

铂族元素地球化学研究评述

许成¹, 黄智龙¹, 刘丛强¹, 翟世奎², 李文博¹, 管涛¹

(1. 中国科学院地球化学研究所 矿床地球化学开放研究实验室, 贵州 贵阳 550002;

2. 中国海洋大学 海洋地球科学学院, 山东 青岛 266003)

摘要:随着分析技术的发展和数据的积累,人们逐渐认识到 PGE 在地球化学研究方面具有潜在的应用价值。但地幔中 PGE 的存在形式目前尚不清楚,在许多方面还有争议。文中通过大量的实例综述了近年来 PGE 的分异机制和其在地球地幔分布不均一性方面取得的进展以及存在的问题,结果表明:除 Au 外,蚀变作用并不影响 PGE 的分异;PGE 主要以硫化物或合金的形式赋存于地幔岩石中,其分布不均匀,单一地依靠 PGE 与 MgO、Cr、Ni 的相关性来探讨部分熔融、分离结晶过程中橄榄石、尖晶石、铬铁矿对 PGE 分异的影响是不全面的,必须考虑硫化物的作用;地幔岩石具有包裹体和粒间两种不同 PGE 分配模式的硫化物。地幔源区或板内携带 PGE 流体交代以粒间硫化物为主的地幔岩石,使其 PGE 发生分异;不管是核幔分离后外核物质的返回,还是单一硫化物的作用都不能完全否定陨石撞击的地球增生假说。在大的区域,上地幔 PGE 的分布是均一的,但在一定范围内由于不同的大地构造背景,其 PGE 的分布显示不均一性。

关键词:铂族元素(PGE); 地球化学; 分异机制; PGE 分布不均一性

中图分类号:P595 **文献标识码:**A **文章编号:**1005-2321(2003)04-0520-09

铂族元素(简称 PGE)系指周期表上紧密相邻的第五、六周期和Ⅷ族的锇(Os)、铱(Ir)、钌(Ru)、铑(Rh)、铂(Pt)和钯(Pd)6个稀有金属。严格讲 Au 不属于 PGE,但是与它们化学性质相似,不活泼,作为贵金属一起讨论。PGE 是高度的亲铁元素,它们在铁金属/硅酸盐熔体相之间的分配系数分别高达 10^7 (Pd)和 10^{12} (Pt、Ir)级^[1,2],所以主要富集在地核,少量分布于地幔,其地幔/地壳比值很低,往往低于一般分析方法的检测限。PGE 从地幔向地壳迁移总是限定在经历过壳幔相互作用特殊的地球动力学位置上。由于它们之间熔点的差异,导致在演化过程中也随之产生分异^[3]。因此 PGE 将成为一种新的地球化学示踪剂,对岩石学特征和地幔源区的演化提供重要的信息。但 PGE 的系统研究还处于起步阶段,它们在不同构造环境中的分异行为并不十分清楚,特别在探讨 PGE 的分异机制和上地幔

PGE 分布的不均一性方面还存在很大的争论。本文着重评述这两个方面的研究进展和存在的问题。

1 幔源岩石 PGE 的分异机制

一般来讲,典型的地幔橄榄岩捕虏体和阿尔卑斯型橄榄岩 PGE 特征相对较稳定,经球粒陨石或原始地幔标准化后都基本呈平坦、未分异的分配模式,而分异的岩浆 PGE 特征变化较大。目前对 PGE 在地幔中的存在形式尚不清楚,在大多数幔源岩石中的分配模式也并不了解。但由于地表出露的富集 PGE 的岩石都是火成的,Barnes 等^[4]最早认为造成 PGE 分异的机制可能是蚀变作用、部分熔融和结晶分异。随着研究的深入,地幔交代也成为众多学者争论的焦点。

1.1 蚀变作用

由于受到岩浆后期、变质流体或大气降水作用,岩石样品的 PGE 可能发生分异^[4]。如果蚀变是影响 PGE 分异的主要因素之一,那么 PGE 分异模式将受其溶解度的控制。根据 Westland^[5]的实验,PGE 在王水中的溶解度顺序为:Os<Ru<Rh<Ir

收稿日期:2002-09-23;修订日期:2003-04-28

基金项目:国家重点基础研究发展规划项目(G1999043203);国家攀登计划预选资助项目(95-预-39)

作者简介:许成(1977—),男,博士,地球化学专业。E-mail: xucheng1999@hotmail.com

$\text{Pd} < \text{Pt}$, 这与常见的岩石 PGE 分异顺序并不一致。澳大利亚西部和加拿大 Abitibi 带的科马提岩, 经历了不同程度和类型的蚀变。除遭受绿帘石相变质的样品, PGE 含量显示不规律的增加外, 其余经历了中度绿片岩化、低到中等程度的角闪石相变质和蛇纹石化, PGE 都无明显变化(除了部分 Au 和 Pt 出现负异常, 但这些变化都在检测误差范围内)^[4]。

根据分裂公式^[6]: 差异百分率 = $[(X_a/I_a)/(X_i/I_i) - 1] \times 100\%$ 。 X_a 和 X_i 分别代表蚀变和新鲜样品的 PGE 含量。 I_a 和 I_i 分别为蚀变和新鲜样品中最稳定元素的含量, 通常以 Ti 作为对象。 Crockett^[7] 对比夏威夷的新鲜和蚀变玄武岩, 发现 Pd 和 Ir 的含量改变较小, 而 Au 受到外来流体的蚀变作用后增加了 99.5%。 因此除 Au 外, 蚀变并不是影响 PGE 分异的主要因素。

