

贵州遵义下寒武统黑色岩系中贵金属的表生活动性初探*

李胜荣 肖启云 申俊峰 阎柏琨 刘波 孙丽

中国地质大学地球科学与资源学院、岩石圈构造与深部过程及探测技术教育部重点实验室, 北京 100083

摘要 用 ICP-MS 方法测定了贵州遵义中南村黑色岩系中原生富“硫钼矿”矿石、受风化淋滤的富“硫钼矿”矿石和富黄铁矿矿石及矿区矿坑水、泉井水和河沟水样品的贵金属元素。测定了 3 种水样的原地水温、pH 值、电导率和溶氧量。矿坑水为酸性水, 具高电导率和低溶氧量。原生富黄铁矿矿石铂族元素总量仅占原生富“硫钼矿”矿石的 1/13, Ag 含量占 1/2 强, 两者 Au 含量基本相当。原生富“硫钼矿”矿石受风化淋滤后, 除 Au 外, 其他贵金属元素均有较大程度的亏损, Rh, Pd, Pt, 铂族元素总量和 Ag 的淋出率高达 66.72%~74.79%, 说明在表生条件下, 铂族元素和 Ag 都有随表生水迁移的趋势; 此外, 其 Ag/Au, Pd/Ru, Pt/Ir, (Pt+Pd)/(Ru+Rh+Ir) 等 4 项参数都显著减小, 说明 Pt, Pd 相对于 Ru, Rh 和 Ir, Ag 相对于 Au 有更强的活动性。中南村黑色岩系中的贵金属可能是在温度低于 50℃、富含 SO_4^{2-} , pH 值约为 2.4 的“冷水”作用下活化迁移的。

关键词 表生水 淋滤作用 金银-铂族元素 相对活动性 物理化学条件 黑色岩系 贵州

贵金属在表生条件下的活动性是低温地球化学领域一个重要的研究内容。过去 10 多年中, 人们对金银在表生条件下的地球化学行为作了较多的观察分析, 发现在高寒冻土地带的砂金矿床有明显的再生性。其再生速率远远超出一般从地质作用时间尺度上所能想像的范畴^[1]。近来, 人们又对湿热地带风化壳中金银的富集进行了观察分析, 尽管对金银的富集机理还未达成共识, 但金银在此条件下的迁移重组现象是客观存在的^[2~5]。从这些观察中, 人们对金银的化学活动性, 而不是化学惰性, 有了崭新的认识^[6]。

在铂族元素(PGE)的研究中, 人们也注意到在某些暗色岩中非岩浆热液对铂族元素的富集起着重要作用, 如 McCallum 等^[7]对 New Rambler Mine 的 Cu-Ni-PGE 矿床、肖森宏等^[8]对含铂 Cu-Ni 矿床、Watkinson 等^[9]对阿拉斯加 Salt Chunk 的(PGE)-Cu 矿床、Ripley 等^[10]对 Duluth 杂岩中的(PGE)-Cu-Ni 矿床、Bronwen 等^[11]对津巴布韦 Great Dyke 中

Selukwe Subchamber 铂族元素矿床的研究, 均强调了热液的作用。一般认为, 导致铂族元素迁移或富集的热液温度主要为 500℃ 左右。

国内外学者对铂族元素在 300℃ 左右的活动性进行了一系列模拟计算和实验研究。Mountain 等^[12]的模拟计算表明, 在 300℃ 左右, 铂族元素可以 OH^- , HS^- , Cl^- 的配合物在热液中迁移; Gammons 等^[13, 14]的实验则表明, 在强氧化和强酸性热液中, Pt, Pd 的 Cl 配合物的溶解度可达 1×10^{-3} , 而在一般氧逸度和酸碱度条件下, Pt, Pd 的 HS 配合物比 Cl 配合物溶解度还要高。

