

北大别白垩纪镁铁-超镁铁岩 的铂族元素地球化学研究

刘 庆¹ 侯泉林¹ 周新华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 12 个北大别白垩纪镁铁-超镁铁岩样品的 Ir, Ru, Rh, Pt 和 Pd 的含量,结果显示铂族元素(PGE)的含量较低,原始地幔标准化后的 PGE 分布模式呈正斜率型,PPGE 相对原始地幔略微亏损,而 IPGE 强烈亏损, Pd/Ir 值远高于相应的地幔比值。这些镁铁-超镁铁岩中 PGE 的强烈分异是地幔低程度的部分熔融过程中,PPGE 主要受硫化物控制,而 Ir 则存在于非硫化物相如尖晶石,可能还有合金之中造成的。同时,铂族元素的分布特征表明这些镁铁-超镁铁岩是岩浆结晶分异的产物。

关键词:铂族元素;北大别;地球化学;镁铁-超镁铁岩

中图分类号: P578.1+2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3657(2008)05-0859-10

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,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,以致成矿^[1-3]。根据熔融温度常将 PGE 分为两组:IPGE (熔融温度>2000℃, Os, Ir 和 Ru)和 PPGE (熔融温度<2000℃, Rh, Pt 和 Pd)。最近,有关玄武岩样品的研究结果显示^[4-9],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^[10-12],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)的分异及源区的不均一性所影响^[13]。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的分异等过程^[14-15]。同时,镁铁-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^[15-19]。笔者根据大别山北部镁铁-超镁铁岩体中 12 个样品的铂族元素分析数据,结合前人的分析资料,试图解释这些元素的分布规律和化学行为,同时为岩石的成因提供一些信息。

1 岩体产出的地质背景

大别造山带是扬子板块与华北板块之间在三叠纪俯冲-碰撞形成的高压-超高压变质带,是研究大陆碰撞造山带的一个热点地区,它东以郟庐断裂带为界,南以襄樊-广济断裂为界,北部为合肥盆地^[20-23]。北大别杂岩带分布在晓天-磨子潭断裂和水吼-五河剪切带之间,北为北淮阳构造带后陆盆地,向南依次为超高压变质带、宿松变质杂岩带及前陆褶冲带和前陆盆地,东为郟庐断裂所截,向西与罗田片麻岩连成一体。北大别杂岩主要由 TTG 片麻岩组成(奥长花岗岩-英云闪长岩-花岗闪长岩^[24,25]),另外还包括混合岩、角闪岩、石榴石麻粒岩、大理岩和一些明显的镁铁-超镁铁质岩石^[25-29]。

笔者所研究的镁铁-超镁铁岩体发育于北大别

收稿日期:2008-04-11;改回日期:2008-07-08。

基金项目:国家自然科学基金(40702009,90714003)和国家 973 项目(2006CB202201)联合资助。

作者简介:刘庆,女,1976 年生,博士,地质学专业;E-mail:qingliu@gucas.ac.cn。

地区,岩体大小不一,但具有相同的地质产状、类似的岩性,一般未变形,几乎未发生变质作用,显示明显的堆晶结构,与其周围的片麻岩呈侵入关系,如祝家铺、道士冲、青山、沙村、椒子岩、来榜等镁铁-超镁铁岩体(图 1)。对于这些镁铁-超镁铁岩石的形成时代曾有许多不同的认识,如有人认为是蛇绿岩或是俯冲的特提斯大洋岩石圈^[27,30-31],或是形成于产生秦岭—大别造山带的大陆碰撞之前的早古生代弧杂岩的组成部分^[25,32-33],或是华北和扬子碰撞后的侵入岩^[29]。最近的锆石 U-Pb 年龄和矿物 Rb-Sr 等时线年龄显示,这些镁铁-超镁铁岩石的侵位时代主要集中在 120~130 Ma^[29,34-37],该年龄与大别造山带内广泛分布的花岗质岩石的年代一致,也与北淮阳地区和沿江地区广泛分布的白垩纪玄武岩和中酸性火山岩的时代一致。

已有研究表明,北大别白垩纪镁铁-超镁铁岩体具有如下相似的地球化学特征:主量、微量元素和

MgO 之间存在相关性,说明在岩浆演化过程中存在结晶分异作用;富集大离子亲石元素和轻稀土元素,高场强元素 Nb、Zr、Ti 亏损明显;高的 Sr 同位素初始比值和低的 ϵ Nd 值,低 U 高 Pb 含量及低的 U/Pb 值,岩石中锆石氧同位素组成明显不同于地幔锆石的 $\delta^{18}O$ 值,全岩和磷灰石具有较低的 $\delta^{13}C$ 值^[29,37-42]。这些镁铁-超镁铁岩体具有相似的地质产状和岩石组合,类似的元素和同位素特征,表明它们具有相同的成因机制,对它们进行研究,对认识大别造山带深部地壳和/或上部地幔的地球化学性质和壳幔相互作用以及中国东部大规模构造热事件的成因机制具有重要意义。

笔者研究的样品采自大别造山带北部的沙村、来榜和青山 3 个镁铁-超镁铁岩体内(图 1),岩石较新鲜,未发生明显的变形和变质作用,与其周围的岩石呈侵入关系,岩体中还发育有岩浆作用后期热液交代成因的岩脉,并可见到片麻岩捕掳体。所采的样

