

承德哈叭沁铁矿中硫化物特征及成因

刘文美, 郑建平

(中国地质大学地球科学学院, 地质过程与矿产资源国家重点实验室, 湖北 武汉 430074)

摘要: 由于成因上的差异, 岩浆型硫化物和氧化物矿床很少相伴出现, 因此研究两者的共存机制对于了解幔源岩浆的成矿作用有重要意义。河北承德是我国重要的岩浆型矿产资源富集区, 哈叭沁铁矿中出现了磁铁矿-硫化物共存的现象, 前人对磁铁矿开展了较深入的研究, 但对硫化物的研究很少。为此本文在对其寄生角闪石岩开展岩相学工作的基础上, 进行了硫化物主、微量和 S 同位素以及角闪石和磷灰石的 Sr 同位素等测试, 以揭示硫化物的成因。角闪石岩具堆晶结构, 主要由角闪石(80%~85%, 体积分数)、磁铁矿(10%~15%)、磷灰石(3%~5%)和少量硫化物(<5%)组成。磁铁矿呈堆积粒状、硫化物呈稀疏浸染状(<5%)。硫化物主要为黄铁矿, 其内部可见磁铁矿和磷灰石包裹体, 指示硫化物结晶较晚。黄铁矿的 S 和 Fe 质量分数分别为 52.0%~53.0% 和 45.4%~46.5%, 有较高的 Co(达 1.68%)含量, 指示其岩浆熔离作用并伴有热液影响的特征。角闪石和磷灰石的初始⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 值分别为 0.705 82~0.708 30 和 0.706 16~0.708 09, 黄铁矿的 δ³⁴S 值变化范围为 -2.8‰~+1.3‰, 指示角闪石岩及其中的硫物质主要来源于富集岩石圈地幔; 硫饱和主要受控于母岩浆的分离结晶及相关的岩浆系统变化。磁铁矿的结晶作用导致硫化物饱和度延迟, 特别是在缺乏地壳物质加入的情况下, 硫化物结晶明显少于氧化物。

关键词: 硫化物; 角闪石岩; 磁铁矿; 硫同位素; Sr 同位素; 华北

中图分类号: P578.2; P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2025)02-0361-13

Characteristics and genesis of sulfides associated with magnetite in Habaqin iron deposit, Chengde

LIU Wen-mei and ZHENG Jian-ping

(School of Earth Sciences, China University of Geosciences, State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, Wuhan 430074, China)

Abstract: Magmatic sulfide and oxide deposits rarely commonly appear due to their different genetic mechanism, and the studies about their co-existence mechanism are important for understanding the mineralization of mantle-derived magmas. Chengde, Hebei Province is an important magmatic mineral resource rich area in China. Sulfides coexisting with magnetite appear in Habaqin iron deposit, and the magnetite has been studied, but few studies on sulfide are involved. We carried out the major and trace elements, and in situ S isotopes of sulfides as well as in situ Sr isotopes of amphibole and apatite on the basis of petrography of host hornblendite, to reveal the genesis of sulfides. The hornblendite shows cumulate texture and consists of amphibole (80%~85% by volume), magnetite (10%~15%), apatite (3%~5%), and minor sulfides (<5%). The magnetite appears as granular aggregates and sulfides as sparse disseminations (<5%). The sulfides are mainly pyrite with inclusions of magnetite and apatite,

收稿日期: 2024-03-29; 接受日期: 2025-01-14; 编辑: 尹淑萍

基金项目: 国家重点研发计划(2023YFF0804404); 国家自然科学基金项目(42320104001)

作者简介: 刘文美(1996-), 女, 博士研究生, 从事幔源岩浆活动及其成矿作用研究, E-mail: liuwm@cug.edu.cn; 通讯作者: 郑建平(1964-), 教授、博士生导师, 从事岩石学的教学和研究工作, E-mail: jpzheng@cug.edu.cn。

suggesting that sulfides crystallized at late stage. The contents of S and Fe in pyrites range from 52.0% to 53.0% and 45.4% to 46.5%, respectively, with higher concentration of Co (up to 1.68%), suggesting its formation is controlled by magmatic segregation, accompanied by slight magmatic hydrothermal process. The initial $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios of amphibole and apatite range from 0.705 82 to 0.708 30 and 0.706 16~0.708 09, respectively, and the $\delta^{34}\text{S}$ values of pyrites range from -2.8‰ to +1.3‰, suggesting that the hornblendite and its sulfur mainly originate from an enriched lithospheric mantle; sulfur saturation is primarily controlled by the fractional crystallization of the parental magma. The crystallization of magnetite leads to delayed sulfide saturation, and weak assimilation and contamination of crustal material results in weak sulfides separation compared to oxides.

Key words: sulfide; hornblendite; magnetite; S isotope; Sr isotope; North China

Fund support: National Key Research and Development Program of China (2023YFF0804404); National Natural Science Foundation of China (42320104001)

岩浆型硫化物(Cu-Ni-Co-PGE)和氧化物矿床(Fe-Ti-P-Cr)是与镁铁质-超镁铁质侵入岩有关的重要矿床(Pang and Shellnutt, 2018)。硫化物矿床通常与板内、弧内或造山后环境有关,赋存于小而分带的侵入体中,这些侵入体往往代表了较浅深度岩浆管道系统的一部分(汤中立等,1995; Barnes *et al.*, 2023)。硫化物矿石或矿化与由橄榄石和/或辉石组成的岩性有关(Lesher and Keays, 2002)。与硫化物矿床不同,氧化物矿床多与大火成岩省及其伴随的板内岩浆作用有关,氧化物主要赋存于地壳深处的层状侵入岩或大型元古代斜长岩之中(Pang and Shellnutt, 2018)。氧化物矿化通常与由斜长石、橄榄石和辉石组成的无水矿物组合有关。两种岩浆矿床之间的不同表明它们在成因机制上存在差异。

对于基性-超基性幔源岩浆而言,成矿类型既受原生岩浆中的金属含量制约,也受岩浆系统的物理化学条件控制,如硫逸度和氧逸度的变化。铁钛氧化物的结晶严格受岩浆系统的氧化还原状态的控制(Botcharnikov *et al.*, 2008),一般从低氧逸度向高氧逸度波动时,有利于氧化物矿床的形成,而从低氧逸度向高硫逸度转变则有利于形成硫化物矿床(任启江,1991)。除了氧逸度,硫化物的饱和还与岩浆系统的温度、黏度、挥发物含量和侵位方式等相关,它们控制着岩浆侵位动力学及其与地壳物质的相互作用程度(Arndt *et al.*, 2005)。甚至有学者认为,地壳混染是硫化物大规模成矿的必要条件(Naldrett, 2004)。矿化机制的差异特征决定了这两种岩浆矿床很少相伴出现,目前报道的主要有Bushveld岩体(Cawthorn, 2015)、Skaergaard岩体(McBirney, 1975)以及我国攀西地区的层状岩体(Cao *et al.*, 2017; 张腾蛟, 2018)。在新疆东天山香山岩体中,也有相似

的报道(肖庆华等,2010; 姜超等,2015; 王亚磊等,2018)。因此,了解氧化物和硫化物矿化的共存机制,对于研究幔源岩浆的成矿机制等具有重要意义。

河北承德是我国重要的岩浆型矿产资源富集区,在大庙、黑山、高寺台、哈叭沁、小张家口、龙王庙等侵入岩中发育有多个小到大型铁矿床(Chen *et al.*, 2009; 李立兴, 2013; Teng *et al.*, 2015)。其中的哈叭沁岩体是该区的大型含矿侵入岩之一,形成于早泥盆世,主要由早期辉石岩和晚期角闪石岩组成,在角闪石岩中普遍存在氧化物-硫化物共存的现象,是研究氧化物和硫化物矿化共存机制的理想对象。前人围绕哈叭沁岩体的年代学和矿物岩石地球化学及其氧化物矿化等方面做过较多研究(李立兴等, 2012, 2014; Liu *et al.*, 2024),但岩体中硫化物的矿相学、矿物化学,特别是同位素等方面的研究还非常少,它们的共存机制还不清楚。

1 地质背景与岩(矿)体特征

1.1 区域地质背景

哈叭沁岩体位于河北承德地区,大地构造位置属于华北克拉通北缘(图1a),由华北克拉通北部地区和白乃庙岛弧带两个东西向的构造单元组成,被白云鄂博-赤峰-开源断裂带所分隔(图1b)。在早古生代期间,华北克拉通北缘被视为被动大陆边缘(Cope, 2017; Yang *et al.*, 2021)。在晚古生代-早中生代期间,受古亚洲洋构造域的强烈影响,该区转变为安第斯型活动大陆边缘,伴随着巨量的弧岩浆活动(Zhang *et al.*, 2009; Cope, 2017)。在晚二叠世-早三叠世期间,古亚洲洋沿着Solonker缝合带闭合(Xiao *et al.*, 2015),该区转变为碰撞后/造山后伸

