

大别造山带毛屋超镁铁岩的铂族元素研究

刘 庆¹ 侯泉林¹ 周新华² 谢烈文² 倪善芹¹ 武昱东¹

(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 分析了毛屋斜方辉石岩和石榴二辉岩样品中的 Ir、Ru、Rh、Pt 和 Pd 的含量,结果显示其铂族元素(PGE)的含量随岩石类型无规律性的变化,原始地幔标准化后的铂族元素分布模式呈负斜率,Pd、Ir 发生了分异。毛屋超镁铁岩铂族元素特征的形成受岩石中铂族元素的存在相制约,PPGE 富集在富 Cu 硫化物,而 IPGE 以类似残留相、不熔的单硫化物固熔体形式存在,其中地壳混染也起了一定的作用;同时,成岩过程中流体的存在造成了 Pt 和 Pd 的活化。因此,单硫化物固熔体和流体的共同作用形成了毛屋超镁铁岩类似残留地幔岩的铂族元素分布特征。

关键词: 毛屋;铂族元素;超镁铁岩;单硫化物固熔体;流体

中图分类号: P578.1+2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3657(2007)05-0808-07

铂族元素(Platinum-group elements, PGE)系指元素周期表中第Ⅷ族的铂(Pt)、钯(Pd)、锇(Os)、铱(Ir)、钌(Ru)和铑(Rh)6个金属元素,它们之间的化学性质非常接近,不但可形成单质矿物和合金,而且可与S、As、Sb、Te、Fe和Pb等元素形成化合物,以至成矿^[1-3]。铂族元素具有较复杂的氧化还原性质,可以生成多种类型的氧化物;PGE还具有极强的形成络合物的能力,可与卤素等形成多种形式的络合物。由于铂族元素中各个元素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,所以可以用来区分岩浆的源区,揭示复杂的成岩过程,如地幔中的部分熔融、熔体渗透和交代作用,岩浆房中的岩浆混合和地壳混染作用,以及熔体的结晶作用等^[4]。随着原位分析技术的发展和新的实验方法的出现,对铂族元素在地质过程中如何进行分异的认知取得了很大进展,这些研究发现,因氧化还原条件和挥发性亲铜元素(S、As、Se、Te)的活动性不同,铂族元素可在微相中占据不同的结晶学位置^[5]。PGE像REE一样已成为研究化学地球动力学,特别是涉及到深部地幔过程(包括地幔、壳-幔以及核-幔作用)的一种手段^[6],同时,超镁铁岩相对于其他类型的岩浆岩而言,其REE含量较低而PGE含量较高,PGE对在研究这类岩石的成因和演化上具有优势^[47-11]。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^[12],因此系统研究岩石中铂族元素

的分布规律和化学行为,可以提供亲石元素所不能提供的地质信息,对认识岩浆的来源、岩石的形成过程以及判别岩石形成的大地构造环境等具有十分重要的意义^[13-15]。笔者在前人对毛屋超镁铁岩主、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,同时结合已有的分析资料,试图对铂族元素的分布规律和化学行为进行解释。

1 毛屋超镁铁岩地质背景和地球化学特征

毛屋超镁铁岩位于大别造山带中高压变质构造混杂岩带的东南端,东临郟庐断裂带(图1)^[6],以似层状与糜棱岩或榴辉岩直接接触,并有造山带后期的花岗岩和煌斑岩脉的贯入^[7]。毛屋超镁铁岩是由几厘米至几十厘米的方辉橄榄岩、橄榄方辉岩、含石榴石方辉岩、石榴二辉岩、石榴透辉岩、榴辉岩和绿辉石岩等不同岩性的岩石组成的层状岩体。由岩石学和化学成分分析,发现岩性具有明显的从富镁向贫镁富铁变化的韵律性特点,可分为3个较完整的成分韵律层,每一韵律层岩性变化从方辉橄榄岩或橄榄方辉岩开始→含石榴石方辉岩或石榴二辉岩→石榴透辉岩、榴辉岩、绿辉石岩^[7]。毛屋超镁铁岩经历过榴辉岩相的变质作用,岩石中已基本没有原岩的岩相学特征,锆石和独居石的U-Pb同位素分析结果显示毛屋超镁铁岩发生超高压变质的时间是220~230 Ma^[18-20],其原岩的年龄大约为450 Ma^[8]。对于其原岩属性曾存在不同的认识,如就位于地壳、结晶分异的镁铁-超镁铁堆晶杂岩体^[16,21];经历过前

