

# 地幔岩包体中金富集规律 ——以中国东部地幔岩包体为例

张维萍<sup>1,2</sup>, 赫 英<sup>1</sup>, 岳可芬<sup>1,2</sup>

(1. 西北大学 大陆动力学国家重点实验室, 陕西 西安 710069; 2. 西北大学 化学系, 陕西 西安 710069)

**摘要:** 采集中国东部玄武岩中橄榄岩包体 27 件, 测定了其主量元素氧化钙、贵金属金以及其中 21 件橄榄岩包体的铂族元素。橄榄岩包体中金与氧化钙质量分数的相关性表明, 金在地幔演化初期可能主要赋存于单斜辉石中, 反映地幔包体中金可能与地幔演化及熔融程度有关。饱满型或弱亏损型橄榄岩包体具有相似平坦的铂族元素球粒陨石标准化分布模式, 其都对应高的金质量分数; 而强亏损型橄榄岩包体的铂族元素球粒陨石标准化分布模式呈下降趋势, 且对应橄榄岩包体的金质量分数均较低。

**关键词:** 橄榄岩包体; 氧化钙; PGE; 金; 部分熔融

**中图分类号:** P595 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-6561(2007)02-0117-03

## Studies on Enriching Law of Gold in Mantle Xenolith: a Case Study of Eastern China

ZHANG Wei-ping<sup>1,2</sup>, HE Ying<sup>1</sup>, YUE Ke-fen<sup>1,2</sup>

(1. State Key Laboratory of Continental Dynamics, Northwest University, Xi'an 710069, Shaanxi, China; 2. Department of Chemistry, Northwest University, Xi'an 710069, Shaanxi, China)

**Abstract** The 27 mantle xenoliths have been collected in eastern China. The content of CaO, Au and PGE of 21 peridotite xenoliths were determined. The relationship of gold with CaO for the 27-peridotite xenoliths suggests that the gold content of the xenoliths relates to partial melting degree of mantle. The peridotite xenoliths that their chondrite-normalized PGE patterns are smooth have higher golden contents. The peridotite xenoliths that their chondrite-normalized normalized PGE patterns are decline have lower gold content.

**Key words:** peridotite xenoliths; CaO; PGE; Au; partial melting

## 0 引言

近年来国内外学者对中国东部地幔岩包体及寄主岩石进行了许多研究。从不同方面讨论了岩石圈和软流圈的组成、特征和成因以及软流圈-岩石圈、地壳-地幔间的相互作用问题, 取得了重要进展<sup>[1-9]</sup>。这些研究有一个基本的共识, 即中国东部地幔成分是不均一的, 地幔事件或过程在时间和空间上都是复杂的。众所周知, 中国东部中生代发生

了大规模的成矿, 其与壳幔相互作用关系相当密切<sup>[7-9]</sup>, 但壳幔物质是否或以何种程度参与成矿系统是学术界甚为关注的问题。笔者曾分析了中国东部地幔岩包体及其寄主岩石中的金含量, 结果发现, 地幔岩包体中金含量的高低对地壳中金矿床和金矿集中区的分布有指示意义<sup>[10]</sup>。Michell 和 Keays 也曾指出金在地幔矿物中的富集顺序为石榴石< 橄榄石< 斜方辉石< 单斜辉石<sup>[11]</sup>, 但未曾解释其原因。为了进一步探究地幔岩包体中金的富

收稿日期: 2007-03-30

基金项目: 国家自然科学基金项目(40372052); 陕西省自然科学基金项目(2002B07); 陕西省教育厅基金项目(02JK063)

作者简介: 张维萍(1963-), 女, 陕西西安人, 副教授, 从事矿床地球化学及配位化学研究。E-mail: zhanglichuan@163.com

集规律,笔者等采集了中国东部吉林、辽宁、河北、山西、山东、安徽、福建、海南地区玄武岩中的二辉橄榄岩包体共 27 件,对其进行了主量元素氧化钙及金的分析,测定了其中 21 件包体的铂族元素(PGE),在此基础上对其成因进行了初步探讨。

