

湘黔寒武系底部黑色岩系贵金属 元素来源示踪*

李胜荣

(中国地质大学地质矿产系, 北京 100083)

高振敏

(中国科学院地球化学研究所, 贵阳 550002)

摘要 华南寒武系底部黑色岩系中超常富集铂族元素。根据湘黔地区该富集层金、银、铂族元素的丰度及其比值、元素的相关性、元素分布模式和配分模式, 认为贵金属和其他元素主要不是地外物质直接提供的, 也不是正常海水沉积的产物, 而可能主要与海底热水喷流作用有关, 系由海底热水通过深循环汲取元古宙武陵期基性-超基性岩物质的产物。在喷流作用最强烈地段很有可能形成极具工业价值的多元素矿床, 尤其是除基性-超基性岩型以外的铂族元素资源新类型矿床。

关键词 寒武系底部 黑色岩系 贵金属元素 来源示踪 湘黔地区

寒武系底部的黑色岩系在亚、欧、北美、澳洲均有发现。在湘黔地区, 该岩系与震旦系白云岩假整合接触, 界线附近富含镍钼砷钒贵金属等双峰式元素组合, 称“多元素富集层”, 界线上下岩相、生物群落、元素与同位素、矿物组合及矿化特征突变, 代表了前寒武纪-寒武纪之间的一次重要灾变事件。

Fan 等人^[1,2]根据华南寒武系底部黑色岩系元素组合和 Ir 异常特征, 指出铂族元素、Ni、Co 等可能为地外来源; 其他元素如 Zn, Mo, Ba, U, Cd, Se, Tl 等可能与海底热泉有关。Coveney 等人^[3,4]根据该富集层在区域上的线性分布特点, 认为多元素富集与深大断裂有关, 可能是海底热泉携带金属同生沉淀的结果。陈南生近期(1995, 私人交流)提出, 多元素的富集主要是表生淋滤的结果。

笔者曾从该多元素富集层的稀土特征和海相沉积岩稀土模式出发, 对该富集层的热液沉积特征进行过讨论^[5], 也曾对在湘黔地区发现热液成因硅质岩作过报道^[6]。为了进一步阐明双峰式元素的来源, 尤其是金银铂族元素的来源以及与之密切相关的界线事件性质, 有必要直接从金银铂族元素本身的示踪地球化学入手进行研究。

铂族元素来源研究的重要性表现在: (1) 如果铂族元素主要为地外来源, 则其在空间上可能呈近全球性全布, 含铂族元素层厚度较薄, 不具资源价值但能指示前寒武纪-寒武纪之间的事件主要由外星撞击地球而引起, 可为研究全球变化规律所借鉴; (2) 如果铂族元素的富集主要与海底热水活动有关, 则其分布必不均一, 局部厚大地段便可形成工业开采规模。因此, 铂族元素的来源对全球变化研究和它的资源新类型探查都有重要意义。

1999-07-25 收稿

* 国家自然科学基金资助项目(批准号: 49473178, 49873013)

1 剖面简述

湘黔地区下寒武统富贵金属黑色岩系在湖南张家界和贵州遵义最为发育. 该岩系假整合覆于震旦系白云岩之上, 岩石类型及其厚度由下而上为: 下硅质岩, 0~0.4 m; 磷块岩, 0.3~0.7 m; 富金属页岩, 即金属富集层, 厚 0.7~1.1 m, 由 0~0.06 m 厚的强金属富集层和 0.2~0.7 m 厚的含磷结核层组成, 横向上局部过渡为富砷黑色页岩; 顶部为含不规则分布的上硅质岩的黑色页岩, 厚约 30~40 m. 该岩系顶界以灰色含白云岩透镜体的伊利石页岩出现为标志.

2 取样与分析方法

根据研究的需要, 除优先对湖南张家界(柑子坪、三岔)、贵州遵义、丹寨、三都等地金属富集层和上覆黑色页岩各采集了 8 个贵金属分布总体评价样品外, 考虑到贵金属空间分带和时间演化特点研究的需要, 另采集了张家界系统剖面样品 10 个.

