

文章编号:1000-4734(2007)03-0287-015

重庆城口地区早前寒武系黑色岩系研究: (1) 铂族元素成矿潜力评估

罗泰义¹, 宁兴贤², 罗远良², 陶琰¹, 朱丹¹, 姚林波¹, 马德云¹

(1. 中国科学院 地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002;

2. 重庆市 地质矿产勘查开发总公司 205 地质队, 重庆 永川 402360)

摘要:重庆城口地区从震旦统到下寒武统发育有丰富的黑色岩系, 20 世纪末期在该地区黑色岩系中开展了大量的铂族元素(PGE)的找矿工作, 但是由于种种原因, 关于该地区是否存在 PGE 矿化异常, 还没有得到最终的结论。本次研究在 PGE 分析方法论证的基础上, 进行了大量样品的 PGE 分析和微量元素分析。主要结论如下: ①区域上震旦统槽区和断块区两套黑色岩系在原始的沉积环境和物源供给上有较大的差异, 虽然槽区上震旦统的黑色岩系具有和下寒武统黑色岩系相似但强度较低的 V-Cu-Y-Mo-U 异常, 但基本上不具有明显的 PGE-Au-Ag 异常。②断块区水井沱组黑色岩系: 和平剖面西段新发现的 U-V-Mo-PGE 异常可能是今后工作的重点, Pt + Pd 最高达 248.9×10^{-9} , 局部 U-V 都达到了工业品位。③槽区巴山组硅质岩: 四个剖面都揭示了在硅质岩中广泛存在连续的 PGE 异常, 87 个碳质硅质岩平均含 Pt + Pd 57.2×10^{-9} , 有 10 个样品 Pt + Pd $> 100 \times 10^{-9}$, 最高达 196.5×10^{-9} ; 大部分碳质硅质岩都具有不同程度的 V-Cu-Y-Mo-Tl-U 组合异常, V 都达到了独立矿床的品位要求, 其中猪草河、燕子河等剖面还存在厚度较大的富矿地段, 特别是燕子河剖面, 局部还存在 REE + Y 的高异常, 值得深入研究。④城巴地区下寒武统黑色岩系存在广泛的 PGE 异常, 但没有达到 PGE 的矿化要求, 建议加强该地区的钒矿和铀矿勘探研究, PGE 可以综合评价。

关键词:铂族元素; 微量元素; 黑色岩系; 城巴地区; 重庆**中图分类号:** P534.41; P536 **文献标识码:** A**作者简介:** 罗泰义, 男, 1968 年生, 副研究员, 矿床地球化学专业. E-mail: luotaiyi@vip.gyig.ac.cn

华南早前寒武系黑色岩系分布广泛, 其中蕴含有两方面的地球科学信息: ①与寒武纪生命大爆发有关的古地球环境变化及其与生命演化的关系; ②存在特定的成矿元素组合, 如 P-Ba-V 的成矿组合, 局部地区还存在特殊的 Ni-Mo-PGE 矿化异常^[1-5]。

华南早前寒武系黑色岩系主要分布区域大致可以区分为扬子地台区和秦岭区, 扬子地台区研究程度较高, 特别是古生物及相关的地球环境演化方面, 都是目前地质学研究的热点, 如三峡地区、昆阳地区、遵义地区的古生物研究^[6], 陡山沱组底部帽白云岩、早寒武时期的火山活动及 Ni-Mo-PGE 多元素异常的研究。相

关的矿床包括陡山沱期的锰矿^[7-8]、磷矿^[9]和 Ag-V 矿^[10], 早寒武时期的磷矿、重晶石矿^[11]、REE-P 矿^[12]、U-V 矿及特征的 Ni-Mo-PGE 矿化^[13-14]。

和华南其他地区相比较, 秦岭地区复杂的多期次的构造活动及伴随的岩浆活动可能是对黑色岩系改造活化成矿的有利因素, 但是也阻碍了该地区的地层对比和古生物研究, 总体上研究程度较低。秦岭地区黑色岩系中特征的矿床包括陡山沱期的锰矿(高燕)^[8], 早寒武系的 Ba 矿化(有特殊的毒重石矿床)^[11, 15-17]。20 世纪 90 年代, 原四川东南地质队在该地区开展了相关的 PGE 找矿工作, 在上震旦统至下寒武统黑色岩系中都发现了稳定的 PGE 矿化^[18], 上震旦统陡山沱组为主要矿化层, 在其中圈出 5 个矿化体, Pt 品位最高 5.91×10^{-6} , 平均品位 $0.76 \times 10^{-6} \sim$

收稿日期: 2007-06-05

基金项目: 国家自然科学基金(40672053); 重庆市地质矿产勘查开发总公司与中国科学院地球化学研究所合作项目

2.45×10^{-6} , 矿化体厚度一般 40 ~ 100 m, 长度 2000 ~ 5000 m, 形成独立的大型 PGE 矿化^[19]。上述发现在国内地质界引起了不小的震动, 随后重庆地勘总公司其他地质队也在该区开展了相关的工作, 在上述陡山沱组地层中没有发现明显的 PGE 异常^[20], 但在巴山组硅质岩中发现了一定的 PGE 异常^[21-22]。

PGE 是我国的紧缺矿产资源, 城巴地区黑色岩系中的 PGE 成矿潜力的正确评价是国内外许多地质工作者非常关心的问题。本次研究首先对黑色岩系中 PGE 分析方法做了对比评价, 甄选了可以准确评价 PGE 矿化异常的分析方法; 其次对研究区内不同时代和不同相区的黑色岩系进行了较系统的甄别, 对相应的典型剖面的大部分样品进行了较系统的 PGE 分析和微量元素分析, 利用华南已确定的黑色岩系 PGE 矿化指示元素 (Mo-Ni-U-Tl-V-Y)^[23] 进行综合判定, 以期对城巴地区黑色岩系中的 PGE 成矿潜力作出正确的评估。

1 地层层序及样品采集

研究区地跨秦岭造山带和扬子板块两个一级地层、构造区划单元。以城巴深断裂为界, 北东为秦岭地槽褶皱系的北大巴山冒地槽褶皱带 (II₁); 南西为扬子准地台南大巴山台缘凹陷褶皱带 (II₂); 三级构造单元为大巴山陷褶束 (III₁), 以乌龙-坪坝断裂为界, 可进一步划分为两个四级构造单元: 城口凹褶断束 (城巴断块) 和南大巴山凹褶束^[24] (图 1)。

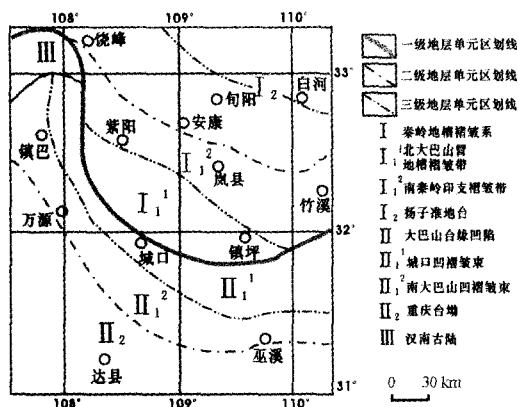


图 1 工作区大地构造位置略图

Fig. 1. Sketch tectonic map of the Chengba district.

以城巴深大断裂为界, 地层区划为: 其北东属秦岭地层区岚皋—竹溪地层分区, 城口北东地层小区, 由南而北依次出露自前震旦耀岭河组至上寒武统八仙组的地层, 有少量基性岩脉侵入; 其南西则属扬子地层区大巴山地层分区, 城口南西地层小区, 由北而南震旦系至三叠系地层 (除泥盆、石炭系外) 均有出露。构造区划: 其北东为秦岭褶皱系的北大巴山冒地槽褶皱带; 其南西则为扬子准地台南大巴山台缘凹陷褶皱带, 大巴山陷褶带, 以乌龙—坪坝断裂为界, 划出两个最低级次的构造单元, 分别为: 其北东为城口凹褶断束; 南西为南大巴山凹褶束。据其各个单元出露地层, 构造特征不同, 乌龙—坪坝断裂以北东, 习惯上将城巴深大断裂南西间的区域划为过渡区 (亦称槽台接合部位或城巴断块), 乌龙—坪坝断裂以南西划为台区, 城巴深大断裂以北东划为槽区^[24]。

城巴地区早前寒武纪发育的黑色岩系主要包括相当于扬子地区陡山沱组和牛蹄塘组的地层, 城巴断块内相应的地层分别为陡山沱组和水井沱组, 槽区相应的地层分别为水晶组和巴山组。本次研究的重点是对前人发现铂族元素异常的剖面^[18, 21, 22]进行重新评估, 城巴断块区的剖面包括陡山沱组的明月和黄溪河剖面, 水井沱组的高燕和和平剖面 (和平剖面为本次研究中应用 (能谱仪新发现的具有一定 PGE 异常的新剖面)); 槽区的剖面包括水晶组的大燕山剖面, 巴山组的巴山、羊儿坝、燕子河和猪草河剖面, 有关的剖面分布情况见图 2, 详细采样情况请参阅罗泰义等 (2004) 的报告^[25]。

