

来自蛇绿岩地幔的硫(砷)化物矿物组合

白文吉¹, 陶淑凤², 杨经绥¹, 方青松¹, 施倪承³, 李国武³

(1. 中国地质科学院地质研究所, 国土资源部大陆动力学重点实验室, 北京 100037; 2. 北京矿冶研究院, 北京 100044; 3. 中国地质大学 X 射线晶体结构实验室, 北京 100083)

摘要: 近来在西藏雅鲁藏布江蛇绿岩带的罗布莎蛇绿岩块的地幔豆荚状铬铁矿中发现一个包括金刚石、柯石英、自然元素、合金、氧化物以及硫(砷)化物组成的地幔矿物群。该矿物群的硫(砷)化物具有特殊化学成分并呈包裹体分布在贱金属(BM)和铂族元素(PGE)或它们的合金中, 大量化学成分分析得知它们主要由下列元素组成: S, As, Te, Fe, Ni, Co, Cu, Pt, Pd, Ru, Rh, Os, Ir, Mn 和 Ti。根据化学成分可辨别出约 30 种硫(砷)化物矿物: FeS, NiS, (Ni, Fe)S, Fe₃S₂, Ni₃S₂, (Ru, Os, Ir)₂, Rh₇As₃, Rh₅Ni(Cu)As₄, Pd₄Rh₃As₃, Pd₈As₂, Pd₃TeAs, Pd₇Te₃, RuAs, PtAs₂, Ni₄Rh₃As₃, Rh(As, S)₂, (Rh, Ir)(As, S)₂, Ir(As, S)₂, MnS, Ti₇S₃, Ti₇N₃, Rh_{3.5}Se_{3.5}CuS₂, RhS, Ir₂S₃, (Ir, Cu)₂S₃, (Co, Ni, Fe)₂(As, S)₃, (Ir, Pt)(As, S)₂, Ru₃(As, S)₇ 以及 (BM)_x(PGE)_yS_{10(x+y)} 等, 其中包括已定名和未定名的矿物。由于矿物粒度小(<25 μm) 缺乏 X 射线分析资料, 有待进一步研究。

关键词: 西藏 蛇绿岩 地幔 铬铁矿 硫(砷)化物

中图分类号: P578.2

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2007)05-0418-11

A mineral assemblage of sulfides and sulfo-arsenides from the ophiolite mantle in Tibet

BAI Wen-ji¹, TAO Shu-feng², YANG Jing-sui¹, FANG Qing-song¹, SHI Ni-cheng³ and LI Guo-wu³

(1. Key Laboratory for Continental Dynamics of Ministry of Land and Resources, Institute of Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China; 2. Beijing General Research Institute of Mining and Metallurgy, Beijing 100044, China; 3. China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract: Recently, a mantle mineral assemblage consisting of diamond, coesite, Si-rutile, native elements, alloys, oxides, sulfides and sulfo-arsenides was found in chromitite of Luoobusa ophiolite in the Yarlung Zangbo ophiolite zone, Tibet. The sulfides and sulfo-arsenides with specific compositions occur as inclusions in base-metal and PGE alloys. Based on chemical analyses, the authors have found that the elements comprising the minerals are mainly S, As, Te, Fe, Ni, Co, Cu, Pt, Pd, Rh, Os, Ir, Mn and Ti. Thirty different sulfide and sulfo-arsenides mineral species in chromitite of the Luoobusa podiform chromitite were identified, which include named and unnamed minerals: FeS, NiS, (Ni, Fe)S, Fe₃S₂, Ni₃S₂, (Ru, Os, Ir)₂, RuS₂, Rh₇As₃, Rh₅Ni(Cu)As₄, Pd₄Rh₃As₃, Pd₈As₂, Pd₃Te₃As, Pd₇Te₃, RuAs, PtAs₂, Ni₄Rh₃As₃, Rh(As, S)₂, (Rh, Ir)(As, S)₂, Ir(As, S)₂, MnS, Ti₇S₃, Ti₇N₃, Rh_{3.5}Se_{3.5}CuS₂, RhS, Ir₂S₃, (Ir, Cu)₂S₃, (Co, Ni, Fe)₂(As, S)₃, (Ir, Pt)(As, S)₂, Ru₃(As, S)₇ and (BM)_x(PGE)_yS_{10(x+y)}. As mineral crystals are too small(<25 μm), and X-Ray analytical data remain very insufficient for unnamed minerals, much research work remains to be done in future.

收稿日期: 2007-05-23; 修订日期: 2007-07-18

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40610098, 40620120098)

作者简介: 白文吉(1935-), 研究员, 长期从事超基性岩石学及地幔矿物学研究。

Key words: Tibet; ophiolite; mantle; chromitite; sulfides and sulfo-arsenide

近年来在西藏雅鲁藏布江蛇绿岩的地幔铬铁矿石中发现一个包含 70~80 种矿物组成的地幔矿物群(白文吉等, 2000, 2002, 2003a, 2006b), 其中包含种属繁多的硫(砷)化合物, 产在铬铁矿中, 产状清晰。它们属于地幔成因硫(砷)化物, 包容不少新矿物信息。本文概述笔者已发现的重要硫(砷)化物, 它们对深部地幔物质研究有重要意义。

笔者曾报道过该地幔矿物群中部分矿物, 如金刚石(方青松等, 1981; Bai *et al.*, 1993; 白文吉等, 2000, 2001), FeO、Fe、Fe-Si、SiO₂ 组合(白文吉等, 2002, 2003b; 李国武等, 2005; 施倪承等, 2005), 含大量 SiO₂ 的金红石(Yang *et al.*, 2002)等等, 表明该地幔矿物群包含超高压矿物。此外根据大量化学成分得知该地幔矿物群包含多种尚未定名的硫(砷)化物矿物, 例如 PtS₂、(Ni, Fe)₃S₂、Ir₃(As, S)₇、Ni₂S、Pd₆As₄、(Ni, Fe)₄S₃、(Fe, Ni, Co)S、Ni₃S₂、Sb₃S₅、RuS₂ 以及(Ru, Os)₃S₄ 等等, 它们得到合金矿物的良好保护。由于其粒径较小(<25 μm), 给 X 射线衍射

分析带来困难, 迄今还缺乏晶体结构资料, 但在能谱仪、电子探针帮助下可对它们的化学成分做较详细的研究。

1 地质背景

含地幔矿物群及硫(砷)化物组合的罗布莎蛇绿岩块位于雅鲁藏布江缝合带内, 在拉萨市南东 200 km 处。罗布莎蛇绿岩块厚 1~4 km, 走向延伸 43 km, 面积约 70 km², 呈向北倒转的岩片(图 1)。蛇绿岩块的南部围岩为三叠系, 北部围岩为第三系。岩块北部出露蛇纹岩和枕状熔岩组成的蛇纹混杂岩相, 中部为堆晶岩系, 由层状纯橄岩、辉石橄榄岩、辉石岩以及辉长岩组成。南部出露地幔方辉橄榄岩相, 其中含豆荚状铬铁矿体, 呈群分布, 矿体一般延长 20~250 m, 宽 10~100 m, 厚 ≤10 m, 主要由块状、豆状和浸染状矿石组成。已知矿石储量 500 万吨, 均为高铬冶金级矿石, 正在开采中。

