不同程度的热

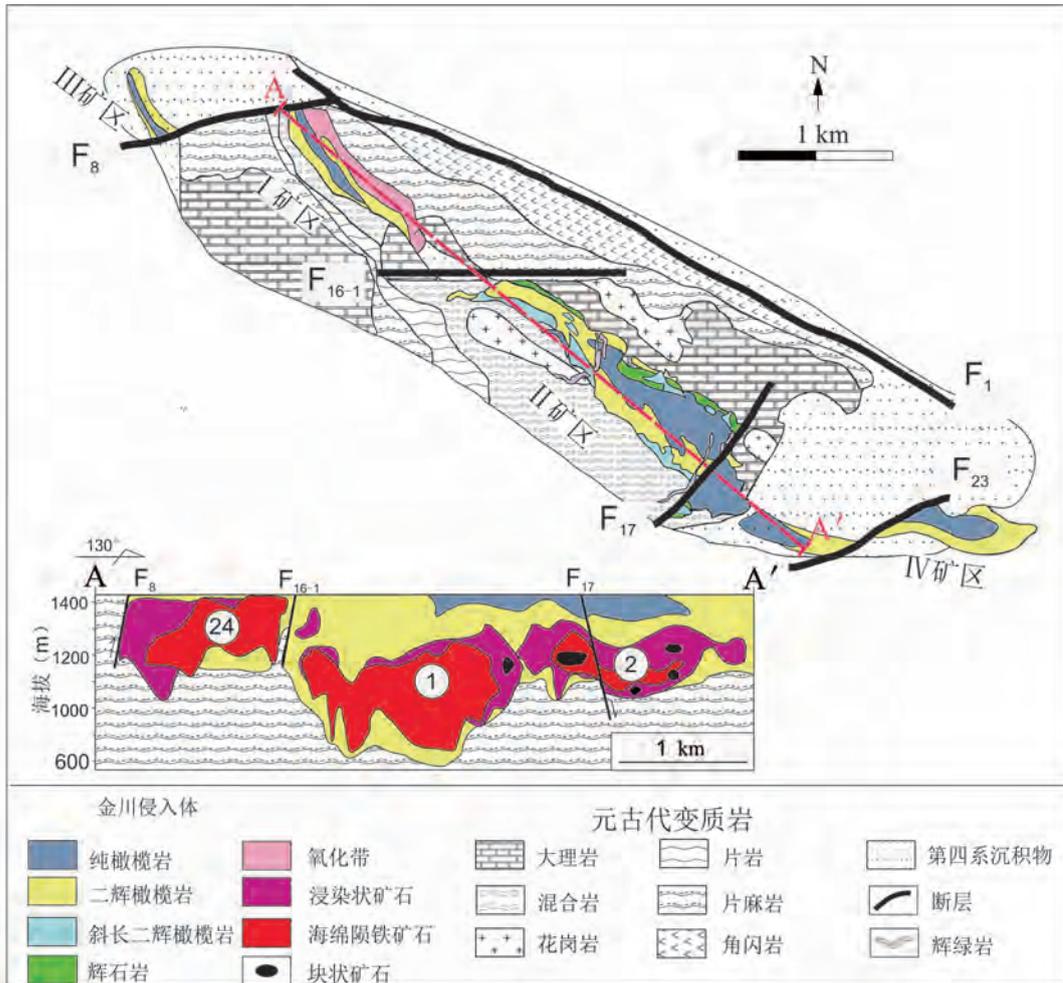


图1 金川铜镍硫化物矿床地质简图和剖面图(据 Song *et al.*, 2012 修改)

Fig.1 A simplified geological map and a cross section showing the distribution of major ore bodies and Ni-Cu sulfide ore types of the Jinchuan Ni-Cu-(PGE) sulfide deposit (modified after Song *et al.*, 2012)

液蚀变作用,其中橄橄榄石发生蚀变后形成蛇纹石、磁铁矿、绿泥石和阳起石等,辉石和斜长石局部转变为绿泥石、透闪石、绿帘石等,铬尖晶石和硫化物部分被磁铁矿取代(Ripley *et al.*, 2005; Yang *et al.*, 2006; Lehmann *et al.*, 2007; Mao *et al.*, 2019)。

## 2 样品与分析方法

本次研究系统采集了 I 矿区和 II 矿区的岩石和矿石样品 56 件,其中矿石样品分别来自 I-24、I-6、II-1 矿体。利用光学显微镜对其中 28 件海绵陨铁矿石和 7 件块状矿石样品进行岩相学观察,并进一步挑选出 9 件样品(6 件海绵陨铁矿石和 3 件块状矿石)进行了详细的矿物学研究。利用中国科学院矿物学与成矿学重点实验室的 LEICA 超景深三维体式显微镜对硫化物和硅酸盐矿物的整体分布特点进行观察,利用 Phenom XL 台式扫描电镜在整个薄片范围内寻找铂族矿物,并使用其附带的 EDX 分析仪对铂族矿物、硅酸盐和

硫化物矿物的成分进行半定量分析。铂族矿物背散射成像的工作条件为:工作电压 15kV,1Pa 的真空环境,可开展放大十万倍的微纳米尺度显微观察。

## 3 矿石的岩相学特征

块状矿石样品(JC-11、13 和 15)普遍含 >70% 的硫化物(图 2a),包含少量橄橄榄石和辉石,橄橄榄石部分蚀变为蛇纹石。硫化物以磁黄铁矿为主(>50%),镍黄铁矿(10%~40%)多呈半自形-他形粒状被磁黄铁矿包裹,少量黄铜矿(5%~10%)以星点状和脉状分布于矿石中。此外,少量黄铁矿呈现不规则脉状充填于磁黄铁矿裂隙中。

海绵陨铁矿石样品(JC-4、8、18、33、35 和 36)的硫化物含量约 35%(图 2b)。赋矿岩石为纯橄岩和二辉橄橄榄岩,橄橄榄石部分或完全被蛇纹石交代,形成橄橄榄石假象,并沿内部裂隙发育磁铁矿细脉。部分橄橄榄石边部被伊丁石和皂石等蚀变矿物交代(图 2c)。铬尖晶石通常包裹于橄橄榄石中,部

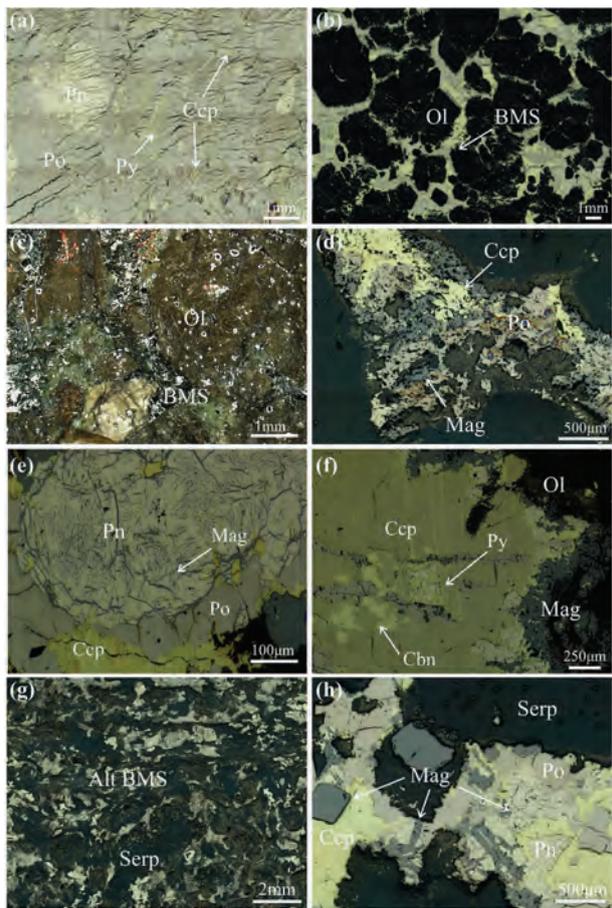


图2 金川铜镍硫化物矿床中块状矿石和海绵陨铁矿石的岩相学特征

(a) 块状矿石中的硫化物以磁黄铁矿(Po)为主,可见粒状镍黄铁矿(Pn)、脉状黄铜矿(Cep)以及少量黄铁矿细脉;(b) 贱金属硫化物(BMS)充填于硅酸盐矿物粒间,形成典型的海绵陨铁结构;(c) 蚀变海绵陨铁矿石,橄榄石(Ol)边部出现伊丁石等蚀变矿物;(d) 蚀变海绵陨铁矿石中磁黄铁矿被交代形成磁铁矿(Mag);(e) 蚀变海绵陨铁矿石中镍黄铁矿内部裂隙被磁铁矿脉填充;(f) 蚀变海绵陨铁矿石中黄铁矿部分转变成黄铜矿(Cbn),同时包含残留状黄铁矿;(g) 海绵陨铁矿石中硫化物矿物完全蚀变,橄榄石完全转变为蛇纹石(Serp);(h) 海绵陨铁矿石中粒状和脉状磁铁矿。除(c)为单偏透射光下,其余为反射光下

Fig. 2 Micropetrogenetic photos of massive and net-textured ores of the Jinchuan deposit

(a) the sulfides in massive ore are mainly pyrrhotite (Po), granular pentlandite (Pn), vein-like chalcopyrite (Cep), with minor amounts of pyrite (Py) veins; (b) base metal sulfides (BMS) occupy the interspaces between silicate minerals, forming net texture; (c) iddingsite and some other altered minerals occur at the rim of the olivine (Ol) in altered net-textured ore; (d) pyrrhotite is replaced with magnetite (Mag) in altered net-textured ore; (e) fissures of altered pentlandite are filled with veined magnetite in altered net-textured ore, residual pyrite occurs in chalcopyrite; (f) chalcopyrite is replaced with cubanite (Cbn) and contains residual pyrite in altered net-textured ore; (g) olivine is altered into serpentine (Serp) and sulfides are altered in net-textured ore; (h) granular and veined magnetite in net-textured ore. (c) under transmitted light and polarizer, others under reflected light

