

PGE-KOVONOSNÉ ČERNÉ BŘIDLICE V JIŽNÍ ČÍNĚ: MECHANISMUS JEJICH OBOHACENÍ A ENVIRONMENTÁLNÍ ASPEKTY

PGE metal-rich black shales in south China: mechanism of metal enrichment and environmental aspects

JAN PAŠAVA¹ – BOHDAN KŘÍBEK¹ – KAREL ŽÁK¹ – ANNA VYMAZALOVÁ¹ – MICHAL POŇAVIČ¹ – LI CHAOYANG² – LUO TAIJI² – ZENG MINGGUO³

¹ Česká geologická služba, Klárov 131/3, 118 21 Praha 1

² Institute of Geochemistry, Open Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Guanshui Road 73, Guiyang 550002, People's Republic of China

³ Institute of Geology, Guizhou Bureau of Geology and Mineral Exploration and Development, Guiyang, Guizhou 550004, People's Republic of China

Key words: PGE-metal-rich black shale, metal enrichment, environmental aspects, south China

Abstract: The Zunyi region in Guizhou province (south China) is well known for the occurrences of PGE-Mo-Ni-polyelement black shales that are locally mined and processed for Mo. Preliminary results of our study covering the vicinity of the Xiao-Zhu mine, Jiepo-Ling and Tuan Shan Bao Mo-Ni prospects can be summarized as follows: (1) PGEs are bound to a sulfide fraction rather than to organic matter. (2) Massive barite originated in an anoxic basin with limited communication with the open ocean. Conversely, accessory barite of the Ni-Mo-PGE sulfide layer shows different isotope characteristics reflecting most probably later, post-sedimentary barite formation. (3) Surface soil samples from Xiao-Zhu and Tuan Shan Bao show an enrichment in Cd, Ni, Zn (Cu, Hg) when compared to the local reference subsurface soil sample, indicating addition of these metals through weathering of sulfide material and its washout downstream from mine waste dumps to agricultural sites. In contrast, surface soil from Jiepo-Ling reflects most likely only a natural enrichment from underlying metal-rich black shales. (4) Anomalous concentrations of Cd were detected in tobacco leaves and dangerous concentrations of other toxic metals in various other crop plants. The long-term regular consumption of these metal-contaminated crop plants can cause a potential health problem.

ÚVOD

V roce 2001 byla v rámci programu KONTAKT poskytnuta Ministerstvem školství ČR dotace na podporu řešení projektu „PGE-kovonosné černé břidlice v jižní Číně: mechanismus jejich obohacení a environmentální aspekty“. Jde o tříletý projekt (ME-444), na jehož řešení se podílejí vedle pracovníků ČGS Praha kolegové z Geochemického institutu čínské akademie věd z Guiyangu v provincii Guizhou. Hlavní cíle projektu lze shrnout do následujících etap:

2001

- příprava a zajištění 1. etapy terénních prací v jižní Číně plánované v koordinaci s čínskou stranou v průběhu podzimu 2001
- 1. etapa terénních prací českých specialistů v oblasti jižní Číny (odběry vzorků a jejich transport do České republiky)

- příprava vzorků na analytické práce a zadání analytických prací ve vybraných laboratořích

2002

- předběžné zhodnocení analytických dat z 1. etapy terénních prací
- 2. etapa terénních prací v jižní Číně
- příprava vzorků na analytické práce a provedení analytických prací na vzorcích získaných v průběhu 2. etapy terénních prací v jižní Číně
- terénní odběry srovnávacích vzorků kovonosných černých břidlic čínskými specialisty v České republice (transport vzorků do Číny a jejich zpracování)
- předběžné zhodnocení analytických dat z 2. etapy terénních prací

2003

- dokončení veškerých analytických prací
- interpretace výsledků a finální editace společné publikace posuzující mechanismus obohacení kovonosných černých břidlic kovy a jejich chování v procesu zvětrávání v různých prostředích s hlavním důrazem na jejich environmentální aspekty
- prezentace výsledků projektu na mezinárodní konferenci v Aténách

PROBLEMATIKA KOVONOSNÝCH ČERNÝCH BŘIDLIC V JIŽNÍ ČÍNĚ

Unikátní a geneticky velmi zajímavé zrudnění Ni a Mo s vysokými obsahy platinových kovů (PGE), nacházející se v černých břidlicích nejnižšího kambria, bylo objeveno v dílčích paleobazénech rozmístěných podél okraje platformy Yangtze během geologického mapování v roce 1971 (FAN 1983). Kovonosné černé břidlice uvedeného typu se vyskytují v několika provinciích v pásu dlouhém téměř 1700 km. Nejvýznamnější lokality jsou v provinciích Hunan a Guizhou. V rámci výše uvedeného projektu jsou studovány lokality v provincii Guizhou.

