

国家自然科学基金资助

华南黑色岩系铂多金属矿床 地质地球化学及成因

HUANAN HEISEYANXI BODUOJINSHU KUANGCHUANG

DIZHI DIQIUHUAXUE JI CHENGYIN

王 敏 孙晓明 著

地质出版社

国家自然科学基金资助

华南黑色岩系铂多金属矿床 地质地球化学及成因

王 敏 孙晓明 著

地 质 出 版 社

· 北 京 ·

内 容 提 要

华南扬子准地台分布广泛的下寒武统黑色岩系,富含 Ni、Mo、V、Cu、U、Ba、REE 和铂族元素(PGE),多处 Ni-Mo-PGE 已形成了矿化体——新型黑色岩系铂多金属矿床。本书较系统地论述了张家界和遵义黑色岩系的铂多金属矿层及其黑色页岩和磷块岩围岩,并对铂多金属矿的成因和成矿模式进行了探讨,提出了“盆地热卤水沉积成矿”的新成因观点。研究显示有机质在铂多金属矿石的成矿过程作用中起到重要作用。黑色岩系中超常富集的 PGE、Au 以不可见晶格态的形式赋存于干酪根和黄铁矿等硫化物中。铂多金属矿成矿流体为 $\text{CaCl}_2 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ 体系盆地热卤水和 $\text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ 体系正常海水的混合水。

本书可供从事矿床学和地球化学教学和科研人员以及相关专业研究生阅读,也可供找矿和勘探工作者参考。

图书在版编目(CIP)数据

华南黑色岩系铂多金属矿床地质地球化学及成因/王敏,孙晓明著. —北京:地质出版社,2007.3

ISBN 978-7-116-05249-9

I. 华... II. ①王...②孙... III. ①铂族元素矿床-地球化学-华南地区②铂族元素矿床-成因-华南地区
IV. P618.530.625

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 026428 号

责任编辑:蔡卫东

责任校对:黄苏晔

出版发行:地质出版社

社址邮编:北京海淀区学院路 31 号,100083

咨询电话:(010) 82324508(邮购部);(010) 82324571(编辑部)

网 址: <http://www.gph.com.cn>

电子邮箱: zbs@gph.com.cn

传 真:(010) 82310759

印 刷:北京印刷学院实习工厂

开 本:787 mm × 1092 mm $\frac{1}{16}$

印 张:9.25 图版:6 面

字 数:250 千字

印 数:1—500 册

版 次:2007 年 3 月北京第 1 版·第 1 次印刷

定 价:40.00 元

书 号:ISBN 978-7-116-05249-9

(如对本书有建议或意见,敬请致电本社;如本书有印装问题,本社负责调换)



作者简介

王 敏，1978年2月生，1999年7月获桂林工学院资源环境学院宝玉石鉴定及其工艺专业学士学位；1999年9月到2001年7月攻读中山大学地球科学系矿物、岩石、矿床学专业宝玉石方向硕士研究生；2001年9月提前攻博，为中山大学地球科学系矿物、岩石、矿床学专业博士研究生；2003年曾在香港大学地球科学系进修；2004年底获得博士学位，目前为广州地球化学研究所边缘海重点实验室在站博士后，主攻岩石地球化学方向。主要从事贵金属矿床学研究，主持广东省自然科学基金1项，发表学术论文6篇，其中4篇为SCI、EI和ISTP三大索引收录。



作者简介

孙晓明, 1963年9月生, 1983年7月毕业于南京大学地质系矿床学专业; 1986年7月毕业于南京大学研究生院, 获硕士学位; 1986年9月到1988年3月为南京大学地科系博士生。1988年至1989年为澳大利亚墨尔本大学地质系中澳联合培养矿床学博士生; 1990年7月获中澳联合培养矿床学博士学位。1990年9月分配到华东有色地勘局研究所, 曾任矿床室主任; 1992年11月调中山大学地学院, 曾先后任副院长、院长、海洋研究中心副主任; 1998年和2001年分别为美国新墨西哥矿业技术学院(NMT)和新墨西哥大学透射电镜实验室访问科学家; 现任中山大学地科系教授, 博士生导师, 兼中国矿物岩石地球化学学会理事、广东省矿物岩石地球化学学会副理事长、中国地质学会矿床专业委员会委员, 《地球化学》、《矿床地质》、《高校地质学报》、《安全与环境学报》和《Journal of Geosciences of China》等学术刊物编委, 成矿作用国家重点实验室学术委员会委员、国家重点基础研究项目(973)评审专家、广东省石油学会常务理事等, 主持过20余项国家级和省部级科研项目, 共出版专著3部, 发表学术论文100余篇, 其中30余篇为SCI、EI和ISTP三大索引收录。曾先后获国家教委科技进步二等奖(1995)、广东省高校科技进步二等奖(1998)、广东省首届“青年科技奖”(1998)、中国地质学会第五届“青年地质科技奖”(1995)、江苏省科协“青年科技奖”(1992)等。1994年入选广东省“千百十工程”; 1997年入选国家教育部“优秀年轻教师培养计划”; 2003年入选“国家教育部跨世纪优秀人才培养计划”。近年来主要从事贵金属矿床学、成矿流体地球化学、海洋矿产资源和纳米地球化学研究。主讲过“矿床学”、“高等矿床学”和“现代同位素地球化学”等课程, 培养研究生10余人。

前 言

铂族元素 (Platinum Group Elements, PGE) 是全球急缺的具有重要战略意义的矿产资源, 许多国家都正在大力开发本土铂族资源, 并十分重视铂族金属找矿和成矿理论研究工作。传统的地球化学理论认为 PGE 只在基性、超基性岩浆阶段形成矿床, 但近些年来, 欧亚、南北美洲一些国家, 特别是我国华南大片地区, 在黑色页岩中亦发现了铂多金属矿, 它们与基性、超基性岩浆并无直接的时空联系。此种新型铂多金属矿的发现给全球的铂族资源的研究开发增添了新的生命力, 并可对 PGE 的低温地球化学意义提供理论依据。国内外的地学家们对我国华南下寒武统黑色岩系中铂多金属矿的研究工作已取得了相当大的进展, 但其中黑色岩系 PGE 的来源和赋存状态问题仍是悬而未决。同时, 华南下寒武统黑色岩系代表了缺氧环境和震旦 - 寒武纪“生物大爆炸”等重要的地质灾变事件, 对此种新型铂多金属矿中贵金属来源和赋存状态问题的研究有助于矿床成因的讨论和矿床的开发, 并有助于解开“生物大爆炸”等一系列地质灾变事件之谜。

