

铂族元素迁移富集机理的新探

郑大中

(地矿部成都综合岩矿测试中心)

摘要:在岩浆及高温热液中,铂族元素以纳米液态铂族元素单质、铂族元素与其它金属元素的纳米液态合金、纳米液态铂族元素的硫、砷化物迁移。在中、低温热液及表生条件下,除呈上述固态纳米铂族矿物随流体迁移外,还呈配合物形式迁移。然后它们在合适的条件下沉淀富集形成矿床。此外,还讨论了铂族元素与金地球化学条件的异同。

关键词:铂族元素 迁移富集机理 纳米粒子 地球化学

在地壳中,铂族元素的平均含量为 $72 \times 10^{-7}\%$,金的平均含量为 $5 \times 10^{-7}\%$,在地壳中丰度前者为后者的14倍以上。迄今在世界上发现的超大型金矿床($>100t$ 金)已达196个,其中500—1000t金的矿床有18个,1000—44040t金的矿床有24个。此外,还发现了许多大中型块金,产于澳大利亚维多利亚莫利亚古尔的霍尔特曼(板)金块,质量高达235.14246kg;然而迄今在世界上发现的铂族元素矿床却相当少,且多为伴生矿床。发现的大中型块铂亦很少,其中最大的块铂质量仅9.6kg。这与金的情况形成了巨大的反差。这不仅是由于铂族元素与金的地球化学学习性存在差异,也由于对铂族元素迁移、富集成矿的机理、规律研究的投入、研究的深度远不及金,还与铂族元素开发利用的复杂性、困难程度也较金为大有关。

纳米金粒迁移富集形成金矿床的机制已有报导^[1]。本文应用纳米微粒的有关特性对铂族元素迁移富集的机理进行研讨,并讨论铂族元素与金地球化学学习性的异同。

1 铂族矿物呈纳米微粒迁移富集

1.1 原生铂族矿物的形成环境

内生铂族矿床常与镁铁质岩浆和不混熔富铜镍硫化物的结晶分异作用有关,矿床的形成大多经历了从高温高压还原环境到温压下降、氧逸度增加的过程。铂族矿物形成于强还原环境的依据为:地幔岩中存在一系列微粒合金,如铁-镍-铬-硅-钴-铝,钛-铝-铬-铁-镁等合金^[2];在1100—1450℃条件下,橄榄石、斜方辉石、尖晶石熔融实验结果表明 Cr^0 、 Cr^{2+} 、 Cr^{3+} 可以共存^[3];地幔射气及火山岩浆中普遍存在 CH_4 、 CO 、 H_2 等强还原性气体^[4];许多基性和超基性岩中或多或少存在有硫化物、自然碳、碳硅石;在5000—10000MPa,1000—2000℃人工合成金刚石的实验表明,铂-铁-钴-镍-铬等合金是生成金刚石的接触剂,否则压力再大也无济于事;含铂族矿物的硫化铜镍矿石中常含有自然金、金银矿、自然银、自然铜、自然铅、自然锡、自然铋、自然碲、自然碳、铋铅矿等^[5]。

1.2 纳米铂族矿物的形成

纳米粒子属于原子簇和宏观物体交界的过渡区域,是由数目很少的原子或分子组成的原子或分子聚集体。它们具有壳层、无序的类气状结构。纳米粒子,可通过蒸发冷凝法、物理粉碎法、高温高压水热法、化学沉淀法、胶体化学法、微乳液法等制得。

强烈的多期次多层次的地质构造运动,形成了断裂系、断裂带、断裂网,产生了脆性、塑性等变质作用,为纳米矿物的形成、活化、迁移创造了条件。铂族元素及金在地壳中的平均含量低,成岩时其浓度小,它们的矿物粒度大都处于纳米级。上述地质构造运动为这些纳米矿物开辟了由深至浅迁移的通道和容岩容矿构造,岩浆及岩浆热液还能形成矿源层,然后将矿源层改造叠加成富矿大矿。在太平洋断裂系沿岸形成相当多的金矿床及其它矿床就是例证。

