铂族元素低温富集矿化研究

高振敏

李胜荣

(中国科学院地球化学研究所, 贵阳) (中国地质大学, 北京)

关于铂族元素成矿问题, 传统认识是只有高温条件才能形成铂族元素矿床, 主要是铜-镍硫化物矿床, 它为一种岩浆熔离性矿床, 形成温度一般在 $400\sim 500^{\circ}\text{C}$ 以上。这类矿床为重要的铂族元素矿床勿容置疑, 但是, 传统被认为贵金属中最稳定的铂族元素, 在低温热液或地表状态下都可以呈现活动性^[5], 也就是说铂族元素在低温条件下 ($200\sim 250^{\circ}\text{C}$ 以下) 仍能活化迁移和富集。近几年来, 一些国家发现在成矿温度不高的情况下, 铂族元素相当富集, 甚至达到地壳丰度的 70 倍, 如美国内华达州黑色岩系中, 铂、钯可达 500×10^{-9} , 澳大利亚的加比卢卡铀矿床中, 钯的含量远远超过工业要求。黑色岩系往往是铂族元素低温超常富集的岩类, 这类岩石在亚、欧、北美、澳洲均较发育, 如在加拿大育空地区泥盆系、波兰蔡希斯坦 (Zechstein) 地区二叠系、美国阿克拉荷马州密西西比系、内华达州泥盆系、印地安那州泥盆-密西西比系和宾夕法尼亚系均有含铂族元素较高的黑色岩系部位, 其中波兰蔡希斯坦二叠系中局部出现了铂族元素超常富集部位 (达到 $30\times 10^{-9}\sim 1000\times 10^{-9}$)。

我国贵州、湖南、湖北、江西、浙江等省广泛发育下寒武统黑色岩系岩石, 并在此岩系中已发现了镍、钼、钒、铅、锌等金属矿床。对湘黔地区该岩系中的金银铂族元素等贵金属地球化学特征, 近年来笔者进行了研究, 发现了贵金属异常富集的多金属硫化物富集层, 在该层位中铂族元素含量达 690×10^{-9} , 银达 46.5×10^{-6} , 金达 231×10^{-9} ^[1]。此外, 在滇黔桂金三角区的低温沉积岩型 (卡林型) 金矿 (赋存于含碳岩系) 的部分矿床中也发现了铂族元素异常。本文主要讨论低温条件下的铂族元素迁移、富集行为。

1 湘黔地区下寒武统黑色岩系中贵金属异常富集研究

1.1 取样与分析方法

笔者对湖南张家界柑子坪、三岔, 贵州遵义、丹寨、三都等地的下寒武统牛蹄塘组黑色页岩进行了系统样品的采集和分析测试, 并收集了前人的数十个测试数据。系统剖面选址于湘西张家界 (原大庸), 岩石类型按由下而上的顺序有: 震旦系白云岩、下寒武统硅质岩、磷块岩、富金属页岩和黑色页岩。

铂族 6 元素和银的分析在国家地质实验室测试中心完成, 进行铂族元素分析的样品先经 Na_2O_2 分解, 蒸馏分离后作 Os、Ru 测定, 硫脲富集后作 Ir、Rh、Pt 测定, 硫脲富集并由石油醚萃取后作 Pd 测定。Os、Ru、Ir 在 Ce-As 体系中用 UV-120 分光光度计按催化光度法进行测定。作 Ag 分析的样品先经 $\text{HCl} + \text{HNO}_3$ 分解, 按无火焰原子吸收法, 用 PE-3030 原子吸收光谱测定。金的测定由中国科学院高能物理研究所核技术应用部按中子活化法完成^[1]。

1.2 贵金属 (特别是铂族元素) 富集情况

表 1 列出了湘、黔、华南 (包括浙、赣、鄂) 等地下寒武底部黑色岩系贵金属平均含量

数据,包括黑色岩系的多金属硫化物富集层、黑色页岩、富磷结核层、富钒黑色页岩、硅质岩和震旦系灯影组白云岩的铂族元素和金银的平均含量数据,此数据为笔者和前人资料的综合平均值。