1.2 部分熔融

Branes 等^[4] 提出如果部分熔融和分离结晶是影响 PGE 分异的因素, 那铂族矿和其它矿物中的 PGE 分异特征必须符合熔点高低的排列顺序: $\text{Os} > \text{Ir} > \text{Ru} > \text{Rh} > \text{Pt} > \text{Pd}$ 。 Ross 和 Keays^[8] 发现 Kambalda 橄榄岩含 Ir 5.6×10^{-9} 和 Pd 0.21×10^{-9} 。 因此 Naldrett^[9] 和 Crockett^[10] 提出 PGE 的分异是由于不同程度的部分熔融造成的; 在早期结晶阶段, IPGE (Os, Ir, Ru, Rh) 禁锢在难熔相中, 如橄榄石和尖晶石, 而 PPGE (Pt, Pd) 以硫化物形式进入熔体相。 然而 Mitchell 和 Keays^[11] 分析地幔捕虏体中的矿物相, 包括橄榄石、尖晶石和石榴石, 没有发现一件样品富集 Ir, 且在所有地幔矿物中的 PGE 总含量小于全岩实测值。 他们认为 70% 的 Pd 以硫化物的形式存在, 而 Ir 仅 30%, 控制 Ir 的其它相并不清楚, 可能以难熔相的形式存在, 如合金。 因此研究 PGE 在部分熔融过程中的地球化学性质, 关键在于探讨硫化物和难熔相。

如图 1 所示, 在较低的部分熔融过程中, 硫化物并未熔出^[11~13], 因此分异的岩浆相对贫 PGE。 随着熔融程度的增加, 硫化物和低熔点的 PGE (Pt, Pd) 进入熔体, 而高熔点的 PGE (Ir, Ru) 以合金的形式滞留在残余地幔体中, 相应的 $w(\text{Pd})/w(\text{Ir})$ 也逐渐增加。 当部分熔融程度达到 23% 以后, 硫化物被完全消耗^[14]。 在分异的流体中, Pd 含量降低, $w(\text{Pd})/w(\text{Ir})$ 值迅速下降。 然而这种部分熔融模式并不是理想的模式。 由于 $D_{\text{sulf/melt}}(\text{Pd})$ 的不同(实验

给出 $1200 \sim 1300^\circ\text{C}$ 硫化物液相/玄武岩熔体中 Ir, Pt, Pd 和 Au 分配系数都在 $10^2 \sim 10^4$ 数量级范围内变化)^[15~17], Pd 含量存在较大差异。 当 $D_{\text{sulf/melt}}(\text{Pd}) < 5000$ 和 > 100000 时, Pd 质量分数分别大于 3×10^{-9} 和小于 0.1×10^{-9} 。 Rehkamper 等^[18] 根据这种模式系统研究了不同程度部分熔融的玄武质岩石, 包括洋中脊玄武岩 (MORB)、拉斑玄武岩和科马提岩, 发现当 $D_{\text{sulf/melt}}(\text{Pd}) = 10000$ 时, 这种模式很好地解释了 $w(\text{MgO}) > 9.5\%$ 的拉斑玄武岩高 Pd 含量的特征。 但模型 MORB 在 $w(\text{Pd}) > 3 \times 10^{-9}$ 时, 与实际含量并不一致。 这是因为在初始 MORB 岩浆中 S 是饱和的 (800×10^{-6})^[12,19], 在上升迁移过程中, 部分硫化物分离, 导致最终检测的 PGE 含量降低。 例如煌斑岩也是低程度部分熔融的产物^[20], 熔融程度 ($< 5\%$) 低于 MORB, 但 PGE 含量高于平均 MORB^[21]。 煌斑岩岩浆 S 含量 ($> (40 \sim 140) \times 10^{-6}$) 小于 MORB, 未达到饱和状态, 在演化过程中硫化物并未熔出。

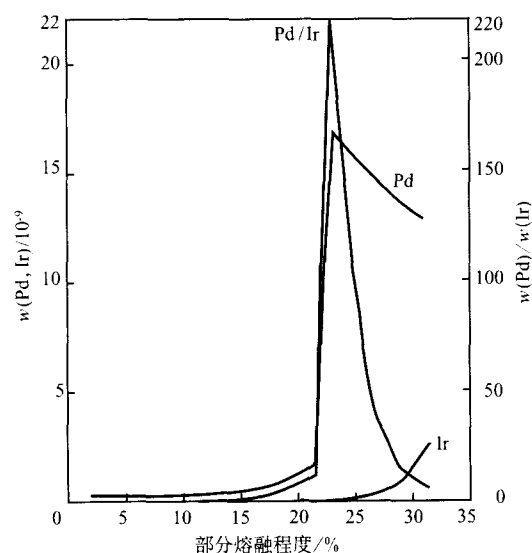


图 1 Pd 和 Ir 的部分熔融模式
(引自文献[22])

Fig. 1 Partial melting melt model of Pd and Ir

Rehkamper 等^[23] 对喀麦隆和北坦桑尼亚的两个地区玄武岩中的超基性地幔捕虏体进行了 PGE 分析, 发现经碳质球粒陨石标准化后, 喀麦隆的超基性岩 PGE 分配模式与球粒陨石相当, 而北坦桑尼亚超基性岩捕虏体均呈现 Pd, Pt 明显亏损。 造成俯冲带附近上百 km 的上地幔橄榄岩的 PGE 分异与大型俯冲带富流体的构造环境有关, 这种环境会造成比无水环境要高得多程度的部分熔融, 导致进入

流体相中的 PPEG 增加。因此, 大型俯冲带之上的上地幔由于流体相的存在造成更大程度的部分熔融, 导致地幔岩石 Pd 和 Pt 亏损。

1.3 结晶分异

Ir、Ru 和 Pt 在分离结晶过程中的地球化学性质已被广泛报道^[3,4,21,24~26]。然而 Rh 的性质却鲜为人知^[21,27]。现在争论的焦点在于哪一相控制 Ir、Ru 和 Rh。Keays^[28]提出 Ir 可能以 Ir-Os 合金的形式在岩浆早期沉淀, 橄榄石结晶时成核。然而 O'Neill 等^[29]认为在一定氧逸度 $f(\text{O}_2)$ 条件下, Ir 具有较高的溶解度, 并不能形成 Ir-Os 合金, 而是 Ir^{2+} 取代橄榄石中 Mg 的位置。Brugmann 等^[24]也表明 Ir 和 Ru 在橄榄石中是相容的, 两者的分配系数分别为 1.8 ± 0.6 和 1.6 ± 0.6 。在加拿大南部 Cape Smith Belt, 橄榄石斑状玄武岩的 Ir 含量高于斑岩或斜长石斑状玄武岩。Ir 与 Mg、Ni、Cr 显示较强的正相关性。这说明 Ir 分配到橄榄石或铬铁矿中, 而 Pt 和 Rh 与亲石元素之间并不存在任何关系, 表明 Rh、Pt 和 Pd 主要受硫化物出熔作用控制^[25]。

