

周姣花, 周晶, 牛睿, 等. 重砂分级 - 扫描电镜 - 能谱等技术研究湖南张家界黑色页岩贵金属元素赋存状态[J]. 岩矿测试, 2019, 38(6): 649 - 659.

ZHOU Jiao-hua, ZHOU Jing, NIU Rui, et al. Study on Occurrence of Noble Mental Elements in Black Shale Series in Zhangjiajie, Hunan Province by Heavy Placer Classification - SEM - EDS and Other Techniques[J]. Rock and Mineral Analysis, 2019, 38(6): 649 - 659.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.201905090057】

重砂分级 - 扫描电镜 - 能谱等技术研究湖南张家界黑色页岩贵金属元素赋存状态

周姣花¹, 周晶¹, 牛睿¹, 徐畅²

(1. 河南省岩石矿物测试中心, 河南 郑州 450012;

2. 中国地质大学(武汉), 湖北 武汉 430074)

摘要: 黑色岩系是多种有用元素的重要载体, Cu、Pb、Zn、Ni、Mo、V、U、Au、Ag、稀有和稀土元素在黑色岩系中异常富集, 某些黑色岩系的贵金属(铂族元素、Au、Ag)也异常富集, 其含量甚至部分超过了基性和超基性岩, 这类黑色页岩矿床中铂族元素(PGEs)的赋存状态至今尚未有一个确切的定论。本文采集了湖南张家界属寒武系牛蹄塘组黑色页岩中 Mo - Ni 矿层作为研究样品, 通过化学分析表明矿石中含 Pt 531×10^{-9} , Pd 514×10^{-9} , Os 185×10^{-9} , PGEs 含量为 1259.43×10^{-9} , Au 332×10^{-9} , Ag 12.2×10^{-6} , 已富集成矿。进一步利用重砂分级、化学分析、X 射线衍射、扫描电镜及能谱技术研究了贵金属元素赋存状态, 结果表明: ①Ag: 主要以独立矿物形式存在, 少量以类质同象形式赋存在其他矿物中。独立矿物有砷铜银矿、硫锑铜银矿、硫锑铅银矿、锑银矿、硫银锡矿、硫砷银铅矿、银黄锡矿、辉银矿、锑 - 银 - 锡互化物; 类质同象主要是银黝铜矿 - 银砷黝铜矿、含银方铅矿和含银砷铜矿等。②Au: 未发现独立矿物, 黄铁矿是重要载金矿物。③PGEs: 未见独立矿物, 在不同重砂分级样品中没有富集, 具分散性, 推测铂族矿物很可能是以纳米形式存在, 建议今后研究选矿工艺时, 可考虑从制取纳米材料的思路进行应用研究。本文 Ag - Sn - Sb 互化物的发现为研究黑色岩系多元素富集成因机制提供了重要物证。

关键词: 黑色页岩; 贵金属元素; 赋存状态; Ag - Sn - Sb 互化物; X 射线衍射法; 扫描电镜能谱

要点:

- (1) 利用化学分析、X 射线衍射、扫描电镜探讨铂族元素、金、银的赋存状态。
- (2) Ag - Sn - Sb 互化物的发现为研究黑色岩系多元素富集成因机制提供了重要物证。
- (3) Ag 主要以砷铜银矿等独立矿物形式存在, 黄铁矿是重要载金矿物, PGEs 可能以纳米形式存在。

中图分类号: P575.2; P578.11 文献标识码: A

黑色岩系是一套以富含有机质为特征的海相细粒沉积岩的总称, 其岩类包括各种暗色(灰色 - 黑色)页岩、硅质岩、粉砂岩和少量碳酸盐岩。黑色岩系具有重要的经济价值, 其中含碳量 > 15%、发热量 > 3347.2J/g 者称为石煤, 是我国南方广泛利用的

低热值燃料资源。黑色岩系还是多种有用元素的重要载体。Cu、Pb、Zn、Ni、Mo、V、U、Au、Ag 是人们在黑色岩系中早已发现并加以利用的一些元素, 如中欧曼斯菲尔德页岩产铜, 澳大利亚蒙特页岩产铅锌, 美国肯塔基黑色页岩产铀, 美国堪萨斯黑色页岩产

收稿日期: 2019 - 04 - 01; 修回日期: 2019 - 07 - 26; 接受日期: 2019 - 10 - 21

基金项目: 河南省岩石矿物测试中心科技创新基金项目(豫地测[2017]54号 - 201703); 国家自然科学基金青年科学基金项目(41802042)

作者简介: 周姣花, 高级工程师, 主要从事岩矿鉴定、工艺矿物学研究工作。E-mail: 1071732967@qq.com。

金银,我国滇、黔、湘、粤、浙等地黑色页岩产铂、镍、钒等。还有多种稀有和稀土元素也在黑色页岩中得到异常富集。为此,黑色岩系被冠以“多元素富集体”之名,长期以来得到了地学界普遍的重视和多学科的深入研究。某些黑色岩系的铂族元素(PGEs)含量也异常富集,甚至部分超过了基性和超基性岩。我国南方寒武系,还有美国中部泥盆系、加拿大泥盆系以及波兰二叠系内产出的含PGEs海相黑色页岩型矿床属于同种类型^[1-6]。其特点是具面型区域分布和多种有用元素共生的特点,不仅有利于勘探工程的布设,而且有利于多种元素的综合利用,尤其可能成为未来除基性-超基性岩外PGEs的又一全球性重要资源类型。然而,黑色岩系中PGEs赋存状态是国际性难题,研究成果较少,赋存状态尚不清楚,也就无法解决选矿和冶金方面的问题,难以被开采利用。因此迫切需要对黑色岩系中PGEs赋存状态进行深入细致的研究。

目前,已知的赋存于黑色岩系中的铂族元素矿床有俄罗斯的干谷铂族元素-金矿、东欧德国-波兰交界处的含贵金属砂页岩型铜矿(波兰蔡希斯坦)、加拿大育空地区Nick盆地中类似于五元素矿床的镍-钼-锌-铂族元素矿床。在黑色岩系的含铂性方面,以俄罗斯研究时间最长、取得成果也最显著。干谷矿区的研究进展代表了目前此方面研究的国际前沿。干谷矿床产于元古宇黑色岩系中,通过重砂研究,在超重粒级中,铂族金属矿物主要呈游离颗粒存在,很少与成矿硫化物连生。铂族矿物颗粒大小介于0.5~10 μm 之间。最常见的矿物相是含少量Fe和Cu的自然铂,还有Pt₃Cu型相、等轴铁铂矿Pt₃Fe或四方铁铂矿Pt,Fe,Pt₃(Cu,Fe)互化物。另外还发现有少数钼矿物相,如黄碲钼矿-碲钼矿(Pd,Ag)(Te,Bi)型的Pd,Ag碲钼化物。Kucha对波兰蔡希斯坦黑色页岩中的PGE矿物用电子探针和扫描电镜研究,已查明Pd的矿物相比较多,主要是自然Pd、Pd的砷化物Pd₃As₅、PdAs₂、Pd₃As₂、(Pd,Au)₅As₂、PdAs₃、Pd₂As和Pd的硫砷化物Pd₈As₂S、Pd₈As₆S₃、PdCu(As,S)₆。Pt、Ir常与自然金混合,并出现铂-铍合金^[7-8]。在其他地区富金属黑色岩系中尚未发现有PGEs矿物的报道。