1.3 纳米铂族单质粒子

铂族元素单质的宏观物熔点远高于岩浆熔体的温度(1000—1500℃),但由于形成纳米铂族元素单质微粒,其熔点显著下降(表1),在岩浆中呈不混溶的液态纳米铂族单质粒子,被铜镍硫化物的熔粒捕获,在重力、降温和镁铁质岩浆中分异富集和(或)在高温热液中继续迁移,当温度下降至纳米铂族单质熔点以下,液态纳米铂族单质变成固态纳米铂族单质粒子,由于其比表面积很大,表面原子周围缺少相邻的原子,有许多悬空键,易被铜、镍、铁的硫化物吸附、富集成矿。

表1 金及铂族元素的丰度及理化常数

常数	Au	Pt	Pd	Ir	Os	Rh	Ru
地壳中平均含量(%)	5×10^{-7}	5×10^{-7}	10×10^{-7}	1×10^{-7}	50×10^{-7}	1×10^{-7}	5×10^{-7}
原子量	196.97	195.09	106.4	192.2	190.2	102.91	101.1
密度(g/cm ³)	19.3	21.40	12.16	22.42	22.8	12.41	12.2
宏观物熔点(℃)	1063	1773.5	1553	2454	2500	1966	2450
2nm物熔点(℃)	327	546*	478*	755*	769*	605*	754*

* 参照宏观物金的熔点与纳米金熔点降低的比例计算。

1.4 纳米铂族合金粒子

在自然界,相当多的铂族矿物中都或多或少含有一些其它金属元素,实为铂族元素的合金矿物。物质的纯度与其溶解温度有密切关系,有时很小的一点杂质引入形成混合物能够显著地降低溶解温度。合金不是一定的化合物,其组成比例可以是任意的。在某点达到溶解温度的最小值,与该点对应的合金组成,叫做易熔组成。如Sb⁰、Pb⁰的熔点分别为630℃和326℃,其低熔点合金的熔点为246℃。又如Au⁰和Sn⁰的熔点分别为1063℃和232℃,AuSn的熔点仅为425℃。如果物质的溶解与其体积减小同时发生(例如水、铋、锑等),则当压强增大时,熔点降低,已凝固的物质于压强增大时能够再变为液体。铂族元素与金、银、铁、镍、铜、铅、锡、铋、汞等均能形成多种类型的合金矿物。这些都有利于铂族元素形成液态纳米粒子活化、迁移、富集。

1.5 铂族元素与硫砷硒碲化物的纳米粒子

在缺硫、砷、硒、碲的强还原性流体中,铂族元素易形成铂族元素单质或(和)铂族元素与其它金属的合金纳米粒子,而在含有足够硫、砷、硒、碲的流体中,则形成铂族元素的硫、砷、硒、碲化物的纳米粒子,它们的熔点较低,在岩浆共生-熔离、岩浆后生-贯入、岩浆后热液中均能呈液态纳米粒子。因此,它们能在与超基性岩—基性岩有关的铜镍矿床、铬铁矿床、钛铁矿床、铜及

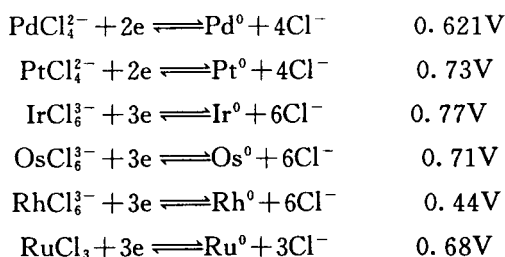
铜-钼矿床中广泛存在,并易于被镍、铜、铁的硫化物捕获富集,用铈试金富集铂族元素就是依据这个原理。我国金川硫化物铜镍铂金矿床就是例证。

