

DOI:10.19826/j.cnki.1009-3850.2020.10001

川南马边上奥陶统一志留统黑色页岩铂族元素地球化学特征及成因分析

何利^{1,2}, 宋春彦^{1,2}, 刘建清^{1,2}, 何平¹

(1. 中国地质调查局成都地质调查中心, 四川 成都 610081; 2. 自然资源部沉积盆地与油气资源重点实验室, 四川 成都 610081)

摘要:通过野外地质调查资料、X衍射、主量及铂族元素测试分析,研究川南马边地区五峰-龙马溪组页岩的矿物学、主量元素地球化学特征和铂族元素组成特征。川南马边长河碛五峰-龙马溪组页岩有机碳 TOC 平均含量为 2.47%;矿物成分主要由石英和黏土矿物两大类构成,石英平均含量 37.95%,黏土矿物平均含量为 40.2%;页岩 SiO₂ 平均含量为 52.90%, Al₂O₃ 平均含量为 11.47%;铂族元素总量在 1.5~11.9 ng/g 之间,平均值为 5.16 ng/g。川南马边地区五峰-龙马溪组页岩铂族元素均以 Pt 与 Pd 含量高为特征,其中 Pd 平均含量为 3.15 ng/g, Pt 平均含量为 1.48 ng/g。铂族元素碳质球粒陨石配分模式为 Pt-Pd 型, Pd 含量约为 Pt 含量的 2.12 倍。剖面中富有机质页岩比贫有机质页岩更加富集铂族元素,铂族元素的富集可能与生物活动有关;黏土矿物含量与铂族元素含量呈负相关关系,铂族元素并未呈吸附态吸附在颗粒表面,黏土矿物的增加反而稀释了铂族元素含量。川南马边长河碛五峰-龙马溪组铂族元素并非来源于地外物质,可能来自地幔,且发生了明显分异,其富集程度在正常海洋沉积物范围内。

关键词:五峰-龙马溪组;铂族元素;黑色页岩;化学特征;马边地区

中图分类号:P534.4

文献标识码:A

前言

素有“工业维生素”之称的铂族元素,在石油、化工和原子能等行业中具有非常重要的作用和用途,因此备受各国重视。而我国铂族元素资源异常短缺,目前仅查明基性、超基性岩型铂族资源,其储量远远还不能满足国民经济需要。近年来,研究发现铂族元素广泛赋存于黑色岩系中,资源潜力巨大,前景诱人^[1],因此,富铂族元素的黑色岩系逐渐受到大家关注。吴朝东^[2]等提出湘西晚震旦世一早寒武世黑色岩系中铂族元素的富集是震旦纪晚期一早寒武世早期地内和地外作用,有机质对铂族元素的活化和富集作用是主要控制因素。肖启云等^[3]对贵州遵义和湖南张家界下寒武统黑色岩系中的铂族元素研究表明:黑色岩系中赋存高含量的铂族元素,低温氧化条件下化学活动性活化、迁移

并在还原条件下沉淀富集。易发成等^[4]认为黔北黑色岩系中金属富集层是铂族元素富集的首选层位,铂族元素并非来源于地外物质,异常富集是海底热卤水与正常海水共同作用的结果。罗泰义^[5]研究重庆城巴地区前寒武系黑色岩系存在广泛的 PGE 异常。张光弟^[6]研究了贵州遵义下寒武统牛蹄塘组黑色页岩铂族元素在底部 Mo-Ni 金属层中富集,与 Mo、Ni 硫化物和黄铁矿呈正相关,是沉积早期迅速叠加的一次海底热水喷流沉积作用的结果。王文颖^[7]对吉林省桦甸等地油页岩中铂族元素的含量与地壳中铂族元素丰度的比较表明:Ru、Rh、Ir 等元素相对富集,可能呈吸附态存在于黏土矿物中。韩涛^[8]研究了遵义地区黑色岩系多金属层中铂族元素主要赋存于硫化物类矿物中;成矿溶液中铂族元素可呈不同形式的络合物迁移,黏土矿物、有机质及金属硫化物在 PGE 富集过程中起着地球

收稿日期:2020-06-29; 改回日期:2020-09-09

作者简介:何利(1983—),女,硕士,工程师,主要从事沉积、构造和油气方面的研究。E-mail:76069804@qq.com

资助项目:国家自然科学基金项目(41502112)。

化学障的作用。田涛^[9]研究东昆仑奥陶—志留纪哈拉巴依沟组黑色岩系中铂族元素均有不同程度的富集,尤其以Pt、Pd的富集最为明显,显示出较好的铂钯元素找矿前景。综上所述:铂族元素主要富集在寒武系(牛蹄塘组)黑色富有机质页岩之中,由地内外、有机质活化、金属富集、海底热卤水或黏土矿物的吸附等成因机制,但是也有人认为黏土矿物、金属硫化物及有机质对PGE起化学障作用。

虽然前人对川南下志留统黑色页岩从沉积环境、主量、微量与稀土元素地球化学特征、储层、页岩气地质条件、层序地层等方面研究较多,但是其铂族元素地球化学特征、富集规律等方面的研究还处于空白。本文以川南下志留统马边长河碛剖面为例,对下志留统黑色页岩进行详细采样,通过X线衍射、主量元素及铂族元素等测试分析,研究其铂族元素地球化学特征、分布规律及其化学行为,为研究川南马边地区下志留统黑色页岩形成过程、形成环境及铂族元素成矿潜力等提供基础资料。

1 地质背景

川南地区是指四川南部、重庆、云南北部及贵州北西部分地区,研究区早志留世所处大地构造位置为上扬子前陆盆地西部,其周边为川中隆起、黔中隆起、雪峰山隆起和康滇古陆围绕(图1a)。板块构造格局以扬子板块为相对稳定的核心,自早元古代便进入古大陆与古海洋多期构造运动,继承了其构造格局与盆地演化,在晚奥陶世—志留纪时期形成上扬子前陆盆地^[10]。黔中古陆在早奥陶—晚奥陶世由于大范围的海退作用形成古隆起^[11],对川南地区早志留世时期的岩相古地理格局具有重要的控制作用。后期受加里东运动的影响,志留系地层遭受较大幅度的剥蚀,部分地区仅保留龙马溪组地层^[12]。志留纪地层比较发育、其所含化石比较丰富;与下伏上奥陶统为整合接触,与上覆下二叠统成平行不整合接触。

马边长河碛剖面下志留统龙马溪组总厚约196.49m(图1b);与下伏地层上奥陶统五峰组为整合接触,与上覆二叠系梁山组为平行不整合接触关系。剖面底部五峰组厚1.59m,为黑色薄层炭硅质页岩。剖面主体为龙马溪组,根据岩性差异可分为两段,一段为黑色、灰黑色炭质页岩,见大小不等的泥灰岩透镜体顺层分布、笔石及黄铁矿结核,发育水平层理;二段为浅灰—深灰色、灰黑色页岩、泥