但这种分析结果与实际观察并不一致, 大量的岩石学和地球化学研究证实, 橄榄石并不富集 Ir、Ru 和 Rh, 也不影响三者的分离结晶^[11,30,31]。Barnes 等^[4]提出 Ir、Ru 和 Rh 可能以包裹体的形式存在于橄榄石中。

对于尖晶石, Capobianco 和 Drake^[32,33]认为, Ru 和 Rh 在尖晶石中是相容的, 其分配系数分别为 $20 \sim 4\,000$ 和 $90 \sim 370$, 而 Pd 却不相容 ($D_{\text{spinel/liquid}} = 0.02 \sim 0.7$)。来自造山带橄榄岩中高 Cr 和高 Al 的铬铁矿也显示 Ir、Ru、Rh 的含量高于 Pt 和 Pd^[34]。这个结果与 Barnes 等^[4]把 Rh 划分为 Pd 组是矛盾的。这可能与氧逸度有关, 当 $f(\text{O}_2) < 10^{-2}$ Pa 时, Rh 形成 Rh^{2+} , 性质与 Pd 相似, 当 $f(\text{O}_2) > 10^{-2}$ Pa 时, Rh 变成 3 价, 结合到尖晶石晶格里^[35]。然而大量的研究证实, Ir、Ru 和 Rh 并不进入尖晶石的晶格, 而以硫化物包裹体或合金的形式存在^[36,37], 表明尖晶石对 Ir、Ru 和 Rh 的分离结晶也并不影响。

1.4 地幔交代

地幔交代是一个复杂的过程, 伴随流体相的扩散, 渗透和水力破碎, 从而导致部分矿物组成和化学成分发生改变。地幔岩石的主要元素, 微量元素和同位素经历了复杂的成岩过程, 因此探讨幔源岩石的 PGE 分异机制, 必须了解交代的影响。

Wilson 等^[38]研究美国加利福尼亚 Dish Hill 的

无水尖晶石二辉橄榄岩捕虏体, 发现无水捕虏体显示从 LREE 亏损型逐渐过渡到平坦型。LILE (Ba, Sr) 和 HFSE (Th, Nb) 也出现不同程度的富集, 说明地幔捕虏体受到隐交代 (cryptic metasomatism) 的影响。但除了一个样品外, PGE 并未发生明显的改变。因此 Wilson 等^[38]认为 PGE 并不受交代作用的影响。Handler 和 Bennett^[39]对比澳大利亚东南部尖晶石橄榄岩捕虏体, 发现无水捕虏体的 PGE 含量和 $w(\text{Pd})/w(\text{Ir})$ 值并无明显差异。无水和含水捕虏体的 PGE 与 $w_n(\text{La})/w_n(\text{Yb})$ 无明显相关性。交代作用在改变 LILE 的丰度时, 对 PGE 的整体影响并不大。

但以上的证据并不能充分地解释 PGE 在交代环境中的地球化学性质。大量的实验显示, $D_{\text{sulf/sil}}^{\text{PGE}}$ 具有较高的分配系数^[15~17]。因此 PGE 主要赋存于硫化物中。Schmidt 等^[40]研究红海 Zabargad 岛中橄榄岩的 PGE 性质, 发现 1 件斜方辉石和斜长异剥橄榄岩显示异常高的 HSE 含量 ($\Sigma(\text{Os} + \text{Ir} + \text{Ru} + \text{Rh} + \text{Pd} + \text{Au})$ 分别为 45.39×10^{-9} 和 239.23×10^{-9}), 因此 Schmidt 等^[40]提出 PGE 在岩石样品中主要存在两种状态, 一种是赋存于硫化物中, 是可以迁移的, 另一种赋存于主矿物中, 不可以迁移。这种对硫化物的解释并不充分。硫化物在岩石样品中主要以粒间和包裹体的形式存在, 两种硫化物的 PGE 分配型式并不一致 (图 2)。两种硫化物也并不一定同时存在, 某些样品可能只以一种形式为主。粒间硫化物比包裹体更易受到地幔流体的影响^[11]。因此在交代环境, 以包裹体硫化物为主的岩石样品 PGE 并不发生明显变化。

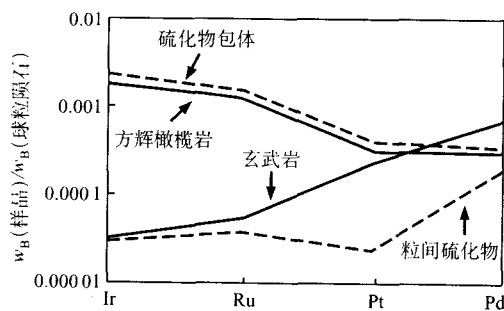


图2 两种不同类型的硫化物球粒陨石
标准化 PGE 分配模式
(数据引自文献[41])

Fig. 2 Chondrite-normalized PGE patterns
of two different types sulfides

Edward^[42]认为, 加拿大 Bay of Island 蛇绿岩

中方辉橄榄岩内存在部分熔融成因和岩浆成因的两类斜方辉石,后者是由斜方辉石以熔体渗透或机械混合方式而卷入进残留方辉橄榄岩中的。残留成因的方辉橄榄岩按照部分熔融模式原本就是 PGE 亏损,负斜率型分布。因为斜方辉石岩(Pt、Pd 特别富集, $w(\text{Pd})/w(\text{Ir})=31.55\sim 473.28$)的熔体渗透或机械混合而添加了 Pt 和 Pd,从而具有 PGE 富集,正倾斜或近平坦型分布的特征。而 Lorand 等^[13]用热柱型岩浆或地幔底辟过程中从软流圈来源的 MORB 型岩浆分离出的不混熔硫化物的渗透模式解释了意大利 Lanzo 尖晶石二辉橄榄岩 PGE 富集,正倾斜分布的现象。

