第14卷 第2期
1994年6月

矿 物 学 报
ACTA MINERALOGICA SINICA

Vol. 14, No. 2
Jun., 1994

157-163

中国铬铁矿的铂族元素分布特征*

P578.8

周美付
(Centre of Marine Geology, Dalhousie University, Halifax, Canada)

白文吉
(中国地质科学院地质研究所 北京 100037)

A

提 要 用NiS溶解和Te沉淀方法富集铂族元素(PGE),制成镍扣,再溶解于浓HCl中,使PGE和Te一起沉淀。制备的样品溶液在ELAN-5000型电感耦合等离子质谱仪(ICP-MS)上分析PGE。中国铬铁矿矿石,包括蛇绿岩套中的豆荚状铬铁矿床、非层状侵入体铬铁矿,计13个矿床(化)样品,其PGE模式表明,主要呈Ru正异常模式,个别不同模式是由母岩不同以及铂族元素矿化叠加引起的。铬铁矿的PGE模式不取决于铬铁矿的化学成分,而取决于其母岩性质以及形成温度和铂族元素的熔点。

键 词 PGE 球粒陨石模式 中国

铂族元素(PGE)地球化学,不但对研究地幔岩石和演化有一定意义,而且对研究铬铁矿也有一定价值。蛇绿岩型(豆荚状)铬铁矿,如希腊(Auge, 1985; Economous, 1986)、纽芬兰[1](Page等, 1984)、塞浦路斯[2]、阿曼(Page等, 1982a)、北极乌拉尔地区(Page等, 1983)、土耳其(Page等, 1984)以及巴基斯坦[3]都曾进行过铂族元素研究。此外对斯蒂尔沃特(Stillwater)和布什维尔德(Bushveld)(Page等, 1982b; Mclaren等, 1982)层状侵入镁铁-超镁铁杂岩体的铬铁矿的PGE也进行过较详细的研究。

本文报道了中国几个重要蛇绿岩型铬铁矿的PGE及分布在燕山太古界中镁铁-超镁铁侵入体中铬铁矿的PGE,并讨论其球粒陨石标准化模式和成因。

1 样品及分析技术

本次研究应用的铬铁矿石取自中国具有开采意义的不同矿床,代表性样品20个,样品产地和地质情况列入表1中。

大样经过粉碎细磨后分成小样,做到矿物均匀分布。细磨样品的PGE和Au用NiS溶解和Te共同沉淀方法[4]富集。试样用铬铁矿石细粉(7g)、镍(9.6g)、硫(6.0g)、钠碳酸盐(18g)、锂四硼酸盐(36g)以及氧化硅(15g)制备成熔解混合物,做成一种NiS纽扣。与处理一般样品的区别为:①用锂四硼酸盐代替钠硼酸盐;②熔矿样温度从1000℃提高到1500℃;③熔矿时间延长至2h。然后将镍扣溶解在100ml的浓HCl中,这时PGE和Au、Te一起富集沉淀(Eryer等, 1978)。用离心机取出Te沉淀物,溶解在5ml浓HNO_3中,再用5ml的HCl和90ml的H_2O冲淡。这样制备的样品溶液同内部标样一起做PGE和Au的分析。

