

文章编号: 0258-7106 (2002) 04-0377-10

# 贵州遵义黑色页岩铂族金属富集特点及富集模式\*

张光弟<sup>1</sup> 李九玲<sup>1</sup> 熊群尧<sup>1</sup> 亓 锋<sup>1</sup> 曾明果<sup>2</sup>

(1 中国地质科学院矿产资源研究所,北京 100037; 2 贵州地质调查院科研院所,贵阳 550004)

**摘 要** 文章通过贵州遵义下寒武统牛蹄塘组黑色页岩剖面和矿石的 PGE 分析以及矿石物相分析,研究了 PGE 在黑色页岩中的富集特点和富集模式。发现:①PGE 只在黑色页岩底部 Mo-Ni 金属层中富集;②金属层中 PGE 富集与 Mo、Ni 硫化物和黄铁矿呈正相关关系,与总碳( $C_{\text{总}}$ )代表的有机质和炭质无关,矿石 PGE 含量随硫化物总量呈增高的趋势;③Mo-Ni-PGE 矿石 PGE 原始地幔标准化配分曲线呈“W”型,富集高熔点元素 Os、Rh 和低熔点元素 Pt、Pd;黑色页岩和条带状黄铁矿夹层配分曲线略呈 Pt、Pd 富集型,两者有较明显的差别。因此,Mo-Ni-PGE 金属硫化物富集层是黑色页岩沉积早期迅速叠加的一次海底热水喷流沉积作用的结果。

**关键词** 地球化学 Mo-Ni 金属层 PGE 富集模式 黑色页岩 遵义

**中图分类号**: P618.53;

**文献标识码**: A

我国南方川、滇、黔、湘、浙等省广泛分布的下寒武统牛蹄塘组黑色页岩底部 Mo-Ni-PGE 多金属硫化物矿层中富集有两组互不相容的元素: Mo-Pb-Zn-B-W-Sn-REE(酸性元素组合)和 Fe-Ni-V-Cu-PGE(基性元素组合)。这两组元素在同一金属层内共生的奇特现象,一直受到国内外研究者的密切关注。范德廉等(1973)、陈南生(1982)和张爱云等(1987)、Murowchick 等(1992)先后认为,这些元素共生是正常海水沉积作用和有机物富集作用的结果。Fan 等(1983,1984)根据 Ir 异常及 PGE 的分布提出 Ni、Co、PGE 可能为地外来源,Mo、Zn、Pb、Ba、V、Cd、Se、Te 等可能为海底热泉成因。Coveney 等(1991,1992)、李胜荣等(1995,2000)、毛景文等(2001)认为 Mo-Ni 金属层中不存在 Ir 异常,Mo-Ni-PGE 金属层分布也不具备全球性,因此不同意陨石撞击推论。Coveney 根据富集区域线性分布特点,认为这些元素的富集是海底热泉携带的金属元素沿深大断裂搬运沉积的结果。李胜荣认为金属层中的贵金属和其他元素不是地外来源,也不是正常海水沉积的,而主要与海底热水喷流作用有关。毛景文等根据金属层地质地球化学特征和成矿环境分析,提出海底喷流从

镁铁质-超镁铁质岩中淬取 Ni、Cu、PGE,并与下伏的富 Mo 岩浆层提供的物质混合在海底沉积。梁有彬等(1998)则提出与范德廉等(1973)相似的结论,认为 Mo-Ni-PGE 金属层是典型的同生沉积成因;PGE 富集除了与硫化物有关之外,还与炭质吸附有关。

目前,对于上述 Mo-Ni-PGE 多金属硫化物层,大多数观点比较倾向于海底喷流沉积富集成因。Murowchick(1994)根据硫同位素研究,认为生物还原硫酸盐为遵义和大庸两个喷流沉积盆地提供了硫源。同时他还注意到湖南大庸大坪矿层下盘围岩中有石英脉体,认为可能是喷气通道。Lott 等(1999)则研究了这些“通道”中石英脉体和矿层中的石英脉的流体包裹体,测得均一温度和盐度  $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$  分别为 61 ~ 187 °C 和 0.4% ~ 21.6%。李胜荣等(1995)提供了 Mo-Ni-(PGE)金属层热水沉积的 REE 证据。

Lott 等(1999)通过流体包裹体研究证实了金属热液流体源的同时,也强调了金属来源的多样性。他认为, Ni、Cu、PGE 来自深部流体对基底镁铁质-超镁铁质岩石的淬取,贱金属 Cu、Pb、Zn 等来自地壳热液流体对震旦系叠层石白云岩中金属的淬取, V 和

\* 本文得到地质大调查资助项目“我国新类型矿床找矿前景评价”(DKD992005)的资助  
第一作者简介 张光弟,男,1944年生,研究员,矿床地球化学和环境地球化学专业。  
收稿日期 2002-03-18;改回日期 2002-10-25。李 岩编辑。

Mo 则来源于海水中藻类细菌的富集作用。

综合上述研究事实,对我国南方黑色页岩中 PGE 的来源和富集方式有以下 3 种认识:①PGE 与 Mo、Ni 等金属均来自藻类生物对海水中这些金属的聚集,并在海底沉积;②它们来自海底循环热水溶液对基底岩石和相关矿体的淋溶,即海底喷流沉积;③ Ni、PGE 和 Cu 来自海水喷流沉积,Mo 来自藻类有机生物聚集;它们在局限海盆还原条件下,共同富集于生物残体碎屑中。本文将通过对黑色页岩剖面、金属层和矿石的 PGE 分析,以及矿石物相分析,结合成岩成矿的最新资料,对遵义地区黑色页岩 Mo-Ni-PGE 金属层 PGE 富集特点和方式进行重新认识,以得出比较合乎客观事实的结论。

## 1 矿体特征及产出地质背景

贵州遵义黑色页岩 Mo-Ni-PGE 矿床位于扬子准地台黔中隆起东北侧娄山褶皱带中松林穹隆周边

的下寒武统牛蹄塘组底部(图 1)。

牛蹄塘组由上至下可分为:

(1) 灰-深灰色炭质水云母粘土岩和粉砂质粘土岩夹白云岩透镜体,厚度大于 100 m;

(2) 深灰-黑色粉砂质水云母炭质页岩,30~40 m;上部以水云母炭质页岩为主,下部以含磷结核粉砂质页岩为主;

(3) Mo-Ni-PGE 硫化物层,0.05~0.5 m,最厚可达 2 m,夹断续出露的条带(或条纹)状黄铁矿;

(4) 深灰-黑色含磷结核粉砂质水云母炭质页岩夹硅质条带,0~2.5 m;

(5) 褐灰色硅质磷块岩夹白云岩薄层透镜体,0~0.5 m;