铂族 6 元素和 Ag 在国家地质实验测试中心完成. 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 和 Ru 测定, 硫脲富集后作 Ir, Rh 和 Pt 测定, 硫脲富集并由 D.D.O 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, 检出限为 Os 0.033 15 ng, Ir 0.010 ng, Ru 0.040 ng. Rh 和 Pt 用 JP-2 型极谱仪按催化极谱法进行测定, 检出限为 Rh 0.05 ng/mL, Pt 0.2 ng/mL. Pd 用 PE-3030 原子吸收光谱仪按原子吸收法进行测定, 检出限为 0.769 ng/mL. 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 原子吸收光谱仪测定, 检出限为 0.25 ng/mL. 测量的准确度用双份平行测定法控制. Au 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, 其测试流程和工作条件同文献[5]中的稀土元素分析方法.

3 分析结果及区域对比

贵金属分析结果如表 1. 美国学者 Coveney 等人^[4]曾对张家界和遵义金属富集层中共两个样品的 Ir, Pt, Pd 和 Au 做过分析, 其结果为张家界 Ir 2.1×10^{-9} , Pd 274×10^{-9} , Au 154×10^{-9} , 遵义 Ir 1.9×10^{-9} , Pt 202×10^{-9} , Au 290×10^{-9} , 与本文结果相近.

由表 1 可知, 富硫化物黑色页岩(金属富集层)是贵金属富集的首选层位. 其贵金属相对地壳丰度^[7]的浓集系数为 Os 255~950, Ru 30~400, Rh 0.4~3.2, Ir 1~43, Pt 6.9~88.8, Pd 8.4~45.5, Au 3.2~159.4, Ag 136.0~1301.3.

湘黔两地金属富集层和黑色页岩中贵金属含量的比较表明, 贵州境内的金属富集层和黑色页岩较湖南境内的相应层位贵金属含量明显偏高. 有意义的是, 贵州境内遵义、丹寨、三都和湘西北张家界(柑子坪、三岔)等广大区域的黑色页岩中贵金属元素含量较高而变化梯度不大, 表现了较高的稳定性, 这对它作为潜在的新类型贵金属资源的利用是十分有利的因素.

4 贵金属与地外物质的关系

4.1 元素丰度及其比值

Ir, Ru 和 Rh 是湘黔地区金属富集层和黑色页岩中铂族元素相对匮乏的成分, 其中 Ir 与丹麦白垩系-第三系界线粘土层据认为与地外物质撞击有关的 Ir 含量 $((47\pm 9)\times 10^{-9})$ ^[8]相比明显偏低. 从有关元素及元素组合的比值来看, Os/Ir 在太阳系为 1.1^[9], 铁陨石 0.84、球粒陨石 2.25^[10],

表 1 下寒武统黑色岩系贵金属元素丰度(10^{-6})^{a)}

岩性	产地	样品号	Os	Ru	Rh	Ir	Pt	Pd	Au	Ag
金属富集层	张家界	GZP5-2	0.150	0.009	0.011	0.002	0.360	0.310	0.170	30.5
	张家界	GZP-6	0.100	0.007	0.008	0.004	0.240	0.240	0.090	14.9
	张家界	DS14B1	0.052	0.003	0.003	0.001	0.045	0.092	0.171	10.2
	张家界	DS14B2	0.051	0.003	0.002	0.002	0.045	0.100		
	遵义	T1-1	0.160	0.008	0.012	0.001	0.380	0.300	0.260	92.9
	遵义	T4-3	0.190	0.008	0.016	0.001	0.580	0.500	0.070	81.6
	遵义	T11-2	0.110	0.006	0.011	0.001	0.270	0.400	0.160	95.0
	遵义	ZT05B4	0.140	0.040	0.014	0.043	0.240	0.280	0.349	97.6
黑色页岩	张家界	GZP5-1	0.004	0.001	0.006	<0.001	0.180	0.100	0.050	3.50
	张家界	DG08	0.002	0.002	<0.001	<0.001	0.004	<0.001	0.006	2.13
	张家界	DG09	<0.001	0.001	<0.001	<0.001	0.007	0.002	0.009	1.81
	张家界	DG10	0.021	0.092	<0.001	0.003	0.016	0.010	0.006	0.45
	遵义	T5-1	0.007	0.001	0.001	<0.001	0.046	0.086	0.017	4.20
	遵义	T20-4	0.004	0.001	0.001	<0.001	0.025	0.035	0.010	0.66
	丹寨	DZ-6	0.002	<0.001	<0.001	<0.001	0.076	0.040	0.010	0.84
	三都	DZ-13	0.001	0.001	<0.001	0.001	0.110	0.022	0.010	0.54
硅质岩	张家界	DG03	<0.001	<0.001	<0.001	0.003	0.004	0.006	0.002	0.14
张家界	DG04	<0.001	0.001	<0.001	<0.001	0.002	<0.001	0.002	0.43	
磷块岩	张家界	DG05	0.002	0.002	<0.001	0.002	0.006	<0.001	0.014	1.00