PGE 具有优良特性, 被广泛应用于航天航空、汽车、电子、化工、石油、环保等高科技领域。全球铂族元素的资源及生产 90% 集中在南非和俄罗斯, 而目前我国储量仅占世界储量的 3‰, 至今仍是铂族金属进口大国。一旦资源国的政治、经济发生动荡, 将会直接影响到像我国这样的铂族金属消费大国的经济安全 (王淑玲, 2001; 张光第等, 2001)。

近几十年来, 一些国家在黑色岩系中相继发现了一系列与传统岩浆岩型迥然不同的新型 PGE 矿床——黑色岩系铂多金属矿 (别风雷、孟繁聪, 1999), 此类型矿的形成与火山或岩浆活动无直接关联, 引起了矿床学家的高度重视 (涂光炽, 2000)。典型的此类矿床有: 中国贵州遵义和湖南张家界的 Ni - Mo - PGE 矿床 (Fan D L, 1983)、美国肯塔基与石煤共生的 Mo - PGE 矿 (Coveney、Chen N S, 1991)、波兰蔡希斯坦的 Cu - Ag 矿床 (Kucha et al., 1993)、加拿大北部育空 Ni - Zn 矿床 (Hulbert, 1992)、俄罗斯干谷 Pt - Au 矿床 (季斯特列尔 B B, 1997) (图 1), 它们的主要特征见表 1。该类矿床广泛分布在欧洲、亚洲、北美洲等世界各地, 多产于元古宙至中生代特定的岩石地层中, 它们在矿床形态、围岩蚀变和元素共生组合等方面有许多明显相似性: ①构造环境缺氧, 与裂谷运动或断裂有关 (Pasava et al., 1993; 邢树文等, 2002); ②矿化具有层控性, 受含炭黑色页岩岩系控制或与含炭的沉积岩岩系共生, 矿体多呈层状分布, 有机碳含量高 (Coveney et al., 1991; 李胜荣, 1994; 邢树文等, 2002); ③后期造山阶段的中 - 低级变质热液作用参与成矿, 如俄罗斯干谷铂金矿床的低盐度热卤水、波兰蔡希斯坦的 Cu - Ag 矿床高盐度热卤水、华南 Ni - Mo - PGE 矿床的中高盐度热卤水 (Lott et al., 1999; Bechtel et al., 2001; 刘洪文, 2002; 邢树文等, 2002; Pasava et al., 2003; Andy et al., 2003); ④矿石中多种元素共生, 如 Au、Ag、PGE、REE、Ni、Cu、Co、V、Mo、W、Pb、U 等, 我

国华南以 Ni - Mo 元素组合为主, 加拿大育空以 Ni 为主, 俄罗斯干谷以 Au 为主, 波兰蔡希斯坦则以 Cu 为主等; 各类矿床的 PGE 品位有一定差别 (表 1), 富矿多在交代蚀变带和分散硫化物矿化带或硫化物 - 硫砷化物矿化带中 (邢树文等, 2002); 后期表生淋滤作用使它们更加富集 (Coveney、Chen N S, 1991; Jiang S Y et al. , 2003); ⑤据 Re - Os 同位素测年等信息得到加拿大育空的 Ni - Zn 矿床和华南铂多金属矿的 PGE 等成矿元素与黑色页岩同生沉积成矿, 且可能富集沉积于成矿早期, 在成矿过程中生物化学沉积作用占主导因素 (Horan et al. , 1994; 李胜荣等, 2001); ⑥物源多样性, 由硫同位素和 Re - Os 同位素数据证明成矿物质来源为幔壳多源性。

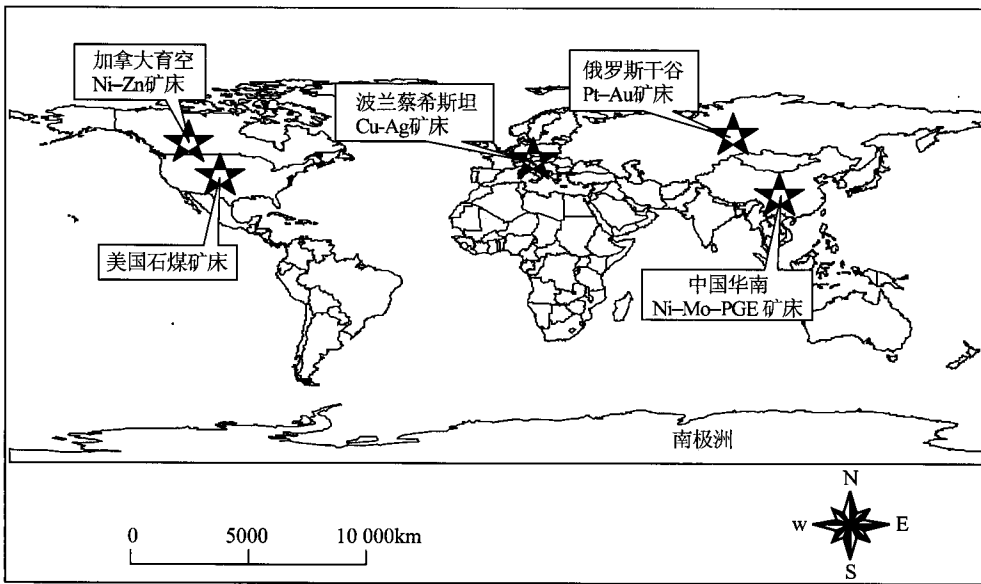


图 1 世界主要黑色岩系 PGE 矿床分布略图

(据 Andy, 2003, 改编)

Fig. 1 Distribution map of the PGE deposit from the major black rock series in the world

