

阜新中生代火山岩的铂族元素特征

——以碱锅和乌拉哈达为例

刘庆^{1,2}, 侯泉林^{1,2}, 周新华², 张宏福², 谢烈文²

(1. 中国科学院研究生院, 北京 100049; 2. 中国科学院地质与地球物理研究所, 北京 100029)

摘要: 采用镍钨火试金法结合 ICP-MS 分析了碱锅玄武岩和乌拉哈达高镁安山岩样品中的 Ir、Ru、Rh、Pt 和 Pd 的含量。原始地幔标准化后的 PGE 分布模式呈正斜率型, Pd/Ir 值高于相应的地幔比值, 表明铂族元素发生了分异, 这是由于在部分熔融过程中, Ir 存在于地幔矿物相尖晶石和合金中, 而 Pd 赋存于硫化物中造成的, 乌拉哈达高镁安山岩中的铂族元素还可能在结晶分异过程中受到先期结晶的矿物相和合金的影响。阜新火山岩 Pt 的负异常可能是包含 Pt 的金属合金残留在地幔中造成。

关键词: 铂族元素; 玄武岩; 高镁安山岩; 部分熔融; 结晶分异

中图分类号: P588.14; P595

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2006)01-0033-07

The distribution of platinum-group elements in Mesozoic volcanic lavas from Fuxin: A case study of Jianguo and Wulahada

LIU Qing^{1,2}, HOU Quan-lin^{1,2}, ZHOU Xin-hua², ZHANG Hong-fu² and XIE Lie-wen²

(1. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 2. Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China)

Abstract: The contents of such platinum-group elements as Ir, Ru, Rh, Pt and Pd in Jianguo basalts and Wulahada Mg-high andesites were determined using ICP-MS after a nickel sulfide fire assay preconcentration. They display positive slope in the mantle-normalized pattern. The Pd/Ir values higher than those of the primitive mantle suggest the fractionation of PGE in Fuxin volcanic rocks. PGE fractionation in the basalts is attributed to the fact that Ir can be potentially fractionated in spinel and alloys but Pd resides in sulfides during partial melting. The PGE in Wulahada Mg-high andesites might be affected by the phases separated from earlier melts during fractionation. The negative Pt anomaly in Fuxin volcanic rocks probably results from Fe-Pt alloys residing in the mantle.

Key words: platinum-group elements; basalts; Mg-high andesite; partial melting; fractionation

铂族元素(PGE, Platinum group element)是一组相关的亲硫、亲铁元素, 包括 Os、Ir、Ru、Rh、Pt 和 Pd。根据熔融温度可将 PGE 分为两组: IPGE(熔融温度 > 2 000°C, Os、Ir 和 Ru)和 PPGE(熔融温度

< 2 000°C, Rh、Pt 和 Pd)。最近, 有关玄武岩样品的研究结果显示(Fryer and Greenough, 1992; Brüggemann *et al.*, 1993; Barnes and Picard, 1993; Barnes and Francis, 1995; Greenough and Fryer, 1995; Vogel and

收稿日期: 2005-03-11; 修订日期: 2005-06-30

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40334043, 40234050), 国家自然科学基金委员会杰出青年科学基金资助项目(40225009)

作者简介: 刘庆(1976-), 女, 博士生, 地球化学专业, E-mail: liuqing@mail.igcas.ac.cn

Keays, 1997; 张成江等, 1998; 储雪蕾等, 1999; Philipp *et al.*, 2001; Momme *et al.*, 2002), 玄武质岩浆以其 PGE 含量低且变化大而区别于 PGE 含量较高、相对变化较小的科马提质岩浆 (Brüggmann *et al.*, 1987; Dowling and Hill, 1992; Puchtel and Humayun, 2000), 这表明玄武质岩浆中 PGE 的分布受部分熔融程度、硅酸盐、氧化物、硫化物和(或)铂族矿物的分异及源区的不均一性所影响 (Maier *et al.*, 2003)。由于 PGE 各自存在于不同的地幔相中, 具有不同的地球化学行为, 在地质过程中可以发生分异, 所以可用来辨别诸如地幔的部分熔融、岩浆的结晶分异等过程 (Barnes *et al.*, 1988)。本文在前人对阜新中生代火山岩主、微量元素和同位素分析的基础上, 报道样品中的铂族元素分析数据, 同时结合前人的分析资料, 试图从岩浆演化过程对这些元素的分布规律和化学行为进行解释。

