第 57 卷 第 2 期 2024 年 (总 234 期)

西 北 地 质

NORTHWESTERN GEOLOGY



引文格式:李章志贤,郑绍鑫,张晓琪.扬子北缘新元古代基性岩体铂族元素特征及找矿意义[J].西北地质,2024, 57(2):1-13.DOI:10.12401/j.nwg.2023032

Citation: LI Zhangzhixian, ZHENG Shaoxin, ZHANG Xiaoqi. Characteristics of Platinum Group Element in Neoproterozoic Mafic Intrusions in the Northern Margin of the Yangtze and Exploration Implications[J]. Northwestern Geology, 2024, 57(2): 1–13. DOI: 10.12401/j.nwg.2023032

扬子北缘新元古代基性岩体铂族元素 特征及找矿意义

李章志贤,郑绍鑫,张晓琪*

(西北大学地质学系,陕西西安 710069)

摘要:扬子地块北缘的汉南地区是中国最重要的基性-超基性岩体分布区之一。新元古代毕机 沟和望江山岩体是汉南地区出露最好、研究程度最高的两个层状基性岩体。毕机沟和望江山岩 体被认为是由亏损地幔经历10%~20%部分熔融形成的。远高于原始地幔的Cu/Pd值(Cu/Pd_{毕机沟} 值为3.52×10⁴~3.97×10⁵, Cu/Pd_{望江山}值为1.78×10⁴~1.61×10⁶),表明岩体母岩浆在侵入浅部地壳之前 就经历了早期硫化物熔离。毕机沟岩体中铱族元素(IPGE)与全岩 Ni 呈正相关, Cu/Ir 与 Ni/Pd 呈 负相关,说明在浅部岩浆房硫化物未饱和时,铂族元素的分配主要受橄榄石控制。望江山岩体 中铂族元素与全岩 Ni、V、TiO₂ 无相关性, Cu/Ir 与 Ni/Pd 呈正相关,说明望江山岩体中铂族元素受 二次熔离硫化物的控制。毕机沟和望江山岩体中矿物不具有定向性,加上望江山岩体中白族元素受 常出的硫化物中铂族元素依然亏损,说明这些岩体更可能是岩浆单次贯入冷却形成的,而非岩 浆通道。因此,浅部可能不具备赋存大型矿床的条件,今后的找矿工作应该聚焦于更深部。 关键词:新元古代;基性岩体;铂族元素;硫化物熔离;扬子板块 中图分类号: P588.12; P595 文献标志码:A 文章编号: 1009-6248(2024)02-0001-13

Characteristics of Platinum Group Element in Neoproterozoic Mafic Intrusions in the Northern Margin of the Yangtze and Exploration Implications

LI Zhangzhixian, ZHENG Shaoxin, ZHANG Xiaoqi*

(Department of Geology, Northwest University, Xi'an 710069, Shaanxi, China)

Abstract: Multiple layered mafic intrusions occur along the northern margin of the Yangtze Block, SW China. The Neoproterozoic Bijigou and Wangjiangshan mafic intrusions are two of the best exposed intrusions in the

收稿日期: 2022-09-13;修回日期: 2022-12-29;责任编辑:姜寒冰

基金项目:国家自然科学基金项目"中国西部典型岩浆铂族元素和钴金属超常富集成矿动力学"(91962212),"扬子北缘新元 古代早期低氧同位素锆石成因:幔源岩石多元同位素示踪"(42173005),陕西省教育厅项目"北秦岭松树沟铬铁矿 矿床成矿机制研究"(15JK1760),西北大学地质学系国家基础科学人才培养基金"矿物成分对幔源岩浆氧化还原状 态的制约"(XDCX2020-15)联合资助。

作者简介:李章志贤(1998-),男,硕士研究生,矿物学、岩石学、矿床学专业。E-mail: lizhangzhixian@163.com。

^{*}通讯作者:张晓琪(1984-), 女, 讲师, 从事幔源岩浆起源演化及成矿作用方面的研究。E-mail: zxq@nwu.edu.cn。

region. The Bijigou and Wangjiangshan mafic intrusions are thought to be generated by 10% to 20% of partial melting of a depleted mantle source. Uniformly high Cu/Pd $(3.52 \times 10^4 \sim 3.97 \times 10^5$ for the Bijigou samples and $1.78 \times 10^4 \sim 1.61 \times 10^6$ for the Wangjiangshan samples) indicate that the parental magma of these intrusions experienced prior sulfide segregation before their intrusions into the shallow crust. Positive correlation between IPGE with whole–rock Ni, and negative correlation between Cu/Ir and Ni/Pd illustrate that the distribution of PGE is mainly controlled by the accumulation of olivine under an S–unsaturated condition. In comparison no linearly correlation between PGE and whole–rock Ni, V and TiO₂, and positive correlation between Cu/Ir and Ni/Pd illustrate that the PGE in the Wangjiangshan intrusion is controlled by the second-stage sulfide saturation. The general lack of parallel alignment of tabular minerals in the Bijigou and Wangjiangshan intrusions, combined the PGE depletions in the Wangjiangshan second segregated sulfides, indicates that these intrusions probably intruded and cooled under a single episode of magma replenishment, rather than a dynamic magma conduit system. Therefore the shallow part may not have the conditions to host large deposits and future prospecting work should focus on the deeper part.

Keywords: Neoproterozoic; mafic intrusion; PGE; sulfide segregation; Yangtze block

扬子地块北缘汉南地区新元古代基性--超基性层 状岩体,对于研究和了解扬子板块新元古代构造演化 及其与 Rodinia 超大陆裂解关系,具有非常重要的意 义,因此引起了学术界极大地关注。这些基性--超基 性层状岩体分布在扬子陆块北缘,从东向西依次出露 有:毕机沟和望江山基性--超基性岩体,以及骆家坝、 柳树店和碑坝基性岩体。

1960年以来,前人就对毕机沟和望江山岩体中钛 铁氧化物矿床和铜镍硫化物矿床进行了研究。 Sm-Nd 同位素研究表明, 城固、西乡长溪沟、望江山 和毕机沟岩体的 Sm-Nd 等时线年龄为 837~1 061 Ma (张宗清等, 2000; 杨合群等, 2013, 杨合群, 2021)。前 人利用 SHRIMP、LA-ICP-MS 和 SIMS 对毕机沟岩体 和望江山岩体进行了锆石 U-Pb 年代学分析,得到了 一致的成岩年龄,认为毕机沟岩体和望江山岩体的成 岩年龄分别为 780 Ma 和 820 Ma(Zhou et al., 2002; Dong et al., 2011; Wang et al., 2016)。全岩 Sr-Nd 和锆 石Hf同位素数据表明,毕机沟和望江山岩体是同源 的,两者均为新元古代早期岩石圈地幔在高于 2.0 GPa 的压力下,经过10%~20%部分熔融的产物。两个岩 体侵位过程中地壳混染的贡献几乎可以忽略不计 (Zhou et al., 2002; Zhao et al., 2009; Dong et al., 2011; Wang et al., $2016)_{\circ}$

