

铂族元素和钴、镍的地球化学亲和性与赋存状态研究 ——以峨嵋玄武岩和吉林大横路钴矿为例

来雅文¹, 甘树才²

(1. 吉林大学地球探测科学与技术学院, 长春 130026; 2. 吉林大学化学学院, 长春 130026)

[摘要]在地球化学系统中, 元素的亲合性是制约元素地球化学行为的基本属性, 赋存状态则反映元素质的属性。文章以黔西峨嵋玄武岩和吉林大横路钴矿化区为例, 对 Pt、Pd 和 Co、Ni 元素的亲和性和赋存状态进行研究, 说明了利用元素亲和性对指导其赋存状态的查定具有十分重要的意义。

[关键词]地球化学亲和性 赋存状态 铂族元素 钴镍

[中图分类号]P618.53; P618.62; P618.63 **[文献标识码]**A **[文章编号]**0495-5331(2005)03-0050-03

1 元素的亲合性与其赋存状态的关系

地质体中元素赋存状态研究是地球化学的重要基础工作, 它对于阐明元素在地球化学作用过程中的动力学行为具有极为重要的意义。元素在自然界中存在具有量和质的两种属性。随着人们对元素质研究的不断深入, 在化探找矿工作中, 不仅重视以元素质量丰度为判据, 而且对区分元素质的差异也应给予同样关注^[1]。元素的赋存状态即是元素质的属性的反映。地球化学系统中, 元素的亲合性是制约元素地球化学行为的基本属性。V M 戈尔德斯密特提出以反映元素亲和性的生成热和反应自由能等热力学参数作为元素在地圈层中不同分布的重要参考, 将元素在周期表中划分为: 分布于地核的亲铁元素; 分布于地幔的亲铜元素; 分布于岩石圈的亲石元素和分布于大气圈的亲气元素^[2]。以建立元素在地球各圈层中分布模式。然而, 对于探讨地质作用过程中元素的地球化学行为时 also 存在着局限性。地球化学系统中, 元素的亲和性受控于元素间结合的能量效应, 遵从于体系能量最低法则。戚长谋教授认为: 由于地球化学作用的结果, 使元素的亲和性表现为多种元素以多种形式共生。具体地说, 由元素共生体现出的亲和性有 3 种表现形式: (1) 由阴阳离子组成化合物体现出的亲和性。(2) 元素间互为类质同像结合体现出的亲和性。(3) 通过矿物共生体现出的元素亲和性。将元素分为亲石、亲氧、亲硫、阴离子

及两性元素和氢与惰性气体元素等 5 类^[3]。

从热力学角度分析, 元素的亲和性所体现的元素赋存状态, 受体系能量最低法则所制约, 可用反应自由能作判据。例如 Co 和 Ni 都具有亲氧和亲硫双重特性, 但亲氧性大于亲硫性 [$\Delta G^\circ_{(\text{CoO})} = -205.8 \text{ kJ/mol}$, $\Delta G^\circ_{(\text{CoS})} = -83.16 \text{ kJ/mol}$; $\Delta G^\circ_{(\text{NiO})} = -217.1 \text{ kJ/mol}$, $\Delta G^\circ_{(\text{NiS})} = -86.52 \text{ kJ/mol}$]。亲氧亲硫元素在内生作用中, 氧和硫的逸度对元素的分配具有重大影响, 但在贫氧贫硫条件下, 将表现出亲石性。如钴和镍在幔源岩浆中含量居于高值, 但是岩浆贫硫时, 钴镍将进入硅酸盐晶格而分散, 不能富集成矿; 在内生作用条件下, 铂族元素同样显示出强烈亲硫(或似硫元素砷、锑、铋)性, 但在贫硫条件下也将与铁类质同像, 进入硅酸盐晶格表现出亲石性。

2 实例研究

2.1 Pt、Pd 在峨嵋玄武岩中赋存状态

元素状态丰度的获得, 反映了元素不同亲合性的差异, 为研究元素所处的地球化学系统及其行为特征提供了重要信息。峨嵋玄武岩样品岩矿鉴定辉长岩中存在普通辉石、拉长石和黄铜矿 3 种矿物相。考虑到铂钯矿物可能以超显微硫化物和自然元素态存在, 由元素的地球化学亲合性(表 1)可知, 长石中因 Fe 含量极低, 不能与铂族元素形成类质同象态, 因此长石中存在类质同象的铂族元素的可能性极