20世纪60~70年代,我国曾掀起在黑色岩系中寻找“五元素”矿床及铂族元素的高潮,并在南方取得了进步和突破,初步查明了PGEs含量较高的层位出现在晚震旦世陡山沱组及早寒武纪牛蹄塘组。陡山沱组仅在重庆城口、四川万源一带见PGEs

矿化。牛蹄塘组PGEs具工业意义的矿化主要出现在镍钼多元素类型的矿层中^[9-16]。对我国黑色岩系铂族元素赋存状态的研究,许多科技工作者开展了大量工作,但终未发现独立铂族矿物。许多学者提出利用化学分析方法对PGEs赋存状态进行研究,如物相分析^[17-18]、相态分析^[19-20]、形态分析^[21]、数理统计方法^[22-28]等。如连文莉等^[19]对湖南张家界寒武系牛蹄塘组黑色页岩钼镍金属层进行了化学相态分析,实验结果得出:①Pt、Pd、Au具有亲疏性;②Pt、Pd、Au的富集与有机碳的吸附有关,但没有明显的相关性;③Pt、Pd也可能被黏土矿物吸附;④Pt、Pd、Au主要以金属互化物相和独立矿物的形式存在。李贤珍等^[20]也对该地区样品也进行了化学形态分析,实验结果得出:①Ag主要赋存在硫化物态中;②Au主要以矿物状态和硫化物状态的形式存在;③PGEs以超微细颗粒或碳质吸附状态存在。连文莉等、李贤珍等均是用化学方法选择性提取来分析PGEs赋存状态,由于PGEs品位本身不高,有些形态中PGEs非常痕量甚至没有,但均在硫化物态和残渣态中的分布率较高。因为砷铂矿、硫铂矿、碲铂矿等矿物均不溶于酸中,要经灼烧、分解成海绵状铂后,才可溶于王水,铂族硫化物在这样处理过程中是不溶的,如果有独立的硫化物也是进入了残渣态。从这些实验结论中推测应该有铂族元素独立矿物存在可能,如果采用超高倍数功能的扫描电镜及具微束微量分析能力的能谱技术进行研究,能否有所突破?因此,本文以湖南张家界寒武系牛蹄塘组黑色页岩钼镍金属层为研究对象,利用化学分析、重砂分级、X射线衍射、扫描电镜观察、能谱分析等技术手段,深入探讨贵金属元素(PGEs、Au、Ag)的赋存状态。

1 实验部分

1.1 样品采集及制备

本文研究样品采自湖南省张家界东北庄家峪寒武系牛蹄塘组黑色页岩镍钼矿层,样品质量1000kg。研究区黑色岩系内的铂族矿体一般受层位控制,与上下围岩整合接触,矿体形态以似层状和透镜体状为主,厚度不大,多位于黑色岩系的底部。矿石构造主要为碎屑状、条带状、结核状和浸染状。

对原矿石磨制了大量光片、薄片,进行岩矿鉴定;将样品粉碎至-200目并混合均匀后,进行多元素、稀土及贵金属元素化学分析;取-200目混匀样

品 100kg,进行人工重砂分级:最轻(浮沫)、轻、重和最重四部分,对各级样品进行贵金属化学分析和 X 射线衍射(XRD)分析;对重部分磨制砂光片,进行扫描电镜及能谱分析。

1.2 实验仪器和测试条件

1.2.1 化学分析

仪器型号:X-Series II 型电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS,美国 ThermoFisher 公司)。仪器工作条件:功率 1300W,冷却气(Ar)流量 13.5L/min,辅助气(Ar)流量 0.8L/min,载气流速(Ar)流量 0.85L/min,数据采集方式为跳峰,扫描次数 50,积分时间 20s。

所测同位素为¹⁹⁵Pt、¹⁰⁵Pd、¹⁹⁷Au,内标采用 Lu 标准溶液。氩气为高级纯(氩质量分数大于 99.99%)。

THZ-82 水浴恒温振荡器(浙江金坛市华龙实验仪器厂)。TDL-5 台式离心机(上海安亭飞鸽公司)。抽滤箱:20 孔。吸附柱:内径 Φ32mm。

1.2.2 X 射线衍射分析

仪器型号:理学 D/max-2500PC X 射线衍射。仪器工作条件:工作电压 40kV,电流 100mA,Cu 靶,K α 辐射,1mm/8mm/2.5°/Ni 滤光片,狭缝系统为 DS(发散狭缝)1°,接受狭缝 0.5°,波长 0.154nm,步宽 0.02°,步速 2°/min。

1.2.3 扫描电镜和 X 射线能谱分析

扫描电镜仪器型号:MERLIN COMPACT 热场发射扫描电子显微镜(德国蔡司公司)。仪器工作条件:加速电压 20kV,提取电压 4.9kV,发射电流 10 μ A,工作距离 8.5mm,放大倍数 50~200000 倍,信号接收器为背散射探头、二次电子探头,聚光镜电流 5 μ A,物镜光栏 60 μ m,高真空模式。

能谱仪器型号:XFLASH 6160 布鲁克 X 射线能谱仪。仪器工作条件:X 射线激发电压 20kV,死时间 25%~30%,采集时间 25s(点分析),25s(线扫描)、120s(面扫描),采用 P/B-ZAF 无标样定量分析法,计数率范围 10~100kcps。

2 结果与讨论

2.1 化学分析和 X 射线衍射分析结果

样品化学分析由河南省岩石矿物测试中心采用 ICP-MS 测定了 Si、Al、V、Nb 等主量、微量和痕量元素的含量,分析结果见表 1。从表 1 可见,样品中 Mo 含量 4.6%,Ni 含量 4.2%,Cu 含量 0.4%,这些元素含量均很高,已富集成矿。Ag 含量 12.2 ×