但是,对于毕机沟和望江山岩体中赋存的钛铁氧 化物矿床和铜镍硫化物矿床的成矿作用和成岩成矿 机制却少有关注。成来顺(2017)通过镍硫火试金法 分析了毕机沟岩体的铂族元素(PGE)含量,讨论了母 岩浆性质和成矿潜力。王岩等(2019)通过 LA-ICP-MS 分析测试单斜辉石微量元素含量,认为望江山岩 体侵位深度为 12.9~18 km。但是,前人并未进一步探 讨岩体中硫化物饱和机制和铂族元素富集机理,笔者 使用低浓度卡洛斯管和同位素稀释法对毕机沟和望 江山两个岩体中的铂族元素进行分析,结合主量、微 量元素数据,用来研究不同岩体中铂族元素分布以及 对其分配的控制因素;探讨已知的 Fe-Ti 矿化和汉南 地区新元古代基性-超基性层状岩体的铂族元素硫化 物矿化潜力。

1 地质背景

华南板块由扬子板块和华夏板块组成。扬子板 块的北部以秦岭-大别-苏鲁造山带为界,与华北克拉 通分开,西部以松潘-甘孜造山带与青藏高原隔开 (Zhao et al., 2012)。扬子板块的结晶基底由高度变质 的太古代—中元古代的砂质-泥质沉积地层组成,上 边被弱变质到未变质的新元古代到新生代地层覆盖 (张国伟等, 1995, 2000;苏犁, 2004; Zhao et al., 2009)。

位于扬子地块北部的汉南地区是中国最重要的 基性-超基性侵入岩分布区之一(董显扬等,1995;吴 新斌等,2023)。汉南地区出露的基底主要是低绿片 岩相的新元古代西乡群火山-沉积建造(张宗清等, 2000; Ling et al., 2003)。780 Ma 毕机沟岩体和 820 Ma 望江山岩体是汉南地区最大的和研究程度最高的 两个基性-超基性层状岩体(图1),这两个岩体顶部都 赋存有具有开采价值的钒钛磁铁矿(巩志超等,1975; 任有祥,1976)。在望江山岩体底部超基性岩层位,还 赋存有薄层具经济价值的铜硫化物矿床(杨星等, 1993)。



图1 扬子地块北缘毕机沟和望江山岩体地质图(据 Dong et al., 2011; Wang et al., 2016 修) Fig. 1 Geological map of the Bijigou and Wangjiangshan intrusions at the northern of the Yangtze block

毕机沟层状岩体长约为50km, 宽为6~12km, 覆 盖面积超过 500 km²。岩体侵位于新元古代(895± 3) Ma 西乡群变火山-沉积岩中(Ling et al., 2003), 后 来又被同期或晚期花岗岩和花岗闪长岩侵位(董显扬 等,1995)。毕机沟岩体具有明显的层状构造,根据岩 石类型自下而上可以划分为: 橄长岩带、辉长岩带、 角闪辉长岩带。底部的橄长岩带由纯橄岩、橄长岩、 橄榄辉长岩和少量斜长岩、辉石岩组成;中部的辉长 岩带由橄榄辉长岩、苏长辉长岩、辉长岩和苏长岩共 同组成;上部的角闪辉长岩带由角闪辉长岩、辉长闪 长岩和石英辉长岩组成。钒钛磁铁矿主要位于辉长 岩带顶部和角闪辉长岩带中(苏犁,2004)。每个岩相 带中发育韵律层理,表现为浅色辉长岩和富含钛铁氧 化物的暗色层互层(图 2a)。但在每一个单独的韵律 层理中,板、柱状矿物没有表现出明显的定向性(图 2c、 图 2d)。文中样品主要采于毕机沟岩体中部辉长岩带 和上部角闪辉长岩带,岩石类型包括辉长岩、磁铁辉

长岩、橄榄辉长岩和磁铁辉长苏长岩,造岩矿物主要 为斜长石、斜方辉石、单斜辉石,还有少量的橄榄石、 角闪石和黑云母(图 2c、图 2d)。金属矿物由磁铁矿、 钛铁矿和少量硫化物(主要为黄铁矿)组成(图 2b)。

望江山层状岩体长约为 17 km, 宽约为 7 km, 出露 面积超过 100 km²。岩体侵位于新元古代(895±3) Ma 西乡群变火山-沉积岩中(Ling et al., 2003), 后又被同 期或晚期的花岗岩和花岗闪长岩侵入(董显扬等, 1995)。岩体就位之后, 被几个 NE-SW 方向的断层将 其分为几个部分。望江山岩体相对于毕机沟岩体基 性程度略高, 发育层状构造和韵律结构。其岩相分带 自下向上包括: 橄榄岩带、辉长岩带、闪长岩带。底 部的橄榄岩带由下部的纯橄岩、橄长岩、辉石岩和橄 榄辉长岩逐渐过渡为上部橄榄辉石岩、橄榄辉长岩; 中部的辉长岩带由辉长岩、橄榄辉长岩、苏长辉长岩 和辉长苏长岩共同组成; 上部的闪长岩带由角闪辉长 岩、辉长闪长岩和石英闪长岩共同组成。其中, 硫化



a.毕机沟岩体的层状构造; b.毕机沟岩体磁铁辉长岩的背散射电子图像; c.毕机沟岩体的磁铁苏长岩; d.毕机 沟岩体的橄榄辉长岩; e.望江山岩体的苏长辉长岩; f.望江山岩体的辉长岩; Ol橄榄石; Mt.磁铁矿; Cpx.单 斜辉石; Opx.斜方辉石; Pl.斜长石; Sil.硅酸盐矿物; Ilm.钛铁矿; Sul.硫化物

图2 毕机沟和望江山岩体的野外照片和不同岩石类型的岩相学特征

Fig. 2 Field photos and petrographic characteristics of different rock types from the Bijigou and Wangjiangshan intrusions

物矿化主要位于岩体底部的橄榄岩带中,钒钛磁铁矿 化主要位于辉长岩带顶部(苏犁,2004)。本文样品主 要采于望江山岩体下部辉长岩带,岩石类型包括橄榄 苏长岩、橄榄辉长岩、辉长苏长岩、辉长岩和磁铁辉 长岩,造岩矿物主要为斜长石、斜方辉石、单斜辉石 和少量橄榄石(图 2e、图 2f)。金属矿物为磁铁矿、钛 铁矿和硫化物(主要为黄铁矿)。

2 分析方法

全岩样品利用颚式碎样机和碳化钨钵体碎样机 细碎至 200 目。首先称取一定量的干燥粉末放置于 预热处理过的刚玉坩埚中,在马弗炉1000 ℃条件下 放置 90 分钟,重新称取样品重量,确定烧失量。然后 称取 0.5 g干燥的粉末样品,利用 0.4 g LiF、3.6 g Li₂B₄O₇和 0.3 g NH₄NO₃ 作为助熔剂,混合均匀后,滴 一至两滴 LiBr,再在高频电炉上加热制成玻璃片,最 后在 X 射线荧光光谱仪(XRF)上测定(王建其等, 2016)。XRF 对主量元素氧化物的检出限为 0.01%,测 量的分析精度优于 2%。