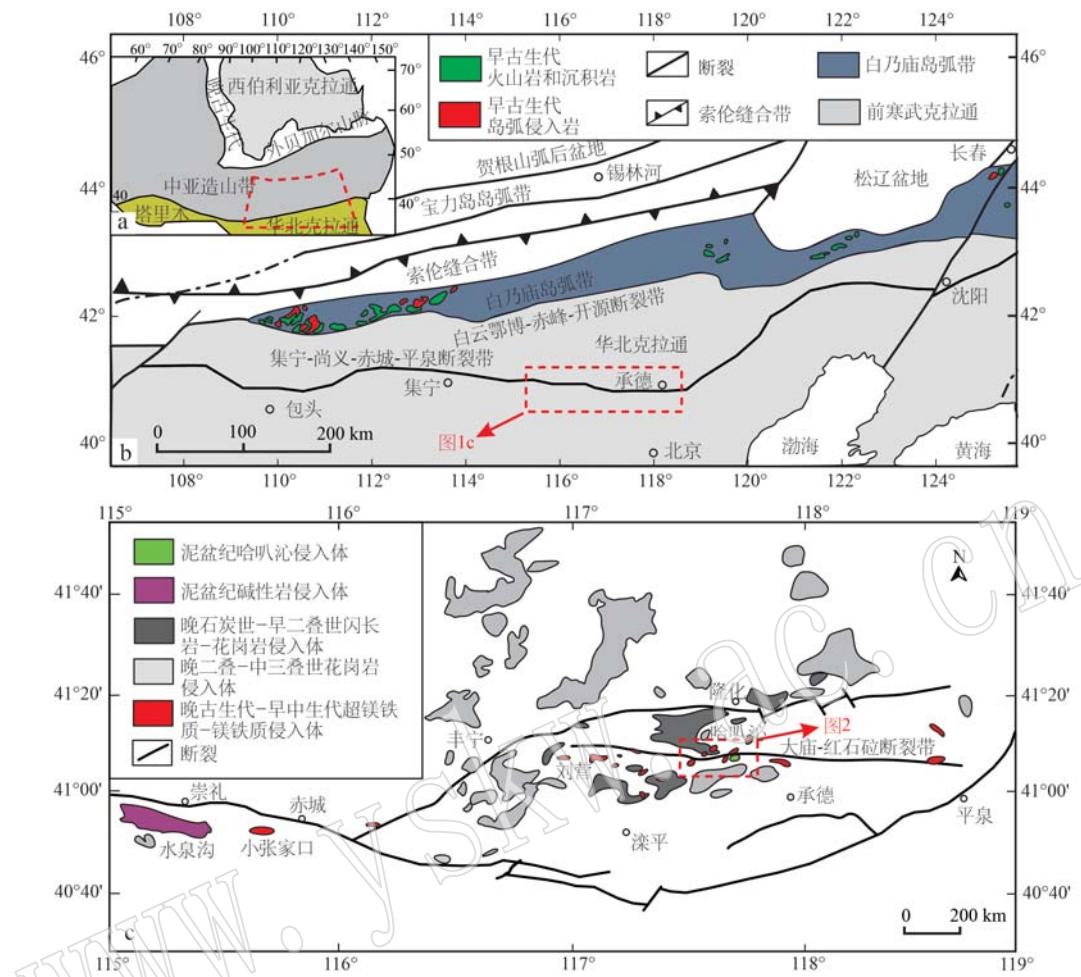


图1 研究区位置示意图(a)、华北克拉通北缘构造位置示意图(b, 修改自 Zhang et al., 2014)和晚古生代-早中生代超镁铁质-镁铁质侵入岩分布图(c, 修改自 Zhang et al., 2009)

Fig. 1 Schematic map showing location of the studied area (a), the northern North China Craton (b, modified after Zhang et al., 2014), and distribution of the Late Paleozoic to Early Mesozoic mafic-ultramafic intrusions in the northern North China Craton (c, modified after Zhang et al., 2009)

展环境,伴随着巨量的碱性岩浆活动与大陆地壳生长(Zhang et al., 2009)。

承德地区出露的岩石主要为太古宙 TTG 和太古宙-古元古代变质岩,晚古生代-早中生代岩浆活动强烈,包括超镁铁质-镁铁质侵入岩、碱性杂岩、闪长岩、二长花岗岩和正长花岗岩等,岩浆活动受东西向的大庙-红石砬断裂带的构造控制(图 1c)。岩浆型矿床主要蕴含在超镁铁质-镁铁质岩之中,包括磁铁矿、铬铁矿、PGE 等,伴生的硫和磷等可以综合利用,代表性侵入岩有泥盆纪的哈叭沁辉石岩-角闪石岩(李立兴等, 2012; 李立兴, 2013)、龙王庙辉石岩-角闪石岩(Teng et al., 2015)、红石砬辉石岩-角闪石岩(Zhang et al., 2009),二叠纪的高寺台橄榄岩-

辉石岩-角闪石岩(Chen et al., 2009)和三叠纪的小张家口橄榄岩-辉石岩(Yang et al., 2021)。岩体出露的规模一般小于 50 km^2 ,但矿床规模较大,单个岩体的资源储量多超过一百万吨(李厚民等, 2009)。

1.2 哈叭沁岩(矿)体特征

哈叭沁岩体位于承德市大庙镇,沿着大庙-红石砬断裂带两侧出露(图 2),侵入到太古宙-古元古代变质岩(斜长角闪岩、角闪岩、大理岩)之中;东侧围岩是石炭纪-二叠纪闪长岩和花岗岩,西侧被第四纪沉积物覆盖。岩体主要由辉石岩、角闪石岩以及它们的过渡岩石(角闪辉石岩和辉石角闪石岩)组成,可见部分辉石岩岩块被角闪石岩包裹的现象(李立兴等, 2012)。辉石岩的锆石 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄为 $392 \pm$

5 Ma (Zhang *et al.*, 2009), 角闪石岩的锆石 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄为 395 ± 2 Ma (Liu *et al.*, 2024)。从辉石岩到角闪石岩, 角闪石、磁铁矿和磷灰石的比例逐渐增高 (Liu *et al.*, 2024), 伴随全岩 FeO_{tot} 、 Ti_2O 、 Al_2O_5 、 P_2O_5 质量分数的升高以及 SiO_2 和 MgO 的降低。岩体中的铁矿石主要赋存在角闪石岩之中, 由角闪石

(80%)、磁铁矿(15%~17%)和磷灰石(5%)组成, 资源储量高达 0.4×10^8 吨(李立兴, 2013)。在铁矿石之中, 可见稀疏浸染状硫化物(体积分数<5%), 金属硫化物主要为黄铁矿、黄铜矿和磁黄铁矿。相比于角闪石岩, 辉石岩明显缺乏硫化物。

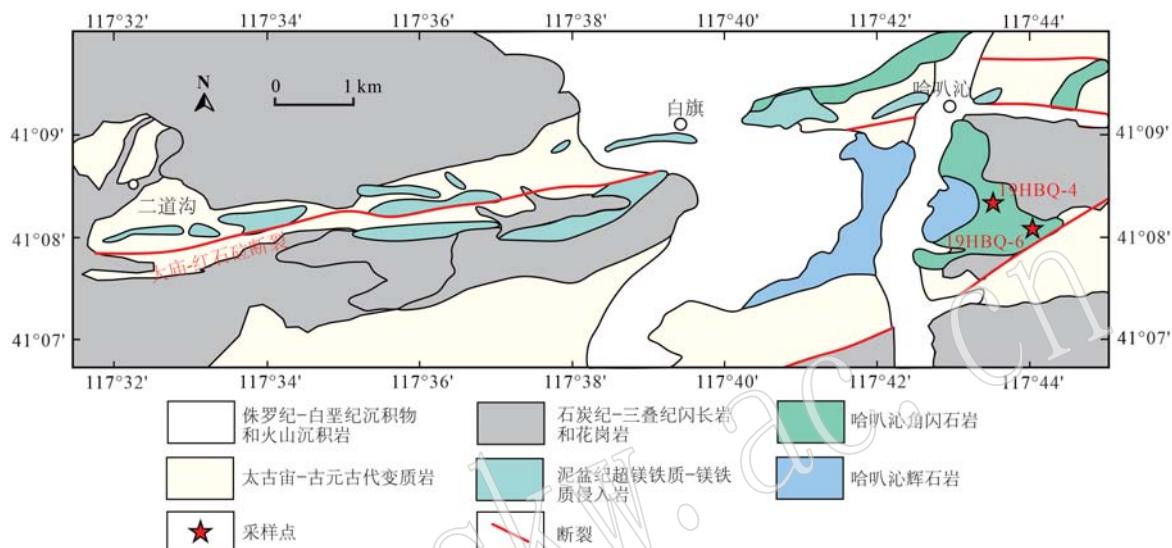


图 2 研究区位置及采样点位置图(修改自 Hu and Santosh, 2017)