1973 年, 范德廉等在华南发现了下寒武统黑色岩系中铂多金属矿化体。其后的研究显示, 此套黑色岩系分布广泛, 时代跨度很大 (从元古宙到二叠纪), 特别是下寒武统牛蹄塘组含铂多金属黑色岩系, 其中超常富集 PGE 等贵金属元素, 含有 1×10^{-6} (PGE + Au), Ag、Au、Pd、Pt 含量均超出上地壳全岩的 100 倍左右 (Fan D L, 1983; 范德廉等, 1987、1991、1998; 张爱云等, 1987; Horan et al. , 1994; 叶杰、范德廉, 2000、2004; Mao J W et al. , 2002; Lehmann et al. , 2003), 局部亦形成 PGE 工业矿床或矿化体。此套黑色岩系以数十米厚的规模为我国所独有, 绵延 1600km, 分布于我国南方的滇、川、湘、赣、浙等 10 省区 (图 2), 具有极大的经济价值和诱人的开发前景。贵州遵义铝矿床是目前世界上唯一从黑色页岩中开采 Mo 的矿床, 年产 1000t Mo, 平均品位 4% Mo, 还含有高达 4% Ni、2% Zn、 0.7×10^{-6} Au、 50×10^{-6} Ag、 0.3×10^{-6} Pt、 0.4×10^{-6} Pd 和 30×10^{-9} Ir。类似的矿化体亦产在加拿大育空地区的塞尔温盆地和美国中部地区泥盆 - 密西西比系黑色页岩建造中 (陈永清等, 2003)。

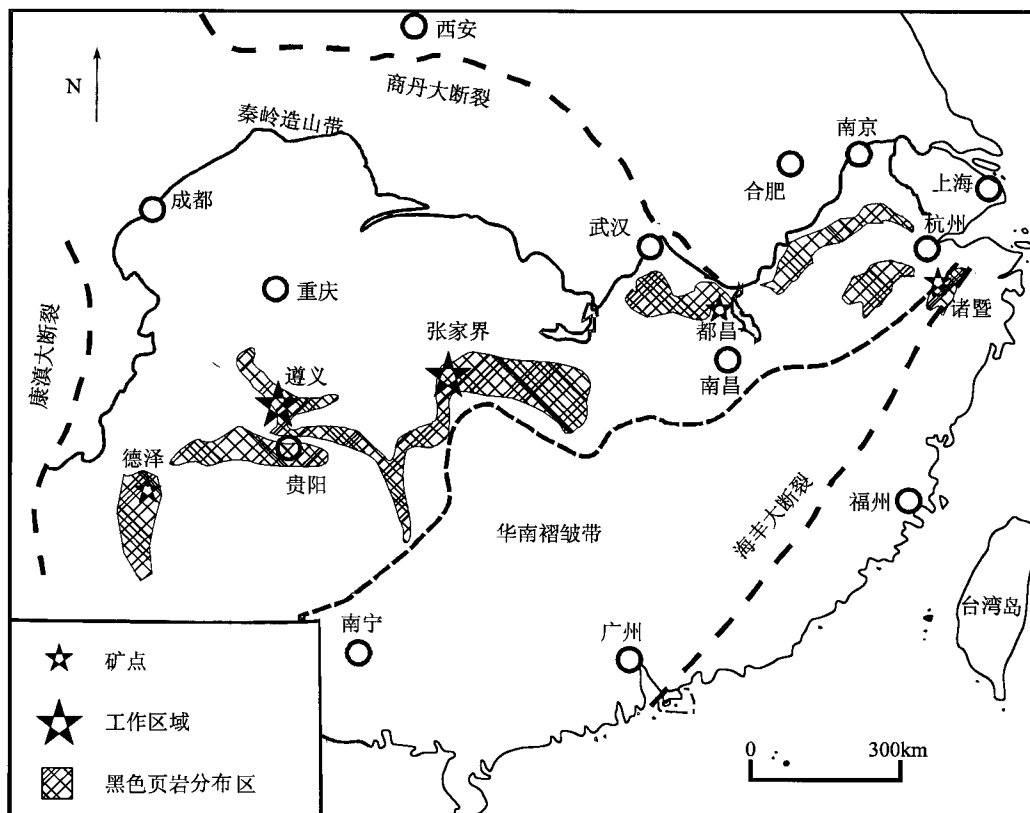


图2 华南下寒武统黑色岩系铂多金属矿区分布图

(据毛景文等, 2001, 修改)

Fig.2 Geotectonic setting and distribution map of the black rock series and the related PGE-polymetallic deposits in South China

国内外地质学家们从不同侧面对华南黑色页岩及其中铂多金属矿进行了一系列研究, 在地质概况、矿物岩石学和生成环境、成矿作用、形成时代、铂多金属矿成因和来源上已取得一定的进展, 对 PGE 的赋存状态等问题则仍存在争议。

(一) 成因模式

目前, 国内外地质学家们根据各自的研究对华南下寒武统黑色岩系中铂多金属矿提出了多种成因模式, 其中较有代表性的有以下 3 种:

1. 正常海水同生沉积成因

该模式认为铂多金属矿是生物成矿作用参与下的正常海水同生沉积矿床, 成矿物质具 3 种供给模式: 海底热泉 + 地外物质、海底火山 + 陆地来源、正常海水。

范德廉 (1987) 根据铂多金属矿中 Ir 正异常 ($11.3 \times 10^{-9} \sim 31.3 \times 10^{-9}$) 和 $\delta^{13}\text{C}$ 负异常 ($-11.81\text{‰} \sim -15.11\text{‰}$) 以及矿层中存在两组互不相容元素的特殊元素组合 (酸性元素组合 Mo、Pb、Zn、B、W、Sn、REE 和基性元素组合 Fe、Ni、V、Cu、PGE), 提出了“天体撞击论”。推论太阳系进入银河系星际物质密集区而引起的彗星雨提供了宇宙物质, 造成了缺氧环境。她认为 PGE 可能来自地外物质, Mo、Pb、Zn、Cd、Se、V、Te 等可能由海底热泉提供。