Orberger 等^[43]对中国东部包括汉诺坝在内的地幔橄榄岩捕虏体进行了 PGE 的分析,发现所有地幔橄榄岩捕虏体呈一个向上凸的 PGE 模式分布,显示了 Pt 富集。他们把 Pt-Pd 分异归于玄武质岩浆的渗透,造成了 Pt 含量的相对增加。西藏大竹卡蛇绿岩中地幔橄榄岩 PGE 总量为 $(28.37\sim 50.67)\times 10^{-9}$,比原始地幔和世界范围内一些典型的蛇绿岩中地幔橄榄岩及阿尔卑斯型地幔橄榄岩偏高,PGE 分布形式也不同于部分熔融残留成因地幔岩中所观察到的负斜率型或平坦型。Pt, Pd, Ru 相对富集, Ir, Rh 相对亏损呈“燕子型”,反映本区上地幔及其岩石形成过程的特殊性。Pt 和 Pd 以及 Cu, Au, Cs, Rb, Th, U, LREEE 等不相容元素的富集暗示本区残留地幔橄榄岩遭受了含高度不相容元素的熔体/流体的渗透混合^[44]。以上的研究成果实际上都是地幔交代模式。地幔源区内外来富 PGE 流体的渗透混染作用导致幔源岩石 PGE 发生分异。

另一方面,实验研究表明在富 Cl、S 体系, PGE 能以挥发份的形式进行迁移,其迁移能力为: $\text{Pd} > \text{Pt} > \text{Rh} > \text{Ir}$ 。Pd 和 Pt 的迁移能力明显大于其它铂族元素^[45,46]。来自美国 Cascade 岛弧和日本岛弧的橄榄岩捕虏体 $N(^{187}\text{Os})/N(^{188}\text{Os})$ 比值由 0.127 7 到 0.133 8,明显高于现在亏损地幔(0.120 0~0.127 0)和球粒陨石比值(0.127 0)。结合 Nd 同位素分析结果显示,地幔捕虏体的组成与亏损地幔混合 5%~15%俯冲物质一致^[47]。这个结果对 PGE 的地球化学性质产生了新的认识:在俯冲带, PGE 能分配到板内来源的氧化物或富 Cl 的流体。这种携带 PGE 的流体俯冲到地幔深部,与地幔源区发生交代作用,导致幔源岩石的 PGE 分异。

McInnes 等^[48]发现巴布亚新几内亚 Lihir 岛的

方辉橄榄岩由于受到板内流体的交代作用, PGE 含量相对富集,呈现正倾斜分配模式($\text{Pd} > \text{Pt} > \text{Re} > \text{Os}$)。在北美洲、欧亚大陆和太平洋板块结合处的 Kamachatka 岛弧,受到板内流体交代影响,方辉橄榄岩强烈富集不相容元素(如 Ba、Th)和 Au,辉石捕虏体显示高的 PGE 分异特征, Pt、Pd 和 Au 相对 Ir 组富集。捕虏体 $w(\text{Pt})/w(\text{Pd})$, $w(\text{Pd})/w(\text{Ir})$ 和 Au 与 Hf 显示正相关系^[49]。研究已证实板内流体具有携带高场强元素的能力,如 Hf, Nb, Ta 等^[50,51]。Kepezhinskas 等^[49]认为, PGE 与高场强元素的正相关系进一步表明板内来源的流体与地幔源区的交代作用,导致地幔岩石 PGE 的分异。

2 上地幔 PGE 分布的不均一性

PGE 是高度的亲铁、亲铜元素。Borisov 等^[1]、Borisov 和 Palme^[2]测定 PGE 在铁金属/硅酸盐熔体相的分配系数分别高达 10^7 (Pd)和 10^{12} (Pt 和 Ir)量级,所以 99%以上的 PGE 残留在地核内部。但是,20 年前地质学家们检测了具有地球原始地幔相同组成的二辉橄榄岩的 PGE 含量,发现地幔铂族金属的含量比核幔平衡分配理论计算值高出 100 多倍。因此 PGE 的来源成为众多学者争论的焦点之一。

早期分析结果显示,部分地区的尖晶石二辉橄榄岩和石榴石二辉橄榄岩捕虏体的 PGE 比值与球粒陨石几乎一致^[52,53],因此许多学者提出了“后增薄层”的假说^[53~55]。这种模式表明地核完全形成后,0.5%~1%的陨石达到地表。陨石具有高含量的铂族金属,导致地幔具有碳质球粒陨石的 PGE 比例。其含量小于 $0.007 \times \text{CI}$ 球粒陨石, Ir 与 Os 显示相似的地球化学性质。

随着分析精度的提高,大家发现一些地区地幔捕虏体的 IPGE(Ir、Ru)和 PPGE(Pt、Pd)之间发生了分异^[13,40,56]。尽管 Os/Ir 比值与 CI 球粒陨石没有区别,可是它们的 $w(\text{Ru})/w(\text{Ir})$, $w(\text{Rh})/w(\text{Ir})$ 和 $w(\text{Pt})/w(\text{Ir})$ 值比相应的 CI 球粒陨石高出大约 40%。这与“后增薄层”假说产生了矛盾。Snow 和 Schmidt^[57]提出核幔分离之后外核携带 PGE 的物质返回与地幔发生的混合作用,是造成现在所观察到地幔岩石 PGE 丰度和比值的原因,而不需要“后增薄层”。他们的主要依据是每种 PGE 元素在金属固/液相中分配系数不同,造成结晶分异过程中外核

的 Re, Ru, Pt, Au, 可能还有 Pd 相对 Os 和 Ir 富集, 而且得到了 Os 同位素数据的支持。由于具有高 $w(\text{Re})/w(\text{Os})$ 值外核物质加入到地幔, 一些 OIB 地幔源区具有比球粒陨石和 MORB 高的 $N(^{187}\text{Os})/N(^{188}\text{Os})$ 和 $N(^{186}\text{Os})/N(^{188}\text{Os})$ 值^[58,59]。

