矿物岩石地球化学通报
Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry
Vol. 22 No. 1, 2003 Jan.

• 综述•

亲铁元素异常——后增薄层模型

朱　丹[1,2], 高振敏[1], 罗泰义[1], 李晓彪[1], 柏　坚[3], 普传杰[4]

1. 中国科学院 地球化学研究所 矿床地球化学开放实验室, 贵州贵阳 550002;

2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039; 3. 云南地质科学研究所, 云南 昆明 650011; 4. 云南省黄金公司, 云南 昆明 650000

摘　要: 地幔中铂族元素丰度是基于地球形成理论所得计算值的两三百倍, 无论是地幔中还是球粒陨石中, 铂族元素之间的比值是相近的; 对于这一现象有很多解释, 其中被普遍接受的是: 地核形成后(核幔分异完成后), 大约占现在地球质量0.5%~1%的球粒陨石物质加入地幔, 即可造成现在地幔中的铂族元素在丰度与比值方面的特征, 这就是后增薄层模型(Late-veneer model)。但是, 这一模型受到很多地幔样品铂族元素具非球粒陨石比值和高压下Co、Ni亲铁性测定结果的挑战。最近的地幔橄榄岩各相铂族元素精确测定、高压下Pt、Pd金属相与硅酸盐分配系数的测定, 以及Re-Os同位素的研究都支持后增薄层模型。

关　键　词: 铂族元素; 亲铁元素; 后增薄层模型; 地幔; 橄榄岩

中图分类号: R578.1+2　　文献标识码: A　　文章编号: 1007-2802(2003)01-0065-04

地球科学家发现, 一些难以解决的地质问题与地外事件联系起来时, 常常可以获得满意的解释, 如地球-月球起源、生命的起源、进化和灭绝、气候变化、海进海退, 磁极和大陆漂移等等; 这种研究方法是有逻辑性的, 因为地球本身就是由撞击和吸积众多星子增生而成的, 所以在研究一些复杂的地质难题时, 不管是在地球早期(撞击频繁)还是晚期(撞击相对不频繁), 地外撞击因素是不能忽略的。现今地球化学研究争议最多的是亲铁元素在地幔中的异常分配。早在1922年, 戈尔德施密特将元素分为亲铁元素、亲铜元素、亲石元素和亲气元素。其中Ni、Co、Mo、W、P为中度亲铁元素, Ga、Cu、Sn、P为挥发性的中度亲铁元素, 铂族元素Os、Ir、Pt、Au、Rh、Ru、Re、Pd为强亲铁元素[1,2]。对于地球的早期演化历史, 强亲铁元素特征能够提供特有的线索和信息。

1　后增薄层模型和其它模型对地幔中亲铁元素异常的解释

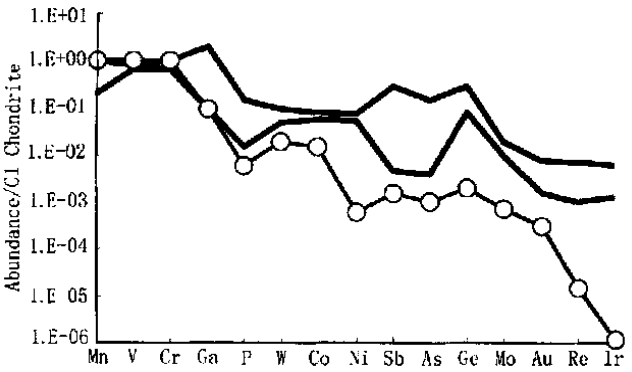
地球吸积增生时期发生过全熔融或者大部分熔融[3~5], 形成岩浆海。强亲铁元素在金属相和硅酸盐相有非常高的分配系数($D_{金属相/硅酸盐相} > 10^4$)[6~10]。假定地球的平均成分为球粒陨石[11,12], 地核的形成(假定地核与地幔平衡)使绝大部分亲铁元素, 特别是强亲铁元素进入地核, 便造成地幔中强亲铁元素强烈亏损(小于10^{-4}球粒陨石丰度); 然而这种亏损并不十分强烈(上地幔中铂族元素的丰度是球粒陨石的1/150)[11,13](图1)。更奇怪的是强亲铁的八个元素尽管在金属相和硅酸盐的分配系数有数量级的差别(在10^5 Pa压力下), 其亏损程度却相近[13,14], 即它们之间的相互比值与球粒陨石接近。强亲铁元素在地幔中的特征可以用一模型解释: 地核形成(核幔分异完成)后, 大约占现在地球质量0.5%~1%的球粒陨石物质加入地幔[15]。这就是后增薄层模型(Late-veneer model), 或称后增薄层假说。最早提出此模型的是K. Kimura[16]。这一模型是建立在地球不均一增生的前提下。

