

文章编号:1000-4734(2001)04-0625-06

滇西菲红超基性岩风化壳铂族元素地球化学行为

杨竹森 高振敏 罗泰义 陶 琰 李红阳 饶文波

(中国科学院 地球化学研究所 矿床地球化学开放研究实验室, 贵州 贵阳 550002)

摘要:近年来在世界不同地区进行了风化过程中铂族元素的地球化学行为研究。作为中国西南部的第一个实例, 本文研究了云南西部菲红超基性岩体上发育的红土化风化剖面。矿物学和微量元素地球化学研究证明该风化壳是超基性岩风化的结果。文中详细讨论了风化壳的地质、矿物学、红土化和铂族元素地球化学特征。结果表明, 风化壳的红土化程度不高, 仍处于红色粘土阶段; 风化壳上部的表层土壤带和铁质粘土带中铂族元素总量至少富集了 3.57~7.87 倍, 其中 Ru 和 Pd 的富集程度较大, Ir 的富集程度中等, Pt 和 Rh 的富集程度较小, 使得铂族元素的配分模式由基岩的 Pt 富集型转变为风化壳的 Ru-Pt 富集型, 证明红土化过程中铂族元素发生了分异。

关键词:铂族元素; 地球化学; 风化壳; 超基性岩; 云南

中图分类号: P595 **文献标识码:** A

作者简介:杨竹森, 男, 1964 年生, 博士后, 主要从事矿物学和矿床地球化学研究。

1 引 言

近年来对铂族元素在风化过程中地球化学行为的大量研究显示, 由于各地的地质、气候和地貌条件不同, 研究的重点和所得的结论也不同。在加拿大, 对温带和寒带气候下铂族元素的地球化学特征研究证明, Pt 和 Pd 在风化过程中发生了明显的活化、迁移^[1-3]; 在西澳大利亚, 对热带干旱-半干旱气候条件下 Pt 和 Pd 的地球化学行为研究表明, Pt 和 Pd 在风化过程中呈残留富集, 其中 Pt 主要与赤铁矿共生, 而与铁的氧化物共生的 Pd 主要被富铝针铁矿富集^[4]; 在巴西, 对热带湿润气候条件下铂族元素的地球化学研究显示, 在风化过程中各种元素的相对活动顺序为 (Rh, Ir) < Ru < Pt < Pd < Cu < Co < Ni, Pt 和 Pd 轻微淋失, Rh 和 Ir 呈不活动组分残留, 而呈硫代硫酸盐和硫化物络合物形式迁移的 Pd, 在络合剂被破坏后与银一起再沉淀为银铂合金^[5,6]; 在非洲, 对热带半干旱气候条件下铂族元素的地球化学特征研究表明, 铂族元素在风化过程中发生了溶解和迁移, 并在红土中次生聚集成“铂块”, 或在土壤中富集^[7,8]。铂族元素在风化过程中不但发生了活化、迁移和

富集, 而且发生了各元素间的分异, 造成各元素在不同地质、地貌和气候条件下活化、迁移和富集程度不同。

为了了解中国西南部地区风化过程中铂族元素的地球化学行为, 本文选择了云南滇西菲红超基性岩体上的风化壳为研究对象, 对风化壳的红土化程度和铂族元素分布特征进行初步研究, 并进一步探讨红土化过程中铂族元素的地球化学行为和迁移富集的程度。

2 地质、地貌和气候

研究区位于滇西潞西市西南约 20 km, 介于遮放和潞西盆地之间。NE 向的龙陵—瑞丽大断裂将该区分为两部分(图 1)。西北部由元古宇高黎贡山群绿片岩-角闪岩相变质岩和晚中生代花岗闪长岩组成, 东南部由二叠系白云岩、三叠—侏罗系泥岩、粉砂岩和砂岩以及白垩系砾岩和砂岩组成。沿龙陵—瑞丽大断裂和在西北部地区大约分布有 22 个超基性岩侵入体。

菲红超基性岩体为最大的一个, 长约 5 000 m, 宽约 200 m, 呈 NE 向展布, 位于龙陵—瑞丽大断裂南东侧。该岩体为阿尔卑斯型超基性侵入岩, 由方辉橄榄岩和纯橄橄榄岩组成, 侵位于白垩系砂砾岩中。岩体普遍发育强烈的蛇纹石化, 但仍保留斜方辉石和橄榄石的外貌。沿岩体东南部接触带, 硅化作用形成黄铁矿-石英脉和岩体一侧的