收稿日期:2007-05-18;改回日期:2007-06-18

基金项目:国家自然科学基金项目(40334043,40673034)和国家973项目(2006CB202201)联合资助。

作者简介:刘庆,女,1976年生,博士,岩石学和地球化学专业;E-mail:liuqing@mail.igcas.ac.cn。

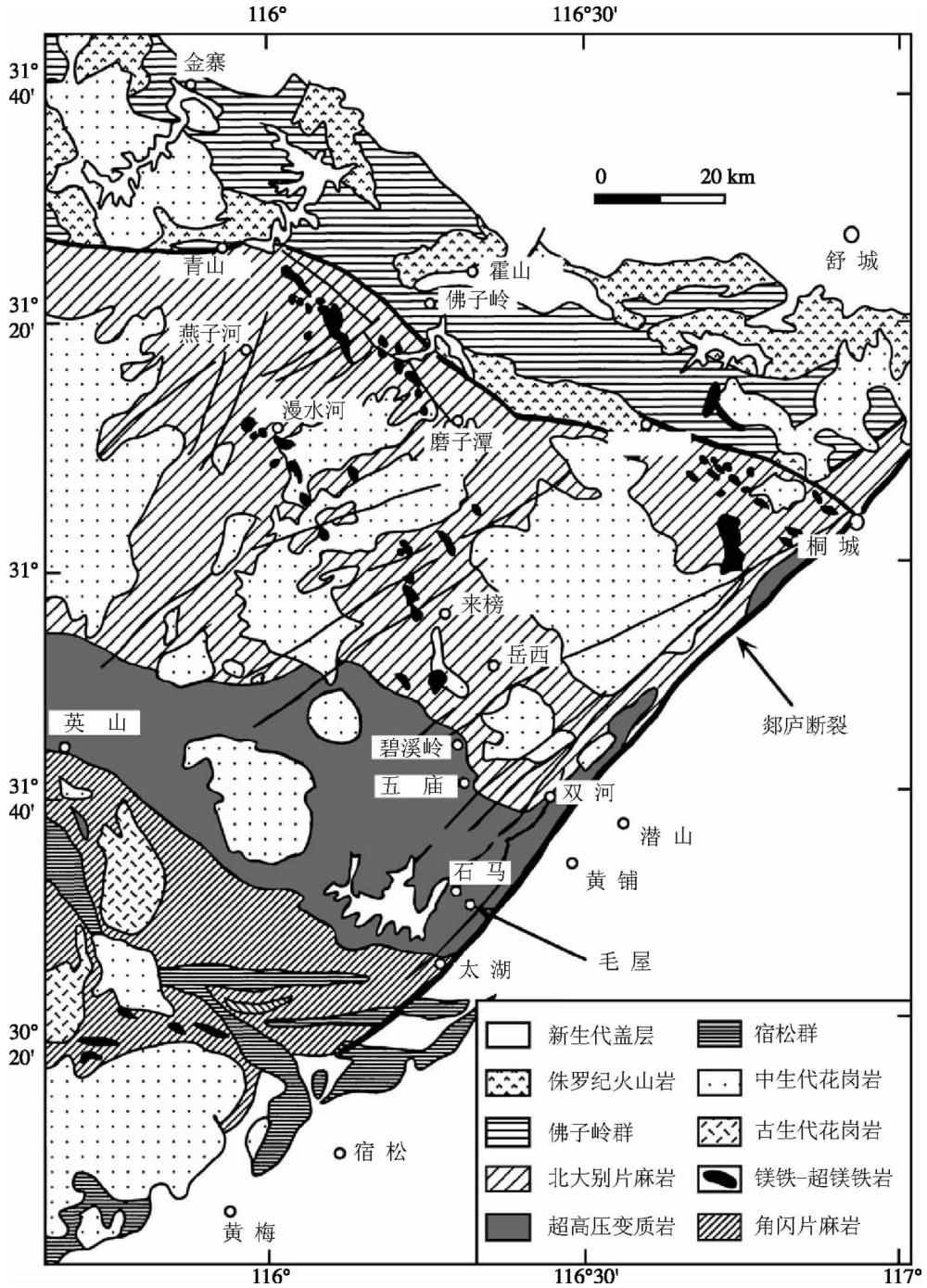


图 1 毛屋和主要 UHP 变质岩地质简图^[16]

Fig.1 Geological sketch map of Maowu and main UHP metamorphic rocks^[16]

寒武纪麻粒岩相变质的低压堆晶岩^[23]。

最近的研究显示^[19],毛屋所有超镁铁岩的 SiO₂ 含量变化于 46%~56%,Mg 值变化从 50 到 93,显示了层状侵入体的高度分异作用。所有岩石均亏损 K₂O(≤0.04%),随着 MgO 含量的减小,Al、Fe、Ca、Na、K 和 Ti 的含量增加,不相容元素 Sr

