

云南省中西部红色风化壳中铂族元素分布特征

刘英超¹⁾, 杨竹森²⁾, 田世洪²⁾, 于玉帅²⁾

1) 中国地质科学院地质研究所, 北京, 100037;

2) 中国地质科学院矿产资源研究所, 北京, 100037

内容提要:近年来,铂族元素以其广泛的地质活动环境受到越来越多的关注,人们对铂族元素的研究也从其在硫化物熔体、硅酸盐熔体和热液流体中的富集成矿行为逐渐延展到其在表生风化过程中的地球化学迁移行为。本文通过对我国云南省中西部潞西菲红、元谋朱布和弥渡金宝山 3 个具有铂族元素矿化的超基性岩体形成的红色风化壳研究发现,三地风化壳化学风化程度远不及世界上热带、亚热带地区的典型红土风化壳,但其红土化程度存在依次降低的次序。分别对三地风化壳铂族元素分析表明,随着风化壳红土化程度的增高,铂族元素富集程度也在增高,并且不同铂族元素在同一风化壳的不同位置也具有不同富集程度,表明伴随着红土化过程,铂族元素在地表风化壳中发生了迁移富集和分异作用。研究发现,低价铁离子对铂族元素络合物的还原作用和高价铁氧化物对铂族元素的吸附作用都对铂族元素的重新分配并富集具有重要意义;6 个铂族元素不同的地球化学行为导致了其在风化壳中的分异,其中, Rh 在红土化过程中的行为和铂族元素整体行为体现出高度一致性,因此 Rh 可以作为表生作用过程中铂族元素的标型元素; Au 和铂族元素在红色风化壳中的分布具有一定相似性,根据粘土型 Au 矿床的存在,推测也有红色粘土型铂族元素矿床的存在。

关键词:铂族元素;超基性岩;红色风化壳;地球化学行为;分布特征;云南

铂族元素(PGE)作为一组相关的亲硫、亲铁元素,包括钌(Ru)、铑(Rh)、钯(Pd)、锇(Os)、铱(Ir)和铂(Pt) 6 个元素,它们具有广泛的地质活动环境,并在不同地质环境中表现出不同的地球化学行为特征(Bolton et al., 1990; Mernagh et al., 1994; Fletcher et al., 1995; Gray et al., 1996; Stueben et al., 1999; Economou et al., 2000; Gunn et al., 2002; Cave et al., 2003; 苏尚国等, 2007)。由于铂族元素特殊的地球化学性质,其分配模式一般不会受到蚀变等地质作用的影响(Barnes et al., 1985),所以,铂族元素一直被广泛应用于基性—超基性岩的成因、演化及与其有关的成矿作用示踪研究上(如 Pašava et al., 2003, 2004)。但自 20 世纪 70 年代以来,铂族元素在表生风化过程中的地球化学行为开始引起人们的关注,国内外有关铂族元素在红土风化壳中地球化学行为的报道逐渐增多,例如, Ottemann 等(1967)发现在埃塞俄比亚西部,超基性岩上发育的红土覆盖层中有“铂块”产出,铂块中心有铬铁矿和风化残留的纯橄榄岩组成的核心,外围

被褐铁矿包裹,显示铂族元素的迁移和再沉淀; Bowles 等(1994)指出在塞拉里昂 Freetown 半岛上发育的红土层中,铂族元素主要富集于残积红土中,而表层土壤中仅有铂的富集,铂族元素矿物的粒度和形态明显不同于火成岩原岩中的铂族元素矿物,表明铂族元素在红土化过程中发生了溶解、迁移和再沉淀; Gray 等(1996)和 Gray(2001)都提出在西澳大利亚 Carnage 山的红土风化壳中,铂族元素含量向上逐渐增高,并在含粘土的硬壳带中最大值达 2000×10^{-9} ,且铂和钯分别趋向在赤铁矿和富铝针铁矿中富集,反映了红土化过程中铂在早期迁移富集,钯在后期迁移富集; Fletcher 等(1995)发现在加拿大的 Tulameen 超基性杂岩体附近渗出的地下水中,含有 0.4~0.8 ng/L 的铂,说明铂在地下水的淋滤过程中发生了溶解和带出;杨竹森等(2001)也报道在中国云南菲红超基性岩体上发育的红土风化壳为 Ru-Pt 富集型,明显不同于基岩的 Pt 富集型,证明红土化过程中铂族元素发生了分异。云南省地处扬子板块与印度板块之间的三江成矿带南段上,多

注:本文为国家自然科学基金项目(编号 40473015)资助成果。

收稿日期:2009-11-22;改回日期:2010-11-09;责任编辑:周健。

作者简介:刘英超,女,1982 年生。博士研究生,主要从事矿床学和矿床地球化学研究。Email:lychappy@126.com。

期次强烈的构造-岩浆活动使区内分布有众多的含铂族元素基性—超基性岩体,并蕴藏着丰富的铂族矿产资源。自西向东排列有保山、金平、宁蒗—弥渡、元谋—元江和马关—富宁 5 条基性—超基性岩带,出露岩体 580 多个,其中大部分位于中西部地区。到 20 世纪末,全省已查明硫化物型铜镍矿床(点)6 处,硫化物型铜镍铂钯矿床 8 处(邓家藩,1999),铂族金属资源量位居全国第二(李永球,1999)。云南中西部地区位于北纬 35°以南,地理和气候条件有利于红土化作用的发生,加之基性—超基性岩易于风化,所以在众多基性—超基性岩体上普遍发育红色风化壳,这为研究铂族元素在红色风化壳中的地球化学行为特征提供了便利条件,而对这些红色风化壳中铂族元素地球化学行为的研究对建立铂族元素表生地球化学行为模式具有重要意义。本文以云南省中西部地区具有铂族元素矿化的 3 个超基性岩体形成的红色风化壳——三江成矿带南段上的潞西菲红风化壳、扬子板块的元谋朱布风

化壳和弥渡金宝山风化壳为研究对象,对表生作用中铂族元素的地球化学行为进行了探讨。

1 地质、气候及风化壳特征

潞西菲红、元谋朱布和弥渡金宝山 3 个红色风化壳分别位于从云南省中部到西部不同地质单元中的超基性岩体顶部,SW—NE 向展布(图 1),因所处的地质和地理环境不同,三地红色风化壳的发育程度和地质特征存在一定差异。

菲红超基性岩体及红色风化壳位于三江南段潞西和遮放 2 个第四系断陷盆地间的分水岭上,龙陵—瑞丽大断裂东南侧,此地为热带季节性湿润气候,每年 5~10 月为雨季,其余为旱季,年降雨量 1653.4 mm,年平均气温 19.5℃(杨竹森等,2001)。菲红岩体侵位于白垩系砂砾岩中,长约 5000 m,宽约 200 m,呈北东向展布,由方辉橄榄岩和纯橄榄岩组成,岩石普遍发育强烈蛇纹石化,但矿物仍保留斜方辉石和橄榄石的外貌(杨竹森等,2001)。岩体普遍发育厚度较大

