

大别造山带碧溪岭超镁铁岩的铂族元素特征^{*}

刘 庆¹ 侯泉林^{1**} 谢烈文² 周新华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(等离子体质谱)分析了碧溪岭榴辉岩和石榴橄榄岩样品中的 Ir, Ru, Rh, Pt 和 Pd 的含量, 结果显示其铂族元素(PGE)的含量随着岩石类型呈规律性的变化. 从石榴橄榄岩→榴辉岩, 各个铂族元素的含量及总量均逐渐降低. 碧溪岭超镁铁岩的 PGE 分布模式是硫化物和非硫化物相(尖晶石/铬铁矿或合金或微粒的金属集合体)共同作用的结果. 尽管超高压变质作用改变了碧溪岭超镁铁岩石的原始结构, 但是主微量元素、同位素和铂族元素特征均表明, 碧溪岭超镁铁岩的母源岩浆来自可能有古老岩石圈地幔参与的地幔源区, 其原岩是经历过岩浆结晶分异作用形成的堆晶岩, 并且在岩浆的演化过程中受到过地壳物质的混染.

关键词 铂族元素 榴辉岩 石榴橄榄岩 硫化物 结晶分异作用

铂族元素(platinum group element, PGE)是一组相关的亲硫、亲铁元素, 包括 Os, Ir, Ru, Rh, Pt 和 Pd, 根据在基性岩浆分异过程中的化学行为常将 PGE 分为两组: IPGE(Os, Ir 和 Ru, 相容)和 PPGE(Rh, Pt 和 Pd, 不相容). 最近, 有关玄武质岩石的研究结果显示^[1-13], 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^[14-16], 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(platinum-group minerals, PGM)的分异和源区的不均一性所影响^[17]. 由于 IPGE 易保留在难熔相中, 而 PPGE 常存在于硫化物中, 所以它们具有不同的地球化学行为, 在地质过程中可以发生分异, 能够用来辨别诸如地幔的部分熔融、岩浆的结晶分异和硫化物分异作用等过程^[18]. 同时, 超镁铁岩相对其他类型的岩浆岩而

言, 其 REE 含量较低而 PGE 含量较高, 所以 PGE 在研究这类岩石的成因和演化上具有优势^[18-23]. 本文报道了大别山碧溪岭超镁铁岩的铂族元素分析数据, 根据这些元素的分布规律和化学行为, 结合主微量元素、微量元素和前人的分析资料, 试图为这些超镁铁岩石的岩浆来源和形成过程提供一些信息.

1 地质背景

碧溪岭超镁铁岩体位于安徽省西部岳西县菖蒲镇, 是大别-苏鲁超高压变质带中出露最大的含柯石英石榴橄榄岩-榴辉岩体, 与大别群长英质片麻岩呈构造接触^[24](图 1). 该岩体以榴辉岩为主, 超镁铁岩类还包括石榴橄榄岩和石榴橄榄二辉岩. 它们在岩体内呈十余条长短不一的脉状或透镜状体产出, 与榴辉岩之间界限清楚, 但未见任何构造接触的关系^[25, 26].

2007-04-25 收稿, 2007-07-16 收修改稿

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 40702009, 40334043, 40673034)和国家“九七三”(批准号: 2006CB22201)资助项目

^{**} 通信作者, E-mail: quhou@gucas.ac.cn

©1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

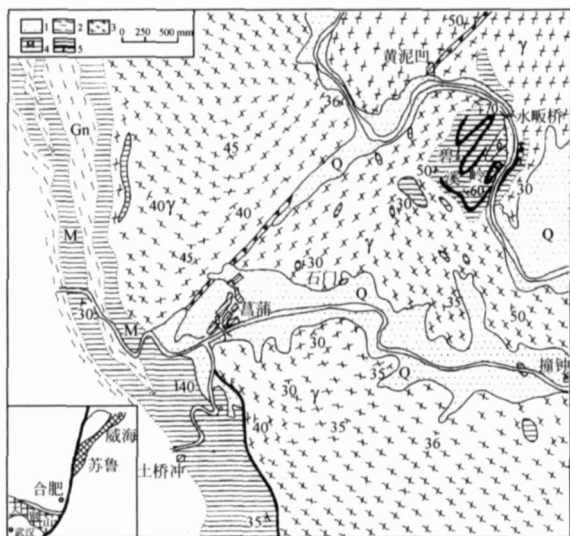


图 1 安徽省岳西县菖蒲—碧溪岭地区地质简图(据文献[24])

1—第四系；2—主要为黑云斜长片麻岩；3—片麻状花岗质岩石，含榴辉岩岩相类包体；4—高压—超高压变质岩，主要为大理岩及含硬玉石；5—主要为浅色榴辉岩夹深色榴辉岩及石榴橄榄岩

由于碧溪岭榴辉岩经历过复杂的变质变形作用，对于其形成时代存在不同的认识，如有人认为是 2210 Ma 左右^[25]，或是晋宁期(824 ± 39)Ma^[26]，或是 500 Ma^[27]，对于碧溪岭榴辉岩的原岩性质也有两种不同的观点，是由玄武质岩浆分异形成的超镁铁质侵入岩，因发生榴辉岩相的变质作用而形成榴辉岩^[25, 28-30]；或是基性火山熔岩、基性火山凝灰岩和变泥质岩，并被后期大量变质侵入体所包裹，又共同遭受相同系列的变形变质构造^[24, 31]。因未进行相关的研究，本文对该岩体的形成时代、经历的超高压变质作用不作评述，而是通过系统研究岩石中铂族元素的分布规律和化学行为，获取亲石元素所不能提供的地质信息，从另一角度来认识岩浆的来源和岩石的形成过程，以期了解整个大别的构造演化提供重要的制约。

本次研究采集的样品是分布在碧溪岭水畈桥的浅色榴辉岩、深色榴辉岩和石榴橄榄岩。浅色榴辉岩是组成该区超高压变质岩的主体，岩石新鲜面呈淡紫色调的淡青色，柱粒状变晶结构，块状构造，片麻状、条带状构造发育。主要组成矿物为石榴石