ISSN 1000-4734 1992年10月收稿 1993年4月改回
* 地质矿产部华北铂矿找矿方向项目的部分成果

表 1 铬铁矿的地质概况

Table 1. Geological occurrence of chromitites

矿床类型	样品号	产 地	时 代	地质位置	矿 石 类 型	化学成分
蛇绿岩带内豆荚状矿床	G1-2	玉石沟	Z-O	祁连山	稠密浸染矿石	高 Cr
	G1-3	玉石沟	Z-O	祁连山	块状矿石	高 Cr
	XS-2	萨尔托海	C-D	准噶尔山	块状矿石	高 Al
	N1-2	索伦山	C	内蒙古	条带状矿石	高 Cr
	N1-3	索伦山	C	内蒙古	豆状矿石	高 Cr
	N11-2	贺根山	D	内蒙古	豆状矿石	高 Al
	XL-1	罗布莎	K	雅鲁藏布江	豆状矿石	高 Cr
	XL-5	罗布莎	K	雅鲁藏布江	豆状矿石	高 Cr
	XD-1	东巧	J	藏北	条带状矿石	高 Cr
	XD-2	东巧	J	藏北	条带状矿石	高 Cr
	GD	大道尔吉	Z-O	祁连山	块状矿石	高 Cr
克拉通内侵入体矿床	KG-1	高夺台	Pt	燕山	浸染状矿石	高 Fe
	KP-1	平顶山	Ar	燕山	浸染状矿石	高 Fe
	KM-3	毛家厂	Ar	燕山	环状矿石	高 Fe
	KZ-2	珠岭	Ar	燕山	块状矿石	高 Fe
	KZ-3	珠岭	Ar	燕山	条带状矿石	高 Fe
	KZ-6	珠岭	Ar	燕山	环状矿石	高 Fe
	KF-1	放马峪	Ar	燕山	条带状矿石	高 Fe
	L-2	建平	Ar	辽西	浸染状矿石	高 Fe
	ST	铜峪	Ar	燕山	浸染状矿石	高 Fe

分析工作是周美付在加拿大 Saskatchewan 大学的 ELAN-5000 型电感耦合等离子质谱仪（ICP-MS）上进行的。分析误差范围：Ru、Rh<10%，Ir<15%，Pd、Os、Pt<30%。分析全程序无效界限：Ru、Rh 为 0.5ng，Ir、Pt 2.0ng，Pd 3.0ng，Au 10ng，而 Os 低于测试界限。PGE 无效界限同样品 PGE 含量相比较小。

2 铬铁矿样品的地质背景

2.1 蛇绿岩豆荚状铬铁矿

在雅鲁藏布江—象泉河蛇绿岩带的罗布莎蛇绿岩块中，已知豆荚状铬铁矿床的矿石储量约 500 万吨。矿体为扁豆状和似脉状成群分布于方辉橄榄岩相中。在藏北班公湖—怒江蛇绿岩带内东巧岩体的方辉橄榄岩相内赋存约 50 万吨豆荚状铬铁矿矿石。准噶尔山脉西部的萨尔托海豆荚状铬铁矿产在西准噶尔蛇绿岩带内，铬铁矿石储量约为 250 万吨，矿体成群赋存于方辉橄榄岩相内。在内蒙古—大兴安岭蛇绿岩带内的贺根山蛇绿岩块内，铬铁矿体分布于方辉橄榄岩相内，矿石储量约 100 万吨。位于中蒙边界的索伦山蛇绿岩的方辉橄榄岩相内，赋存数十万吨铬铁矿石。祁连山蛇绿岩带内的玉石沟岩块，其纯橄岩相和方辉橄榄岩相都赋存一定规模的矿床和矿化。大道尔吉铬铁矿所赋存的蛇绿岩块位于南祁连蛇绿岩带内，铬铁矿

产于具堆积特点的纯橄岩相内，矿石的储量约 100 万吨。白文吉（1986）、王恒升等（1983）都曾描述过上述蛇绿岩带的形成时代和特点以及铬铁矿床的特征。中国豆荚状铬铁矿与世界其它豆荚状铬铁矿[5,6]具有相似的地质和地球化学特点，两者造矿铬尖晶石化学成分可以对比（图 1）。

