

# 几种幔源岩石铂族元素赋存状态研究进展

管 涛<sup>1,2</sup>, 黄智龙<sup>1</sup>, 谢力华<sup>1</sup>, 许 成<sup>1,2</sup>, 李文博<sup>1,2</sup>

1. 中国科学院 地球化学研究所 矿床地球化学开放研究实验室, 贵阳 550002; 2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039

**摘 要:**本文综述了几种幔源岩石 PGE 赋存状态和分布规律方面的研究进展。众多的分配系数实验和分离的硫化物测试均表明 PGE 易进入硫化物而主要受硫化物控制, 氧化物和硅酸盐对幔源岩石中 PGE 也具有一定的控制作用。不同成因的幔源岩石具有不同的 PGE 矿物共生组合, 硫化物和合金是幔源岩石中两类最主要的铂族元素矿物(PGM)。虽然 PGE 特别是 Pt、Pd 和贱金属硫化物(BMS)紧密相关, 但仍没有查明 PGE 是以独立矿物形式存在于其中还是以类质同象形式进入铁-镍-铜硫化物的晶格。对 IPGE 和铬铁矿及橄榄石的关系仍有两种不同的解释, 两种解释均没有充分的证据否定对方。成岩的物理化学条件如氧逸度、硫逸度对幔源岩石 PGE 赋存状态有重要影响。铬铁矿中的 Os-Ir 合金包裹体并不代表早期的结晶相, 而是从铬铁矿中退火出熔的结果。

**关 键 词:**铂族元素; 赋存状态; 幔源岩石; 进展

**中图分类号:** P588 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-2802(2004)01-0068-06

常有人将铂族元素(PGE)与 Au 一起讨论, 因为它们的化学性质相似, 既是高度亲铁元素, 也是亲铜元素。PGE 按熔点降低的顺序分成两组: IPGE (熔点高于 2000℃, 包括 Os、Ir、Ru) 和 PPGE (熔点低于 2000℃, 包括 Rh、Pt、Pd)。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过程(核幔相互作用、壳幔相互作用、部分熔融、结晶分异、熔体或流体/岩石相互作用)等方面发挥着潜在的甚至开拓性作用<sup>[1~7]</sup>。幔源岩石是直接来自地幔的样品或地幔演化一定阶段的产物, 查明其 PGE 的赋存状态对解决有关 PGE 问题的争议<sup>[8,9]</sup>(如地幔不均一、地幔过程中 PGE 的地球化学行为和分异机制)有极其重要的意义。幔源岩石如地幔橄榄岩包体、蛇绿岩套、科马提岩、镁铁-超镁铁杂岩体、铬铁矿岩等是含 PGE 相对较高的岩石, 也是研究 PGE 地球化学的首选样品, 已有较多的数据积累, 并对以上几种幔源岩石 PGE 赋存状态取得了一些一致性的认识, 但仍有很多争议。

## 1 幔源岩石 PGE 的存在形式

元素在岩石中的存在形式主要有两种: 呈独立

矿物和以类质同象形式进入其它矿物的晶格形成固溶体。PGE 也不例外。铂族元素矿物(简称 PGM)颗粒细小分散, 含量低, 不易鉴别, 因而被认为 PGE 主要呈类质同象或分散状态分布于金属硫化物或硅酸盐矿物之中, 很少有单独的铂族元素矿物(PGM)。实际上则相反, PGE 主要呈独立矿物存在; 除了形成硫化物, 同族元素之间及邻族副族元素均可形成金属合金, PGE 和非金属性很强的元素(O、Se、Te 等)及两性元素(As、Te、Bi 等)可组成简单或复杂的化合物, 而 Sn、Pb、Cu、Fe、Hg、Ag、Au 可与 PGE 形成金属合金。不同的矿床和岩体会出现不同的 PGM 共生组合。产于基性-超基性层状侵入体中的铂族矿物有铂钨硫化物、铂铁合金、钨硫化物、铼硫化物、铂钨碲化物、钨碲化物及钨的合金, 这些 PGM 可与硫化物矿物共生, 也可与硅酸盐矿物共生, 还可与铬铁矿及其它氧化物共生。产于蛇绿岩套中的 PGM 主要是钨、铼、钨的矿物, 铂、钨、铼的矿物则较少, 它们可呈合金、硫化物、硫碲化物以及碲化物 4 种形式。产于阿拉斯加式侵入体中的铂族矿物主要有铂铁合金、碲铂矿、硫铂矿等少数几种, 其中铂铁合金与铬铁矿及同时结晶的高温硅酸盐矿物共生。产于铜镍硫化物矿床中的主要是铂和

