攀西地区峨眉山玄武岩的铂族元素地球化学特征

钟 宏[①] 朱维光[①] 漆 亮[②①] 周美夫[②] 宋谢炎[①] 张 贻[③]

(① 中国科学院地球化学研究所 矿床地球化学重点实验室, 贵阳 550002; ② 香港大学地球科学系, 香港;
③ 四川省地质矿产勘查局106地质队, 成都 611130. E-mail: zhonghong@vip.gyig.ac.cn)

摘要 攀西地区龙帚山和二滩玄武岩形成于较低程度地幔部分熔融条件(<7%), 部分熔融过程中 Ir, Ru 和 Rh 表现其相容性而 Pt 和 Pd 为不相容元素. 这些样品多含较高的铂族元素(PGE), 其 Pd/Ir 和 Cu/Pd 比值远高于原始地幔值. 部分熔融过程中有少量硫化物(约 0.007%)残留于地幔源区, 岩浆上升过程中则有部分岩浆达到硫饱和而分离出富集 PGE 的硫化物(约 0.020%~0.033%). Os, Ir 和 Pt 在结晶分异过程中形成铂族金属合金进入铬铁矿或硫化物, 导致 Pt 和 Pd 的解耦及 Ir 含量出现很大变化. 玄武质岩浆中熔离出的硫化物可能为邻近喷发通道的镁铁-超镁铁质岩体形成 Cu-Ni-PGE 矿床(化)提供重要的物质来源.

关键词 玄武岩 铂族元素(PGE) 硫化物 攀西地区

地幔柱以大规模幔源岩浆活动为特征, 成矿作用也以幔源岩浆矿床为主, 可形成具有重大资源意义的岩浆 Cu-Ni-PGE(铂族元素)矿床、V-Ti 磁铁矿矿床、铬铁矿矿床等, 如南非 Bushveld 超大型 PGE-Cr-Fe-V-Ti 矿床、俄罗斯 Noril'sk-Talnakh 超大型 Ni-Cu-PGE 矿床、澳大利亚 Kambalda 超大型 Ni-Cu 矿床等[1]. 这些矿床的形成均与溢流玄武岩密切相关, 多赋存于岩浆上升通道附近的镁铁-超镁铁质侵入体或科马提质火山岩中.

峨眉山玄武岩省是世界上几个主要大火成岩省之一, 近年来的研究表明其是晚古生代峨眉山地幔柱活动的产物[2~8]. 峨眉山大火成岩省中产出两类重要的地幔柱岩浆活动形成的矿床: 与镁铁-超镁铁质层状侵入体有关的 V-Ti 磁铁矿矿床[9~13]和与镁铁-超镁铁质岩有关的 Cu-Ni-PGE 矿床[14,15]. 在前人研究基础上[16~18], 随着 PGE 分析技术及重视程度的提高, 我们近年的研究进一步确认攀枝花-西昌(攀西)地区还存在与 V-Ti 磁铁矿有关的 PGE 矿床(化), 如新街和红格矿床[11,13]. 但是, 因很难获得高精度的玄武岩 PGE 含量或研究的峨眉山玄武岩清音电站剖面远离成矿区[19], 前人未能探讨峨眉山玄武岩与 PGE 成矿作用的成因联系. 鉴于攀西地区是最重要的与地幔柱有关矿床的产出地, 本文选择该区龙帚山和二滩玄武岩剖面的代表性样品, 用适于测定低含量 PGE 的同位素稀释法获得高精度的 PGE 数据, 探讨峨眉山玄武岩的 PGE 地球化学行为及其对攀西地区 PGE 成矿的制约机制.

1 地质背景

峨眉山玄武岩主要分布于云南、四川和贵州三省境内, 分布面积超过 25×10^4 km^2. 攀西裂谷位于扬子板块西缘康滇古陆块的北段. 该裂谷带北起西昌地区的冕宁, 南到攀枝花市以南的云南永仁, 主要受南北向的区域性深大断裂控制, 北窄南宽[20]. 在裂谷带内, 伴随峨眉山玄武岩的侵入岩体主要有含钒钛磁铁矿的攀枝花、红格、白马、太和、新街等镁铁-超镁铁质岩体和碱性正长岩体、A 型花岗岩等(图 1). 攀西地区由于受到地幔柱作用导致的地壳强烈抬升[7,8]及后期较强的构造剥蚀作用而出露较少的玄武岩, 龙帚山和二滩剖面为该区保存较好的典型剖面.

龙帚山玄武岩建造由四个喷发旋回组成, 各旋回底部有玄武质火山(集块)角砾岩、火山角砾凝灰岩. 自下而上: 第一旋回(P^1_{2e})主要为(橄)辉斑、杏仁状玄武岩夹致密状、斜斑玄武岩及玄武质火山角砾岩, 厚 0~1042 m; 第二旋回(P^2_{2e})主要由致密状、杏仁状(橄)辉斑玄武岩夹斜斑玄武岩组成, 总厚 752~1490 m; 第三旋回(P^3_{2e})主要是致密状、杏仁状斜斑玄武岩夹(橄)辉斑玄武岩、玄武质角砾(凝灰)岩及玄武质火山角砾岩-火山角砾凝灰岩, 厚 700~1560 m; 第四旋回主要由致密状、斜斑及杏仁状玄武岩和安山岩构成, 厚度大于 690 m[21].

二滩玄武岩包括两大喷发旋回: 下部每个韵律由苦橄质辉斑玄武岩→辉斑(橄榄)玄武岩→杏仁状中长玄武岩组成裂隙式溢流韵律; 上部由安粗玄武质-橄榄粗安质集块岩→杏仁状安粗安山岩→粗面岩组成中心式喷发韵律[10].