1 阜新火山岩产出的地质背景和地球化学特征

阜新位于辽宁西部, 地处华北克拉通太古宙冀鲁辽古陆核的北缘, 结晶基底之上发育一套中上元

古代和古生代沉积盖层。自中生代以来(尤其是侏罗纪—白垩纪), 该区构造运动和岩浆活动异常强烈, 是我国东部印支—燕山运动的重要组成部分, 中生代火山岩主要分布在由岩石圈伸展形成的一系列以北东向为主的中生代沉积盆地中(陈义贤等, 1997; 张宏福等, 2003)(图 1)。早白垩世阜新组顶部存在一期基性火山活动, 以中心式喷发为主, 该期火山喷发产物绝大部分已剥蚀殆尽, 仅在局部地区残留一些火山通道相(张宏福等, 2003), 如阜新碱锅玄武岩分布于阜新组的厚层杂色砂岩—砂砾岩中, 其喷发年龄约为 100.4 Ma (K-Ar 年龄, 张宏福等, 2003)。碱锅玄武岩为灰黑色, 致密块状构造, 柱状节理发育, 柱体多为典型的六棱柱或五棱柱, 直径多在 10~20 cm, 玄武岩中含少量地幔橄榄岩捕虏体, 橄揽岩包体小(多在 1~4 cm), 主要为尖晶石—二辉橄揽岩(张宏福等, 2003)。乌拉哈达高镁安山岩出露在阜新—义县盆地中的义县组, 邻近碱锅玄武岩, 喷发时间为 142 Ma, 岩石为灰黑色, 致密块状, 无柱状解理, 斑状结构, 斑晶为自形的橄揽石(张宏福等, 2003)。

据张宏福等(2003)的研究, 华北北缘中生代的碱锅玄武岩贫硅富碱, 镁含量中等($MgO = 8.1\%$

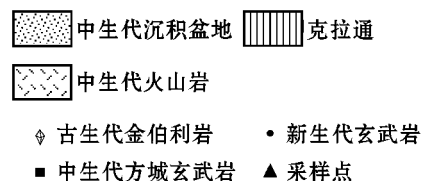
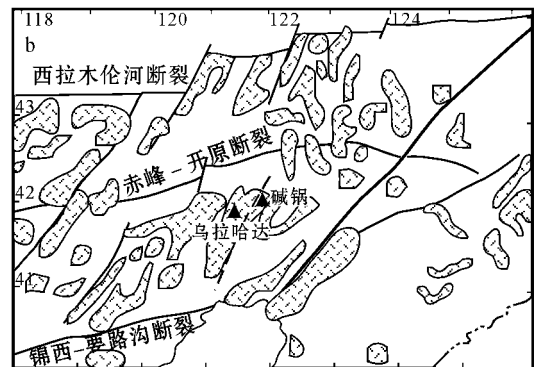
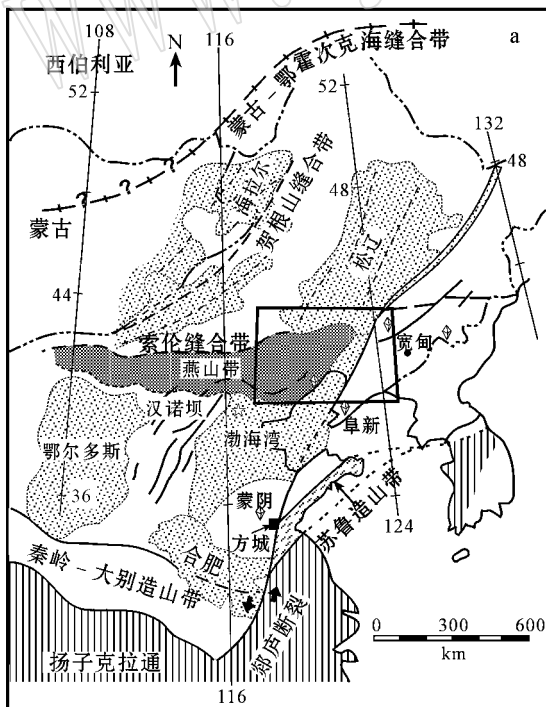


图 1 华北克拉通及其周边地区地质简图(a)和阜新火山岩采样点分布(b)(引自 Zhang *et al.*, 2003)

Fig. 1 Simplified geological map of the North China craton and its surrounding areas (a) and schematic illustration for the distribution of Fuxin volcanic fields (b) (after Zhang *et al.*, 2003)

~8.4%) 属碱性玄武岩。在微量元素组成上, 碱锅玄武岩中等程度地富集轻稀土元素[(La/Yb)_N = 12.2~12.6] 和大离子亲石元素(Cs, Ba, Rb, Sr, U, Th), Sc, Cr, Ni 等相容元素含量高, Y 和 Pb 含量低, 不亏损高场强元素(Nb, Ta, Zr, Hf, Ti)。碱锅玄武岩具有低的 Sr 同位素初始比值(<0.704) 和高的 Nd 初始比值($\epsilon_{Nd} = 4.4 \sim 4.8$), 在 $\epsilon_{Nd} - (^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})$ 图中, 落在洋岛玄武岩和大洋中脊玄武岩的共同区。碱锅玄武岩的($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$) 接近 18, 接近大洋中脊玄武岩区($^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$) 相对低于($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$), 分布在 NHRL 附近或以下, 而($^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$) 相对($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$) 富集。根据这些地球化学特征, 张宏福等(2003) 推断碱锅玄武岩起源于亏损的软流圈地幔, 为未分异的近原始岩浆, 其镁镍含量和 Sr-Nd-Pb 同位素组成可以作为亏损地幔端员使用。