全岩微量元素的分析和测定采用的是酸溶法+电 感耦合等离子质谱(ICP-MS)联合测定(刘晔等, 2007)。全岩粉末加入HF+HNO₃混合之后在特氟龙 熔样罐中190℃加热48h。样品由国际标准样品BH-VO-2、AGV-2、BCR-2和GSP-2及空白样监测,采 用含量权重的线性拟合方式对样品进行最终的校正 计算,大多数元素的分析精度优于5%。

全岩铂族元素分析测定采用卡洛斯管结合同位

素稀释法,详细分析流程参考(Chu et al., 2015)。 ¹⁹¹Ir/¹⁹³Ir、¹⁹⁴Pt/¹⁹⁶Pt、¹⁰⁵Pd/¹⁰⁶Pd 和⁹⁹Ru/¹⁰¹Ru 的测试是在 中国科学院地质与地球物理研究所进行的。使用带 电子倍增器的多接收等离子质谱 ICP-MS 测定。 ¹⁹¹Ir/¹⁹³Ir、¹⁹⁴Pt/¹⁹⁶Pt、¹⁰⁵Pd/¹⁰⁶Pd 和⁹⁹Ru/¹⁰¹Ru 的分析精度 通常为 0.1%~0.5 %(2 RSD)。通过测量参考标准 WGB-1和TDB-1来监测整个实验流程的可靠性。Ir、 Ru、Pt和 Pd 含量与前人报告值一致(Govindaraju, 1994; Meisel et al., 2004; Qi et al., 2008)。流程空白的 Ir 含量为 3×10^{-12} 、Ru 为 17×10^{-12} 、Pt 为 13×10^{-12} 、Pd 为 14×10^{-12} 。

3 分析结果

3.1 全岩主、微量元素

从岩相学特征(图 2)和全岩烧失量(LOI小于 2%) 可以看出,文中大多数样品都是新鲜的。毕机沟岩体 样品的主量元素数据显示出强烈地受堆晶矿物相影 响的特征。SiO₂含量为 35.8%~44.3%, MgO含量为 4.42%~10.5%。它们具有相对较高的 TFe₂O₃和 TiO₂ 值,暗示岩体中存在 Fe-Ti 氧化物矿物堆晶(表 1)。 V 的含量为 $177 \times 10^{-6} \sim 729 \times 10^{-6}$, Zr、La、Th 的平均含 量分别为 13.4×10^{-6} 、 3.45×10^{-6} 、 0.12×10^{-6} 。毕机沟岩 体(Th/Yb)_{PM} 的平均值为 0.69(表 1)。

望江山岩体的 SiO₂ 含量为 42.9%~51.1%, MgO 含量为 5.92%~18.3%。TFe₂O₃ 和 TiO₂ 含量相对低于 毕机沟岩体(表 1)。相对于毕机沟岩体,望江山岩体 的 V 丰度略低,为 70.8×10⁻⁶~361×10⁻⁶。Zr、La、Th 的 平均含量分别为 83.2×10⁻⁶、8.58×10⁻⁶、0.37×10⁻⁶。望 江山岩体的平均(Th/Yb)_{PM} 值为 1.16(表 1)。

3.2 全岩铂族元素

与世界上典型的含铂族元素的层状基性-超基性 岩体相比,南非的 Bushveld 层状侵入体(Barnes et al., 2004;高永伟等,2023)、南非的 Stella 侵入体(Maier et al.,2003;王丰翔等,2022)、加拿大的 Coldwell 杂岩体 (Good et al.,1994)、加拿大的 Agnew 侵入体(Vogel, 1996)和巴西 RioJacaré侵入体(Sá et al.,2005),毕机沟 和望江山侵入体的铂族元素含量非常亏损(图 3a)。 毕机沟岩体的铂族元素总丰度(ΣPGE)为 0.15×10⁻⁹~ 2.54×10⁻⁹,望江山岩体的 ΣPGE 值为 0.12×10⁻⁹~2.62× 10⁻⁹。在这两个岩体中, IPGE 和钯族元素(PPGE)之间 具有良好的线性关系(图 3)。毕机沟岩体中 Cu/Pd 值 为 3.52×10⁴~3.97×10⁵(平均为 1.78×10⁵), 相对低于望 江山岩体 Cu/Pd 值(Cu/Pd = 1.78×10⁴-1.61×10⁶; 平均 为 4.29×10⁵)(表 2)。两个岩体铂族元素原始地幔标准 化曲线显示一致的趋势, IPGE 相对于 PPGE 更加亏损 (图 4b、图 4c)。这种模式与杨星等(1993)的配分模 式趋势吻合, 都显示 IPGE 相对于 PPGE 亏损的左倾 特征。然而, 杨星等(1993)用硫锑分光光度法测定的 铂族元素丰度要比本研究中用 MC-ICP-MS 测试结 果低一个数量级。

在毕机沟岩体中, IPGE 和 PPGE 均与 Ni 正相关, 但与 V 或 TiO₂ 不相关(图 5)。在望江山岩体中, IPGE 和 PPGE 与 Ni, V 和 TiO₂ 均不相关(图 5)。

4 讨论

4.1 母岩浆性质

毕机沟和望江山岩体所有样品均具有非常亏损 的铂族元素含量(ΣPGE 值 < 3×10⁻⁹)。毕机沟岩体的 Pt/Ir 值为 18.9, Pd/Ir 值为 14.8; 望江山岩体的 Pt/Ir 值 为 12.2, Pd/Ir 值为 32.2, 两者均高于原始地幔的 Pt/Ir 值和 Pd/Ir 值(Pt/Ir 值为 2.09, Pd/Ir 值为 1.18)(Taylor et al., 1985)。IPGE 与 PPGE 有着不同的地球化学特征, 在部分熔融过程中, Ir 更倾向于富集在残留相中, 而 Pt、Pd 则更倾向于富集在熔体相中(Mitchell et al., 1981; Barnes et al., 1985)。因此, 岩浆一旦发生低程度 部分熔融会导致熔体相具有高的 Pt/Ir 值和 Pd/Ir 值。 前人研究认为, 毕机沟和望江山岩体的母岩浆是亏损 地幔经历了中到高程度部分熔融的产物。因此, 排除 了岩体的高 Pt/Ir 值和 Pd/Ir 值是低程度部分熔融所致 (Zhao et al., 2009; Dong et al., 2011)。

理论计算和实验岩石学研究表明, 岩浆在硫化物 不饱和状态下, IPGE 在硅酸盐矿物中的分配系数高 于 PPGE, 更倾向于富集在橄榄石(Brenan et al., 2003, 2005)、铬铁尖晶石中(Capobianco et al., 1994; Righter et al., 2004; Brenan et al., 2012; Park et al., 2012), 或者 直接以铂族元素合金的形式存在(Ballhaus et al., 2006; Lorand et al., 2013)。相比之下, Pd则表现出不相容特 征, 更倾向于富集在熔体相中(Barnes et al., 1993)。因 此, 如果岩浆早期在硫不饱和状态下, 发生橄榄石或 者铬铁尖晶石的结晶分异, 会导致残余岩浆相对富集 PPGE 而相对亏损 IPGE, 从而使得残余岩浆具有高的 Pd/Ir 值和低的 IPGE/PPGE 值。