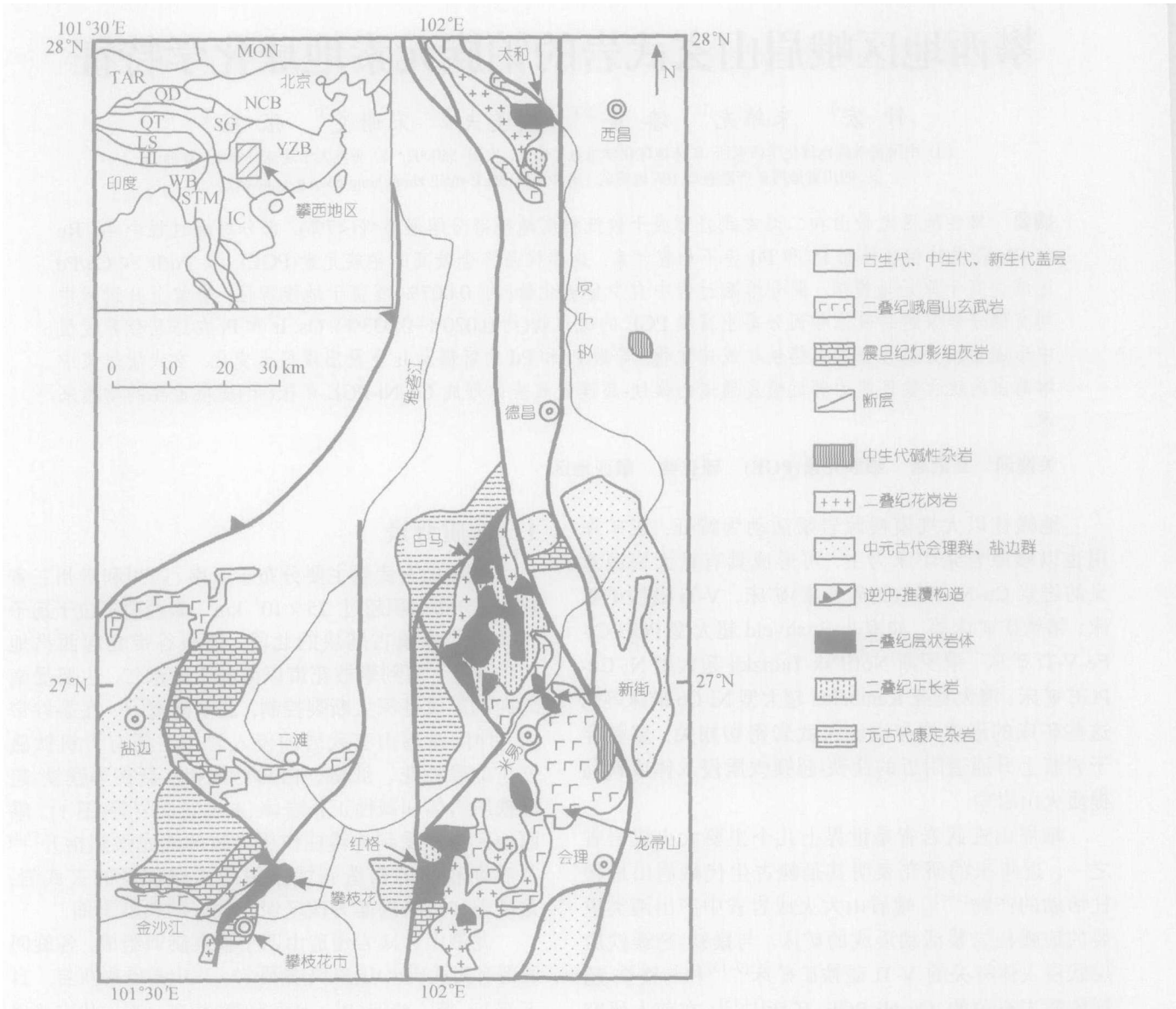


图 1 攀西地区晚古生代镁铁-超镁铁质层状岩体、峨眉山玄武岩、正长岩、花岗岩分布地质简图

(据文献[9]修改); 插图表示中国主要块体的分布, 阴影部分为攀西地区的相对位置(据文献[2]修改); 缩写: NCB-华北块体; YZB-扬子块体; SG-松潘-甘孜增生杂岩带; QT-羌塘; LS-拉萨; HI-喜马拉雅; TAR-塔里木; MON-蒙古; QD-柴达木; WB-缅甸西部; STM-掸-泰-马来; IC-印支

2 样品和分析方法

攀西地区赋存 V-Ti 磁铁矿矿床和 PG 人于邻近峨眉山玄武岩的第二旋回而未切穿该旋回[21], 因此本研究采集龙帚山玄武岩的第二旋回(自下而上为 LZB-07 至 LZB-01)和二滩玄武岩的下部旋回(自下而上为 EB-01 至 EB-06)的代表性样品及新街岩体的玄武岩围岩样品(XJK-4 和 XJK-5)用于探讨与层状岩体相关的玄武岩浆演化过程中的 PGE 地球化学 E 矿床(化)的新街、红格镁铁-超镁铁质层状岩体均侵行为.

本研究的主量元素分析在中国科学院地球化学研究所分析测试中心用湿化学方法完成, 分析精度优于 5%. 微量元素分析在香港大学地球科学系用 VG PQ Elemental Excell 等离子质谱测定, 分析精度优于 5%. 为降低 PGE 分析的空白值及保证结果的代表性, 我们采用改进的 Carius tube 方法, 将样品量增加到 10 g, 溶解温度提高到 300℃, 详细的分析方法描述见漆亮[22]. PGE前处理过程在香港大学地球科学系完成并用前述等离子质谱测定 PGE 含量. 本次分析的 Ir, Ru 和 Rh 的空白值小于 0.003 ng/g, Pt, Pd 的

空白值小于 0.02 ng/g, Ir, Ru 和 Rh 分析精度优于 5%, Pt 和 Pd 分析精度优于 10%. 上述各项分析结果列于表 1.

3 分析结果

由表 1 可见, 本次研究的玄武岩样品均以高 TiO_2 含量(>2.5%)和 Ti/Y 比值(578~1220)为特征, 属于高钛玄武岩[3]. 龙帚山玄武岩的 TiO_2 含量明显高于二滩玄武岩. 龙帚山和二滩剖面底部的样品的 MgO 含量较高, 且 MgO 含量受岩性控制, 由苦橄质玄武岩到(橄)辉斑玄武岩、致密状玄武岩、斜斑玄武岩依次降低. 两剖面玄武岩的 Cr, Ni 与 MgO 呈明显正相关关系. 龙帚山玄武岩第二旋回底部样品(LZB-06, 07)具较低的不相容元素含量, 明显低于上部样品.在原始地幔标准化蛛网图上[23], 上部样品以显著的 Sr 亏损和 Ti 富集为特征(图 2(a)). 近于旋回顶部的样品 LZB-01 显示与底部样品相似的主量、微量元素特征. 二滩剖面的大多数样品以较明显的 Sr 亏损和 Ti 富集为特征(除 EB-03 含较多斜长石而显示 Sr 正异常外). 该剖面底部的苦橄质玄武岩还表现为明显的 Th-U 正异常(图 2(b)). 新街玄武岩的主量和微量元素特征与龙帚山剖面底部的玄武岩类似(图 2(a), 表 1).