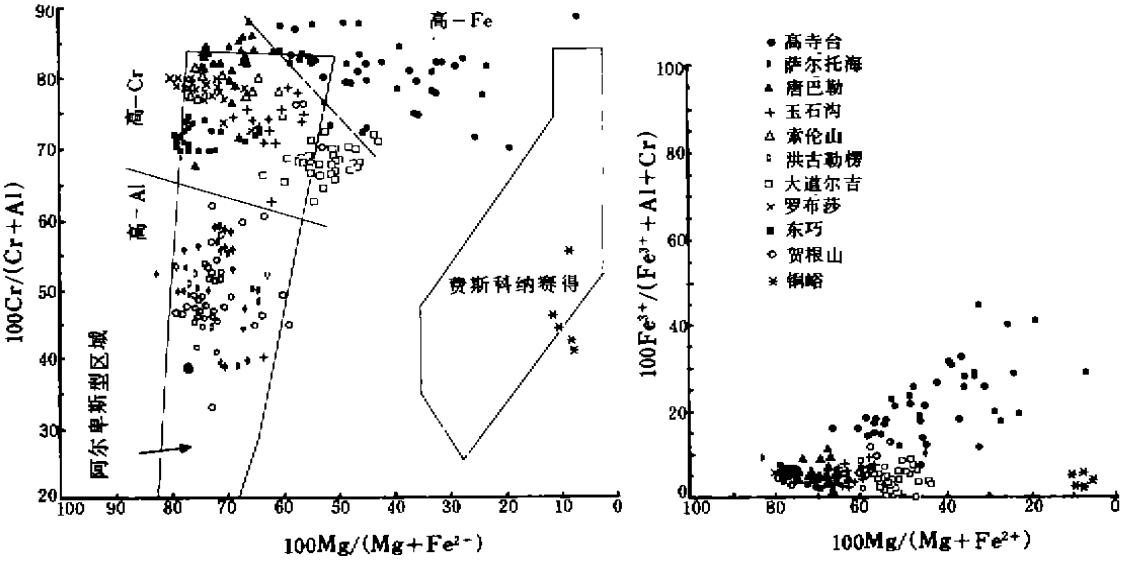

图 1　中国铬铁矿造矿铬尖晶石化学成分及分类图解以及与阿尔卑斯型（豆荚状）和费斯科纳赛特侵入体的对比

Fig. 1.　Chemical compositions of chrome spinel chromitites from China.

中国豆荚状铬铁矿铬尖晶石在化学成分上可被划分成高铬型和高铝型两类（图 1）。对这两类型铬铁矿石的 PGE 均进行了分析。

2.2　克拉通侵入体中的铬铁矿

在华北克拉通区内广泛发育的早前寒武系中，有较多的超镁铁杂岩体。岩体主要由纯橄岩、橄榄岩、辉石岩和角闪岩等组成。纯橄岩相普遍分布于杂岩体的中轴部位或中央，岩体边缘部位为辉石岩或角闪岩相。岩相分带类似于阿拉斯加型杂岩体（Stlouis 等，1986），但是有自己的岩石学特点[7]。华北克拉通区出露的杂岩体、如高寺台、毛家厂、平顶山、放马峪和铜峪等杂岩体，无论组分为高镁质或高铁质，所产铬铁矿均为高铁类型。

特别应指出，太行山铜峪杂岩体由斜长岩-角闪岩组成，相似于西格陵兰费斯科纳赛特（Eiskenaesset）杂岩体（Page 等，1980），有含铁极高的铬铁矿（图 1）。

3　分析结果

样品的 PGE 和 Au 的分析结果列入表 2 中。

豆荚状铬铁矿的 PGE 含量变化范围较广：Os 为（9.61～150.60）$\times10^{-9}$，Ir（2.61～55.72）$\times10^{-9}$，Ru（27.43～261.87）$\times10^{-9}$，Pt（0.86～161.98）$\times10^{-9}$，而 Pd 为（0.48～5.94）$\times10^{-9}$，但都在 Page 等（1984，1982a，1983，1984）所发表的豆荚状铬铁矿 PGE 丰度内（只有祁连山玉石沟例外，玉石沟岩块铬铁矿具有明显铂族元素矿化）。根据所示（Pd＋Pt）/（Ru＋Rh＋Os）比值，可将铬铁矿石分为两组、一组比值为 0.4 左右、另一组为 0.02

