doi: 10.11720/wtyht.2020.1110
王小高,王英超,程宝成,等.河南省西簧钒矿岩石地球化学特征及矿床成因[J].物探与化探,2020,44(5):1116-1124. http://doi.org/10.11720/wtyht.2020.1110
Wang X G, Wang Y C, Cheng B C, et al. Rock geochemical characteristics and genesis of the Xihuang vanadium deposit in Henan Province[J]. Geophysical and Geochemical Exploration, 2020, 44(5): 1116-1124. http://doi.org/10.11720/wtyht.2020.1110

河南省西簧钒矿岩石地球化学特征及矿床成因

王小高[1,2],王英超[1],程宝成[1],杨永千[1],王杰[1],陈鹏[1]
(1.河南省有色金属地质勘查总院,河南 郑州 450052; 2.河南省有色金属深部找矿勘查技术研究重点实验室,河南 郑州 450052)

摘 要: 西簧钒矿位于南秦岭下寒武统水沟口组黑色岩系中,矿体规模较大,层位及品位比较稳定,矿石类型主要为炭质泥岩和含硅质泥岩,钒元素主要赋存于钒云母中。通过对岩石化学特征和稀土元素特征分析,认为该钒矿形成于大陆边缘向深海过渡的缺氧还原环境中,岩石物源来自海水、热液喷流及陆源碎屑,生物活动对钒矿的汇聚沉淀富集起了重要作用。综合地质及地球化学特征认为该钒矿属于生物—热水沉积成因。

关键词: 钒矿;地球化学特征;成因
中图分类号: P618.61,P632 **文献标识码**: A **文章编号**: 1000-8918(2020)05-1116-09

0 引言

豫西南地区寒武系下统黑色岩系是一套富含有机质的磷、硅、泥质、炭质岩石建造,该套岩系富集V、Ni、Ag、Cu 和铂族元素(PGE)。研究表明,震旦纪晚期至早寒武世的地球演化突变时期是我国成矿作用的一个重要时期,豫西南地区黑色岩系是秦岭褶皱带长期处于被动大陆边缘,多种巨型构造复合、多个板块活动汇聚及区域超大断裂构造交汇的特定地质环境的产物[1],是形成矿产的有利岩系[2],富集形成一大批大型、超大型有色金属和黑色金属(钒)矿床。由于黑色岩系形成不同的矿产,含矿性有所不同,因此不同的黑色岩系反映不同地质背景和不同的沉积缺氧环境[2]。前人对中国云南、贵州、湘西、陕西东部黑色岩系中矿床的地球化学特征[3]、地质特征及成矿规律[4-5]、矿物赋存状态[6-7]进行了较多的研究,豫西南地区黑色岩系以项目勘查为主,研究相对较少。河南省淅川西簧钒矿是近年来河南有色总院发现的大型钒矿,通过氧化钙焙烧碱浸的选矿方案能够从钒矿中提取五氧化二钒,浸出率可达 72.18%,产品纯度 V_2O_5 为 96%,具有较好的选冶性能。笔者旨在通过对豫西南淅川县西簧钒矿成矿地质背景、岩石化学特征及稀土元素特征、成矿物质来源的分析,探讨南秦岭寒武系下统黑色岩系中钒矿的成因。

1 区域地质背景

矿区大地构造位于秦岭褶皱系—南秦岭华力西—印支褶皱带东段荆紫关—师岗复式向斜北翼,区域地层属南秦岭淅川地层小区[8],是一套滨海—浅海相陆源碎屑岩和碳酸盐岩组合[9-10]。

南秦岭褶皱带以术家垭—内乡断裂为界分为南北两个亚带,豫西南地区寒武系下统黑色岩系主要分布于南亚带,属于鄂西北—南秦岭碰撞褶皱带,是华南板块毗邻古秦昆海洋的边缘活动带[11],地层具双层结构,分为基底和盖层。新太古界—元古宇地层构成区内的结晶基底及过渡性褶皱基底,为绿片岩相—角闪岩相变质沉积火山岩[12],盖层主要为低

收稿日期: 2019-03-04; **修回日期**: 2020-06-17
基金项目: 国家自然科学基金项目(U1504405)
作者简介: 王小高(1981-),男,高级工程师,硕士,主要从事地质勘查与研究工作。Email:43571649@qq.com
通讯作者: 王杰(1984-),男,硕士,主要从事地质勘查与地球化学成矿研究工作。Email:404817633@qq.com

绿片岩相变质火山—沉积岩系,震旦系为碎屑岩—碳酸盐岩建造,寒武系为硅质岩、黏土岩、泥岩、碳酸盐岩建造,为钒矿赋矿层位,奥陶系—石炭系为碳酸盐岩和碎屑岩建造。区域地质构造作用强烈,经历了华力西期—印支早期伸展型滑脱构造,印支中晚期的挤压型逆冲—推覆构造,燕山期近 SN 向的左行剪切构造。区域地层、构造、岩相分布总体呈 NW-SE 向展布(图 1)。

2　矿床地质

2.1　矿区地质特征

矿区出露地层相对简单,总体呈 NWW 向平行展布,层位稳定,为中—新元古界武当岩群、震旦系、寒武系及奥陶系(图 2)。钒矿赋存于寒武系水沟口组黑色岩系中,走向近EW向,分布于矿区中部。底部