和绿辉石，含少量的石英、白云母、蓝晶石和金红石；深色榴辉岩呈深红色带墨绿色，层状产出，岩石组合为石榴石+绿辉石+金红石+石英；石榴橄榄岩呈层状产出，层面与相邻的浅色或深色榴辉岩和谐一致，与深色榴辉岩伴生。岩石具灰黑色，致密块状，细粒变晶结构，岩石组合为橄榄石+斜方辉石+单斜辉石+石榴石^[32]。

2 样品的分析方法

取岩石样品的新鲜部分在玛瑙研钵中磨至 200 目以下。元素分析在中国科学院地质与地球物理研究所完成。全岩的主量元素分析方法为 X 射线荧光熔片法，用 LiB₄O₇ 做熔剂。微量元素的分析是称取 40 mg 样品，用酸熔法制成溶液，由 Plasma PQII 电感耦合等离子质谱仪测得，选取的标样为 GSR1, GSR2 和 GSR3，元素含量大于 10 × 10⁻⁶ 的精度优于 5%，含量小于 10 × 10⁻⁶ 的精度优于 10%。

样品中铂族元素采用镍钨火试金法结合 ICP-MS 测定，具体操作如下：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 °C)熔融 2 h 后取出镍扣，用 6 mol · L⁻¹ 盐酸将其溶解完全，加入 1 mg · mL⁻¹ 的碲溶液 2 mL 和 1 mol · L⁻¹ 的 SnCl₂ 溶液 4 mL 进行共沉淀，抽滤，用盐酸和去离子水分别多次洗涤沉淀，以便将其他杂质元素洗涤干净。将沉淀用 2.5 mL 的王水溶解，加入内标镉和铟并稀释到 50 mL 待测。PGE 的测试在中国地质科学院测试中心的 TJA Pro Excel 型 ICP-MS 上完成。选用的同位素为：¹⁹³Ir, ¹⁰¹Ru, ¹⁰³Rh, ¹⁹⁵Pt 和 ¹⁰⁵Pd。实验仪器的检测限是通过在 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。方法的检测限是通过 5 个流程空白溶液的 3 倍标准偏差计算得到。仪器检测限、方法的检测限及国家标样 GBW07290 (橄榄石)、GBW07291 (辉石橄榄岩) 和国际标样 WGB-1 (辉长岩)、WPR-1 (蚀变的橄榄岩) 的测试结果列于表 1。

表 1 PGE 数据分析评价参数

(单位: $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$)

	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
过程空白值	—	0.011	0.003	0.17	0.12
GBW 07290 测定值 ^{a)}	5.50	13.8	1.11	6.76	3.40
GBW 07290 参考值	4.3±0.28	14.8±1.87	1.3±0.21	6.4±0.4	4.6±0.29
GBW 07291 测定值 ^{a)}	6.14	1.39	4.57	57.6	77.8
GBW 07291 参考值	4.7±0.65	2.5±0.15	4.3±0.52	58±2.19	60±4.05
WGB-1 测定值 ^{b)}	0.21	0.14	0.29	6.3	13.6
WGB-1 参考值	0.33±0.17	0.3*	0.32±0.21	6.1±1.6	13.9±2.1
WPR-1 测定值 ^{b)}	13.6	19.7	13.7	257	248
WPR-1 参考值	13.5±1.8	22.0±4.0	13.4±0.9	285±12.0	235±9.0

a) 为 3 份平行样测得结果的平均值; b) 为 5 份平行样测得结果的平均值; *: 报告的值; —: 低于检测限. 参考值来源: GBW07290 和 GBW 07291 来源于标准物质证书(样品编号为 G BW 07288-GBW07294), 定值时间为 1996 年 10 月; WGB-1 和 WPR-1 来源于 CCRMP (Canadian Certified Reference Materials Project), 定值时间为 1997 年 8 月

3 碧溪岭超镁铁岩的主量元素和微量元素特征

碧溪岭岩体中榴辉岩和石榴橄榄岩的主量元素和微量元素见表 2. 深色榴辉岩与浅色榴辉岩具有不同的地球化学特征. 浅色榴辉岩的 SiO_2 含量较高 (47%—51%), $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 含量为 2.3%—2.4%, 深色榴辉岩的 SiO_2 含量 (43%) 和 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 含量 (1.2) 均较低, 石榴橄榄岩具有最低的 SiO_2 含量 (38%—42%) 和 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 含量 (0.2%—0.4%). 在 TAS 分类图上, 三者均落于亚碱性玄武岩区, 浅色榴辉岩落入玄武岩区, 而深色榴辉岩和石榴橄榄岩均落入橄榄质玄武岩区 (图 2). 石榴橄榄岩与橄榄质科马提岩具有相似的 MgO 含量 (25%—29%), 但较低的 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 值 (0.5—0.6) 使得两者不具可比性. 从表 2 可以看

出, 从石榴橄榄岩→深色榴辉岩→浅色榴辉岩, 随着 MgO 的减少, SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , CaO 和 Na_2O 的含量增加, 与岩浆结晶分异的特点一致. 此外, 不同岩性的岩石的 CIPW 矿物显示系统的变化, 长石的含量为 18%—55%, 从石榴橄榄岩→深色榴辉岩→浅色榴辉岩, 随着斜长石分子的增加, 橄榄石标准矿物分子减小, 直至为零. 深色榴辉岩相对浅色榴辉岩而言, 具有高的 ilm 和相对低的 ($\text{Ab} + \text{An}$) 标准矿物分子, 贫 SiO_2 , 富 MgO , CIPW 标准矿物中出现橄榄石, 无石英标准矿物分子, 由此推断深色榴辉岩的原岩可能是由玄武岩浆相对早期结晶形成; 浅色榴辉岩出现石英标准矿物分子, 斜长石的含量相对深色榴辉岩较高, 其原岩可能是富含斜长石的辉长岩.