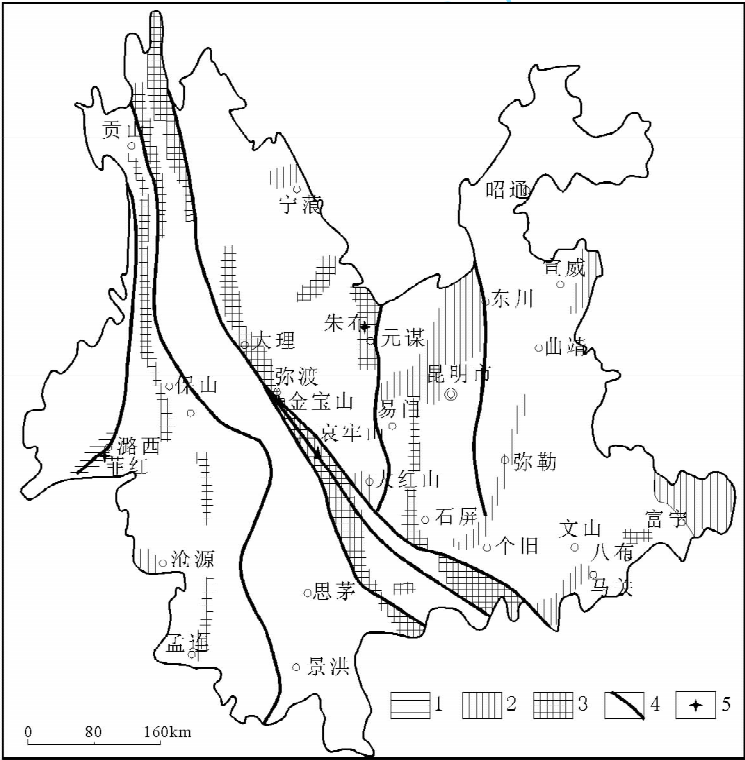


图 1 云南省基性—超基性岩带的分布及潞西菲红、元谋朱布和弥渡金宝山 3 个红色风化壳位置
(据云南省地质矿产局,1990 修改)

Fig. 1 Distribution of basic—ultrabasic rock belts and locations of regoliths of Feihong in Luxi, Zhubu in Yuanmou and Jinbaoshan in Midu, Yunnan Province (modified from Administration Bureau of Geology and Mining of Yunnan Province, 1990)

1—超基性岩带;2—基性岩带;3—基性—超基性岩带;4—深、大断裂带;5—风化壳剖面位置

1—Ultrabasic rock belts; 2—basic rock belts; 3—basic—ultrabasic rock belts; 4—major deep fracture zones; 5—locations of regoliths

风化壳,风化壳分带完整,由顶到底可分为红色表土带、红色粘土带、紫红色铁质粘土带、红色富铁质粘土带、杂色粘土带、黄褐色腐泥岩带、灰白色半风化基岩带和基岩带等 8 个带(表 1)。其中红色粘土带有较多石英,风化产物以绿泥石、针铁矿和磁赤铁矿为主,腐泥岩带还有较多蛇纹石和蒙皂石,半风化基岩带则主要由蒙皂石和蛇纹石组成。

朱布超基性岩体及红色风化壳位于云贵高原北部与青藏高原结合处的元谋断陷盆地内,地处北亚热带,降雨多集中在 9~11 月份,年降雨量 611 mm 左右,年平均气温 22℃ 左右,蒸发量大,干湿季分明(黄成敏等,2004)。岩体平面上为椭圆形,南北长 750 m,东西宽 400 m,垂直方向大于 580 m,呈不对称漏斗状不整合侵入在前震旦系苴林群云英片麻岩中,岩石主体为中—粗粒单辉橄榄岩,蛇纹石化发育,矿物主要为贵橄榄石和普通辉石(朱丹等,2007),锆石 U-Pb 年龄为 261 ± 2.0 Ma(Zhou et al.,2008)。岩体顶部发育风化壳,但厚度小,不完整,由于被第四纪冲沟切割,风化壳仅在较平的山顶

分布。根据野外观察,从顶到底朱布红色风化壳可分为红色钙质结核粘土带、浅红色钙质结核粘土带、灰白色钙质结核粘土带、深灰色腐泥岩带、灰黑色半风化基岩带和基岩带等 6 个带(表 1)。其中钙质粘土带和腐泥岩带主要由白云石、方解石、绿泥石和蛇纹石组成,并残留较多的基岩矿物角闪石,而半风化橄辉岩基岩带主要由绿泥石、蛇纹石和角闪石组成。

金宝山超基性岩侵入体位于扬子地台西南缘的哀牢山构造活动带内,为亚热带季风气候区,气候温和,无明显四季之分,干湿季分明,年平均气温 17.3℃,降雨量 824.4 mm。岩体呈似层状侵入于泥盆系金宝山组地层中,长 4760 m,宽 760~1260 m,厚 8~170 m,岩石类型单一,为单辉橄榄岩,主要造岩矿物为橄榄石和辉石,次为角闪石、黑云母和斜长石(马言胜等,2007),成岩年龄 259 Ma(陶琰等,2004)。工作区差异抬升强烈,地表河流下切,风化壳发育差,红色粘土不发育,从顶到底可分为浅红色坡积带、灰白色粘土带、灰绿色腐泥岩带、灰黑色半风化基岩带和基岩带等 5 个带(表 1)。腐泥岩带

表 1 云南省泸西菲红、元谋朱布和弥渡金宝山超基性岩体地表红色风化壳特征

Table 1 Characters of regolithes of Feihong in Luxi, Zhubu in Yuanmou and Jinbaoshan in Midu, Yunnan Province			
地点	厚度(m)	分带	描述
菲红	0.3	红色表土带	暗红色,含砂亚粘土,植物根系发育
	0.8	红色粘土带	红色,较纯粘土,性硬脆,干裂纹发育
	0.6	紫红色铁质粘土带	紫红色,较纯粘土,土质硬脆,含 10%~20%的铁质豆石
	0.7	红色富铁粘土带	铁锈红色,较纯粘土组成,见硅质小角砾
	0.15	杂色粘土带	灰白、浅黄、黄绿、橙红、红、紫红等呈斑块状分布,土质性粘,含灰黑色腐泥岩质小块,该带不稳定,局部不发育
	2.3	黄褐色腐泥岩带	黄褐色,保留已破碎成碎块的原岩的结构构造,但碎块均已风化成灰绿、灰黑色松散砂土,上部的腐泥岩质碎块间充填杂色粘土,下部的碎块间充填灰黄色为主的粘土
	6—	灰白色半风化基岩带 基岩带	灰白色,岩石破碎,碎块内部为新鲜基岩,仅外表有弱风化圈 蛇纹石化橄榄岩
朱布	0.4	红色钙质结核粘土带	红色粘土和钙质结核,红色粘土为含砾粘土,较松散,含有 10%~20%的蛇纹石质小角砾和粗砂;钙质结核呈葡萄状、瘤状等,直径一般 1~3 cm,含量约 20%
	0.65	浅红色钙质结核粘土带	浅红色含砾粘土和钙质结核,粘土中含有 20%~30%的基岩细砾,以蛇纹岩脉为主,少量腐泥状超基性岩;钙质结核呈姜块状,局部连成大块,含量约 30%
	0.55	灰白色钙质结核粘土带	灰白色粘土和钙质结核组成,含有 20%左右的超基性岩细砾和粗砂钙质胶结紧密
	2	深灰色腐泥岩带	深灰、灰绿色,保持超基性岩原岩外貌,大部分已风化成松散粘土,仅局部有半风化的硬块
	>30—	灰黑色半风化基岩带 基岩带	灰黑色,风化成小碎块状,碎块中部有较多的硬粒,大部分为辉石,蛇纹石细脉发育 黑色橄辉岩
金宝山	0.9	浅红色坡积带	浅红色粘土和砾石,砾石成分主要为三叠系及泥盆系地层中的砂岩,次为粉砂岩和少量板岩;砾间胶结物为浅红色含砂粘土,松散状
	0.56	灰白色粘土带	灰白色松散状粘土,上部含有腐泥岩化的超基性岩小团块,下部还含少量半风化的超基性岩小碎块
	0.76	灰绿色腐泥岩带	保留超基性岩结构构造,大部分已风化成松散的灰绿色粘土,只局部残留半风化灰黑色超基性岩块,带内发育白色粘土质团块,呈长条状,边界与腐泥岩过渡
	>0.8	灰黑色半风化基岩带	灰黑色,岩石风化成较松散的小碎块,碎块内部为弱风化的基岩,仍保留有大量的蛇纹石、黑云母等,碎块间有少量深灰色粘土,该带顶部有少量白色粘土质团块
	—	基岩带	黑色橄辉岩,发育蛇纹石细脉