表 2 铬铁矿的 PGE 和 Au 含量（$\times10^{-9}$）

Table 2. Contents of PGE and Au in chromitites（$\times10^{-9}$）

矿床类型	样品	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt	Au	Pd/Ir	Ru/Os	$\frac{Pt}{Pt+Pd}$	$\frac{Pt+Pd}{Ru+Ir+Os}$
豆荚状铬铁矿	G1-2	259	39.40	6.26	79.60	48.90	150	154	0.13	3.26	0.96	0.40
	G1-2*	265	42.30	5.59	70.00	62.60	174	65.20	0.09	3.78	0.97	0.45
	XS-2	123	0.59	1.57	32.00	9.41	1.06	166	0.17	3.86	0.40	0.02
	XS-2*	123	0.57	1.34	21.10	11.50	1.38	78.10	0.12	5.85	0.51	0.02
	N1-3	201	3.73	1.10	22.30	17.70	0.86	207	0.06	9.04	0.44	0.01
	N1-2	128	3.00	2.25	26.00	23.40	2.19	388	0.10	4.95	0.49	0.02
	N11-2	122	0.73	0.41	9.58	2.35	0.97	133	0.17	12.68	0.70	0.01
	N11-2*	122	0.52	0.54	8.63	2.87	0.64	66.50	0.19	14.18	0.54	0.01
	XL-1	212	9.29	0.69	67.80	35.50	0.74	866	0.02	3.13	0.52	0.00
	XL-1*	212	9.45	1.07	48.30	42.30	0.87	454	0.03	4.38	0.45	0.01
	XL-5	202	9.43	0.76	8.06	64.60	2.05	134	0.01	2.51	0.73	0.01
	XD-1	182	2.34	1.27	151	72.20	5.75	184	0.02	1.21	0.82	0.02
	XD-2	27	1.92	0.94	129	38.10	2.92	5.12	0.02	0.21	0.76	0.02
	XD-2*	23	1.72	0.62	85.0	37.70	3.00	59.90	0.02	0.28	0.83	0.02
	GD	223	6.97	2.86	113	35.70	7.43	115	0.08	1.98	0.72	0.03
	GD*	220	7.17	2.25	57.10	43.80	7.37	34.80	0.05	3.85	0.77	0.03
侵入体铬铁矿	KG-1	127	12.80	0.63	3.14	18.40	33.70	210	0.03	40.55	0.98	0.23
	KG-1*	122	12.40	0.86	3.74	22.40	35.00	93.10	0.04	32.74	0.98	0.24
	KP-1	1.88	7.32	1.14	6.66	2.11	7.39	7.27	0.54	0.28	0.87	0.80
	KM-3	162	4.79	1.41	36.80	33.40	2.30	187	0.04	4.39	0.63	0.02
	KZ-2	152	5.01	1.30	50.60	44.20	2.29	212	0.03	2.99	0.64	0.01
	KZ-3	108	9.99	2.84	487	188	16.20	77.90	0.02	0.22	0.85	0.02
	KZ-6	46	7.86	1.40	28.80	25.10	1.91	950	0.06	1.73	0.58	0.03
	KZ-6▲	56	7.16	1.00	25.10	27.20	2.67	341	0.04	2.22	0.73	0.03
	SN-1	201	5.45	1.53	67.70	36.50	5.07	108	0.04	2.96	0.77	0.02
	ST	160	30.60	30.40	11.70	8.60	117	438	5.53	13.70	0.79	0.82

注：*同一样品重复分析结果；▲同一样品另一独立分析结果

左右，玉石沟具有更高比值。

豆荚状工业铬铁矿，如罗布莎、东巧、萨尔托海、贺根山和大道尔吉，前两者为高铬型，后三者为高铝型，然而它们的 PGE 球粒陨石标准化模式是相似的，都具有 Ru 正峰，Pt 和 Pd 显示强亏损，Ir/Pd 比值为 5.60～100。高铬和高铝型铬铁矿的 PGE 丰度和模式都相似，似乎无区别。产于蛇绿岩套堆积相内的大道尔吉铬铁矿和产于方辉橄榄岩中的铬铁矿也无明显不同。

克拉通区侵入杂岩体中的铬铁矿，都属于高铁型矿石（全铁含量较高），但 PGE 丰度和

模式大致与豆荚状铬铁矿相似，只是 Pd 和 Pt 丰度略高，(Pt+Pd) / (Os+Ir+Ru) 比值略比豆荚状的高，而且 Rh 略高，形成 Ir 和 Rh 的同等富集（图 2）。