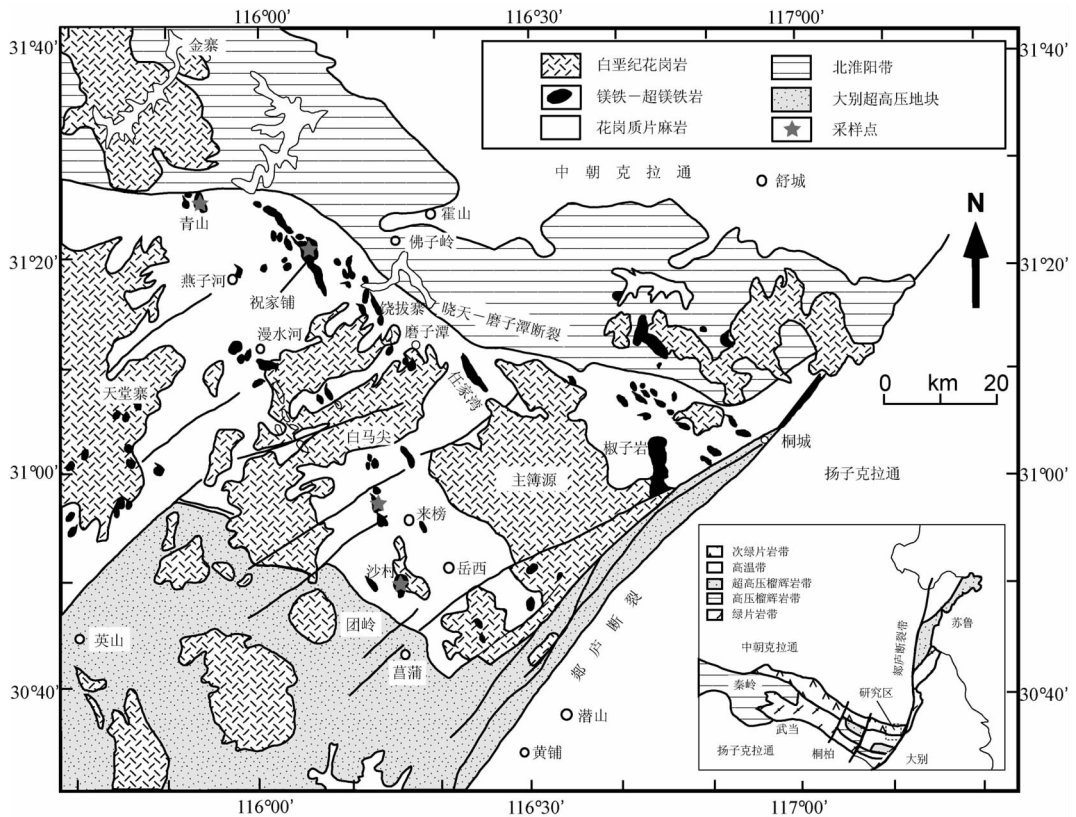


图 1 大别山镁铁-超镁铁岩分布地质简图^[29]

Fig.1 Geological sketch map showing the distribution of mafic-ultramafic rocks in the Dabie Mountains^[29]

品大多为辉长岩和辉石岩类,岩石中存在有原生的角闪石,表明原始岩浆富水,明显不同于洋中脊环境下形成的无水岩浆。

2 样品中铂族元素的分析方法和测试结果

样品中铂族元素采用镍硫火试金法结合 ICP-MS 测定,具体操作如下:取新鲜的岩石样品在玛瑙研钵中磨至 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。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

表 1 PGE 数据分析评价参数 (ng/g)
Table 1 Parameters evaluating the analytical quality of the PGE data (ng/g)

| | 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 ^D | 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 ^D | 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 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 沙村、来榜、青山镁铁-超镁铁岩铂族元素含量 (ng/g)
Table 2 PGE contents (ng/g) of the Shacun, Laibang and Qingshan mafic-ultramafic rocks

| 地区 | 样品编号 | Ir | Ru | Rh | Pt | Pd | 总量 |
|--------|----------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| 沙村 | SC 3001 | 0.025 | 0.020 | 0.167 | 0.556 | 0.506 | 1.27 |
| | SC3002 | 0.021 | 0.017 | 0.188 | 0.510 | 0.757 | 1.49 |
| | SC3002P | 0.022 | 0.011 | 0.229 | 0.601 | 0.881 | 1.74 |
| | SC 3008 | 0.061 | 0.077 | 0.039 | 0.893 | 0.261 | 1.33 |
| 来榜 | BZF 1708 | 0.011 | 0.021 | 0.621 | 0.433 | 1.525 | 2.61 |
| | BZF1708P | 0.012 | 0.015 | 0.540 | 0.477 | 1.353 | 2.40 |
| | BZF 1709 | 0.017 | 0.026 | 0.750 | 0.418 | 2.041 | 3.25 |
| | BZF 1710 | 0.010 | 0.009 | 0.595 | 0.433 | 1.559 | 2.61 |
| | BZF 1711 | 0.012 | 0.025 | 0.671 | 0.532 | 1.786 | 3.03 |
| | BZF 1712 | 0.012 | 0.024 | 0.670 | 0.533 | 1.724 | 2.96 |
| 青山 | QS 1302 | 0.022 | 0.013 | 0.360 | 1.015 | 1.336 | 2.75 |
| | QS 1303 | 0.010 | 0.004 | 0.210 | 0.285 | 0.585 | 1.10 |
| | QS1310 | 0.059 | 0.064 | 0.149 | 1.044 | 0.697 | 2.01 |
| | QS1311 | 0.030 | 0.036 | 0.088 | 0.891 | 0.397 | 1.44 |
| | QS1311P | 0.030 | 0.029 | 0.117 | 0.837 | 0.416 | 1.43 |
| 祝家铺平均值 | ZJP | 0.031 | 0.048 | 0.170 | 1.392 | 1.266 | 2.91 |