表 2 碧溪岭超镁铁岩的主量元素(%), CIPW 标准矿物(%) 和微量元素($\mu\text{g/g}$) 含量表

sample	L2906	L2907	L2912	L2908	L2909	L2910	L2911	L2911P
		浅色榴辉岩		深色榴辉岩			石榴橄榄岩	
SiO_2	50.65	50.66	46.88	42.96	42.97	42.11	38.34	38.42
TiO_2	0.77	0.77	2.69	2.05	2.08	0.25	0.35	0.35
Al_2O_3	16.64	16.09	13.95	13.57	13.84	8.85	6.59	6.61
Fe_2O_3	9.31	9.34	18.83	20.89	20.63	14.3	15.76	15.91
MnO	0.15	0.15	0.24	0.14	0.14	0.2	0.21	0.2
MgO	7.47	7.76	5.49	7.08	7	24.65	28.78	28.71
CaO	11.92	12.01	9.26	12.02	11.99	5.33	3.08	3.07

续表

sample	L2906	L2907	L2912	L2908	L2909	L2910	L2911	L2911P
		浅色榴辉岩		深色榴辉岩			石榴橄榄岩	
Na ₂ O	2.1	2.21	2.37	1.23	1.22	0.21	0.32	0.31
K ₂ O	0.24	0.19	0.03	0.01	0.02	0.01	0.05	0.05
P ₂ O ₅	0.05	0.08	0.15	0.02	0.01	0.04	0.13	0.13
LOI	0.39	0.17				3.56	4.79	4.89
TOTAL	99.7	99.42	99.24	99.39	99.48	99.51	98.4	98.66
Q	1.94	1.43	1.51					
or	1.44	1.12	0.2	0.09	0.1	0.08	0.29	0.29
ab	19.18	20.17	22.42	11.63	11.57	1.95	2.98	2.86
an	35.81	33.93	28.75	33.27	34.08	23.46	14.79	14.7
ne								
C							0.8	0.87
di	19.12	20.8	14.87	23.68	22.96	2.48		
hy	18.89	18.88	23.37	10.47	11.12	26.57	14.24	14.9
ol				13.86	13.12	43.18	64.14	63.6
mt	2.41	2.41	4.61	3.92	3.95	1.85	1.99	1.98
il	1.09	1.09	3.94	3.02	3.06	0.35	0.5	0.5
ap	0.11	0.17	0.33	0.05	0.03	0.08	0.28	0.28
Sc	40	39	50	55	57	15	12	11
V	225	232	389	911	918	99	116	102
Cr	400	661	1			2673	7448	7313
Co	41	42	45	93	82	118	146	142
Ni	72	79	6	12	10	802	1062	1012
Cu	97	97	177	63	62	80	29	27
Zn	53	55	109	88	94	80	101	97
Ga	14	13	18	18	18	6	7	6
Rb	6.1	4.3	1.5	0.4	0.6	0.4	1.4	1.4
Sr	345	230	70	75	66	89	122	123
Y	10	10	19	7	7	5	5	5
Zr	7	10	17	11	12	11	14	13
Nb	0.5	0.5			0.1	0.3	0.6	0.6
Cs	0.4	0.3	0.1		0.1	0.3	0.2	0.2
Ba	87	74	27	11	17	14	36	48
La	3.1	2.1	3.2	0.3	0.3	1.7	4.6	4.2
Ce	7.1	3.8	10.2	0.8	0.8	4.3	9.7	8.6
Pr	1.2	0.6	1.7	0.2	0.2	0.8	1.4	1.2
Nd	5.8	2.7	9.2	1.4	1.4	3.6	6.0	5.5
Sm	1.54	0.91	2.55	0.93	0.98	0.95	1.23	1.16
Eu	0.66	0.46	1.09	0.43	0.45	0.32	0.37	0.37
Gd	1.76	1.42	3.34	1.24	1.28	0.9	1.15	1.09
Tb	0.32	0.29	0.59	0.22	0.24	0.15	0.18	0.17
Dy	2.1	2.1	3.9	1.5	1.6	1.0	1.1	1.0
Ho	0.4	0.4	0.8	0.3	0.3	0.2	0.2	0.2
Er	1.3	1.3	2.2	0.9	0.9	0.6	0.6	0.6
Tm	0.2	0.2	0.3	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Yb	1.2	1.2	2.1	0.8	0.8	0.6	0.6	0.6
Lu	0.18	0.19	0.31	0.12	0.12	0.1	0.09	0.1
Hf	0.24	0.31	0.54	0.43	0.47	0.29	0.41	0.39
Ta	0.031	0.029	0.002	0.001	0.003	0.021	0.037	0.086
Pb	2.7	0.9	9.7	2.0	1.3	2.5	7.7	7.8
Th	0.2	0.1	0.6	0.2	0.2	0.2	0.3	0.3
U	0.06	0.04	0.17	0.08	0.08	0.05	0.10	0.10

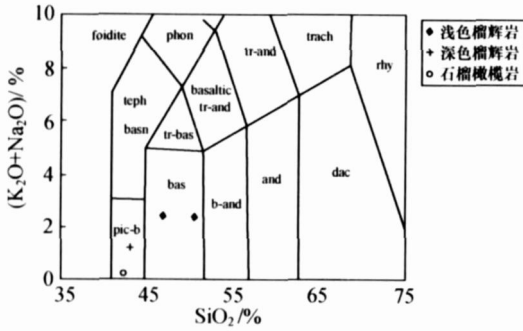


图 2 碧溪岭超镁铁岩的 TAS 图解

pic-b: 苦橄质玄武岩, teph basn: 碱玄武岩 碧玄武岩, phon: 响岩, tr-bas: 粗面玄武岩, bas: 玄武岩, tr-and: 粗面安山岩, b-and: 玄武质安山岩, and: 安山岩, trach: 粗面岩, dac: 英安岩, rhy: 流纹岩, foidite: 似长石岩