Již krátce po svém objevu se staly kovonosné černé břidlice uvedené oblasti velmi často zkoumaným objektem

z více důvodů. Lokálně velmi vysoké obsahy Ni (až 5 %) a Mo (až 7 %) jsou doprovázeny zvýšenými obsahy Mn, Cu, V, U a vysokými obsahy PGE (suma PGE zpravidla ve vyšších stovkách ppb: Pt do 560 ppb, Pd do 550 ppb, Os do 160 ppb, Rh do 23 ppb, Ru do 11 ppb, Ir do 4 ppb) a zvýšenými obsahy Au (do 13 ppb) – GRAUCH et al. (1991). To představuje velmi neobvyklou asociaci prvků a též mineralogie zrudněné polohy je proto neobvyklá, s výskytem řady neobvyklých fází. Významná část molybdenu je vázána na „fázi“ nazývanou jordisit, který představuje smíšenou vrstevnatou strukturu C/MoS₂ (KAO et al. 2001). Ložiskové polohy jsou zpravidla provázeny sedimenty s velmi vysokými obsahy organického uhlíku (až 15 %), které jsou lokálně využívány jako nekvalitní palivo. Dalším důvodem pro detailní stratigrafická a paleontologická studia se stala skutečnost, že na řadě lokalit probíhala sedimentace nepřerušeně ze svrchního proterozoika (sinieu) do spodního kambria, sedimenty jsou nemetamorfované a lokálně fosiliferní. Ve stejné sedimentární sekvenci v západněji položené provincii Yunnan je několik detailně studovaných biostratigrafických profilů pokrývajících hranici proterozoikum/kambrium a je zde i kandidátský profil na světový stratotyp této hranice. V celé oblasti proto probíhají velmi detailní paleontologické, geochemické a geochronologické studie, zaměřené na vývoj biot a geochemie oceánu, ale i na mineralogii a genezi zrudněných poloh v břidlicích. V oblasti proto ve spolupráci s čínskými kolegy pracuje několik výzkumných týmů z Kanady, Německa i dalších zemí. Problematice hraničního souvrství svrchní proterozoikum/kambrium v provinciích Hunan, Guizhou a Yunnan je za posledních 15 let věnováno více než 200 článků v mezinárodních i čínských odborných časopisech. Většina prací z posledních let se kloní k sedimentárně-exhalačnímu modelu vzniku zrudnění v černých břidlicích (např. MUROW-CHICK et al. 1994, LOTT et al. 1999).

VÝSLEDKY TERÉNNÍCH PRACÍ V ROCE 2002

Terénní práce v roce 2002 proběhly ve dvou etapách. První společná terénní etapa se uskutečnila v době od 16. května do 2. června 2002 v České republice. Během této etapy odebrali tři čínští kolegové v doprovodu českých geologů srovnávací vzorky kovonosných černých břidlic z Českého masivu, které budou studovány čínskými kolegy v laboratořích Geochemického institutu Čínské akademie věd v Guiyangu. Druhá etapa společných terénních prací proběhla v období od 11. prosince 2002 do 18. prosince 2002 v provincii Guizhou (jihozápadní Čína) a byla soustředěna na odběry doplňkových vzorků kambrických kovonosných černých břidlic a zemědělsky využívaných půd v oblasti Xiao-Zhu. Celkem bylo odebráno 14 vzorků půd z terasových políček situovaných v důlní oblasti Xiao-Zhu a dále 1 reprezentativní vzorek báňskou činností nekontaminované půdy z vrcholu kopce situovaného nad důlním revírem Xiao-Zhu. Dále bylo odebráno 15 kg vzorku rudní polohy ze štolky č. 1 v rudním revíru Xiao-Zhu a sada 20 srovnávacích vzorků barytu, karbonátů, silicitu a fosforitu. Vzorky byly odebrány třemi českými účastníky za doprovodu čínských kolegů.