主要由方解石、蛇纹石、蒙皂石及伊利石与蒙皂石混层矿物组成,并残留较多角闪石,半风化单辉橄榄岩基岩带则由蒙皂石、蛇纹石、方解石和角闪石组成。

2 样品采集、分析方法及分析结果

潞西菲红风化壳选择滇缅公路通过处人工揭露的剖面采样(图 2a),元谋朱布和弥渡金宝山则均选择地表出露较好的风化壳剖面采样(图 2b、c)。粘土样品自顶部向下连续刻槽取样,岩石样品取自半风化基岩带和基岩带,取样长度均详细记录。由于朱布地区在矿床开采过程中地表红色粘土带被大量剥离,所以该地区未采集到风化壳顶部样品。

样品中铂族元素含量的测试分析工作在国家地质实验测试中心完成,处理流程为:样品洗净烘干后分别粉碎至 200 目,待测样品与一定比例碳酸钠、硼酸钠、硼砂、玻璃粉、硫磺、面粉混合,倒入坩埚中,加入适量钨稀释剂在 1150℃ 高温炉内熔融 1 h,把熔体倒入铁模中冷却后取出镍扣,用 6 mol/L 盐酸溶解镍扣,Te 共沉淀,放置过夜,抽滤出不溶物,在封闭溶样器中用王水溶解滤渣,用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)测定 Os、Ir、Ru、Rh、Pt 和 Pd。Au 单独取样,王水分解,AAS 法(原子吸收法)测定。

三地风化壳不同分带中样品的铂族元素和 Au 的含量见表 2。

3 讨论

3.1 红土化程度

潞西菲红风化壳中的粘土以粘粒和砂粒为主,

其中砂粒中的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,且含量自上向下降低(杨竹森等, 2001),元谋朱布风化壳钙质结核粘土带和腐泥岩带以及弥渡金宝山腐泥岩带都有较多基岩残留矿物角闪石存在,这些都表明不管是菲红风化壳,还是朱布或金宝山风化壳都主要由超基性岩经原地红土化作用残积形成。

在矿物组成上,3 个红色风化壳的粘土带中除了针铁矿、磁赤铁矿和赤铁矿这 3 种矿物外,粘土矿物蛇纹石、蒙皂石和伊利石等并存,但高岭石、水铝石等高度风化矿物很少出现,这表明与世界上热带、亚热带区典型的红土风化壳(如 Gray et al., 1996)相比,云南中西部菲红、朱布和金宝山超基性岩体风化壳的化学风化作用都不彻底。但是根据野外观察、铂族元素测试分析结果发现(表 1,图 2,图 3),潞西菲红、元谋朱布和弥渡金宝山 3 个红色风化壳的红土化程度并不相同,其中菲红岩体表面风化壳红色粘土较厚,具有一定程度的红土化,朱布岩体表面风化壳含有钙质结核,淋滤程度低,仅有微弱的红土化,而金宝山岩体风化壳红色粘土不发育,红土化程度最低。

3.2 铂族元素在红色风化壳中的分布特征

三地风化壳的铂族元素分析结果(表 2)表明,铂族元素在潞西菲红超基性岩体红色风化壳中的腐泥岩带和粘土带中含量明显高于蛇纹石化基岩带和半风化基岩带中,相对富集了 1.41~3.71 倍,但铂

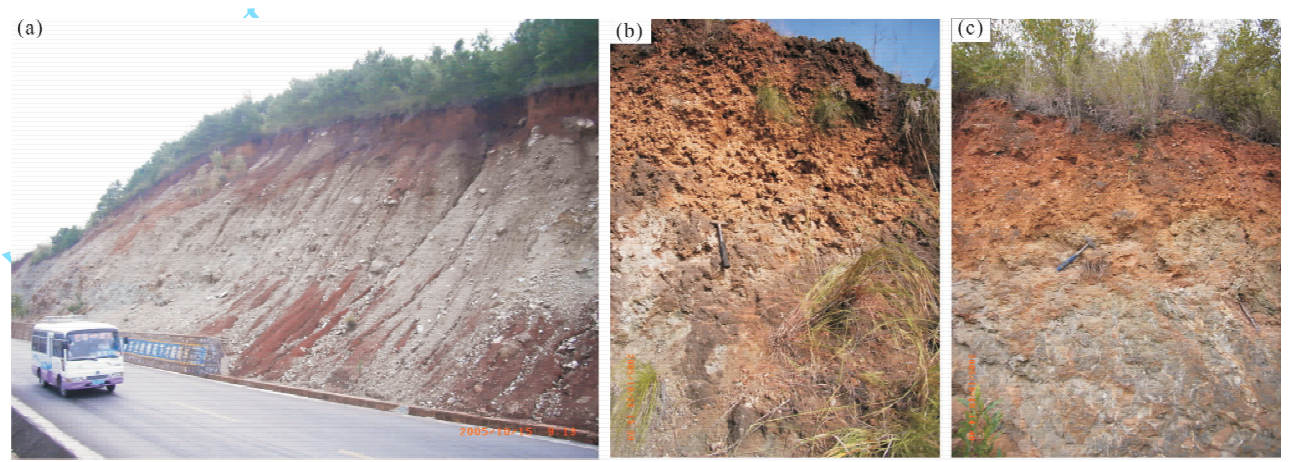


图 2 潞西菲红、元谋朱布和弥渡金宝山 3 个红色风化壳剖面整体特征

Fig. 2 Sections of regolithes on Feihong in Luxi, Zhubu in Yuanmou and Jinbaoshan in Midu

(a)—潞西菲红红色风化壳; (b)—元谋朱布红色风化壳; (c)—弥渡金宝山红色风化壳

(a)—Regolith on Feihong in Luxi; (b)—regolith on Zhubu in Yuanmou; (c)—regolith on Jinbaoshan in Midu

表 2 潞西非红、元谋朱布和弥渡金山三地红色风化壳铂族元素及金的含量(×10⁻⁹)