(6) 含黄铁矿铁锰氧化物粘土,0~0.3 m,呈扁豆体断续分布于灯影组白云岩古风化壳凹面上。

岩(矿)层近水平产出,矿层以下层位可断续出露,有时矿层直接覆于灯影组白云岩之上(如织金郭仲均钼镍矿层直接覆于灯影组白云质磷矿层之上)。

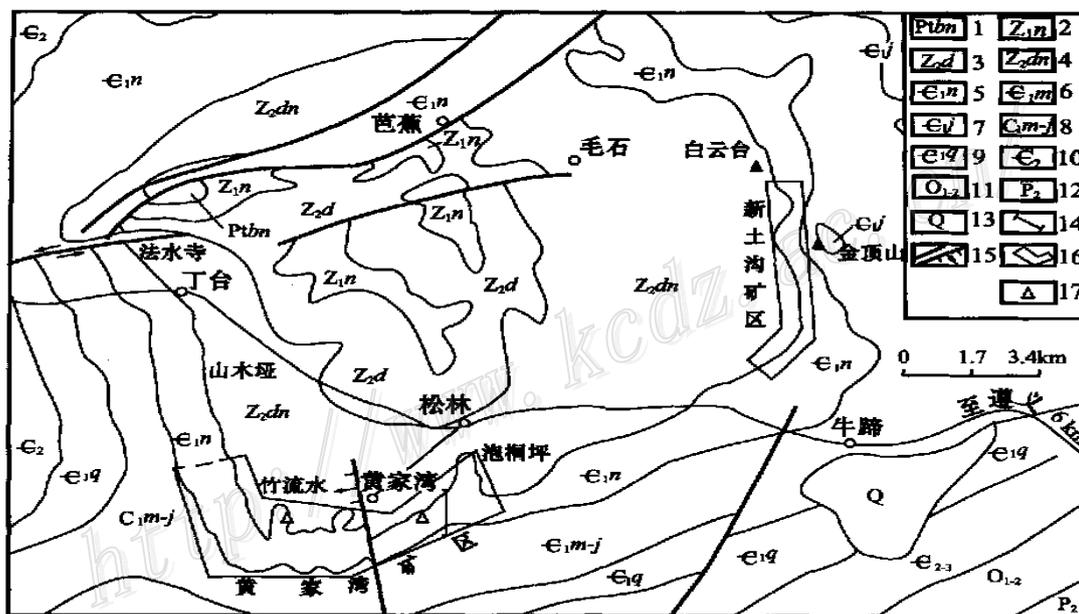
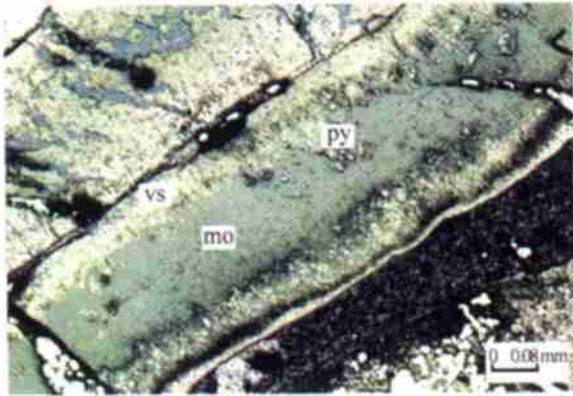


图 1 遵义黄家湾 Mo-Ni-PGE 矿床地质略图(据曾明果,1998 修编)

1—上元古界板溪群;2—南沱组杂砾岩;3—陡山沱组炭泥质岩及白云岩;4—灯影组白云岩;5—牛蹄塘组石煤及多金属炭泥质岩;6—明心寺组炭质泥岩;7—金顶山组粉砂岩及泥岩;8—明心寺金顶山组并层;9—清虚洞组泥质白云岩;10—中寒武统;11—中、下奥陶统;12—龙潭煤组;13—第四系;14—剖面线位置;15—断层及不明性质断层;16—Ni-Mo-PGE 矿区;17—采样位置

Fig. 1 Diagrammatic geological Map of the Huangjiawan Ni-Mo-PGE deposit, Zunyi, Guizhou Province

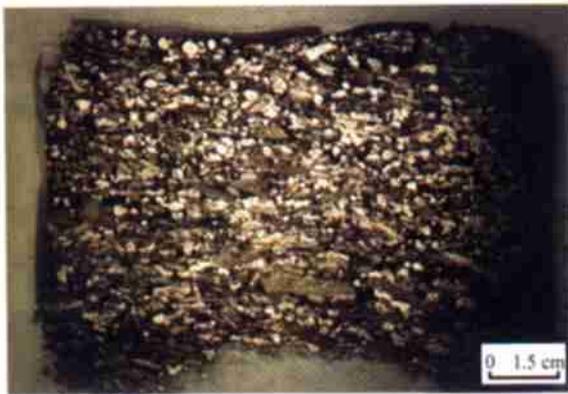
1—Neoproterozoic Banxi Group; 2—Nantuo Formation: conglomerate; 3—Doushantou Formation: carbonaceous mudstone and dolomite; 4—Dengying Formation: dolomite; 5—Niutitang Formation: stone coal and poly metallic carbonaceous pelite; 6—Mingxinsi Formation: carbon-mudstone; 7—Jindingshan Formation: siltstone and mudstone; 8—Mingxinsi Formation and Jindingshan Formation; 9—Qingxudong Formation: dolomite; 10—Middle Cambrian; 11—Middle-Lower Ordovician; 12—Longtan coal group; 13—Quaternary; 14—Location of section; 15—Fault; 16—Ni-Mo-PGE mining area; 17—sampling location



照片 1 复碎屑 Mo-Ni-PGE 矿石中的条带碎屑  
反光 (-)。Mo—含砷硫钼矿；Py—黄铁矿；Vs—二硫化镍矿  
Photo 1 Banded fragments in the Polymictic  
Mo-Ni-PGE ore  
Reflected polarized light (-); Mo—Mo-C-S phase,  
Vs=Vaesite, Py=Pyrite



照片 2 复碎屑 Mo-Ni-PGE 矿石中的结核状碎屑  
反光 (-)。中心为 Py，环边为 Mo 和 Vs  
Photo 2 Nodules and rounded clasts in the polymictic  
Mo-Ni-PGE ore  
Reflected polarized light (-); centre is pyrite, rim is  
Mo-C-S phase and Vaesite



