

云南鸡街碱性超基性岩铂族元素地球化学特征*

赵正^{1,2} 漆亮^{1**} 黄智龙¹ 严再飞¹ 许成¹

ZHAO Zheng^{1,2}, QI Liang^{1**}, HUANG ZhiLong¹, YAN ZaiFei¹ and XU Cheng¹

1. 中国科学院地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室, 贵州 550002

2. 中国科学院研究生院, 北京 100049

1. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China

2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

2009-12-12 收稿, 2010-02-01 改回.

Zhao Z, Qi L, Huang ZL, Yan ZF and Xu C. 2010. Geochemical characteristics of platinum-group elements of Jijie alkaline-ultrabasic rocks, Yunnan Province. *Acta Petrologica Sinica*, 26(3):938–946

Abstract This paper reports the geochemical characteristics of platinum-group elements (PGE) of Jijie alkaline-ultrabasic intrusive rock complex, in the southern part of Panxi rift, Yunnan Province, Southwest of China. Trace PGE concentrations in melteigite, ijolites and urtites were measured by ID-ICP-MS coupled with a modified Carius tube digestion. The significant fractionation between PPGE and IPGE of these alkaline-ultrabasic rocks, suggest that Pt and Pd are incompatible while Ir, Ru and Rh are compatible during low degree partial melting. The negative Ru anomalies on primitive mantle-normalized PGE patterns of all these samples indicate the removal of olivine during the magma ascent. Pd show more incompatible than Pt during crystal fractionation. Most of the Cu/Pd ratios are much higher than prime mantle, suggesting the parent magma may reach partial sulfide saturation and then segregation due to the change of pressure and crystal fractionation,. The characteristics of the prime magma source and magma evolution were discussed by comparison with the PGE characteristics of typical kimberlites, lamprophyres and alkaline basalts.

Key words Alkaline-ultrabasic rock; Platinum-group elements; Kimberlite; Alkaline basalt

摘要 本文首次报道了攀西裂谷南段云南省鸡街碱性超基性岩中铂族元素(PGE)的地球化学特征。采用改进的 Carius 管法测定了霓霓钠辉岩、霓霞岩和磷霞岩中的低含量 PGE。PPGE 与 IPGE 呈现强烈分馏,推断幔源岩在低程度部分熔融过程中 Pt、Pd 表现为相似的不相容性,而 Ir、Ru 表现为相容性,这种分馏效应随着结晶分异作用的进行而逐渐增强。3 种岩石均出现 Ru 的负异常及 Pt、Pd 的解耦,说明母岩浆经历了早期的橄榄石晶出,在结晶分异过程中 Pd 较 Pt 更不相容。由于岩浆上升过程中的压力减小和结晶分异作用导致的成份变化使岩浆可以达到硫的局部饱和而熔离,表现为部分样品中 Cu/Pd 远高于原始地幔值。本文通过碱性超基性岩与金伯利岩、煌斑岩和邻区碱性、过碱性玄武岩 PGE 特征的对比,探讨了其岩浆源区及演化特征。

关键词 碱性超基性岩;铂族元素;金伯利岩;碱性玄武岩

中图法分类号 P588.125

* 本文受中国科学院“项目百人计划”项目(KZCX2-YW-BR-09)和国家自然科学基金项目(40773070,40573049)联合资助。

第一作者简介:赵正,男,1984年生,博士研究生,地球化学专业,E-mail:kevin8572@hotmail.com

** 通讯作者:漆亮,研究员,主要从事铂族元素地球化学研究,E-mail:qiliangku@hotmail.com

1 引言

超基性碱性岩杂岩体是稳定大陆裂谷带或深大断裂活动的产物,在国外主要分布在德国莱茵、挪威的奥斯陆、前苏联的科拉半岛和贝加尔、丹麦的格陵兰、巴西及东非裂谷带内的部分地区等。该类岩体在我国出露较少、研究程度低、规模不大,零星分布于山东、山西、鄂西、川北及川滇南北带。此类岩体是特定条件下幔源岩浆活动的产物,常伴生 Fe、P 及丰富的稀土和稀有矿产等。

扬子板块西缘广泛分布的镁铁-超镁铁质侵入岩、峨眉山玄武岩和沿攀西裂谷带分布的碱性岩,构成峨眉山大火成岩省“三位一体”岩石组合(张云湘等,1988)。地幔柱以大規模岩浆活动为特征,可形成具有重大资源意义的 Cu-Ni-PGE 岩浆矿床,因此镁铁-超镁铁质层状侵入岩中 PGE 的研究素来受岩石学家和矿床学家的青睐,随着 PGE 分析技术的发展(Qi *et al.*, 2004, 2007, 2008; 赵正等, 2009)以及对峨眉山玄武岩重视程度的提高,近年来峨眉山玄武岩 PGE 地球化学的研究也取得相当进展(Wang *et al.*, 2007; Qi *et al.*, 2008; Qi and Zhou, 2008; Zhou *et al.*, 2008; Song *et al.*, 2009)。

本文首次报道了攀西裂谷带内碱性岩的 PGE 地球化学特征,及其对岩浆源区和碱性岩岩浆演化过程的指示意义,并与金伯利岩、煌斑岩和临区分布的碱性玄武岩相对比。铂族元素作为化学地球动力学中的示踪剂,在探讨幔源岩的成因上有特殊的意义。同时铂族元素在碱性岩中的行为特征、富集和分异,近年来也倍受关注(Xu *et al.*, 2003, 2008; Styles *et al.*, 2004)。而由于实验条件的制约,以及该类碱性超基性岩分布极少,国内外尚未见完整的碱性超基性岩杂岩体系列铂族元素研究的报道。Huang *et al.* (1996)曾对该岩体主、微量元素和同位素特征研究结合混合模拟计算,认为该岩体母岩浆是亏损幔源岩经约 3% 部分熔融的产物。本次研究主要针对组成岩体主体的霞霓钠辉岩、霓霞岩和磷霞岩的铂族元素地球化学特征,探讨 PGE 对其岩浆源区的制约和岩浆演化的指示意义。

2 区域地质与岩体地质

2.1 区域地质概况

攀西地区的环状碱性杂岩体主要分布在攀西裂谷的中南段,由北向南有:德昌大向坪中心式环状碱性超基性复合杂岩体,宁南流沙坡、会理猫猫沟环状霓霞正长岩杂岩体和云南禄丰鸡街不对称中心式环状碱性超基性杂岩体,断续展布达 260km 以上。岩体严格受安宁河—易门断裂带和东部的普雄河—普渡河断裂带控制。在空间上,碱性杂岩体在裂谷带展布上多呈孤立点式同心环状小岩体或小的岩株群产出(图 1a),出露面积从不足 1km² 到 32km²。K-Ar 法测得鸡

街岩体成岩年龄为 240Ma (Huang *et al.*, 1996),夏斌等(2004)通过锆石年代学和 Ar-Ar 年代学的研究认为该区碱性岩体形成于印支期。

2.2 鸡街岩体地质

鸡街碱性超基性岩位于川滇裂谷带南段,岩石类型多,岩体结构复杂,在国内外很具典型性。岩体在平面上为椭圆形,长轴为北北东向,长约 800m,中部宽约 400m,出露面积为 0.29km²,侵位于前震旦昆阳群美党组板岩夹白云质大理岩透镜体地层,地层总体上走向近南北,向东倾(图 1b)。组成岩体的各类岩石呈不规则同心环状展布,可分出三个带,环带核部位于岩体北部,以斑状霞霓钠辉岩为主的岩石组成,中间环主要为细粒霞霓钠辉岩,外环主要由霓霞岩组成,它们组成岩体的主体,其次是磷霞岩,分布在岩体的西南角。除此之外,还有各种脉岩,它们是钠霞正长岩、霓辉钠长斑岩和碳酸岩等。岩体围岩蚀变弱,与岩体接触的昆阳群美党组板岩有轻微的烘烤现象,大理岩有接触变质晕,不见“长霓岩化”。岩体中岩石风化较强烈,但蚀变较弱。

