

文章编号 : 0253-9950(2002)01-0011-05

# 分子活化分析法研究地质样品中 铂族元素的化学种态

吕娅丽,毛雪瑛,李晓林,欧阳宏,李世红,张朝晖,柴之芳

中国科学院 高能物理研究所 核分析技术重点实验室,北京 100039

**摘要:**用化学逐级溶解、镍铈火试金预富集及中子活化分析法研究了中国东部大陆地幔橄榄岩捕虏体中铂族元素的化学种态。分析结果表明,6 个物相中单个铂族元素的质量分数加和与铂族元素总量分析结果基本相符;硫化物相中铂族元素分布特征的研究,进一步说明了硫化物的熔出是部分熔融过程中地幔橄榄岩铂族元素分异的重要机制之一。

**关键词:**分子活化分析;铂族元素;地幔捕虏体

**中图分类号:** O657.4 **文献标识码:** A

上地幔是岩石圈元素演化的主要物质来源和较原始的起点。赋存在玄武岩体中的幔源捕虏体是研究上地幔的物质组分和结构最直接的标本<sup>[1]</sup>。从 20 世纪 70 年代起,国际上主要开展了对幔源捕虏体中铂族元素丰度分布模式的研究<sup>[2,3]</sup>。然而,铂族元素在地幔地球化学过程中的化学种态分布研究,不仅能够揭示地幔中铂族元素的分馏机制,而且还为地幔演化和幔-壳相互作用研究提供更深层次信息。文献[4]报道了一个基于化学逐级溶解和放射化学的分子活化分析法,用于 K/T 界线样品中异常铽的研究。文献[5]又将逐级溶解、试金富集与电感耦合等离子体质谱联合运用,同时测定了铽、铈、铂、钯和钌在 K/T 界线样品中的化学种态。

中国东部大陆广泛分布着新生代大陆玄武岩,为研究提供了丰富的地幔捕虏体样品。本文用化学逐级溶解、镍铈火试金预富集与中子活化分析相结合的分子活化分析法测定了安徽女山及河北汉诺坝地幔捕虏体样品中铽、钌、铂和钯的化

学种态,以了解在含量较低的地幔样品中铂族元素的化学种态分布情况。

## 1 实验方法

### 1.1 样品的制备

取自安徽女山和河北汉诺坝的幔源捕虏体样品 N7 和 D11,岩性均为尖晶石二辉橄榄岩。选取新鲜样品,先用金刚石切割机去表层,再用蒸馏水清洗表面并烘干。然后,放入氮化钨粉碎罐内,震动粉碎至粒径为 74  $\mu\text{m}$ ,供分析用。样品加工在中国有色金属研究总院化学分析室完成。

### 1.2 样品的化学逐级溶解

根据文献[5,6]研制的流程,将样品按 6 个物相进行分析,即碳酸盐相,Fe/Ni 金属相,硫化物相,氧化物相,硅酸盐相和酸不溶残渣相。主要步骤:(1)取 10 g 样品,加入 100 mL 5% 柠檬酸和 0.1% 抗坏血酸(pH = 1.5)溶液,室温下搅拌 30 min(180 r/min),溶出碳酸盐和其它可溶性组分。(2)在溶出碳酸盐相的残渣中,加入 100 mL 5% 盐

收稿日期:2001-06-08; 修订日期:2001-07-22

基金项目:国家自然科学基金资助项目(19875061 和 19935020);中国科学院重要方向性基金资助项目(KCX2-N10)