### 1 样品采集与处理

样品采自吉林、辽宁、河北、山西、山东、安徽、福建、海南地区。包体类型主要为二辉橄榄岩包体,也有少量方辉橄榄岩。在显微镜下观察的基础上,尽量选取新鲜程度好的样品,去除表皮后粗碎,再用玛瑙研钵细磨至 0.071 mm(200 目)以下。

样品的 CaO 在西北大学大陆动力学国家重点实验室用荧光光谱法测定。测试仪器为日本理光(RIGAKU)产 RIX2100 型 X 射线荧光光谱仪。测试中的标准样品来自中华人民共和国《标准物质目录》。PGE 元素在基性和超基性岩中的质量分数非常低,仅为  $10^{-9}$ ,因此,PGE 分析技术成为在地质上应用的一个主要问题。目前,主要采用中子活化法和 ICP-MS 分析方法。本研究 PGE 及金的测定在国家地质实验测试中心测定。PGE 在 TJA Pro Excel 型 ICP-MS 上完成。样品测试中共插入标准样品 1 件(GPT-3),重份样品 1 件编成密码,随同样品一起进行分析。金用 ET-AAS 电热原子吸收法分析。测试仪器为 PE3030 原子吸收光谱仪。CaO、Au 及 PGE 的分析结果见表 1。

### 2 讨论

#### 2.1 地幔岩包体中 Au 与 CaO 的相关性

从图 1 中可以看出,当二辉橄榄岩包体中  $w(\text{CaO}) \geq 2\%$  时,对应的二辉橄榄岩包体中 Au 均较高,  $w(\text{Au})_{\text{av}} \geq 1.0 \times 10^{-9}$  [12];而当二辉橄榄岩包体中  $w(\text{CaO}) < 2\%$  时,对应的二辉橄榄岩包体中 Au 均较低,  $w(\text{Au}) < 0.5 \times 10^{-9}$ ,暗示地幔岩包体中的 Au 可能赋存于单斜辉石中,且富集程度与部分熔融程度有关。

Au、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  的金属半径分别为  $144 \times 10^{-12}$ 、 $65 \times 10^{-12}$ 、 $76 \times 10^{-12}$ 、 $99 \times 10^{-12}$  m [13],并且 Mg、Fe、Ca 正二价离子与硅酸根阴离子结合成硅酸盐。因此,无论从互换原子(或离子)的电荷平衡上还是从互换原子(或离子)的大小上,Au 都不可能 与 Mg、Fe、Ca 发生类质同象。因此,Au 在二辉橄榄岩中的赋存不可能以类质同象的形式存在。