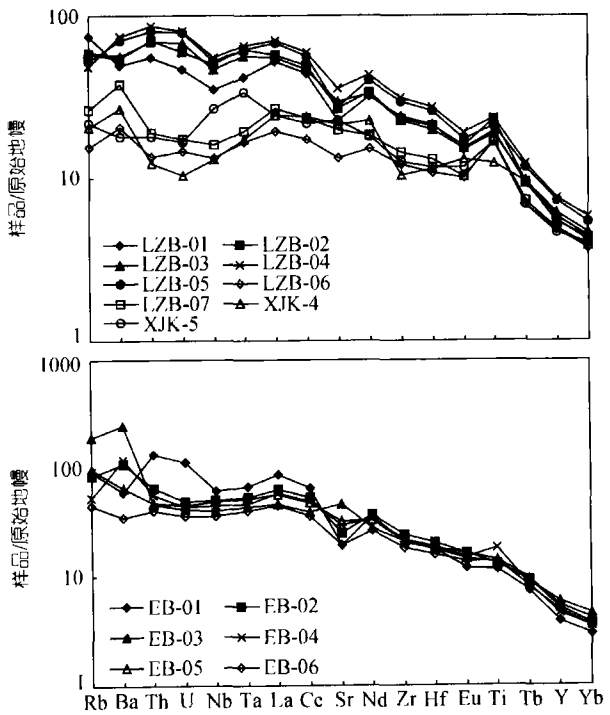


图 2　龙帚山、二滩、新街玄武岩的原始地幔标准化微量元素蛛网图

(a) 龙帚山、新街; (b) 二滩; 原始地幔值[23]

龙帚山玄武岩的 PGE 含量变化很大, Ir 0.012~1.06 ng/g, Ru 0.016~0.676 ng/g, Rh 0.013~3.04 ng/g, Pt 0.176~14.4 ng/g, Pd 1.38~12.5 ng/g. 近于旋回顶部的样品 LZB-01 的 Ir, Ru 和 Rh 含量极低与上部样品相似而 Pt 和 Pd 含量较高近于下部样品, 这可能是该旋回的岩浆与新注入的岩浆发生混合而导致主量、微量元素特征与 PGE 分布特征的解耦; 二滩玄武岩的 PGE 含量也出现较大变化, 但相对于龙帚山玄武岩范围更小, Ir 0.087~1.16 ng/g, Ru 0.055~1.92 ng/g, Rh 0.085~0.660 ng/g, Pt 2.15~15.7 ng/g, Pd 1.98~12.6 ng/g (表 1). 龙帚山和二滩玄武岩中均出现 Pt, Pd 含量相对于原始地幔[24]明显亏损的样品(LZB-02, LZB-03, EB-03), 与新街玄武岩的特征相似(XJK-4, XJK-5), 这些样品位于相应旋回的中下部(表 1). 龙帚山和二滩玄武岩的 Ir 与 MgO, Ni 和 Cr 含量呈明显正相关, Pt 与 MgO 显示正相关, Pd, Cu/Pd 则表现为与 MgO 的负相关(图 3, 4(a)), Rh 与 MgO 无明显相关关系(图 3)而 Rh/Ir 与 MgO 呈负相关(图 4(b)). 龙帚山、二滩和新街玄武岩的 Pt/Pd 比值变化范围很大(0.11~ 3.97), 大多数样品的 Pt/Pd 比值随 MgO 含量的降低而降低(图 4(c)).

本研究所有样品均显示相似的原始地幔[24]标准化 PGE 配分曲线, 即 Pt, Pd 相对于 Ir, Ru, Rh 明显富集. 龙帚山和二滩玄武岩中 PGE 显著亏损的样品与邻近新街 V-Ti-Fe-PGE 矿床的玄武岩配分曲线型式一致(图 5). 在硫不饱和的分异条件下, Pd 为不相容元素而 Ir 为相容元素, 因此 Pd/Ir 比值可用于判断 PGE 的分异程度. 龙帚山、二滩和新街玄武岩的 Pd/Ir 比值都出现极大变化, 分别为 9.7~812, 5.16~94.3, 4.67~396, 总体上是自旋回下部往上增大(表 1).

4 讨论

4.1 地幔部分熔融

高 MgO(>8%), Cr 和 Ni 含量的苦橄质、橄辉斑玄武岩更为接近地幔部分熔融的原始熔体, 因此可以通过这些样品来讨论部分熔融过程对 PGE 地球化学行为的影响.

龙帚山和二滩的苦橄质、橄辉斑玄武岩(LZB-01, 06, 07 和 EB-01, 04, 06)的 PGE 地幔标准化曲线较其他样品平坦, 能较好地反映地幔源区的 PGE 地球化学特征(图 5). 这些样品的 Pd/Ir 比值为 5.16~32.3, 远高于原始地幔值(Pd/Ir 为 1)[24], 而与西伯利亚、格陵兰和南部非洲等地的大陆溢流玄武岩的值接近[25~28]. 这表明峨眉山玄武岩的 Ir, Ru, Rh 已与 Pt, Pd 发生分