收稿日期: 2002-03-25 收到, 11-26 改回

基金项目: 中国科学院知识创新工程资助项目(KZCX2-101)

第一作者简介: 朱丹(1970—), 男, 助理研究员, 在读博士生, 矿床地球化学专业。E-Mail地址: zhudan_gy@sohu.com.

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net



Bold lines represent the observed low and high mantle abundances, open circles show calculated abundances for an equilibrium core-mantle separation at 1600K

图 1 球粒陨石标准化后的地幔部分亲铁元素丰度和难容元素丰度以及它们的理论计算值(根据文献[21]修改)

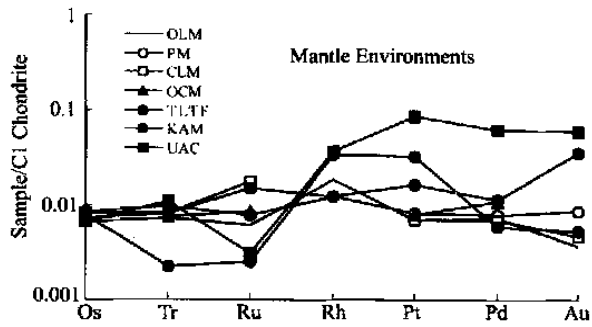
Fig. 1 The observed abundances of some siderophile elements, some of refractory elements and their calculated abundances in the mantle relative to CI chondrite (modified after reference[21])

地球的不均一增生模式的另一种解释[17]是: 地球增生的早期, 在相对较还原的环境下, 当地球吸积形成到现在地球质量的百分之八九十时, 绝大部分亲铁元素进入地核, 随后增生的物质除了强亲铁元素外都处于较氧化状态, 所以强亲铁元素基本上都进入了地核; 在地球增生的最后阶段, 增生的物质更加氧化, 亲铁元素难以进入地核, 它们滞留在地幔中, 造成现在地幔中亲铁元素异常特征[3,17]。这种模式不能解释 Ga、Ni 等元素在地幔中的高异常[18]和 S 元素负异常特征。虽然 S 的亲铁性随着压力的增高而提高, 以及高温增生 S 的挥发特性可以解释其负异常特征[19]; 然而这种不均一增生假说的解释似乎带有一种人为的'拼凑', 缺乏有力的证据, 因为地球化学和宇宙化学的研究难以解释这种假定增生物质的氧化还原状态的变化。它的最大缺点是不能解释亲铁元素在地幔中近球粒陨石比值[18]。

对亲铁元素的异常还有一种解释: 它是由地球受到大星子撞击形成的岩浆海底部正常分异造成的[3,20]。分异时的温度为 3000~ 3500 K[21], 压力随着地球增生吸积的星子不断增大, 铁在重力和剪切应力的作用下[22], 携带着亲铁元素进入地核。这一解释能够说明地幔中 Ni 和 Co 的丰度及它们近球粒陨石的比值, 因为随着压力的增高, Ni 和 Co 的亲铁性都有所下降, Ni 的亲铁性下降更快一些, 压力达 28 GPa 左右时, 它们的分配系数接近相等[19]。这一模式要求铂族元素(强亲铁元素)高压下的分配系数($D_{金属相/硅酸盐相}$)要数量级地小于 1 大气压下测定的分配系数。可是最近的高温高压实验研究[23]表明, Pt 和 Pd 在压力达 16 GPa 时依然保持着很强的亲铁性, 它们的分配系数没有随压力的增高而降低, 所以这一解释依然不被多数人接受。