收稿日期: 2001-09-29

基金项目: 中国科学院重大项目 [A(KZ-951-A1-404-02)]; 国家自然科学基金项目 (批准号: 49873021)

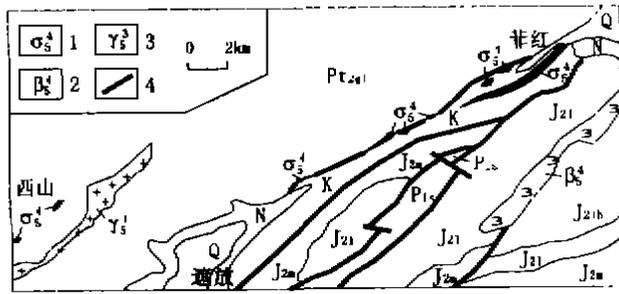


图1 滇西非红地区地质图

Fig. 1. Geological map of the Feihong district, western Yunnan.

Q.第四系 N.第三系上新统 K.白垩系 J₂h.中侏罗统龙海组 J₂l.柳湾组 J₂m.勐戛组 P₁s.下二叠统沙子坡组 P₂gl.中元古界高黎贡山群 1.超基性岩 2.辉绿岩 3.花岗岩 4.断裂

蛇纹岩带,并在岩体内发育蛇纹岩和玛瑙状硅质细脉。

该区地处西藏高原南缘,发育青年期地貌,并沿龙陵—瑞丽大断裂发育潞西和遮放等多个新生代山间盆地,非红超基性岩体即出露于海拔高度为900~1300 m的山区。该区气候属热带季节性湿润气候,5月到10月为雨季,11月到次年4月为旱季,年均降雨量1653.4 mm,年平均气温19.5℃,最高35.7℃,最低0.7℃。

非红超基性岩体普遍发育红土化风化壳。在

滇缅公路通过处,一人工揭露的风化壳剖面自上而下可分为四个带(图2)。

(1)表层土壤带:由红褐色粉砂质粘土组成,含植物根系和腐殖质,厚0.2 m。

(2)铁质粘土带:由紫红色粉砂质粘土组成,包括3个层:上部粘土层呈粉砂状,松散易碎,偶见石英质砾石,厚0.4 m;中部粘土层呈砂糖状,易碎,含少量石英质砾石,厚0.8 m;下部粘土层呈块状,含少量暗色风化基岩碎块和锰铁质团块,厚0.45 m。

(3)腐泥岩带:由灰白色、灰绿色粘土和基岩碎块组成。基岩碎块呈灰、灰黑色,多数已风化,向外过渡为灰绿色和灰白色粘土,厚约4 m。

(4)半风化基岩带:由蛇纹石化方辉橄橄岩和少量蛇纹岩块体组成,块体间充填灰白色粘土。该带与腐泥岩带呈过渡关系。

3 样品和分析方法

样品主要采自滇缅公路通过处人工揭露的风化壳剖面,其中粘土样品自顶部向下连续刻槽取样,取样长度分别为0.2,0.4,0.8,0.45和0.35 m;岩石样品取自半风化基岩带,包括蛇纹石化方辉橄橄岩和蛇纹岩。另外还在遮放盆地的西山一带采集蛇纹石化超基性岩。