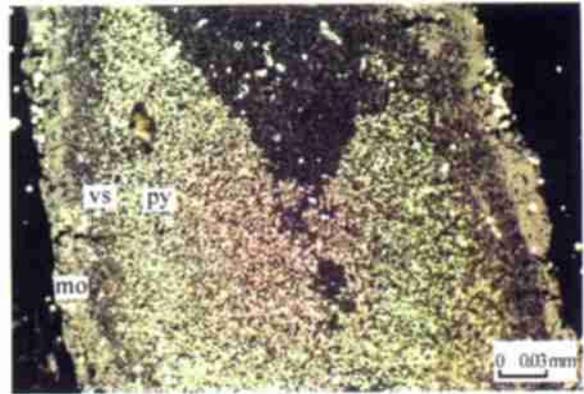
照片 3 复碎屑 Mo-Ni-PGE 矿石块状构造  
标本磨光片  
Photo 3 Massive structure of the polymictic  
Mo-Ni-PGE ore  
Polished mass



照片 4 复碎屑 Mo-Ni-PGE 碎屑条带构造  
标本磨光片  
Photo 4 Clastic banded structure of the  
polymictic Mo-Ni-PGE ore  
Polished mass



照片 5 条带状黄铁矿  
标本磨光片  
Photo 5 Banded pyrite ore  
Polished mass



照片 6 条带碎屑中草莓状黄铁矿和二硫化镍交代蓝藻(cy?)  
油浸反光片。环边为 Mo-C-S 相  
Photo 6 Cyanobacterial materies (cy?) replaced by and filled  
with Vs and Py  
Oil reflected light (-). Rim is Mo-C-S phase

Mo-Ni-PGE 矿层中的金属硫化物约占 30%~60%，主要为含碳硫钼矿、二硫镍矿、黄铁矿，其次为少量针镍矿、辉镍矿、辉砷镍矿、黄铜矿、砷黝铜矿、闪锌矿等。黄铁矿有两种产状，一种为自形粒状，一种为他形草莓状。草莓状黄铁矿、硫钼矿、二硫镍矿胶状集合体与生物藻类残体、沥青、炭泥质组成碎屑、细砾石，以及球状结核(照片 1、2、3)，呈似硫化物假象(Lott et al., 1999)。这些碎屑或团粒呈块状或条带、条纹构造(照片 3、4)。自形粒状黄铁矿与针镍矿、辉镍矿、黄铜矿、闪锌矿等交代充填于碎屑中或包裹穿切碎屑团块(照片 1、2)。胶结物多以粉砂质、水云母、炭质、沥青为主。条带状黄铁矿的自形、半自形细粒与白云石、石英、炭质、粘土等组成条带或条纹构造(照片 5)。

## 2 研究和测试技术方法

### 2.1 研究方法

(1) 对遵义地区黑色页岩及 Mo-Ni-PGE 矿层进行野外观察、剖面分层并取样(图 1)，依此研究 PGE 随层位变化的规律性。

(2) 研究矿石样品中 PGE 与 Ni、Mo、Fe、C<sub>总</sub> 等组分的相关性。它们分别代表硫化镍矿、硫钼矿、黄铁矿和有机质等矿物组分与 PGE 的相关关系。

(3) 在前人资料基础上，通过成矿背景、岩石矿物、矿体特征和矿石结构构造特征综合分析 Mo、Ni、PGE 富集特点与趋势，建立可能的富集关系模式。

### 2.2 测试技术方法

岩、矿石 Mo、Ni、PGE 测试由国家地质实验测试中心完成。

Mo、Ni 测试，先用 HNO<sub>3</sub> + HCl + HF + HClO<sub>4</sub> 溶解样品，然后用等离子光谱(JA-1160)测定溶液中的 Mo，用原子吸收光谱(shi AA9442)测定溶液中的 Ni。仪器精度 < 5%。

PGE 测试，先用硫试金富集，然后用 HNO<sub>3</sub> + HCl + HF + HClO<sub>4</sub> 溶解样品，用等离子质谱测试溶液中的 Pt、Pd、Os、Ir、Ru、Rh。仪器精度 < 10%。

## 3 结果

### 3.1 PGE 在金属硫化物层中的分布

图 2 是遵义黄家湾矿区采坑掌子面素描图。金属层厚 1.5~2 m，分上下两层，中间为炭质页岩夹

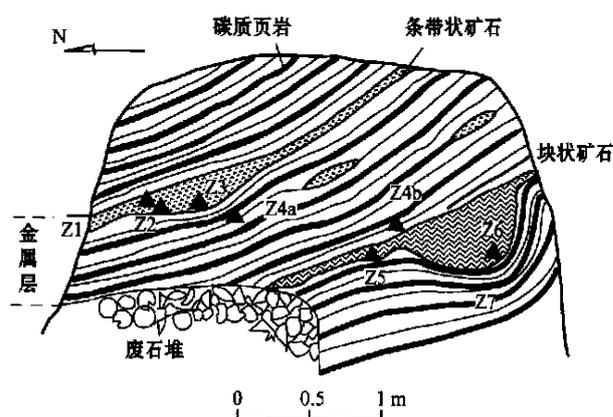


图 2 遵义黄家湾矿坑掌子面素描

Fig. 2 Sketch of the heading face in the Huangjiawan pit, Zunyi area

层，其间断续分布有金属硫化物团块或小扁豆体。上部矿层厚 10~15 cm，由上至下为薄层条纹状矿石至条带状矿石，矿化逐渐增强，硫化物 20%~50%。下部矿层厚 15~20 cm，为薄层条带状富硫化物矿石，矿化较上层强，硫化物 40%~50%。矿层可出现囊状体。上层囊状体厚约 30~35 cm，矿石呈致密条带状，富硫化物 40%~50%。下层囊状体 70~80 cm 厚，矿石呈碎屑块状，富硫化物约 50%~60%。对矿层逐层采样分析，Mo、Ni、Fe 含量总和由上至下呈增加趋势，与硫化物含量估计一致。Pt、Pd 含量也基本上反映了这一趋势(表 1)。值得注意的是，中间炭质页岩夹层尽管各项分析指标都不如矿石，但相对于正常黑色炭质页岩却明显偏高，显然它属于矿化阶段的矿石夹层。

### 3.2 PGE 在黑色页岩剖面上的分布

表 2 和图 3 是遵义牛蹄塘组黑色页岩剖面 PGE 分析结果及分布曲线。表 2 中，黑色页岩 PGE 含量相对较低，其平均值( $w_B$ )为  $47.2 \times 10^{-9}$ ，只有 Mo-Ni 矿石 PGE 含量的 5%；且  $w_{Pt}/w_{Pd}$  平均只有 0.42，明显与 Mo-Ni 矿石不同。在图 3 中，黑色页岩的 Pt + Pd 含量随层位(深度)只在一定范围内波动变化，但是在金属层中 PGE 含量发生了跳跃式突变。可见黑色页岩本身并无富集 PGE 的作用。如果将 C<sub>有机</sub>(有机碳)含量作为黑色炭质页岩的一个重要特征参数，那么，金属硫化物层的 C<sub>有机</sub> 含量与黑色页岩几乎相等(表 2)，说明 C<sub>有机</sub> 并不是 Mo-Ni-PGE 金属硫化物富集的主要原因。反映在图中，C<sub>有机</sub> 含量的增加并不与 Pt + Pd 含量变化同步，而是有一个比 Pt