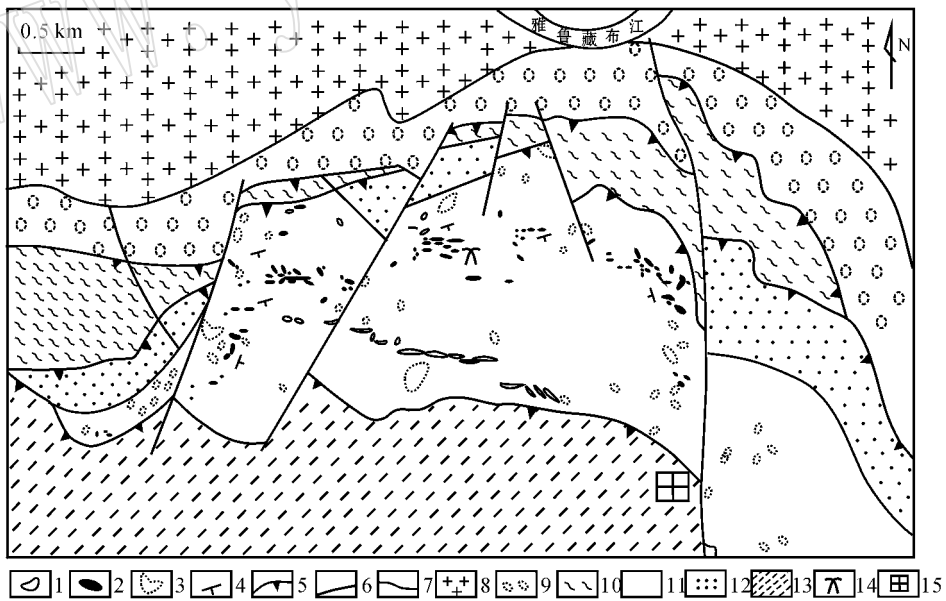


图 1 西藏罗布莎蛇绿岩地质略图

Fig. 1 Geological map of the Luobusha ophiolite, Tibet

- 1—辉长岩脉 2—铬铁矿体 3—纯橄岩透镜体 4—流面产状 5—推覆断层 6—断层 7—不整合 8—花岗岩 9—新近系和古近系;
- 10—蛇绿混杂岩; 11—方辉橄榄岩; 12—堆晶岩; 13—三叠纪复理石; 14—矿山; 15—罗布莎村
- 1—gabbro dike; 2—chromitite ore body; 3—dunite lens; 4—strike and dip of foliation; 5—thrust; 6—fault; 7—unconformity; 8—granite;
- 9—Neogene and Paleogene; 10—ophiolitic melange; 11—harzburgite; 12—cumulate; 13—Triassic flysch; 14—mine; 15—Luobusha village

2 研究方法

为避免大气污染,含金刚石的铬铁矿石采自罗布莎Ⅱ矿群 No. 31 矿体矿井深部,立即装袋。矿石重 1 500 kg。在拉萨实验室内清洗块状矿石后,将块状矿石粉碎成粒径 1 cm 的矿砂,包装后专车运到郑州国土资源部矿产综合利用研究所,进行选矿。选矿所使用的设备是从未选过基性岩超基性岩和金刚石的机器。样品经碎矿、重选、磁选千克级精矿,再经小砂盘上人工分选,最后在双目镜上挑选所需矿物。机器选矿流程可参阅有关文献(白文吉等, 2000 2001)。将挑选出的矿物颗粒磨制成光片。在日本日立公司生产的 S-3500 型扫描电镜(Scanning Electron Microscopes)连接一台英国牛津公司(OXFORD)生产的 INCA 能谱仪上测定光片中矿物的化学成分并进行矿物成分普查。测试条件加速电压 20kV,电流 15nA,角度 35°,时间 30~50 s,工作距离 15 mm。分析使用 SW9100 NOST 多元素标样程序以及纯金属和天然矿物标样,将分析结果归成 100%。对每个样品都取平均值,并保存能谱图和背散射电子图像。化学成分测试是在北京冶金矿山总院由陶淑凤研究员完成的。本文将具特征性硫(砷)化物的化学成分特征进行了总结。

3 硫(砷)化物矿物分述

3.1 贱金属(BM)和铂族元素(PGE)组成的硫(砷)化物

西藏雅鲁藏布江蛇绿岩带罗布莎地幔硫(砷)化物中化学成分最复杂的由贱金属 Ni、Fe、Cu 和 PGE 的 Ir、Rh、Pt 及 S 组成(表 1),都呈包裹体矿物分布于 PtFe、FePtNi、OsIrRu、PtPdFe 等合金中,并且被合金保护。从化学成分上看,它们同主矿物之间有密切的成因联系。表 1 中样品号后括号中数字为分析次数,每个样品都取分析平均值,符号与三元三角图中符号相对一致(下同)。该类矿物的元素原子百分数被归一成 10,则它们的分子式为 $(Ni, Fe, Cu)_x (Ir, Rh, Pt)_y S_{10-(x+y)}$ 。无论 Fe、Cu、Ni 还是 Ir、Rh、Pt,它们的含量($w_B/\%$,下同)呈现出一定的变化范围(图 2a):S 为 23.88~27.40,Fe 为 1.42~18.26,Ni 为 4.85~22.59,Cu 为 0.00~8.03,Rh 为 0.00~13.27,Ir 为 12.12~48.85,Pt 为 0.00~14.53。

3.2 Fe-Ni-S 系

西藏地幔硫化物中 Ni、Fe 硫化物出现频率较高,除呈包体赋存在主矿物 FeNi、PtFeNi、PtPdNi 等合金中外,偶见到独立颗粒。由于它们又多见于陨石中,因此是地幔和陨石中的特征性矿物。当 Fe 或 Ni 含量较少时,该三元系变成二元系,这样该系至少包含 5 种矿物(表 2),即 FeS、NiS、 $(Ni, Fe)_5S$ 、 Fe_3S_2 、 Ni_3S_2 (图 2b)。其中 FeS 最为常见,有时与其他矿物如 Pd_7Te_3 、AuPd 合金组成球状聚合体(图 3a),表明 FeS 共生矿物较复杂。球状结构表明它们在地幔早期演化中曾熔化过或呈熔融状态。Fe-Ni-S 系矿物的化学成分变化范围较广(表 2),S 含量变化范围为 25.89~36.68,Fe 为 1.94~71.86,Ni 为 0.00~

表 1 罗布莎地幔铬铁矿中成分复杂的硫(砷)化物化学成分

Table 1 Chemical compositions of complex sulfides and sulfo-arsenides from mantle chromites in Luobusha, Tibet

