

文章编号: 0258-7106(2013)03-0515-18

会理菜子园镍矿床方辉橄榄岩铂族元素、Re-Os 同位素及其地质意义*

王生伟¹ 孙晓明^{2,3} 廖震文¹ 屈文俊⁴ 杨波¹ 蒋小芳¹ 李超⁴ 李永灿¹

(1 成都地质矿产研究所, 四川 成都 610081; 2 中山大学海洋学院, 广东 广州 510275;

3 中山大学地球科学系, 广东 广州 510275; 4 国家地质实验测试中心, 北京 100037)

摘 要 四川省会理菜子园红土型镍矿床中出露较多的基性-超基性岩体, 文章系统报道了其中3个橄榄岩体的岩石化学、铂族元素及 Re-Os 同位素地球化学特征。岩石化学均显示为高 MgO 及高 $Mg^\#$ 值, 低 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Na_2O 、 K_2O 特征, 计算显示出主要的标准矿物为橄榄石和紫苏辉石(体积百分数 > 90%), 表明菜子园属镁质方辉橄榄岩。铂族元素总量比世界上大多数地幔橄榄岩低, 且 Cu/Pd 比值大于原始地幔, 可能是早期地幔较高部分熔融出的基性岩浆中硫化物的萃取、抽提作用所致。PPGE 相对 IPGE 强烈亏损, 与正常蛇绿岩底部的地幔橄榄岩特征类似, 向右倾斜的原始地幔标准化配分模式表明菜子园铂族元素体系主要受地幔部分熔融的控制。PPGE 中 Pt 相对于 Pd 富集, 可能与后期强烈蚀变有关, 此外还可能反映了少量 Pt 以合金形式残留于方辉橄榄岩中, Pd 以不相容元素的形式更多被熔体带走。菜子园方辉橄榄岩的 Re-Os 同位素体系封闭性相对好, $\chi(Os)$ 值较小。岩石化学、铂族元素及 Re-Os 同位素地球化学显示, 菜子园橄榄岩直接来自地幔, 属正常蛇绿岩套底部的方辉橄榄岩, 为古小洋盆洋壳的残片。菜子园蛇绿岩反映了中元古代晚期昆阳裂谷在菜子园-踩马水-麻塘断裂带以北演化成小洋盆, 于其中沉积会理群, 并在中元古代末期与南侧的东川群、汤丹群碰撞、拼贴。菜子园橄榄岩的蛇绿岩属性进一步证明, 扬子地台西南缘的基底由不同时代的小陆块碰撞、拼贴导致基底陆壳增生。

关键词: 地球化学; 菜子园橄榄岩; 铂族元素; Re-Os 同位素; 蛇绿岩; 昆阳裂谷; 会理群; 东川群; 汤丹群; 会理
中图分类号: P618.63 **文献标志码:** A

Platinum group elements and Re-Os isotope geochemistry of harzburgites from Caizi yuan nickel deposit in Huili County of Sichuan Province and its geological significance

WANG ShengWei¹, SUN XiaoMing^{2,3}, LIAO ZhenWen¹, QU WenJun⁴, YANG Bo¹,
JIANG XiaoFang¹, LI Chao⁴ and LI YongCan¹

(1 Chengdu Institute of Geology and Mineral Resources, Chengdu 610081, Sichuan, China; 2 School of Marine Sciences, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, Guangdong, China; 3 Department of Earth Sciences, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, Guangdong, China; 4 National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China)

Abstract

There exist lots of basic-ultrabasic rock bodies in the Caizi yuan laterite type nickel deposit in Huili County of Sichuan Province. Geochemical characteristics of Platinum group elements(PGEs) and Re-Os isotope of three

* 本文得到国土资源大调查(编号: 1212010911064; 1212011085162)国家重点基础研究发展规划(973)项目(编号: 2009CB421006)和国家自然科学基金(编号: 40173025)的联合资助

第一作者简介 王生伟, 男, 1978年生, 博士, 工程师, 主要从事岩石、矿床地球化学研究。Email: wsmium@126.com

收稿日期: 2012-07-17; 改回日期: 2013-05-07。秦思婷编辑。

peridotites rock bodies are reported in this paper. The lithogeochemistry of the Caiziyuan deposit shows high MgO and low SiO₂, Al₂O₃, Na₂O and K₂O content as well as high Mg[#] values. CIPW calculation indicates that the main standard minerals of the Caiziyuan deposit are composed of olivines and hypersthene (the volume fraction is more than 90 percent), showing that the Caiziyuan deposit belongs to magnesia harzburgite type. The Σ PGE of the Caiziyuan deposit is relatively lower than that of most mantle residual peridotites, implying that PGE was extracted by the sulfides in the basic magma resulting from the large melt fractions of mantle at the early stage. The differentiation between PPGE and IPGE in the Caiziyuan deposit is obvious, and is similar to things of mantle residual peridotites at the bottom of normal ophiolite suites reported earlier. The right-oblique mantle normalized PGE patterns are controlled mainly by the high partial melting of the mantle. Pt is concentrated relative to Pd in PPGE, and the differentiation between Pt and Pd might have been caused by obvious hydrothermal alteration; therefore a small amount of Pt probably exists in the form of residue alloy in Caiziyuan peridotites. The small $\gamma(\text{Os})$ values imply that Caiziyuan peridotites were derived from the mantle with a fine Re-Os isotope sealing system. The petrogeochemistry, platinum group elements and Re-Os isotopic geochemistry suggest that the Caiziyuan deposit was derived directly from the mantle, thus belonging to the residual harzburgite at the bottom of the normal ophiolite suite. Caiziyuan ophiolite may be a part of the relics of ancient ocean floor of small ocean basin, implying that Kunyang rift was evolved into small ocean basin where Huili Group was deposited in the late period of Mesoproterozoic. The ophiolitic characteristics of the Caiziyuan deposit further prove that the Huili Group collided with Dongchuan and Tangdan Group in the south of Caiziyuan-Caimashui-Matang fault belt at the end of Mesoproterozoic, and that the basement in the southwest of Yangtze craton was probably collided and collaged by small continental segments in different periods, resulting in the basal continental crustal accretion.

Key words: geochemistry, Caiziyuan peridotites, platinum group elements, Re-Os isotope, ophiolite, Kunyang rift, Huili Group, Dongchuan Group, Tangdan Group, Huili

四川会理菜子园镍矿床位于康滇地区中部,为一小型红土型镍矿床,由橄榄岩的强烈风化,Ni的表生富集作用成矿,与中国云南省南部的沅江镍矿床类似。尽管其规模较小,但其原岩——菜子园橄榄岩处于会理群与南侧东川群的交汇部位,特殊的构造位置对研究康滇地区早期构造演化具有重要的地质意义。

康滇地区纵贯川滇两省,古-中元古界基底广泛出露。上个世纪,地质工作者进行了大量的调查研究,对区内基底地层的对比划分、年代格架和早期区域地质演化历史进行了梳理(李春昱等,1963;陈智良等,1987;周名魁等,1988;吴懋德等,1990)。近年来,随着研究不断的深入(Zhou et al., 2002;杜利林等,2007;耿元生等,2008),对本区基底地层有了全新的认识,各个断续分布古老地层的沉积时代得到了较好的制约(张传恒等,2007;耿元生等,2007;2008;Greentree et al., 2008;孙志明等,2009;Zhao et al., 2010;周家云等,2011;周邦国等,2012;尹福光等,2012;汪东兵等,2012),但本区一些重大的地质

问题仍未得到很好的解决,如各断续出露的基底地层之间的关系、早期构造演化、昆阳裂谷的性质以及是否发展为洋盆等,解决上述问题的关键集中在对康滇地区中部,近东西向展布于菜子园-踩马水-麻塘断裂带西侧菜子园橄榄岩的岩石类型及其性质的认识。

蛇绿岩是古大洋岩石圈碎块,产于块体边界的缝合带中,是块体汇聚、碰撞造山的主要证据,也是重建区域地质构造演化历史最重要的物质基础之一。铂族元素(platinum group elements, PGE)主要分布在地核、地幔及相关的地质体中,由于铂族元素具有特殊的地球化学性质,其配分模式一般不会受到蚀变等地质作用的影响(Barnes et al., 1985),已被广泛用于基性-超基性岩的岩石成因、演化及与其有关成矿作用的示踪研究,并且取得了许多重要的进展(Naldrett, 1981; Naldrett et al., 1980, 2000; Barnes et al., 1985; 1987; 1993; Lorand, 1989; Fleet et al., 1991; 1996; Chai et al., 1992; 李胜荣等, 1994; Garuti et al., 1997; 李晓林等, 1998; 储雪蕾等, 2001; 2002;

许成等,2003;Jiang et al.,2003;Pasava et al.,2003;2004;Maier et al.,2004;何高文等,2006;孙晓明等,2006;王生伟等,2006;2007;2009;2012)。本文详细报道了康滇地区中部菜子园橄榄岩的岩石化学、铂族元素和 Re-Os 同位素地球化学特征,以探讨其性质、成因及重要的地质意义。

1 地质背景

菜子园地区位于康滇地区中部,出露于近东西走向的菜子园-踩马水-麻塘断裂系统西侧(图 1),即菜子园断裂中。断裂以北的基底地层为中元古界会

理群,南侧为李复汉等(1988)命名的古-中元古界东川群。区内构造极其发育,主要为北东东走向多期活动的菜子园断裂,其次为大量近南北向的 F1、F2 和 F3 等次级断裂。其中,菜子园断裂未穿透中生界,表明该断裂初期活动的时间较早(图 2)。褶皱则主要表现为背斜构造,发育在菜子园断裂以南的东川群中,沿尘河河谷一带为较新的青龙山组,为背斜核部,两翼分别为出露于尘河两侧的、相对较老的黑山组,枢纽近南北走向。

区内岩浆岩发育,按岩性可分为超基性岩、基性岩、酸性岩 3 大类。超基性岩包括方辉橄榄岩和橄辉岩,方辉橄榄岩主要有牛金树岩体、牛圈房岩体、

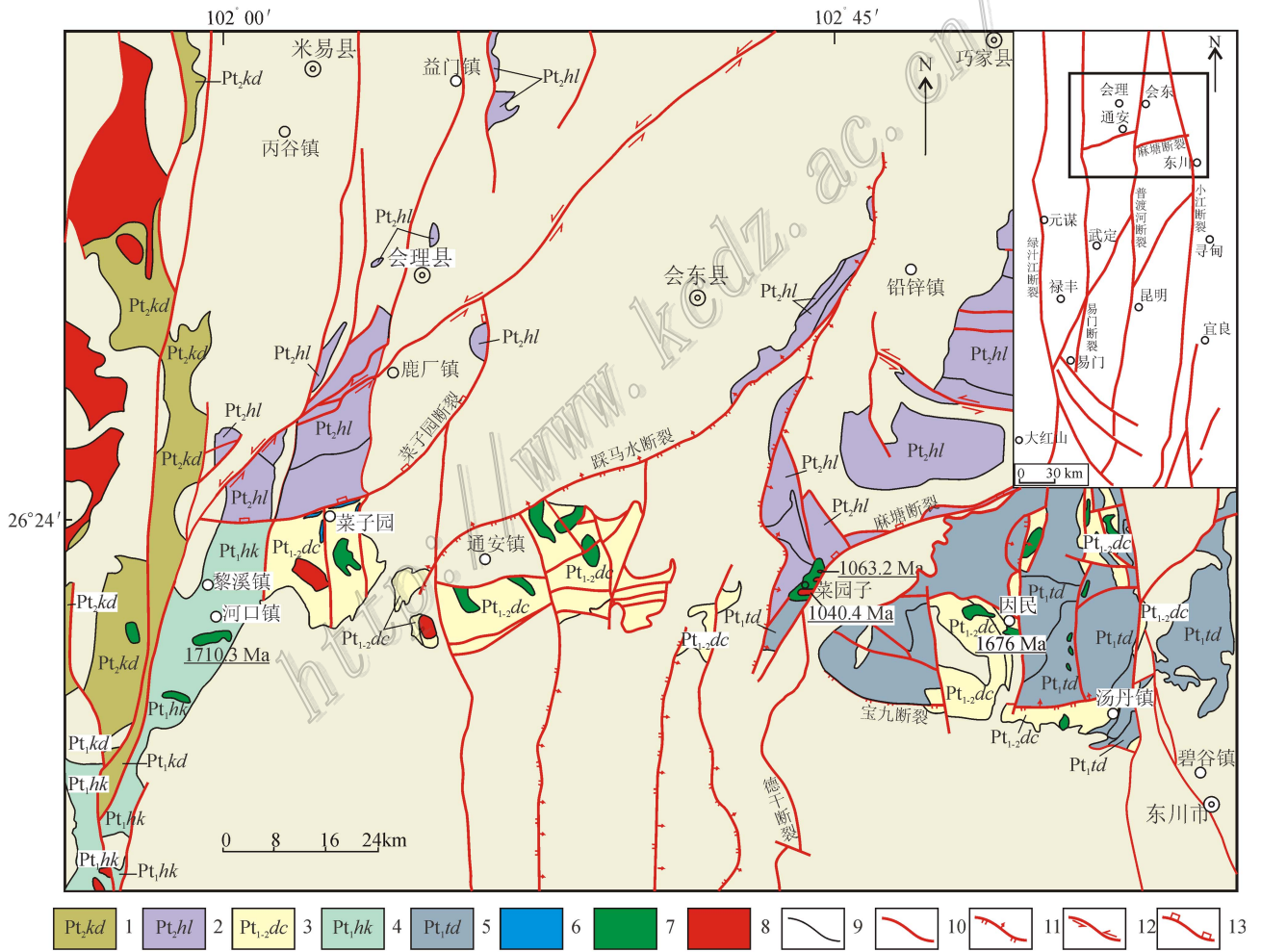


图 1 康滇地区中部基底地质简图

1—中元古界康定群; 2—中元古界会理群; 3—古至中元古界东川群; 4—元古界河口群; 5—元古界汤丹群; 6—元古代超基性岩; 7—元古代辉绿岩; 8—元古代花岗岩; 9—地质界线; 10—断裂; 11—逆断层; 12—走滑断层; 13—缝合线