2.3 岩石矿物特征

本次采样工作起自岩体北部核心,由北向南依次沿两个剖面(图 1b),穿越整个岩体采集代表性新鲜露头样品。室内进行岩石表面剥皮处理,磨制光薄片进行鉴定。

该组岩石的造岩矿物有辉石、霞石、磁铁矿、磷灰石、斜长石、角闪石和黑云母,其中辉石和霞石为主要造岩矿物。从霞霓钠辉岩-霓霞岩-磷霞岩,辉石逐渐减少而霞石逐渐增多,其分界比例分别为 70% 和 30%,并且从霓霞岩开始,矿物组合中出现少量磷灰石和斜长石。霞霓钠辉岩可见不等粒结构、斑状结构和细粒结构,矿物粒径在 0.1~10mm,主要由单斜辉石和霞石组成,前者自形,常发育环带结构,环外偶见霓石化。副矿物为磁铁矿、角闪石和黑云母。霓霞岩为中、细粒结构,矿物组合特征与霞霓钠辉岩相似,霞石从它形逐渐发育为半自形,单斜辉石从自形一半自形。辉石粒径减小在 1~3mm。磷霞岩多为中粒结构,霞石从半自形发育为自形,辉石半自形,副矿物磷灰石与斜长石胶结。

3 分析方法

实验所用 HCl 和 HNO₃ 由分析纯酸用亚沸蒸馏法纯化,水由 Millipore 净化水系统纯化(18.2MΩ·cm)。SnCl₂ 溶液(20%, w/v)由 Te 共沉淀法提纯。

实验方法采用改进的 Carius 管法溶样(Qi *et al.*, 2007, 2008),Te 共沉淀富集,阳离子和 P507 混合树脂去除干扰,在中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室,应用 Elan DRC-e ICP-MS 仪器测定,仪器灵敏度由 1ng/mL ¹¹⁵In 调整到 >30,000 cps。Pt、Pd、Ir 和 Ru 采用同位素稀释

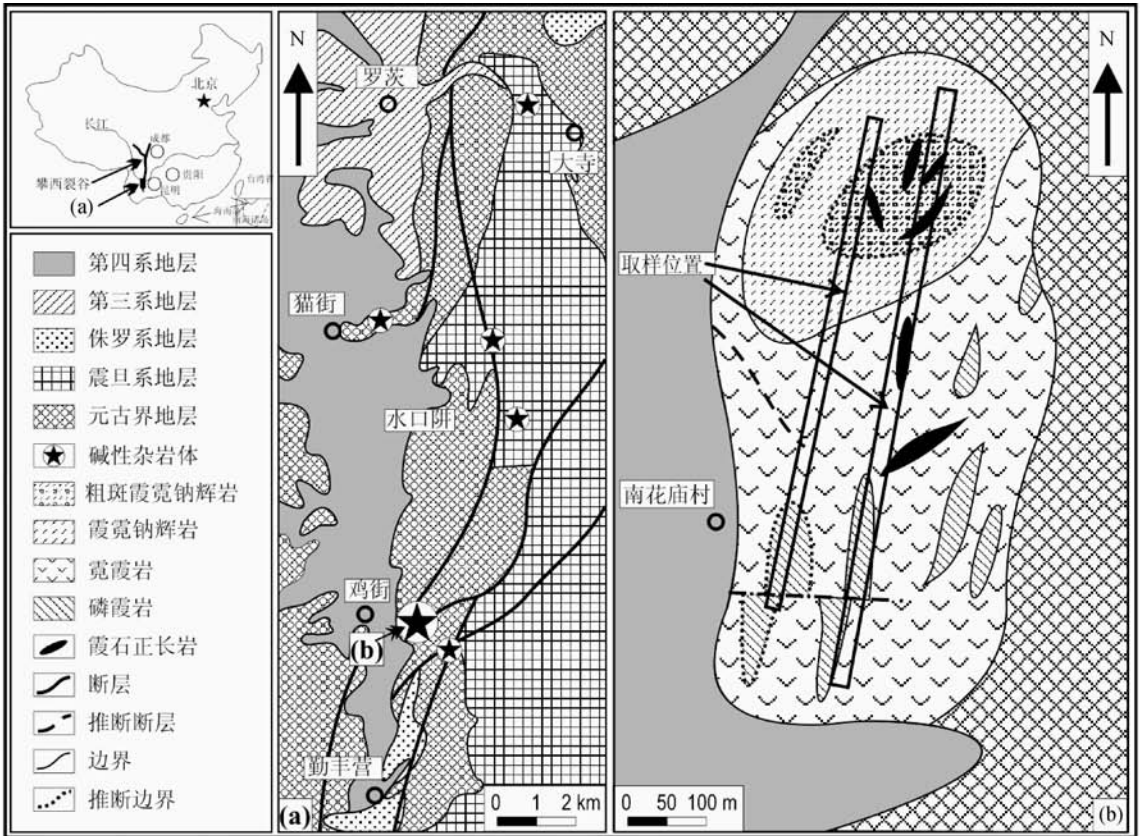


图1 云南鸡街碱性超基性岩区域地质图(a)与岩体地质图(b)

Fig. 1 Regional geological map of Jijie area (a) and geological scheme map of the alkaline-ultrabasic complex of Jijie (b) in Yunnan Province

剂法测定,以 ^{194}Pt 为内标测定单同位素Rh (Qi *et al.*, 2004)。具体分析手续如下:称取8~10g的岩石粉末样至75mL的Carius管中,加入适量 ^{193}Ir , ^{101}Ru , ^{105}Pd 和 ^{194}Pt 同位素稀释剂及35 mL的逆王水,将密封的Carius管置于自制的高压釜中并于高压釜内注入适量水,这样在加热过程中Carius管内产生的压力被管外水产生的压力平衡,因此这种方法不仅能够避免Carius管的爆裂,允许更高的消解温度(300℃),增大取样量(可达12g),还可增加逆王水的体积至Carius管容积的2/3,提高了消解的效率。

在300℃的烘箱内高温消解12h后,Os采用自制的蒸馏装置蒸馏(Qi *et al.*, 2007),将剩余溶液转化为HCl介质后用Te共沉淀法预富集PGE (Qi *et al.*, 2004)。全流程Ir、Ru和Rh空白值小于 0.003×10^{-9} , Pd为 0.02×10^{-9} , Pt为 0.011×10^{-9} 。仪器质量分馏校正由10ng/mL的Ru、Ir、Pd和Pt标准溶液在样品测试中间测定监控,参照标准溶液的同位素丰度值(IUPAC, 1998)采用指数分馏法则对样品测定时仪器的同位素分馏进行校正。应用该方法测定的国际标样WGB-1(辉长岩), TDB-1(辉绿岩)的结果列于表1。WGB-1和TDB-1中Ru、Rh和Ir略低于推荐值,但与Meisel and Moser (2004)的报道值基本一致。考虑到碱性岩中Ir、Ru和Rh含量较标样WGB-1、TDB-1值还要低($<0.05 \times 10^{-9}$),我们采