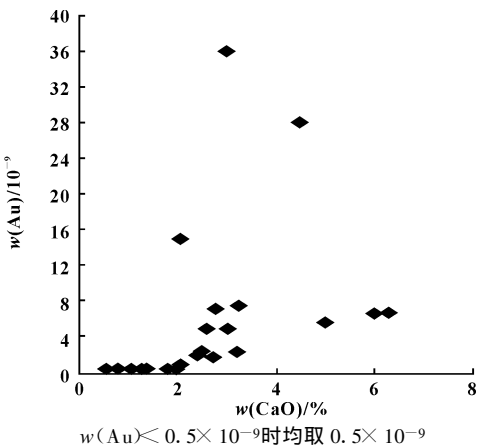
表 1 二辉橄榄岩包体中 CaO、Au 及 PGE 质量分数

Tab. 1 Contents of CaO, Au and PGE for the Xenoliths										
样品号	吉林龙岗		吉林汪清		吉林辉南		吉林双辽		辽宁黄椅山	
	JL1	JL2	JW1	JW2	JH1	JH2	JSP1	JSP2	LH1	LH2
CaO	1.26	1.35	5.98	2.46	0.54	0.54	3.01	3.20	2.68	6.27
Ru	1.32		4.39	3.22	4.32	5.38	3.67	2.61	4.96	3.11
Rh	0.12		0.83	0.55	0.65	0.99	0.78	0.62	1.04	0.64
Pd	0.10		1.93	1.68	1.36	5.77	3.13	1.33	3.24	2.13
Ir	0.50		2.25	1.95	3.01	3.56	2.35	2.05	3.02	1.85
Pt	0.23		2.16	3.42	2.78	8.70	3.79	2.76	5.61	4.03
Os	1.50		2.45	1.77	4.50	6.07	4.22	3.17	1.76	3.20
Au	<0.5<0.5		6.70	2.50	<0.5<0.5		4.90	2.30	1.80	6.70

样品号	河北大麻坪				山西天镇					
	WD1	WD2	WD3	WD4	ST1	ST2	ST3	ST4	ST5	ST6
CaO	3.23	2.03	1.78	2.45	0.74	0.77	0.77	1.99	1.04	1.98
Ru	3.33	4.22	4.07	3.68	0.71					
Rh	0.67	0.79	0.75	0.80	0.15					
Pd	2.74	3.06	1.11	4.00	0.34					
Ir	2.14	2.34	2.74	2.42	0.93					
Pt	3.27	3.55	4.21	5.38	2.27					
Os	2.93	3.73	5.35	4.67	0.90					
Au	7.50	1.00	<0.5	2.20	<0.5<0.5<0.5<0.5<0.5<0.5					

样品号	山东临朐		安徽明光		福建牛头山		海南安定	
	SL11	A5	A7	FN03	FN4	HF4	HF23	
CaO	4.50	2.59	5.00	2.03	2.99	2.03	2.09	
Ru	6.04	3.75	3.88	5.07	3.26	5.13	5.04	
Rh	0.77	0.49	0.63	0.81	0.48	0.75	0.85	
Pd	4.19	1.38	2.15	3.74	2.21	4.86	3.41	
Ir	1.88	1.86	2.03	2.39	1.38	2.56	2.24	
Pt	4.16	2.61	3.25	4.37	2.88	4.86	3.95	
Os	2.09	1.36	2.35	4.15	1.84	3.64	3.46	
Au	28.00	5.00	5.60	2.00	7.20	15.00	36.00	

注:包体中  $w(\text{CaO})/\%$ 、 $w(\text{Au})/10^{-9}$ 、 $w(\text{PGE})/10^{-9}$



$w(\text{Au}) < 0.5 \times 10^{-9}$  时均取  $0.5 \times 10^{-9}$

图 1 27 件橄榄岩包体中 Au 与 CaO 的相关性

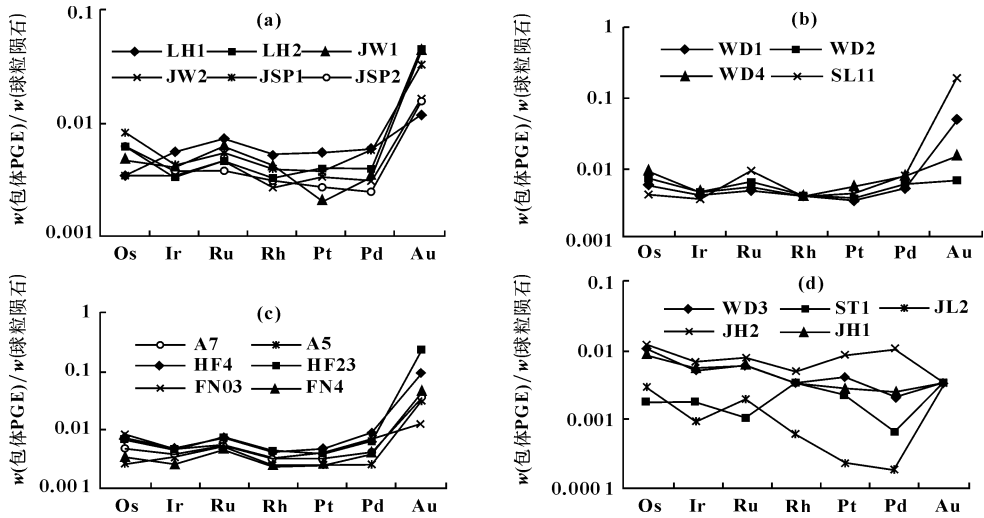
Fig. 1 Relationship of Au vs. CaO for the 27 Peridotite Xenoliths