在球粒陨石标准化图解中(图 3(a)), 两种榴辉岩均具有 Eu 正异常, 表明有斜长石的堆晶作用. 三个浅色榴辉岩具有相似的模式, 仅 LREE 的富集程度不同, 与已有文献的数据结果相一致^[33]. 它们较典型的 N-MORB 具有相对较低的 HREE 和略高的 LREE, 这说明它们并非来自 N-MORB 母源岩浆的分异作用. 与浅色榴辉岩相比, 深色榴辉岩的微量元素整体上较低, 其稀土配分曲线为轻稀土亏损型, 这可能是由于 LREE 不相容于橄榄石、辉石和石榴石中, 因此在岩浆的分异过程中, LREE 富集于液态相中, 使得分离结晶形成的堆积相相对亏损

轻稀土元素, 其 HREE 含量也不同于 N-MORB. 石榴橄榄岩的重稀土含量较榴辉岩低, 同时它与橄质科马提岩在主要元素上不具有可比性, 因此它不可能是地幔熔融后的残余, 也不是类似科马提岩的超基性熔体, 而可能是碧溪岭杂岩体分异过程中最早形成的堆晶岩^[33]. 在原始地幔标准化图中(图 3(b)), 石榴橄榄岩和榴辉岩均具有明显的 Zr 和 Nb 负异常, Zr 的贫化通常认为是上地幔起源的象征, Nb 的亏损常被认为是俯冲带火山岩或典型的大陆地壳特征. Chavagnac^[33]通过对碧溪岭榴辉岩和石榴橄榄岩的 Sr-Nd 同位素研究发现, 它们具有较小的变化范围. $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ 比值为 0.16—0.19, $\epsilon_{\text{Nd}}(0)$ 在 -2.7—-0.6 之间, 不同于苏鲁一大别地块中的大多数榴辉岩 ($^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$: ~0.1—0.15, $\epsilon_{\text{Nd}}(0)$: -20—-6). 在 $\epsilon_{\text{Nd}}(0)$ — $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 图中, 紧挨着地幔阵列线, 这说明形成碧溪岭岩体的岩浆受到过 LILE 亏损的下地壳麻粒岩的混染作用, 该过程不能明显的改变 Sr 同位素的成分, 但是可以降低 ϵ_{Nd} 值和造成 Nb 负异常. Zhang^[34]对碧溪岭榴辉岩和橄岩中的硅酸盐矿物进行了氧同位素分析, 发现石榴石的 $\delta^{18}\text{O}$ 为 3.78‰—4.14‰, 橄岩石的 $\delta^{18}\text{O}$ 为 3.09‰—3.77‰, 均低于相应的幔源岩石值 ($\delta^{18}\text{O}$ 为 5.1‰—6.6‰), 同样说明了在变质作用之前的岩浆演化过程中地壳的混染作用.

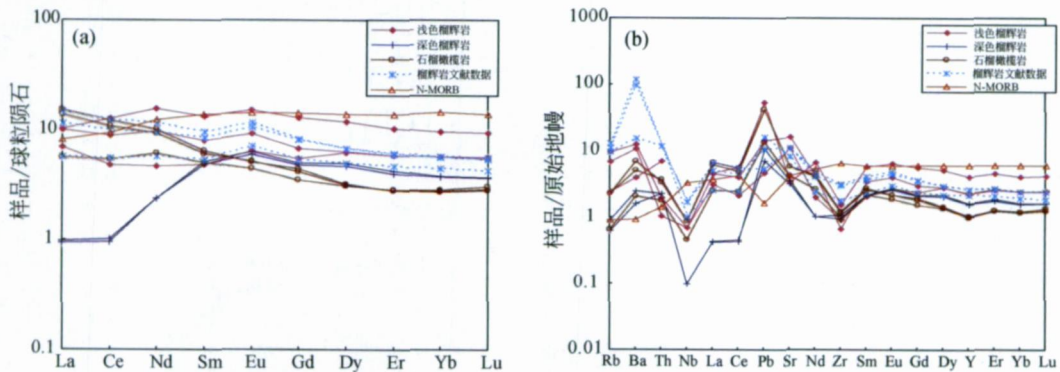


图 3 碧溪岭超镁铁岩 REE 配分与蛛网图

(a) 碧溪岭超镁铁岩 REE 配分图解; (b) 碧溪岭超镁铁岩蛛网图

(榴辉岩数据引自文献^[33], 球粒陨石、原始地幔和 N-MORB 值引自文献^[35])

4 碧溪岭超镁铁岩的铂族元素特征

铂族元素的测试结果列于表 3 中, 由于所测样品中的铂族元素含量(尤其是 Ir 和 Ru)有些低于检测限, 故浅色榴辉岩和深色榴辉岩的区别从 PGE

上无法反映. 从铂族元素的原始地幔配分模式可看出, 碧溪岭超镁铁岩的配分曲线不同于 Kamchatka 的来自地幔楔的超镁铁质包体^[36]. 而类似于 Stillwater 层状侵入体^[19]的铂族元素分布, 且自身呈现出规律性的变化(图 4).