取较Meisel and Moser(2004)增大取样量的方法来提高检出限和精度。样品的分析结果如表2。

4 结果与讨论

鸡街碱性超基性岩的PGE含量变化较大(见表2), Ir: $0.091 \times 10^{-9} \sim 0.221 \times 10^{-9}$ (霞霓钠辉岩)、 $0.088 \times 10^{-9} \sim 0.909 \times 10^{-9}$ (霓霞岩)、 $0.011 \times 10^{-9} \sim 0.033 \times 10^{-9}$ (磷霞岩), Ru: $0.092 \times 10^{-9} \sim 0.501 \times 10^{-9}$ (霞霓钠辉岩)、 $0.069 \times 10^{-9} \sim 1.213 \times 10^{-9}$ (霓霞岩)、 $0.21 \times 10^{-9} \sim 0.46 \times 10^{-9}$ (磷霞岩), Rh: $0.323 \times 10^{-9} \sim 1.524 \times 10^{-9}$ (霞霓钠辉岩)、 $0.342 \times 10^{-9} \sim 1.32 \times 10^{-9}$ (霓霞岩)、 $0.133 \times 10^{-9} \sim 0.165 \times 10^{-9}$ (磷霞岩), Pt: $4.286 \times 10^{-9} \sim 7.299 \times 10^{-9}$ (霞霓钠辉岩)、 $3.511 \times 10^{-9} \sim 5.761 \times 10^{-9}$ (霓霞岩)、 $1.854 \times 10^{-9} \sim 2.527 \times 10^{-9}$ (磷霞岩), Pd: $4.662 \times 10^{-9} \sim 25.666 \times 10^{-9}$ (霞霓钠辉岩)、 $3.986 \times 10^{-9} \sim 33.025 \times 10^{-9}$ (霓霞岩)、 $9.562 \times 10^{-9} \sim 12.091 \times 10^{-9}$ (磷霞岩)。 Σ PGE: $10.14 \times 10^{-9} \sim 32.94 \times 10^{-9}$ (霞霓钠辉岩)、 $8.85 \times 10^{-9} \sim 38.63 \times 10^{-9}$ (霓霞岩)、 $12.18 \times 10^{-9} \sim 14.5 \times 10^{-9}$ (磷霞岩)。霞霓钠辉岩和霓霞岩具有相近的PGE变化范围,而磷霞岩中PGE

表1 实验全流程空白值($\times 10^{-9}$),检出限($\times 10^{-9}$)和标样分析测试结果($\times 10^{-9}$)Table 1 Blank ($\times 10^{-9}$), detection limits ($\times 10^{-9}$) and analytical results ($\times 10^{-9}$) of PGEs for reference materials, WGB-1 (Gabbro), TDB-1 (Diabase)

元素	空白值	检出限	WGB-1 (辉长岩)		推荐值	TDB-1 (辉绿岩)		推荐值
			(平均值 \pm S) N=6	Meisel		(平均值 \pm S) N=6	Meisel	
Ir	0.0025	0.001	0.16 \pm 0.02	0.211	0.33	0.082 \pm 0.01	0.075	0.15
Ru	0.0017	0.001	0.13 \pm 0.01	0.144	0.3	0.22 \pm 0.02	0.198	0.3
Rh	0.0026	0.001	0.20 \pm 0.02	0.234	0.32	0.48 \pm 0.03	0.471	0.7
Pt	0.011	0.009	6.34 \pm 0.61	6.39	6.1	5.23 \pm 0.28	5.01	5.8
Pd	0.02	0.015	13.0 \pm 1.1	13.9	13.9	23.0 \pm 1.2	24.3	22.4

说明:Meisel = Meisel and Moser(2004);S = 标准偏差

表2 鸡街碱性超基性岩 PGE($\times 10^{-9}$),Cr、Ni、Cu($\times 10^{-6}$)及 MgO (wt%) 含量Table 2 PGE ($\times 10^{-9}$), Cr, Ni, Cu ($\times 10^{-6}$) and MgO (wt%) data for the Jijie alkaline-ultrabasic rocks

岩石类型	霞霓钠辉岩					霓霞岩					磷霞岩		
	样品号	JJ08	JJ-11	JJ-15	J-20	JJ-24	JJ-19	JJ-26	JJ-27	JJ-28	JJ-30	JJ-04	JJ-06
MgO	9.99	7.59	8.81	8.49	9.23	7.24	7.95	7.17	7.25	5.93	2.06	2.76	3.24
Ir	0.22	0.09	0.14	0.12	0.15	0.91	0.21	0.25	0.12	0.09	0.01	0.02	0.03
Ru	0.13	0.09	0.21	0.12	0.50	1.21	0.13	0.41	0.07	0.21	0.02	0.03	0.05
Rh	0.89	0.32	0.93	0.54	1.52	0.71	0.79	0.65	0.34	1.32	0.16	0.13	0.16
Pt	6.05	4.29	7.30	5.22	5.10	4.83	5.76	4.29	4.49	3.51	1.85	2.44	2.53
Pd	16.46	5.35	4.66	5.10	25.67	3.99	5.02	33.02	4.08	3.73	12.09	9.56	11.74
Cr	67.50	44.50	174.00	87.60	168.00	64.70	81.60	78.50	71.50	15.60	5.96	3.25	4.16
Ni	75.00	50.50	82.10	64.10	87.40	47.80	62.50	56.30	57.10	20.80	14.90	9.70	13.70
Cu	76.20	210.00	116.00	265.00	177.00	122.00	272.00	198.00	91.80	352.00	142.00	106.00	144.00
Σ PGE	23.75	10.14	13.24	11.09	32.94	11.65	11.91	38.63	9.09	8.85	14.14	12.18	14.50
Pt + Pd	22.51	9.64	11.96	10.31	30.77	8.82	10.78	37.32	8.56	7.24	13.95	12.00	14.26
Ir + Ru + Rh	1.24	0.51	1.28	0.78	2.17	2.83	1.13	1.31	0.53	1.62	0.19	0.18	0.24
PPGE/IPGE	18.15	19.05	9.32	13.18	14.16	3.11	9.58	28.51	16.25	4.48	72.75	65.27	60.24
Pd/Ir	74.59	58.89	34.53	42.06	173.82	4.38	24.16	129.70	35.16	42.38	1067.51	534.03	458.13
Cu/Pd	4628	39250	24884	52002	6896	30608	54181	5996	22523	94463	11744	11086	12268
Pt/Pd	0.37	0.80	1.57	1.02	0.20	1.21	1.15	0.13	1.10	0.94	0.15	0.25	0.22

变化范围较小,浓度也较低。

鸡街碱性超基性岩中 Ni、Cr 与 Ir 明显正相关(图 2),表明 Ir 在岩浆结晶分异过程中表现为相容元素的特征。霞霓钠辉岩、霓霞岩和磷霞岩显示相似的原始地幔标准化 PGE 配分曲线(图 3),即 Pt、Pd 相对于 Ir、Ru、Rh 明显富集。MgO 与 Ir、Ru、Rh、Pt 呈较好的正相关关系(图 4a、b、c、d),MgO 与 Pd 负相关(图 4e),Pt/Pd 比值与 MgO 正相关(图 4h)。

4.1 PPGE 与 IPGE 的分异

实验证明在硫化物与硅酸盐熔体间 PGE 各元素的分配系数差别不大(Bezmen *et al.*, 1994),因此岩浆中硫化物的熔离作用不能解释这种地幔标准化后强烈左倾的配分曲线