分蚀变为磁铁矿。矿石中硫化物组合主要为磁黄铁矿、镍黄铁矿和黄铜矿,且含量相近。磁黄铁矿主要呈他形粒状集合体分布,镍黄铁矿则常呈他形粒状与磁黄铁矿共生,黄铜矿主要呈半自形-他形粒状与其他硫化物矿物共生,部分呈细脉状充填于其它硫化物矿物裂隙中。

矿石的蚀变程度可以根据蚀变矿物(蛇纹石、次生黄铁矿、次生磁铁矿)的占比进行判断。在蚀变程度较高的矿石中,磁黄铁矿被磁铁矿交代(图2d),镍黄铁矿内部裂隙被磁铁矿和黄铜矿细脉填充(图2e),黄铜矿部分转变为方黄铜矿,粒状镍黄铁矿被交代形成残余状黄铁矿(图2f)。在强烈蚀变的矿石中,原生硫化物组合大部分被交代并形成黄铁矿,原生硫化物的海绵陨铁结构也转变成不规则脉状(图2g)。蚀变矿石中的磁铁矿主要呈两种产状(图2h):自形粒状包裹于硫化物中,以及在硅酸盐或者硫化物中呈脉状产出。

## 4 铂族矿物的产出特征和主要类型

金川矿石中铂族矿物的产出特征主要有三种:包裹于矿物内部、产出于不同矿物粒间、沿矿物内部裂隙分布(图3)。其中,包裹在矿物内部的铂族矿物数量最多,主要的寄主矿物相为硫化物(图3a),其次为次生脉状磁铁矿(图3b),还有极少量包裹于硅酸盐矿物内部(图3c)。矿物粒间产出的铂族矿物数量较少,主要发育在硫化物与硅酸盐矿物或磁铁矿的接触部位(图3d, e)。在矿物裂隙中的铂族矿物常与次生磁铁矿脉紧密伴生(图3f)。

6个样品中共发现了283粒铂族矿物(表1),包括82粒铋钼矿(PdBi和PdBi<sub>2</sub>)、69粒硫铋矿(IrAsS,部分具较高的Pt、Rh和Ru含量)、65粒铋碲矿(PdBiTe)、15粒碲钼矿(PdTe<sub>2</sub>)、14粒Pd(BiSe)互化物、12粒Pd(BiTeSe)互化物、6粒Pd(TeSe)互化物、3粒砷铂矿(PtAs<sub>2</sub>)、17粒PGE纳米矿物颗粒(粒径<1μm)。按照半金属元素类型可将铂族矿物主要分为三类,包括:Pd的铋化物、碲化物和硒化物,含PGE的硫砷化物(硫砷铋矿)和砷化物(砷铂矿),以及少量其他铂族矿物。

### 4.1 块状矿石中的主要铂族矿物种类

块状矿石中的铂族矿物主要为硫砷铋矿,其次为碲钼矿,还发现少量含Os-Ru纳米级矿物颗粒等,均主要包裹于寄主矿物相内部。

硫砷铋矿主要呈自形(图4a)、半自形-他形粒状(图4b, c),常包裹于磁黄铁矿,平均粒径约5μm。少量硫砷铋矿纳米级矿物颗粒包裹于马基诺矿、黄铁矿、次生磁铁矿和次生黄铜矿脉中。此外,一粒粒径约9μm的富Pt的硫砷铋矿与碲钼矿结合,共同产于磁黄铁矿与镍黄铁矿接触处。少量含Rh和Ru的硫砷铋矿呈圆粒状产于碎裂的硫化物边部,或被硅酸盐矿物和磁铁矿包裹,粒径1μm左右。

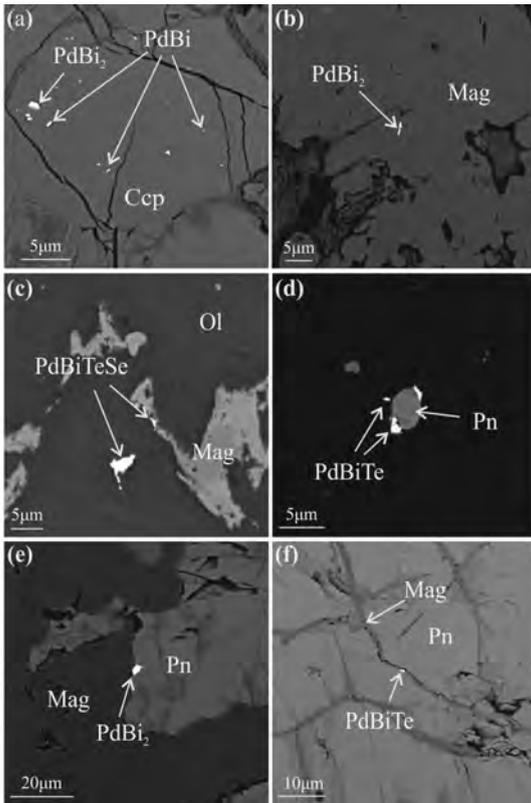


图3 矿石中铂族矿物的主要赋存状态

(a) 黄铜矿包裹的乳滴状铋钯矿, 样品 JC-36; (b) 磁铁矿中包裹的铋钯矿, 样品 JC-36; (c) Pd(BiTeSe) 包裹于橄榄石, 同时产出于脉状磁铁矿边缘, 样品 JC-4; (d) 硫化物矿物边缘产出的铋钯矿, 样品 JC-35; (e) 铋钯矿产出于镍黄铁矿与磁铁矿接触处, 样品 JC-35; (f) 铋钯矿产出于脉状磁铁矿, 并沿镍黄铁矿内部裂隙充填, 样品 JC-4。图片均为 BSE 图像

Fig. 3 Occurrence of platinum-group minerals in massive and net-textured ores

(a) a froodite grain is enclosed within chalcopyrite, Sample JC-36; (b) a froodite grain is enclosed within magnetite, Sample JC-36; (c) a michenerite [Pd(BiTeSe)] is enclosed within olivine, and another grain occur at the edge of the veined magnetite, Sample JC-4; (d) a michenerite occurs in the rim of sulfides and adjacent to serpentine, Sample JC-35; (e) a froodite grain is in the rim of pentlandite and magnetite, Sample JC-35; (f) a michenerite grain occurs in the fissure of altered pentlandite, which is filled with magnetite, Sample JC-4. The photos are all backscattered electron (BSE) images

铋钯矿数量较少, 主要呈半自形-他形粒状包裹于磁黄铁矿中, 最大粒径约  $8\mu\text{m}$  (图 4d)。少量铋钯矿出现于硫化物矿物边缘、或磁黄铁矿与镍黄铁矿粒间, 大部分形状不规则, 最大粒径约  $2\mu\text{m}$ 。在磁黄铁矿中发现一粒铋钯矿与铋钯矿共生, 其粒径为  $3\mu\text{m}$ 。

少量含 Os 和 Ru 的铂族矿物包裹于磁黄铁矿内部, 粒径  $<1\mu\text{m}$ 。其中一粒 Os-Ru 纳米矿物颗粒被磁黄铁矿包裹 (图 4e), 粒径约  $0.5\mu\text{m}$ 。此外, 一粒粒径约  $4\mu\text{m}$  的硫钨矿 ( $\text{OsS}_2$ ) 产出于磁黄铁矿内部裂隙中。