和 REE(以 Nd 为代表)的含量增加,相容元素 Co、Cr、Ni 的含量减小。毛屋超镁铁岩的球粒陨石标准化模式呈平坦型,为球粒陨石值的 10 倍;在相容元素的 REE 配分模式上,8 个石榴斜方辉石岩中有 6 个显示独特而相似的正弦模式,这表明造成 LREE 富集的交代作用,叠加在初始的 LREE 亏损的

模式上^[6]。在原始地幔标准化蛛网图中,所有岩石均强烈亏损 K 和 Rb,相容元素(Co、Mg、Ni 和 Cr)的含量均低于对应的地幔值,这表明超镁铁质岩石不是地幔熔融的残余,而是由堆晶作用形成^[6]。主、微量元素特征表明毛屋层状岩体的矿物堆晶顺序为:橄榄石+斜方辉石→斜方辉石+单斜辉石→单斜辉石→单斜辉石+斜长石^[7]。毛屋所有超镁铁岩均具有极低的 Rb 含量 ($0.1 \times 10^{-6} \sim 0.7 \times 10^{-6}$), 低的 $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ 值 (≤ 0.11), $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 的现在值变化范围小 ($0.707 \sim 0.708$), 这些幔源岩石高而分散的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值和低的 $\epsilon_{\text{Nd}}(0)$ 值 ($-3 \sim -9$) 表明,在岩浆分异过程中,不同类型的岩石经历的地壳混染程度不同^[6]。毛屋超镁铁岩的氧同位素数据较低 ($\delta^{18}\text{O} = 2\text{‰} \sim 4\text{‰}$), 显示在发生变质作用之前,于地壳环境中经历过强烈的水-岩相互作用^[9]。

综上所述,地质产状、岩石学和地球化学特征均表明毛屋超镁铁岩是由原始的玄武质岩浆分异形成的层状堆晶岩^[16,17],分异过程中经历过地壳混染(高的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 初始值和负的 $\epsilon_{\text{Nd}}(T)$ 值)、岩浆期后的交代作用(石榴斜方辉石岩的正弦式 REE 模式)、岩浆期后-变质作用前的强烈的水岩相互作用(低的 $\delta^{18}\text{O}$ 值),以及 UHP 变质作用(K、Rb 亏损)等一系列开放体系过程^[16]。

2 样品中铂族元素的研究方法

样品中铂族元素采用镍铈火试金法结合 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℃)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 SnCl_2 溶液 4 mL 进行共沉淀,抽滤,将沉淀用 2.5 mL 的王水溶解,加入内标铱和铼并稀释到 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: ^{193}Ir 、 ^{101}Ru 、

^{103}Rh 、 ^{195}Pt 和 ^{105}Pd , 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。

3 毛屋超镁铁岩的铂族元素分布

本文所分析的毛屋样品为斜方辉石岩和石榴二辉岩,铂族元素的总量变化为 $1.8 \times 10^{-9} \sim 8.6 \times 10^{-9}$ (表 2),为原始地幔的 0.01~0.9 倍,在铂族元素地幔标准化模式中(图 2),样品显示相似的铂族元素配分型式,铂族元素的含量与岩石类型无相关性。毛屋岩体的铂族元素分布既不同于新街层状侵入体中的 Pt-Pd 富集型^[23],也不同于布什维尔德和萨德伯里等超镁铁岩中平坦型或呈正斜率的铂族元素分布;与阿拉斯加型镁铁-超镁铁质杂岩体相比,毛屋岩体中 PGE 的总量较低,无 Pt-Pd 的富集。根据熔融温度常将 PGE 分为两组:IPGE (Os、Ir 和 Ru,熔融温度 >2000℃)和 PPGE (Rh、Pt 和 Pd,熔融温度 <2000℃),IPGE 和 PPGE 在硅酸盐岩浆中具有不同的溶解度,IPGE 组常表现为相容性元素,易保存于难熔相,如橄榄石、尖晶石等;PPGE 组则常表现出不相容性,主要保存在较早形成的熔融相如硫化物中。Pd 和 Ir 是铂族元素中地球化学性质差别较大的元素,因此常被分别当作是 PPGE 和 IPGE 的代表元素,其比值被用来判断 IPGE 和 PPGE 的分异程度。一般而言,具有 PPGE 组相对 IPGE 组亏损、配分模式呈“负斜率型”特征的,通常出现在残留成因的地幔橄榄岩中,毛屋斜方辉石岩和石榴二辉岩中铂族元素的配分模式均为负斜率(Pd/Ir 比值为 0.09~0.17),这是否说明毛屋超镁铁岩并不是玄武质岩浆结晶分异的产物,而可能是地幔部分熔融的残余呢?下面结合岩体的产出背景、地球化学特征和铂族元素的性质进行探讨。