符号	○	●	*	⊕	+	■
样品号	70-1-2-(4)	70-16-(2)	70-16-2-(2)	96-6-2-(4)	71-14-3-(2)	76-3-(2)
分子式	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
主矿物	Pt ₈ Fe ₂	Pt ₈ Fe ₂	FePtNi	OsIrRu	PtPdFe	IrOsRu
备注	合金	合金	合金	合金	合金	合金
成分	$w_B/\%$ $x_B/\%$	$w_B/\%$ $x_B/\%$	$w_B/\%$ $x_B/\%$	$w_B/\%$ $x_B/\%$	$w_B/\%$ $x_B/\%$	$w_B/\%$ $x_B/\%$
S	23.88 56.01	27.40 45.60	27.02 50.57	25.94 52.77	25.51 52.02	25.18 52.89
Fe	1.42 1.91	18.26 17.44	7.43 7.98	6.85 7.99	10.71 11.54	3.37 4.07
Ni	4.85 6.21	21.57 19.58	17.88 18.28	17.09 18.99	12.00 13.37	22.59 25.91
Cu	8.03 9.52	10.37 8.72	7.49 7.07	4.71 4.83	6.43 6.63	— —
Rh	7.05 4.78	10.26 5.32	13.27 7.74	— —	— —	— —
Ir	40.71 15.94	12.12 3.31	16.92 5.28	45.39 15.40	45.34 15.43	48.85 17.12
Pt	14.53 5.87	— —	9.98 3.00	— —	— —	— —
总计	100.47 100.00	99.98 99.97	99.99 99.92	99.98 99.98	99.99 99.99	100.09 99.99

(1) $(Ni, Fe, Cu)_{1.76} (Ir, Rh, Pt)_{2.63} S_{5.6}$, (2) $(Fe, Ni, Cu)_{4.6} (Ir, Pt, Rh)_{0.86} S_{4.5}$, (3) $(Ni, Cu, Fe)_{2.5} (Ir, Rh, Pt)_{1.6} S_{5.0}$, (4) $(Ni, Fe, Cu)_{3.3} Ir_{1.5} S_{5.2}$; (5) $(Ni, Fe, Cu)_{3.15} Ir_{1.54} S_{5.3}$, (6) $(Ni, Fe)_{2.99} Ir_{1.72} S_{5.3}$ 。样品括号内数字为样品平均数目, $w_B/\%$ 为质量分数, $x_B/\%$ 为原子分数。

表 2 罗布莎地幔铬铁矿中 Fe-Ni 硫化物化学成分
Table 2 Chemical compositions of Fe-Ni sulfides from mantle chromitite in Luobusha, Tibet

符号	△	×	+	○	□	▲	◆	*	●	■	◇												
样品号	70-2-4(3)	70-11-3-4(2)	HF-32-2(2)	26-23-4(2)	70-2-4(3)	71-14-8(3)	16-21-3(1)	16-21-4(3)	16-2(3)	32-22(2)	30-4(2)												
分子式	(Ni, Fe)S	(Ni, Fe)S	(Fe, Ni) _{3.5} S _{4.5}	Ni ₃ S ₂	(Ni, Fe)S	(Ni, Fe)S	(Cu, Fe) _{3.5} S _{4.5}	FeS	FeS	Fe ₃ S ₂	Ni ₃ S ₂												
主矿物	PtFeNi	PtFeNi	独粒	NiFe	PtFeNi	PtFeNi	PtFe	(Ru-Os) ₂ S ₂		独粒	NiFe												
备注	合金	合金		合金	合金	合金					合金												
成分	w _B /%	x _B /%	w _B /%	x _B /%	w _B /%	x _B /%	w _B /%	x _B /%	w _B /%	x _B /%	w _B /%	x _B /%											
S	34.09	33.78	45.70	25.89	34.12	33.92	47.81	31.14	45.85	36.14	49.89	36.68	50.23	28.03	41.68	26.28	39.46						
Fe	21.83	17.73	20.98	17.09	41.13	33.56	1.94	1.68	21.83	17.73	29.57	23.90	29.13	24.63	56.35	44.66	63.31	49.40	71.96	58.34	2.20	1.90	
Ni	44.04	34.08	41.98	32.48	26.71	20.73	72.16	59.33	44.04	30.01	34.61	26.72	-	3.77	2.85	-	-	-	-	-	-	71.52	58.65
Cu(Al)	-	-	(0.90)	(1.57)	-	-	-	-	1.90	1.13	39.73	29.52	3.74	2.60	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ir	-	-	1.99	0.03	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
总计	99.96	100.00	99.63	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	99.99	99.63	99.99	100.00	100.00	100.00	100.00