从橄榄石—斜方辉石—单斜辉石变化中, 其分子结构到晶体结构有规律地发生变化。橄榄石为孤岛状结构, 斜方辉石和单斜辉石为链状。而晶体结构从橄榄石、斜方辉石的正交晶系向单斜辉石的单斜晶系演化。相应钙的质量分数由橄榄石—斜方辉石—单斜辉石依次增多, 特别是后者中钙的质量分数增加明显。由于三者中单斜辉石粘度最大, 热运动致使链状结构有可能瞬间成为环状结构。据计算环状结构有容纳 Au 的空间(表 2)。显然,  $R_{4\text{元环}} \sim R_{6\text{元环}}$  内切圆半径均大于  $R_{Au}$  的半径, 这样, Au 有可能赋存于由硅氧四面体构成的 4~6 元环的环状阴离子内。根据多元环几何张力, 5~6 元环稳定性较好, 估计 Au 多赋存于 5~6 元环形成的环状阴离子空腔内; 另一方面 Au 具有空的  $6p$ 、 $6d$ 、 $5f$  轨道, 硅氧四面体的氧原子均有孤对电子, 存在于环状硅酸根阴离子内的 Au 用其空的  $6p$ 、 $6d$ 、 $5f$  轨道接受硅氧四面体的孤对电子形成配位键, 从而降低了体系的能量。从体系稳定性来看, Au 赋存于单斜辉石中也是

表 2 Au、Si、O 半径及硅氧四面体聚合环内切圆半径

Tab. 2 Radius for Au Si O and Inscribed Circle of Ring Structure in the Cyclosilicates						
金属半径	共价半径	硅氧四面体聚合环内切圆半径				
$R_{Au}$	$R_{Si}$	$R_O$	$R_{3\text{元环}}$	$R_{4\text{元环}}$	$R_{5\text{元环}}$	$R_{6\text{元环}}$
144	118	74	101.8	176.33	299.99	352.66

注: 半径  $R/10^{-12}\text{ m}$



(a)、(b)、(c) 为  $w(\text{CaO}) > 2.0$  时地幔岩包体的 PGE 球粒陨石标准化模式; (d) 为  $w(\text{CaO}) < 2.0$  时地幔岩包体的 PGE 球粒陨石标准化模式;  $w(\text{Au}) < 0.5 \times 10^{-9}$ , 均取  $0.5 \times 10^{-9}$