表 1 PGE 数据分析评价参数 (10^{-9})

Table 1 Parameters describing the analytical quality of the PGE data (10^{-9})

	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
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
WGB-1 测定值 ²⁾	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 ²⁾	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

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;参考值来源:GBW07290 和 GBW07291 值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 和 WPR-1 来源于 CCRMP (Canadian Certified Reference Materials Project),定值时间为 1997 年 8 月。

表 2 毛屋超镁铁岩的铂族元素含量(10⁻⁹)及比值

Table 2 Platinum-group element abundances and ratios of the Maowu ultramafic rocks

采样区	样品号	类型	Ir	Ru	Rh	Pt	Pd	Pd/Ir	Pt/Ru
毛屋	MW18		1.973	4.493	0.552	1.276	0.31	0.16	0.65
	MW26	石榴二辉岩	0.248	1.206	0.144	0.29	0.023	0.09	1.17
	MW26P		0.235	0.966	0.12	0.434	—	—	1.85
	MW28	斜方辉石岩	1.263	3.652	0.62	0.92	0.21	0.17	0.73
坦桑尼亚	BD-730	石榴二辉橄榄岩	2.86	3.71	—	0.44	0.15	0.05	0.15
	OMX-8	方辉橄榄岩	1.64	2.22	—	0.26	0.14	0.09	0.16
澳洲东部	94A4-37	橄榄石中的 MSS	15000	22000	3500	11000	5300	0.35	0.73
	GamVL9b	橄榄石中的 MSS	76000	75000	11000	28000	15000	0.20	0.37
Kaapvaal	FS-8a1	石榴石中的 MSS	5500	8400	1300	1200	5600	1.02	0.22
澳洲东部	AR10f	富铜镍黄铁矿	2400	3200	1400	12000	14000	5.83	5
	GamVL9a	富铜镍黄铁矿	400	1200	350	450	4300	10.75	1.13

注:—为检测限以下;MSS 为单硫化物固熔体;MSS、富铜镍黄铁矿及坦桑尼亚橄榄岩数据引自参考文献[24,25]。

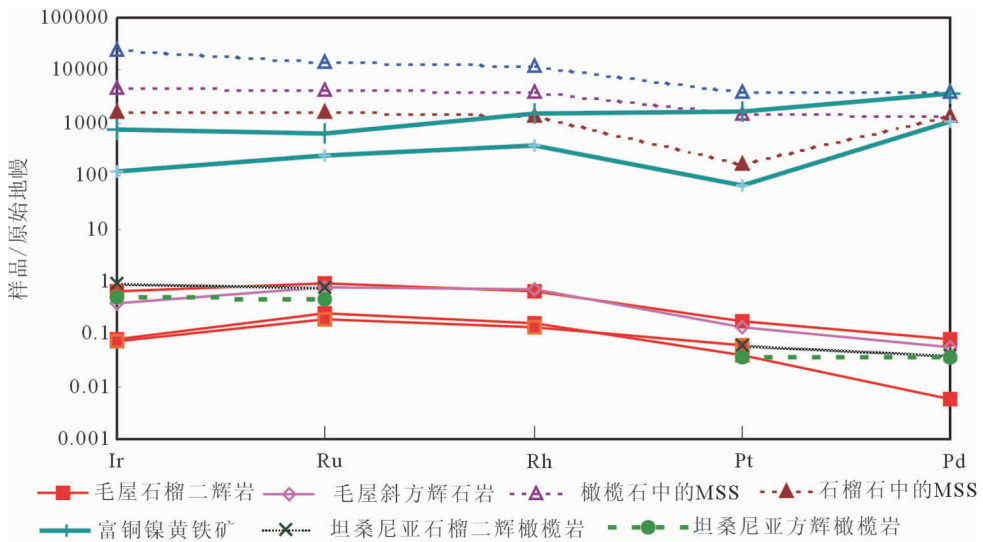


图 2 毛屋超镁铁岩的铂族元素地幔标准化模式

(原始地幔值引自参考文献[26];MSS、富铜镍黄铁矿及坦桑尼亚橄榄岩数据引自参考文献[24,25])