Fig. 2 Geological map of studied area with sampling location (modified after Hu and Santosh, 2017)

2 岩相学特征

角闪石岩呈黑绿色块状构造, 堆晶结构, 主要由角闪石(80%~85%, 体积分数)、磁铁矿(10%~15%)、磷灰石(3%~5%)及间隙相硫化物(<5%)组成(图3)。角闪石呈棕绿色、自形粒状或长柱状, 粒径介于 $20\sim1000\mu\text{m}$ 之间, 发育成分环带(图3b)。磁铁矿多呈自形或他形、细-中粒结构($10\sim100\mu\text{m}$), 常与自形磷灰石($10\sim20\mu\text{m}$)共同出现在角闪石粒间或被角闪石包裹(图3b)。硫化物呈不规则状, 主要由黄铁矿(约2%~5%)组成, 还含有少量的黄铜矿(<1%)。矿石结构主要为稀疏浸染状和星点状(图3c)。

黄铁矿呈浅铜黄色, 粒状结构, 粒径介于 $10\sim500\mu\text{m}$ 之间(图3c、3d、3e)。根据形态的不同, 可以将黄铁矿分为他形粒状和串珠状。他形粒状黄铁矿粒径介于 $50\sim500\mu\text{m}$ 之间, 成分均匀无环带(图3f), 显示沿裂隙充填进入的脉状或不规则状特征, 常与他形磁铁矿连生, 或被他形磁铁矿包裹(图

3c)。在他形黄铁矿之中, 可见少量被包裹的自形的磁铁矿和磷灰石(图3f), 少量的他形黄铜矿被黄铁矿所包裹(图3d)。串珠状硫化物主要出现在粗粒角闪石之中, 呈浅铜黄色, 粒径多小于 $10\mu\text{m}$, 沿其长轴方向近平行排列(图3e)。

3 样品与分析

样品采自地表新鲜的角闪石岩露头, 所有测试均在中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室(GPMR)完成。在场发射扫描电镜(Zeiss Sigma 300FESEM)的二次电子成像(SE2)和背散射成像(BSE)模式下, 分别观察样品表面的形貌特征以及样品的成分变化。在配备了牛津X-MaxN EDS能谱系统的EDS模式下, 分析区域内元素含量>1%的强度分布, 强度分布的收集与处理在INCA Energy软件上进行。BSE、X-ray mapping和EDS分析的实验条件为: 工作距离8.5 mm, 加速电压20 kV, 电子束电流20 nA, 光栅孔径120 μm 。

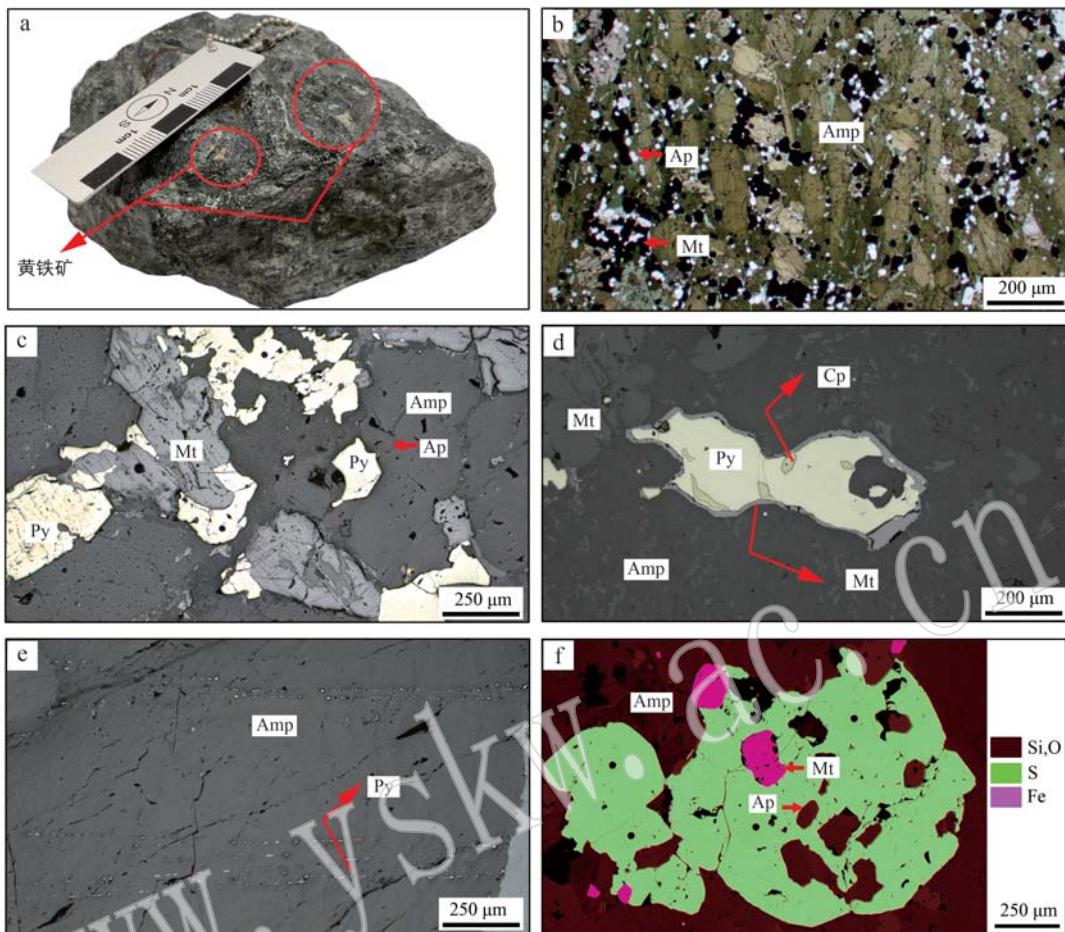


图3 哈叭沁角闪石岩的特征

Fig. 3 Characteristics of the Habaqin hornblendite

a—富磁铁矿和硫化物的中-细粒角闪石岩手标本；b—单偏光下自形粒状的磁铁矿和磷灰石分布在角闪石的粒间或颗粒内部；c—反射光下他形粒状的硫化物与他形磁铁矿紧密共生；d—反射光下内部含有黄铜矿的黄铁矿被他形磁铁矿所包裹；e—反射光下角闪石中呈串珠状出溶的硫化物；f—黄铁矿包含自形的磁铁矿和磷灰石(EDS,X射线能谱图)；Amp—角闪石；Mt—磁铁矿；Ap—磷灰石；Py—黄铁矿；Cp—黄铜矿

a—fine-medium-grained hornblendite with magnetite and sulfide；b—euhedral magnetite and apatite grows along the intergranular or within amphibole；c—subhedral sulfide closely grows with subhedral magnetite；d—pyrite enclosing chalcopyrite is encased by subhedral magnetite；e—beaded exsolution of sulfide within amphibole；f—pyrite encloses euhedral magnetite and apatite (EDS, X-ray Energy spectrometry)；Amp—amphibole, Mt—magnetite；Ap—apatite；Py—pyrite, Cp—chalcopyrite

黄铁矿的主量元素分析仪器设备是 JEOL JXA-8100(EMPA)电子探针分析仪(EMPA)，加速电压为15 kV，电子流速为20 nA，束斑直径为5 μm，环境温度18℃，湿度40%，检出限0.001%。分析数据采用ZAF(原子序数，吸收和荧光)校正程序进行矩阵校正。仪器的详细操作条件和分析程序见Yang等(2022)。激光剥蚀能量为3.5 J/cm²，剥蚀束斑为33 μm，剥蚀频率为10 Hz。标样为玻璃物质GSE-2G和硫化物标样MASS-1。数据处理采用多外标单内标法校正(Liu *et al.*, 2008)。对分析数据的离线处理采用Iolite软件完成微量元素分析配备的激光剥

蚀系统为Resolution S-155和iCAP RQ/Qc。激光剥蚀能量为3.5 J/cm²，束斑33 μm，频率10 Hz，标样为玻璃物质GSE-2G和硫化物标样MASS-1。对分析数据的离线处理采用Iolite软件完成。

选取不同粒度的角闪石岩进行角闪石和磷灰石的Sr同位素以及黄铁矿的S同位素分析。Sr同位素分析的激光能量为3 J/cm²，剥蚀束斑孔径为75~130 μm，剥蚀频率为12 Hz，剥蚀时间为40 s。本次分析中使用的标样包括印度洋和青岛的现代珊瑚(Coral)，获得的⁸⁷Sr/⁸⁶Sr值为0.709 18±0.00 005(2σ, n=26)与文献报道值一致(Bizzarro *et al.*,

2003)。硫同位素分析的激光能量为4 J/cm²,剥蚀束斑孔径为33 μm,剥蚀频率为10 Hz,剥蚀时间为40 s。本次分析获得的标样 $\delta^{34}\text{S}$ 值为2.0‰~2.8‰,与报道的参考值2.2‰~3.0‰一致。