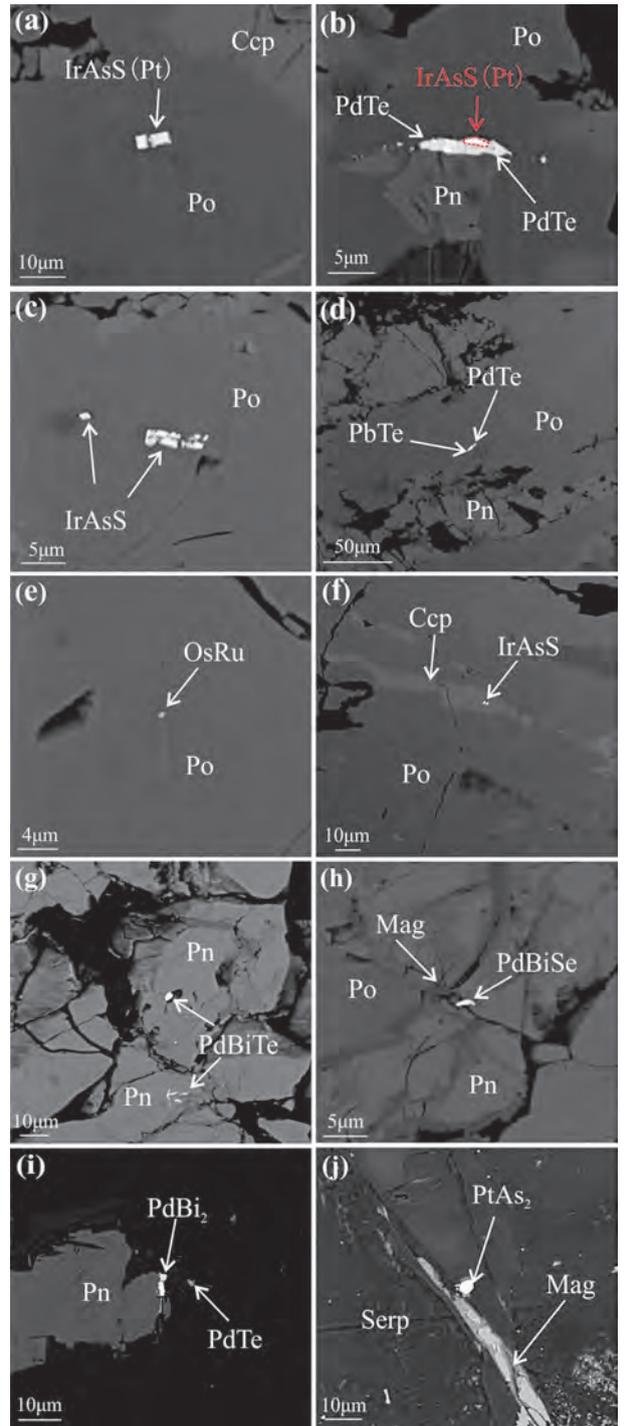


图4 块状矿石和海绵陨铁矿石中的主要铂族矿物种类

(a) 自形硫砷铋矿包裹于磁黄铁矿中, 样品 JC-13; (b) 硫砷铋矿包裹于铋钯矿, 铋钯矿沿镍黄铁矿边缘分布, 样品 JC-13; (c) 碎裂状硫砷铋矿包裹于磁黄铁矿, 样品 JC-13; (d) 铋钯矿包裹于磁黄铁矿, 样品 JC-13; (e) 纳米级 Os-Ru 合金包裹于磁黄铁矿, 样品 JC-13; (f) 他形粒状硫砷铋矿颗粒产出于黄铜矿中, 样品 JC-18; (g) 铋钯矿包裹于镍黄铁矿, 样品 JC-4; (h) 海绵陨铁矿石中的少量 Pd(BiSe) 互化物产出于镍黄铁矿内部裂隙中, 样品 JC-8; (i) 铋钯矿产出于镍黄铁矿裂隙, 铋钯矿则包裹于硅酸盐矿物中, 样品 JC-35; (j) 半自形硫砷铋矿产于磁铁矿边缘, 橄榄石已经全部蛇纹石化,

样品 JC-35. 图片均为 BSE 图像

Fig. 4 Major types of PGM in massive ore and net-texture ores

(a) euhedral irarsite is enclosed within pyrrhotite, Sample JC-13; (b) euhedral irarsite is enclosed within kotulskite, and kotulskite occurs along the rim of pentlandite, Sample JC-13; (c) cracked euhedral irarsite is enclosed within pyrrhotite, Sample JC-13; (d) kotulskite is enclosed within pyrrhotite, Sample JC-13; (e) a nanometer-sized Os-Ru alloy is enclosed within pyrrhotite, Sample JC-13; (f) anhedral irarsite occurs in chalcopyrite, Sample JC-18; (g) michenerite is hosted in pentlandite, Sample JC-4; (h) a few Pd (BiSe) grains occur along the fissures within pentlandite, Sample JC-8; (i) froodite occurs along the fissures within pentlandite and kotulskite is enclosed within silicate minerals, Sample JC-35; (j) a subhedral sperrylite occurs at the edge of magnetite and olivine is altered into serpentine, Sample JC-35. The photos are all BSE images

## 4.2 海绵陨铁矿石中的铂族矿物种类

海绵陨铁矿石中的铂族矿物主要为 Pd 的铋化物、碲化物和硒化物,其次为硫铋铋矿,此外还发育少量其他类型的铂族矿物。不同种类的铂族矿物产出特征存在一定差异。

包裹于矿物相内部的铂族矿物以 Pd 的铋化物和碲化物为主,其次为硫铋铋矿。大部分铋铋矿 (PdBi) 包裹于黄铜矿内部,呈他形粒状,粒径  $< 2\mu\text{m}$  (图 3a),部分铋铋矿 (PdBi<sub>2</sub>) 产出于与黄铜矿接触的次生磁铁矿、磁黄铁矿中。铋碲矿数量较少,主要包裹于镍黄铁矿。少量硫铋铋矿呈不规则粒状包裹于黄铜矿中 (图 4f)。

矿物裂隙中产出的铂族矿物数量最多的是铋碲矿,其次为 Pd 的硒化物,以及少量铋铋矿 (PdBi<sub>2</sub>)。铋碲矿呈不规则状充填于镍黄铁矿内部裂隙中,粒径  $< 2\mu\text{m}$  (图 4g)。钯

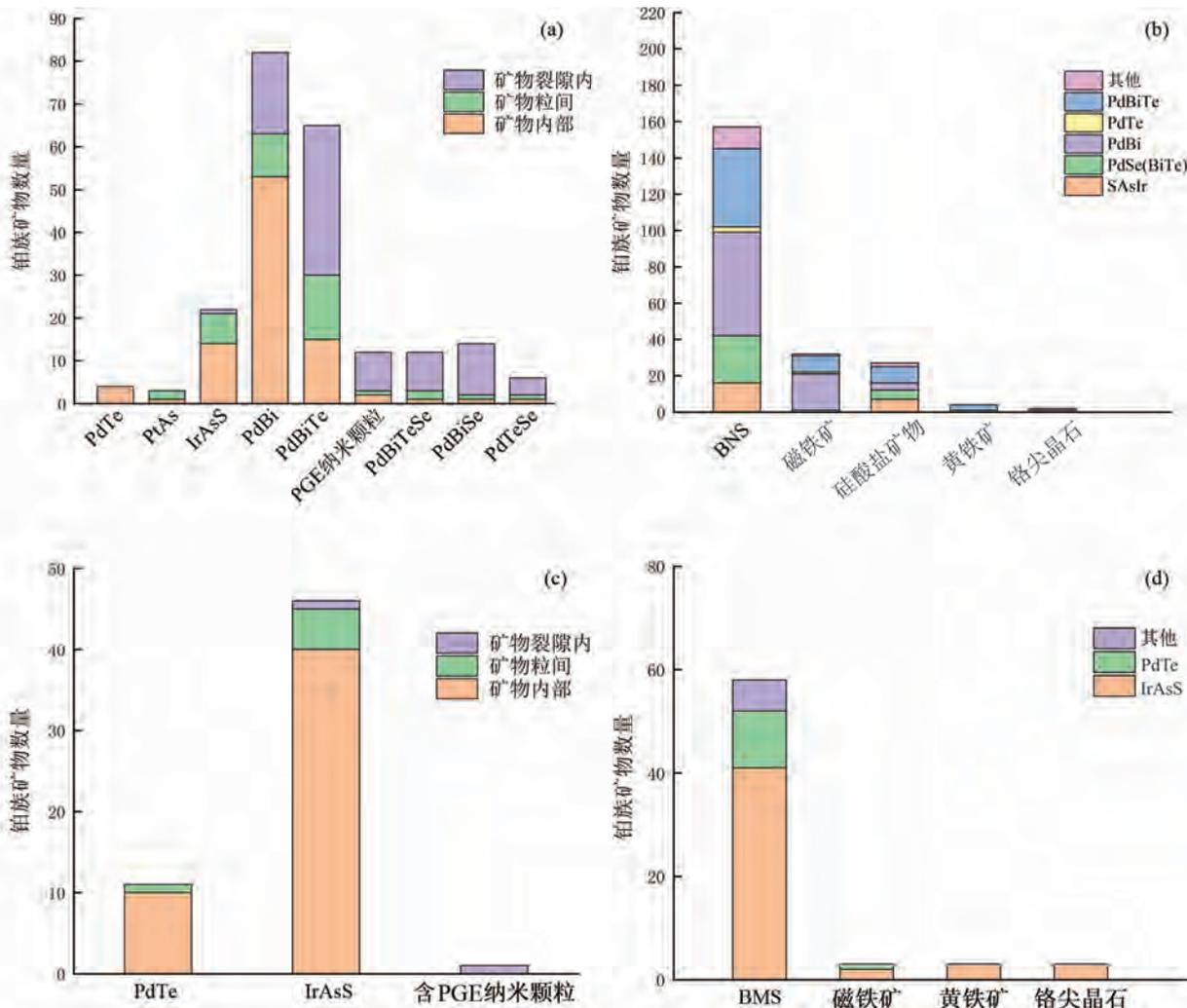


图 5 块状矿石和海绵陨铁矿石中铂族矿物的主要产出部位和寄主矿物种类统计图

海绵陨铁矿石中铂族矿物的产出部位 (a) 和寄主矿物种类 (b); 块状矿石中铂族矿物的产出部位 (c) 和寄主矿物种类 (d)

Fig. 5 Histograms showing major occurrences and host mineral phases of PGM in massive and net-textured ores

Major occurrence (a) and major host phases (b) of PGM in net-textured ores; major occurrence (c) and major host phases (d) of PGM in massive ores

表 1 矿石中铂族矿物的赋存状态、寄主矿物类型以及主要化合物类型和数量

Table 1 The occurrences, host phases and compounds of major PGM in massive and net-textured ores

赋存状态	Ir(AsS)	PtAs <sub>2</sub>	PdBi/PdBi <sub>2</sub>	Pd(BiSe)	Pd(BiTe)	Pd(BiTeSe)	Pd(TeSe)	PdTe <sub>2</sub>	含 PGE 纳米颗粒
寄主矿物	数量	数量	数量	数量	数量	数量	数量	数量	数量
矿物相内部									
黄铜矿	11		21		1			3	
镍黄铁矿	3				6		1	2	
磁黄铁矿	33	1	10					8	6
黄铁矿	4				1				
磁铁矿			18	1	4			1	
铬尖晶石	1		1		1				
硅酸盐矿物	2		3		2	1			1
矿物粒间									
镍黄铁矿/黄铜矿			1		1				
磁黄铁矿/镍黄铁矿	1		3					1	1
磁黄铁矿/黄铜矿	2		1						
贱金属硫化物/硅酸盐矿物	3	1	1	1	5	2	1		
闪锌矿/黄铜矿			2						
黄铁矿/硅酸盐矿物					2				
磁铁矿/贱金属硫化物	1	1	2		3				
磁铁矿/硅酸盐矿物	1				2				
碳酸盐矿物/磁铁矿	1				2				
铬尖晶石/磁黄铁矿	3								
矿物内部裂隙									
黄铜矿			2	1	1				
镍黄铁矿	1		16	11	34	8	4		9
磁黄铁矿	2		1			1			

