

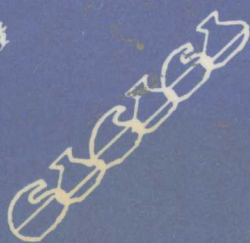
铂族元素

分析方法 矿床地球化学及地球化学勘查

张 洪 陈方伦 著



铂族元素
分析方法 矿床地球化学及地球化学勘查



铂族元素

分析方法 矿床地球化学及地球化学勘查



铂族元素

分析方法 矿床地球化学及地球化学勘查



分析方法

铂族元素

分析方法 矿床地球化学及地球化学勘查



铂族元素

分析方法 矿床地球化学及地球化学勘查

地质出版社

谨将此书献给第三十届国际地质大会

铂 族 元 素

分析方法 矿床地球化学及地球化学勘查

张 洪 陈方伦 著

地 质 出 版 社

· 北 京 ·

内 容 简 介

“依铂找铂”是我国独创的具有世界先进水平的铂族元素地球化学勘查方法和技术。本专著是作者十余年来在这一科学领域辛勤劳动的结晶。书中重点介绍了超痕量铂、钯、金化学光谱的同时测定方法,论述了典型的布什维尔德杂岩体及梅林斯基型独立铂矿床、热液型铂矿床、含铂族铬铁矿床、含铂硫化物铜镍矿床和超镁铁杂岩体的地球化学异常特征,详细论述了铂族元素地球化学勘查和异常快速追踪评价方法和技术,并介绍了全国超低密度铂、钯地球化学勘查和重要成矿带铂、钯区域化探试点研究成果。

本书可供地学领域科研和生产工作者及院校师生参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

铂族元素:分析方法·矿床地球化学及地球化学勘查/张洪,陈方伦著.-北京:地质出版社,1996.8

ISBN 7-116-02196-5

I. 铂… II. ①张… ②陈… III. ①铂族元素矿床-地球化学勘探②铂系元素-地球化学分析
IV. P618.530.8

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (96) 第 11243 号

地质出版社出版发行

(100083 北京海淀区学院路 29 号)

责任编辑:王永奉

*

北京地质印刷厂印刷 新华书店总店科技发行所经销

开本: 787×1092¹/₁₆ 印张: 6.125 字数: 150000

1996 年 8 月北京第一版·1996 年 8 月北京第一次印刷

印数: 1—1000 册 定价: 12.00 元

ISBN 7-116-02196-5

P·1646

序

铂族金属是极为贵重和稀少的贵金属，世界年开采量不及黄金的4%。但是，它们却大量地应用于国防、尖端科技和汽车、化工、电子等现代工业，是不可缺少的重要“战略金属”。近年来，铂金已成为消费者和珠宝商的宠儿，被公推为“90年代和21世纪金属”，在珠宝首饰业的消费量急剧增加。我国铂矿资源不足，储量不及世界总资源量的0.5%，这与我国国际地位和现代工业发展极不相称。

找铂一直是地质勘查的重要课题。但是，铂族矿床是难识别、难寻找的矿种之一。常规的地质方法常不易奏效。地球化学勘查应是寻找这类矿床最有效的方法之一。但迄今为止，国外还从未有效地使用过化探方法找铂。我们可以从化探找金的历史发展中得到借鉴。直到80年代，国外用化探方法找金一直是作为一种辅助性方法。而我国，由于大幅度降低了金的检出限，把目标针对由超微细金构成的区域性异常，致使我国化探找金取得了显著成效，成为找金最有效的方法。1985年《中国地质矿产报》记者采访我，问我对我国化探进一步发展的意见，我曾提出，如果我们充分利用找金取得的经验，制定高灵敏度的测定铂、钯的方法，把目标针对可能存在的超微细铂、钯构成的区域性异常，则我们在找铂、钯的方法上将会取得突破，并领先于世界。我很高兴的是，本书作者一直致力于这方面的研究。他们研制了检出限达百亿分之一的测定铂、钯的方法，并与南非合作，在南非布里茨一带进行了铂、钯、金的区域化探，在地质研究程度极高的布什维尔德杂岩体发现了一个新的铂、钯异常带，得到南非方面高度重视。南非矿业与能源部部长 Pik Botha 认为，这一发现有可能使南非巨大的铂族金属储量增加30%。十余年来，著者在铂族元素地球化学勘查方法技术、典型铂族元素矿床地球化学异常特征和异常追踪评价方法等方面取得了突出成果。他们还利用我们提供的基本上覆盖全国的500余个泛滥平原沉积物的样品，进行了铂、钯的分析，制作出铂、钯的全国地球化学图。这是在全世界首次作出的在近千万平方公里大面积上的铂、钯地球化学图。多年来，国际勘查地球化学的传统是研究贱金属只有几平方公里至几十平方公里的局部分散晕与分散流；而对贵金属，认为由于“颗粒效应”，研究它们的分散晕和分散流存在许多技术困难。这项研究彻底打破了这种传统概念，表明不仅贱金属，而且贵金属，不仅金而且铂、钯都存在一系列套合的地球化学模式谱系。这就有可能使用具有新概念的地球化学方法在不同尺度上研究地球表层。从而有可能在中国找到大型铂族矿床；还有可能在中国找到新类型的有经济价值的铂族矿床。