2 样品分析

共进行了两批样品的 PGE 分析, 第一批 45 个样品 (包括内标样 2 个) 由捷克地调局进行分析 (镍试金熔样、Te 共沉淀富集、ICP-MS 分析^[26]), 第二批样品 86 个由地矿部郑州综合测试分析中心进行分析 (铅试金、Te 共沉淀富集、石墨炉原子吸收分析), 对内标样品的控制及相关样品 2000-2003 年分析结果的对比表明, 在这两个实验室的 PGE 分析都能满足对工作区 PGE 找矿目标的要求。部分样品进行了金分析, 由重庆地勘总公司 205 地质队进行测试。相关分析结果见表 1。

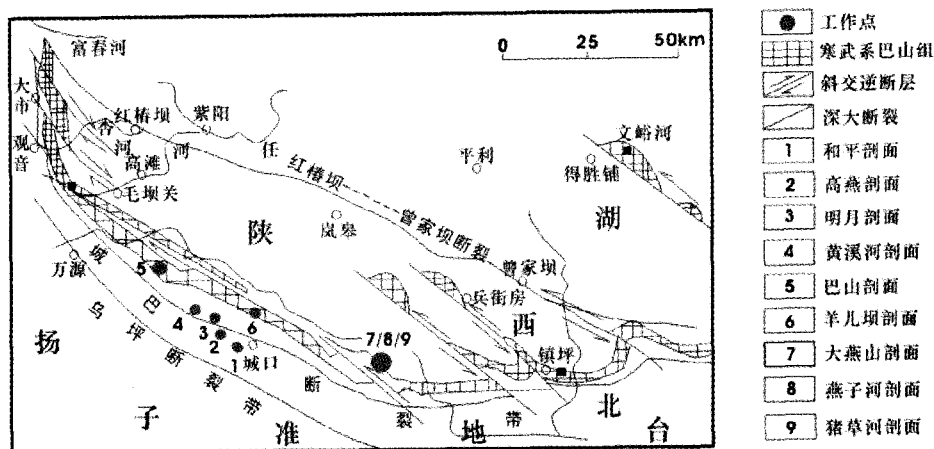


图 2 城巴地区工作剖面分布图

Fig. 2. Distribution of the study profiles in the Chengba district.

表 1 城口地区部分剖面样品的贵金属含量($w(\text{PGE})/10^{-9}$, $w(\text{Au})/10^{-6}$)

Table 1. Precious metal contents of samples from some profiles in the Chengkou district

		高燕、黄溪河、明月剖面							
		Ru	Rh	Pd	Ir	Pt	Pd/Pt	Pt + Pd	Au
高燕剖面	3 件								
GY-1	碳质页岩	<2	<0.1	2.2	<0.1	2.3	0.96	4.5	
GY-2	碳质页岩	<2	<0.1	3.8	<0.1	5.5	0.69	9.4	
GY-3	碳质页岩	<2	<0.1	4.9	<0.1	3.7	1.31	8.6	
黄溪河剖面	7 件								
Hx-3-1	白云质透镜体			2.5		0.0		2.5	
HX4-2	碳质页岩	<2	<0.1	2.2	<0.1	<2		2.2	
SHX4-1	含方解石网脉			0.0		0.0		0.0	
HXZS(重砂样)	碳质页岩	<2	<0.1	5.8	<0.1	<2		5.8	0.10
	含方解石网脉								
HXB-9	碳质页岩			1.1		2.5	0.4	3.6	
HXB-2	碳质页岩			4.7		0.6	7.8	5.3	
HXB-1	含锰白云岩			1.6		0.0		1.6	
LTZS(重砂样)	龙田剖面 1 件/ 碳硅质岩	<2	<0.1	6.2	<0.1	2.6	2.37	8.8	0.16
明月剖面	11 件								
SMY 16-1				3.4		0.5	6.8	3.9	
SMY 17-2	碳硅质岩	<2	0.24	<2	<0.1	<2			0.04
SMY 17-6	白云质条带	<2	<0.1	<2	<0.1	<2			0.06
SMY 17-7	碳硅质岩			11.7		8.5	1.4	20.2	
SMY 17-8	碳硅质岩			1.3		0.5	2.6	1.8	
SMY 19-30	碳硅质岩	<2	0.12	4	<0.1	2.6	1.53	6.6	0.07
SMY 19-31	碳硅质岩	<2	0.18	6	<0.1	4.4	1.37	10.4	0.10
SMY 19-32	碳硅质岩								0.03
SMY 20-2	碳硅质岩表面 风化土	<2	0.24	<2	0.46	<2			
SMY 21-3	碳硅质岩	<2	<0.1	<2	<0.1	<2			
SMY 21-4(重砂样)	碳硅质岩	<2	<0.1	2.6	0.16	2.2	1.19	4.8	0.00
SMY 21-5	碳磷质硅质岩	<2	<0.1	<2	<0.1	<2			

续表 1

黄安猪草河剖面												
黄安猪草	28 件	Ru	Rh	Pd	Ir	Pt	(Pt)*	Pd/Pt	Pt + Pd	Au		
HA-1	碳硅质岩	<2	0.18	95.7	<0.1	18.2	3.0	5.25	114.0			
MHA	碳硅质岩	<2	0.2	68.6	<0.1	17.2		3.99	85.8	0.00		
HA-2	碳硅质岩	<2	0.60	65	<0.1	38.9	12.0	1.67	103.9			
HA-3	碳硅质岩	<2	0.26	30.8	<0.1	11.9	15.6	2.60	42.7			
HA-4	碳硅质岩	<2	<0.1	9.8	<0.1	5.6	6.6	1.75	15.5			
HA-5	碳硅质岩	<2	0.22	42.4	<0.1	14.8	10.4	2.87	57.2			
HA-6	碳硅质岩	<2	0.16	45.3	<0.1	14	17.8	3.23	59.4			
HA-7	碳硅质岩	<2	<0.1	21.4	<0.1	6.2	11.3	3.48	27.6			
HA-8	碳硅质岩	<2	0.30	89.4	<0.1	32.6	27	2.74	122.0			
HA-9	碳硅质岩	<2	1.0	43.0	0.20	22.9	15.8	1.88	66.0	0.16		
HA-9-2	碳硅质岩	<2	0.68	27.9	0.12	17.1		1.63	45.0	0.13		
HA-10	碳硅质岩	<2	0.40	37.8	<0.1	12.2	23.2	3.11	49.9			
HA-11	碳硅质岩	<2	0.32	35.9	0.15	11.8	24.0	3.03	47.8			
HA-11T	白云质条带	<2	<0.1	3.5	<0.1	<2			3.5			
HA-12	碳硅质岩	<2	<0.1	9.2	0.6	4.5	24.4	2.07	13.7			
HA-13	碳硅质岩	<2	0.22	30.4	0.22	13.7	27.8	2.22	44.0			
HA-14	碳硅质岩	<2	0.34	33.2	<0.1	16.1	36.1	2.06	49.3			
HA-16	碳硅质岩	<2	0.50	62	<0.1	32.8	5.3	1.89	94.8			
HA-17	碳硅质岩	<2	0.20	9.9	<0.1	2.9		3.40	12.8			
HA-20	碳硅质岩	<2	0.15	50.7	<0.1	14	27.0	3.61	64.7			
HA-21	碳硅质岩	<2	0.12	93.6	<0.1	25	32.0	3.74	118.6			
HA-22	碳硅质岩	<2	0.24	20.3	<0.1	6.5	6.0	3.14	26.8			
HA-125	碳酸盐岩	<2	<0.1	2.9	5.14	<2			2.9			
HA-153	碳硅质岩	<2	0.16	126.8	0.26	15.6	35.6	8.12	142.4	0.07		
SHA 14-1	碳质钙质页岩			2.3		0.0			2.3			
SHA 30-3	碳硅质岩			22.0		10.2		2.2	32.2			
Sha 30-5a	碳硅质岩	<2	0.38	41	<0.1	10.2	15.8	4.02	51.2			
SHA 30-6	碳硅质岩			75.6		17.6		4.3	93.2			
巴山剖面、燕子河剖面、大燕山剖面及区域特殊样品												
巴山剖面: 18 件					燕子河剖面: 9 件							
		Pd	Pt	Pd/Pt	Pt + Pd		Pd	Pt	Pd/Pt	Pt + Pd	Au	
B2	黑色页岩	11.4	4.6	2.5	16.0	Y-1	碳硅质岩	67.2	20.0	3.4	87.2	
B3	含黄铁矿结核黑色页岩	3.8	1.0	3.8	4.8	Y-2	碳硅质岩	34.0	11.1	3.1	45.1	
B4	碳硅质岩	21.3	6.9	3.1	28.2	Y-3	石英脉	5.3	1.5	3.5	6.8	
B7	白云质透镜体	5.9	1.4	4.2	7.3	Y-3-1	碳硅质岩	16.0	2.1	7.6	18.1	
B8	碳硅质岩	22.7	10.1	2.2	32.8	Y-5	碳硅质岩	19.8	5.3	3.7	25.1	
B10	碳硅质岩	14.6	6.7	2.2	21.3	Y7-1	碳硅质岩	30.6	6.7	4.6	37.3	
B11	碳硅质岩	22.7	7.4	3.1	30.1	Y7-2	碳硅质岩	34.6	8.7	4.0	43.3	
B6-1	白云质透镜体	10.4	4.4	2.4	14.8	Y7-3	碳硅质岩	22.8	8.0	2.9	30.8	
B6-2	碳硅质岩	62.1	20.6	3.0	82.7	Y7-4	碳硅质岩	111.0	46.8	2.4	157.8	
B6-3	碳硅质岩	11.6	6.1	1.9	17.7	和平剖面: 2 件						
B6-4	碳硅质岩	20.2	11.0	1.8	31.2	Ua-3	碳质泥岩	182.5	66.4	2.7	248.9	
B6-5	白云质透镜体	6.5		0.0	6.5	Ua-4	碳钙质泥岩	21.9	9.5	2.3	31.4	
B9-1	碳硅质岩	66.2	33.4	2.0	99.6	UA-1	碳钙质泥岩					0.1
B9-2	碳硅质岩	24.6	13.4	1.8	38.0	CK-10	碳钙质泥岩					0.05
B12-1	钼矿石	3.1	2.3	1.3	5.4	CK-11	碳钙质泥岩					0.08
B12-2	钼矿石	1.6		0.0	1.6	HP7-2	硅质岩					0.15
B12-3	钼矿石	38.9	0.1	389.0	39.0	HP7-3	泥岩					0.06
B12-4	钼矿石	1.4	0.0		1.4	HP-14	碳钙质泥岩					0
大燕山剖面 4 件					区域特殊样品: 2 件							
DY4	黑色页岩	12.1	5.6	2.2	17.7	XQM-2	锰矿石					0.15
DY6	黑色页岩	16.8	11.5	1.5	28.3	XQM-2A	泥岩					0.04
DY7	黑色页岩	13.8	7.2	1.9	21.0	HAW-1	泥岩					0.06
DY8	黑色页岩	17.2	8.2	2.1	25.4	HAN-1	硅质球体					0.22
						HAW-2	碳酸盐岩	1.8	2.1	0.9	3.9	
						ZMZ-2	云母片岩	0.1	3.3	0.0	3.4	