a) 铂族元素及 Ag 由国家地质实验测试中心曾法刚等分析, Au 由中国科学院高能物理所应用部毛雪瑛分析

碳质球粒陨石 $1.07^{[1]}$ 。因此, 地外物质的 Os/Ir 不超过 2.25。湘黔地区金属富集层 Os/Ir=25.5 ~ 190.0 (仅 1 个数据 3.3), 平均 80.1(表 2), 大大超过了地外物质的相应比值。为简明起见, 将最能反映太阳系成分的碳质球粒陨石^[1]作为地外物质的代表。其 Au/Ir, Ag/Au, Pd/Pt 和 (Pt+Pd)/(Os+Ru+Rh+Ir) 各项比值分别为 0.31, 1.44, 0.57 和 0.86, 与湘黔地区金属富集层相应数值(表 2)不具可比性。

表 2 金属富集层贵金属元素特征参数

产地	样号	$\Sigma\text{PGE}(10^{-6})$	(Pt+Pd)/(Os+Ru+Rh+Ir)	Pd/Pt	Ag/Au	Os/Ir	Au/Ir
张家界	GZP5-2	0.842	3.9	0.9	179.4	75.0	85.0
张家界	GZP-6	0.599	4.0	1.0	165.6	25.0	22.5
张家界	DS14B1	0.196	2.3	2.0	59.6	52.0	171.0
张家界	DS14B2	0.203	2.5	2.2		25.5	
遵义	T1-1	0.861	3.8	0.8	357.3	160.0	260.0
遵义	T4-3	1.295	5.0	0.9	1 165.7	190.0	70.0
遵义	T11-2	0.798	5.2	1.5	593.7	110.0	160.0
遵义	ZT05B4	0.857	1.5	1.5	279.7	3.3	8.1
	平均	0.706	2.9	1.4	400.1	80.1	110.9

4.2 元素相关性

已有资料表明, 铁陨石中 Ir-Os, Pt-Ru 和 Ru-Ir 呈正相关; 富镍铁陨石中 Au 与 Pd 和 Os 与 Ru 为正相关; Au 与 Pt, Os, Ir, Ru 为负相关; 球粒陨石中 Pt 与 Au 呈正相关^[12]。在湘黔地区的黑色页岩及其中的金属富集层除 Pt-Ru 在删除 2 对异常值后显示较好相关性(相关系数 $r=0.609$, 共 14 组数据)外, 其他元素对毫无相关性可言, 与地外物质具明显差异。