[收稿日期]2004-10-15; **[修订日期]**2005-01-10; **[责任编辑]**曲丽莉。

[基金项目]国家重点基础研究发展规划项目(编号: G1999043212)资助。

[第一作者简介]来雅文(1972年-), 女, 2002年毕业于吉林大学, 获硕士学位, 现主要从事贵金属状态地球化学研究工作。

小,故查定吸附态、硫(砷)化物态、金属互化物态和硅酸盐类质同象态的铂钯。铂族元素赋存状态查定结果已列于表2^[5]。实验表明:硫(砷)化物态和金属互化物态的铂钯分别为54.30%、59.90%和43.94%、36.31%,峨嵋玄武岩以其大区域的铂钯丰度异常被认定铂族贵金属找矿的重要远景区。基于铂

族元素成矿的矿石矿物学条件应为硫化物类和金属互化物态。地质样品中当其以大比例呈类质同象亲石态存在时,则以元素丰度所反映的异常无找矿意义。本文结果表明:该区的铂钯状态丰度,可作为铂族元素找矿的有效信息。

表1 铂族元素与钴镍的热力学数据^[4]

	CoO	CoS	Co ₂ SiO ₄	NiO	NiS	Ni ₂ SiO ₄	RuO ₂	RuS ₂	RhO
ΔH^0	-231.8	-81.06	-1412	-245.3	-85.68	-1410	-239.3	-197.3	-91.14
ΔG^0	-205.8	-83.16	-1459	-217.1	-86.52	-1443	-152.2	-185.3	-107.1
	Rh ₂ O	PdO	PdS	OsO ₄	OsS ₂	IrO ₂	IrS ₂	PtO ₂	PtS ₂
ΔH^0	-95.34	-85.68	-70.98	-393.1	-148.3	-241.1	-145.3	169.3	-111.9
ΔG^0	-129.4	-60.48	-66.99	-297.8	-164.5	-258.2	-163.7	92.74	-102.0

表2 铂钯赋存状态的含量分布

样品	元素	含量 $\omega_B/10^{-9}$	吸附态	硫(砷)化物态	金属互化物态	硅酸盐类质同象态	合计
HH-01	Pt	13.50	/	53.08	44.56	3.16	100.70
	Pd	10.60	0.57	51.69	42.53	3.76	98.55
HH-02	Pt	17.92	/	54.95	46.20	1.15	102.29
	Pd	7.771	1.20	66.72	37.70	2.76	108.37
HH-03	Pt	15.48	/	55.23	43.34	5.67	104.24
	Pd	10.35	0.58	64.40	30.02	7.58	102.58
HH-04	Pt	11.56	/	54.40	41.65	3.78	99.81
	Pd	11.74	0.13	56.81	35.00	7.35	99.29

分析方法:等离子质谱法;测试单位:中科院长春应用化学研究所;测试时间:2001年8月。

2.2 吉林大横路钴矿化区中Co、Ni赋存状态

吉林大横路钴矿化区地质特征复杂,矿床产于元古宙大栗子组碳质绢云千枚岩中,呈浸染状和细脉状构造^[6]。在矿化区采集样品经光薄片鉴定、红外光谱分析和X射线衍射分析结果表明:原生矿石中非金属矿物主要有绢云母、石英、白云石和长石(部分变为粘土矿物),金属矿物有黄铁矿、黄铜矿等硫化物。氧化矿石中的矿物组成为绢云母、石英和泥质的粘土矿物等非金属矿物和褐铁矿、孔雀石、菱铁矿及磁铁矿等金属矿物。用扫描电镜分析泥质的粘土矿物成分,发现其中有伊利石和高岭石等矿

物。查定钴镍在硫酸盐、碳酸盐、硫化物、粘土矿物吸附态、铁氧化物和暗色硅酸盐矿物相的赋存状态结果表明(表3)^[7]:该钴矿化区原生矿石中的钴、镍在粘土矿物吸附相中平均含量为20.06%和20.65%,氧化矿石中钴、镍的平均含量占48.41%和49.86%。在粘土矿物吸附相中,吸附态的钴、镍平均含量分别占矿石中钴、镍总含量的34.85%和35.89%。综合上述实验研究可以得出该铜钴矿化区钴、镍的主要赋存状态,对该钴矿化区工业矿体的圈定和矿石选取与综合利用提供了科学依据。