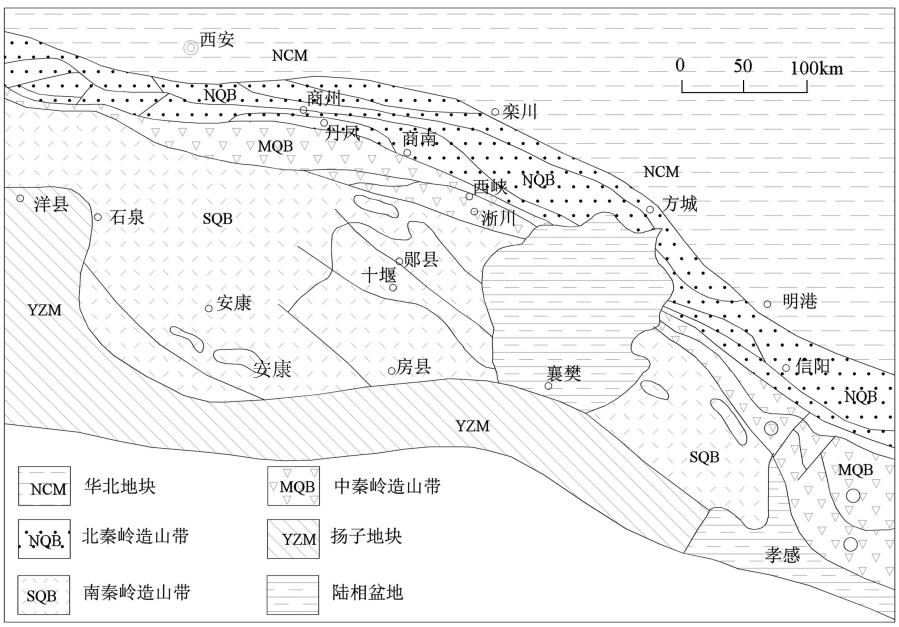
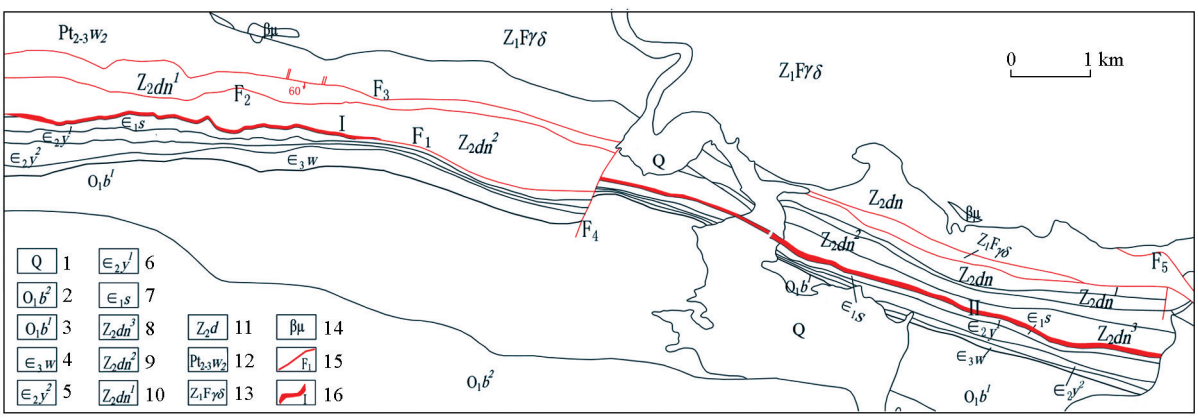


图 1　区域构造纲要图(据参考文献[10]修改)

Fig. 1　The regional geologic structure(revised according to reference[10])



1—第四系;2—奥陶系白龙庙组二段;3—奥陶系白龙庙组一段;4—寒武系蜈蚣丫组;5—寒武系岳家坪组二段;6—寒武系岳家坪组一段;7—寒武系水沟口组;8—震旦系灯影组三段;9—震旦系灯影组二段;10—震旦系灯影组一段;11—震旦系陡山沱组;12—中-新元古界武当群上岩组;13—震旦纪封子山花岗闪长岩;14—辉绿岩脉;15—断层及编号;16—矿体及编号

1—Quaternary; 2—Ordovician second section in Bailongmiao formation; 3—Ordovician first section in Bailongmiao formation; 4—Cambrian Wugongya formation; 5—Cambrian second section in Yuejiaping formation; 6—Cambrian first section in Yuejiaping formation; 7—Cambrian Shuigoukou formation; 8—Sinian third section in Dengying formation; 9—Sinian second section in Dengying formation 2; 10—Sinian first section in Dengying formation; 11—Sinian Doushantuo formation; 12—upper rock formation of Mesoproterozoic Wudang group; 13—Sinian Fengzishan granodiorite; 14—diabase vein; 15—fault and its number; 16—ore body and number

图 2　西簧钒矿区地质图

Fig. 2　Geological sketch of the Xihuang vanadium deposit

与上震旦统灯影组呈平行不整合接触,顶部则与中寒武统岳家坪组整合接触,矿区出露地层特征见表 1。

2.2　矿体特征

矿区内圈定矿体两条,均赋存于下寒武统水沟口组下部炭质泥岩、含硅质泥岩中,Ⅰ号矿体长约 3 800 m,倾向 180°~195°,倾角 54°~81°,矿体厚度 2.60~17.20 m,平均 8.60 m,厚度变化系数 41.79%,单工程 V_2O_5 品位 0.68%~1.79%,平均品位 0.98%,品位变化系数 27.95%。矿体规模较大,连续性较好,厚度及品位相对稳定,深部品位比地表略高。