目前关于铂族元素在低于 200℃ 的低温条件下的化学活性研究甚少, 铂族元素在表生条件下呈惰性的观念在人们头脑中根深蒂固。李胜荣等^[15]在对华南下寒武统黑色岩系的矿物地球化学研究中注意到, 金银铂族元素在沉积、成岩和后生作用中均表现了较明显的活动性。最近, 笔者运用 ICP-MS 方法测定了原生富贵金属黑色页岩、遭受强烈淋滤

2001-06-11 收稿, 2001-08-31 收修改稿

* 国家自然科学基金资助项目(批准号: 49873013, 40073012)

E-mail: lsr@263.net

1) 李胜荣. 湘黔地区下寒武统黑色岩系金银铂族元素地球化学研究. 中国科学院地球化学研究所博士后研究报告, 1994

的富贵金属黑色页岩、富贵金属黑色页岩层矿坑水及其发育区较低海拔高度上的井水和河水中的贵金属含量,发现金银铂族元素在该地质体序列中呈现系统性的递减,为认识金银铂族元素的低温化学活性提供了新的依据.

1 样品特征与分析结果

1.1 样品简述

实验样品采自贵州省遵义市松林镇中南村下寒武统底部.该地下寒武统岩性序列与李胜荣等^[16]对湘黔地区黑色岩系的描述基本相同,即假整合覆于震旦系白云岩之上,岩石类型由下而上依次为:震旦系白云岩及古风化壳层、寒武系黑色含磷质结核重晶石岩(0~0.2 m)、寒武系黑色磷块岩(0.5~1 m)、寒武系黑色硅质岩(0~0.2 m)、寒武系富 Ni-Mo-PGE 黑色页岩矿层——“多元素富集层”(0.2~0.3 m)、寒武系“多元素矿化”黑色页岩(1~2 m)、寒武系黑色页岩(>20 m)、现代风化壳.

为了探讨贵金属在表生条件下的活动性,在“多元素富集层”中采集了原生富“硫钼矿”黑色页岩矿石、受风化淋滤的富“硫钼矿”黑色页岩矿石和富黄铁矿黑色页岩矿石样品3件;在坑口附近已采掘完“多元素富集层”的矿坑底部凹槽中采集其积水1件,在低于矿层约50 m、水平距离约30 m的自流井内和流经黑色岩系区的河沟中采集井水和溪水各1件.采样位置如图1.其中,原生富“硫钼矿”黑色页岩矿石与富黄铁矿黑色页岩矿石的相对密度十分接近(约3.5),而受风化淋滤的富“硫钼矿”黑色页岩矿石的相对密度仅在2.5左右.前者呈致密块状;后者呈疏松块状,但不具明显的蜂窝状构造.井水和溪水均无色而清澈透明,矿坑水呈乳白色.在实验室中,将矿坑水静置24 h后,矿坑水由稀薄的乳白色浑浊液分为样瓶下部约1/4的浓稠的白色浑浊液和样瓶上部约3/4的清澈水2部分,分别作为清、浊矿坑水2个样品.对上述样品的贵金属元素均进行了ICP-MS测定.