表1 华南寒武系底部岩石中的贵金属元素丰度(银为 10^{-6} ,其余为 10^{-9})

岩性	产地	Os	Ru	Rh	Ir	Pt	Pd	Au	Ag	备注
金属硫化物富集层	湘、黔、华南	134.1 (19)	5.0 (15)	9.6 (8)	1.8 (9)	241.8 (34)	298.1 (24)	231.0 (24)	46.5 (10)	①、②、③、④、⑤、⑥
黑色页岩	湘、黔、赣	3.9 (7)	1.1 (7)	1.3 (8)	0.9 (8)	46.7 (11)	36.9 (11)	14.8 (8)	1.8 (8)	①、③
富磷结核层	湘西					15.0 (2)	35.0 (2)	40.0 (2)		③
富钒黑色页岩	江西、华南	3.0 (1)	3.0 (1)			17.0 (3)	57.0 (3)	80.0 (3)	12.0 (2)	⑤
硅质岩	湘西	0.5 (2)	0.8 (2)	0.5 (2)	1.8 (2)	3.0 (2)	3.3 (2)	2.1 (2)	0.3 (2)	①
磷块岩	湘西、华南	2.0 (1)	2.0 (1)	0.5 (1)	2.0 (1)	9.8 (4)	25.1 (4)	11.2 (3)	4.7 (2)	①、③、⑤、⑥
灯影组白云岩	湘西	4.0 (1)	<1.0 (1)	<1.0 (1)	<3.0 (1)	12.0 (1)	10.0 (1)	5.7 (1)	2.0 (1)	①

注:括号中数字为样品数。① 本文作者的分析数据,其中铂族元素和银由国家地质实验测试中心曾法刚等,1993、1994分析,金由中科院高能所应用部活化组毛雪瑛,1994分析;② Chen Nansheng等1990;③ Fan Delian,1983;④ Fan Delian等,1984;⑤ 张爱云等,1987;⑥ E Coveney et al,1992

按表1资料,铂族元素在湘黔地区下寒武统牛蹄塘组黑色岩系的多金属富集层中达到了高度富集,根据笔者的分析资料^[2], Σ PGE(铂族元素总量)达 690.4×10^{-9} ,贵州遵义天鹅山的三个样品 Σ PGE高达 984.6×10^{-9} ,最高的一个样品达 1295×10^{-9} (其中Os为 190×10^{-9} ,Pt为 580×10^{-9} ,Pd为 500×10^{-9})。根据伴生铂族元素边界品位的要求(Σ PGE = 500×10^{-9}),湘黔地区黑色岩系中多金属硫化物富集层已超过了工业要求的下限,特别是遵义地区的金属富集层具有了利用价值。

为了更清楚地了解下寒武统底部黑色岩系中贵金属的富集情况,我们将黑色岩系中的贵金属含量相对于地壳丰度^[3],计算了它们的富集系数(表2)。

从表2看出,除硅质岩和Rh元素外,其他各元素在各岩石层位中均有不同程度富集,多金属硫化物富集层中各金属元素的富集程度最高,其次是富钒黑色页岩、黑色页岩和磷块岩;在各层位的岩石中,又以Os、Ru、Pt、Pd、Ag、Au富集程度最高。应当指出的是,黎形的地壳丰度值中,Rh(可能还包括Pt、Pd)明显偏高,而Ru、Os又似偏低,这是造成严重亏损的人为因素。不过,就黑色岩系整体而言,铂族元素和金、银总体富集的基本特征是勿容置疑的,贵金属在黑色岩系的富集过程,均为在低温条件下的地球化学行为,下面分析成岩成矿的温度条件。