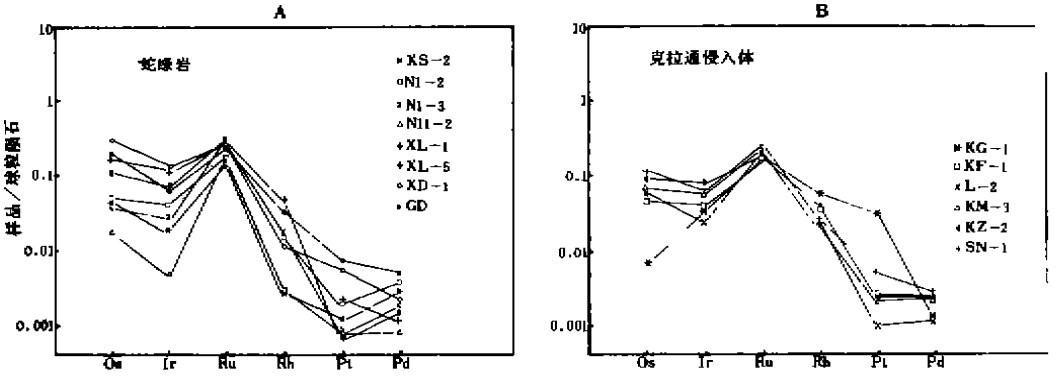

图 2　中国主要铬铁矿 PGE 一般模式

Fig. 2.　General PGE patterns of chromitites from China.

中国铬铁矿 PGE 模式，一般呈 Ru 正异常（凸起），Os、Ir 富集，Pt、Pd 强烈亏损的右倾模式（图 2）。除上述一般模式外，尚存在一些特殊模式。蛇绿岩豆荚状铬铁矿具有 Ru、Rh 和 Pd 富集模式（图 3A，GL-2），如祁连山玉石沟具铂族元素矿化的铬铁矿，为 PGE 矿化叠加所造成。蛇绿岩铬铁矿 PGE 的另一种倾斜模式（图 3A，XD-2），即西藏东巧铬铁矿，除了显示出一般模式外，有的呈特殊模式，该模式不具 Ru 异常。在克拉通侵入体铬铁矿模式中，存在特殊模式，有一种模式的 Ru 异常不明显（KZ-3，KZ-6，珠岭），但 Os、Ir 较 Pt、Pd 富集（图 3B）。Ru、Rh、Pt 和 Pd 四元素富集，而 Os、Ir 亏损模式是铜峪角闪岩中铬铁矿所独有的（图 3B，ST），而且铜峪铬铁矿和岩体内存在铂族元素矿化。

不难看出，无论蛇绿岩铬铁矿还是克拉通侵入体内的铬铁矿，其 PGE 模式都并非一种，既存在一般模式，也存在特殊模式（图 3）。

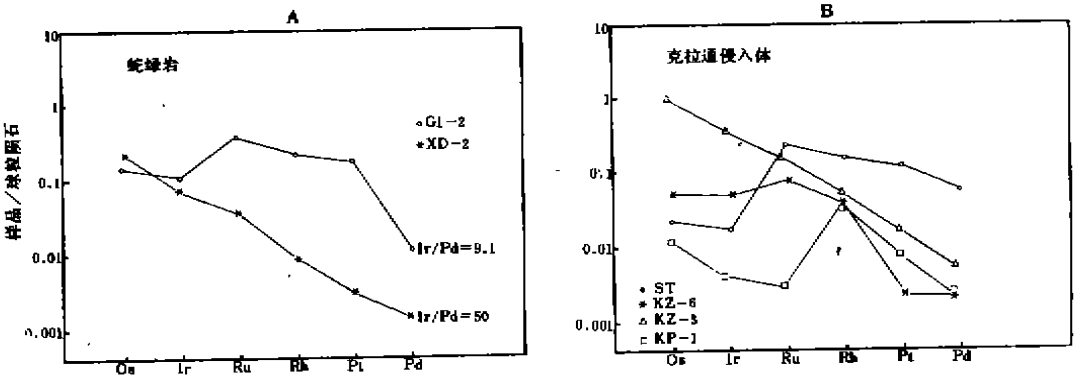

图 3　中国铬铁矿 PGE 特殊模式

Fig. 3.　Special PGE patterns of chromitites from China.

