

铂族元素作为地球化学指示剂有关问题讨论

倪善芹,侯泉林,琚宜文,吴春明,刘庆,武显东

中国科学院研究生院地球科学学院,北京,100049

内容提要:铂族元素在研究地球化学过程中发挥着越来越重要的示踪作用。根据铂族元素在不同圈层中的分布,可以探索地球的形成历史和地外撞击事件。根据铂族元素之间的分异性,可用来研究岩浆的部分熔融程度、岩石的形成过程以及大地构造环境的判别等。然而,多年来,由于分析手段和分析方法等的限制,对铂族元素在地质作用过程中的化学行为的认识尚欠深入,对其作为地球化学指示剂的研究还存在诸多问题,许多现象尚不能得到很好的解释。本文提出,应加强地质样品中超痕量铂族元素的高精度分析方法研究和铂族元素在地质作用过程中分异行为、分异规律的研究。

关键词:铂族元素;地球化学;分配系数;指示剂

铂族元素(Platinum group elements, PGE)由 Os、Ir、Pt、Ru、Rh、Pd 六种元素组成,一般以痕量或超痕量存在于地质体系中,是一组特殊的化学元素,具有相似的物理、化学性质。地质作用过程中,子体岩石中的铂族元素特征对母体有较明显的继承性。六个元素的地球化学行为既有共性又有差异。高温下在大多数地球化学过程中铂族元素表现出一致的地球化学行为,因此,成为研究早期地史和岩浆硫化物—铂族沉积物起源的最具潜力的痕量元素。同时,PGE 在地幔的部分熔融、岩浆的结晶分异和硫化物分凝过程中的化学行为存在着有规律的差异性,为认识岩浆的熔融程度、岩石的形成过程以及岩石形成大地构造环境的判别等提供了有利条件和可能性。正由于其对母体的继承性以及特殊共性和分馏效应,使铂族元素成为有效的地球化学示踪剂之一,其配分模式具有重要的成因意义。然而,由于分析方法的限制,长期以来铂族元素的研究主要集中于贵金属矿产的研究(Keays et al., 1976; Naldrett et al., 1980; Naldrett, 1981; 马配学等, 1995)。尽管这些年来,铂族元素作为地球化学指示元素的研究取得了长足的进展(储雪蕾等, 2001; 刘庆等, 2006),但仍显薄弱,在认识上,对在不同环境及岩石中的分异行为还有许多模糊的地方,还存在着某些偏差,尤其是在地球化学动力学过程中的分异行

为仍存在着较大争议。

近年来,随着岩石样品中超痕量铂族元素高精度分析方法的逐渐完善和成熟(Crocket et al., 1992, 1997; 漆亮等, 1999; 谢烈文, 2001; Meisel et al., 2001; 刘小荣等, 2002; 邱士东等, 2006),使得进一步开展铂族元素作为指示剂的研究成为可能,成为一个新的研究方向,得到了国内外地质学家的极大关注。本文在比较系统地总结和分析前人工作的基础上,试图探讨铂族元素作为地球化学指示剂方面的主要问题和可能发展趋势。

1 铂族元素在地球不同圈层中的分布

铂族元素是高度亲铁元素,在铁金属/硅酸盐熔体之间具有很高的分配系数。Borisov 等(1994, 1995)测定的 PGE 在铁金属/硅酸盐熔体之间的分配系数分别高达 10^7 (Pd) 和 10^{12} (Pt 和 Ir) 量级。因此,地球上的 PGE 主要富集在由铁镍组成的地核,而由硅酸盐构成的地幔和地壳中丰度则很低(见表 1)。

由于地核处于地球的核心,温度压力极高,目前,对于地核中铂族元素分布的认识多数仅仅只停留在理论研究的推测推理阶段。人们主要将铂族元素在地壳和地幔中的分布作为关注的焦点,进行铂族元素地球化学指示剂的研究。

注:本文为国家重点基础研究发展计划(973 计划)(编号 2006CB202201)和北京市自然科学基金资助项目(编号 8063032)的成果。

收稿日期:2006-12-12; 改回日期:2007-05-12; 责任编辑:章雨旭。

作者简介:倪善芹,女,博士研究生。研究方向:地球化学及构造地质学。通讯地址:100049,北京市玉泉路 19 号甲,中国科学院研究生院地球科学学院; Email: nishanq@mails.gucas.ac.cn。通讯作者:侯泉林,男,教授,博士生导师。主要从事地球化学及构造地质学方面的研究。通讯地址:100049,北京市玉泉路 19 号甲,中国科学院研究生院地球科学学院; Email: quhou@gucas.ac.cn。

表 1 铂族金属在不同圈层中的丰度 (ng/g)
Table 1 The abundance (ng/g) of PGE in different circles of the Earth and celestial bodies

		Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt	资料来源
地球圈层	地壳	1	1	10	1	1	5	Wedepohl, 1969
	地壳	1	1	10	1	1	50	陈道公, 1994
	上地壳	1.1	0.38	2.00	0.03	0.03	—	Schmidt et al., 1997
	原始地幔	5.0	0.9	3.9	3.4	3.2	7.1	McDonough and Sun, 1995
	地幔	5.3	—	4.9	2.7	2.6	8.4	Snow et al., 1998
	地核	—	—	—	1110	—	5140	Brandon et al., 1999
宇宙丰度		1490	214	675	1000	821	1625	赵怀志等, 1998
太阳系丰度		1860	344	1390	675	661	1340	赵怀志等, 1998
CI 球粒陨石		690	200	545	514	540	1020	Naldrett, 1979
CI 球粒陨石		710	130	550	490	455	1010	McDonough and Sun, 1995

1.1 铂族元素在地壳中的分布

PGE 中多数元素在地壳中的含量非常低, 测试难度极大, 可谓是地壳中丰度最低, 迄今人们研究得最少和最不清楚的一组元素。从表 2, 可以看出一直以来由于分析方法的限制, 不同时期不同作者给出的 PGE 地壳丰度估计值达数量级之差。20 世纪 80 年代以前, 给出的仅是数量级的 PGE 地壳丰度值; 而随着分析技术的进步, 20 世纪 80 年代以后, 不同学者给出的 PGE 丰度的差异明显减小 (Taylor et al., 1985; Taylor et al., 1995; Wedepohl, 1995; 鄯明才等, 1997; Rudnick et al., 2004; Yan et al., 2005; 迟清华等, 2006)。

尽管不同的研究者给出的铂族元素地壳丰度不同, 但是一办也均在 $0. n \sim 10$ (ng/g) 之间, 最多不超过 50ng/g。而地外物质中的浓度则可高达几百甚至几千 ng/g。高异常的铂族元素, 是地壳物质通过一般的地质作用很难形成的。这就为根据事件层铂族元素的异常来指示某些灾变事件的发生提供了理论依据。尤其是自 1980 年美国物理学家 Alvarez 等 (1980) 根据白垩系—古近系 (K/T) 界线粘土层中发现贵金属元素铱异常提出撞击理论以后, 更加激发了人们将铂族元素作为理想的地外事件指示元素研究的兴趣。到目前为止, 在世界各地白垩系—第三系 (K/T) 界线上发现的铱异常有数百处。不少地方还发现了冲击变质矿