2 铂族元素呈配合物迁移富集

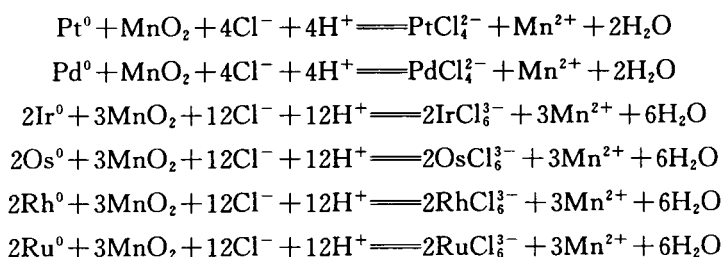
在大量非岩浆岩体及与岩浆作用无关的地质体内,如黑色岩系中常有铂族元素存在或富集^[6]。斯里兰卡的Muthurajawala 泥炭矿床含金 159×10^{-9} — 882×10^{-9} ,铂 50×10^{-9} — 7897×10^{-9} 。加拿大Blzkeburn 矿山变形煤炭样品具异常的铂 $>10 \times 10^{-6}$ 、钯 6.1×10^{-6} ^[7]。这些表明,在低温条件下铂族元素亦可活化、迁移、富集。铂族元素都是很好的配合物形成体。如与 NH_3 、 OH^- 、 CN^- 、 CNS^- 、 HS^- 、 SO_3^{2-} 及卤素等都能形成二元的、多元的甚至多核的配合物。在溶液中,铂族元素通常都是以各种配合离子形式出现。

2.1 铂族元素的氯配合物

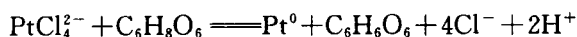
铂族元素均能与氯离子形成配合物,其中铂、钯的氯配合物的累积稳定常数的对数值 $\log B_4$ 分别为16.0和15.7。依据半反应电位:



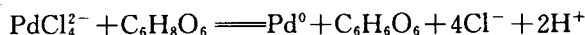
在含强氧化剂的酸性氯化物溶液中,铂族元素可呈氯配合物溶解:



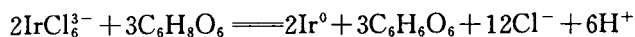
当含铂族元素氯配合物流体迁移至含有机碳、有机物、硫化物的流体,或(和)含有这些物质的岩石矿物(如黑色岩系)相遇时,即被还原成铂族元素单质,或生成铂族硫化物沉淀富集。



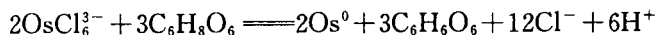
自然铂



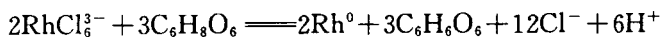
自然钯



自然铱



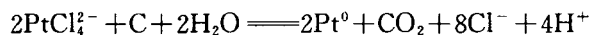
自然锇



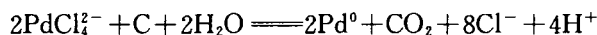
自然铑



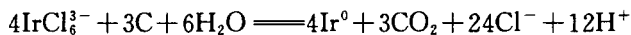
自然钌



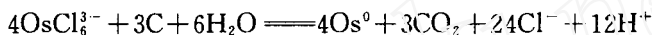
自然铂



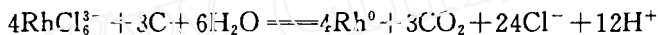
自然钯



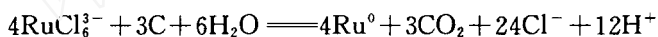
自然铱



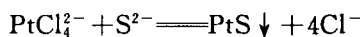
自然锇



自然铑



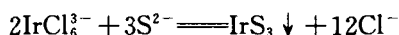
自然钌



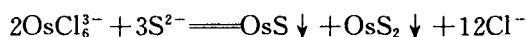
硫铂矿



硫铂矿



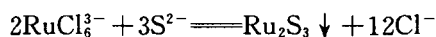
硫铱矿



硫锇矿 高硫锇矿

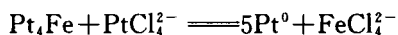


硫铑矿



硫钌矿

铂族元素的氯配合物,还能与铂族元素合金矿物作用,重新沉淀、纯化、归并、长大。



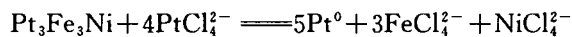
粗铂矿 自然铂



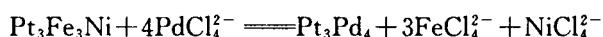
铁铂矿 自然铂



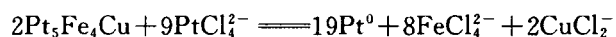
铁铂矿 钯铂矿



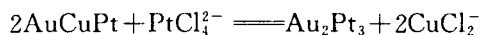
镍铂矿 自然铂



镍铂矿 钯铂矿



铜铂矿 自然铂



铂铜金矿 金铂矿

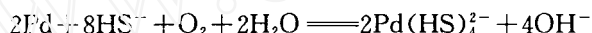
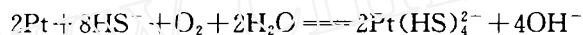