Zhang 等(2003) 研究发现, 乌拉哈达高镁安山岩具有高的 MgO (Mg[#] ≈ 67) 和 SiO₂ 含量(>52.5%), 低的 Al₂O₃、TiO₂ 和碱含量, 属于高镁玄武质安山岩。微量元素除 Cs、Pb 外含量大多很低($\Sigma\text{REE} < 128 \mu\text{g/g}$), 富集 LILE 和 LREE[(La/Yb)_N = 11.5~12.6], Ti、Nb 和 Ta 略显负异常, Pb 和 Sr 显示正异常。其 Sr、Nd 同位素组成变化范围较小, 具中等程度的 Sr 和低的 Nd 同位素($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) = 0.7057~0.7058, $\epsilon_{Nd} = -6 \sim -7$], Pb 同位素比值极低[($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$) < 17, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 80.3 \sim 100.7$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = -2.5 \sim -5.3$)。根据乌拉哈达高镁安山岩的不相容元素和 Sr-Nd-Pb 同位素特征, Zhang 等(2003) 认为它是由具有 EM1 同位素特征的、受古蒙古洋俯冲改造过的难熔岩石圈地幔在中生代的碰撞和随后的岩石圈减薄过程中发生减压熔融形成的。

2 样品中铂族元素的分析方法

样品中铂族元素采用镍钨火试金法结合 ICP-MS 测定, 化学处理在中国科学院地质与地球物理研究所岩石圈构造演化开放实验室的贵金属实验室完成, 具体操作如下: 取火山岩样品的新鲜部分在玛瑙研钵中磨至 200 目以下, 称取 15 g 全岩粉末样品(<200 目), 与 20 g 硼酸锂、10 g 碳酸钠、2 g 羰基镍粉、2 g 硫粉和一定量的二氧化硅充分混合均匀, 在试金炉内高温(1150℃) 熔融 2 h 后取出镍扣, 用 6 mol/L

盐酸将其溶解完全, 加入 1 mg/mL 的碲溶液 2 mL 和 1 mol/L 的 SnCl₂ 溶液 4 mL 进行共沉淀, 抽滤, 将沉淀用 2.5 mL 的王水溶解, 加入内标铟和铱并稀释到 50 mL 待测。样品中铂族元素的测试在国家地质实验测试中心的 TJA Pro Excel 型 ICP-MS 上完成, 选用的同位素为: ¹⁹³Ir、¹⁰¹Ru、¹⁰³Rh、¹⁹⁵Pt 和 ¹⁰⁵Pd。实验方法的检测限是通过在 TJA Pro Excel 型 ICP-MS 上连续测定所选用的同位素 11 次, 由空白溶液的 3 倍标准偏差计算得到。仪器检测限、方法的检测限、流程空白及国家标样 GBW07290(橄榄石)、GBW07291(辉石橄榄岩) 和国际标样 WGB1(辉长岩) 的测试结果、标准偏差列于表 1。

表 1 PGE 数据分析评价参数 ng/g
Table 1 Parameters describing analytical quality of PGE data

	Ir	Ru	Rh	Pt	Pd
仪器检测限	0.0003	0.0012	0.0016	0.075	0.0032
方法检测限	0.0024	0.0086	0.0048	0.082	0.043
流程空白	0.009	0.023	0.006	0.32	0.76
GBW07290 测定值 ¹⁾	5.50	13.8	1.11	6.76	3.40
GBW07290 参考值	4.3±0.28	14.8±1.87	1.3±0.21	6.4±0.4	4.6±0.29
GBW07291 测定值 ¹⁾	6.14	1.39	4.57	57.6	77.8
GBW07291 参考值	4.7±0.65	2.5±0.15	4.3±0.52	58±2.19	60±4.05
WGB1 测定值 ²⁾	0.21	0.14	0.29	6.3	13.6
WGB1 参考值	0.33±0.17	0.3*	0.32±0.21	6.1±1.6	13.9±2.1
RSD%	2.70	3.14	1.97	3.05	3.0

注: 1) 为 3 份平行样测得结果的平均值; 2) 为 5 份平行样测得结果的平均值; * : 报告的值(informational value)。参考值来源: GBW07290 和 GBW07291 来源于标准物质证书(样品编号为 GBW07288-GBW07294), 定值时间为 1996 年 10 月; WGB-1 来源于 CCRMP(Canadian Certified Reference Materials Project), 定值时间为 1997 年 8 月。

3 阜新火山岩的铂族元素特征

阜新火山岩的 PGE 含量大致为地幔的 1%~10%(表 2), 在铂族元素地幔标准化图中均为正斜率, 同一地点的岩石具有相似的模式(图 2)。比较两地火山岩中的铂族元素可看出, 碱锅碱性玄武岩的 Ir、Ru 值相对较高, Pt、Pd 值相对较低, 两者 Rh 值相当, 两地火山岩中 Pd 相对于 Ir 的富集程度不同, 乌拉哈达高镁安山岩的 Pd/Ir 值高达 21.3~21.6, 碱锅玄武岩的 Pd/Ir 值仅为 2.6~4.4, 但均高于相应的地幔比值(1.2)。