ZHODNOCENÍ ANALYTICKÝCH DAT

Výsledky analytických prací, které byly provedeny během roku 2002, byly shrnutý v publikacích ORBERGERA et al. (2002a–c), PAŠAVY et al. (2002 submitted-a, b, c). Morfolologie krajiny, těžba sulfidických černých břidlic, typická ukázka sulfidické Mo-Ni černé břidlice, jakož i rudní odvaly situované na terasovitých políčkách jsou na fotografiích v příloze XV. Stručně lze výsledky projektu shrnout do následujícího textu:

Ložiskově geologická část

- Černé břidlice odebrané v oblasti Mo-Ni výskytu Xiao Zhu jsou v porovnání s průměrnými obsahy stopových prvků stanovenými YUDOVICHEM a KETRISEM (1997) v průměrné černé břidlici anomálně obohaceny As, Cu, Hg, Mo, Ni, V, Pb a Zn. Černé břidlice z oblasti Mo-Ni výskytu Jiepo-Ling mají nejvyšší obsahy V a černé břidlice z oblasti Mo-Ni výskytu Tuan Shan Bao se vyznačují nejvyššími obsahy Hg ze všech studovaných Mo-Ni výskytních v regionu Zunyi. Dále bylo zjištěno, že poměry Pd/Pt jsou ve vzorcích z rudní polohy i v okolních černých břidlicích vždy vyšší než 1. Naopak v polohách bohatých na P a Ba (fosforitové konkrece a fosforitové a barytové polohy v černých břidlicích) jsou hodnoty uvedeného poměru vždy nižší než 1. Wood (1997) uvádí, že různé poměry Pt a Pd v různých geologických prostředích mohou být závislé na relativních koncentracích uvedených prvků v jejich zdrojových materiálech. Nicméně z experimentálních dat vyplývá, že důležitou roli může hrát i rozpustnost těchto kovů.
- Z účelem zjištění vazby platinoidů ve vzorcích z ložisek Mo-Ni-PGE-Au z oblasti Zunyi byly provedeny speciální separační práce, které umožnily získat sulfidickou a zbytkovou (lehkou, organickou bohatou) frakci. Následná analytická stanovení ukázala, že distribuce platinoidů v sulfidické frakci je velmi blízká distribuci těchto kovů v celkové hornině (obr. 1). Lze tedy předpokládat, že většina platinoidů je vázána na sulfidy a ne na organickou hmotu tak, jak někteří zahraniční autoři předpokládali. Následné výzkumy na protonovém mikroanalyzátoru naznačily, že Pt by mohla být vázána v podobě mikroinkluzí nebo ryzího kovu ve framboyidálním pyritu. Jde o předběžné výsledky s tím, že uvedené práce budou dokončeny v průběhu posledního roku projektu.
- Jednou z metod použitých při studiu ložisek nerostných surovin vázaných na kovonosné černé břidlice při hraniči nejsvrchnějšího proterozoikumu/spodního kambriu v jižní Číně byla izotopová geochemie. Studium poměrů stabilních izotopů uhlíku, kyslíku a síry a poměrů některých radiogenních izotopů (například ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr) může podstatně přispět k poznání procesů vzniku studovaných nerostných ložisek. Výzkum byl zaměřen zejména na některé okruhy problémů, které dosud nebyly studovány ani spolupracujícími kolegy z Čínské akademie věd, ani výzkumnými týmy ze SRN, USA a Kanady, které v oblasti pracují. Šlo především o řešení těchto otázek:

A) Ve studované sedimentární pánvi se ve stejně stratigrafické úrovni, tedy nedaleko hranice sedimentů svrchního proterozoika a spodního kambria, vyskytujejí stratiformní akumulace barytu (BaSO_4), které jsou těženy na několika místech ve v. části provincie Guizhou. Baryt se kromě toho vyskytuje jako ojedinělá zrna i v sulfidy bohaté poloze s vysokými obsahy Ni, Mo a platinových kovů (PGE) v s. části této provincie. Oba typy výskytu jsou vázány na sedimentární sekvence s kovonošnými černými břidlicemi. Barytu doposud nebyla věnována větší výzkumná pozornost, i když je to minerál z pohledu izotopové geochemie jedinečný, který umožňuje stanovit v jednom vzorku tři různé izotopové poměry (poměry izotopů síry, kyslíku a stroncia). Přitom každý z těchto izotopových poměrů přináší informaci o různých aspektech vzniku barytu.