表 1 国内外典型黑色岩系铂多金属矿床地质地球化学特征对比表

矿床	成矿环境及地层	矿床建造	矿化特征	地球化学特征
俄罗斯干谷 Pt-Au 矿床	裂谷运动下发展的古生代前陆盆地, 缺氧环境 (邢树文等, 2002)	中、上里非超群霍莫尔欣组的含碳较高上层部位, 岩石主要由细粒石英、绢云母、绿泥石泥质岩和粉砂岩组成。矿物主要有自然金属、黄铁矿等硫化物, 少量 Ni、Mo 硫化物、砷化物和硫砷化物等组成。Pt: $0.1 \times 10^{-6} \sim 10.4 \times 10^{-6}$; 有机质含量 2% ~ 7%	矿体呈浸染、巢状-细脉状和脉状石英-碳酸盐-硫化物分布。铂族矿化处于金矿化之前的热液交代期 (邢树文等, 2002)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{有机}}$: -11.64‰ ~ -28.7‰, $\delta^{13}\text{C}_{\text{碳酸盐}}$: -0.66‰ ~ -8.68‰, $\delta^{18}\text{O}$: 19.6‰ ~ 24‰, $\delta^{34}\text{S}$: 3.6‰ ~ 15.3‰
波兰蔡希斯坦 Cu-Ag 矿床	裂谷运动下发展的二叠系盆地, 缺氧环境, 无火山作用 (Pasava, 1993)	上部为膏盐层 (硬石膏 + 盐), 中部为灰色方解石质白云岩、白云质灰岩、黑灰色白云岩、黑灰色条带状白云岩和白色砂岩; 中部富贵金属 (Au: $1 \times 10^{-6} \sim 3000 \times 10^{-6}$), 硫铀矿、磷酸岩相铂族元素含量高 (Pt: $20 \times 10^{-6} \sim 340 \times 10^{-6}$, Pd: $30 \times 10^{-6} \sim 1000 \times 10^{-6}$); 有机质含量 0.3% ~ 30% (Kucha et al., 1993)	硫化物呈细脉-浸染状分布, 矿化侧向分带向外依次是: 赤铁矿 → 辉铜矿 → 斑铜矿 → 黄铁矿 → 方铅矿 → 闪锌矿 → 黄铁矿。贵金属分布受氧化还原界面控制	在黄铁矿和有机结核的边缘 $\delta^{34}\text{S}$ 为 +3.7‰, 核心为 10.2‰, 显示有慢源硫加入
加拿大育空 Ni-Zn 矿床	裂谷运动下发展泥盆系盆地, 缺氧环境, 无火山作用 (Pasava, 1993)	中-上泥盆统的黑色油泥页岩中, 在其与奥陶-志留系德河群钙质笔石页岩的接触面上数十米处。硫化物层厚 0.4 ~ 10cm, 产于磷酸盐质燧石段的底部; 之下是 3 ~ 20m 厚的球状灰岩。硫化物主要呈薄的、不连续纹层的角砾化碎屑及带球状体的形式产于硅质黄铁矿基质中	硫化物层已部分或完全黄铁矿化, 还有黄铁矿碎屑、有机质和磷酸钙	硫化物的 $\delta^{34}\text{S}$: -15.1‰ ~ -4.9‰, Re-Os 同位素数据证明成矿物质多来源, 铂族元素富集于成矿早期, 约 360Ma (Horan et al., 1994)。Pt: $0.15 \times 10^{-6} \sim 0.62 \times 10^{-6}$, Pd: $0.01 \times 10^{-6} \sim 0.3 \times 10^{-6}$, Ni: 5.8%, Zn: 1% (Pasava et al., 2003)
美国肯塔基富 Mo、PGE 石煤矿床	裂谷运动下发展宾夕法尼亚系盆地, 缺氧环境, 无火山作用 (Pasava, 1993)	肯塔基的石煤矿与中国贵州-湖南的黑色页岩特征类似, 拥有大面积的喀斯特地形, 其有机碳含量高	肯塔基的 PGE 与石煤共生	肯塔基的 Mo 含量异常丰富, 处于富碳地层。Mo: $10 \times 10^{-9} \sim 1000 \times 10^{-9}$, Pt: 210×10^{-9} , Pd: 20×10^{-9} , Ir: 1.0×10^{-9} (Fan D L, 1983; 李胜荣等, 2002b)
中国贵州-湖南 Ni-Mo-PGE 矿床	裂谷运动下在晚古生代末发展起来的盆地, 缺氧环境, 无火山作用 (Pasava, 1993)	矿层位于下寒武统牛蹄塘组, 与下伏震旦纪厚层白云岩呈不整合接触。岩石序列由下往上为: 黑色含磷质重晶石岩-黑色硅质岩-含结核的磷块岩-富铂多金属的镍钼硫化物层-厚层黑色页岩 (李胜荣等, 2002)。硫化物层厚度变化很大, 一般为 20 ~ 30cm, 遵义黄家湾区可达 2m (李胜荣等, 2002; Mao J W et al., 2002)。Mo: 4%, Ni: 4%, Au: 0.7×10^{-6} , Pt: $0.01 \times 10^{-6} \sim 0.69 \times 10^{-6}$, Pd: 0.4×10^{-6} , 有机碳含量可达 11.98%, 来源于藻类、海绵骨针、双壳类节肢动物等低等生物 (Coveney, Chen N S, 1991; 张爱云等, 1987; 梁有彬、朱文凤, 1995; 梁有彬等, 1998)	硫化物呈透镜体、条带状分布于黑色页岩中。黄铁矿矿化为主, 多期次矿化, 伴有磷酸盐矿化	结核状黄铁矿内部和边部的 $\delta^{34}\text{S}$ 变化很大, 分别为 -10.2‰ 和 0‰ ~ -3.7‰ (Coveney, Chen N S et al., 1991), $\delta^{13}\text{C}$: -11.8‰ ~ -15.11‰ (范德廉等, 1987); $\delta\text{O}(\text{PDB})$: -4.45‰ ~ -5.35‰ (吴朝东, 2002)。Re-Os 同位素数据证明成矿物质多来源, 铂族元素存在于成矿早期, 成矿年龄约为 (541 ± 11) Ma (Jiang S Y et al., 2003; 毛景文等, 2001; 李胜荣等, 2002; Mao J W et al., 2002)