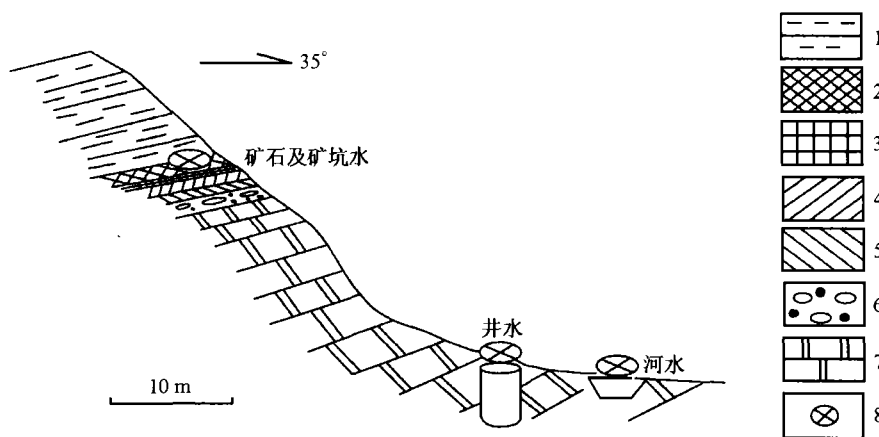


图1 贵州遵义中南村黑色岩系剖面及采样点

1 黑色页岩; 2 多元素富集层; 3 硅质岩; 4 磷块岩; 5 重晶石岩; 6 古风化壳; 7 白云岩; 8 采样点

1.2 水样物理化学参数测定结果

在野外水样采集点,运用专用温度计、HI 9024 微机 pH 仪, CONMET1 便携式电导率仪和 YSI 55 溶

氧量仪分别测定了矿坑水、矿区井水和溪水的相关的物理化学参数(表1).

表1 贵州遵义中南村黑色岩系发育区水样物理化学参数测定结果^{a)}

样号	样品描述	温度/℃	pH	电导率/μS	溶氧量/mg·L ⁻¹
ZNW1A	矿坑水(清)	18.2(27.9)	2.45(2.44)	>1999	3.02(3.55)
ZNW1B	矿坑水(浊)	18.2(27.9)	2.45(2.44)	>1999	3.02(3.55)
ZNW2	井水	16.7	6.55	546	6.45
ZNW3	溪水	20.9	7.60	455	8.04

a) 括号内的数据为静置24 h后测定的数据

由表1可知,从矿坑水、井水到溪水,3种水的水温比较接近,pH值和溶氧量依次升高而电导率依次降低.矿坑水为酸性水,其电导率远高于井水和溪水,说明其中溶解的离子态物质含量最高.虽然井水与溪水的pH值都接近中性,空间位置正处于含矿黑色岩系之下的泉井水的电导率也略高于溪水,其中溶解的离子态物质含量也较高.所测物理想化学参数正是样点地质背景的反映.

1.3 贵金属元素 ICP-MS 分析结果

对上述样品的 Au, Ag, Ru, Ir, Rh, Pt, Pd 含量运用目前分析检测限最低的等质子质谱(ICP-MS)方法进行了分析.分析样品先用 Na_2O_2 碱熔分解,Te 共沉淀富集待测元素,用同位素稀释-等质子质谱法测定 Ru, Pd, Ir, Pt. 内标法测定 Rh

和 Au. Ag 的分析是通过将样品用 HF 和 HNO_3 消解稀释后按内标法测定的.具体测试条件及过程见文献[17, 18].结果如表2所示.

由表2中矿石样品分析得出的重要信息是,本区“多元素富集层”中铂族元素的主要载体是原生富“硫钼矿”黑色页岩矿石.在原生富黄铁矿黑色页岩矿石中,铂族元素的总量 ΣPGE 仅占原生富“硫钼矿”黑色页岩矿石的1/13. Au 的含量在两者间基本相当,但原生富黄铁矿黑色页岩矿石的 Ag 含量亦仅占原生富“硫钼矿”黑色页岩矿石的1/2强.作者未能获得前人关于天然水体包括地质流体中的 Au, Ag, PGE 的分析数据.从本文测试的结果来看,水体中的贵金属含量, Au 可达 10^{-9} 级,铂族元素均在 10^{-9} 级之下, Pt, Pd 与 Ru, Ir, Rh 含量相当,这与矿石中的铂族元素含量有明显区别.

表2 贵州遵义中南村黑色岩系中矿石、矿坑水、矿区井水和溪水贵金属含量^{a)}

样号	样品描述	单位	Ru	Rh	Pd	Ir	Pt	ΣPGE	Ag	Au
ZN-10	富硫钼矿矿石	ng/g	4.98	1.78	180.02	2.71	84.96	274.45	13065	139
ZN-12	淋滤硫钼矿矿石	ng/g	2.99	0.53	59.92	2.27	21.42	87.13	3750	201.7
ZN-02	富黄铁矿矿石	ng/g	2.8	0.24	6.69	2.47	8.66	20.86	4966	128.9
ZNW1A	矿坑水-清	ng/mL	0.010	0.005	0.013	0.012	0.016	0.056		9.58
ZNW1B	矿坑水-浊	ng/mL	0.011	0.003	0.009	0.013	0.013	0.049		3.26
ZNW2	井水	ng/mL	0.012	0.002	0.014	0.014	0.015	0.057		8.64
ZNW3	溪水	ng/mL	0.011	0.001	0.008	0.012	0.010	0.042		3.57
淋出率 ^{b)}		%	39.96	70.23	66.72	16.24	74.79	68.25	71.30	-45.11