总之, 阜新火山岩中的铂族元素具有以下两个

表 2 阜新火山岩部分主量元素($w_B/\%$)、微量元素($\mu\text{g/g}$)和铂族元素(ng/g)含量

Table 2 Major elements ($w_B/\%$), trace elements ($\mu\text{g/g}$) and PGE (ng/g) data of Fuxin volcanic rocks

	碱钙碱性玄武岩		乌拉哈达高镁安山岩	
	JG-01	JG-07	WLHD-01	WLHD-04
MgO	8.31	8.39	8.06	8.28
TiO ₂	2.92	2.95	1.11	1.09
Cr	616	611	784.2	750.7
Ni	162	169	179.8	181.6
Ir	0.09	0.08	0.03	0.02
Ru	0.15	0.16	0.05	0.04
Rh	0.18	0.17	0.20	0.12
Pt	0.12	0.13	0.70	0.49
Pd	0.40	0.22	0.68	0.52
Pd/Ir	4.43	2.63	21.25	21.63
Pt/Pd	0.31	0.59	1.02	0.94

主量、微量元素数据据 Zhang *et al.*, 2003, PGE 数据为本次在国家地质实验测试中心测定。

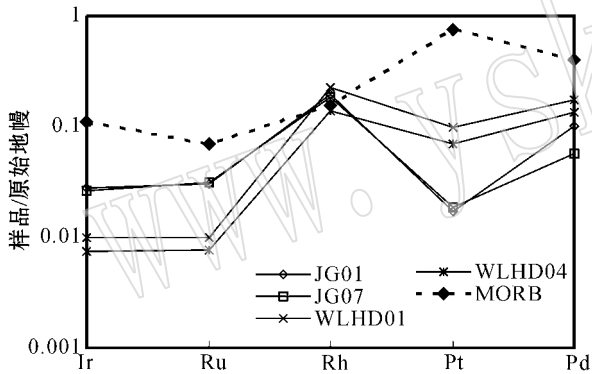


图 2 阜新火山岩的铂族元素原始地幔标准化分布模式 (原始地幔值据 McDonough and Sun, 1995)

Fig. 2 Mantle-normalized platinum-group element patterns (PGE) of Fuxin volcanic rock (primitive mantle data from McDonough and Sun, 1995)

重要的地球化学特征: IPGE 和 PPGE 之间发生了分异 (高于地幔的 Pd/Ir 值); Pt 相对于相邻的 Rh 和 Pd 亏损。下文将从岩浆的演化来探讨这种特征形成的可能原因。

4 讨论

4.1 阜新火山岩中铂族元素的分异作用

Pd 和 Ir 是铂族元素中地球化学性质差别较大的元素,常被分别当作是 PPGE 和 IPGE 的代表元素,其比值常被用来判断 IPGE 和 PPGE 的分异程度。阜新火山岩均具有高于地幔的 Pd/Ir 值,表明 PGE 发生了分异作用, Barnes 等 (1985) 认为造成

PGE 分异的可能原因是部分熔融和分异结晶作用,下文从这两个方面进行探讨。

根据平衡部分熔融模式,假设 Ir、Pd (IPGE 和 PPGE 的代表元素) 均残留在地幔硫化物中,对 PGE 分异的主要制约因素是它们在硫化物和硅酸盐中的分配系数 ($D^{\text{sul/sil}}$)。然而大量的实验研究证明 $D_{\text{Ir}}^{\text{sul/sil}}$ 和 $D_{\text{Pd}}^{\text{sul/sil}}$ 在同一数量级 (Stone *et al.*, 1990; Fleet *et al.*, 1991; Crocket *et al.*, 1992; Bezmen *et al.*, 1994), 即这不可能造成 PGE 的明显分异。因此,所有的 PGE 均位于地幔硫化物相中的假设并不能解释阜新火山岩中 PGE 的分异特征。Barnes 等 (1985) 用 Ir 在地幔部分熔融过程中存在于非硫化物相来解释 MORB 中较高的 Pd/Ir 值,这些非硫化物相可能是橄榄石 (Brüggemann *et al.*, 1987; Zhou *et al.*, 1994), 尖晶石或铬铁矿 (Agiorgitis and Wolf, 1978; Oshin and Crocket, 1982; Capobianco *et al.*, 1994) 以及难熔的合金 (Mitchell and Keays, 1981; Ballhaus and Ryan, 1995; Walker *et al.*, 1996), 在此可借鉴来分析阜新火山岩中 PGE 的分异行为。