www.cn

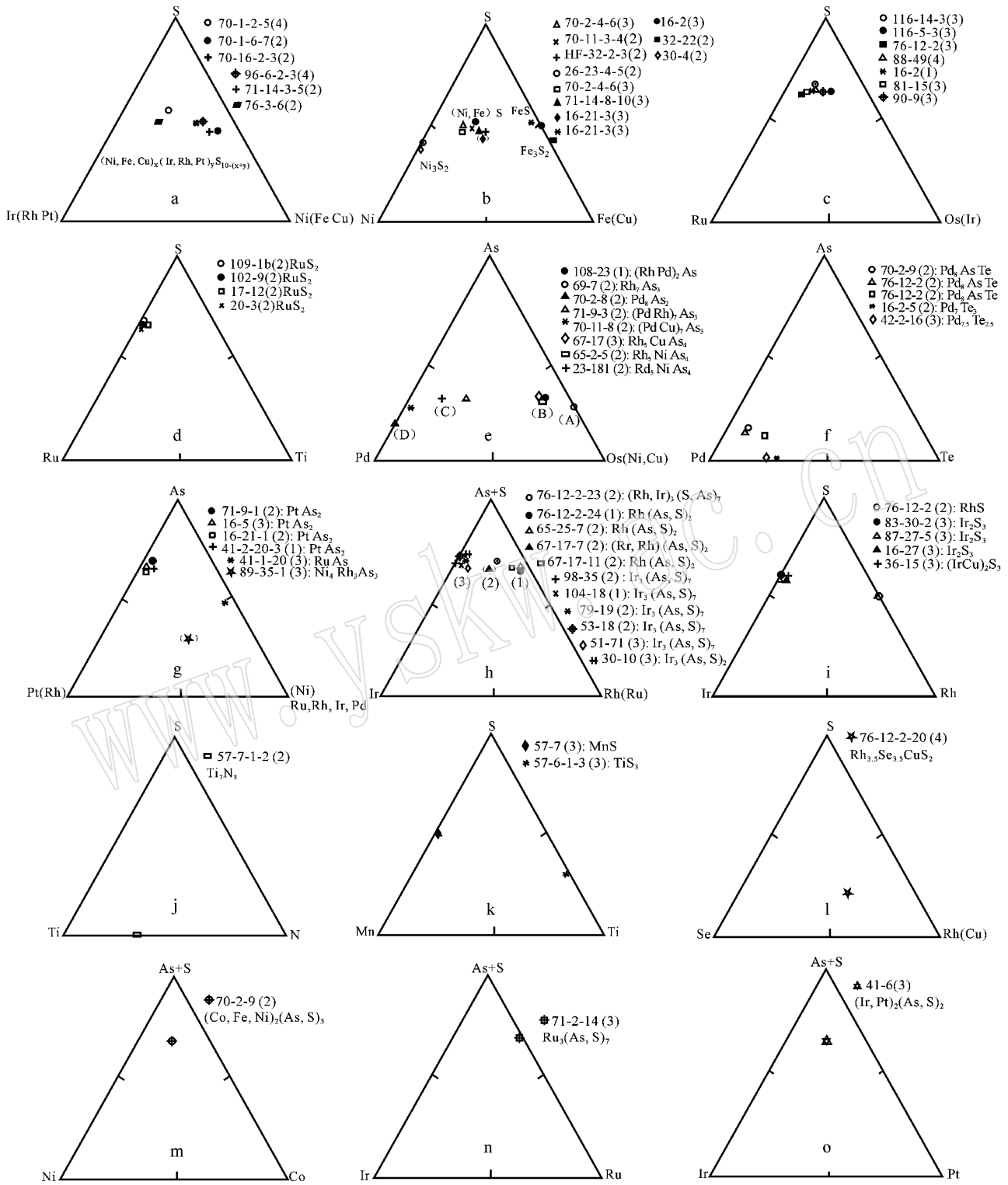


图2 罗布莎地幔铬铁矿中硫(砷)化物的成分三角图解

Fig. 2 Triangular diagram showing compositional variation of sulfides and sulfo-arsenides in Luobusa mantle chromitites, Tibet

72.16 ,Cu 为 0.00~39.73 此外尚含少量 Ir 和 Al。

3.3 (Ru ,Os ,Ir)S₂ 系

西藏罗布莎地幔铬铁矿中赋存一种由 Os, Ir, Ru

和 S 组成的硫化物,多呈包裹体分布在 OsIr、PtFe、RuOsIr 等合金中,粒径多 < 25 μm,个别呈独立的较大颗粒,其化学成分如表3。(Ru ,Os ,Ir)S₂ 系矿物

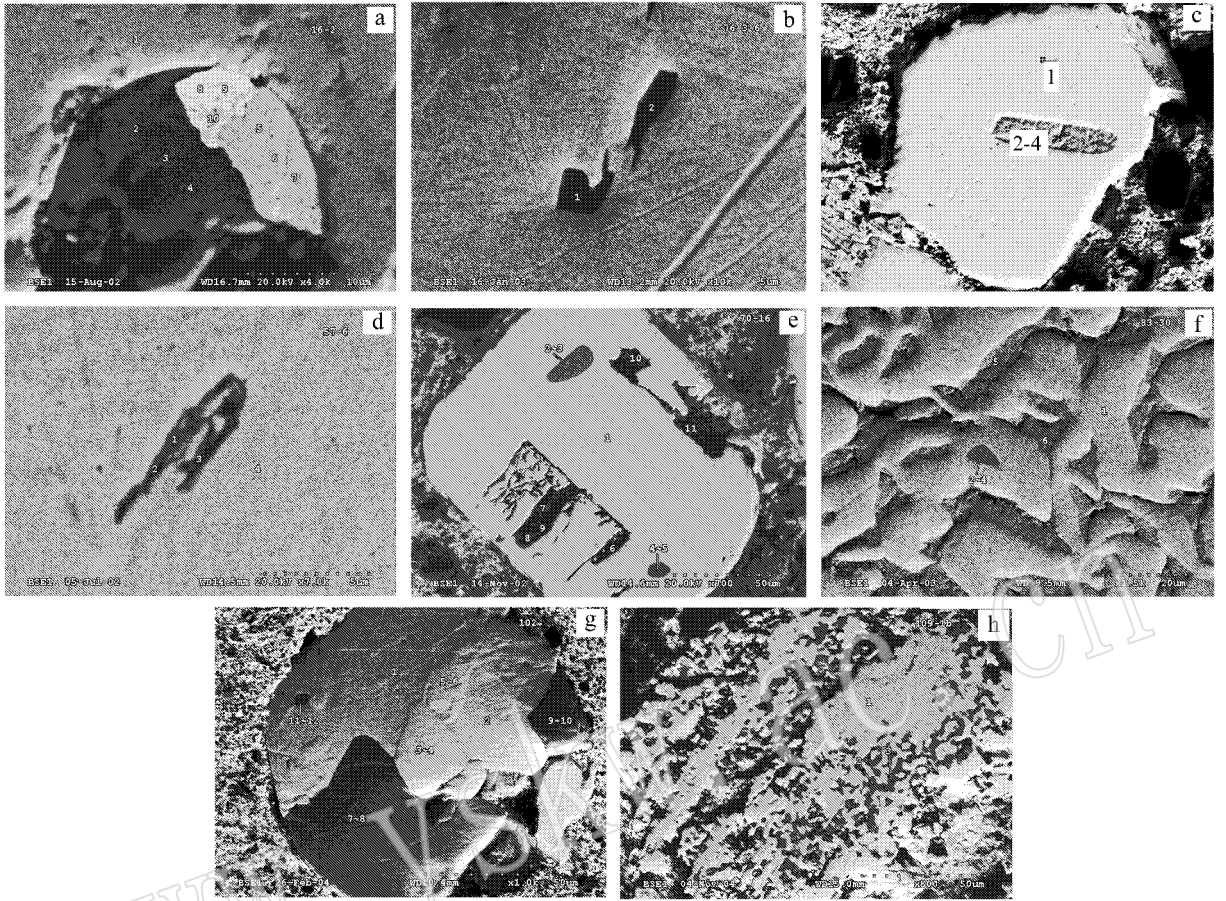


图 3 硫 (砷) 化物的背散射电子图像

Fig. 3 BSE images of sulfides and sulfo-arsenides

a—(原号 16-2) 圆球状矿物聚合体分布在主矿物中, 分析点 1 为 $(Ru, Os)_2S_2$, 分析点 2~4 为 FeS , 分析点 5~7 为 Pd_7Fe_3 , 分析点 8~10 为 $AuPdAg$ 合金; b—(原号 76-3-6) 铂族元素合金中细粒硫化物包体, 分析点 1、2 为 $(Ni, Ir, Fe)_S$, 分析点 3 为 $Ir_4Os_4Ru_2$ 合金; c—(原号 116-5-3) Os, Ir, Ru 硫化物包体在主矿物 $OsIrRu$ 合金中, 分析点 1 为 $Os_{55}Ir_{45}$ 合金, 分析点 2~4 为 $(Os, Ir, Ru)_2S_2$; d—(原号 57-6) 树枝状硫化物包体分布在含硅自然铁中, 分析点 1~3 为 Ti_7S_3 , 分析点 4 为 $Fe_{9.6}Si_{0.4}$; e—(原号 70-16) 1 个自形晶 $Pt-Fe$ 合金包含成分不同的包体, 分析点 1 为 $Pt-Fe$ 合金, 分析点 2、3 为 $(Ni, Fe, Cu)_S$, 分析点 4、5 为 $(Ni, Fe)_S$, 分析点 6 为硅尖晶石, 分析点 7~11 为 SiO_2 ; f—(原号 83-30) 由 $Os-Ir$ 合金和 $Ir-Fe$ 合金组成的共生体, 在 $Os-Ir$ 合金中包含 Ir_2S_3 , 分析点 5~6 为 Ir_6Fe_4 ; g—(原号 102) 由硫化物和合金组成的圆球状聚合体, 分析点 1 和 2 为 Pt_7Fe_3 , 3 和 4 为 Ir_8PtRh , 5 和 6 为 Ir_6Pt_2RhFe , 7 和 8 为 $Rh_4Fe_4(Cu, Ni, Ir)_2$, 9 和 10 为 Ru_3S_7 , 11 和 12 为 $Pd_{6.6}Te_{2.6}As_{0.7}$; h—(原号 109-16) 主矿 $Ru-Os-Ir$ 合金被 RuS_2 交代结构, 分析点 1 为 $RuOsIr$ 合金, 分析点 2 和 3 为 RuS_2