表 1 毕机沟岩体、望江山岩体样品主量(%)、微量元素(10⁻⁶)与稀土元素(10⁻⁶)组成分析结果表

Tab. 1 Major (%), trace element (10⁻⁶) and REE concentrations (10⁻⁶) analyses of the Bijigou and Wangjiangshan samples

样品号	WJS502	WJS503	WJS510	WJS516	WJS517	WJS519	WJS606	WJS612	WJS614	BJG502	BJG503	BJG507	BJG514	BJG516	BJG522
岩性	橄榄	新大	橄榄	橄榄	橄榄	橄榄	动盘	辉长	辉长	磁铁	磁盘	楙 槛	辉长	磁盘	磁铁
	概化型	卅 氏	辉长苏	取 见		取 102	版长史	州氏	中氏	含橄辉	概长史	城见 宏 上 史	中氏	概长史	辉长苏
	冲队有	小 氏石	长岩	小 氏石	小 氏石	小 氏石	冲氏石	小 氏石	11	长岩	冲氏石	冲氏石	白	冲氏石	长岩
SiO_2	48.0	51.0	45.1	45.0	45.0	46.3	42.9	51.1	48.4	41.9	42.8	44.3	35.8	43.0	41.7
TiO ₂	0.33	1.06	1.12	0.31	0.50	1.27	2.98	1.14	1.14	2.41	2.24	0.57	4.55	4.52	3.57
Al_2O_3	20.9	18.3	16.9	18.2	13.5	18.5	14.5	16.0	16.8	15.2	13.8	17.3	14.2	15.5	14.7
TFe_2O_3	6.32	8.57	12.7	9.63	12.7	10.9	17.1	9.81	10.9	18.9	17.3	14.1	27.0	16.7	17.1
MnO	0.10	0.16	0.16	0.12	0.16	0.14	0.27	0.17	0.16	0.18	0.22	0.17	0.26	0.20	0.26
MgO	7.39	7.31	9.33	13.7	18.3	8.93	5.92	6.18	8.28	5.91	6.84	10.5	4.42	6.05	6.23
CaO	13.9	10.2	12.5	9.49	7.42	10.5	10.9	8.72	10.2	11.4	12.8	8.55	9.10	11.1	11.3
Na ₂ O	2.06	2.95	1.76	1.77	1.59	2.60	2.92	3.38	2.98	2.28	2.09	2.06	2.09	2.38	2.44
K ₂ O	0.16	0.22	0.05	0.16	0.27	0.19	0.44	1.65	0.31	0.12	0.10	0.11	0.13	0.09	0.11
P_2O_5	0.05	0.16	0.20	0.06	0.10	0.18	1.08	0.19	0.14	0.05	1.09	0.05	0.33	0.07	2.00
LOI	0.38	0.23	0.21	1.07	0.73	0.16	0.87	1.32	0.34	0.99	0.36	2.01	1.41	-0.07	-0.30
Total	99.51	99.61	99.94	99.53	99.98	99.55	99.83	99.62	99.62	99.32	99.55	99.64	99.24	99.53	99.24
Li	3.81	4.21	2.75	5.14	5.67	4.71	6.90	14.0	8.96	4.78	2.91	3.18	6.11	3.24	5.76
Be	0.32	0.37	0.27	0.28	0.35	0.47	1.11	0.92	0.59	0.21	0.23	0.17	0.20	0.20	0.25
Sc	28.9	27.6	33.1	11.6	15.1	26.3	42.2	31.8	32.5	44.8	56.8	12.4	39.2	49.2	43.1
V	88.9	86.0	282	70.8	88.5	191	361	166	197	729	472	177	716	406	330
Cr	419	195	233	503	467	198	22.6	192	264	5.41	5.37	46.6	6.70	5.77	8.35
Co	47.2	37.4	67.2	74.9	95.9	66.4	52.0	39.8	57.2	83.3	56.0	86.1	56.7	50.0	46.3
Ni	125	65.3	162	338	466	197	21.4	52.8	91.6	5.59	5.38	58.5	2.60	18.5	4.43
Cu	53.1	8.67	83.4	42.4	23.8	44.0	63.1	45.1	62.2	20.2	20.5	38.6	20.2	28.2	13.5
Zn	39.1	55.6	85.0	62.2	83.5	71.8	157	87.0	78.0	98.9	109	79.7	180	89.2	116
Ga	16.2	16.5	16.8	12.7	11.0	16.2	21.5	18.2	16.9	20.3	18.8	15.2	24.5	17.6	19.3
Ge	1.07	1.20	1.25	0.95	1.09	1.24	1.62	1.50	1.43	1.41	1.59	1.08	1.39	1.39	1.49
Rb	2.37	2.06	0.53	2.28	4.80	2.32	2.17	30.0	3.12	1.85	1.58	1.31	2.34	0.78	0.97
Sr	557	638	528	374	281	312	423	237	270	425	422	364	513	457	542
Y	9.45	12.2	13.1	5.66	9.49	20.6	64.4	41.0	26.1	8.48	21.7	3.38	8.08	7.60	26.0
Zr	25.1	37.2	16.5	21.7	43.0	64.2	177	257	107	12.3	15.7	6.55	9.72	20.4	15.8
Nb	0.91	2.20	0.50	1.00	2.20	2.58	19.6	7.19	3.35	0.44	0.60	0.28	0.49	1.34	1.43
Cs	0.09	0.08	0.15	0.17	0.15	0.06	0.08	0.66	0.12	0.27	0.17	0.62	0.69	0.35	0.35
Ba	88.6	120	55.6	69.6	93.4	124	220	907	126	47.0	50.9	45.4	43.1	45.1	59.4
La	4.08	3.81	4.07	3.21	5.31	4.83	30.0	15.3	6.68	1.56	6.07	1.30	1.92	1.46	8.38
Ce	9.38	9.21	10.7	7.06	12.0	13.0	75.6	38.1	16.9	4.02	16.4	2.87	4.92	3.69	23.5
Pr	1.31	1.33	1.67	0.93	1.58	2.03	10.7	5.18	2.47	0.65	2.59	0.39	0.79	0.59	3.63
Nd	6.24	6.67	8.79	4.20	7.04	10.5	50.2	23.9	12.1	3.73	14.1	1.89	4.56	3.43	20.1
Sm	1.61	1.80	2.34	0.99	1.64	2.99	12.0	6.06	3.50	1.21	3.87	0.49	1.36	1.11	5.32
Eu	0.83	1.25	1.04	0.53	0.60	1.26	3.27	1.79	1.37	0.68	1.43	0.40	0.89	0.70	2.17
Gd	1.78	2.13	2.60	1.06	1.75	3.43	12.4	6.51	4.08	1.48	4.42	0.57	1.67	1.39	5.99
Tb	0.28	0.35	0.42	0.17	0.28	0.59	1.94	1.09	0.71	0.26	0.69	0.09	0.27	0.23	0.89
Dv	1.78	2.19	2.53	1.05	1.72	3.62	11.7	6.98	4.55	1.62	4.07	0.61	1.59	1.48	5.06
Ho	0.37	0.45	0.51	0.22	0.36	0.76	2.31	1.46	0.94	0.33	0.81	0.13	0.32	0.30	0.98
Er	1.02	1.30	1.39	0.62	1.04	2.12	6.40	4.28	2.68	0.93	2.18	0.37	0.86	0.83	2.46
Tm	0.14	0.18	0.18	0.09	0.15	0.31	0.89	0.64	0.39	0.13	0.28	0.05	0.11	0.11	0.30
Yb	0.90	1.21	1.15	0.58	0.97	1.93	5.50	4.30	2.54	0.81	1.68	0.35	0.67	0.72	1.74
Lu	0.13	0.18	0.16	0.09	0.15	0.29	0.80	0.65	0.37	0.12	0.24	0.05	0.10	0.10	0.24
Hf	0.71	0.92	0.59	0.54	1.07	1.65	4.45	5.28	2.68	0.43	0.56	0.19	0.35	0.59	0.49
Та	0.08	0.18	0.08	0.07	0.15	0.21	0.92	0.33	0.21	0.07	0.08	0.05	0.05	0.15	0.15
Pb	1.19	1.09	0.58	2.35	1.96	1.14	2.35	4.83	3.98	0.78	1.01	2.51	0.66	0.62	0.71
Th	0.22	0.18	0.05	0.19	0.53	0.19	0.47	1.02	0.47	0.06	0.23	0.09	0.06	0.05	0.21
U	0.04	0.05	0.01	0.04	0.12	0.05	0.14	0.32	0.12	0.02	0.06	0.03	0.02	0.02	0.06
			-	-		-						-			-