Ⅱ号矿体位于矿区东部,长 5 100 m,倾向 185°~220°,倾角 70°~85°,局部存在反倾,矿体厚度为 1.15~14.56 m,平均6.52 m,厚度变化系数51.54%,单工程V_2O_5品位0.52%~2.65%,平均品位0.79%。两条矿体矿化均比较均匀,矿体稳定性及连续性较好,不存在分支复合。

2.3　矿石特征

矿物成分主要以炭质粘土矿物和硅质矿物为主(图 3),其次方解石、石英、玉髓、炭质等,含少量黄铁矿、褐铁矿、重晶石等。粘土矿物主要为高岭石和水云母,地表氧化后呈黄褐色、灰白色等杂色。硅质矿物主要为石英、蛋白石、玉髓等隐晶质细粒。矿石类型可以分为炭质泥岩型和含硅质泥岩型,炭质泥

表 1　矿区出露地层岩性特征

Table 1　Lithological feature of strata exposed in Xihuang district

地层	地层符号	出露地段	岩性特征
中—新元古界武当岩群	$Pt_{2-3}w$	朱家扒—后湾—马湾一带	主要岩性为变流纹岩、变流纹质凝灰岩、变流纹质角砾岩,夹薄层变质砂岩,为一套中酸性喷发沉积建造夹陆源碎屑建造
震旦系陡山沱组	Z_2d	中部、东部的范河—张南沟—东沟一带	岩性为土黄色中厚层铁质砂岩、砂质白云岩、泥岩,灰白色厚层隐晶白云岩,为一套浅海斜坡相沉积建造
震旦系灯影组	Z_2dn	鸡冠土地—狮子沟—张南沟一带	下部岩性为角砾状白云岩,中部为白云岩,上部为硅质网格状白云岩,顶部为钙质白云岩夹黏土质磷块岩及钙质白云岩,具有海侵到海退的沉积旋回特征
寒武系水沟口组	$\in_1s$	大寺—狮子沟—张南沟—李家湾一带	由下至上为灰黑色薄层状硅质岩、杂色黏土岩、紫红色页岩和鲕状钙质磷块岩,该组是磷、钒矿的含矿岩系,硅质岩、黏土岩为含矿层,硅质岩中局部夹透镜状灰岩,并常含磷质结核,紫红色页岩底部也常含磷质结核,局部相变为泥灰岩,鲕状钙质磷块岩为磷矿层
寒武系岳家坪组	$\in_2y$	平行于水沟口组分布	下段为灰白色厚层—中厚层微晶—中细晶白云岩,上段为灰色厚层微晶白云岩、土黄色厚层白云岩、灰色微晶灰岩、紫红色厚层—巨厚层泥岩
寒武系蜈蚣丫组	$\in_3w$	大寺—狮子沟—张南沟—李家湾一带	灰色厚层藻纹白云岩、灰白色微晶白云岩、土黄色中厚层泥质白云岩
奥陶系白龙庙组	O_1b	大寺沟—三岔沟脑—母猪沟—张南沟—王家庄一带	下段为灰白色中厚层微细晶白云岩夹灰黑色中厚层中细晶白云岩,上段为灰黑色厚层中细晶白云岩夹薄层泥岩

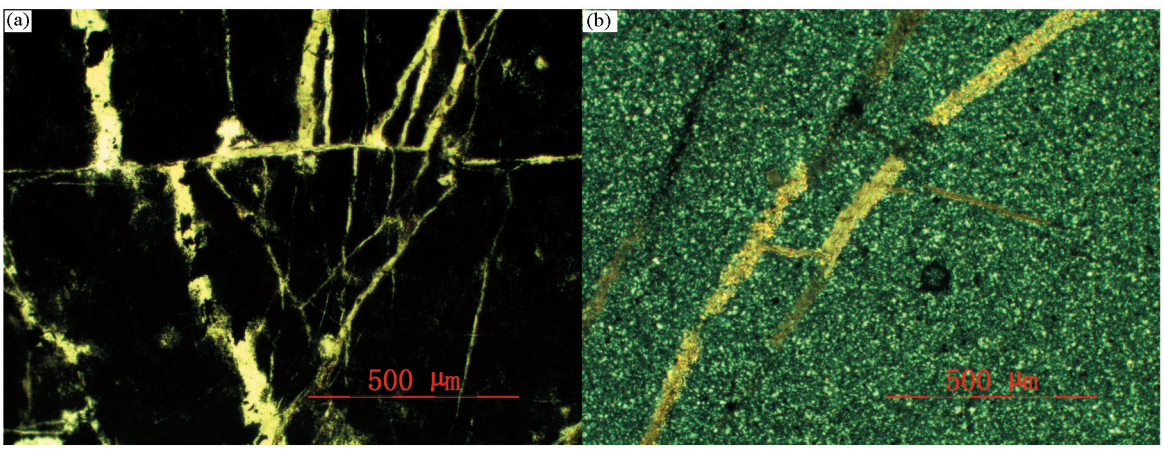


图 3　黏土岩(a)及硅质岩(b)镜下照片

Fig. 3　The photograph of clay rocks(a) and siliceous rocks(b) under the microscope