样品风干后,粉碎至76 μm以下。经Na₂O₂熔融分解,王水浸取后蒸发脱水除SiO₂,Te共沉淀富集铂族元素和金,在 Finnigan MAT ELEMENT

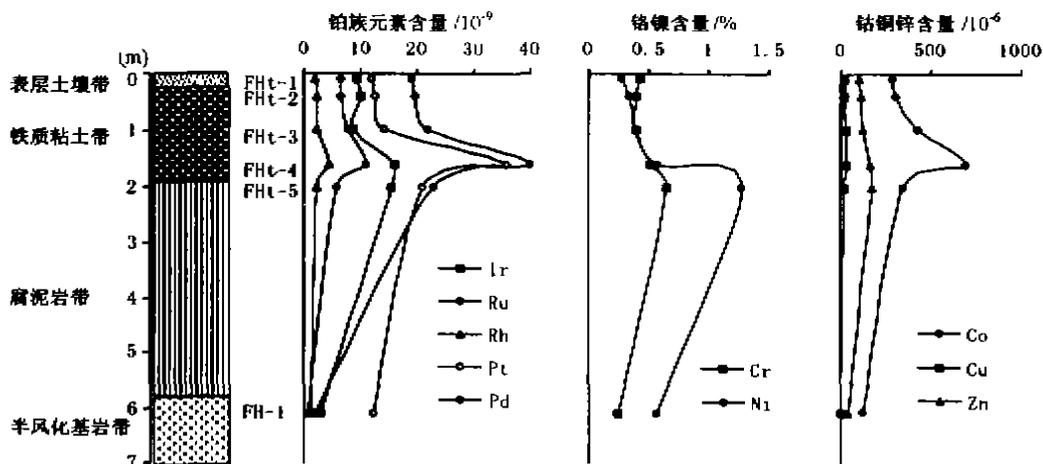


图2 滇西非红超基性岩风化壳剖面及铂族元素和微量元素含量

Fig. 2. Diagrams showing the regolith profile and distribution of PGE and trace elements in the Feihong ultramafic complex, western Yunnan.

型高分辨电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)上,用同位素稀释法测定 Ru、Pd、Ir 和 Pt,内标法测定 Rh 和 Au;经 HF + HNO₃ 溶解,在上述等离子体质谱仪上,测定微量元素。

粘土样品风干后,用悬浮法和湿筛法进行粒度分离。粘粒(<2 μm)部分矿物成分,用 D/Max-2200 型全自动 X 射线衍射仪进行半定量 X 射线衍射分析,分析条件为 Cu-K_α,40 kV,20 mA,2θ 测定范围 2°~60°,扫描速度 6°/min。砂粒部分矿物成分,经制砂薄片,用光学显微镜进行矿物成分分析。

4 结果与讨论

4.1 风化壳的矿物成分和红土化程度

粒度分离结果表明,风化壳粘土以粘粒(26.12%~50.77%)和粉砂(35.65%~50.24%)为主,砂砾较少,属粉砂质粘土。

砂粒部分以石英、磁铁矿、铬铁矿和蛇纹石化橄榄岩、蛇纹岩、石英脉碎屑为主,磁铁矿和铬铁

矿大部分风化成褐铁矿。蛇纹石化橄榄岩和蛇纹岩岩屑远多于石英脉碎屑,蛇纹石化橄榄岩和蛇纹岩岩屑含量由上到下增高,而石英脉碎屑仅见于表层土壤带和铁质粘土带的上部,且含量自上向下减少,表明风化壳主要由超基性岩经红土化作用残积形成,但在风化壳上部有少量外围围岩的风化产物加入。风化壳中 Cr、Ni 和 Co 的含量很高(图 2),也说明风化壳主要由超基性岩风化而成。

粘粒部分的矿物成分见表 1,其中针铁矿为富铝针铁矿^[9](表 2)。矿物组成中 2:1 层型粘土矿物(绿泥石、蒙脱石和伊利石)与 1:1 层型粘土矿物(高岭石)并存,且铝的氧化物和氢氧化物(主要为三水铝石)含量很少,说明风化壳的红土化程度不高,仍处于红色粘土阶段。粘土矿物中的高岭石和蒙脱石并存,反映红土化过程中,气候条件曾发生暖湿和干冷间交替^[10],地下水在弱酸性和弱碱性间变化^[11]。

表 1 滇西非红超基性岩风化壳粘粒部分矿物成分及含量(%)

Table 1. The mineral content of clay fraction in regolith from the Feihong ultramafic complex, western Yunnan

采样位置	样号	粘粒含量	Chl	Mo	Il	Ka	Go	Gi	Q	Kf	Pl	An
表层土壤带	FHt-1	26.12	23.60	9.68	5.01	8.46	24.77	3.07	25.42			
铁质粘土带	FHt-2	41.06	9.26	8.54		7.19	29.81	3.49	20.36	12.17	9.18	
	FHt-3	47.05	12.29	16.26		5.06	37.71	4.61	24.07			
	FHt-4	50.77	6.86			12.75	41.71	5.75	26.11			6.82
	FHt-5	40.46	8.54	28.16	10.03	33.22	14.54		9.35			

注:Chl. 绿泥石;Mo. 蒙脱石;Il. 伊利石;Ka. 高岭石;Go. 针铁矿;Gi. 三水铝石;Q. 石英;Kf. 钾长石;Pl. 斜长石;An. 锐钛矿;分析者:中国科学院地球化学研究所 X 射线衍射分析室 龚国洪。