表 1 Mo-Ni-PGE 矿石样品分析结果  
Table 1 Analytical results of Mo-Ni-PGE Ores

样号	矿石名称	$w_B/10^{-6}$			$w_B/\%$			备注
		Pt	Pd	Pt + Pd	Mo	Ni	Fe	
Z-1	条纹条带状矿石	0.151	0.209	0.360	1.32	0.80	7.42	
Z-3	条带富硫化物矿石	0.370	0.371	0.741	5.97	2.98	12.34	囊状体
Z-4a	炭质页岩夹层	0.074	0.083	0.157	0.66	0.32	5.41	
Z-5	条带富硫化物矿石	0.438	0.396	0.834	8.20	3.67	14.60	
Z-6	块状矿石	0.363	0.383	0.746	3.86	3.38	20.60	囊状体

测试单位: 国家地质实验测试中心; 测试者: 巩爱华。

表 2 遵义牛蹄组黑色页岩剖面 PGE 分析结果  
Table 2 Analytical results of PGE in black shale from Niutitang Formation of Zunyi area

样号	样品名称	$w_B/10^{-9}$								$w_{C_{有机}}/\%$	$w_{Pt}/w_{Pd}$
		Pt	Pd	Ru	Rh	Os	Ir	$\Sigma$ PGE	Pt + Pd		
H-14	炭质水云母粉砂质粘土岩	9	4	1	1	1	67	83	13	1.15 ~ 3.30	2.25
H-2	粉砂质水云母炭质页岩	21	47	1	1	4	1	75	68		0.45
H-4	含磷结核粉砂质炭质页岩	6	14	1	1	1	1	24	20	9.20	0.43
H-6	含磷结核粉砂质炭质页岩	15	66	2	2	6	1	92	81		0.23
矿石	9 件矿石平均	428	411	6.7	18	113	3.7	980.4	839	8.50	1.04
H-8	含碳硅质磷块岩	5	9	1	1	1	1	18	14	0.67	0.56

测试单位: 国家地质实验测试中心; 测试者: 陈静 巩爱华。C<sub>有机</sub>数据引自范德廉, 1973。空白栏为未测。9 件矿石 PGE 数据见表 3, HJ W-1 ~ HJ W-9。

+ Pd 更宽的高含量域。

### 3.3 PGE 与 Mo、Ni、Fe、总碳(C<sub>总</sub>)含量的相关性

表 3 是金属硫化物层中的 PGE 与 Mo、Ni、Fe、

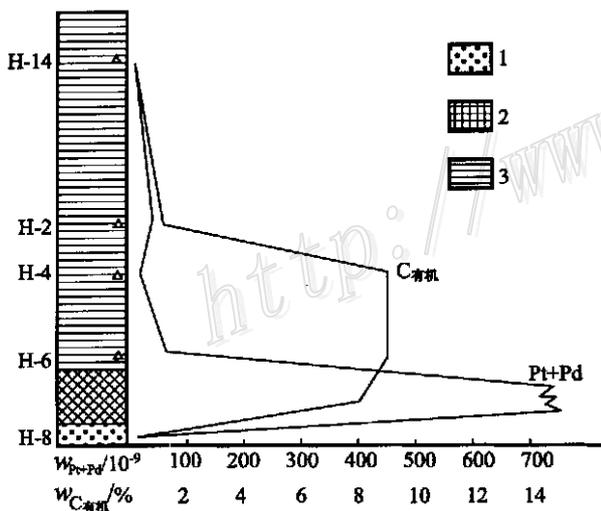


图 3 牛蹄塘组剖面岩(矿)石 Pt + Pd 和 C<sub>有机</sub> 含量曲线

1—硅质磷矿层; 2—Mo-Ni 硫化物金属层; 3—黑色页岩

Fig. 3 Content of Pt + Pd and C<sub>org</sub> along the Niutitang

Formation section

1—Siliceous phosphide bed; 2—Mo-Ni sulfide bed;

3—black shale

C<sub>总</sub> 含量分析结果。根据表中数据分别绘制 Pt + Pd 与 Mo、Ni、Fe、C<sub>总</sub> 含量的相关投影图(图 4), 并计算相关系数( r)。由图 4 A、B、C 可以看出  $w_{Pt+Pd}$  与  $w_{Mo}$ 、 $w_{Ni}$ 、 $w_{Fe}$  都呈正相关关系, 其相关系数分别为 0.509、0.589 和 0.738。但在图 4-D 中 Pt + Pd 与 C<sub>总</sub> 相关性不明显, 其相关系数为 - 0.276。表明 PGE 与硫化钼-镍矿和黄铁矿成矿作用有关, 而与沉积碳质无关。

### 3.4 PGE 的配分模型

对表 2 和表 3 中黑色页岩、Mo-Ni-PGE 矿石和条带状黄铁矿 PGE 数据原始地幔标准化(图 5), 其配分曲线显示: ① Mo-Ni-PGE 矿石呈“W”型分布, Os、Rh、Pt、Pd 相对富集。Rh 和 Ir 相对原始地幔无太大变化; ② 黑色炭质页岩呈 Pt、Pd 弱富集型分布, Ru 和 Ir 相对原始地幔有较大亏损, 而 Os 或无太大变化或亏损; ③ 条带状黄铁矿与黑色页岩配分模式基本一致, 仅 Ru 稍有变化。

因此 Mo-Ni-PGE 矿石与黑色页岩和条带状黄铁矿呈两种不同的 PGE 配分模式。两者最明显的差别在于 Os、Rh、Pt、Pd 在矿石中富集, 而在黑色页岩和条带状黄铁矿中只有 Pd、Pt 略有富集。这种差