岩型为主要矿石类型,V_2O_5 含量 0.5%~2.65%,算术平均值 0.85%,V_2O_5 含量与钙炭含量呈正消长关系;含硅质泥岩型 V_2O_5 含量 0.55%~1.79%,算术平均值 0.96%,当炭含量在 11%~25%时,V_2O_5 含量相对较高。

钒的赋存状态多以离子吸附状态存在于粘土矿物水云母、高岭土中。根据吕文献[13],朱红周[6]等的研究,钒主要是赋存在钒云母[K(V,Al,Mg)$_2$AlSi$_3$O$_{10}$(OH)$_2$]中,以类质同相赋存于水云母中,占 61.72%~74.17%,再赋存于炭质泥岩中。

3　矿床地球化学特征

3.1　岩石化学特征

从表 2 可见钒矿层中均富含 Ba,Ba 含量的增高与热水作用有关[14],野外在钒矿层中也发现重晶石,说明了该钒矿床与热水沉积作用关系密切。

$w(SiO_2)/w(Al_2O_3)$ 比值是区分岩石中物质来源的重要标志,Talor[15]等认为陆壳值中 $w(SiO_2)/w(Al_2O_3)=3.6$,当其比值大于 3.6 时,说明岩石的物源有生物作用或者热水作用;其比值接近 3.6 时,说明其物源应以陆源为主。西簧矿区 10 件样品 $w(SiO_2)/w(Al_2O_3)$ 比值为 4.91~24.56,均值 9.72,其比值远大于 3.6,说明岩石物源有生物作用或者热水作用,或二者皆有。

Al、Fe、Mn 含量常来示踪沉积岩物质来源[16-17],$w(Al)/[w(Al)+w(Fe)+w(Mn)]>0.5$,说明岩石中铝含量高,陆源物质富铝;比值小于 0.35,说明铁锰含量较高,表明有热水参与,大洋热水作用的沉积物常常富含铁、锰。矿区内 10 件样品的 $w(Al)/[w(Al)+w(Fe)+w(Mn)]$ 比值为0.46~0.69,均值为 0.58,除 1 件样品外,其他 9 件样品比值均大于 0.5,说明物源应以陆源为主,可能还有少部分的海洋热水参与。

Si、Al、Fe 也能反映岩石物源信息,Rangin[18]和 Aitchison[19]等认为,当 $w(Si)/[w(Si)+w(Al)+w(Fe)]$ 在 0.9~1 时,岩石物源反映为热水作用或生物硅;当其比值小于 0.9 时,其物源可能接近碎屑物源区。矿区内 10 件样品 $w(Si)/[w(Si)+w(Al)+w(Fe)]$ 比值为 0.73~0.92,均值为 0.81,样品中除 1 件为 0.92,其余均小于 0.9,说明了岩石物源接近碎屑物源区。

Murray 用 Al 和 Fe 来判别沉积岩的大地构造环境[20],$w(Al_2O_3)/[w(Al_2O_3)+w(Fe_2O_3)]$ 为 0.6~0.9 时,属于大陆边缘环境;比值为 0.4~0.7 时,说明是半深海、深海或滞海环境。矿区内 10 件样品 $w(Al_2O_3)/[w(Al_2O_3)+w(Fe_2O_3)]$ 比值为0.54~0.79,均值为 0.64,从而说明矿区所处大地构造环境为大陆边缘环境和半深海、深海环境的过渡地带。

表 2　西簧钒矿岩石化学成分及相关参数

Table 2　Petrochemical analysis and related parameters of Xihuang vanadium deposit

样号	岩石类型	V_2O_5	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	K_2O	Na_2O	CaO	MgO	MnO	P_2O_5
H1	含硅质泥岩	0.82	73.18	8.75	4.19	0.22	1.21	0.04	1.36	0.61	0.01	1.26
H2	含硅质泥岩	0.61	68.53	2.79	1.95	0.05	0.66	0.05	5.44	0.36	0.03	0.65
H3	炭质泥岩	0.91	59.4	7.99	4.40	0.18	0.43	0.05	1.25	0.59	0.01	0.47
H4	炭质泥岩	0.62	59.33	8.08	3.85	0.17	0.57	0.06	0.72	0.38	0.01	0.27
H5	炭质泥岩	1.14	52.26	7.43	5.15	0.12	0.44	0.14	2.59	1.58	0.01	0.15
H6	炭质泥岩	1.46	62.87	7.48	4.25	0.20	0.85	0.05	1.10	0.39	0.03	0.52
H7	炭质泥岩	1.18	62.89	8.64	2.88	0.16	2.65	0.07	0.43	0.55	0.01	0.41
H8	炭质泥岩	0.80	57.48	11.71	5.11	0.35	1.30	0.08	1.06	0.62	0.01	0.39
H9	炭质泥岩	1.08	62.71	4.55	3.95	0.14	1.03	0.07	4.53	0.42	0.01	3.00
H10	炭质泥岩	1.17	59.18	7.32	4.33	0.17	3.28	0.06	0.53	0.88	0.01	0.22