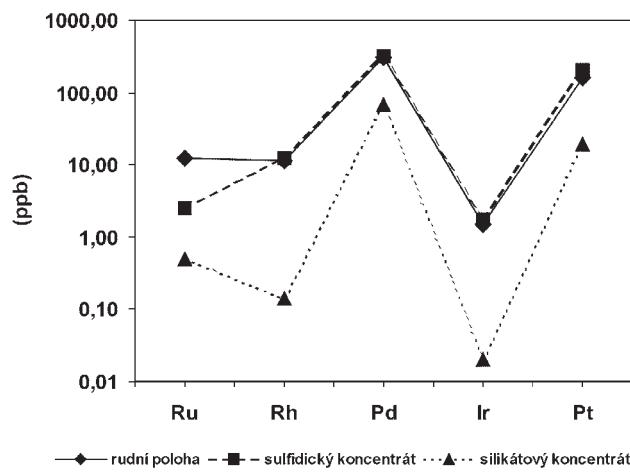
Ke studiu byly zvoleny vzorky jak z monominerálních ložiskově významných akumulací barytu, tak i separovaný podřízeně zastoupený baryt ze sulfidických poloh. Analýzy poměrů izotopů síry a kyslíku v barytu byly provedeny v laboratořích České geologické služby, analýzy poměrů izotopů Sr byly zadány do laboratoří Actlabs v Kanadě. K datu sepsání této zprávy jsou k dispozici výsledky poměrů stabilních izotopů síry a kyslíku (viz obr. 2). Poměry izotopů síry i poměry izotopů kyslíku jsou vyšší než odpovídající poměry izotopů v rozpuštěném sulfátu světového oceánu v odpovídajícím období. Izotopová data síry a kyslíku v barytu korelují s poměrem zhruba 4 : 1, což je typické pro zbytkový sulfát, reziduum zbývající při bakteriální redukci sulfátu. Data tedy naznačují, že studované akumulace barytu nevznikaly v otevřeném prostředí plně komunikujícím se světovým oceánem, ale spíše v omezených obtížně komunikujících mělkovodních pánvích.

B) Druhým studovaným okruhem byla problematika karbonátů přítomných jako konkrece nebo drobné žily a shluky ve studovaných černých břidlicích s Ni-Mo-PGE mineralizací. Hlavním cílem studia bylo zjištění, zda se na vzniku uvedených karbonátů podílel dominantní měrou oxidovaný organický uhlík z organickou hmotou bohatých sedimentů. Bylo zjištěno, že studované karbonáty převahu uhlíku z tohoto zdroje neobsahují a jejich izotopové složení uhlíku je charakterizováno poměrně vysokými hodnotami ^{13}C (viz obr. 3). Dominuje naopak uhlík buď mobilizovaný z proterozoických karbonátových sedimentů v podloží černých břidlic, nebo uhlík mořského bikarbonátu. Otázka vzniku karbonátů ve studované sekvenci vyžaduje další studium.

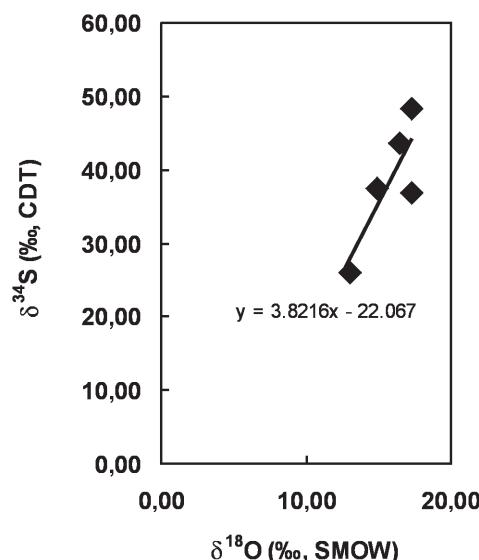
Environmentální část

V oblasti environmentální lze shrnout hlavní výsledky práce zahrnující studium distribuce stopových prvků ve vzorcích povrchových půd a zemědělských plodin odebraných v oblasti Zunyi ze tří Mo-Ni výskytů (z lokalit Xiao-Zhui, Jiepo-Ling a Tuan Shan Ban Shao) do následujících závěrů:

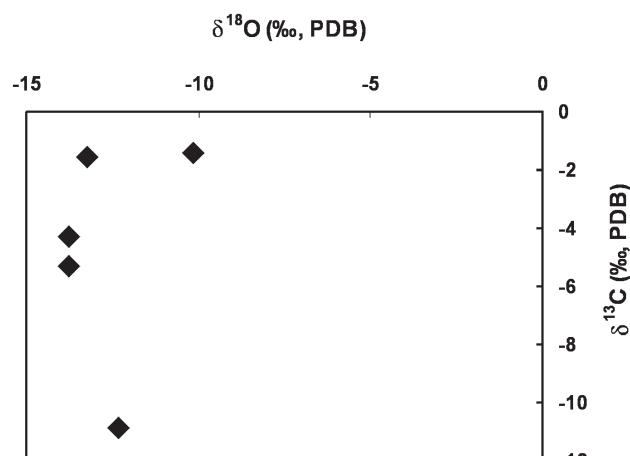
1. Vzorky povrchových zemědělsky využívaných půd z oblasti Xiao-Zhu a Tuan Shan Bao jsou v porovnání s referenčním vzorkem hlubší půdy (průměr ze čtyř vzorků půdního horizontu C odebraného na lokalitě



1. Distribuce platinoidů v poloze sulfidických kovonošných černých břidlic z oblasti Xiao-Zhu v porovnání s jejich obsahy v separované sulfidické a silikátové frakci.



2. Diagram stabilních izotopů síry a kyslíku v barytech z oblasti Guizhou.



3. Diagram stabilních izotopů kyslíku a uhlíku v karbonátech.

Jiepo-Ling), charakterizovány zvýšenými obsahy Cd, Ni, Zn (Cu, Hg), což indikuje jejich dodatečný přínos

- prostřednictvím zvětrávání sulfidické rudniny a následných splachů do oblastí zemědělsky využívaných ploch situovaných pod důlními odvaly. Naopak povrchová půda z lokality Jiepo-Ling má obsahy kovů velmi blízké referenčnímu vzorku hlubšího půdního horizontu a odráží nejpravděpodobněji pouze primární distribuci kovů v matečné hornině (černé břidlici) bez patrné antropogenní kontaminace.
2. Studium poměrů Ni/Mo, Mo/As a Ni/As v povrchových zemědělsky využívaných půdách a zemědělských plodinách ukázalo, že obsahy Ni, Mo a As jsou ve stoncích a listech tabáku a v hlíze vodnice na lokalitě Xiao-Zhu velmi blízké jejich distribuci v povrchových půdách. V oblasti Jiepo-Ling je obdobná situace u listů a zrn kukuřice, zatímco Ni je preferenčně koncentrován v listech tabáku a kukuřičných klasech a zrnech.
 3. Absolutně nejvyšší koncentrace Cd byly zjištěny v tabákových listech. Podle FRIBERGA et al. (1974) se vykouřením 20 běžně dostupných cigaret za den dostane do lidského těla od 2 do 4 ppm Cd. Na základě těchto výpočtů by stejně množství cigaret naplněných tabákem z oblasti Zunyi způsobilo dávku Cd ve výši 32 ppm Cd!
 4. Vysoké obsahy Cd v rýži v oblasti Tuan Shan Bao, jeho toxické koncentrace v tabáku na lokalitách Xiao-Zhu a Jiepo-Ling, jakož i anomální koncentrace Zn, Cd, Cu, Mo a Ni v kukuřičných zrnech z oblasti Jiepo-Ling zřetelně ukazují, že jejich dlouhodobá konzumace by se mohla negativně odrazit na celkovém zdravotním stavu populace.
 5. Na základě zhodnocení předběžných výsledků navrhujeme systematické studium kontaminace povrchových zemědělsky využívaných půd a zemědělských plodin, doplněný základním lékařským výzkumem zdejší populace.

ZÁVĚR

Práce na grantovém úkolu v průběhu roku 2002 probíhaly podle schváleného původního harmonogramu. Proběhly 2 terénní etapy – jedna v ČR a druhá v Číně – a následovala i příprava vzorků na analytické zpracování a zadání vzorků na dodatečná analytická stanovení. Předběžné vědecké výsledky projektu byly shrnutы v sedmi publikacích předložených do mezinárodních sborníků a časopisů a rovněž prezentovány na mezinárodní konferenci v Namibii.

Literatura

FAN, D. (1983): Polyelements in the Lower Cambrian black shale series in southern China, in Augustithis, S. S. (ed.), The significance of trace metals in solving petrogenetic problems and controversies. – Athens, Theophrastus Publications S.A., 447–474.