中科院院士 谢学锦
1996年4月18日于北京

① 见1996年4月6日《中国矿业报》。

前 言

呈现给读者的这本书,是作者自1986年以来进行铂族元素地球化学勘查方法技术研究成果的初步总结,主要是依据1993~1996年完成的地质矿产部“八五”重点地质科技研究项目“铂族矿床地球化学异常特征和铂族元素地球化学勘查方法研究”(项目编号8505211)成果,以及1986~1993年完成的河南省地矿厅和河南省自然科学基金资助项目“铂、钯地球化学勘查和测试方法研究及河南省找铂前景探索”等成果资料撰写而成。

本书反映的主要研究成果是以铂、钯作为直接指示元素的地球化学勘查方法和技术,简称“依铂找钯”。内容包括用于铂族元素地球化学勘查的Pt、Pd、Au化学光谱同时测定方法,进行矿带化探、区域化探以至全国地球化学填图的铂族元素地球化学勘查方法和技术,世界典型的南非布什维尔德杂岩体及梅林斯基(Merensky)型独立铂矿床、热液型铂矿床、含铂族铬铁矿床、含铂铜镍矿床及矿化超镁铁杂岩体的地球化学异常特征,铂族元素地球化学异常快速追踪评价方法,我国重要的铂成矿带和全国超低密度泛滥平原沉积物铂、钯地球化学勘查试点研究成果。南非布什维尔德杂岩体铂、钯、金地球化学勘查是我们和南非地调局D.de Bruin博士等合作完成的国际科技合作项目的部分成果。

本书由张洪、陈方伦编写。第一章铂、钯、金化学光谱分析方法由陈方伦编写,其余部分由张洪编写。

地质矿产部、河南省地矿厅、河北地质学院非常重视此项研究。本项研究开始阶段的工作是在河南省地矿厅领导下进行的。应该特别感谢地质矿产部科技司高平高级工程师,河南地矿厅总工程师罗铭玖高级工程师、张克伟高级工程师等对本项研究的支持。研究期间,曾得到河南省自然科学基金委员会的资助。参加本项研究的人员还有:河北地质学院范书魁、戚爱莲、毛寿、彭桂仙、韦宏鹤及92'、93'级学生张雅美、张铁美等,河南地矿厅岩矿测试中心李立山、孙爱芹、唐志中、姚文生、蒋建华等。研究工作曾得到河南省区调队协助,何会民、马仁义、张保平等参加了部分野外工作。研究工作得到谢学锦院士的指导和帮助,他提供了全国泛滥平原沉积物样品。四川地矿局及四川地矿局化探队、物探队给予了许多帮助,他们提供了四川省盐边、丹巴两地区的1:20万区域化探扫面样品及有关资料。云南物探队提供了哀牢山1:5万土壤测量样品。对上述单位和个人,作者在此深表衷心感谢。作者还要特别感谢四川地矿局纪仲明高级工程师对我们在四川进行试点研究的全力支持。感谢D.de Bruin, J.H. Elsenbroek博士等在南非布什维尔德杂岩体研究中给予的支持和帮助。感谢河南省地矿厅测绘队王献珍工程师清绘了全部图件。感谢陈铁华高级工程师和姚文生同志完成了本书摘要的英文翻译工作。

张 洪 陈方伦

1996年4月6日

目 录

绪论	(1)
第一章 超痕量铂、钯和金的化学光谱同时测定分析方法	(4)
第一节 方法基本原理	(4)
一、样品的加工	(4)
二、试样的灼烧	(4)
三、试样的分解	(5)
四、用活性炭富集铂、钯和金	(5)
五、快速曝光光谱测定	(6)
第二节 分析质量评估	(6)
一、方法检出限的测定	(6)
二、方法的精密度统计	(7)
三、方法的准确度(与干法对比)	(8)
第二章 铂族矿地球化学异常特征	(9)
第一节 铂族元素地球化学特征和矿化	(9)
第二节 红石砬铂矿地球化学异常特征	(14)
一、概况	(14)
二、地球化学异常特征	(17)
第三节 高寺台含铂(族)铬铁矿床地球化学异常特征	(30)
一、概况	(30)
二、地球化学异常特征	(32)
第四节 镁铁—超镁铁层状杂岩地球化学异常特征	(38)
一、南非布什维尔德杂岩体地球化学异常特征	(38)
二、高坪杂岩体地球化学异常特征	(42)
第三章 铂族元素地球化学勘查方法	(46)
第一节 区域地球化学填图	(46)
一、全国泛滥平原沉积物测量	(46)
二、区域化探	(48)
第二节 铂族矿水系沉积物地球化学勘查方法技术	(54)
一、矿床分散流顺流持续特征	(54)
二、Pt、Pd在不同组分中的分配	(57)
第三节 异常源快速追踪评价方法	(66)
一、异常源快速追踪方法	(66)
二、异常评价	(75)
第四节 地球化学制图方法	(77)
结论	(82)
主要参考文献	(85)