表 2 海绵陨铁矿石样品 JC-8 中铂族矿物的主要类型和数量、赋存状态以及寄主矿物种类

Table 2 The species and occurrences of major PGM and their host mineral phases in net-textured ore Sample JC-8

赋存状态	PtAs <sub>2</sub>	PdBi/PdBi <sub>2</sub>	Pd(BiSe)	Pd(BiTe)	PdTe <sub>2</sub>	PGE
寄主矿物	数量	数量	数量	数量	数量	数量
矿物相内部						
黄铜矿		5			2	
磁黄铁矿	1	1				
黄铁矿						
磁铁矿		3	1	1		
铬尖晶石						
硅酸盐矿物		1				
矿物粒间						
贱金属硫化物/硅酸盐矿物		2	1			
矿物内部裂隙						
黄铜矿		1	1			
镍黄铁矿		2	5	2		6

注: PGE 纳米矿物颗粒, 其分子式无法确定

表3 海绵陨铁矿石样品 JC-4 中铂族矿物的主要类型和数量、赋存状态以及寄主矿物种类

Table 3 The species and occurrences of major PGM and their host mineral phases in net-textured ore Sample JC-4

赋存状态	PtAs <sub>2</sub>	PdBi/PdBi <sub>2</sub>	Pd(BiTe)	Pd(BiTeSe)	Pd(TeSe)
寄主矿物	数量	数量	数量	数量	数量
矿物相内部					
黄铜矿		2			
镍黄铁矿			5		1
磁黄铁矿		1			
磁铁矿			1		
铬尖晶石			1		
硅酸盐矿物				1	
矿物粒间					
镍黄铁矿/黄铜矿			1		
贱金属硫化物/硅酸盐矿物			3		1
闪锌矿/黄铜矿		1			
磁铁矿/贱金属硫化物	1				
碳酸盐矿物/磁铁矿					
铬尖晶石/磁黄铁矿					
矿物内部裂隙					
黄铜矿		1	1		
镍黄铁矿		1	28	6	4

表4 海绵陨铁矿石样品 JC-18 中铂族矿物的主要类型和数量、赋存状态以及寄主矿物种类

Table 4 The species and occurrences of major PGM and their host mineral phases in net-textured ore Sample JC-18

赋存状态	Ir(AsS)	Pd(BiTe)	PdTe <sub>2</sub>
寄主矿物	数量	数量	数量
矿物相内部			
黄铜矿	7		
镍黄铁矿	1		1
磁黄铁矿			
黄铁矿	2	1	
磁铁矿		2	1
铬尖晶石			
硅酸盐矿物	2	1	
矿物粒间			
贱金属硫化物/硅酸盐矿物	4	3	
闪锌矿/黄铜矿			
黄铁矿/硅酸盐矿物			
磁铁矿/贱金属硫化物	1	2	
磁铁矿/硅酸盐矿物	1	2	
碳酸盐矿物/磁铁矿	1	2	
矿物内部裂隙			
镍黄铁矿	1		

的硒化物均产出于不同矿物相的裂隙中(以镍黄铁矿内部裂隙为主)(图4h),形状不规则,多受镍黄铁矿内部裂隙控制。铋钨矿形状不规则,可产于镍黄铁矿边部,也可沿着镍黄铁矿裂隙呈细脉状充填,最大粒径约5 $\mu$ m(图4i)。

产于矿物粒间的铂族矿物数量相对较少。值得注意的是,在样品 JC-4 中发现一粒半自形铋钨矿,产出于蚀变磁铁矿脉与黄铜矿接触处,粒径约3 $\mu$ m。此外,在 JC-36 样品中,次生磁铁矿脉与硅酸盐矿物接触部位产出一粒半自形铋钨矿,粒径5 $\mu$ m(图4j)。

综上所述,块状矿石和海绵陨铁矿石中铂族矿物的主要类型及数量均有所不同,而且铂族矿物的寄主矿物和产出特征也存在一定区别。不同种类铂族矿物的产出特征及其主要寄主矿物种类如图5所示。

#### 4.3 矿石蚀变程度与铂族矿物种类的关系

不同蚀变程度的矿石中产出的铂族矿物种类存在一定的差异。以5个海绵陨铁矿石为例,样品的蚀变程度由高到低依次为 JC-8、JC-4、JC-18、JC-35、JC-36,铂族矿物种类、形态、产出位置等在各个样品中具有明显差异(表2~表6)。在蚀变程度最高的样品 JC-8 中,橄榄石发在强烈的蛇纹石化,其边部遭受蚀变后形成了伊丁石,并出现皂石、角闪石和绿泥石等(图2c)。该样品中产出少量的铋钨矿,同时在不同矿物相内部裂隙中充填不规则状 Pd(BiSe)互化物(表2)。样品 JC-4 蚀变程度相对较低,橄榄石沿裂纹发育蛇纹石化并产出细脉状磁铁矿,该样品中主要的铂族矿物为铋碲钨矿,

表 5 海绵陨铁矿石样品 JC-35 中铂族矿物的主要类型和数量、赋存状态以及寄主矿物种类

Table 5 The species and occurrences of major PGM and their host mineral phases in net-textured ore Sample JC-35

赋存状态	PtAs <sub>2</sub>	PdBi/PdBi <sub>2</sub>	Pd(BiSe)	Pd(BiTe)	Pd(BiTeSe)	PdTe <sub>2</sub>
寄主矿物	数量	数量	数量	数量	数量	数量
矿物相内部						
黄铜矿		9		1		
镍黄铁矿				1		1
磁黄铁矿		7				
磁铁矿		5				
铬尖晶石		1				
硅酸盐矿物		2		1		
矿物粒间						
镍黄铁矿/黄铜矿						
磁黄铁矿/镍黄铁矿		3				
磁黄铁矿/黄铜矿						
贱金属硫化物/硅酸盐矿物	1				2	
闪锌矿/黄铜矿						
黄铁矿/硅酸盐矿物						
磁铁矿/贱金属硫化物				2		
矿物内部裂隙						
镍黄铁矿		10	4	3	1	
磁黄铁矿					1	

表 6 海绵陨铁矿石样品 JC-36 中铂族矿物的主要类型和数量、赋存状态以及寄主矿物种类

Table 6 The species and occurrences of major PGM and their host mineral phases in net-textured ore Sample JC-36

赋存状态	PdBi/PdBi <sub>2</sub>	Pd(BiSe)	Pd(BiTe)	Pd(BiTeSe)
寄主矿物	数量	数量	数量	数量
矿物相内部				
黄铜矿	5			
磁黄铁矿	1			
磁铁矿	10			
矿物粒间				
镍黄铁矿/黄铜矿	1			
磁黄铁矿/黄铜矿	1			
磁铁矿/贱金属硫化物	2			
矿物内部裂隙				
镍黄铁矿	3	2	1	1
磁黄铁矿	1			

其次为碲钨矿,且大多数产出于镍黄铁矿裂隙(表 3)。样品 JC-36 的蚀变程度最低,大量钨钨矿颗粒包裹于黄铜矿中,其他种类铂族矿物数量极少(表 6)。本次研究发现,碲化物、碲化物和硒化物均主要含钨,主要产出于矿物裂隙(图 5a)。部分含钨矿物具有明显的热液成因特征,如橄榄石蛇纹石化的边部产出碲钨矿、次生磁铁矿脉中包裹的粒状钨钨矿,

此外大量含钨矿物伴随次生磁铁矿以不规则状填充于 BMS 裂隙中。在此次研究的样品中,与次生磁铁矿和蚀变硅酸盐矿物紧密共生的含钨矿物共 66 粒(表 1),其中钨钨矿数量最多,其次为碲钨矿、以及钨的硒化物。

块状矿石中的铂族矿物以硫钨钨矿为主,均包裹于磁黄铁矿中,大部分自形程度较高(图 4a)。此外,在海绵陨铁矿石样品 JC-18 中产出少量半自形-他形硫钨钨矿(图 4b, c),且样品 JC-18 镍黄铁矿部分遭受蚀变形成红钨钨矿和钨钨矿,然而在同样产出大量红钨钨矿的海绵陨铁矿石样品 JC-8 中并未发现硫钨钨矿,这表明硫钨钨矿的形成与镍黄铁矿的蚀变并不存在明显的联系。

在 Pd-Te-Bi 三元图解上,蚀变程度不同的海绵陨铁矿石样品中 Pd 的碲化物,其 Bi、Te 含量变化趋势明显不同(图 6a)。蚀变程度较高样品中铂族矿物的 Te 含量较高。在 Se-Te-Bi 三元图解上,具有较高 Se 含量的铂族矿物主要出现于蚀变程度较高的 JC-8 样品中,其次在蚀变程度稍弱的 JC-4 样品中,表明随蚀变程度增加,更易形成含 Se 的铂族矿物(图 6b)。

## 5 讨论

前人大量实验岩石学的研究表明,PGE 在硫化物熔体/硅酸盐熔体间的分配系数可达  $10^5 \sim 10^6$  (Brenan *et al.*, 2016), PGE 极易进入硫化物熔体中。随着温度降低,硫化

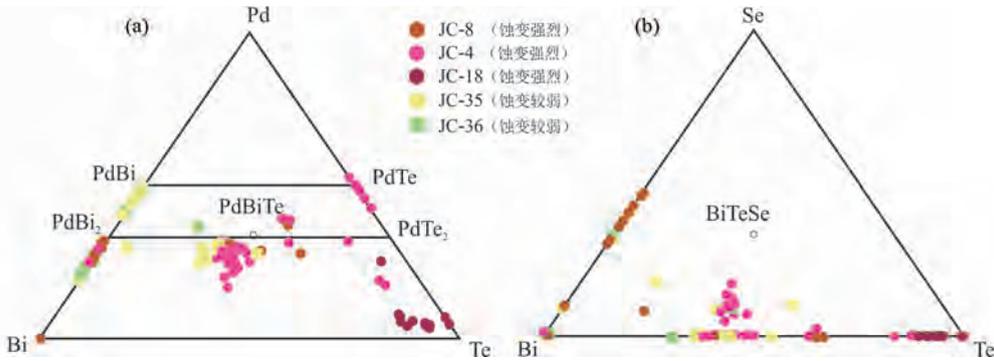


图6 海绵陨铁矿石中铂族矿物的 Pd-Bi-Te、Se-Bi-Te 三端元图解(能谱分析数据见电子版附表1)