Table 2 PGE and Au contents (×10⁻⁹) in regoliths on Feihong in Luxi,Zhubu in Yuanmou and Jinbaoshan in Midu

地点	分带	样品号	样品特征	Os	Ru	Ir	Rh	Pt	Pd	Au	PGE	富集倍数
非红	红色表土带	FH05-1	红色粘土	10.67	15.6	9.24	2.32	10.69	6.41	5.4	54.92	1.98
	红色粘土带	FH05-2	红色粘土	9.27	15.5	8.32	2.32	10.3	6.59	4.2	52.3	1.89
		FH05-3	红色粘土	5.87	16.2	8.34	2.34	9.97	5.44	8	48.16	1.74
		FH05-4	红色粘土	8.92	16.0	8.07	2.26	9.73	5.75	5	50.73	1.83
		FH05-5	红色粘土	9.92	17.6	9.26	2.56	11.1	6.61	7.2	57.05	2.06
	紫红色铁质粘土带	FH05-6	红色粘土	8.67	15.3	7.61	2.14	9.66	8.71	3.9	52.09	1.88
		FH05-7	红色粘土	8.01	17.6	9.38	2.61	12	7.93	4.3	57.53	2.08
		FH05-8	红色粘土	10.30	19.0	9.89	2.84	12.8	7.5	3.8	62.33	2.25
	红色富铁粘土带	FH05-9	红色粘土	17.18	27.5	15.3	4.07	19.5	9.08	3	92.63	3.35
		FH05-10	红色粘土	15.86	28.3	16.1	4.11	20	10.9	4.7	95.27	3.44
		FH05-11	红色粘土	16.47	28.55	15.83	4.37	22.98	14.52	3.2	102.71	3.71
	杂色粘土带	FH05-12	杂色粘土	18.19	19.35	12.64	2.64	25.05	10.5	4.1	88.37	3.19
	黄褐色腐泥岩带	FH05-13	腐泥岩	12.16	15.33	8.56	1.92	8.86	8.88	1.8	55.7	2.01
		FH05-14	腐泥岩	9.58	10.6	6.76	1.43	6.64	4.34	2.4	39.35	1.42
		FH05-15	腐泥岩	7.13	11.3	6.69	1.69	9.1	3.13	2.3	39.04	1.41
		FH05-16	腐泥岩	17.79	10.32	6.81	1.39	6.58	2.45	4.9	45.33	1.64
	灰白色半风化基岩带	FH05-17	半风化基岩	5.08	7.39	4.37	1.08	5.73	4.14	2.8	27.79	27.69*
		FH05-18	蛇纹石化二辉橄榄岩	8.32	10.1	5.78	1.37	9.79	3.18	2.5	38.54	
		FH05-19	半风化基岩	3.27	8.47	5.15	1.34	7.92	4.99	4.7	31.14	
		FH05-20	半风化基岩	5.17	5.68	3.14	0.81	3.4	2.3	1	20.5	
	基岩带	FH05-21	蛇纹石化二辉橄榄岩	6.08	3.93	2.53	0.68	3.44	3.8	3.4	20.46	
朱布	红色钙质粘土带	Zb-4	红色钙质结构粘土	1.62	0.74	0.41	0.3	8.98	8.24	3.8	20.29	0.49
	浅红钙质粘土带	Zb-3	浅红色钙质结构粘土	2.32	1.25	0.62	0.42	11.4	13.9	5.7	29.91	0.72
	灰白钙质粘土带	Zb-2	灰白色钙质结构粘土	1.95	1.24	0.76	0.42	10.9	10.2	6.1	25.47	0.61
	深灰色腐泥岩带	Zb-1	腐泥岩	3.66	1.63	0.99	0.4	15.3	8.96	3.5	30.94	0.74
	灰黑色半风化基岩带	Zb-0	半风化超基性岩	3.78	1.15	0.78	0.28	9.9	4.29	5.2	20.18	41.80*
		Zb-(一1)	半风化超基性岩	3.55	1.29	0.76	0.41	17.5	23	11	46.51	
		Zb-(一2)	半风化超基性岩	4.73	5.63	1.83	0.41	16.7	7.81	9.4	37.11	
	基岩带	Zb-(一3)	橄辉岩	6.95	2.6	2.08	0.74	36.95	14.1	8.9	63.41	
金山	灰白色粘土带	JBS-6	灰白色粘土	15.26	6.31	21.85	14.7	229	242	23	529.11	1.57
		JBS-5	灰白色粘土	5.97	3.6	10.7	7.25	95.4	138	14	260.92	0.77
	灰绿色腐泥岩带	JBS-4	灰绿腐泥岩	10.85	4.18	13.21	8.68	134.5	179	23	350.42	1.04
	灰黑色半风化基岩	JBS-3	半风化超基性岩	8.16	3.91	9.7	6.88	75	97.7	11	201.35	336.94*
		JBS-2	半风化超基性岩	3.02	1.94	7.06	5.59	71.5	113.5	38	202.61	
	基岩带	JBS-1	单辉橄榄岩	13.50	9.76	25.6	18	152	388	21	606.86	

注：* 基岩中 PGE 的平均含量(×10⁻⁹)；富集倍数=样品中 PGE 总含量/基岩中 PGE 平均含量。

族元素在元谋朱布和弥渡金山两个红色风化壳中腐泥岩带和粘土带中的含量相对橄辉岩等基岩带中的富集程度却并未如此明显,其中朱布风化壳腐泥岩带和粘土带中铂族元素的含量是基岩带中的0.49~0.74 倍(由于样品中缺少风化壳顶部红土化程度最高的部分,所以可能粘土带中真实的铂族元素含量尚未被完整展现出来),金山是 0.77~1.57 倍。三地风化壳中铂族元素呈现出的不同富集程度,代表了铂族元素在红土化过程中出现的迁移富集过程:3 个红色风化壳中,金山风化壳红土化程度最低,朱布风化壳稍高,菲红风化壳则代表了红土化程度相对更高的阶段,由以上数据分析(图 3)可见,当红土化程度较低时(如金山风化壳和朱布风化

壳),风化壳中粘土带和腐泥岩带与基岩带中铂族元素含量相近或略增高,随着红土化程度增强(如菲红风化壳),风化壳中红色粘土带和腐泥岩带相对基岩带中铂族元素含量明显增高,即风化壳的红土化程度增高导致铂族元素发生的迁移富集程度增强。

从铂族元素在红色风化壳剖面图(图 3)中的分布情况来看,在菲红红色风化壳中(图 3a),自风化壳顶部的表土带向下,铂族元素含量缓慢增高,到铁质粘土带突然增大,持续到杂色粘土带底部达到最大值,再向下到腐泥岩带,铂族元素含量又迅速降低。在朱布红色风化壳剖面中(图 3b),铂族元素含量的变化比较微弱,但总体看来从风化壳顶部的红色钙质结核粘土带到深灰色腐泥岩带,铂族元素含