张爱云等(1987)研究认为早寒武世的大规模火山活动使海平面上升引发海侵作用,在缺氧还原环境中,微生物降解生物有机体,耗氧、释放 CO_2 ,还原生成 S^{2-} ,提供硫源及维持还原环境。生物有机质吸附、释放、聚集V、P等微量元素。海底火山喷发带来PGE等金属元素,随环境(温度、压力、氧逸度等)的变化,形成不同的配合物搬运迁移、沉积、再分配,最后随有机沉积物堆积成矿。他们推论华南黑色岩系铂多金属矿为正常海水沉积成矿,其中生物沉积作用占主导因素。

梁有彬等(1995)认同张爱云的生物作用观点,并认为PGE富集除了与硫化物有关之外,还与炭质吸附有关。他们根据黑色页岩中既存在基性、酸性元素组合又有陆源稀土和火山碎屑物质的硅质岩组合,推断铂多金属矿是多物源的;他们还认为在相同地质作用条件下,水体处于相对宁静的低洼沉积盆地中富集成矿,属同生沉积。

毛景文等(2002)认为正常海水为PGE等铂多金属矿的来源,根据海水的PGE等微量元素配分曲线与其所测试的PGE配分曲线相似;所测的硫化物层的 Au/Pt 、 Pt/Pd 比值近似于正常海水的相关比值。

2. 海底热水喷流成因

该模式认为铂多金属矿与海底喷气(流)作用有关,沿断裂构造搬运沉积成矿,成矿物源分别由深部岩浆岩、基性-超基性岩和生物有机质供给,成矿后期还经历了表生淋滤作用。该观点主要依据:①Coveney等(1991)发现大坪矿层下盘围岩中的石英脉体,推测其为成矿“喷气通道”和成矿物源的底部补给通道(Coveney、Chen N S, 1991; Pasava et al., 1993; Murowchick et al., 1994; 李有禹等, 1994b);②Lott等(1999)测得矿层和矿层之上黑色页岩中石英和矿层之下白云岩脉流体包裹体的均一化温度(T_h)和盐度,推测成矿流体的温度和盐度(w_{NaCl})分别为 $61 \sim 187^\circ\text{C}$ 和 $0.4\% \sim 21.6\%$;③Murowchick等(1994)据硫同位素研究提出,生物还原海水硫酸盐为遵义、张家界两个喷流沉积盆地提供了大量的硫源;④李有禹(1994~1997)、易发成(1996)、李胜荣等(1996)、鲍振襄等(2001)研究得出,微量元素As、Se、Ba的富集与海底喷流作用有关;硅质岩是典型的喷气岩, $\delta^{18}\text{O}$ 平均值为 19.98‰ ,具热水沉积特征;矿层的稀土元素模式和海相沉积岩的分析更符合海相喷流物质稀土特征的模式;矿层中PGE含量大大超过正常海水沉积,可能为海底喷流沉积;⑤矿石的胶体状组构特征代表了快速的堆积速度,符合喷流成矿的特征(李有禹等, 1994b)。

3. 海相热水多阶段成因

张光弟等(2002)继海底喷流成因提出之后,综合前人研究成果和黑色岩系中铂多金属矿的多方面特征,提出了沉积作用叠加海底喷流的多阶段成因模式;认为Ni、PGE、Co、Fe来自热液对深部基性-超基性岩的汲取,Cu、Pb、Zn来自热液对基底盖层震旦系白云岩的萃取,Mo富集于藻类生物残体。

(二) PGE、Au的赋存状态

前人研究显示,俄罗斯干谷的铂金矿床的铂族矿物主要以自然铂和Pt-Fe-Cu的金属固溶体(陈永清等, 2003)或有机金属配合物形式存在(Mitkin et al., 2000);核子微探针研究显示加拿大育空的Selwyn盆地黑色页岩中的Pt、Au可能以亚微粒子包体的形式存在于Fe-Ni硫化物中(Orberger et al., 2003);X射线光电子能谱显示出金在碳质中以

不带电状态 (Au^0) 存在, 这意味着碳粒富集呈金属 (自然) 状态的金, 但金粒可能极细, 被碳粒活化表面吸附, 不排除 Pt 族元素亦属类似情况。波兰蔡希斯坦的 Cu - Ag 矿床中的 Pt 和 Ir 多以混合物形式存在于含铂自然金中, 少数以金属有机化合物出现; Pd 的矿物相较多, 主要有自然钯、钯的砷化物和硫砷化物等 (Kucha et al., 1993); Fan (1983) 在贵州遵义的新土沟发现了含银的自然金, 并应用相关分析方法分析了我国华南黑色岩系中 PGE 与其他元素间的相关性, 分析结果表明了 Pt、Pd、Au 与 Ni、Mo、Se、Ti 等关系显著; 李胜荣 (1994) 利用同步辐射 X 荧光分析 (SXRF) 得到 PGE 可能主要以几微米或纳米级的自然元素矿物或金属合金形式存在, 在硫化物中相对集中; Pasava 等 (1993) 对加拿大、捷克及我国华南富金属黑色岩系 PGE 统计分析亦表明了 PGE 与 Se、Ni、Au、Mo、Cu、As 等关系密切; 梁有彬等 (1995) 提出镍钼矿石中的炭质所含的 Pt 和 Pd 可能呈有机金属化合物的形式被炭质吸附; 梁有彬等 (1995)、鲍振襄 (1997) 认为镍钼金属硫化矿物中的 Pt 和 Pd 有可能呈微细粒或显微细粒级的独立矿物被包裹于硫钼矿、二硫镍矿等主要镍钼硫化矿物中; 张光弟等 (2002) 指出 PGE 在还原条件下容易从高价离子状态被还原成金属原子或金属合金纳米级胶体粒子, 并有可能呈吸附态赋存于 Mo、Ni 矿物和黄铁矿中。相对于国外同类矿床, 我国在黑色岩系铂多金属矿中贵金属赋存状态的研究还较少。