Fig.6 Ternary plots of Pd-Bi-Te and Se-Bi-Te for PGM in net-texture ores (EDS data is listed as electronic supplementary material)

物熔体先结晶出单硫化物固溶体(MSS),并分异形成中间态硫化物固溶体(ISS)(Peregoedova *et al.*, 2004)。伴随着硫化物熔体的分异过程,不同 PGE 也会发生分异,IPGE(Os、Ir、Ru)和 PPGE(Rh、Pt、Pd)分别进入 MSS 和 ISS。随着硫化物熔体的继续降温,PGE 会从硫化物固溶体中出溶,与半金属元素等结合形成铂族矿物(Mansur and Barnes, 2020)。PGE 出溶形成的铂族矿物常被 BMS 包裹,或者出现在 BMS 边部。但是,近年来最新的实验岩石学研究进展表明,硫化物中 PGE 含量可能并不完全受分配系数的控制,即与 PGE 的元素地球化学性质无关;PGE 在硅酸盐岩浆中可能以原子簇的形式存在,并包裹于结晶的氧化物和硅酸盐矿物、或者熔离出来的硫化物熔体中,PGE 原子簇对矿物或者熔体的亲和性受控于矿物或者熔体的表面能的相对大小(Tredoux *et al.*, 1995; Ballhaus and Sylvester, 2000; Helmy *et al.*, 2007, 2013; González-Jiménez *et al.*, 2018, 2019)。另一方面,铜镍硫化物矿床在形成后普遍容易遭受热液蚀变作用,蚀变程度不同的矿石中 PGE 含量具有明显变化,甚至在矿床尺度上形成不同元素分带(Campos-Alvarez *et al.*, 2012; Boudreau *et al.*, 2014; Aird *et al.*, 2017; Knight *et al.*, 2017)。这是由于在蚀变过程中,PGE 可以从硫化物中释放出来,在热液巾发生迁移并再沉淀,形成新的铂族矿物(Li *et al.*, 1996; Chen *et al.*, 2013; Holwell *et al.*, 2017; González-Jiménez *et al.*, 2019; Mansur *et al.*, 2020)。

金川矿石中的铂族矿物主要包裹于 BMS 和次生磁铁矿中,部分铂族矿物具有典型的热液成因特征(图7)。包裹在硫化物和硅酸盐矿物中的铂族矿物是如何形成的?铂族元素是如何发生迁移并沉淀形成铂族矿物,充填于矿物裂隙的?这些都是需要进一步探讨的问题。

### 5.1 赋存在硅酸盐和硫化物相内部的铂族矿物成因

在金川矿石中,Pt、Ir 主要以砷化物的形式包裹于硅酸盐矿物和 BMS 中(图5)。一种可能是砷铂矿和砷铋矿是从早期硅酸盐熔体中结晶形成。当硅酸盐熔体中 PGE 含量

较高时,PGE 可以与熔体中的 Fe、As 等结合,以纳米团簇的形式存在。在岩浆演化过程中 PGE 纳米团簇会维持稳定,并逐渐生长形成纳米矿物颗粒,最终被同时结晶的硅酸盐矿物包裹,而这个过程主要受纳米颗粒的物理性质控制(Anenburg and mavrogenes, 2016; Helmy *et al.*, 2020)。因此,As、Fe 等元素的存在有利于硅酸盐熔体中铂族矿物纳米颗粒的形成,在一些天然地质样品中也发现了铂族元素纳米颗粒或铂族矿物直接包裹于新鲜的硅酸盐矿物中(Junge *et al.*, 2015; Barnes *et al.*, 2016; Liang *et al.*, 2019; González-Jiménez *et al.*, 2019; Kamenetsky and Zelenski, 2020)。但金川矿床成矿的母岩浆为高镁玄武质,母岩浆中 PGE 含量较低(Song *et al.*, 2009),不利于独立铂族矿物(砷铂矿、砷铋矿)从硅酸盐岩浆中结晶出来。金川矿石中砷铂矿和砷铋矿的形成更可能与硫化物熔体对 PGE 富集作用有关。

已有的研究表明,含 As 铂族矿物(砷铂矿、砷铋矿)可以形成在硫化物熔体演化的不同阶段,既可以在早期高温条件下从含 As 硫化物熔体中直接结晶,也可以在晚期硫化物熔体降温分异过程中形成(Helmy *et al.*, 2013; Helmy and Bragagni, 2017; Mansur *et al.*, 2021)。在硫化物熔体分异过程中,Ir 分配进入 MSS,随着 MSS 继续冷凝形成磁黄铁矿和镍黄铁矿,Ir 可分配进入磁黄铁矿和镍黄铁矿,或从二者中结晶出砷铋矿;Pt 则不相容于任何 BMS,因此 Pt 通常与 As 形成独立的砷铂矿(Mansur *et al.*, 2021)。如果砷铋矿的形成在 MSS 结晶分异之后,砷铋矿应均产出于磁黄铁矿和镍黄铁矿中,但金川矿石中的砷铋矿不仅包裹于由 MSS 冷凝形成的磁黄铁矿和镍黄铁矿中(图4a-c),也包裹于由 ISS 冷凝形成的黄铜矿中(图4f、表1),这表明砷铋矿的形成早于 MSS 及 ISS 的结晶。

金川矿石各类硫化物的 Ir 含量极低(Chen *et al.*, 2015),这很可能是由于含 Ir 的铂族矿物结晶早于 MSS 的结晶,造成磁黄铁矿和镍黄铁矿中的 Ir 亏损,同样指示砷铋矿的早期结晶特点。最新的实验岩石学研究表明,当硫化物熔体富 As 时,可以形成更易富集 PGE 的不混溶砷化物熔体,

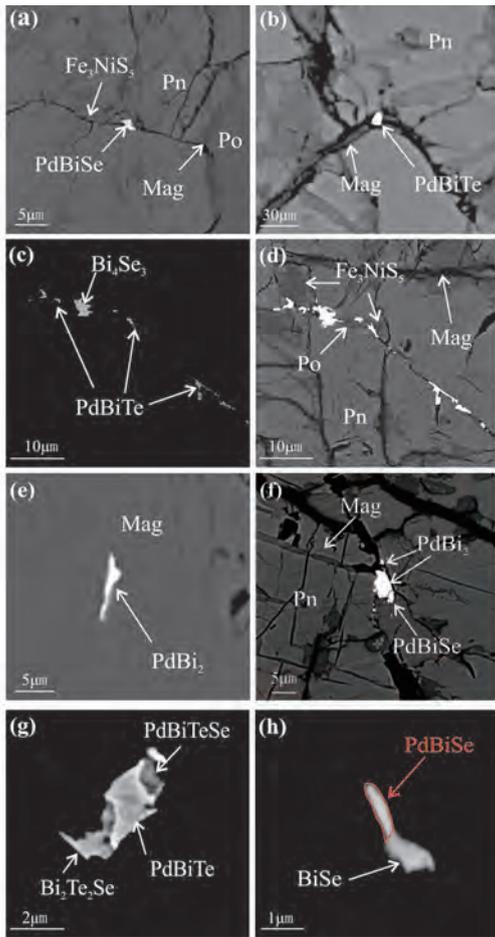


图7 热液蚀变作用形成的铂族矿物的赋存特征

(a) Pd(BiSe) 产于镍黄铁矿内部裂隙中, 磁铁矿脉产于镍黄铁矿与磁黄铁矿接触处, 样品 JC-8; (b) 镍黄铁矿内部裂隙产出的铋碲钨矿, 同时伴生次生磁铁矿脉, 样品 JC-4; (c, d) 细脉状铋碲钨矿与铋硒合金沿镍黄铁矿裂隙产出, 样品 JC-4; (e) 他形铋碲钨矿被次生磁铁矿包裹, 样品 JC-8; (f) 铋碲钨矿与 Pd(BiSe) 共生, 产于镍黄铁矿的裂隙, 镍黄铁矿内部裂隙同时被磁铁矿脉填充, 样品 JC-35; (g) 含铋碲硒流体出溶形成铋碲钨矿, 样品 JC-4; (h) 含铋碲流体出溶形成 Pd(BiSe), 样品 JC-8。图片均为 BSE 图像

Fig. 7 Features of PGM developed during overprinted hydrothermal alternation on massive and net-textured ores

(a) a Pd(BiSe) grain occurs along the fissure within pentlandite. Veined magnetite occurs along the rim of pyrrhotite and adjacent to pentlandite, Sample JC-8; (b) a michenerite grain occurs in the fissure of altered pentlandite, which is filled with magnetite, Sample JC-4; (c, d) michenerite and bismuth-selenium compounds occur along the fissures within pentlandite and pentlandite is replaced with pyrrhotite, Sample JC-4; (e) anhedronal froodite is hosted in magnetite, Sample JC-8; (f) froodite and Pd(BiSe) grains occur in the fissure of altered pentlandite, which is filled with magnetite, Sample JC-35; (g) a michenerite occurs with a BiTeSe grain, Sample JC-4; (h) a Pd(BiSe) grain occurs with a BiSe grain, Sample JC-8. The photos are all BSE images

砷化物固溶体出溶可形成含 As 的铂族矿物 (Piña *et al.*, 2020)。在 1200°C 以上的 As-PGE 硫化物体系中, Pt 和 Pd 倾