表 3 碧溪岭超镁铁岩中的铂族元素含量

(单位: $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$)

样品号	岩石类型	Ir	Ru	Rh	Pt	Pd
2906	浅色榴辉岩	—	0.003	0.108	0.340	0.467
2907		0.003	—	0.083	0.198	0.032
2912		—	0.007	0.002	0.083	0.157
2908	深色榴辉岩	—	—	0.109	0.155	0.094
2909		—	0.030	0.142	0.287	0.503
2910	石榴橄榄岩	0.837	0.723	0.665	12.003	7.420
2911		1.180	1.760	0.648	3.403	8.667
2911P		0.520	1.357	0.422	3.750	8.340
Kamchatka 地幔包体 ^{a)}		3.72	10.46	1.62	16.39	6.15
Stillwater 杂岩体 ^{b)}		0.250	6	5	12	55

a) 据文献[36], b) 据文献[19], —: 低于检测限

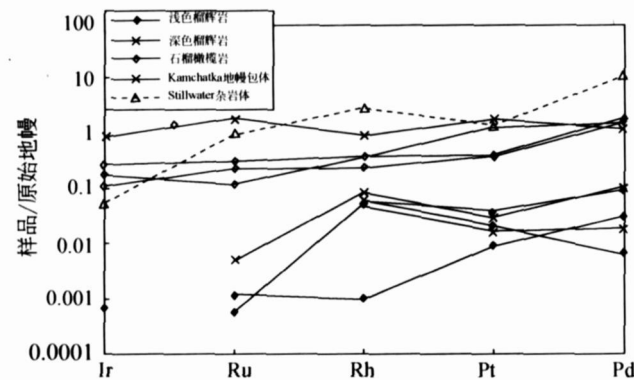


图 4 碧溪岭超镁铁岩的铂族元素配分图
(原始地幔值引自文献[18])

石榴橄榄岩中铂族元素总量变化于 $14.39-21.65 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 之间, Ir 和 Pd 的含量分别在 $0.8 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右和 $10 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 附近, Pd/Ir 值 (~ 10) 高于相应的地幔比值 (1.2). 一般而言, 典型的地幔橄榄岩包体和阿尔卑斯型橄榄岩的原始地幔标准化模式基本都呈平坦型, 且具有未分异的特征^[19]; 部分熔融残留成因的地幔橄榄岩中, PPG E 组通常相对 IPGE 组亏损而呈“负斜率型”或“近

平坦型”的分布特征^[14, 19, 37, 38]. 碧溪岭石榴橄榄岩的铂族元素分布特征与这两者都不同, 说明石榴橄榄岩既不是地幔岩, 也不是地幔熔融的残余体, 而可能是岩浆分异结晶的产物, 与先前主量, 微量元素的研究结果一致. 榴辉岩中的铂族元素含量相对较低, 总量变化于 $0.25-0.96 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 之间, Ir 的含量大都低于检测限, Pd 的含量为 $0.03-0.5 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 在地幔标准化图中呈正斜率, 铂族元素的分异程度较高, 说明它可能形成于岩浆结晶分异过程的较晚阶段.

从碧溪岭超镁铁岩的铂族元素分布可以看出, 不同类型岩石中铂族元素的含量呈规律性变化, 即从石榴橄榄岩→榴辉岩. 各个铂族元素的含量及总量均逐渐降低. PGE 与 MgO 之间的关系能较好地反映岩浆演化过程中铂族元素的变化规律^[14]. 由表 3 的实验分析数据可知, 随着 MgO 含量的增高, 铂族元素也显示出含量增加的趋势. 同时随着岩浆结晶分异程度的增加, Ir 的亏损程度越来越明显, 而 Pd, Pt 的变化相对较小, 说明 Ir 可能进入对 Pt, Pd 的行为无影响的非硫化物相中. 下文将对形成这种铂族元素分布特征的可能过程进行探讨.

5 讨论

在岩浆演化过程中 Cu 和 S 的地球化学行为相似, 当 S 由于挥发作用或蚀变作用丢失时, 在分类图中可用 Cu 的含量替代 S. Pd 在硫化物/硅酸盐中的分配系数(17000)远大于 Cu 在硫化物/硅酸盐中的分配系数(~ 1383), 这说明它们的相对行为受岩浆中 S 的状态所控制, 即在 S 不饱和岩浆中, Pd 因赋存于岩浆里的硫化物中而相对于 Cu 强烈富集, Cu/Pd 值低于地幔; 但在经历过硫化物分异的 S 饱和岩浆中, Pd 因随分异的硫化物离开岩浆而使岩浆中 Pd 相对于 Cu 强烈亏损, Cu/Pd 值高于地幔^[6, 39]. 在 Cu/Pd-Pd 图中(图 5), 石榴橄榄岩落入由地幔定义的区域, 而榴辉岩的 Cu/Pd 值则远远高于相应的地幔值. 同时前文已根据元素地球化学推断出, 从石榴橄榄岩 \rightarrow 榴辉岩, 结晶分异程度增加, 这表明形成碧溪岭超镁铁岩的初始岩浆并没有达到硫化物饱和(石榴橄榄岩的 Cu/Pd 值类似于地幔). 铂族元素随硫化物一起进入熔体, 使得先期结晶出的石榴橄榄岩中 PGE 含量较高. 随着岩浆的分异演化, 岩浆中的硫化物达到饱和, 铂族元素随着硫化物一起从岩浆中移出, 造成后结晶的榴辉岩中 PGE 含量变低, Cu/Pd 值增加, 从深色榴辉岩到浅色榴辉岩, Cu/Pd 值由低到高, 似乎也表明了岩石的结晶趋势. 长期以来, 研究者一直认为分离结晶的结果可致使硫化物液体不混溶, 这是由于

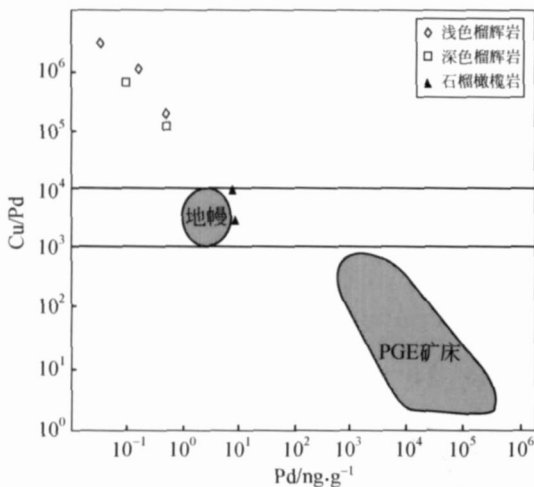


图 5 碧溪岭超镁铁岩的 Cu/Pd-Pd 图

(图中区域据文献[3])

贫 FeO 硅酸盐的结晶析出, 使得残余熔体中 S 的含量增加, 同时温度的降低和熔体体积的减小使得 S 饱和, 产生不混溶硫化物液体^[40, 41]. 对于碧溪岭超镁铁岩而言, 在初始的硫不饱和的熔体中, Pd 的含量高于相应的地幔值(如图 5 中的石榴橄榄岩), 随着分异作用的增强, S 的含量增加, 直至岩浆中达到硫饱和, 硫化物液体与硅酸盐一同发生分离, Pd 随硫化物一起结晶出来, 使得岩浆中的 Pd 含量降低(如图 5 中所见到的榴辉岩).