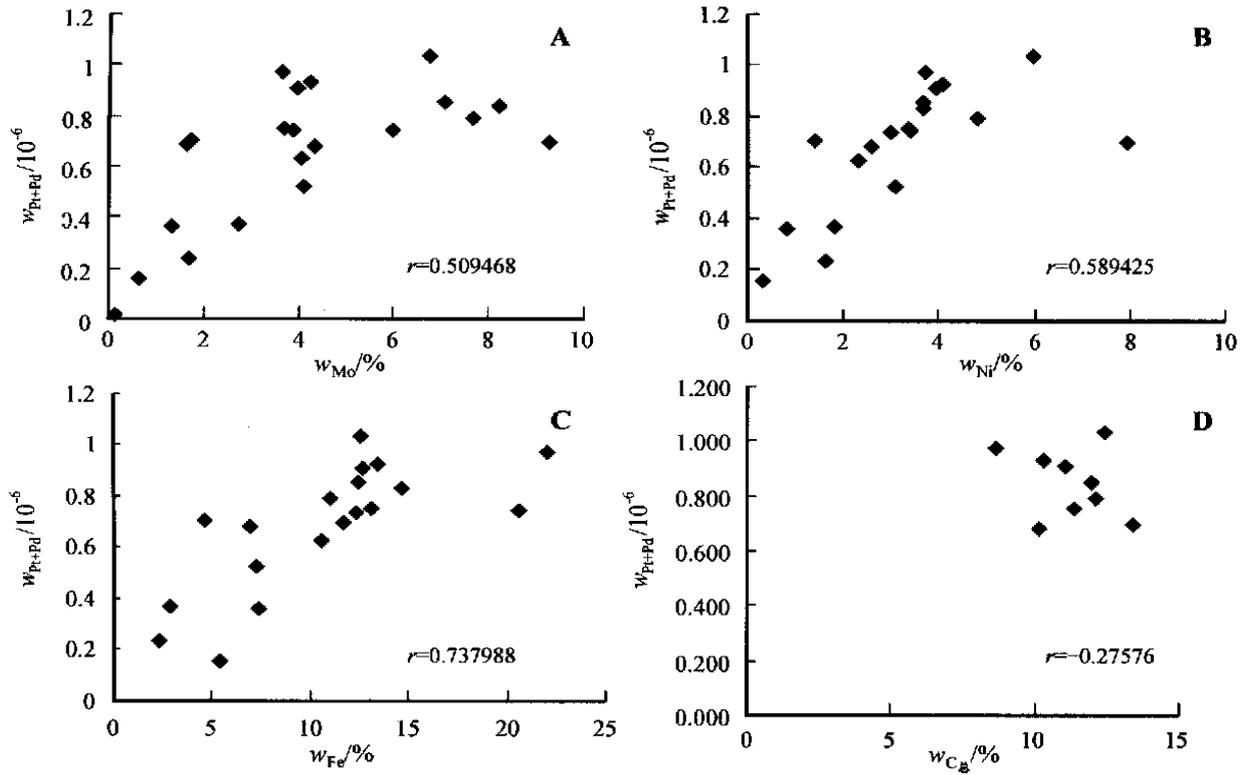


图4  $w_{Pt+Pd}$ 与  $w_{Mo}$ 、 $w_{Ni}$ 、 $w_{Fe}$ 和  $w_{C_{总}}$ 相关图

Fig. 4 Diagram showing relationship of PGE to Mo, Ni, Fe, total C

表3 黑色页岩、Mo-Ni-PGE金属层矿石分析结果统计表

Table 3 Statistics of analytical results of black shale and Mo-Ni-PGE ores

样号和样品名称	$w_B / \%$			$w_B / 10^{-6}$									$w_{C_{总}} / \%$	$w_{Pt} / w_{Pd}$
	Mo	Ni	Fe	Pt	Pd	Ir	Rh	Os	Ru	Pt + Pd	PGE			
HJ W-1 块状矿石	3.71	3.35	13.15	0.406	0.347	0.004	0.016	0.090	0.007	0.753	0.870	11.41	1.19	
HJ W-2 块状矿石	4.06	2.33	10.62	0.337	0.291	0.004	0.013	0.092	0.004	0.682	0.741	10.17	1.16	
HJ W-3 块状矿石	3.67	3.70	22.00	0.418	0.554	0.002	0.022	0.102	0.007	0.972	1.105	8.70	0.76	
HJ W-4 条带状矿石	4.24	4.05	13.40	0.477	0.451	0.004	0.018	0.148	0.007	0.928	1.05	10.34	1.06	
HJ W-5 条带状矿石	3.98	3.93	12.71	0.460	0.446	0.004	0.020	0.113	0.007	0.906	1.050	11.09	1.03	
HJ W-6 条带状矿石	9.29	7.90	11.68	0.360	0.338	0.004	0.017	0.154	0.005	0.698	0.870	13.39	1.07	
HJ W-7 条带状矿石	7.68	4.78	10.97	0.386	0.403	0.004	0.018	0.166	0.006	0.789	0.983	12.12	0.96	
HJ W-8 条带状矿石	7.06	3.67	12.48	0.444	0.408	0.004	0.019	0.126	0.006	0.852	1.007	11.95	1.09	
HJ W-9 条带状矿石	6.75	5.98	12.60	0.569	0.463	0.003	0.023	0.120	0.011	1.032	1.189	12.45	1.29	
SH-1 条带状矿石	1.66	2.60	6.96	0.372	0.312					0.684			1.19	
Y-2 条带状矿石	1.73	1.39	4.63	0.267	0.438					0.705			0.61	
Y-6 条带状矿石	2.76	1.80	2.85	0.116	0.264					0.370			0.44	
Z-1 条带状矿石	1.32	0.80	7.42	0.151	0.209					0.360			0.72	
Z-3 条带状矿石	5.97	2.98	12.34	0.370	0.371					0.741			1.00	
Z-5 条带状矿石	8.20	3.67	14.60	0.438	0.396					0.834			1.11	
Z-6 块状矿石	3.86	3.38	20.60	0.363	0.383					0.746			1.00	
Z-10 块状矿石	1.69	1.65	2.30	0.106	0.132					0.238			0.80	
Z-12 条带状矿石	4.12	3.09	7.22	0.272	0.251					0.523			1.08	
矿石平均	4.5417	3.3917	11.0294	0.35067	0.359	0.004	0.0184	0.1234	0.007	0.680	0.9911	11.29	0.976	
Z-4a 脉石夹层	0.66	0.32	5.41	0.074	0.083					0.157	0.157		0.89	
HJ W-10 条带状黄铁矿	0.12	0.05	10.19	0.010	0.008	<0.001	<0.001	0.001	<0.001	0.018		0.41	1.25	

测试单位:国家地质实验测试中心;测试者:巩爱华,曾法刚。空白栏为未测。

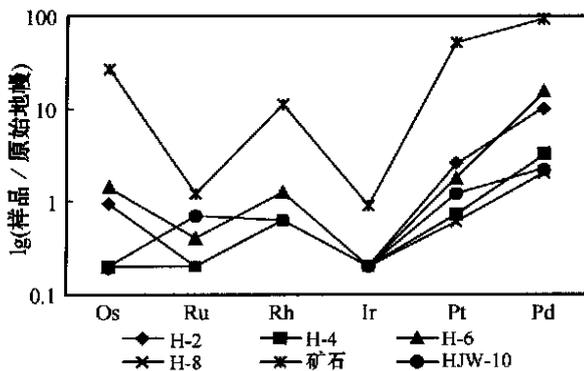


图 5 黑色页岩、Mo-Ni-PGE 矿石和条带状黄铁矿 PGE 原始地幔标准化曲线

(原始地幔 PGE 数据引自 Barnes, 1988; PGE 数据见表 2.3)