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,沙村、来榜和青山 3 个镁铁-超镁铁岩体中样品的测试结果列于表 2。

3 讨 论

3.1 铂族元素分布特征

沙村镁铁-超镁铁岩的 PGE 总量为 1.27~1.74 ng/g, 平均为 1.46 ng/g, Ir 和 Pd 的含量分别为 0.02~0.06 ng/g 和 0.26~0.88 ng/g(表 2)。Ru 与 Ir 之间正相关($r^2=0.99$, 图 2), Pd 与 Pt 负相关。Pd/Ir 值为 4.3~40, 平均为 25.2, 在三者中的分异程度最小。

来榜镁铁-超镁铁岩的 PGE 总量为 2.4~3.25 ng/g, 平均为 2.81 ng/g, Ir 和 Pd 的含量分别为 0.01~0.02 ng/g 和 1.35~2.04 ng/g(表 2)。Ru 与 Ir 之间略具正相关(图 2), Pd 与 Pt 无相关。Pd/Ir 值为 112.8~156, 平均为 136.6。在 3 个岩体中变化最大, 说明在三者中 Pd 和 Ir 的分异程度最大。

青山镁铁-超镁铁岩的 PGE 总量为 1.1~2.75 ng/g, 平均为 1.74 ng/g, Ir 和 Pd 的含量分别为 0.01~0.06 ng/g 和 0.4~1.34 ng/g(表 2)。Ru 与 Ir 之间正相关($r^2=0.96$, 图 2), Pd 与 Pt 无相关。Pd/Ir 值为 11.8~60.7, 平均为 31.6。

样品经原始地幔标准化后的铂族元素分布模式呈正斜率型(图 3), 与原始地幔相比, 均显示出 Ir、Ru 极其亏损, Rh、Pd 和 Pt 略微亏损的特征。沙村、来榜和青山岩体与祝家铺岩体具有相似的配分模

式, 说明 PGE 有类似的分馏, 已有研究又表明其成因相同, 故可以认为它们是同源物质, 只是岩浆的演化过程不同, 造成了 PGE 分异程度的变化。因此, 如同祝家铺岩体一样, PGE 的亏损原因是在其源区发生过硫饱和及地壳混染作用, 在硫化物/硅酸盐熔体中分配系数极大的 PGE 与硫化物强烈相容, 而随硫化物从熔体中分异^[43]。北大别白垩纪镁铁-超镁铁岩的一个显著特征是 IPGE 和 PPGE 的分异, 下文将从其代表元素 Ir 和 Pd 来讨论形成这种分异的可能原因。

3.2 PGE 分异的影响因素

从表 2 中可看出高的 Pd/Ir 比值主要是由岩石中 Ir 的亏损造成的。按照平衡部分熔融模式, 若 Ir 和 Pd 均赋存于地幔硫化物中, 则制约其行为的主要因素是它们在硫化物和硅酸盐中的分配系数(D_{sul/sil}), 然而大量的实验研究结果显示 D_{Ir_{sul}/sil}和 D_{Pd_{sul}/sil}在同一数量级^[45-48], 即 PGE 均位于硫化物相中的假设在此不能成立, 尚存在其他的非硫化物相, 使得 Pd 和 Ir 发生分异。同时, PGE 在镁铁-超镁铁岩中的分布受部分熔融、结晶分异和热液蚀变作用影响, 而这些过程又受 PGE 的寄主相的行为所控制, 下面将探讨可能影响这些白垩纪镁铁-超镁铁岩铂族元素分布的非硫化物寄主相。

橄榄石是镁铁-超镁铁岩中最常见的矿物, 在地幔熔融和岩浆分异过程中, IPGE 呈相容性, 人们认为这是受橄榄石控制的结果^[19,49-50]。但是, IPGE 是存在于橄榄石的晶体结构中, 还是其他与橄榄石共生或结晶

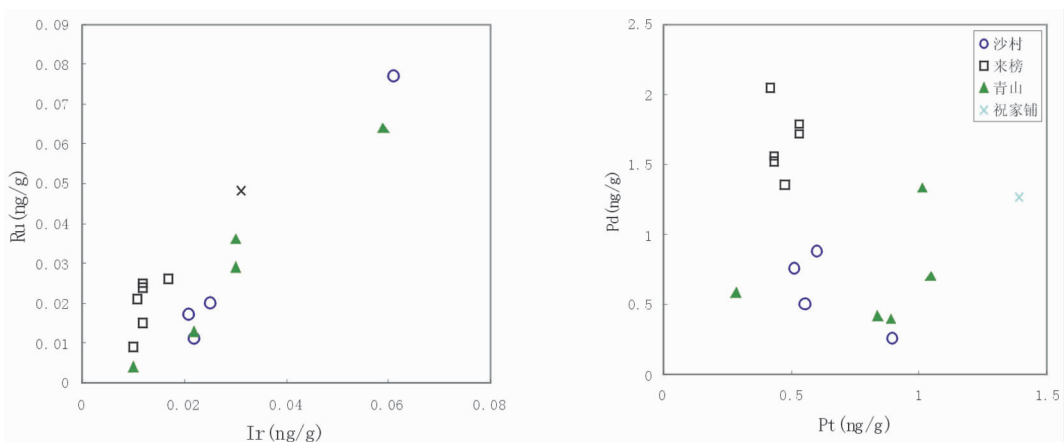


图 2 沙村、来榜、青山镁铁-超镁铁岩中 Ru-Ir&Pd-Pt 相关图
Fig.2 Ruthenium vs. iridium and palladium vs. platinum diagrams
for the Shacun, Laibang and Qingshan mafic-ultramafic rocks