上文的微量元素和前人的同位素研究均表明, 形成碧溪岭超镁铁岩的岩浆经历过地壳的混染作用, 同时铂族元素的特征显示岩浆演化过程中发生过硫化物的饱和, Irvine^[42] 研究发现镁铁-超镁铁质岩浆中混入地壳成分可以降低岩浆中硫的溶解度, 形成不混溶的硫化物液体, 因此, 地壳物质的加入可能对硫化物的饱和起了一定的促进作用. 碧溪岭超镁铁岩的铂族元素特征表明其母源岩浆是硫化物不饱和的岩浆, 据此推断形成碧溪岭超镁铁岩的地幔源区可能有古老的岩石圈地幔参与, 因为 S 是不相容元素, 经历过部分熔融的残余地幔中会亏损 S 和不相容元素^[43-45], 这种残余地幔的再次熔融产生的是 S 不饱和岩浆^[46]. 由于 PGE 在地幔中的分布具有不均一性, 现缺乏相应地区的壳、幔中 PGE 的含量和 PGE 在矿物中的分配系数, 同时碧溪岭超镁铁岩经历过复杂的演化过程, 因此对该区 PGE 的模拟计算暂时无法进行.

从表 3 可看出, 晶体化学性质和地球化学行为极为不同的元素之间(Ru 与 Pd)正相关, 这说明所有 PGE 均强烈进入同一分离相中(可能是 Cu-Fe-Ni 硫化物). 而碧溪岭超镁铁岩石中 IPGE 和 PPGE 发生分异的行为, 是由于 Pd 不相容于非硫化物相中, 而 Ir 和 Ru 至少相容于另一种非硫化物相中造成. Rehkämper^[23] 通过对部分熔融过程和分异结晶过程的模拟, 指出这种非硫化物相可能是尖晶石/铬铁矿或合金. 对橄榄岩中橄榄石、单斜辉石和斜方辉石的研究显示, Ir 在其中的含量较低, 不足以导致铂族元素的内部发生分异. 而对 Ir 在尖晶石和铬铁矿中分布的研究, 目前有不同的认识. 如蛇绿岩中的铬铁矿具有高的 Ir 的含量($\sim 0.1 \times C1$ 球粒陨石)和低的 Pd/Ir 值^[47]; 也有研究显示, PGE 并不能进入到铬铁矿的晶体格子中, 而是富集

在硫化物或合金这些微相中, 这表明铬铁矿本身并不能造成 PGE 的分异^[48, 49]. 但是最新的实验结果显示, Ir 在尖晶石中的分配系数较高 ($D_{Ir}^{sp/melt}$ 为 5—22000)^[50], 因此对于尖晶石是否是碧溪岭超镁铁岩中 Ir 的寄主相, 仍需进一步的研究证明. Keays^[51] 指出, 在岩浆结晶分异过程中, 悬浮于熔体中微粒的 Os-Ir 合金可被硅酸盐和氧化物相捕获而随之结晶, 造成 IPGE 和 PPGE 发生分异. 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^[52], 亦可造成 PGE 的分异. 由于合金或微粒的金属集合体极小, 它是否是造成碧溪岭超镁铁岩中铂族元素分异的原因之一, 目前的研究尚不能确定, 需要进一步的工作.

6 结论

(1) 碧溪岭超镁铁岩的铂族元素分布是硫化物和非硫化物相(尖晶石/铬铁矿或合金或微粒的金属集合体)共同作用的结果.

(2) 尽管超高压变质作用改变了碧溪岭超镁铁岩石的原始结构, 但是这些超镁铁质岩石矿物组合的变化, 主微量元素、同位素和铂族元素特征均表明碧溪岭超镁铁岩的母源岩浆来自可能有古老岩石圈地幔参与的地幔源区, 其原岩是经历结晶分异作用形成的堆晶岩, 并且在岩浆的演化过程中受到过地壳物质的混染.

致谢 野外工作得到了高天山、李俊和张宏远博士的帮助, 吕彩芬, 何红蓼, 靳新娣和李禾老师等指导了部分测试工作, 审稿人对初稿进行了认真的审阅和指导, 在此表示诚挚的谢意.

参 考 文 献

- 1 Fryer BJ, Greenough JD. Evidence for mantle heterogeneity from platinum-group-element abundances in Indian Ocean basalts. *Can J Earth Sci*, 1992, 29: 2329—2340
- 2 Brüggemann GE, Naldrett AJ, Asif M, et al. Siderophile and chalcophile metals as tracers of the evolution of the Siberian Trap in the Noril'sk region, Russia. *Geochim Cosmochim Acta*, 1993, 57: 2001—2018
- 3 Barnes SJ, Picard CP. The behaviour of platinum-group ele-