10⁻⁶,Au 含量 332 × 10⁻⁹,PGEs 含量达 1259.43 × 10⁻⁹,贵金属元素均达到了综合利用价值。

表 1 化学分析结果

Table 1 Chemical analysis results

元素	含量 (%)	元素	含量 (%)	元素	含量 (%)
SiO ₂	28.5	总碳(TC)	10.5	Na ₂ O	0.1
Al ₂ O ₃	4.7	有机碳(Corg)	5.9	TiO ₂	0.4
Fe ₂ O ₃	25	S	20.5	Mo	4.6
P ₂ O ₅	1.3	LOI	30	Cu	0.4
MnO	0.04	MgO	0.6	Pb	0.04
FeO	0.5	CaO	1.6	Zn	0.1
Ni	4.2	K ₂ O	1.3	N	0.17
元素	含量 (×10 ⁻⁶)	元素	含量 (×10 ⁻⁹)	元素	含量 (×10 ⁻⁹)
V	270	Nb	10	Tb	2.2
As	1000	Ta	1.2	Dy	7.7
Hg	2.7	Th	6.1	Ho	2.3
Se	1000	Zr	130	Er	4.4
Sb	31	Hf	2.3	Tm	1.1
Bi	6.5	Sc	72.7	Yb	3
U	270	Y	127	Lu	0.7
Ge	0.8	La	71	Pt	531
Re	8.8	Ce	106	Pd	514
Ag	12.2	Pr	9.1	Ir	3.1
		Nd	46.2	Os	185
		Sm	9.1	Ru	8.48
		Eu	2.8	Rh	17.85
		Gd	10.9	Au	332

对原样品通过人工重砂淘洗分为四级:最轻、轻、重、最重,对每一分级样品进行了贵金属元素化学分析和 XRD 分析,结果见表 2 和表 3。

根据表 2 和表 3 可以看出:①Ag 在最重部分突增,说明 Ag 作为重矿物分布在重矿物部分中,后续研究证明,主要以独立矿物和以类质同象形式赋存在其他金属矿物中;②Au 由轻矿物至重矿物含量逐渐增高,这与黄铁矿含量呈正相关,说明黄铁矿是重要载金矿物;③PGEs 基本没有富集,相反 Pt 在最重部分含量最少。根据 XRD 分析结果,最轻部分物质全部是非晶质炭,其含量不比其他部分高,说明 PGEs 呈分散状分布,推测可能是以纳米形式存在。许多前人也研究了炭质与贵金属元素富集关系,他们认为贵金属元素的富集与有机碳、总碳的含量没有明显的相关性,只与碳存在有关,表明有机质可能是通过改变氧化还原条件导致贵金属元素进一步富集,而不是由于有机质的聚集或络合作用。

2.2 样品物质组成及重点金属矿物特征

通过岩矿鉴定,结合XRD、扫描电镜及能谱分析,确定矿物组成种类繁多,达五十多种。金属矿物以黄铁矿、方硫镍矿、胶硫钼矿和砷铜矿为主,非金属矿物主要是石英、炭质和伊利石(表4)。

2.2.1 黄铁矿(FeS₂)

黄铁矿是主要金属矿物之一。多呈纹层状、莓球状、球粒状,多与方硫镍矿混杂交生和相间条带状分布(图1)。浅黄色,表面常有黄褐色锈色;条痕为绿黑或褐黑;强金属光泽,不透明;硬度6~6.5,比重4.9~5.2。矿相显微镜下浅黄色,高反射率,高

硬度,均质性。对其进行了大量能谱分析,只有少量As、Si、Cu、Ni等类质同象或机械混入物,未发现贵金属元素混入。

2.2.2 方硫镍矿(NiS₂)

方硫镍矿是主要金属矿物之一,富铁者称为铁-方硫镍矿或硫铁镍矿。灰色;金属光泽,不透明;解理完全;硬度6.0,比重4.45。矿相显微镜下灰色,均质性。对其进行了大量能谱分析,不均匀含有As、Fe、Se、Si等类质同象或机械混入物,未发现贵金属元素混入。

表2 分级样品中的贵金属元素化学分析结果

Table 2 Chemical analysis results of noble metal elements in the classification samples

含量分级	Ag ($\times 10^{-6}$)	Au ($\times 10^{-9}$)	Pt ($\times 10^{-9}$)	Pd ($\times 10^{-9}$)	Rh ($\times 10^{-9}$)	Ir ($\times 10^{-9}$)	Ru ($\times 10^{-9}$)	Os ($\times 10^{-9}$)
最轻	35	106	316	334	40	2.2	19	80
轻	14	274	455	435	20	2.1	16	93
重	24	809	481	504	18	2.5	33	79
最重	636	1414	158	492	116	4.8	154	35

表3 分级样品的X射线衍射分析结果

Table 3 XRD results of the classification samples

含量分级	石英 (%)	黏土矿物 (%)	钾长石 (%)	石膏 (%)	重晶石 (%)	黄铁矿 (%)	方硫镍矿 (%)	方铅矿 (%)	非晶质 (%)
原矿	45~50	7~9	-	4~6	-	30~35	5~7	-	-
最轻	-	-	-	-	-	-	-	-	100
轻	45~50	10~15	8~10	10~15	-	15~20	-	-	-
重	45~50	20~25	-	-	-	20~25	10	-	-
最重	5~7	-	-	-	4~6	75~80	10	1	-

注:表格中的“-”代表未检出。

表4 样品中的主要矿物成分

Table 4 Main minerals in the samples

金属矿物	主要矿物
银矿物及含银矿物	砷铜银矿、硫锑铜银矿、硫锑铅银矿、锑银矿、硫银锡矿、硫砷银铅矿、银黄锡矿、银(砷)黝铜矿、辉银矿、锑-银-锡互化物、含银方铅矿、含银砷铜矿
铁矿物	黄铁矿、白铁矿、磁黄铁矿、镍黄铁矿、磁铁矿、褐铁矿、钛铁矿、铬铁矿
镍矿物	方硫镍矿、针镍矿、辉砷镍矿、紫硫镍矿、锑镍矿、砷铁镍矿
钼矿物	胶硫钼矿
锡矿物	锡锡矿、锡石、硫银锡矿、银黄锡矿、锑-银-锡互化物
铜矿物	砷铜矿、黄铜矿、黝铜矿、砷黝铜矿、辉铜矿
铅矿物	方铅矿、白铅矿、硫砷铅矿
锌矿物	闪锌矿
钨矿物	黑钨矿
非金属矿物	主要矿物
主要矿物	石英、炭质、伊利石
次要及微量矿物	白云石、白云母、钾长石、钠长石、石膏、重晶石、锐钛矿、角闪石、尖晶石、蛇纹石、胶磷矿、石榴子石、锆石