一些学者最近对玄武岩、科马提岩和尖晶石橄榄岩中橄榄石的 Os、Re 和 PGE 研究以及 PGE 在橄榄石-熔体中的分配实验研究均表明,橄榄石对幔源岩石中 IPGE 的影响甚小 (Handler and Bennett, 1999; Rehkämper *et al.*, 1999; Puchtel and Humayum, 2001; Bennett *et al.*, 2002; Burton *et al.*, 2002; Brennan *et al.*, 2003; Puchtel and Humayum, 2004; Righter *et al.*, 2004)。Rehkämper 等 (1999) 通过对玄武岩和科马提岩中 PGE 的研究认为,在地幔部分熔融过程中, Ir 在单斜辉石和斜方辉石中的相容性不足以导致所观察到的 PGE 的分异,但是在尖晶石或合金中的相容性却可以使 PGE 强烈分异。Righter 等 (2004) 的实验结果也显示 Ir 和 Ru 相容于尖晶石 ($D_{\text{Ir}}^{\text{sp/melt}} = 5 \sim 22\,000$, $D_{\text{Ru}}^{\text{sp/melt}} = 76 \sim 1\,143$), 而 Pd 在尖晶石中不相容 ($D_{\text{Pd}}^{\text{sp/melt}} = 0.14$), 而且同一地点火山岩中 Ir 与 Ni、Cr 均呈正相关 (表 2), 这说明尖晶石是控制阜新玄武岩中 Ir 分布的重要因素。这与该区中生代玄武岩中携带的橄榄岩捕虏体中无石榴石、其岩石学特征指示此时的岩石圈地幔主要以尖晶石二辉橄榄岩为主的结论相吻合 (许文良等, 1999)。

研究发现,在铂族元素球粒陨石标准化模式图中,碱性玄武岩和金伯利岩中未亏损的尖晶石二辉橄榄岩包体为平坦的配分模式,而高度亏损的残留

地幔岩如方辉橄榄岩和纯橄岩则为负斜率模式 (Barnes *et al.*, 1985), 这说明 PGE 在地幔部分熔融过程中的行为随其寄主相的变化而不同, Pd 在地幔中的寄主相主要是粒间的富 Cu 硫化物 (Maier *et al.*, 2003), 而 IPGE 的寄主相可能是难熔的合金 (Os、Ir 和 Ru-碱金属合金; Page and Talkington, 1984; Barnes *et al.*, 1985; Rudashevskiy, 1987) 和硅酸盐中的一硫化物固熔体 (Lorand *et al.*, 1999; Lorand and Alard, 2001; Luguët *et al.*, 2001)。因此, 地幔相对低程度熔融产生的熔体中富集寄主相为中间态固熔体的 Cu、Pt 和 Pd, 而相对高程度部分熔融产生的熔体中 IPGE 的含量较高 (科马提岩), 因其寄主相为一硫化物固熔体和/或合金。Rehämper 等 (1999) 指出, 在部分熔融过程中, 虽然能够达到铁镍硫化物熔融的温度, 但是硫化物液体并不一定溶解于硅酸盐中, 若有不溶的硫化物液体出现, 其影响类似于残留相。即在地幔发生部分熔融过程中, 硫化物溶解, 其中的 PPGE 能完全进入熔体, 而 Os-Ir 合金和一硫化物固熔体很少溶解, 仅极少的 IPGE 进入熔体而造成 PGE 发生分异。因此, 合金的存在也可能造成阜新火山岩中 PGE 的分异。

铂族元素具有高的熔点和 $K_{\text{Sul/Sil}}^{\text{Sul/Sil}}$ 值, 因此从岩浆中结晶出来的时间较早, 尤其是 IPGE, 虽然 PPGE 可能在熔体中存留的时间稍长, 但是硅酸盐相分异结晶过程中一旦硫化物达到饱和, PPGE 就会迅速从熔体中离开, 这可以解释为何 Ir、Ru 常与橄榄石和铬铁矿等堆晶矿物共生, 而 Pt、Pd 常与硫化物相共生 (Brüggemann *et al.*, 1987; Prichard *et al.*, 1994)。微粒的 Os-Ir 合金可悬浮于地幔部分熔融形成的新生岩浆中, 它在岩浆结晶分异过程中可被硅酸盐和氧化物相捕获而随之结晶, 造成 IPGE 发生分异 (Keays, 1995)。此外, 在玄武质岩浆结晶过程中, PGE 和一些非亲石元素可以形成微粒的金属集合体, 这些集合体可以在氧化物、硅酸盐和硫化物中呈包裹体出现, 且 Os、Ir 较 Rh、Pd 更易形成集合体 (Tredoux *et al.*, 1995)。因此, Pd 易进入熔体中而与 IPGE 发生分离, 由此熔体形成的岩石具有较高的 Pd/Ir 值。

对于乌拉哈达高镁安山岩而言, 它经历过地幔的部分熔融作用和岩浆的结晶分异作用, 除了部分熔融过程中 PPGE 和 IPGE 因进入不同的矿物相发生分异作用之外, 乌拉哈达高镁安山岩中 Ir 的分配可能还与岩浆结晶分异过程中, 磁铁矿和尖晶石等

矿物的分离结晶有关。同时, 高熔点的 IPGE 在岩浆结晶过程中可能以合金形式进入先期形成的矿物中亦不可排除, 因此, 与未发生结晶分异作用的碱锅火山岩相比, 乌拉哈达高镁安山岩具有相对较低的 IPGE、较高的 PPGE 含量和 Pd/Ir 值。