向于形成二砷化物, Ir 和 Rh 倾向于形成硫砷化物 (Helmy and Bragagni, 2017)。因此, 我们认为金川矿石中砷铂矿和硫砷铋矿更可能是在早期直接从含 As 硫化物熔体中结晶而形成, 随着硫化物熔体的冷凝分异, 既可以包裹于 MSS 中, 也可以包裹于 ISS 中。已有研究表明, 金川铜镍硫化物矿床的形成过程中存在明显的地壳硫混染 (Duan *et al.*, 2016), 而地壳中 As 的丰度是地幔中的数十倍, 因此 As 也可能主要来源于地壳混染 (Samalens *et al.*, 2017)。

此外, 值得注意的是, 金川矿石中的部分铋钨矿包裹于黄铜矿内部 (图 5a), 呈微小的乳滴状颗粒 (图 3a)。这类铋钨矿的形态及产出特征暗示其为晚期 ISS 冷凝形成黄铜矿过程中出溶的产物。实验岩石学表明, 硫化物熔体中富 Bi 组分在 1050°C 以上时主要以气相形式存在, 直到 ISS 结晶后形成稳定富 Bi 熔体相, 并富集 Pt 和 Pd (Helmy *et al.*, 2020), 而在熔体降温到 600°C 以下时铋钨矿可从硫化物中出溶形成 (Campos-Alvarez *et al.*, 2012)。

综上, 我们认为金川矿石中的砷铂矿和硫砷铋矿结晶于早期高温的富砷硫化物熔体, 而黄铜矿中的乳滴状铋钨矿 (PdBi) 则是从晚期低温的 ISS 熔体中出溶形成。

## 5.2 热液蚀变作用与 Pd 的铋化物、碲化物和硒化物的形成

金川岩体遭受了广泛的热液蚀变作用, 高达 30% 的原生硫化物和橄榄石分别被次生磁铁矿和蛇纹石等取代, 并在蚀变矿物中形成次生磁铁矿细脉 (Ripley *et al.*, 2005)。大量 Pd 的铋化物、碲化物和硒化物出于次生磁铁矿脉中。随蚀变程度的增加, 矿石中铂族矿物的数量也显著增加 (Prichard *et al.*, 2013), 表明这些与次生脉状磁铁矿共生的 Pd 的铋化物、碲化物和硒化物可能形成于硫化物的热液蚀变过程。

Pd 在硫化物熔体演化过程中常以纳米级固溶体或类质同象方式赋存于镍黄铁矿中。在南非 Bushveld 杂岩体的 Merensky Reef 中, Pd 在一些矿石中几乎全部赋存于镍黄铁矿中 (Osbaehr *et al.*, 2013)。金川矿石中硫化物的 Pd 含量较高, 其中镍黄铁矿的 Pd 含量占矿石总 Pd 含量的 65% 以上 (Chen *et al.*, 2015)。当遭受热液蚀变作用时, 镍黄铁矿蚀变脱硫形成次生磁铁矿 (图 2d, e, h), S 和 Ni 活化的同时伴随着 Pd 的释放 (图 7a)。因此, 镍黄铁矿中的 Pd 可能是与次生脉状磁铁矿共生的富 Pd 矿物的主要来源。当热液迁移的 Pd 和半金属元素 Te, Bi 和 Se 等结合, 可以沿着矿物裂隙或者与次生磁铁矿一起沉淀。

金川矿石矿物裂隙中产出的铂族矿物数量最多的是铋碲钨矿 (图 5a)。大部分铋碲钨矿赋存在镍黄铁矿裂隙内部, 与次生磁铁矿伴生 (图 7b), 且 Te 随热液蚀变作用的进行而更加富集 (图 6a)。这种铋碲钨矿与蚀变矿物密切相关, 多呈细脉状分布 (图 7c, d), 指示了明显的热液成因特征。这种共生组合的特点与加拿大 Ferguson Lake 矿床类似, 热液形成的铂族矿物组合通常以含半金属元素 (Bi, Te) 为特

征,且缺乏岩浆演化过程中形成的典型铂族矿物,如 PtFe 合金和硫钨钼矿等富硫铂族矿物 (Campos-Alvarez *et al.*, 2012)。与岩浆成因的铋钨矿不同,金川矿石中部分铋钨矿呈不规则状产出(图 7e),与矿物裂隙中产出的次生磁铁矿脉紧密共生(图 7f),且随蚀变程度增加,铋钨矿的化学成分由 PdBi 向 PdBi<sub>2</sub> 转变(图 6a)。这类铋钨矿与前人发现的大量赋存在次生磁铁矿中的不规则铋钨矿产出特征相似 (Prichard *et al.*, 2013),与岩浆成因的铋钨矿在矿物成分、赋存状态、产状上差别较大。这类铋钨矿 (PdBi<sub>2</sub>) 应为后期热液蚀变产物。

岩浆期后热液活动中, Pd 相对于其他 PGE 具有更高的活动性,可以与 Cl<sup>-</sup>、OH<sup>-</sup> 等配位体结合形成络合物,并随着热液迁移,在物理化学条件发生改变时沉淀形成含钨铂族矿物 (Barnes and Liu, 2012; Sullivan *et al.*, 2018; 严海波等, 2020)。金川矿石中 Pd 的硒化物主要产出于矿物裂隙中(图 5a),与镍黄铁矿密切相关。Pd 的硒化物形状不规则(图 7g, h),且随蚀变程度的增加,数量有所增加(图 6b)。岩浆演化过程中 Pd 很难形成硒化物 (Helmy and Fonseca, 2017),前人总结全球含 PGE 硒化物的产出特征,发现这些硒化物形成的物理化学条件十分相似,其成矿流体一般为中低温、酸性、高盐度和高氧逸度,流体中 Se 以 SeO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 的形式迁移 (Prichard *et al.*, 2013)。该流体环境同时有利于 Pd 的迁移:在酸性、高盐度、高氧逸度环境下,富 Cl<sup>-</sup> 流体中的 Pd 极易形成较为稳定的 Pd(II)-Cl<sub>n</sub> 络合物 (严海波等, 2020)。在金川岩体的形成过程中,富镁碳酸盐围岩的混染作用可产生富 CO<sub>2</sub> 的氧化性流体,促进岩浆发生硫化物饱和 (Tang *et al.*, 2018; Ding *et al.*, 2021)。近期对金川岩体中橄榄石和磷灰石的成分研究发现,岩浆演化过程中可能存在富 Cl<sup>-</sup> 的原生流体,这种含挥发份的富 Cl<sup>-</sup> 流体可能促进了硫化物熔体的运移及进一步富集成矿 (刘美玉等, 2020; Liu *et al.*, 2021)。富 CO<sub>2</sub> 的氧化性流体、含挥发份的富 Cl<sup>-</sup> 流体在岩浆演化晚期逐渐具有酸性、高盐度、高氧逸度的特征,这种流体与早期结晶的硫化物发生反应,造成硫化物脱硫形成磁铁矿、或形成充填矿物裂隙的次生磁铁矿脉(图 2h)。同时, BMS 中的 S、Fe 等也可能进入流体。另外,蚀变矿物透闪石的流体包裹体测温结果为 235 ~ 365°C (Yang *et al.*, 2006),则暗示具有更晚期的低温热液蚀变作用。

综上所述,我们认为在岩浆演化晚期可能存在一种酸性、高盐度、高氧逸度的富 Cl<sup>-</sup> 流体,该流体可导致 BMS 发生蚀变,使其释放 S、Fe、Pd 等元素。此后,在叠加的后期热液蚀变流体作用下,流体中的 Pd、Se、Te、Bi 含量不断提高,最终形成 Pd 的铋化物、碲化物和硒化物。

## 6 结论

(1) 金川矿石中自形硫铋矿主要包裹于硫化物相,半自形-他形硫铂矿包裹于磁黄铁矿或产出于不同硫化物粒

间。硫铂矿和硫铋矿结晶于早期高温含 As 的硫化物熔体,并早于 MSS 结晶。

(2) 金川矿石中的大部分铋钨矿 (PdBi) 呈乳滴状包裹于黄铜矿,为晚期低温 ISS 熔体出溶形成。少量充填于矿物裂隙中的铋钨矿 (PdBi<sub>2</sub>) 为热液蚀变成因。

(3) 金川矿石的 BMS 中产出大量次生磁铁矿脉。Pd 的铋化物、碲化物和硒化物与次生磁铁矿紧密共生,为岩浆期后热液作用的产物。

**致谢** 感谢兰州大学张铭杰教授在野外工作中提供的帮助;感谢中国科学院广州地球化学研究所马灵涯工程师在扫描电镜分析测试方面的指导;感谢两位审稿人和期刊编辑对本文提出的建设性意见。

## References

- Aird HM, Ferguson KM, Lehrer ML and Boudreau AE. 2017. A study of the trace sulfide mineral assemblages in the Stillwater Complex, Montana, USA. *Mineralium Deposita*, 52(3): 361–382
- Anenburg M and Mavrogenes JA. 2016. Experimental observations on noble metal nanonuggets and Fe-Ti oxides, and the transport of platinum group elements in silicate melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 192: 258–278
- Ballhaus C and Sylvester P. 2000. Noble metal enrichment processes in the Merensky Reef, Bushveld Complex. *Journal of Petrology*, 41(4): 545–561
- Barnes SJ and Liu WH. 2012. Pt and Pd mobility in hydrothermal fluids: Evidence from komatiites and from thermodynamic modelling. *Ore Geology Reviews*, 44: 49–58
- Barnes SJ, Fisher LA, Godel B, Pearce MA, Maier WD, Paterson D, Howard DL, Ryan CG and Laird JS. 2016. Primary cumulus platinum minerals in the Monts de Cristal Complex, Gabon: Magmatic microenvironments inferred from high-definition X-ray fluorescence microscopy. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 171(3): 23
- Boudreau A, Djon L, Tchilikian A and Corkery J. 2014. The Lac Des Iles Palladium Deposit, Ontario, Canada part I. The effect of variable alteration on the Offset Zone. *Mineralium Deposita*, 49(5): 625–654
- Brenan JM, Bennett NR and Zajacz Z. 2016. Experimental results on fractionation of the highly siderophile elements (HSE) at variable pressures and temperatures during planetary and magmatic differentiation. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 81(1): 1–87
- Campos-Alvarez NO, Samson IM and Fryer BJ. 2012. The roles of magmatic and hydrothermal processes in PGE mineralization, Ferguson Lake deposit, Nunavut, Canada. *Mineralium Deposita*, 47(4): 441–465
- Chen LM, Song XY, Keays RR, Tian YL, Wang YS, Deng YF and Xiao JF. 2013. Segregation and fractionation of magmatic Ni-Cu-PGE sulfides in the western Jinchuan intrusion, northwestern China: Insights from platinum group element geochemistry. *Economic Geology*, 108(8): 1793–1811
- Chen LM, Song XY, Danyushevsky LV, Wang YS, Tian YL and Xiao JF. 2015. A laser ablation ICP-MS study of platinum-group and chalcophile elements in base metal sulfide minerals of the Jinchuan Ni-Cu sulfide deposit, NW China. *Ore Geology Reviews*, 65: 955–967
- Ding X, Ripley EM, Underwood BS, Meng ZY and Huang F. 2021. Behavior of Mg and C-O isotopes during mafic magma-carbonate