a—(original number 16-2) complex assemblage of sulfide and alloys with round ball form, Dot 1 $(Ru, Os)_2S_2$, Dot 2~4 FeS , Dot 5~7 Pd_7Fe_3 , Dot 8~10 $AuPdAg$ alloy; b—(original number 76-3-6) fine inclusions in PGE alloy, Dot 1~2 $(Ni, Ir, Fe)_S$, Dot 3 $Ir_4Os_4Ru_2$; c—(original number 116-5-3) $Os-Ir-Ru$ sulfide inclusion in $OsIrRu$ alloy, Dot 1 $Os_{55}Ir_{45}$ alloy, Dot 2~4 $(Os, Ir, Ru)_2S_2$; d—(original number 57-6) dendritic form of Ti_7S_3 as an inclusion in native iron, Dot 1~3 Ti_7S_3 , Dot 4 $Fe_{9.6}Si_{0.4}$; e—(original number 70-16) an euhedral crystal of $Pt-Fe$ alloy including different minerals, Dot 1 $Pt-Fe$ alloy, Dot 2~3 $(Ni, Fe, Cu)_S$, Dot 4~5 $(Ni, Fe)_S$, Dot 6 Si -spinel, Dot 7~11 SiO_2 ; f—(original number 83-30) intergrowth consisting of $OsIr$ and $Ir-Fe$ alloy, sulfide as inclusions in $Os-Ir$ alloy, Dot 1 Os_8Ir_4 , Dot 2~4 Ir_2S_3 , Dot 5~6 Ir_6Fe_4 ; g—(original number 102) a round ball form assemblage consisting of sulfide and alloy minerals, Dot 1~2 Pt_7Fe_3 , 3~4 Ir_8PtRh , 5~6 Ir_6Pt_2RhFe , 7~8 $Rh_4Fe_4(Cu, Ni, Ir)_2$, 9~10 Ru_3S_7 , 11~12 $Pd_{6.6}Te_{2.6}As_{0.7}$; h—(original number 109-16) replaced structure of host mineral $RuOsIr$ and sulfide RuS_2 , Dot 1 $RuOsIr$ alloy, Dot 2 and 3 RuS_2

特点是只含 3 种 PGE (Ru, Os, Ir), 主矿物和包裹体之间存在化学成分联系, Ru, Os 和 Ir 含量都具有较宽

的变化范围 (表 3, 图 2c): S 为 25.77~34.92, Ru 为 5.97~41.10, Os 为 9.46~50.18, Ir 为 0.00~23.36。

表3 罗布莎地幔铬铁矿中PGE硫化物化学成分

Table 3 Chemical compositions of PGE sulfides from mantle chromitites in Luobusa, Tibet

符号	○	●	■	△	*	□	⊕
样品号	116-14-1(3)	116-5-3(3)	76-12-2(1)	88-49(4)	16-2(1)	81-15(3)	90-9(3)
分子式	(Ru, Os, Ir) ₂ S ₂	(Os, Ir, Ru) ₂ S ₂	(Ru, Os, Ir) ₂ S ₂	(Ru, Os, Ir) ₂ S ₂	(Ru, Os) ₂ S ₂	(Ru, Os, Ir) ₂ S ₂	(Ru, Os, Ir) ₂ S ₂
主矿物	独粒	OsIr	PtFe	OsIr	独粒	OsIr	RuOsIr
备注		合金	合金	合金		合金	合金
成分	w _B /% x _B /%	w _B /% x _B /%	w _B /% x _B /%	w _B /% x _B /%	w _B /% x _B /%	w _B /% x _B /%	w _B /% x _B /%
S	34.07 67.87	25.77 65.84	26.63 62.78	29.45 66.47	33.01 67.13	34.92 67.17	31.29 66.73
Ru	33.87 21.40	5.97 4.84	23.28 17.41	20.05 14.36	24.44 21.28	41.10 24.96	27.18 18.38
Os	17.01 5.71	50.18 21.61	26.73 10.62	37.18 14.14	9.46 8.39	16.78 5.44	28.05 9.96
Ir	15.03 4.88	18.06 7.70	23.36 9.16	13.30 5.01	- 3.2	7.18 2.30	13.48 4.69
总计	99.98 99.79	99.98 99.99	100.00 100.00	99.98 99.98	100.00 100.00	99.98 99.87	100.00 99.96

3.4 RuS₂(包括Ru₃S₇)系

RuS₂是罗布莎地幔铬铁矿中较常见的PGE硫化物,它作为二元系矿物以仅仅不含Os、Ir元素而区别于(Ru, Os, Ir)₂S₂。RuS₂除呈包裹体存在之外,尚见到RuS₂交代RuOsIr合金矿物现象(图3b),表明有些RuS₂具有晚期交代成因。在RuS₂矿物中还

包括Ru₃S₇(或Ru_{0.84}S₂),二者可能是同种矿物。Ru₃S₇矿物与PGE合金矿物一起组成浑圆球体(图3c),表明Ru₃S₇矿物具熔融成因特征。RuS₂的化学成分:S含量为37.51~42.64, Ru为54.51~60.39(表4和图2d),见少量Ir、As。

表4 罗布莎地幔铬铁矿中的RuS₂化学成分Table 4 Chemical compositions of RuS₂ from mantle chromitites in Luobusa, Tibet

符号	□	○	●	×
样品号	20-3-3-4(2)	17-12-3-4(2)	109-16(2)	102-9-10(2)
分子式	RuS ₂	RuS ₂	RuS ₂	RuS ₂
主矿物	IrRuOs	RuIrOs	RuIrOs	PtFe
备注	合金	合金	合金	合金
成分	w _B /% x _B /%	w _B /% x _B /%	w _B /% x _B /%	w _B /% x _B /%
S	39.60 67.39	40.74 68.42	37.51 66.25	42.64 70.09
Ru	60.39 32.60	59.26 31.57	54.51 30.56	57.35 29.91
Os	-	-	-	-
Ir	-	-	6.20 1.83	-
As	-	-	1.77 1.34	-
总计	99.99 99.99	100.00 99.99	99.99 100.00	99.99 100.00