Fig.2 Primitive mantle-normalized platinum-group element patterns for the Maowu ultramafic rocks (primitive mantle data from [26];MSS, copper-rich pentlandite and Tanzanian peridotites from [24,25])

4 讨论

岩石中 Pd 主要以粒间富铜硫化物的形式存在, Pt 可以离散的合金形式存在, 这些合金常与粒间硫化物共生 [24,27-28]; 而 IPGE 的寄主相是难熔的微合金 [7,29] (如 Os-、Ir-和 Ru-碱金属合金) 和硅酸盐中的单硫化物固熔体 (monosulphide solid solution, 即 MSS) [27-28,30]。Alard [24] 对幔源橄榄岩研究发现, 硫化物在其中有结构和化学性质完全不同的两种存在形式: 一种

以包裹体的形式存在于硅酸盐相中, 即“残余硫化物 (MSS)”, 它具有高的 IPGE 含量和低的 Pd/Ir 比值; 另一种以粒间硫化物 (主要是镍黄铁矿) 形式存在, 是受含硫流体交代的结晶产物, 具有低的 IPGE 含量和高的 Pd/Ir 值。如图 2 所示, 石榴石和橄榄石中的 MSS 包裹体, 具有拱形的原始地幔标准化模式, 强烈的亏损 Pd, (Pd/Ir)_{PM} 约为 0.01; 而来自碱性玄武岩中的地幔橄榄岩包体, 其中富铜-镍黄铁矿的 (Pd/Ir)_{PM} 为 1~20 [24]。MSS 与粒间硫化物之间的这种区别与已

有实验数据相一致,说明 IPGE 对 MSS 结构有强亲和性,而 Pt 和 Pd 则进入与之共存的硫化物液体中。MSS 的铂族元素模式表明,PGE 的地球化学行为可以通过它们在单硫化物固熔体和硫化物液体中的分配来解释,这还可以用来解释 Pd 的不相容性。毛屋超镁铁岩中铂族元素的分配模式类似于橄榄岩中的“残余硫化物”——作为硅酸盐包裹体的单硫化物固熔体的 PGE 配分模式和 Pd/Ir 值,而不同于具有低 IPGE 含量和高 Pd/Ir 比值的粒间硫化物中 PGE 的分配(图 2),这说明毛屋超镁铁岩中铂族元素的分配主要受单硫化物固熔体所制约。Irvine^[31]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,Barnes^[7]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(MSS)出现,其影响类似于残留相。结合先前述及的毛屋超镁铁岩的铂族元素分布类似于单硫化物固熔体,同时在成岩过程中经历过不同程度的地壳混染,说明了岩石显示残留体的特征正是由于不溶的单硫化物固熔体的存在造成。

由于 PGE 在硫化物/硅酸盐中的分配系数很大且几近相同^[32-35]($\sim 3 \times 10^4$),因此可以认为 PGE 的行为主要受硫化物控制。仅从分配系数来看,PGE 就不会有所观察到的分异现象,而根据 PGE 在单硫化物固熔体(MSS)和硫化物熔体(SF)之间的分配就可以解释这种分异^[36]。Fleet^[37]指出 Pt、Pd 不相容于单硫化物固熔体($D_{MSS/SF} < 0.2$),而 IPGE 则在其中表现出相容性($D_{MSS/SF} = 3 \sim 5$)。虽然这可以解释 PGE 的分异,但不能完全解释毛屋超镁铁岩如此大的 PGE 分异(Pd/Ir 比值为 0.09~0.17),尚需要其他机制来解释。

如图 2 所示,坦桑尼亚橄榄岩具有负斜率的 PGE 模式,低的 Pd/Ir(0.05~0.87)和 Pt/Ru(0.06~0.40)比值^[29],与毛屋超镁铁岩类似(Pd/Ir=0.09~0.17;Pt/Ru=0.24~0.45)。岩石学研究表明坦桑尼亚橄榄岩包体是在俯冲带环境下经历过熔体亏损、同时受俯冲板片析出的富硅熔体交代过的难熔残余,该交代过程包括循环的大陆地壳成分加入到岩石圈地幔中^[29]。坦桑尼亚橄榄岩包体低的 Pd/Ir 和 Pt/Ru 比值,类似于扁透镜状铬铁矿和蛇绿岩里富铬铁矿纯橄岩的相应值(Pd/Ir=0.03~0.23;Pt/Ru=0.01~0.24),Rehkämper^[25]认为铂族元素这种特征的形成与所处的俯冲带环境富流体有关,可用两种机制解释:(1)与无水条件下的熔融相比,有水条件下的熔融程度更高;(2)铂族元素的分异可能是流体相带走较活泼的 Pt、Pd 所致。在蛇绿岩的铬铁矿中,已发现有富氯和挥发分的液相包裹体,铂族元素在这种流体中的活泼性也已从理论和实验研究两方面得到证实^[37-38],在自然体系中这个结论也已被地球化学证据所支持,即铂族元素在富流体的环境下可以被活化^[39-40]。这些研究均表明,Pt、Pd 的活动性较 Ir、Ru 强,俯冲板片析出的流体选择性的使 Pt、Pd 活化,可以解释来自俯冲带的地幔岩中低的 Pd/Ir 和 Pt/Ru 比值,这可以借鉴到解释毛屋超镁铁岩的铂族元素分布上来,前人的研究已表明^[16-17,19],毛屋超镁铁