- interaction at the Jinchuan Ni-Cu deposit, North China Craton. *Chemical Geology*, 562: 120044
- Duan J, Li CS, Qian ZZ, Jiao JG, Ripley EM and Feng YQ. 2016. Multiple S isotopes, zircon Hf isotopes, whole-rock Sr-Nd isotopes, and spatial variations of PGE tenors in the Jinchuan Ni-Cu-PGE deposit, NW China. *Mineralium Deposita*, 51(4): 557–574
- Gao YL. 2009. Study on geological characteristics, temporal and spatial evolution, prospecting in the depth and border of Jinchuan deposit. Ph. D. Dissertation. Lanzhou: Lanzhou University (in Chinese with English summary)
- Geng YS, Wang XS, Shen QH and Wu CM. 2007. Chronology of the Precambrian metamorphic series in the Alxa area, Inner Mongolia. *Geology in China*, 34(2): 251–261 (in Chinese with English abstract)
- Gong JH, Zhang JX, Yu SY, Li HK and Hou KJ. 2012. Ca. 2.5Ga TTG rocks in the western Alxa Block and their implications. *Chinese Science Bulletin*, 57(31): 4064–4076
- González-Jiménez JM, Deditius A, Gervilla F, Reich M, Suvorova A, Roberts MP, Roqué J and Proenza JA. 2018. Nanoscale partitioning of Ru, Ir, and Pt in base-metal sulfides from the Caridad chromite deposit, Cuba. *American Mineralogist*, 103(8): 1208–1220
- González-Jiménez JM, Roqué-Rosell J, Jiménez-Franco A, Tassara S, Nieto F, Gervilla F, Baurier S, Proenza JA, Saunders E, Deditius AP, Schilling M and Corne A. 2019. Magmatic platinum nanoparticles in metasomatic silicate glasses and sulfides from Patagonian mantle xenoliths. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 174(5): 47
- González-Jiménez JM, Tassara S, Schettino E, Roqué-Rosell J, Farré-de-Pablo J, Saunders JE, Deditius AP, Colás V, Rovira-Medina JJ, Dávalos MG, Schilling M, Jimenez-Franco A, Marchesi C, Nieto F, Proenza JA and Gervilla F. 2020. Mineralogy of the HSE in the subcontinental lithospheric mantle: An interpretive review. *Lithos*, 372: 105681
- Helmy HM, Ballhaus C, Berndt J, Bockrath C and Wohlgemuth-Ueberwasser C. 2007. Formation of Pt, Pd and Ni tellurides: Experiments in sulfide-telluride systems. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 153(5): 577–591
- Helmy HM, Ballhaus C, Fonseca ROC, Wirth R, Nagel T and Tredoux M. 2013. Noble metal nanoclusters and nanoparticles precede mineral formation in magmatic sulphide melts. *Nature Communications*, 4(1): 2405
- Helmy HM and Bragagni A. 2017. Platinum-group elements fractionation by selective complexing, the Os, Ir, Ru, Rh-arsenide-sulfide systems above 1020°C. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 216: 169–183
- Helmy HM and Fonseca ROC. 2017. The behavior of Pt, Pd, Cu and Ni in the Se-sulfide system between 1050 and 700°C and the role of Se in platinum-group elements fractionation in sulfide melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 216: 141–152
- Helmy HM, Ballhaus C, Fonseca ROC and Leitzke FP. 2020. Concentrations of Pt, Pd, S, As, Se and Te in silicate melts at sulfide, arsenide, selenide and telluride saturation; Evidence of PGE complexing in silicate melts? *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 175(7): 65
- Holwell DA, Adeyemi Z, Ward LA, Smith DJ, Graham SD, McDonald I and Smith JW. 2017. Low temperature alteration of magmatic Ni-Cu-PGE sulfides as a source for hydrothermal Ni and PGE ores: A quantitative approach using automated mineralogy. *Ore Geology Reviews*, 91: 718–740
- Junge M, Wirth R, Oberthür T, Melcher F and Schreiber A. 2015. Mineralogical siting of platinum-group elements in pentlandite from the Bushveld Complex, South Africa. *Mineralium Deposita*, 50(1): 41–54
- Kamenetsky VS and Zelenski M. 2020. Origin of noble-metal nuggets in sulfide-saturated arc magmas: A case study of olivine-hosted sulfide melt inclusions from the Tolbachik volcano (Kamchatka, Russia). *Geology*, 48(6): 620–624
- Keays RR, Holwell DA and Prichard HM. 2021. Platinum mineralisation in the Owendale Uralian-Alaskan-type complex, New South Wales, Australia: The effects of serpentinization on Cu-PGE-Ni sulphides. *Ore Geology Reviews*, 130: 103928
- Knight RD, Prichard HM and Filho CFF. 2017. Evidence for As contamination and the partitioning of Pd into pentlandite and Co + platinum group elements into pyrite in the Fazenda Mirabela Intrusion, Brazil. *Economic Geology*, 112(8): 1889–1912
- Lehmann J, Arndt N, Windley B, Zhou MF, Wang CY and Harris C. 2007. Field relationships and geochemical constraints on the emplacement of the Jinchuan intrusion and its Ni-Cu-PGE sulfide deposit, Gansu, China. *Economic Geology*, 102(1): 75–94
- Li C, Barnes SJ, Makovicky E, Rose-Hansen J and Makovicky M. 1996. Partitioning of nickel, copper, iridium, rhenium, platinum, and palladium between monosulfide solid solution and sulfide liquid: Effects of composition and temperature. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(7): 1231–1238
- Liang QL, Song XY, Wirth R, Chen LM and Dai ZH. 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. *Chemical Geology*, 517: 7–21
- Liu MY, Su SG, Yao Y, Wu XM, Cai N and Guan QY. 2020. Discovery and genesis of two types of olivines and its significance to metallogeny in Jinchuan magmatic copper-nickel (PGE) sulfide deposit. *Acta Petrologica Sinica*, 36(4): 1151–1170 (in Chinese with English abstract)
- Liu MY, Zhou MF, Su SG and Chen XG. 2021. Contrasting geochemistry of apatite from peridotites and sulfide ores of the Jinchuan Ni-Cu sulfide deposit, NW China. *Economic Geology*, 116(5): 1073–1092
- Mansur ET and Barnes SJ. 2020. The role of Te, As, Bi, Sn and Sb during the formation of platinum-group-element reef deposits: Examples from the Bushveld and Stillwater Complexes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 272: 235–258
- Mansur ET, Ferreira Filho CF and Oliveira DPL. 2020. The Luanga deposit, Carajás Mineral Province, Brazil: Different styles of PGE mineralization hosted in a medium-size layered intrusion. *Ore Geology Reviews*, 118: 103340
- Mansur ET, Barnes SJ and Duran CJ. 2021. An overview of chalcophile element contents of pyrrhotite, pentlandite, chalcopyrite, and pyrite from magmatic Ni-Cu-PGE sulfide deposits. *Mineralium Deposita*, 56(1): 179–204
- Mao XC, Li LJ, Liu ZK, Zeng RY, Dick JM, Yue B and Ai QX. 2019. Multiple magma conduits model of the Jinchuan Ni-Cu-(PGE) deposit, northwestern China: Constraints from the geochemistry of platinum-group elements. *Minerals*, 9(3): 187
- Osborn I, Klemm R, Oberthür T, Brätz H and Schouwstra R. 2013. Platinum-group element distribution in base-metal sulfides of the Merensky Reef from the eastern and western Bushveld Complex, South Africa. *Mineralium Deposita*, 48(2): 211–232
- Pagé P, Barnes SJ, Bédard JH and Zientek ML. 2012. In situ determination of Os, Ir, and Ru in chromites formed from komatiite, tholeiite and boninite magmas; Implications for chromite control of Os, Ir and Ru during partial melting and crystal fractionation. *Chemical Geology*, 302–303: 3–15
- Peregodova A, Barnes SJ and Baker DR. 2004. The formation of Pt-Ir alloys and Cu-Pd-rich sulfide melts by partial desulfurization of Fe-Ni-Cu sulfides: Results of experiments and implications for natural systems. *Chemical Geology*, 208(1–4): 247–264
- Piña R, Gervilla F, Helmy H, Fonseca ROC and Ballhaus C. 2020. Partition behavior of platinum-group elements during the segregation of arsenide melts from sulfide magma. *American Mineralogist*, 105(12): 1889–1897
- Prichard H, Fisher P, McDonald I, Zhou MF and Wang C. 2005. Platinum-group minerals in the Jinchuan complex, China. In: Törmänen TO and Alapieti TT (eds.). 10<sup>th</sup> International Platinum Symposium, Platinum-group elements-from Genesis to Beneficiation and Environmental Impact, Program Abstracts, 219–222
- Prichard HM, Knight RD, Fisher PC, McDonald I, Zhou MF and Wang