表1 龙帚山、二滩和新街玄武岩的主量(%)、微量元素($\mu g \cdot g^{-1}$)及铂族元素($ng \cdot g^{-1}$)组成

	LZB-01	LZB-02	LZB-03	LZB-04	LZB-05	LZB-06	LZB-07	EB-01	EB-02	EB-03	EB-04	EB-05	EB-06	XJK-4	XJK-5
岩性	辉斑玄武岩	致密状玄武岩	致密状玄武岩	斜斑玄武岩	斜斑玄武岩	(橄)辉斑玄武岩	辉斑玄武岩	苦橄质玄武岩	杏仁状玄武岩	斜斑玄武岩	(橄)辉斑玄武岩	致密状玄武岩	(橄)辉斑玄武岩	(橄)辉斑玄武岩	(橄)辉斑玄武岩
SiO_2	49.18	45.88	49.93	51.07	47.72	47.46	46.29	44.96	49.47	48.94	47.63	49.52	46.74	43.44	46.65
TiO_2	4.08	5.00	4.17	5.08	4.53	3.67	3.58	2.50	2.83	2.92	4.00	3.08	3.00	2.67	3.58
Al_2O_3	13.13	15.91	12.38	15.66	14.90	13.39	15.66	9.83	13.89	17.43	15.16	15.75	13.92	13.64	15.91
Fe_2O_3	1.43	1.70	1.46	1.96	1.89	1.96	2.00	1.92	2.60	1.61	1.85	2.33	2.60	4.76	3.46
FeO	7.61	7.70	7.70	7.00	7.65	7.01	7.39	6.05	7.05	7.60	7.35	7.60	6.18	7.36	7.00
MnO	0.17	0.25	0.16	0.16	0.16	0.18	0.17	0.17	0.08	0.15	0.17	0.14	0.15	0.18	0.19
MgO	6.62	6.14	5.76	4.18	4.63	9.71	7.20	15.49	6.75	4.59	8.33	5.98	8.44	7.55	7.29
CaO	9.84	10.09	9.93	8.54	8.66	10.36	10.97	9.69	8.94	8.39	8.89	9.35	13.40	13.89	10.44
Na_2O	1.42	2.17	2.30	2.62	3.16	1.86	2.48	0.89	2.70	2.51	2.62	2.13	1.54	1.94	2.22
K_2O	1.32	1.02	0.95	1.07	1.15	0.22	0.35	0.74	2.09	2.22	1.19	1.21	0.53	0.30	0.29
P_2O_5	0.63	0.48	0.55	0.33	0.65	0.55	0.40	0.54	0.55	0.37	0.41	0.40	0.65	0.31	0.43
LOI	3.91	3.17	4.15	2.05	4.53	3.23	2.93	6.79	2.50	2.75	1.84	1.98	2.50	3.60	1.99
总量	99.34	99.51	99.44	99.72	99.63	99.60	99.42	99.57	99.45	99.48	99.44	99.47	99.65	99.64	99.45
Ir	0.012	0.019	0.013	0.101	0.138	1.06	0.957	1.16	0.390	0.102	0.501	0.087	0.288	0.027	0.207
Ru	0.016	0.017	0.039	0.221	0.252	0.676	0.363	1.92	0.229	0.036	0.236	0.055	0.107	0.056	0.163
Rh	0.064	0.013	0.017	0.282	0.276	3.04	0.717	0.660	0.465	0.085	0.529	0.257	0.456	0.048	0.199
Pt	14.2	0.330	0.176	6.09	6.63	14.4	12.2	12.6	10.3	2.15	14.9	10.3	15.7	1.20	3.84
Pd	9.67	1.78	1.38	11.9	10.8	12.5	9.28	5.99	12.6	1.98	9.49	8.20	9.27	10.7	0.967
Cr	238.9	77.5	71.7	138.8	151.7	892.0	299.6	1505.9	366.4	54.7	482.4	100.7	634.4	36.8	37.2
Ni	129.2	7.9	5.0	81.0	79.9	306.6	158.3	715.2	112.1	47.3	151.4	53.5	153.6	64.1	22.6
Cu	152.3	17.7	12.4	100.1	269.0	175.0	132.6	84.2	114.3	97.9	126.3	123.1	43.3	61.6	22.5
Rb	47.3	36.7	37.2	30.5	33.1	9.8	16.7	57.8	53.1	118.7	33.8	61.5	28.9	13.0	13.8
Ba	338.3	375.4	387.3	512.2	484.8	142.9	261.8	412.2	755.0	1698	815.2	459.2	243.4	186.0	126.3
Sr	474.3	563.5	617.3	749.3	573.5	279.5	412.7	403.2	519.9	979.8	623.5	683.3	402.9	449.2	478.4
Y	26.5	24.6	24.7	34.4	32.7	21.8	22.1	17.6	23.1	26.9	21.1	24.7	22.0	27.7	20.8
Zr	267.8	259.1	251.4	346.4	327.9	136.2	160.0	226.8	272.4	234.1	240.8	236.9	204.4	116.2	139.9
Hf	6.57	6.42	6.12	8.42	7.88	3.36	4.00	5.51	6.40	5.52	5.74	5.58	4.88	3.55	3.62
Nb	24.69	35.74	33.11	39.04	36.99	9.52	11.43	43.34	36.21	28.68	31.96	34.95	25.79	9.20	18.97
Ta	1.68	2.51	2.28	2.63	2.53	0.68	0.80	2.74	2.21	1.80	1.91	2.15	1.66	0.71	1.37
Th	4.66	5.95	5.87	7.35	6.81	1.15	1.61	11.31	5.46	3.89	4.74	4.02	3.45	1.04	1.53
U	0.98	1.24	1.41	1.67	1.65	0.30	0.36	2.34	1.03	0.86	0.92	0.94	0.76	0.22	0.35
La	35.4	39.0	37.5	48.4	46.5	13.4	18.4	58.5	43.7	32.2	40.3	39.0	30.5	16.7	16.8
Ce	77.4	86.2	82.2	104.8	98.1	30.7	41.5	116.7	95.1	69.1	87.0	83.8	64.6	42.7	38.8
Pr	10.1	11.1	10.9	13.8	13.1	4.5	5.6	13.5	12.3	8.9	11.1	11.0	8.4	6.4	5.4
Nd	43.0	45.7	44.9	58.0	53.5	20.6	24.7	49.1	49.7	37.8	45.5	45.2	35.5	30.4	24.2
Sm	8.85	9.11	8.89	11.60	10.90	5.04	5.73	7.91	9.66	7.96	8.79	8.94	7.50	7.50	5.65
Eu	2.49	2.62	2.55	3.20	2.93	1.69	1.73	2.00	2.75	2.43	2.52	2.76	2.29	2.19	1.94
Gd	7.28	7.28	7.21	9.31	8.92	4.61	5.10	6.29	7.42	6.76	6.85	7.41	6.07	6.44	4.87
Tb	1.05	1.02	1.00	1.34	1.25	0.75	0.79	0.80	1.00	0.98	0.89	1.03	0.88	1.03	0.75
Dy	5.73	5.44	5.32	7.25	6.79	4.46	4.54	3.98	5.15	5.42	4.68	5.41	4.78	5.86	4.33
Ho	1.02	0.96	0.95	1.35	1.24	0.83	0.85	0.70	0.89	1.01	0.82	0.94	0.84	1.10	0.81
Er	2.75	2.66	2.59	3.64	3.50	2.30	2.35	1.84	2.43	2.79	2.23	2.56	2.28	2.93	2.29
Tm	0.35	0.34	0.34	0.46	0.44	0.30	0.30	0.22	0.31	0.37	0.27	0.33	0.28	0.37	0.30
Yb	2.17	2.10	2.05	2.83	2.67	1.82	1.88	1.45	1.79	2.29	1.68	2.03	1.72	2.29	1.94
Lu	0.31	0.30	0.30	0.41	0.38	0.26	0.28	0.19	0.26	0.33	0.23	0.28	0.24	0.34	0.27
Ti/Y	922	1220	1012	885	830	1007	972	851	733	650	1137	748	819	578	1031
Cu/Pd	15746	9936	8964	8434	24967	13997	14288	14054	9096	49347	13312	15008	4667	5777	23234
Pd/Ir	812	92.2	102	117	78.1	11.8	9.70	5.16	32.2	19.5	18.9	94.3	32.3	396	4.67
Rh/Ir	5.38	0.68	1.25	2.79	2.00	2.88	0.75	0.57	1.19	0.84	1.06	2.96	1.59	1.78	0.96
Pt/Pd	1.47	0.19	0.13	0.51	0.62	1.15	1.32	2.10	0.82	1.08	1.57	1.25	1.69	0.11	3.97