收稿日期: 2003-06-11 收到, 07-23 改回

基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目(G1999043203)和中国科学院知识创新工程项目(KZCX2-101)资助

作者简介: 管涛(1978—), 男, 硕士研究生, 从事矿床地球化学研究。

钯的矿物。基性-超基性层状侵入体、蛇绿岩套及阿拉斯加式侵入体中的 PGE 的共同特点是均与铬铁矿共生,其中硫钨矿常在铬铁矿中呈包体形式出现,而铂和钯的矿物常充填于铬铁矿颗粒之间。

另一方面,PGE 可能以络合物如  $(Pt, Sn_4Cl_4)^{4+}$  形式存在于熔体<sup>[10]</sup>。高温实验表明,PGE 可能被富氯而不含水的流体大量运移<sup>[11]</sup>;蛇绿岩铬铁矿岩中的富 Cl、富挥发分流体包裹体<sup>[12]</sup>也证实了这一点。岩浆热液中 PGE 迁移富集可以通过这种机制得到合理的解释。

PGE 除了可以形成独立矿物,还很有可能以类质同象形式进入贱金属硫化物(BMS)、铬铁矿与橄榄石晶格。

## 2 PGE 与幔源岩石各矿物相的关系

众多学者所测定的硫化物熔体/硅酸盐熔体分配系数差别较大,在  $10^2 \sim 10^6$  数量级范围内变化;但同一实验体系各 PGE 分配系数并没有显著的差异,如  $D^{Ir}$ (硫化物/硅酸盐)为 3200,  $D^{Ru}$ (硫化物/硅酸盐)为 4400,  $D^{Pt}$ (硫化物/硅酸盐)为 4600,  $D^{Pd}$ (硫化物/硅酸盐)为 5000<sup>[13]</sup>。如此大的分配系数表明 PGE 极易进入硫化物而受其控制。有人<sup>[14]</sup>认为, Pt、Pd 还可能以砷化物、碲化物、铋化物直接从岩浆中结晶,但仍优先进入硫化物相。J. Amosse<sup>[15]</sup>认为, PPGE 主要以低温硫化物的形式存在,而 IPGE 以 Os-Ir-Ru 合金或高温硫化物形式存在,这一观点被普遍接受。Os、Ir、Ru 除了受硫化物控制,在一个或几个其它地幔相中也是相容的,但至今尚未确定 Os、Ir、Ru 相容于其中的矿物。研究表明,橄榄石<sup>[16,17]</sup>、尖晶石或铬铁矿<sup>[18,19]</sup>、难熔合金<sup>[20]</sup>是最可能的候选者。

### 2.1 贱金属硫化物

宏观和微观证据均表明,PGE 和贱金属硫化物(Base Metal Sulfide,简称 BMS)有极其密切的联系,但 PGE 是否以类质同象形式进入单硫化物固溶体(Monosulfide Solid Solution,简称 MSS)或其未混合端员如镍黄铁矿、磁黄铁矿、黄铜矿,仍需要进一步证实。理论上,+2 价的 PGE 离子有合适的电荷和半径置换贱金属,硫比氧有更高的电负性,表明相对于硅酸盐和氧化物,PGE 更易进入硫化物的晶格。