a) 测试者:中国科学院地球化学研究所,漆亮; b) 淋出率(%) = $[(\text{ZN10}-\text{ZN12})/\text{ZN10}] \times 100\%$

2 讨论

2.1 贵金属元素的淋出率

从表2可知,原生富“硫钼矿”黑色页岩矿石(ZN-10)受风化淋滤后(ZN-12),贵金属元素中,除了 Au 相对富集外,其他元素均有较大程度的亏损.其中, Rh, Pd, Pt, ΣPGE (缺 Os)和 Ag 的淋出率高达 66.72%~74.79%.这一结果表明,在表生条件下,铂族元素和 Ag 都有随天然水迁移的趋势.

Gray 等^[19]在西澳 Ora Banda Sill 的红土型风化层中注意到,由下而上铂族元素的含量稳定增长,在铁质红土带其含量富集 3~5 倍,而在富黏土的硬壳中达 2000×10^{-9} ,他们认为,铂族元素的富集表现了残积型特征,因而也表现为非活动性元素.

Coghill 等^[20]研究津巴布韦 Selukwe Subchamber 超基性岩中铂族元素矿物在岩层中的分布和结构环境后指出,初始的铂族元素富集与岩浆作用密切相

关,而在圈闭于层间的岩浆水作用下,铂族元素在微观尺度上发生了再活化迁移.

Bowles 等^[21]对塞拉利昂 Freetown 半岛含铂族元素层状辉长岩风化壳研究后认为,风化作用能溶解铂族矿物使之迁移并在残积矿床中形成新的矿物,而有机配合物是铂族元素在表生溶液中迁移的重要形式.

以上是有关铂族元素活动性的3种代表性观点.事实上,一种元素能否迁移,不仅取决于该元素本身的化学活性,而且取决于它的赋存状态.如本文所述,本区“多元素富集层”中铂族元素的主要载体是原生富“硫钼矿”黑色页岩矿石.作者早期的研究¹⁾亦表明铂族元素的主要载体为硫化物.尽管本区黑色岩系中的铂族元素赋存状态尚不清楚,本文的研究至少支持了硫化物中的铂族元素在表生淋滤条件下迁移的观点,而这一观点正是目前最少得到支持的,或最少得到重视和研究的.

1) 同 612 页注 1)

2.2 贵金属元素相对活动性

一般认为 Pt, Pd 相对于 Os, Ru, Rh 和 Ir; Pd 相对于 Pt; Ag 相对于 Au; Au 相对于 Os, Ru,

Rh, Ir 和 Pt 有更强的活动性. 将有关活动性较强元素的质量分数与活动性较差元素的质量分数之比 r 作为参数得到的结果如表 3.

表 3 贵州遵义中南村原生和淋滤矿石、矿坑水、矿区井水和溪水贵金属参数 r

样号	样品描述	Pd/Pt	Ag/Au	Au/Ir	Pd/Ru	Pd/Rh	Pt/Ir	(Pt + Pd)/(Ru + Rh + Ir)
ZN-10	富硫钼矿矿石	2.1	94.0	51.29	36.15	101.13	31.35	28.0
ZN-12	淋滤硫钼矿矿石	2.8	18.6	88.85	20.44	113.06	9.44	14.0
ZNW1A	矿坑水(清)	0.81		798.33	1.3	2.6	1.33	1.1
ZNW1B	矿坑水(浊)	0.69		250.77	0.82	3	1	0.8
ZNW2	井水	0.93		617.14	1.17	7	1.07	1.0
ZNW3	溪水	0.80		297.5	0.73	8	0.83	0.8