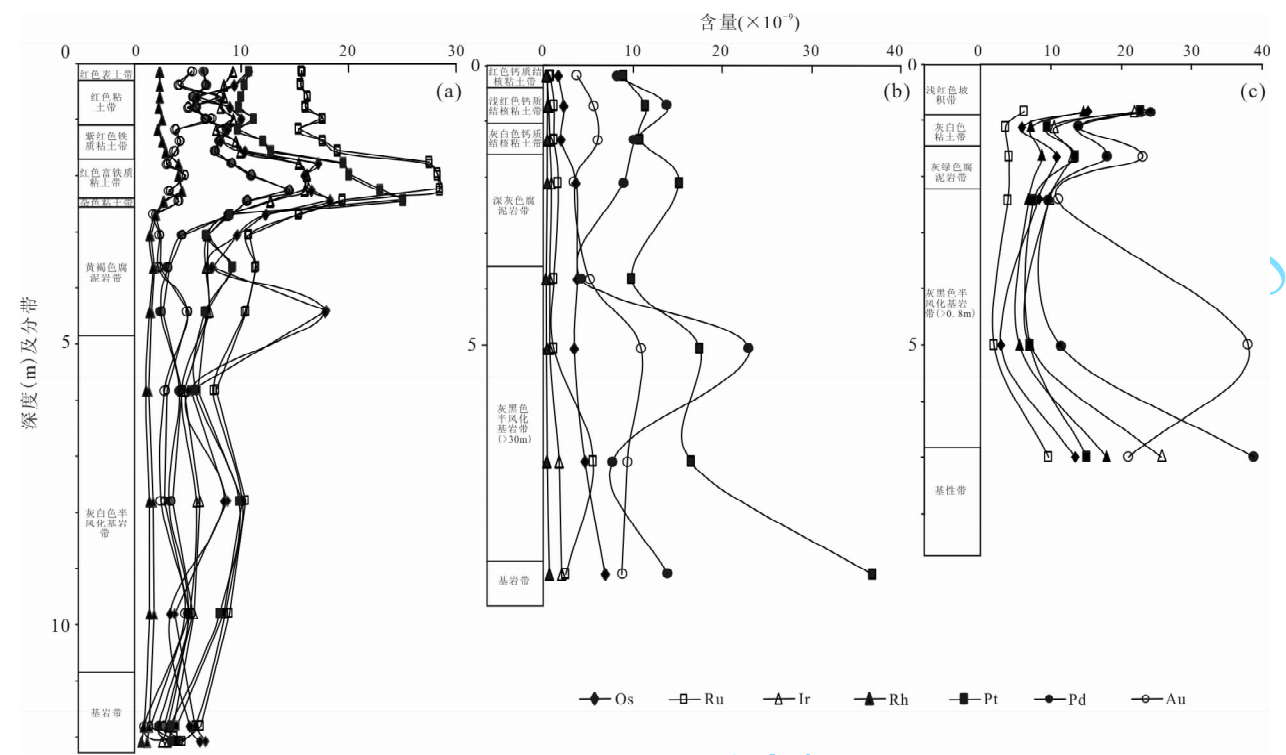


图 3 潞西菲红、元谋朱布和弥渡金山 3 个红色风化壳剖面及铂族元素含量
Fig. 3 Diagrams showing the regolith profiles and distributions of PGE on Feihong in Luxi,
Zhubu in Yuanmou and Jinbaoshan in Midu
(a) —潞西菲红红色风化壳; (b) —元谋朱布红色风化壳; (c) —弥渡金山红色风化壳 (Pd 和 Pt 分别为真实含量的 1/10)
(a) —Regolith on Feihong in Luxi; (b) —regolith on Zhubu in Yuanmou;
(c) —regolith on Jinbaoshan in Midu (with one tenth of the real contents of Pd and Pt)

量呈现一个略微降低的趋势。在金山风化壳剖面中(图 3c),铂族元素在从红色坡积带向灰白色粘土带含量降低,但是在粘土带底部,灰绿色腐泥岩带顶部陡然增大,而后向下到腐泥岩带和半风化基岩带含量又迅速降低,和菲红红色风化壳相对应位置的铂族元素变化呈现相同的趋势。铂族元素在红色风

化壳中的这种分布特征说明,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(Wood et al., 1989; van Middlesworth et al., 1999),铂族元素在常温常压下可与 Cl^- 、 OH^- 和 S 等络合,其中酸性条件下主要呈氯的络合物形式,碱性条件下主要呈羟基和硫代硫酸根的络合物形式,

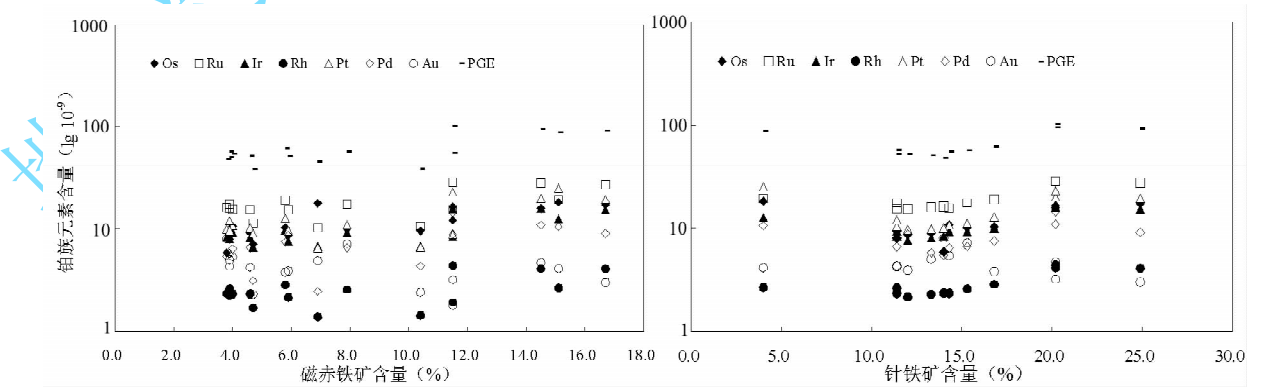


图 4 潞西菲红红色风化壳中铂族元素及金含量与磁赤铁矿和针铁矿含量[●]的相关性
Fig. 4 Diagrams showing the relationships between PGE, Au contents and maghemite, goethite contents[●]
in the red regolith on Feihong in Luxi

近中性条件下主要呈氯-羟基的复杂络合物形式。而在 3 个红色风化壳的粘土带中都并存绿泥石和蒙脱石,这反映在三地红土化过程中,地下水都曾经在中碱性和弱酸性间发生变化(高帮飞等,2006),所以虽然伴随着红土化过程,铂族元素在风化壳中发生迁移富集,但是同时风化壳顶部的铂族元素也会伴随着物理条件的变化而发生活化,以络合物的形式向下迁移,到达铁质粘土带底部,腐泥岩带顶部后再次沉淀,使铂族元素发生重新分配。

在非红风化壳中,铂族元素含量和针铁矿、磁赤铁矿均呈现出非线性正相关关系(图 4),表明在表生作用过程中,含铁矿物对铂族元素具有一定的富集效应,其中相对于磁赤铁矿,针铁矿的富集效应更强(图 4)。铂族元素和 Au 的地球化学行为具有一定的相似性,因为在表生作用过程中,铁氧化物表面可大量吸附金络合物(Schoonen et al., 1992),所以推测磁赤铁矿对铂族元素的富集作用也可能是由于这种吸附作用引起的。此外,向下迁移的铂族元素络合物,遇到含铁矿物结晶时可被还原为单质,同时 Fe^{2+} 被氧化成高价氧化物,由于铁的氧化物对铂族元素的吸附性,使还原的铂族元素被吸附而再次沉淀,这也和铂族元素在含有大量磁赤铁矿和针铁矿的粘土带富集这一现象相吻合(图 3)。由于针铁矿对铂族元素的富集作用为先还原后吸附,所以相对于磁赤铁矿表现出更高的富集效应。