4 测试结果

4.1 黄铁矿主、微量元素组成

黄铁矿成分分析结果列于表1。黄铁矿的主量元素较为均匀,Fe质量分数介于45.4%~46.9%之

间,均值为46.1%,S为52.0%~53.0%,均值为52.4%(n=15),S/Fe为1.95~2.03,均值为2%,该成分与黄铁矿Fe和S的理论值(Fe为46.55%,S为53.45%)相似。在微量元素方面,黄铁矿较富集Co(0.06%~1.68%),均值为0.52%,相对亏损Ni(17.0×10^{-6} ~ 376×10^{-6}),另外还含有少量的As(0.56×10^{-6} ~ 106×10^{-6})、Cu(0.11×10^{-6} ~ 97.0×10^{-6})和Se(10.0×10^{-6} ~ 39.0×10^{-6})等。Co与Fe具有明显的负相关性,而Ni与Fe无明显相关性(表1)。

表1 角闪石岩中黄铁矿的主量($w_{\text{B}}/\%$)和微量元素($w_{\text{B}}/10^{-6}$)组成

Table 1 The major ($w_{\text{B}}/\%$) and trace element ($w_{\text{B}}/10^{-6}$) compositions of pyrite in hornblendite

样品 测点	HBQ-4-1		HBQ-4-2		HBQ-4-3		HBQ-4-4		HBQ-6-1		HBQ-6-2		HBQ-6-3		
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	3	1	2
Si	0.01	0.01	0.01	0.01	-	-	0.00	-	-	0.01	0.01	-	0.00	0.02	-
Fe	45.8	46.5	46.4	45.4	45.4	46.5	46.3	46.5	46.6	45.7	46.1	46.9	45.7	45.6	45.9
Zn	0.02	0.01	0.03	0.11	0.02	-	0.04	0.12	0.16	-	-	0.04	-	0.00	-
Ti	-	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	0.02	-	-	0.03	0.02	-	0.03	-
S	53.0	52.4	52.2	52.9	52.4	52.0	52.3	52.4	52.4	52.2	52.7	52.7	52.3	52.2	52.0
Co	0.84	0.06	0.27	1.29	1.68	0.16	0.31	0.07	0.08	0.68	0.92	0.07	0.42	0.55	0.41
As	0.30	0.02	0.10	0.17	-	0.22	0.26	0.08	0.16	0.33	0.09	0.27	0.10	-	0.06
S/Fe	2.02	1.96	1.96	2.03	2.01	1.95	1.97	1.96	1.96	1.99	1.99	1.96	2.00	2.00	1.98
Na	8.00	43.0	4.37	1.12	1.08	8.69	1.35	2.10	0.00	0.77	23.0	129	0.58	2.37	4.10
Mg	1.194	2.528	0.85	0.08	0.07	0.61	7.20	0.42	0.09	13.9	759	834	10.34	0.01	-
Al	718	1.956	1.00	0.19	0.72	0.35	3.23	0.04	0.36	9.65	600	933	5.99	0.40	-
K	16.0	198	5.40	3.54	3.23	8.94	3.64	0.62	0.67	2.66	17.0	97.0	-	2.14	2.06
Ti	6.00	11.0	4.89	3.57	5.76	4.19	5.57	6.99	7.48	6.12	2.524	6.203	6.16	4.83	7.12
Mn	16.0	49.0	0.64	0.49	0.34	0.70	0.75	0.34	0.99	2.23	158	252	0.05	-	-
Ni	32.0	376	21.0	42.0	37.0	140	30.0	155	40.0	29.0	165	163	88.0	17.0	18.0
Cu	42.0	97.0	0.34	1.11	0.57	42.4	9.20	0.29	0.47	0.46	12.0	12.0	3.35	0.11	0.18
Zn	9.00	32.0	17.8	0.43	0.17	3.01	2.07	0.10	0.16	0.27	7.00	16.0	4.06	0.10	0.23
As	6.00	14.0	2.37	0.56	3.01	1.25	25.0	106	4.13	1.14	2.00	3.00	4.90	1.94	2.73
Se	37.0	39.0	22.0	10.0	11.0	24.0	30.0	24.0	12.0	20.0	16.0	13.0	13.0	24.0	23.0

注:“-”表示含量低于LA-ICP-MS的检测限。

4.2 黄铁矿原位S同位素组成

黄铁矿的LA-MC-ICP-MS硫同位素测试结果见表2。全部黄铁矿测点的 $\delta^{34}\text{S}$ 值较为均匀, $\delta^{34}\text{S}$ 值介于-2.8‰~+1.3‰之间,均值为-0.7‰(n=22)。

4.3 角闪石和磷灰石的Sr同位素组成

角闪石和磷灰石的原位Sr同位素分析结果见表3。角闪石和磷灰石的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值分别为0.705 82~0.708 30和0.706 16~0.708 09,与哈叭沁辉石岩和角闪石岩的初始 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值较为一致(0.706 413~0.707 341)。

5 讨论

5.1 物质来源

主体由辉石岩和角闪石岩构成的哈叭沁岩体存在辉石岩岩块被角闪石岩包裹的现象(李立兴等,2012),指示辉石岩早于角闪石岩形成。它们有相似的稀土元素配分模式、微量元素蛛网图模式和全岩Sr-Nd同位素组成(Liu et al., 2024),显示辉石岩和角闪石岩具有相同来源。超镁铁质侵入岩的母岩浆

表2 角闪石岩中黄铁矿的S同位素组成

Table 2 The sulfur isotopic compositions of pyrite in hornblendite

样品	点号	$^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$	1σ	$\delta^{34}\text{S}/\text{‰}$
HBQ4-1	1	0.048 926	0.000 004	0.8
HBQ4-1	2	0.048 891	0.000 002	0.1
HBQ4-1	3	0.048 912	0.000 003	0.5
HBQ4-2	4	0.048 884	0.000 002	-0.1
HBQ4-2	5	0.048 798	0.000 003	-2.1
HBQ4-3	6	0.048 862	0.000 002	-0.8
HBQ4-3	7	0.048 850	0.000 005	-1.0
HBQ4-3	8	0.048 762	0.000 003	-2.8
HBQ4-4	9	0.048 805	0.000 002	-1.6
HBQ4-4	10	0.048 927	0.000 003	0.9
HBQ4-4	11	0.048 862	0.000 000	-0.4
HBQ6-1	12	0.048 825	0.000 002	-1.2
HBQ6-1	13	0.048 819	0.000 003	-1.3
HBQ6-1	14	0.048 806	0.000 003	-0.9
HBQ6-1	15	0.048 821	0.000 003	-0.6
HBQ6-2	16	0.048 816	0.000 003	-0.7
HBQ6-2	17	0.048 912	0.000 003	1.3
HBQ6-2	18	0.048 858	0.000 003	0.4
HBQ6-3	19	0.048 828	0.000 003	-0.3
HBQ6-3	20	0.048 836	0.000 003	-0.1
HBQ6-3	21	0.048 805	0.000 002	-0.7
HBQ6-3	22	0.048 779	0.000 002	-1.3

往往来源于较深的地幔, 岩浆在上升、侵位和固结的过程中难免会混入地壳物质。哈叭沁岩体的 SiO_2 含量与 Sr-Nd 同位素组成无明显相关性, 岩石具有亏损 Th、U 和 Pb 等地壳元素的地球化学特征, 指示母岩浆受地壳混染的影响微弱。角闪石和磷灰石的初始 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值分别介于 0.705 82~0.708 30 和 0.706 16~0.708 30 之间, 接近 EM-II 型富集地幔的值(图4), 指示岩体的母岩浆来源于富集岩石圈地幔的部分熔融。哈叭沁矿床的 $\delta^{34}\text{S}$ 值略微高于典型 MORB 地幔的范围 ($-0.5\text{‰} \pm 1\text{‰}$, Labidi *et al.*, 2013), 排除了亏损地幔来源。Chaussidon 等(1990)对岩石圈地幔橄榄岩中硫化物的硫同位素进行了研究, 并认为岩石圈地幔的硫以还原形式 S^{2-} 存在, 组成较为稳定, $\delta^{34}\text{S}$ 值变化范围介于 $-3\text{‰} \sim +3\text{‰}$ 之间。哈叭沁黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 为 $-2.8\text{‰} \sim +1.3\text{‰}$, 落在幔源硫的范围内(图5), 进一步支持哈叭沁岩体及其中的硫物质均来源于富集岩石圈地幔。

晚古生代期间, 华北北缘下覆岩石圈地幔经历了广泛的交代作用, 诱导形成了辉石岩和角闪石岩等非橄榄岩地幔。实验表明, 辉石岩地幔部分熔融

表3 角闪石岩中角闪石和磷灰石的Sr同位素组成

Table 3 The strontium isotopic compositions of amphibole and apatite in hornblendite