图 2 包体 PGE 球粒陨石标准化分布

Fig. 2 Chondrite-Normalized PGE Diagram of the Xenoliths

合理的, 说明在地幔演化过程中橄榄岩包体中的 Au 可能主要赋存在单斜辉石中。

2.2 地幔岩包体中 Au 与 PGE 的相关性

只有地幔岩包体 PGE 继承了原始地幔的模式, 在其部分熔融程度低时, 其 PGE 应呈较平坦分布, IPGE 和 PPGE 不显分异; 而在其部分熔融程度较高时, IPGE 和 PPGE 的分异将呈下降趋势的 PGE 模式<sup>[14]</sup>。图 2(a)、(b)、(c) 为  $w(\text{CaO}) > 2.0$  的地幔岩包体的 PGE 球粒陨石标准化模式, 其 PGE 模式曲线大多呈平坦分布, PGE 不显分异, 反映了各包体部分熔融程度低, 对应的  $w(\text{Au})_{\text{包}} \geq 1.0 \times 10^{-9}$ <sup>[12]</sup>; 而图 2(d) 为  $w(\text{CaO}) < 2.0$  的地幔岩包体的 PGE 球粒陨石标准化模式, 其 PGE 模式曲线大多呈下降趋势(即负斜率), IPGE 和 PPGE 发生了分异, 反映了各包体部分熔融程度高, 对应的 Au 质量分数均较低, 低于本文 PGE 检测方法的检出限量  $0.5 \times 10^{-9}$ 。

3 结语

地幔岩包体中 Au 与 CaO 的关系表明, Au 在地幔演化早期主要赋存在单斜辉石矿物中, 低度部分熔融即弱亏损的地幔岩包体 Au 的富集程度高, 而强亏损的地幔岩包体 Au 的富集程度低; Au 与 PGE 的分布模式进一步佐证了金的富集程度与地幔岩包体的部分熔融程度有关。

(下转第 125 页)

带研究. 北京: 海洋出版社, 1999.

[ 11 ] 王 涛, 王宗起, 闫全人, 等. 西秦岭南缘白水江群碎屑岩的源区性质及其构造意义[ J ]. 地质通报, 2006, 25(6): 730-736.

[ 12 ] 王宗起, 王 涛, 闫 臻, 等. 秦岭南缘古生代弧前增生型盆地体系[ J ]. 地质通报, 2002, 21(8/9): 456-464.

[ 13 ] 闫 臻, 王宗起, 王 涛, 等. 西秦岭大草滩群的沉积环境及构造意义[ J ]. 地质通报, 2002, 21(8/9): 505-515.

[ 14 ] 姜春发, 朱志直, 孔凡宗. 留凤关复理石[ J ]. 地质学报, 1979, 53(3): 203-218.

[ 15 ] 李春昱, 刘仰文, 朱宝清, 等. 秦岭及祁连山构造发展史[ C ] // 国家地质总局书刊编辑室. 国际交流地质学术论文集. 北京: 地质出版社, 1978.

[ 16 ] 陶洪祥, 何恢亚, 王全庆. 扬子板块北缘构造演化史[ M ]. 西安: 西北大学出版社, 1993.

[ 17 ] 裴先治. 碧口地区复理石岩系特征及其构造环境[ J ]. 西安地质学院学报, 1992, 14(1): 42-49.

[ 18 ] 李 威. 碧口群建造与构造[ J ]. 西安地质学院学报, 1986, 8(1): 12-21.

[ 19 ] 闫全人, 王宗起, Hanson A D, 等. 南秦岭横岭群浊积岩系——晚古生代发育于扬子板块被动陆缘上的弧前盆地充填物[ J ]. 地质通报, 2002, 21(8/9): 495-500.

[ 20 ] 朱正永. 西秦岭南缘的奥陶系[ J ]. 甘肃地质, 1986(5): 63-76.

[ 21 ] 地质部地质研究所第二室, 陕西区域地质测量队. 秦岭大河店—虞关、略阳间几个地质问题初步研究[ R ]. 北京: 中国地质科学院地质研究所, 1965.

[ 22 ] 王宗起, 闫全人, 姜春发, 等. 西秦岭成矿构造环境调查[ R ]. 北京: 中国地质科学院地质研究所, 2003.

[ 23 ] Ichikawa K, Manyama S, Furuoda F. Accreted Ocean Material in Japan[ J ]. Tectonophysics, 1990, 181: 179-205.

[ 24 ] Taira A, Katto J, Tashiro M, et al. The Shimanto Belt in Shikoku, Japan-Evolution of Cretaceous to Miocene Accretionary Prism[ J ]. Modern Geology, 1988, 12: 5-46.