Fig. 1 Geological sketch map of the basement in central Kangdian area

1—Mesoproterozoic Kangding Group; 2—Mesoproterozoic Huili Group; 3—Paleo-Meso-Proterozoic Dongchuan Group; 4—Paleoproterozoic Hekou Group; 5—Paleoproterozoic Tangdan Group; 6—Proterozoic ultrabasic rock; 7—Proterozoic diabase; 8—Proterozoic granite; 9—Geological boundary; 10—Fault; 10—Reverse fault; 12—Strike-slip fault; 13—Suture line

大田隘口岩体 3 个较大的岩体(图 2),出露在菜园园断裂南侧,在白云村等地还零星出露一些小的橄榄岩体; 橄辉岩主要呈大的岩墙状分布在区内南东侧。基性岩浆岩可分为大的辉绿岩墙、小的辉绿岩脉及玄武岩等几类,较大的辉绿岩体也分布在区内的南东侧,紧邻橄辉岩出露,其侵位时代为古元古代

晚期(关俊雷等,2011),而细小的辉绿岩脉则侵入到菜园园断裂以北的会理群力马河组中,侵入时间可能较晚; 玄武岩以夹层的形式产于黑山组板岩中,底部为橄榄玄武岩,中部为杏仁状玄武岩,主要分布在菜园园村东侧,沿尘河两岸断续出露,此外,在黑山组顶部还夹少量凝灰岩。酸性岩主要以规模较小

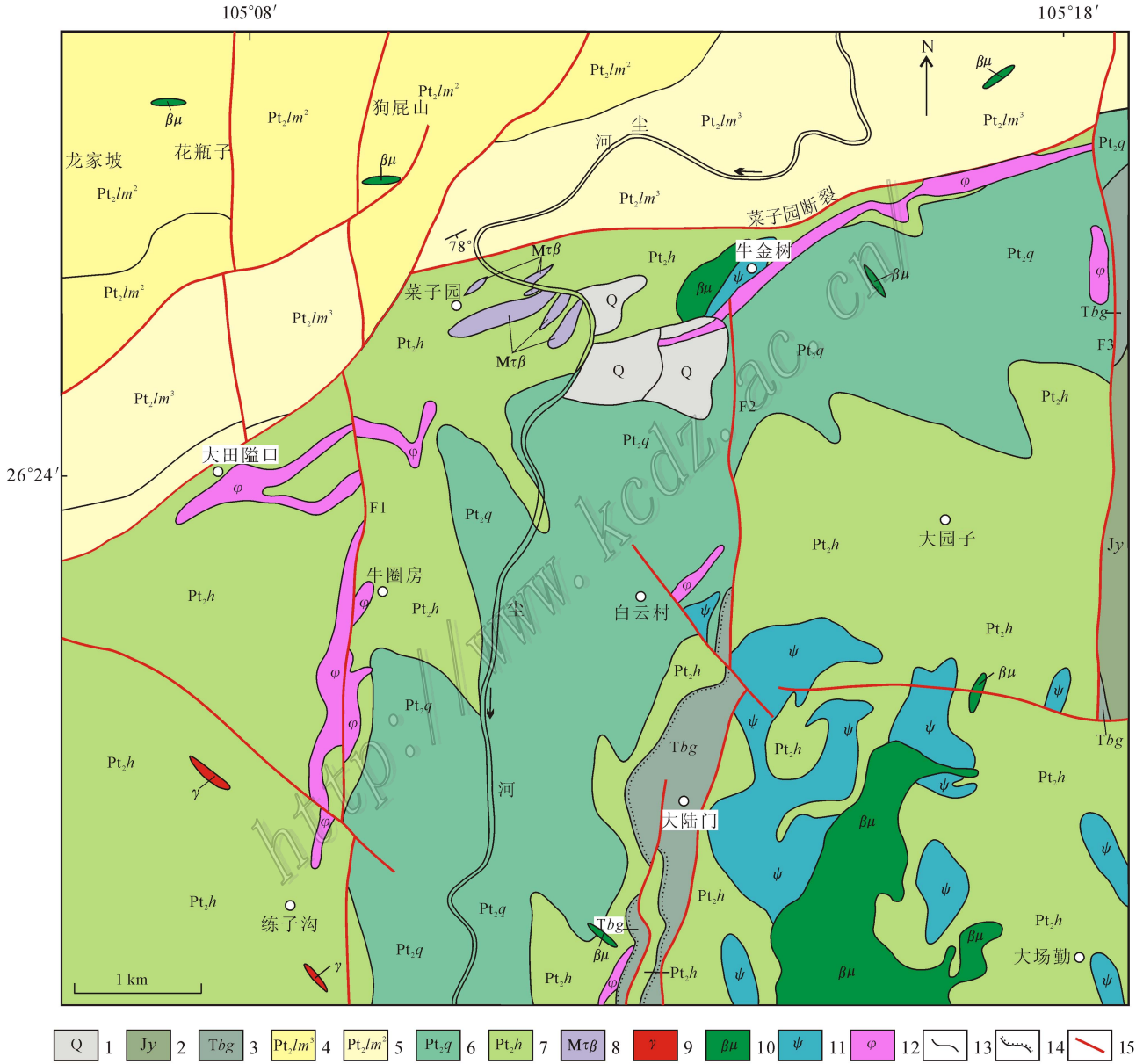


图 2 菜园园地区地质简图

1—第四系; 2—侏罗系益门组; 3—三叠系白果湾组; 4—力马河组 3 段; 5—力马河组 2 段; 6—青龙山组; 7—黑山组; 8—玄武岩夹层; 9—花岗岩; 10—辉绿岩脉; 11—橄辉岩; 12—方辉橄榄岩; 13—地质界线; 14—不整合; 15—断层及编号

Fig. 2 Sketch geological map in Caijiyuan area

1—Quaternary; 2—Jurassic Yimen Formation; 3—Baiguowan Formation; 4—3rd member of Limahe Formation; 5—2nd member of Limahe Formation; 6—Qinglongshan Formation; 7—Heishan Formation; 8—Basalt interlayer; 9—Granite; 10—Diabase dyke; 11—Olivine pyroxenolite; 12—Harzburgite; 13—Geological boundary; 14—Unconformity; 15—Fault and its number

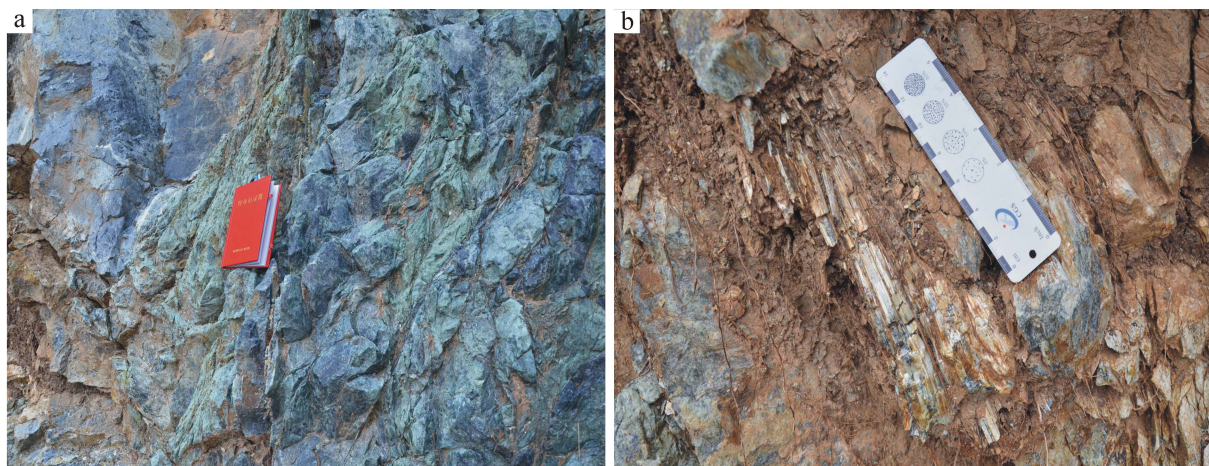


图 3 菜子园地区方辉橄榄岩照片

Fig. 3 Field photos of Caizi yuan harzburgites

的花岗岩体产出,侵入到菜子园断裂以南的练子沟一带的东川群中。

2 样品与分析结果

本次分析的样品分别采自菜子园地区牛金树岩体、牛圈房岩体和大田隘口岩体。在早期的 1:20 万地质图中,西侧的牛圈房岩体和大田隘口岩体各自独立出露,但近年随着开采红土型镍矿的揭露,牛圈房岩体与大田隘口岩体实际上已连为一体,由南北向的 F1 断裂将其错断,类似的情况还体现在 F2、F3 对牛金树岩体的破坏。菜子园地区的橄榄岩大多呈浅绿色、黄绿色(图 3a),变质变形作用均较强烈。靠近断裂强烈片理化,远离断裂片理化相对减弱,橄榄岩多已变质为蛇纹岩或岫玉,局部形成蛇纹石石棉(图 3b);靠近地表滑石化,除了大规模的蛇纹石化外,区内橄榄岩普遍呈现硅化现象,牛金树岩体最为明显,硅化导致该岩体局部形成致密坚硬的块状构造。尽管菜子园地区橄榄岩普遍发生了较强的变质变形作用,但在局部构造薄弱部位还是能见到较新鲜的暗色橄榄岩(图 3a),如牛金树岩体南东部,呈致密坚硬块状构造并含大量铬铁矿,呈细脉状和豆荚状,可能与其被向南错断距离较远,受多期活动的菜子园深大断裂后期影响相对较弱有关。

沿橄榄岩体纵向进行样品采集,间距约 50 m,采集过程中,尽量选取颜色较深、块度较好的样品,共 70 余件。显微镜下全部为蛇纹石,多数样品中的橄榄石和斜方辉石还保留晶形,一般定名为蛇纹岩,少

数样品可定名为纯橄岩,如 CZY26、CZY29、CZY30,以橄榄石为主,但绝大多数为方辉橄榄岩。

主量元素分析由西南岩矿测试中心用 X 射线荧光光谱完成,Ni、Cu 采用等离子体质谱(ICP-MS)分析;铂族元素和 Re-Os 同位素测试分别由中国科学院同位素年代学和地球化学重点实验室(广州)及国家地质实验测试中心完成,方法为镍硫火试金结合 ICP-MS 分析,具体方法及流程参考 Sun 等(2009),分析结果和相关参数见表 1 和表 2。

2.1 主量元素

菜子园三个岩体的岩石化学总体上显示低 SiO_2 、高 MgO 含量。在分析的 28 个样品中,几乎所有的灼失量都大于 10%,与其强烈的蛇纹石化、滑石化及硅化作用密切关系。