4.3 铂族元素分布模式

设想该岩系厚仅数厘米的贵金属异常富集层是由贵金属的地外物质直接提供的, 铂族

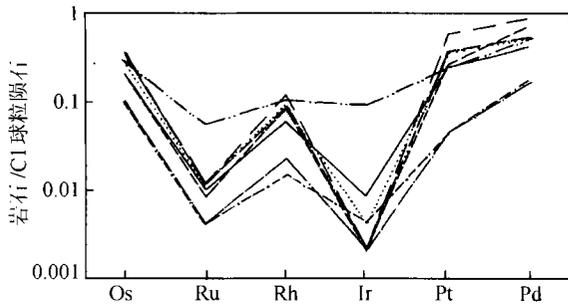


图 1 金属富集层铂族元素球粒陨石标准化分布模式

6 元素间当不会有明显分异, 其配分模式将与地外物质一致. 从富金属层分布的广泛性可以推想, 能够造成该层大面积分布的地外物质, 其总体积和质量必须有相当大的规模, 其成分可能具有太阳系的特征. 为此, 将接近太阳系组成的碳质球粒陨石作为标准, 编制了金属富集层铂族元素分布模式标准化图解 (图 1). 由图可见, 曲线呈明显的“W”

型, Ir 和 Ru 亏损严重, 不具地外物质的特征.

5 贵金属与相关地质体的关系

从物质来源的角度看, 除天体物质外, 与寒武系底部贵金属有关的地质体不外乎海底及其深部岩石和陆源沉积物两大类. 从携带贵金属迁移的介质条件来看, 则主要是海水和可能混有岩浆热液在内的海底热(卤)水. 早在寒武纪以前, 该黑色岩系发育区便已有一系列北东向深大断裂长期活动, 沿断裂发生多期次包括元古宙武陵期、早古生代加里东期基性超基性海底火山喷溢和侵入活动, 形成如细碧岩、辉橄岩、辉石岩、辉绿岩、金伯利岩和云煌岩等多种类型的基性超基性岩. 就目前所知, 基性超基性岩仍然是寻找含铂地质体最有希望的岩石类型. 考虑到本类岩石与黑色岩系在时空上有一定联系, 理所当然地应将其列入黑色岩系中贵金属的主要提供者加以审查. 另外, 该黑色岩系是一种特殊的海底沉积物, 它与其他已知成因的海底沉积物在地球化学特征上有何异同, 是追索其物质源区的重要线索. 为此, 下面仅就寒武系底部贵金属与基性超基性岩和海底沉积物的关系加以探讨.

5.1 与基性超基性岩的关系

研究表明^[13], 铂族元素有 3 种典型配分模式, 即 Ru-Pt 型、Ru-Os 型和 Pt-Pd 型. 它们分别代表地球演化不同阶段和地球物质不同聚集过程的产物. 地核及代表地核的铁陨石和地幔及代表地幔的球粒陨石具 Ru-Pt 型配分模式, 反映地球演化相对初始阶段的铂族聚集态. 地壳的铂族元素配分模式属 Pt-Pd 型, 是地球演化成型阶段(现阶段)的铂族聚集态. 地幔的铂族元素配分曲线介于地核与地壳之间, 在一定程度上反映着地核向地壳的过渡. 镁质超基性岩具有独特的 Ru-Os 铂族元素配分模式, 代表地幔物质部分熔融的残余, 它与铁质基性超基性岩的 Pt-Pd 型配分模式具有明显的差异. 铁质基性超基性岩与地壳在铂族元素配分方面完全相似, 是由于二者均系地幔物质进一步演化的结果. 上述研究表明, 铂族元素配分模式在地球化学示踪方面可能发挥重要作用.

贵州境内黑色岩系发育区出露的武陵期和加里东期基性超基性岩石种属不下 10 多种^[14], 但其 *m/f* 值变化范围却不大(0.5 ~ 5.10), 均属铁质岩类, 其可能的配分模式应为 Pt-Pd 型. 设想该基性超基性杂岩是黑色岩系中贵金属的主要提供者, 金属的最终就位必然经历了热液(或热水)迁移阶段. 在陆架海与边缘海过渡地带的亚稳环境中, 沿超壳断裂上涌的幔源岩浆一般都含有较丰富的贵金属, 当此种岩浆经过演化溢入海底或侵入近海底处时, 其中的部分铂族元素将不可避免地以某种方式进入海水并与其中的陆源物质一起沉淀. 这个过程的早期阶段,