CONTENTS

Introduction	(1)
Chapter I Analytical method of ultra-trace Pt、Pd and Au in geochemical samples by chemical emission spectrometry	(4)
1. The fundamental principle of the analytical methodology	(4)
1. 1 Sample Preparation	(4)
1. 2 Sample burn	(4)
1. 3 Sample decompose	(5)
1. 4 Preconcentration of Pt、Pd and Au with activated carbon	(5)
1. 5 The detection by spectrograph using the techniques of rapid exposure	(6)
2. The evaluation of analytical data quality	(6)
2. 1 Determination of the analysis detection Limit	(6)
2. 2 Statistics of the analysis precision data	(7)
2. 3 The analytical accuracy (In comparison with the fire assay-spectrometry method)	(8)
Chapter II Geochemical patterns of the anomalies of the PGE bearing deposits	(9)
1. Geochemistry and mineralization of the PGE	(9)
2. Geochemical patterns of the anomalies of the Hongshila platinum deposit	(14)
2. 1 General Geology and Surficial environment	(14)
2. 2 Geochemical patterns of the deposit	(17)
3. Geochemical patterns of the anomalies of the Gaositai PGE bearing chromite deposit	(30)
3. 1 General geology and surficial environment	(30)
3. 2 Geochemical patterns of the deposit	(32)
4. Geochemical patterns of the mafic-ultramafic layered cumulate complex	(38)
4. 1 Geochemical patterns of the Bushveld Complex of South Africa	(38)
4. 2 Geochemical patterns of the Gaoping mafic-ultramafic complex of China	(42)
Chapter III Geochemical Exploration methods and techniques for PGE	(46)
1. Regional geochemical Mapping	(46)
1. 1 Flood plain stream sediment geochemical survey by ultra-lowdensity, China	(46)
1. 2 Regional geochemical Exploration	(48)
2. Methods and Techniques of stream sediment geochemical exploration for PGE minerals	(54)
2. 1 Downstream extended patterns of the dispersion train of the PGE bearing Deposits at the stream system	(54)
2. 2 Geochemical distribution of Pt and Pd between various componeuts of the natural matters	(57)
3. Methods and Techniques of follow-up and assessment for the anomalies of Pt and Pd	(66)

3. 1 Techniques of follow-up for the anomalies (66)

3. 2 Methodology of assessment for the anomalies (75)

4. Geochemical mapping methods (77)

Conclusions (82)

References (85)

绪 论

铂族元素系指钌 (Ru)、铑 (Rh)、钯 (Pd)、锇 (Os)、铱 (Ir)、铂 (Pt) 六种元素, 属周期表第Ⅷ族的两个三元素组合。按相对密度, Ru、Rh、Pd 为轻铂系, 称钯组, 位于第五周期; Os、Ir、Pt 为重铂系, 称铂组, 位于第六周期。由于铂族金属具有难熔, 在高温条件下能保持化学稳定性, 以及优良的催化性能等特殊性质, 使其成为某些现代工业急需的贵重物资。其最重要的应用是在化学工业、汽车制造业、电子工业和炼油业; 近期它们也用于制造自动控制系统。另外, 铂金以其高贵、美丽、恒久的特性, 近年来成为消费者和珠宝商的宠儿。在其它方面的应用也在日益扩大, 例如镶牙和医学方面, 以及作为贵金属储备等。据统计, 自 20 世纪 80 年代以来, 铂族金属的消费量以平均年递增 3% 左右的幅度上升。工业化国家都把铂族金属作为重要的战略物资。

铂族元素的初级产品主要来自南非和俄罗斯。南非拥有占世界 80% 以上的铂族资源, 俄罗斯占 17%。其余的 3% 左右分布在美国、加拿大、哥伦比亚等国。我国的铂族矿储量居世界第六位, 主要为硫化铜镍矿等的伴生铂族矿床, 总储量不及世界总资源量的 0.5%。这与我国现代工业的发展极不相称。目前, 西方国家需求的铂族金属产品, 有 85% 由南非提供。与绝大多数其它金属相比, 铂族元素作为重要战略物资的需求量的日益增长, 使人们联想到仅由一、两个主要生产国垄断着产品供应, 存在着潜在的危机。所有这些激发了地质学家们对铂族元素勘查的空前兴趣。

铂族元素的原生富集几乎专与镁铁、超镁铁岩有成因联系。自 1924 年梅林斯基博士在南非布什维尔德杂岩体勒斯滕堡层状岩套发现梅林斯基铂矿层以来, 在 60~80 年代又相继发现了美国蒙大拿州的斯蒂尔沃特、芬兰的派尼卡特杂岩体同类型铂族矿床, 类似的还有津巴布韦的大岩墙等, 使前寒武纪镁铁堆积杂岩成为世界已知的最重要的成铂岩体类型。这类矿床为数不多, 但储量巨大; 并且, 一般属贫硫化物矿床, 可作为单一铂族矿床开采。这类矿床是由含稀疏硫化物的 0.1~2m 厚的矿层组成。层位稳定, 规模巨大, 储量达万吨级。含铂族铜镍硫化物矿床是另一主要的铂族矿床类型。例如俄罗斯西伯利亚诺里尔斯克铜镍铂钯矿床, 拥有千吨级的铂族储量。在与基性、超基性岩有关的铬铁矿、钒钛磁铁矿床中, 也常常伴生铂族元素。特别是铬铁矿, 有时可能具有很高的品位, 并以 Os、Ir、Ru、Rh、Pt 为主。但是, 因受矿床规模和开采、选冶条件限制, 尚无实际工业价值。