从表 3 可以看出, 经风化淋滤后的富硫钼矿矿石, 其 $r_{Ag/Au}$, $r_{Pd/Ru}$, $r_{Pt/Ir}$, $r_{(Pt+Pd)/(Ru+Rh+Ir)}$ 等 4 项都显著减小, $r_{Pd/Rh}$, $r_{Pd/Pt}$ 和 $r_{Au/Ir}$ 有所增大. 由于测试数据较少, 难以从统计学角度客观评价各元素的相对活动性, 但在本文所述表生条件下, Ag 相对于 Au; Pt, Pd 相对于 Ru, Rh 和 Ir 的活动性特点还是明显的.

按照元素活动性顺序, 如果中南村水样中的贵金属全部来自黑色岩系, 而相对活动性元素应首先进入水中, 则表 3 中的参数在水样中应较大. 但是, 由于水中的铂族元素总量很低, 无论活动性元素和非活动性元素, 其含量都在 ICP-MS 的检测限上下变化, 因此用上述水中参数评价元素的活动性可靠性不大. 不过, 从清、浊矿坑水的参数看, 似乎活动性高的元素更倾向于进入清水中. 同时, 空间位置正处于含矿黑色岩系之下的泉井水的参数值也普遍高于流经矿区的溪水.

2.3 贵金属元素活动迁移的可能条件和形式

从野外地质背景和矿石特征来看, 参与使中南村富硫钼矿矿石中贵金属元素含量大幅度减小的介质主要是与矿坑水特征相似的表生水. 考虑到夏季太阳对地表的辐射作用, 表生水的温度不会超过 50℃. 由于矿石中含有大量硫化物, 经氧化水解后可形成 SO_4^{2-} , 使水呈酸性 pH 值(约为 2.4). 由于表生水从矿石中汲取了大量金属离子, 其电导率应处于相当高的水平(>1999 μS). 当表生水在地下浅层迁移过程中, 其溶氧量低于地表水(约为 3 mg/L). 当携带着大量铂族元素等金属离子的表生水进一步向远离矿层处迁移并与其他表生水混合后, 其 pH 值将趋于中性, 电导率趋于降低, 携带的金属元素将大量减少.

3 结论

(1) 金银铂族元素不仅在高温(>300℃)热液介质作用下具有很高的活动性, 不仅在沉积岩成岩作用中可以迁移, 在表生水作用下也有相当的活动性而可以迁移.

(2) 在表生条件下, Pt, Pd 相对于(Os), Ru, Rh 和 Ir; Ag 相对于 Au 有更强的活动性.

(3) 温度低于 50℃、富含 SO_4^{2-} , pH 值约为 2.4 的“冷水”可以活化金银铂族等所谓惰性元素并使之随水迁移.

致谢 野外研究工作中得到中国科学院地球化学研究所高振敏研究员、罗泰义和杨竹森博士的大力支持, ICP-MS 测试由漆亮同志完成, 谨表衷心感谢.

参 考 文 献

- 涂光炽. 关于砂金矿床形成条件及砂金矿床与原生金矿床空间关系的讨论. 中国金矿地质地球化学研究(第一集). 北京: 科学出版社, 1993. 22
- Wilson A F. Origin of quartz-free gold nuggets and supergene gold found in laterites and soils — a review and some new observations. Australian Journal of Earth Sciences, 1984, 31: 303
- Mann A W. Mobility of gold and silver in lateritic weathering profiles: Some observations from Western Australia. Economic Geology, 1984, 79: 38
- DaCosta M L. Gold distribution in lateritic profiles in South America, Africa, and Australia: Applications to geochemical exploration in tropical regions. Journal of Geochemical Exploration, 1993, 47: 143
- Zang Weisheng, et al. A three stage genetic model for the Igarape Bahia lateritic gold deposit, Carajas, Brazil. Economic Geology, 1993, 88: 1768