牛金树 $w(\text{SiO}_2)$ 较稳定,为 38.36%~42.09%,平均 40.16%;大田隘口岩体 $w(\text{SiO}_2)$ 为 38.77%~41.57%,平均 40.34%;牛圈房岩体 $w(\text{SiO}_2)$ 为 34.36%~43.30%,变化较前两者大,平均值也相对较低,为 38.89%,可能与该岩体中各个样品的变质程度差异有关。从 $w(\text{SiO}_2)$ 全部小于 45% 可判断其岩性为超基性岩。牛金树岩体 $w(\text{MgO})$ 为 33.69%~37.93%,平均 36.06%, $\text{Mg}^\#$ 为 79~91,平均 87;大田隘口岩体 $w(\text{MgO})$ 为 36.74%~39.36%,平均 38.12%, $\text{Mg}^\#$ 为 87~95,平均 91;牛圈房岩体 $w(\text{MgO})$ 和平均值分别为 32.10%~40.50% 和 36.56%, $\text{Mg}^\#$ 为 73~97,平均 86。一般情况下,岩石学计算过程中的 $\text{Mg}^\# = 100 \times (\text{Mg}^{2+} / (\text{Mg}^{2+} + \text{Fe}^{2+}))$,考虑到蚀变因素,本次计算 $\text{Mg}^\#$ 时,利用

表 1 菜园园橄榄岩主量元素、Ni 和 Cu 及铂族元素分析结果

Table 1 Major elements , Ni and Cu and PGEs analytical results of Caiziyuan peridotites

	牛金树岩体								PM	CI
	CZY8	CZY9	CZY10	CZY11	CZY12	CZY13	CZY14	CZY15		
主量元素 $\omega(\text{B})\%$										
SiO ₂	38.65	40.94	40.79	40.34	40.16	38.36	39.91	42.09		
Al ₂ O ₃	7.36	0.28	0.13	0.10	0.38	0.31	0.082	0.034		
Fe ₂ O ₃	2.86	4.20	6.74	5.49	6.96	11.14	7.15	3.93		
FeO	3.54	3.82	4.36	5.20	6.04	5.87	4.81	3.98		
CaO	0.10	0.79	0.10	0.54	0.10	0.079	0.15	0.12		
MgO	34.78	37.44	36.69	36.26	35.26	33.69	36.42	37.93		
K ₂ O	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01		
Na ₂ O	0.11	0.10	0.094	0.10	0.094	0.11	0.11	0.10		
TiO ₂	0.13	0.0089	0.0089	<0.005	0.013	0.0090	<0.005	<0.005		
P ₂ O ₅	0.023	0.019	0.021	0.022	0.024	0.021	0.026	0.021		
MnO	0.044	0.064	0.041	0.060	0.062	0.059	0.041	0.043		
灼失量	12.01	11.91	10.52	11.29	10.23	9.70	10.75	11.30		
Mg [#]	91	90	86	87	84	79	85	90		
紫苏辉石	40.1	34.8	37.9	35.2	37.3	30.5	34.1	42.8		
橄榄石	49.7	58.6	58.5	59.4	58.3	64.4	62.1	54.5		
$\omega(\text{B})10^{-6}$										
Ni	1459	2551	2126	2239	1566	1673	2113	2195	1960	10500
Cu	4.51	3.76	1.66	2.75	9.37	3.89	5.23	3.41	30.0	120
$\omega(\text{B})10^{-9}$										
Os	0.094	0.172	5.396	3.165	0.288	0.265	0.79	4.944	3.4	490
Ir	0.113	0.109	3.69	3.333	0.27	0.168	0.717	4.979	3.2	455
Ru	1.73	3.687	4.734	4.064	4.535	4.607	4.423	6.38	5.0	710
Rh	0.637	0.582	0.469	0.452	0.711	0.579	0.498	0.555	0.9	130
Pt	3.074	0.292	1.197	1.465	0.397	0.334	0.206	1.181	7.1	1010
Pd	1.365	0.017	0.067	0.003	0.101	0.115	0.088	0.093	3.9	550
ΣPGE	7.01	4.86	15.55	12.48	6.30	6.07	6.72	18.13	23.5	3345
Ni/Cu	324	678	1278	813	167	430	404	644	65	88
(Pt+Pd)/(Os+Ir+Ru)	2.29	0.08	0.09	0.14	0.10	0.09	0.05	0.08	0.95	0.94
Pd/Pt	0.44	0.06	0.06	0.002	0.25	0.34	0.43	0.08	0.55	0.54
Pd/Rh	2.14	0.03	0.14	0.007	0.14	0.20	0.18	0.17	4.33	4.23
Pd/Ru	0.79	0.005	0.01	0.001	0.02	0.02	0.02	0.01	0.78	0.77
Pd/Ir	12.08	0.16	0.02	0.001	0.37	0.68	0.12	0.02	1.22	1.21
(Pd/Pt) _n	0.81	0.11	0.10	0.004	0.46	0.63	0.78	0.14	1.00	0.99
(Pd/Rh) _n	0.49	0.01	0.03	0.002	0.03	0.05	0.04	0.04	1.00	0.98
(Pd/Ru) _n	1.01	0.01	0.02	0.001	0.03	0.03	0.03	0.02	1.00	0.99
(Pd/Ir) _n	9.91	0.13	0.01	0.001	0.31	0.56	0.10	0.02	1.00	0.99
(Pd/Pt) _n	0.82	0.11	0.10	0.004	0.47	0.63	0.78	0.14	1.01	1.00
(Pd/Rh) _n	0.51	0.01	0.03	0.002	0.03	0.05	0.04	0.04	1.02	1.00
(Pd/Ru) _n	1.02	0.01	0.02	0.001	0.03	0.03	0.03	0.02	1.01	1.00
(Pd/Ir) _n	9.99	0.13	0.02	0.001	0.31	0.57	0.10	0.02	1.01	1.00
Pt/Pt [*]	0.87	0.78	1.79	10.53	0.39	0.34	0.26	1.38	1.00	1.00
Ru/Ru [*]	2.21	5.01	1.23	1.13	3.55	5.06	2.54	1.31	1.01	1

续表 1-1

Cont. Table 1-1

	大田隘口岩体							
	CZY62	CZY63	CZY64	CZY65	CZY66	CZY69	CZY71	CZY72
主量元素 $\omega(\text{B})\%$								
SiO ₂	41.31	41.57	40.00	38.77	40.34	39.35	41.13	40.22
Al ₂ O ₃	0.076	0.088	0.13	5.85	0.40	0.10	0.44	0.94
Fe ₂ O ₃	6.30	7.69	8.60	2.49	7.70	9.27	9.13	5.52
FeO	0.084	0.31	0.75	1.06	0.38	1.60	0.40	1.69
CaO	0.087	0.090	0.092	0.093	0.093	0.089	0.12	0.14
MgO	39.36	37.92	37.93	38.49	38.60	37.49	36.74	38.46
K ₂ O	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Na ₂ O	0.085	0.076	0.092	0.099	0.082	0.11	0.11	0.090
TiO ₂	<0.005	<0.005	<0.005	0.35	0.0070	<0.005	0.019	0.043
P ₂ O ₅	0.018	0.020	0.019	0.020	0.019	0.019	0.020	0.039
MnO	0.048	0.069	0.082	0.066	0.030	0.062	0.060	0.085
灼失量	12.62	12.12	12.22	12.58	12.30	11.73	11.78	12.58
Mg [#]	92	90	89	95	90	87	88	91
紫苏辉石	38.1	41.8	33.7	33.2	34.4	30.6	40.6	34.7
橄榄石	59.6	55.6	63.1	58.6	62.4	66.0	55.4	61.4
$\omega(\text{B})10^{-6}$								
Ni	3127	1875	4184	1632	4953	2323	2466	1917
Cu	2.20	2.19	2.09	4.93	3.86	2.48	3.47	2.59
铂族元素 $\omega(\text{B})10^{-9}$								
Os	3.221	2.938	1.77	0.098	0.673	0.612	1.392	2.896
Ir	3.045	2.633	2.598	0.061	1.085	2.004	1.99	2.07
Ru	4.158	3.231	4.452	0.144	2.762	3.315	2.831	3.439
Rh	0.525	0.406	0.535	0.038	0.266	0.437	0.339	0.444
Pt	1.495	1.43	1.518	0.509	0.327	0.758	0.722	1.086
Pd	0.073	0.093	0.163	0.244	0.124	0.113	0.221	0.433
ΣPGE	12.52	10.73	11.04	1.09	5.24	7.24	7.50	10.37
Ni/Cu	1423	855	2003	331	1284	938	710	740
(Pt + Pd)/(Os + Ir + Ru)	0.15	0.17	0.19	2.49	0.10	0.15	0.15	0.18
Pd/Pt	0.05	.07	0.11	0.48	0.38	0.15	0.31	0.40
Pd/Rh	0.14	0.23	0.30	6.42	0.47	0.26	0.65	0.98
Pd/Ru	0.02	0.03	0.04	1.69	0.04	0.03	0.08	0.13
Pd/Ir	0.02	0.04	0.06	4.00	0.11	0.06	0.11	0.21
(Pd/Pt) _n	0.09	0.12	0.20	0.87	0.69	0.27	0.56	0.73
(Pd/Rh) _n	0.03	0.05	0.07	1.48	0.11	0.06	0.15	0.23
(Pd/Ru) _n	0.02	0.04	0.05	2.17	0.06	0.04	0.10	0.16
(Pd/Ir) _n	0.02	0.03	0.05	3.28	0.09	0.05	0.09	0.17
(Pd/Pt) _n	0.09	0.12	0.20	0.88	0.70	0.27	0.56	0.73
(Pd/Rh) _n	0.03	0.05	0.07	1.52	0.11	0.06	0.15	0.23
(Pd/Ru) _n	0.02	0.04	0.05	2.19	0.06	0.04	0.10	0.16
(Pd/Ir) _n	0.02	0.03	0.05	3.31	0.09	0.05	0.09	0.17
Pt/Pt [*]	2.02	1.95	1.36	1.4	0.48	0.9	0.7	0.66
Ru/Ru [*]	1.13	1.07	1.29	1.02	1.76	1.21	1.18	1.23

续表 1-2
Cont. Table 1-2

	牛圈房岩体											
	CZY22	CZY23	CZY24	CZY25	CZY26	CZY29	CZY30	CZY31	CZY32	CZY40	CZY42	CZY43
主量元素 $\omega(\text{B})\%$												
SiO ₂	38.42	40.50	37.03	38.47	34.36	36.92	35.56	40.60	43.30	39.26	41.80	40.48
Al ₂ O ₃	0.14	0.16	0.17	0.16	0.13	0.18	0.42	1.22	0.40	5.43	3.06	2.51
Fe ₂ O ₃	11.83	11.01	13.67	13.03	19.88	14.89	15.65	6.20	5.04	1.79	2.70	1.90
FeO	2.19	1.58	3.02	1.35	3.65	1.82	3.07	1.11	1.19	1.01	0.28	0.62
CaO	0.092	0.12	0.084	0.085	0.094	0.096	0.097	0.092	0.12	0.16	0.097	0.31
MgO	35.78	35.43	34.93	35.92	32.10	35.55	34.36	38.88	37.14	38.99	39.09	40.50
K ₂ O	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Na ₂ O	0.11	0.089	0.11	0.11	0.12	0.098	0.10	0.10	0.090	0.082	0.092	0.088
TiO ₂	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	0.040	0.0068	0.38	0.10	0.11
P ₂ O ₅	0.020	0.019	0.020	0.019	0.020	0.020	0.021	0.019	0.020	0.067	0.020	0.021
MnO	0.016	0.030	0.014	0.021	0.026	0.015	0.025	0.020	0.042	0.036	0.10	0.034
灼失量	11.14	10.88	10.61	10.67	9.22	10.20	10.34	11.58	12.50	12.66	12.63	13.35
Mg [#]	83	85	80	83	73	81	78	91	92	96	96	97
紫苏辉石	28.5	39.4	22.3	27.8	12.0	20.1	15.6	34.6	51.7	34.8	43.4	33.1
橄榄石	67.3	56.6	72.9	67.9	82.0	75.1	78.9	61.3	45.2	57.5	51.6	61.4
$\omega(\text{B})10^{-6}$												
Ni	3071	4091	2320	2662	2421	1727	1503	1205	1177	1075	1948	766
Cu	1.29	1.66	2.09	1.56	2.46	1.21	1.76	11.5	1.33	3.70	3.54	1.89
铂族元素 $\omega(\text{B})10^{-9}$												
Os	2	1.217	1.891	1.95	2.401	2.806	0.522	2.303	1.522	0.239	1.302	1.547
Ir	3.699	3.636	1.073	1.289	2.382	4.074	0.35	3.421	0.76	0.207	2.245	1.132
Ru	4.879	3.341	1.91	2.098	3.038	15.39	4.089	7.009	1.158	0.363	2.941	2.227
Rh	0.512	0.309	0.204	0.241	0.28	2.731	0.423	0.815	0.129	0.07	0.319	0.27
Pt	0.895	2.399	0.473	0.584	0.792	5.575	0.098	1.359	0.327	0.769	3.447	0.943
Pd	0.128	0.15	0.055	0.054	0.094	2.849	0.152	0.086	0.005	0.372	1.416	0.805
∑PGE	12.11	11.05	5.61	6.22	8.99	33.43	5.63	14.99	3.90	2.02	11.67	6.92
Ni/Cu	2377	2466	1109	1708	984	1425	855	105	888	291	551	405
(Pt+Pd)/(Os+Ir+Ru)	0.10	0.31	0.11	0.12	0.11	0.38	0.05	0.11	0.10	1.41	0.75	0.36
Pd/Pt	0.14	0.06	0.12	0.09	0.12	0.51	1.55	0.06	0.02	0.48	0.41	0.85
Pd/Rh	0.25	0.49	0.27	0.22	0.34	1.04	0.36	0.11	0.04	5.31	4.44	2.98
Pd/Ru	0.03	0.04	0.03	0.03	0.03	0.19	0.04	0.01	0.00	1.02	0.48	0.36
Pd/Ir	0.03	0.04	0.05	0.04	0.04	0.70	0.43	0.03	0.01	1.80	0.63	0.71
(Pd/Pt) _m	0.26	0.11	0.21	0.17	0.22	0.93	2.82	0.12	0.03	0.88	0.75	1.55
(Pd/Rh) _m	0.06	0.11	0.06	0.05	0.08	0.24	0.08	0.02	0.01	1.23	1.02	0.69
(Pd/Ru) _m	0.03	0.06	0.04	0.03	0.04	0.24	0.05	0.02	0.01	1.31	0.62	0.46
(Pd/Ir) _m	0.03	0.03	0.04	0.03	0.03	0.57	0.36	0.02	0.01	1.47	0.52	0.58
(Pd/Pt) _n	0.26	0.11	0.21	0.17	0.22	0.94	2.85	0.12	0.03	0.89	0.75	1.57
(Pd/Rh) _n	0.06	0.11	0.06	0.05	0.08	0.25	0.08	0.02	0.01	1.26	1.05	0.70
(Pd/Ru) _n	0.03	0.06	0.04	0.03	0.04	0.24	0.05	0.02	0.01	1.32	0.62	0.47
(Pd/Ir) _n	0.03	0.03	0.04	0.03	0.03	0.58	0.36	0.02	0.01	1.49	0.52	0.59
Pt/Pt [*]	0.93	2.95	1.18	1.36	1.29	0.53	0.1	1.36	3.41	1.26	1.36	0.54
Ru/Ru [*]	1.21	1.08	1.40	1.29	1.27	1.58	3.64	1.44	1.27	1.03	1.19	1.38