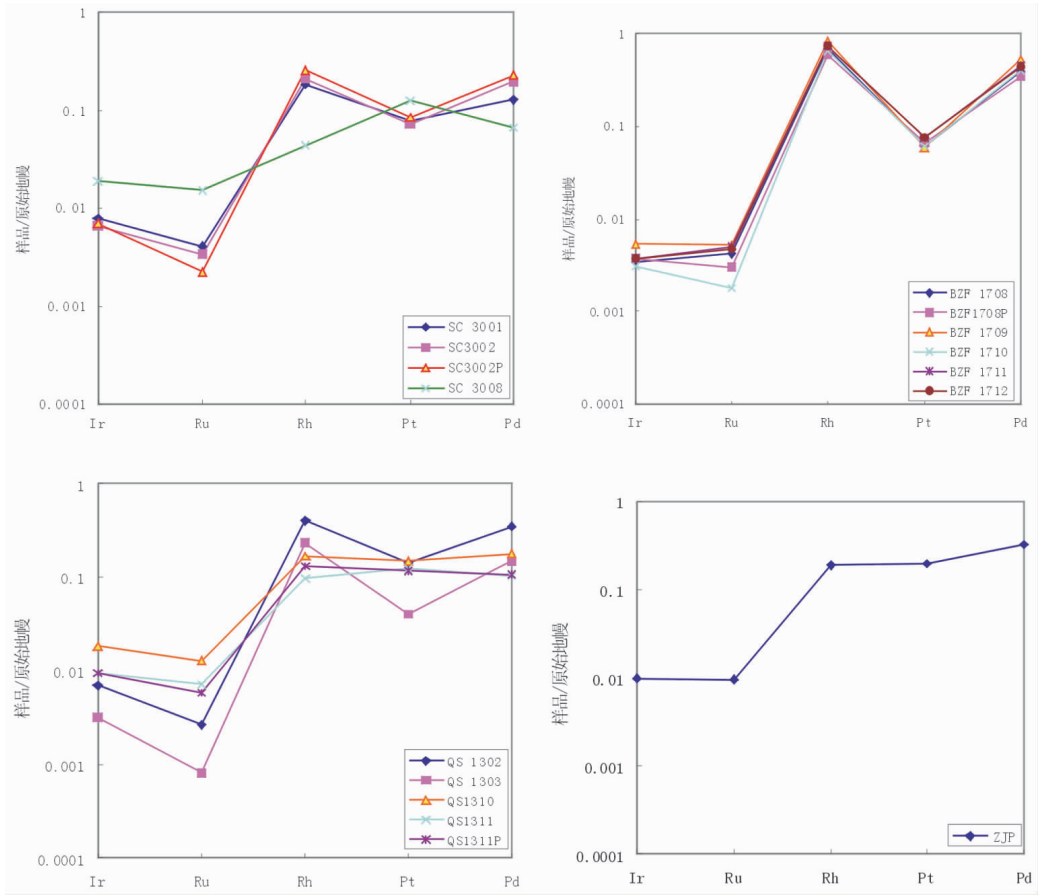


图 3 沙村、来榜、青山和祝家铺镁铁-超镁铁岩 PGE 配分模式图
(原始地幔值据文献[44])

Fig.3 Mantle-normalized platinum-group element patterns of the Shacun, Laibang, Qingshan and Zhujiapu mafic-ultramafic rocks

于橄榄石之上的相中,目前仍无定论^[51-52]。Puchtel 等^[53]发现,所有 PGE 尤其是 Pd 和 Pt 在橄榄石单矿物中显示不相容。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 的影响处于次要地位^[19,53-59]。同时笔者发现样品中是否含有橄榄石对岩石中铂族元素的分布并无影响,因此,橄榄石并不是造成 Pd 和 Ir 分异的原因。

铂族元素在铬铁矿中有两种不同的存在形式,其一是以包裹体形式存在的 Os-Ir-Ru 合金,常与 Fe-Ni-Cu 硫化物共生,两者甚至出现于同一包裹体中;其二是粒间共生体,即含有 Rh-Pt-Pd 的硫化物/硫酸砷化物/砷化物/Fe-Ni-Cu 硫化物。对 PGE 在铬铁矿-熔体中的分配实验研究表明,IPGE 优先进入尖晶石的晶体格子中^[60,61],Ir 在铬尖晶石/熔体中的分

配系数高达 100^[58],Ru 高度相容于反向尖晶石(如磁铁矿)和普通尖晶石(如 MgAl₂O₄)中^[60,62],从科马提岩中分离出的铬铁矿也证实了这一点^[58]。Mitchell and Keays^[63]发现尖晶石橄榄岩的尖晶石中 Pd 的含量很低, Capobianco 等^[62]也报导过 Pd 在富镁尖晶石中的不相容性, Righter 等^[59]的研究显示 Pd 在铬铁矿/熔体中的分配系数为 0.14,在铬尖晶石中呈不相容性,这些表明氧化物控制着镁铁-超镁铁岩中 IPGE 的分布,它可以使 IPGE 与 Pt、Pd 发生分异^[51-52];从科马提质岩浆和拉斑质熔岩中分离出的铬铁矿具有高的 IPGE 和低的 Pt、Pd 值也证明了这一点^[58],笔者先前对祝家铺岩体的研究表明尖晶石的存在可能影响其中 Ir 的分布^[43],而沙村、来榜和青山镁铁-超镁铁岩与祝家铺岩体具有相似的铂族元素分布特征和成因机制,因此,Ir 的分布可能同样受尖晶石的制约。