1.3 下寒武统黑色岩系演化温度的测定

由于黑色岩系中矿物颗粒细小和大量有机碳的存在,直接用流体包裹体均一温度法和金属矿物爆裂测温法难以奏效。因此,笔者采用黄铁矿热电系数法和镜质体反射率定温法来判

表 2 华南寒武系底部贵金属元素富集系数

岩石类型	Os	Ru	Rh	Ir	Pt	Pd	Au	Ag
多金属富集层	670.5	50.0	1.9	1.8	37.0	27.1	105.5	620
富钒黑色页岩	15.0	30.0				2.6	5.2	36.5
黑色页岩	14.5	11.0	0.3	0.9	7.2	3.4	6.8	23.6
富磷结核层					2.3	3.2	18.3	
磷块岩	10.0	20.0	0.1	2	1.5	2.3	5.1	62.1
硅质岩	2.5	7.5	0.1	1.8	0.5	0.3	1.0	3.8
灯影组白云岩	20.0	5.0	0.1	3.0	1.8	0.9	2.6	26.7
地壳丰度	0.2	0.1	5.0	1.0	6.4	11.0	2.2	75.0

注：地壳丰度据黎彤，1992；地壳丰度单位为 10^{-9}

断沉积和成岩期的温度条件；对后期（碳沥青石英方解石脉阶段）的温度采用流体包裹体均一温度法。

(1) 黄铁矿热电系数法测定黑色岩系沉积期的温度：在岩石沉积阶段的黄铁矿颗粒较大，共选出 101 颗黄铁矿，由中国地质大学（北京）邵伟教授用便携式热电仪测定。因为替代黄铁矿中 S 元素的 As、Sb、Bi 和替代 Fe 元素的 Cu、Co、Ni 之多少受温度制约，而温度是热电系数的重要制约因素，用热电仪测出热电系数的最大、最小和平均值，将其投入戈尔巴乔夫（1964）的温度标尺上，可得黄铁矿形成温度范围的平均值。所测定的黄铁矿形成的温度集中于 $115\sim 185^{\circ}\text{C}$ ，平均 156°C 。

(2) 有机质成熟度指标法厘定成岩期的温度：因为各种有机质成熟度指标与特定的化学反应动力学和温度及时间有密切的关系，是沉积岩系经历的最高温度和受热历史的函数，可采用有机质成熟度指标推算古地温的 Hood (1975) 模式来厘定沉积岩的温度^[4]。此项测定由中科院广州地化所有机地球化学国家重点实验室申家贵帮助完成。用全岩光片和干酪根光片测出固体沥青的反射率 R_b ，再根据 $R_0 = 0.668R_b + 0.346$ 方程换算成镜质体反射率 R_0 ，将 R_0 投入 Hood (1975) 的有机质标尺 (LOM) 及各种有机质成熟度指标关系图上，找出 LOM 指标值，再将 LOM 值投在 Hood 模式图上求出温度范围。利用该法确定的成岩期最高温度为 $154\sim 210^{\circ}\text{C}$ 。

(3) 包裹体均一法测定后期沥青石英方解石脉形成阶段的温度：采用石英和方解石中的包裹体进行温度测定，测试工作是在中科院地化所（贵阳）包裹体实验室的 Chaixmeca 型热台上完成的，结果显示后期矿物的形成温度集中于 $130\sim 200^{\circ}\text{C}$ 范围。

三种方法测定的下寒武统黑色岩系形成过程的三阶段热演化史的温度列于表 3。

下寒武统黑色岩系贵金属（特别是铂族元素）的超常富集为热水沉积作用的结果，贵金属矿化主要发生在黑色岩系的沉积阶段和成岩阶段，矿化过程经研究证明是 200°C 以下的低温环境中发生的。由此证明了铂族元素和其他贵金属元素在低温条件下是活泼的，它们在低温条件下仍可迁移富集，这就扩大了贵金属矿床的找矿视野。