物和冲击层以及 K—T 撞击事件有关的陨击坑。此外, 科学家们也先后对其它地质界线进行了分析: KYTE 等 (1981) 在南极深海钻孔剖面上新统一更新统界线上发现了铱异常。Raup 等 (1986) 根据地层生物化石记录, 总结出生物绝灭规律, 即显生宙以来大致存在着 26Ma 的绝灭周期。而 Alvarez 和 Muller (1984) 则根据陆地表面陨击记录也总结了周期大致相同的地外物质撞击规律。1908 年发生在西伯利亚通古斯的大爆炸, 周围 2150

km² 范围内的树木被摧毁, 然而在对其周围的考察中并没发现任何撞击坑和可以反映爆炸物性质的爆炸残骸。Korina 等 (1987) 对通古斯地区的沉积物进行了中子活化分析发现 Ir 在事件层中的含量比背景值高出 3~4 倍, 认为该事件是以密度极低的 ($10^{-3} \sim 10^{-2}$ g/cm³) 彗星在到达地球之前发生爆炸。但是如此低的彗星密度让人难以理解, 因为与 Halley 彗星的密度 ($0.6 \sim 1.0$ g/cm³) 相差太远。侯泉林等 (1997) 不但用中子活化法测出了事件层中沉积物的 Ir 异常, 而且首次发现了通古斯大爆炸事件层沉积物中 Ru、Rh、Pd 的异常, 谢烈文等 (2002) 在 Hou 等 (2000) 的基础上, 加大了采样密度, 发现 Pd、Ni、Y、Ti 和 REE 等元素在对应于 1908 年事件层附近明显异常。他们的研究为探讨爆炸物体的性质进一步提供了有力证据, 使我们距揭开通古斯大爆炸之谜更近了一步。

铂族元素化学性质非常复杂, 难免会造成对一些现象认识上的误解。地外撞击能够引起铂族元素异常, 但是, 铂族元素的异常并不能认为一定有地外撞击事件的发生。局部的偶尔缺失可能是因为没有合适的储集层, 局部的富集也许是当时沉积储存条

表 2 铂族金属在地壳中的丰度 (ng/g)

Table 2 The abundance (ng/g) of PGE in the Earth's crust

圈层	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt	资料来源
地壳	1	1	10	1	1	5	Wedepohl, 1969
地壳	1	1	10	1	1	50	黎彤, 1976
地壳	1	1	10	1	1	50	陈道公, 1994
大陆地壳	0.1	0.06	0.4	0.05	0.1	0.4	Wedepohl, 1995
上地壳	1.06	0.38	2.00	0.03	0.03	—	Schmidt et al., 1997
大陆地壳	0.6	—	1.5	0.041	0.037	1.5	Rudnick et al., 2004
大陆地壳 (华北地台)	0.050	0.056	1.1	0.052	0.028	1.2	鄯明才等, 2005
大陆地壳 (中国东部)	(0.035)	(0.045)	0.70	(0.040)	(0.017)	0.80	鄯明才等, 2005

注: 括号中的数据仅供参考。

件比较好。铂族元素异常,特别是全球性的铂族元素异常只能给人们以启示。地外撞击事件的确定要根据多方面的证据,如微玻璃陨石、高压矿物(斯石英等)、C/O 同位素异常、气候灾变和碳灰等,而不能过于强调 PGE 的作用。但是随着撞击理论的发展和完善,使人们可以从多角度区分出铂族元素异常的导致因素。将铂族元素异常研究与地外事件相联系起来已被越来越多的科学家所接受和采用,并且有理由相信,在研究地球历史上的灾变事件中将会取得更为良好的成果。

1.2 在地幔中的分布

随着分析技术的进步和数据的积累,人们逐渐认识到 PGE 在示踪镁铁—超镁铁岩成因以及地幔相互作用等地球深部地球化学动力学过程方面发挥着潜在的甚至是开拓性作用(Rehkamper et al., 1999; 刘庆等, 2005)。因此,对 PGE 在地幔中的分布越来越关注。

铂族元素在地幔中的分布异常是现今地球化学家研究争议最多的问题之一。PGE 各元素的地幔丰度约为其球粒陨石平均值的百分之一(表 1)。20 多年前地质学家们检测了具有地球原始地幔相同组成的二辉橄榄岩的 PGE 含量,发现地幔铂族金属的含量比核幔平衡分配理论计算值高出 100 多倍。Snow and Schmidt(1991)根据地幔/地核的平衡和 PGE 在金属/硅酸盐相的分配系数推算,无论 Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt 还是 Au、Re 的地幔丰度均比实测地幔岩值低大约 3 个数量级。是什么原因导致了这种现象? 许多学者提出了“后增薄层(late veneer)” (Kimura, 1974); 大星子撞击(Wetherill, 1985; Drake, 2000); 地核形成不充分,造成地幔中保持少量曾平衡的金属或硫化物(Garuti et al., 1984; Jones et al., 1986); 地幔与 Fe—S—O 金属液相平衡,但亲铁元素在 Fe—S—O 金属相分配远低于在 Fe—Ni 相(Arculus et al., 1981; Brett, 1984)等假说。其中,争论最大,关注程度最高的是“后增薄层”假说,即地球形成初期核幔分离产生了主要由硅酸盐构成的非常贫 PGE 的地幔,那一时期陨石频繁撞击地球,造成了大约相当 0.5%~1% 的 CI 球粒陨石物质加入到刚刚形成的地幔,提高了地幔中 PGE 的含量,陨石的撞击造成了地幔的增生。“后增薄层”假说最早由 Kimura(1974)提出,这一模型的前提是地球不均一增生。这一假说得到了众多学者的支持(Chou, 1978; Jaquoutz et al., 1979; Morgan et al., 1981; Nell, 1991; Alard et al., 2000;

Lorand et al., 2001)。后增薄层模型是建立在地幔铂族元素高度富集和近球粒陨石比值的基础上,然而,研究却发现许多地幔岩具有非球粒陨石铂族元素比值(Richter et al., 1997; Snow et al., 1998; Rehkamper et al., 1999; Pattou et al., 1996; Kepezhnikas et al., 2001),不符合后增薄层模型。因此,受到了其它模型的挑战,如高压下核幔分离实验基础上建立的模型(Richter et al., 1997)和整个地质时期的核幔物质交换模型(Snow et al., 1998)等,这些模型建立的基础是许多地幔岩具有非球粒陨石铂族元素比值。1998 年, Snow 和 Schmidt 分析了 PGE 各元素在金属固—液相中分配系数,也发现是由于不同 PGE 元素在金属固/液相中分配系数不同,造成结晶分异过程中外核 Re、Ru、Pt、Au,可能还有 Pd 相对 Os 和 Ir 的富集,他们据此提出,导致现在所观察到地幔 PGE 丰度和比值异常的原因是核幔分离后外核物质返回与地幔物质发生混合作用,而不需要后增薄层。随着分析技术和实验技术的提高, Alard(2000)等应用激光探针等离子质谱方法分析地幔橄榄岩中的铂族元素,指出非球粒陨石 Pd/Ir 比值是由于上地幔熔融和交代过程造成的。Lorand 等(2001)结合地幔橄榄岩的稀土元素特征,认为地幔交代过程同样影响地幔中的铂族元素分配。Brandon 等(2000)对深海橄榄岩和 Meisel 等(1996; 2000)对各种地球化学动力学环境富集地幔橄榄岩的 Re—Os 同位素研究表明,上地幔初始 Re/Os 和 Pt/Os 比值与球粒陨石相近,这些却支持后增薄层模型假说。可以说,尽管存在很多分歧,后增薄层模型假说仍是现有科技发展水平下解释地幔铂族元素异常最为合理的假说。并且,有理由相信,随着分析技术和实验技术的进一步发展,人们对地幔铂族元素分布异常的解释一定会有一个更好的模式。