注：比值单位为 1。PGE 分析者：孙亚莉、孙胜玲。PM—原始地幔；CI—碳质球粒陨石(McDonough et al. , 1995)；Mg[#] = 100×Mg/(Mg + Fe_T)；表中橄榄石和紫苏辉石为体积百分数(计算过程中，<0.01% 按 0.01%、<0.005% 按 0.005% 处理)；表中 Pt/Pt^{*} 计算见孙晓明等，2006。

$100 \times [Mg^{2+} / (Mg^{2+} + Fe^{2+3})]$ 计算,因此,菜子园橄榄岩实际的 $Mg^{\#}$ 要比表 1 中的 $Mg^{\#}$ 高。三个岩体中,牛圈房岩体的 $\omega(MgO)$ 和 $Mg^{\#}$ 变化相对较大。由于灼失量较高,主量元素如 MgO 的“干”含量要比表 1 中的测试结果高得多,如牛金树岩体除去烧蚀量换算成“干”的 $\omega(MgO)$ 平均值为 40.5%;大田隘口岩体 $\omega(MgO)$ 平均值为 43.44%;牛圈房岩体 $\omega(MgO)$ 平均值为 41.3%。

三个岩体的 CaO 、 Al_2O_3 含量都较低,且较离散,几乎所有样品的 $\omega(CaO)$ 均低于 0.5%。牛金树岩体 8 个样品的 $\omega(Al_2O_3)$,除了 CZY8 为 7.36% 外,其余 7 个样品的含量都小于 1%;大田隘口岩体同样如此,除了 CZY65 外,其余 7 个样品含量也都小于 1%;牛圈房岩体样品中,4 个样品含量大于 1%,其余 8 个样品都小 0.5%。牛金树岩体 $\omega(FeO_T)$ 平均为 10.76%;大田隘口岩体 $\omega(FeO_T)$ 平均为 7.87%;牛圈房岩体 $\omega(FeO_T)$ 平均为 11.54%。绝大多数样品的 $\omega(K_2O)$ 都低于 XRF 的检测线,而 $\omega(Na_2O)$ 一般在 0.1% 左右。

对菜子园橄榄岩的岩石化学进行 CIPW 计算,使用长江大学路远发老师开发的 Geokit 软件,显示三个岩体主要标准矿物为紫苏辉石和橄榄石(表 1),绝大多数样品的两者体积之和在 95% 左右,显微镜下观察到的现象基本一致。固结指数(SI)除了极少数样品外,一般大于 80。

岩石化学研究表明,菜子园橄榄岩属镁质超基性岩,与我国西南地区由基性岩浆岩结晶分异形成的铁质超基性岩体差异显著(Wang et al., 2006; 陶琰等, 2007)。镁质橄榄岩一般产于造山带蛇绿岩套底部方辉橄榄岩中,这类橄榄岩也是国内外地质学家研究构造演化最重要的物质基础之一。对比研究发现,菜子园橄榄岩与秦岭造山带内蛇绿岩套底部变质橄榄岩、四川石棉蛇绿岩中变质橄榄岩的岩石化学特征类似(徐继峰等, 2000; 沈渭洲等, 2002; 2003; 董云鹏等, 2007)。

2.2 Ni、Cu 及铂族元素

菜子园方辉橄榄岩的 Ni 含量普遍较高,强烈风化后在地表形成薄层状红土型镍矿。在本次研究的三个岩体中,牛金树 $\omega(Ni)$ 为 $1459 \times 10^{-6} \sim 2551 \times 10^{-6}$, 8 个样品的平均值为 1990×10^{-6} ,略高于原始地幔值(1960×10^{-6} , McDonough et al., 1995, 下同);大田隘口 $\omega(Ni)$ 为 $1632 \times 10^{-6} \sim 4953 \times 10^{-6}$, 平均值 2810×10^{-6} ;牛圈房最低者,样品 CZY43 的

$\omega(Ni)$ 为 766×10^{-6} ,最高为 4091×10^{-6} ,平均值 1997×10^{-6} ,与牛金树岩体接近。菜子园方辉橄榄岩的 $\omega(Cu)$ 都非常低,且 Cu 含量较稳定,一般都小于 5×10^{-6} ,远远低于原始地幔值(30×10^{-6})和球粒陨石值(120×10^{-6})。由于 Ni 含量高, Cu 含量低,导致 Ni/Cu 比值非常大,绝大多数样品的 Ni/Cu 比值都超过 100。

铂族元素体系中,6 个元素的化学性质相似,岩石的轻度蚀变对其含量的影响较小(Crocket, 2000),各个铂族元素之间显示出强烈的正相关关系,如白马寨、金宝山含矿岩体(王生伟等, 2006; 2012),强烈热液活动,如硅化、Os、Ru、Rh、Ir、Pd、Pt 的活动性逐渐增加(Westland, 1981),从而导致 PGE 的分异,各个元素的正相关关系也不明显,如滇东北玄武岩型铜矿中样品 PGE 之间就没有明显的正相关关系(李厚民等, 2005),因此,各铂族元素之间的相关性也是判断 PGE 体系受到热液活动影响的重要指标。菜子园橄榄岩 PGE 相关性见图 4, Pd 与 Pt ($R^2 = 0.7629$)、Pd 和 Rh ($R^2 = 0.5421$)、Os 与 Ir ($R^2 = 0.6601$)相关性略差,而 Ru 与 Rh ($R^2 = 0.8847$)的相关性较好,表明菜子园橄榄岩铂族元素体系,尤其是 Pt、Pd 和 Ir,受后期热液活动,如硅化的影响较大,但对 Ru 和 Rh 的影响相对较小。

牛金树岩体 8 个样品的 Os、Ir、Ru、Rh、Pt、Pd 和铂族元素总量 ΣPGE 的平均值分别为 1.89×10^{-9} 、 1.67×10^{-9} 、 4.27×10^{-9} 、 0.56×10^{-9} 、 1.02×10^{-9} 、 0.23×10^{-9} 和 9.64×10^{-9} ,且 Ir 族(Os、Ir、Ru)与 Pd 族(Pt、Pd)分异明显,IPGE 富集,PPGE 亏损。CZY8 的 Pd/Ir 比值为 12.08,与另外 7 个样品相差太大,为了统计的精确性,予以剔除,另外 7 个样品的 Pd/Ir 比值都小于 1,平均值为 0.17,远低于原始地幔和球粒陨石的 Pd/Ir 比值(分别为 1.22 和 1.21,据 McDonough et al., 1995 换算,下同)(Pt + Pd)/(Os + Ir + Ru)的平均值为 0.08,也远低于原始地幔(0.95)和球粒陨石值(0.94);其他 PGE 参数,如 Pd/Ru、Pd/Rh 比值除去 CZY8,其余 7 个样品的平均值分别为 0.11 和 0.38,都较原始地幔(分别为 0.78 和 4.33)和球粒陨石(分别为 0.77 和 4.23)相应的值低得多。PPGE 中, Pd 与 Pt 也明显分异, 8 个样品的 Pd/Pt 平均值为 0.21,都小于原始地幔(0.55)和球粒陨石(0.54); Pt/Pt* 平均值(具体计算方法参照孙晓明等, 2006)为 2.04,大于原始地幔和球粒陨石的相应值,也反映了 Pt 相对于 Pd 富集。