岩,见笔石,发育水平层理。剖面顶部为二叠系梁山组和栖霞组灰色细砂岩、铝土质页岩、微晶灰岩等。

2 测试方法

本次样品主要采集于地表剖面中,在川南马边长河碛五峰—龙马溪组中自下而上逐层分别进行了样品采集,共采集20件。全岩主量、微量元素分析在中国地质调查局成都地质调查中心分析测试中心进行。

使用PW2404型荧光光谱仪(XRF)进行主量元素的测定,实验流程依据国家标准GB/T14506.14-2010;采用ELEMENT XR型电感耦合等离子质谱仪(ICP-MS)进行微量元素的测定,实验流程依据国家标准GB/T14506.30-2010。经国家标样GDW07104的监控,全岩主、微量元素的分析精度分别优于5%和10%,测试结果见表1。X衍射分析由成都地质调查中心分析测试中心完成,实验条件及参数:荷兰帕纳科XPERT PRO陶瓷 χ 光管,最大功率2.2KW(Cu靶),最大管压60KV,最大管流55mA,稳定度 $\leq 0.01\%$,扫描速度范围 $0.001 \sim 1.27^\circ/\text{s}$,角度重现性 $\pm 0.0001^\circ$ (空载), 2θ 范围 $0 \sim 167^\circ$,角度精度 0.0025° ,分辨率 0.037° ,小步长 0.0001° ,正比探测器99%,线性范围 1×10^{-6} cps,背景 ≤ 0.2 cps。所有样品测试结果见表1。铂族元素测试由国家地质实验测试中心完成,样品的测试分析采用电感耦合等离子体质谱(PE300D)的方法进行,将样品预先在一定温度下灼烧,以除去一部分干扰元素,再利用铅对铂钯等贵金属元素的捕集作用,在溶剂配料中加入 Na_2O_2 溶剂,用火试金法进行熔矿,测试结果见表1。

3 结果与讨论

3.1 矿物学及主量元素特征

川南马边地区长河碛剖面五峰—龙马溪组页岩有机碳TOC质量分数为0.19%~8.78%,平均2.47%(见表1)。对剖面中五峰组1件样品及龙马溪组19件样品进行X线衍射全岩分析,结果显示矿物主要有石英、长石、方解石、白云石、石膏、黄铁矿及黏土矿物;其中,石英质量分数平均含量为37.95%;长石质量分数平均含量为4.10%;方解石质量分数平均含量为7.05%;白云石质量分数平均含量为9.25%;石膏质量分数平均含量为0.90%;黄

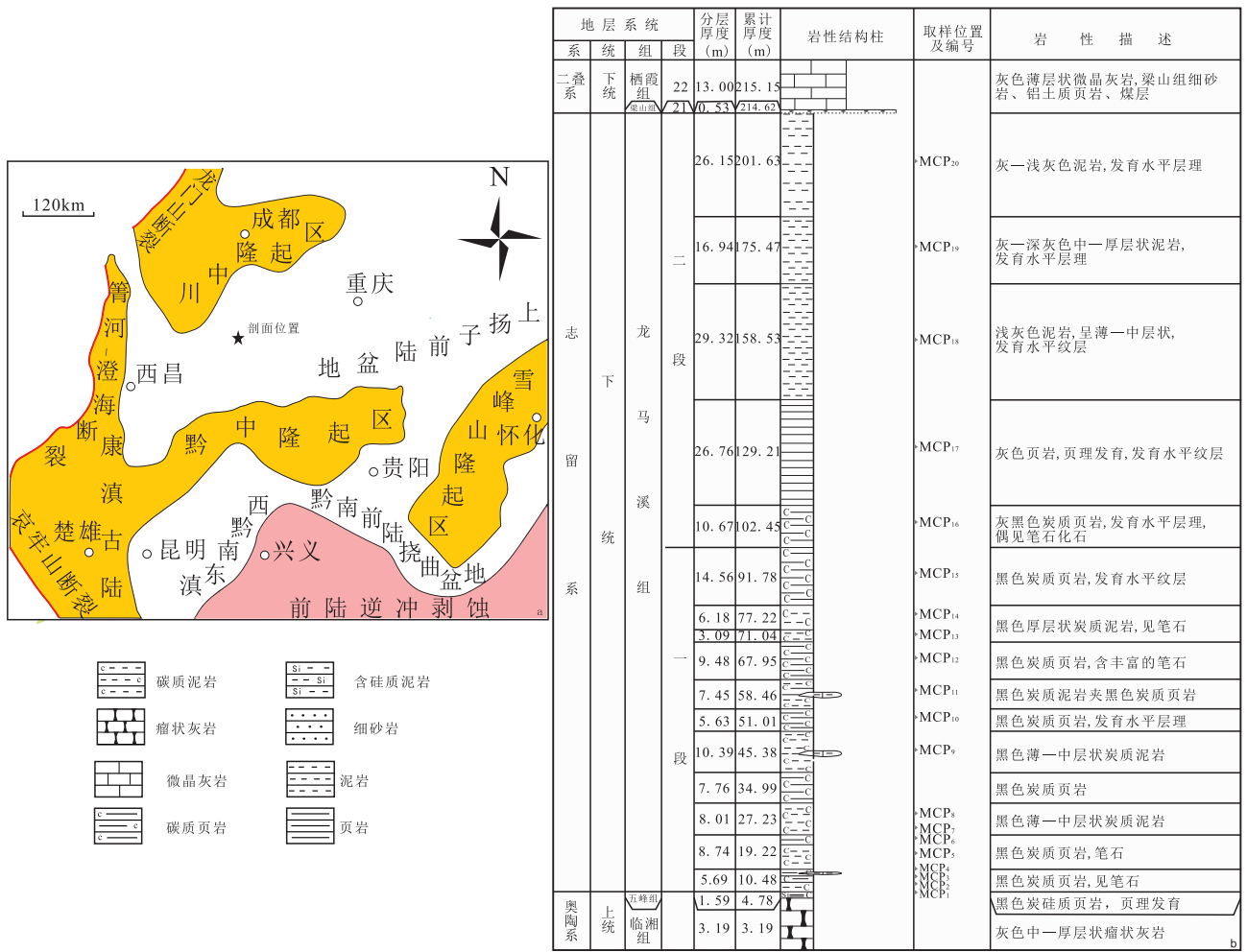


图1 研究区大地构造位置图及川南马边长河五峰-龙马溪组沉积柱状图

Fig.1 Tectonic setting of the study area and the deposition column of Wufeng-Longmaxi formation in Changhebian section of southern Sichuan