铂和钯能被热液作用大量活化和富集。在外生地球化学作用中, 铂、钯不仅能以自然金属等多种矿物形式迁移, 而且, 能以水溶态、胶体溶液等多种活动形式运移。目前, 除镁铁、超镁铁岩外, 已经发现在其它种类地质体中铂族元素也可以形成有价值的工业富集。波兰蔡希斯坦 (Zechstein) 铜矿床黑色页岩中的有机质在自氧化和脱硫过程中, 铂族元素作为催化剂参加了自氧化过程并在富氧—缺氧环境之间的地质体中发生浓集, 含 Pt $10 \times 10^{-6} \sim 370 \times 10^{-6}$, Pd $10 \times 10^{-6} \sim 120 \times 10^{-6}$, 有时达 1000×10^{-6} , 含铂族元素层厚

几毫米到 10cm, 顺层稳定延伸达 1.5km (H.Kucha, 1982)。某些贱金属或贵金属矿床伴生铂族元素, 一般可综合利用回收。例如斑岩铜矿、矽卡岩型铜矿、铜铁矿, 以及石英脉型金矿等。但是, 其中铂族元素含量很低, 把它们作为铂族矿床看待是破格的。然而, 在一些国家有相当数量的铂族元素是精炼铜时作为副产品回收的。

在相当长的时期内, 人们一直把铂族元素看成主要是岩浆硫化物铜镍矿的副产品, 人为认定铂族元素主要是在岩浆矿床中形成有意义的富集, 铂族矿与镁铁、超镁铁岩有关。因而找铂矿床主要是采用地质方法评价与镁铁岩、超镁铁岩有关的硫化铜镍矿床、铬铁矿床等的含铂性。过去, 曾有人用化探方法找铂族矿床。但是, 由于采用 Cr、Ni、Co、Cu 等元素作为间接指示元素, 找铂效果不理想。自 70 年代以来, 国内外不少研究者致力于前寒武纪镁铁层状杂岩的研究和寻找该种类型的独立铂矿床, 并在一些国家获得了找铂的重大进展。

我国已发现的铂族矿床的主要类型为含铂的硫化铜镍矿床, 其它类型矿床仅占极次要的地位。据不完全统计, 已经发现的含铂基性、超基性岩体达 100 余处, 构成矿床的约 20 余处。铂族金属的初级产品主要来自含铂铜镍矿的综合利用回收, 其次是斑岩铜矿和一些多金属矿床, 在精炼铜等金属时作为副产品回收铂族元素。热液再造型及砂铂矿床, 由于铂族金属品位低, 尚未开发利用。含铂族的铬铁矿、钛磁铁矿等, 由于铂族矿化不稳定, 目前的选冶工艺不便从选矿过程中加以富集和回收铂族金属。自 70 年代以来, 我国一些地质学家、矿床学家十分重视在我国寻找镁铁堆积杂岩型独立铂矿床, 对四川盐边、陕西汉南大型镁铁堆积杂岩进行了系统的研究 (夏祖春等, 1988; 陶洪祥等, 1982; 刘朝基等, 1988; 苏犁等, 1992; 杨星等, 1993; 李行等, 1995)。虽然也发现了一些零星的铂矿化信息和异常, 但是, 由于受找矿勘探概念和找矿方法的限制, 未能获得有意义的突破。

众所周知, 铂族元素丰度甚低, 即使是有价值的工业富集, 其矿床铂族金属品位也仅在 10^{-6} 数量级。另一方面, 铂族矿物多呈显微状态, 肉眼不易识别。特别是当伴生的铜、镍、铬等矿化不发育时, 仅由铂族矿化引起的矿化叠加, 也不能显著地改变矿化地质体的特征。这就使得铂族矿成为难识别、难寻找的矿种之一。

矿产勘查表明, 以矿化元素作为直接指示元素的地球化学勘查是寻找这类矿床最有效的直接找矿方法。我国金的地球化学勘查已经证明了这一点。1980 年以前, 根据国外找金经验, 我国金矿化探也是利用伴生元素 As、Sb、Hg 等作为找金的指示元素。尽管发现了许多 As、Sb、Hg 等元素异常, 但是, 仅有一处 As 异常检查找到金矿。其它异常, 虽进行了查证, 但均未发现金矿, 找金效果不理想。1979 年, 河南省地矿厅岩矿测试中心研制成功了痕量—超痕量金的化学光谱分析方法 (陈绍仁, 1979; 蒋建华、陈方伦等, 1980)。并且, 以金作为直接指示元素, 开展了 1:20 万区域化探和 1:5 万水系沉积物测量 (张洪, 1980; 王秉仁、龚启厚等, 1980), 分别在小秦岭、熊耳山等地圈定了一批金异常。其中, 上官金异常, 经查证找到了金矿。“依金找金”的化探找金方法在全国的推广应用, 使我国找金获得了突破性进展。在这种情况下, 我们于 1986 年开始了“依铂找铂”的地球化学勘查方法技术研究。选择六种铂族元素中最重要的铂和钯作为找矿的直接指示元素。首先研制了适用于化探样品测试的超痕量铂、钯化学光谱分析方法, 进一步开展了以铂、钯作为直接指示元素的铂族元素地球化学勘查方法和铂族矿床地球化学异常特征