4.2 阜新火山岩中 Pt 的亏损

Pt 属于不相容的 PPGE 组, 在镁铁质硅酸盐岩浆中显示较高的溶解度, 在结晶过程的早期, Pt 与 Pd、Rh 存在于硅酸盐熔体中直至作为 PPGE 载体的不混熔的硫化物液体出现。但是, 对 Pt 在纯橄岩矿化和共生的砂矿中的矿物学研究表明, Pt 可以合金 (主要是 Pt-Fe 和 Pt-Ir) 的形式与 Ir-Os 合金一起沉淀 (Betehtin, 1961; Razin, 1976; Volchenko *et al.*, 1995)。在 Merensky 硫化物中发现存在 Os、Ir 和 Pt 的显微包体, 表明 PGE 在硅酸盐中还可以多相金属集合体出现 (Ballhaus *et al.*, 1994; Ballhaus and Sylvester, 1997)。有实验研究指出, 在地幔中的 Ir-Os-Ru 相的分异常伴随着 Fe-Pt 合金的沉淀, 而 Pd 仍残留在熔体之中 (Fleet *et al.*, 1991; Borisov and Palme, 1997)。Amosse 等 (1990) 的实验显示, 在 1430°C 和 FMQ 缓冲剂下, Pt 在镁铁质熔体中的溶解性与 f_{O_2} 负相关, 与 f_{S_2} 正相关, 当 $f_{\text{S}_2} = 0$, f_{O_2} 满足铬铁矿从玄武质熔体中沉淀出去的条件时, 可形成 Pt-Fe 合金 (Hill and Roeder, 1974)。基于此, Tist (1994) 将 Condoto 条带状杂岩体纯橄岩中 Pt-Fe 合金的结晶归因于迅速降压引起 f_{O_2} 的突然增加, 使体系进入 PGE 合金-橄榄石-铬铁矿稳定区域。Urals 条带状超镁铁质杂岩体也可以用这种解释, 并且 Pt 类似于 Ir 和 Os 的相容行为可能是由于低的 f_{S_2} 和高的 f_{O_2} 条件, 导致了合金的形成。对 Fe-Ni-S 体系中 PGE 在合金和硫化物中的分配实验研究显示 (Fleet and Stone, 1991), Os-Ir-Pt 更具亲铁性而富集于合金相中, 而 Rh-Pd 分配于共存的硫化物中。

在铂族元素的原始地幔标准化图 (图 2) 上, 碱锅碱性玄武岩和乌拉哈达高镁安山岩均显示 Pt 亏损的特征, 对 Pt 与其他 PPGE 的脱耦现象的解释, 需要硅酸盐岩浆中 Pt 溶解度的突然减小, 这可能是由于抽取的熔体使难熔的 Pt-Fe 合金残留在残余地幔中造成的。实验证明, Pt 在合金/硫化物熔体的分配系数是 Pd 的 1000 倍 (Fleet and Stone, 1991), 所以在合金和硫化物共存时, Pt 和 Pd 因优先进入不同的载体而发生分异, 在这种情况下, Pt 进入合金, 而

Pd-Cu 以硫化物的形式进入熔体,合金因其较高的比重而从熔浆中分离出来并留在地幔中,而熔体在硫达到饱和之前就已脱离地幔,由此熔体形成的岩石显示 Pt 亏损。

在岩石圈地幔样品中,Pt 主要寄存于 Pt 合金中(Lorand *et al.*, 1999; Alard *et al.*, 2000),Pt 合金在有挥发份存在的岩石圈地幔中比在相对“干”的软流圈地幔中更易熔,因此岩石圈地幔部分熔融产生的岩浆较软流圈产生的岩浆具有相对较高的 Pt/Pd 值,这可以用来判断玄武质岩浆中的岩石圈的组分。Maier 等(2003)的研究表明,MORB 的 Pt/Pd 值为 0.59~0.70,而来自 Bushveld、Dominion、Hekpoort 和 Soutpansberg 的玄武岩因含有岩石圈地幔成分而具相对较高的 Pt/Pd 值(1.01~1.71)。因此,PGE 的特征也表明具有低 Pt/Pd 值(0.3~0.59)的碱锅玄武岩来自软流圈地幔,而具有高 Pt/Pd 值(0.94~1.02)的乌拉哈达玄武岩含有岩石圈地幔成分,与 Zhang 等(2003)的研究结论一致。

5 结论

本文探讨了阜新火山岩成岩过程中铂族元素的地球化学行为,揭示了影响 PGE 分布的岩浆过程,可得出如下结论:

(1) 阜新火山岩中铂族元素的分异可能是在地幔部分熔融过程中,Ir 存在于非硫化物相尖晶石和合金,而 Pd 赋存于硫化物中造成的;其中乌拉哈达高镁安山岩 PGE 的分异还受结晶分异过程中先期结晶的矿物相和合金共同作用。