地幔中 PGE 分布的均一性研究是一个大的全局概念,这直接关系到地球形成的历史,关系到陨石撞击地球的“后增薄层(late veneer)”假说,是 PGE 研究的热点之一。世界各地所有尖晶石二辉橄榄岩和石榴子石二辉橄榄岩包体样品的 PGE 几乎都有一致的球粒陨石比值(Morgan et al., 1981; Morgan, 1986),即 Pd/Ir 和 Pd/Pt 比值分别等于或接近 1.16 和 0.57,可见地幔的 PGE 组成在宏观尺度上是相当均一的。然而,近年来,高精度的分析结果表明象法国 Pyrenees、意大利 Lanzo 等二辉橄榄岩岩体的 Pd/Ir、Pd/Pt 平均值确实明显偏离了其球粒

陨石的比值 (Pattou et al., 1996; Lorand et al., 1993), 表现出上百千米尺度的不一致性。包括中国东部地区的地幔橄榄岩包体 (Orberger et al., 1998) 在内, 可能主要是由于 Pd、Pt 和 Ir 含量偏离球粒陨石平均值所造成, 可能与富硫化物堆晶富集、玄武质岩浆渗透和过低氧逸度等因素有关。目前, 还很难排除这些地区的 Pd、Pt 和 Ir 的偏离 (在平均球粒陨石含量附近) 不是由于地幔过程造成 (储雪蕾等, 2001)。但是, 以这些证据说明原始地幔的 PGE 不均一性是不充分的。因此, 对 PGE 在地幔中分布的研究还有待进一步深入。

2 铂族元素分异行为

大量的分配系数实验和分离的硫化物测试都表明 PGE 容易进入硫化物而主要受硫化物控制。因此, 以下主要从硫化物/硅酸盐熔体相之间的分异和不同铂族元素在硫化物/硅酸盐熔体相之间的分异进行讨论。

2.1 硫化物/硅酸盐熔体相之间的分异

硫化物和合金是幔源岩石中两类最主要的铂族元素富集的矿物载体。金属硫化物中 PGE 的含量远远高于共存硅酸盐熔体中的含量。Pattou 等 (1996) 通过磁分离器分离比利牛斯造山带二辉橄榄岩的硫化物后用 ICP-MS 分析, 结果表明 PGE 在分离的硫化物中比全岩富集约 600 倍, 这一结果支持了 PGE 的主要载体是硫化物微相的结论。奥地利东部的幔源尖晶石橄榄岩包体的研究表明, 少于 6% 的 PGE 存在于硅酸盐或氧化物 (尖晶石) 中, 剩余的 PGE 至少有 80% 存在于硫化物和合金微相

中。Stone 等 (1990), Fleet 等 (1991) 实验给出 1200°C ~ 1300°C 硫化物液相/玄武岩熔体中 Ir、Pt、Pd 和 Au 的分配系数都在 $10^2 \sim 10^4$ 数量级变化, 且有氧逸度增高分配系数降低的趋势。Bezmen 等 (1994), Fleet 等 (1999) 测定铂族元素分配系数多在 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6$ 之间, 说明在硫化物熔体与硅酸盐熔体的平衡系统中铂族元素有强烈在硫化物熔体中富集的趋势。Lorand 等 (2001) 发现地幔捕虏体中的铂族元素主要寄存在碱性硫化物中 (单硫化物固熔体, 镍黄铁矿和富铜硫化物)。而 Luguét 等 (2001) 发现深源橄榄岩中的 Pt 并非全部在碱金属硫化物中, Rh 和 Pd 则存在于镍黄铁矿及其蚀变产物和黄铜矿中。难熔 PGE (Os、Ir、Ru、Rh) 主要赋存在单硫化物固溶体 (MSS) 中。Mitchell 等 (1981) 发现在所有地幔矿物中的 PGE 总含量少于全岩实测值 (全岩分配系数 D 可用如下公式计算: $D = (C_s/C_l - F) / (1 - F)$ (Brugmann et al., 1987; Bezmen et al., 1991)。其中, D —全岩分配系数; C_s —源岩中的元素含量; C_l —熔体中的元素含量; F —部分熔融程度), 推断 60% ~ 80% 的 PGE 是以粒间硫化物形式存在, 还有可能以合金如锇铱矿 (近 50% 的 Os 和 Ir 的合金) 出现。

表 3 列出了不同作者、不同时期所测得的铂族元素的 $D^{SM/SL}$, 从表中我们可以看出不同的人测得的数据差别非常大 (从 10^2 到 10^6), 即使同一人在不同时期测得的数值也不尽相同。Fleet 等 (1991, 1999) 分别作了在密闭石英管和受控大气条件下的两种实验, 实验结果相差一个数量级, 这远远超出了允许的误差范围。是什么原因导致如此大的差异?

表 3 不同学者测定的铂族元素和金的分异系数 ($D_{SM/SL}$)

Table 3 Partition coefficients ($D_{SM/SL}$) for PGE and Au from the literature

Os	Ir	Ru	Rh	Pt	Pd	Au	资料来源
(×1000)							
	130			9.1	88		Stone et al., 1990
3.7	3.2	2.5		4.6	5.0	3.0	Fleet et al., 1991a; Crocket et al., 1992
0.23	310			>1000	55	16	Bezmen et al., 1991; Bezmen et al., 1994
	25~54				43		Peach et al., 1994; 用 MORB 玻璃
	130~1520				12~78		Peach et al., 1994; 用合成硅酸盐
	35		27		34		Peach et al., 1994; preferred values
	15				35		Peach et al., 1994; MORB
3.7	3.2	4.4		4.6	5.0	3.0	Fleet et al., 1996; preferred values, SSGT
30	26	6.4		10	17		Fleet et al., 1996; preferred values, CA
2.2	1.8	2.4		1.4	2.9	0.9	Fleet et al., 1999; preferred values, SSGT
				76	35		谢烈文, 2001

注: SM—硅酸盐熔体; SL—硫化物液体; SSGT 为密封硅玻璃管实验 (sealed silica glass tube experiments); CA 为受控大气中实验 (controlled atmosphere experiments)。

通过分析, Fleet 等(1999)指出在密闭石英管条件下生成富金属的硫化物液体,能够反映地球早期形成的历史;在受控大气条件下生成富硫硫化物液体,代表了岩浆早期形成的硫化物。两种条件下具有不同的分配系数。从而得出在不同环境条件下,铂族元素的分配系数不同的结论。Peach 等(1994)用大洋玄武岩玻璃(MORB glass)和人造硅酸盐(synthetic silicate)分别测定 PGE 分配系数,得到了差异极大的两组数据。这说明不同熔体中 PGE 分配系数也不同。影响分配系数的因素很多,目前普遍认为影响分配系数的因素有温度、时间、氧逸度、硫逸度、酸碱度和氧化还原环境等。不同的条件和环境都能引起分配系数的变化,这就为我们根据分配系数研究不同地球化学行为带来了困难。