最近 Alard 等^[41]对上地幔 PGE 分布的不均一性提出了全新的看法。他们并不仅仅分析全岩样品, 而且直接检测了单个硫化物矿物颗粒。结果显示聚集 PGE 的硫化物存在两种形式, 且 PGE 分配模式并不一致(图 2)。一种是禁锢在硅酸盐矿物中的硫化物包裹体, Pt 和 Pd 含量相对 Ir 和 Ru 较低, 其 PGE 比值与地幔残余岩石如方辉橄榄岩相似; 另一类是粒间硫化物, Pt、Pd 含量相对较高, 其特征与一般火成岩如玄武岩相似。某些橄榄岩中可能仅有一种硫化物存在, 而且粒间硫化物的 $w(\text{Pd})/w(\text{Ir})$ 值高于其球粒陨石。因此 Alard 等^[41]认为这种特征并不需要继承核外物质, 而是上地幔自身硫化物的富集过程。另外他们还发现部分非幔源硫化物也出现球粒陨石的 HSE 特征, 这进一步说明过去报道的接近球粒陨石的 PGE 特征, 可能是这两种硫化物的作用。

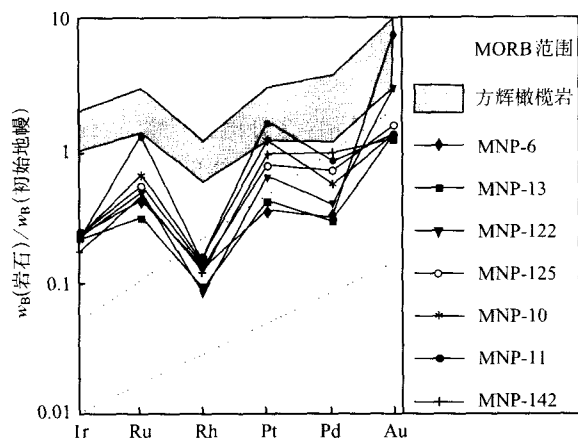


图3 四川牦牛坪稀土矿床碳酸岩
原始地幔标准化 PGE 分配模式
(MORB 范围统计值引自文献[25], 方辉橄榄岩数据引自文献[44])
Fig. 3 Primitive mantle-normalized PGE patterns of
carbonatites from Maoniuning REE deposit in Sichuan

3 存在的问题与研究趋势

铂族元素的含量和比值对岩浆的形成条件和熔体分异特征十分敏感, 因此 PGE 在地球化学研究方面具有潜在的应用价值。但这要求我们充分的知道

地幔中控制 PGE 分配的矿物相和分配系数。目前研究的重点主要集中在硫化物矿体、地幔橄榄岩、科马提岩、玄武岩和铬铁矿等。PGE 在大多数矿物中的分配系数和特征并不清楚。尽管大量的研究已证明蚀变作用不影响 PGE 的分异, 但 PGE 在部分熔融和分离结晶过程中的地球化学性质, 不同地区的研究成果还存在较大的差异。PGE 主要以硫化物或合金的形式赋存于地幔岩石中, 其分布不均匀。因此单一的依靠 PGE 与 MgO, Cr, Ni 的相关性来探讨部分熔融、分离结晶过程中橄榄石、尖晶石、铬铁矿对 PGE 分异的影响是不全面的, 必须考虑熔体相的硫是否达到饱和, 在演化过程中是否发生了出熔。

地幔岩石具有包裹体和粒间两种不同 PGE 分配模式的硫化物。当受到幔源或板内携带 PGE 流体的交代作用, 以粒间形式存在的硫化物颗粒发生迁移, 导致地幔岩石 PGE 分异, 而以包裹体形式存在的硫化物并不受地幔交代的影响, 显示了较稳定的 PGE 特征。因此美国加利福尼亚 Dish Hill 和澳大利亚东南部橄榄岩捕虏体受到交代作用后, PGE 并无明显变化, 而一些地区 PGE 发生明显的分异。另一方面碳酸岩熔体是地幔重要的交代介质^[60]。近年来在东非和俄罗斯碳酸岩矿床相继发现了铂族元素矿物^[61], 这表明碳酸岩的 PGE 研究将具有潜在的价值, 特别是在碳酸岩熔体的交代作用对 PGE 分异方面。但至今仍未见碳酸岩 PGE 研究的报道。Xu C 等^[62]分析了四川牦牛坪稀土矿床 7 件碳酸岩样品的 PGE, 发现碳酸岩 PGE 含量高于平均 MORB 和 IOB, 其分配模式呈“燕子型”, 相对富集 Ru、Pt 和 Pd, 亏损 Ir 和 Rh, Pt 富集程度大于 Pd, 与西藏大竹卡方辉橄榄岩 PGE 分配模式相似(图 3), 暗示两者可能存在一定的联系。

除了以上影响因素外, 深部地幔过程对 PGE 的分异作用也不能忽视。Tatsumi 等^[63]对太平洋波利尼西亚的 Cook 群岛的玄武岩进行了 PGE 的研究, 发现 HIMU 的初始岩浆 PGE 含量高于非 HIMU 的岩浆, 且随 MgO 含量增加而减少。对地幔柱产生的热点上的 OIB 岩浆的 PGE 研究将可能提供这些深部地幔过程的重要信息。

陨石撞击的地球增生假说成立与否直接关系到上地幔 PGE 分布的均一性。近年来高精度的分析结果表明一些地区地幔捕虏体的 $w(\text{Ru})/w(\text{Ir})$, $w(\text{Rh})/w(\text{Ir})$ 和 $w(\text{Pd})/w(\text{Ir})$ 值确实明显偏离了

其球粒陨石的比值^[13,40,56]，“后增薄层”假说受到挑战。但不管是核幔分离后外核物质的返回，还是单一硫化物的作用，都不能完全否定这种假说。来自太平洋 Hess Deep 和大西洋 MARK 区域的深海橄榄岩，平均 CI 球粒陨石标准化 PGE 分配模式十分相似^[64]。坦桑尼亚北部喀麦隆山的橄榄岩和比利牛斯山脉阿尔卑斯型橄榄岩的平均 $w_n(\text{Ru})/w_n(\text{Ir})$ 和 $w_n(\text{Pt})/w_n(\text{Ir})$ 值在不同球粒陨石的误差范围内(图 4)。大量的 ^{187}Re - ^{187}Os 和 ^{190}Pt - ^{186}Os 同位素研究也证实了上地幔具有球粒陨石特征的 $w(\text{Re})/w(\text{Os})$ 和 $w(\text{Pt})/w(\text{Os})$ 值^[65,66]。因此上地幔 PGE 的分布在大的区域是均一的，而在小范围内，不同大地构造背景的地幔岩石受到不同程度的外核物质或地幔源区内硫化物的作用，导致其 PGE 发生分异，偏离了相应的球粒陨石比值，出现上百 km 尺度的不均一性。