对地幔橄榄岩的研究发现^[54,64],全岩中仅有6%~40%的PGE存在于硅酸盐和氧化物中,其余的铂族元素则是以硫化物和金属合金的形式存在(Fe-Pt, Os-Ir等)。Maier等^[65]在研究Bushveld杂岩中PGE分布模式时,通过改变物质组成、单硫化物比例和硫化物含量,可以模拟得到一系列的堆晶岩PGE分布模式,当硫化物中单硫化物固熔体比例超过80%时,在硅酸岩和铬铁矿岩中均出现Rh正异常和Pt负异常。Pt在合金/硫化物熔体的分配系数是Pd的1000倍^[66],当合金与硫化物共存时,Pt强烈进入合金相,而从熔体中分离出来的硫化物富Pd,导致两者在地幔部分熔融过程中发生分离,形成如同笔者所见的北大别镁铁-超镁铁岩体的Pt和Pd的分异(图3)。此外,在地幔岩石中,Ir常以单硫化物固熔体或合金的形式赋存于硅酸盐相中,地幔部分熔融过程中,熔体内的Ir-Os合金分离并滞留于深部地幔,也可以造成祝家铺、沙村、青山和来榜岩体所观察到的Ir亏损。因此,合金的存在是影响这些岩石中PGE分布的一个不可忽略的因素。

3.3 Pt的异常

样品中的Pt异常(Pt/Pt^*)可反映不同的岩石学过程,大多数由结晶分异作用形成的岩石与原始地幔相比,具有正Pt异常($Pt/Pt^* > 1$),随着Pd/Ir值的增加, Pt/Pt^* 值降低,在 $Pt/Pt^*-Pd/Ir$ 图中可看出残余地幔物质和结晶分异产物之间的区别(图4)。北大别白垩纪镁铁-超镁铁岩在 $Pt/Pt^*-Pd/Ir$ 图中,与原始地幔相比既有正异常,也有负异常存在,但总体上随着Pd/Ir值的增加, Pt/Pt^* 减小,其数据与由乌拉尔-阿拉斯加型岩体定义的结晶分异趋势一致,显示这些岩体是岩浆结晶的产物(图4)。未分异的原始地幔 Pt/Pt^* 值为1^[15,17],PGE分异程度最大的来榜岩体具有负的Pt异常($Pt/Pt^* = 0.11 \sim 0.18$),沙村岩体中除1个样品为正异常外($Pt/Pt^* = 2.8$),其余均为负异常($Pt/Pt^* = 0.43 \sim 0.61$),青山岩体中Pt也是正负异常同时存在($Pt/Pt^* = 0.26 \sim 1.52$),类似于来自Kamchatka地幔楔中经过交代的辉石岩包体。Kepezhinskas等^[67]认为Kamchatka辉石岩包体中Pt的异常有正有负,是其形成过程中与残余地幔所处的平衡条件改变,交代作用中流体成分发生了变化,以及地幔楔中曾发生过多阶段的熔融作用和Pt-Fe合金选择性的富集Pt造成。本文研究的样品PGE特征与之类似,说明这些岩石经历过复杂的地质作

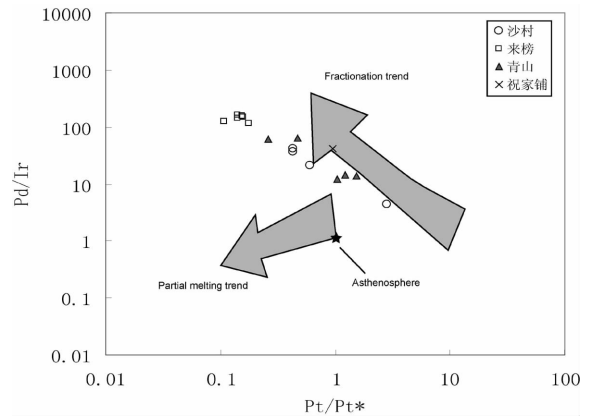


图4 结晶分异和部分熔融过程中PGE分异趋势(图中区域和部分点据文献^[17])

Fig.4 Differentiation trend of PGE in the crystallization differentiation and partial melting

用,不同岩体中Pt异常的变化可能说明不同岩体经历的成岩过程有差异。

一般来讲,随着地幔熔融程度的减小,熔浆中的Pd/Ir值逐渐增加,如代表地幔难熔部分的阿尔卑斯型橄榄岩,其Pd/Ir值为0.49,小于球粒陨石和原始地幔比值(1.2),地幔高度部分熔融形成的科马提岩的Pd/Ir值($< 10 \sim 15$)略大于原始地幔值;而来自地幔低程度部分熔融的玄武岩及由玄武岩浆分离结晶形成的镁铁-超镁铁岩的Pd/Ir值很高,如峨眉山玄武岩(27.89)、大陆拉斑玄武岩(120)、新街岩体冷凝边(20.19)^[7]、Bushveld岩体冷凝边(33.3)、Stillwater岩体冷凝边(220)和乌拉尔造山带内阿拉斯加型环状杂岩体中的辉长岩(34~186)^[17]。从沙村→青山→来榜岩体,铂族元素的含量逐渐增加,Pd和Ir的分异程度也逐渐增加(图3),岩体的Pd/Ir比值为4~156,类似于同地区的祝家铺岩体(22~138)^[43],与来自地幔低程度部分熔融的熔体结晶分异成因的岩石中PGE的分布特征一致。也就是从铂族元素的分布和特征上证明了这些岩石是岩浆结晶分异的产物,而不是蛇绿岩或俯冲的特提斯大洋岩石圈。