作者简介:吕娅丽(1976-),女,湖北黄陂人,硕士研究生,从事铂族元素化学种态研究。

酸羟胺和 1% 柠檬酸 (pH = 5.0) 溶液, 沸腾回流 20 min, 溶出 Fe/Ni 金属相。(3) 在溶出 Fe/Ni 金属相的残渣中, 加入 20 mL 30% 过氧化氢, 40 mL 冰乙酸和 20 mL 5% 柠檬酸, 搅拌 (180 r/min), 回流 (60) 2 h。实验开始 30 min 后, 每隔 10 min 加入 2 mL 30% 过氧化氢, 溶解出硫化物相。(4) 在溶出硫化物相的残渣中, 加入 100 mL 6 mol/L 盐酸, 沸腾回流 30 min, 溶解出氧化物相。(5) 在溶出氧化物相的残渣中, 加入 20 mL 40% 氢氟酸, 在聚四氟乙烯氧弹中 140 加热 2 h, 冷却后, 加入 20 mL 10% 硼酸, 以破坏形成的氟硅化物胶体, 溶解出硅酸盐相。最后获得的不溶物为酸不溶残渣相。逐级溶解过程中, 均采用离心 (10 min, 4 000 r/min) 分离溶液相和残渣。残渣用 20 mL 蒸馏水洗涤 2 次, 重量法测定残渣质量。

### 1.3 液体样品的镍钨火试金预富集

除酸不溶残渣相外, 样品经逐级溶解后得到的各相组分均为液相。将此溶液在 80 下缓慢蒸发至约 30 mL, 冷却后加入适量碳酸钠粉末调节 pH 值至中性, 冷冻干燥除去样品中残存水分, 在玛瑙研钵中磨至粒径约 74  $\mu\text{m}$ , 即可按照粉末样品进行镍钨火试金预富集。注意: (1) 除硅酸盐相外, 其它各物相均不含硅酸盐成分, 在试金的配

方中, 应增加二氧化硅用量, 将其调节至酸性岩水平 (二氧化硅质量分数在 65% 左右); (2) 对含有柠檬酸等有机物的物相, 在试金前需进行碳化-灰化处理, 除去其中的有机质。过程如下: 将样品放入马弗炉中, 在 200 下烘烤 0.5 h, 使其中的有机物慢慢炭化, 然后升温至 650 ~ 700 进行灰化, 时间约为 15 min。

### 1.4 中子活化分析

经镍钨火试金分离、纯化后的样品, 同标准参考物质一起在中国原子能科学研究院重水反应堆中照射 8 h, 中子注量率为  $5.3 \times 10^{13}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ 。冷却 20 h 后, 测量  $^{109}\text{Pd}$  的特征能峰; 冷却 7 d 后, 测量  $^{199}\text{Au}$  和  $^{191}\text{Os}$  的特征能峰; 冷却 20 d 后, 测量  $^{103}\text{Ru}$  和  $^{192}\text{Ir}$  的特征能峰, 用相对法计算铂族元素含量。

## 2 结果和讨论

### 2.1 参考物质对照分析

由于缺乏供铂族元素化学种态研究的标准参考物质, 所以只能监测预富集和测量过程中的质量分数。本工作选用的铂族元素标准参考物质为 GBW07290 和 GBW07291, 其分析结果列入表 1。测量值和参考值<sup>[7]</sup>在  $\pm 25\%$  以内相符。

表 1 标准参考物质分析结果

Table 1 Analytical results of the platinum group elements in the standard reference materials

样品 (Sample)	$10^9 w$				
	Pd	Pt	Ir	Ru	Os
GBW07290	3.4 $\pm$ 0.3	6.3 $\pm$ 1.0	4.0 $\pm$ 0.2	12.0 $\pm$ 0.7	12.1 $\pm$ 0.6
	(4.6 $\pm$ 0.6)	(6.4 $\pm$ 0.9)	(4.3 $\pm$ 0.5)	(14.8 $\pm$ 2.7)	(9.6 $\pm$ 2.0)
GBW07291	52.9 $\pm$ 2.3	63.2 $\pm$ 3.2	4.2 $\pm$ 0.2	2.6 $\pm$ 0.7	2.1 $\pm$ 0.5
	(60 $\pm$ 9)	(58 $\pm$ 5)	(4.7 $\pm$ 1.1)	(2.5 $\pm$ 0.2)	(2.4 $\pm$ 0.6)