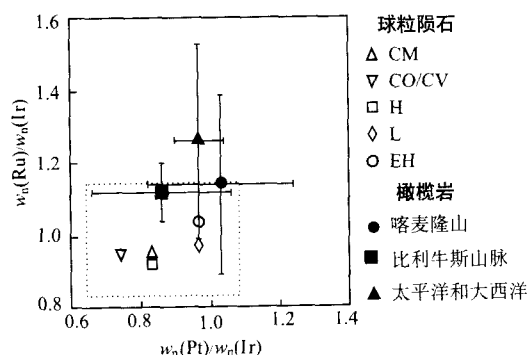


图 4 不同区域橄榄岩 $w_n(\text{Ru})/w_n(\text{Ir})$ vs. $w_n(\text{Pt})/w_n(\text{Ir})$ (引自文献[63])

Fig. 4 $w_n(\text{Ru})/w_n(\text{Ir})$ vs. $w_n(\text{Pt})/w_n(\text{Ir})$ of peridotites from different area
图中虚框为球粒陨石 10% 的误差范围

最近高精度的 PGE 分析结果发现，部分地区的地幔橄榄岩捕虏体显示异常的 PGE 分配模式，PGE 含量与 LREE 和其它不相容元素都出现不同程度的富集^[67]。Blusztajn 等^[68]的研究证实，由于硫化物和橄榄石之间的岩浆分异，造成下洋壳 PGE 含量偏低；洋壳循环、俯冲进入地幔是导致局部地幔源区不均一性的重要因素之一。地幔楔体捕虏体的 PGE 研究也很好的支持了交代作用对岛弧地幔源区 PGE 分异的影响^[49]。因此，地幔交代作用将在今后深入探讨一定范围内上地幔 PGE 分布的不均一性方面发挥更大的作用。

此外，碳酸岩熔体是引起地幔交代作用和化学成分不均一的重要介质之一，与之形成相关的部分

熔融作用可以发生在地幔软流圈^[60]，这是目前已知的最深的岩浆源区之一。Rudashevsky 等^[61]认为，碳酸岩岩浆演化过程中可以分异出富含 PGE 的硫化物熔体。Xu C 等^[62]对碳酸岩 PGE 地球化学的初步研究也发现，碳酸岩熔体具有携带 PGE 的能力。因此通过碳酸岩 PGE 地球化学研究 PGE 在深部地幔过程中的行为及地幔交代作用对幔源岩石 PGE 分异的影响将是很有意义的课题。然而，碳酸岩 PGE 地球化学研究处于起步阶段，还存在许多问题，如除硫化物外， CO_2 流体是否影响碳酸岩岩浆对 PGE 的携带能力；在碳酸岩岩浆演化过程中 PGE 的地球化学行为等。解决这些问题需要对不同地质环境的碳酸岩做大量的 PGE 分析工作，并需要结合其它元素和同位素地球化学资料。

References[参考文献]:

- [1] BORISOV A, PALME H, SPETTEL B. Solubility of palladium in silicate melts: Implications for core formation in the Earth[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1994, 58: 705-716.
- [2] BORISOV A, PALME H. Solubility of Ir in silicate melts: New data from experiments with Ir10Pt90 alloys [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1995, 59: 481-485.
- [3] GARUTI G, FERSHTATER G, BEA F, et al. Platinum-group elements as petrological indicators in mafic-ultramafic complexes of the central and southern Urals: Preliminary results[J]. *Tectonophysics*, 1997, 276: 181-194.
- [4] BARNES S, NALDRETT A J, GORTON M P. The origin of the fractionation of platinum-group elements in terrestrial magmas[J]. *Chem Geol*, 1985, 53: 303-323.
- [5] WESTLAND A D. Inorganic chemistry of the platinum-group elements[J]. *Can Inst Metall Spec Iss*, 1981, 23: 5-18.
- [6] NESBITT H W. Mobility and fractionation of rare elements during weathering of a granodiorite[J]. *Nature*, 1979, 279: 206-210.
- [7] CROCKET J H. PGE in fresh basalt, hydrothermal alteration products, and volcanic incrustations of Kilauea volcano, Hawaii[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2000, 64: 1791-1807.
- [8] ROSS J R, KEAYS R R. Precious metals in volcanic-type nickel sulphide deposits in Western Australia. I. Relationship with the composition of the ores and their host rocks[J]. *Can Mineral*, 1979, 17: 417-435.
- [9] NALDRETT A J, HOFFMAN E L, GREEN A H, et al. The composition of Ni-sulfide ores, with particular reference to their content of PGE and Au[J]. *Can Mineral*, 1979, 17: 403-415.
- [10] CROCKET J H. Platinum-group elements in mafic and ultramafic rocks: Survey[J]. *Canadian Mineral*, 1979, 17: 391-