表3 矿化区样品中钴镍在各相态中的平均含量分布表

样品类别	元素	含量 $\omega(B)/10^{-6}$	硫酸盐	碳酸盐	硫化物	粘土矿物	铁氧化物	硅酸盐	总和
土壤	Co	315	0.73	17.90	23.20	51.30	2.83	4.11	100.07
	Ni	299	0.62	14.40	21.02	52.73	5.72	5.40	99.89
原生晕	Co	933	1.48	49.89	9.33	35.20	1.09	3.03	100.02
	Ni	470	1.35	28.50	9.11	50.65	5.56	4.89	100.06
氧化矿石	Co	970	1.82	18.65	10.94	48.41	8.36	11.80	99.98
	Ni	515	0.99	21.95	12.88	49.86	8.29	5.57	99.54
原生矿石	Co	907	0.82	25.43	45.65	20.06	4.55	3.54	100.05
	Ni	413	0.92	23.14	42.04	20.65	8.74	4.52	100.01
围岩	Co	140	1.24	32.23	22.07	31.27	4.70	8.50	100.01
	Ni	77.0	0.86	33.18	14.62	31.28	8.26	11.80	100.00

测试单位:长春科技大学分析测试中心;测试时间:1996年12月。

3 结语

综上所述,元素的地球化学亲和性是制约其赋存状态的重要依据,而元素的赋存状态即元素质的属性又是地球化学找矿工作的重要判据之一。本文通过峨嵋玄武岩中铂钯和吉林大横路钴镍赋存状态的查定,充分说明了利用元素亲和性指导其赋存状态查定的必要性。

[参考文献]

[1] 龚美菱. 相态分析与地质找矿[M]. 北京:地质出版社,1994, 104~228.

- [2] 戚长谋,邹祖荣,李鹤年. 地球化学通论[M]. 北京:地质出版社,1987,58~61.
- [3] 戚长谋. 元素地球化学分类探讨[J]. 长春地质学院学报, 1991,21(4):363.
- [4] 许志宏. 无机热化学数据库[M]. 北京:科学出版社,1987.
- [5] 来雅文. 峨嵋玄武岩铂钯赋存状态分析[J]. 岩矿测试,2003, 22(2):121~123.
- [6] 杨言辰,王可勇,冯本智. 大横路式钴(铜)矿床地质特征及成因探讨[J]. 地质与勘探,2004,(1):7~11.
- [7] 甘树才,杨少清,陈桂霞,等. 地质样品中钴镍的相态分析研究[J]. 长春科技大学学报,1998,28(2):226~230.

GEOCHEMICAL AFFINITY AND OCCURRENCE OF COBALT, NICKEL AND PLATINUM GROUP ELEMENTS

LAI Ya-wen¹, GAN Shu-cai²

(1. College of Geo-Exploration Science and Technology, Jilin University, Changchun 130026;

2. College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130026)

Abstract: In the geochemical system, there is one basic property that element's geochemical behaviors are restricted by their affinity, while element occurrence reflects its property of quality. Two examples of Emei basalt in Sichuan Province and Dahenglu Co mineralizing area in Jilin province are studied, showing that element affinity is very important to ascertain its occurrence.

Key words: geochemical affinity, occurrence, cobalt, nickel, platinum group elements

《海相火山岩与金属矿床》一书简介

作者:姜福芝、王玉往

海底火山成矿作用的巨大意义就在于它为人类社会提供了铁、铜、铅锌、金银、镍钴等金属的优质矿石和规模巨大的矿床,在矿床学领域中占有重要地位。我国幅员辽阔,海相火山岩分布广泛,对于与火山活动有关矿床的找矿具有十分广阔的前景。

以金属矿产资源勘查和研究为主业的北京矿产地质研究所自20世纪60年代初就开展了与海相火山岩有关铜铁多金属等矿产资源的研究,作者一直主持和参与这一学科研究和成矿预测工作。该著作即是作者40余年来对海相火山矿床的成因、成矿规律、找矿评价和成矿预测研究的系统总结,也是在大量火山岩及火山矿床野外、室内研究工作和综合国内外资料的基础上完成的。

该著作分为岩石篇和矿产篇两部分,共八章,约40万字。前三章叙述有关海相火山岩的岩石学、火山岩编图以及中国一些火山岩带的介绍等内容;矿产篇由四—八章组成,包括火山矿床的成因分类、成矿特征和主要成矿条件分析以及成矿预测的准则、方法和实例。

因此该著是一套系统的、较完整的论述海相火山岩及其矿床的著作,无论对从事矿床理论研究和教学,还是第一线地质勘探和矿山工作的地质人员都有一定的参考价值。