(2) 阜新火山岩中 Pt 的负异常可能是包含 Pt 的金属合金残留在地幔中造成的,Pt/Pd 值的差别显示碱锅火山岩来自软流圈地幔,乌拉哈达高镁安山岩含岩石圈地幔成分,与同位素数据相吻合。

致谢 本文所测样品均由张宏福研究员提供,何红蓼老师和吕彩芬老师指导了测试工作,审稿人对初稿进行了认真的审阅和指导,在此一并表示诚挚的谢意。本工作受国家自然科学基金(40334043, 40234050)和国家自然科学基金委杰出青年科学基金(40225009)资助。

References

Agiorgitis G and Wolf R. 1978. Aspects of osmium, ruthenium and irid-

ium contents in some Greek chromites[J]. *Chem. Geol.*, 23: 267~272.

Ballhaus C and Ryan C G. 1995. Platinum-group elements in the Merensky reef. I. PGE in solid solution in base metal sulfides and the down-temperature equilibration history of Merensky ores[J]. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 122: 241~251.

Barnes S J, Boyd R and Korneliussen A. 1988. 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[A]. Prichard H M, Bowles J W, Potts P. *Geo-Platinum 87* C]. Amsterdam: Elsevier, 113~143.

Barnes S J and Francis D. 1995. The distribution of platinum-group elements, nickel, copper, and gold in the Muskox layered intrusion, Northwest Territories, Canada[J]. *Econ. Geol.*, 90: 135~154.

Barnes S J and Picard C P. 1993. 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*, 57: 79~87.

Barnes S, Naldrett A J and Gorton M P. 1985. The Origin of the fractionation of platinum-group elements in terrestrial magmas[J]. *Chem. Geol.*, 53: 303~323.

Benett V C, Nutman A P and Esat T M. 2002. Constraints on mantle evolution from ¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os isotopic compositions of Archean ultramafic rocks from southern West Greenland (3.8Ga) and Western Australia (3.46Ga)[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66: 2615~2630.

Bezmen N I, Asif M and Brugmann G E. 1994. Distribution of Pd, Rh, Ru, Ir, Os, and Au between sulfide and silicate melts[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58: 1251~1260.

Brenan J M, McDonough W F and Dalpe C. 2003. Experimental constraints on the partitioning of rhenium and some platinum-group elements between olivine and silicate melt[J]. *Earth Planet. Sci. Lett.* 212: 135~150.

Brügmann G E, Arndt N T, Hofmann A W, *et al.* 1987. Noble metal abundances in komatiite suites from Alexo, Ontario, and Gorgona Island, Columbia[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51: 2159~2169.

Brügmann G E, Naldrett A J, Asif M, *et al.* 1993. Siderophile and chalcophile metals as tracers of the evolution of the Siberian Trap in the Noril'sk region, Russia[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57: 2001~2018.

Burton K W, Gannou A, Birch J L, *et al.* 2002. The compatibility of rhenium and osmium in natural olivine and their behavior during mantle melting and basalt genesis[J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 198: 63~76.

Capobianco C J, Hervig R L and Darke M J. 1994. Experiments on Ru, Rh and Pd compatibility for magnetite and hematite solid solutions crystallized from silicate melts[J]. *Chemical Geology*, 113: 23~44.

Chen Yixian, Chen Wenji, Zhou Xinhua, *et al.* 1997. Liaoxi and Adjacent Mesozoic Volcanics—chronology, Geochemistry and Tectonic Setting[M]. Beijing: The Seismological Press, 1~279 (in Chinese).

Chu Xuelei, Li Xiaolin, Xu Jiuhua, *et al.* 1999. Patterns of platinum-group elements in mantle peridotite, granulite xenoliths and basalt in Hannuoba[J]. *Chinese Science Bulletin*, 44(8): 859~863 (in Chinese).