[ 25 ] 柳赖晶. 九州北部二叠系增生体的岩相层序及放射虫化石年代[ J ]. 海洋地质译丛, 1994, 4: 1-12.

[ 26 ] Kimura G, Rozhdestvenskiy S, Okumura K, et al. Mode of Mixture of Oceanic Fragments and Terrigenous Trench Fill in an Accretionary Complex: Example from Southern Sakhalin[ J ]. Tectonophysics, 1992, 202: 361-374.

[ 27 ] Moore G F, Curran J R, Emmel F J. Sedimentation in Sunda Trench and Forearc Region[ J ]. Geol Soc, 1982, 10: 245-248.

[ 28 ] 常志政, 吉文泽. 日本列岛的弧前地质构造[ M ] // Leggett, 李春昱, 译. 海沟与弧前地质. 北京: 地质出版社, 1986.

[ 29 ] 张国伟, 孟庆任, 于在平, 等. 秦岭造山带的造山过程及其动力学特征[ J ]. 中国科学: D 辑, 1996, 26(3): 193-200.

(上接第 119 页)

参考文献:

[ 1 ] Ringwood A E. Composition and Petrology of the Earth's Mantle [ M ]. New York: McGraw-Hill, 1975.

[ 2 ] 鄂莫岚, 赵大升. 中国东部玄武岩及深源包体[ M ]. 北京: 科学出版社, 1987.

[ 3 ] Menzies M A. Continental Mantle [ M ]. Oxford: Oxford University Press, 1990.

[ 4 ] 张 明, 解广鑫, Shimizu N, 等. 中国东部岩石圈地幔的演化——地幔岩捕虏体微量元素的证据[ J ]. 地球化学, 1996, 25(5): 425-444.

[ 5 ] 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 Sulphide Segregation on Platinum Group Elements, Gold, Nickel, Copper: Examples from Norway[ C ] // Prichard H M, Bowles J F W, Potts P J. Geo-Platinum 87. London: Elsevier, 1988.

[ 6 ] 阎 峻, 陈江峰, 谢 智, 等. 鲁东晚白垩纪玄武岩中的幔源捕虏体——对中国东部岩石圈减薄时间制约的新证据[ J ]. 科学通报, 2003, 48(14): 1570-1574.

[ 7 ] 裴荣富, 翟裕生, 张本仁. 深部构造作用与成矿[ M ]. 北京: 地质出版社, 1999.

[ 8 ] 毛景文, 华仁民, 李晓波. 浅议大规模成矿作用与大型矿集区[ J ]. 矿床地质, 1999, 18(4): 291-299.

[ 9 ] 史光德, 刘新会, 张永文, 等. 镇川盆地金矿地质特征及找矿方向[ J ]. 地球科学与环境学报, 2005, 27(3): 10-14.

[ 10 ] 赫 英, 董振信, 岳可芬, 等. 中国东部地幔岩包体中的金含量及其成矿学意义[ J ]. 地质论评, 2004, 50(4): 418-425.

[ 11 ] Mitchell R H, Keays R R. Abundance and Distribution of Gold, Palladium and Iridium in Some Spinel and Garnet Iherzolites-Implications for the Nature and Origin of Precious Metal-Rich Intergranular Components in the Upper Mantle Geochim [ J ]. Cosmochim Acta, 1981, 45: 2425-2442.

[ 12 ] Brugmann G E, Arndt N T, Hoffmann A W, et al. Noble Metal Abundance in Komatiite Suites from Alexo, Ontario and Gorgona Island, Colombia[ J ]. Geochim Cosmochim Acta, 1987, 51: 2159-2169.

[ 13 ] Shriver D F, Atkins P W, Langford C H. Inorganic Chemistry[ M ]. Oxford: Oxford University Press, 1994.

[ 14 ] 储雪雷, 孙 敏, 周美夫. 化学地球动力学的铂族元素地球化学[ J ]. 岩石学报, 2001, 17(1): 112-122.