样号	岩石类型	BaO	Loss	r_1	r_2	r_3	r_4	r_5
H1	含硅质泥岩	2.15	5.19	8.36	0.61	0.82	0.68	0.05
H2	含硅质泥岩	3.90	11.47	24.56	0.52	0.92	0.59	0.60
H3	炭质泥岩	2.20	22.11	7.43	0.58	0.79	0.64	0.06
H4	炭质泥岩	1.98	23.69	7.34	0.61	0.80	0.68	0.06
H5	炭质泥岩	2.78	23.68	7.03	0.52	0.76	0.59	0.08
H6	炭质泥岩	0.46	18.76	8.41	0.57	0.81	0.64	0.15
H7	炭质泥岩	4.22	8.63	7.28	0.69	0.82	0.75	0.06
H8	炭质泥岩	1.36	18.06	4.91	0.63	0.73	0.70	0.03
H9	炭质泥岩	2.41	16.16	13.78	0.46	0.85	0.54	0.07
H10	炭质泥岩	4.49	18.35	8.08	0.56	0.80	0.63	0.06

注:各化学成分含量单位为%;$r_1=w(SiO_2)/w(Al_2O_3)$;$r_2=w(Al)/[w(Al)+w(Fe)+w(Mn)]$;$r_3=w(Si)/[w(Si)+w(Al)+w(Fe)]$;$r_4=w(Al_2O_3)/[w(Al_2O_3)+w(Fe_2O_3)]$;$r_5=w(MnO)/w(TiO_2)$。

$w(MnO)/w(TiO_2)$ 比值也用于判别沉积环境，$w(MnO)/w(TiO_2)>0.5$，说明当时所处的沉积环境为深海；$w(MnO)/w(TiO_2)<0.2$，表明形成环境为近海岸或者陆源区。矿区 $w(MnO)/w(TiO_2)$ 比值介于 0.03～0.60 之间，基本反映了近岸环境向深海过渡的范围。

矿石中的挥发分（Loss）含量为5.19%～23.69%，说明了在成矿过程中有生物参与。生物在生长过程中，可以通过器官等吸收、吸附或形成有机络合物形式富集黑色金属钒元素[21]，为金属元素的迁移成矿起到搬运富集作用，工作中也发现生物化石的存在，印证了生物参与成矿。

3.2 稀土元素特征

表 3 可见，稀土元素含量变化较大，稀土总含量 ∑REE 为 64.03×10^{-6}～289.04×10^{-6}，其中含硅质泥岩稀土总量为 64.03×10^{-6}～83.42×10^{-6}，炭质泥岩稀土总量为 165.95×10^{-6}～289.04×10^{-6}，两类岩石中炭质泥岩稀土元素总量比含硅质泥岩高。轻稀土元素（LREE）含量比重稀土元素（HREE）含量高，且轻、重稀土元素含量特征与稀土总量特征基本一致。$w(LREE)/w(HREE)$ 比值反映了轻重稀土元素分馏程度，能间接地反映物质来源，区内的轻重稀土比值为 1.81～8.54，表明轻稀土元素相对富集；$[w(Ce)/w(Yb)]_N$ 比值常用来反映稀土元素球粒陨石标准化图解中分布曲线的倾斜程度，矿区内的 $[w(Ce)/w(Yb)]_N$ 比值为 0.5～4.31，平均值为 1.93，轻稀土稍有右倾；$[w(La)/w(Sm)]_N$ 用来反映轻稀土元素之间的分馏程度，矿区内的 $[w(La)/w(Sm)]_N$ 比值为 1.65～4.87，平均 3.17，说明轻稀土元素富集；$[w(Gd)/w(Yb)]_N$ 比值反映重稀土元素之间的分流程度，比值越小，说明分馏越小，矿区内 $[w(Gd)/w(Yb)]_N$ 比值在 0.57～1.40，平均 0.94，表明重稀土元素分馏程度低，相对平缓。

稀土元素球粒陨石标准模式图（图 4）及特征参数值表明，REE 模式曲线向右倾斜，轻稀土元素相对富集，重稀土元素相对平缓，具有明显的 Ce 负异常和 Eu 正异常，与我国 6 个地质时代黑色岩系球粒陨石标准化模式图基本相同[22]，不同之处在于西簧钒矿为 Eu 正异常而非负异常，表明西簧钒矿非正常海水沉积的特征。