铁矿质量分数平均含量 0.55% ;黏土矿物(伊利石、绿泥石和少量蒙脱石)质量分数平均含量为 40.20%。矿物组成特征反映五峰-龙马溪组岩石主要由石英矿物和黏土矿物两大类矿物构成,其次为碳酸盐类矿物。在长河碛剖面中,下部样品的石英、长石、碳酸盐矿物含量明显高于上部样品,而上部样品黏土矿物的含量明显高于下部样品(见图2)。

长河碛剖面五峰-龙马溪组页岩主量元素和有机碳测试分析结果见表1和图2。SiO₂质量分数为 13.36%~81.76,平均为 52.90% ;Al₂O₃质量分数为 2.71%~18.60%,平均为 11.47% ;CaO质量分数为 0.19%~28.36%,平均为 8.39% ;Fe₂O₃的质量分数为 1.58%~7.38%,平均为 4.78% ;MgO质量分数为 0.52%~6.28%,平均为 3.40% ;K₂O质量分数为 0.74%~4.98%,平均为 3.17% ;Na₂O质量分数为 0.02%~0.86%,平均为 0.23% ;TiO₂

质量分数为 0.14%~0.80%,平均为 0.47% ;P₂O₅质量分数为 0.05%~0.13%,平均为 0.09% ;MnO质量分数为 0.01%~0.31%,平均为 0.09%。从图2可以看出,剖面下部样品的 TOC、SiO₂和 Al₂O₃的含量明显高于上部样品,而且曲线形态比较相近,意味着这三者具有较好的相关性。

3.2 铂族元素含量

长河碛剖面五峰-龙马溪组页岩铂族元素测试分析结果见表1和图3。长河碛剖面页岩铂族元素总量在 1.5~11.9 ng/g 之间,平均值为 5.16ng/g,铂族元素均以 Pt 与 Pd 含量高为特征,其中 Pd 质量分数最高,在 0.83~8.11 ng/g 之间,平均值为 3.15 ng/g ;Pt 质量分数次之,在 0.49~3.14 ng/g 之间,平均值 1.48 ng/g ;Os 质量分数在 0.07~0.84 ng/g 之间,平均值 0.34 ng/g ;Rh 质量分数在 0.02~0.19 ng/g 之间,平均值 0.07 ng/g ,Ru 的质量分

表1 川南马边长河碛剖面五峰-龙马溪组黑色页岩主量元素(%)、铂族元素(ng/g)与其特征参数及矿物成分(%)表
 Table 1 Black shale principal elements (%),PGE (ng/g),characteristic parameters and mineral composition (%)Major elements of the shales from the Wufeng-longmaxi formaton in Changhebian section of southern Sichuan