Fig. 5 Primitive mantle normalized PGE pattern of black shale, Mo-Ni-PGE ore and banded pyrite ore

别可能反映了 PGE 两种不同的成因和赋存机制。

#### 4 结论与讨论——PGE 富集模式

综合以上成果及前人的研究资料和结论,特将黑色页岩及 Mo-Ni-PGE 金属层中 PGE 富集成矿的事实总结于下。

(1) 黑色页岩 PGE 含量相对较低,随层位在一定范围内稳定变化,但在 Mo-Ni-(PGE) 金属层中呈突变式增加。如果黑色页岩属于正常海水沉积,其本身并无 Mo-Ni-PGE 富集,那么 Mo-Ni-(PGE) 金属层的形成可能存在另一种成矿作用的叠加。

(2) Mo-Ni-(PGE) 金属层中的非金属沉积组分与黑色页岩成分类似,但两者的金属矿物成分和结构特征却存在较大差别。在金属层中 Mo、Ni、PGE 及其矿物和黄铁矿大量聚积,呈胶状碎屑、结核组成的团块或条带分布;而黑色页岩中却只见到黄铁矿呈自形、半自形细粒条带(条纹)(范德廉,1973), Mo、Ni 等硫化物非常少见。这些差别表明 Mo-Ni-(PGE) 金属层是黑色页岩沉积初期迅速叠加一次成矿作用的结果。

(3) 金属层内部可出现分层、并合,局部形成囊状体或断续扁豆体、透镜体等,并不只是单一的层状 Mo-Ni 矿体(Lott et al., 1999)。由上至下由碎屑条纹、条带状硫化物矿石变成碎屑条带状、块状富硫化物矿石。相应的 Mo、Ni、Fe 和 PGE 也呈由上至下增加的趋势。这些现象表明,金属硫化物层在沉积成矿过程中发生了较稳定的条带分异,在局部凹坑和

沉积空隙中沉积了富条带状或块状硫化物矿石。

(4) 矿石 PGE 与 Mo、Ni、Fe 和  $C_{总}$  相关性研究表明,PGE 富集与 Mo、Ni 硫化物和黄铁矿有关,而与沉积碳质无关。Mo、Ni 硫化物和大多数草莓状、结核状黄铁矿呈分散相胶体碎屑、团块被碳泥质和粉砂质胶结,并被后期结晶状黄铁矿及其共生的针镍矿、辉镍矿、黄铜矿、闪锌矿等交代、充填、穿插、包围。PGE 赋存于早期还是晚期矿化,目前正在进一步研究中,推测可能与两期矿化都有关。

(5) 黑色页岩和沉积黄铁矿条带夹层 PGE 总量低,其配分曲线略呈“左”倾 Pt-Pd 富集型,这可能代表了正常海水沉积时 PGE 的分布特征。Mo-Ni-PGE 矿石 PGE 总量高,其配分曲线呈 Pt、Pd、Os、Rh 富集的“W”型,富集顺序大致为 Pt(Pd) > Os > Rh > Ru > Ir,与我国 PGE 热液矿床富集趋势较一致(杨星等,1993),但与铁质基性-超基性岩铜镍硫化物型 PGE 矿床 Pt + Pd >> Os、Ir、Rh、Ru 的富集趋势和 Pt-Pd 富集型配分曲线有明显差别(中国科学院地球化学研究所,1981;储雪蕾等,2001)。因此,如果 Mo-Ni-PGE 矿化,正如许多研究者提出的那样,是海底热水沉积的结果,那么这种含矿热流体可能应该来自循环流体对基底镁、铁质基性-超基性岩及其 PGE 矿床的交代淋溶;而不应该只是对铁质基性-超基性及其 Cu-Ni-PGE 矿床的淋溶,或者直接来自铁质基性-超基性岩浆演化的岩浆水(李胜荣等,2000);因为热液形成的 PGE 矿化已富集了相当数量的难熔金属 Os,它的出现代表了 PGE 在地壳演化中大多赋存于镁质基性-超基性岩或铬铁矿的事实。这种难熔 Os 与低熔点 Pt、Pd 共存的状态,反映了海底喷流热液已经历了相当复杂的演化过程。

(6) PGE 赋存于 Mo、Ni 矿物和黄铁矿组成的胶体碎屑和结核状球体中,表明 PGE 连同其载体矿物都可能是异地移入物,然而黑色页岩和 Mo-Ni 金属层 Os-Re 同位素年龄资料证实,矿石和岩石几乎是在同一时间内生成的(Horan et al., 1994;毛景文等,2001)。对于这一矛盾现象较为合理的成因解释是,在局限盆地的海底热水中 Fe、Ni、PGE 金属离子与硫酸盐还原菌分解释放出的  $S^{2-}$  结合生成的硫化物交代了有机质碎屑中呈胶体状存在的藻类残体;这些有机质碎屑是在陆架海边缘的浅水盆地中形成并被搬运到局限盆地的。

(7) 上述成因解释最有利的证据是在黑色页岩和金属层中已鉴定出大量的由生物残体(主要是藻

类)组成的生物有机质碎屑和由于酪根演化生成的沥青及碳沥青(张爱云等,1987)。这些有机质碎屑和沥青都呈分散相胶体集合体分布。在金属层中保存有二硫镍矿和草莓状黄铁矿交代并充填胶体微化石现象和藻类化石残余(照片6)。按照庄汉平等(1997)对热流体中有机质演化阶段的划分,沥青质代表了原油演化阶段的产物,与之相应的亲油元素在热液中主要有Cu、V、Ni、Co、Fe等,其成矿建造为细碎屑粘土岩。这一元素组合与上述基性-超基性岩衍生的热流体大体相当。