3.3 铂族元素在红色风化壳中的地球化学行为

在红土化过程中,铂族各元素表现出了不同的地球化学行为特征。从 PGE 相对原岩的标准化图解上(图 5)可以看出,从金宝山红色风化壳经朱布红色风化壳到非红红色风化壳,随着红土化程度的增强,铂族各元素出现不同特征。在最初的红土化阶段(金宝山红色风化壳),铂族各元素在风化壳中含量相对基岩带较低,但 Pd 已表现出了迁移富集的趋势。随着红土化程度的增强(朱布红色风化壳),各个铂族元素都开始逐渐向粘土带迁移,其中 Pt 在 6 个元素中表现出了最大的富集程度,相反,风化壳早期相对富集的 Pd 却不再具有突出的富集样式。红土化程度继续增强(非红红色风化壳),各铂族元素都表现出很强的富集性,其中 Ru、Rh 和 Ir 富集程度最高, Pd 次之, Os 和 Pt 最弱。各元素在红土化不同阶段的风化壳中富集程度的差异,表明 6 个铂族元素在发生富集的同时发生了分异,而这种分异和不同铂族元素在红土化过程中不同的地球化学行为是

Eh 值和弱酸—弱碱性条件下以 RuO_4^{2-} 的形式进入溶液,随 Ph 的降低,又会以 RuO_2 和单质 Ru 形式沉淀(Brookins, 1987),所以在非红红色风化壳中, 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从而大量富集于铁质粘土带底部。Pd 和 Pt 在弱酸—弱碱条件下均可与 Cl^- 和 OH^- 络合,其中 Pd 更易与 Cl^- 络合(Brookins, 1987),金宝山红色风化壳粘土带分析表明,其粘土矿物中有 1/3 为蒙脱石^①,指示弱酸性环境(高帮飞等, 2006),所以在金宝山风化壳中, Pd 最早表现出了迁移富集的趋势;朱布红色风化壳粘土带中绿泥石含量达到粘土矿物的 1/3 到 2/3^②,指示弱碱性环境(高帮飞等, 2006),所以在朱布风化壳中, Pd 的富集程度相对较低, Pt 却展现出了较强的富集形式。Rh 和 Ir 均可与 Cl^- 形成稳定的络合物,发生较长距离迁移(Brookins, 1987),所以在非红红色风化壳中,二者具相似富集程度。由以上分析可以看出,虽然总体来说铂族 6 个元素在红色风化壳中具有相似的地球化学行为,但仍然存在一定差异。

本次研究中发现 Rh 在红土化过程中的地球化学行为是非常值得重视的,因为在风化壳红土化程度的不同阶段, Rh 在铂族元素中的相对含量基本都保持不变(图 6),表现出了和铂族元素整体活动性的高度一致(图 7),因此可以将 Rh 作为铂族元素整体活动性的一个标型元素,即在讨论铂族元素的表生地球化学行为时,可由 Rh 的变化粗略代表。

Au 在红色风化壳中的行为和铂族元素有一定的相似性,也出现随着红土化程度的增高逐渐富集的形式(图 3),但是相对铂族元素, Au 的富集程度较低,且针铁矿、磁赤铁矿等含铁矿物对 Au 的富集效应也不是很明显(图 4),所以推测相对于铂族元素, Au 的表生富集作用其实是更难发生的。目前红色粘土型 Au 矿已成为 Au 矿的一个重要类型,红色粘土型 PGE 矿却鲜有人提及,但是对比红色风化壳中两种元素的富集趋势不难推测,自然界中很有可能存在红色粘土型 PGE 矿床的存在。

4 结论

(1)与世界上热带、亚热带地区典型的红土风化壳相比,云南中西部潞西非红、元谋朱布和弥渡金宝山 3 个超基性岩红色风化壳的化学风化作用都不彻底,其红土化程度顺序依次为:非红红色风化壳>朱布红色风化壳>金宝山红色风化壳。

(2)风化壳中随红土化程度的增高铂族各元素发生迁移富集和位置的重新分配,其中低价铁离子

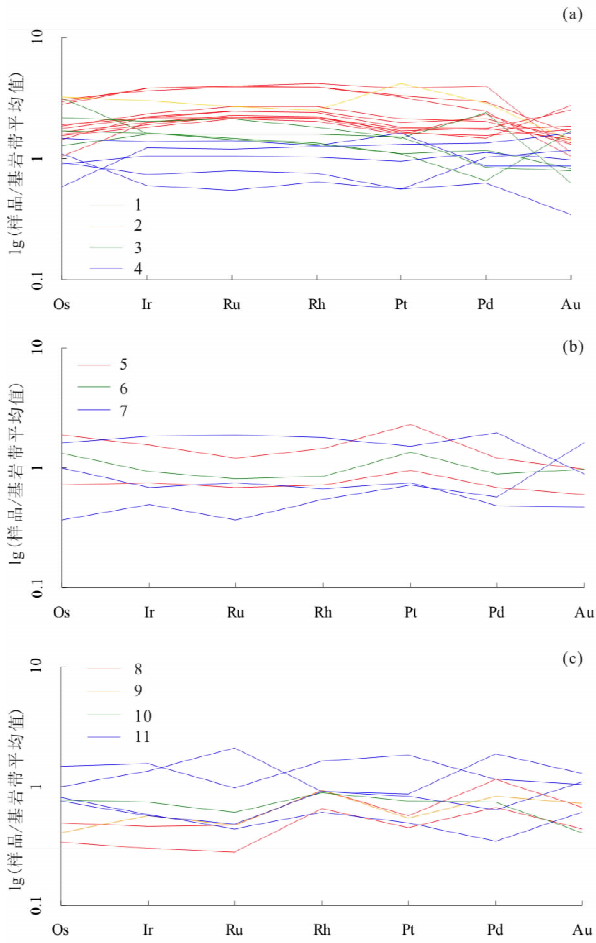


图 5 路西菲红(a)、元谋朱布(b)和弥渡金山(c)三地风化壳铂族元素相对原岩标准化图解

Fig. 5 Original rock-normalized PGE patterns of the regoliths on Feihong in Luxi (a), Zhubu in Yuanmou (b) and Jinbaoshan in Midu (c)

1—菲红红色粘土带;2—菲红杂色粘土带;3—菲红腐泥岩带;4—菲红半风化及未风化基岩带;5—朱布灰白色粘土带;6—朱布灰绿色腐泥岩带;7—朱布半风化及未风化基岩带;8—金山红色钙质粘土带;9—金山灰白色钙质粘土带;10—金山腐泥岩带;11—金山半风化及未风化基岩带

1—Red clay belt in Feihong; 2—motley clay belt in Feihong; 3—sapropelite belt in Feihong; 4—uncompleted weathering bedrock and bedrock belts in Feihong; 5—hoar clay belt in Zhubu; 6—celadon sapropelite belt in Zhubu; 7—uncompleted weathering bedrock and bedrock belts in Zhubu; 8—red calcareous clay belt in Jinbaoshan; 9—hoar calcareous clay belt in Jinbaoshan; 10—sapropelite belt in Jinbaoshan; 11—uncompleted weathering bedrock and bedrock belts in Jinbaoshan