样品编号	MCP ₁	MCP ₂	MCP ₃	MCP ₄	MCP ₅	MCP ₆	MCP ₇	MCP ₈	MCP ₉	MCP ₁₀	MCP ₁₁	MCP ₁₂	MCP ₁₃	MCP ₁₄	MCP ₁₅	MCP ₁₆	MCP ₁₇	MCP ₁₈	MCP ₁₉	MCP ₂₀
层位	O _{3w}	Si/I	Si/I	Si/I	Si/I	Si/I	Si/I	Si/I	Si/I	Si/I	Si/I	Si/I	Si/I	Si/I	Si/I	Si/I	Si/I	Si/I	Si/I	Si/I
岩性	黑色炭硅质页岩	黑色炭质页岩	黑色炭质页岩	黑色炭质页岩	黑色炭质页岩	黑色炭质页岩	黑色炭质页岩	黑色炭质页岩	黑色炭质页岩	黑色炭质页岩	黑色炭质页岩	黑色炭质页岩	黑色炭质页岩	黑色炭质页岩	黑色炭质页岩	黑色炭质页岩	灰色页岩	浅灰色页岩	灰色页岩	灰-浅灰泥岩
SiO ₂	67.59	13.36	81.76	72.79	61.05	46.71	62.39	63.55	53.61	43.47	37.71	37.63	36	43.01	59.03	58.65	59.46	54.55	53.92	51.77
Al ₂ O ₃	14.01	2.71	3.06	4.13	4.05	8.17	14.14	13.95	10.82	8.38	10.31	10.08	9.95	12.56	18.6	18.4	18.09	16.07	15.74	16.11
Fe ₂ O ₃	3.35	7.38	1.58	1.71	2.37	3.53	4.95	4.41	5.04	4.51	5.02	3.92	4.2	5.56	5.44	6.87	7.03	6.15	6.28	6.33
CaO	0.33	28.36	0.36	5.87	10.47	12.6	0.19	0.71	6.82	14.97	16.94	20.33	16.88	11.93	0.62	0.38	0.44	6.08	6.2	7.24
MgO	2.1	6.06	0.52	1.7	3.54	4.07	2.56	2.73	5.03	5.34	4.88	3.06	6.28	4.8	2.44	2.36	2.6	2.79	2.48	2.66
K ₂ O	4.6	0.74	1.1	1.32	1.18	2.58	4.04	3.91	2.88	2.23	2.91	2.79	2.65	3.42	4.98	4.85	4.59	4.19	4.14	4.33
Na ₂ O	0.08	0.07	0.08	0.17	0.05	0.23	0.86	0.61	0.2	0.13	0.25	0.32	0.23	0.26	0.02	0.17	0.3	0.29	0.22	0.04
TiO ₂	0.55	0.14	0.19	0.24	0.17	0.58	0.8	0.64	0.4	0.36	0.43	0.43	0.46	0.52	0.59	0.6	0.64	0.57	0.55	0.55
P ₂ O ₅	0.08	0.08	0.12	0.06	0.05	0.09	0.11	0.13	0.08	0.1	0.12	0.11	0.11	0.11	0.08	0.09	0.1	0.1	0.07	0.08
MnO	0.01	0.31	0.01	0.06	0.11	0.1	0.01	0.03	0.11	0.22	0.1	0.11	0.09	0.03	0.03	0.03	0.05	0.09	0.1	0.1
LOI	6.86	35.44	11.08	11.69	16.6	20.47	9.36	8.68	14.5	19.81	20.89	20.84	22.81	17.36	7.93	7.33	6.42	8.91	10.14	10.62
总量	99.56	94.65	99.86	99.74	99.64	99.13	99.41	99.35	99.49	99.52	99.56	99.61	99.68	99.62	99.76	99.73	99.72	99.79	99.84	99.83
TOC	2.17	4.35	8.78	3.59	3.43	4.78	3.8	3.48	2.92	1.97	1.6	1.67	2.33	2.11	0.66	0.55	0.29	0.26	0.5	0.19
Pt	3.14	2.27	2.87	1.61	1.51	1.91	1.64	1.98	1.7	0.92	0.95	1.16	1.6	1.95	1.06	0.81	0.52	0.57	0.92	0.49
Pd	8.11	3.96	5.32	3	2.68	3.99	3.19	2.53	3.96	2.25	2.55	3.4	3.3	5.81	2.2	1.77	1.11	0.87	2.1	0.83
Rh	0.19	0.09	0.07	0.02	0.06	0.05	0.1	0.07	0.09	0.06	0.07	0.03	0.05	0.05	0.05	0.07	0.06	0.08	0.06	0.03
Ru	0.15	0.14	0.12	0.08	0.08	0.15	0.08	0.1	0.12	0.07	0.08	0.06	0.07	0.09	0.07	0.12	0.07	0.03	0.05	0.05
Ir	0.07	0.04	0.09	0.04	0.02	0.05	0.07	0.08	0.06	0.03	0.04	0.04	0.06	0.04	0.03	0.04	0.02	0.04	0.04	0.03
Os	0.24	0.26	0.84	0.65	0.4	0.51	0.71	0.29	0.31	0.17	0.31	0.31	0.53	0.5	0.16	0.14	0.07	0.07	0.16	0.07
PGE总量	11.9	6.76	9.31	5.4	4.75	6.66	5.79	5.05	6.24	3.5	4	5	5.61	8.44	3.57	2.95	1.85	1.66	3.33	1.5
Pd/Pt	2.58	1.74	1.85	1.86	1.77	2.09	1.95	1.28	2.33	2.45	2.68	2.93	2.06	2.98	2.08	2.19	2.13	1.53	2.28	1.69
(Pd+Pt)/(Ru+Ir)	51.14	34.61	39	38.42	41.9	29.5	32.2	25.06	31.44	31.7	29.17	45.6	37.69	59.69	32.6	16.13	18.11	20.57	33.56	16.5
(Ir+Ru+Rh)/PGE	0.24	0.19	0.22	0.12	0.11	0.21	0.17	0.19	0.19	0.12	0.14	0.11	0.14	0.14	0.11	0.18	0.12	0.12	0.11	0.1
(Pd+Pt)/(Os+Ru+Ir)	24.46	14.16	7.8	5.99	8.38	8.31	5.62	9.6	11.55	11.74	8.14	11.12	7.42	12.32	12.54	8.6	10.19	10.29	12.08	8.8
Pd/Ir	115.86	99	59.11	75	134	79.8	45.57	31.63	66	75	63.75	85	55	145.25	73.33	44.25	55.5	21.75	52.5	27.67
Ru/Ir	2.14	3.5	1.33	2	4	3	1.14	1.25	2	2.33	2	1.5	1.17	2.25	2.33	3	3.5	0.75	1.25	1.67
Ir/Pt	0.02	0.02	0.03	0.02	0.01	0.03	0.04	0.04	0.04	0.03	0.04	0.03	0.04	0.02	0.03	0.05	0.04	0.07	0.04	0.06
Pd/Ru	54.07	28.29	44.33	37.5	33.5	26.6	39.88	25.3	33	32.14	31.88	56.67	47.14	64.56	31.43	14.75	15.86	29	42	16.6
(Pd+Pt)/(Os+Ru+Ir+Rh)	17.31	11.75	7.31	5.84	7.48	7.76	5.03	8.35	9.76	9.61	7	10.36	6.9	11.41	10.52	6.97	7.41	6.55	9.74	7.33
Os/Ir	3.43	6.5	9.33	16.25	20	10.2	10.14	3.63	5.17	5.67	7.75	7.75	8.83	12.5	5.33	3.5	3.5	1.75	4	2.33
石英	54	11	88	60	52	42	44	49	39	40	26	25	23	21	32	36	30	29	31	27
长石	4	1	1	1	4	13	8	8	4	3	5	5	4	6	2	3	4	4	6	3
石膏	0	2	0	1	0	2	0	0	2	1	3	3	3	1	0	0	0	0	0	0
黄铁矿	0	2	0	1	1	1	0	0	1	0	1	1	1	1	0	0	0	1	0	0
方解石	0	27	0	6	7	10	0	1	2	13	19	21	12	8	0	0	0	6	3	6
白云石	1	43	1	8	23	23	0	0	14	16	13	8	22	13	0	0	0	0	0	0
黏土矿物	41	14	10	23	16	18	43	42	38	27	33	37	35	50	66	61	66	60	60	64

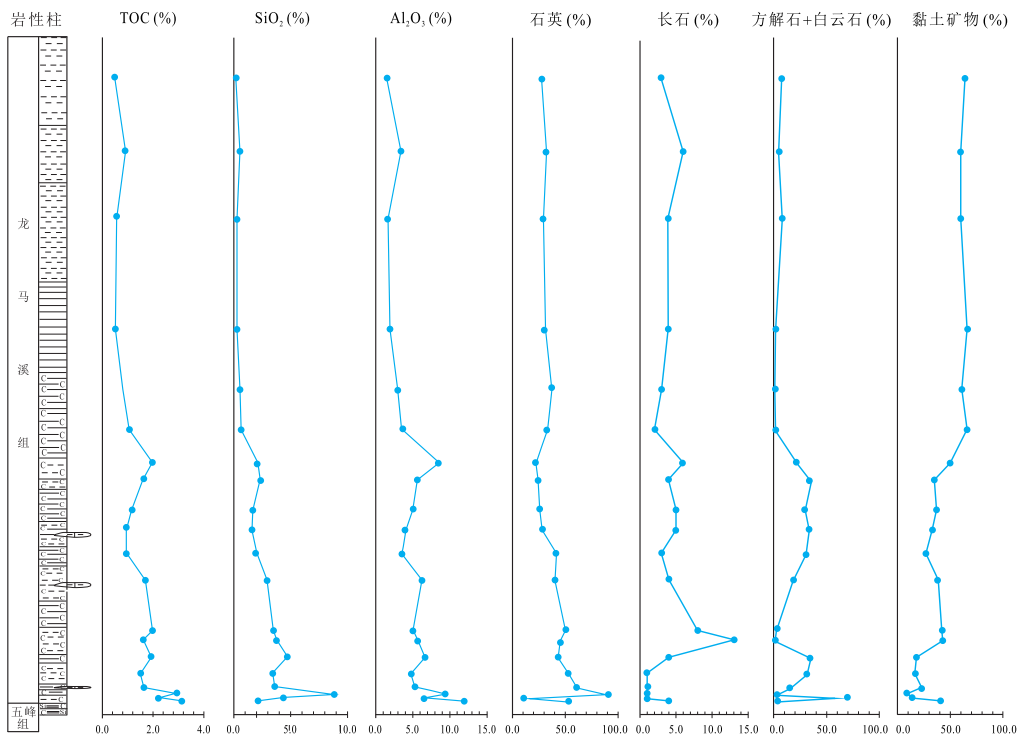


图2 川南马边长河碛五峰-龙马溪组有机碳、部分主量元素和矿物含量分布图

Fig. 2 Distribution map of organic carbon, some major elements and mineral content in the Wufeng-Longmaxi Formation of Changhebian, Mabian, southern Sichuan