岩经历过地壳混染、岩浆期后的交代作用、岩浆期后一变质作用前的强烈的水-岩相互作用和超高压变质作用,这些过程中流体的参与是不可避免的。此外,在熔融过程中,高温含水流体的出现也会造成 Pd 和 Ir 的分异,Pd 在高温流体中可以与氯化物和络合物的形式存在,而 Ir 在这种流体中呈惰性^[38]。因此,毛屋超镁铁岩中的 Pt 和 Pd 可能受到流体的选择性活化,形成所观察到的铂族元素分布特征,而流体的具体来源尚需进一步的工作。

5 结 论

笔者揭示了毛屋超镁铁岩铂族元素的地球化学分布,其类似残留地幔岩的铂族元素分布特征与它是玄武质岩浆结晶分异产物的研究结果并无矛盾,铂族元素这种分布特征的形成是铂族元素自身的性质和成岩过程共同作用的结果,具体有如下结论:

(1)毛屋超镁铁岩经原始地幔标准化后的铂族元素分布模式呈负斜率,Pd、Ir 发生了分异。毛屋超镁铁岩这种铂族元素特征的形成主要是 PPGE 富集在富 Cu 硫化物,而 IPGE 以类似残留相、不溶的单硫化物固熔体形式存在造成的,同时地壳混染的作用也不可忽视;

(2)流体的存在造成了 Pt 和 Pd 的活化。因此,单硫化物固熔体和流体的共同作用形成了分异结晶产生的毛屋超镁铁岩中类似残留地幔岩的铂族元素分布特征。

致谢: 本文所测样品由叶凯研究员提供,吕彩芬老师和何红蓼老师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,在此一并表示诚挚的谢意。

参考文献(References):