(如图 3)。在幔源岩浆部分熔融或结晶分异的过程中, Ir、Ru 和 Rh(IPGE)表现为相容性留在部分熔融的残余相或结晶分异的固相中, Pt 和 Pd(PPGE)则表现为不相容元素赋存于熔体相中。霞霓钠辉岩-霓霞岩-磷霞岩中 PPGE/IPGE 值(9.32 ~ 18.15、3.11 ~ 28.51、60.24 ~ 72.75)高于原始地幔值(1.21)(Sun and McDonough, 1989),反应出明显的分异效应。霞霓钠辉岩-霓霞岩-磷霞岩中 PPGE/IPGE 比值逐渐增大,指示固结成岩过程中存在结晶分异作用,且霞霓钠辉岩-霓霞岩的分异程度相近而连续,磷霞岩的 PPGE/IPGE 比值明显增大,指示后一期岩浆的分异程度增大或存在部分熔融作用,这与岩体地质和岩石学的研究相一致(Huang *et al.*, 1996)。

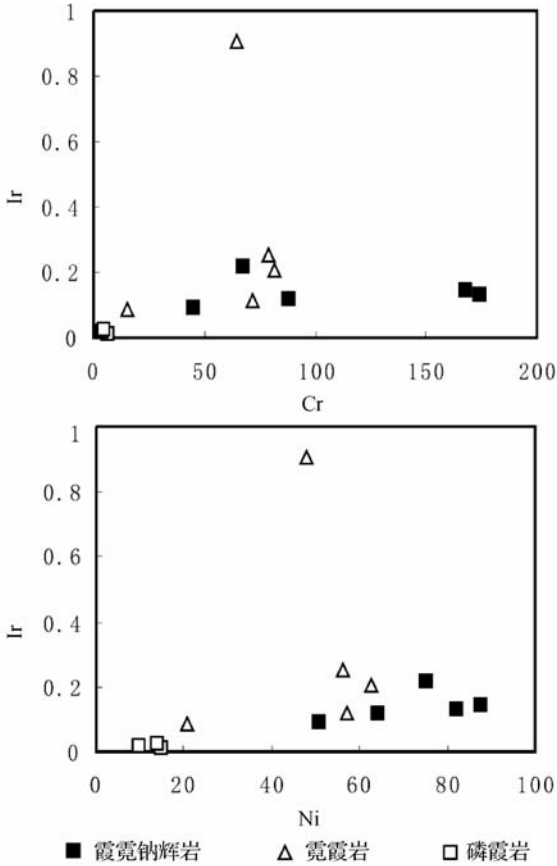


图2 鸡街碱性超基性岩 Ir 与 Cr, Ni 相关关系图
Fig. 2 Iridium plotted against Cr and Ni for Jijie alkaline-ultrabasic rocks

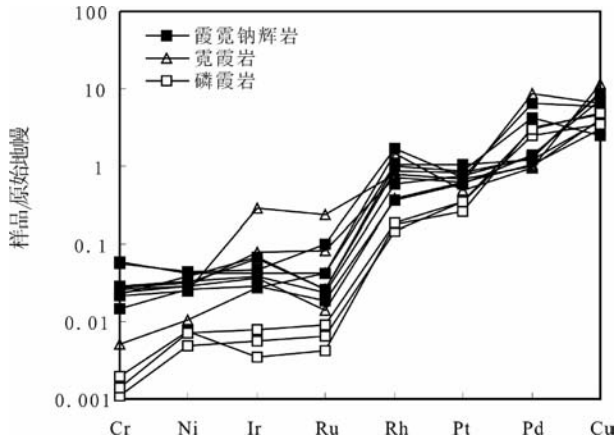


图3 鸡街碱性超基性岩原始地幔标准化 PGE, Cr, Ni, Cu 配分模式(地幔标准值引自 Sun and McDonough, 1989)
Fig. 3 Primitive mantle-normalized PGE, Cr, Ni, Cu patterns for Jijie alkaline-ultrabasic rocks (The normalization values are from Sun and McDonough, 1989)

在 S 不饱和的条件下的结晶分异过程中, Pd 为不相容元素而 Ir 为相容元素, 与稀土元素中的 LREE/HREE、La/Sm

比值的意义类似, 铂族元素中 Pd/Ir 比值可用于判断 PGE 的分异程度, 霓霞钠辉岩-霓霞岩-磷霞岩 Pd/Ir 比值明显高于原始地幔值 ($\text{Pd/Ir} \approx 1.22$), 依次为: 34.53 ~ 173.82、4.38 ~ 129.70、458.13 ~ 1067.51。Pd/Ir、PPGE/IPGE 比值与原始地幔的明显偏离, 表明该区母岩浆是幔源岩浆经过分异演化而来, 低程度部分熔融作用对 Pd、Ir 的分异也有相当贡献。

一直以来人们认为低程度的部分熔融形成 PPGE 富集型岩浆(高的 Pd/Ir 值), 高程度部分熔融作用形成 IPGE 富集型岩浆(低的 Pd/Ir 值)(Alard *et al.*, 2000)。在科马提岩和分布在德干 traps 的玄武岩中富集 IPGE, Pd/Ir 平均比值在 32 左右, 被认为是高程度部分熔融的产物(Zhou *et al.*, 1994; Crocket *et al.*, 2004)。鸡街岩体中, 部分霓霞钠辉岩和霓霞岩具有偏低的 Pd/Ir (~58.89) 值, 但不能认为是高程度部分熔融岩浆作用的结果, 因为对应低 Pd/Ir 比值的样品, 有相应低的 Pd 浓度 (~ 5.35×10^{-9})。可见, 本区碱性超基性岩中 Pd/Ir 比值, 一定程度上受到 Pd 浓度的控制, 指示单期次岩浆侵入结晶过程中存在局部低程度的硫化物熔离, 而导致岩浆中更多的 Pd(相对于 Ir) 亏损。其中霓霞岩 JJ-19 表现为较其它样品异常高的 Ir、Ru 值, Pd 值相对低(表 2, 图 3), Pd/Ir 值仅为 4.38, 考虑与镜下鉴定中发现的含有相当的橄榄石捕掳晶有关。

4.2 Cu/Pd 值特征及其意义

PGE 为高度亲硫元素, 因此硫化物的存在与否是控制各种幔源岩 PGE 含量的首要原因, Ir 和 Pd 在硫化物与硅酸岩浆间的分配系数 ($\approx 3 \times 10^4$), 远高于 Ni 和 Cu 的分配系数 (4×10^2 和 4×10^3)(Barnes *et al.*, 1999)。可见 Pd 在部分熔融和结晶分异过程中的地球化学行为主要受硫化物控制, 因此 Cu/Pd 比值对指示硫化物的存在状态、岩浆中 S 的饱和程度及是否经历了硫化物熔离作用具有重要意义。

原始地幔的部分熔融作用可以形成 S 饱和和岩浆和 S 不饱和岩浆。如果岩浆中 S 是饱和的, 则不混溶的硫化物流体留在残余地幔中, 形成 PGE 亏损型岩浆。如果岩浆中 S 不饱和, 那么 PGE 仍然留在原始岩浆中, 形成 PGE 富集型岩浆。