数最低,在 $0.05 \sim 0.15 \text{ ng/g}$ 之间,平均值 0.09 ng/g ; Ir 质量分数在 $0.02 \sim 0.09 \text{ ng/g}$ 之间,平均值 0.05 ng/g 。从表1中分析可以得出:马边地区五峰-龙马溪组铂族元素含量相对于^[13]地壳丰度系数($\text{Pt} = 6.35 \text{ ng/g}$, $\text{Pd} = 1.1 \text{ ng/g}$, $\text{Rh} = 5 \text{ ng/g}$, $\text{Ru} = 0.1 \text{ ng/g}$, $\text{Ir} = 1 \text{ ng/g}$, $\text{Os} = 0.2 \text{ ng/g}$)来看, Pd 明显偏高, Os 略有偏高, Ru 大致相等, Pt, Rh 严重亏损, Ir 亏损。

在长河碛剖面中,下部样品的铂族总量、Pt、Pd 和 Os 明显高于上部样品,其中 Pt 和 Pd 具有近于一致的曲线特征,这表明 Pt 和 Pd 具有很高的相关性; Pt 和 Pd 与铂族总量的曲线几乎一致,表明铂族总量主要取决于 Pt 和 Pd 的含量,也就是说铂族元素中 Rh、Ru、Ir 和 Os 的含量非常低,不足以影响铂族总量。

3.3 元素相关性分析

在长河碛剖面中,铂族元素总质量分数与 w (TOC) 呈正相关关系(图4),相关系数 $R = 0.64$, 有较好的正相关性,说明铂族元素在低温氧化条件下,其化学活动性较好迁移,在还原条件下沉淀且富集,其富集可能与生物活动有关。加拿大北部部分煤层和波兰 Zechstein 富含沥青的页岩中 PGE 异常富集,均与有机质和黏土矿物有关^[14-15]。剖面中

铂族元素总含量与石英+长石总量之间呈弱正相关关系,相关系数 $R = 0.42$, 表明铂族元素含量与陆源碎屑输入之间没有很强的联系。剖面中铂族元素总含量与方解石+白云石含量之间没有明显的相关性,相关系数 $R = 0.14$, 表明铂族元素含量与海洋中钙质沉积之间没有任何关系。剖面中铂族元素总含量与黏土矿物总量呈负相关关系,相关系数 $R = -0.54$, 随着黏土矿物的增加铂族元素含量降低,表明铂族元素与黏土矿物高岭石、伊利石、蒙脱石等关系不大,并未如前人研究呈吸附态吸附在颗粒表面^[16],可能黏土矿物的增加反而稀释了铂族元素含量。

由图5可以看出,研究区黑色页岩中铂族元素中 Pt、Pd 与 SiO_2 、 Al_2O_3 与 K_2O 的相关性差。其中, Pt、Pd 与 SiO_2 的相关系数分别为 0.18 和 0.08, 不具有明显相关性; Pt、Pd 与 Al_2O_3 的相关系数分别为 -0.52 和 -0.36, 呈弱负相关关系; Pt、Pd 与 K_2O 的相关系数分别为 -0.40 和 -0.24, 呈弱负相关关系; Pt、Pd 与 Fe_2O_3 的相关系数分别为 -0.54 和 -0.45, 呈弱负相关关系。但研究区黑色页岩中铂族元素与铁的相关性也较差,表明本文样品的铂族元素不具有明显的亲铁性特征^[17]。

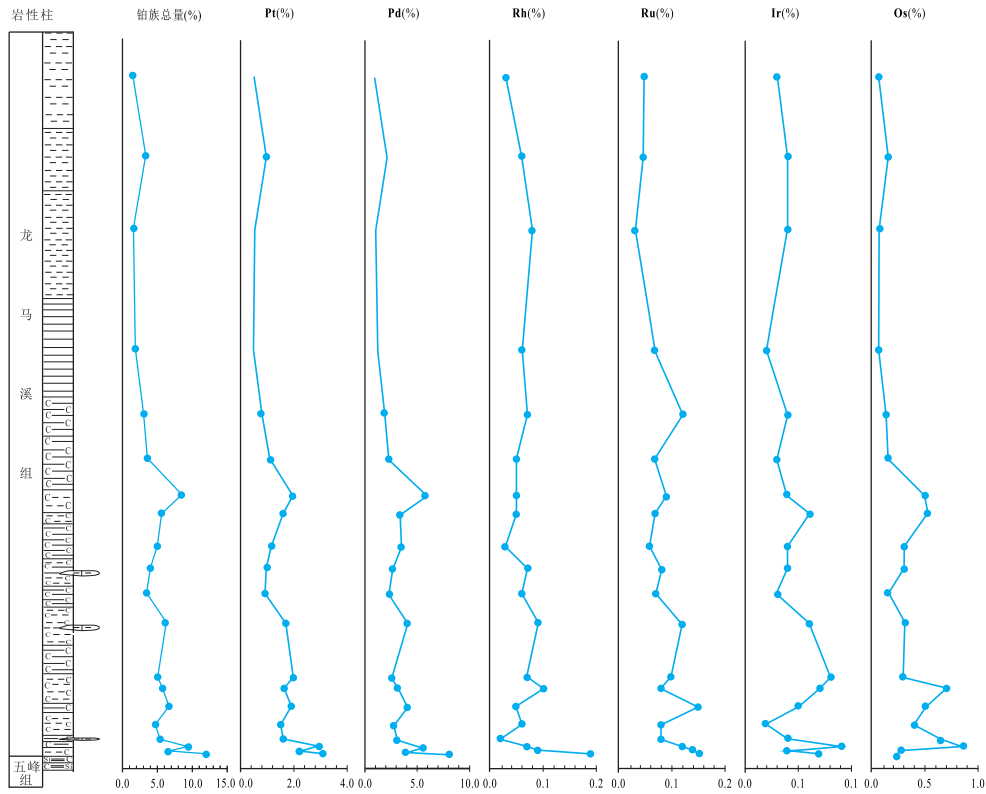


图3 川南马边长河碛剖面五峰-龙马溪组铂族元素分布图

Fig. 3 Distribution of platinum group elements of Wufeng-Longmaxi Formation in Changhebian section of Mabian, southern Sichuan