3.5 PGE的砷化物(PGE-As系)

As同PGE和BM组成的砷化物较普遍地赋存在地幔铬铁矿中,其中包括砷钼化合物、砷钨化合物、砷铂化合物、砷碲化合物以及砷镍化合物。西藏罗布莎地幔成因砷化物的化学成分、分子式和主矿物种类分别列入表5~表7中。

在三元系三角图上可分辨出9种砷化物(图2e~2g),计有Rh₇As₃、Rh₅Ni(Cu)As₄、Pd₄Rh₃As₃、Pd₈As₂、Pd₈TeAs、Pd₇Te₃、RuAs、PtAs₂、Ni₄Rh₃As₃。PGE砷化物多呈包裹体矿物赋存在PGE合金中,或与PGE合金呈聚合体、浑圆状球形共生(图3a),

表明PGE砷化物与主矿物合金PtFeNi、OsRuIr、PtFe、RuIrOs、PtFeRh等具成因联系,并且砷化物受到PGE合金的保护。PGE-As系成分变化范围很广。

3.6 PGE的硫(砷)化物(PGE-S-As系)

PGE的硫(砷)化物的化学成分较复杂,包含S、As、Ir、Rh、Ru等元素,在S和As的含量上呈消长关系,所以S和As之元素总量大致保持恒定(图2h)。它们的化学成分列入表8。PGE的S、As化合物多呈包裹体赋存在主矿物OsPtIr、RuOsIr、PtFe、PtFeRh等合金矿物中,偶见与绿泥石呈交生结构共

表 5 西藏罗布莎地幔铬铁矿中砷和 PGE 的化合物化学成分
Table 5 Chemical compositions of PGE arsenides from mantle chromitites in Luobusa, Tibet

符号	○	●	◇	□	△	+	*	▲
样品号	69-7(2)	108-23(1)	67-17(3)	65-2-5(2)	71-9-3(2)	23-181(2)	70-11-8(2)	70-2-8(2)
分子式	Ru ₇ As ₃	(Rh, Pd) ₂ As	Rh _{3.3} CuAs _{3.7}	Rh _{3.7} Ni _{0.7} As _{3.6}	Pd _{4.2} Rh _{2.5} As _{3.3}	Pd ₃ NiAs ₄	Pd ₆ CuAs ₃	Pd ₈ As ₂
主矿物	合金	合金	合金	合金	合金	合金	合金	合金
成分	w _B /% x _B /%	w _B /% x _B /%	w _B /% x _B /%	w _B /% x _B /%	w _B /% x _B /%	w _B /% x _B /%	w _B /% x _B /%	w _B /% x _B /%
As	23.16 29.28	29.56 36.65	31.59 37.31	30.21 36.17	25.85 32.84	30.01 35.81	24.07 30.02	15.76 21.00
N(Cu)	-	-	(5.78)	(8.72)	4.58 7.00	-	8.58 12.60	(4.31) (6.39)
Pd	-	7.86 6.86	-	-	47.32 42.34	61.40 51.59	71.61 63.36	84.23 79.00
Ru	76.83 70.71	62.57 56.48	62.66 53.96	65.20 56.83	26.82 24.81	-	-	-
总计	99.99 99.99	99.99 99.99	100.00 99.99	99.99 99.90	99.99 99.99	99.99 100.00	99.99 99.99	99.99 100.00

表 6 西藏罗布莎地幔铬铁矿中碲钯化合物化学成分
Table 6 Chemical compositions of Pd-Te minerals from mantle chromitites in Luobusa, Tibet

符号	○	△	□	*	◇
样品号	70-2-9(2)	76-12-2(2)	76-12-2(3)	16-2-5(2)	42-2-16(3)
分子式	Pd ₆ (As, Te) ₂	Pd ₆ (As, Te) ₂	Pd _{7.5} (As, Te) _{2.5}	Pd ₇ Te ₃	Pd _{7.5} Te _{2.5}
主矿物	PtFeNi	PtFeRh	PtFeRh	RuS ₂	Pt ₇ Fe ₃
备注	合金	合金	合金		合金
成分	w _B /% x _B /%	w _B /% x _B /%	w _B /% x _B /%	w _B /% x _B /%	w _B /% x _B /%
As	10.06 13.99	3.79 5.47	3.87 4.52	-	-
N(Cu)	-	-	-	-	-
Pd(Ti)	79.38 77.47	77.49 78.65	71.42 73.22	69.37 71.23	72.46 75.94
Te	10.59 8.58	18.79 15.88	24.70 21.24	32.62 28.77	27.53 24.06
总计	100.00 100.00	100.00 99.99	99.99 98.98	99.99 99.99	100.00 100.00

表 7 西藏罗布莎地幔铬铁矿中砷铂、砷镍铱化合物化学成分
Table 7 Chemical compositions of Pt-Ru-As minerals from mantle chromitites in Luobusa, Tibet

符号	●	□	△	+	*	☆
样品号	71-9-1(2)	16-21-1(2)	16-5(3)	41-2-20-3(1)	41-2-20(3)	89-35-1(3)
分子式	(Pt, Ir) _{3.5}	(As, Te) _{6.5}	Pt _{3.8} As _{6.5}	PtAs ₂	Ru ₄ Ni _{1.3} As _{4.7}	Rh ₃ Ni ₄ As ₃
主矿物	PtFeNi	独粒	独粒	RuOsIr	RuOsIr	OsRuIr
备注	合金			合金	合金	合金
成分	w _B /% x _B /%	w _B /% x _B /%	w _B /% x _B /%	w _B /% x _B /%	w _B /% x _B /%	w _B /% x _B /%
As	38.69 61.28	41.25 64.60	41.29 64.68	42.82 66.10	40.16 46.91	30.35 31.42
Ni(Cu)	-	-	-	-	5.16 7.70	28.34 37.43
Pd(Ti)	-	-	-	-	(1.48) (0.65)	-
Rh	-	-	-	-	3.56 3.03	41.30 31.14
Ir	10.11 6.24	-	-	-	0.72 0.44	-
Pt	47.04 28.61	58.74 35.35	58.70 35.31	57.18 33.90	1.84 0.82	-
Te	4.15 3.86	-	-	-	-	-
Ru	-	-	-	-	46.59 40.34	-
总计	99.99 99.99	99.99 99.99	99.99 99.99	100.00 100.00	99.51 99.89	99.99 99.99

生。在三元三角图解上可划分出 3 种矿物 :Rh(As, S)₂、(Rh, Ir)(As, S)₂ 和 Ir(As, S)₂ (图 2h)。

3.7 其他硫(砷)化物和氮化物

除去常见的硫(砷)化物包裹体外,尚存在不常见的矿物 MnS、Ti₇S₃、Ti₇N₃、Rh_{3.5}Se_{3.5}CuS₂、RhS、Ir₂S₃、(Ir, Cu)₂S₃ 仍呈包裹体分布在 FeSi、Fe、PtFe、OsIr 等自然元素矿物或合金中,它们的化学成分见