对铂族元素络合物的还原、高价铁的氧化物对铂族元素的吸附作用在这个过程中发挥了重大作用。

(3)由于铂族 6 个元素在表生作用过程中具有

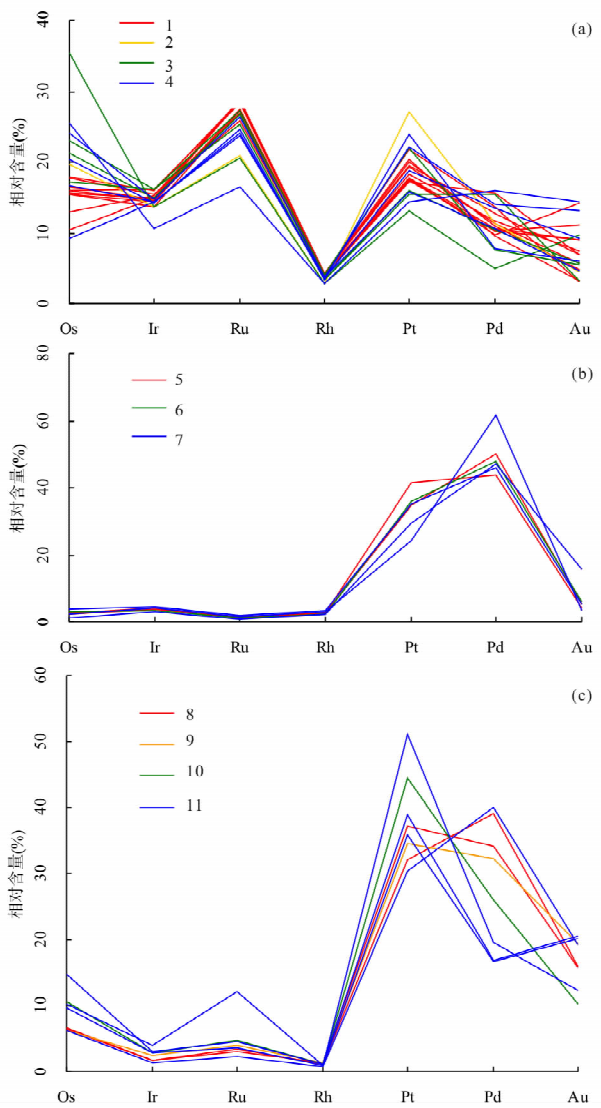


图 6 路西菲红(a)、元谋朱布(b)和弥渡金山(c)三地风化壳铂族元素相对含量图解

Fig. 6 The relative distribution patterns of the PGE in the regoliths on Feihong in Luxi (a), Zhubu in Yuanmou (b) and Jinbaoshan in Midu (c)

1—菲红红色粘土带;2—菲红杂色粘土带;3—菲红腐泥岩带;4—菲红半风化及未风化基岩带;5—朱布灰白色粘土带;6—朱布灰绿色腐泥岩带;7—朱布半风化及未风化基岩带;8—金山红色钙质粘土带;9—金山灰白色钙质粘土带;10—金山腐泥岩带;11—金山半风化及未风化基岩带

1—Red clay belt in Feihong; 2—motley clay belt in Feihong; 3—sapropelite belt in Feihong; 4—uncompleted weathering bedrock and bedrock belts in Feihong; 5—hoar clay belt in Zhubu; 6—celadon sapropelite belt in Zhubu; 7—uncompleted weathering bedrock and bedrock belts in Zhubu; 8—red calcareous clay belt in Jinbaoshan; 9—hoar calcareous clay belt in Jinbaoshan; 10—sapropelite belt in Jinbaoshan; 11—uncompleted weathering bedrock and bedrock belts in Jinbaoshan

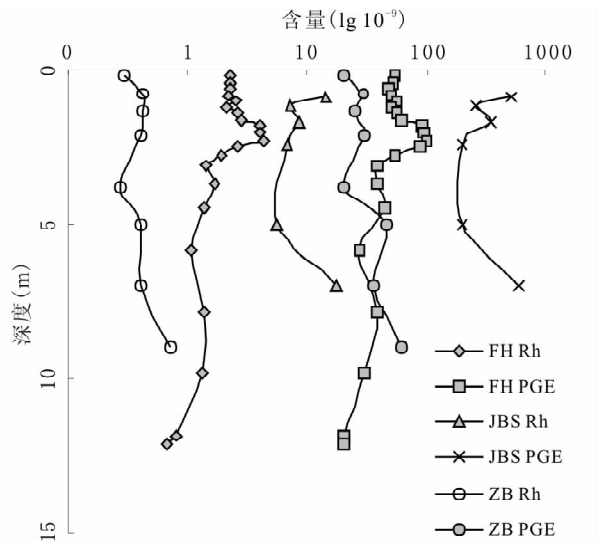


图 7 潞西菲红、元谋朱布和弥渡金宝山三地红色风化壳中铂族元素总量(PGE)和 Rh 含量相对深度变化图
Fig. 7 The relationships between depths and Ph contents and the total contents of PGE in regoliths on Feihong in Luxi, Zhubu in Yuanmou and Jinbaoshan in Midue
FH—菲红; ZB—朱布; JBS—金宝山
FH—Feihong, ZB—Zhubu, JBS—Jinbaoshan

不同的地球化学行为而导致它们在风化壳中发生分异,最终在红土化程度较高的风化壳中,各元素呈现不同的富集程度,其中 Ru, Rh 和 Ir 最为富集, Pd 次之, Os 和 Pt 较差。

(4) Rh 在红土化过程中的行为和铂族 6 个元素的总体行为具有高度一致性,在研究红土化过程中铂族元素地球化学行为时可用 Rh 粗略代替。

(5) 铂族元素和 Au 在表生作用中的地球化学行为具有一定相似性,但铂族元素相对 Au 在风化壳中富集程度更高,根据粘土型 Au 矿的存在,推测可能也有红色粘土型 PGE 矿床的存在。

致谢:在稿件完成过程中,审稿专家和编辑同志阅读了全文并提出了宝贵意见,在此一并表示感谢。

注 释

① 杨竹森. 2007. 自然科学基金项目《红土化过程中铂族元素迁移富集及成矿可能性研究》结题报告.