4 结论

笔者分析了沙村、青山和来榜镁铁-超镁铁岩中的铂族元素含量,发现大别山白垩纪镁铁-超镁铁岩的铂族元素总体上具有类似的分布特征和规律,总结如下:

(1) 镁铁-超镁铁岩石中PGE的强烈分异可能

是在地幔低程度的部分熔融时, Ir 存在于残留的地幔氧化物(如尖晶石等)和非硫化物相(如合金等)中,而 Pd 赋存于硫化物中造成的。

(2)Pt 的异常表明岩石是岩浆结晶分异的产物,各个岩体分布特征的差异,可能是不同岩体的成岩过程不同造成。

致谢:野外工作得到了高天山博士、李俊博士和张宏远博士的帮助,吕彩芬老师、何红蓼老师、靳新娣老师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(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, Francis D. The distribution of platinum-group elements, nickel, copper, and gold in the Muskox layered intrusion, Northwest Territories, Canada[J]. Econ. Geol., 1995, 90:135-154.
- [5] Vogel D C, Keays R R. The petrogenesis and platinum-group element geochemistry of the Newer Volcanic Province, Victoria, Australia[J]. Chemical Geology. 1997, 136:181-204.
- [6] 张成江, 李晓林. 峨眉山玄武岩的铂族元素地球化学特征 [J]. 岩石学报. 1998, 14(3):299-304.
Zhang Chenjiang, Li Xiaolin. Geochemical characteristics of platinum group elements in Emeishan basalt [J]. Acta Petrologica Sinica, 1998, 14(3):299-304(in Chinese with English abstract).
- [7] 储雷雷, 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).
- [8] Philipp H, Eckhardt JD, Puchelt H. Platinum-group elements (PGE) in basalts of the seaward-dipping reflector sequence, SE Greenland Coast[J]. Journal of Petrology. 2001, 42(2):407-432.
- [9] Momme P, Tegner C, Brooks C K, et al. The behaviour of platinum-group elements in basalts from the East Greenland rifted margin [J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 2002, 143 (2): 133-153.
- [10] Brüggemann G E, Arndt N T, Hoffmann A W, et al. Nobel metal abundances in komatiite suites from Alexo, Ontario and Gorgona Island, Colombia [J]. Geochim Cosmochim Acta, 1987, 51:2159-2169.
- [11] Dowling S E, Hill R. The distribution of PGE in fractionated Archean komatiites, Western and Central Ultramafic Units, Mt Keith region, Western Australia [J]. Aust J Earth Sci., 1992, 39: 349-363.
- [12] Puchelt I, Humayun M. Platinum group elements in Kotomuksha komatiites and basalts: Implications for oceanic crust recycling and core-mantle interaction[J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 2000, 24: 4227-4242.
- [13] 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.
- [14] 刘庆, 侯泉林, 周新华, 等. 大别造山带毛屋超镁铁岩的铂族元素研究[J]. 中国地质, 2007, 34(5):808-814.
Liu Qing, Hou Quanlin, Zhou Xinhua, et al. Platinum-group element geochemistry of ultramafic rocks in Maowu, Dabie Mountains[J]. Geology in China, 2007, 34(5):808-814(in Chinese with English abstract).
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] 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.
- [18] 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 and Planetary Science Letters, 1984, 70:69-87.
- [19] Rehkä mper 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.
- [20] Mattauer M, Matte P, Malavieille J, et al. Tectonics of the Qinling