注 (Note): 括号内的值为参考值 (The value in bracket is the reference one);  $n = 5$

### 2.2 化学物相质量分布

在化学逐级溶解过程中, 由重量法测得每一级残渣质量, 并由此计算的每个物相所占质量百分数列入表 2。从表 2 数据可见, 女山和汉诺坝上地幔捕掳体样品 N7, D11 有着基本一致的化学物相质量分布特征。在 N7 和 D11 样品中硅酸盐相所占质量百分数最大, 分别为 33.9% 和 39.2%。与超基性岩中的二氧化硅含量 (小于 45%) 一致。

### 2.3 铂族元素的种态分析

用分子活化分析法测定的女山及汉诺坝上地幔捕掳体样品 N7 和 D11 中铂族元素化学种态结

果列入表 3 和表 4。由表 3, 4 可以看出, 碳酸盐相中的铂族元素所占比例较大, 达 20% 左右。与丹麦 Stevns Klint K/T 线粘土样品的研究结果一致<sup>[5, 9]</sup>。表明可溶性的配合离子是铂族元素的主要存在形式<sup>[9]</sup>。女山样品与汉诺坝样品最显著的差异在于: 前者约有 50% 的铂族元素存在于氧化物相和硅酸盐相中, 而后者则存在于金属相和硫化物相中。反映出不同上地幔捕掳体样品中铂族元素化学种态分布不同, 暗示中国东部大陆地幔局部的化学非均一性。

表 2 中国东部上地幔捕掳体样品化学物相质量分布

Table 2 Mass distribution of phases of upper mantle derived xenoliths from Eastern China

样品 (Sample)	w/ %					
	碳酸盐相 (Carbonate)	金属相 (Metal)	硫化物相 (Sulphide)	氧化物相 (Oxide)	硅酸盐相 (Silicate)	残渣相 (Residue)
N7	3.7	6.0	14.3	20.4	33.9	21.7
D11	1.2	5.4	9.1	27.5	39.2	17.7

表 3 女山上地幔捕掳体样品中铂族元素的化学种态分布

Table 3 Phase distribution of platinum group elements of upper mantle derived xenoliths from Nu Shan

化学种态 (Chemical species)	Pd		Pt		Ir		Ru		Os	
	10 <sup>9</sup> w	y/ %	10 <sup>9</sup> w	y/ %	10 <sup>9</sup> w	y/ %	10 <sup>9</sup> w	y/ %	10 <sup>9</sup> w	y/ %
碳酸盐相 (Carbonate)	5.06	25.0	-	-	7.96	26.4	11.0	13.5	0.89	1.8
金属相 (Metal)	7.20	57.6	3.97	5.6	1.14	6.1	2.39	4.7	-	-
硫化物相 (Sulphide)	0.91	17.4	2.84	9.6	0.33	4.2	1.30	6.2	0.52	4.0
氧化物相 (Oxide)	-	-	4.73	22.8	1.07	19.6	11.2	75.6	1.62	17.8
硅酸盐相 (Silicate)	-	-	5.50	44.1	0.59	18.0	-	-	2.39	43.5
残渣相 (Residue)	-	-	3.46	17.8	1.32	25.7	-	-	2.83	33.0
加权值 (Weighted sum)	0.75	100.0	4.22	99.9	1.12	100.0	3.02	100.0	1.86	100.1
原岩 <sup>[8]</sup> (bulk)	2.63		5.73		2.60		4.70		2.70	

注(Note): “加权值”为按各物相的质量百分数加权所得样品中铂族元素含量 (“Weighted sum” is the total contents of platinum group elements in 6 phases when the mass of each phase is weighted)

表 4 汉诺坝上地幔捕掳体样品中铂族元素的化学种态分布

Table 4 Phase distribution of platinum group elements of upper mantle derived xenoliths from Han Nuoba