研究。利用全国超低密度泛滥平原沉积物样、1:20万区域化探水系沉积物样进行了全国铂、钯地球化学填图和1:20万铂、钯区域化探试点研究。此外,还与南非地调局合作,完成了南非勒斯滕堡地区布什维尔杂岩体铂、钯、金地球化学勘查。本书反映的主要研究成果包括:

(1) 铂族元素矿带和区域地球化学勘查的方法和技术。经不同规模、不同级次和不同采样密度的区域化探,以至全国铂、钯地球化学勘查试点研究表明,所研制的方法可用于进行超低密度、低密度以至密集采样的铂族元素地球化学勘查。

(2) 铂族元素地球化学勘查的Pt、Pd、Au化学光谱同时测定方法,其分析检出限为Pt $0.1 \times 10^{-9} \sim 0.2 \times 10^{-9}$, Pd和Au均为 0.1×10^{-9} ;分析精密度(RSD),Pt为18.5%,Pd为17.6%,Au为28.4%。制定了一套质量监控方法,有效地控制了分析中的系统偏倚。分析技术已经达到进行全国地球化学填图的要求。

(3) 研究表明,Pt、Pd是找铂族矿床最有效、最直接的指示元素;Cr、Co、Ni、Cu等元素是寻找与镁铁、超镁铁岩有关的含铂族铜镍矿床、铬铁矿床等的有效指示元素。这些元素的异常特征及其与Pt、Pd异常的关系,以及Pt/Pd比值等地球化学指标,还可用于判断伴生的矿化类型及矿体(床)剥蚀程度。

(4) 研究并总结了镁铁、超镁铁层状堆积杂岩体及梅林斯基型独立铂矿床(南非)、热液型铂矿床(红石砬)、含铂族铬铁矿床(高寺台)、含铂硫化铜镍矿床及矿化超镁铁杂岩体的水系沉积物异常特征。

(5) 对比研究了不同类型铂矿床及矿化超镁铁杂岩体的水系沉积物异常顺流持续特征,Pt、Pd、Au等元素在水系沉积物等天然介质不同组分中的分配特征和富集粒级。

(6) 通过试点研究,提出了沿水系溯源追踪,确定近源异常点,划分水系染矿段的异常快速追踪查证方法。

(7) 对比研究了矿区不同部位、矿区与非矿区的水系沉积物、土壤等次生疏松沉积物中轻、重组分比例及其Pt、Pd、Au含量特征。

(8) 土壤、水系沉积物水浸提试验表明,在表生环境中,Pt、Pd和Au一样,可呈水溶态形式存在。

(9) 应用泛滥平原沉积物样进行了全国Pt、Pd和Au的地球化学勘查,编制了全国的Pt、Pd地球化学图,并初步讨论了我国Pt、Pd的地球化学分布和富集特征,发现了几个有意义的Pt、Pd地球化学省。进行的1:20万Pt、Pd区域化探试点研究,圈出了几个有找铂族矿床价值的地球化学异常。这些成果指出了进一步找铂族矿床的方向,提供了勘查靶区。

(10) 层状镁铁、超镁铁堆积杂岩及其中的铂族矿床(带)具有典型的地球化学元素组合异常模式。带状分布的特征元素组合异常带,是杂岩体成岩、成矿演化序列的反映,具有明显的地球化学意义。南非布里茨地区的Pt、Pd、Au地球化学勘查,不仅弥补了我国类似独立铂矿地球化学勘查研究的不足,而且,取得了显著的化探效果,发现了新的铂矿异常带,在国际上产生了极大的影响。

第一章 超痕量铂、钯和金的化学光谱 同时测定分析方法

我国在找金矿中，采用地球化学探矿法已卓有成效。把地球化学方法应用于找铂矿，首先要解决的是地球化学样品的测试问题。由于化探样品多，含铂族元素量极微和分布不均匀性，样品加工困难。因此要求分析方法必须达到：

1. 尽可能低的成本；
2. 方法操作简便，能进行大批量样品分析；
3. 要采用有代表性的样品重量，测定检出限要很低，与精确度一样，能满足化探分析要求。

第一节 方法基本原理

一、样品的加工

铂族元素在自然界含量极微，且与金一样，大都以游离状态存在。由于它们的延展性强、密度大，给试样制备带来困难。以目前一般实验室的试样加工设备而言，即使采用合理的流程，样品的粒度全部能达到200目也是不容易的事。即使如此，含铂、钯和含金的样品一样，试样的最低可靠重量需要大到几十克或更多，这全取决于样品中铂族元素的赋存状态。一般情况下，仅取样10g，样品代表性会嫌不足，如铂、钯全是呈类质同像状态存在，则会有代表性的；如夹杂有粗或细粒自然状态，因加工不易均匀，而影响分析的精密密度。