- ments during partial melting, crystal fractionation, and sulphide segregation; An example from the Cape Smith Fold Belt, northern Quebec. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1993, 57: 79—87
- 4 Barnes SJ, Francis D. The distribution of platinum-group elements, nickel, copper, and gold in the Muskox layered intrusion, Northwest Territories, Canada. *Econ Geol*, 1995, 90: 135—154
- 5 Greenough JD, Fryer BJ. Behaviour of the platinum-group elements during differentiation of the North Mountain Basalt. *Nova Scotia Can Mineral*, 1995, 33: 153—163
- 6 Vogel DC, Keays R R. The petrogenesis and platinum-group element geochemistry of the Newer Volcanic Province, Victoria, Australia. *Chemical Geology*, 1997, 136: 181—204
- 7 张成江, 李晓林. 峨眉山玄武岩的铂族元素地球化学特征. *岩石学报*, 1998, 14(3): 299—304
- 8 储雪蕾, 李晓林, 徐九华, 等. 汉诺坝玄武岩及其地幔橄辉岩、麻粒岩捕虏体的 PGE 分布特征. *科学通报*, 1999, 44: 859—863
- 9 王志洪, 侯泉林, 李继亮, 等. 西昆仑库地蛇绿岩铂族元素初步研究. *科学通报*, 1999, 44(15): 1676—1680
- 10 Philipp H, Eckhardt JD, Puchelt H. Platinum-group elements (PGE) in basalts of the seaward-dipping reflector sequence, SE Greenland Coast. *Journal of Petrology*, 2001, 42(2): 407—432
- 11 Momme P, Tegner C, Brooks CK, et al. The behaviour of platinum-group elements in basalts from the East Greenland rifted margin. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2002, 143(2): 133—153
- 12 刘庆, 侯泉林, 周新华, 等. 大别造山带祝家铺辉长岩的铂族元素特征. *岩石学报*, 2005, 21(1): 227—239
- 13 刘庆, 侯泉林, 周新华, 等. 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. *岩石矿物学杂志*, 2006, 25(1): 33—39
- 14 Brüggemann GE, Arndt NT, Hofmann AW, et al. Noble metal abundances in komatiite suites from Alexo, Ontario, and Gorgona Island, Columbia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1987, 51: 2159—2169
- 15 Dowling SE, Hill R. The distribution of PGE in fractionated Archean komatiites, Western and Central Ultramafic Units, Mt Keith region, Western Australia. *Aust J Earth Sci*, 1992, 39: 349—363
- 16 Puchelt H, Humayun M. Platinum group elements in Kotomuksha komatiites and basalts: Implications for oceanic crust recycling and core-mantle interaction. *Geochim Cosmochim Acta*, 2000, 64: 4227—4242
- 17 Maier WD, Barnes SJ, Marsh JS. The concentrations of the noble metals in Southern African flood-type basalts and MORB: Implications for petrogenesis and magmatic sulphide exsolution.

- Contrib Mineral Petrol. 2003, 146: 44–61
- 18 Barnes SJ, Boyd R, Korneliussen A. 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. In: Prichard H M, Bowles J W, Potts P. eds. *Geo-Platinum 87*. Amsterdam; Elsevier, 1988, 113–143
 - 19 Barnes S, Naldrett AJ, Gorton MP. The Origin of the fractionation of platinum-group elements in terrestrial magmas. *Chem Geol* 1985, 53: 303–323
 - 20 Lorand JP. Abundance and distribution of Cu-Fe-Ni sulfides, sulfur, copper and platinum-group elements in orogenic type spinel lherzolite massifs of Ariege (Northeastern Pyrenees, France). *Earth Planet Sci Lett*, 1989, 93: 50–64
 - 21 Garuti G, Gorgoni C, Sighinolfi GP. Sulfide mineralogy and chalcophile and siderophile element abundances in the Ivrea-Verbano mantle peridotites (western Italian Alps). *Earth Planet Sci Lett*, 1984, 70: 69–87
 - 22 Garuti G, Fershtater G, Bea F, et al. Platinum-group elements as petrological indicators in mafic-ultramafic complexes of the central and southern Ural; Preliminary results. *Tectonophysics*, 1997, 276: 181–294
 - 23 Rehkämper M, Halliday AN, Fitton JG, et al. Ir, Ru, Pt, and Pd in komatiites: New constraints for the geochemical behavior of the platinum-group elements in the mantle. *Geochim Cosmochim Acta* 1999, 63(22): 3915–3934
 - 24 程裕淇, 庄育勋, 高天山, 等. 大别山蓴蒲—碧溪岭地区高压-超高压榴辉岩相变质岩和有关岩石的岩石类型及其原岩性质. *地质学报*, 2002, 76(1): 1–14
 - 25 刘若新, 樊祺诚, 李惠民, 等. 大别山碧溪岭石榴石橄榄岩—榴辉岩体的原岩性质及同位素年代学的启示. *岩石学报*, 1995, 11(3): 243–256
 - 26 吴元保, 陈道公, 程 昊, 等. 碧溪岭岩体中石榴石橄榄岩的锆石显微结构及离子探针定年. *高校地质学报*, 2001, 7(3): 356–362
 - 27 Jahn BM, Fan QC, Yang JJ, et al. Petrogenesis of the Maowu pyroxenite-eclogite body from the UHP metamorphic terrane of Dabie Shan; Chemical and isotopic constraints. *Lithos*, 2003, (70): 243–267
 - 28 张 旗, 赵大升, 刘若新, 等. 安徽省岳西县碧溪岭—五河地区石榴石橄榄岩—榴辉岩组合的原岩性质. *科学通报*, 1993, 18(18): 1694–1697
 - 29 李延和, 李金城, 宋鹤彬, 等. 大别—苏鲁地区榴辉岩的 He 同位素特征及其地质意义. *地球学报*, 1997(18): 77–79
 - 30 Jahn BM. Geochemical and isotopic characteristics of UHP eclogites an ultramafic rocks of the Dabie oogen; Implications for continental subduction and collisional tectonics. In: Hacker B, Liou JG, eds. *When Continents Collide: Geodynamics and Geochemistry of Ultrahigh-Pressure Rocks*. Dordrecht: Kluwer Acad. Publishers, 1998
 - 31 汤加富, 荆延仁, 侯明金, 等. 安徽大别山—张八岭地区若干重要基础地质问题的新认识. *中国区域地质*, 1996, 1: 1–8
 - 32 庄育勋, 高天山, 汤加富. 安徽碧溪岭地区超高压变质地质演化—1: 10000 填图初步总结. *安徽地质* 2000, 10(3): 166–172
 - 33 Chavagnac V, Jahn BM. Coesite-bearing eclogites from the Bixiling Complex, Dabie Mountains, China: Sm-Nd ages, geochemical characteristics and tectonic implications. *Chem Geol*, 1996, 133: 29–51
 - 34 Zhang RY, Rumble D, Liou JG, et al. Low $\delta^{18}\text{O}$, ultrahigh-P garnet-bearing mafic and ultramafic rocks from Dabie Shan, China. *Chem Geol*, 1998, 150: 161–170
 - 35 Sun SS, McDonough WF. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts; implication for mantle composition and process. In: Saunders AD, Norry MJ, eds. *Magmatism in the Ocean Basins*. London: Geological Society Special Publication, 1989, 42: 313–345
 - 36 Kepezhinskas P, Defant MJ, Widom E. Abundance and distribution of PGE and Au in the island-arc mantle; Implications for sub-arc metasomatism. *Lithos*, 2002, 60: 113–128
 - 37 Gueddari K, Piboule M, Amosec J. Differentiation of platinum-group element (PGE) and of gold during partial melting of peridotites in the lherzolitic massifs of the Betic-Rifean range (Ronda and Beni Bousera). *Chem. Geol*, 1996, 134: 181–197
 - 38 Lorand JP, Keays RR, Bodinier JL. Copper and noble metal enrichments across the lithosphere-asthenosphere boundary of the mantle diapir; Evidence from the Lanzo lherzolite massif. *J Petro*, 1993, 34: 1110–1140
 - 39 Barnes SJ, Maier WD. Platinum-group element distributions in the Rustenburg Layered Suite of the Bushveld Complex, South Africa. In: Cabri LJ. *The Geology, geochemistry mineralogy and mineral beneficiation of platinum-group elements*. Edited by Canadian Institute of Mining Metallurgy and Petroleum, Special Volume 2002, 54: 483–506
 - 40 Mathez E A. Sulfur solubility and magmatic sulfides in submarine basalt glasses. *J Geophys Res*, 1976, 81: 4269–4276
 - 41 Yi W, Halliday AN, Alt JC, et al. Cadmium, indium, tin, tellurium and sulfur in oceanic basalts; Implications for chalcophile element fractionation in the earth. *J Geophys Res*, 2000, 105: 18927–18948
 - 42 Irvine TN. Crystallization sequences of the Muskox intrusion and other layered intrusions-II. Origin of chromitite layers and similar deposits of other magmatic ores. *Geochim. Cosmochim Acta*, 1975, 39: 991–1020
 - 43 Helz RT. Determination of the P-T dependence of the first appearance of FeS-rich liquid in natural basalts to 20kb. *Eos*