表 3 黑色岩系演化过程的温度史

岩石演化阶段	测温方法	温度范围
沉积期	黄铁矿热电系数法	$115\sim 185^{\circ}\text{C}$
成岩期	有机质成熟度指标法	$154\sim 210^{\circ}\text{C}$
后期	包裹体均一温度法	$130\sim 200^{\circ}\text{C}$

2 沉积岩型（卡林型）金矿床中的铂族元素

沉积岩型（卡林型）金矿床在我国是近十多年来才发现的一种新型金矿，对它的研究仍显薄弱。特别是该类金矿床中伴生的铂族元素，由于分析测试手段尚不过硬，对其研究更显薄弱。尽管如此，中科院科技大学王奎仁教授在广西金牙金矿床中发现了铂族元素，冶金部天津地质研究院在滇东南的革档金矿中也测试到了铂族元素的存在，中科院地化所（贵阳）苏文超在黔西南烂泥沟金矿的石英包裹体中也发现了铂族元素。这些微细粒浸染型金矿床均是低温成矿作用的结果，研究表明铂族元素的富集与金矿同步，也是低温成矿作用的产物。

表 4 革档金矿不同矿石的贵金属元素含量

矿石类型	Pt/ 10^{-9}	Pd/ 10^{-9}	Au/ 10^{-9}
赤铁矿(褐铁矿)矿石	0.028	0.18	8.35
氧化矿矿石	0.015	0.062	3.58
原生矿矿石	0.025	<0.01	2.15

(1) 革档金矿中的铂族元素：冶金部天津地质研究院于 80 年代末和 90 年代初在研究滇东南微细粒浸染型金矿时，在产于下泥盆统坡脚组与上寒武统不整合面之上附近的革档金矿中，发现有铂族元素的存在（表 4）^①。经测定，革档金矿原生矿的成矿温度为 222~269℃，原生矿和氧化矿均属低温成矿范畴。

(2) 对桂西北金牙金矿的矿石，王奎仁教授利用扫描电镜和透射电镜分析，发现黄铁矿中的包裹金与铂同步存在，在毒砂矿物中包裹的金与铂也在一起，研究表明，黄铁矿和毒砂中具有含铂族元素的自然金颗粒。赋存于中三叠统的金牙金矿为低温金矿床，因此，铂族元素也是在低温条件下富集的。

(3) 黔西南烂泥沟金矿产于中三叠统边阳组陆源碎屑岩中，为一特大型金矿。成矿温度在 184~228℃ 范围。中科院地化所（贵阳）苏文超提供了他测定的金矿石流体包裹体中的铂族元素的最新资料（口头交流），他利用 ICP-MS 测定了石英包裹体中的铂族元素，其中的 Pt 含量为 0.086×10^{-9} 和 0.104×10^{-9} ，Pd 为 0.028×10^{-9} 和 0.026×10^{-9} 。他的研究表明，铂族元素可存在于低温流体中，即铂族元素在低温条件下可迁移和富集。随着测试技术和实验方法的进步，铂族元素在低温条件下活化、迁移和富集的地球化学行为的研究会越来越深入，将不断丰富贵金属的成矿理论和扩大其找矿方向的范围。

参 考 文 献

- 1 李胜荣，高振敏．湘黔地区牛蹄塘组黑色岩系稀土特征——兼论海相热水沉积岩稀土模式．矿物学报，1995，15（2）：225~229．
- 2 高振敏，李胜荣．湘黔下寒武统黑色岩系中贵金属元素的．地球化学进展．贵阳：贵州科技出版社，1996，11~16．
- 3 黎彤．地壳元素丰度的若干统计特征．地质与勘探，1992，28（10）：1~7．
- 4 李胜荣，高振敏．湘黔地区下寒武统黑色岩系热演化条件．地质地球化学，1996，（4）：30~34．
- 5 Tu Guangchi, et al. Low-Temperature Geochemistry, Science press, Beijing, China, 1996, 1~7.

① 冶金部天津地质研究院，1991，滇东南地区微细粒浸染型金矿成矿条件找矿方向及成矿预测研究，第 12 页