由于考虑到化探采样的件数甚多，采样量不会很大，不允许取很多试样用于分析。而增大试样称量，对操作也极为不便，引起试剂用量增多，并使分析效率降低。为此本方法仍与测试化探中微金样品一样，对一般的分析试样只取10g。大量实践表明，铂、钯的分析质量要好于同时测定的金，除一些其他因素外，也反映出铂与钯在样品制备上会比金要稍容易些。

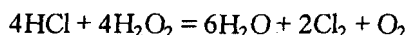
二、试样的灼烧

铂族元素在周期表上属第八族，它们既亲硫也能与砷构成砷铂矿等。这些矿物不易溶解于王水，必须先经灼烧去除硫或砷，才易于湿法分解。有的试样含有碳质，影响溶矿，应灼烧除去。

不同的样品由于各自性质不一，有的不灼烧，分析值也可以；有的样品如含硫化矿的样品如不灼烧，则结果严重偏低。因此分析中，称取的试样放在高温炉内，应于650℃灼烧1~2h。

三、试样的分解

湿法溶解试样时，溶解铂、钯是和金一样的，一般都使用王水。但考虑到硝酸根会对铂、钯分离富集有影响，本法用盐酸和过氧化氢替代王水是可行的。而且溶样后，破坏过氧化氢比赶硝酸根要容易得多。



在强酸介质下，盐酸与过氧化氢反应，产生的氯与氧对铂、钯的溶矿是有利的，在室温下（18℃以上）氯和氧易与铂、钯反应，产生六氯合铂（或钯）酸。

碱熔融试样中铂族元素是被认为在湿法分析中较完全的溶样方式，特别是对试样以铬铁矿或者铂与铀等成为互化物时，比酸溶反应要彻底。碱熔的操作也不算复杂，但取样量要少，否则加入过氧化钠量大，溶液盐类太多，影响测定。同时取样量少，缺乏试样的代表性，分析检出限也不能降低。因此，大量的化探样品中铂、钯和金的湿法测定，仍以酸溶为宜。

用酸溶方法测定含铬铁矿地区的化探样品时，铂、钯和金含量都会偏低，但能明显地区分开铂、钯的背景浓度值与异常含量值。

四、用活性炭富集铂、钯和金

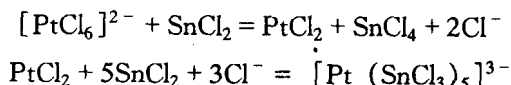
测试贵金属元素，历来是用火试金分析方法，也称为干法。它的优点是取样多，富集率高，但需要一些设备与纯化试剂。本方法采用的是湿法，试样经前处理后，铂、钯和金溶解于分析溶液中，然后采用先沉淀、离子交换、吸附或萃取等方式进行分离富集。

本法采用活性炭作为铂、钯和金的吸附剂。活性炭的吸附表面积每克达一千多平方米，吸附容量大，物化性质稳定，且容易灰化。处理过的活性炭灰分率小于0.05%，用0.1g活性炭，灰分只有几十微克。如此经活性炭吸附分析物质以及其他杂质，经洗涤、灰化，富集倍率可达几万倍。

活性炭吸附机理至今还不是很清楚。活性炭在酸性溶液中吸附氢离子而带正电荷，然后它吸附分析溶液中的氯合络阴离子 $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ 、 $[\text{PdCl}_6]^{2-}$ 、 $[\text{AuCl}_4]^{-}$ ，以此使铂、钯和金与大量的基体和贱金属分离。

$[\text{AuCl}_4]^{-}$ 在活性炭中吸附是较牢固的，但 $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ 和 $[\text{PdCl}_6]^{2-}$ 吸附状态远不如金。在试样溶液中，杂质离子的相互影响下，以及为分离而采用的洗涤，会使铂、钯从活性炭中部分解脱，明显地降低了铂、钯的回收率。

早期人们把氯化亚锡加入到含铂的溶液中，产生黄色的络合物，以此可作为铂的比色法定量测定。对此配位化合物的深入研究，已确认为亚（三氯化亚锡）合铂（Ⅱ）络离子，呈三角双锥结构。



钯被氯化亚锡还原为低价时，也形成类似于铂的络合阴离子。它们在酸性溶液中，能被活性炭较好地吸附。此时铂、钯和金一样被活性炭吸附的回收率，都达到95%以上。

五、快速曝光光谱测定

痕量铂、钯的测定方法，最早是用发射光谱联测的，以后用分光光度法、催化极谱法、无火焰原子吸收法以及中子活化法等。这些方法有的绝对检出限能达到 $10^{-9} \sim 10^{-12}$ ，但由于测定中进样量少，相对检出限却变大，也就是说分析灵敏度差些。