矿物	样品	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	2σ	$^{84}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	2σ
角闪石	HBQ4-1	0.706 54	0.000 09	0.057 02	0.000 06
角闪石	HBQ4-1	0.706 73	0.000 12	0.057 04	0.000 07
角闪石	HBQ4-2	0.706 78	0.000 11	0.057 03	0.000 06
角闪石	HBQ4-2	0.706 99	0.000 09	0.056 96	0.000 04
角闪石	HBQ4-3	0.707 30	0.000 10	0.057 21	0.000 06
角闪石	HBQ4-3	0.708 27	0.000 09	0.056 97	0.000 05
角闪石	HBQ4-4	0.708 30	0.000 09	0.057 05	0.000 05
角闪石	HBQ4-4	0.705 82	0.000 15	0.056 78	0.000 07
角闪石	HBQ6-1	0.705 92	0.000 12	0.056 89	0.000 08
角闪石	HBQ6-1	0.705 99	0.000 15	0.057 20	0.000 07
角闪石	HBQ6-2	0.706 19	0.000 11	0.056 87	0.000 07
角闪石	HBQ6-2	0.706 24	0.000 10	0.057 05	0.000 05
角闪石	HBQ6-2	0.706 85	0.000 11	0.056 79	0.000 06
角闪石	HBQ6-3	0.706 91	0.000 09	0.056 91	0.000 05
角闪石	HBQ6-3	0.707 10	0.000 09	0.057 09	0.000 05
角闪石	HBQ6-3	0.707 27	0.000 11	0.056 99	0.000 07
磷灰石	HBQ4-1	0.706 16	0.000 07	0.057 23	0.000 03
磷灰石	HBQ4-2	0.706 26	0.000 43	0.058 07	0.000 30
磷灰石	HBQ4-3	0.706 46	0.000 45	0.057 67	0.000 24
磷灰石	HBQ4-4	0.707 02	0.000 03	0.057 20	0.000 01
磷灰石	HBQ6-1	0.707 17	0.000 03	0.571 46	0.000 01
磷灰石	HBQ6-1	0.707 26	0.000 03	0.057 16	0.000 02
磷灰石	HBQ6-2	0.707 29	0.000 09	0.057 07	0.000 04
磷灰石	HBQ6-2	0.707 35	0.000 08	0.057 12	0.000 04
磷灰石	HBQ6-3	0.708 08	0.000 15	0.572 26	0.000 08
磷灰石	HBQ6-3	0.708 09	0.000 41	0.057 24	0.000 20

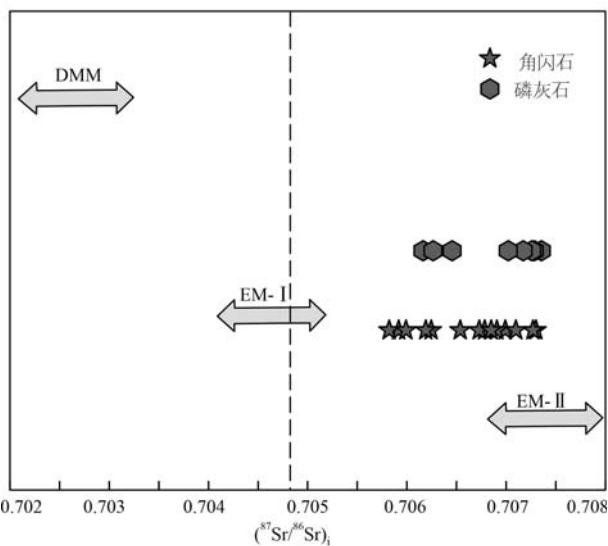


图4 角闪石和磷灰石的原位 Sr 同位素特征

Fig. 4 In-situ Sr isotopic compositions of amphibole and apatite
DMM—亏损地幔; EM-I—I型富集地幔; EM-II—II型富集地幔
DMM—depleted MORB mantle; EM-I—enriched mantle I;
EM-II—enriched mantle II

产生的原始幔源岩浆不仅富集 Fe 和 Ti 等元素,也可以含有较高的亲硫元素(如 Ni 等),例如我国的夏日哈木硫化物矿床便被认为来源于含辉石岩地幔的部分熔融(Song *et al.*, 2016)。哈叭沁角闪石岩中广泛存在的磁铁矿和硫化物指示母岩浆有富水、变化的氧逸度以及富含亲属元素等特征,很有可能来源于含角闪石的辉石岩地幔。角闪石和金云母是地幔中主要的含水矿物,与金云母相比,角闪石的 Rb 和

Ba 的分配系数远大于 Sr(Tiepolo *et al.*, 2007)。这表明含角闪石的地幔岩部分熔融产生的熔体具有更低的 Rb/Sr 值和更高的 Ba/Rb 值(>20)(Furman and Graham, 1999)。角闪石的熔融实验也表明,含角闪石的地幔岩衍生的熔体具有高的 Ba/Rb 值(32~59, Pilet *et al.*, 2011)。哈叭沁岩体母岩浆具有高的 Ba/Rb 值和低的 Rb/Sr 值,指示角闪石可能是其地幔源区中重要的含水矿物(Liu *et al.*, 2024)。

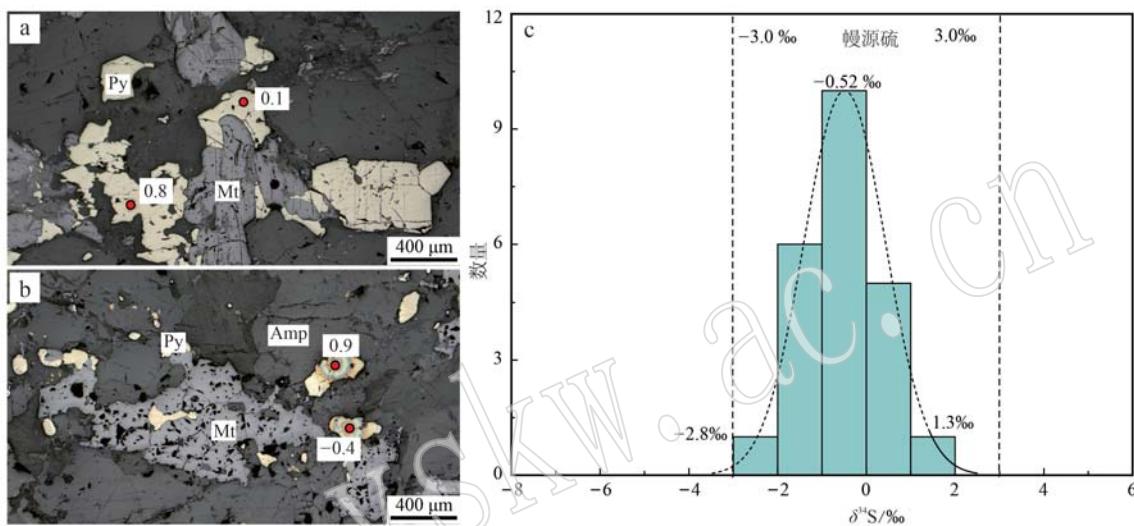


图 5 黄铁矿的特征与部分硫同位素测试点和测试值(a,b)以及黄铁矿 S 同位素频率分布图(c)

Fig. 5 Characteristics of pyrite, and location spot and values of S isotope (a, b) and S isotope frequency distribution of pyrite (c)

5.2 熔体分异与成矿期次

哈叭沁角闪石岩具有堆晶结构,自形粒状的氧化物以独立矿物的形式分布在角闪石之中,这些特征表明角闪石岩及其中的氧化物来源于岩浆的分离结晶和堆积。最新的矿物和岩石学研究表明,在早期阶段,哈叭沁母岩浆以单斜辉石的分离结晶为主,随着无水矿物不断地从熔体中移除,残余熔体逐渐富水,进而促进角闪石、磁铁矿和磷灰石的结晶(Liu *et al.*, 2024)。岩相学观察和电子探针数据显示,硫化物仅出现在角闪石岩之中,以黄铁矿为主,并呈他形沿着角闪石颗粒裂隙生长,黄铁矿内可见自形磁铁矿和磷灰石包裹体(图 3f),这些特征表明,岩浆的硫饱和晚于氧化物的分离结晶。Co、Ni 与 Fe 属于同族元素,它们具有相似的化学行为,Co 和 Ni 常以类质同象的形式代替 Fe 而进入到黄铁矿中。在岩浆分异过程中,Ni 倾向于进入固相,而 Co 则残留在残余熔体中。哈叭沁黄铁矿普遍具有较高的 Co 质量分数(0.06%~1.68%),平均含量为 0.52%,相对亏

损 Ni($17 \times 10^{-6} \sim 376 \times 10^{-6}$),Co 与 Fe 具有明显的负相关性,而 Ni 与 Fe 无相关性(表 1),这种关系进一步表明,黄铁矿形成于熔体分异的较晚期阶段。随着单斜辉石、角闪石和磁铁矿的移除,残余熔体逐渐亏损 Ni 而富 Co,直至达到硫饱和而结晶出富钴的黄铁矿。在角闪石岩中,存在少量与自形磁铁矿明显不同的他形磁铁矿,这种磁铁矿通常与黄铁矿紧密连生,并沿着黄铁矿外周生长(图 3),说明在熔体分异晚期,硫化物的饱和可能诱导了少量氧化物的结晶。