续表 2

羊儿坝剖面以及黄安(猪草河、燕子河)与岩浆岩有关样品											
剥土工程 1 #:22 件					剥土工程 6 #:10 件						
		Pd	Pt	Pd/Pt	Pt+Pd		Pd	Pt	Pd/Pt	Pt+Pd	
BT1-1	碳质灰岩	2.9	0.0		2.9	BT16-1	碳硅质岩	58.6	13.8	4.2	72.4
BT1-2	碎裂碳硅质岩	63.7	22.0	2.9	85.7	BT16-2	碳硅质岩	49.7	15.0	3.3	64.7
BT1-3	碎裂碳硅质岩	117.0	35.5	3.3	152.5	BT16-3	碳硅质岩	42.4	10.4	4.1	52.8
BT1-4	碳硅质岩	61.2	16.0	3.8	77.2	BT16-5	碳硅质岩	22.0	3.5	6.3	25.5
BT1-5	碎裂碳硅质岩	154.0	40.4	3.8	194.4	BT16-7	碳硅质岩	15.5	5.8	2.7	21.3
BT1-6	碳硅质岩	70.3	27.7	2.5	98.0	BT16-10	碎裂碳硅质岩	68.0	19.5	3.5	87.5
BT1-7	碳硅质岩	63.9	21.7	2.9	85.6	BT16-11	碳硅质岩	49.0	12.0	4.1	61.0
BT1-8	白云质角砾	6.0	3.1	1.9	9.1	BT16-12	碎裂碳硅质岩	170.0	26.5	6.4	196.5
BT1-9	碳硅质岩	39.0	16.3	2.4	55.3	SD-1	碳硅质岩	19.6	3.2	6.1	22.8
BT1-10	白云质角砾	6.7	0.0		6.7	SD-2	碳硅质岩	39.2	9.6	4.1	48.8
BT1-10D	碳硅质岩	40.0	7.4	5.4	47.4	岩浆岩有关样品:8 件					
BT1-11	碳硅质岩	53.6	15.9	3.4	69.5	SHA31-2	黄安辉长岩	1.4	0.0		1.4
BT1-12A	碳硅质岩	45.9	14.6	3.1	60.5	SHA31-3	黄安辉长岩	0.0	2.4	0.0	2.4
BT1-12B	碳硅质岩	47.7	16.7	2.9	64.4	SHA31-4	黄安辉长岩	1.7	2.8	0.6	4.5
BT1-13	碳硅质岩	47.9	11.7	4.1	59.6	SHA31-5	黄安辉长岩	1.8	0.8	2.3	2.6
BT1-14	碳硅质岩	61.7	19.2	3.2	80.9	Y6-1	燕子河辉长岩	1.1	0.0		1.1
BT1-15	碳硅质岩	44.1	9.8	4.5	53.9	Y6-2	分异脉体	1.0	0.0		1.0
BT1-16	白云质角砾	4.6	0.0		4.6	Y6-4	近岩脉灰岩	3.6	0.0		3.6
BT1-17	碳硅质岩	51.8	14.0	3.7	65.8	Y6-5	远岩脉灰岩	5.4	0.0		5.4
BT1-18	碳硅质岩	52.7	15.4	3.4	68.1						
BT1-19	碎裂碳硅质岩	80.7	21.5	3.8	102.2						
BT1-20	碳质灰岩	4.1	0.0		4.1						

注:表中含有 Ru、Rh、Ir 分析数据的样品由捷克地调局 Pasava 等分析,仅有 Pt、Pd 分析数的样品由郑州综合测试中心分;(Pt)* 为重庆 205 地质队 2000 年在相同剖面刻槽取样的 Pt 数据,本文样品是在刻槽中连续拣块取样。

华南早寒武纪黑色岩系中的 PGE 异常,一般伴生有 V-Ni-Mo 等的异常^[23],为了更精细地评估城巴地区黑色岩系,我们分析了大部分样品的微量元素含量(在中国科学院地球化学研究所采用电感耦合等离子质谱(ICP-MS)分析,称样 50 mg,采用 HF + HNO₃ 密封溶样,Re 作内标;用标样 OU-3、AMH-1 监控分析质量;稀土元素的分析精度优于 3%,其他微量元素的分析精度优于 10%)。由于数据多,版面有限,微量元素分析数据不在此列出,有兴趣的读者可与作者联系,或到下面的地址直接查阅和下载:<http://mails.gyig.ac.cn:6080/viewsharenestore.php?sessid=1499846dd1788e75c4&userid=luotaiyi>,其中样品的 Ce/Ce* 和 Eu/Eu* 异常值计算方法为:(Ce/Ce* = (Ce/Ce_{shale})/Ce*, Ce* 由 La 和 Pr 的北美页岩标准化值内插值得到;Eu/Eu* = ((Eu/Eu_{shale})/Eu*, Eu* 由 Sm 和 Gd 的北美页岩标准化值内插值得到;Ce/Ce** = lg3Ce_N/(2La_N + Nd_N),下标 N 代表样品的北美页岩标准化值,La/Ce_N = (La/La_{shale})/(Ce/Ce_{shale}), La/Yb_N = (La/La_{shale})/(Yb/Yb_{shale})。

3 分析结果与讨论

3.1 分析方法讨论

3.1.1 方法选择

PGE 的分析流程包括样品消解、PGE 预富集和仪器测试三个部分,由于 PGE 在大多数样品中含量极低,分布不均一,载体情况复杂,因此 PGE 的精确分析长期以来是一个难题。

PGE 的样品分解方法有火试金、碱熔法和酸溶法,由于本项目要求样品的分析具有代表性,所以我们选择大样品用量的火试金方法分解样品,用 Ni₃S₂ 或 Pb 作搜捕剂的火试金法,能有效富集痕量(10⁻⁹级)的全部铂族元素,是目前最理想的火试金方法^[27-29]。硫化镍和铅试金具有如下优点:①取样量大(10~150 g),样品代表性好,有利于克服贵金属的“块金效应”对分析精确度的影响;②富集效率高,能回收除 Os 以外的铂族元素;③适用范围广,对三大岩类和工业产品均适用。但是熔剂中贵金属的空白高是火试金方法的显著缺点,一般不适合分析贵金属含量为 10⁻⁹以下的

样品。由于本项目是检验 PGE 的矿化情况, 10^{-9} 级别以下的含量对项目的最终要求影响不大。

为了消除基体干扰、同量异位素(isobar)干扰和峰漂移,对试样溶液中贵金属的分离富集是必要的。目前主要采用的有共沉淀、离子交换/吸附、溶剂萃取等方法,三种方法的对比列于表 2 中,其中用 Te 作沉淀剂, SnCl_2 作还原剂的方法因操作简单而应用最广泛^[27,30-31]。

表 2 PGE 分离富集方法比较

Table 2. Comparison of PGE separation and concentration methods

方法	优点	缺点
Te 共沉淀	操作简单,回收及分离效率高,能富集所有 PGE	对矿石样品精度稍差
离子交换/吸附	Pt、Pd、Ir 的回收率高,能处理痕量样品溶液	操作复杂
溶剂萃取	回收率高,平衡快	一般用于处理高浓度样品

能进行 PGE 测试的仪器包括 NAA、ICP-AES、GFAAS、ICP-MS 等,由于 ICP-MS 具有高分辨力、高灵敏度、快速、连续测定多元素的优点,也能测定同位素,已成为 PGE 分析的主流。