在硫化物熔离过程中 Ir 和 Pd 表现为相似的相容性, Pd 比 Cu 更相容 (Fleet *et al.*, 1991; Peach *et al.*, 1994), 因此经历硫化物熔离的硅酸岩浆表现为较稳定的 Pd/Ir 比值, 较高而迥异的 Cu/Pd 比值。相反, 在 S 不饱和岩浆结晶分异过程中 Pd 表现为不相容性, Ir 表现为相容而富集在橄榄石和铬铁矿中, Cu/Pd 比值较稳定而 Pd/Ir 比值逐渐增加。

碱性超基性岩是典型的幔源低程度部分熔融作用 ($\leq 5\%$) 的产物。现有研究证明, 地幔中硫化物只在高程度部分熔融 ($> 25\%$) 条件下才能完全溶解进入熔体 (Maier *et al.*, 2003)。在低程度部分熔融条件下仅有少量硫化物进入熔融相, 且在熔体中分布不均匀。大部分鸡街样品中具有不同程度偏高的 Cu/Pd 比值 (11085 ~ 94463) (如表 2), 指示成岩过程中经历了局部的硫化物分馏, 可能是幔源碱性岩浆

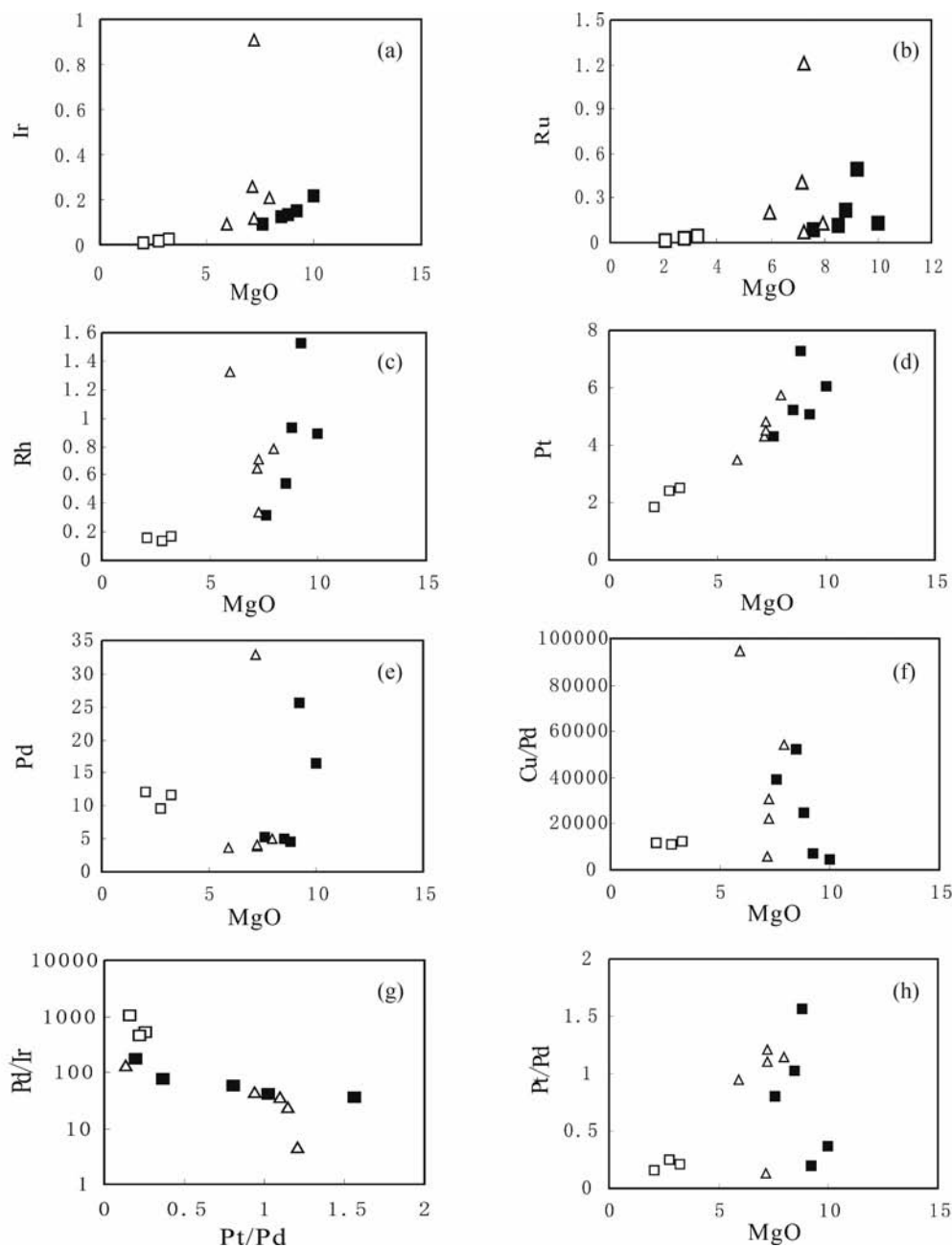


图4 鸡街碱性超基性岩 PGE, Cu/Pd, Pt/Pd 与 MgO 相关关系及 Pd/Ir 与 Pt/Pd 相关关系图

图例同图2

Fig. 4 PGE, Cu/Pd, Pt/Pd plotted against MgO, and Pd/Ir platted against Pt/Pd for Jijie alkaline-ultrabasic rocks

Symbols are the same as those in Fig. 2

上升或结晶成岩过程中温压环境的变化使岩浆局部达到 S 饱和而熔离。实验岩石学研究表明 (Brenan *et al.*, 2003; Bedard, 2005), Cu 和 Pd 在橄榄石与玄武岩浆中的分配系数存在较大差异 ($D_{Cu} = 0.11$, $D_{Pd} = 0.026$), 但鸡街碱性超基性岩中 MgO-Cu/Pd (图 4f) 并无明显负相关关系, 可见橄榄石的结晶分异也会对 Cu, Pd 的分馏有一定的助推的作用, 但并非主导。JJ08 和 JJ-24 (霓霞钠辉岩), JJ-27 (霓霞岩) 具有较低的 Cu/Pd 比、高 Pd/Ir 比、高 Pd 值 (如表 2) 是单期次 Si 不

饱和岩浆结晶分异作用的结果。而磷霞岩中 Cu/Pd 值范围较集中 (11086 ~ 12268), 略高于原始地幔比值 (~7000) (Sun and McDonough, 1989; McDonough and Sun, 1995), Pd/Ir 比值逐渐升高。因此, 鸡街岩体 Cu/Pd 值整体表现为 S 不饱和岩浆结晶分异的特征, 而在霓霞钠辉岩和霓霞岩的母岩浆分期次侵入时, 结晶分异作用的不断进行引起残余岩浆中分布并不均匀的 S 在局部达到饱和而融离, 导致偏高的 Cu/Pd 值。

4.3 Pt 和 Pd 的分馏现象及其意义

Pt 和 Pd 在鸡街岩体中地球化学行为既表现出相似性, 又与 MgO 呈相反的相关趋势(如图 4d, e), 表明其在结晶分异过程中又具有独特的地球化学行为, 大部分样品中具有较高的 Pt + Pd 含量, 结合前述讨论, 指示其是在硫化物不饱和条件下结晶形成的。