表 2 毕机沟岩体、望江山岩体样品铂族元素组成表(10⁻⁹)



图3 IPGE-Ni 图解(a)、PPGE-Ni 图解(b)、IPGE-V 图解(c)、PPGE-V 图解(d)、IPGE-TiO₂(e)和 PPGE-TiO₂ 图解(f) Fig. 3 (a) IPGE-Ni, (b) PPGE-Ni, (c) IPGE-V, (d) PPGE-V, (e) IPGE-TiO₂ and (f) PPGE-TiO₂ binary plots





图4 世界典型层状侵入体(a)、毕机沟岩体(b)和望江山岩体(c)的铂族元素原始地幔标准化曲线
Fig. 4 (a) Primitive mantle-normalized platinum-group element diagrams of world classic PGE-bearing mafic intrusions, (b) the Bijigou intrusion and (c) the Wangjiangshan intrusion







Cu和Pd在硫化物和硅酸盐熔体之间具有不同的分配系数(D_{Cu}^{Sul/Sil}值为 5.8×10²; D_{Pd}^{Sul/Sil}值为 3.4×10⁴) (Peach et al., 1990, 1994)。因此, 一旦岩浆存在硫化物 熔离, Pd 就会强烈富集在硫化物中使得残余岩浆中 Pd 亏损。当这些残余岩浆侵位到浅部岩浆房并冷却 后, 堆晶相将从岩浆中继承高的 Cu/Pd 值和亏损的铂 族元素特征。

毕机沟和望江山岩体均具有亏损的铂族元素组 成和极高的 Cu/Pd 值(Cu/Pd_{哔机沟}值为 3.52×10⁴~3.97× 10⁵; Cu/Pd_{望江山}值为 1.78×10⁴~1.61×10⁶)。两者相近的 铂族元素原始地幔标准化曲线(图 3)和高于原始地幔 的 Cu/Pd 值(Cu/Pd 值为 7 000~10 000)(表 2)(Barnes et al., 1993), 暗示两者的母岩浆同源并且在侵位前都 经历过早期硫化物熔离过程。左倾的铂族元素原始 地幔标准化曲线和低 IPGE/PPGE 值, 结合前人报道的 较低的 Fo 含量(Zhang et al., 2020), 表明毕机沟和望 江山岩体的母岩浆均在侵位前发生过早期结晶分异 作用。铬铁尖晶石、橄榄石或者铱族元素合金早期结 晶分异可能是造成原始岩浆在侵位前发生硫化物熔 离的主要原因。

4.2 铂族元素富集机理

如前所述,在硫不饱和状态下,IPGE 更倾向于以 相容元素的形式配分在橄榄石、磁铁矿中,而 PPGE 则倾向以不相容元素的形式分布在残余岩浆中。因

2024年

此, 岩体中 IPGE 的丰度往往与橄榄石、磁铁矿含量正 相关, 而 PPGE 则无相关性(Barnes et al., 1993; Capobianco et al., 1994; Brenan et al., 2012; Pagé et al., 2012)。 毕机沟岩体的铂族元素丰度与全岩 Ni 含量正相关, 与 V和 TiO₂不相关(图 4), 表明在毕机沟岩体中 IPGE 主要受到橄榄石相控制。在望江山岩体中, 不 论 IPGE 还是 PPGE 均与 Ni、V或 TiO₂线性关系较差 (图 4), 表明其分布不受橄榄石或磁铁矿控制。

由于铂族元素在硫化物和硅酸盐熔体中的分配 系数(D_{Pd}^{Sul/Sil}值为 3.4×10⁴; D_I^{Sul/Sil}值为 3.5×10⁴)远高于 Ni(D_{Ni}^{Sul/Sil}值为 700)或 Cu(D_{Cu}^{Sul/Sil}值为 580)的分配系 数,所以相比 Ni和 Cu 来说, 铂族元素将优先进入硫 化物中, 当硫化物从硅酸盐岩浆中熔离就会导致残余 岩浆中铂族元素相对于 Ni和 Cu 亏损(Peach et al., 1990, 1994)。因此岩体具有高的 Ni/Pd 值和 Cu/Ir 值 表明可能存在早期硫化物熔离(Barnes et al., 1988, 2005)。因为 Ni 和 Ir 在橄榄石中属于相容元素, 而 Cu 和 Pd 属于不相容元素, 所以橄榄石早期结晶分异 会导致残余岩浆中的 Ni/Pd 值和 Cu/Ir 值之间呈负相 关。综上所述, 通过研究 Ni/Pd、Cu/Ir 的分布趋势可 以对岩浆演化过程中是硫化物还是橄榄石的分离结 晶占主导地位进行判断。在 Ni/Pd-Cu/Ir 相关图中 (图 6), 毕机沟和望江山岩体的数据点虽然分散, 但总 体表现出两个趋势:①毕机沟岩体的数据显示出较好 的受橄榄石结晶分异影响的趋势。②而望江山岩体 则表现出受到二次硫化物熔离影响的趋势。这些特 征表明, 毕机沟岩体未达到硫化物二次饱和, 铂族元 素的分配趋势主要受橄榄石堆晶影响; 而望江山岩体 的母岩浆在演化过程中达到了硫化物二次饱和, 出现 硫化物熔离, 望江山岩体中铂族元素的分配主要受二 次熔离硫化物控制。