电弧发射光谱法可以对铂、钯和金同时测定，另外由于对吸附后的灰分进行全量测定，相对检出限低得多。对 10g 试样经过富集分离后，吸附铂、钯的灰分量极少，能用大比例的光谱缓冲剂，并使用浅孔小电极，这些条件符合快速曝光的要求。尽管铂、钯都是熔、沸点很高的金属元素，但曝光时间也可缩短为十几秒，这样减少了摄谱的背景值，增加了铂、钯的激发几率，明显增强了它们的光谱谱线的强度。这也是降低本法的分析检出限的另一个因素。光谱分析线见表 1—1。

表 1—1 光谱分析线的波长与分析元素含量范围

元素	波长 (nm)	测量含量范围 (ng)
铂 (Pt)	265.9	2~1000
	277.1	300~10000
钯 (Pd)	324.2	1~200
	306.5	100~3000
金 (Au)	267.6	1~100
	312.2	50~2000

由于使用了快速曝光技术，提高了分析精密度和准确度。这是由于使用了以石墨粉为主的大比例的光谱缓冲剂，稳定了本来不太精密的电弧光源，另一方面经过化学处理过的灰分主要与活性炭本身的灰分有关，却与不同地质试样中多变的主要成分的基体基本无关，这就从根本上减少了发射光谱法的基体效应的不利影响，从而提高了分析方法的精确度。由于这类发射光谱仪器在我国使用较普及，使得本方法易于推广应用。

使用一米或二米的光谱仪都可以，后者检出限稍低些。使用交流电弧比直流电弧要稳定些，电流强度以 12~15A 为宜。使用浅而小孔电极，曝光时间可以在 15~20s 完成摄谱。

第二节 分析质量评估

一、方法检出限的测定

按本方法对空白标准样作多次测定，统计其对应的分析元素的平均含量，再加上其三倍的标准偏差值之和，作为本方法分析元素的检出限（表 1—2）。用北京第一光学仪器厂生产的 WSP-II 型二米光栅摄谱仪，其工作条件：狭缝 $16\mu\text{m}$ ，中间光栅 4mm，交流电弧 15A，曝光 15s。浅而小电极孔的直径 2mm、深 1.2mm。用天津产的 I 型光板，洗相

• 4min。

表 1-2 铂、钯和金同时测定时的分析检出限

元素	测定次数	空白测定值 (ng)	平均值 (ng)	3 倍标准偏差 (ng)	检出限 (ng)
Pt	23	0.9, 0.6, 0.9, 1.5, 0.6, 0.8, 1.1, 0.75, 1.2, 1.1, 0.8, 0.75, 1.5, 0.6, 0.9, 1.4, 0.7, 0.9, 0.8, 0.6, 0.9, 0.9, 1.1	0.92	0.80	1.72
Pd	23	0.40, 0.38, 0.42, 0.49, 0.46, 0.44, 0.46, 0.42, 0.46, 0.44, 0.42, 0.46, 0.44, 0.42, 0.44, 0.42, 0.46, 0.42, 0.50, 0.50, 0.42, 0.53, 0.50	0.45	0.11	0.56
Au	23	0.5, 0.5, 0.7, 0.5, 0.6, 0.7, 0.6, 0.5, 0.8, 0.6, 0.7, 0.6, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.4, 0.6, 0.6, 0.5, 0.8, 0.8, 0.7	0.62	0.35	0.97

国产 WSP- II 型二米光栅摄谱仪灵敏度高于蔡司同类型仪器。一米光栅光谱仪普及程度高, 用其测出的检出限值要稍高于国产二米光栅光谱仪。在测定检出限中, 钯的测定是使用紫外段最灵敏的 340.4nm 的钯线, 因此测出它的检出限很低。如果称取标准试样 10g, 进行化学光谱的全过程后, 测出对应的相对检出限分别为: 铂 0.17×10^{-9} 、钯 0.056×10^{-9} 和金 0.097×10^{-9} 。这样检出限值完全可满足水系沉积物、土壤和一般的岩石样等的报出率的要求。

二、方法的精密度统计

本方法在多年的测试铂、钯和金的分析工作中, 已做了成千上万份的测定。由于方法在实践中不断改进, 分析人员积累了经验, 因此分析质量也在不断提高。仅以 1995 年的部分批次生产分析中, 经过分批、多人分析和不同时间的分析, 以插入样品中的标准参考样的分析结果, 统计出它们各个样品的分析精密度, 详见表 1-3。

表 1-3 标准参考样中铂、钯和金的精密度统计

标样号	分析次数	分析元素	平均值 (10^{-9})	相对标准偏差 (%)	标样号	分析次数	分析元素	平均值 (10^{-9})	相对标准偏差 (%)
GPt2	35	Pt	2.0	20.8	SA1	29	Pt	6.0	16.2
		Pd	2.3	17.6			Pd	5.7	17.2
		Au	10.9	16.0			Au	6.7	32.6
GPt3	33	Pt	5.5	14.8	GPt4	35	Pt	56.2	12.8
		Pd	4.9	18.5			Pd	54.7	15.5
		Au	1.1	28.4			Au	4.0	32.6

用相对百分标准偏差衡量分析元素的精密度, 超痕量的铂、钯和金精密度与其含量高低也存在反比曲线关系。尽管对接近检出限三倍的含量的样品测定结果中, 剔除了由于明显污染或其他客观因素引起偏差太大的数据, 统计这些含量低的试样的精密度会达到