R. H. Mitcheu 等<sup>[20]</sup>发现地幔矿物相橄榄石、尖晶石和石榴子石中均不富集 Ir,且所有地幔矿物

PGE 总量小于全岩实测值,从而推断样品中 60%~80%的 PGE 以粒间硫化物形式存在,70%的 Pd 以硫化物形式存在,而 Ir 仅 30%。Ir 还可能以合金相(如 Os-Ir 合金)存在。幔源岩石中已经发现了众多的 PGE 矿物,但硫化物中 PGE 并非仅以独立矿物形式存在。朱文凤等<sup>[21]</sup>在用电子探针研究金川铜镍硫化物矿床铂族元素赋存状态时指出,矿石(主要是磁黄铁矿、镍黄铁矿、黄铜矿等硫化物)中 80%以上的 Pt 呈独立矿物存在,砷铂矿粒度 0.042~1 mm,是 Pt 元素的主要矿物,有少量 Pt 以类质同象形式存在于镍黄铁矿、磁黄铁矿与黄铜矿中;矿石中 78%以上的 Pd 呈独立矿物产出,少量在硫化物中呈类质同象,Pd 主要形成碲铋化合物;Os、Ir、Ru、Rh 的赋存状态尚不清楚,可能以细小的显微包裹体或显微质点状态包裹于硫化物中。可见,虽然硫化物对 PGE 有明显的控制作用,但幔源岩石中 PGE(特别是 PPGE)与贱金属硫化物矿物的关系并非很清楚,仍需要进一步研究。

### 2.2 铬铁矿

在层状镁铁-超镁铁杂岩体、蛇绿岩、阿拉斯加型杂岩体中,PGE 的富集均与铬铁矿密切相关。普遍认为,IPGE 在铬铁矿中是相容的。Ru、Rh、Pd 在尖晶石和硅酸盐熔体间的分配系数测定<sup>[22]</sup>表明,在铬铁矿中 Ru 和 Rh 强烈相容,分配系数分别为 20~4000 和 90~370。Vetreny Belt 科马提岩的铬铁矿中,PGE 也表现出相容的性质, $D^{Ru} = D^{Os} = 150$ ,  $D^{Ir} = 100$ ,  $D^{Pt} = 3$ ,  $D^{Pd} = 1.6$ ,与 PGE 氧化的趋势一致<sup>[23]</sup>。Y. Tatsumi 等<sup>[24]</sup>认为,虽然 Pd 和 Au 在铬铁矿中表现出不相容的特性,但在玄武质岩浆中铬铁矿是唯一的能控制贵金属分配的非硫化物相。

虽然有很多证据表明幔源岩石中 IPGE 和铬铁矿一起从岩浆中结晶,但对 IPGE 是否以固溶体方式进入铬铁矿晶格还有较多的争议。G. E. Brügmann 等<sup>[16]</sup>指出 IPGE 在铬铁矿中形成固溶体从岩浆中结晶;实验结果也支持 Os、Ir、Ru 进入铬尖晶石晶格<sup>[25]</sup>。然而,D. C. Peck 等<sup>[26]</sup>在研究澳大利亚塔斯马尼亚的 Healzewood 杂岩体时发现,有些铬铁矿 Ir 含量极低且变化很大;很多的研究也发现无论是豆荚状铬铁矿还是层状铬铁矿中 PGE 与 Cr 含量都不具正相关关系<sup>[27,28]</sup>。Pyke Hill 科马提岩中 Ir 和 Cr 还表现出负相关<sup>[29]</sup>。Zhou<sup>[17]</sup>认为,津巴布韦 Blingwe 绿岩带科马提岩中 Ir 的含量变化与铬铁矿的结晶无关,因为在堆晶岩中没有