(8)热液流体从基底基性-超基性岩和PGE矿床中获得了Cu、Ni、Fe、Co、Cr、PGE,从基底盖层震旦系白云岩及其矿床中获得了贱金属Cu、Pb、Zn。这些都可以从扬子地台西缘康滇地轴和东南沿江南古陆隆起基底中铁质基性-超基性岩、蛇纹岩和镁质科马提岩及其赋存的Cu-Ni-PGE和Cr-PGE矿化,以及川、滇、黔震旦系白云岩中赋存的Pb-Zn-(Cu、Ag)矿化得以印证。但是对于Mo的来源和富集目前却存在争论。一种认为Mo来自基底花岗岩及钼矿床的衍生热液(Fan et al., 1983, 1984; 毛景文等, 2001),另一种则认为是生物藻体从海水中聚集了Mo(张爱云等, 1987; Lott等, 1999)。前者从理论上可被认同,但在基底和震旦系盖层中并未找到此类花岗岩钼矿床的实例。毛景文等(2001a; 2001b)提到的华南W-Sn-Mo-Sb-Hg大型矿集区主要是中生代时期的成矿事件,似乎与扬子地台西南缘早寒武纪沉积喷流事件相隔甚远。而后一种认识则从矿石结构构造上可以得到较好的说明,但作为生物聚集的Mo赋存于生物胶体碎屑中,它应该是异地成因的,而不应在目前的层位上形成。因此,根据上述事实(6),近岸浅海中可能有大量来自大陆的Mo被生物藻体摄入聚集,其死后残体形成含Mo的生物胶体碎屑,连同粉砂、炭质、泥质被海水冲刷、搬运到局限海盆的还原环境中,高浓度的 $S^{2-}$ 与胶体中的Mo结合成硫钼矿,热水溶液中的PGE伴随这种作用进入到硫钼矿中。

根据以上事实依据,笔者特提出以下PGE富集模式。

①震旦纪之后在海侵环境下,近岸藻类生物残体碎屑(其中部分聚集了Mo)和硫酸盐蒸发岩碎屑连同粉砂、炭泥质一起被海水冲入较深水局限盆地。这些藻类残体组成胶体状微古生物集合体。②在局限盆地还原条件下,藻类残体被微生物分解直接成

烃或液态甲烷( $CH_4$ ),或者由干酪根通过热降解成烃或液态 $CH_4$ 。③ $CH_4$ 还原 $SO_4^{2-}$ 生成 $H_2S$ 或 $S^{2-}$ 。④局限盆地在寒武纪沉积早期发生海底喷流作用,并叠加于正在进行的碎屑沉积之上。热流体由深部基性-超基性岩衍生的含Cu、Ni、PGE、Co、Fe流体和基底盖层震旦系白云岩衍生的含贱金属Cu、Pb、Zn流体混合而成。这些金属离子中的Fe和Ni在热液早期还原条件下与 $S^{2-}$ 结合生成黄铁矿和二硫镍矿及其他镍矿物并交代充填藻类残体,且保留其胶体结构状态。胶体碎屑中的Mo与 $S^{2-}$ 结合成胶状硫钼矿。热液晚期则有结晶状黄铁矿及其共生的针镍矿、辉砷镍矿、紫硫镍矿等交代、充填、穿切胶体碎屑或早期矿物。⑤PGE在还原条件下容易从高价离子状态被还原成金属原子或者与Cu、As、Te等结合生成金属互化物或金属合金纳米级胶体粒子(林铭章等, 1998);并有可能呈吸附态赋存于Mo、Ni矿物和黄铁矿中。

**致谢** 本文的部分资料引用了与毛景文合作研究的成果,野外工作期间得到贵州地勘院刘巽锋总工程师、罗孝桓副院长、冯学仕高工和第二地质队的大力支持,特此致谢!

## References

- Barnes S J, Boyd R, Korneliusson A, et al. 1988. The use of mantle ratios in discriminating between the effects of partial melting, crystal fractionation and sulfide segregation on platinum-group elements, gold, nickel and copper: example from Norway[ A ]. In: Prichard H M, ed. Gold-platinum 87[ C ]. London: Elsevier. 113 ~ 143.
- Chen N S, Yang X Z, Liu D Q, et al. 1982. The series of black shale and sandstone and their paragenesis bedded deposits[ J ]. *Sedimentary Deposit*, 1(2): 39 ~ 51 (in Chinese with English abstract).
- Chu X L, Sun M and Zhou M F. 2001. The Platinum-group element geochemistry in chemical geodynamics[ J ]. *Acta Petrologica Sinica*, 17(1): 112 ~ 1229 (in Chinese with English abstract).
- Coveney Jr R M and Chen N. 1991. Ni-Mo-PGE-Au-rich ores in Chinese black shales and speculations on possible analogues in the United states[ J ]. *Miner. Deposita*, 26: 83 ~ 88.
- Coveney Jr R M, Murowchick J B, Grauch R I, et al. 1992. Gold and platinum in shales with evidence against extraterrestrial sources of metals[ J ]. *Chem. Geol.*, 99: 101 ~ 114.
- Fan D L, Yang X Z, Wang L F, et al. 1973. Petrological and geochemical characteristics of a nickel-molybdenum multi-element-bearing Lower Cambrian black shale from a certain district in South China [ J ]. *Geochem.*, 3: 143 ~ 160 (in Chinese with English abstract).

- Fan D L. 1983. Polyelements in the Lower Cambrian black shale series in southern China[ A ]. In: Augustithis S S, ed. The significance or trace metals in solving petrogenetic problems and controversies[ C ]. Athens: Theophrastus. 447 ~ 474.
- Fan D, Yang R and Huang Z. 1984. The Lower Cambrian black shale series and iridium anomaly in South China[ A ]. In: Academia Sinica, Developments in Geoscience, Contributions to the 27th IGC, Moscow[ C ]. Beijing: Sci. Press. 215 ~ 224.
- Horan M F, Morgan J B, Grauch R I, et al. 1994. Rhenium and Osmium isotopes in black shales and Ni-Mo-PGE-rich sulfide layers, Yukon Territory, Canada, and Hunan and Guizhou Provinces, China[ J ]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58: 257 ~ 265.
- Institute of Geochemical, CAS. Geochemistry and mineralogy of PGE in platinum-bearing bodies of China[ M ]. Beijing: Sci. Press. 239 (in Chinese).
- Li S R and Gao Z M. 1995. REE characteristics of black rock series of the Lower Cambrian Niutitang Formation in Hunan-Guizhou Provinces, China, with a discussion on the REE patterns in marine hydrothermal sediments[ J ]. *Acta Mineralogica Sinica*, 15(2): 225 ~ 229 (in Chinese with English abstract).
- Li S R and Gao Z M. 2000. Tracing source for noble metals in the Lower Cambrian black shale in Hunan and Guizhou Provinces[ J ]. *Sci. in China (Series D)*, 30: 169 ~ 174 (in Chinese with English abstract).
- Liang Y B, Liu T Y, Song G R, et al. 1998. The platinum-group deposits of China[ M ]. Beijing: Metal Industry Press (in Chinese).
- Lin M Z and Zhu S Q. 1998. Liquid nano-meter chemistry[ J ]. *Modern Sciences Instruments*, (1-2): 17 ~ 23 (in Chinese with English abstract).
- Lott D A, Coveney R M Jr, Murowchick J B, et al. 1999. Sedimentary exhalative nickel-molybdenum ores in south China[ J ]. *Econ. Geol.*, 94: 1051 ~ 1066.
- Mao J W, Zhang G D, Du A D, et al. 2001 a. Geology, geochemistry and Re-Os isotopic dating of the Huangjiawan Ni-Mo-PGE deposit, Zunyi, Guizhou Province[ J ]. *Acta Geologica Sinica*, 75(2): 234 ~ 243 (in Chinese with English abstract).
- Mao J W. 2001 b. New trends in study of black shale related deposits [ J ]. *Mineral Deposits*, 20(4): 402 ~ 403 (in Chinese).
- Murowchick J B, Coveney R M Jr, Grauch R I, et al. 1992. Ni-Mo ores of South China: Biogenic, tectonic, and Sedimentary controls on their origins [ A ]. 29th International Geological Congress Abstracts, V.3[ C ]. 788.
- Murowchick J B, Coveney R M Jr, Grauch R I, et al. 1994. Cyclic variations of sulfur isotopes in Cambrian stratabound Ni-Mo-(PGE-Au) ores of Southern China[ J ]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58: 1813 ~ 1823.
- Yang X, Li X, Yang Z T, et al. 1993. The platinum-bearing basic and ultrabasic rocks and PGE deposit in China[ M ]. Xi'an: Traffic Univ. Press of Xi'an. 184 (in Chinese).
- Zeng M G. 1998. Geological feature of the Huangjiawan Ni-Mo deposit in Zunyi of Guizhou and its prospect for development[ J ]. *Guizhou Geol.*, 15(4): 305 ~ 310 (in Chinese with English abstract).
- Zhang A Y, Wu D M, Guo L N, et al. 1987. Geochemistry of marine black shale formation and its metallogenic sense[ M ]. Beijing: Sci. Press. 240 (in Chinese).
- Zhuang H P, Lu J L, Wen H J, et al. 1997. The organic materials in the hydrothermal fluid[ J ]. *Geo-geochemistry*, 1(1): 85 ~ 91 (in Chinese with English abstract).