2.2 不同铂族元素在硫化物—硅酸盐熔体相之间的分异

Barnes 等(1985)曾经给出了不同铂族元素在硫化物/硅酸盐熔体相之间的分配系数顺序为: $D_{Os}^{sulf/melt} > D_{Ir}^{sulf/melt} > D_{Ru}^{sulf/melt} > D_{Rh}^{sulf/melt} > D_{Pt}^{sulf/melt} > D_{Pd}^{sulf/melt}$ 。Bézos 等(2005)也指出从 Pd(约 10^3), Ir(约 10^4)到 Ir(约 10^5)和 Ru(约 10^5) $D^{sulf/melt}$ 显著增加。然而,许多实验结果显示,各铂族元素的 $D^{sulf/melt}$ 似乎并未表现出明显的规律性变化,并且基本在同一数量级(表 3)。Fleet 等(1999)指出:随着 S 含量的增加 Os、Ir 和 Pd 的分配系数显著增加, Pt 的分配系数稍有增加。此外,对于富金属的硫化物中的贵金属和相对富硫的硫化物中 Ru、Pt 和 Pd 的分配系数还明显地依赖于 PGE—Au 在硫化物中的浓度。Pd 在硫化物和硅酸盐液体间分配系数非常大(Barnes et al., 1985; Fleet et al., 1991),可以认为地幔中的硫化物基本是 Pd 的唯一寄存相(Peach et al., 1994, Fleet et al., 1999),因此, Pd 在熔体中的丰度主要取决于地幔中硫的含量。一般认为大约 20%~50%的地幔熔融就可以消耗所有的硫,而 21%的地幔熔融就可以形成科马提岩,这样就只有极少量的硫化物滞留在残余地幔中。因此可以推测 Pd 的全岩分配系数主要由残余物中滞留的硫化物的含量决定。硫逸度的升高能够导致硅酸盐熔体中 Pt 溶解度的显著增加。在硫逸度较低,氧逸度较高的条件下, Pt 主要以 Pt—Fe 和 Pt—Ir 合金形式,与 Os—Ir 合金一起析出,以致 Pt 与 Pd 出现分异(Bezmen et al., 1991)。实验证明, Pt 在合金/硫化物熔体的分配系数是 Pd 的 1000 倍(Garuti et al., 1997),所以,在合金—硫

化物共存时, Pt 和 Pd 因优先进入不同的载体而发生分异。

Naldrett 等(1979)根据 PGE 熔点将铂族元素分为二组: IPGE(熔点高于 2000℃, 包括 Os、Ir、Ru)和 PPGE(熔点低于 2000℃, 包括 Rh、Pt、Pd)。IPGE 和 PPGE 在硅酸盐岩浆中具有不同的溶解度, IPGE 组在部分熔融过程中为相容性元素,容易保存在难熔相,如橄榄岩、尖晶石等; PPGE 组在部分熔融过程中为不相容元素,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,常被分别当作是 PPGE 和 IPGE 的代表元素,其比值常被用来判断 IPGE 和 PPGE 的分异程度。

大量的实验研究证明 $D_{Ir}^{sulf/melt}$ 和 $D_{Pd}^{sulf/melt}$ 在同一数量级(Stone et al., 1990; Bezmen et al., 1994; Fleet et al., 1991; Crockett et al., 1992),根据平衡部分熔融模式,假设 Ir、Pd(IPGE 和 PPGE 的代表元素)均残留在地幔硫化物中,则对 PGE 分异的主要制约因素是它们在硫化物和硅酸盐中的分配系数($D^{sulf/melt}$)。那么具有同一数量级的分配系数 PGE 在残留地幔硫化物中是不可能发生明显分异的。然而,研究表明, PGE 在硫化物矿物中发生了明显的分异。是什么原因造成了这种现象呢? Mitchell 等(1981)分析了地幔捕虏体中的 Pd 和 Ir,然后分析了捕虏体中的各相,结果发现 70%的 Pd 存在于硫化物,仅 30%的 Ir 以硫化物的形式存在,他们认为 Ir 以小的难熔金属颗粒存在。这样在部分熔融过程中硫化物溶解释放出 PPGE,进入熔体,而以难熔金属形式存在的 IPGE 则很少溶解,也就仅有很少的 IPGE 进入熔体之中。Barnes 等(1985)用 Ir 在地幔部分熔融过程中存在于非硫化物相来解释 MORB 中较高的 Pd/Ir 值(30~100), Roeder 等(1992)发现 Pt—Fe 合金可以与玄武质岩浆共存,这说明部分 Pt、Ir 可能受 Pt—Fe 合金和 Os—Ir 合金的控制,从而使硫化物中出现 Pt、Ir 的亏损。Maier 等(2003)指出 PGE 在地幔部分熔融过程中的行为依赖于其寄主相的性质, Pd 在地幔中的寄主相主要是粒间的富 Cu—硫化物。基于大量的实验观察,一些学者认为 Ir 可进入从科马提岩中结晶出的橄榄石(Brugmann et al., 1987)。然而,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均表明橄榄石对幔源岩石中 IPGE 的影响甚小(Reh-kamper et al., 1999; Brenan et al., 2003; Righter

et al., 2004)。Rehkamper (1999)通过对玄武岩和科马提岩中 PGE 的研究认为,在地幔部分熔融过程中, Ir 在单斜辉石和斜方辉石中的相容性不足以导致所观察到的 PGE 的分异,但是在尖晶石或合金中的相容性却可以使 PGE 强烈分异。Righter 等 (2004)的实验结果也显示 Ir 和 Ru 相容于尖晶石 ($D_{Ir}^{sulf/melt} = 5 \sim 22000$, $D_{Ru}^{sulf/melt} = 76 \sim 1143$), 而 Pd 在尖晶石中不相容 ($D_{Pd}^{sulf/melt} = 0.14$)。刘庆等 (2007)对大别山北部饶拔寨超镁铁岩体铂族元素的研究同样也证实了部分熔融过程中, 硫化物的存在能够造成铂族元素的分异。Barnes 等 (1985)用批式熔融等式推导出部分熔融越低, 则 $(Pd/Ir)_{melt}$ 越大。图 1 反映了在不同部分熔融程度时, Pd 和 Ir 部分熔融模式。根据 Pd/Ir 我们可以对岩浆事件或部分熔融事件进行追踪, 判别不同的动力学过程。

铂族元素具有亲铁性、亲硫性, 在岩浆作用过程中有分异性, 这使它能够提供大离子亲石元素所不能提供的深部信息, 并且能够弥补稀土元素具有多解性的弱点。因此, 铂族元素在地球化学示踪中有着不可替代的作用。目前, 已经有越来越多的人开始将铂族元素研究与地球动力学相结合, 来探讨曾经发生的各种动力学过程, 恢复各种地质事件发生时的动力学背景等。以铂族元素为示踪剂的地球动力学研究越来越多, 这进一步说明铂族元素在作为示踪剂方面发挥着越来越大的作用, 研究铂族元素的重要性显而易见。

3 问题讨论

铂族元素在指示地球动力学过程及地外物质撞击事件中发挥着越来越大的作用。显示了其独特的优势。铂族元素配分模式图解能指示岩浆来源, 清晰区分岩浆演化的不同阶段, 以及判断成岩过程中是否发生过硫化物饱和等。

但是, 铂族元素的研究远没有稀土元素成熟, 更没有像稀土元素一样建立起一套完善的理论体系。仍有不少问题没有研究清楚。以下是笔者对铂族元素指示剂发展现状的几点认识:

3.1 铂族元素高精度分析方法方面

铂族元素一般以痕量或超痕量存在于地质体系中, 对仪器的精确度要求很高。分析方法是铂族元素作为地球化学指示剂研究的基础。因此, 铂族元素的精确分析长期以来是一项艰巨任务。20 世纪 60 年代, 火焰原子吸收光谱法 (FAAS) 成为测定 PGE 的主要方法, 在很大程度上取代了以前通用的

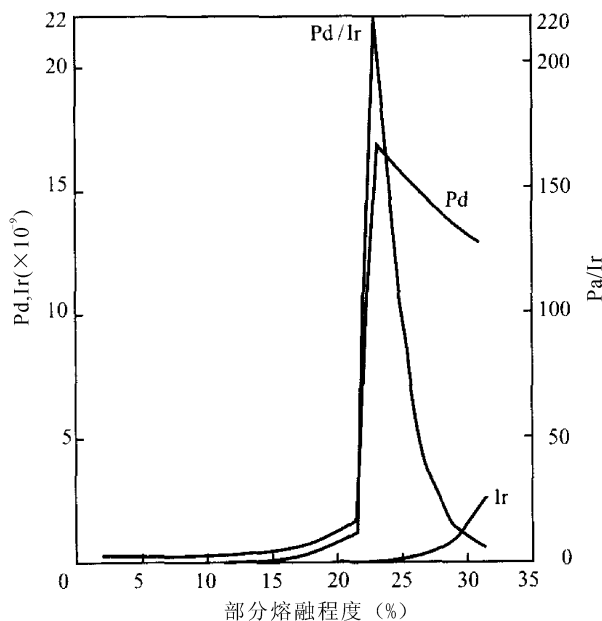


图 1 Pd 和 Ir 部分熔融模式

引自 Fryer, Greenough (1992)