发现铬铁矿晶体。这些证据都表明 Ir 可能不受铬铁矿的控制。此外,在铬铁矿中还发现了 PGE 矿物包体如硫钌矿 ( $\text{RuS}_2$ )、硫锇矿 ( $\text{OsS}_2$ ) 与 Os-Ir 合金。在解释铬铁矿中 PGE 微相矿物的成因时, R. R. Keays 等<sup>[30]</sup> 和 B. J. Fryer 等<sup>[31]</sup> 认为它们和硅酸盐岩浆的早期结晶相共沉淀;然而, PGM 矿物颗粒很小,不能独立从岩浆中结晶出来,需要和别的矿物共沉淀。J. Amosse 等<sup>[10]</sup> 认为岩浆中铬铁矿结晶时,硅酸盐熔体中的 IPGE 也达到了过饱和,同时铬铁矿的结晶与岩浆体系中氧逸度的增加有关,用这种模式,即氧逸度的增加导致 IPGE 金属相作为铬铁矿的结晶核析出,可以解释铬铁矿中常出现 PGM 包裹体现象。S. J. Barnes<sup>[32]</sup> 指出 PGM 能形成岩浆早期结晶相橄榄石和铬铁矿的结晶核。还有的人认为 PGM 包裹体是铬铁矿冷却出熔的产物,如 Gijbel 等<sup>[33]</sup> 在研究南非布什维尔杂岩体时提出了这样的假设:所有的或部分 PGE 在初始结晶时进入固溶体, PGM 包裹体是冷却过程中出熔的结果。有关除去对蛇绿岩中分离的铬铁矿表面的 PGE 实验<sup>[18]</sup> 表明,方辉橄榄岩中的铬铁矿经 HF 和  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶解之后,可除去其中所有的 PGE,而堆晶岩中的铬铁矿仅丢失其中 30% 的 Ir。因此认为,在地幔高温条件下, PGE 可以进入铬铁矿的晶格;冷却结晶时, PGE 迁移到铬铁矿颗粒的边缘。但 F. Melcher 等<sup>[34]</sup> 仍然认为, PGE 作为独立矿物和铬铁矿共沉淀而不是在温度降到固相线之下从铬铁矿晶格中出溶。

### 2.3 橄榄石及其它矿物相

R. R. Keays 等<sup>[30]</sup> 已注意到岩浆结晶早期 Ir 和橄榄石共沉淀,但 IPGE 亲铁的性质表明它们没有通过固溶体而进入橄榄石晶格。G. E. Brügmann 等<sup>[16]</sup> 依据 Os、Ir、Ru 含量与 MgO 和 Ni 的相关关系假定橄榄石对 Os、Ir、Ru 含量的控制作用,文献 [29] 与 [35] 的作者也得出了类似的认识。Os 与 Ru 在 Vetryny Belt 科马提岩的橄榄石中中度相容,而 Ir 轻微不相容,  $D^{\text{Os}} = 1.2$ ,  $D^{\text{Ir}} = 0.8 \pm 0.2$ ,  $D^{\text{Ru}} = 1.8 \pm 0.4$ , Pt 中度不相容,  $D^{\text{Pt}} = 0.08 \pm 0.05$ , Pd 高度不相容,  $D^{\text{Pd}} = 0.03 \pm 0.01$ <sup>[23]</sup>。C. J. Capobianco 等<sup>[19]</sup> 指出, Ru 和 Rh 在铁的氧化物(如磁铁矿、赤铁矿)中有很强的晶体化学相容性,表明至少在贫硫体系中,岩石中的部分 PGE 以固溶体形式存在于这些氧化物。

## 3 进展与趋势

地球化学研究表明,幔源岩石中 PGE 主要以硫化物和合金形式存在。但由于受测试手段的限制,得到的都是一些粗略的结果,最近的一些研究结果对以前的认识作了有益的补充。硫化物/硅酸盐体系中 Pd 和 Ir 有相似的分配系数<sup>[13]</sup>,然而, G. Chai 等<sup>[36]</sup> 原位 (In situ) 分析金川铜镍硫化物矿床中的硫化物矿物时发现, PGE 出现了分异,硫化物矿物富集 Pd、Os、Ru、Rh 而亏损 Pt 和 Ir。有人<sup>[37]</sup> 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。L. Pattou 等<sup>[38]</sup> 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,这一结果支持了早期的结论,即 PGE 的主要载体是硫化物微相。奥地利东部的幔源尖晶石橄榄岩包体的研究<sup>[3]</sup> 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。深源橄榄岩中的 Pt 并非全部在贱金属硫化物中,而 Rh 和 Pd 则存在于镍黄铁矿及其蚀变产物和黄铜矿中<sup>[39]</sup>。难熔 PGE (Os、Ir、Ru、Rh) 主要赋存在单硫化物固溶体 (MSS) 中, Pd 优先进入 Cu-Ni 硫化物,而 Pt 的分配行为比较复杂<sup>[40]</sup>。