4.2 铂族元素的分布

铂族元素在风化壳粘土层中的含量明显高于蛇纹石化超基性岩和蛇纹岩等基岩中的含量,至少富集了 3.57~7.87 倍(表 3)。自风化壳顶部的表层土壤带向下,铂族元素含量缓慢增高,到铁质粘土带底部突然增高达最大值(图 2),再向下到腐泥岩带,铂族元素含量除 Ir 缓慢降低外,其它元素又迅速降低。这一特征说明,铂族元素在红土化过程中发生了重新分配。实验研究和热力学计算表明^[12,13],铂族元素在常温常压下可与 Cl⁻、OH⁻和 S 等络合,其中在酸性条件下主要呈氯的络合物形式,在碱性条件下主要呈羟基和硫代硫酸根的络合物形式,在近中性条件下主要呈氯-羟基

的复杂络合物形式。因此,非红超基性岩在红土化过程中,风化壳顶部的铂族元素发生活化,并向下迁移,在铁质粘土带底部再沉淀。

表 2 滇西非红超基性岩风化壳中针铁矿的铝置换率

Table 2. The aluminum substitution of goethite in regolith on Feihong ultramafic complex, western Yunnan

采样位置	样号	d(110) /nm	d(111) /nm	c /nm	铝置换率 /%
表层土壤带	FHt-1	0.41183	0.24200	0.29908	19.24
铁质粘土带	FHt-2	0.41108	0.24150	0.29843	22.99
	FHt-3	0.41411	0.24150	0.29729	29.51
	FHt-4	0.41487	0.24250	0.29887	20.44
	FHt-5	0.41335	0.24175	0.29804	25.22

注:铝置换率/% = 1730 - 5720c。

表3 滇西非红超基性岩风化壳中铂族元素含量($\times 10^9$)及相对基岩的富集倍数

Table 3. PGE contents and enrichment multiples compared with the bedrocks in regolith from the Feihong ultramafic complex, western Yunnan

取样位置	样号	样品特征	Σ PGE	Ir	Ru	Rh	Pt	Pd
表层土壤带	FHt-1	红褐色粘土	48.65/3.57	9.43/4.39	19.17/12.70	1.90/1.88	11.83/1.52	6.32/5.45
铁质粘土带	FHt-2	紫红色粘土	51.17/3.76	9.95/4.63	19.81/13.12	2.21/2.19	12.67/1.63	6.53/5.63
	FHt-3	紫红色粘土	54.61/4.01	8.67/4.03	21.85/14.47	2.28/2.26	14.11/1.81	7.70/6.64
	FHt-4	紫红色粘土	107.19/7.87	16.02/7.45	39.88/26.41	4.42/4.38	35.83/4.60	11.04/9.52
	FHt-5	灰白色粘土	67.50/4.96	15.61/7.26	22.93/15.19	2.25/2.23	21.01/2.70	5.70/4.91
腐泥岩带	FH-1	蛇纹石化方辉橄辉岩	18.95	2.84	1.82	1.29	12.21	0.79
	FH-6	蛇纹岩	7.02	0.65	0.30	0.22	3.69	2.16
	XS-7	蛇纹石化超基性岩	14.89	2.96	2.41	1.52	7.46	0.54
	平均值		13.62	2.15	1.51	1.01	7.79	1.16

注:粘土样品的数据以"/"为界,前面表示含量,后面为富集倍数;分析者:中国科学院地球化学研究所 ICP-MS 分析室 漆亮。

铂族元素中 Pd 和 Rh 的含量与粘粒中针铁矿的含量成非线性正比关系, Ir 的含量与高岭石的含量也成正比关系(图 3), 表明针铁矿和高岭石对铂族元素具有富集效应。这是由于向下迁移的铂族元素络合物, 遇有针铁矿结晶时, 伴随 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} , 络合物中的铂族元素发生还原而沉淀, 导致铂族元素在针铁矿含量较高的铁质粘土带底部富集。高岭石等粘土矿物的吸附作用也可

使铂族元素富集, 导致 Ir 在腐泥岩带顶部也产生富集。

4.3 铂族元素的地球化学行为

铂族元素在红土化过程中虽然发生了活化和迁移, 但各元素的富集程度不同(表 3)。在铂族元素相对配分模式中(图 4a), 基岩呈超镁铁岩的 Pt 富集型, 风化壳中粘土呈 Ru-Pt 富集型, 反映红