图6 毕机沟和望江山岩体 Ni/Pd-Cu/Ir 相关图(投图区域引自 Barnes et al., 1988, 2005) Fig. 6 Ni/Pd-Cu/Ir plots of the Bijigou and Wangjiangshan intrusions

根据微量元素数据,毕机沟岩体的(Th/Yb)_{PM}值 为 0.69,并且具有明显低于或者与地幔近似的 δ¹⁸O 特 征(6.0±1.3‰)(Wang et al., 2016),这表明在毕机沟岩 体形成过程中并未发生明显的地壳混染。相比之下, 望江山岩体较毕机沟岩体具有更高的(Th/Yb)_{PM}值 (1.16)和 δ¹⁸O 值(7.1±1.9‰)(Wang et al., 2016),表明 陆壳混染可能是导致望江山岩体母岩浆在浅部发生 硫化物熔离的原因。

4.3 成岩成矿机制及找矿建议

前人对峨眉大火成岩省中含 Fe-Ti-V 氧化物矿

床和 Cu-Ni-PGE 硫化物矿床的基性-超基性侵入岩研究认为,陆壳混染和多次岩浆贯入是导致在这些幔源岩浆中成矿的重要条件(Zhong et al., 2004, 2011; Zhou et al., 2005;赵莉等, 2006; Zhang et al., 2009; Pang et al., 2009, 2010)。例如,利用矿物成分在岩体中自下向上的突变判断攀枝花含 Fe-Ti-V 层状基性岩体底部厚层钒钛磁铁矿就是富铁岩浆多次贯入的结果(Pang et al., 2009)。将板柱状矿物(如斜长石、单斜辉石)在单层中强烈定向作为判断存在多期岩浆贯入的证据(Zhou et al., 2005)。尽管毕机沟和望江山 岩体中同样存在层状构造,但是板柱状矿物很少有 定向(图2),暗示这两个岩体可能不存在岩浆的多次 贯入。

在硫化物富集模式中,岩浆通道中早期熔离出来的硫化物不断汲取新贯入原始岩浆中的亲硫元素是导致硫化物富集铂族元素的因素之一(Campbell et al., 1983; Naldrett et al., 1986; Li et al., 1999; Barnes et al., 2002)。攀西地区富含铂族元素的新街层状岩体,在小岩体中含有巨大经济价值的铂族元素矿床,被认为是典型的岩浆通道相(Zhong et al., 2004; Li et al., 2015)。二次熔离硫化物与新补充的岩浆相互作用,

从岩浆吸收铂族元素到这些硫化物中,从而为小岩体 中硫化物富集铂族元素提供了潜在的机制。尽管望 江山岩体中存在二次熔离出的硫化物,但其中铂族元 素是非常亏损的,暗示望江山岩体并不是一个岩浆通 道,它很可能是岩浆单次贯入冷却结晶的产物。

前人提出持续的原始岩浆贯入是在幔源岩浆中 形成大型 Cu-Ni-PGE 矿床的原因之一(Naldrett, 2010)。对比之下,笔者认为汉南地区 820 Ma 望江山 岩体和 780 Ma 毕机沟岩体为不同时期岩浆单次贯入 的结果。因此浅部不具备赋存大型矿床的条件,今后 的探矿工作可以将目标放在更深部(图 7)。



图7 扬子北缘汉南地区毕机沟和望江山岩体母岩浆演化与硫化物熔离过程模式图

Fig. 7 Simplified model for the sulfide saturation history of the parental magma of the Bijigou and Wangjiangshan intrusions in the Hannan area, northern Yangtze Block, SW China

5 结论

(1)毕机沟和望江山岩体母岩浆同源,均为硫化物不饱和岩浆。硅酸盐矿物结晶分异是导致母岩浆 在深部发生硫化物熔离的原因。

(2)在毕机沟岩体中,铂族元素分配受到橄榄石 控制;在望江山岩体中,铂族元素分配则受二次熔离 硫化物控制。 (3)与其他大型 Cu-Ni-PGE 矿床相比,汉南地区 毕机沟和望江山基性-超基性岩体为幔源岩浆单次贯 入的结果,浅部不具备赋存大型矿床的条件,今后的 找矿工作应聚焦于深部。

参考文献(References):

成来顺.陕西毕机沟钒钛磁铁矿床铂族元素地球化学特征及其 意义[J].矿产与地质,2017,31(6):1072-1076.

- CHENG Laishun. Geochemical characteristics of platinum group elements of Bijigou V-Ti magnetite deposit in Shaanxi Province and its significance[J]. Mineral Resources and Geology, 2017, 31(6): 1072–1076.
- 董显扬, 李行, 叶良和, 等. 中国超镁铁质岩[M]. 北京: 地质出版 社, 1995.
- DONG Xianyang, LI Hang, YE Lianghe, et al. Ultramafic Rocks in China [M]. Beijing:Geological Publishing House,1995.
- 高永伟,洪俊,吕鹏瑞,等.哈萨克斯坦乌拉尔肯皮赛铬铁矿资源基地地质背景、成矿特征及矿床成因[J].西北地质,2023,56(1):142-155.
- GAO Yongwei, HONG Jun, LÜ Pengrui, et al. Geological Background, Metallogenic Characteristics and Ore Genesis of the KempirsayChromite Resource Base in the Ural, Kazakhstan[J]. Northwestern Geology, 2023, 56(1): 142–155.
- 巩志超,黄廷弼,任有祥,等.陕南洋县—西乡—南郑一带含铁 基性岩体地质矿化特征及今后找矿意见[J].西北地质科 技情报,1975,4:1-16.
- 刘晔,柳小明,胡兆初,等. ICP-MS 测定地质样品中 37 个元素 的准确度和长期稳定性分析[J]. 岩石学报,2007,23(5): 1203-1210.
- LIU Ye, LIU Xiaoming, HU Zhaochu, et al. Evaluation of accuracy and long-term stability of determination of 37 trace elements in geological samples by ICP-MS[J]. Acta Petrologica Sinica, 2007, 23(5): 1203–1210.
- 任有祥, 巩志超. 陕南望江山基性岩体的地质矿化特征及成因 讨论[J]. 西北地质科技情报, 1976, (3): 28-36+72-73.
- 苏犁.中国中西部几个新元古代镁铁-超镁铁岩体研究及对 Rodinia 超大陆裂解事件的制约[D].西安:西北大学,2004.
- SU Li. Studies of Neoproterozoic mafic and ultramafic in-trusions in western-central China and their constrains on breakup of Rodinia Supercontinent[D]. Xi'an: Northwest University, 2004.
- 王丰翔,李晓明,栾卓然,等.全球铂族金属资源分布、供需及消费格局[J].地质通报,2022,41(10):1829-1846.
- WANG Fengxiang, LI Xiaoming, LUAN Zhuoran, et al. Global PGEs resource distribution, supply and demand and consumption trends[J]. Geological Bulletin of China, 2022, 41(10): 1829–1846.
- 王建其,柳小明.X 射线荧光光谱法分析不同类型岩石中10种 主量元素的测试能力验证[J]. 岩矿测试,2016,35(2): 145-151.
- WANG Jianqi, LIU Xiaoming. Proficiency Testing of the XRF Method for Measuring 10 Major Elements in Different Rock Types[J]. Rock and Mineral Analysis, 2016, 35(2): 145–151.
- 王岩,王梦玺,焦建刚.扬子地块北缘新元古代望江山层状岩体 矿物成分和铂族元素特征:对岩浆演化过程和构造环境的 制约[J].地质力学学报,2019,25(2):267-285.