近十年来,一些学者开始关注幔源岩石成岩的物理化学条件(如温度、压力、氧逸度、硫逸度等)对其中 PGE 的分布和分异的影响<sup>[2,10]</sup>。IPGE 以合金或硫化物形式存在,与铬铁矿密切相关,而 PPGE 与 Fe-Ni-Cu 的硫化物密切相关,两组 PGE 要么进入氧化物相,要么进入硫化物相,表明硫逸度和氧逸度对 PGE 的分异有影响。实验<sup>[10]</sup> 表明,在 1430°C, 氧逸度为  $10^{-1}$  Pa, 缺乏运移 Pt 的挥发分(如 S 或 Cl)时, PGE 可以 Pt-Fe 合金形式析出。岩浆结晶早期,橄榄石与辉石结晶时  $\text{Fe}^{2+}$  进入固相,氧逸度的升高导致硅酸盐熔体中 Ir 溶解度大幅度降低而析出;硫逸度的升高则导致硅酸盐熔体中 Pt 溶解度的显著增加,硫的饱和使 BMS 和 PPGE 一起析出。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<sup>[2]</sup>。

由实验得出了幔源岩石 PGM 成因的一些新认

识。有人<sup>[41]</sup>发现,自然界硫化物中的 Ir 的含量比实验体系硫化物熔体中合金保持稳定的情况下低几个数量级,自然界中 Ir 在 Os-Ir 合金中的含量少于实验体系,但不可能少了两个数量级,即使在贫硫的地幔中,部分熔融过程中 Ir 的含量应该反映合金平衡时的含量(达百万分之一级)。然而, Ir 在 MORB 中的含量低于  $0.02 \times 10^{-9}$ <sup>[42]</sup>, 在玻古安山岩中低于  $0.23 \times 10^{-9}$ <sup>[43]</sup>, 在科马提岩中低于  $3 \times 10^{-9}$ <sup>[16]</sup>。无论岩浆中硫化物是否达到饱和,对于含有 Ir 合金的岩石来说,其 Ir 的含量太低。因此,铬铁矿中的 Os-Ir 合金包裹体不可能代表早期结晶相,要么包裹体形成于铬铁矿之后,即铬铁矿的退火,要么是从铬铁矿中出溶的结果。

在控制 PGE 的硫化物方面取得了进一步的认识。Guo 等<sup>[44]</sup>发现,中国东南麒麟的地幔包体中的硫化物有两种类型,一种以硫化物微包体形式存在于二辉橄榄岩和辉石岩中,另一种以硫化物颗粒形式存在于辉石岩中,其中二辉橄榄岩硫化物微包体中 PGE 总量少于  $30 \times 10^{-6}$ , 辉石岩硫化物中未检测出 PGE。O. Alard 等<sup>[45]</sup>也发现过类似的控制 PGE 的两类硫化物:一类是包裹在硅酸盐矿物颗粒中的硫化物包体, Os、Ir、Ru、Pt、Pd 含量相对较低, PGE 配分模式和方辉橄榄岩相似,被认为是部分熔融的残余;另一类是粒间硫化物,出现在硅酸盐矿物颗粒边缘, Pd 含量高而 Os、Ir、Ru 含量低,与玄武岩相似,被认为是从含硫化物的流体中结晶出来的。有些地幔岩中有一种硫化物,而有些有两种。由于硫化物颗粒细小,一般粒径仅有几十个微米,受分析测试技术的制约,尚未查明 PGE 在其中的存在形式,但无疑 PGE 的配分模式为进一步查明 PGE 的赋存状态指明了方向。

由于受分析测试手段的限制,迄今幔源岩石 PGE 的研究主要集中在地幔橄榄岩包体、蛇绿岩套、科马提岩、具 PGE 矿化的镁铁超镁铁杂岩体,而其它幔源岩石如 MORB、煌斑岩与碳酸岩少见报道。另外,幔源岩石中 PGE 含量普遍很低,且呈分散状态,多数有关赋存状态的结果仍只是一种推测,发展更先进的扫描技术和开展更多的实验研究是必要的。