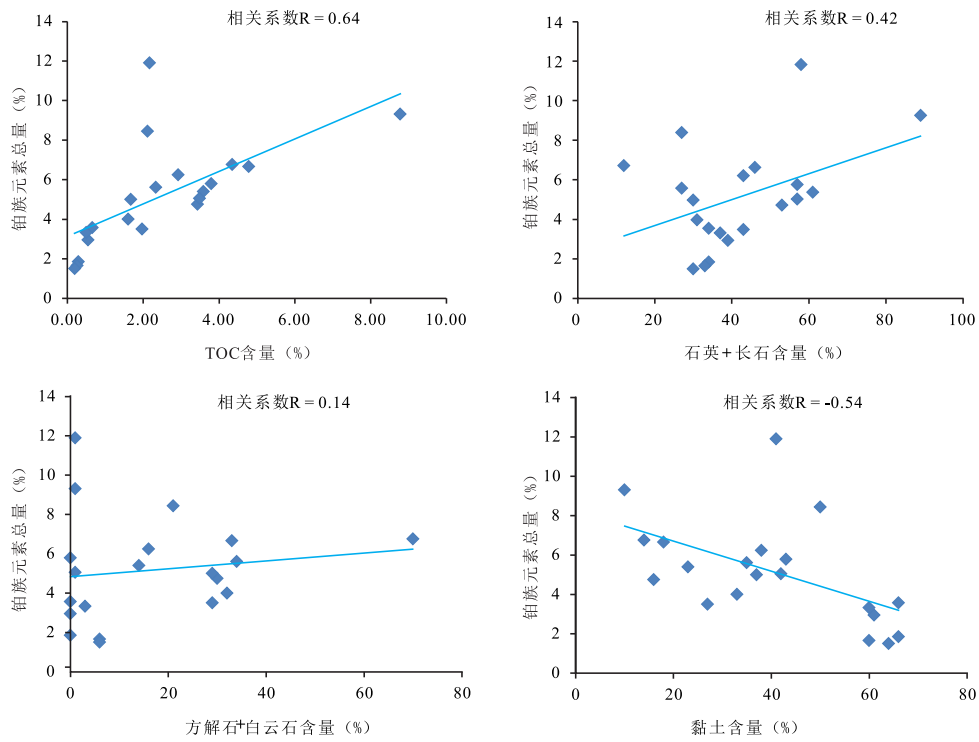


图4 川南马边长河碛五峰-龙马溪组铂族总量与 TOC、石英+长石、方解石+白云石以及黏土矿物相关性

Fig. 4 Correlation of total platinum group with TOC, quartz + feldspar, calcite + dolomite and clay minerals in the Wufeng-Longmaxi Formation of Changhebian, Mabian, southern Sichuan

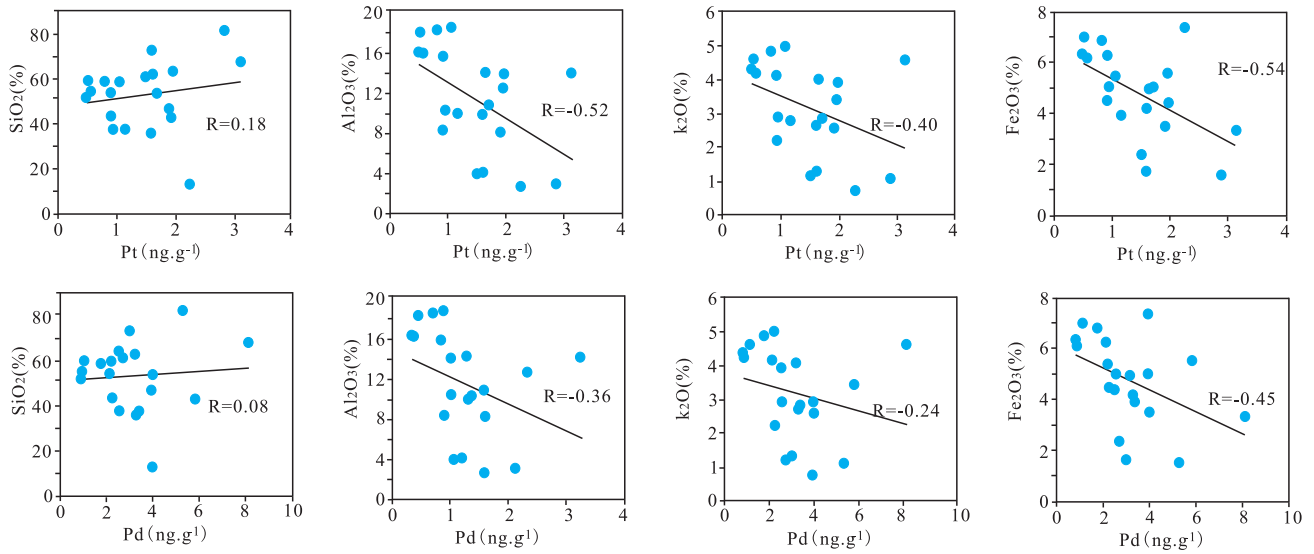


图5 川南马边长河碛五峰-龙马溪组 Pt、Pd 与 SiO₂、Al₂O₃、K₂O 及 Fe₂O₃ 相关性

Fig 5 Correlation between Pt, Pd and SiO₂, Al₂O₃, K₂O and Fe₂O₃ of Wufeng-Longmaxi formaton in Changhebian section of southern Sichuan

3.4 铂族元素特征参数

长河碛剖面铂族元素特征参数列于表1。其具有如下特征: Pd/Pt 比值为 1.28 ~ 2.98, Pd 含量平均约是 Pt 含量的 2.12 倍; (Pd + Pt)/(Ru + Ir) 比值为 16.13 ~ 51.14, 平均为 33.23, Pd 与 Pt 含量高; (Ir + Ru + Rh)/PGE 比值为 0.10 ~ 0.24, 平均为 0.15; (Pd + Pt)/(Os + Ru + Ir) 比值为 5.62 ~ 24.46, 平均为 10.45; Pd/Ir 比值为 21.75 ~ 145.25, 变化范围较大, 平均 70.25, 表明遭受了强烈的热液蚀变作用^[18] 及充分的分异作用^[2]; Ru/Ir 比值为 0.75 ~ 4.00, 平均 2.11; Ir/Pt 比值为 0.01 ~ 0.07, 平均 0.04; Pd/Ru 比值为 14.75 ~ 64.56, 平均 35.22; (Pd + Pt)/(Os + Ru + Ir + Rh) 比值为 5.03 ~ 17.31, 平均 8.72, Os/Ir 比值为 1.75 ~ 20.00, 平均 7.38。