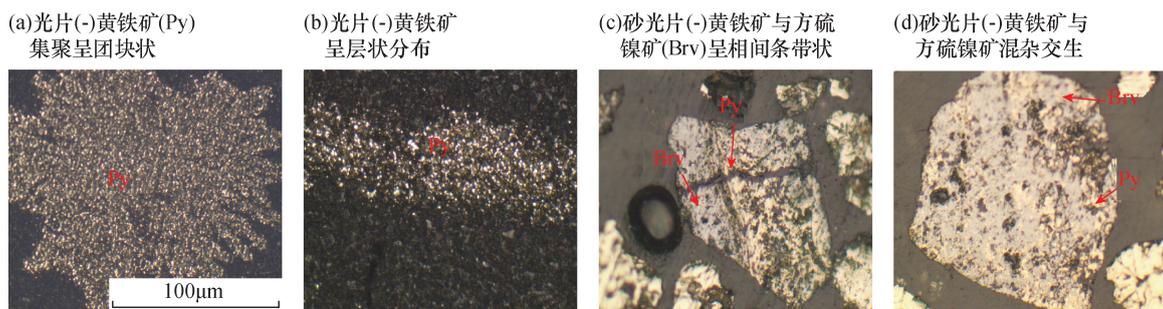


图1 典型矿物显微照片

Fig.1 Micrographs of typical minerals

2.2.3 砷铜矿(Cu_3As)

砷铜矿是主要金属矿物之一。锡白至钢灰色,具黄-粉红褐色锈色;黑色条痕;金属光泽,不透明;硬度3~3.5;比重7.2~7.9;矿相显微镜下反射色为奶油白色,均质性。对其进行了大量能谱分析,含有Sb、S、Fe、Si、Ti、Sn等元素类质同象或机械混入物,未发现贵金属元素混入。

2.2.4 胶硫钼矿

胶硫钼矿呈非晶质,为胶状矿物,X射线衍射分析不出峰。电子探针分析其硫与钼总量为50%~60%,硫与钼比接近2:1,胶硫钼矿很少单独出现,而是与伊利石、碳等形成“碎屑”状集合体,其中碳含量在25%左右,其余部分可能为伊利石,成为镍钼矿的主要组分。Kao等(2001)^[29]用各种分析手段确定其为 $n(\text{C})/n(\text{MoS}_2)$ 混合层相(MoSC)。

2.2.5 辉砷镍矿(NiAsS)

辉砷镍矿含量少。锡白-钢灰色,常变为灰或浅灰黑色;条痕浅灰黑色;金属光泽,不透明;解理完全;硬度5.5,比重5.9;性脆。矿相显微镜下灰白色

带浅黄或淡粉红的奶油色调,均质性。对其进行了能谱分析,结果见表5,含有Si、Cu、Al、Fe、Ti、Re、Na等类质同象或机械混入物。其中一粒发现有铂族元素Os,这在我国属于首次发现,其能谱图见图2。

2.2.6 锑锡矿(SnSb)或Sb-Sn-Ni-Cu互化物

对样品进行了能谱分析(表5),根据成分判断可能是锑锡矿,Ni、Cu作为类质同象或机械混入物形式存在,或者是Sb-Sn-Ni-Cu互化物,含Pb、As、Bi、S、Fe、Al、Si类质同象或机械混入物。

2.2.7 银矿物及含银矿物

银矿物和含银矿物共发现12种:砷铜银矿、硫锑铜银矿、硫锑铅银矿、锑银矿、硫银锡矿、Ag-Sn-Sb互化物、辉银矿、硫砷银铅矿、银黄锡矿、银黝铜矿-银黝铜矿、含银方铅矿、含银砷铜矿等。粒径一般在0.61~9.0 μm ,多数银矿物与其他矿物混杂在一起,实际粒径更小。能谱分析结果见表6,部分银的面扫描图像和背散射图像见图3。

其中银-锡-锑互化物(Ag-Sn-Sb)暂未能查到由Ag、Sn、Sb这三种元素组合的矿物,因此确

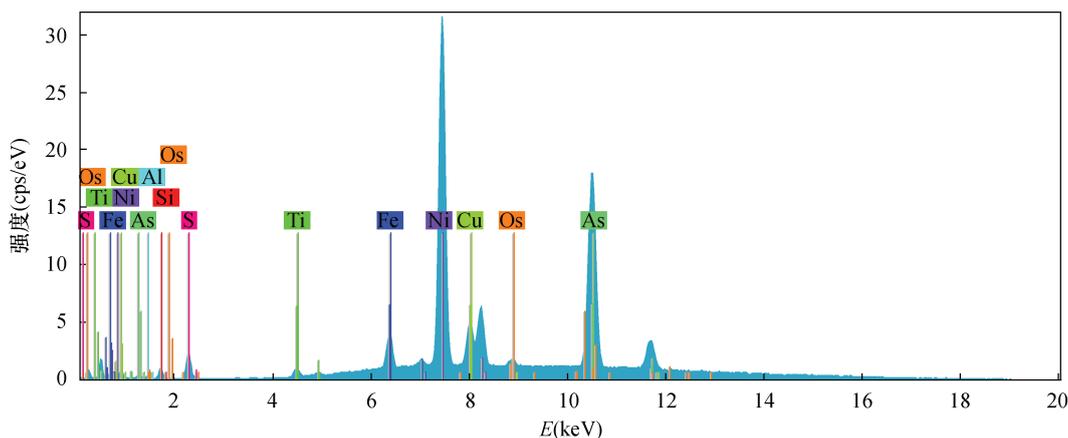


图2 辉砷镍矿(含Os)能谱图

Fig.2 Energy spectrum of osmium-bearing gersdorffite

表5 辉砷镍矿和锑锡矿能谱分析结果

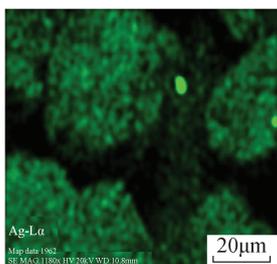
Table 5 Energy spectrum analysis results of gersdorffite and stütaite

序号	辉砷镍矿										
	As (%)	Ni (%)	S (%)	Si (%)	Cu (%)	Al (%)	Fe (%)	Ti (%)	Os (%)	Re (%)	Na (%)
1	33.67	29.69	16.18	6.43	4.17	3.40	2.84	2.65	0.98	-	-
2	39.11	34.17	19.60	1.07	-	-	4.26	1.79	-	-	-
3	36.38	30.83	21.03	2.86	-	-	7.80	1.10	-	-	-
4	38.12	28.03	22.28	1.18	-	-	3.83	6.55	-	-	-
5	38.58	32.99	22.43	0.43	-	-	5.57	-	-	-	-
6	36.90	30.47	26.69	-	-	-	5.40	0.52	-	-	-
7	39.68	33.46	19.99	-	-	-	1.71	-	-	2.74	2.42
8	42.54	35.83	19.56	-	-	-	2.06	-	-	-	-