- CY. 2013. Distribution of platinum-group elements in magmatic and altered ores in the Jinchuan intrusion, China: An example of selenium remobilization by postmagmatic fluids. *Mineralium Deposita*, 48(6): 767–786
- Ripley EM, Sarkar A and Li C. 2005. Mineralogic and stable isotope studies of hydrothermal alteration at the Jinchuan Ni-Cu deposit, China. *Economic Geology*, 100(7): 1349–1361
- Samalens N, Barnes SJ and Sawyer EW. 2017. The role of black shales as a source of sulfur and semimetals in magmatic nickel-copper deposits: Example from the Partridge River Intrusion, Duluth Complex, Minnesota, USA. *Ore Geology Reviews*, 81: 173–187
- Song XY, Keays RR, Zhou MF, Qi L, Ihlenfeld C and Xiao JF. 2009. Siderophile and chalcophile elemental constraints on the origin of the Jinchuan Ni-Cu-(PGE) sulfide deposit, NW China. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(2): 404–424
- Song XY, Danyushevsky LV, Keays RR, Chen LM, Wang YS, Tian YL and Xiao JF. 2012. Structural, lithological, and geochemical constraints on the dynamic magma plumbing system of the Jinchuan Ni-Cu sulfide deposit, NW China. *Mineralium Deposita*, 47(3): 277–297
- Su SG, Li CS, Zhou MF, Ripley EM and Qi L. 2008. Controls on variations of platinum-group element concentrations in the sulfide ores of the Jinchuan Ni-Cu deposit, western China. *Mineralium Deposita*, 43(6): 609–622
- Sullivan NA, Zajacz Z and Brenan JM. 2018. The solubility of Pd and Au in hydrous intermediate silicate melts: The effect of oxygen fugacity and the addition of Cl and S. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 231: 15–29
- Tang QY, Bao J, Dang YX, Ke S and Zhao Y. 2018. Mg-Sr-Nd isotopic constraints on the genesis of the giant Jinchuan Ni-Cu-(PGE) sulfide deposit, NW China. *Earth and Planetary Science Letters*, 502: 221–230
- Tang ZL and Li WY. 1995. Metallogenic Model and Geological Comparison of Jinchuan Cu-Ni Sulfide (Including Platinum) Deposit. Beijing: Geological Publishing House, 1–209 (in Chinese)
- Tang ZL, Song XY and Su S. 2009. Ni-Cu deposits related to high Mg basaltic magma, Jinchuan, western China. In: Li C and Ripley EM (eds.). *New Developments in Magmatic Ni-Cu and PGE Deposits*. Beijing: Geological Publishing House, 121–140
- Tredoux M, Lindsay NM, Davies G and McDonald I. 1995. The fractionation of platinum-group elements in magmatic systems, with the suggestion of a novel causal mechanism. *South African Journal of Geology*, 98(2): 157–167
- Yan HB, Ding X, Wang Y, Mi M and Sun WD. 2020. The mobility of platinum-group elements in the hydrothermal fluids. *Acta Petrologica Sinica*, 36(1): 85–98 (in Chinese with English abstract)
- Yang XZ, Ishihara S and Zhao DH. 2006. Genesis of the Jinchuan PGE deposit, China: evidence from fluid inclusions, mineralogy and geochemistry of precious elements. *Mineralogy and Petrology*, 86(1–2): 109–128

### 附中文参考文献

- 高亚林. 2009. 金川矿区地质特征、时空演化及深边部找矿研究. 博士学位论文. 兰州: 兰州大学
- 耿元生, 王新社, 沈其韩, 吴春明. 2007. 内蒙古阿拉善地区前寒武纪变质岩系形成时代的初步研究. *中国地质*, 34(2): 251–261
- 刘美玉, 苏尚国, 姚远, 吴晓蔓, 蔡楠, 管秋云. 2020. 金川岩浆铜镍(铂)硫化物矿床中两类橄榄石的发现及其成矿意义. *岩石学报*, 36(4): 1151–1170
- 汤中立, 李文渊. 1995. 金川铜镍硫化物(含铂)矿床成矿模式及地质对比. 北京: 地质出版社, 1–209
- 严海波, 丁兴, 王焰, 糜梅, 孙卫东. 2020. 铂族元素流体活动性. *岩石学报*, 36(1): 85–98

附表1 海绵陨铁矿石中铂族矿物的 Pd、Bi、Te、Se 含量 (wt%)

Appendix Table 1 The Pd, Bi, Te and Se contents (wt%) of platinum-group minerals in net-textured ores

样品 JC-4	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Pd	19.11	18.99	30.81	25.71	29.15	28.95	49.05	24.45	25.64	26.02	16.74	29.87
Bi	80.89	81.01	40.94	74.29	41.06	41.00	0.00	37.98	44.75	42.64	9.89	39.95
Te	0.00	0.00	28.25	0.00	29.79	30.05	50.95	37.57	29.62	31.34	73.38	30.18
Se	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
样品 JC-8	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Pd	24.05	25.39	36.28	26.48	25.82	24.74	27.21	28.35	27.58	26.13	26.99	30.40
Bi	75.95	74.61	22.45	73.52	74.18	75.26	72.79	71.65	72.42	73.87	73.01	38.88
Te	0.00	0.00	41.27	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	30.71
Se	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
样品 JC-18	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Pd	4.20	3.60	4.66	7.01	4.49	5.72	5.02	4.28	25.30	5.86	7.83	6.96
Bi	10.21	5.24	0.00	0.00	4.69	11.09	5.56	5.65	5.92	8.17	10.34	10.50
Te	85.60	91.16	95.34	92.99	90.81	83.19	89.43	90.07	68.79	85.97	81.84	82.54
Se	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
样品 JC-35	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Pd	42.27	24.24	25.05	25.96	26.81	49.05	28.00	30.20	27.46	29.29	27.89	23.57
Bi	57.73	75.76	74.95	74.04	73.19	50.95	72.00	69.80	72.54	70.71	72.11	76.43
Te	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Se	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
样品 JC-36	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Pd	25.98	41.80	28.81	24.59	24.89	24.14	26.28	25.82	25.96	25.17	25.39	25.71
Bi	74.02	58.20	71.19	75.41	75.11	75.86	73.72	74.18	74.04	74.83	74.61	74.29
样品 JC-4	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
Pd	28.72	27.97	29.51	29.59	29.81	29.52	29.52	29.38	51.94	42.21	45.23	30.84
Bi	39.65	39.47	39.47	38.56	38.45	39.28	39.09	39.98	0.00	0.00	0.00	25.51
Te	31.63	32.56	31.03	31.85	31.74	31.20	31.39	30.64	48.06	57.79	54.77	43.65
Se	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
样品 JC-8	13	14	15	16	17	18	19	20	21			
Pd	27.14	27.45	29.87	28.73	14.75	24.33	14.82	33.38	22.36			
Bi	24.16	38.99	40.22	37.75	50.87	48.13	50.67	41.62	70.90			
Te	48.71	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00			
Se	0.00	33.57	29.91	33.52	34.38	27.54	34.51	25.00	6.74			

续附表 1

Continued Appendix Table 1

样品 JC-35	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	
Pd	25.49	25.14	19.36	28.21	24.15	27.33	26.44	27.39	24.36	26.32	29.31	24.38	
Bi	47.28	74.86	80.64	45.70	75.85	72.67	73.56	45.62	75.64	73.68	41.19	75.62	
Te	27.23	0.00	0.00	26.09	0.00	0.00	0.00	26.99	0.00	0.00	29.51	0.00	
Se	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
样品 JC-36	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	
Pd	28.29	26.08	27.36	35.41	26.66	27.33	26.19	23.63	24.01	28.76	46.76	27.37	
Bi	71.71	73.92	72.64	45.16	73.34	72.67	73.81	76.37	75.99	71.24	53.24	72.63	
Te	0.00	0.00	0.00	19.44	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Se	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
样品 JC-4	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	
Pd	19.39	47.82	38.85	13.88	23.92	27.63	24.25	29.13	22.28	25.79	38.33	18.39	
Bi	41.12	0.00	23.17	42.14	41.47	37.18	39.06	37.36	41.65	40.23	22.62	10.54	
Te	33.65	52.18	37.97	32.95	34.62	35.19	31.55	33.51	36.08	30.78	39.05	71.06	
Se	5.84	0.00	0.00	11.03	0.00	0.00	5.14	0.00	0.00	3.21	0.00	0.00	
样品 JC-35	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37
Pd	29.68	27.83	25.56	24.42	29.78	24.51	23.17	24.30	26.42	23.84	23.41	25.90	46.88
Bi	39.78	72.17	74.44	75.58	40.35	75.49	76.83	75.70	73.58	76.16	76.59	74.10	53.12
Te	30.54	0.00	0.00	0.00	29.87	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Se	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
样品 JC-35	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	
Pd	29.75	26.41	29.13	23.09	47.70	28.44	31.07	24.10	28.78	28.98	27.21	19.86	
Bi	41.40	45.75	70.87	76.91	52.30	33.24	47.04	26.45	39.93	38.79	47.08	72.07	
Te	28.85	27.85	0.00	0.00	0.00	38.33	0.00	41.38	0.00	26.07	12.82	0.00	
Se	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	21.89	8.07	31.28	6.16	12.89	8.07	
样品 JC-36	25	26											
Pd	30.75	17.51											
Bi	47.56	42.26											
Te	0.00	33.32											
Se	21.69	6.91											

注:样品 JC-36 点位 1~12 均不含 Te、Se 元素