- [1] 陈永清,夏庆霖,刘红光.滇东 Pt-Pd-Cu 含矿建造地球化学特征及其含矿性分析[J].中国地质,2003,30(3):225-234.
Chen Yongqing, Xia Qinglin, Liu Hongguang. Geochemical characteristics of Pt-Pd-Cu ore-bearing formations in eastern Yunnan and analysis of their ore potentiality [J]. Geology in China, 2003, 30(3):225-234(in Chinese with English abstract).
- [2] 肖启云,李胜荣,蔡克勤.湘黔下寒武统黑色岩系不同矿物组合中的铂族元素特征[J].中国地质,2006,33(5):1083-1091.
Xiao Qiyun, Li Shengrong, Cai Keqin. Features of platinum-group elements in different mineral assemblages in the Lower Cambrian black rock series in Hunan and Guizhou [J]. Geology in China, 2006, 33(5):1083-1091(in Chinese with English abstract).
- [3] 邱士东,徐九华,谢玉玲,等.陕西太白金矿含金角砾岩中铂族元素特征[J].中国地质,2007,34(1):117-122.
Qiu shidong, Xu jiuhua, Xie Yuling, et al. Features of platinum-group element (PGE) in gold-bearing breccia of the Taibai gold deposit, Shaanxi [J]. Geology in China, 2007, 34 (1):117-122(in Chinese with English abstract).
- [4] Barnes S J, 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[M]. *Geo-Platinum 87*. Amsterdam: Elsevier, 1988:113-143.
- [5] Reisberg L, Alard O, Lorand J P. Highly siderophile element behavior in high temperature process [J]. *Chemical Geology*, 2004 (208):1-4.
- [6] 储雪蕾, 孙敏, 周美夫. 化学地球动力学中的铂族元素地球化学 [J]. *岩石学报*, 2001, 17(1):112-122
Chu Xuelei, Sun Min, Zhou Meifu. The platinum-group element geochemistry in chemical geodynamics [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2001, 17(1):112-122(in Chinese with English abstract).
- [7] 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.
- [8] Lorand J P. 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 Planet Sci. Lett.*, 1989, 93:50-64.
- [9] Garuti G, Gorgoni C, Sighinolfi G P. Sulfide mineralogy and chalcophile and siderophile element abundances in the Ivrea - Verbano mantle peridotites (western Italian Alps) [J]. *Earth Planet Sci. Lett.*, 1984, 70:69-87.
- [10] 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 [J]. *Tectonophysics*, 1997, 276:181-294.
- [11] Rehkämper M, Halliday A N, Fitton J G, et al. Ir, Ru, Pt, and Pd in komatiites: New constraints for the geochemical behavior of the platinum-group elements in the mantle [J]. *Geochim Cosmochim Acta.*, 1999, 63(22):3915-3934.
- [12] Maier W D, Barnes S J, Marsh J S. 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.*, 2003, 146:44-61.
- [13] 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[J]. *岩石学报*, 2005, 21(1):227-239.
Liu Qing, Hou Quanlin, Zhou Xinhua, et al. The distribution of platinum-group elements in gabbros from Zhujiapu, Dabie orogen [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2005, 21(1):227-239(in Chinese with English abstract).
- [14] 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 [J]. *岩石矿物学杂志*, 2006, 25(1):33-39.
Liu Qing, Hou Quanlin, Zhou Xinhua, et al. The distribution of platinum-group elements in Mesozoic volcanic lavas from Fuxin: A case study of Jianguo and Wulahada [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 2006, 25(1):33-39(in Chinese with English abstract).
- [15] 刘庆, 侯泉林, 周新华, 等. 大别山北部饶拔寨超镁铁岩体铂族元素研究[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2007, 26(增刊):14-17.
Liu Qing, Hou Quanlin, Zhou Xinhua, et al. The distribution of platinum-group elements in ultramafic rocks from Raobazhai, Dabie [J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2007, 26(supp.):14-17(in Chinese).
- [16] Jahn B M, Fan Q C, Yang J J, et al. Petrogenesis of the Maowu pyroxenite-eclogite body from the UPH metamorphic terrane of Dabieshan: chemical and isotopic constraints [J]. *Lithos*, 2003, 70:243-267.
- [17] 樊祺诚, 刘若新, 张旗, 等. 大别山超高压变质带镁铁-超镁铁岩的岩石学与高压矿物组合[J]. *中国科学(B辑)*, 1996, 26(3):265-270.
Fan Qicheng, Liu Ruoxin, Zhang Qi, et al. Petrology and high-pressure mineral assemblage of mafic-ultramafic rocks of ultrahigh pressure metamorphic zone in the Dabie Mountains [J]. *Science in China(B)*, 1996, 26(3):265-270(in Chinese).
- [18] Rowley D B, Xue F, Tucker R D, et al. Ages of ultrahigh pressure metamorphism and protolith orthogneisses from the eastern Dabie Shan: U/Pb zircon geochronology[J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1997, 151:191-203.
- [19] Zhang R Y, Rumble D, Liou J G, et al. Low $\delta^{18}\text{O}$, ultrahigh-P garnet-bearing mafic and ultramafic rocks from Dabie Shan [J]. *China. Chem. Geol.*, 1998, 150:161-170.
- [20] Ayers J C, Dunkle S, Gao S, et al. Constraints on timing of peak and retrograde metamorphism in the Dabie Shan ultrahigh-pressure metamorphic belt, east-central China, using U-Th-Pb dating of zircon and monazite[J]. *Chem. Geol.*, 2002, 186:315-331.
- [21] Liou J G, Zhang R Y. Petrogenesis of an ultrahigh-pressure garnet-bearing ultramafic body from Maowu, Dabie Mountains, east-central China[J]. *The Island Arc*, 1998, 7:115-134.
- [22] Okay A I, Sengor A M C. Evidence for intracontinental thrust-related exhumation of ultrahigh-pressure rocks in China [J]. *Geology*, 1992, (20):411-414.
- [23] 李晓林, 柴之芳, 毛雪瑛. 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*, 1998, 41(增刊):162-168.
Li Xiaolin, Chai Zhifang, Mao Xueying. Study of geochemical tracing of platinum group elements: the geochemical characteristics of platinum group elements in Xinjie layered intrusion, Sichuan Province [J]. *Chinese Journal Geophysics*, 1998, 41(Supp.):162-168 (in Chinese with English abstract).
- [24] Alard O, Griffin W L, Lorand J P, et al. Non-chondritic distribution of the highly siderophile elements in mantle sulfides [J]. *Nature*, 2000, (407):891-894.
- [25] Rehkämper M, Halliday A N, Barfod D, et al. Platinum-group element abundance patterns in different mantle environments [J]. *Science*, 1997, 278:1595-1598.
- [26] McDonough W F, Sun S S. The composition of the Earth [J]. *Chem. Geol.*, 1995, (120):223-253.
- [27] 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]. *Journal of Petrology*, 1999, 40 (6):957-981.
- [28] Luguet A, Alard O, Lorand J P, et al. Laser-ablation microprobe (LAM) -ICPMS unravels the highly siderophile element geochemistry of the oceanic mantle[J]. *Earth Planet Sci Lett*, 2001, 189:285-294.
- [29] Page N J, Talkington R W. Palladium, platinum, rhodium, ruthenium and indium in peridotites and chromites from ophiolite complexes in Newfoundland[J]. *Can. Mineral.*, 1984, 22:137-49.
- [30] Lorand J P, Alard O. Platinum-group element abundances in the upper mantle: new constraints from in situ and whole-rock analyses of Massif Central xenoliths (France) [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2001, 65:2789-2806.
- [31] Irvine T N. Crystallization sequences of the Muskox intrusion and other layered intrusions-II. Origin of chromitite layers and similar deposits of other magmatic ores [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 1975, 39:991-1020.
- [32] Fleet M E, Stone W E. Partitioning of platinum-group elements in the Fe-Ni-S system and their fractionation in nature [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1991, 55:245-253.
- [33] Crocket J H, Fleet M E, Stone W E. Experimental partitioning of osmium, iridium, and gold between basalt melt and sulfide liquid at 1300°C[J]. *Australian Journal of Earth Sciences*, 1992, 39:427-432.
- [34] 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 basaltic melt: The significance of nickel content[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1997, 61:4139-4149.
- [35] Peach C L, Mathez E A, Keays R R, et al. Experimentally -determined sulfide melt-silicate melt partition coefficients for iridium and palladium[J]. *Chemical Geology*, 1994, 117:361-377.
- [36] Lee C T. Platinum-group element geochemistry of peridotite xenoliths from the Sierra Nevada and the Basin and Range, California[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2002, 66:3987-4005.
- [37] Fleet M E, Chryssoulis S L, Stone W E, et al. Partitioning of platinum-group elements and Au in the Fe-Ni-Cu-S system: Effects of melt composition, concentration, and oxygen fugacity[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1993, 55:2545-2554.
- [38] Wood S A. Thermodynamic calculations of the volatility of the platinum group elements (PGE): the PGE content of fluids at magmatic temperatures [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1987, 51:3041-3050.
- [39] Keays R R, Nickel E H, Groves D I, et al. Iridium and palladium as discriminants of volcanic-exhalative, hydrothermal, and magmatic nickel sulfide mineralization [J]. *Economic Geology*, 1982, 77:1535-1547.
- [40] Brandon A D, Creaser R A, Shirey S B, et al. Osmium recycling in subduction zones[J]. *Science*, 1996, 272:861-864.