#### 参考文献 (Reference):

- [1] Barnes S J, 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.
- [2] Garuti G, Fershtater G, Bea F, Montero P, Pushkarev E V, Zaccarini F. Platinum-group elements as petrological indicators in mafic-ultramafic complexes of the central and southern Ural; Preliminary results[J]. *Tectonophysics*, 1997, 276: 181-194.
- [3] Handler M R, Bennett V. Behaviour of platinum-group elements in the subcontinental mantle of eastern Australia during variable metasomatism and depletion[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1999, 63: 3597-3618.
- [4] 储雪蕾, 孙敏, 周美夫. 化学地球动力学中的 PGE 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)
- [5] 王志洪, 侯泉林, 李继亮, 陈海泓. 西昆仑库地蛇绿岩铂族元素初步研究[J]. *科学通报*, 1999, 44 (15): 1676-1680.  
Wang Zhihong, Hou Quanlin, Li Jiliang, Chen Haihong. Platinum-group elements for the Kudi ophiolite, western Kunlun [J]. *Chinese Science Bulletin*, 1999, 44(15): 1676-1680. (in Chinese)
- [6] 喻亨祥, 夏斌, 梅厚钧, 漆亮, 涂湘林. 西藏大竹卡蛇绿岩中地幔橄榄岩 PGE 分布特征[J]. *科学通报*, 2000, 45(22): 2446-2452.  
Yu Hengxiang, Xia Bin, Mei Houjun, Qi Liang, Tu Xianglin. Platinum-group elements for the mantle peridotites in the Dazhuka ophiolite, Tibet, China[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2000, 45(2): 2446-2452. (in Chinese)
- [7] 李胜荣, 高振敏, 陈南生. 试论铂族元素地球化学示踪体系[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 1994, 13(1): 36-37.  
Li Shengrong, Gao Zhenmin, Chen Nansheng. Preliminary reviews on trace system of platinum-group elements geochemistry[J]. *Bulletin of Mineralogy Petrology and Geochemistry*, 1994, 13(1): 36-37.
- [8] 徐义刚, Orberger, Reeves S J. 上地幔铂族元素的分异——吉林汪清橄榄岩包体提供的证据[J]. *中国科学(D辑)*, 1998, 28(3): 201-207.  
Xu Yigang, Orberger B, Reeves S J. Differentiation of platinum-group elements in upper mantle—Evidences from peridotite inclusions of Wangqing, Jilin, China[J]. *Science in China (series D)*, 1998, 28(3): 201-207. (in Chinese)
- [9] 夏斌, 陈根文, 梅厚钧, 郭令智, 肖序常, 喻亨祥, 漆亮, 王国强, 钟志洪. 西藏吉定蛇绿岩铂族元素地球化学极其对地幔过程的制约[J]. *中国科学(D辑)*, 2001, 31 (7): 578-585.  
Xia Bin, Chen Genwen, Mei Houjun, Guo Lingzhi, Xiao Xuchang, Yu Hengxiang, Qi Liang, Wang Guoqiang, Zhong Zhihong. PGE geochemistry of Jiding ophiolite in Tibet and its constraint on mantle processes[J]. *Science in China (series D)*, 2001, 31(7): 578-585. (in Chinese)
- [10] Amosse J, Auibert M, Fischer W, Piboule M. Experimental