#### 附中文参考文献

- 陈南生, 杨学增, 刘德权, 等. 1982. 中国南方下寒武纪黑色页岩和砂质岩系及其共生的层状矿床[ J ]. *沉积矿床*, 1(2): 39 ~ 51.
- 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[ J ]. *岩石学报*, 17(1): 112 ~ 122.
- 范德廉, 杨秀珍, 王连芳, 等. 1973. 某地下寒武纪含镍铂多元素黑色页岩的岩石学及地球化学特点[ J ]. *地球化学*, 3: 43 ~ 164.
- 李胜荣, 高振敏. 1995. 湘黔地区牛蹄塘组黑色页岩稀土特征——兼论海相热水沉积岩模式[ J ]. *矿物学报*, 15(2): 225 ~ 229.
- 李胜荣, 高振敏. 2000. 湘黔寒武系底部黑色岩系贵金属元素来源示踪[ J ]. *中国科学(D辑)*, 30(2): 169 ~ 174.
- 林铭章, 朱时清. 1998. 液相纳米化学[ J ]. *现代科学仪器, 纳米科技及其检测仪器专辑*, (1-2): 17 ~ 23.
- 毛景文, 张光弟, 杜安道, 等. 2001 a. 遵义黄家湾镍铂铂族元素矿床地质地球化学和 Re-Os 同位素年龄测定——兼论华南寒武系底部黑色页岩多金属成矿作用. *地质学报*, 75(2): 234 ~ 243.
- 毛景文. 2001 b. 与黑色页岩系有关的矿床研究的动向[ J ]. *矿床地质*, 20(4): 402 ~ 403.
- 梁有彬, 刘同有, 宋国仁, 等. 1998. 中国铂族元素矿床[ M ]. 北京: 冶金工业出版社.
- 杨星, 李修, 杨钟堂, 等. 1993. 中国含铂基性超基性岩体与铂(族)矿床[ M ]. 西安: 西安交通大学出版社. 184.
- 张爱云, 伍大茂, 郭丽娜, 等. 1987. 海相黑色页岩建造地球化学与成矿意义[ M ]. 北京: 科学出版社. 240.
- 中国科学院地球化学研究所. 1981. 中国含铂地质体铂族元素地球化学及铂族矿物[ M ]. 北京: 科学出版社. 239.
- 庄汉平, 卢家烂, 温汉捷, 等. 1997. 热液成矿流体中的有机质[ J ]. *地质地球化学*, (1): 85 ~ 91.
- 曾明果. 1998. 遵义 8 镍铂矿地质特征及开发前景[ J ]. *贵州地质*, 15(4): 305 ~ 310.

## Enrichment Features and Patterns of PGE Metals in Black Shale from Zunyi area, Guizhou Province

Zhang Guangdi<sup>1</sup>, Li Jiuling<sup>1</sup>, Xiong Qunyao<sup>1</sup>, Qi Feng<sup>1</sup> and Zhen Mingguo<sup>2</sup>

(1 Institute of Mineral Resources, CAGS, Beijing 100037, China; 2 Institute of Geology, Guizhou Bureau of Geology and Mineral Exploration and Development, Guiyang 550002, Guizhou, China)

### Abstract

The enrichment features and patterns of PGE in black shale of Lower Cambrian Niutitang Group of Zunyi area, Guizhou Province were studied in the light of PGE distribution in strata and ores as well as ore mineral phases. Some characteristics have been recognized: (1) the PGE is concentrated only in the Mo-Ni metallic layer at the bottom of black shale, with its content higher than  $0.5 \times 10^{-6}$ , but not in the ordinary sedimentary black shale and the thin banded pyrite layers of the ore bed; (2) there exist positive correlations between PGE and Mo, Ni, Fe, respectively, but no correlation is discerned between PGE and total C which represents organic and carbonic matters in the metallic layer; (3) the primitive mantle normalized PGE patterns indicate that the curve of Mo-Ni-PGE is "W"-shaped, suggesting the enrichment of Os and Rh of higher melting points and Pt and Pd of lower melting points, and that the curve of black and thin-layered pyrite ore somewhat assumes the shape of Pt and Pd enrichment. It can thus be concluded that the enriched sulfide ore bed must have resulted from the rapid superimposition of the submarine hydrothermal sedex upon the accumulative black shale at the early stage.

**Key words:** geochemistry, PGE enrichment features, PGE enrichment patterns, black shale, Mo-Ni-PGE metallic bed, Zunyi

### 补充声明

在《矿床地质》2002年第1期18页的表1注中补充“4~7号样品资料来自秦克章(2002)”;图4延东斜长花岗斑岩中锆石的U-Pb同位素年龄谱和图补充“资料来自秦克章(2002)”。