表 3 西簧钒矿稀土元素分析结果及有关参数

Table 3 REE analyses and relavent parameters in Xihuang area

样品名称	H1	H2	H3	H4	H5	H6	H7	H8	H9	H10	北美页岩[23]	球粒陨石[24]
La	14.41	11.33	56.45	41.58	49.99	60.62	34.3	48.1	32.43	45.41	32	0.31
Ce	19.52	11.69	45.09	54.48	50.3	50.34	42.63	55.13	38.26	57.92	73	0.808
Pr	2.70	3.17	12.63	7.99	11.36	13.74	9.26	10.74	7.19	9.99	7.9	0.122
Nd	10.01	16.02	60.62	30.37	52.25	64.19	41.32	44.89	32.63	42.54	33	0.6
Sm	1.86	4.32	13.05	5.78	10.62	13.8	8.91	8.91	6.95	8.33	5.7	0.195
Eu	8.82	7.24	8.53	19.88	10.15	11.24	4.98	9.36	10.61	8.7	1.24	0.0735
Gd	1.69	4.22	12.94	5.68	10.06	13.7	8.87	8.87	6.67	8.45	5.2	0.259
Tb	0.25	1.01	2.70	0.84	1.98	2.87	1.85	1.63	1.38	1.52	0.85	0.047
Dy	1.68	8.18	19.96	5.27	13.63	20.68	13.33	11.26	10.14	10.19	5.8	0.322
Ho	0.34	1.96	4.64	1.14	3.18	4.92	3.03	2.6	2.45	2.32	1.04	0.0718
Er	1.11	6.32	14.3	3.66	9.75	15.15	9.3	8.35	7.72	7	3.4	0.21
Tm	0.17	0.96	2.12	0.51	1.43	2.24	1.37	1.24	1.17	0.98	0.5	0.0324
Yb	1.29	5.99	12.41	3.27	8.55	13.32	8.28	7.69	7.17	5.87	3.1	0.209
Lu	0.18	1.01	2.05	0.51	1.39	2.23	1.36	1.29	1.18	0.93	0.48	0.0322
REE	64.03	83.42	267.49	180.96	234.64	289.04	188.79	220.06	165.95	210.15	173.21	3.29
LREE	57.32	53.77	196.37	160.08	184.67	213.93	141.40	177.13	128.07	172.89	152.84	2.11
HREE	6.71	29.65	71.12	20.88	49.97	75.11	47.39	42.93	37.88	37.26	20.37	1.18
w_{LREE}/w_{HREE}	8.54	1.81	2.76	7.67	3.70	2.85	2.98	4.13	3.38	4.64	7.50	1.78
$[w(La)/w(Sm)]_N$	4.87	1.65	2.72	4.53	2.96	2.76	2.42	3.40	2.94	3.43	3.53	
$[w(Ce)/w(Yb)]_N$	3.91	0.50	0.94	4.31	1.52	0.98	1.33	1.85	1.38	2.55	6.09	
$[w(Gd)/w(Yb)]_N$	1.06	0.57	0.84	1.40	0.95	0.83	0.86	0.93	0.75	1.16	1.35	
δEu_N	15.21	5.18	2.01	10.61	3.00	2.50	1.71	3.22	4.76	3.17	0.70	
δCe_N	0.75	0.47	0.41	0.72	0.51	0.42	0.58	0.58	0.60	0.65	1.11	

注：稀土元素含量单位为 10^{-6}；$\delta Eu_N=w(Eu)_N/[w(Sm)_N\times w(Gd)_N]^{1/2}$；$\delta Ce_N=w(Ce)_N/[w(La)_N\times w(Pr)_N]^{1/2}$。

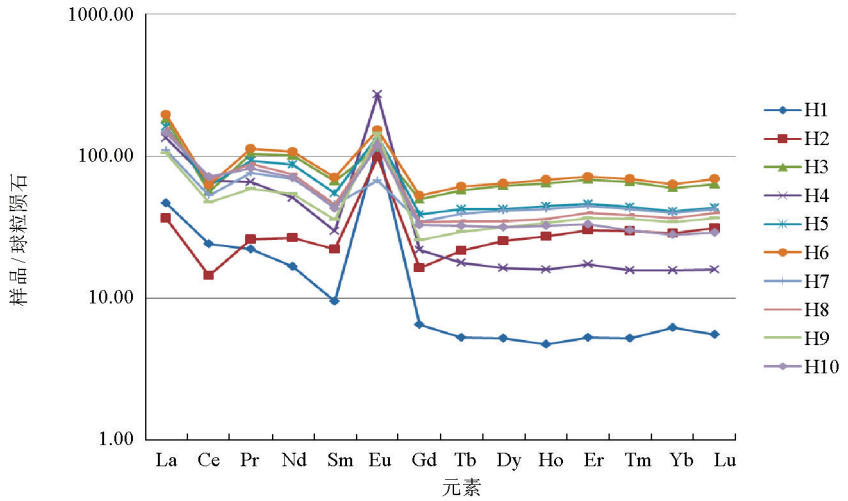


图 4　西簧钒矿稀土元素球类陨石标准化图解(标准化值据 Sun 等[24])

Fig. 4　REE distribution patterns of ores in Xihuangvandium deposit(modified from Sun et al[24])

4　矿床成因讨论

4.1　物源分析

沉积岩对其母岩中的稀土元素特征具有较强的继承性,沉积岩中稀土元素的分配模式及其比值对于判断岩石的物质来源及其母岩性质具有较好的指示意义[25],稀土元素中 Eu 异常变化意义重大,δEu 既可灵敏地反映体系内的沉积古环境,又是鉴别母岩物质来源和判别构造环境的重要参数。Eu 正异常主要是因为沉积过程中含 Ca 长石类矿物的加入,母岩中含有丰富的斜长石或具有较高的热液参与;Eu 负异常可能是由于其母岩是花岗岩。矿区内 δEu_N 值为 1.71~15.21,平均为 5.14,具有明显的正异常,由于岩石中未发现火山物质,说明了该钒矿形成过程中有热液参与,是正常海水和热水沉积共同作用的结果。$w(La)/w(Yb)$—$w(REE)$图解(图 5)中样品落在沉积岩和玄武岩区,表明了海相沉积有热水参与的特点。