原始地幔的 Pt/Pd 比值约为 1.82 (Sun and McDonough, 1989), 目前认为可以导致 Pt/Pd 值改变的因素有(1) S 饱和和岩浆的分馏, Pd 比 Pt 更亲硫亲铜 (Vogel *et al.*, 1997); (2) 橄榄石和尖晶石从 S 不饱和的硅酸岩浆中分异 (Lightfoot and Keays, 2005); (3) Pt 和 Pd 含量都很低的端元组分的加入 (Lightfoot and Keays, 2005)。在硅酸岩浆与橄榄石斑晶之间, Pt 有着相对 Pd 较大的分配系数 (Momme, 2002), 且在 S 不饱和岩浆结晶分异时 Pt 更容易进入结晶相。Qi and Zhou (2008) 报道了峨眉山玄武岩中 Pt/Pd 与 Pd/Ir 呈明显的负相关, 表明 Pt/Pd 比值可能与结晶分异过程有关。因此, 该组岩石中 Pt, Pd 的分异可反映 S 不饱和岩浆中橄榄石或部分尖晶石的晶出。从霞霓钠辉岩-霓霞岩-磷霞岩 Pd/Ir 比值逐渐升高, 而 Pt/Pd 值逐渐降低, Pd/Ir 与 Pt/Pd 的强烈负相关(图 4g) 指示 Pt/Pd 比值受非硫化物阶段的结晶分异作用影响。

4.4 Ru 的亏损

该组岩石 PGE 经原始地幔标准化后均表现出 Ru 亏损。这种亏损可以由早期硫化物结晶作用而引起, 但硫化物可以稳定在 $\sim 1275^\circ\text{C}$ ($\log f_{\text{S}_2} = 2$ 的条件下), 高于此温度则为 Ru 合金所取代, Ru 的硫化物及合金的液相线与基性岩浆中的铬尖晶石相当 (Righter *et al.*, 2004), 而在幔源岩的低程度部分熔融 S 强烈不饱和条件下可能尚未析出。Puchtel and Humayun (2001) 发现橄榄石、铬铁矿和硫化物中 Ru 的富集; Lorand (2004) 报道了纯橄岩和斜方辉橄岩中 Ru 的正异常; Handler and Bennett (1999) 报道了相当富集 Ru 的橄橄榄岩和深海橄橄榄岩相岩石, 并推断地幔中 Ru 的含量可能高于由球粒陨石得到的推测值, 在地幔中的分布具有一定的不均一性。由此可推断鸡街岩体的母岩浆并非来自富含铬铁矿的相对富集 Ru 的地幔源区, 低程度部分熔融和结晶分异作用导致 Ir-Ru 的相对亏损, 橄橄榄石相的晶出使母岩浆中 Ru 出现负异常, 且 Ir, Ru, Rh-MgO 均表现良好的正相关关系(图 4a, b, c), 而具有低 Pd/Ir 值的 JJ-19 中 Ru 异常不明显, 恰恰是由于样品中含有橄橄榄石捕掳晶增加了其平均 Ru 的含量。

4.5 与金伯利岩、煌斑岩和邻区碱性玄武岩对比

金伯利岩岩浆是地球深部 150 ~ 200km 处由石榴石橄橄榄岩在含 H₂O 和 CO₂ 的条件下经低程度部分熔融形成 (Meyer, 1976; Soloveva *et al.*, 2008; Francis and Parrerson,

2009)。金伯利岩根据产出构造背景分为克拉通内和克拉通外 (McDonough and Sun, 1995)。对比中发现克拉通内金伯利岩具有较高的 IPGE 而对应低的 Pd/Ir 比值, 在低程度部分熔融状态下基本未分馏现象。McDonough and Sun (1995) 认为金伯利岩中的 PGE 信号可以反映金伯利岩浆与铬铁矿、橄橄榄岩、富 Ni-Fe 岩浆的相互作用程度。此外, 克拉通内部金伯利岩被认为来自比克拉通外的金伯利岩更深的源区。因此可以认为大部分 PGE 同钻石一样是金伯利岩浆捕获而来 (Crocket, 2002), 有理由相信由于金伯利岩浆上升过程中的释气作用而捕获的岩石圈地幔橄橄榄石是其中 PGE 的主要寄主矿物。

煌斑岩代表着亏损地幔低程度部分熔融 (<5%)、交代而富集 LILE 和 REE 岩浆的产物 (Wyman *et al.*, 1995), 多为浅成相, SiO₂ 含量变化于超基性-基性岩的范围。与金伯利岩相比煌斑岩具有较低的 PGE 含量 (MORB 的 3 ~ 5 倍、夏威夷 OIB 的 0.3 ~ 0.7 倍), Pd, Ir 分异强烈。岩浆演化过程中可能还经历了硫化物的熔离作用 (Greenough *et al.*, 1993), 如 Weekend dykes。在煌斑岩的 PGE 研究中未发现与亲石元素比值 (如 La/Yb) 有何相关, 表明地幔的交代作用对 Pt, Pd 等贵金属元素并无贡献。而作为一种低程度部分熔融的岩浆, PGE 可能更多的保留于残余地幔的硫化物、橄橄榄石或者合金中。典型煌斑岩的 PGE 含量及标准化配分模式与 OIB 相近, Greenough *et al.* (1993) 认为其特征类似于由热点活动引起的低程度部分熔融形成的岩浆岩。

鸡街超基性岩作为典型的富霞石碱性超基性岩与金伯利岩和煌斑岩相比虽同属幔源岩低程度部分熔融产物, 但 PGE 配分上有异同之处颇多(图 5)。即表现出与金伯利岩相似的 PGE 含量, 又表现出与煌斑岩相近的 Pd/Ir 分异程度(表 3), 表明其原始岩浆较富集 PGE, 其母岩浆从原始岩浆

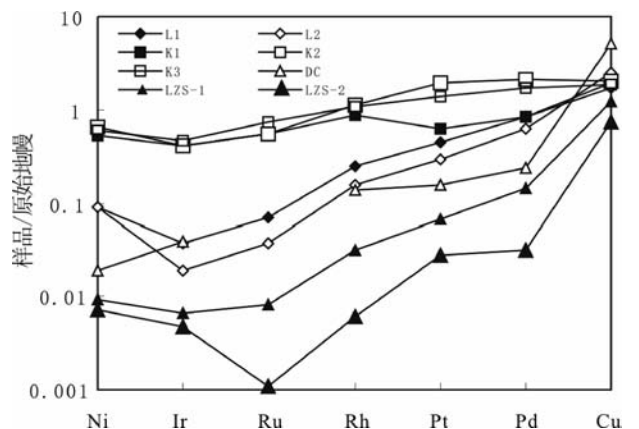


图 5 典型金伯利岩, 煌斑岩, 邻区碱性-过碱性玄武岩原始地幔标准化 PGE, Ni, Cu 配分模式 (地幔标准值引自 Sun and McDonough, 1989)

Fig. 5 Primitive mantle-normalized PGE, Ni, Cu patterns for typical kimberlites, lamprophyres and alkaline basalts (The normalization values are from Sun and McDonough, 1989)

表3 典型金伯利岩、煌斑岩和峨眉山碱性玄武岩 PGE ($\times 10^{-9}$) 及 Ni、Cu ($\times 10^{-6}$) 含量Table 3 PGE ($\times 10^{-9}$) and Ni, Cu ($\times 10^{-6}$) data for typical kimberites, lamprophyres and alkaline basalts