本项目中捷克地调局采用的 PGE 分析方法为镍试金熔样、Te 共沉淀富集、ICP-MS 分析,地矿部郑州综合测试分析中心采用的 PGE 分析方法为铅试金熔样、Te 共沉淀富集、石墨原子炉分析,采用地矿部的相关标样进行数据控制。

3.1.2 对 1999 年分析结果的探讨

我们对成都理工大学 1999 年 Pt 分析的流程^[18]进行了分析,其中很关键的 PGE 富集采用的是有机溶剂萃取的方法,从表 3 可以知道,这种方法只适用于处理高浓度的样品,目前国内外都还没有找到一种适于高度富集低含量样品的溶剂,因而这种方法基本不适用于普通样品的 PGE 分析。很显然,1999 年的分析方法对于城巴地区黑色岩系的样品是不适合的,2000 年对相关样品的重复分析结果证实了这一点^[20]。

3.1.3 数据置信度探讨

遵义地区的早寒武纪黑色岩系由于含有高品位的 Ni-Mo 富集层而进行了较多的 PGE 分析,高 PGE 含量的样品已有较多的分析^[3, 23, 26, 32];本次研究在捷克地调局进行 PGE 分析的控制样品是

采自遵义的黑色页岩, PGE 含量很低,我们收集了捷克地调局和国内相关研究者对遵义黑色岩系中的分析数据,详细列于表 3 中。

表 3 遵义黑色岩系样品的 PGE 分析结果($w_B/10^{-9}$)

Table 3. PGE data of black rock series from Zunyi

分析者	高 PGE 样品 (Ni-Mo 层)		低 PGE 样品 (页岩)	
	Pt (样品数)	Pd	Pt (分析次数)	Pd
Pasava J. ^[26]	191(3)	247		
毛景文等 ^[3]	405(7)	380		
罗泰义等 ^[23]	436(3)	502		
Steiner M. ^[32]	295(5)	300		
中国科学院地球化学研究所 (漂亮分析) ^[23]			2(2)	3
捷克地调局(本次研究的控制样品)			<2(2)	<2

从表 3 可以看出,捷克地调局所测定的高 PGE 样品和国内外其他工作者的测定数据基本吻合,而本次分析的内标样品属于低含量的样品,前面在方法中我们已经讨论过,火试金由于本底含量较高,对于 10^{-9} 级别的样品有较大的误差,酸溶样法本底较低,所以中国科学院地球化学研究所测定的低含量样品给出了较精确的 10^{-9} 级别的含量,而捷克地调局对低含量的样品的精度稍差。考虑到本次工作的目的是为了检验矿化性,即检出较高 PGE 含量的样品,这次分析的 PGE 数据可以满足项目的要求,而且和地矿部郑州综合测试分析中心对相应剖面样品的测试数据基本吻合^[22]。

以 Pt 的分析数据为例,黄安猪草河剖面硅质岩中大部分样品的取样与 1999 年重庆 205 队勘探时的分析^[22](地矿部郑州综合测试分析中心)取样位置基本重合,对本次研究的分析结果和 1999 年分析结果进行了对比(图 3,数据见表 1),可以看出,两次分析结果没有特别明显的数量级差异;部分样品的分析结果差异较大,主要原因可能是本次研究的取样是连续拣块取样,1999 年是刻槽(约 1 m 取样 1 个)取样;但是所有样品的平均值非常接近(1999 年分析结果为 18.8×10^{-9} ,本次分析结果为 16.4×10^{-9})。

根据对分析方法的对比及对 1999 年的 Pt 分析结果的对比,可以认为本次研究的 PGE 分析结果置信度较高,基本可以满足项目对 PGE 成矿可能性检查研究的目的。

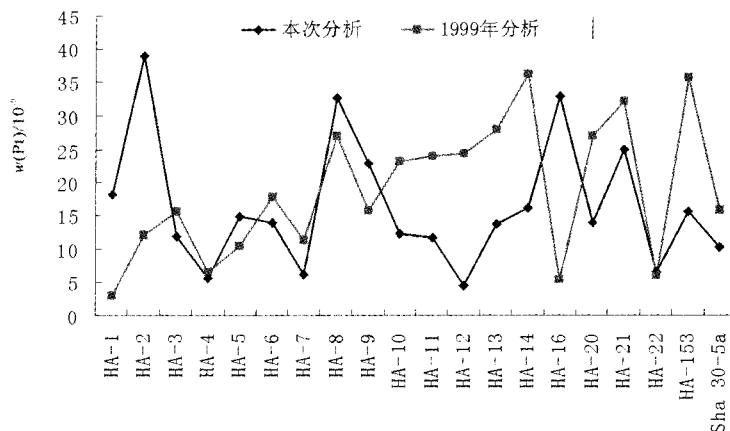


图3 黄安猪草河剖面相关样品1999年和本次研究Pt分析结果对比
Fig. 3. Comparison of the Pt data between the year of 1999 and this work for the related samples from the Zhucaohe profile, Huanguan.

3.2 实验材料

3.2.1 断块区陡山沱组黑色岩系

明月剖面是城巴断块区陡山沱组黑色岩系的典型剖面,处于城巴断裂带南侧,地层层序完整,总厚度近700余m,其中上部含碳黑色岩系比较发育,厚200余m;黄溪河剖面则正处于城巴断裂带上,燕山期的挤压和喜山期的走滑作用对剖面有较强的改造。

(1)明月剖面:和国内陡山沱期黑色岩系中唯一的有价值的大型贵金属矿床湖北白果园银(钷)矿床^[33-34]相比较,明月剖面上部的黑色岩系也含有丰富的碳质和黄铁矿,同样具有黑色碳质页岩(板岩)夹白云岩或与白云岩互层的岩性组合,在野外考察中发现有三段含表生绿色矾类矿物的地段,可能具有一定的Ni、Cu异常,是本次研究的重点。

对上部黑色岩系进行了系统采样,挑选了最具有潜力的11个样品进行了PGE分析,6个样品进行了金分析(表1),43件样品进行了微量元素分析。结果表明大部分样品的Pt + Pd < 10 × 10⁻⁹,平均8.0 × 10⁻⁹,只有一个样品达到20.2 × 10⁻⁹;6件样品的金都小于0.1 × 10⁻⁶,包括1999年人工重砂发现有自然金的样品(SMY21-4);43件样品的微量元素分析表明,银基本上小于1 × 10⁻⁶,V只有两个样品高于400 × 10⁻⁶,所有样品

的V₂O₅平均0.08%。

这些结果表明,明月剖面不具有PGE和Au的矿化异常,和整个华南地层中陡山沱期的基本性质相似;银的分析结果虽然因块金效应而具有一定的不确定性,但是所有样品都不超过1 × 10⁻⁶的分析结果还是表明了该剖面中不可能存在具有规模的银异常,相关的V的分析结果也不存在异常。

和湖北白果园银矿^[33-34]对比,尽管明月陡山沱组的黑色岩系具有相似的岩性组合,但主要是形成锰、磷的异常,可能是区域上缺乏相应的物源供应,没有发现银的矿化现象;PGE分析结果和有关项目2000年对明月剖面的结果一致^[20],从而可以肯定,城巴断块陡山沱组基本上不具有PGE-Au-Ag-V的组合异常,由于背景含量低,决定了在陡山沱组中的后期改造作用很难形成有潜力的矿化。

由于明月剖面陡山沱组黑色页岩具有较低的背景含量,大部分岩性为碳硅质页岩,本文中明月剖面的微量元素数据平均(排除碳酸盐岩样品:SMY17-6,17-8,19-24,19-28,21-5)作为城巴地区黑色岩系中微量元素的参考标准(图中表示为明月平均),以方便对其他剖面的数据进行讨论,根据罗泰义等^[23]对遵义Ni-Mo-PGE富集层的研究,选择Mo-Ni-U-Tl-V-Cu-Pb-Zn-Y等元素组合进行综合对比评价。

(2)黄溪河剖面:根据剖面的伽马能谱测量,选择了两个U/Th比值异常区域和人工重砂采样区域的样品进行了贵金属分析,对7个样品进行

了PGE分析,并对人工重砂样品进行了金分析(表1)。结果表明,人工重砂样品不存在金的异常,只有 0.1×10^{-6} ,7个样品的PGE都低于 6.0×10^{-9} ,平均 3.7×10^{-9} 。

上述结果表明黄溪河剖面不存在贵金属的异常,微量元素中标型元素V的含量也很低, V_2O_5 平均0.04%,和明月剖面剖面的平均值相比较,V亏损1/2,PGE亏损超过1/2,在富含方解石网脉的样品中并也有发生相应的富集^[25]。

3.2.2 槽区晚震旦纪黑色岩系

槽区晚震旦纪黑色岩系主要包括了蜈蚣口组和水晶组的地层,研究比较薄弱,开展过一定前期研究的剖面主要是黄安的大燕山剖面。重庆地堪总公司205大队在1999年前后开展过一定的工作,包括100余m的坑道工程。由于经费的原因,本次研究对原地质资料中具有PGE矿化异常的探槽工程(TC-9)(相当于水晶组)进行了系统取