侵入近海底处的岩浆所释出的富贵金属岩浆热液与成岩水或地下循环水混合, 形成再平衡岩浆水性质的热卤水, 或地下循环水对武陵期已定位的岩浆岩进行淋滤汲取贵金属成为含矿热(卤)水, 之后沿构造通道进入海底, 而溢出海底的岩浆则直接排放出富贵金属岩浆热液, 为贵金属在海底沉积物中的富集作出贡献。根据我国众多热液铂族元素矿床资料^[15,16], 其元素富集次序大致为 Pt 或 Pd>Os>Rh>Ru>Ir。Keays 等人^[17]、Rowell 等人^[18]的研究也表明, Ir 在广泛的地质环境中, 包括水溶液或富碳酸盐溶液中都不是容易迁移的元素。综合上述资料可以推断, 湘黔地区寒武纪涌入海底的含贵金属热水或岩浆水中铂族元素的配分比与相关岩浆岩已大不相同, 而主要为 Ir, Ru, Rh 和 Os 的相对亏损而 Pd 和 Pt 的相对富集, 反映出相对本区铁质基性超基性岩更强的 Pt-Pd 型铂族元素配分模式。如果岩浆以喷发形式入海, 部分具岩浆成分的火山尘和火山碎屑堆积后形成富贵金属沉积物, 则其铂族 6 元素不再发生重新分配而能保持原铁质基性超基性岩的配分模式特征。如果贵州境内下寒武统确曾发现火山灰薄层(陈南生, 私人交流), 那么, 深部岩浆以此种方式为贵金属富集作出贡献也是可能的。无论何种方式, Pt-Pd 型配分模式格局不变, 但热水或岩浆水迁移者比火山灰堆积物的(Pt+Pd)/(Os+Ru+Rh+Ir)和 Pd/Ir 比值更大。从表 1 可以看出, 金属富集层的铂族元素显示较强的(Os)-Pt-Pd 型配分模式。这与从循环地下水淋滤武陵期铁质基性超基性岩而成的含铂族热水, 或由加里东期铁质基性超基性岩演化而来的具再平衡岩浆水性质的含铂族热水和含铂族岩浆水沉淀而可能出现的配分模式是基本一致的。尽管如此, 我们还不能肯定所论黑色岩系贵金属与基性超基性岩的关系及其热水成因性质, 因为正常海水携带来的铂族元素, 其配分特征与上述 Pt-Pd 型相差无几, 故尚须对铂族元素与海洋沉积物的关系进行研究。

5.2 与海洋沉积物的关系

既然运用配分模式尚不能区别热水沉积铂族元素与正常海水沉积铂族元素, 利用两种沉积物中铂族元素丰度上的巨大差别, 可能为解决这一难点提供线索。

湘黔下寒武统黑色岩系岩石的构造特征表明, 金属元素在岩石中的富集主要是同生沉积作用的结果, 即是海洋沉积作用产物的一部分。根据近年的统计, 海洋沉积物 $Pt=0.7\times 10^{-9} \sim 21.9\times 10^{-9}$ ^[19], 深海沉积物 $Pd=4\times 10^{-9}$ ^[20], 现代海洋沉积物 $Ir=0.2\times 10^{-9} \sim 1.2\times 10^{-9}$ ^[19]。与上述正常海水沉积物不同, 据知, 同海底喷流作用有密切关系的东太平洋脊沉积物中 Pd 的含量高达 132×10^{-9} ^[20]。湘黔地区寒武系底部金属富集层 Pt, Pd 和 Ir 的含量均大大高于一般海洋沉积物有关数值, 甚至黑色页岩中 Pt 和 Pd 的含量与正常海洋沉积物相比也显著偏高(表 1)。因此, 笔者认为寒武系底部贵金属的异常富集绝非正常海水作用的结果, 而与海底热水喷流作用密切相关。

6 结论

华南寒武系底部的金属富集层是古环境突变(缺氧)事件, 即前寒武纪-寒武纪界线事件的产物, 这已是不争的事实。有关硅质岩、稀土元素、其他微量元素和上文的研究表明, 该金属富集层中的贵金属和其他元素主要地不是地外物质直接提供的, 也不是正常海水沉积的产物, 而可能主要与海底热水喷流作用有关。因此, 在喷流作用最强烈地段很有可能形成极具工业价值的多元素矿床, 尤其是除基性-超基性岩型以外的铂族元素资源新类型矿床。