4 讨 论

将中国铬铁矿 PGE 丰度经球粒陨石标准化后，与世界其它铬铁矿比较，中国铬铁矿无论是蛇绿岩豆荚状还是侵入体型，大多具有蛇绿岩铬铁矿的一般模式（Page 等，1982a，1983，1984），只有少数样品例外（图 2，3）。

中国侵入体中的铬铁矿与世界层状镁铁-超镁铁杂岩体中的铬铁矿［如南非布什维尔德、美国斯蒂尔沃特和加拿大马斯考克斯（Muskox）］明显不同[8]（Page 等，1984）。层状铬铁矿，如布什维尔德，Pt 和 Pd 为球粒陨石的 0.4～4 倍[8]。

中国铬铁矿例外的几种模式，如珠岭（KZ-3）、东巧（XD-2）都具有 Os、Ir 高含量，这种模式在希腊蛇绿岩铬铁矿中可以见到（Auge，1985）。祁连山玉石沟铬铁矿（GL-2）具有 Ru、Rh 的高丰度以及 PGE 的富集模式，在希腊蛇绿岩中也可见到（Economous，1986）。但平顶山侵入体中铬铁矿 PGE 模式（图 3B，KP-1）在文献中尚未见到。铜峪（ST）铬铁矿在地质和地球化学特点上类似于格陵兰的费斯克纳赛得杂岩体，但是，其 Pt、Pd 和 Rh 丰度是费斯克纳赛特的 10 倍（Page 等，1982b）。特殊的 PGE 模式显示了铂族元素矿化，如玉石沟（GL-2）、东巧（XD-2）、珠岭（KZ-3，KZ-6）和铜峪（ST），这一点是很重要的。

在阿曼的萨梅尔（Samail）蛇绿岩内铬铁矿中，PGE 的变化与铬铁矿化学成分有关。如 Rh/PGE 和 Ir/PGE 比值与铬铁矿化学成分之间的关系（Page 等，1982a）。据报道，中国某些铬铁矿化学成分也与 PGE 的成分有关（中国科学院地球化学研究所，1981）。但是根据本次研究的 PGE 模式看，铬铁矿化学成分与其关系不明显。以往的研究，曾将中国铬铁矿依其 PGE 的不同，分为钌型（Ru>>Os>>Ir、Pt、Pd）、锇型［Os=Ru，（Os、Ru）>Ir］、铱型［Ir>Os>（Ru、Pt）］、铂型［Pt>>（Ir、Os、Ru）］以及多元素型（Os≐Ru≐Pt≐Pd≐Ir）（同上）。本次研究则证明，中国铬铁矿一般属于 Ru 型，只有东巧和珠岭为 Os 型，玉石沟、铜峪为多元素型，平顶山为 Rh 型，但不存在 Ir 型。

中国蛇绿岩铬铁矿的 PGE 丰度为（136～601）$\times10^{-9}$，侵入体铬铁矿的 PGE 丰度为（26～358）$\times10^{-9}$，即前者普遍高于后者；Au 的丰度前者为（51～866）$\times10^{-9}$，后者为（7～950）$\times10^{-9}$。罗布莎和珠岭铬铁矿的 Au 丰度可达（866～950）$\times10^{-9}$。

中国铬铁矿的 PGE 一般模式，与母岩性质以及与 PGE 在岩浆中的不同熔点有关（Barnes 等，1985）。Os、Ir 和 Ru 具有较高熔点，而 Pt 和 Pd 的熔点相对较低。如果原始地幔发生部分熔融，则 Os、Ir 和 Ru 应大部保留于残余地幔中，一部分在早期熔体中发生分离；但 Pt、Pd 大部分应富集于晚期熔体内或经过分异的岩相中[1]。