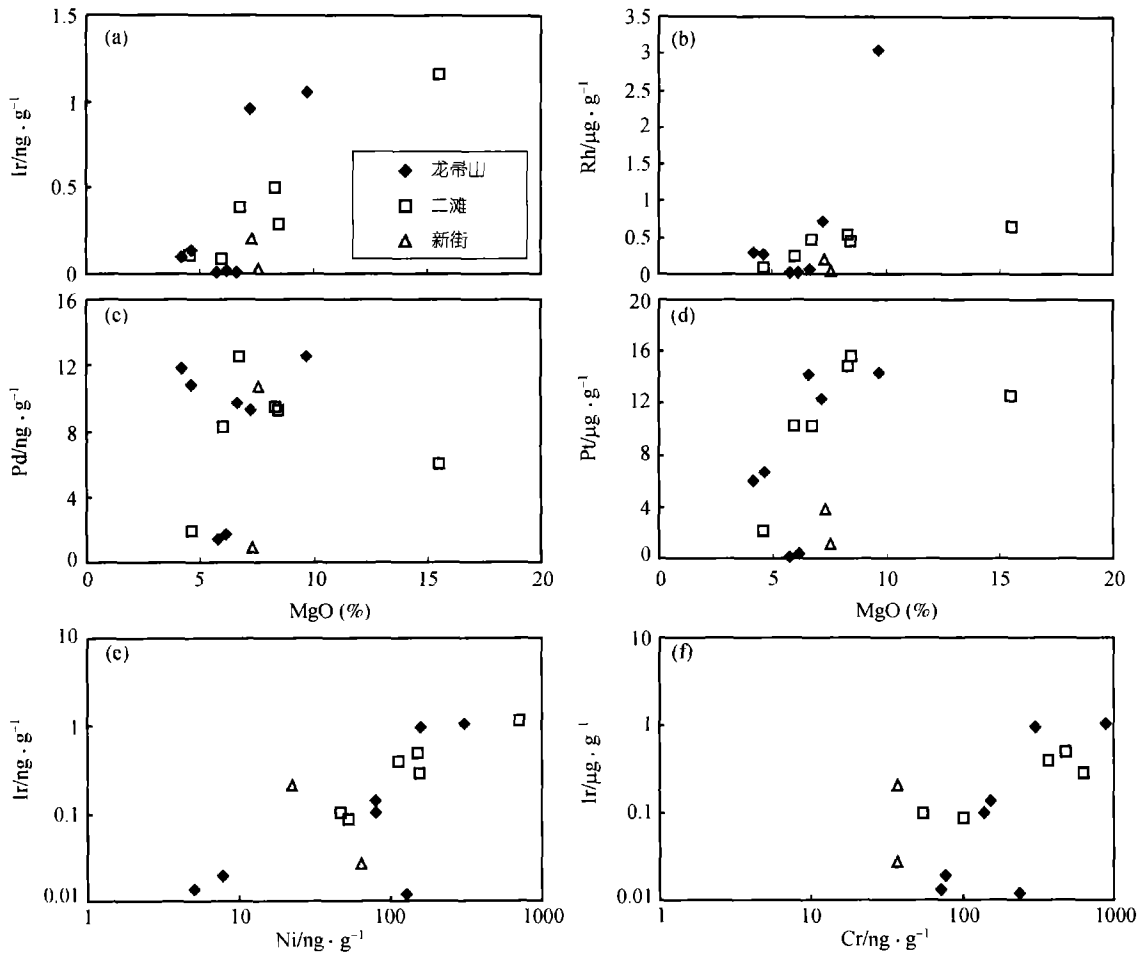


图 3　龙帚山、二滩、新街玄武岩的 Ir, Rh, Pd, Pt 与 MgO 相关关系及 Ir 与 Ni, Cr 相关关系图

异. PGE 为高度亲硫元素, 因此硫化物的存在与否是控制地幔和玄武岩中 PGE 含量的首要因素. Pd 在硫化物中的分配系数远大于 Cu 且 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具有重要意义. 上述高镁玄武岩的 Cu/Pd 比值(除 EB-06 外)远高于地幔值, 表明有少量硫化物残留于地幔源区或岩浆上升过程中发生过硫化物熔离[29]. 已有研究认为, 地幔中硫化物只在高程度部分熔融(>25%)条件下才可能完全溶解进入熔体[28]. Xu 等认为低钛峨眉山玄武岩形成时的最高部分熔融程度为 16%, 而高钛玄武岩则形成于熔融程度较低的地幔源区[3]. 本次研究涉及的样品均为高钛玄武岩, 因此可以确定部分熔融过程中有少量硫化物残留于地幔. 高镁玄武岩的 Pt, Pd 含量较高则是由于溶解的地幔硫化物中所含 PGE 进入熔体而致.