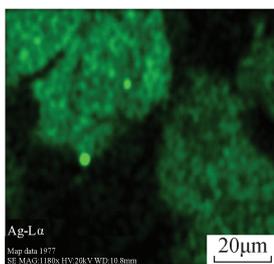
序号	锑锡矿										
	Sb (%)	Sn (%)	Ni (%)	Cu (%)	Pb (%)	As (%)	Bi (%)	S (%)	Fe (%)	Al (%)	Si (%)
1	36.03	25.04	16.09	14.32	2.81	2.16	1.30	1.14	1.08	-	-
2	28.61	26.66	18.84	16.21	-	4.62	-	1.65	2.24	0.59	0.58
3	30.64	28.64	18.97	14.83	-	4.41	-	1.00	1.51	-	-

注:表格中的“-”代表未检出。

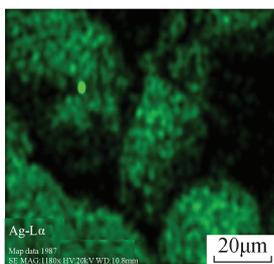
(a) Ag-L α 面扫描图像
砷铜银矿



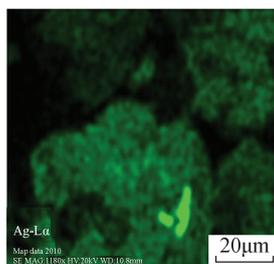
(b) Ag-L α 面扫描图像
硫砷铜银矿



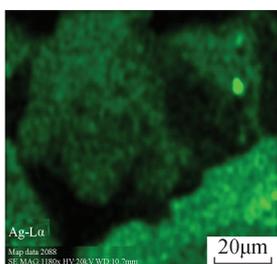
(c) Ag-L α 面扫描图像
银黄锡矿



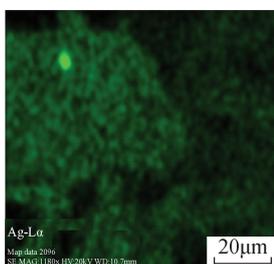
(d) Ag-L α 面扫描图像
硫砷银铅矿



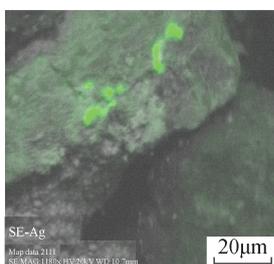
(e) Ag-L α 面扫描图像
硫砷铜银矿



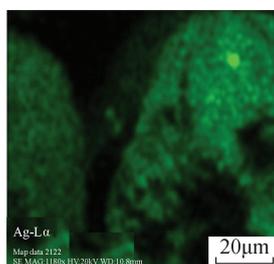
(f) Ag-L α 面扫描图像
硫银锡矿



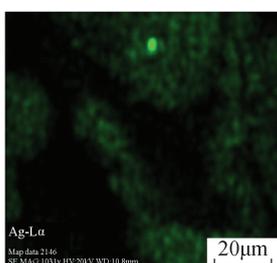
(g) Ag-L α 面扫描图像
硫银锡矿和砷铜银矿



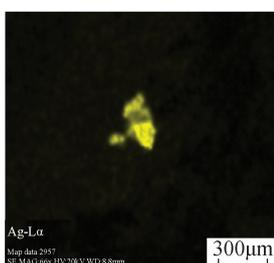
(h) Ag-L α 面扫描图像
硫砷铜银矿



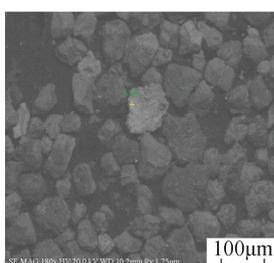
(i) Ag-L α 面扫描图像
银黄锡矿



(j) Ag-L α 面扫描图像
砷银矿



(k) 背散射电子图像
硫银锡矿和砷铜银矿



(l) Ag-L α 面扫描图像
(A—硫银锡矿, B—银-锡-砷互化物, C—银-锡-砷互化物, D—辉银矿)

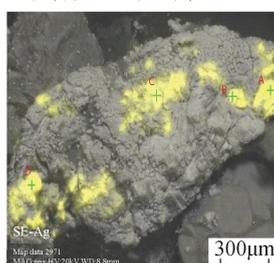


图3 Ag-L α 面扫描图像和背散射电子图像

Fig. 3 Surface scanning and BSE images of Ag-L α

定其为 Ag-Sn-Sb 互化物,混有少量 Pb、Fe、Cu、S、Ti 类质同象或机械混入物。据前人研究金属互化物 Ag_3Sn 和 Ag_3Sb 之间可互为完全固溶体 (ϵ -相),可以看作 $Ag_3(Sn,Sb)$; Ag_4Sn - Ag_4Sb 之间可互为固溶体 (ζ -相),可以看作 $Ag_4(Sn,Sb)$ ^[30],根据能谱分析原子分数比,非常符合 $Ag_3(Sn,Sb)$ (ϵ -相),其中 Pb 是 Ag 的类质同象。Ag-Sn-Sb 不同比例固溶体代表不同生成环境,这为研究黑色岩系多元素富集成因机制提供了重要物证。

3 结论

本文通过重砂分级、化学分析、X 射线衍射分

析、扫描电镜观察、能谱分析等技术手段,研究了湖南张家界寒武系牛蹄塘组黑色页岩贵金属元素 (PGEs、Au、Ag) 的赋存状态,结论如下。

(1) 银:主要以独立矿物形式存在,少量以类质同象形式赋存在其他矿物中。其中 Ag-Sn-Sb 互化物在国内属于首次发现,根据能谱分析原子分数比,非常符合 $Ag_3(Sn,Sb)$ (ϵ -相)。Ag-Sn-Sb 不同比例固溶体代表不同生成环境,这为研究黑色岩系多元素富集成因机制提供重要物证。