铂铜金矿 铂金钯矿

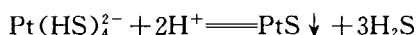
这一机制,能解释铂族矿物的铂族元素含量(成色)在氧化矿石中较高的原因(氧化矿石高于原生矿石)。由于呈氯化物溶出铂的电位高于溶出钯的电位,在铂族矿物中,钯的溶出先于铂。而已溶出的 PtCl_4^{2-} 又先于 PdCl_4^{2-} 被还原沉淀,致使铂族矿层在氧化后亏损钯。如原生硫化矿石Pt/Pd值为2.7,而氧化矿石Pt/Pd值为5.1^[7]。钯在表层亏损而在深部富集。

2.2 铂族元素的硫氢配合物

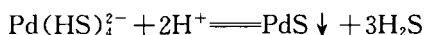
在碱性介质中,铂族元素能与硫氢根(巯基)形成配合物活化、迁移:



热液在向地表迁移过程中,氧逸度逐渐增加,硫及硫化物氧化产生了酸^[8],使流体由碱性演化为酸性,或该碱性流体在迁移过程中,与另一酸性流体混合,介质变为酸性时,铂族元素的硫氢配合物被破坏,形成铂族元素的硫化矿物:



硫铂矿

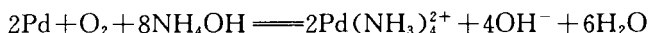
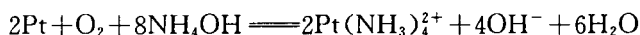


硫钯矿

热液在向地表迁移过程中,如产生了硫代硫酸盐,则呈铂族元素的硫代硫酸盐继续迁移。

2.3 铂族元素的氨配合物

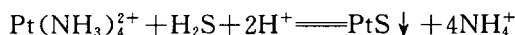
在氨性介质氧化环境中,铂族元素可形成氨配合物活化、迁移。其中铂、钯的氨络合物的累积稳定常数的对数值 $\log B_4$ 分别为35.3和32.8,比铂、钯的氯配合物累积稳定常数 $\log B_4$ 高得多。



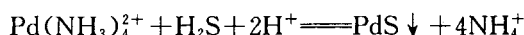
高温高压氧化环境,有利于铂族元素呈氨配合物溶解、活化、迁移。当该流体演化为富氯酸性,或与富氯酸性流体相遇并变成酸性溶液时,则可转化为铂族元素的氯配合物继续迁移。



该氨性流体如遇到含硫化氢的酸性流体,溶液变为酸性时,则沉淀为铂族元素的硫化矿物:

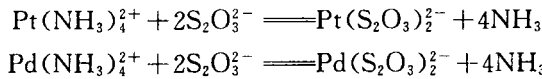


硫铂矿



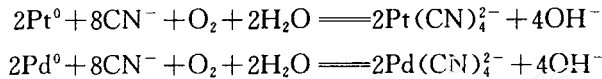
硫钯矿

该氨性流体如遇到含硫代硫酸盐中碱性流体,则转化为铂族元素的硫代硫酸盐配合物继续迁移。



2.4 铂族元素的氰配合物

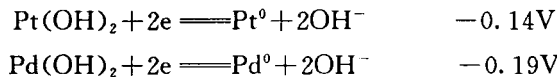
铂族元素与氰根能形成相当牢固的络合物,其中钯的氰配合物的累积稳定常数对数值 $\log B_4$ 高达42.4。此一特性已用于铂族元素与金的同时提取工艺^[9]。铑能与铂、氰化物形成三元多核配合物 $\text{TIPt}(\text{CN})_3^-$,因而可显著提高铂的浸出率。