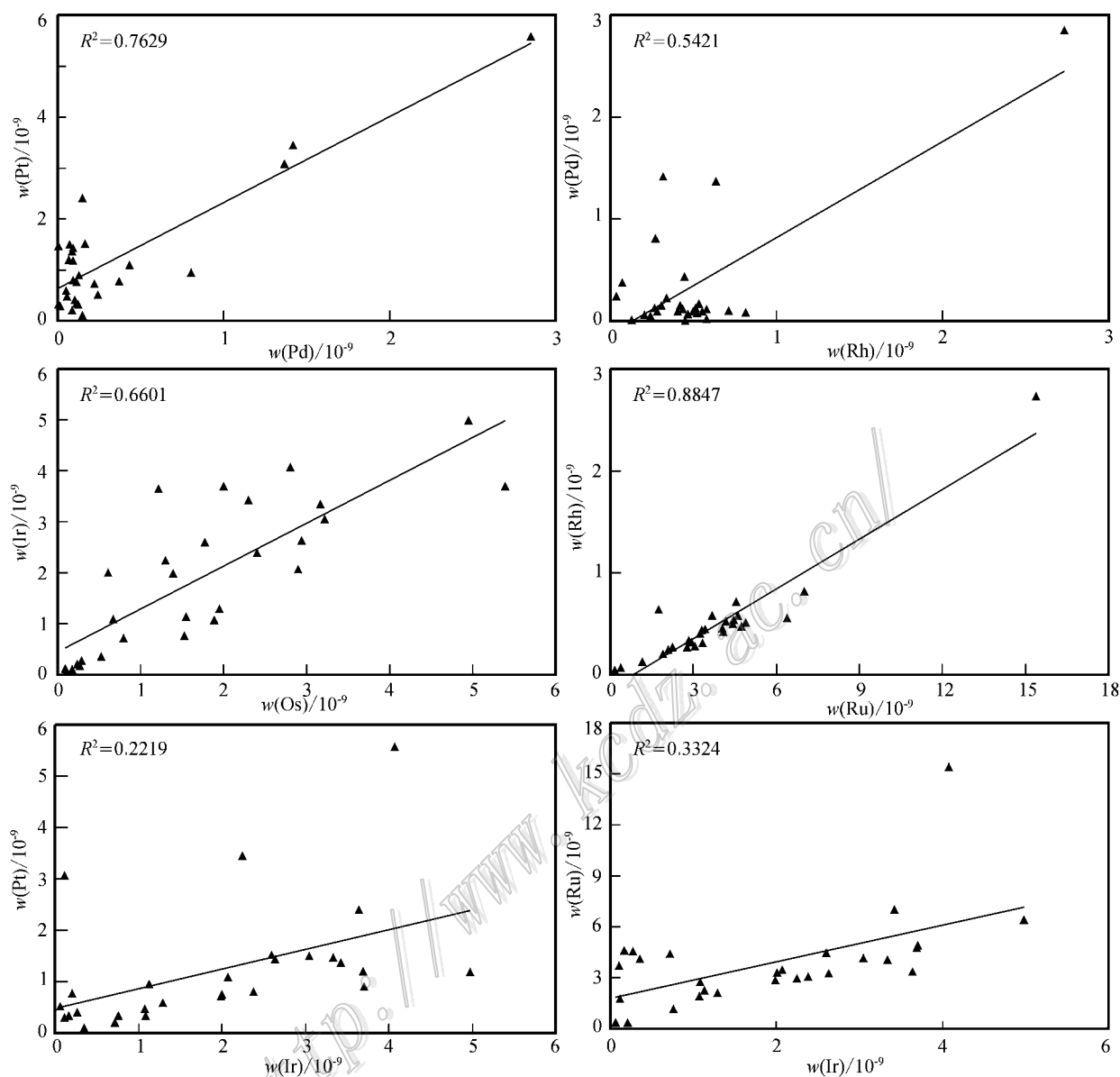


图 4 菜子园方辉橄榄岩样品铂族元素的相关性

Fig. 4 Correlations of PGEs for Caizi yuan harzburgite samples

按铂族元素熔点由高到低进行原始地幔标准化配分,做出的配分曲线可见,牛金树岩体总体上表现为负斜率的右倾曲线(图 5a),这种曲线类似于中国与蛇绿岩有关的豆荚状铬铁矿的配分模式(周美付等, 1994)。按照 Pt/Pt^* 同样的计算方法,计算出的 Ru/Ru^* 值均大于 1,平均值 2.76,说明 Ru 相对于其两侧的 Ir 和 Rh 都表现为正异常,与哀牢山蛇绿岩类似(孙晓明等, 2006),可能反映牛金树岩体中 Ru 以 RuS_2 形式赋存(Barnes et al., 1985)。

牛圈房岩体 12 个样品的 Os 、 Ir 、 Ru 、 Rh 、 Pt 、 Pd 和铂族元素总量 ΣPGE 的平均值分别为 $1.64 \times$

10^{-9} 、 2.02×10^{-9} 、 4.04×10^{-9} 、 0.53×10^{-9} 、 1.47×10^{-9} 、 0.51×10^{-9} 和 10.21×10^{-9} , 均低于原始地幔含量。 Pd/Ir 、 Pd/Ru 、 Pd/Rh 和 $(Pt + Pd)/(Os + Ir + Ru)$ 平均值分别为 0.38、0.19、1.32 和 0.37,也都小于原始地幔值和球粒陨石值,PPGE 亏损,IPGE 富集。12 个样品的 Pd/Pt 平均值为 0.37; Pt/Pt^* 平均值为 1.36, Pd 相对于 Pt 亏损。原始地幔标准化配分图也表现为明显的负斜率右倾的曲线(图 5b),绝大多数样品的 Pd 为明显低谷, Ru 为相对弱的正异常,与 Ru/Ru^* 值都大于 1(平均值为 1.48)相对应。

大田隘口岩体样品的和谐性较好,8 个样品的 Os、Ir、Ru、Rh、Pt、Pd 和铂族元素总量 Σ PGE 的平均值分别为 1.7×10^{-9} 、 1.94×10^{-9} 、 3.04×10^{-9} 、 0.37×10^{-9} 、 0.98×10^{-9} 、 1.08×10^{-9} 和 8.21×10^{-9} ,Pd/Ir、Pd/Ru、Pd/Rh 和 $(Pt + Pd)/(Os + Ir + Ru)$ 平均值分别为 0.58、0.26、1.18 和 0.45,也都较原始地幔和球粒陨石相应值低得多,反映了 PPGE 与 IPGE 明显分异,IPGE 富集,PPGE 亏损。Pd/Pt 平

均值为 0.24,也小于原始地幔值和球粒陨石值;Pd/Pt* 平均值为 1.18,大于原始地幔值和球粒陨石值,Pd 相对 Pt 也略亏损。原始地幔标准化配分也显示为负斜率的右倾曲线,Pd 表现为明显的低谷,Ru 呈弱的峰(图 5c) 8 个样品的 Ru/Ru* 平均值为 1.24。

2.3 Re-Os 同位素

本次对菜子园橄榄岩进行了较为详细的 Re-Os 同位素研究,分析结果见表 2。

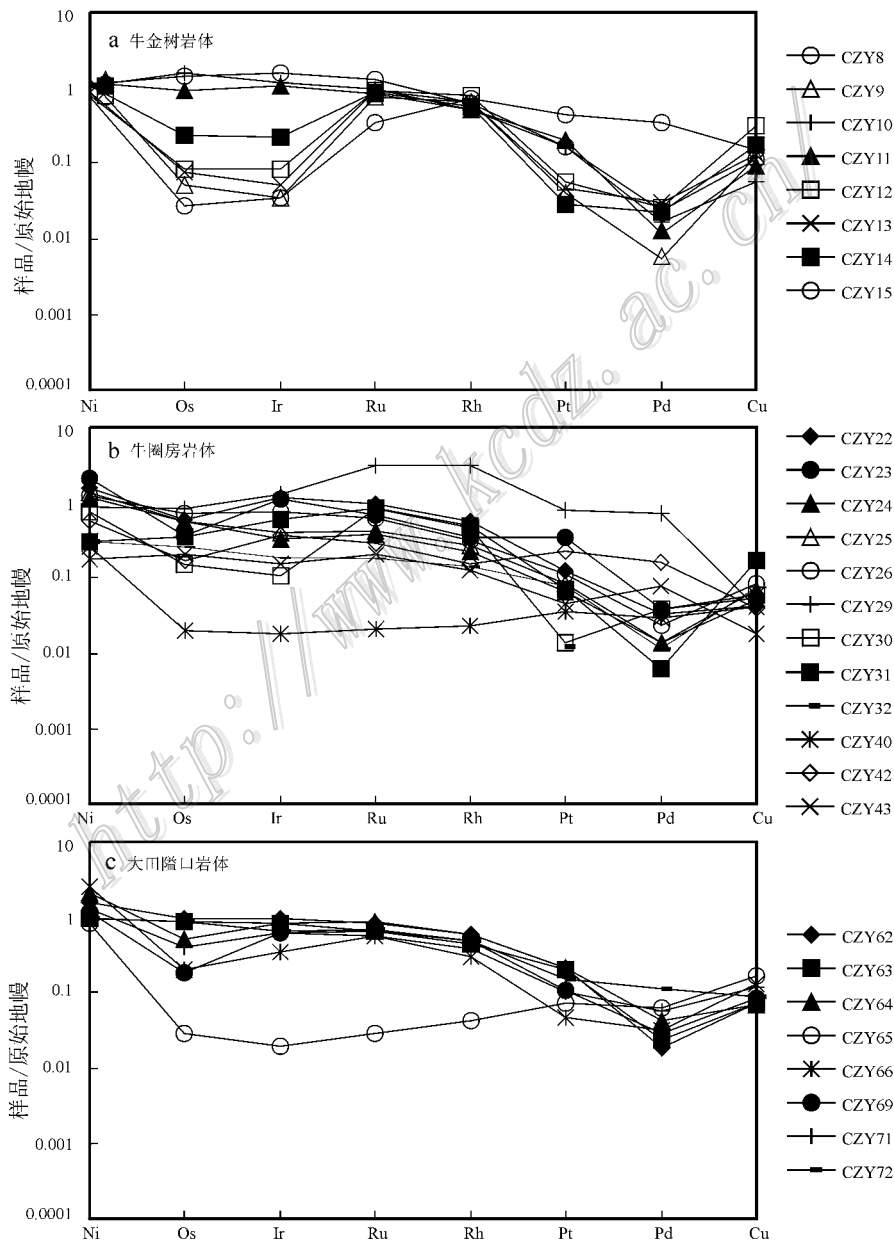


图 5 菜子园方辉橄榄岩铂族元素的原始地幔标准化配分模式图(原始地幔值据 McDonough et al. ,1995)
Fig. 5 Primitive mantle normalized patterns of PGE for Caiziyuan harzburgites(mantle normalized data after McDonough et al. , 1995)

表 2 菜子园橄榄岩的 Re-Os 同位素分析结果

Table 2 Analytical results of Re-Os isotopes for Caiziyuan peridotites

样号	$\mu(\text{Re})(\text{ng/g})$		$\mu(\text{普 Os})(\text{ng/g})$		$\mu(^{187}\text{Os})(\text{ng/g})$		$^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$		$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$		$\chi(\text{Os})$
	测定值	不确定度	测定值	不确定度	测定值	不确定度	测定值	不确定度	测定值	不确定度	
CZY8	0.03	0.001	0.05281	0.0007	0.0018	0.00007	2.718	0.066	0.2611	0.0103	58
CZY9	0.019	0	0.27589	0.00343	0.0057	0.0001	0.333	0.005	0.1576	0.0031	28
CZY13	0.021	0	0.29628	0.00254	0.0057	0.0001	0.345	0.004	0.1466	0.0012	18
CZY14	0.042	0.001	0.74542	0.01535	0.0126	0.0002	0.273	0.008	0.1295	0.0032	5
CZY15	0.018	0.001	4.81846	0.35506	0.0742	0.0051	0.018	0.001	0.1184	0.0118	2
CZY24	0.012	0	1.9123	0.02184	0.0283	0.0005	0.031	0.001	0.1138	0.0021	-2
CZY25	0.018	0.001	2.26155	0.02543	0.0348	0.0004	0.038	0.001	0.1181	0.0014	1
CZY29	0.03	0	2.7795	0.047	0.044	0.001	0.053	0.001	0.1217	0.0024	4
CZY30	0.033	0.001	0.5071	0.009	0.0094	0.0002	0.31	0.008	0.1432	0.0041	16
CZY26	0.031	0.007	2.36117	0.0211	0.0365	0.0005	0.064	0.013	0.1187	0.0014	1

测试单位：国家地质实验测试中心。

菜子园橄榄岩 Re-Os 数据表明,即使发生蛇纹石化,橄榄岩中的 Re-Os 体系封闭性仍然保持较好, Re 为中等不相容元素,由于岩石形成时含量过低,使得 Os 同位素比值变化很小,因此很难形成较好的等时线。但是通过 $\chi(\text{Os})$ 值可以看出(计算采用年龄 1.7 Ga 和 1.0 Ga 相差不大,本文计算采用 1.7 Ga 据菜子园附近的辉绿岩年龄,关俊雷等,2011),由于没有或很少的地壳物质加入, $\chi(\text{Os})$ 值都非常小。在 Re/Os-普 Os 图解(图 6)上,所有样品均分布在地幔包体及附近范围,说明菜子园橄榄岩直接来自地幔,与铂族元素地球化学显示的特征高度一致。

3 讨论

菜子园橄榄岩体整体表现为 PPGE 亏损,IPGE 富集, Pd/Ir 和 $(\text{Pt} + \text{Pd})/(\text{Os} + \text{Ir} + \text{Ru})$ 小于原始地幔和球粒陨石值。原始地幔标准化配分图(图 5)中,绝大多数样品为右倾的负斜率曲线,由于 Pd、Pt 呈较差的正相关关系,表明后期蚀变对菜子园橄榄岩 PGE 体系的扰动较大,尽管变质作用可能导致了橄榄岩中 Pd、Pt 的活化迁移,但对 Os、Ru 和 Rh 的影响相对较小。从图 5 可以看得出,如果不考虑 Pt 和 Pd,绝大多数样品从 Os、Ir、Ru 至 Rh 也同样是负斜率的配分模式,因此,蚀变、硅化等变质作用没有根本改变菜子园橄榄岩 PGE 配分图的趋势。菜子园不同于西南地区绝大多数由基性岩浆结晶分异的超基性岩体的 PGE 配分模式,如白马寨、金宝山和力马河岩体等(Wang et al., 2006; 陶琰等, 2007; Tao et al., 2007; 王生伟等, 2006; 2007; 2012),而是更具有典型造山带中地幔橄榄岩的配分模式。对比研究显示,菜子园橄榄岩的 PGE 配分模式与正常蛇绿岩底部的橄榄岩,如 Ronda、Beni Bousera 蛇绿岩中 $\omega(\text{CaO}) < 1.7\%$ 的亏损地幔橄榄岩、Troodos 蛇绿岩中铬铁矿岩层、加拿大 Thetford 蛇绿岩中地幔橄榄岩以及阿尔卑斯型橄榄岩、纯橄岩相似(Oshin et al., 1982; Barnes et al., 1985; Prichard et al., 1990; Gueddari et al., 1996),同时,也与中国哀牢山墨江地区蛇绿岩中地幔橄榄岩、煎茶岭蛇纹岩以及中国蛇绿岩型铬铁矿,如罗布莎和东巧铬铁矿非常相似(周美付等, 1994; Zhou et al., 1998; 王瑞廷等, 2005;