(2) 金:未发现独立矿物。不同比重样品中金含量与黄铁矿含量呈正相关关系,说明黄铁矿是重要的载金矿物,这为 Au 的开发利用提供重要依据。

表6 银矿物能谱分析结果

Table 6 Energy spectrum analysis results of silver minerals

序号	Ag (%)	Pb (%)	Cu (%)	Fe (%)	Sn (%)	Ti (%)	Ni (%)	S (%)	As (%)	Sb (%)	Si (%)	Al (%)	Mg (%)	矿物名称
1	26.07	-	34.45	0.64	9.85	1.51	1.67	3.32	12.00	10.47	-	-	-	砷铜银矿混砷铜矿
2	25.93	-	42.78	0.97	-	-	-	1.91	18.70	9.70	-	-	-	砷铜银矿混砷铜矿
3	19.80	-	5.77	31.00	-	3.50	-	28.65	11.28	-	-	-	-	砷铜银矿混黄铁矿
4	9.00	-	3.73	33.60	-	5.21	-	41.00	5.73	-	1.72	-	-	砷铜银矿混黄铁矿
5	10.57	-	35.15	5.68	8.70	-	3.73	9.85	13.45	12.09	0.77	-	-	银黝铜矿
6	2.45	-	72.80	3.47	-	-	-	10.10	10.33	-	0.85	-	-	银黝铜矿
7	4.15	-	61.63	3.11	-	0.56	-	11.33	17.16	0.87	1.18	-	-	银黝铜矿
8	6.12	-	69.48	1.35	-	1.34	-	7.10	13.36	1.26	-	-	-	银黝铜矿
9	49.07	-	21.42	2.41	-	1.67	-	5.57	-	16.76	1.55	0.55	0.98	硫锑铜银矿
10	23.52	-	25.00	2.53	-	-	-	4.53	8.23	35.20	0.99	-	-	硫锑铜银矿
11	36.13	-	25.03	1.81	-	7.72	-	4.68	7.51	14.32	1.42	1.38	-	硫锑铜银矿
12	22.36	44.59	4.12	1.54	-	5.46	-	5.10	9.07	5.65	-	2.10	-	硫砷银铅矿
13	37.42	36.41	1.62	0.88	9.96	4.95	-	4.64	4.12	-	-	-	-	硫砷银铅矿
14	12.35	49.78	2.58	1.05	7.13	2.47	0.90	7.57	10.18	5.99	-	-	-	硫砷银铅矿
15	17.44	48.95	6.10	2.88	-	2.09	-	9.67	7.48	5.38	-	-	-	硫砷银铅矿
16	22.51	55.15	-	3.21	-	3.77	-	6.92	-	6.70	1.72	-	-	硫锑银铅矿
17	24.73	55.49	3.37	3.73	-	1.35	-	1.96	-	6.03	1.85	-	-	硫锑银铅矿
18	38.75	36.68	5.06	2.34	-	1.90	-	9.93	-	5.33	-	-	-	硫锑银铅矿
19	50.17	-	21.92	0.93	15.93	2.63	-	6.02	-	-	1.07	-	1.32	硫银锡矿
20	40.12	27.41	9.66	0.92	10.24	-	-	5.37	6.28	-	-	-	-	硫银锡矿混砷铜银矿
21	27.54	15.54	7.98	1.27	15.67	1.85	1.84	4.86	5.67	15.33	1.25	1.20	-	硫银锡矿混锑锡矿
22	45.96	-	22.59	1.46	15.69	-	-	2.71	9.63	-	1.17	0.78	-	硫银锡矿混砷铜银矿
23	45.28	34.91	-	1.19	12.50	0.01	-	6.10	-	-	-	-	-	硫银锡矿混方铅矿
24	22.42	9.07	-	13.71	9.29	4.24	1.83	18.69	7.64	-	10.07	3.04	-	银黄锡矿
25	31.63	18.82	-	17.30	9.73	1.96	3.08	15.19	1.92	-	0.37	-	-	银黄锡矿混方铅矿
26	57.73	-	19.11	-	-	-	-	2.31	2.38	18.47	-	-	-	锑银矿
27	65.86	-	9.29	0.60	-	-	-	1.97	1.93	19.85	0.50	-	-	锑银矿
28	50.71	21.48	7.71	-	-	-	-	-	5.54	14.56	-	-	-	锑银矿
29	3.75	19.44	45.71	-	5.23	4.98	-	3.65	17.25	-	-	-	-	含银砷铜矿
30	5.56	33.95	11.98	2.40	7.04	12.50	-	5.17	13.78	5.07	1.44	1.12	-	含银砷铜矿混方铅矿
31	5.73	70.12	9.92	-	3.09	1.50	-	9.65	-	-	-	-	-	含银方铅矿
32	57.12	8.13	0.75	0.75	21.01	-	-	-	-	12.25	-	-	-	银-锡-锑互化物
33	59.47	8.98	-	0.8	15.74	0.2	-	2.07	-	12.74	-	-	-	银-锡-锑互化物
34	66.45	21.56	-	2.02	-	-	-	9.97	-	-	-	-	-	辉银矿混方铅矿

注:“-”表示能谱未检出。

(3) 铂族元素:未发现独立铂族矿物,PGEs在不同比重样品中未得到富集,具分散性,推测铂族矿物很可能是以纳米形式存在,这与前人研究结论一致。虽然首次在一粒辉砷镍矿发现Os的存在,但需要电子探针验证很困难。对黑色页岩金属矿层中铂族元素进行开发,应用常规选冶手段不但面临技术问题,经济上的成本也值得考虑,因此建议在进一步研究选矿工艺的同时,可考虑从直接制取纳米材料思路进行应用研究。