δCe 异常能够反映岩石形成过程所处的氧化还原环境、海水的深浅等古地理环境。Ce 是变价元素,一般以 Ce^{3+} 和 Ce^{4+} 存在于自然界中,氧化条件下,Ce^{3+} 转变为 Ce^{4+},由于 Ce^{4+} 形成的化合物或者络合物难以溶于海水,因此氧化条件下,海水中的 Ce 含量亏损,易呈负异常,在沉积物成岩中呈现正异常或无明显负异常。当处于缺氧或者还原条件下时,Ce^{3+} 易溶于海水中,海水呈现富集 Ce 元素,易成正异常,因此同期沉积的岩石中发生亏损而成负异常。Ce 的负异常是海相沉积的重要特征。矿区内钒矿的 δCe_N 值为 0.41~0.75,平均为 0.57,为负异常,说明了当时沉积过程中为一个缺氧还原的封闭环境。

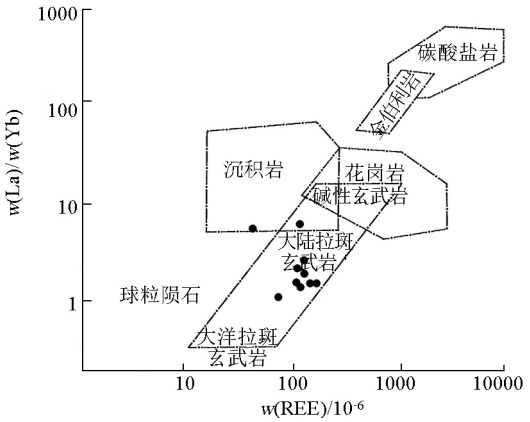


图 5　矿区黑色岩系 $w(La)/w(Yb)$—$w(REE)$图解

(底图据 Allegre 等[26])

Fig. 5　$w(La)/w(Yb)$–$w(REE)$ diagram for the Xihuang formation black rock series (modified from Allegre et al[26])

4.2　成矿环境

震旦纪—寒武纪早期是泛大陆的解体时期,强烈的地质构造运动形成断陷盆地,致使古秦岭商丹洋盆地形成[5],在海侵、海退多次作用下,海平面多次上升、下降,水体加深与变浅交替出现,沉积相随着海侵、海退发生变化,从而形成了不同的沉积物。舒多友[27]认为钒矿床的形成经历了 3 次大的海侵或海退活动,其中第二次寒武纪早期的一次海退,由于海平面迅速下降,沉积相发生较大变化,大量浮游生物死亡,遗体堆积形成了以磷为主的岩性组合;第三次海侵作用规模比较大,海平面上升,水体加深,钒矿具有优先被有机质和黏土物质吸附的特性,在水动力作用下,沉积了一套具有水平层理的黑色岩系,随后海退使海平面下降,沉积环境由深水变为浅水还原环境,该期为钒矿的主成矿期,钒矿的形成为缺氧的还原环境。

4.3 钒矿成因

4.3.1 热水作用

重晶石及含硅岩系的存在,说明钒矿的形成有大量海底喷流热水沉积物参与。由于海侵、海退及地质裂陷构造运动,会将陆源物质和地壳深部物质带入到相对稳定的海洋环境中,热水及陆源碎屑物质相互混合,易于留存该环境中,形成了独特的含炭、含硅及重晶石的黑色岩系。

4.3.2 生物作用

黑色岩系富含有机质,其来源为缺氧环境中的藻类,寒武纪时期的海侵事件,海平面上升,光照充足,生成了大量的有机藻类,藻类吸附了海水中的钒。在海退后,大量生物死亡,加之陆源泥质吸附的钒在还原封闭的环境中沉积,通过成岩作用,从生物体中吸附来的钒及陆源泥质中吸附的钒由于对铝的类质同象置换铝,由泥质转化为含钒伊利石,加之藻类演变而形成黑色岩系。

4.3.3 成因模式

根据上述特征及西簧钒矿所在的南秦岭的大地构造位置,该矿床的成因主要是早寒武世,泛大陆解体时期扬子板块向华北板块俯冲形成秦岭造山带,南秦岭处于扬子板块北部的活动大陆边缘,伴随着扬子板块及大陆内部强烈的扩张及火山活动,热水喷流及陆源碎屑物质沿着深大断裂在断陷盆地等沉积汇聚,海侵作用,形成大量藻类等有机质,对钒元素强烈吸附,加之粘土矿物对钒元素的吸附,在深水环境中,泥质、生物遗体、硅质等沉积于海底,伴随着海侵、海退交替多次发生,淋滤渗透作用及混合作用,形成了海底缺氧的还原环境,多重作用的参与下钒矿形成(图 6)。

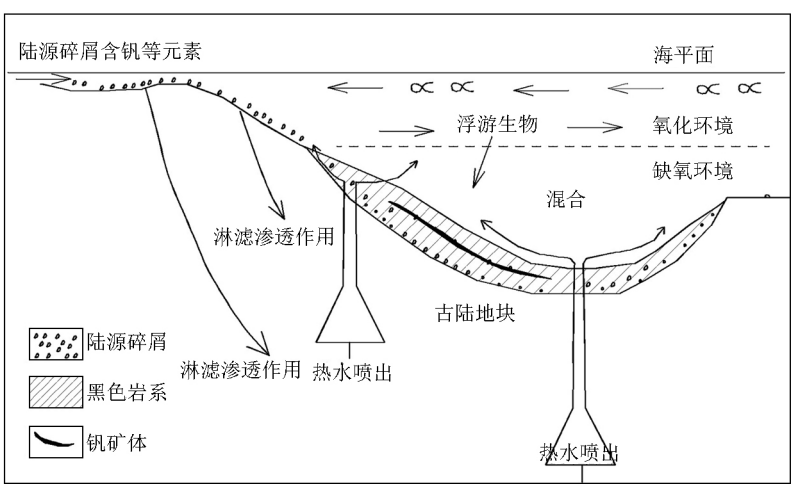


图 6 钒矿成因模式

Fig. 6 The genetic model of vanadium deposit

5 结论

西簧钒矿产于南秦岭寒武系水沟口组黑色岩系中,矿体产出严格受地层控制,矿体规模、品位等都相对稳定,储量较大,受后期构造破坏程度较小。主要矿石类型为炭质泥岩及含硅质泥岩,其中以炭质泥岩为主。