- FRIBERG, L. – PISCATOR, M. – NORDBERG, G. (1974): Cadmium in the Environment. – 2nd edition, CRC Press.
- GRAUCH, R. I. – MUROWCHICK, J. B. – COVENEY, R. M. Jr. – CHEN, N. (1991): Extreme concentration of Mo, Ni, PGE and Au in anoxic marine basins, China and Canada. In: PAGEL, M. – LEROY, J. L. (eds.), Source, Transport and Deposition of Metals. – Balkema, Rotterdam, 531–534.
- KAO, L. S. – PEACOR, D. R. – COVENEY, R. M. Jr. – ZHAO, G. – DUNGEY, K. E. – CURTIS, M. D. – PENNER-HAHN, J. E. (2001): A C/MoS₂ mixed-layer phase (MoSC) occurring in metalliferous black shales from southern China, and new data on jordisite. – Amer. Mineral., 86, 852–861.
- LOTT, D. A. – COVENEY, R. M. Jr. – MUROWCHICK, J. B. – GRAUCH, R. I. (1999): Sedimentary exhalative nickel-molybdenum ores in south China. – Econ. Geol., 94, 1051–1066.
- MUROWCHICK, J. B. – COVENEY, R. M. Jr. – GRAUCH, R. I. – ELDRIDGE, C. S. – SHELTON, K. L. (1994): Cyclic variations of sulphur isotopes in Cambrian stratabound Ni-Mo-(PGE-Au) ores of southern China. – Geochim Cosmochim Acta, 58, 1813–1823.
- ORBERGER, B. – PAŠAVA, J. – GALLIEN, J. P. (2002a): Tracage des interaction fluides hydrothermaux et micro-organismes dans les schistes noirs anciens: localisation minéralogique et chimique de Se, Mo, As, U, Ti, Zn, Ni, Cu, Ag, Cd, Pt, Au et évaluation des conditions physico-chimiques de l'environnement de dépôt. – Colloque National d'EXOBIOLOGIE, CNES, Paris 27–29 Mai 2002.
- ORBERGER, B. – PAŠAVA, J. – GALLIEN, J. P. (2002b): Se, As, Mo, Pt, Au, Cd traces in frambooidal pyrite, Ni-Fe and Zn-sulfides from Ni-Zn-Mo-PGE rich sulfide layers (Nick Property, Yukon, Canada): preliminary nuclear microprobe results. Extended abstract. – Geocongress 2002 Meeting, July 22–26, Windhoek, Namibia.
- ORBERGER, B. – PAŠAVA, J. – GALLIEN, J. P. – TROCELLIER, P. (2002c): Se, As, Mo, Pt, Au, Cd nuclear microprobe analyses in frambooidal pyrites, Ni-Fe and Zn-sulfides (Selwyn Basin, Yukon Territories, Canada). Book of abstracts, P3-32. – 8th International Conference on Nuclear Microprobe Technology and Applications, September 8–13, 2002, Takasaki, Gunma, Japan.
- PAŠAVA, J. – KRÍBEK, B. – ŽÁK, K. – LI, Ch. – ZENG, M. (2002): Distribution of potentially toxic elements in soils and crop plants in areas of black shale hosted deposits (Zunyi region, Guizhou Province, southwest China). Extended abstract. – Geocongress 2002 Meeting, July 22–26, Windhoek, Namibia.
- PAŠAVA, J. – KRÍBEK, B. – ŽÁK, K. – LI, Ch. – DENG, H. – LIU, J. – GAO, Z. – LUO, T. – ZENG, M. (submitted-a): Environmental impacts of mining of Ni-Mo black shale hosted deposits (Zunyi region, Guizhou province, southwest China): An example of the study of potentially toxic elements in rocks, soils and crop plants. – Bull. Geosci. Prague.
- PAŠAVA, J. – BARNES, S. J. – VYMAZALOVÁ, A. (submitted-b): The use of mantle normalization and metal ratios in identification of PGE sources in various metal-rich black shales. – Mineralium Depos.
- PAŠAVA, J. – BARNES, S. J. – VYMAZALOVÁ, A. (submitted-c): Can we use of mantle normalization and metal ratios in identification of PGE sources in various metal-rich black shales. – Proceedings of the 7th SGA Biennial Meeting, August 26–29, 2003, Athens, Greece.
- WOOD, S. A. – MOUNTAIN, W. – PAN PUJING (1992): The aqueous geochemistry of platinum, palladium and gold: Recent experimental constraints and a re-evaluation of theoretical predictions. – Canad. Mineralogist. 30, 955–982.
- YUDOVICH, Y. E. – KETRIS, M. P. (1997): Geochemistry of black shales. – Prolog Publisher, Syktyvkar.