样,但只挑选了四个可能的样品进行了PGE分析(表1)。

大燕山剖面的主要岩性为碳质钙质粉砂岩、碳硅质钙质页岩组合,夹有白云岩条带。从目前的分析结果来看,与明月剖面相比较,槽区水晶组黑色岩系含有较高的PGE,普遍大于 20×10^{-9} ($17.7 \times 10^{-9} \sim 28.3 \times 10^{-9}$),平均 23.1×10^{-9} 。

大燕山剖面和明月剖面碳硅质页岩平均值相比较,在一系列微量元素上都有较大的差异(图4),比较显著的是V-Cu-Y-Mo-U具有一定的异常,代表了两套黑色岩系在原始沉积环境和物源供给上有较大的差异。富集系数大于3的异常元素组合为U(6.8)-Mo(6.5)-V(4.7)-Y(3.9)(括号中数据为富集系数,下同),14个样品平均含U 24.95×10^{-6} (最高 40.46×10^{-6}),Mo 49.0×10^{-6} (最高 176.42×10^{-6}),V 1036.6×10^{-6} (最高 2187×10^{-6}),Y 61.2×10^{-6} (最高 103.88×10^{-6})。

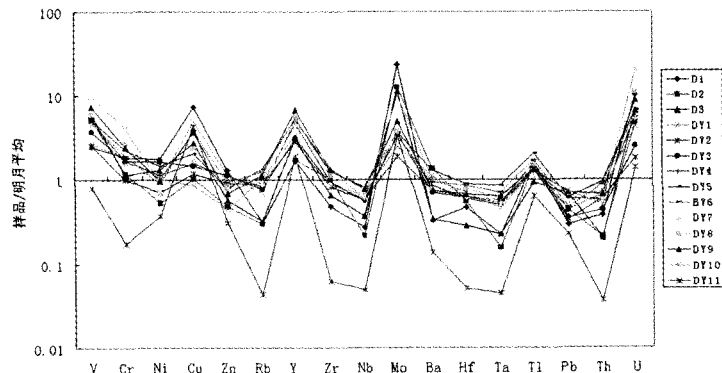


图4 城口大燕山剖面样品对明月剖面碳硅质页岩平均值的多元素配分模式
Fig. 4. Multi-element distribution patterns of samples from the Dayanshan profile, Chengkou.

和附近早寒武纪硅质岩中的多元素异常相比较,虽然大燕山剖面的多元素异常没有发现高值异常,但还是为区域上槽区沉积环境中晚震旦纪黑色岩系的研究提供了较明显的线索,而且该剖面岩性组合中含较多的粉砂岩组合,有利于后期的改造活化成矿,在今后的工作中对这一套黑色岩系应给予重视。

3.2.3 断块区早寒武纪黑色岩系

(1)高燕剖面:是研究城巴断块黑色岩系PGE矿化的原始剖面之一,主要地层为下寒武水井沱组,由于多期次构造活动的影响,岩石比较破碎,

变形强烈,存在较强的风化作用。地层中含大量的较大的碳酸盐球体或结核,根据区域对比,相当于早寒武世牛蹄塘组的下部。

该剖面在1999年第一次工作中普遍存在PGE矿化,也曾经进行过人工重砂的研究,但在2000年以后的分析中,都没有发现PGE的异常。本项目在采样时参照1999年的工作剖面进行了系统采样,PGE分析时精选了1999年工作中矿化最好的地段的三个连续取样的样品,本次分析表明三个样品的Pt+Pd都 $< 10 \times 10^{-9}$,平均 7.5×10^{-9} 。鉴于PGE没有明显异常,而且该剖面表面风化比较严重,没有进行系统的微量元

素分析。

(2)和平剖面 U 异常段:本次研究在和平剖面西段的水井沱组地层中通过伽玛能谱测量发现了一段宽约 10 m 的较强的 U 矿化,由于不是原来设计的研究剖面,一直未能投入较多的工作量,只进行了 2 件样品的 PGE 测试和 3 件样品的金分析。结果表明没有金的异常,但是在 U 异常地段,虽然检测数量有限,却发现 PGE 具有明显的异常,1 个样品 PGE 为 31.4×10^{-9} ,另 1 个样品的 Pt + Pd 达到 248.9×10^{-9} ,是本次研究所有 PGE 分析中的最高值。

虽然样品分析较少,但是微量元素表现出明

显的异常(图 5)。其中富集系数大于 20 的异常元素组合为 U(51.8)-V(36.7)-Mo(27.6),4 个样品平均含 U 188.92×10^{-6} (最高 536.94×10^{-6} ,相当于 0.21% U_3O_8),Mo 207.8×10^{-6} (最高 470.49×10^{-6}),V 8052.8×10^{-6} (最高 27602×10^{-6} ,相当于 10.32% V_2O_5);富集系数大于 7 的异常元素组合为 Y(8.2)-Cu(7.9)-Cr(7.9)-Tl(7.7)-Zn(7.7),4 个样品平均含 Y 127.7×10^{-6} (最高 274.01×10^{-6}),Cu 456.6×10^{-6} (最高 1095.04×10^{-6}),Cr 1071.3×10^{-6} (最高 3385.96×10^{-6}),Tl 4.49×10^{-6} (最高 6.31×10^{-6}),Zn 1319.7×10^{-6} (最高 3979.62×10^{-6})。

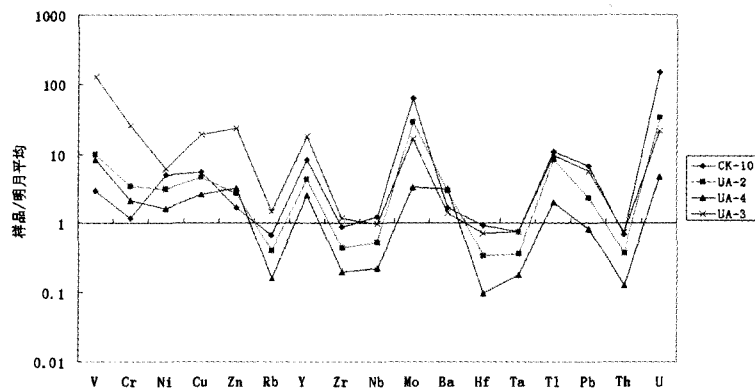


图 5 城口和平剖面 U 异常段对明月剖面碳硅质页岩平均值的多元素配分模式

Fig. 5. Multi-element distribution patterns of samples from the U-anomaly segment of the Heping profile, Chengkou.

总体上该异常段局部 U-V 达到了工业品位,伴有多种有用元素,和华南典型多元素富集层剖面如遵义松林的下寒武黑色岩系比较相似。该段岩性以富碳质磷质的碳酸盐岩和泥岩为主,呈角砾岩的形式产出,由于露头揭露不完全,成因还很不清楚,在今后的工作中可以作为勘探研究的重点。

3.2.4 槽区早寒武纪黑色岩系

槽区早寒武纪黑色岩系以底部和中部的两套厚层块状硅质岩为特征,在不纯的富含碳质和泥质的硅质岩中普遍含有绿色的表生氧化带,在野外研究中是一种醒目的标志。这些表生氧化带是硅质岩中含有较高的 Ni、Mo、Cr、Cu 等的标志,也是最可能具有 PGE 矿化的标志,我们对槽区系列硅质岩剖面中的这些氧化带进行了系统的贵金属分析(表 1),发现所有的剖面都存在一定程度的 PGE 异常。

(1)猪草河剖面:黄安猪草河剖面共分析了 28 件样品,除了 3 个碳酸盐岩样品的 Pt + Pd 含量低于 10×10^{-9} ,其余样品大于 10×10^{-9} ,其中大部分样品大于 40×10^{-9} ,有 3 个样品接近 100×10^{-9} ,有 5 个样品大于 100×10^{-9} ,形成了明显的 PGE 异常。黄安猪草河剖面存在三段绿色表生氧化带,本次工作详细分析了第一异常段,PGE 异常持续稳定,出现 4 个大于 100×10^{-9} 的样品;对其余两段进行了检验,第二段分析 3 个样品,出现 1 个大于 100×10^{-9} 的样品,第三段分析 3 件样品,出现 1 个近于 100×10^{-9} 的样品。对 4 个样品进行了金的检测,没有发现金的异常。碳质硅质岩平均(排除碳酸盐岩样品)含 PGE 63.2×10^{-9} , V_2O_5 0.63%,其中存在两段约 10 ~ 20 m 厚的 V 矿化,平均含 V_2O_5 1.19%。

与明月剖面的碳硅质页岩相比较,猪草河剖面的碳质硅质岩明显富集 V-Cu-Y-Mo-Tl-U,亏损 Rb-Nb-Ta-Th(图 6)。平均而言,富集系数大于 20

的元素只有 Mo(27.0),平均含量为 203×10^{-6} (最高 5575.84×10^{-6});富集系数大于 3 的异常元素组合为 U(8.6)-V(7.3)-Y(4.1)-Cu(6.0)-Ti(3.4),42 个样品平均含 U 31.36×10^{-6} (最高 $286.55 \times$

10^{-6}),V 1606×10^{-6} (最高 10234×10^{-6}),Y 63.8×10^{-6} (最高 178.42×10^{-6}),Cu 344.3×10^{-6} (最高 1706.89×10^{-6}),Ti 1.98×10^{-6} (最高 5.81×10^{-6})。