Fig. 1 Partial melting melt model of Pd and Ir
From Fryer, Greenough, 1992

重量法、比色法和电弧/火花发射光谱。但是, 该技术具有测定范围相对较窄 ($10^{-6} \sim 10^{-4}$), 低原子产率, 低灵敏度, 检测限较高, 不能多元素同时分析等缺点。到 20 世纪 70 年代, 由于电感耦合等离子体原子发射光谱法 (ICP-AES) 在检测的线性范围 ($10^{-7} \sim 10^{-3}$) 和多元素同时分析上优势明显, 因此在这个时期的铂族元素分析中占有主导地位, 但是, 仍不能完全达到测量痕量、超痕量铂族元素的需要。20 世纪 70 年代中期到 80 年代, 在铂族元素分析中占主导地位的是石墨炉原子吸收光谱法 (GFAAS) 和中子活化 (NAA)。GF-AAS 能较好地克服 FAAS 的低原子产率, 低灵敏度的缺点, 测量范围 ($10^{-8} \sim 10^{-6}$) 进一步增加, 检出限可达 ng/mL。在分析灵敏度方面, GF-AAS 要优于 NAA, 与电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 相当。由于 GF-AAS 对被检测溶液的要求很高, 需要对单个铂族元素进行分离, 又不具备多元素分析能力, 因此, 该技术在铂族元素分析领域的应用逐渐地减少。NAA 适用于各类样品, 具有灵敏度高、准确性好、基体效应小、多元素分析和无损分析等固有优势, 并且, NAA 在 $10^{-6} \sim 10^{-9}$ 范围内可测定周期表中的大部分元素。ICP-MS 是近 10 年发展最快的无机超痕量分析方法, 它能一次完成从 $10^{-12} \sim 10^{-6}$ 的几十种元

素的分析,检出限可达 10^{-3} ng/g,甚至 10^{-6} ng/g,并能同时检测同位素。因此,NAA 和 ICP-MS 成为目前地质、环境样品中铂族元素测定的最常用技术。尤其 ICP-MS 技术,具有线性宽,干扰少,同时具有多元素同时分析的能力,在超痕量 PGE 分析方面占有绝对优势。然而,应用 ICP-MS 或中子活化分析方法分析 10^{-9} 至 10^{-12} 级低含量铂族元素时,分析误差一般 $> 15\% \sim 100\%$ (Rehkemper et al., 1999)。即使利用多接收器等离子体质谱法(MC-ICP-MS)来测量铂族元素含量,其分析误差也通常为 10% 左右。这些尚不能完全满足铂族元素作为地球化学指示剂研究的需要。在不确定的分析结果的基础上进行分析,自然会产生不同的认识,得出不同的结论。因此,研究具有更高灵敏度、选择性和准确度的简单易行的测定铂族元素的新方法,新仪器势在必行。这是铂族元素地化研究获得突破性进展的关键所在。

3.2 示踪剂基础理论研究方面

加强铂族元素作为示踪剂的基础理论研究是非常必要的。

虽然人们在利用铂族元素作为地外指示剂研究方面已经取得了非常可喜的成果,但是,将铂族元素作为地球化学指示剂的理论基础却是值得人们思考,有待于进一步完善。通常情况下,在出现铂族元素异常时,将铂族元素作为地外事件指示剂是基于:

(1) 现有的 PGE 平均丰度数据资料是可靠的,并且其本身分布应该是均匀的,铂族元素异常是由于后期地质作用引起的。而实际情况是,PGE 的地壳丰度是迄今研究得最少和最不清楚的一组元素。迟清华,鄢明才(2006)根据近 15 年来获得的大量有关铂族元素含量的可靠数据,综合给出了铂族元素在地壳、岩石、土壤和沉积物中的丰度。但是在文末指出,无论是地壳、岩石还是疏松沉积物,其 Pt、Pd 含量均较高,测试相对容易,给出的值相对可靠,而 Ru、Rh、Os、Ir 含量均较低,测试相对困难,给出的值多作为估计值,仅供参考。从表 1 可以看出,不同的研究者所得出的铂族元素在地壳中的丰度是不同的,这固然与实验方法和实验手段有关系,但与铂族元素在岩石中的分布不均匀也有很大的关系。目前为止,人们对铂族元素均一性问题缺少更为深入的研究。在发现铂族元素分布异常时,通常情况下,首先考虑是否由于地外事件等因素引起的,很少考虑是否由于本身分布的不均一性造成。对同一份样品, Ir、Os、Ru、Pt 等元素含量的变化,除仪器分析

误差的影响外,还很可能与样品中赋存这些元素的矿物分布不均匀有关系,即所谓的“nugget effect”(Hall et al., 1994)。

(2) 人们应该能有效的区分沉积物中铂族元素异常是地内原因还是地外原因。目前,人们所具有的有关铂族元素地球化学的知识,还不能毫无疑问地区分地内成因与地外成因的 PGE 异常。由于原始地幔的物质组成与太阳系的物质组成十分接近,其中 PGE 的分布和赋存状态十分类似。因此,难以用地球化学方法区分地幔和陨石中的 PGE。德干高原玄武岩的大规模侵入和喷发时间大致为 $65 \sim 67$ Ma (Vandamme et al., 1991),与 K/T 界线年龄(65Ma)一致。尽管侵入岩和喷出岩中 PGE 的含量较低(< 1 ng/g),但是火山灰和气体物质可能携带较高的 PGE。目前,已在德干高原火山气相微粒(Toutain et al., 1989)和夏威夷(Hawaii)火山气相微粒(Finnegan et al., 1990)中检测到 $6 \sim 8$ ng/g 的 Ir,并且在夏威夷热点火山富含 Ir 的气相微粒中检测到的 Os 同位素的丰度在铁陨石和石陨石的范围之内(Krahenbuhl et al., 1992)。Koeberl(1989)在南极纯净冰(blueice)的火山灰夹层中发现 Ir 的富集(4 ng/g)。这些火山灰和气相物质可能会喷到大气层甚至平流层中,造成全球性的元素分布和环境的变化。进一步考察发现,沿德干高原热点轴分布着大量的产生于下地幔的高镁和铬的苦橄岩。在地幔岩中 Ni 和 Cr 与 PGE 成正相关(侯泉林等, 1994),因此,这种喷发可能会产生比典型玄武岩高得多的 PGE。尤其值得注意的是,其中的 Cr/Ni 比值(2.3)与西班牙 Caravaca K/T 界线层的 Cr/Ni 比值的接近程度胜过与陨石的接近程度(Vannucci et al., 1990)。如果这不是巧合的话,火山作用对 K/T 界线 PGE 异常的贡献可能并不亚于撞击作用的贡献,至少在南半球可能如此(因为 K/T 撞击事件发生于北半球)。还有生物、海水及次生作用也可能引起 PGE 浓度的提高。此外,值得人们引起注意的是,在事件层界面不一定都能显示 PGE 浓度异常。张勤文等(1994)认为铱异常不是论证地外灾变事件的必要条件。界线粘土中铱异常是否高,取决于地外物质的来源。据 Ekdale 和 Bromley(1984)报道,在 DSDP(深海钻探计划) 356 孔的 K/T 转换位置没有发现 Ir 异常。Tredoux 等(1997)对南非 Richards Bay K/T 剖面进行了详细地元素和同位素分析,结果仅在 K/T 界线上发现了 C 和 O 的同位素异常,而没有发现 PGE 异常。