- 402.
- [11] 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.
- [12] HAMLYN P R, KEAYS R R, CAMERON W E, et al. Precious metals in magnesian low-Ti lavas; Implications for metallogenesis and sulfur saturation in primary magmas [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1985, 49: 1797-1811.
- [13] LORAND J P, KEAYS R R, BODINIER J L. Copper and noble metal enrichments across the lithosphere-asthenosphere boundary of the mantle diapirs; Evidence from the Lanzo lherzolite massif[J]. *J Petrol*, 1993, 34: 1111-1140.
- [14] WENDLANT R F. Sulfide saturation of basalt and andesite melts at high pressures and temperatures[J]. *Amer Mineral*, 1982, 67: 877-885.
- [15] FLEET M E, STONE W E, CROCKET J H. Partitioning of palladium, iridium, and platinum between sulfide liquid and basalt melt. effects of melt composition, concentration, and oxygen fugacity[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1991, 55: 2545-2554.
- [16] FLEET M E, CROCKET J H, STONE W E. Partitioning of platinum-group elements (Os, Ir, Ru, Rh, Pt, Pd) and gold between sulfide liquid and basalt melt[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1996, 60: 2397-2412.
- [17] CROCKET J H, FLEET M E, STONE W E. Implications of composition for experimental partitioning of platinum-group elements and gold between sulfide liquid and basalt melt; The significance of nickel content[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1997, 61: 4139-4149.
- [18] REHKAMPER M, HALLIDAY A N, FITTON J G, et al. 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.
- [19] UEDA A, SAKAI H. Sulfur isotope study of Quaternary volcanic rocks from the Japanese Islands Arc[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1984, 48: 1837-1848.
- [20] BLOOMER S H, STERN R J, FISK E, et al. Shoshonitic volcanism in the Northern Mariana Arc I. Mineralogical and major and trace elements characteristics[J]. *J Geophys Res*, 1989, 94: B4469-B4496.
- [21] WYMAN D, KERRICH R, SUN M. Noble metal abundances of Late Archean (2.7Ga) accretion-related shoshonitic lamprophyres, Superior Province, Canada[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1995, 59: 47-57.
- [22] FRYER B J, GREENOUGH J D. Evidence for mantle heterogeneity from platinum-group element abundances in Indian basalts[J]. *Can J Earth Sci*, 1992, 29: 2329-2340.
- [23] REHKAMPER M, HALLIDAY A N, BARFOD D, et al. Platinum-group element abundance patterns in different mantle environments[J]. *Science*, 1997, 278: 1595-1598.
- [24] BRUGAMANN G E, ARNDT N T, HOFMANN A W, et al. Noble metal abundances in komatiite suites from Alexo, Ontario, and Gorgona Island, Colombia[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1987, 51: 2159-2169.
- [25] BARNES S J, PICARD C P. The behavior of platinum-group elements during partial melting, crystal fractionation and sulfide segregation; An example from the Cape Smith Fold Belt, northern Quebec[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1993, 57: 79-87.
- [26] ZHOU M F. PGE distribution in 2.7 Ga layered komatiite flows from the Belingwe greenstone belt, Zimbabwe[J]. *Chem Geol*, 1994, 118: 155-172.
- [27] MOMME P, BROOKS C, KEAYS R R. Platinum group element (PGE) geochemistry of Tertiary flood basalts and intrusions, East Greenland volcanic rifted margin[J]. *J Conf Abst*, 1999, 4: 361.
- [28] KEAYS R R. Palladium and iridium in komatiites and associated rocks, application to petrogenetic problems [A]. ARNDT N T, NISBET E G. *Komatiites* [M]. London: George Allen and Unwin, 1982. 435-458.
- [29] O'NEILL H ST C, DINGWELL D B, BORISOV A. Experimental petrochemistry of some highly siderophile elements at high temperatures, and some implication for ore formation and the mantle's early history[J]. *Chem Geol*, 1995, 120: 255-273.
- [30] GUEDARI K, PIBOULE M, AMOSSE J. Differentiation of platinum-group elements (PGE) and of gold during partial melting of peridotites in the lherzolitic massif of the Betico-Rifean range (Ronda and Beni Bousera) [J]. *Chem Geol*, 1996, 134: 181-197.
- [31] LORAND J P, PATTOU L, GROS M. Fractionation of platinum-group elements and gold in the upper mantle a detailed study in Pyrenean orogenic lherzolites[J]. *J Petrol*, 1999, 10: 957-981.
- [32] CAPOBIANCO C J, DRAKE M J. Partitioning of ruthenium, rhodium, and palladium between spinel and silicate melt and implications for platinum group element fractionation trends[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1990, 61: 4139-4149.
- [33] 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 melts[J]. *Chem Geol*, 1994, 113: 23-43.
- [34] ZHOU M-F, SUN M, KEAYS R R. Control on platinum-group elemental distributions of podiform chromitites; A case study of high-Cr and high-Al chromitites from Chinese orogenic belts[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1998, 62: 677-688.
- [35] AMOSSE J, DABLE P, ALIBERT M. Physico-chemical study of the distribution of PGEs between a metal and basaltic