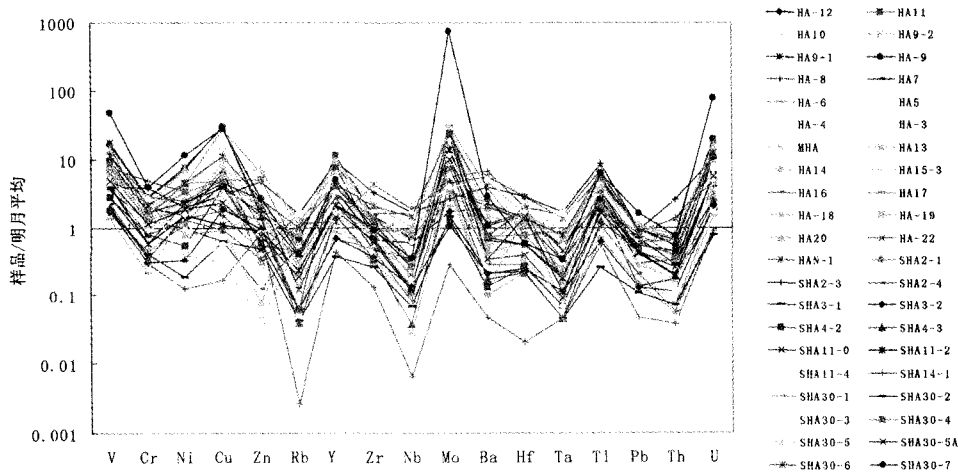


图 6 城口猪草河剖面碳质硅质岩对明月剖面碳硅质页岩平均值的多元配分模式

Fig.6. Multi-element distribution patterns of samples from the Chucaohe profile, Chengkou.

(2)燕子河剖面:该剖面和猪草河剖面相距不远,也存在三段绿色表生氧化的地段,对 9 个样品进行了 PGE 分析,没有进行金的检测。结果表明该剖面也普遍存在 PGE 的异常(PGE 平均 55.6×10^{-9} , V_2O_5 平均 1.35%,岩浆岩样品及石英脉未统计),其中第二段(厚度约 10 m)(Y7-1 - Y7-4)有一个样品 Pt + Pd 达 157.8×10^{-9} ,而且该段存在较好的 V 矿化(V_2O_5 平均 2.48%)。

燕子河剖面碳质硅质岩具有突出的 V-Mo-U-Ni-Cu-Zn-Y 的异常组合(图 7),其中富集系数大于 10 的异常元素组合为 Mo(22.7)-Cu(21.5)-V(13.3)-U(10.3),11 个样品平均含 Mo 171.1×10^{-6} (最高 986.3×10^{-6}),Cu 1240.4×10^{-6} (最高 8793.64×10^{-6}),V 2928.0×10^{-6} (最高 27602×10^{-6}),U 37.62×10^{-6} (最高 536.94×10^{-6});富集系数大于 3 的异常元素组合为 Y(8.9)-Ni(5.0)-Zn(3.4),11 个样品平均含 Y 138.7×10^{-6} (最高 868.33×10^{-6}),Ni 343.2×10^{-6} (最高 1904.31×10^{-6}),Zn 578.3×10^{-6} (最高 3979.62×10^{-6})。局部铜接近工业品位,V 也达到工业品位,个别样品(Y7-3)还具有特别高的 Zr-Y-REE 异常,REE + Y 达 1568×10^{-6} ,可能具有特别的成因,在今后的研究中值得开展深入的研究。

(3)羊儿坝剖面:和黄安一带的剖面相比,硅质岩的厚度已经减薄,由于风化差异的原因,在野外较容易辨认。重庆 107 队以前对剥土工程 BT1 和 BT6 进行过大量的工作,发现有连续的 PGE 异常。本次研究在两个剥土工程中进行了连续取样,其中 BT6 由于水库大坝的修建,取样不很完整。对 BT1 的 22 个样品和 BT6 的 10 个样品进行了 PGE 分析,未进行金的分析。

从已有的结果来看,在硅质岩周围的碳质碳酸盐岩和硅质岩中包含的白云质角砾的 PGE 和 V 的含量都很低,而所有的硅质岩都具有较高的 PGE 含量和 V 的矿化(BT1 平均 PGE 79.5×10^{-9} , V_2O_5 0.61%, BT6 平均 PGE 65.3×10^{-9} , V_2O_5 0.48%)。其中有 4 个样品的 Pt + Pd > 100×10^{-9} ,有 2 个样品接近 200×10^{-9} 。在剖面上 PGE 和 V 具有一定的正相关性,而且在断层破碎带的硅质岩一般具有最高的 PGE 含量,可能暗示了构造活动对 PGE 具有一定的改造作用。

羊儿坝剖面碳质硅质岩的元素异常组合为 Mo(17.2)-U(7.0)-V(6.8)-Y(3.0)(图 8),24 个样品平均含 Mo 129.2×10^{-6} (最高 360.6×10^{-6}),U 25.33×10^{-6} (最高 59.84×10^{-6}),V 1491.5×10^{-6} (最高 2581×10^{-6}),Y 47.3×10^{-6} (最高 90.39×10^{-6})。

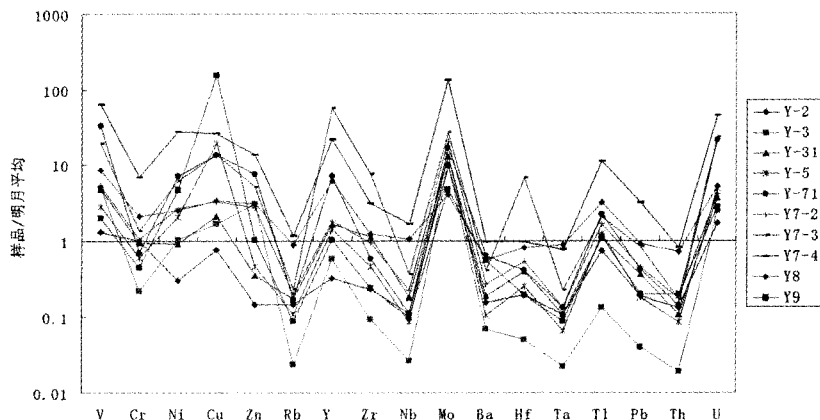


图 7 城口燕子河剖面碳质硅质岩对明月剖面碳硅质页岩平均值的多元配分模式

Fig. 7. Multi-element distribution patterns of samples from the Yanzihe profile, Chengkou.

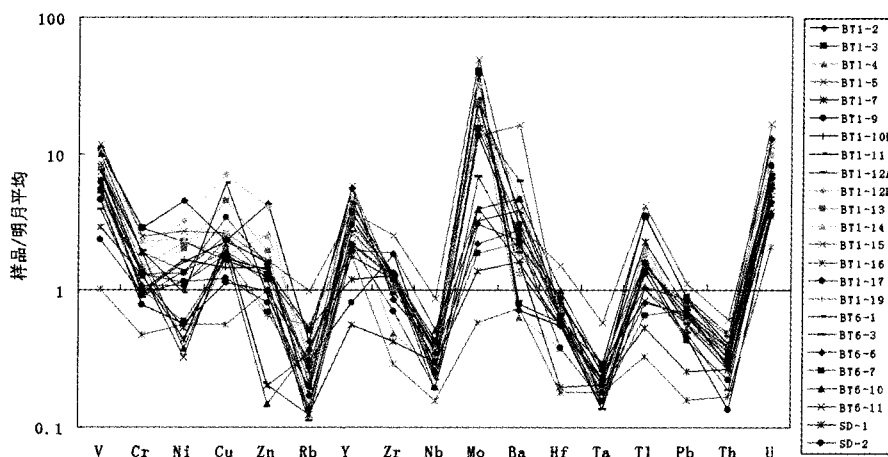


图 8 城口羊儿坝剖面碳质硅质岩对明月剖面碳硅质页岩平均值的多元配分模式

Fig. 8. Multi-element distribution patterns of samples from the Yang'erba profile, Chengkou.