4 参考文献

- [1] Min W, Sun X M, Ma M Y. Microthermometric measurement of fluid inclusions and its constraints on genesis of PGE-polymetallic deposits in Lower Cambrian black rock series, Southern China [J]. Chinese Journal of Geochemistry, 2005, 24(4): 297-305.
- [2] Horan M F, Morgan J W, Grauch R I, et al. Rhenium and osmium isotopes in black shales and Ni-Mo-PGE-rich sulfide layers, Yukon Territory, Canada, and Hunan and Guizhou Provinces, China [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1994, 58(1): 257-265.
- [3] Li S R, Gao Z M. Source tracing of noble metal elements in Lower Cambrian black rock series of Guizhou-Hunan Provinces, China [J]. Science in China (Earth Science), 2000, 43(6): 625-632.
- [4] Coveney R M J, Chen N S. Ni-Mo-PGE-Au-rich ores in Chinese black shales and speculations on possible analogues in the United States [J]. Mineralium Deposita, 1991, 26(2): 83-88.
- [5] Pi D H, Liu C Q, Shields-Zhou G A, et al. Trace and rare earth element geochemistry of black shale and kerogen in the Early Cambrian Niutitang Formation in Guizhou Province, South China: Constraints for redox environments and origin of metal enrichments [J]. Precambrian Research, 2013, 225, 218-229.
- [6] Mao J W, Lehmann B, Du A D, et al. Re-Os Dating of polymetallic Ni-Mo-PGE-Au mineralization in Lower Cambrian black shales of South China and its geologic significance [J]. Economic Geology, 2002, 97(5): 1051-1061.
- [7] 王登红, 骆耀南, 屈文俊, 等. 中国西南铂族元素矿床地质、地球化学与找矿 [M]. 北京: 地质出版社, 2007. Wang D H, Luo Y N, Qu W J, et al. Geology, Geochemistry and Prospecting of PGE Deposits in SW China [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2007.
- [8] 范德廉, 张焜, 叶杰, 等. 中国的黑色岩系及其有关矿床 [M]. 北京: 科学出版社, 2004. Fan D L, Zhang T, Ye J, et al. Black Rock Series and Its Mineral Deposits in China [M]. Beijing: Science Press, 2004.
- [9] 周姣花, 徐金沙, 牛睿, 等. 利用扫描电镜和能谱技术研究四川会理铂钨矿床中的铂族矿物特征及铂族元素赋存状态 [J]. 岩矿测试, 2018, 37(2): 130-138. Zhou J H, Xu J S, Niu R, et al. Application of SEM and EDS to analyze the occurrence of platinum group elements and characteristics of platinum group minerals in the Pt-Pd deposit from Huili, Sichuan Province, China [J]. Rock and Mineral Analysis, 2018, 37(2): 130-138.
- [10] 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): 377-386. Zhang G D, Li J L, Xiong Q Y, et al. Enrichment features and patterns of PGE metals in black shale from Zunyi Area, Guizhou Province [J]. Mineral Deposits, 2002, 21(4): 377-386.
- [11] 张光弟, 毛景文, 熊群尧. 中国铂族金属资源现状与前景 [J]. 地球学报, 2001, 22(2): 107-110. Zhang G D, Mao J W, Xiong Q Y. The present situation and prospects of platinum metals resources in China [J]. Acta Geoscientia Sinica, 2001, 22(2): 107-110.
- [12] 叶杰, 范德廉. 黑色岩系型矿床的形成作用及其在我国的产出特征 [J]. 矿物岩石地球化学通讯, 2000, 19(2): 95-102. Ye J, Fan D L. Characteristics and mineralization of ore deposits related to black shale series [J]. Bulletin of Mineralogy Petrology and Geochemistry, 2000, 19(2): 95-102.
- [13] 邢树文, 孙景贵, 刘洪文. 高碳黑色页岩型铂族元素矿床的成矿性探讨 [J]. 地质与勘探, 2002, 38(6): 17-21. Xing S W, Sun J G, Liu H W. Review on minerogenesis of high carbon-bearing black shale-type platinum group element deposits [J]. Geology and Prospecting, 2002, 38(6): 17-21.
- [14] 朱正杰, 张斌臣, 唐清敏, 等. 城口地区早寒武世黑色岩系铂族元素地球化学特征与来源 [J]. 矿物学报, 2017, 37(4): 495-506. Zhu Z J, Zhang B C, Tang Q M, et al. Sources and geochemistry of platinum group elements (PGE) in the Early Cambrian black rock series in Chengkou District, Northern Dabashan, Southwestern China [J]. Acta Mineralogica Sinica, 2017, 37(4): 495-506.
- [15] 刘文, 李欢, 陈正山, 等. 黔东南溪黑色岩系地球化学特征及矿化富集规律 [J]. 地球科学, 2019, DOI: 10.

- 3799/dqkx.2019.019.
- Liu W, Li H, Chen Z S, et al. Geochemical characteristics and metal enrichment rules of black shales in the Zhuxi vanadium ore field, Eastern Guizhou [J]. *Journal of Earth Science*, 2019, DOI:10.3799/dqkx.2019.019.
- [16] 罗泰义, 宁贤贤, 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 (增刊1): 287-301.
- Luo T Y, Ning X X, Luo Y L, et al. Pre-early Cambrian black rock series in Chengkou District, Chongqing: (1) PGE mineralization potential reassessment [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2007, 27 (Supplement 1): 287-301.
- [17] 俞祖根, 吴国义. 用物相分析方法研究新疆某矿区铂钯赋存状态 [J]. *岩矿测试*, 1994, 13(3): 185-188.
- Yu Z G, Wu G Y. Use of phase analysis to study the occurrence of platinum and palladium [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 1994, 13(3): 185-188.
- [18] 李春生, 柴之芳, 毛雪瑛, 等. 化学溶解和电感耦合等离子体质谱法研究地质样品中铂族元素的物相分布 [J]. *分析化学*, 1998, 26(3): 267-270.
- Li C S, Chai Z F, Mao X Y, et al. Stepwise chemical dissolution - inductively coupled plasma - mass spectrometry for speciation analysis of platinum group elements in geological samples [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 1998, 26(3): 267-270.
- [19] 连文莉, 来新泽, 刘军, 等. 黑色岩型铂族矿物中铂钯金相态 ICP-MS 分析方法研究 [J]. *岩矿测试*, 2017, 36(2): 107-116.
- Lian W L, Lai X Z, Liu J, et al. Phase analysis of Pt, Pd and Au in black rock - type platinum group element minerals by ICP-MS [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2017, 36(2): 107-116.
- [20] 李贤珍, 王君玉, 连文莉, 等. 黑色页岩中 Au、Ag 元素化学相态分析方法研究 [J]. *贵金属*, 2015, 36(1): 58-61.
- Li X Z, Wang J Y, Lian W L, et al. Study of Au, Ag distribution in black shale by chemical phase analysis method [J]. *Precious Metals*, 2015, 36(1): 58-61.
- [21] 曾明果. 遵义黄家湾下寒武统底部 Mo-Ni-PGE 矿中铂族元素赋存形态分析及成因意义 [J]. *贵州地质*, 2007, 24(2): 147-150.
- Zeng M G. Occurred appearance analysis and genetic implication for the platinoide of Mo-Ni-PGE ores at basement of Lower Cambrian in Huangjiawan, Zunyi, Guizhou [J]. *Guizhou Geology*, 2007, 24(2): 147-150.
- [22] 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): 142-149.
- Han T, Zhu X Q, Chen N S. Occurrence of PGE in the polymetallic layer of black shales, Zunyi, Guizhou, China [J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2011, 30(2): 142-149.
- [23] 杨建业. 贵州普安矿区晚二叠世煤中贵金属元素的赋存状态和地质成因 [J]. *地球学报*, 2007, 28(3): 277-282.
- Yang J Y. Modes of occurrence and geological origins of noble metal elements in Late Permian coals from the Pu'an coalfield, Guizhou Province [J]. *Acta Geoscientia Sinica*, 2007, 28(3): 277-282.
- [24] 刘少清, 施燕支, 朱若华. 铂族金属及其形态分析进展 [J]. *光谱实验室*, 2007, 24(2): 43-49.
- Liu S Q, Shi Y Z, Zhu R H. Development of species analysis of platinum group element [J]. *Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory*, 2007, 24(2): 43-49.
- [25] 来雅文, 甘树才. 铂族元素和钴、镍的地球化学亲和性与赋存状态研究——以峨眉玄武岩和吉林大横路钴矿为例 [J]. *地质与勘探*, 2005, 41(3): 50-52.
- Lai Y W, Gan S C. Geochemical affinity and occurrence of cobalt, nickel and platinum group elements [J]. *Geology and Prospecting*, 2005, 41(3): 50-52.
- [26] 张岳, 颜丹平, 赵非, 等. 贵州开阳磷矿地区下寒武统牛蹄塘组地层层序及其 As、Sb、Au、Ag 丰度异常与赋存状态研究 [J]. *岩石学报*, 2016, 32(11): 3252-3268.
- Zhang Y, Yan D P, Zhao F, et al. Stratigraphic sequences, abundance anomalies and occurrences of As, Sb, Au, Ag in the Lower Cambrian Niutitang Formation in Kaiyang phosphate mine area [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2016, 32(11): 3252-3268.
- [27] 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, 36(2): 71-75.
- Tian T, Miao G W, Hao Y Q, et al. Geochemical features and prospecting potential of platinum-group elements in black shale series of Dongkunlun Area in Qinghai Province [J]. *China's Manganese Industry*, 2018, 36(2): 71-75.
- [28] 陈巧妹, 孙华山, 刘晓康, 等. 青海省大干沟地区黑色岩系中 V-Mo-PGE 矿床找矿前景分析 [J]. *地质找矿论丛*, 2018, 33(3): 360-364.
- Chen Q M, Sun H S, Liu X K, et al. Ore prospecting analysis of V-Mo-PGE deposits in black rock series in the Dagangou Area, Qinghai [J]. *Contributions to Geology and Mineral Resources Research*, 2018, 33(3): 360-364.