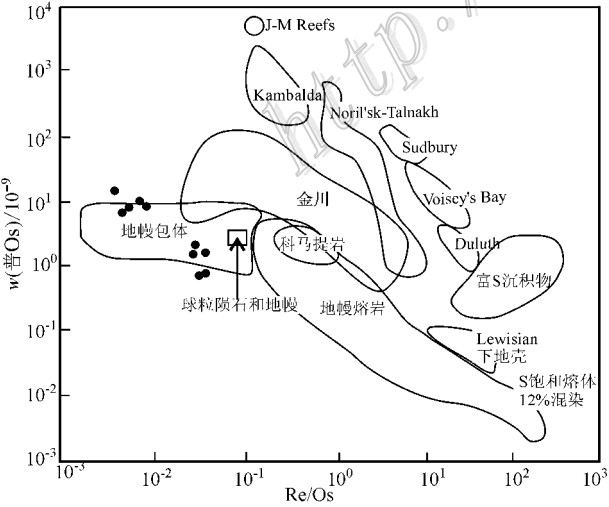


图 6 菜子园方辉橄榄岩的 Re/Os-普 Os 图解
(据 Lambert et al., 1999)

Fig. 6 Re/Os versus common Os of Caiziyuan harzburgite
(after Lambert et al., 1999)

孙晓明等,2006)。但菜子园橄榄岩 PGE 配分模式与西藏地区造山带中方辉橄榄岩差别较大(王志洪等,1999;喻亨祥等,2000;2001;夏斌等,2001;陈根文等,2002),也与国外的 Kempirsai、Bay of Island 蛇绿岩中方辉橄榄岩以及 Lanzo 尖晶石二辉橄榄岩(Edwards,1990;Lorand et al.,1993;Melcher et al.,1999)差别明显,上述地幔橄榄岩左倾的 PGE 配

分模式可能与区域性上地幔差异(Lorand et al.,1993;王志洪等,1999)或其经历的特殊地质过程有关,如流体/熔体的渗透、混合(Pattou et al.,1996;徐义刚等,1998;喻亨祥等,2000),而菜子园右倾的配分模式表明,其铂族元素体系主要受地幔部分熔融的控制。

在 Ni/Cu-Pd/Ir图(图7a)以及Cu/Ir-Ni/Pd图

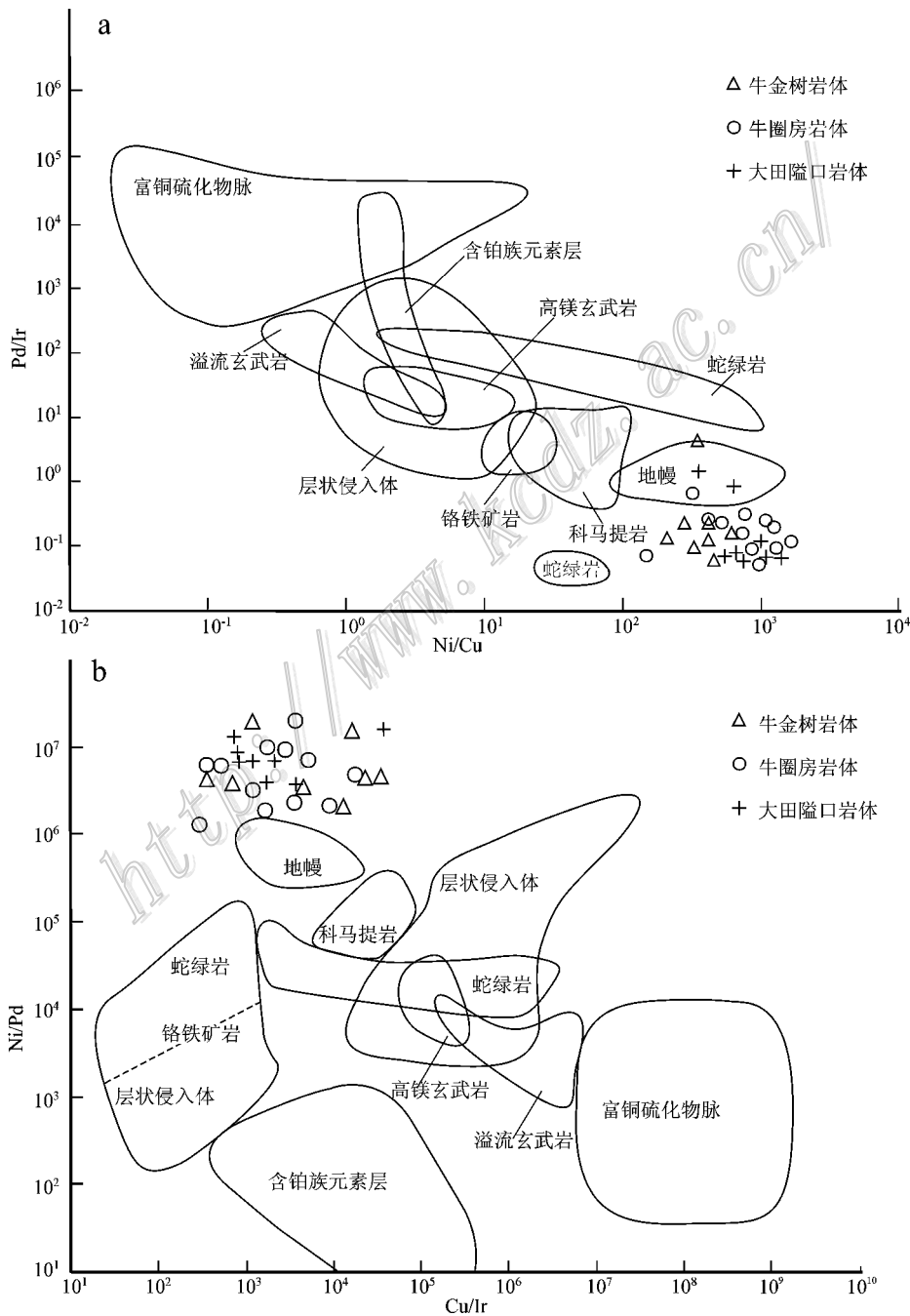


图 7 Ni/Cu-Pd/Ir 图解(a)及 Cu/Ir-Ni/Pd 图解(b)(据 Barnes,1990)

Fig. 7 Diagrams of Ni/Cu versus Pd/Ir(a) and Cu/Ir versus Ni/Pd(b) after Barnes,1990)

(图 7b)中,菜子园所有样品都落入地幔附近区域,反映菜子园方辉橄榄岩直接来自地幔,由于蚀变导致 Ir、Pd 的扰动,推测新鲜样品的 Pd/Ir 值更小,也就是说在 Ni/Cu-Pd/Ir 图中,菜子园实际位置应更靠近地幔和蛇绿岩区域。菜子园的 CaO 和 Al_2O_3 含量低,与 Ronda 和 Beni Bousera 蛇绿岩套中亏损地幔橄榄岩相似,也表明其为经过高度部分熔融后残留的亏损地幔。

菜子园方辉橄榄岩的铂族元素含量与中国及世界上多数蛇绿岩中橄榄岩等的含量相比都要低(王志洪等,1999;喻亨祥等,2000;夏斌等,2001;陈根文等,2002;孙晓明等,2006;Gueddari et al.,1996;Prichard et al.,1990;Oshin et al.,1982;Melcher et al.,1999;Edwards,1990;Lorand et al.,1993)。配分曲线图中,Ru 多表现为弱正异常,Ru/Ru* 值也都大于 1,且绝大多数样品的 Cu/Pd 值均大于原始地幔值。由于方辉橄榄岩和纯橄岩在蛇绿岩套中属地幔部分熔融后的残留体,PGE 在硫化物/硅酸盐中的分配系数一般都在 10^4 级(Fleet et al.,1996;Crocket et al.,1997),Morgan 等(1981)估算上地幔 25% 的部分熔融即可使地幔岩中富含 Pt 和 Pd 的硫化物溶解而进入硅酸盐熔体。因此,本区地幔早期较高部分熔融出的熔体中硫化物的强烈萃取、抽提作用可能是导致菜子园橄榄岩极低 PGE 的根本原因(图 8)这也许可以从相邻的东川地区辉绿岩中高的 PGE 含量(几十个 10^{-9})得到证明(王生伟等,2011)。

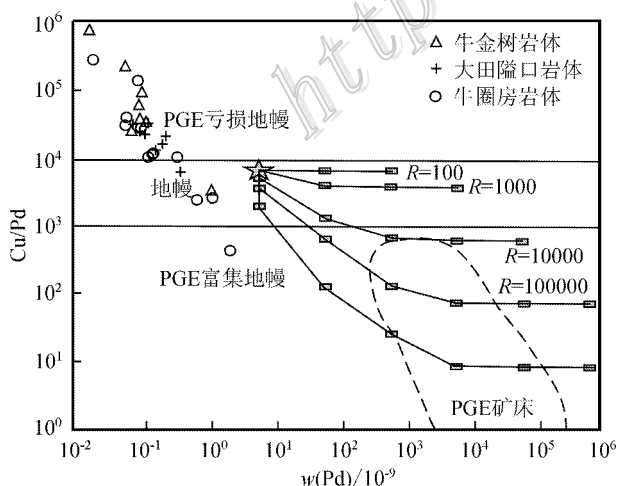


图 8 菜子园橄榄岩的 Pd-Cu/Pd 图解
(据 Barnes et al.,1993)

Fig. 8 Pd versus Cu/Pd diagram of Caizi Garden peridotite
(after Barnes et al.,1993)

多数情况下,Pd 与 Pt 性质相似并相伴产出,但菜子园 3 个岩体都呈现出 Pt 与 Pd 分异,Pt 相对于 Pd 富集,且 $\text{Pt}/\text{Pt}^* > 1$ 的特征,明显不同于西藏吉定蛇绿岩($\text{Pt}/\text{Pt}^* < 1$,夏斌等,2001)和哀牢山墨江地区蛇绿岩中橄榄岩(孙晓明等,2006)。岩石的轻度蚀变对 Pd 和 Ir 的影响较小(Crocket,2000),但在强烈热液活动中,Os、Ru、Rh、Ir、Pd、Pt 的活动性逐渐增加(Westland,1981),尤其 Pd 和 Pt 是 PGE 中更易受热液影响的元素,菜子园橄榄岩除蛇纹石化外,硅化作用也较明显,可能会导致 Pt、Pd 的迁移,同时也是 Pt、Pd 分异的重要原因,类似于黔西北、滇东北地区峨眉山中自然铜矿床的铂族元素体系(李厚民等,2005)。此外,前人研究发现,Pt 在合金/硫化物熔体间的分配系数约为 Pd 的 1000 倍(Fleet et al.,1999),在合金中,Pt 表现相容性,而在熔体中 Pd 表现不相容性。菜子园方辉橄榄岩 Pt 相对于 Pd 的富集,可能反映了上地幔部分熔融过程中,除了被熔体带走外,极少量的 Pt 以难熔合金的形式残留,而 Pd 相对于 Pt 更多被熔体带走,也可能导致菜子园方辉橄榄岩 Pt、Pd 的分异。

总之,地球化学显示菜子园为正常蛇绿岩套底部的方辉橄榄岩,前面提到早期的 1:20 万会理幅区域地质测量报告,将康滇地区中部菜子园-踩马水-麻塘断裂以北的淌塘组、力马河组、凤山营组和天宝山组(Pt_2)与南侧的因民组、落雪组、黑山组和青龙山组(Pt_{1-2})一并划入大的会理群中,由此产生的关于会理群和滇中昆阳群地层层序“正八组”与“倒八组”的争论持续了几十年(李希勳等,1984;吴懋德等,1990;范效仁等,1999;吴根耀,2006)。李复汉等(1988)将菜子园-麻塘断裂带以南的基底地层进行重新划分,建立了东川群;此后,刘肇昌(1990)提出,菜子园断裂可能是南、北 2 个地体的分界线;王康明等(2001)也认为本区岩浆岩组合具有准洋脊的特点,但他们均未提供有力的地球化学证据。本次研究表明,菜子园橄榄岩岩石化学、铂族元素和 Re-Os 同位素地球化学暗示其为典型蛇绿岩底部的方辉橄榄岩,在菜子园-踩马水-麻塘断裂系统东侧的麻塘断裂中出露了(1040.4 ± 6.1) Ma (MSDW=0.53, $n=18$)的高 SiO_2 (>70%) S 型重熔($\text{Mg}^\# < 10$)钾长花岗岩,地球化学表现为碰撞后的板内伸展环境(图 2)(王生伟等,2013),且在会理群顶部天宝山组中产出大量的约 1.0 Ga 的流纹岩-安山岩(耿元生等,2007;尹福光等,2012),因此,菜子园-踩马水-麻