分配系数是研究 PGE 地球化学行为的关键。通过分配系数我们能够判断各元素所经历的地球化学过程。但是,对于 PGE 分配系数的认识并不十分清楚,并且存在着不同的认识。Bezmen 等(1991), Bezmen 等(1994)研究认为分配系数不依赖于硫化物中 PGE 的浓度,氧化还原作用过程对贵金属的分异过程的影响也较微弱。Barnes 等(1997)指出,分配系数的对数与液体中硫含量通常呈线性相关。Mungall 等(2004)研究发现所有铂族元素在分异过程中对氧逸度的依赖很小。而 Fleet 等(1991)则认为:分配系数随硫化物熔体和硅酸盐熔体组成不同而显著变化,随氧逸度、S、Fe、Ni 的减少而增加,随 PGE 浓度增加而增加。人们对各种 PGE 元素的 $D^{sulf/melt}$ 研究仅仅局限于 Pd、Ir 等少量元素,并且即使这少量元素的研究也很有限。幔源岩石中 PGE 含量普遍偏低,且呈分散状态,多数有关赋存状态的结果仍只是一种推测。笔者认为铂族元素研究已经有了很大进展,在地球化学研究已经不可或缺。随着实验方法的进一步完善,建立一套铂族元素在不同环境和不同条件下分配系数模式的工作已经变得非常重要。

3.3 地质作用过程中铂族元素的

化学行为研究方面

应加强铂族元素在地球动力学过程中的分异行为研究。正是因为铂族元素在具有共性的条件下又具有分异性,才使其成为人们在反演地质历史上的各种事件的良好指示剂。人们虽然已经提出了铂族元素的各种分异机制,对分异性有了一定研究。但是还处于争论阶段,研究仍然不够。人们的认识还不完全一致,甚至存在着较大程度的分歧。例如,在岩浆条件下,PGE 的分离和富集强烈依赖于硫化物饱和与否和晶体分离的相对时间,以及硫化物相的行为。PGE 重要的捕集者硫化物的饱和度成为解决 PGE 分异问题不可避免的关键之一。但是,关于硫化物饱和与否又不可避免的与部分熔融程度联系起来。到底部分熔融程度达到多少时有硫化物析出?产生 PGE 分异?部分熔融程度达到多少时硫化物完全析出? Leblanc(1991)认为,较低部分熔融时硫化物不溶出,然而这个较低时是多少?还不能阐述清楚。Barnes 等(1987)认为,至少 20% 的部分熔融可以使地幔硫化物全部进入熔体,产生富 PGE 岩浆。Wendlandt(1982)认为熔融程度达到 23% 时硫化物完全消耗,而 Keays(1995)则认为至少应该达到 25%。到底是多少还有待于进一步的验证分

析。

4 结语

铂族元素地球化学的研究还存在着许多悬而未决的问题,这既是对我们今后研究工作的挑战,也是不可多得的机遇。相信随着一个个难题的解决,会使铂族元素作为地化指示剂的这一研究手段具有更加现实的意义。从而可以更好的向人们展示一个遥远过去的地质历史过程,满足人们对过去的好奇,并且使人们能够更好的预测未来,防患于未然。

参 考 文 献 / References

- 陈道公,支霞臣,杨海涛. 1994. 地球化学. 合肥:中国科学技术大学出版社.
- 迟清华,鄢明才. 2006. 铂族元素在地壳、岩石和沉积物中的分布. 地球化学, 35(5):461~471.
- 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.
- 侯泉林,柴之芳,马配学,等. 1994. 超基性岩中铂族元素的行为和规律. 应用基础与工程科学学报, 2~3(2): 222~230.
- 侯泉林,马配学. 1997. 1908 年俄罗斯西伯利亚通古斯大爆炸的地球化学特征和爆炸物的估计. 地质论评, 43(2): 131~138.
- 黎彤. 1976. 化学元素的地球丰度. 地球化学, 5(3): 167~174.
- 刘庆,侯泉林,周新华,张宏福,谢烈文. 2006. 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, 25(1):33~39.
- 刘庆,侯泉林,周新华,谢烈文. 2005. 大别造山带祝家铺辉长岩的铂族元素特征. 岩石学报, 21(1): 227~239.
- 刘庆,侯泉林,周新华,谢烈文,倪善芹,武昱东. 2007. 大别山北部饶拔寨超镁铁岩体铂族元素研究. 矿物岩石地球化学通报, 26(增刊): 14~17.
- 刘小荣,董守安. 2002. 铂族元素和金的硫化镍试金预富集在现代仪器分析方法中的应用. 贵金属, 23(1):46~52.
- 马配学,侯泉林,毛雪瑛,等. 1995. 地质样品中超痕量铂族元素的中子活化分析. 岩矿测试, 14(3): 208~213.
- 漆亮,胡静. 1999. 等离子体质谱法快速测定地质样品中的痕量铂族元素和金. 岩矿测试, 18(4):267~270.
- 邱士东,徐九华,谢玉玲. 2006. 铂族元素分析新进展. 冶金分析, 26(3):34~39.
- 谢烈文. 2001. 铂族元素分析方法研究及其在有关地质问题中的应用[博士论文 D]. 北京:中国科学院地质与地球物理研究所.
- 谢烈文,侯泉林, Kolesnikov E M, Kolesnikova N V. 2002. 1908 年俄罗斯西伯利亚通古斯大爆炸物体性质的地球化学证据. 中国科学(D 辑), 32(3): 191~198.
- 鄢明才,迟清华. 1997. 中国东部地壳与岩石的化学组成. 北京:科学出版社, 11~155.
- 张勤文,徐道一. 1994. 地层界线上灾变事件标志和成因的探讨. 地球学报, (3~4):192~199.
- 赵怀志,宁远涛. 1998. 贵金属在天体物质中的分布特征. 贵金属, 19(4).
- Alard O, Griffin W L, Lorand J P, Jackson S E, Reilly S Y. 2000. Non-chondritic distribution of the highly siderophile elements in mantle sulfides. Nature, 407:891~894.
- Alvarez L W, Alvarez W, Asaro F, et al. 1980. Extraterrestrial