假定经历的是平衡熔融过程, 计算所获 PGE 在地幔残留物中的总分配系数可用于确定部分熔融过程中 PGE 的行为. 我们运用下述公式 $D_i = (C_{s,i}/C_{l,i}-F)/(1-F)$可得到分配系数[30], 其中 D_i 为总分配系数, $C_{s,i}$ 为元素 i 在源区中的含量, $C_{l,i}$ 为元素 i 在熔体中的含量, F 为部分熔融程度(据 $Zr_{地幔}/Zr_{玄武岩}$和 $Ti_{地幔}/Ti_{玄武岩}$的平均值估算). 计算过程中以原始地幔值代表源区初始含量, 分异程度最低的苦橄质玄武岩含量代表熔体中初始含量, 所得结果列于表 2. 由表 2 可见, Ir, Ru 和 Rh 的总分配系数约为 2.5~4.0, Pt 和 Pd 约为 0.63~0.67, 与 Barnes 和 Picard 的结果[30]相似. 这表明部分熔融过程中 Ir, Ru 和 Rh 的相容性远高于 Pt 和 Pd, 而 Pt 和 Pd 的不相容行为显示形成玄武岩的初始熔体未达到 S 饱和. 我们估算得到较低的部分熔融程度(约 7%), 也进一步证实地幔残留物中有少量硫化物存在. 假定 Pd 总分配系数完全由残留物中的

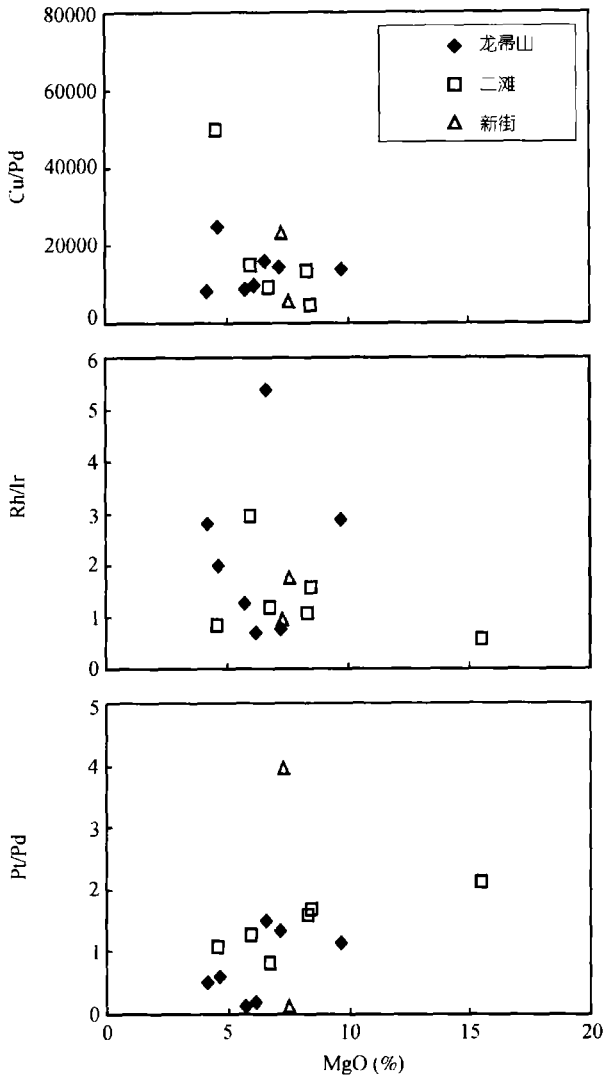


图 4 龙帚山、二滩、新街玄武岩的 Cu/Pd, Rh/Ir, Pt/Pd 与 MgO 相关关系图

硫化物控制，且 $D^{Pd}_{sul/sil}$(Pd 在硫化物和硅酸盐熔体之间的分配系数) = 10,000，则有约 0.007%(质量分数，下同)的硫化物残留于地幔.

4.2 结晶分异作用

由图 3 可见，龙帚山和二滩玄武岩的 Ir 随 MgO, Ni 和 Cr 含量的降低而降低，表明 Ir 在岩浆结晶分异过程中表现出相容元素行为，与世界上其他地区的玄武质岩石特征相似[25~28,30]. 众多的研究认为，玄武岩中 Os, Ir 和 Ru 的地球化学行为受铂族元素合金[29,31]、铬铁矿[31,32]或硫化物[25]等矿物相的控制. 本研究中 Ir 含量变化范围很大(0.012~1.16 ng/g)，显然不能仅用岩浆分异过程中 Ir 的相容性差异来解释，而可能是由于富 Ir 矿物相(如硫化物、铂族矿物或铬铁矿)的结晶分离作用引起. Pt 和 Pd 在龙帚山和二滩玄武岩中既表现出相似性，又与 MgO 呈相反的相关趋势(图 3)，表明其在岩浆结晶分异过程中又具有独特的地球化学行为. 大多数玄武岩的 Pt + Pd 含量较高，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. 两个剖面中越接近原始岩浆成分的玄武岩的 Pt/Pd 比值越高，该比值总体上自下而上降低，说明结晶分异过程中 Pt 相对于 Pd 体现出更高的相容性. Pt, Pd 的解耦作用可能与 Os, Ir, Pt 等重铂族元素

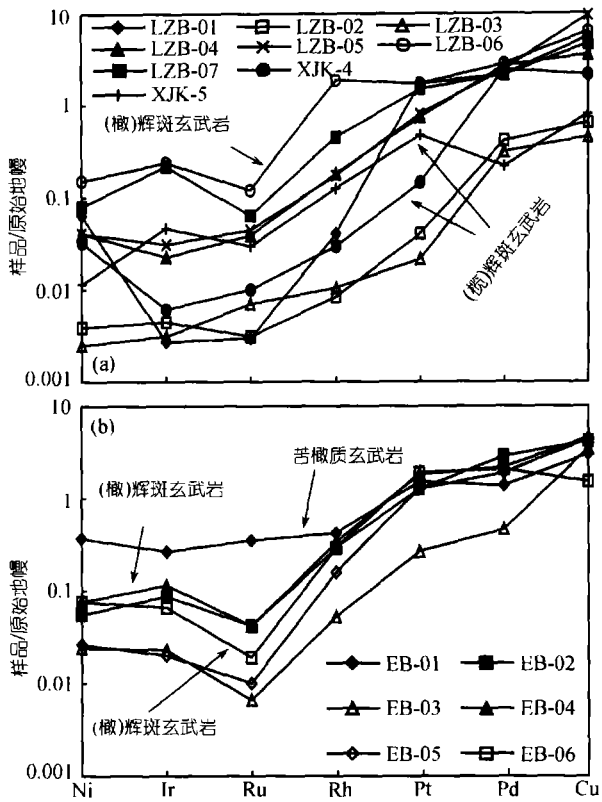


图 5 龙帚山、二滩、新街玄武岩的原始地幔标准化 PGE, Ni, Cu 配分模式

(a) 龙帚山、新街; (b) 二滩; 原始地幔 PGE 值[24], Ni, Cu 据文献[23]

表 2 龙帚山、二滩玄武岩源区部分熔融过程中 PGE 总分配系数 a)

	Ir	Ru	Rh	Pt	Pd	Cu	Zr	Ti	F
D	4.0	3.1	2.5	0.63	0.67	0.28			0.068
地幔值	4.4	5.6	1.6	8.3	4.4	28	11.2	1300	

a) D: 分配系数; $F=(Zr_{地幔}/Zr_{玄武岩}+Ti_{地幔}/Ti_{玄武岩})/2$. 地幔 Ir, Ru, Rh, Pt 和 Pd 值引自 Barnes 等[24], Cu, Zr 和 Ti 值引自 Sun 和 McDonough[23]

更易形成合金进入铬铁矿或硫化物等有关[33]，与前述的控制 Ir 分布的矿物相相似.