针对上述存在问题和争论, 著者在国家自然科学基金等资助下, 在前人工作基础上, 主要选取张家界和遵义黑色岩系的铂多金属矿层及其围岩黑色页岩、磷块岩为研究对象, 运用一系列现代分析测试技术和统计方法针对华南黑色岩系铂多金属矿的岩石地球化学、有机地球化学、成矿流体地球化学和 PGE、Au、Ag 等贵金属元素的赋存状态及其来源进行了较为系统的研究, 并对铂多金属矿的成因和成矿模式进行了探讨, 取得如下主要成果和认识:

(1) 华南下寒武统黑色岩系沉积于边缘海环境局限盆地中, 其成矿受断裂控制, 各矿点均沿断裂平行分布, 分布区域岩浆活动微弱, 仅有武陵期的基性 - 超基性岩、雪峰期的花岗岩和加里东期的金伯利岩、偏碱性超基性岩为代表的岩浆构造活动。此套富 C、P 的黑色岩系岩石序列由下往上为: 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、寒武系含磷质黑色硅质岩、寒武系黑色磷块岩、寒武系富 Ni - Mo - PGE 黑色页岩矿层、寒武系“多元素矿化”黑色页岩、寒武系黑色页岩等。

(2) 华南黑色岩系铂多金属矿的成矿阶段分为 3 个阶段, 即石英 - 黄铁矿阶段、黄铁矿阶段、碳酸盐 - 多金属硫化物阶段, 其中后两者为主要成矿阶段。铂多金属矿石中含有多种硫化物: 胶状硫钼矿、黄铁矿、针镍矿、黄铜矿、辉砷镍矿、黝铜矿等。其中以形态多样的黄铁矿最为典型, 除立方体、五角十二面体晶形外, 还有草莓状、球体状、网脉状、竹节状、聚晶大颗粒及小颗粒状的黄铁矿。黄铁矿的 Co/Ni 比值显示其均为沉积成因, 并经受了后期热液改造。

(3) 华南黑色岩系的岩石地球化学信息指示铂多金属矿的成矿过程经受了热液成矿作用: ①铂多金属矿层及其围岩黑色页岩、磷块岩样品在其 Al_2O_3 - SiO_2 图解上多落于热水成因区; ②黑色页岩、铂多金属矿石与其下伏磷块岩中稀土元素 δEu 的平均值分别为 0.70、0.93、1.32, 显示成矿过程中可能有强还原性热水的参与; ③黑色岩系中微量元素如 Mo、As、Sb、Pb、U、Ba、Cs 较为富集, 其浓度克拉克值为 $n \sim n \times 10^3$; 指标参数均

反映出此套沉积物和正常沉积物不同,如 U/Th 比值远大于 1, Sr/Ba 比值大于 0.04, 为典型的热水沉积物特征。

(4) 铂多金属矿石及其围岩黑色页岩、磷块岩中的有机碳 (TOC) 含量最高可达 14.335%, 指示有机质在成矿过程中起到重要作用。可溶有机质总体反映出高饱和烃、非烃和低芳烃的族组分分布特点; 正构烷烃具有碳数范围集中于 $C_{14} - C_{31}$ 、前单峰、主峰碳数高 (C_{16} 或 C_{18}) 和奇偶优势不明显的特点; 无论是正构烷烃、类异戊二烯烃、还是甾烷、三环萜烷、藿烷、卡达烯等均指示物质来源于寒武纪海中的菌藻类、浮游生物, 沉积环境为还原环境; 沉积过程中经受热液作用; 成熟度参数指标和不可溶有机质——干酪根类型为 IV 型惰性组分均反映出有机质演化程度较高; 有机质演化程度和成岩的埋藏深度、热液作用程度有关, 铂多金属矿石所受的热液作用最为强烈, 磷块岩次之, 黑色页岩最弱, 出现部分层位有机质成熟度倒置现象; 铂多金属矿石及其围岩干酪根的 $\delta^{13}C$ 范围小, 为 $-32.36\text{‰} \sim -26.52\text{‰}$, 表明有机质的来源较为一致, 且沉积于有机质产率高的浅水环境; 预富集于有机质的铂多金属元素随着有机质在热演化过程中的消耗、缩聚, 浓缩富集于残余有机质——干酪根中, 铂多金属矿石干酪根的 PGE、Au 等元素的配分最高。

(5) 铂多金属矿石及其围岩的 PGE 组合以富集 Os、Rh、Pt、Pd 为特征, PGE 的原始地幔配分曲线显示为“W”型。华南各矿区的铂多金属矿石的 PGE 平均含量高达 212.76×10^{-9} , 远远高于其上覆黑色页岩及下伏磷块岩、硅质岩、碳酸盐岩。矿石中超常富集的 PGE 主要赋存在干酪根和黄铁矿中, 干酪根的 PGE 平均含量高达 2556.51×10^{-9} , 为对应全岩 PGE 含量的 37.61 倍; 黄铁矿 PGE 平均含量高达 776.89×10^{-9} , 为对应全岩 PGE 含量的 11.43 倍。PGE 的来源与地外物质、原始地幔无关, 可能来自循环流体对基底隐伏的武陵期基性侵入岩 (基性-超基性岩浆) 的水/岩反应并与海水混合平衡形成的含矿热液; 铂多金属矿石的 PGE 可能来自含铬铁矿的层状侵入岩, 其 IPGE (以 Os 为主) 值异常高。高分辨率的透射电镜 (HRTEM) 研究显示超常富集的 PGE、Au 可能以不可见有机、无机结合态和吸附态赋存于干酪根、黄铁矿等硫化物及其他矿物中。