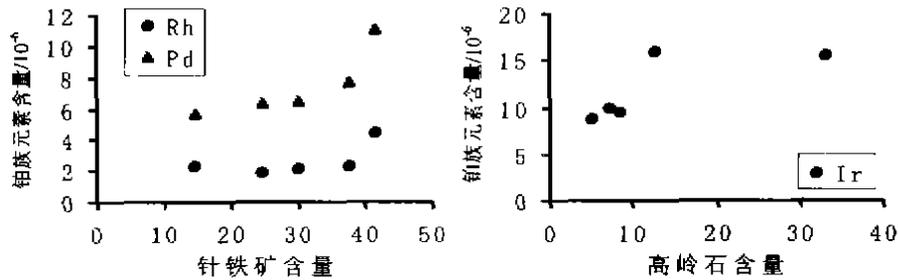


图3 滇西非红超基性岩风化壳中铂族元素与针铁矿和高岭石的相关性

Fig.3. Diagrams showing the relationship between PGE contents and goethite and kaolinite in regolith from the Feihong ultramafic complex, western Yunnan.

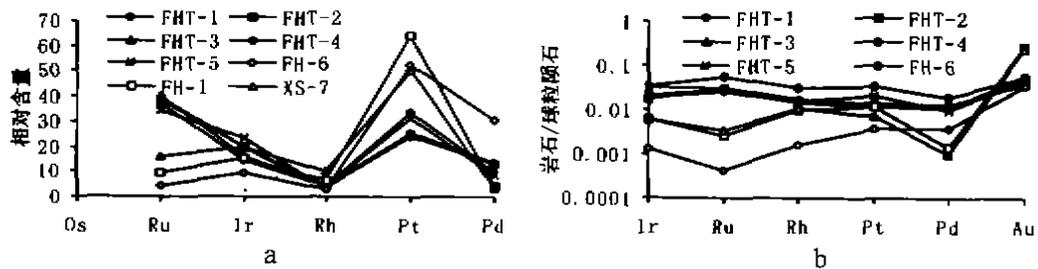


图4 铂族元素配分模式

Fig.4. The PGE distribution patterns.

a. 相对配分模式 b. CI 球粒陨石标准化配分模式

土化作用过程中 Ru 相对于 Pt 发生了强烈的富集。与 CI 球粒陨石相比^[14],各样品的铂族元素含量显著偏低(图 4b),其中基岩中出现 Ru 和 Pd 的明显亏损,而风化壳粘土的配分模式则与 CI 球粒陨石相近,并出现 Ru 的轻微盈余,进一步反映了红土化作用过程中 Ru 和 Pd 发生了明显的富集。此外,Ir 也出现了一定程度的富集,而 Rh 和 Pt 的富集程度不高。

风化壳中铂族元素具有各不相同的富集程度,说明红土化过程中铂族元素发生了分异,各元素具有不同的地球化学行为。Ru 在高 Eh 值和弱酸—弱碱性条件下,可以形成 RuO_4^- 进入溶液,随 Eh 值降低,以 RuO_2 和单质 Ru 形式发生沉淀,特别是在酸性条件下,即使 Eh 值较高,Ru 也大量沉淀^[15]。因此,在非红超基性岩的红土化过程中,

Ru 在风化壳顶部发生溶解并向下迁移,在针铁矿结晶的酸性地带沉淀而大量富集于铁质粘土带中。Pd 和 Pt 在弱酸—弱碱性条件下,均可与 Cl⁻ 和 OH⁻ 络合,其中 Pd 更易与 Cl⁻ 络合^[15],但由于富铝针铁矿对 Pd 的吸附,使得 Pd 在风化壳中的迁移距离较小,而 Pt 则可长距离迁移,甚至在低洼处渗出风化壳。因此,非红超基性岩的红土化过程中,Pd 在风化壳上部的铁质粘土带中有明显的富集,而 Pt 的富集程度不高。Rh 和 Ir 均可与 Cl⁻ 形成稳定的络合物,其中 Rh 的络合物更稳定^[15]。因此,在非红超基性岩风化壳中,Ir 发生了较长距离的迁移,不但在铁质粘土带底部富集,而且在腐泥岩带顶部也有较高的含量;Rh 的迁移距离可能更远,使得其在风化壳中富集程度较低。