5.3 硫饱和机制

“硫化物饱和时的硫含量”即 SCSS 通常与压力呈负相关(O'Neill and Mavrogenes, 2002),而与温度、熔体的水含量、熔体的 FeO、Cu 和 Ni 的含量以及氧逸度呈正相关(Fortin *et al.*, 2015; Nash *et al.*, 2019; O'Neill, 2020)。当岩浆中的 S 含量高于其硫饱和度(SCSS, sulfur concentration at sulfide saturation)时,岩浆便会达到硫饱和而析出硫化物。用单

斜辉石计算出哈叭沁母岩浆的 $Mg^{\#}$ 介于 37~45 之间, 明显低于未分异的幔源岩浆, 这表明母岩浆在就位之前可能经历了深部的岩浆分异过程。幔源岩浆在深部的分异过程可能伴随着硫化物的早期熔离, 进而导致残余岩浆的亲硫元素含量显著降低。早泥盆纪时期, 华北克拉通北缘处于安第斯型大陆边缘(Cope, 2017)。侵位于俯冲带之上的哈叭沁岩体普遍发育角闪石和磁铁矿, 具有富集大离子亲石元素和亏损高场强元素的弧岩浆亲和性, 指示原始熔体可能具有高水含量和高度氧化的弧岩浆特征(Barber et al., 2021)。初始幔源熔体的高水含量和高氧逸度能够显著提高熔体的 SCSS, 进而抑制了硫化物在深部的早期熔离(Fortin et al., 2015; Barber et al., 2021)。硫化物液体/硅酸盐熔体的 Cu 分配系数(1 060~1 850)远高于 Zn(0.02~0.98), 早期不混溶硫化物液体的析离将会诱导残余熔体的 Cu/Zn 值显著降低(Li and Audétat, 2012; Liu et al., 2018), 尽管不排除早期橄榄石分离结晶的类似效应($D_{Cu}^{Oli} = 2.2$, $D_{Zn}^{Oli} = 0.88 \sim 1.4$) (kdd. earthref. org)。哈叭沁岩体的 Cu/Zn 值为 0.70, 高于原始地幔(0.39, McDonough and Sun, 1995), 排除了母岩浆在就位前的早期硫化物熔离。除此之外, 哈叭沁硫化物主要出现在角闪石岩相中, 指示初始岩浆中的硫饱和延迟到开始结晶角闪石, 而不是被困在岩浆房内早期分离结晶的辉石岩堆积体中。综合以上分析, 推测哈叭沁岩体的原始地幔岩浆并未在深部发生硫化物熔离, 相反, 岩浆中的亲硫元素随着熔体的分异逐渐聚集, 直至角闪石岩阶段才出现了饱和。岩浆不曾深部达到硫化物饱和, 预示着深部缺乏形成硫化物矿床的潜力。

岩浆分离结晶作用能够有效促使岩浆成分和氧逸度改变而达到 S 饱和(Irvine, 1975)。哈叭沁母岩浆早期以橄榄石/单斜辉石分离结晶为主, 随着熔体分异的进行, 残余熔体逐渐达到水饱和, 温度也逐渐降低(<950°C), 角闪石开始从熔体中大量结晶。研究表明, 角闪石对于弧岩浆的氧化属性具有重要控制作用, 角闪石的分离结晶和堆积作用造成了弧岩浆的逐渐氧化(Zhang et al., 2022)。此外, 在岩浆系统中, Fe-Ti 氧化物几乎与水的活性无关, 而主要受岩浆系统的氧化还原条件控制(Botcharnikov et al., 2008)。哈叭沁角闪石岩的磁铁矿结晶可能与角闪石的移除诱导的熔体高度氧化有关。一方面, 磁铁矿的不断结晶和堆积能够吸收熔体中大量

的 Fe^{3+} , 导致 S 从 S^{6+} 还原为 S^{2-} , 这可以理解为磁铁矿的结晶作用导致硫化物饱和度的延迟(Cao et al., 2017)。由于与硫酸盐相比, 硫化物的饱和度要低得多, 较高比例的 S^{2-} 将促进硫饱和(Jenner et al., 2012)。另一方面, 残余熔体的温度也逐渐降低, 这进一步降低了熔体的 SCSS。

典型岩浆型硫化物矿床中的硫化物主要为磁黄铁矿、镍黄铁矿和黄铜矿, 是不混溶硫化物液体熔离的产物。角闪石岩中的硫化物为黄铁矿和黄铜矿, 黄铁矿的 Fe 和 S 平均含量分别为 46.1% 和 52.4%, 介于岩浆熔离成因($Fe = 46.76\%$, $S = 53.24\%$)与热液成因($Fe = 45.08\%$, $S = 52.50\%$)的黄铁矿成分之间(邱红信等, 2021), 指示其形成机制以岩浆熔离作用为主, 并伴有少量岩浆热液作用。哈叭沁矿区成矿早期, 母岩浆发生分离结晶作用并堆积成富磁铁矿的角闪石岩, 随着熔体逐渐分异, 岩浆的氧逸度和硫逸度逐渐升高, 产生的硫化物矿浆充填在磁铁矿和角闪石等矿物粒间, 依次结晶黄铜矿和黄铁矿, 造成角闪石岩的硫化物含量偏低。熔体分异晚期阶段, 岩浆期后热液沿着构造或矿物裂隙贯入成矿, 导致部分黄铁矿具热液型标型元素特征。

哈叭沁黄铁矿常与他形磁铁矿紧密连生, 指示硫化物-磁铁矿组合属于 Fe-S-O 体系。当熔体的温度逐渐降低到 1 100°C 后, 黄铁矿开始从不混溶的 Fe-S-O 体系中结晶, 在 1 000~900°C 之间, 磁铁矿与黄铁矿共同结晶。哈叭沁角闪石岩的结晶温度介于 1 030~980°C 之间(Liu et al., 2024), 分布在角闪石中的串珠状硫化物可能是高温硫化物固溶体在低于 1 100°C 条件下出溶的结果, 与他形磁铁矿共生的硫化物则是 Fe-S-O 体系在 1 000~900°C 之间共同结晶的结果。黄铁矿中的黄铜矿包裹体可能是不混溶的 Fe-S-O 体系中少量的 Cu-Fe-S 体系在高温下结晶的结果。一方面, 角闪石的分离结晶诱导残余熔体逐渐亏损 Cu(Barber et al., 2021), 导致演化熔体无法结晶出丰富的黄铜矿; 另一方面, 少量的 Cu-Fe-S 体系和 Fe-S-O 体系交替结晶, 会导致黄铜矿与黄铁矿和他形磁铁矿共生。

综上所述, 哈叭沁岩体中的硫饱和机制主要受控于岩浆自身的分离结晶作用及其伴随的岩浆体系的氧逸度、温度和水含量的变化, 地壳物质的加入对硫化物的熔离几乎无影响。来源于俯冲带之上的初始岩浆受角闪石和磁铁矿分离结晶的影响, 先后经历了氧逸度的升高和降低过程, 分别诱导了早期氧

化物和晚期硫化物的矿化。

5.4 对区域成矿的启示

在晚古生代至早中生代期间,华北北缘下覆岩石圈地幔发育多阶段的交代和熔融,伴随着巨量的幔源岩浆底侵与成矿活动(张晓晖等,2010; Yang et al., 2021)。一方面,古亚洲洋俯冲板片释放的富水熔/流体与地幔橄榄岩相互作用,诱导生成富角闪石的辉石岩地幔。另一方面,俯冲板片释放的流体诱导地幔楔中的辉石岩熔融,产生富集成矿元素的原始岩浆。除此之外,富集组分的加入能够促使幔源岩浆具有高的挥发分和氧逸度,进而有效地溶解和迁移地幔中的金属元素(Holwell et al., 2019; Li et al., 2019)。华北北缘仍然缺乏硫化物大规模成矿的报道,仅在哈叭沁角闪石岩中发育少量与磁铁矿共存的硫化物矿化现象,原因可能包括:①亲硫元素(Cu、Co、Ni等)是相容元素,原始熔体中亲硫元素的含量与地幔的部分熔融程度有关。哈叭沁岩体的Cr和Ni含量较低,角闪石岩中的硫化物明显表现出低Ni(17.0×10^{-6} ~ 376×10^{-6})的特征,这暗示母岩浆可能来源于熔融程度较低的岩石圈地幔。较低的熔融程度将导致初始熔体无法有效提取源区的成矿元素。角闪石岩伴生的铁矿同样具有低品位以及低Ti和V含量的特征,似乎也暗示原始母岩浆的成矿元素丰度较低。世界级的岩浆硫化物矿床通常被认为与地幔柱活动有关,地幔高程度部分熔融产生异常大的岩浆通量(Arndt et al., 2005)。然而,在汇聚板块边缘,低的岩石圈地热梯度、有限的地幔熔融以及较低的岩浆通量限制了大型岩浆型硫化物矿床的形成(Naldrett, 2010),如晚古生代至早中生代期间的华北北缘。②另一个重要原因是缺乏地壳物质的加入。岩浆上升过程中的地壳物质混染被认为是形成大型岩浆铜镍硫化物矿床的重要机制。地壳物质的加入会降低硫饱和所需的硫含量,诱导岩浆体系的氧逸度和SCSS发生改变,降低硫的溶解度,促使硫化物从岩浆体系中进一步熔离(Irvine, 1975; Ripley and Li, 2013)。实验研究证明,富硅物质的加入可以降低岩浆中硫的溶解度,而富硫围岩进入岩浆系统中可以促进熔体达到硫饱和(Lesher and Campbell, 1993),甚至有学者认为,地壳的混染是硫化物大规模成矿的必不可少的过程(Naldrett, 2004),这是因为幔源岩浆无法通过岩浆体系的自身演化而达到大规模的硫化物熔离。例如,西伯利亚大火成岩省的初始熔体由于混入了大量的富含硬石