- Belt: Build-up and evolution of Asia [J]. *Nature*, 1985, 317:496-500.
- [21] Sengor A M C. East Asia tectonic collage [J]. *Nature*, 1985, 318: 16-17.
- [22] Hsu K J, Wang Q C, Li J L, et al. Tectonic evolution of Qinling Mountains. China [J]. *Eclogae Geologicae Helvetiae*, 1987, 71: 611-635.
- [23] Wang X, Liou J G, Mao H K. Coesite-bearing eclogite from Dabie Mountains in Central China [J]. *Geology*, 1989, 17:1085-1088.
- [24] Jahn, B M, Cornichet J, Cong, B L. Crustal evolution of the Qinlin-Dabie orogen: isotopic and geochemical constraints from coesite-bearing eclogites of the Su-Lu and Dabie terranes, China [J]. *Chin. Sci. Bull.*, 1995, 40:116-119.
- [25] Wang Q C, Zhai M G, Cong B L. Regional geology[C].// Cong B L (ed.). *Ultrahigh-pressure metamorphic rocks in the Dabieshan-Sulu region of China*. Beijing: Science Press, 1996:8-26.
- [26] Wang X M, Liou J G. Regional ultrahigh-pressure coesite-bearing eclogite terrane in central China: evidence from country rocks, gneiss, marble and metapelite [J]. *Geology*, 1991, 19:933-936.
- [27] Okay A L, Sengor A M C, Stair M. Tectonics of an ultrahigh-pressure metamorphic terrane: the Dabieshan/Tongbaishan Orogen, China [J]. *Tectonics*, 1993, 12 (6):1320-1334.
- [28] Zhang R Y, Liou J G, Tsai C H. Petrogenesis of a high-temperature metamorphic terrane: a new tectonic interpretation for the north Dabieshan, Central China [J]. *J Metamorphic Geol*, 1996, 14:319-333.
- [29] Jahn B M, Wu F Y, Lo C H. Crust-mantle interaction induced by deep subduction of the continental crust: Evidence from Post-collisional mafic-ultramafic intrusions of the Northern Dabie complex, Central China [J]. *Chem Geol.*, 1999, 157:119-146.
- [30] Liu X, Hao J. Structure and tectonic evolution of the Tongbai-Dabie range in the east Qinling collisional belt [J]. *Tectonics*, 1989, 8:637-645.
- [31] Xu S, Jiang L L, Liu Y C, et al. Tectonic framework and evolution of the Dabie Mountains in Anhui, eastern China [J]. *Acta Geol. Sinica*, 1992, 5:221-238.
- [32] Li S, Hart S R, Zheng S, et al. Timing of collision between the north and south China blocks—the Sm-Nd isotopic age evidence [J]. *Sci. China (Ser. B)*, 1989, 32:1391-1400.
- [33] Li S, Xiao Y, Liu D, et al. Collision of the north China and Yangtze blocks and formation of coesite-bearing eclogites: timing and processes [J]. *Chem. Geol.*, 1993, 109:89-111.
- [34] Hacker B R, Wang, Q C. Ar/Ar geochronology of ultrahigh-pressure metamorphism in central China [J]. *Tectonics*, 1995, 14: 994-1006.
- [35] Hacker B R, Ratschbacher L, Webb L, et al. U/Pb zircon ages constrain the architecture of the ultrahigh-pressure Qinlin-Dabie orogen, China [J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1998, 161:215-230.
- [36] 葛宁洁, 侯振辉, 李惠民, 等. 大别造山带岳西沙村镁铁-超镁铁岩体的锆石 U-Pb 年龄 [J]. *科学通报*, 1999, 44(19):2110-2114.
- Ge Ningjie, Hou Zhenhui, Li Huimin, et al. Zircon U-Pb age of the Shacun gabbro body, Yuexi, Dabie orogen and its geological implications [J]. *Chinese Sci. Bull.*, 1999, 44 (19):2110-2114 (in Chinese).
- [37] 赵子福, 郑永飞, 魏春生, 等. 大别山沙村和椒子岩基性-超基性岩锆石 U-Pb 定年、元素和碳氧同位素地球化学研究 [J]. *高校地质学报*, 2003, 9:139-162.
- Zhang Zifu, Zheng Yongfei, Wei Chunsheng, et al. Zircon U-Pb age, element and isotope geochemistry of mesozoic mafic-ultramafic rocks at Shacun and Jiaoziyuan in North Dabie [J]. *Geological Journal of China Universities*, 2003, 9:139-162 (in Chinese with English abstract).
- [38] 李曙光, 聂永红, Hart S R, 等. 俯冲陆壳与上地幔的相互作用-II 大别山同碰撞镁铁-超镁铁岩的 Sr, Nd 同位素地球化学 [J]. *中国科学(D 辑)*, 1998, 28(1):18-22.
- Li Shuguang, Nie Yonghong, Hart S R, et al. Interaction between subducted continental crust and the mantle -II. Sr and Nd isotopic geochemistry of the syncollisional mafic-ultramafic intrusions in the Dabie Mountains [J]. *Science in China (D)*, 1998, 28(1):18-22 (in Chinese).
- [39] 李曙光, 聂永红, 郑双根, 等. 俯冲陆壳与上地幔的相互作用-I 大别山同碰撞镁铁-超镁铁岩的主要元素及痕量元素地球化学 [J]. *中国科学(D 辑)*, 1997, 27(6):488-493.
- Li Shuguang, Nie Yonghong, Zheng Shuanggen, et al. Interaction between subducted continental crust and the mantle -I Major and trace element geochemistry of the syncollisional mafic-ultramafic intrusions in the Dabie Mountains. *Science in China (D)*, 1997, 27 (6):488-493 (in Chinese).
- [40] Chen J F, Jahn B M. Crustal evolution of southeastern China: Nd and Sr isotopic evidence [J]. *Tectonophysics* 1998, 284:101-133.
- [41] 黄方, 李曙光, 周红英, 等. 大别山碰撞后镁铁-超镁铁岩的 U-Pb 同位素地球化学: 壳-幔相互作用及 LOMU 端元 [J]. *中国科学(D)*, 2002, 32:625-634.
- Huang Fang, Li Shuguang, Zhou Hongying, et al. U-Pb isotopic geochemistry of the post-collisional mafic-ultramafic rocks from the Dabie Mountains: crust-mantle interaction and LOMU component [J]. *Science in China (D)*. 2002, 32:625-634 (in Chinese).
- [42] 夏群科, E Deloule, 吴元保, 等. 大别山道士冲地区辉石岩的氧同位素组成: 壳幔相互作用的新信息 [J]. *科学通报*, 2002, 47: 1256-1260.
- Xia Qunke, Deloule E, Wu Yuanbao, et al. Oxygen isotopic compositions of zircons from pyroxenite of Daoshichong, Dabieshan: Implications for crust-mantle interaction [J]. *Chinese Sci. Bull.*, 2002, 47 (17):1256-1260.
- [43] 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).
- [44] McDonough W F, Sun S S. The composition of the earth [J]. *Chem. Geol.*, 1995, 120:223-253.
- [45] Stone W E, Crocket J H, Fleet M E. Partitioning of palladium, iridium, platinum, and gold between sulfide liquid and basaltic melt at 1200°C[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1990, 54:2341-2344.