(4)巴山剖面:该剖面产出有著名的巴山钼矿,剖面上产出有多层硅质岩,本次研究对硅质岩中的绿色表生氧化地段进行了系统采样,选择了 19 个样品进行了 PGE 分析。其中黑色页岩 2 个,白云质条带 2 个,钼矿样品 4 个,木座组变质岩 1 个,硅质岩 10 个(PGE 平均 37.5×10^{-9} , V_2O_5 平均 0.56%),其中 2 个样品 Pt + Pd 近于 100×10^{-9} 。整个剖面的 PGE 异常没有猪草河和羊尔坝等剖面的 PGE 异常连续,也没有发现较高值的异常。

巴山剖面碳质硅质岩中富集系数大于 3 的元素异常组合为 U(11.3)-Cu(8.6)-V(7.3)-Mo(6.0)-Zn(5.2)-Y(4.0)-Tl(3.8)(图 9),15 个样品平均含 U 41.23×10^{-6} (最高 177.05×10^{-6}),Cu 495.0×10^{-6} (最高 1643.74×10^{-6}),V $1612.5 \times$

10^{-6} (最高 3386×10^{-6}), Mo 45.5×10^{-6} (最高 144.4×10^{-6}), Zn 884.7×10^{-6} (最高 4636.22×10^{-6}), Y 61.6×10^{-6} (最高 180.21×10^{-6})。此外,巴山剖面硅质岩还表现出较强的 Sr-Ba 富集,和该剖面处于钼矿化带的大环境吻合。

(5)岩浆岩:对槽区早寒武纪黑色岩系中加里东期辉长岩相的岩浆岩样品进行了 PGE 分析(猪草河剖面、燕子河剖面),其中包括猪草河剖面代表辉长岩结晶分异演化的 4 件样品,燕子河代表辉长岩分异脉体及接触带的 4 个样品。结果表明,辉长岩本身含 PGE 非常低,平均 2.4×10^{-9} ,燕子河剖面辉长岩分异出的脉体的 Pt + Pd 含量只有 1×10^{-9} ,外接触带的灰岩样品的 Pt + Pd 含量和区域上测试的结果一致,都较低。

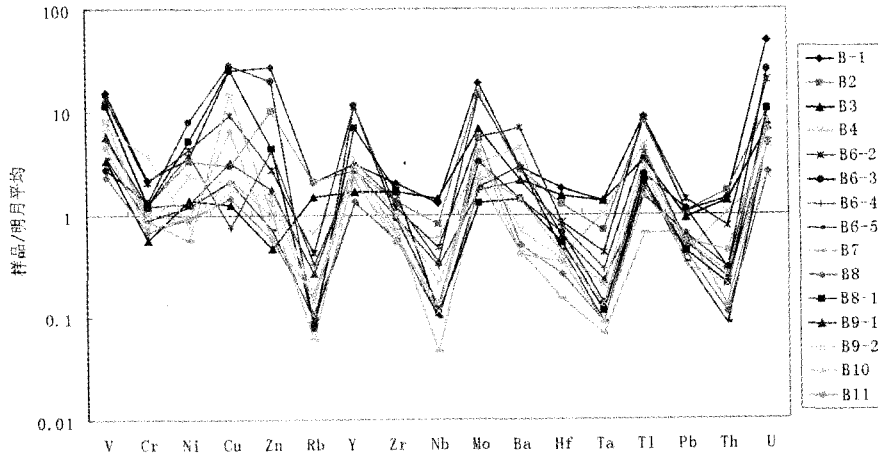


图9 城口巴山剖面碳质硅质岩对明月剖面碳质硅质页岩平均值的多元配分模式

Fig. 9. Multi-element distribution patterns of samples from the Bashan profile, Chengkou.

侵入过程中内接触带 Ni 和 Zn 有所富集,晚期有微弱的岩浆分异现象,分异出的碱性脉体富集重稀土元素,明显富集 V、Cr、Mo、Cs、Pb、U。辉长岩、分异的碱性脉岩及内外接触带都没有发现明显的 PGE 异常,表明这种碱性玄武岩岩浆本身不富集 PGE,或者在侵入到寒武系地层之前,PGE 已经贫化;由于没有对更基性的辉石岩相的研究,不能排除在早期结晶分异演化的过程中 PGE 在辉石岩相中富集的可能。

4 城巴地区各剖面贵金属含矿性总结

基于 PGE 矿化性检验的目的,经典的火试金方法可以满足本次研究对 PGE 的分析要求,我们将上述各剖面的 PGE 和特征微量元素的统计数据汇总于表 4 和表 5 中。通过对大量样品的贵

属分析,结合 V-Cu-Y-Mo-Tl-U 等标型元素的异常讨论,可以得到如下几点基本的结论:

(1)断块区陡山沱组黑色岩系:本次研究在明月剖面没有发现 PGE 和 Au 的矿化异常,和整个华南地层中陡山沱期的元素分布特征吻合;和湖北白果园银矿^[33-34]的对比,尽管明月陡山沱组的黑色岩系具有相似的岩性组合,但主要是形成锰、磷的异常,该剖面中没有发现相关的 Ag-V 异常。由于 PGE-Au-Ag-V 的背景含量低,决定了在陡山沱组中的后期改造作用很难形成有潜力的矿化,黄溪河构造剖面又缺少外来物质的加入,构造活动仅仅限于对碳酸盐成分进行重新分配,没有发现贵金属的异常。本项目的分析结果和其他项目对上述剖面工作的最终结论一致,对于这些剖面的深入的 PGE 矿化勘探研究可以暂时不进行。

表 4 各研究剖面贵金属含矿性

Table 4. Statistical data of PGE and V₂O₅ for each of the profiles in this study

剖面	性质	w(Pt + Pd)/10 ⁻⁹	w(V ₂ O ₅)/%	其他
明月剖面	陡山沱,断块区	8.0(11)	0.08	
黄溪河剖面	陡山沱,断块区	3.7(7)	0.04	
大燕山剖面	水晶组,槽区	23.1(4)	0.41	
猪草河剖面	早寒武,槽区	63.2(28)	0.63	
燕子河剖面	早寒武,槽区	55.6(9)	1.35	Y + REE 异常
巴山剖面	早寒武,槽区	37.5(18)	0.56	
羊儿坝剖面	早寒武,槽区	72.4(32)	0.55	
巴山组硅质岩平均		57.2(87)	0.77	
岩浆岩	加里东期,槽区	2.4(8)		
高燕剖面	早寒武,断块区	7.5(3)		
和平剖面西段	早寒武,断块区	高值 248.9(2)	3.01	U 异常

表 5 各研究剖面特征微量元素分布($w_B/10^{-6}$)

Table 5. Statistical data of trace elements for each of the profiles in this study

剖面	明月			大燕山		和平 U 异常段		猪草河硅质岩		燕子河硅质岩		羊儿坝硅质岩		巴山硅质岩	
	平均值 (37)	平均值 (14)	富集 系数	平均值 (4)	富集 系数	平均值 (42)	富集 系数	平均值 (11)	富集 系数	平均值 (24)	富集 系数	平均值 (15)	富集 系数		
V	219.4	1036.6	4.7	8052.8	36.7	1606.3	7.3	2928	13.3	1491.5	6.8	1612.5	7.3		
Cr	134.8	243.9	1.8	1071.3	7.9	218.7	1.6	190.7	1.4	202.9	1.5	178.5	1.3		
Ni	68.1	68.8	1	268.2	3.9	170	2.5	343.2	5	99.4	1.5	177.6	2.6		
Cu	57.8	161.1	2.8	456.6	7.9	344.3	6	1240.4	21.5	142	2.5	495	8.6		
Zn	170.5	137.7	0.8	1319.7	7.7	260.3	1.5	578.3	3.4	250.2	1.5	884.7	5.2		
Rb	47.5	36.4	0.8	32.2	0.7	26.7	0.6	13.9	0.3	14.1	0.3	26.5	0.6		
Y	15.5	61.2	3.9	127.7	8.2	63.8	4.1	138.7	8.9	47.3	3	61.6	4		
Zr	70.5	65.2	0.9	47.5	0.7	83.4	1.2	100.3	1.4	84.4	1.2	74.5	1.1		
Nb	6.1	3.3	0.5	4.5	0.7	3.7	0.6	2.2	0.4	2.1	0.3	2.5	0.4		
Mo	7.5	49	6.5	207.8	27.6	203	27	171.1	22.7	129.2	17.2	45.5	6		
Ba	2233.8	1744.4	0.8	5089.3	2.3	4064.4	1.8	822.5	0.4	6726.5	3	5059.4	2.3		
Hf	1.9	1.1	0.6	1	0.5	2.4	1.2	1.9	1	1.2	0.6	1.4	0.7		
Ta	0.4	0.2	0.5	0.2	0.5	0.2	0.5	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4		
Tl	0.58	0.78	1.4	4.49	7.7	1.98	3.4	1.3	2.2	0.95	1.6	2.18	3.8		
Pb	29.48	14.67	0.5	113.87	3.9	17.38	0.6	18.37	0.6	18.87	0.6	20.53	0.7		
Th	5.14	2.67	0.5	2.47	0.5	2.79	0.5	1.26	0.2	1.71	0.3	2.92	0.6		
U	3.65	24.95	6.8	188.92	51.8	31.36	8.6	37.62	10.3	25.33	7	41.23	11.3		

注:括号中数据为样品数。

(2)槽区水晶组黑色岩系:以大燕山剖面为代表,具有和早寒武纪黑色岩系相似但强度较低的 V-Cu-Y-Mo-U 异常,表明在晚震旦纪槽区和断块区两套黑色岩系在原始的沉积环境和物源供给上较大的差异。虽然大燕山剖面的多元素异常没有发现高值异常,但还是为区域上槽区沉积环境中晚震旦纪黑色岩系的研究提供了较明显的线索,而且该剖面岩性组合中含较多的粉砂岩组合,有利于后期的改造活化成矿。

(3)断块区水井沱组黑色岩系:和平剖面西段新发现的 U-V-Mo-PGE 异常可能是今后工作的重点,Pt + Pd 最高达 248.9×10^{-9} ,局部 U-V 都达到了工业品位,对含矿角砾岩的深入研究对城巴地区黑色岩系的找矿具有重要指导作用。

(4)槽区巴山组硅质岩:四个剖面都揭示了在

碳质硅质岩中广泛存在连续的 PGE 异常,在角砾岩带 PGE 异常更明显,87 个碳质硅质岩平均含 Pt + Pd 57.2×10^{-9} ,有 10 个样品 Pt + Pd $> 100 \times 10^{-9}$,最高达 196.5×10^{-9} ;大部分碳质硅质岩都具有不同程度的 V-Cu-Y-Mo-Tl-U 组合异常,其中 V 都达到了独立矿床的品位要求,在猪草河、燕子河等剖面还存在厚度较大的富矿地段,特别是燕子河剖面,局部还存在 REE 的高异常,值得深入研究。

(5)岩浆岩改造:加里东期的基性岩浆活动虽然在槽区很发育,岩浆岩本身没有 PGE 异常,对硅质岩的 PGE 异常也没有太多的影响。

致谢:在野外工作中原川东南地质队林原工程师提供了大力帮助,在整个工作中得到了重庆地勘总公司 205 地质队的许多同志的帮助,修改过程中得到了匿名审稿人的许多建设性意见,在此一并表示衷心的感谢!