- WANG Yan, WANG Mengxi, JIAO Jiangang. Mineral composition and platinum-group elements of the Neoproterozoic Wangjiangshan layered intrusion in the northern margin of the Yangtze Block: implications for the processes of magma evolution and tectonic setting[J]. Journal of Geomechanics, 2019, 25(2): 267–285.
- 吴新斌,吴凡,毛友亮,等.汉南杂岩高桥沟花岗斑岩体岩石地 球化学特征及侵位机制时代归属探讨[J].西北地质,2023, 56(4):329-335.
- WU Xinbin, WU Fan, MAO Youliang, et al. Petrological Characteristics and Emplacement Mechanism of the Gaoqiaogou Granitic Porphyry in the Hannan Complex: A Geochemistry Approach[J]. Northwestern Geology, 2023, 56(4): 329–335.
- 杨合群.陕西毕机沟一带岩浆型钒钛磁铁矿[J].西北地质, 2021,54(2):110.
- YANG Hequn. Magmatic vanadium-titanium magnetite in Bijigou area, Shaanxi Province [J]. Northwestern Geology, 2021, 54(2): 110.
- 杨合群,苏犁,宋述光,等.论陕西毕机沟钒钛磁铁矿床成因[J]. 地质与勘探,2013,49(6):1036-1045.
- YANG Hequn, SU Li, SONG Shuguang, et al. On Genesis of the Bijigou V-Ti Magnetite Deposit in Shaanxi Province[J]. Geology and Exploration, 2013, 49(6): 1036–1045.
- 杨星,潘晓萍,姚文光,等.汉南金水-青泥坑镁铁层状杂岩体与 含铂性研究[J].西北地质科学,1993,14(1):1-62.
- YANG Xing, PAN Xiaoping, YAO Wenguang, et al. Mafic layered complex body and its platinum-bearing nature in Jinshui-Qingnikeng Hanlan[J]. Northwest Geoscience, 1993, 14(1): 1–62.
- 张国伟,于在平,董云鹏,等.秦岭区前寒武纪构造格巧与演化 问题探讨[J].岩石学报,2000,16(2):11-21.
- ZHANG Guowei, YU Zaiping, DONG Yunpeng, et al. On Precambrian frame-work and evolution of the Qinling belt[J]. Acta Petrologica Sinica, 2000, 16(2): 11–21.
- 张国伟,张宗清,董云鹏.秦略造山带主要构造岩石地层单元的构造性质及其火地构造意义[J].岩石学报,1995,11(2): 101-114.
- ZHANG Guowei, ZHANG Zongqing, DONG Yunpeng. Nature of Main Tectono-Lithostratigraphic Units of the Qingling Orogen: Implications of the Tectonoic Evolution[J]. Acta Petrologica Sinica, 1995, 11(2): 101–114.
- 张宗清,张国伟,唐索寒,等.汉南侵入杂岩年龄及其快速冷凝 原因[J].科学通报,2000,45(23):2567-2572.
- ZHANG Zongqing, ZHANG Guowei, TANG Suohan, et al. Geochronology of the Hannan intrusive complex to adjoin the Qinling orogen and its rapid cooling reason[J]. Chinese Science Bulletin, 2000, 45(23): 2567–2572.

- 赵莉,张招崇,王福生,等.一个开放的岩浆房系统:攀西新街镁 铁-超镁铁质层状岩体[J]. 岩石学报,2006,22(6): 1565-1578.
- ZHAO Li, ZHANG Zhaochong, WANG Fusheng, et al. Open-system magma chamber: An example from the Xinjie mafic-ultramafic layered intrusion in Panxi region, SW China[J]. Acta Petrologica Sinica, 2006, 22(6): 1565–1578.
- Ballhaus C, Bockrath C, Wohlgemuth-Ueberwasser C, et al. Fractionation of the noble metals by physical processes[J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 2006, 152(6): 667–684.
- Barnes S J, Boyd R, Korneliussen A, et al. The Use of Mantle Normalization and Metal Ratios in Discriminating between the Effects of Partial Melting, Crystal Fractionation and Sulphide Segregation on Platinum-Group Elements, Gold, Nickel and Copper: Examples from Norway[J]. Springer Netherlands, 1988, 87: 113–143.
- Barnes S J, Lightfoot P C. Formation of magmatic nickel-sulfide ore deposits and processes affecting their copper and platinum-group element contents[J]. Economic Geology 100th Anniversary Volume: 2005, 179–213.
- Barnes S J, Maier W D, Ashwal L D. Platinum–group element distribution in the main zone and upper zone of the Bushveld Complex, South Africa[J]. Chemical Geology, 2004, 208(1–4): 293–317.
- Barnes S J, Maier W D. Platinum-group elements and microstructures of normal Merensky Reef from Impala Platinum Mines, Bushveld Complex[J]. Journal of Petrology, 2002, 43(1): 103–128.
- Barnes S J, Naldrett A, Gorton M. The origin of the fractionation of platinum-group elements in terrestrial magmas[J]. Chemical Geology, 1985, 53: 303–323.
- Barnes S J, Picard C. The behaviour of platinum–group elements during partial melting, crystal fractionation, and sulphide segregation: An example from the Cape Smith Fold Belt, northern Quebec[J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 1993, 57: 79–87.
- Brenan J M, Finnigan C F, Mcdonough W F, et al. Experimental constraints on the partitioning of Ru, Rh, Ir, Pt and Pd between chromite and silicate melt: The importance of ferric iron[J]. Chemical Geology, 2012, 302: 16–32.
- Brenan J M, Mcdonough W F, Ash R. An experimental study of the solubility and partitioning of iridium, osmium and gold between olivine and silicate melt[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2005, 237: 855–872.
- Brenan J M, Mcdonough W F, Dalpe C. Experimental constraints on the partitioning of rhenium and some platinum–group elements between olivine and silicate melt[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2003, 212(1–2): 135–150.