参 考 文 献

- [1] Fletcher W K, Cook S J and Hall G E M, et al. Enrichment of platinum and associated elements in organic seepage soils of the Tulameen ultramafic complex, southern British Columbia [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 1995, 54: 39 ~ 47.
- [2] Coker W B, Dunn C E and Hall G E M, et al. The behaviour of platinum group elements in the surficial environment at Ferguson Lake, N. W. T., Rottenstone Lake, Sask. and Sudbury, Ont., Canada [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 1991, 40: 165 ~ 192.
- [3] Dunn C E. Biogeochemistry as an aid to exploration for gold, platinum and palladium in the northern forests of Saskatchewan [J]. *Canada. Journal of Geochemical Exploration*, 1986, 25: 21 ~ 40.
- [4] Gray D J, Schorin K H and Butt C R M. Mineral associations of platinum and palladium in lateritic regolith, Ora Banda Sill, Western Australia [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 1996, 57: 245 ~ 255.
- [5] Taufen P M and Marchetto C M L. Tropical weathering control of Ni, Cu, Co, and platinum group element distributions at the O' Too! Ni-Cu sulphide deposit, Minas Gerais, Brazil [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 1989, 32: 185 ~ 197.
- [6] Zeng W, Fyfe W S and Barnett R L. A silver-palladium alloy from the Bahia lateritic gold deposit, Carajás, Brazil [J]. *Mineralogical Magazine*, 1992, 56: 47 ~ 51.
- [7] Augustithis S S. On the phenomenology and geochemistry of differential leaching and element agglutination processes [J]. *Chemical Geology*, 1967, 2: 311 ~ 329.
- [8] Bowles J F W, Gize A P and Cowden A. The mobility of the platinum group elements in the soils of the Freetown Peninsula, Sierra Leone [J]. *The Canadian mineralogist*, 1994, 32(4): 957 ~ 967.
- [9] Schulze D G. The influence of aluminum on iron oxides: VIII. Unit-cell dimensions of Al-substituted goethites and estimation of Al from them [J]. *Clays and Clay Minerals*, 1984, 32(1): 36 ~ 44.
- [10] Singer A. The paleoclimatic interpretation of clay minerals in soils and weathering profiles [J]. *Earth Science Reviews*, 1980, 15: 303 ~ 326.
- [11] 陈光远, 孙岱生, 殷辉安. 成因矿物学与找矿矿物学 [M]. 重庆: 重庆出版社, 1987. 874.
- [12] Middlesworth J M and Wood S A. The stability of palladium(II) hydroxide and hydroxy-chloride complexes: An experimental solubility study at 25 ~ 85°C and 1 bar [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, 63(11-12): 1751 ~ 1765.
- [13] Wood S A and Mountain B W. Thermodynamic constraints on the solubility of platinum and palladium in hydrothermal solutions: reassessment of hydroxide, bisulfide, and ammonia complexing [J]. *Economic Geology*, 1989, 84: 2020 ~ 2028.
- [14] Anders E and Grevesse N. Abundances of the elements: Meteoritic and solar [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1989, 53: 197 ~ 214.
- [15] Brookins D G. Platinoid element Eh-pH diagrams (25°C, 1 bar) in the systems M-O-H-S with geochemical applications [J]. *Chemical Geology*, 1987, 64: 17 ~ 24.

GEOCHEMISTRY OF PLATINUM GROUP ELEMENTS IN REGOLITH FROM THE FEIHONG ULTRAMAFIC COMPLEX, WESTERN YUNNAN.

Yang Zhusen Gao Zhenmin Luo Taiyi Tao Yan Li Hongyang Rao Wenbo

(*Open Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry,
Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002*)

Abstract: The geochemical behaviors of platinum group elements (PGE) in weathering processes have been studied in different parts of the world in recent years. As a first example in southwestern China, here an investigation is made in a lateritized regolith profile, which is developed over the bedrock of the Feihong ultramafic complex in western Yunnan, and proved to be the weathering profile of ultramafic rock by research results from mineralogy and trace elements geochemistry. The characteristics of field, mineralogy, lateritization and geochemistry of the PGE in the regolith are discussed in detail. The results show that the lateritization degree of the regolith is not high, yet in the red-clay stage, which has a mineral assemblage with the co-existence of different types of clay minerals such as 2:1 type of chlorite, montmorillonite and illite and 1:1 type of kaolinite. The PGE contents in the top-soil and ferruginous-clay zones of the regolith increase with a total enrichment of 3.57 to 7.87 as compared with the bedrock. The fractionation of PGE is developed during lateritization as implied by the changes of relative distribution and C1 chondrite normalized models of PGE from Pt concentration type in the bedrock to Ru-Pt concentration type in the regolith. The enrichment degrees of Ru and Pd are relatively high, and Ir is moderate, while Pt and Rh are low.

Key words: platinum group elements; geochemistry; regolith; ultramafic complex; Yunnan