岩浆分异过程中 Pt, Pd 的地球化学行为主要受其在硅酸盐、氧化物、金属及硫化物相中的溶解能力制约. Keays 指出硫化物饱和与否是最为关键的制约因素[29]. Cu/Pd 比值是判断岩浆中硫是否达到饱和的有力工具[25]. 硫不饱和熔体中Cu和Pd均表现出不相容行为，原始岩浆的 Cu/Pd 比值应接近地幔值，即约为 6300[24]；而硫化物饱和熔体中的 Cu/Pd 比值则大于地幔值.

龙帚山和二滩玄武岩的 Cu/Pd 比值大多远大于6300(除 EB-06 外)，显示硫化物残留于源区或岩浆上升过程中硫化物熔离作用的影响. 前述讨论已证实大多数样品的高 Cu/Pd 比值是由于少量硫化物残留于源区所致. 然而，龙帚山和二滩玄武岩中少数样品(LZB-02, LZB-03 和 EB-03)和新街玄武岩出现明显 Pt 和Pd亏损，且其Cu/Pd比值多大于地幔值，则显示其母岩浆上升过程已发生硫化物熔离. 我们可用下述平衡分异公式 $C_F/C_L = 1/[1+X(D-1)/100]$来计算硫化物熔离过程中产生的硫化物含量[34]，其中 C_F 为分异岩浆中元素含量，C_L 为初始岩浆中元素含量，D 为元素在硫化物和硅酸盐熔体中的分配系数，X 为熔离产生的硫化物重量百分比. 我们以 Pd 为代表，假定 D = 10000，以苦橄质玄武岩(EB-01)成分代表初始岩浆成分，所获结果显示有约 0.020%~0.033%的硫化物从上述样品(LZB-02, LZB-03 和 EB-03)的母岩浆中熔离出来. 实验证明，硅酸盐熔体中的 FeO 含量是影响硫化物溶解度最重要的控制因素，二者呈明显正相关关系[35]. 攀西地区产出大规模的钒钛磁铁矿[9~13]及龙帚山的部分岩浆经历了地壳混染作用[36]，都表明该区玄武质岩浆体系的氧逸度较高. 随分异结晶作用的进行，氧逸度逐渐升高最终导致 Fe-Ti 氧化物晶出，岩浆中硫的溶解度因此随之不断降低并使硫达到饱和而形成硫化物. 岩浆中的大多数 PGE 会进入这些硫化物而导致残余岩浆出现 PGE 亏损.

4.3 硫化物熔离与岩浆硫化物成矿作用

前述讨论证实，龙帚山和二滩玄武岩的少数样品在其岩浆上升过程中曾达到硫化物饱和，这部分硫化物有可能沉淀在岩浆通道附近而使结晶形成的玄武岩亏损 PGE. 这与新街 V-Ti-Fe-PGE 矿床的玄武岩围岩出现PGE亏损具有相似性(表1，图5). 新街和红格镁铁-超镁铁质岩体沿区域性大断裂展布、位于攀西地区厚度最大的龙帚山玄武岩附近，且产出与钒钛磁铁矿矿床共生的 PGE 矿床(化)，表明二者有密切成因联系[11,13,17]. 西伯利亚大火成岩省中的 Noril'sk-Talnakh 超大型 Ni-Cu-PGE 矿床的 PGE, Cu, Ni 已被证实主要来源于这些元素亏损的玄武岩层位[25]，赋存矿床的岩体即为大量玄武质岩浆上升的通道.

本研究可以为在攀西地区寻找 Cu-Ni-PGE 矿床提供有益的启示，即如果玄武岩中出现大规模 PGE, Cu 和 Ni 亏损，且富含这些成矿物质的硫化物又能进入镁铁-超镁铁质岩体并聚集在一定部位，则可以形成较大规模的 Cu-Ni-PGE 矿床. 攀西地区有许多沿区域性断裂分布的镁铁-超镁铁质岩体，如能对其邻近玄武岩进行更详细的 PGE 地球化学特征研究，将为客观评价这些岩体的 Cu-Ni-PGE 找矿远景提供可靠依据.

5 结论

本研究可以得到下列认识:

(ⅰ) 模拟计算表明，龙帚山和二滩玄武岩形成于较低部分熔融条件(<7%)，部分熔融过程中 Ir, Ru 和 Rh 表现出相容行为而 Pt, Pd 表现出不相容行为.

(ⅱ) 两剖面玄武岩的 PGE 含量总体上较高，仅有少数样品相对于原始地幔出现显著亏损；绝大多数样品的 Cu/Pd 比值远高于原始地幔值，表明其受到与硫化物作用的影响. Pt, Pd 不亏损样品的高 Cu/Pd 比值是由于有少量硫化物(约 0.007%)残留于地幔源区引起；而 Pt, Pd 亏损的样品则是岩浆上升过程中有少量硫化物(约 0.020%~0.033%)熔离出来所致.

(ⅲ) 玄武岩的 Pt, Pd 出现解耦作用、Ir 含量变化大，与 Os, Ir, Pt 等元素更易于形成合金进入铬铁矿或硫化物有关.

(ⅳ) 攀西地区赋存 Cu-Ni-PGE 矿床(化)的镁铁-超镁铁质岩体位于玄武岩浆上升通道附近，玄武岩中富集 PGE 的硫化物进入岩体可能是提供成矿物质的重要途径.

致谢 感谢审稿专家提出的建设性意见. 本工作受国家自然科学基金项目(批准号: 40473025)、中国科学院“百人计划”项目和中国科学院知识创新工程方向性项目(批准号: KZCX3-SW-125)资助.