2 后增薄层模型研究新进展

由于铂族元素和 Re 的强亲铁性, 产生了对地球早期演化历史的示踪作用, 所以铂族元素一直是研究的重点。后增薄层模型是建立在地幔铂族元素高度富集和近球粒陨石比值的基础上的。由于地幔全岩的铂族元素通常只有 $n \times 10^{-9}$量级, 玄武岩中的含量通常只有 10^{-12}量级, 所以早期的研究者受分析技术的限制, 只能粗略地建立地幔中铂族元素近球粒陨石的比值。近年来, 由于分析技术和实验技术的提高, 后增薄层模型受到其它模型的挑战。如高压下的核幔分离实验基础下建立的模型[24], 整个地质时期的核幔物质交换[25], 这些模型的基础是发现许多地幔岩具有非球粒陨石铂族元素比值[24~29](图 2), 这一特征很难遵循后增薄层模型。



KAM. Kamchatka 岛弧地幔; OLM. 造山带地幔; PM. 原始地幔; CLM. 大陆岩石圈地幔; OCM. 海洋地幔; TLTF. Tabar-Lihir-Tanga-Feni 岛弧方辉橄榄岩; UAC. Ural-Alaskan-type 基性超基性杂岩体

图 2 各种地幔环境中的铂族元素配分模式(据文献[28]修改)

Fig. 2 Chondrite-normalized platinum-group element patterns for mantle environments(modified after reference[28])

O. Alard 等[30]使用激光探针等离子质谱方法分析地幔橄榄岩中的铂族元素, 指出非球粒陨石 Pd/Ir 比值是由于上地幔熔融和交代过程造成的。他们具体分析单矿物颗粒包裹的硫化物及矿物颗粒间的硫

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

化物中的铂族元素。结果表明绝大多数铂族元素存在于这两种类型的硫化物中,被硅酸盐矿物包裹的硫化物 Ir、Ru 相对 Pt、Pd 富集,与方辉橄榄岩等残留地幔岩有相似的铂族元素配分模式, O. Alard 等人[29]将这种类型硫化物解释为部分熔融的残余;而矿物颗粒间的硫化物 Pt、Pd 相对 Ir、Ru 富集,与玄武岩具相似的铂族元素配分模式被认为是流体结晶沉积形成的。两种硫化物的铂族元素具有耦合互补关系,分别代表熔融残余和流体的铂族元素特征。J. P. Lorand等[31]结合地幔橄榄岩的稀土元素特征,认为地幔交代过程同样影响地幔中的铂族元素分配。因此,地幔熔融和交代可以产生亏损和富集的铂族元素比值,地幔全岩的高 Pd/Ir 比值并非反映地核与地幔的物质分异,而是富集了流体结晶的硫化物;低 Pd/Ir 比值代表地幔多次熔融或高度熔融造成的亏损。另外, O. Alard 等[30]和 J. P. Lorand 等[31]的研究表明,代表各种地球化学动力学环境的地幔橄榄岩的非球粒陨石铂族元素比值并不反映后增薄层陨石的空间变化,而是正常的成岩过程所致。

最近同位素的研究也表明,地幔储集库的 Re-Os 同位素具有球粒陨石一致的演化。A. D. Brandon 等人[32]对深海橄榄岩及 T. Meisel 等人[33,34]对各种地球化学动力学环境的富集地幔橄榄岩的 Re-Os 同位素研究,说明上地幔初始 Re/Os 和 Pt/Os 比值与球粒陨石相近。

总之,最近地幔橄榄岩各相的高精度铂族元素分析、高压实验下铂族元素分配系数的测定,以及 Re-Os 同位素研究的进展,都支持后增薄层模型;可以说,这一模型是现有科技发展水平下解释地幔铂族元素异常的最好的假说。

参考文献(Reference):

[1] Rehkamper M. Tracing the Earth's evolution[J]. Nature, 2000, 407: 848-849.