- melt. Differentiation of elements in natural systems [A]. *EAG Workshop—The Origin and Fractionation of Highly Siderophile Elements in the Earth's Mantle*. 14-16 May 1997 [C]. Mainz: Max-Planck-Institut für Chemie, Programme and Abstracts, 1997. 13.
- [36] STOCKMAN H W, HLAVA P F. Platinum group minerals in Alpine chromitites from south-western Oregon [J]. *Econ Geol*, 1984, 79: 491-508.
- [37] WALKER R J, HANSKI E J, VUOLLO J. The Os isotopic composition of Proterozoic upper mantle: Evidence for chondritic upper mantle from Outokumpu ophiolite, Finland [J]. *Earth Planet Sci Lett*, 1996, 141: 161-173.
- [38] WILSON M R, KYESER T K, FAGAN R. Sulfur isotope systematics and platinum group elements behavior in REE-enriched metasomatic fluids: A study of mantle xenoliths from Dish Hill, California, USA [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1996, 61: 1933-1942.
- [39] HANDLER M R, BENNETT V C. Behavior of platinum group elements in the subcontinental mantle of eastern Australia during variable metasomatism and melt depletion [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1999, 63: 3597-3618.
- [40] SCHMIDT G, PALME H, KRATZ K. Are highly siderophile elements (PGE, Re and Au) fractionated in the upper mantle of the earth? New results on peridotites from Zabargad [J]. *Chem Geol*, 2000, 163: 167-188.
- [41] ALARD, O, GRIFFIN, W L, LORAND, J P. Non-chondritic distribution of the highly siderophile elements in mantle sulphides [J]. *Nature*, 2000, 407: 891-894.
- [42] EDWARD S J. Harzburgites and refractory melts in the Lewis hills massif, Bay of Island ophiolite complex: The base-metals and precious story [J]. *Canadian Mineral*, 1990, 28: 537-552.
- [43] ORBERGER B, XU Y, REEVES S J. Platinum group elements in mantle xenoliths from eastern China [J]. *Tectonophysics*, 1998, 296: 87-101.
- [44] YU H X, XIA B, MEI H J, et al. PGE for the mantle peridotites in the Dazhuka ophiolite, Tibet, China [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2001, 46: 259-264.
- [45] WOOD S A. Thermodynamic calculations of the volatility of the PGE: The PGE content of fluids at magmatic temperatures [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1987, 51: 3041-3054.
- [46] FLEET M E, WU T W. Volatile transport of platinum-group elements in sulfide-chloride assemblages at 1 000°C [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1993, 57: 3519-3531.
- [47] BRANDON A D, CREASER R A, SHIREY S B. Osmium recycling in subduction zones [J]. *Science*, 1996, 272: 861-863.
- [48] MCINNES B I A, MCBRIDE J S, EVANS N J. Osmium isotope constrains on ore mental recycling in subduction zones [J]. *Science*, 1999, 286: 512-516.
- [49] KEPEZHINSKAS P, DEFANT M, WIDOM E. Abundance and distribution of PGE and Au in the island-arc mantle: Implications for sub-arc metasomatism [J]. *Lithos*, 2002, 60: 113-128.
- [50] DRUMMOND M S. The petrogenesis of slab derived trondhjemite-tonalite-dacite/adakite magmas [J]. *Trans R Soc Edinburgh Earth Sci*, 1996, 87: 205-216.
- [51] MARTIN H. Adakitic magmas: Modern analogues of Archean granitoids [J]. *Lithos*, 1999, 46: 411-429.
- [52] MORGAN J W, WANDERLESS G A, PETRIE R K. Composition of the Earth's upper Mantle, I. Siderophile trace elements in ultramafic nodules [J]. *Tectonophysics*, 1981, 75: 47-67.
- [53] MORGAN J W. Ultramafic xenoliths, clue to the earth's late accretionary history [J]. *Geophys Res*, 1986, 91: 12375-12387.
- [54] CHOU C L, SHAW D M, CROCKET J H. Siderophile trace elements in the Earth's oceanic crust and upper mantle [J]. *J Geophys Res*, 1983, 88: A507-A518.
- [55] O'NEILL H St C. The origin of the moon and the early history of the earth—A chemical model: Part 2. the earth [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1991, 55: 1159-1172.
- [56] PATTOU L, LORAND J P, GROS M. Non-chondritic platinum-group element ratios in the Earth's mantle [J]. *Nature*, 1996, 379: 712-715.
- [57] SNOW J E, SCHMIDT G. Constraints on Earth accretion deduced from noble metals in the oceanic mantle [J]. *Nature*, 1998, 391: 166-169.
- [58] MARTIN C E. Os isotopic characteristics of mantle derived rocks [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1991, 55: 1421-1434.
- [59] HAURI E H, HART S R. Re-Os isotope systematics of HIMU and EMII oceanic island basalts from the South Pacific Ocean [J]. *Earth Planet Sci Lett*, 1993, 114: 353-371.
- [60] GREEN D H, WALLACE M E. Mantle metasomatism by ephemeral carbonatite melts [J]. *Nature*, 1988, 336: 459-462.
- [61] RUDASHEVSKY N S, KERTSER YU L, BULAKH A G. Two type of PGE mineralizations in carbonatite deposit [J]. *J Afr Earth Sci*, 2001, 32: 30-30.
- [62] XU C, HUANG Z L, LIU C Q, et al. PGE geochemistry of carbonatites in Maoniuping REE deposit, Sichuan Province, China: Preliminary study [J]. *Gechem J*, 2003, 37: 391-399.
- [63] TATSUMI Y, OGURI K, SHIMODA G. Contrasting behavior of noble-metal elements during magmatic differentiation in basalts from the Cook Islands, Polynesia [J]. *Geology*, 2000, 28: 131-134.
- [64] REHKAMPER M, HALLIDAY A N, ALT J. Non-chondritic platinum-group element ratios in oceanic mantle lithosphere: Petrogenetic signature of mantle percolation [J]? *Earth Planet Sci Lett*, 1999, 172: 65-81.
- [65] MEISEL T, WALKER R J, MORGAN J W. The osmium isotopic composition of the Earth's primitive mantle [J]. *Nature*, 1996, 383: 517-520.
- [66] BRANDON A D, WALKER R J, MORGAN J W. Coupled

- ¹⁸⁶Os and ¹⁸⁷Os evidence for core-mantle interaction[J]. *Science*, 1998, 280: 1570-1573.
- [67] SCHMIDT G, WITT-EICKSCHEN G, PALME H, et al. Highly siderophile elements (PGE, Re and Au) in mantle xenoliths from the West Eifel volcanic field (Germany)[J]. *Chen Geol*, 2003, 77: 77-105.
- [68] BLUSZTAJN J, HART S R, RAVIZZA G, et al. Platinum-group elements and Os isotopic characteristics of the lower oceanic crust[J]. *Chem Geol*, 2000, 168: 113-122.

REVIEW ON GEOCHEMISTRY OF PLATINUM-GROUP ELEMENTS

XU Cheng¹, HUANG Zhi-long¹, LIU Cong-qiang¹,
ZHAI Shi-kui², LI Wen-bo¹, GUAN Tao¹

(1. *Open Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;*
2. *College of Marine Geosciences, Ocean University of China, Qingdao 266003, China*)

Abstract: With the development of analytical methods and accumulation of analytical data, the potential value of the application of platinum-group elements (PGE) in geochemistry has been gradually recognized. However, it is unknown about the existence form of PGE in the mantle. Based on the previous studies, we have reviewed the research results of PGE fractionation mechanism and inhomogeneous distribution in the upper mantle. It shows that (1) except for Au, the alteration does not affect the PGE fractionation; (2) the host mantle-derived rocks for PGE are mainly sulfides or alloys, in which the PGE are not evenly distributed; so it is insufficient to solely consider the correlation coefficient of PGE with MgO, Cr and Ni and only discuss the olivine, spinel and chromite contribution to PGE fractionation during partial melting and fractional crystallization; the sulfides should be considered; (3) sulfide inclusions and interstitial sulfides concentrated in mantle-derived rocks show different PGE distribution patterns; mantle- or slab-derived fluids carrying PGE metasomatized interstitial sulfides in mantle-derived rocks, which led to PGE fractionation in mantle-derived rocks; (4) the addition of core material and sulfide collections alone cannot totally deny the "late veneer" hypothesis during the earth accretion. So the distribution of PGE in the mantle is characterized by large-scale homogeneity and small-scale heterogeneity.

Key words: platinum-group elements (PGE); geochemistry; fractionation mechanism; inhomogeneous distribution of PGE