Platinum-group element geochemistry of ultramafic rocks in Maowu, Dabie Mountains

LIU Qing¹, HOU Quan-lin¹, ZHOU Xin-hua², XIE Lie-wen²,
NI Shan-qin¹, WU Yu-dong¹

(1. Graduate School, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

2. Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China)

Abstract: The contents of platinum group elements (PGE; Ir, Ru, Rh, Pt, Pd) in orthopyroxenite and garnet websterite in Maowu have been determined using the nickel sulfide fire assay, combined with ICP-MS. Analysis indicates that: the PGE abundances are not related to rock types, and the primitive mantle-normalized PGE patterns have negative slopes, showing the fractionation of Pd and Ir. The formation of these PGE characters was constrained by the presence of PGE in rocks. Analysis of the PGE-carrier phases shows that PPGE are concentrated in Cu-rich sulfides, while IPGE occur as quasi-residual, insoluble monosulfide solid solution. Crustal contamination also contributed to the fractionation of platinum-group elements. In addition, the presence of fluids during rock formation resulted in selective mobilization of Pt and Pd. Therefore the combined action of monosulfide solid solutions and fluids produced the characteristics of PGE distribution in quasi-residual pyrolite of the Maowu ultramafic rocks.

Key words: Maowu; platinum-group elements; ultramafic rocks; monosulfide solid solution; fluid

About the first author: LIU Qing, female, born in 1976, doctor, mainly engages in the study of geochemistry and petrology;

E-mail: liuqing@mail.igcas.ac.cn.