- Cause for the Cretaceous—Tertiary Extinction. *Science*, 20; 1095~1108.
- Alvarez W, Muller R A. 1984. Evidence from crater age for periodic impacts on the earth. *Nature*, 308; 718~720.
- Arculus R J and Delano J W. 1981. Siderophile element abundances in the upper mantle; evidence for a sulfide signature and equilibrium with the core. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45; 1331~1343.
- Barnes S J, Makovicky E, Makovicky M, Hansen J R and Moller S K. 1997. Partition coefficients for Ni, Cu, Pd, Pt, Rh and Ir between monosulfide solid solution and sulfide liquid and the formation of compositionally zoned Ni—Cu sulfide bodies by fractional crystallization of sulfide liquid. *Can. J. Earth Sci.*, 34; 366~374.
- Barnes S, Naldrett A J and Gorton M P. 1985. The origin of the fractionation of platinum-group elements in terrestrial magmas. *Chem. Geol.*, 53; 303~323.
- Bezmen N I, Asif M, Brugmann G E, Romanenko I M and Naldrett A J. 1994. Distribution of Pd, Ru, Rh, Ir, Os, and Au between sulfide and silicate melts. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58; 1251~126.
- Bezmen N I, Ye G, Brüggmann G E and Naldrett A J. 1991. Mechanism of concentration of platinum-group elements; partitioning between silicate and sulfide melts. *International Geology Review*, 33; 784~792.
- Bezmen N S, Bregmann G E, Asif M, Naldrett A J. 1991. Experimental determinations of sulfide—silicate partitioning of PGE and Au. *Toronto 91 GAC-MAC-ESG Ann. Meet. Prog. Abstr.*, 16; A12.
- Bézos A, Lorand J P, Humler E and Gros M. 2005. Platinum-group element systematics in Mid-Oceanic Ridge basaltic glasses from the Pacific, Atlantic, and Indian Oceans. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69; 2613~2627.
- Brandon A D, Norman M D., Walker R J., Morgan J W. 1999. ^{186}Os - ^{187}Os systematics of Hawaiian picrites. *Earth and Planetary Science Letters*, 174(1~2); 25~42.
- Brandon A D, Snow J E, Walker R J, Morgan J W, Mock T D. 2000. ^{190}Pt - ^{186}Os and ^{187}Re - ^{187}Os systematics of abyssal peridotites. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 177; 319~335.
- Brenan J M, McDonough W F, Dalpe C. 2003. Experimental constraints on the partitioning of rhenium and some platinum-group elements between olivine and silicate melt. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 212; 135~150.
- Brett R. 1984. Chemical equilibration of the earth's core and upper mantle. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48; 1331~1343.
- Brugmann G E, Arndt N T, Hofmann A W, Topschall H J. 1987. Noble metal abundances in komatiite suites from Alexo, Ontario and Gorgona Island, Columbia. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51; 2159~2169.
- Chou C L. 1978. Fractionation of siderophile elements in the earth's upper mantle. *Proc. 9th Lunar Planet. Sci. Conf.*, 219~230.
- Crocket J H, Fleet M E and Stone W E. 1992. Experimental partitioning of osmium, iridium and gold between basalt-melt and sulphide liquid at 1300°C. *Aust. J. Earth Sci.*, 39; 427~432.
- Crocket J H, Fleet M E and Stone W E. 1997. Implications of composition for experimental partitioning of platinum-group elements and gold between sulfide liquid and basaltic melt; the significance of nickel content. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61; 4139~4149.
- Drake M J. 2000. Accretion and primary differentiation of the Earth; A personal journey. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 64; 2363~2370.
- Ekdale A A, Bromley R G. 1984. Sedimentology and inchnology of the Cretaceous—Tertiary boundary in Denmark; implication for the causes of the terminal Cretaceous extinction. *Jour. Sed. Petrol.*, 54; 681~703.
- Finnegan D L, Miller T L, Zoller W H. 1990. Iridium and other trace-metal enrichments from Hawaiian volcanoes. In; Sharpton V L, Word P D, Burke T. eds. *Global catastrophes in earth history; An inter disciplinary conference on impacts, volcanism and massmortality*. *Geol. Soc. Am. Spec. Pub.*, 247; 111~115.
- Fleet M E and Stone W E. 1991. Partitioning of platinum-group elements in the Fe—Ni—S system and their fractionation in nature. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55; 245~253.
- Fleet M E, Liu Menghua and Crocket J H. 1999. Partitioning of trace amounts of highly siderophile elements in the Fe—Ni—S system and their fractionation in nature. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 17; 2611~2622.
- Fleet M E, Stone W E, Crocket J H. 1991. Partitioning of palladium, iridium, and platinum between sulfide liquid and basalt melt; effects of melt composition, concentration and oxygen fugacity. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55; 2545~2554.
- Fryer B J, Greenough J D. 1992. Evidence for mantle heterogeneity from platinum-group element abundances in Indian basalts. *Can. J. Earth Sci.*, 29; 2329~2340.
- Garuti G, Fershtater G, Bea F, Montero P, Pushkarev E V, Zaccarini F. 1997. Platinum-group elements as petrological indicators in mafic—ultramafic complexes of the central and southern Ural; Preliminary results. *Tectonophysics*, 276; 181~194.
- Garuti G, Gorgoni C and Sigh inolfi G P. 1984. Sulfide mineralogy and chalcophile and siderophile element abundances in the Ivrea-Verbano mantle peridotites (western Italian Alps). *Earth Planet. Sci. Lett.*, 70; 69~87.
- Hall G E M, Pelchat J C. 1994. Analysis of geological materials for gold, platinum and palladium at low ppb levels by fire assay-ICP mass spectrometry. *Chem. Geol.*, 115; 61~72.
- Hou Q L, Kolesnikov E M, Xie L W. 2000. Discovery of probable Tunguska Cosmic Body material; anomalies of platinum group element and REE in peat near the explosion site (1908). *Planetary and space science*, 48(15); 1447~1455.
- Jaquitz E, Palme H, Baddenhausen H, Blum K, Dreibus G, Spettel B, Lorenz V and Wanke H. 1979. The abundance of major, minor and trace elements in the earth's mantle as derived from primitive ultramafic nodules. *Proc. 10th Lunar Planet. Sci. Conf.*, 2031~2050.
- Jones J H and Drake M J. 1986. Geochemical constraints on core formation in the Earth. *Nature*, 322; 221~228.
- Keays R R and Davison R M. 1976. Palladium, iridium and gold in ores and host rocks of nickel sulfide deposits in Western Australia. *Econ. Geol.*, 71; 1214~1228.
- Keays R R. 1995. The role of komatiitic and picritic magmatism and S-saturation in the formation of ore deposits. *Lithos*, (34); 1~18.
- Kepezhinkas P, Defant M J. 2001. Nonchondritic Pt/Pd ratios in arc mantle xenoliths; Evidence for platinum enrichment in de-