塘断裂为一条缝合带,断裂两侧的元古宙基底地层原来不在一个块体,而是在中元古代末期拼贴在一起的。此外,会理群以北的石棉地区也分布了 1.0 Ga 左右的蛇绿岩(沈渭洲等,2002),因此,中元古代末期扬子地台西缘发生过较为普遍的造山运动,可能与各个独立分布的小古陆块汇聚、碰撞形成新元古代 Rodinia 超级大陆过程有关(柳永清等,2005)。

关于昆阳裂谷,潘杏南等(1985)认为是发生在 2.0 Ga 前的绿岩型裂谷;华仁民(1990)则认为昆阳裂谷为古元古代的拗拉谷,即没有发展为洋而中途夭折的裂谷,时代为 1.9~2.0 Ga;龚琳等(1996)则认为昆阳裂谷发生在中元古代晚期,发展成了洋盆,并在洋盆中沉积了东川群因民-青龙山组地层。在菜子园-踩马水-麻塘断裂带的南侧,东川群(因民组、落雪组、黑山组和青龙山组)不整合于汤丹群之上,从目前对东川群、会理群等基底的沉积相、时代和区内岩浆岩的研究来看,还没有证据显示古元古代晚期(~1.75 Ga)至中元古代早期(~1.4 Ga),昆阳裂谷演化成了小洋盆,早期应以陆内裂谷拉张为主,可能局限于形成断陷盆地,但可能有海水的沟通,在其中沉积同时代但不同相的东川群、河口群及大红山群,并伴随大规模的基性岩浆活动。地球化学性质表明菜子园橄榄岩为正常蛇绿岩底部的方辉橄榄岩,为古小洋盆中洋壳的残片,它为昆阳裂谷在中元古代晚期发展成为小洋盆提供了最关键的蛇绿岩证据,这对研究康滇地区古-中元古代地层年代格架、地层对比划分和早期区域地质演化历史等重大地质问题具有非常重要的意义,也进一步证明康滇地区的基底地层是由不同时代的小陆块在中元古代末期碰撞、拼贴导致陆壳增生,经历了类似于扬子地台东缘和华北地台基底的演化过程(吴昌华等,1998;李江海等,1999;Zhao,2001;赵国春等,2002;薛怀民等,2010)。

4 结 论

(1) 菜子园地区橄榄岩岩石化学具有低 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Na_2O 、 K_2O 和高 MgO 及 $\text{Mg}^\#$ 的特点,CIPW 计算显示,主要标准矿物组成为橄榄石和紫苏辉石(>90%),属镁质方辉橄榄岩。

(2) 菜子园橄榄岩的铂族元素无论是单个铂族元素还是总量(ΣPGE)均较低,低于目前已报道的大多数地幔橄榄岩,而 Ru/Ru^* 平均值都大于 1,表

明地幔早期较高部分熔融出的基性岩浆中硫化物的萃取、抽提作用可能是导致低铂族元素含量的主要原因。

(3) 区内橄榄岩的 PPGE 与 IPGE 发生了明显的分异,PPGE 明显亏损,IPGE 相对富集,原始地幔标准化配分模式均呈右倾的负斜率曲线,为典型地幔橄榄岩的配分模式,受地幔部分熔融的控制; Pt/Pt^* 平均值大于 1, Pd/Pt 值小于原始地幔值,后期强烈的变质作用(如硅化作用)可能是导致其 Pt 、 Pd 分异的主要原因。此外, Pd 以不相容元素的形式更多被地幔早期部分熔融的岩浆带走,而极少量的 Pt 以合金的形式残留可能是 Pt 、 Pd 分异的次要因素。

(4) 菜子园橄榄岩的 Re-Os 同位素体系封闭性较好,其 $\chi(\text{Os})$ 值较小,也显示其直接来自于地幔。

(5) 岩石化学、铂族元素、Re-Os 同位素地球化学显示,菜子园橄榄岩为正常蛇绿岩底部的方辉橄榄岩,为古小洋盆的残片,反映了中元古代中-晚期菜子园-麻塘断裂带北侧演化成为小洋盆,在其中沉积会理群,并在中元古代末期与南侧的东川群、汤丹群碰撞、拼贴,也进一步证明康滇地区的基底可能由不同时代的小陆块在中元古代末期碰撞、拼贴导致基底陆壳的增生。

志 谢 本文样品的测试工作得到了中国科学院广州地球化学研究所孙亚莉等老师的大力协助;论文写作过程中,香港大学的周美夫教授给予了宝贵建议,匿名审稿人提出了详细的修改意见,谨致谢忱!

参考文献/References

- 陈根文,夏 斌,梅厚钧,王国强,钟志洪,王 核,漆 亮. 2002. 西藏路曲蛇绿岩地幔橄榄岩的贵金属地球化学特征[J]. 地球化学,31(6):549-556.
- 陈智良,陈世瑜. 1987. 扬子地块西缘地质构造演化[M]. 重庆:重庆出版社. 1-172.
- 储雪蕾,孙 敏,周美夫. 2001. 化学地球动力学中的铂族元素地球化学[J]. 岩石学报,17(1):112-122.
- 储雪蕾,孙 敏,周美夫. 2002. 内蒙古林西大井铜多金属矿床矿石的铂族元素分布和物质来源[J]. 科学通报,47(6):457-461.
- 董云鹏,张国伟,杨 钊,赵 霞,马海勇,姚安平. 2007. 西秦岭武山 E-MORB 型蛇绿岩及相关火山岩地球化学[J]. 中国科学 D 辑,37(增刊):199-208.
- 杜利林,耿元生,杨崇辉,王新社,周喜文,任留东,王彦斌,杨铸生.

2007. 扬子地台西缘康定群的再认识:来自地球化学和年代学证据[J]. 地质学报, 81(11):1562-1577.
- 范效仁, 吴延之, 刘继顺, 李杏林. 1999. 滇中-川西昆阳群层序的古地磁学依据[J]. 桂林工学院学报, 19(1):19-27.
- 耿元生, 杨崇辉, 杜利林, 王新社, 任留东, 周喜文. 2007. 天宝山组形成的时代和形成环境——锆石 SHRIMP U-Pb 年龄和地球化学证据[J]. 地质论评, 53(4):556-562.
- 耿元生, 杨崇辉, 王新社, 杜利林, 任留东, 周喜文. 2008. 扬子地台西缘变质基底演化[M]. 北京:地质出版社. 1-215.
- 龚琳, 何毅特. 1996. 云南东川元古宙裂谷型铜矿[M]. 冶金工业出版社. 1-252.
- 关俊雷, 郑来林, 刘建辉, 孙志明, 陈万华. 2011. 四川会理县河口地区辉绿岩体的锆石 SHRIMP U-Pb 年龄及其地质意义[J]. 地质学报, 85(4):482-490.
- 吴昌华, 钟长汀. 1998. 华北陆台中段吕梁期的 SW-NE 向碰撞[J]. 前寒武纪研究进展, 21(3):28-50.
- 何高文, 孙晓明, 杨胜雄, 薛婷, 宋成兵, 石贵勇, 张美, 韩喜球. 2006. 东太平洋 CC 区多金属结核铂族元素(PGE)地球化学及其意义[J]. 矿床地质, 25(2):164-174.
- 华仁民. 1990. 论昆阳拗拉谷[J]. 地质学报, 4:289-301.
- 李春昱. 1963. “康滇地轴”地质构造发展历史初步研究[J]. 地质学报, 43(3):214-229.
- 李复汉, 覃嘉铭, 申玉连, 王福星, 周国富, 潘杏南, 李兴振. 1988. 康滇地区的前震旦系[M]. 重庆:重庆出版社. 1-396.
- 李厚民, 毛景文, 王登红, 陈毓川, 张长青, 许虹. 2005. 滇黔交界地区峨眉山玄武岩铜矿的 PGE 及微量元素特征[J]. 矿床地质, 24(3):285-291.
- 李江海, 穆剑. 1999. 我国境内格林威尔造山带的存在及其对元古代末期超大陆再造的制约[J]. 地质科学, 34(3):259-272.
- 李胜荣, 高振敏, 陈南生. 1994. 试论铂族元素地球化学示踪体系[J]. 矿物岩石地球化学通报, 1:36-37.
- 李希勃, 吴懋德, 段锦荪. 1984. 昆阳群层序及顶底问题[J]. 地质论评, 30(5):399-408.
- 李晓林, 柴之芳, 毛雪瑛. 1998. 铂族元素地球化学示踪研究——四川新街层状侵入岩体铂族元素地球化学特征[J]. 地球物理学报, 41(增刊):162-168.
- 刘肇昌. 1990. 地体构造与金属矿床[J]. 西南矿产地质, 4(4):89-95.
- 柳永清, 高林志, 刘燕学, 宋彪, 王宗秀. 2005. 徐淮地区新元古代初期镁铁质岩浆时间的锆石 U-Pb 定年[J]. 科学通报, 50(22):2514-2521.
- 潘杏南, 赵济湘, 张选阳, 郑海翔, 杨暹和, 周国富, 陶大理. 1985. 康滇构造与裂谷作用[M]. 重庆:重庆出版社. 1-298.
- 沈渭洲, 徐士进, 高剑峰, 杨铸生, 杨七文. 2002. 四川石棉蛇绿岩套的 Sm-Nd 年龄及 Nd-Sr 同位素特征[J]. 科学通报, 47(20):1592-1595.
- 沈渭洲, 高剑峰, 徐士进, 李惠民, 周国庆, 杨铸生, 杨七文. 2003. 四川石棉蛇绿岩的地球化学特征及其构造意义[J]. 地质论评, 49(1):17-27.
- 孙晓明, 熊德信, 王生伟, 石贵勇, 翟伟. 2006. 云南哀牢山金矿带墨江金镍矿床铂族元素(PGE)地球化学及其对矿床成因的制约[J]. 矿床地质, 25(4):438-446.
- 孙志明, 尹福光, 关俊雷, 刘建辉, 李军敏, 耿全如, 王立全. 2009. 云南东川地区昆阳群黑山组凝灰岩锆石 SHRIMP U-Pb 年龄及其地层学意义[J]. 地质通报, 28(7):896-900.
- 陶琰, 胡瑞忠, 漆亮, 罗泰义. 2007. 四川力马河镁铁-超镁铁质岩体的地球化学特征及成岩成矿分析[J]. 岩石学报, 23(11):2785-2800.
- 王东兵, 孙志明, 尹福光, 王立全, 王保弟, 张万平. 2012. 扬子地块西缘河口群的时代:来自火山岩锆石 LA-ICP-MS U-Pb 年龄的证据[J]. 地层学杂志, 36(3):82-87.
- 王康明, 阚泽忠. 2001. 扬子地台西缘对 Rodinia 形成期地质响应[J]. 华南地质与矿产, 4:22-27.
- 王瑞廷, 毛景文, 赫英, 汤中立, 王东升, 任小华. 2005. 煎茶岭硫化镍矿床的铂族元素地球化学特征及其意义[J]. 岩石学报, 21(1):219-226.
- 王生伟, 孙晓明, 石贵勇, 熊德信, 翟伟. 2006. 云南白马寨铜镍硫化物矿床铂族元素地球化学及其对矿床成因的制约[J]. 地质学报, 80(9):1474-1486.
- 王生伟, 孙晓明, 石贵勇, 熊德信, 翟伟. 2007. 云南金宝山和白马寨铜镍硫化物矿床铂族元素(PGE)地球化学的差异及其成因意义[J]. 地质学报, 81(1):94-108.
- 王生伟, 孙晓明, 周邦国, 石贵勇, 熊德信, 翟伟, 马东, 任静. 2009. 峨眉山玄武岩中岩浆硫化物矿床 Cu/Pd 和 Cu/Pt 比值差异及意义[J]. 矿床地质, 28(增刊):49-66.
- 王生伟, 蒋小芳, 廖震文, 于远山, 张海, 周邦国, 王子正, 李永灿, 杨波, 郭阳, 侯林, 陆生林. 2011. 扬子地台西缘基底成矿作用及找矿方向研究成果报告[R].
- 王生伟, 孙晓明, 廖震文, 周邦国, 罗茂金, 郭阳, 蒋小芳, 朱华平, 马东, 沈战武. 2012. 云南金宝山铂钯矿床铂族元素地球化学及找矿意义[J]. 矿床地质, 31(6):1259-1276.
- 王生伟, 廖震文, 孙晓明, 周邦国, 郭阳, 蒋小芳, 朱华平, 孙志明, 罗茂金, 马东, 沈战武, 张海. 2013. 会东菜园子花岗岩的年龄、地球化学——扬子地台西缘格林威尔造山运动的机制探讨[J]. 地质学报, 87(1):55-70.
- 王志洪, 侯景林, 李继亮, 陈海泓. 1999. 西昆仑库地蛇绿岩铂族元素初步研究[J]. 科学通报, 44(15):1676-1680.
- 吴根耀. 2006. 从关键地质事件看华南的前寒武系划分[J]. 地层学杂志, 30(3):271-286.
- 吴懋德, 段锦荪, 宋学良. 1990. 云南昆阳群地质[M]. 昆明:云南科技出版社. 1-265.
- 夏斌, 陈根文, 梅厚钧, 郭令智, 肖序常. 2001. 西藏吉定蛇绿岩铂族元素地球化学及其对地幔过程的制约[J]. 中国科学(D辑), 31(7):578-585.