长河碛剖面 (Pd + Pt)/(Os + Ru + Ir + Rh) 平均为 8.72, 显示出 Pt、Pd 较富集。一般而言, 与热液成矿有关的 (Pd + Pt)/(Os + Ru + Ir + Rh) 比值均较高, 远大于 8.72^[19], 因此长河碛剖面马边五峰-龙马溪组铂族元素与深海沉积物相似, 而与热液成矿作用无关。

Ir 的富集是地外星体撞击地球的直接证据^[20], 马边长河碛五峰-龙马溪组 Ir 质量分数为 0.02 ~ 0.09 ng/g, 平均 0.05 ng/g, 为匮乏元素, 因此五峰-龙马溪组铂族元素与地外物质无关, 但与地幔丰度值 3.2×10^{-9} 相近^[21]。刘英俊^[22] 等认为铁陨石、富镍铁陨石中铂族元素之间呈相关性, 然而长河碛

剖面铂族元素之间的无明显相关性, 与地外物质有非常明显的差异; CI 球粒陨石作为地外物质的代表, 其 (Pd + Pt)/(Ru + Rh + Ir + Os) = 0.86, Pd/Pt = 0.57^[23], Os/Ir 在铁陨石、球粒陨石、炭质球粒陨石分别为 0.84、2.25、1.07^[23,24]; 长河碛剖面五峰-龙马溪组 Pd/Pt 在 1.28 ~ 2.98 之间, 均值为 2.12; (Pd + Pt)/(Ru + Rh + Ir + Os) 为 5.03 ~ 17.31 之间, 平均为 8.72; Os/Ir 为 1.75 ~ 20.00 之间, 平均为 7.38; 所以长河碛剖面铂族元素远大于地外物质的相应比值。综上所述, 推测马边地区长河碛剖面五峰-龙马溪组中铂族元素其来源并非地外物质, 应为地幔来源。

海洋沉积物 Pt 为 $0.7 \sim 21.9 \times 10^{-9}$ ^[25], 深海与东太平洋洋脊沉积物 Pd 别为 4×10^{-9} 与 132×10^{-9} ^[26,27], 马边地区长河碛剖面五峰-龙马溪组 Pt 与 Pd 平均值分别为 1.48 ng/g 与 3.15 ng/g, 在正常海洋沉积物范围内。(Pd + Pt)/(Os + Ru + Ir) 在原始地幔、CI 球粒陨石、峨眉山玄武岩比值分别为 1.1、0.92 与 13.96^[21,28-29], 长河碛剖面 (Pd + Pt)/(Os + Ru + Ir) 平均值为 10.45, 远高于原始地幔与 CI 球粒陨石, 而接近峨眉山玄武岩。原始地幔中铂族元素丰度变化为 Pt、Ru、Pd、Os、Ir、Rh^[21], 长河碛剖面由 Pt、Pd、Os、Ru、Rh、Ir 的次序依次递减, 表明幔源岩浆喷溢成岩过程中, 铂族元素已发生了明显的分异。

3.5 铂族元素分布模式

铂族元素地质体中有一定的分布规律, 其配分

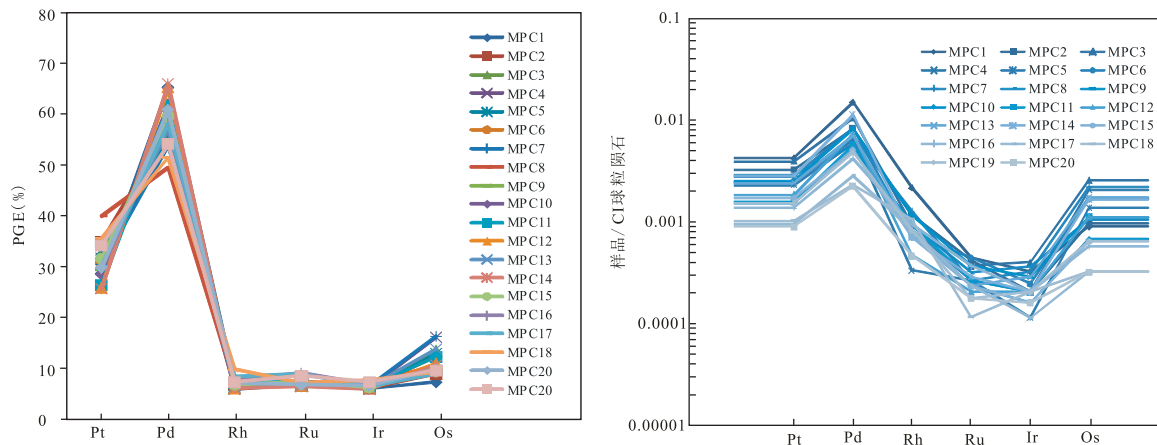


图6 川南马边长河碛五峰-龙马溪组黑色页岩铂族元素分配模式及球粒陨石标准化曲线

Fig. 6 The distribution pattern of platinum group elements in the black shale of the Wufeng-Longmaxi Formation in Changhebian, Mabian, southern Sichuan and the standardized curve of chondrites

模式直观地反映铂族元素的分馏趋势,它是成岩作用的地球化学指示剂。马边地区五峰-龙马溪组铂族元素含量从图6来看,Pd明显富集,Pt较富集,Os略有偏高,Ru大致相等,Rh、Ir略有亏损;黑色页岩中铂族元素的分布具有较强的Pt-Pd分配模式,Pd含量大于Pt含量。由铂族元素与CI球粒陨石标准化型式(图6)可以看出,龙马溪组一段与二段黑色页岩中铂族元素分布具有一致性,各元素同步富集;但存在Ru-Ir(龙马溪组一段)上坡和Ru-Ir(龙马溪组二段)下坡两种型式,可能受海水与海洋生物分异作用影响;铂族元素的明显分异说明黑色页岩的分布模式不具有地外物质的特征。

4 结论

(1)川南马边长河碛五峰-龙马溪组铂族元素碳质球粒陨石配分模式为Pt-Pd型,Pd明显富集,Pt较富集。

(2)川南马边长河碛五峰-龙马溪组富有机质页岩比贫有机质页岩富集铂族元素,铂族元素的富集可能与生物活动有关;黏土矿物含量与铂族元素含量呈负相关关系,铂族元素并未呈吸附态吸附在颗粒表面,黏土矿物的增加反而稀释了铂族元素含量。

(3)川南马边长河碛五峰-龙马溪组铂族元素并非来源于地外物质,可能来自地幔,且发生了分异,其富集程度在正常海洋沉积物范围内。

参考文献:

[1] 别风雷,孟繁聪. 具有潜力的重要资源类型-黑色岩系铂多金

属矿床[J]. 矿产保护与利用,1999,3:37.