[2] Righter K, Drake M J. Metal/silicate equilibrium in the early Earth—New constraints from the volatile moderately siderophile elements Ga, Cu, P, and Sn[J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 2000, 64: 3581-3597.

[3] Drake M J. Accretion and primary differentiation of the Earth: A personal journey[J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 2000, 64: 2363-2370.

[4] Wetherill G W. Formation of the Earth[J]. Annu. Rev. Earth Planet. Sci., 1990, 18: 205-209.

[5] Stevenson D J. Models of the Earth's core[J]. Science, 1981, 214: 611-616.

[6] Borisov A, Palme H, Spettel B. Solubility of palladium in silicate melts: implication for core formation in the earth[J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1994, 58: 705-716.

[7] Borisov A, Palme H. The solubility of iridium in silicate melts: new data from experiments with $Ir_{10}Pt_{90}$ alloys[J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1995, 59: 481-485.

[8] Borisov A, Palme H. Experimental determination of the solubility of platinum in silicate melts[J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1997, 61: 4349-4357.

[9] Ertel W, O'Neill, H St C, Sylvester P J, Dingwell D B. Solubility of platinum and rhodium in haplobasaltic melt at 1300℃[J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1999, 63: 2439-2449.

[10] O'Neill, H St C, *et al*. Experimental petrochemistry of some highly sidrophile elements at high temperatures, and some implications for core formation and the mantle's early history[J]. Chem. Geol., 1995, 120: 255-273.

[11] Morgan J W, Wandless G A, Petrie R K, Irving A J. Composition of the Earth's upper mantle-I. Siderophile trace elements in ultramafic nodules[J]. Tectonophysics, 1981, 75: 47-67.

[12] Mitchell R H, Keays R R. Abundance and distribution of gold, palladium and iridium in some spinel and garnet lherzolites: implications for the nature and origin of precious metal-rich intergranular components in the upper mantle[J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1981, 45: 2425-2442.

[13] Jagoutz E, *et al*. The abundances of major, minor and trace elements in Earth's mantle as derived from primitive ultramafic nodules[J]. Proc. Lunar Planet. Sci. Conf., 1979, 10: 2031-2050.

[14] Morgan J W. Ultramafic xenoliths: clues to Earth's late accretionary history[J]. J. Geophys. Res., 1986, 91: 12375-12385.

[15] Chou C L. Fractionation of siderophile elements in the Earth's upper mantle[J]. Proc. Lunar Planet. Sci. Conf., 1978, IX: 219-230.

[16] Kimura K, Lewis R S, Anders E. Distribution of gold and rhenium between nickel-iron and silicate melts: implications for the abundanees of siderophile elements on the Earth and Moon. Geochim. Cosmochim. Acta, 1974, 38: 683-701.

[17] W¾nke H. Constitution of terrestrial planets[J]. Philos. Trans. R. Soc. London, 1981, 303: 287-302.

[18] Jones J H, Drake M J. Geochemical constraints on core formation in the Earth[J]. Nature, 1986, 322: 221-228.

[19] Li J, Agee C B. Geochemistry of mantle-core differentiation at high pressure[J]. Nature, 1996, 381: 686-689.

[20] Wetherill G W. Occurrence of giant impacts during the growth of the terrestrial planets[J]. Science, 1985, 228: 877-879.

[21] Rama Murthy V. Early diffretiation of the Earth and the problem of mantle siderophile elements: A new approach[J]. Science, 1991, 253: 303-306.

[22] Bruhn D, Groebner V, Kohistedt D L. An interconnected network of core-forming melts produced by shear deformation[J]. Nature, 2000, 403: 883-886.