参 考 文 献

邓家藩. 1999. 云南硫化物型铜镍和铂族矿床. 云南地质, 18(1): 22~25.
高帮飞, 王庆飞, 刘琰, 徐浩. 2006. 中国南方红土型金成矿系列研究综述. 地质与勘探, 42(3): 1~7.
黄成敏, 王成善, 何毓蓉, 杨忠. 2004. 元谋盆地古红土的土壤发生学

特征及古环境意义. 土壤通报, 35(3): 251~256.
李永球. 1999. 广西与邻省矿产资源互补性研究. 广西科学院学报, 15(1): 37~41.
马言胜, 陶琰, 钟宏, 王兴阵. 2007. 云南金宝山含铂钨超镁铁质侵入体中铬铁矿的成因研究. 矿物学报, 27(3): 342~350.
苏尚国, 沈存利, 邓晋福, 汤中立, 耿科. 2007. 铂族元素的地球化学行为及全球主要铂族金属矿床类型. 现代地质, 21(2): 361~370.
陶琰, 高振敏, 罗泰义, 祁敬东. 2004. 金宝山岩体铂族元素特征及成因意义. 矿物岩石地球化学通报, 23(1): 28~31.
杨竹森, 高振敏, 罗泰义, 陶琰, 李红阳, 饶文波. 2001. 滇西非红超基性岩风化壳铂族元素地球化学行为. 矿物学报, 21(4): 625~630.
云南省地质矿产局. 1990. 云南省区域地质志. 北京: 地质出版社, 315.
朱丹, 徐义刚, 宋谢炎, 罗泰义, 陶琰, 黄智龙, 朱成明, 蔡恩照, 凌荣祥. 2007. 峨眉山玄武岩的输送通道: 云南元谋朱布岩体. 矿物岩石地球化学通报, 26(21): 46~48.
Barnes S J, Naldrett A J, Gorton M P. 1985. The origin of the fractionation of platinum-group elements in terrestrial magmas. Chemical Geology, 53(3~4): 303~323.
Bolton B R, Keays R R. 1990. Platinum abundance in ferromanganese crusts and nodules from the SW Pacific and Southern Oceans. AAPG Bulletin, 74(6): 961.
Bowles J F W, Gize A P, Cowden A. 1994. The mobility of the platinum-group elements in the soils of the Freetown Peninsula, Sierra Leone. The Canadian Mineralogist, 32(4): 957~967.
Brookins D G. 1987. Platinoid element Eh-pH diagrams (25°C, 1 bar) in the systems M-O-H-S with geochemical applications. Chemical Geology, 64(1~2): 17~24.
Cave R R, Ravizza G E, German C R, Thomson J, Nesbitt R W. 2003. Deposition of osmium and other platinum-group elements beneath the ultramafic-hosted Rainbow hydrothermal plume. Earth and Planetary Science Letters, 210(1~2): 65~79.
Economou E M, Eliopoulos D G. 2000. Palladium, platinum and gold concentration in porphyry copper systems of Greece and their genetic significance. Ore Geology Reviews, 16(1~2): 59~70.
Fletcher W K, Cook S J, Hall G E M, Scagel R K, Dunn C E. 1995. Enrichment of platinum and associated elements in organic seepage soils of the Tulameen ultramafic complex, southern British Columbia. Journal of Geochemical Exploration, 54(1): 39~47.
Gray D J, Schorin K H, Butt C R M. 1996. Mineral associations of platinum and palladium in lateritic regolith, Ora Banda Sill, Western Australia. Journal of Geochemical Exploration, 57(1~3): 245~255.
Gray D J. 2001. The selective extraction of platinum and palladium from soils and regolith materials from Mt. Carnage and Ora Banda. In: Butt C R M, Williams P A, Gray D J, et al., eds. Geochemical Exploration for Platinum Group Elements in Weathered Terrain. Australia: Wembley, 1~49.
Gunn A G, Styles M T. 2002. Platinum-group element occurrences in Britain: magmatic, hydrothermal and supergene. Applied Earth Science: IMM Transactions section B, 111(1): 2~14.
Mernagh T P, Heinrich C A, Leckie J F, Carville D P, Gilbert D J, Valenta R K, Wyborn L A I. 1994. Chemistry of low-temperature hydrothermal gold, platinum, and palladium (± uranium) mineralization at Coronation Hill, northern

Territory, Australia. *Economic Geology*, 89(5): 1053~1073.

van Middlesworth J M, Wood S A. 1999. The stability of palladium (II) hydroxide and hydroxyl-chloride complexes: an experimental solubility study at 25 ~ 85 °C and 1 bar. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63 (11~12): 1751~1765.

Ottemann J, Augustithis S S. 1967. Geochemistry and origin of " platinum-nuggets" in lateritic covers from ultrabasic rocks and birbrites of W. Ethiopia. *Mineralium Deposita*, 1(4): 269 ~ 277.

Pašava J, Barnes S J, Vymazalová A. 2003. The use of mantle normalization and metal ratios in the identification of the sources of platinum-group elements in various metal-rich black shales. *Mineralium Deposita*, 38(6): 775~783.

Pašava J, Vymazalová A, Petersen S, Herzig P. 2004. PGE distribution in massive sulfides from the PACMANUS hydrothermal field, eastern Manus basin, Papua New Guinea; implications for PGE enrichment in some ancient volcanogenic massive sulfide deposits. *Mineralium Deposita*, 39(7): 784 ~ 792.

Schoonen M A A, Fisher N S, Wente M. 1992. Gold sorption onto pyrite and goethite: a radiotracer study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(5): 1801~1814.

Stueben D, Glasby G P, Eckhardt J D, Berner Z, Mountain B W, Usui A. 1999. Enrichments of platinum-group elements in hydrogenous, diagenetic and hydrothermal marine manganese and iron deposits. *Exploration and Mining Geology*, 8(3~4): 233~250.

Wood S A, Mountain B W, Fenlon B J. 1989. Thermodynamic constraints on the solubility of platinum and palladium in hydrothermal solutions; reassessment of hydroxide, disulfide, and ammonia complexing. *Economic Geology*, 84(7): 2020 ~ 2028.

Zhou M F, Arndt N T, Malpas J, Wang C Y, Kennedy A K. 2008. Two magma series and associated ore deposit types in the Permian Emeishan large igneous province, SW China. *Lithos*, 103(3~4): 352~368.

Geochemical Characters of Platinum Group Elements of the Regoliths in the Midwest of Yunnan Province

LIU Yingchao¹⁾, YANG Zhusen²⁾, TIAN Shihong²⁾, YU Yushuai²⁾

1) Institute of Geology, CAGS, Beijing, 100037;
2) Institute of Mineral Resources, CAGS, Beijing, 100037

Abstract

Platinum Group Elements (PGE) has been received increasing attention due to their extensive existence in various geological environments. Based on the investigation in three red regolith profiles which are developed over the bedrocks of ultrabasic complexes in Feihong, Zhubu and Jinbaoshan regions of midwestern Yunnan Province, it is found that the lateritization degree of the three regolith regions are far weaker than those of the typical regoliths in other places such as tropic and subtropic areas, and the intensity shows decreasing trend from Feihong, Zhubu and Jinbaoshan. PGE geochemical analysis shows that with increasing of lateritization, the concentration degree of the PGE is higher. And PGEs have different values at different positions even in the same regolith, indicating that PGEs migrated, enriched and differentiated in the regoliths in company with the process of lateritization. Our study found that Fe^{2+} is of great importance to the reduction of PGE complex and that the sorption of Fe^{3+} oxide to PGEs also has great impact on the redistribution and enrichment of PGEs. Different geochemical features of six elements in PGEs result in the differentiation in red regoliths, and Rh shows highly consistent with the overall performance of PGEs during the lateralization. Therefore, Rh can be used as typical element of PGEs in epigenesis. Au and PGEs have similar distribution characters in red regoliths, and based on the occurrence of red clay type Au deposit, it can be inferred that there must be some red clay PGE deposits in the world.

Key words: platinum group elements; ultrabasic rocks; red regolith; geochemical behavior; distribution characters; Yunnan Province