化学种态 (Chemical species)	Pd		Pt		Ir		Ru		Os	
	10 <sup>9</sup> w	y/ %	10 <sup>9</sup> w	y/ %	10 <sup>9</sup> w	y/ %	10 <sup>9</sup> w	y/ %	10 <sup>9</sup> w	y/ %
碳酸盐相 (Carbonate)	-	-	12.5	3.0	30.7	18.9	42.4	21.2	18.6	9.4
金属相 (Metal)	-	-	16.1	17.1	4.68	13.0	9.08	20.4	8.92	20.2
硫化物相 (Sulphide)	3.84	27.1	7.13	12.9	5.80	27.4	15.2	58.4	7.89	30.5
氧化物相 (Oxide)	3.42	72.9	1.90	10.4	0.31	4.4	-	-	0.68	8.0
硅酸盐相 (Silicate)	-	-	7.30	56.7	0.21	4.2	-	-	0.24	4.0
残渣相 (Residue)	-	-	-	-	3.51	32.1	-	-	3.75	28.0
加权值 (Weighted sum)	1.29	100.0	5.04	100.1	1.93	100.1	2.38	100.0	2.36	100.1
原岩 <sup>[8]</sup> (Bulk)	1.70		4.68		2.47		4.15		2.78	

注(Note): “加权值”为按各物相的质量百分数加权所得样品中铂族元素含量 (“Weighted sum” is the total contents of platinum group elements in 6 phases when the mass of each phase is weighted)

按各物相质量加权得到的铂族元素总质量分数基本小于样品直接测量所得质量分数。虽然铂族元素在地质样品中的含量较低(一般比 K/T 界线样品低一个数量级)和不均一性,以及实验流程较长造成了铂族元素的损失,但根据实验结果所示,本工作制定的铂族元素中子活化分析流程仍具有较好的准确度,可以用于地质样品中铂族元素的种态研究。

#### 2.4 硫化物相中铂族元素的分布特征

一般认为,硫化物在控制地幔橄榄岩铂族元

素分布方面起着主要作用<sup>[10,11]</sup>。为揭示硫化物的熔出是部分熔融作用过程中地幔橄榄岩铂族元素分异的重要机制,将硫化物相中的铂族元素含量绘成 C1 球粒陨石标准化分布模式图并示于图 1。从图 1 可看出, D11 硫化物相中的铂族元素丰度明显高于 N7, 而铂族元素分布模式基本一致。说明 D11 硫化物相中较高的铂族元素丰度是其亏损和分异程度高于 N7<sup>[8]</sup>的原因。有关实验结果的详细解释及其含义将另文发表。

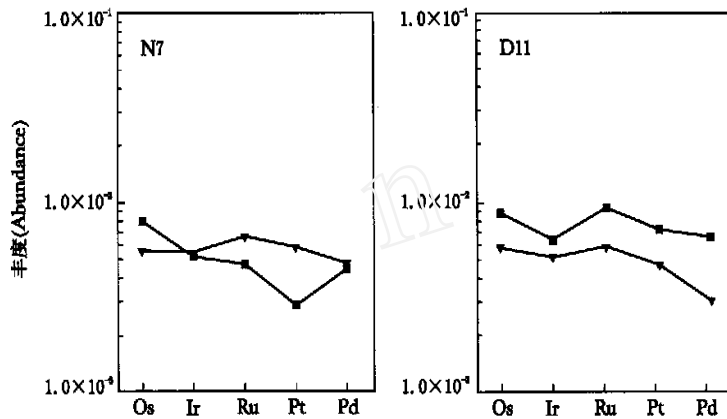


图 1 中国东部大陆上地幔捕掳体硫化物相中铂族元素 C1 球粒陨石标准化分布模式

Fig. 1 1-Chondrite normalized platinum group elements patterns for sulphide of upper mantle-derived xenoliths from Eastern China  
— 硫化物相 (Sulphide), ▼ — 原岩 (Bulk)