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

[23] Holzheid A, Sylvester P, O'Neil, H St C, Rubie D C, Palme H. Evidence for a late chondritic veneer in the Earth's mantle from high-pressurre partitioning of palladium and platinum[J]. Nature, 2000, 406: 396–399.

[24] Righter K, Drake J. Metal–silicate equilibrium in a homogeneously accreting Earth; new results from Re[J]. Earth Planet. Sci. Lett. 1997, 146: 541–553.

[25] Snow J E, Schmidt G. Constraints on Earth accretion deduced from noble metals in the oceanic mantle[J]. Nature, 1998, 391: 166–169.

[26] Rehkämper M, Halliday A N, Alt J, Fitton J G, Ziptel J, Takazawa E. Non-chondritic platinum-group element ratios in oceanic mantle lithosphere: Petrogenetic signature of melt percolation[J]. Earth Planet. Sci. Lett., 1999, 172: 65–81.

[27] Pattou L, Lorand J P, Gros M. Non-chondritic platinum-group element ratios in the Earth's mantle[J]. Nature, 1996, 379: 712–715.

[28] Kepezhinkas P, Defant M J. Nonchondritic Pt/Pd rations in arc mantle xenoliths: Evidence for platinum enrichment in depleted island–arc mantle sources[J]. Geology, 2001, 29: 851–854.

[29] Rehkämper M, Halliday A N, Fitton J G, Lee D C, Wieneke M, Arndt N T. Ir, Ru, Pt and Pd in basalts and komatiites: New constraints for the geochemical behavior of the platinum group elements in the mantle[J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1999, 63: 3915–3934.

[30] Alard O, Griffin W L, Lorand J P, Jackson S E, O'Reilly S Y. Non–chondritic distribution of the highly siderophile elements in mantle sulfides[J]. Nature, 2000, 407: 891–894.

[31] Lorand J P, Alard O. Platinum element abundances in the uper mantle: New constraints from in situ and whole–rock analyses of Massif Central xenolith (France)[J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 2001, 65: 2789–2806.

[32] Brandon A D, Snow J E, Walker R J, Morgan J W, Mock T D. ^{190}Pt–^{186}Os and ^{187}Re–^{187}Os systematics of abyssal peridotites[J]. Earth Planet. Sci. Lett., 2000, 177: 319–335.

[33] Meisel T, Walker R J, Morgan J W. The osmium isotopic compositin of the Earth's primitive upper mantle[J]. Nature, 1996, 383: 517–520.

[34] Meisel T, Walker R J, Irving A J, Lorand J P. Osimium isotopic composition of mantle xenoliths: A global perspective[J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 2001, 65: 1311–1323.

Anomalies of Siderophile Elements—Late-Veneer Model

ZHU Dan[1,2], GAO Zhen-min[1], LUO Tai-yi[1], LI Xiao-biao[1], BO Jian[3], PU Chuan-Jie[4]

1. *Open Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang* 550002, *China*;
2. *Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100039, *China*; 3. *Institute of Earth Science, Kunming* 650011, *China*;
4. *Gold Corporation of Yun Nan province, Kunming* 650000, *China*

Abstract: The observed abundances of platinum-group elements(highly siderophile elements, PGEs) in the mantle are two-three orders of magnitude more than those calculated, furthermore, the relative abundances of PGEs in the mantle were roughly equal to those measured for chondritic meteorites. There are several explanations about this, among those the Late-veneer model is widely accepted. This model suggests that 0.5%–1% of primitive chondritic material arrived at the Earth after core formation was completed. The late-veneer model has been challenged, as measurements of mantle peridotites with non-chondrite PGE ratios, and the results of high pressure experiments of Co and Ni, that are difficult to reconcile with a primitive extraterrestrial source. However, recently new PGEs measurement of different phases of mantle peridotites, results for the partitioning of platinum and palladium between metal and silicate magmas at high pressures and temperatures, and the isotopic advances of Re-Os, all support the late-veneer model.

Keywords: platinum-group elements; siderophile elements; the Late-veneer model; mantle; peridotites

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net