[29] Kao L S, Peacor D R, Coveney R M J, et al. AC/MoS₂ mixed-layer phase (MoSC) occurring in metalliferous black shales from Southern China, and new data on jordisite[J]. American Mineralogist, 2001, 86(7-8):

852-861.

[30] Łapsa J, Onderka B. DTA determination of phase equilibria in the ternary Ag-Sb-Sn system[J]. Journal of Phase Equilibria and Diffusion, 2019, 40:53-63.

Study on Occurrence of Noble Mental Elements in Black Shale Series in Zhangjiajie, Hunan Province by Heavy Placer Classification – SEM – EDS and Other Techniques

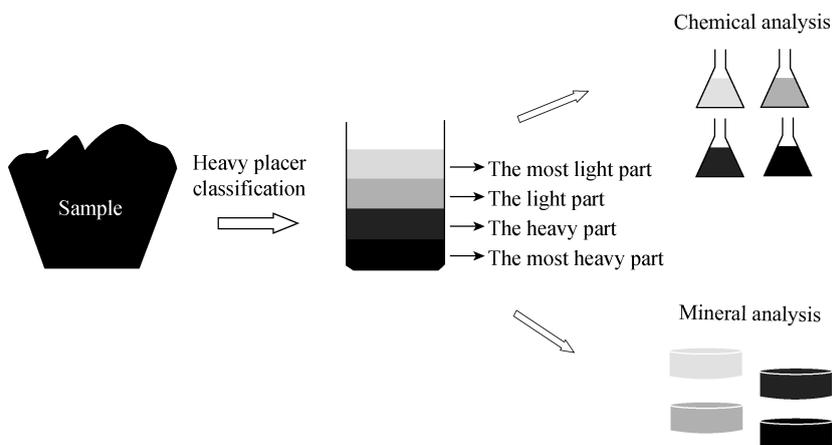
ZHOU Jiao-hua¹, ZHOU Jing¹, NIU Rui¹, XU Chang²

(1. Rock and Mineral Analysis Center of Henan Province, Zhengzhou 450012, China;

2. China University of Geoscience (Wuhan), Wuhan 430074, China)

HIGHLIGHTS

- (1) By means of chemical analysis, X-ray diffraction analysis, scanning electron microscopy and other technical means, the occurrence state of platinum group elements, gold and silver was discussed.
- (2) The discovery of Ag-Sn-Sb intergrowth compounds provides important evidence for studying the genetic mechanism of multi-element enrichment in black shale series.
- (3) Ag exists mainly in the form of novakite ore and other independent minerals. Pyrite was the main gold-bearing mineral. PGEs are likely to exist in nanometer form.



ABSTRACT

BACKGROUND: Black shale series is an important carrier of many useful elements. Cu, Pb, Zn, Ni, Mo, V, U, Au, Ag, rare and REE elements were abnormally enriched in the black rock series. The noble metal elements (PGE, Au, Ag) in some black shale series are also anomalously enriched, even partially exceeding the basic and ultrabasic rocks. However, the occurrence of PGE in such black shale series is still an unsolved problem.

OBJECTIVES: In order to clarify the occurrence of noble metal elements, Mo - Ni deposits in the black shale of the Niutitang Formation of the Cambrian system in Zhangjiajie, Hunan Province, were collected as research samples.

METHODS: The heavy placer classification, chemical analysis, X - ray diffraction analysis, scanning electron microscopy and energy disperse spectroscopy were used to study the occurrence of noble metal elements.

RESULTS: Chemical analysis showed that: Pt 531×10^{-9} , Pd 514×10^{-9} , Os 185×10^{-9} , PGEs 1259.43×10^{-9} , Au 332×10^{-9} , Ag 12.2×10^{-6} . These precious metals were concentration in ore - formation.

CONCLUSIONS: 1) Silver exists mainly as independent minerals, a small amount exist as isomorphism in other minerals. Independent minerals include: novakite, polybasite, andorite, dyscrasite, canfieldite, marrite, hocartite, argentite, Ag - Sn - Sb intergrowth compounds. The isomorphism is mainly freibergite - Ag - tennantite, silver - bearing galena and silver - bearing domeykite. 2) Native gold doesn't exist as independent mineral and is also not adsorbed by carbon. Meanwhile, pyrite was an important gold - bearing mineral. 3) PGEs do not exist as independent minerals and are no longer enrichment in different classification sample. It is speculated that PGE minerals are likely to exist in nanometer form. It is suggested that the application of nanomaterials can be considered in the future study of mineral processing.

KEY WORDS: black shale; noble metal elements; occurrence; Ag - Sn - Sb intergrowth compounds; X - ray diffraction; scanning electron microscopy - energy disperse spectroscopy