### 3 结 论

化学逐级溶解、镍铈火试金预富集与中子活化分析相结合的分子活化法可以用来分析地质样品中铂族元素的化学种态。女山和汉诺坝上地幔捕掳体样品的化学物相质量分布基本一致,而铂族元素的化学种态分布存在差异;汉诺坝样品硫化物相中较高的铂族元素丰度造成了其较高的亏损和分异程度。

致谢:本研究得到了地质矿产部岩矿测试研究所杜安道研究员的指导,在此表示感谢。

#### 参考文献:

[1] 中国科学院地球化学研究所编. 高等地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1998. 88.

- [2] REHKÄMPER M, HALLIDAY AN, BARFOD D, et al. Platinum Group Elements Abundance Patterns in Different Mantle Environments [J]. Science, 1997, 278: 1595.
- [3] ORBERGER B, XU Y, REEVES SJ. Platinum Group Elements in Mantle Xenoliths From Eastern China [J]. Tectonophysics, 1998, 296: 87.
- [4] CHAI ZF, KONG P, MAO XY, et al. Molecular Activation Analysis for Iridium [J]. Radioanal Nucl Chem, 1995, 192 (1): 101.
- [5] Li CS, CHAI ZF, MAO XY, et al. Chemical Speciation Study of Platinum Group Elements in Geological Samples by Stepwise Dissolution and Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry [J]. Anal Chim Acta, 1998, 374: 93.
- [6] KONG P, CHAI ZF. A New Selective Chemical Dissolution Procedure for Chemical Speciation Studies of Anomalous Iridium in Geological Samples [J]. Chem Geol, 1990, 82: 51.

- [7] 地质矿产部地球物理地球化学勘查研究所. GBW07288 ~ GBW07284. 标准物质证书:铂族元素地球化学成分分析标准物质[S]. 1996.
- [8] 李晓林. 铂族元素地球化学分布模式及其示踪意义研究[D]. 北京:中国科学院高能物理研究所,1998.
- [9] CHAI ZF, KONG P, MAO X Y, et al. Chemical Species of Iridium and Other Trace Elements at K/T Boundary Clay Layer, Stevns Klint, Denmark, and its Implication[J]. Science in China (Series B), 1991, 34(12): 1 492.
- [10] BARNES SARAHJANE, NALDRETT AJ, CORTON MP. The Origin of the Fractionation of Platinum Group Elements in Terrestrial Magmas[J]. Chem Geol, 1985, 53: 303.
- [11] FLEET ME, STONE WE, CROCKET JH. Partitioning of Palladium, Iridium, and Platinum Between Sulfide Liquid and Basalt Melt: Effects of Melt Composition, Concentration, and Oxygen Fugacity[J]. Geochim Cosmochim Acta Suppl, 1991, 55: 2 545.

## STUDY ON THE CHEMICAL SPECIES OF PLATINUM GROUP ELEMENTS IN GEOLOGICAL SAMPLES BY MOLECULAR ACTIVATION ANALYSIS

LU Ya-li, MAO Xue-ying, LI Xiao-ling, OUYANG Hong  
LI Shi-hong, ZHANG Zhao-hui, CHAI Zhi-fang

Laboratory of Nuclear Analytical Techniques, Institute of High Energy Physics,  
the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China

**Abstract:** The chemical species of platinum group elements in some upper mantle-derived xenoliths from Eastern China are studied by molecular activation analysis, in which the chemical stepwise dissolution, nickel fire assay pre-concentration and neutron activation analysis are jointly applied. The weighted sums of platinum group elements in 6 phases are in agreement with their total contents. The distribution patterns of platinum group elements in sulphides show that sulphide segregation is one of the important mechanisms for the fractionation of platinum group elements in upper mantle-derived material during partial melting.

**Key words:** molecular activation analysis; platinum group elements; mantle-derived xenoliths