岩石名称	煌斑岩		金伯利岩			峨眉山碱性玄武岩		
	L1	L2	K1	K2	K3	DC	LZS-1	LZS-2
Ir	0.12	0.06	1.30	1.30	1.50	0.13	0.02	0.02
Ru	0.35	0.19	2.80	2.70	3.70		0.04	0.01
Rh	0.22	0.14	0.78	1.00	0.97	0.12	0.03	0.01
Pt	3.20	2.10	4.40	13.50	10.00	1.12	0.48	0.20
Pd	3.20	2.40	3.20	8.30	6.80	0.94	0.56	0.12
Ni	179.0	175.0	1042	1280	1160	36.50	18.45	14.45
Cu	52.00	74.00	57.00	60.00	56.00	152.20	37.39	21.71
Σ PGE	7.09	4.89	12.48	26.80	22.97	2.31	1.13	0.35
Pt + Pd	6.40	4.50	7.60	21.80	16.80	2.06	1.04	0.32
Ir + Ru + Rh	0.69	0.39	4.88	5.00	6.17	0.25	0.09	0.03
PPGE/IPGE	9.28	11.54	1.56	4.36	2.72	8.31	11.47	12.21
Pd/Ir	26.67	40.00	2.46	6.38	4.53	10.42	17.76	7.92
Cu/Pd	16250	30833	17813	7229	8235	161628	67143	178195
Pt/Pd	1.00	0.88	1.38	1.63	1.47	1.19	0.87	1.62

说明:L1-安大略(Ontario)大火成岩省晚太古代(2.7Ga)新鲜煌斑岩 PGE, 7 个样品均值(Wyman *et al.*, 1995); L2-Weekend dykes 泥盆系新鲜煌斑岩($Mg^{\#} > 0.7$) PGE, 7 个样品均值(Greenough *et al.*, 1993); K1-南非 Kaapvaal 克拉通内金伯利岩 PGE, 15 个样品均值(McDonald *et al.*, 1995); K2-南非 Kaapvaal 克拉通以外金伯利岩 PGE, 9 个样品均值(McDonald and Sun, 1995); K3-南非 Kaapvaal 克拉通边缘金伯利岩 PGE, 4 个样品均值(McDonald and Sun, 1995); DC-峨眉山大火成岩省东川地区碱性玄武岩 PGE 均值, 6 个样品均值(Song *et al.*, 2009); LZS-1-峨眉山大火成岩省龙帚山地区过碱性玄武岩 PGE 均值, 10 个样品均值(Qi *et al.*, 2008); LZS-2-峨眉山大火成岩省龙帚山地区碱性玄武岩 PGE 均值, 7 个样品均值(Qi *et al.*, 2008)

演化过程中经历了结晶分异作用。说明部分熔融程度对 PGE 的含量和配分不起决定性作用,由源岩性质和分离结晶作用影响。鸡街源区很可能为容易被金伯利岩所捕获的尖晶石橄榄岩区。

与邻区东川和龙帚山的碱性和过碱性玄武岩相比有着相似的配分模式, Ru 的负异常, Pt, Pd 分异。但鸡街碱性超基性岩的更富 PGE, Pd/Ir 值范围相对宽泛, PPGE 与 IPGE 分馏更为强烈。这与鸡街母岩浆相对高的 MgO 含量和强烈结晶分异作用有关。相对而言, 碱性玄武岩岩浆上升过程中普遍经历了橄榄石和辉石的分离而且成岩速度较快。Song *et al.* (2009) 和 Qi *et al.* (2008) 分别对邻区东川和龙帚山的碱性玄武岩进行了研究, 其成果表明碱性玄武岩岩浆是受峨眉山幔柱热作用和动力学影响, 在软流圈和岩石圈物质贡献下形成。但鸡街成岩年龄稍晚于峨眉山幔柱(Huang *et*

al., 1996; 夏斌等, 2004), 结合 Sr-Nd 同位素研究, 鸡街碱性超基性岩与邻区碱性玄武岩可能具有成因或源区上的亲缘性。原始岩浆的形成可能受地幔柱热作用影响, 稳固了其深源浅成的属性。

5 结论

本研究可得到下列认识:

(1) 鸡街碱性超基性岩 PGE 总体含量较高, PPGE 和 IPGE 分馏明显, 且随着岩浆的结晶分异, 由霞霓钠辉岩-霓霞岩-磷霞岩 PGE 总量变化并不大, 但 PPGE 与 IPGE 分馏效应逐渐增强

(2) 幔源岩低程度部分熔融过程中 Ir, Ru 和 Rh 表现为相容行为而 Pt, Pd 表现为不相容行为, Ru 和 Pt 更容易进入橄榄石、尖晶石、铬铁矿或硫化物中, 鸡街各阶段侵入的碱性超基性岩中 Ru 的明显负异常和 Pt, Pd 的解耦恰恰说明其母岩浆经历了强烈的橄榄石分异。

(3) 绝大多数样品的 Cu/Pd 比值远高于原始地幔值, Pd/Ir 比值从霞霓钠辉岩-霓霞岩-磷霞岩逐渐升高。说明低程度部分熔融产生的 S 不饱和岩浆, 在上升过程中压力减小和分离结晶过程中成分变化的影响下, 可导致局部硫化物饱和而小范围熔离。

(4) 与同为幔源岩低程度部分熔融作用成因的金伯利岩和煌斑岩及邻区碱性、过碱性玄武岩对比, 鸡街富霞石型碱性超基性岩 PGE 总量较高, 与金伯利岩相当, 明显高于煌斑岩和玄武岩, PPGE 与 IPGE 分异更强烈, 具有深源浅成属性, 结晶分异强烈的特点。源区可能为尖晶石橄榄岩稳定区或更深的幔, 原始岩浆的形成可能受地幔柱热作用影响。

致谢 衷心感谢两位匿名审稿人对本文提出的建设性修改意见; 中国地质科学院张作衡研究员, 中国科学院地球化学研究所宋谢炎研究员、钟宏研究员, 香港大学高剑峰博士在论文撰写过程中参与了有益讨论, 在此一并感谢。

References

- Alard O, Griffin WL and Lorand JP. 2000. Non-chondritic distribution of the highly siderophile elements in mantle sulphides. *Nature*, 407: 891-894
- Barnes SJ and Maier WD. 1999. The fractionation of Ni, Cu and the noble metals in silicate and sulphide liquids. In: Keays RR, Leshner CM, Lightfoot PC and Farrow CEG (eds.). *Dynamic Processes in Magmatic Ore Deposits and Their Application in Mineral Exploration*. Geol. Assoc. Can. Short Course, 13: 69-106
- Bezmen, NI, Asif M, Brüggemann GE, Romanenko IM and Naldrett AJ. 1994. Distribution of Pd, Rh, Ru, Ir, Os and Au between sulfide and silicate metals. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58:1251-1260
- Brenan JM, McDonough WF and Dalpe C. 2003. Experimental constraints on the partitioning of rhenium and some platinum-group elements between olivine and silicate melt. *Earth and Planetary Science Letters*, 212:135-150
- Bedard JH. 2005. Partitioning coefficients between olivine and silicate