铬铁矿中赋存铂族矿物的现象早已被提出（Auge，1985；Barnes 等，1985）。主要矿物为含 Os 和 Ir 的硫钌矿（Laurite），含 Ir 和 Ru 的硫锇矿（Erlichmanite）以及 Os-Ir 合金矿物等。它们呈包体分布于铬铁矿和其裂隙内，而 Pt-Pd 砷酸盐相多混入于辉石中[1]。

豆荚状铬铁矿的成因，曾被认为是上地幔部分熔融的残余物[6]。也有人认为铬铁矿是从分异出玄武岩液相后残余的富铬苦橄岩质熔体中结晶的[5]。作者等认为铬铁矿具不同成因，有结晶分异成因和熔离成因的（王恒升等，1983）。铬铁矿是由矿浆结晶而成，与富 MgO 岩浆伴生的铬铁矿 Os、Ir 和 Ru 丰度较高，而与富 FeO 熔体伴生的铬铁矿 Pt、Pd 丰度较高，或者 Pt、Pd 与富辉石岩石中的铬铁矿伴生。

最后向帮助过作者的 E. G. Nisbet，R. Kerrich，J. Fan，M. Sun，D. O'Hanley，J. Richards 教授们谨致谢意。

参 考 文 献

1 Edwards，S. J. Harzburgites and Refractory melts in the Lewis hills massif，Bay of Island ophiolite complex：the base-metals and precious-metals story. *Can. Mineral.*，1990，28：537～552

2 Prichard，H. M. and Lord，R. A. Platinum and palladium in the Troodos ophiolite complex，Cyprus. *Can. Mineral.*，1990，28：507～617

3 Miller，D. J.，Loucks R. R. and Ashraf，M. Platinum-group element mineralization in the Jijal layered ultramafic-mafic complex，Pakistan Himalayas. *Econ. Geol.*，1991，86：1093～1102

4 Jackson，S. E.，Fryer，B. J. and Gosse，W. *et al.* Determination of the Precious metals in geological materials by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) with nickel sulphide fire-assay collection and tellerium co-precipitation. *Chem. Geology.* 1990，83：119～132

5 Leblanc，M. Chromite in oceanic arc enviroment：New Caledonia. In：*Evolution of Chromium Ore Fields* (ed. Stowe，W.)，1987. 265～295，Van Nosturnd Reinhold Co.

6 Paktunc，A. D. Origin of podiform chromite deposits by multistage melting，melt segregation and magma mixing in the upper mantle，*Ore Geol. Rev.*，1990，5：211～222

7 白文吉，等. 中国基性-超基性杂岩类型及特征. 中国地质科学院地质研究所所刊，1989，(20)：51-74

8 Naldrett，A. J. Association of platinum-group elements with chromitite in layered intrusions and ophiolite complexes. *Econ. Geol*，1989，84：180～187

DISTRIBUTION CHARACTERISTICS OF PGE IN CHROMITITES FROM CHINA

Zhou Meifu　Bai Wenji

(Institute of Geology，Chinese Academy of Geological Sciences，Beijing，100037)

Abstract

Described in this paper are the distribution characteristics of PGE in chromitites from different types of chromite deposits in China.

Chromite deposits in China are divided into two types according to their geology and host rocks：ophiolite (podiform) and intrusion (non-bedded structure)，and can be chemically distinguished as the high-Cr，high-Al and high-Fe types.

PGE data for the chromites from 13 chromite deposits in China are reported. All the samples show depletion in PGEs with respect to chondrite-normalized diagrams. Most of the PGE patterns for the two types of chromitites are essentially the same with negative Ru anomalies.

Other patterns have been identified：smooth negatively inclined patterns，generally flat patterns，patterns with lower Os and Ir contents than other PGEs and high (Pt+Pd)/(Ru+Rh+Os+Ir) ratio and patterns having the same contents of Ru，Rh，Pt and Pd. These patterns in the chromitites are related to mineralization of PGEs or host-rock type.

Key words　PGE；chondrite-normalized pattern；China