- [46] 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.
- [47] 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.
- [48] Bezmen N I, Asif M, Brugmann G E. Distribution of Pd, Rh, Ru, Ir, Os, and Au between sulfide and silicate melts [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1994, 58:1251-1260.
- [49] 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.
- [50] Keays R R. The role of komatiitic and picritic magmatism and S-saturation in the formation of ore deposits[J]. *Lithos*, 1995, 34:1-18.
- [51] Mathez E A. On factors controlling the concentrations of platinum group elements in layered intrusions and chromitites[C]// Keays R R (ed.). *Dynamic Processes in Magmatic Ore Deposits and Their Application in Mineral Exploration*. Geological Association of Canada, 1999:251-285.
- [52] Crocket J H. Platinum-group elements in basalts from Maui, Hawaii; low abundances in alkali basalts [J]. *Can Mineral*, 2002, 40: 595-609.
- [53] Puchtel IS, Humayun M, Campbell AJ, et al. Platinum group element geochemistry of Komatiites from the Alexo and Pyke Hill areas, Ontario, Canada [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68(6):1361-1383.
- [54] Handler R M, Bennett V C. Behaviour of platinum-group elements in the subcontinental mantle of eastern Australia during variable metasomatism and melt depletion [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1999, 63(21):3597-3618.
- [55] Bennett V C, Nutman A P, Esat T M. Constraints on mantle evolution from $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ isotopic compositions of Archean ultramafic rocks from southern West Greenland (3.8 Ga) and Western Australia (3.46 Ga) [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2002, 66:2615-2630.
- [56] Burton K W, Gannoun A, Birck J L, et al. The compatibility of rhenium and osmium in natural olivine and their behavior during mantle melting and basalt genesis [J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2002, 198:63-76.
- [57] Brenan J M, McDonough W F, Dalpe C. Experimental constraints on the partitioning of rhenium and some platinum-group elements between olivine and silicate melt [J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2003, 212:135-150.
- [58] Puchtel I S, Humayun M. PGE fractionation in a komatiitic basalt lava lake [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001, 65:2979-2993.
- [59] Righter K, Campbell A.J, Humayan M. Partitioning of Ru, Rh, Pd, Re, Ir and Au between Cr-bearing spinel, olivine, pyroxene and silicate melts [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 2004, 68 (4):867-880.
- [60] Capobianco C J, Drake J M. Partitioning of ruthenium, rhodium, and palladium between spinel and silicate melt and implications for platinum group element fractionation trends [J], *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1990, 54:869-874.
- [61] Righter K, Downs R T. The crystal structure of synthetic Re- and PGE-bearing magnesioferrite spinels; Implications for impacts, accretion and the mantle [J]. *Geophys. Res. Lett.*, 2001, 28:619-622.
- [62] Capobianco C J, Hervig R L, Darke M J. Experiments on Ru, Rh and Pd compatibility for magnetite and hematite solid solutions crystallized from silicate melts [J]. *Chemical Geology*, 1994, 113: 23-44.
- [63] Mitchell R H, Keays R R. 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]. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1981, 45:2425-2445.
- [64] Pattou L, Lorand J P, Gros M. Non-chondritic platinum-group element ratios in the Earth's mantle [J]. *Nature*, 1996, 379:712-715.
- [65] Maier W D, Barnes S J. Platinum-group elements in silicate rocks of the Lower, Critical and Main Zones at Union Section, Western Bushveld Complex[J]. *J Petrol*, 1999, 40:1647-1671.
- [66] Fleet M E, Crocket J H, Liu Menghua, et al. Laboratory partitioning of platinum-group element (PGE) and gold with application to magmatic sulfide-PGE deposits[J]. *Lithos*, 1999, 47: 127-142.
- [67] Kepezhinskas Pavel, Defant Marc J, Widom Elisabeth. Abundance and distribution of PGE and Au in the island-arc mantle: implications for sub-arc metasomatism[J]. *Lithos*, 2002, 60:113-128.

Platinum–group element geochemistry of Cretaceous mafic–ultramafic rocks in the Northern Dabie

LIU Qing¹, HOU Quan–lin¹, ZHOU Xin–hua², XIE Lie–wen²

(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 the Cretaceous mafic–ultramafic rocks of the Northern Dabie have been determined by nickel sulfide fire assay preconcentration, combined with ICP–MS. The PGE abundances for all the twelve samples are low. Primitive mantle–normalized PGE distribution patterns have a positive slope and are slightly depleted in PPGE and strongly depleted in IPGE relative to the primitive mantle with Pd/Ir values far higher than their corresponding mantle ratios. Strong PGE fractionation in the samples is mainly controlled by sulfide phase in the process of low degrees of partial melting of the mantle. Ir occurs in non–sulfide phase such as spinel and possibly also in Os–Ir alloys. The Distribution characteristics of PGE suggest that these mafic–ultramafic rocks are the product of magmatic crystallization differentiation.

Key words: platinum–group elements; Northern Dabie; geochemistry; mafic–ultramafic rocks

About the first author: LIU Qing, female, born in 1976, doctor, mainly engages in the study of geochemistry and petrology; E–mail: qingliu@gucas.ac.cn.