- Trans. Am. Geophys. Union, 1977, 58: 523
- 44 Mitchell RH, Keays RR. 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. *Geochim Cosmochim Acta*, 1981, 45: 2425-2445
- 45 Ionov DA, Hoefs J, Wedepohl KH, et al. Content and isotopic composition of sulphur in ultramafic xenoliths from central Asia. *Earth Planet Sci Lett*, 1992, 111: 269-286
- 46 Hamlyn PR, Keays RR. Sulfur saturation and second-stage melts; Application to the Bushveld platinum metal deposits. *Econ Geol*, 1986, 81: 1431-1445
- 47 Rehkämper M, Halliday AN, Barfod D, et al. Platinum-group element abundance patterns in different mantle environments. *Science*, 1997, 278: 1595-1598
- 48 Stockman HW, Hlava PF. Platinum group minerals in alpine chromitites from southwestern Oregon. *Econ Geol*, 1984, 79: 491-508
- 49 Walker RJ, Hanski E, Vuollo J, et al. The Os isotopic composition of proterozoic upper mantle; evidence for chondritic upper mantle from Outokumpu ophiolite, Finland. *Earth Planet Sci Lett*, 1996, 141: 161-173
- 50 Righter K, Campbell AJ, Humayan M. Partitioning of Ru, Rh, Pd, Re, Ir and Au between Cr-bearing spinel, olivine, pyroxene and silicate melts. *Geochim Cosmochim Acta*, 2004, 68(4): 867-880
- 51 Keays RR. The role of komatiitic and picritic magmatism and S-saturation in the formation of ore deposits. *Lithos*, 1995, 34: 1-18
- 52 Tredoux M, Lindsay NM, Davies G, et al. The fractionation of platinum-group elements in magmatic systems, with the suggestion of a novel causal mechanism. *S Afr J Geol*, 1995, 98: 157-167

(上接第 57 页)

(4) 建立了磁过滤阴极弧沉积系统, 并制备出厚度为 2 nm 的超薄类金刚石碳(DLC)膜; 使用微波-ECR 等离子体增强沉积等技术在硅衬底上制备出厚度为 2 nm 的 SiN_x 薄膜和 SiCN 薄膜, 均具备良好的抗腐蚀和抗磨损能力;

(5) 揭示了高加速度运动系统的宽频多模态复合运动特征, 提出了摩擦补偿、干扰观测、重复学习等运动控制新算法; 研制了 4 套高加速度运动系统, 分别实现了 8-15 g 加速度下 ±1;

(6) 提出了一种基于半透半反镜的飞行视觉定位原理及相应的摄像机标定、图像预处理和图像配准算法, 实现了亚像素级的定位精度; 构建了集成视觉定位、力控制和流量、温度控制的精密操作平台;

(7) 阐明了超声键合界面原子快速扩散机理与键合强度生成机制, 研究了键合过程多参数对键合界面微观结构与强度的影响, 揭示了键合界面的运动传递与超声能转换通道, 发现了界面的“粘滑”运动特性, 提出了变参数加载工艺;

(8) 研制出热超声倒装芯片键合机, 开发了频率跟踪与功率自适应的超声发生与换能系统, 实现了高键合强度的多点倒装芯片键合。

(供稿: 王国彪)