致谢 野外和室内研究中得到中国科学院陈南生、范德廉研究员,涂光炽、欧阳自远院士和中国地质大学(北京)张爱云教授的热情帮助和指教,谨表衷心感谢。

参 考 文 献

- 1 Fan Delian. Polyelements in the Lower Cambrian black shale series in southern China. In: *The Significance of Trace Elements in Solving Petrogenetic Problems and Controversies*. Greece: Theophrastus Publications S A, 1983. 447 ~ 474
- 2 Fan Delian, Yang Ruiying, Huang Zhongxiang. The Lower Cambrian black shale series and the iridium anomaly in south China. In: *Developments in Geoscience—Contribution to 27th International Geological Congress, Moscow, 1984*. 251 ~ 224
- 3 Coveney Jr R M, Nansheng C. Ni-Mo-PGE-Au-rich ores in Chinese black shales and speculation on possible analogues in the United States. *Mineral Deposits*, 1991, 26: 83 ~ 88
- 4 Coveney Jr R M, Mourowchick J B, Grauch R I, et al. Gold and platinum in shales with evidence against extraterrestrial sources of metals. *Chemical Geology*, 1992, 99: 101 ~ 114
- 5 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
- 6 Li Shengrong, Gao Zhenmin. Silicalites of hydrothermal origin in the lower Cambrian black rock series of south China. *Chinese Journal of Geochemistry*, 1996, 15(2): 113 ~ 120
- 7 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
- 8 Ganapathy R. A major meteorite impact on the earth 65 million years ago: Evidence from the Cretaceous-Tertiary boundary clay. *Science*, 1980, 209: 921 ~ 923
- 9 Orth C J, Quintana L R, Gilmore J S, et al. Pt-group metal anomalies in the Lower Mississippian of southern Oklahoma. *Geology*, 1988, 16: 627 ~ 630
- 10 杨敏之,任英忱,邓禹仁. 铂族元素及铂矿地质. 北京: 科学出版社, 1973. 65
- 11 Wasson J T. *Meteorites: Their Record of Early Solar System History*. New York: W H Freeman and Company, 1985. 267
- 12 刘英俊,曹励明,李兆麟,等. 元素地球化学. 北京: 科学出版社, 1984. 548
- 13 Li Shengrong, Gao Zhenmin. Some typical partition and distribution patterns of platinum group elements. *Mineralogical Magazine*, 1994, 58(A): 825 ~ 826
- 14 贵州省地质矿产局. 贵州省区域地质志. 北京: 地质出版社, 1987. 698
- 15 杨 星,李 行,杨钟堂,等. 中国含铂基性超基性岩体与铂(族)矿床. 西安: 西安交通大学出版社, 1993. 184
- 16 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. 239
- 17 Keays R R, Nickel E H, Groves D I, et al. Iridium and palladium as discriminants of volcanic-exhalative, hydrothermal, and magmatic nickel sulfide mineralization. *Eco Geo*, 1982, 77(6): 1 535 ~ 1 547
- 18 Rowell W F, Edgar A D. Platinum-group element mineralization in a hydrothermal Cu-Ni sulfide occurrence, Rathbun Lake, northeastern Ontario. *Eco Geo*, 1986, 81(5): 1 272 ~ 1 277
- 19 Hodge V, Stallard M, Koida. M, et al. Determination of platinum and iridium in marine waters, sediments and organisms. *Analytical Chemistry*, 1986, 58: 616 ~ 620
- 20 Crackett J H. Neutron activation analysis for noble metals in geochemistry. In: Brunfelt A O, Steinnes E, ed. *Proceedings N. A. T. O. Advanced Study Institute—Activation Analysis in Geochemistry and Cosmochemistry*. Oslo: Universitets Forlaget, 1973. 339 ~ 351