- [2] 吴朝东,申延平,候泉林. 湘西黑色岩系铂族元素地球化学特征及富集因素[J]. 自然科学进展,2001,11(5):507-513.
- [3] 肖启云,李胜荣,蔡克勤. 湘黔下寒武统黑色岩系不同矿物组合中的铂族元素特征[J]. 中国地质,2006,33(5):1083-1091.
- [4] 易发成,杨剑,侯兰杰,等. 黔北黑色岩系的铂族元素地球化学特征及成因探讨[J]. 地质科学,2004,39(3):367-374.
- [5] 罗泰义,宁兴贤,罗远良,等. 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[J]. 矿物学报,2007,27(3/4):287-301.
- [6] 张光弟,李九玲,熊群尧,等. 贵州遵义黑色页岩铂族金属富集特点及富集模式[J]. 矿床地质,2002,21(4):377-384.
- [7] 王文颖,苏克,高桂梅,等. 吉林省油页岩中铂族元素的化学特征及分配规律研究[J]. 吉林大学学报(地球科学版),2006,36(6):969-974.
- [8] 韩涛,朱笑青,陈南生. 贵州遵义黑色岩系多金属层中铂族元素的赋存状态[J]. 矿物岩石地球化学通报,2011,30(2):142-148.
- [9] 田滔,苗国文,郝亚青,等. 青海东昆仑黑色岩系铂族元素地球化学特征及其找矿前景[J]. 中国锰业,2018,2(36):71-75.
- [10] 许效松,汪正江. 对中国海相盆地油气资源战略选区的思考[J]. 海相油气地质,2003,8(1/2):1-9.
- [11] 张廷山,陈晓慧,边立曾,等. 大地构造对上扬子区志留纪生物礁分布及发育的控制[J]. 沉积学报,1996,14(4):84-93.
- [12] 马东洲,陈洪德,朱利东,等. 川南下志留统石牛栏组沉积体系与岩相古地理[J]. 成都理工大学学报:自然科学版,2006,33(3):228-232.
- [13] 黎彤. 地壳元素丰度的若干统计特征[J]. 地质与勘探,1998,28(10):1-7.
- [14] Kucha H. Platinum-group metals in the Zechstein copper deposits, Poland[J]. Economic Geology and the Bulletin of the Society of Economic Geologists. 1982,77(6):1578.
- [15] Vander Flier, et al. Platinum-group elements in the tulameen Coal, British Columbia, Canada; reply[J]. Economic Geology and the Bulletin of the Society of Economic Geologists. 1992, 87

- (6):1679.
- [16] 马配学,高洪林,侯泉林. K/T界线铂族元素丰度异常与地外撞击事件[J]. 地球科学进展,1999,14(1):24-30.
- [17] 来雅文,王林根,肖国拾,等. 黔西玄武岩铂族元素赋存状态及地质意义[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2005, 35(5):607-610.
- [18] 张生,李统锦. 贵金属配分模式及地质应用[J]. 世界地质, 1996,15(2):39-46.
- [19] 易发成,高振敏. 黑色岩系中铂族元素地质地球化学特征[J]. 地球科学进展,1996,11(3):275-280.
- [20] Alvarez LW, Alvarez W, Asaro F and Michel H V. Extraterrestrial cause for the Cretaceous-Tertiary extinction [J]. Science. 1980,208:1095-1108.
- [21] Taylor S R and McCleannan S M, The Continental Crust: its Composition and Evolution [M]. London:Blackwell,1985,
- [22] 刘英俊,曹励明,李兆麟,等. 元素地球化学[M]. 北京:科学出版社,1984,343-359.
- [23] Wasson J T. Meteorites: Their Record of Early Solar System History [J]. New York: W H Freeman and Company. 1985,267.
- [24] 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[M],1973,1-65.
- [25] Hodge V F, Stallard M, Koide M and Goldberg E D. Determination of platinum and iridium in marine waters, sediments and organisms[J]. Analytical Chemistry, 1986,58:616-620.
- [26] 李胜荣,高振敏,陈南生. 试论铂族元素地球化学示踪体系[J]. 矿物岩石地球化学通讯,1994,1:36-37.
- [27] Crocket J H, et al. Gold, palladium and iridium in marine sediments. Geochimica et Cosmochimica et Cosmochimica Acta [J], 1973, 37(12):25-47.
- [28] Anders E and Grevesse N. Abundances of elements: Meteoritic and solar [J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1989, 55(1):197-214.
- [29] 张成江,李晓林. 峨眉山玄武岩的铂族元素地球化学特征. 岩石学报,1998,14(3):299-304.

Geochemical characteristics and genetic analysis of PGE in the upper Ordovician-lower Silurian black shale in Southern Sichuan

He Li^{1,2}, Song Chunyan^{1,2}, Liu Jianqing^{1,2}, He Ping¹

(1. Chengdu Center of China Geological Survey, Chengdu 610081; 2. Key Laboratory for Sedimentary Basin and Oil and Gas Resources, Ministry of Land and Resources, Chengdu 610081)

Abstract: Through the field geological survey data, X-ray diffraction, the main component and platinum group element test analysis, the mineralogical characteristics, main geochemical characteristics and platinum group element composition characteristics of the Wufeng-Longmaxi Formation shale in the Mabian area of southern Sichuan were studied. The results show that the average content of organic carbon TOC in the Wufeng-Longmaxi shale of the Changheyan Wufeng-Longmaxi Formation in Mabian, southern Sichuan is 2.47%; the mineral composition is mainly composed of quartz minerals and clay minerals. The average content of quartz minerals is 37.95%, and the average content of clay minerals is 40.2%; the average content of shale SiO₂ is 52.90%, the average content of Al₂O₃ is 11.47%; the total amount of platinum group elements is between 1.5-11.9 ng/g, the average value is 5.16 ng/g. The platinum group elements of the Wufeng-Longmaxi shale in the Mabian area of southern Sichuan are characterized by high content of Pt and Pd. The average content of Pd is 3.15 ng/g and the average content of Pt is 1.48 ng/g. The distribution model of platinum group element carbonaceous chondrites is Pt-Pd type, with Pd content about 2.12 times of Pt content. The organic-rich shale in the profile is more enriched in platinum group elements than the lean organic shale. The enrichment of platinum group elements may be related to biological activities; the clay mineral content is negatively correlated with the platinum group element content, and the platinum group elements are not in the adsorbed state Adsorbed on the surface of the particles, the increase of clay minerals actually diluted the content of platinum group elements. The platinum group elements of the Wufeng-Longmaxi Formation in Changheying, Mabian, southern Sichuan are not derived from extraterrestrial materials, but may come from the mantle, and they are obviously differentiated, and their enrichment is within the range of normal marine sediments.

Key words: Wufeng-Longmaxi Formation; PGE; Black shale; Chemical characteristics; Mabian area