- Campbell I H, Naldrett A J, Barnes S J. A model for the origin of the platinum–rich sulfide horizons in the Bushveld and Stillwater Complexes[J]. Journal of Petrology, 1983, 24(2): 133–165.
- Capobianco C J, Hervig R L, Drake M J. Experiments on crystal/liquid partitioning of Ru, Rh and Pd for magnetite and hematite solid solutions crystallized from silicate melt[J]. Chemical Geology, 1994, 113(1-2): 23-43.
- Chu Z Y, Yan Y, Chen Z, et al. Comprehensive method for precise determination of Re, Os, Ir, Ru, Pt, Pd concentrations and Os isotopic compositions in geological samples[J]. Geostandards and Geoanalytical Research, 2015, 39(2): 151–169.
- Dong Y P, Liu X M, Santosh M, et al. Neoproterozoic subduction tectonics of the northwestern Yangtze Block in South China: Constrains from zircon U–Pb geochronology and geochemistry of mafic intrusions in the Hannan Massif[J]. Precambrian Research, 2011, 189(1–2): 66–90.
- Good D J, Crocket J H. Genesis of the Marathon Cu–platinum–group element deposit, Port Coldwell alkalic complex, Ontario; a Midcontinent rift–related magmatic sulfide deposit[J]. Economic Geology, 1994, 89(1): 131–149.
- Govindaraju K. Complication of working values and sample description for 383 geostandards[J]. Geostandards Newsletter, 1994, 18: 1–158.
- Li C S, Naldrett A J. Geology and petrology of the Voisey's Bay intrusion: reaction of olivine with sulfide and silicate liquids[J]. Lithos, 1999, 47(1-2): 1-31.
- Li H B, Zhang Z C, Li Y S, et al. Petrogenesis and metallogenesis of the Xinjie layered mafic–ultramafic intrusion, China: Modeling of recharge, assimilation and fractional crystallization[J]. Journal of Asian Earth Sciences, 2015, 113: 1056–1067.
- Ling W L, Gao S, Zhang B R, et al. Neoproterozoic tectonic evolution of the northwestern Yangtze craton, South China: implications for amalgamation and break–up of the Rodinia Supercontinent[J]. Precambrian Research, 2003, 122: 111–140.
- Lorand J P, Luguet A, Alard O. Platinum–group element systematics and petrogenetic processing of the continental upper mantle: A review [J]. Lithos, 2013, 164–167: 2–21.
- Maier W D, Barnes S J, Gartz V, et al. Pt–Pd reefs in magnetitites of the Stella layered intrusion, South Africa: A world of new exploration opportunities for platinum group elements[J]. Geology, 2003, 31: 885–888.
- Meisel T, Moser J. Reference materials for geochemical PGE analysis: new analytical data for Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt and Re by isotope dilution ICP–MS in 11 geological reference materials[J]. Chemical Geology, 2004, 208: 319–338.
- Mitchell R H, Keays R R. Abundance and distribution of gold, palladium and iridium in some spinel and garnet lherzolites: implica-

tions for the nature and origin of precious metal-rich intergranular components in the upper mantle[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1981, 45: 2425–2433, 2435–2442.

- Naldrett A J, Gasparrini E C, Barnes S J, et al. The Upper Critical Zone of the Bushveld Complex and the origin of Merensky–type ores[J]. Economic Geology, 1986, 81: 1105–1117.
- Naldrett A J. From the mantle to the bank: the life of a Ni–Cu–(PGE) sulfide deposit[J]. South African Journal of Geology, 2010, 113: 1–32.
- Pagé P, Barnes S J, Béard J H, et al. 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[J]. Chemical Geology, 2012, 302–303: 3–15.
- Pang Kwannang, Li C S, Zhou M F, et al. Mineral compositional constraints on petrogenesis and oxide ore genesis of the late Permian Panzhihua layered gabbroic intrusion, SW China[J]. Lithos, 2009, 110: 199–214.
- Pang Kwannang, Zhou M F, Qi L, et al. Flood basalt-related Fe-Ti oxide deposits in the Emeishan large igneous province, SW China[J]. Lithos, 2010, 119: 123–136.
- Park J W, Campbell I H, Eggins S M. Enrichment of Rh, Ru, Ir and Os in Cr spinels from oxidized magmas: evidence from the Ambae volcano, Vanuatu[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2012, 78: 28–50.
- Peach C L, Mathez E A, Keays R R. Sulfide melt-silicate melt distribution coefficients for noble metals and other chalcophile elements as deduced from MORB: Implications for partial melting[J]. Geochim Cosmochim Acta, 1990, 54(12): 3379–3389.
- Peach C L, Mathez E A, Keays R R. Experimentally determined sulfide melt-silicate melt partition coefficients for iridium andpalladium [J]. Chemical Geology, 1994, (117): 361–377.
- Qi L, Zhou M F. Platinum–group elemental and Sr–Nd–Os isotopic geochemistry of Permian Emeishan flood basalts in Guizhou Province, SW China[J]. Chemical Geology, 2008, 248: 83–103.
- Righter K, Campbell A J, Humayun M, et al. Partitioning of Ru, Rh, Pd, Re, Ir, and Au between Cr–bearing spinel, olivine, pyroxene and silicate melts[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2004, 68: 867–880.
- Sá J H S, Barnes S J, Prichard H M, et al. The Distribution of Base Metals and Platinum –Group Elements in Magnetititeand Its

Host Rocks in the Rio Jacare Intrusion, Northeastern Brazil[J]. Economic Geology, 2005, 100; 333–348.

- Taylor S R, Mclennan S M. The continental crust: its composition and evolution[J]. The Journal of Geology, 1985, 94(4): 57–72.
- Vogel D C. The geology and geochemistry of the Agnew Intrusion: implications for the petrogenesis of early Huronian mafic igneous rocks in Central Ontario, Canada [J]. The University of Melbourne, 1996, 163.
- Wang M X, Oliver N, Christina W. The flaw in the crustal 'zircon archive': mixed Hf isotope signatures record progressive contamination of late-stage liquid in mafic-ultramafic layered intrusions[J]. Journal of Petrology, 2016, 57: 27–52.
- Zhang X Q, Zhang H F, Zou H B. Rift-related Neoproterozoic tholeiitic layered mafic intrusions at northern Yangtze Block, South China: Mineral chemistry evidence[J]. Lithos, 2020, 356–357: 105376.
- Zhang Z C, Mao J W, Saunders A D, et al. Petrogenetic modeling of three mafic–ultramafic layered intrusions in the Emeishan large igneous province, SW China, based on isotopic and bulk chemical constraints[J]. Lithos, 2009, 113: 369–392.
- Zhao G C, Cawood P A. Precambrian geology of China[J]. Precambrian Research, 2012, 222–223: 13–54.
- Zhao J H, Zhou M F. Secular evolution of the Neoproterozoic lithospheric mantle underneath the northern margin of the Yangtze Block, South China[J]. Lithos, 2009, 107: 152–168.
- Zhong H, Qi L, Hu R Z, et al. Rhenium–osmium isotope and platinum–group elements in the Xinjie layered intrusion, SW China: Implications for source mantle composition, mantle evolution, PGE fractionation and mineralization[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2011, 75: 1621–1641.
- Zhong H, Tao Y, Prevec S A, et al. Trace–element and Sr–Nd isotopic geochemistry of the PGE–bearing Xinjie layered intrusion in SW China[J]. Chemical Geology, 2004, 203: 237–252.
- Zhou M F, Kennedy A K, Sun M, et al. Neoproterozoic arc-related mafic intrusions along the northern margin of South China: implications for the accretion of Rodinia[J]. The Journal of Geology, 2002, 110: 611–618.
- Zhou M F, Robinson P T, Lesher C M, et al. Geochemistry, petrogenesis and metallogenesis of the Panzhihua gabbroic layered intrusion and associated Fe–Ti–V oxide deposits, Sichuan Province, SW China[J]. Journal of Petrology, 2005, 46: 2253–2280.