- pleted island-arc mantle sources. *Geology*, 29:851~854.
- Kimura K, Lewis R S, Anders E. 1974. Distribution of gold and rhenium between nickel—iron and silicate melts; implications for the abundances of siderophile elements on the Earth and Moon. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 38: 683~701.
- Koerberl C. 1989. Iridium enrichment in volcanic dust from blueice fields, Antarctica, and possible relevance to the K/T boundary event. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 92:317~322.
- Korina M I, Nazarov M A, Barsukova L D. 1987. Iridium distribution in the peat layers from area of Tunguska Event. *Lunar Planet. Sci. Conf.*, 18: 501~502.
- Krahenbuhl U, Geissbuhler M, Buhler F, Eberhardt P, Finnegan David L. 1992. Osmium isotopes in the aerosols of the mantle volcano Mauna Loa. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 110: 95~98.
- Kyte F T, Zhou Zhiming, Wasson J T. 1981. High Noble Metal Concentrations in Late Pliocene Sediments. *Nature*, 292: 417~420.
- Leblanc M. 1991. Platinum-group elements and gold in ophiolitic complexes: distribution and fractionation from mantle to oceanic floor. In: Peters T J, et al. eds. *Ophiolite Genesis and Evolution of the Oceanic Lithosphere*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 231~260.
- Lorand J P, Alard O. 2001. Platinum element abundances in the upper mantle: New constraints from insitu and whole-rock analyses of Massif Central xenolith (France). *Geochim. Cosmochim. Acta*, 65:2789~2806.
- Lorand J P, Keays R R, Bodiner J L. 1993. Copper and noble metal enrichments across the lithosphere—asthenosphere boundary of the mantle diapirs: Evidence from the Lanzo lherzolite massif. *J. Petrol.*, 34: 1111~1140.
- Luguet A, Alard O, Lorand J P, Pearson N J, Ryan C, O'Reilly S Y. 2001. Laser-ablation microprobe (LAM)-ICPMS unravels the highly siderophile element geochemistry of the oceanic mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 189:285~294.
- Maier W D, Barnes S J and Marsh J S. 2003. The concentrations of the noble metals in Southern African flood-type basalts and MORB; implications for petrogenesis and magmatic sulphide exsolution. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 146: 44~61.
- McDonough W F, Sun S-S. 1995. The composition of the Earth. *Chemical Geology*, 120:223~25.
- Meisel T, Moser J, et al. 2001. Simplified method for the determination of Ru, Pd, Re, Os, Ir and Pt in chromitites and other geological materials by isotope dilution ICP-MS and acid digestion. *Analyst*, 126:322~328.
- Meisel T, Walker R J, Irving A J, Lorand J P. 2001. Osmium isotopic composition of mantle xenoliths: A global perspective. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 65:1311~1323.
- Meisel T, Walker R J, Morgan J W. 1996. The osmium isotopic composition of the Earth's primitive upper mantle. *Nature*, 383: 517~520.
- Mitchell R H, Keays R R. 1981. Abundance and distribution of gold, palladium and iridium in some spinel and garnet lherzolites — implications for the nature and origin of precious metal-rich intergranular components in the upper mantle. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45: 2425~2442.
- Morgan J W, Wanderless G A, Petrie R K and Irving A J. 1981. Composition of the earth's upper mantle. I. siderophile trace elements in ultramafic nodules. *Tectonophysics*, 75: 47~67.
- Morgan J W. 1986. Ultramafic xenoliths, clue to the earth's late accretionary history. *Geophys. Res.*, 91:12375~12387.
- Mungall J E, Andrews D R A, Cabri L J, Sylvester P J and Tubrett M. 2005. sulfide melt under controlled oxygen and sulfur fugacities. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69: 4349~4360.
- Naldrett A J, Duke M. 1980. Platinum metals in magmatic sulfide ores. *Science*, 208: 1417~1424.
- Naldrett A J, Hoffman E L, Green A H, Chou C L and Naldrett S R. 1979. The composition of Ni-sulfide ores, with particular reference to their content of PGE and Au. *Canadian Mineral.*, 17: 403~415.
- Naldrett A J. 1981. Platinum-group element deposits. In: Cabri L J. ed. *PGE Mineralogy, Geology, Recovery*. Can. Inst. Min. Metall., Spec., 23:197~231.
- Nell O. 1991. The origin of the Moon and the early history of the earth — a chemical model; Part 2, The Earth. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 5:1159~1172.
- Orberger B, Xu Y, Reeves S J. 1998. Platinum group elements in mantle xenoliths from eastern China. *Tectonophysics*, 296: 87~101.
- Pattou L, Lorand J P, Gros M. 1996. Non-chondritic platinum-group element ratios in the Earth's mantle. *Nature*, 379:712~715.
- Peach C L, Mathez E A, Keays R R and Reeves S J. 1994. Experimentally determined sulfide melt—silicate melt partition coefficients for iridium and palladium. *Chem. Geol.*, 117: 361~377.
- Raup D M, Sepkoski J Jr. 1986. Periodic extinction of Families and Genera. *Science*, 231: 833~836.
- Rehkmper M, Halliday A N, Alt J, Fitton J G, Ziptel J, Takazawa E. 1999. Non-chondritic platinum-group element ratios in oceanic mantle lithosphere; Petrogenetic signature of melt percolation. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 172: 65~81.
- Rehkmper M, Halliday A N, Fitton J G, Lee D C, Wieneke M, Arndt N T. 1999. Ir, Ru, Pt and Pd in basalts and komatiites: New constraints for the geochemical behavior of the platinum group elements in the mantle. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63:3915~3934.
- Righter K, Drake J. 1997. Metal—silicate equilibrium in a homogeneously accreting Earth; new results from Re. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 146: 541~553.
- Righter K, Campbel A J, Humayan M. 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.
- Roeder P L, Jamieson H E. 1992. Composition of chromite and coexisting Pt—Fe alloy at magmatic temperatures. *Aus. J. Earth Sci.*, 39: 419~426.
- Rudnick R L Gan Shan. 2004. Composition of the continental Crust//Rudnick R L. *Treatise on Geochemistry Vol. 3: The Crust*. Amsterdam: Elsevier, 2004: 53. <http://www.treatiseongeochemistry.com/contents/vol3.htm>
- Schmidt G, Palme H and Kratz K L. 1997. Highly siderophile elements (Re, Os, Ir, Ru, Rh, Pd, Au) in impact melts from three European impact craters (Saäksjärvi, Mien, and Dellen): Clues to the nature of the impacting bodies. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(14): 2977~2987.
- Snow J E and Schmidt G. 1998. Constraints on Earth accretion de-

- duced from noble metals in the oceanic mantle. *Nature*, 1997, 391: 166~169.
- Stone W E, Crocket J H and Fleet M E. 1990. Partitioning of palladium, iridium, platinum, and gold between sulfide liquid and basalt melt at 1200°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54: 2341~2344.
- Strong C P, Brooks R R, Wilson S M, et al. 1987. A new Cretaceous—Tertiary boundary site at Flaxbourne River, New Zealand; biostratigraphy and geochemistry. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51: 2769~2777.
- Taylor S R, McLennan S M. 1985. *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*. Oxford: Blackwell, 312p.
- Taylor S R, McLennan S M. 1995. The geochemical evolution of the continental crust. *Rev. Geophys.*, 33(2): 241~265.
- Toutain J P, Meyer G. 1989. Iridium-bearing sublimates at a hot-spot volcano (Picton de la Fournaise, Indian Ocean). *Geophys Res Lett*, 16: 1391~1394.
- Vandamme D, Courtillot V, Besse J. 1991. Paleomagnetism and age determinations of the Deccan traps (India): results of an agur-bombay traverse and review of earlier work. *Rev. Geophys.*, 29: 159~190.
- Vannucci S, Pancani M G, Vaselli O, et al. 1990. Mineralogical and geological features of the Cretaceous—Tertiary boundary clay in the Brranco Del Gredero Section (Caravaca, SE-Spain). *Chem. Erde*, 50: 189~202.
- Wedepohl K H. 1995. The composition of the continental crust. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59(7): 1217~1232.
- Wendlandt R F. 1982. Sulfide saturation of basalt and andesite melts at high pressure and temperatures. *Amer. Mineral.*, 67: 877~885.
- Wetherill G W. 1985. Occurrence of giant impacts during the growth of the terrestrial planets. *Science*, 228: 877~879.
- Yan Ming-cai, Chi Qing-hua. 2005. *The Chemical Compositions of the Continental Crust and Rocks in the Eastern Part of China*. Beijing: Science Press, 1~171.

A Discussion about the Platinum-group Elements as the Geochemistry Indicator

NI Shanqin, HOU Quanlin, JU Yiwen, WU Chunming, LI Qing, WU Yudong
College of Earth Science, Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049

Abstract

Platinum-group elements (PGE) play more and more important role on the study of geochemistry. According to the distribution of PGE elements in different earth circles, the study of the earth's formation history and extraterrestrial impact can be performed. Moreover, the fractionation of platinum-group elements between different mineral phases can provide powerful evidences for people to learn magma melting degree, the course of rock formation and to identify the formation condition of rock. But, due to the limit of the experiment methods and testing means, the study of platinum-group elements as the indicator is not enough, there are also many problems exist and a lot of phenomena can't be interpreted well. This article puts forward that the study of high accuracy PGE analysis technique and the fractionation of platinum-group elements during the geological course should be strengthened.

Key words: Platinum-group elements (PGE); Geochemistry; Partition coefficients; Indicator