- melts. *Lithos*, 83: 394–419
- Crockett JH. 2002. Platinum-group element geochemistry of mafic and ultrabasic rocks. In: Cabri LJ (ed.). *The Geology, Geochemistry, Mineralogy and Mineral Beneficiation of Platinum-Group Elements*. Ottawa Ontario Can. Inst. Min. Met., Special, 54:177–210
- Crockett JH and Paul DK. 2004. Platinum-group elements in Deccan mafic rocks: A comparison of suites differentiated by Ir content. *Chemical Geology*, 208(1–4): 273–291
- Chu XL, Sun M and Zhou MF. 2001. The platinum-group element geochemistry in chemical geodynamics. *Acta Petrologica Sinica*, 17(1): 112–122 (in Chinese with English abstract)
- Fleet ME, Tronnes RG and Stone, WE. 1991. Partitioning of platinum group elements in the Fe-O-S system to 11 GPa and their fractionation in the mantle and meteorites. *Journal of Geophysical Research-Solid Earth*, 96(B13): 21949–21958
- Francis D and Patterson M. 2009. Kimberlites and aillikites as probes of the continental lithospheric mantle. *Lithos*, (1–2): 72–80
- Greenough JD, Owen JV and Ruffman A. 1993. Noble-metal concentration in shoshonitic lamprophyres: Analysis of the Weekend dykes, eastern shore, Nova-Scotia, Canada. *Journal of Petrology*, 34(6): 1247–1269
- Lightfoot PC and Keays RR. 2005. Siderophile and chalcophile metal variations in flood basalts from the Siberian trap, Noril'sk region: Implications for the origin of the Ni-Cu-PGE sulfide ores. *Economic Geology*, 100(3): 439–462
- Handler MR and Bennett VC. 1999. Behavior of platinum-group elements in the subcontinental mantle of eastern Australia during variable metasomatism and melt depletion. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63: 3597–3618
- Huang ZL, Yan YB and Wu J. 1996. Geochemistry of alkaline-ultrabasic rocks in the Jijie complex, Lufeng, Yunnan. *Chinese Journal of Geochemistry*, 15:61–71
- Lorand JP, Delpech G, Gregoire M, Moine B, O'Reilly SY and Cottin JY. 2004. Platinum-group elements and the multistage metasomatic history of Kerguelen lithospheric mantle (South Indian Ocean). *Chemical Geology*, 208(1–4): 195–215
- McDonough WF and Sun SS. 1995. The composition of the earth. *Chemical Geology*, 120: 223–253
- Maier WD, Barnes SJ, Gartz V and Andrews G. 2003. The concentrations of the noble metals in southern African flood-type basalts and MORB: Implications for petrogenesis and magmatic sulphide exploration. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 146(1): 44–61
- Meyer HOA. 1976. Kimberlites of continental united-states-review. *Journal of Geology*, 4: 377–403
- Momme P, Tegner C, Brooks CK and Keays RR. 2002. The behaviour of platinum-group elements in basalts from the East Greenland rifted margin. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 143(2): 133–153
- Peach CL, Mathez EA, Keays RR and Reeves SJ. 1994. Experimentally determined sulfide melt-silicate melt partition-coefficients for iridium and palladium. *Chemical Geology*, 117(1–4): 361–377
- Puchtel IS and Humayun M. 2001. Platinum group element fractionation in a komatiitic basalt lava lake. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 65(17): 2979–2993
- Qi L, Zhou MF and Wang CY. 2004. Determination of low concentrations of platinum group elements in geological samples by ID-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 19(10): 1335–1339
- Qi L, Zhou MF, Wang CY and Sun M. 2007. An improved Carius tube technique for digesting geological samples in the determination of Re and PGEs by ICP-MS. *Geochemical Journal*, 41:407–414
- Qi L, Wang CY and Zhou MF. 2008. Controls on the PGE distribution of Permian Emeishan alkaline and peralkaline volcanic rocks in Longzhoushan, Sichuan Province, SW China. *Lithos*, 106(3–4): 222–236
- Qi L and Zhou MF. 2008. Platinum-group elemental and Sr-Nd-Os isotopic geochemistry of Permian Emeishan flood basalts in Guizhou Province, SW China. *Chemical Geology*, 248(1–2): 83–103
- Righter K, Campbell AJ, Humayun M and Hervig RL. 2004. Partitioning of Ru, Rh, Pd, Re, Ir, and Au between Cr-bearing spinel, olivine, pyroxene and silicate melts. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 68(4): 867–880
- Soloveva LV, Lavrent'ev YG, Egorov KN, Kostrovitskii SI, Korolyuk VN and Suvorova LF. 2008. The genetic relationship of the deformed peridotites and garnet megacrysts from kimberlites with asthenospheric melts. *Russian Geology and Geophysics*, 4: 207–224
- Song XY, Keays RR, Xiao L, Qi HW and Ihlenfeld C. 2009. Platinum-group element geochemistry of the continental flood basalts in the central Emeishan Large Igneous Province, SW China. *Chemical Geology*, 262(3–4): 246–251
- Styles M, Gunn A and Rollin KE. 2004. A preliminary study of PGE in the Late Caledonian Loch Borralan and Loch Ailsh alkaline pyroxenite-syenite complexes, north-west Scotland. *Mineralium Deposita*, 39(2): 240–255
- Sun SS and McDonough WF. 1989. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: Implications for mantle composition and processes. In: Saunders AD and Norry MJ (eds.). *Magmatism in The Ocean Basins*. Geological Society Special Publication, 42: 313–345
- Vogel DC and Keays RR. 1997. The petrogenesis and platinum-group element geochemistry of the Newer Volcanic Province, Victoria, Australia. *Chemical Geology*, 136(3–4): 181–204
- Wang CY, Zhou MF and Qi L. 2007. Heterogeneous mantle sources and sulfide segregation of the Permian flood basalts and mafic intrusions in the Jinping (SW China) and Song Da (northern Vietnam) district. *Chem. Geol.*, 243:317–343
- Wyman D, Kerrich R and Sun M. 1995. Noble-metal abundances of Late Archean (2.7 Ga) accretion-related shoshonitic lamprophyres, Superior Province, Canada. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 59(1): 47–57
- Xia B, Liu HY and Zhang YQ. 2004. SHRIMP dating of agpaitic alkalic rocks in Panxi rift zone and its geological implications-examples. *Geotectonica et Metallogenia*, 28(2): 149–154 (in Chinese with English abstract)
- Xu C, Huang ZL and Qi L. 2003. PGE geochemistry of carbonatites in Maoniuping REE deposit, Sichuan Province, China: Preliminary study. *Geochemical Journal*, 37(3): 391–399
- Xu C, Qi L, Huang ZL, Chen YJ, Yu X, Wang LJ and Li Y. 2008. Abundances and significance of platinum group elements in carbonatites from China. *Lithos*, 105(3–4): 201–207
- Zhang YX, Luo YN and Yang CX. 1988. *Contribution to Panzhihua-Xichang Rift*. Beijing: Geological Publishing House, 1–325 (in Chinese)
- Zhao Z, Qi L, Huang ZL and Xu C. 2009. The analytical methods for determination of platinum group elements in geological samples. *Earth Science Frontiers*, 16(1): 181–193 (in Chinese with English abstract)
- Zhou MF. 1994. PGE distribution in 2.7 Ga layered komatiite flows from the Belingwe Greenstone-Belt, Zimbabwe. *Chemical Geology*, 118(1–4): 155–172
- Zhou MF, Arndt NT, Malpas J, Wang CY and Kennedy AK. 2008. Two magma series and associated ore deposit types in the Permian Emeishan large igneous province, SW China. *Lithos*, 103(3–4): 352–368

附中文参考文献

- 储雪蕾, 孙敏, 周美夫. 2001. 化学地球动力学中的铂族元素地球化学. *岩石学报*, 17(1): 112–122
- 夏斌, 刘红英, 张玉泉. 2004. 攀西裂谷钠质碱性岩锆石 SHRIMP U-Pb 年龄及地质意义. *大地构造与成矿学*, 28(2): 149–154
- 张云湘, 骆耀南, 杨崇喜. 1988. 攀西裂谷. 北京: 地质出版社, 1–325
- 赵正, 漆亮, 黄智龙, 许成. 2009. 地质样品中铂族元素的分析测定方法. *地学前缘*, 16(1): 181–193