Fotografie v příloze XV

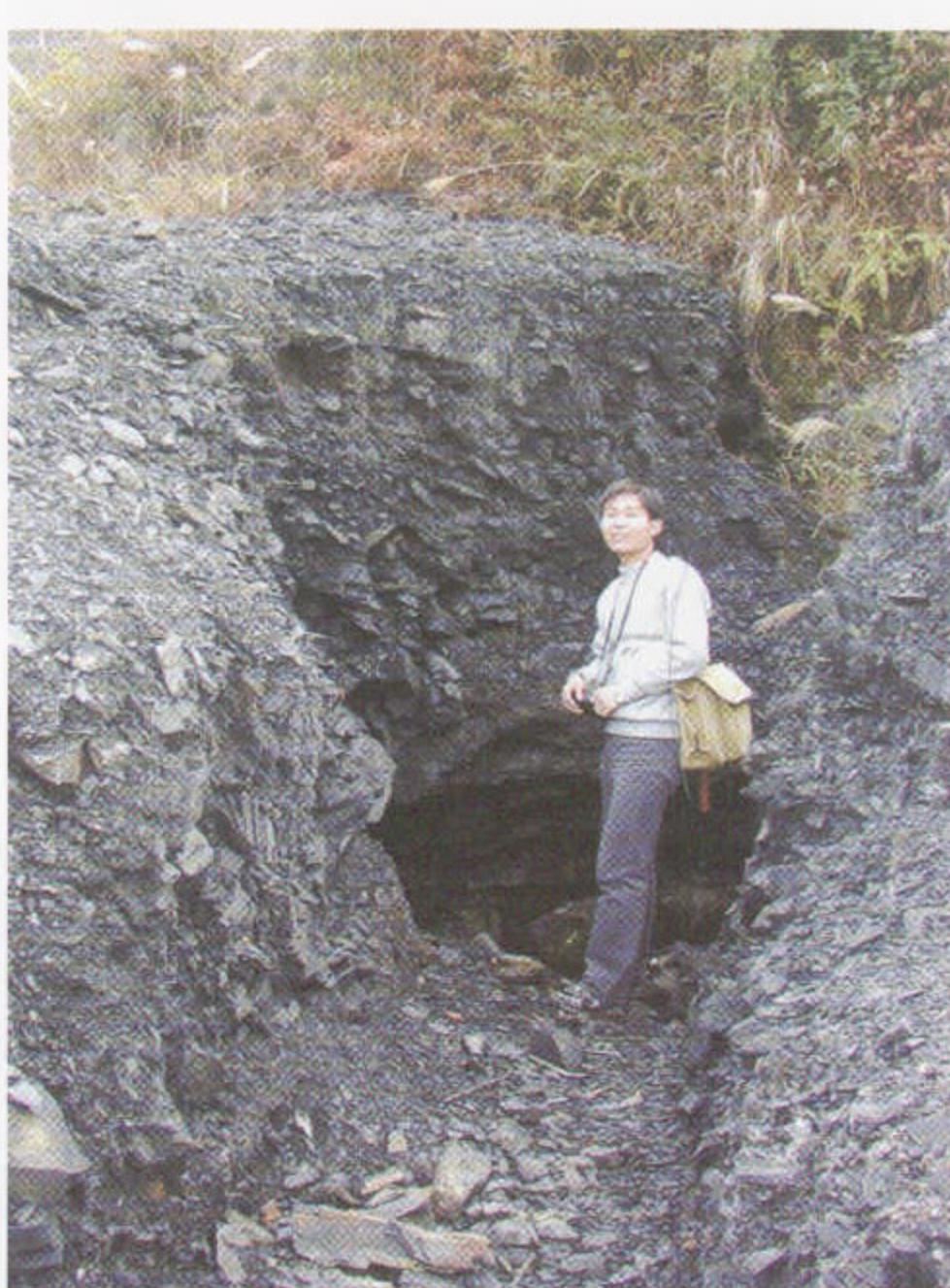
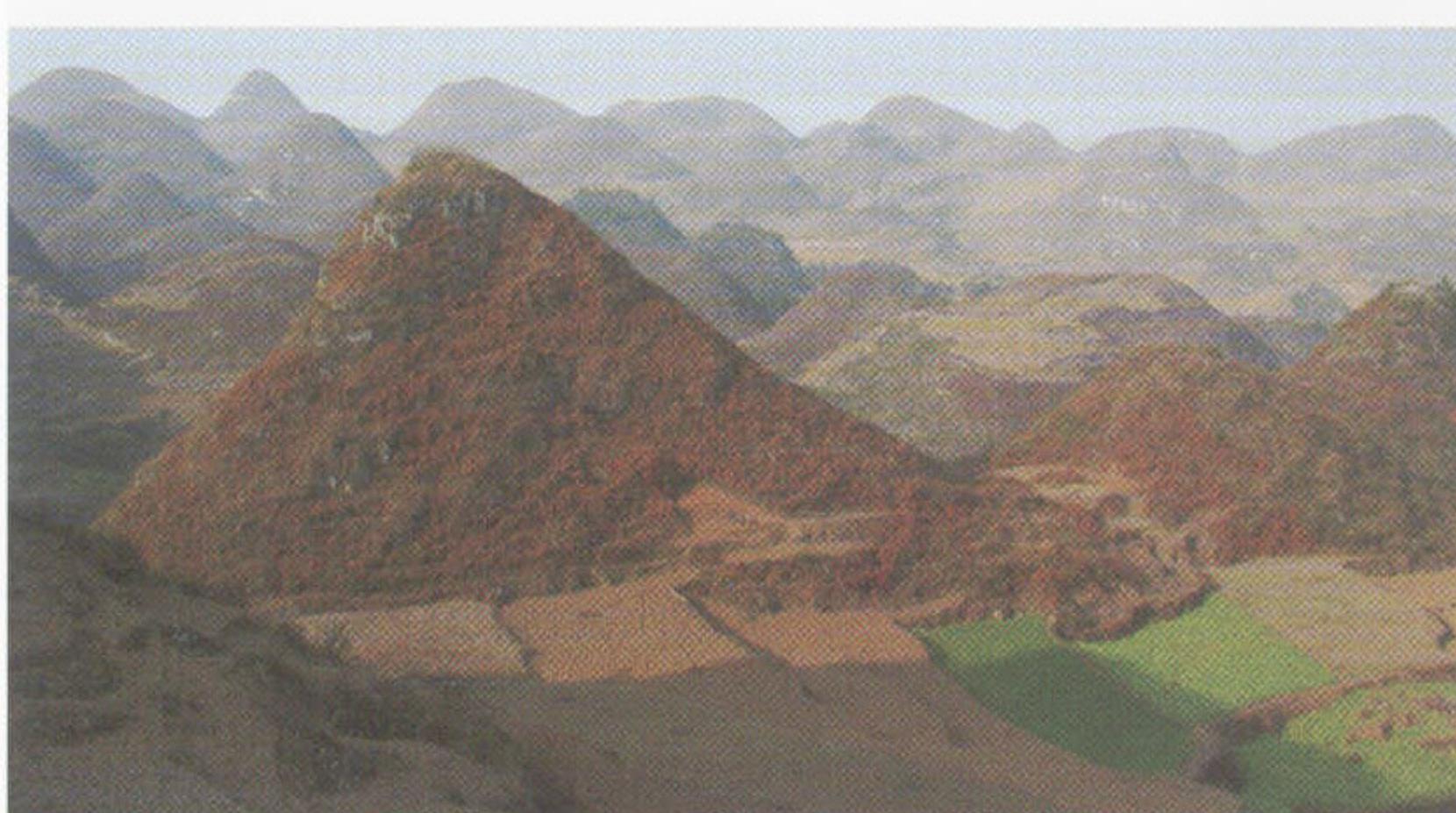


1 | 2
—
3



1. Morfologie lokality Gan v severozápadní Burkině Faso.
2. Zemní práce při realizaci rýhy GT10 (lokalita Gan v severozápadní Burkině Faso).
3. Dokumentace černých břidlic v korytě sezónního vodního toku (lokalita Gan v severozápadní Burkině Faso).

K článku J. Pašavy et al. na str. 211



1. Morfologie krajiny – kuželový kras v oblasti Jiepo-Ling, provincie Guizhou, jižní Čína.
2. Ústí štoly – těžba Ni-Mo sulfidických černých břidlic v oblasti Jiepo-Ling, provincie Guizhou, jižní Čína.
3. Odvaly po těžbě sulfidických černých břidlic na terasách se zemědělskou činností – hlavní kontaminant půd a plodin v oblasti Zunyi, provincie Guizhou, jižní Čína.
4. Vzorek Ni-Mo sulfidické černé břidlice, lokalita Xiao-Zhu, provincie Guizhou, jižní Čína. Makroskopicky rozpoznatelný pouze pyrit.

Fotografie k článku J. Pašavy et al. na str. 214

1 | 2
—
3 | 4