膏的沉积物,形成了多个世界级的硫化物矿床,如Noril'sk硫化物矿床(Arndt et al., 2005)。地壳硫的加入也被认为是金川硫化物矿床形成的关键因素(Duan et al., 2016; Xue et al., 2023)。因此,沿岩浆上升路径的富地壳物质是否加入将决定富铁基性岩浆是形成硫化物矿石还是氧化物矿石。华北北缘幔源岩浆作用富集成矿元素,岩浆分异也有利于晚期硫化物熔离,但由于明显缺乏地壳物质的加入,导致初始熔体以氧化物矿化为主,仅在分异晚期出现少量与磁铁矿共存的硫化物。

6 结论

河北承德哈叭沁角闪石岩由角闪石、磁铁矿、磷灰石和黄铁矿组成。根据产状不同,黄铁矿包括分布在角闪石中的出溶串珠状包裹体和分布在粒间的他形粒状两种类型。黄铁矿的熔离和结晶作用受控于岩浆自身分离结晶作用及其伴随的岩浆体系的温度、氧逸度和水含量的变化。角闪石的分离结晶促进了氧化物的高程度矿化,而磁铁矿的结晶进一步延迟了晚期的硫化物饱和。哈叭沁岩体母岩浆及其中的硫物质来源于富集岩石圈地幔的部分熔融,母岩浆较高的水含量和氧逸度以及缺乏地壳物质的加入,导致早期熔体以形成氧化物矿化为主,仅在岩浆晚期经历了少量的硫化物结晶。

致谢 研究中得到了马强教授、平先权副教授和博士生王秋霞等的帮助,特别感谢熊庆研究员对稿件提出了修改意见。

References

- Arndt N T, Lesher C M and Czamanske G K. 2005. Mantle-derived magmas and magmatic Ni-Cu-(PGE) deposits[J]. Economic Geology, 100: 5~23.
- Barber N D, Edmonds M, Jenner F E, et al. 2021. Amphibole control on copper systematics in arcs: Insights from the analysis of global datasets[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 307(15): 192~211.
- Barnes S J, Marina A, Yudovskaya M A, et al. 2023. Role of volatiles in intrusion emplacement and sulfide deposition in the supergiant Noril'sk-Talnakh Ni-Cu-PGE ore deposits[J]. Geology, 51(11): 1 027~1 032.

- Bizzarro M, Simonetti A, Stevenson R, et al. 2003. In situ $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ investigation of igneous apatites and carbonates using laser-ablation MC-ICP-MS[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(2): 289~302.
- Botcharnikov R E, Almeev R R, Koepke J, et al. 2008. Phase relations and liquid Lines of descent in hydrous ferrobasalt-implications for the Skaergaard intrusion and Columbia river flood basalts[J]. *Journal of Petrology*, 49(9): 1 687~1 727.
- Cao J, Christina W Y, Xu Y G, et al. 2017. Triggers on sulfide saturation in Fe-Ti oxide-bearing, mafic-ultramafic layered intrusions in the Tarim large igneous province, NW China[J]. *Miner Deposita*, 52(4): 471~494.
- Cawthorn R G. 2015. The Bushveld Complex, South Africa[M]. Layered Intrusions, 517~587.
- Chaussidon M and Lorand J P. 1990. Sulphur isotope composition of orogenic spinel lherzolite massifs from Ariège (North-Eastern Pyrenees, France): An ion microprobe study[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54(10): 2 835~2 846.
- Chen B, Suzuki K, Tian W, et al. 2009. Geochemistry and Os-Nd-Sr isotopes of the Gaositai Alaskan-type ultramafic complex from the northern North China craton: Implications for mantle-crust interaction [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 158(5): 683~702.
- Cope T. 2017. Phanerozoic magmatic tempos of North China[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 468(B11): 1~10.
- Duan J, Li C, Qian Z Z, et al. 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[J]. *Mineralium Deposita*, 51(15): 557~574.
- Fortin M A, Riddle J, Desjardins-Langlais Y, et al. 2015. The effect of water on the sulfur concentration at sulfide saturation (SCSS) in natural melts[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 160: 100~116.
- Furman T and Graham D. 1999. Erosion of lithospheric mantle beneath the East African Rift system: Geochemical evidence from the Kivu volcanic province[J]. *Lithos*, 48(1~4): 237~262.
- Holwell D A, Fiorentini M, McDonald I, et al. 2019. A metasomatized lithospheric mantle control on the metallogenic signature of post-subduction magmatism[J]. *Nature Communications*, 10: 3 511.
- Hu C N and Santosh M. 2017. Devonian rodingite from the northern margin of the North China Craton: Mantle wedge metasomatism during ocean-continent convergence[J]. *International Geology Review*, 60(9): 1 073~1 097.
- Irvine T N. 1975. Crystallization sequences in the Muskox intrusion and other layered intrusions-II. Origin of chromite layers and similar deposits of other magmatic ores[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 39(6~7): 991~1 020.
- Jenner F E, O'Neill H S C, Arculus R J, et al. 2012. The magnetite crisis in the evolution of arc-related magmas and the initial concentration of Au, Ag and Cu[J]. *Journal of Petrology*, 53(5): 1 089~1 089.
- Jiang Chao, Qian Zhuangzhi, Yang Suhong, et al. 2015. Genesis of Xiangshan Cu-Ni sulfide and Ti-Fe oxide deposit in Eastern Tianshan Mountains[J]. *Mineral Deposits*, 34(5): 913~928 (in Chinese with English abstract).
- Labidi J, Cartigny P and Moreira M. 2013. Non-chondritic sulphur isotope composition of the terrestrial mantle[J]. *Nature*, 501: 208~211.
- Lesher C M and Campbell I H. 1993. Geochemical and fluid-dynamic modeling of compositional variation in Archean komatiite-hosted nickel-sulfide ores in Western Australia[J]. *Economical Geology*, 88(188): 804~816.
- Lesher C M and Keays R R. 2002. Komatiite-associated Ni-Cu-(PGE) Deposits: Mineralogy, Geochemistry, and Genesis[M]. *Economic Geology*, 54: 579~617.
- Li Houmin, Wang Ruijiang, Xiao Keyan, et al. 2009. Characteristics and current utilization status of ultra-low-grade magnetite resource, and suggestion on its exploration and development[J]. *Geological Bulletin of China*, 28(1): 85~90 (in Chinese with English abstract).
- Li Lixing. 2013. Metallogenesis and Metallogenic Pedigree of the Fe-Ti-P-Cr Deposits in Chengde, Hebei Province, China[D]. Beijing: Chinese Academy of Geological Sciences (in Chinese with English abstract).
- Li Lixing, Li Houmin, Wang Dezhong, et al. 2012. Ore genesis and ore-forming age of the Tiemahabaqin Ultra-low-grade iron deposit in Chengde, Hebei Province, China[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 31(55): 898~905 (in Chinese with English abstract).
- Li Lixing, Li Houmin, Wang Dezhong, et al. 2014. Zircon geochronology and Hf isotope geochemistry of the ultramafic rocks from the Habaqin complex in northern Hebei Province, China: Implication for the activities and sources of the magma[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 30(5): 1 472~1 484 (in Chinese with English abstract).
- Li Y and Audébat A. 2012. Partitioning of V, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As,