表 9。硫(砷)化物还有 (Co, Ni, Fe)₂(As, S)₃、(Ir, Pt)(As, S)₂ 以及 Ru₃(As, S)₇ 等(表 10)。

4 地幔硫(砷)化合物种类

近些年来对地幔铬铁矿中的铂族矿物(PGM)进行了一定的研究,主要侧重于 Os-Ir-Ru 合金、铂族元

www.yskw.ac.cn

表 10 西藏罗布莎地幔铬铁矿中 Ni-Co、Ir 和 Pt 硫(砷)化物化学成分

Table 10 Chemical compositions of Ni-Co, Ir and Pt sulfides and sulfo-arsenides in Luobusha, Tibet

符号	⊕		☆		⊕	
	$w_B/\%$	$x_B/\%$	$w_B/\%$	$x_B/\%$	$w_B/\%$	$x_B/\%$
样品号	105-15(2)		41-6(3)		71-2-14(3)	
分子式	$(Co, Ni, Fe)(As, S)_2$		$(Ir, Pt)(As, S)_2$		$Ru_3(As, S)_7$	
备注			合金		合金	
成分	$w_B/\%$	$x_B/\%$	$w_B/\%$	$x_B/\%$	$w_B/\%$	$x_B/\%$
As	42.70	31.24	28.09	36.70	5.02	3.63
S	19.41	33.18	9.73	29.64	37.91	66.10
Ni	14.32	13.37	-	-	-	-
Pd	-	-	-	-	-	-
Rh	-	-	4.85	4.61	-	-
Co	17.94	16.68	-	-	-	-
Te	-	-	-	-	-	-
Ru	-	-	-	-	51.94	28.73
Ir	-	-	38.54	19.61	5.26	1.53
Fe(Pt)	5.61	5.51	(18.86)	(9.43)	-	-
总计	99.98	99.98	100.00	99.99	100.00	99.99

素(PGE)与贱金属组成的合金(Johan and Augé, 1986; Legendre and Augé, 1986; Bai et al., 2000)。常见到 PGE 合金同硫化物伴生(Augé, 1986; Harris and Cabri, 1991; Melcher et al., 1997)。这些 PGM 原生包裹体是早期结晶相(Stockman and Hlava, 1984; Garuti and Zaccavini, 1997; Melcher et al., 1997)。含 PGE 硫化物呈不混溶液态乳滴状圆球也常常见到(Hulbert and Von Gruenewaldt, 1982), 但是迄今对于地幔硫(砷)化合物矿物研究的报道很少。这些来自地幔的化学成分复杂的含 PGE 的硫(砷)化合物, 是认识地幔物质组成的一个重要窗口。

蛇绿岩套中的铬铁矿有两种类型, 一种是产在地幔方辉橄岩中的地幔铬铁矿, 另一种是产在过渡带堆晶杂岩中的铬铁矿。本文所研究的含硫化物的铬铁矿属于前一种。经过大量磨制薄片和能谱分析, 确定出地幔硫化物主要呈包裹体产在自然元素和 PGE 合金中, 可分辨出近 30 种化学成分不同的矿物, 它们的分子式如下: FeS、NiS、(Ni, Fe)S、Fe₃S₂、Ni₃S₂、(Ru, Os, Ir)₂S₂、RuS₂、Rh₇As₃、Rh₅Ni(Cu)As₄、Pd₄Rh₃As₃、Pd₈As₂、Pd₈TeAs、Pd₇Te₃、RuAs、PtAs₂、Ni₄Rh₃As₃、Rh(As, S)₂、(Rh, Ir)(As, S)₂、Ir(As, S)₂、MnS、Ti₇S₃、Ti₇Ni₃、Rh_{3.5}Se_{3.5}CuS₂、RhS、Ir₂S₃、(Ir, Cu)₂S₃、(Co, Ni, Fe)₂(As, S)₃、(Ir, Pt)(As, S)₂、Ru₃(As, S)₇ (BM)(PGE)_yS_{10(x+y)}等等。30 种矿物中包括已定名的、与已定名矿物相似的以及未定名的矿物。

与已定名矿物相似的有: FeS(troilite) NiS(millerite)(Ni, Fe) [类似于 millerite 或 (Fe, Ni) S₈(mackinawite)] Fe₃S₂ [类似于 Ni₃S₂(heazlewoodite)] (Ru, Os, Ir) S₂(osmium laurite) RuS₂(Laurite) Rh₇As₃ [类似于 Rh₁₂As₇(polkanovite)] PtAs₂(sperrylite) MnS(alabandite 或 rambergite) Ir₂S₃ [类似于 (Ir, Rh) S₃(kashinite)] (Ir, Cu) S₃ (类似于 kashinite) (Ir, Pt)(As, S)₂ (类似于 iridarsenite) Pd₈As₂ (类似于 stillwaterite) Pd₈TeAs (类似于 vincenite) Pd₇Te₃ [类似于 Pd₆Te₄(telluropalladinite)]

可能是新矿物或未定名的有: Rh₅Ni(Cu)As₄、Pd₄Rh₃As、RuAs、Rh(As, S)₂、(Rh, Ir)(As, S)₂、Ir(As, S)₂、Ti₇S₃、(Co, Ni, Fe)₂(As, S)₃、(Ir, Pt)(As, S)₂、Ru₃(As, S)₇ 等。

5 讨论

迄今为止对于蛇绿岩地幔成因硫(砷)化物矿物的研究远不如地幔成因铂族元素合金矿物研究的多(Stockman and Hlava, 1984; Augé and Maurizot, 1985; Augé, 1986; Johan and Augé, 1986; Legendre and Augé, 1986; Harris and Cabri, 1991; Bai et al., 2000)。西藏地幔铬铁矿中出现的硫(砷)化物, 包括贱金属、PGE、贱金属同 PGE 组成的化合物, 呈细小包体赋存在 PGE 合金和贱金属合金中。多数硫(砷)化物包裹体具有自己的化学成分, 没有承袭主矿物化学成分, 少部分则承袭了母矿物化学成分。这种高熔点合金与低温(低熔点)的矿物共生关系, 用热力学平衡和结晶分异作用是难以解释的, 特别是硫(砷)化物同合金一起组成球状浑圆颗粒, 表明它们都曾处于液态熔离条件下, 硫(砷)化物在早期液态条件下就被包裹在液态合金中。高温主矿物包裹低温包体矿物的可能解释是, 二者均经过高温液态演化过程, 它们在高温地幔环境下共存, 在高温液态下包容, 在低温下主矿物首先固结, 包体矿物最后固结。在地幔演化过程中包体硫(砷)化物受到主矿物合金的保护同合金共存下来并就位于蛇绿岩地幔中。硫(砷)化物在高温下被包容在合金中, 后来形成低温矿物分布在高温矿物中, 所以硫(砷)化物包体并非外来固体包体, 而是由高温液态包体固结而成的。这种高温液态包容可能是简单的直接的对硫(砷)化物呈包体分布在 PGE 合金中的解释, 因为只有液态包容才能解释地幔硫化物包体形成。在罗布莎地幔铬铁矿中多次发现 Os-Ir-Ru PGM 的球形