- 许成,黄智龙,刘丛强,翟世奎,李文博,管涛. 2003. 铂族元素地球化学研究评述[J]. 地学前缘, 10(4):520-528.
- 徐继峰,于学元,李献华,张本仁,韩吟文. 2000. 秦岭勉略带中鞍山蛇绿杂岩的地球化学——古洋壳碎片的证据及意义[J]. 地质学报, 74(1):39-50.
- 徐义刚, Orberger B, Reeves S J. 1998. 上地幔铂族元素的分异——吉林汪清橄榄岩包体提供的证据[J]. 中国科学 D 辑, 28(3):201-207.
- 薛怀民,马芳,宋永勤,谢亚平. 2010. 江南造山带东段新元古代花岗岩组合的年代学和地球化学:对扬子与华夏地块拼合时间与过程的约束[J]. 岩石学报, 26(11):3215-3244.
- 尹福光,孙志明,任光明,王东兵. 2012. 上扬子陆块西南缘早-中元古代造山运动的地质记录[J]. 地质学报, 86(12):1917-1932.
- 喻亨祥,夏斌,梅厚钧,郭令智,漆亮,涂湘林. 2000. 西藏大竹卡蛇绿岩中地幔橄榄岩铂族元素分布特征[J]. 科学通报, 45(33):2446-2452.
- 喻亨祥,夏斌,梅厚钧,漆亮,涂湘林. 2001. 西藏日喀则地区地幔方辉橄榄岩的铂族元素[J]. 桂林工学院报, 21(1):42-47.
- 张传恒,高林志,武振杰,史晓颖,闫全人,李大建. 2007. 滇中昆阳群凝灰岩锆石 SHRIMP U-Pb 年龄:华南格林威而期造山的证据[J]. 科学通报, 52(7):818-824.
- 赵国春,孙敏, Wilde S A. 2002. 早-中元古代 Columbia 超级大陆研究进展[J]. 科学通报, 47(18):1361-1364.
- 周邦国,王生伟,孙晓明,廖震文,郭阳,蒋小芳,朱华平,罗茂金,孙志明,马东,沈战武,张海. 2012. 云南东川望厂组熔结凝灰岩锆石的 SHRIMP U-Pb 年龄及其地质意义[J]. 地质论评, 58(2):359-367.
- 周家云,毛景文,刘飞燕,谭洪旗,沈冰,朱志敏,陈家彪,罗丽萍,周雄,王越. 2011. 扬子地台西缘河口群纳长岩锆石 SHRIMP 年龄及岩石地球化学特征[J]. 矿物岩石, 31(3):66-73.
- 周美付,白文吉. 1994. 中国铬铁矿的铂族元素分布特征[J]. 矿物学报, 14(2):157-163.
- 周名魁,刘俨然. 1988. 西昌-滇中地区地质构造特征及地史演化[M]. 重庆:重庆出版社. 1-198.
- Barnes S J, Naldrett A J and Gorton M P. 1985. The origin of the fractionation of platinum-group elements in terrestrial magmas[J]. Chemical Geology, 53:303-323.
- Barnes S J and Naldrett A J. 1987. Fractionation of the platinum-group elements and gold in some komatiites of the Abitibi greenstone belt, Northern Ontario[J]. Econ. Geol., 82(1):165-183.
- Barnes S J. 1990. The use of metal ratios in prospecting for platinum-group element deposits in mafic and ultramafic intrusions[J]. Journal of Geochemical Exploration, 37:91-99.
- Barnes S J, Couture J F and Sawyer E W. 1993. Nickel-copper occurrences in the Belletre-Angliers belt of the Pontiac subprovince and the use of Cu/Pd ratios in interpreting platinum-group element distributions[J]. Econ. Geol., 88:1402-1418.
- Chai G and Naldrett A J. 1992. Characteristics of Ni-Cu-PGE mineralization and genesis of the Jinchuan deposit, Northwest China[J]. Econ. Geol., 87:1475-1495.
- Crocket J H, Fleet M E and Stone W E. 1997. Implications of composition for experimental partitioning of platinum-group elements and gold between sulfide liquid and basalt melt: The significance of nickel content[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 61(19):4139-4149.
- Crocket J H. 2000. PGE in fresh basalt, hydrothermal alteration products, and volcanic incrustations of Kilauea volcano, Hawaii[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 64:1791-1807.
- Edwards S J. 1990. Harzburgites and refractory melts in the Lewis Hill massif, Bay of Islands ophiolite complex: The base- and Precious-metal story[J]. Canadian Mineralogist, 28:579-594.
- Fleet M E and Stone W E. 1991. Partitioning of platinum-group elements in the Fe-Ni-S system and their fractionation in nature[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 55:245-253.
- Fleet M E, Crocket J H and Stone W E. 1996. Partitioning of platinum group elements (Os, Ir, Pt, Pd) and gold between sulfide liquid and basalt melt[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 60:2397-2412.
- Fleet M E, Crocket J H and Lin M H. 1999. Laboratory partitioning of platinum group elements and gold with application to magmatic sulfide-PGE deposits[J]. Lithos, 47:127-142.
- Garuti G, Fershtater G and Bea F. 1997. Platinum-group elements as petrological indicator in mafic-ultramafic complexes of the central and southern Urals: Preliminary results[J]. Tectonophysics, 276:181-194.
- Greentree M R and Li Z X. 2008. The oldest known rocks in southwestern China: SHRIMP U-Pb magmatic crystallisation age and detrital provenance analysis of the Paleoproterozoic Dahongshan Group[J]. Journal of Asian Earth Sciences, 33(5-6):289-302.
- Gueddari K, Piboule M and Amosee J. 1996. Differentiation of platinum-group elements (PGE) and of gold during partial melting of peridotites in the lherzolitic massifs of the Betico-Rifean range (Ronda and Beni Bousera)[J]. Chemical Geology, 134:181-197.
- Jiang S Y, Yang J H, Ling H F, Feng H Z, Chen Y Q and Chen J H. 2003. Re-Os isotopes and PGE geochemistry of black shales and intercalated Ni-Mo polymetallic sulfide bed from the Lower Cambrian Niutitang Formation, South China[J]. Progress in Natural Sciences, 13(10):788-794.
- Lambert D D, Foster J G and Frick L R. 1999. Re-Os isotope systematics of the Voisey's Bay Ni-Cu-Co magmatic ore system, Labrador, Canada[J]. Lithos, 47:869-888.
- Lorand J P. 1989. Abundance and distribution of Cu-Fe-Ni sulfides, sulfur, copper and platinum-group elements in orogenic type spinel lherzolite massifs of Ariège (Northeastern Pyrenees, France)[J]. Earth and Planetary Science Letters, 93:50-64.

- Lorand J P, Keays R R and Bodinier J L. 1993. Copper and noble metal enrichments across the lithosphere-asthenosphere boundary of the mantle diapir: Evidence from the Lanzo lherzolite massif [J]. *Journal of Petrology*, 34: 1110-1140.
- Maier W D and Barnes S J. 2004. Pt/Pd and Pd/Ir ratios in mantle-derived magmas: A possible role for mantle metasomatism [J]. *South African Journal of Geology*, 107: 333-340.
- McDonough W F and Sun S S. 1995. The composition of the earth [J]. *Chemical Geology*, 120: 223-230.
- Melcher F, Grum W and Thalhammer T V. 1999. The giant chromite deposits at Kemporsai, Urals: Constraints from trace element (PGE, REE) and isotope data [J]. *Mineralium Deposita*, 34: 250-272.
- Morgan J W, Wandless G A and Petrie R K. 1981. Composition of the earth's upper mantle—I. Siderophile trace elements in ultramafic nodules [J]. *Tectonophysics*, 75: 47-67.
- Naldrett A J and Duke M. 1980. Platinum metals in magmatic sulfide ores [J]. *Science*, 208: 1417-1424.
- Naldrett A J. 1981. Nickel sulfides deposits: Classification, composition and genesis [J]. *Econ. Geol.*, 75: 628-685.
- Naldrett A J, Asia M and Krstic S. 2000. The composition of mineralization at the Voisey's Bay Ni-Cu sulfide deposit, with special reference to Platinum group elements [J]. *Econ. Geol.*, 95(4): 845-865.
- Oshin J O and Crocket J H. 1982. Noble metals in Thetford Mines ophiolites, Quebec, Canada, Part I: Distribution of gold, iridium, platinum, and palladium in the ultramafic and gabbroic rocks [J]. *Econ. Geol.*, 77: 1556-1570.
- Pasava J, Barnes S and Vyma A. 2003. The use of mantle normalization and metal ratios in the identification of the sources of platinum-group elements in various metal-rich black shales [J]. *Mineralium Deposita*, 38: 775-783.
- Pasava J, Vyma A, Petersen S and Herzig P. 2004. PGE distribution in massive sulfides from the PACMANUS hydrothermal field, eastern Manus basin, Papua New Guinea: Implications for PGE enrichment in some ancient volcanogenic massive sulfide deposits [J]. *Mineralium Deposita*, 39: 784-792.
- Pattou L, Lorand J P and Gors M. 1996. Non-chondritic platinum-group element ratios in the Earth's mantle [J]. *Nature*, 379: 712-715.
- Prichard H M and Lord R A. 1990. Platinum and palladium in the Troodos ophiolite complex, Cyprus [J]. *Canadian Mineralogist*, 28: 607-617.
- Sun Y L, Chu Z Y, Sun M and Xia X P. 2009. An improved Fe-Ni sulfide fire assay method for determination of Re, platinum group elements, and Os isotopic ratios by inductively coupled plasma and negative thermal ionization-mass spectrometry [J]. *Applied Spectroscopy*, 63: 1232-1237.
- Tao Y, Li C S, Hu R Z, Ripley E M, Du A D and Zhong H. 2007. Petrogenesis of the Pt-Pd mineralized Jinbaoshan ultramafic intrusion in the Permian Emeishan Large Igneous Province, SW China [J]. *Contribution to Mineralogy and Petrology*, 153: 321-337.
- Wang C Y and Zhou M F. 2006. Genesis of the Permian Baimazhai magmatic Ni-Cu (PGE) sulfide deposit, Yunnan, SW China [J]. *Mineralium Deposita*, 41: 771-783.
- Westland A D. 1981. Inorganic chemistry of the platinum group elements [J]. *Can. Inst. Metall. Spec. Iss.*, 23: 5-18.
- Zhao G C. 2001. Palaeoproterozoic assembly of the north China craton [J]. *Geol. Mag.*, 138: 87-91.
- Zhao X F, Zhou M F, Li J W, Sun M, Gao J F, Sun W H and Yang J H. 2010. Late Paleoproterozoic to early Mesoproterozoic Dongchuan Group in Yunnan, SW China: Implications for tectonic evolution of the Yangtze Block [J]. *Precambrian Research*, 182: 57-69.
- Zhou M F, Sun M, Keays R R and Kerrich R W. 1998. Controls on platinum-group elemental distributions of podiform chromitites: A case study of high-Cr and high-Al chromitites from Chinese orogenic belts [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62: 677-688.
- Zhou M F, Yan D P, Kennedy A K, Li Y Q and Ding J. 2002. SHRIMP U-Pb zircon geochronological and geochemical evidence for Neoproterozoic arc-magmatism along the western margin of the Yangtze block, south China [J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 196: 51-57.