30%左右。有些金含量高一些试样的相对标准偏差也会达到30%以上，这可能与试样中金的分布不匀有关。总之分析含量比其检出限高出3~6倍时，标准试样的相对百分标准偏差是在15%左右。这也是使用化学光谱法的精密度达到了较高水平，并足以满足化探分析中对痕量元素分析的质量要求。

三、方法的准确度（与干法对比）

当前测试化探样品中超痕量铂、钯和金，虽然已有多种多样的方法，但方法检出限能满足化探分析要求的，主要还是铅试金法和湿法这两种类型。测定方法的检出限是发谱光谱法比无火焰原子吸收法和中子活化法等要小，其主要原因是发谱光谱法是全量样的测定，使相对检出限小了。本法（湿法）与小试金法（干法）对照表明无明显的系统误差，而且大多数数据二者很吻合。至于二个超基性岩标样中有的铂和钯定值过高，原因可能是当时使用定值的方法检出限不够低，致使低含量值的铂和钯定值偏高，详见表1—4。

表1—4 标准参考样中用二种方法测定铂、钯和金结果对比 (10^{-9})

标样号	分析方法	铂	钯	金	标样号	分析方法	铂	钯	金
GPt1	干法	0.20	0.18	0.92	GPt2	干法	1.78	2.38	9.6
	本法	0.21	0.19	0.96		本法	1.71	2.27	10.2
GPt3	干法	6.0	5.6	0.92	GPt4	干法	60	58	4.5
	本法	5.8	5.0	1.0		本法	58	60	4.0
GBW 07101	原定值方法	4	5	1.4	GBW 07102	原定值方法	6	2	0.4
	干法	2.2	4.9	1.4		干法	4.9	0.80	0.40
	本法	2.3	4.3	1.7		本法	5.5	0.92	0.47

第二章 铂族矿地球化学异常特征

第一节 铂族元素地球化学特征和矿化

铂族元素属周期表第Ⅷ副族的两个三元素组合。它们与 Fe, Co, Ni 的地球化学性质相似,使得它们在地质作用中趋向于富集在一起。这种作用影响了它们在地球中的分布。由地壳到地核,铂族元素丰度顺序升高(表 2-1),和铁、镍一样,强烈聚集在地核中。在地幔物质分异中,铂族元素富集在难熔的残余物中,因此在地壳中铂族元素含量最低。

2-1 地球各层圈中铂族元素丰度 (10^{-9})

(据黎彤, 1976)

元 素	地 壳	上地幔	下地幔	地核	地球
钌 (Ru)	1	100	100	16000	5000
铑 (Rh)	1	20	20	3000	1000
钯 (Pd)	10	90	120	5500	1800
锇 (Os)	1	50	50	8000	2600
铱 (Ir)	1	50	50	2600	800
铂 (Pt)	50	200	200	13000	4200

由于分析方面的原因,目前仅获得了一些岩石的部分铂族元素数据。这些数据大部分由中子活化分析方法获得。该方法用于测定超镁铁质岩中的 Ru、Pd、Os、Ir、Pt 和镁铁质岩中低于 1×10^{-9} 的 Pd、Os、Ir 显示了较大的优越性,即样品不用进行预富集,就可达到较高的灵敏度,并且可避免许多常见的污染问题。从超镁铁质岩到长英质岩铂族元素含量锐减。据 J·H·Crocket 资料,超镁铁质岩中 Ir 含量在 $1 \times 10^{-9} \sim 10 \times 10^{-9}$,而在镁铁质岩中一般为 $0.05 \times 10^{-9} \sim 0.1 \times 10^{-9}$ 。中性—长英质岩中 Ir 大多为 $0.001 \times 10^{-9} \sim 0.01 \times 10^{-9}$ 。超镁铁质岩 Pd 的平均含量介于 $2 \times 10^{-9} \sim 10 \times 10^{-9}$,与 Ir 含量相近。在镁铁岩中 Pd 有比 Ir 更大的变化范围,从低于检出限 0.1×10^{-9} 到 10×10^{-9} 。在某些类型镁铁质岩中 Pd 含量与超镁铁质岩中含量同样多。长英质和中性岩石 Pd 的数据很少。美国地调所的标准岩石样 GSP—1 和 G—2 样品中子活化-火试金分析 (Rowe 和 Sinon, 1971) 和质谱同位素稀释法分析 (Delaeter 和 Mermelegs, 1978),其 Pd 含量为 $0.1 \times 10^{-9} \sim 0.6 \times 10^{-9}$ 。至于 Pt,基本数据资料很少。据中子活化分析数据,Crocket 推测超镁铁质岩中 Pt 含量范围为 $10 \times 10^{-9} \sim 12 \times 10^{-9}$,镁铁质岩可能为 $5 \times 10^{-9} \sim 6 \times 10^{-9}$ 。GSP—1 和 G—2 样品测定,其 Pt 含量均小于 0.5×10^{-9} 。因此,可以认为超镁铁质岩拥有最高的铂族元素背景含量,它们是铂族元素经济矿床的母岩。Pd 在超镁铁质岩和镁铁质岩中含量无明