Crocket J H, Fleet M E and Stone W E. 1992. Experimental partition-

- ing of osmium, iridium, and gold between basalt melt and sulfide liquid at 1300°C [J]. Australian Journal of Earth Sciences, 39 : 427~432.
- Dowling S E and Hill R. 1992. The distribution of PGE in fractionated Archean komatiites, Western and Central Ultramafic Units, Mt Keith region, Western Australia [J]. Aust J Earth Sci., 39 : 349~363.
- 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.
- Fryer B J and Greenough J D. 1992. Evidence for mantle heterogeneity from platinum-group-element abundances in Indian Ocean basalts [J]. Can. J Earth Sci., 29 : 2 329~2 340.
- Greenough J D and Fryer B J. 1995. Behaviour of the platinum-group elements during differentiation of the North Mountain Basalt, Nova Scotia [J]. Can Mineral., 33 : 153~163.
- Handler R M and Bennett V C. 1999. Behaviour of platinum-group elements in the subcontinental mantle of eastern Australia during variable metasomatism and melt depletion [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 63(21) : 3 597~3 618.
- Keays R R. 1995. The role of komatiitic and picritic magmatism and S-saturation in the formation of ore deposit [J]. Lithos, 34 : 1~18.
- Maier W D, Barnes S J and Marsh J S. 2003. The concentrations of the noble metals in Southern African flood-type basalts and MORB : implications for petrogenesis and magmatic sulphide exploration [J]. Contrib. Mineral. Petrol., 146 : 44~61.
- McDonough W F and Sun S S. 1995. The composition of the earth [J]. Chem. Geol., 120 : 223~253.
- Mitchell R H and Keays R R. 1981. Abundance and distribution of gold, palladium and iridium in some spinel and garnet lherzolites : implication for the nature and origin of precious metal rich intergranular component in the upper mantle [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 45 : 2 425~2 445.
- Momme P, Tegner C, Brooks C K, *et al.* 2002. The behaviour of platinum-group elements in basalts from the East Greenland rifted margin [J]. Contrib. Mineral. Petrol., 143(2) : 133~153.
- Oshin I 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 : 1 556~1 570.
- Philipp H, Eckhardt J D and Puchelt H. 2001. Platinum-group elements (PGE) in basalts of the seaward-dipping reflector sequence, SE Greenland Coast [J]. Journal of Petrology, 42(2) : 407~432.
- Prichard H M, Ixer R A, Lord R A, *et al.* 1994. Assemblages of platinum-group minerals and sulphides in silicate lithologies and chromite-rich rocks within the Shetland ophiolite [J]. Canadian Mineralogist, 32(2) : 271~294.
- Puchtel I S, Humayun M, Campbell A J, *et al.* 2004. Platinum group element geochemistry of Komatiites from the Alexo and Pyke Hill areas, Ontario, Canada [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 68(6) : 1 361~1 383.
- Puchtel I S and Humayun M. 2001. PGE fractionation in a komatiitic basalt lava lake [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 65 : 2 979~2 993.
- Puchtel I and Humayun M. 2000. Platinum group elements in Kotomuksha komatiites and basalts : Implications for oceanic crust recycling and core-mantle interaction [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 24 : 4 227~4 242.
- Rehkämper M, Halliday A N, Fitton J G, *et al.* 1999. Ir, Ru, Pt, and Pd in komatiites : New constraints for the geochemical behavior of the platinum-group elements in the mantle [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 63(22) : 3 915~3 934.
- Righter K, Campbell A J & Humayun M. 2004. Partitioning of Ru, Rh, Pd, Re, Ir and Au between Cr-bearing spinel, olivine, pyroxene and silicate melts [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 68(4) : 867~880.
- Stone W E, Crocket J H and Fleet M E. 1990. Partitioning of palladium, iridium, platinum, and gold between sulfide liquid and basaltic melt at 1200°C [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 54 : 2 341~2 344.
- Tredoux M, Lindsay N M, Davies G, *et al.* 1995. The fractionation of platinum-group elements in magmatic systems, with the suggestion of a novel causal mechanism [J]. S. Afr. J. Geol., 98 : 157~167.
- Vogel D C and Keays R R. 1997. The petrogenesis and platinum-group element geochemistry of the Newer Volcanic Province, Victoria, Australia [J]. Chemical Geology, 136 : 181~204.
- Wallker R J, Hanski E and Vuollo J. 1996. The Os isotopic composition of Proterozoic upper mantle : evidence for chondritic upper mantle from Outokumpu ophiolite, Finland [J]. Earth Planet Sci. Lett., 141 : 161~173.
- Zhang Chengjiang and Li Xiaolin. 1998. Geochemical characteristics of platinum group elements in Emeishan [J]. Acta Petrologica Sinica, 14(3) : 299~304. (in Chinese with English abstract).
- Zhang H F, Sun M, Zhou X H, *et al.* 2003. Secular evolution of the lithosphere beneath the eastern North China Craton : evidence from Mesozoic basalts and high-Mg andesites [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 67 : 4 374~4 387.
- Zhang Hongfu and Zheng Jianping. 2003. Geochemical characteristics and petrogenesis of Mesozoic basalts from the North China Craton : A case study in Fuxin, Liaoning Province [J]. Chinese Science Bulletin, 48 : 603~609 (in Chinese).
- Zhou M F. 1994. PGE distribution in 2.7 Ga layered komatiite flows from the Belingwe greenstone belt, Zimbabwe [J]. Chem. Geol., 118 : 155~172.

附中文参考文献

- 陈义贤, 陈文寄, 周新华, 等. 1997. 辽西及其邻区中生代火山岩——年代学、地球化学和构造背景 [M]. 北京 : 地震出版社, 1~129.
- 储雪蕾, 李晓林, 徐九华, 等. 1999. 汉诺坝玄武岩及其地幔橄榄岩、麻粒岩捕虏体的 PGE 分布特征 [J]. 科学通报, 44 : 859~863.
- 张成江, 李晓林. 1998. 峨眉山玄武岩的铂族元素地球化学特征 [J]. 岩石学报, 14(3) : 299~304.
- 张宏福, 郑建平. 2003. 华北中生代玄武岩的地球化学特征与岩石成因 : 以辽宁阜新为例 [J]. 科学通报, 48 : 603~609.