- 6 涂光炽, 等. 低温地球化学. 北京: 科学出版社, 1998. 1~266
- 7 McCallun M E, et al. Platinum metals associated with hydrothermal copper ores of the New Rambler Mine, Medicine Bow Mountain, Wyoming. *Economic Geology*, 1976, 71: 1429
- 8 肖森宏, 等. 含铂硫化铜镍矿床的铂族元素地球化学. 见: 中国科学院地球化学研究所. 中国含铂地质体铂族元素地球化学及铂族矿物. 北京: 科学出版社, 1981. 39
- 9 Watkinson D H, et al. Hydrothermal origin of platinum-group mineralization in low-temperature copper sulfide-rich assemblages, Salt Chunk intrusion, Alaska. *Economic Geology*, 1992, 87: 175
- 10 Ripley E M, et al. Hydrothermal alteration in the Babbitt Cu-Ni deposit, Duluth complex: Mineralogy and hydrogen isotope systematics. *Economic Geology*, 1993, 88: 679
- 11 Bronwen M C, et al. Platinum-group minerals in the Selukwe Sub-chamber, Great Dyke, Zimbabwe: Implications for PGE collection mechanisms and post-formational redistribution. *Mineralogical Magazine*, 1993, 57: 613
- 12 Mountain B W, et al. Chemical controls on the solubility, transport and deposition of platinum and palladium in hydrothermal solutions. *Economic Geology*, 1988, 83: 492
- 13 Gammons C H, et al. Experimental investigation of the hydrothermal geochemistry of platinum and palladium: 1. Solubility of platinum and palladium sulfide minerals in NaCl/H₂SO₄ solutions at 300°C. *Geochim et Cosmochim Acta*, 1992, 56: 3881
- 14 Gammons C H, et al. Experimental investigation of the hydrothermal geochemistry of platinum and palladium: 3. The solubility of Ag-Pd alloy + AgCl in NaCl/HCl solutions at 300°C. *Geochim et Cosmochim Acta*, 1993, 57: 2469
- 15 李胜荣, 等. 贵州遵义下寒武统黑色页岩层钙质结核成核作用中元素的重新分配. 见: 彭汝明, 等编. 地质地球化学研究. 贵阳: 贵州科技出版社, 1996. 72~77
- 16 李胜荣, 等. 湘黔寒武系底部黑色岩系贵金属元素来源示踪. *中国科学, D辑*, 2000, 30(2): 169
- 17 漆亮, 等. 等离子体质谱法快速测定地质样品中的痕量铂族元素和金. *岩矿测试*, 1999, 18(4): 267
- 18 马英军, 等. 微波密闭消解-等离子体质谱法测定岩石样品中的稀土元素. *岩矿测试*, 1999, 18(3): 189
- 19 Gray D J, et al. Mineral associations of platinum and palladium in lateritic regolith, Ora Banda Sill, Western Australia. *Journal of Geochemical Exploration*, 1996, 57: 245
- 20 Coghill B M, et al. Platinum-group minerals in the Selukwe Sub-chamber, Great Dyke, Zimbabwe: Implications for PGE collection mechanisms and post-formational redistribution. *Mineralogical Magazine*, 1993, 57: 613
- 21 Bowles J F W, et al. The mobility of the platinum-group elements in the soils of the Freetown peninsula, Sierra Leone. *The Canadian Mineralogist*, 1994, 32: 957



国家自然科学基金研究成果专著

《中国管理科学化的历程》许康等著
湖南科学技术出版社 定价: 48.00元

管理与科技是中国经济起飞的双翼, 缺一不可. 管理的科学化和现代化, 是中国近代早期资本主义萌芽和西学东渐以来, 伴随着中国社会曲折而又剧烈变革的必然走势. 本书以大量新发掘的史料, 按照历史与逻辑统一的规则, 勾勒出巨幅时代管理的生动画卷, 介绍了许多鲜为人知的管理案例, 史论结合, 浓墨重彩突显了 20 世纪中国经济管理思想与实践的进步历程和经验教训, 力图反映“管理科学—兴国之道”的真理, 为进入 21 世纪和加入 WTO 之际的中国管理界专家学者、政府官员、经理人员、工程人员、学校师生和广大读者提供富于启示的借鉴.