(6) 华南下寒武统黑色岩系铂多金属矿中存在两种不同体系的流体包裹体, I 类为具中低盐度和 $NaCl - H_2O$ 体系者, 其均一温度介于 $106.9 \sim 286.4^\circ C$, 盐度 (w_{NaCl}) 为 $0.8\% \sim 21.8\%$ (eq); II 类为具中高盐度和 $CaCl_2 - NaCl - H_2O$ 体系者, 其均一温度为 $120.1 \sim 269.6^\circ C$, 盐度 (w_{NaCl}) 介于 $11.4\% \sim 31.4\%$ (eq) 之间。III 类流体包裹体在此类矿床是首次确定。铂多金属矿层和其下伏磷块岩中碳酸盐石英网脉的流体包裹体代表主成矿期流体, 其均一温度峰值为 $170^\circ C$ 左右, 平均成矿压力为 $1 \sim 2 MPa$, 成矿深度为 $100 \sim 200 m$ 。盐度 (w_{NaCl}) 具双峰式特征, 峰值分别为 $27\% \sim 31\%$ (eq) 和 $4\% \sim 6\%$ (eq); 矿层之上碳酸盐石英脉中的流体包裹体可能代表了晚期成矿流体, 其均一温度多为 $130 \sim 170^\circ C$, 盐度 (w_{NaCl}) 峰值在 $12\% \sim 14\%$ (eq)。主成矿期成矿流体的 $^3He/^4He$ 为 $0.43 \times 10^{-8} \sim 26.39 \times 10^{-8}$, R/Ra 介于 $0.003 \sim 0.189$ 之间, $^{40}Ar/^{36}Ar$ 为 $258 \sim 287$ 。惰性气体同位素地球化学示踪结合流体包裹体显微测温结果显示, 成矿流体为 $CaCl_2 - NaCl - H_2O$ 体系盆地热卤水和 $NaCl - H_2O$ 体系正常海水的混合水。

(7) 新元古代到早寒武世, 位于华南克拉通南缘的加里东冒地槽接受了巨厚的细粒碎屑岩和碳酸盐岩等沉积物, 其中盆地热卤水在不断增厚的上覆沉积物挤压下, 顺地层侧向迁移, 并从地层中吸取 Ni、Mo、V 和 PGE 等成矿元素, 形成中高盐度的 $CaCl_2 - NaCl$

- H_2O 体系成矿热卤水。 Pt^{3+} 等离子可能分别以有机或无机配合物方式在热液中迁移, 并沿着沉积岩中的微裂隙向上运移与 $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ 体系的海水接触。流体混合作用改变了成矿流体物理化学条件, 并进而导致其中的 Ni 、 Mo 、 V 和 PGE 等成矿元素沉淀, 最后在早寒武世 ($541.3 \pm 16\text{Ma}$) 形成黑色岩系铂多金属矿。在该矿层下伏磷块岩中常见的近乎垂直切割地层的碳酸盐石英网脉可能代表了盆地热卤水上升的通道。在铂多金属矿形成之后, 由于后期构造作用的影响, 在矿层之上局部形成了后期碳酸盐石英脉。铂多金属矿为“盆地热卤水沉积成因”, 其成矿作用为早期的岩浆岩构造作用-热液成矿作用-同生沉积作用-生物有机成矿作用, 并可能有后期的表生淋滤作用叠加。

本项研究工作得到国家自然科学基金 (编号: 40173025、49928201、40343019)、国家重点基础研究发展规划 (973) 项目 (编号: 2002CB412610)、中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室开放课题 (编号: OGL-200301)、中国地质大学地质过程与矿产资源国家重点实验室开放基金 (编号: 2003015) 和教育部国家重点实验室访问学者基金的联合资助。

中国科学院贵阳地球化学研究所胡瑞忠研究员和罗泰义研究员、贵州省织金县国土资源局姜华科长、湖南省张家界市国土资源局黄总工等对项目的野外地质调查工作提供了诸多的方便和大力帮助; 美国威斯康星大学地质地球物理系徐惠芳博士、香港大学地球科学系周美夫博士和研究实验室傅晓研究助理、中国科学院贵阳地球化学研究所李荪蓉高级工程师、中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室彭平安研究员、卢家烂研究员、卢鸿博士、于赤灵老师、张惠之老师和激光拉曼实验室王英女士, 国土资源部河南省地质研究所郑州岩矿测试中心姚文生高级工程师、山东地质科学实验研究所沈昆老师, 中山大学测试中心赵文霞老师和李晓燕老师、中山大学地球科学系翟伟博士等对本书中样品测试分析给予了热心指导和无私帮助; 沈昆老师、卢鸿博士、李超博士对部分章节的撰写亦提出了宝贵的意见; 香港大学漆亮博士、宋谢炎博士、罗炎博士在王敏于香港大学做实验期间给予了热心的照顾和帮助。中国科学院广州地球化学研究所夏斌研究员和国土资源部矿产资源研究所毛景文研究员对本书的写作提供了许多宝贵的意见, 在此一并表示深深的谢意!

作 者

2006 年 9 月于广州康乐园

目 次

前 言

第一章 区域地质和矿床地质地球化学概况	(1)
第一节 区域地质概况	(1)
第二节 贵州遵义和湖南张家界铂多金属矿	(1)
一、矿区地质背景	(1)
二、岩性序列	(3)
三、矿体形态产状、规模	(3)
四、矿石结构构造特征	(4)
五、矿石物质组成特征	(4)
六、矿层中不同形态黄铁矿	(5)
第三节 贵州织金新华磷矿	(8)
第二章 岩石地球化学特征	(14)
第一节 样品及分析方法	(14)
第二节 铂多金属矿层及黑色页岩的岩石地球化学特征	(15)
一、主量元素地球化学特征	(15)
二、微量元素地球化学特征	(19)
三、稀土元素地球化学特征	(30)
第三节 磷块岩岩石地球化学	(36)
一、主量元素地球化学特征	(37)
二、微量元素地球化学特征	(40)
三、稀土元素地球化学特征	(42)
四、两类磷块岩的成因对比	(53)
第四节 小 结	(55)
第三章 黑色岩系有机地球化学	(56)
第一节 可溶有机质研究	(56)
一、实验方法	(56)
二、氯仿沥青“A”丰度	(57)
三、氯仿沥青“A”族组成	(57)
四、可溶有机质中生物标志化合物特征	(57)
五、卡达烯	(63)