参 考 文 献

1 Pirajno F. Hotspots and mantle plumes: global intraplate tectonics, magmatism and ore deposits. Miner Petrol, 2004, 82: 183－216

2 Chung S L, Jahn B M. Plume-lithosphere interaction in generation of the Emeishan flood basalts at the Permian-Triassic boundary. Geology, 1995, 23: 889－892

3 Xu Y G, Chung S L, Jahn B M, et al. Petrologic and geochemical constraints on the petrogenesis of Permian-Triassic Emeishan flood basalts in southwestern China. Lithos, 2001, 58: 145－168

4 Song X Y, Zhou M F, Hou Z Q, et al. Geochemical constraints on the mantle source of the upper Permian Emeishan continental flood basalts, southwestern China. Int Geol Rev, 2001, 43: 213－225

5 Zhou M F, Malpas J, Song X Y, et al. A temporal link between the Emeishan large igneous province (SW China) and the end-Guadalupian mass extinction. Earth Planet Sci Lett, 2002, 196: 113－122

6 Zhang Z C, Wang F S. Geochemistry of two types of basalts of the Emeishan basaltic Province: Evidence for mantle plume-lithosphere interaction. Acta Geol Sin, 2002, 76(2): 138－147

7 He B, Xu Y G, Chung S L, et al. Sedimentary evidence for rapid, kilometer-scale crustal doming prior to the eruption of the Emeishan flood basalts. Earth Planet Sci Lett, 2003, 213: 391－405

8 Xu Y G, He B, Chung S L, et al. Geologic, geochemical, and geophysical consequences of plume involvement in the Emeishan flood-basalt province. Geology, 2004, 32: 917－920

9 刘秋, 沈发奎, 张光宗. 攀西地区层状侵入体. 见: 张云湘主编. 中国攀西裂谷文集(1). 北京: 地质出版社, 1985. 85－118

10 张云湘, 骆耀南, 杨崇喜, 等. 攀西裂谷. 北京: 地质出版社, 1988. 325

11 Zhong H, Zhou X H, Zhou M F, et al. Platinum-group element geochemistry of the Hongge Fe-V-Ti deposit in the Pan-Xi area, southwestern China. Miner Depos, 2002, 37: 226－239

12 Zhong H, Yao Y, Hu S F, et al. Trace-element and Sr-Nd isotopic geochemistry of the PGE-bearing Hongge layered intrusion, southwestern China. Int Geol Rev, 2003, 45: 371－382

13 Zhong H, Yao Y, Prevec S A, et al. Trace-element and Sr-Nd isotopic geochemistry of the PGE-bearing Xinjie layered intrusion in SW China. Chem Geol, 2004, 203: 237－252

14 Song X Y, Zhou M F, Cao Z M, et al. Ni-Cu-(PGE) magmatic sulfide deposits in the Yangliuping area, Permian Emeishan igneous province, SW China. Miner Depos, 2003, 38: 831－843

15 陶琰, 罗泰义, 高振敏, 等. 西南暗色岩铜镍硫化物矿化岩体与峨眉山玄武岩的关系-以云南金宝山岩体为例. 地质论评, 2004, 50(1): 9－15

16 骆耀南. 攀枝花地区辛阶含钛铬铁矿的层状超镁铁-镁铁岩岩体的矿化特征. 地球化学, 1981, (1): 66－74

17 张成江, 汪云亮, 李晓林, 等. 新街镁铁-超镁铁侵入体的铂族元素地球化学特征. 地球化学, 1998, 27(5): 458－466

18 梁有彬, 刘国有, 宋国仁, 等. 中国铂族元素矿床. 北京: 冶金工业出版社, 1998. 185

19 张成江, 李晓林. 峨眉山玄武岩的铂族元素地球化学特征. 岩石学报, 1998, 14(3): 299－304

20 从柏林主编. 攀西古裂谷的形成与演化. 北京: 科学出版社, 1988. 424

21 四川省地质矿产局. 1:5万区域地质调查报告(米易幅). 1995

22 漆亮. 改进的 Carius tube 溶样等离子体质谱法测定峨眉山玄武岩中的 Re, Os 和 PGE 及其应用. 矿物岩石地球化学通报, 2004, 23(增刊): 187

23 Sun S S, McDonough W F. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. In: Saunders A D, Norry M J, eds. Magmatism in the ocean basins. London: Geological Society Special Publication, 1989. 313－345

24 Barnes S J, Boyd R, Korneliussen A, et al. The use of mantle normalization and metal ratios in discriminating between the effects of partial melting, crystal fractionation and sulfide segregation on platinum-group elements, gold, nickel and copper: examples from Norway. In: Prichard H M, Potts P J, Bowles J F W, et al. eds. Geo-platinum 87. London: Elsevier, 1988. 113－143

25 Brügmann G E, Naldrett A J, Asif M, et al. Siderophile and chalcophile metals as tracers of the evolution of the Siberian Traps in the Noril'sk region, Russia. Geochim Cosmochim Acta, 1993, 57: 2001－2018

26 Philipp H, Eckhardt J D, Puchelt H. Platinum-group elements (PGE) in basalts of the seaward-dipping reflector sequence, SE Greenland coast. J Petrol, 2001, 42: 407－432

27 Momme P, Tegner C, Brooks C K, et al. The behaviour of platinum-group elements in basalts from the East Greenland rifted margin. Contrib Mineral Petrol, 2002, 143: 133－153

28 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. Contrib Mineral Petrol, 2003, 146: 44－61

29 Keays R R. The role of komatiitic and picritic magmatism and S-saturation in the formation of the ore deposits. Lithos, 1995, 34: 1－18

30 Barnes S J, Picard C P. The behavior of platinum-group elements during partial melting, crystal fractionation, and sulphide segregation: an example from the Cape Smith fold belt, northern Quebec. Geochim Cosmochim Acta, 1993, 57: 79－87

31 Rehkämper M, Halliday A N, Fitton J G, et al. 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, 1999, 63: 3915－3934

32 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 melt. Chem Geol, 1994, 113: 23－43

33 Tredoux M, Lindsay N M, Davies G, et al. The fractionation of platinum-group elements in magmatic systems, with the suggestion of a novel causal mechanism. S Afr J Geol, 1995, 98: 157－167

34 Barnes S J, Couture J F, Sawyer E W, et al. Nickel-copper occurrences in the Belleterre-Angliers Belt of the Pontiac Subprovince and the use of Cu-Pd ratios in interpreting platinum-group element distributions. Econ Geol, 1993, 88: 1402－1418

35 Haughton D R, Roedder P L, Skinner B J. Solubility of sulfur in mafic magmas. Econ Geol, 1974, 69: 451－467

36 徐义刚, 梅厚钧, 许继锋, 等. 峨眉山大火成岩省中两类岩浆分异趋势及其成因. 科学通报, 2003, 48(4): 383－387

(2005-10-14 收稿, 2005-12-20 接受)