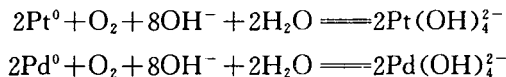
植物中常或多或少含有机氰、简单氰、复盐与配合物。油松林下土壤含氰量为0.117—0.130mg/kg,各类耕作土壤含氰量为0.01—0.160mg/kg。但在地表水体和土壤中,氰化物很容易被净化,用1L浓度为30mg NaCN/L的液体灌入盆栽油菜7kg土壤中,一天后即有90%的氰被净化,两天后净化量达99%。这是因为 CN^- 具有强烈的水解性,当pH7时,99%的 CN^- 以HCN形式存在,在酸性溶液中,其水解更为迅速。而HCN具强挥发性,使 CN^- 水解更为彻底^[10]。 CN^- 能与 CO_2 作用,还能被空气中 O_2 氧化,气温、水温高,光照强,其氧化作用更显著。植物能将 CN^- 作用为营养素吸收。微生物可显著加速 CN^- 的氧化降解。硫化物及某些硫的低价氧化物能与 CN^- 作用生成 CNS^- 、 CNO^- 。无机矿物的一些金属离子如 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Cu^+ 等能与 CN^- 作用生成稳定的配合物。这些氰化物在气温高,光照增强的条件下,虽可缓慢地释放出 CN^- ,但它们分解成 CN^- 的速度,与 CN^- 转变为可挥发的HCN和氧化为 NH_4^+ 与 CO_3^{2-} 的速度大致相同。因此,铂族元素的氰配合物不能成为重要的活化、迁移形式。

2.5 铂族元素的氢氧配合物

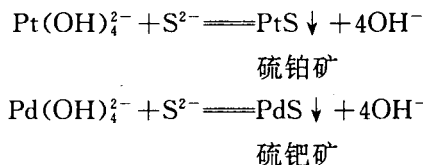
在碱性介质中,铂族元素的氧化还原半反应的电位很低:



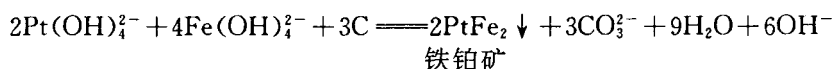
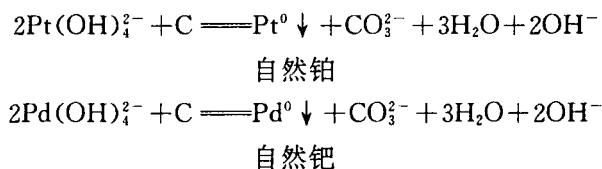
铂族元素可溶于含氧的强碱性热液中,铂族矿床与矿化多同基性、超基性岩密切相关,可能与此有关。



该流体与含硫的流体相遇时,则形成铂族元素的硫化矿物:

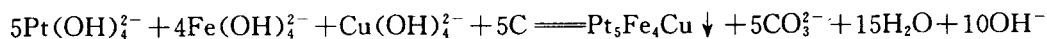


该流体如与缺硫含碳等强还原性流体相遇时,则可形成铂族元素的自然元素及其合金矿物等。

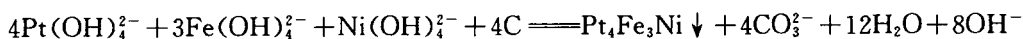




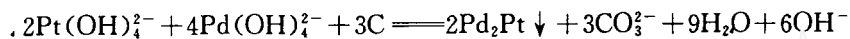
粗铂矿



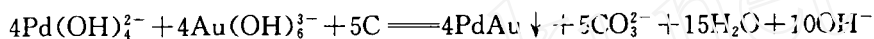
铜铂矿



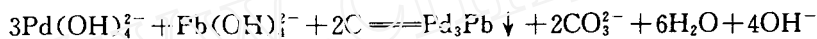
镍铂矿



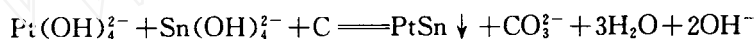
钯铂矿



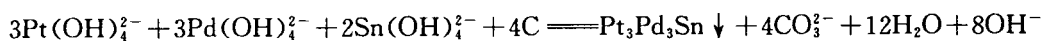
钯金矿



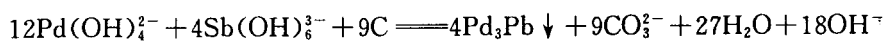
一铅三钯矿



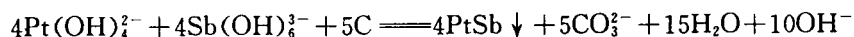
六方锡铂矿



二锡三钯三铂矿



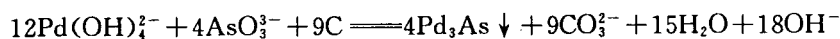
锑钯矿



锑铂矿



单斜秘钯矿



砷钯矿



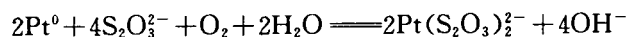
砷铂矿



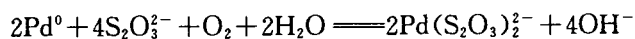
砷镍钯矿

2.6 铂族元素的硫代硫酸盐配合物

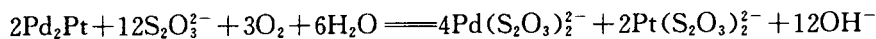
铂族元素与硫代硫酸盐在中、碱性溶液中,形成配合物溶解。



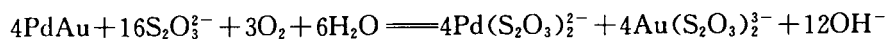
自然铂



自然钯



钯铂矿

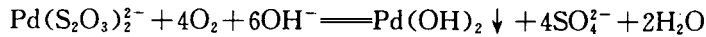


钯金矿

该流体在迁移过程中,硫代硫酸盐被生物催化氧化后,形成铂族元素的氢氧化物,脱水后变成钯华等次生铂族矿物。

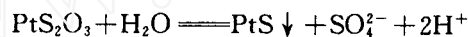
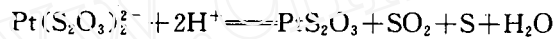


铂华

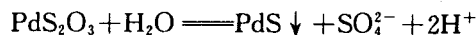
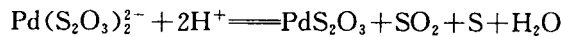


钯华

该流体在迁移过程中,如与酸性溶液相遇,则分解析出铂族硫化矿物。



硫铂矿



硫钯矿

在自然界,硫化矿物的化学及生物催化氧化都可产生 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 。自然硫在中、碱性条件下,即使没有 O_2 参加,也可产生 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 。 SO_3^{2-} 与硫、硫化物、多硫化物作用亦可产生 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ [11]。一些硫的低价氧化物在相互作用演化过程中,即使没有 O_2 参与,也会产生 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 。硫酸盐、含硫有机物在某些细菌、有机物作用下,被还原为硫化物,再演化为 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 。在自然界的含硫水体中, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 存在比较普遍,已用作水化学找矿的指示。

硫代硫酸盐的热稳定性不高,在深源高温流体中并不重要;但它在温度 $<200^\circ\text{C}$,特别是在表生条件下,含硫的中、碱性流体中则相当重要,是铂族元素主要的迁移形式之一。

在表生条件下,当铂族元素的载体矿物被风化溶解时,会将纳米铂族矿物释放出来,它们随流体迁移至合适的部位富集,其中一部分铂族矿物则形成配合物溶解迁移,然后在一定条件下,铂族配合物分解析出纳米铂族矿物,继续迁移至合适的地方聚凝、归并、沉淀、富集成矿。此问题具有多样性、复杂性,还有许多问题未涉及,如铂族元素呈有机配合物迁移富集等,尚待今后进行研讨。

3 铂族元素与金的地球化学的异同

1)铂族元素及金均可呈纳米单质矿物、纳米合金矿物活化、迁移、富集;但后者的纳米微粒的熔点一般较前者纳米微粒的熔点低,因而后者更易于以纳米粒子形式活化、迁移。凡能进行铂族矿物纳米粒子活化、迁移、富集的环境,即能进行金的纳米粒子活化、迁移、富集。因此,许多铂族元素矿床中均含有金。有的铂族矿床中还有金-铂族的系列矿物,如铂金矿、钯金矿。自然金、银金矿中含有一些铂族元素,还有铂质自然金、钯质自然金、钯铂质自然金、钯质金银矿、金质自然铂、铂金钯矿、铑金矿、铱金矿、自然铂中也常含有金。