- study of the solubility of platinum and iridium in basic silicate melts—Implications for the differentiation of platinum—group elements during magmatic processes[J]. *Chem. Geol.*, 1990, 81: 45—53.
- [11] Fleet M E, Wu T-W. Volatile transport of platinum—group elements in sulfide-chloride assemblages at 1000°C [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1993, 57: 3519—3531.
- [12] Schiano P, Clocchiatti R, Lorand J-P, Massare D, Deloule Em, Chaussidon M. Primitive basaltic melts included in podiform chromites from the Oman ophiolite[J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1997, 146: 489—497.
- [13] Fleet M E, Crocket J H, Stone W E. Partitioning of platinum-group elements (Os, Ir, Ru, Pt, Pd) and Au between sulfide liquid and basalt melt[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1996, 60: 2397—2412.
- [14] Naldrett A J, Gruenewaldt G V. Association of platinum-group elements with chromite in layered intrusions and ophiolite complexes[J]. *Econ. Geol.*, 1989, 84: 180—187.
- [15] Amosse J. Analytical determination of PGE in geological samples by E ICP-MS[A]. *nt. Symp. On Mineralization related to Mafic and Ultramafic Magmatism(abs.)*[C]. 1993, Orleans 1—3, Sept.
- [16] Brüggemann G E, Arndt N T, Hoffmann A W, Tobschall H J. Noble metal abundance in komatiite suites from Alexo, Ontario and Gorgona Island, Colombia[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1987, 51: 2159—2169.
- [17] Zhou M F. PGE distribution in 2.7 Ga layered komatiite flows from the Belingwe greenstone belt, Zimbabwe[J]. *Chemical Geology*, 1994, 118: 155—172.
- [18] Oshin J O, Crocket J H. Noble metals in the Ford mines ophiolites Quebec, Canada, part I: Distribution of gold, iridium, platinum and palladium in the ultramafic and gabbroic rocks [J]. *Econ. Geol.*, 1982, 77: 1556—1570.
- [19] Capobianco C J, Hervig R L, Drake M J. Experiments on crystal/liquid partitioning of Ru, Rh and Pd for magnetite and hematite solid solutions crystallized from silicate melts[J]. *Chem. Geol.*, 1994, 113: 23—43.
- [20] Mitchell R H, Keays R R. Abundance and distribution of gold, palladium and iridium in some spinel and garnet lherzolite—Implications for the nature and origin of precious metal-rich intergranular components in the upper mantle [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1981, 45: 2425—2442.
- [21] 朱文凤, 梁有彬. 金川铜镍硫化物矿床铂族元素的赋存状态及分布规律[J]. *地质与勘探*, 2000, 36(1): 26—28.  
Zhu Wenfeng, Liang Youbin. Occurrence state and distribution of platinum group elements in the Jinchuan Cu-Ni sulphide deposit[J]. *Geology and Prospecting*, 2000, 36(1): 26—28. (in Chinese with English abstract)
- [22] Capobianco C J, Drake M J. Partitioning of ruthenium, rhodium, palladium between spinel and silicate melt and implications for platinum-group element fractionation trends [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1990, 54: 869—874.
- [23] Puchtel I S, Humayun M. Platinum group element fractionation in komatiitic basalt lava lake[J]. *Geochim Cosmochim. Acta*, 2001, 65: 2979—2993.
- [24] Tatsumi Y, Oguri K, Shimoda G. The behaviour of platinum-group elements during magmatic differentiation in Hawaiian tholeiites[J]. *Geochemical Journal*, 1999, 33: 237—247.
- [25] 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.
- [26] Peck D C, Keays R R, Ford R J. Direct crystallization of refractory platinum—group element alloys from primitive magmas: evidence from Western Tasmania[J]. *Aus. J. Earth Sci.*, 1992, 39: 373—387.
- [27] Bacuta G C, Kay R W, Gibbs A, Lipin B R. Platinum-group element abundance and distribution in chromite deposits of the Acoje block, Zambales ophiolite complex, Philippines[J]. *J. Geochim. Explor.*, 1990, 37: 113—145.
- [28] Yang K, Thalhammer O A R, Secombe P K. Distribution of platinum-group elements in the Great serpentinite Belt of New South Wales, Eastern Australia[J]. *Mineral Petro.*, 1995, 54: 191—211.
- [29] Crocket J H, Macrae W E. Platinum-group element distribution in komatiitic and tholeiitic volcanic rocks from Munro Township, Ontario [J]. *Econ. Geol.*, 1986, 81: 1242—1251.
- [30] Keays R R, Ross J R, Woolrich P. Precious metals in volcanic peridotite-associated nickel sulfide deposits in Western Australia. II: Distribution within the ores and the host rocks for gold mineralization[J]. *Econ. Geol.*, 1981, 76: 1645—1674.
- [31] Fryer B J, Greenough J D. Evidence for mantle heterogeneity from platinum-group element abundances in Indian Ocean basalt[J]. *Canadian J. Earth Sci.*, 1992, 29: 2329—2340.
- [32] Barnes S J. Partitioning of the platinum group elements and gold between silicate and sulphide magmas in Munnis Munnis complex, Western Australia[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1993, 57: 1277—1290.
- [33] Gijbels R, Millard J H T, Desborough G A, Bartel A J. Osmium, ruthenium, iridium and uranium in silicates and chromite from the eastern Bushveld complex, South Africa[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1974, 38: 319—337.
- [34] Melcher F, Grum W, Simon G, Thalhammer T V, Stumpfl E F. Petrogenesis of the giant ophiolitic chromite deposits of Kempirsai, Kazakhstan: a study of solid and fluid inclusions in chromite[J]. *J. Petrol.*, 1997, 38: 1419—1458.
- [35] Barnes S J, Prichard C P. The behaviour of platinum-group elements during partial melting, crystal fractionation and sulphide segregation: A example from the Cape Smith Fold Belt, northern Quebec[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1993, 57: 79—87.