参 考 文 献:

- [1] Jiang Shaoyong, Yang Jinghong, Ling Hongfei, et al. Re-Os isotopes and PGE geochemistry of black shales and intercalated Ni-Mo polymetallic sulfide bed from the Lower Cambrian Niutitang Formation, South China [J]. 自然科学进展(英文版), 2003,13(10): 788-794.
- [2] 邢树文,孙景贵,等. 高碳黑色页岩型铂族元素矿床性探讨[J].地质与勘探, 2002,38(6): 17-21.
- [3] 毛景文,杜安道,等. 遵义黄家湾镍铂族元素矿床地质、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[J].地质学报, 2001,75(2): 234-243.
- [4] 涂光炽."旧地重游",再次认识与评价:开拓铂族元素新资源的重要途径[J].矿物岩石地球化学通报, 2000,19(2): 71-75.
- [5] 李有禹. 湖南下寒武统石煤中的镍铂族元素的地球化学特征[J].煤炭学报, 1996,21(3): 261-264.
- [6] Steiner M, Zhu Maoyan, Zhao Yuanlong, et al. Lower Cambrian burgess shale-type fossil associations of south China [J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2005, 220(1/2): 129-152.
- [7] 杨瑞东,欧阳自远,等. 早震旦世大塘坡期锰矿成因新认识[J].矿物学报, 2002,22(4): 329-334.
- [8] 付修根,朱利东,熊永柱,等. 重庆城口高燕锰矿的生物标志物特征及意义[J].沉积学报, 2004,22(4): 614-620.
- [9] 解启来,陈多福,漆亮,等. 贵州瓮安陡山沱组磷块岩的稀土元素地球化学特征与沉积古环境[J].矿物学报, 2003,23(4): 289-295.
- [10] 卢家烂,庄汉平. 湖北兴山白果园黑色页岩型银钒矿床中银钒赋存状态研究[J].地球化学, 1999,28(3): 222-230.
- [11] 夏学惠,赵玉海. 秦巴地区毒重石-重晶石矿床地质及成矿远景分析[J].化工矿产地质, 2005,27(4): 201-205.
- [12] 王敏,孙晓明,马名扬. 黔西新华大型磷矿磷块岩稀土元素地球化学及其成因意义[J].中国稀土学报, 2005,23(3): 270-270.
- [13] 吕惠进,王建. 浙西寒武系底部黑色岩系含矿性和有用组分的赋存状态[J].矿床地质, 2005,24(5): 567-574.
- [14] 叶杰,范德廉. 黑色岩系型矿床的形成作用及其在我国的产出特征[J].矿物岩石地球化学通报, 2000,19(2): 95-102.
- [15] 吕志成,刘丛强,刘家军,等. 北大巴山下寒武统毒重石矿床赋矿硅质岩地球化学研究[J].地质学报, 2004, 78(3): 390-406.
- [16] 吕志成,刘丛强,等. 紫阳黄柏树湾和竹山文峪河毒重石矿床碳、氧及硼同位素研究[J].中国科学 D 辑, 2003,33(3): 223-235.
- [17] 吕志成,刘丛强,刘家军,等. 南秦岭毒重石成矿带矿床中的生物成因重晶石及其意义[J].自然科学进展, 2004,14(8): 892-897.
- [18] 川东南地质大队. 重庆城口-四川万源黑色岩系铂矿资源评价调查年报[R]. 重庆: 重庆市地质矿产勘查开发总公司,1999.
- [19] 唐将,邓富银. 大巴山地区铂矿地质特征及成因初探[J].矿产与地质, 2000,14(2): 86-90.
- [20] 吴富强,徐乔,罗远良. 重庆城口黑色岩系以往资料的分析与评价[J].地质找矿论丛, 2005,20(3): 209-214.
- [21] 重庆 107 地质队. 城口县箭竹乡羊儿坝铂矿基地普查报告[R]. 重庆:重庆市地质矿产勘查开发总公司, 1999.
- [22] 重庆 205 地质队. 城口县黄安乡化探 II 级异常查证和铂矿检查报告[R],重庆市地质矿产勘查开发总公司,1999.
- [23] 罗泰义,张欢,李晓彪,等. 遵义牛蹄塘组黑色岩系中多元素富集层的主要矿化特征[J].矿物学报, 2003,23(4): 296-302.
- [24] 陕西省地质矿产局. 陕西省区域地质志[M].北京:地质出版社,1982.
- [25] 罗泰义,陶琰,朱丹,等. 重庆市城口黑色岩系贵金属成矿性研究;中国科学院地球化学研究所,2004.
- [26] Pašava J, Barnes S-J, Vymazalová A. The use of mantle normalization and metal ratios in the identification of the sources of platinum-group elements in various metal-rich black shales [J]. *Mineralium Deposita*, 2003, 38(6):775-783.
- [27] 邱士东,徐九华,谢玉玲. 铂族元素分析新进展[J].冶金分析, 2006,26(3): 34-39.
- [28] 李晓林, Ebihara M. 铂族元素中子活化分析的微型银铀试金预富集方法研究[J].岩矿测试, 2005,24(3): 167-170.
- [29] 孙中华,章志仁,毛英,等. 铅试金-光谱法同时测定地质样品中痕量铂族元素的探索[J].贵金属, 2004,25(3): 45-48.
- [30] 孙亚莉,巩爱华. 小铀试金铂族元素富集方法[J].分析化学, 2000,28(8): 1010-1012.
- [31] 漆亮,胡静. 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[J].岩矿测试, 1999,18(4): 267-270.
- [32] Steiner M, Wallis E, Erdtmann B D, Zhao Y, Yang R. Submarine-hydrothermal exhalative ore layers in black shales from South China and associated fossils; insights into a Lower Cambrian facies and bio-evolution [J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2001, 169(3/4), 165-191.
- [33] 陈开旭,金光富. 湖北白果园银钒矿床中银的成矿富集机制探讨[J].矿床地质, 1997,16(1): 53-60.
- [34] 张乾,董振生. 鄂西白果园黑色页岩型银钒矿床地球化学特征[J].矿物学报, 1995,15(2): 185-191.

PRE-EARLY CAMBRIAN BLACK ROCK SERIES IN CHENGKOU DISTRICT, CHONGQING: (1) PGE MINERALIZATION POTENTIAL REASSESSMENT

LUO Tai-yi¹, NING Xing-xian², LUO Yuan-liang², TAO Yan¹,
ZHU Dan¹, YAO Lin-bo¹, MA De-yun¹

(1. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;

2. The No. 205 Geological Team, Chongqing Bureau of Geology, Yongchuan 402360, China)

Abstract: Abundant Pre-Early Cambrian black rock series is of extensive occurrence in the Chengkou district, Chongqing City. Although a great deal of PGE exploration work had been done in the years of 1999 – 2000, the final conclusion about PGE mineralization is still uncertain for many reasons. This paper presents a lot of PGE and trace element data based on the discussion on the PGE analyses methods. The main conclusions from these data are presented below: (1) There are some differences in preliminary sedimentary environment and material source between the Chengba block and the Chengba geosyncline in the Late Sinian period. Although the Lower Cambrian black rock series have similar but relatively low intense V-Cu-Y-Mo-U anomalies relative to Upper Sinian black rock series in the Chengba geosyncline, on the whole, there are no remarkable PGE-Au-Ag anomalies. (2) The Shuijingtuo Group black rock series in the Chengba block: U-V-Mo-PGE anomaly discovered in the western part of the Heping profile should be emphasized in future exploration, the highest Pt + Pd in this study reaches 248.9×10^{-9} , and U-V reaches the industrial grade locally. (3) The Bashan Group siliceous rocks in the Chengba geosyncline: extensive and continuous PGE anomalies have been revealed, with an average of about 57.2×10^{-9} Pt + Pd for 87 samples, and there are 10 samples in which Pt + Pd $> 100 \times 10^{-9}$, the highest Pt + Pd in these siliceous rocks is about 196.5×10^{-9} . The contents of V come up to the industrial grade in all the four profiles, and some thicker sections enriched in V have been found in the Zhucaohe and Yanzihe profiles. Furthermore, strong REE + Y anomalies have also been found co-existing with V mineralization in the Yanzihe profile. (4) Extensive weak PGE anomalies have been found in the Lower Cambrian black rock series, but the PGE anomaly is not strong enough to reach the industrial grade. The authors suggest to strengthen V and U ore exploration in the Chengba district, and PGE mineralization could be assessed synthetically.

Key words: PGE; trace element; black rock series; Chengba district; Chongqing