2)铂族元素及金均可呈配合物活化、迁移,但后者的大多数无机配合物的稳定性较前者的无机配合物的稳定性更好些。因此,金的地球化学的活动性较铂族元素更大。

3) Au^+ 、 Au^{3+} 与 PGE(铂族元素) $^{2+}$ 、 PGE^{3+} 、 PGE^{4+} , 在一定条件下, 都能被还原成单质; 但 Au^+ 、 Au^{3+} 的氧化还原电位, 较 PGE^{2+} 、 PGE^{3+} 、 PGE^{4+} 的氧化还原电位高。因此, Au^+ 、 Au^{3+} 更易于被还原呈纳米单质金粒子迁移。

4) 在自然界, 迄今未发现硫化金、砷化金的矿物, 金通过第三元素才能与硫、砷形成矿物。如乌顿布格矿 AuAg_3S_2 、硫金银矿 $(\text{Ag}_3\text{Au})\text{S}_2$ 、彼得洛夫卡娅矿 AuAgS 、硫铂金银锑矿 $\text{TlAg}_2\text{Au}_3\text{Sb}_{10}\text{Si}_{10}$ 及未定名的金秘硫化物 Bi_3AuS_4 。而铂族元素则能直接与硫、砷作用生成硫化物矿物、砷化物矿物及硫砷化物矿物。如钯硫砷铑矿 $(\text{Rh}, \text{Pd}, \text{Pt})\text{AsS}$ 、硫砷铑矿 RhAsS 、硫砷铱矿 $(\text{Ir}, \text{Pt}, \text{Rh})\text{AsS}$ 、硫砷铂矿 $(\text{Pt}, \text{Ir}, \text{Rh})\text{AsS}$ 等。

5) 金矿床几乎可在各种类型的岩石中产出, 没有明显的专属性, 而铂族元素矿床则多出于基性—超基性岩中, 虽然在黑色页岩、超变质岩中亦有产出, 但其规模及含量则逊色得多。表明铂族矿床具有较强的专属性。

参考文献

- 1 郑大中. 金的高温热液地球化学新探. 四川地质学报, 1996; 16(3): 267—273
- 2 杜乐天、王 驹、黄树桃. 地球的排烃作用. 矿物岩石地球化学通讯, 1995; (1): 45—47
- 3 李建平等. Cr^{2+} 在橄榄石、斜方辉石和尖晶石中溶解度的实验研究. 地球化学, 1995; 24(3): 235—243
- 4 姜 能、王英兰. CH_4 在金矿成矿中的作用. 世界地质, 1995; 14(4): 29—32
- 5 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; 40
- 6 易发成、高振敏. 黑色岩系中铂族元素地质地球化学特征. 地球科学进展, 1996; 11(3): 275—281
- 7 张 生. 铂族元素表生和热液活动的地质证据与实验研究. 地质地球化学, 1995; (3): 7—9
- 8 郑大中、郑若锋. 金配合物中析出金机理的探讨. 化学世界, 1996; 37(3): 129—134
- 9 Mcinnes C M 等. 用氰化法从 Coronation 山矿石中提取铂、钯和金. 湿法冶金, 1995; (2): 35—40
- 10 郑大中. 表生条件下金的迁移形式和富集机理. 陕西地质, 1994; 12(2): 70—76
- 11 郑大中. 金矿床氧化带呈配合物迁移的机理——与姚敬劬先生商榷. 黄金, 1994; 15(11): 19—22

(1997年1月10日收稿)

A REINVESTIGATION OF MECHANISM FOR MIGRATION AND ENRICHMENT OF PGE

Zheng Dazhong

(Chengdu Comprehensive Rock and Mineral Testing Centre, MGMR)

Abstract

PGE migrate as nm-sized particles of simple substance, intermetallic compounds, sulfides and arsenides in magmatic and high-temperature hydrothermal solution and, in addition, as complex in meso and hypothermal solution and localize to form ore deposits of PGE under favourable conditions. Similarity and difference between PGE and gold in geochemistry are discussed.

Key words: mechanism for migration and enrichment, PGE, nm-sized particle, geochemistry