第二节 不可溶有机质 (干酪根)	(64)
一、分析流程	(64)
二、干酪根的地球化学特征	(65)
第三节 有机成矿作用	(69)
一、吸附迁移	(69)
二、浓缩富集	(70)
第四节 小 结	(73)
第四章 铂族元素 (PGE) 地球化学	(74)
第一节 PGE、Au、Ag 含量	(74)
一、岩石中 PGE、Au、Ag 含量分析	(74)
二、干酪根 PGE 和 Au 含量分析	(84)
三、矿石黄铁矿中 PGE、Au 含量分析	(89)
四、三者 PGE、Au、Ag 配分模式比较	(92)
第二节 PGE、Au 的来源探讨	(93)
一、地外物源	(93)
二、海水物源	(95)
三、基性 - 超基性岩物源	(95)
第三节 PGE、Au 的赋存状态	(97)
一、PGE、Au 在岩石中的配分	(97)
二、PGE、Au 的赋存状态研究	(98)
第四节 小 结	(99)
第五章 成矿流体地球化学	(101)
第一节 流体包裹体岩相学特征和显微测温	(101)
一、样品和测试方法	(101)
二、流体包裹体特征及类型	(102)
三、结果解释和讨论	(104)
第二节 流体包裹体 He - Ar 惰性气体同位素分析	(107)
一、样品和分析方法	(108)
二、分析结果及讨论	(108)
第三节 成矿流体的来源和演化	(110)
第四节 小 结	(111)
第六章 矿床成因和成矿模式探讨	(112)
第一节 矿床成因及成矿模式	(112)
第二节 主要依据	(114)
第七章 主要结论	(120)
参考文献	(122)
英文摘要	(131)
图版说明及图版	(135)

Contents

Introduction

Chapter 1 Geological Setting and Outline of Geochemical Characteristics	(1)
Section 1.1 General geology	(1)
Section 1.2 PGE polymetallic deposits in Guizhou and Hunan Provinces	(1)
1.2.1 Geological setting	(1)
1.2.2 Lithology sequence	(3)
1.2.3 Shape, attitude and size of the ore body	(3)
1.2.4 Characteristics of the texture of the ore body	(4)
1.2.5 Characteristics of the ore body compositions	(4)
1.2.6 Different kinds of pyrite in the ore body	(5)
Section 1.3 Phosphorite deposits in Zhijin of Guizhou Province	(8)
Chapter 2 Geochemical Characteristics of the Black Rock Series	(14)
Section 2.1 Samples and analytic methods	(14)
Section 2.2 Petrochemical characteristics of the PGE polymetallic deposits and black shale	(15)
2.2.1 Geochemical Characteristics of the major elements of the PGE polymetallic deposits and black shale	(15)
2.2.2 Geochemical characteristics of the trace elements of the PGE polymetallic deposits and black shale	(19)
2.2.3 Geochemical characteristics of the Rare earth elements of the PGE polymetallic deposits and black shale	(30)
Section 2.3 Petrochemical characteristics of the phosphorites	(36)
2.3.1 Geochemical characteristics of the major elements of the phosphorites	(37)
2.3.2 Geochemical characteristics of the trace elements of the phosphorites	(40)
2.3.3 Geochemical characteristics of the Rare earth elements of the phosphorites	(42)
2.2.4 Comparison of two kinds of the phosphorites	(53)
Section 2.4 Summary	(55)
Chapter 3 Organic Geochemistry of the Black Rock Series	(56)
Section 3.1 Soluble organic matter	(56)
3.1.1 Analytical method	(56)
3.1.2 Abundances of the chloroform bitumen "A"	(57)
3.1.3 Compositions of the chloroform bitumen "A"	(57)
3.1.4 Biomarker in soluble organic matter	(57)
3.1.5 Cadalene	(63)

Section 3.2	Insoluble organic content (kerogen)	(64)
3.2.1	Analytical method	(64)
3.2.2	Geochemical characteristics of kerogen	(65)
Section 3.3	Biom mineralization	(69)
3.3.1	Absorption and transfer	(69)
3.3.2	Concentration and enrichment	(70)
Section 3.4	Summary	(73)
Chapter 4	PGE Geochemistry of the Black Rock Series	(74)
Section 4.1	Compositions of the PGE and Au (Ag)	(74)
4.1.1	Compositions of the PGE and Au (Ag) of the bulk ore body	(74)
4.1.2	Compositions of the PGE and Au (Ag) of the kerogen in the ore body	(84)
4.1.3	Compositions of the PGE and Au (Ag) of the pyrite in the ore body	(89)
4.1.4	Comparison of the distribution of the primitive mantle normalized pattern of the bulk ore body, kerogen and pyrite in the ore body	(92)
Section 4.2	Discussion of the sources of the PGE and Au	(93)
4.2.1	Extraterrestrial sources of the PGE	(93)
4.2.2	Seawater sources of the PGE	(95)
4.2.3	Mafic and super-mafic sources of the PGE	(95)
Section 4.3	Occurrences of the PGE and Au	(97)
4.3.1	Distribution of the PGE and Au in the ore body	(97)
4.3.2	Some research on occurrences of the PGE and Au	(98)
Section 4.4	Summary	(99)
Chapter 5	Ore Forming Fluid Geochemistry	(101)
Section 5.1	Petrographical characteristics and micro-thermometric measurement of the fluid inclusions	(101)
5.1.1	Samples and analytical method	(101)
5.1.2	Types and characteristics of the fluid inclusions	(102)
5.1.3	Results and discussions	(104)
Section 5.2	He-Ar isotopic compositions of the fluid inclusions	(107)
5.2.1	Samples and analytical method	(108)
5.2.2	Results and discussions	(108)
Section 5.3	Sources and evolutions of the ore forming fluid	(110)
Section 5.4	Summary	(111)
Chapter 6	Discussion on Ore Deposits Genesis and Metallogenic Model	(112)
Section 6.1	Deposits genesis and metallogenic model	(112)
Section 6.2	Evidences	(114)
Chapter 7	Concluding Remarks	(120)
References		(122)
Abstract		(131)
Plate Explanation and Plates		(135)