浑圆颗粒(Bai *et al.*, 2000),都充分表明存在地幔高温熔融现象。高温包容充分地体现了地幔硫化物的主要特性。地幔硫化物矿物研究是地幔研究的一个有意义的窗口。

致谢 感谢加拿大 Dalhouse 大学 P. Robinson 教授、中国香港大学周美夫教授共同合作给予的帮助。

References

- Augé T. 1986. Platinum-group-mineral inclusions in chromitites from the Oman ophiolite[J]. *Bull. Mineral.*, 109:301~304.
- Augé T and Maurizot P. 1985. Stratiform and aulvial platinum mineralization in the Caledonia ophiolite complex[J]. *The Canadian Mineralogist*, 33:1 023~1 045.
- Bai W J, Robins P T, Fand Q S, *et al.* 2000. The PGE and base-metal alloys in the podiform chromitites of the Luobusa ophiolite, Southern Tibet[J]. *Canadian Mineralogist*, 38:585~598.
- Bai Wenji, Yang Jingsui, Fang Qingsong, *et al.* 2001. Study on a storehouse of ultrahigh-pressure mantle minerals-podiform chromite deposits[J]. *Earth Sci. Frontiers*, 8(3):112~121 (in Chinese with English abstract).
- Bai Wenji, Yang Jingsui, Fang Qingsong, *et al.* 2002. Ultra-high Pressure minerals: FeO, Fe, Fe-Si and SiO₂ assemblage from ophiolite in Tibet and its earth dynamic significance[J]. *Acta Geoscientia Sinica*, (5) 395~400 (in Chinese with English abstract).
- Bai Wenji, Yang Jingsui, Fang Qingsong, *et al.* 2003a. An unusual mantle mineral group in ophiolites of Tibet[J]. *Geology in China*, (2):144~150 (in Chinese with English abstract).
- Bai Wenji, Yang Jingsui, Tao Shufeng, *et al.* 2003b. Si-Fe alloy assemblage in ophiolite of Tibet and their genesis[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 22(3) 279~284 (in Chinese with English abstract).
- Bai W J, Zhou M F and Robinson P T. 1993. Possibly diamond-bearing mantle peridotites and chromitites in the Luobusa and Dongqiao ophiolites, Tibet[J]. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 30:1 650~1 659.
- Bai Wenji, Zhou Meifu, Robinson P T, *et al.* 2000. Origins of Podiform Chromite, Diamond and their Associated Minerals at Luobusa, Tibet [M]. Beijing: Seismological Publishing House, 98 (in Chinese with English abstract).
- Fang Qingsong and Bai Wenji. 1981. The discovery of Alpine-type diamond-bearing ultrabasic intrusions in Tibet[J]. *Geological Review*, 27:455~457 (in Chinese with English abstract).
- Garuti G and Zaccarini F. 1997. In situ alteration of platinum-group minerals at low temperature: evidence from serpentinized and weathered chromite of the Vourinas complex, Greece[J]. *Can. Mineral.*, 35:611~626.
- Harris D C and Cabri L J. 1991. Nomenclature of platinum-group element alloys: reviews and revision[J]. *Can. Mineral.*, 29:231~237.
- Hulbert L J and Von Gruewaldt G Nickel. 1982. Copper, and platinum mineralization in the lower zone of the Bushveid complex, south of Potgieterus[J]. *Econ. Geol.*, 77:1 296~1 306.
- Johan Z and Augé T. 1986. Ophiolitic mantle sequences and their evolution: mineral chemistry constraints[A]. Gallagher M J, Ixer R A, Neary C R, *et al.* Metallogeny of Basic and Ultrabasic Rock[C]. Inst. Mining Metall., London, U. K. 305~317.
- Legendre O and Augé T. 1986. Mineralogy of platinum-group mineral inclusions in chromitites from different ophiolitic complexes[A]. Gallagher M J, Ixer R A, Neary C R, *et al.* Metallogeny of Basic and Ultrabasic Rock[C]. Inst. Mining Metall., London, U. K. 631~372.
- Li Guowu, Shi Nicheng, Xiong Ming, *et al.* 2005. X-ray diffraction investigation of Si-Fe alloy from Luobusa, Tibet[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 24(5) 453~456 (in Chinese with English abstract).
- Melcher F, Grum W, Simon G, *et al.* 1997. Petrogenesis of giant chromite deposits of Kempirsai, Kazakhstan: a study of solid and fluid inclusions in chromite[J]. *J. Petrol.*, 38:1 417~1 458.
- Robinson P T, Bai W J, Malpas J, *et al.* 2004. Ultra-high pressure minerals in the Luobusa ophiolite, Tibet and their tectonic implications [A]. Malpas J, Fletcher C J N, Ali J K, *et al.* Aspects of the Tectonic Evolution of China Special Publications[C], 226:247~271.
- Shi Nicheng, Li Guowu, Xiong Ming, *et al.* 2005. Metallic and intermetallic compounds of Fe-group elements from Luobusa, Tibet, and their origin[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 24(5) 443~446 (in Chinese with English abstract).
- Stockman H W and Hlava P F. 1984. Platinum-group minerals in Alpine chromitites from southwestern Oregon [J]. *Econ. Geol.*, 79:491~508.
- Yang Jingsui, Bai Wenji, Fang Qingsong, *et al.* 2002. Si-rutilean ultrahigh-pressure mineral in ophiolites[J]. *Progress of Natural Sci.*, 12(11):1 217~1 220 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 白文吉,杨经绥,方青松,等.2001.寻找超高压地幔矿物储存库——豆荚状铬铁矿[J].*地学前缘*,8(3):112~121.
- 白文吉,杨经绥,方青松,等.2002.西藏蛇绿岩的超高压矿物:FeO、Fe、Fe-Si和SiO₂组合及地球动力学意义[J].*地球学报*(5)395~402.
- 白文吉,杨经绥,方青松,等.2003a.西藏蛇绿岩中不寻常的地幔矿物群[J].*中国地质*(2):144~150.
- 白文吉,杨经绥,陶淑凤,等.2003b.西藏蛇绿岩中硅铁合金组合及成因探讨[J].*岩石矿物学杂志*22(3)279~284.
- 白文吉,周美夫,Robinson P T,等.2000.西藏罗布莎豆荚状铬铁矿及其伴生矿物成因[M].北京:地震出版社,98.
- 方青松,白文吉.1981.西藏首次发现含金刚石的阿尔卑斯型超基性侵入体[J].*地质论评*27:455~457.
- 李国武,施倪承,熊明,等.2005.西藏罗布莎铬铁矿中硅铁合金矿物的X射线衍射研究[J].*岩石矿物学杂志*24(5)453~456.
- 施倪承,李国武,熊明,等.2005.西藏罗布莎铁族元素金属互化物及其成因探讨[J].*岩石矿物学杂志*24(5)443~446.
- 杨经绥,白文吉,方青松,等.2002.蛇绿岩中的一种超高压矿物——硅金红石[J].*自然科学进展*12(11):1 217~1 220.