- [36] Chai G, Naldrett A J, Rucklidge J C. In situ quantitative analyses for PGE and Au in sulfide minerals of the Jinchuan Ni-Cu deposit by accelerator mass spectrometry[J]. *Can. Mineral.*, 1993, 31: 19–30.
- [37] Roeder P L, Jamieson H E. Composition of chromite and co-existing Pt-Fe alloy at magmatic temperatures[J]. *Aus. J. Earth Sci.*, 1992, 39: 419–426.
- [38] Pattou L, Lorand J P, Gros M. Non-chondritic platinum-group element ratios in the Earth's mantle[J]. *Nature*, 1996, 379: 712–715.
- [39] Luguet A, Alard O, Lorand J P, Pearson N J, Ryan C, O'Reilly S Y. Laser-ablation microprobe (LAM)-ICPMS unravels the highly siderophile element geochemistry of the oceanic mantle[J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2001, 189: 285–294.
- [40] 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.
- [41] Peach C L, Mathez E A. Constraints on the formation of platinum-group element deposits in igneous rocks[J]. *Econ. Geol.*, 1996, 91: 439–450.
- [42] Hertogen J, Janssen M-J, Palme H. Trace elements in ocean ridge basalt glasses: Implications for fractionations during mantle evolution and petrogenesis[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1980, 44: 2125–2143.
- [43] Hamlyn P R, Keays R R, Cameron W E, Crawford A J, Waldron H M. Precious metals in magnesian low-Ti lavas: Implications for metallogenesis and sulfur saturation in primary magmas[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1985, 49: 1797–1811.
- [44] Cuo J, Griffin W L, O'Reilly S Y. Geochemistry and origin of sulphide minerals in mantle xenoliths: Qilin, Southeastern China[J]. *J. Petrol.*, 1999, 40: 1125–1149.
- [45] Alard O, Griffin W L, Lorand J P, Jackson S E, O'Reilly S Y. Non-chondritic distribution of highly siderophile elements in mantle sulphides[J]. *Nature*, 2000, 407: 891–894.

### Progresses on Modes of Occurrences of Platinum-Group Elements in Mantle Derived Rocks

GUAN Tao<sup>1,2</sup>, HUANG Zhi-long<sup>1</sup>, XIE Li-hua<sup>1</sup>, XU Cheng<sup>1,2</sup>, LI Wen-bo<sup>1,2</sup>

1. *Open Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;*

2. *Postgraduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China*

**Abstract:** In this paper, we have summed up the advances on occurrences and distributions of platinum-group elements in mantle-derived rocks, and have given a commentary on them. Numerous experiments on partitioning coefficient and tests on separated sulfides show that platinum-group elements are prone to concentrate on sulfides and dominated by them, some oxides and silicates also can control distribution of platinum-group elements. Paragenesis of platinum-group minerals differ PGE minerals in these rocks and sulfide and alloy are the dominant. Whether platinum-group elements occur as discrete minerals or enter into the lattices of Fe-Ni-Cu sulfides in the form of isomorphism haven't been resolved in base metal sulfide. There are two different explanations about the relationship between IPGE and chromite or olivine and neither has enough evidences to prove that the other is wrong, although IPGE especially Pt, Pd are close associated with chromite. Such physical-chemical conditions as oxygen fugacity and sulfur fugacity play a important role in the occurrences of platinum-group elements in mantle derived rocks. The Os-Ir alloy inclusion in chromite is the product of exsolution from the chromite when temperature is on the subsolidus rather than crystalize with chromite from the early magma.

**Key words:** platinum-group elements; modes of occurrences; mantle-derived rocks; progresses