- Mo, Ag, Sn, Sb, W, Au, Pb, and Bi between sulfide phases and hydrous basanite melt at upper mantle conditions [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 355~356: 327~340.
- Li Y, Feng L, Kiseeva E S, et al. 2019. An essential role for sulfur in sulfide-silicate melt partitioning of gold and magmatic gold transport at subduction settings [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 528: 115850.
- Liu W M, Zheng J P, Charlier B, et al. 2024. Genesis of the Devonian Habaqin ultramafic arc complex and associated low-grade Fe-Ti oxide mineralization in the northern North China Craton [J]. *Lithos*, 478~479: 107625.
- Liu Y G, Li W Y, Jia Q Z, et al. 2018. 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*, 113(6): 1 383~1 417.
- Liu Y S, Hu Z C, Gao S, et al. 2008. In situ analysis of major and trace elements of anhydrous minerals by LA-ICP-MS without applying an internal standard [J]. *Chemical Geology*, 257(1): 34~43.
- McBirney A R. 1975. Differentiation of the Skaergaard Intrusion [M]. *Nature*, 253: 691~694.
- McDonough W F and Sun S S. 1995. The composition of the Earth [J]. *Chemical Geology*, 120(3~4): 223~253.
- Naldrett A J. 2004. Magmatic Sulfide Deposits: Geology, Geochemistry and Exploration [M]. Berlin Heidelberg, 1~727.
- Naldrett A J. 2010. Secular variation of magmatic sulfide deposits and their source magmas [J]. *Economic Geology*, 105(3): 669~688.
- Nash W M, Smythe D J and Wood B J. 2019. Compositional and temperature effects on sulfur speciation and solubility in silicate melts [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 507: 187~198.
- O'Neill H. 2020. The Thermodynamic Controls on Sulfide Saturation in Silicate Melts with Application to Ocean Floor Basalts [M]. *Magma Redox Geochemistry*, 177~213.
- O'Neill H and Mavrogenes J A. 2002. The sulfide capacity and the sulfur content at sulfide saturation of silicate melts at 1 400°C and 1 bar [J]. *Journal of Petrology*, 43(6): 1 049~1 087.
- Pang K and Shellnutt J G. 2018. Chapter 8-Magmatic Sulfide and Fe-Ti Oxide Deposits Associated with Mafic-ultramafic Intrusions in China [M]. In *Processes and Ore Deposits of Ultramafic-Mafic Magmas through Space and Time*, 239~267.
- Pilet S, Baker M B, Müntener O, et al. 2011. Monte Carlo simulations of metasomatic enrichment in the lithosphere and implications for the source of alkaline basalts [J]. *Journal of Petrology*, 52(7~8): 1 415~1 442.
- Qiu Hongxin, Zhang Guishan, Wen Hanjie, et al. 2021. Mineralogical characteristics and genesis of pyrrhotite in the Baicao V-Ti magnetite deposit in the Huili area of the Panzhihua-Xichang Rift [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 41(3): 245~257 (in Chinese with English abstract).
- Ren Qijiang. 1991. Research on Titanomagnetite in Igneous Rocks and Related Deposits [M]. Beijing: Science Press, 1~249 (in Chinese).
- Ripley E M and Li C. 2013. Sulfide saturation in mafic magmas: Is external sulfur required for magmatic Ni-Cu-(PGE) ore genesis? [J]. *Economic Geology*, 108(1): 45~58.
- Song X Y, Yi J N, Chen L M, et al. 2016. The giant Xiarihamu Ni-Co sulfide deposit in the East Kunlun orogenic belt, Northern Tibet Plateau, China [J]. *Economic Geology*, 111(1): 29~55.
- Tang Zhongli and Li Wenyuan. 1995. Mineralization Model and Geological Comparison of Jinchuan Copper-Nickel Sulfide (Platinum-Containing) Deposits [M]. Beijing: Geological Publishing House (in Chinese).
- Teng X M, Yang Q Y and Santosh M. 2015. Devonian magmatism associated with arc-continent collision in the northern North China Craton: Evidence from the Longwangmiao ultramafic intrusion in the Damiao area [J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 113(2): 626~643.
- Tiepolo M, Oberti R, Zanetti A, et al. 2007. Trace-element partitioning between amphibole and silicate melt [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 67(1): 417~452.
- Wang Yalei, Zhang Zhaowei, Yin Xiwen, et al. 2018. The relationship between NiCu-FeTi deposits and two magma series, Eastern Tianshan, NW China [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 34(8): 2 245~2 261 (in Chinese with English abstract).
- Xiao Qinghua, Qin Kezhang, Tang Dongmei, et al. 2010. Xiangshanxi composite Cu-Ni-Ti-Fe deposit belongs to comagmatic evolution product: Evidences from ore microscopy, zircon U-Pb chronology and petrological geochemistry, Hami, Xinjiang, NW China [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 26(2): 503~522 (in Chinese with English abstract).
- Xiao W J, Windley B F, Sun S, et al. 2015. A tale of amalgamation of three Permo-Triassic collage systems in Central Asia: Oroclines, Sutures, and Terminal Accretion [J]. *Annual Review of Earth and Planetary Science*, 43: 477~507.

- Xue S C, Wang Q F, Wang Y L, et al. 2023. The roles of various types of crustal contamination in the genesis of the Jinchuan magmatic Ni-Cu-PGE deposit: New mineralogical and C-Sr-Nd isotope constraints [J]. *Economic Geology*, 118(8): 1 795~1 812.
- Yang F, Kim S W, Tsunogae T, et al. 2021. Multiple enrichment of sub-continental lithospheric mantle with Archean to Mesozoic components: Evidence from the Chicheng ultramafic complex, North China Craton [J]. *Gondwana Research*, 94: 201~221.
- Yang S Y, Jiang S Y, Mao Q, et al. 2022. Electron probe microanalysis in geosciences: Analytical procedures and recent advances [J]. *Atomic Spectroscopy*, 21(5): 1 053~1 069.
- Zhang J B, Wang R and Hong J. 2022. Amphibole fractionation and its potential redox effect on arc crust: Evidence from the Kohistan arc cumulates [J]. *American Mineralogist*, 107(9): 1 779~1 788.
- Zhang S H, Zhao Y, Liu X C, et al. 2009. Late Paleozoic to Early Mesozoic mafic-ultramafic complexes from the northern North China Block: Constraints on the composition and evolution of the lithospheric mantle [J]. *Lithos*, 110(1~4): 229~246.
- Zhang S H, Zhao Y, Ye H, et al. 2014. Origin and evolution of the Bainaimiao arc belt: Implications for crustal growth in the southern Central Asian orogenic belt [J]. *Geological Society of America Bulletin*, 126(9~10): 1 275~1 300.
- Zhang Tengjiao. 2018. The Origin of the Massive Sulphide Ore Coexisting with V-Ti Magnetite Ore and the Magmatic Evolution from Hongge Deposit Baicao Section in West Sichuan, China [D]. Chengdu: Chengdu University of Technology (in Chinese with English abstract).
- Zhang Xiaohui and Zhai Mingguo. 2010. Magmatism and its metallogenetic effects during the Paleozoic continental crustal construction in northern North China: An overview [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 26(5): 1 329~1 341 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 姜超, 钱壮志, 杨素红, 等. 2015. 东天山香山铜镍硫化物-钛铁氧化物矿床成因 [J]. *矿床地质*, 34(5): 913~928.
- 李厚民, 王瑞江, 肖克炎, 等. 2009. 中国超贫磁铁矿资源的特征、利用现状及勘查开发建议——以河北和辽宁的超贫磁铁矿资源为例 [J]. *地质通报*, 28(1): 85~90.
- 李立兴. 2013. 河北承德地区铁、钛、磷、铬矿床成因与成矿谱系研究 [D]. 北京: 中国地质科学院.
- 李立兴, 李厚民, 王德忠, 等. 2012. 河北承德铁马哈叭沁超贫铁矿床的成因与成矿时代 [J]. *岩矿测试*, 31(5): 898~905.
- 李立兴, 李厚民, 王德忠, 等. 2014. 冀北哈叭沁超镁铁岩锆石年代学及 Hf 同位素: 对区域岩浆活动期次及源区的指示意义 [J]. *岩石学报*, 30(5): 1 472~1 484.
- 邱红信, 张贵山, 温汉捷, 等. 2021. 攀西会理县白草钒钛磁铁矿床磁黄铁矿矿物学特征及成因 [J]. *矿物学报*, 41(3): 245~257.
- 任启江. 1991. 火成岩及其有关矿床中的钛铁氧化物研究 [M]. 北京: 科学出版社, 1~249.
- 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 [M]. 北京: 地质出版社.
- 王亚磊, 张照伟, 尹希文, 等. 2018. 东天山香山铜镍-钛铁成矿与两类岩浆演化关系探讨 [J]. *岩石学报*, 34(8): 2 245~2 261.
- 肖庆华, 秦克章, 唐冬梅, 等. 2010. 新疆哈密香山西铜镍-钛铁矿床系同源岩浆分异演化产物——矿相学、锆石 U-Pb 年代学及岩石地球化学证据 [J]. *岩石学报*, 26(2): 503~522.
- 张腾蛟. 2018. 川西红格矿床白草矿段与钒钛磁铁矿共存的块状硫化物矿石的成因及岩浆演化 [D]. 成都: 成都理工大学.
- 张晓晖, 翟明国. 2010. 华北北部古生代大陆地壳增生过程中的岩浆作用与成矿效应 [J]. *岩石学报*, 26(5): 1 329~1 341.