钒矿岩石化学特征及稀土元素特征研究表明,西簧钒矿形成于被动大陆边缘与深海环境过渡带上,矿物质来源于海水、喷流热液及陆源碎屑含钒物质,生物藻类对钒矿形成起到了运移、汇聚、沉淀及富集作用,该矿床成因为生物—热水作用,伴随着多次的海侵海退及地质构造作用,造就了南秦岭西簧钒矿床。

参考文献(References):

[1] 张国伟,程顺有,郭安林,等. 秦岭大别中央造山带南缘勉略古缝合带的的再认识——兼论中国大陆主体的拼合[J]. 地质通报,2004(S2):846-853.
Zhang G W, Chen S Y, Guo A L, et al. Mianlue paleo-suture on the southern margin of the Central Orogenic System in Qinling-Dabie with a discussion of the assembly of the main part of the continent of China[J]. Geological Bulletin of China, 2004(S2):846-853.

[2] 王立社,侯俊富,张复新,等. 北秦岭庙湾组黑色岩系稀上元素地球化学特征及成因意义[J]. 地球学报,2010,31(1):73-82.
Wang L S, Hou J F, Zhang F X, et al. REE geochemical characteristics of the miaowan formation black rock series in north Qinling mountain and their genetic significance[J]. Acta Geoscientica Sinica, 2010, 31(1):73-82.

[3] 杨恩林,吕新彪,陈焕,等. 注溪钒矿床元素地球化学意义[J]. 金属矿山,2013,42(9): 108-112.

Yang E L, Lyu X B, Chen H, et al. Element geochemical significance of Zhuxi Vanadium deposit[J]. Metal Mine, 2013, 42(9): 108 - 112.

[4] 陈明辉,胡祥昭,卢兵,等. 湘西北岩头寨钒矿成矿地质特征及成因[J]. 矿产勘查,2014,5(5):751 - 761.
Chen M H, Hu X Z, Lu B, et al. Metallogenic characteristic and genesis of the Yantouzhai vanadium deposit in the northwestern Hunan[J]. Mineral Exploration, 2014, 5(5):751 - 761.

[5] 侯俊富. 南秦岭下寒武统黑色岩系中金—钒成矿特征及成矿规律[D]. 西安:西北大学, 2008.
Hou J F. Metallogenetic characteristics and regularities of Au-mineralization in lower cambrian black rock series, southern Qinling moutain, China[D]. Xi'an: Northeast University, 2008.

[6] 朱红周,侯俊富,原连肖,等. 南秦岭千家坪钒矿床钒赋存状态研究[J]. 地质与勘探,2010,46(4):643 - 648.
Zhu H Z, Hou J F, Yuan L X, et al. Study on occurrence of vanadium in the Qianjiaping vanadium deposit of the South Qinling [J]. Geology and Exploration, 2010, 46(4):643 - 648.

[7] 杨剑,易发成. 黔北下寒武统黑色岩系元素赋存状态及富集模式[J]. 矿物学报,2012,32(2):281 - 287.
Yang J, Yi F C. A study on occurrence modes and enrichment patterns of lower cambrian black shale series in northern Guizhou Province, China[J]. Acta Mineralogica Sinica, 2012, 32(2):281 - 287.

[8] 河南省地矿厅. 河南省岩石地层[M]. 武汉:中国地质大学出版社,1997:200 - 240.
Henan Provincial Department of Geology and Minerals. Henan province lithostratigraphy [M]. Wuhan: China University of Geosciences Press, 1997:200 - 240.

[9] 张振生,胡呈祥,张文昭. 河南省庙咀钒矿地质特征及成矿浅析[J]. 地质找矿论丛,2014,29(2):217 - 222.
Zhang Z S, Hu C X, Zhang W Z. Geological feature and genesis of Miaozui vanadium deposit in Xichuan county, Henan province[J]. Contributions to Geology and Mineral Resources Research, 2014, 29(2):217 - 222.

[10] 任明,张生奇,程文厚,等. 鄂西北下寒武统黑色岩系中的钒矿床[J]. 矿产与地质,2012,26(4):271 - 279.
Ren M, Zhang S Q, Cheng W H, et al. The vanadium deposit in lower Cambrian black rock series in northwest Hubei[J]. Mineral Resources and Geology, 2012, 26(4):271 - 279.

[11] 张智勇. 河南淅川下寒武统水沟口组黑色岩系沉积环境分析[D]. 焦作:河南理工大学,2012.
Zhang Z Y. Sedimentary environmental analyses of the lower cambrian Shuigoukou formation black rock series in Xichuan, Henan [D]. Jiaozuo: Henan Polytechnic University, 2012.

[12] 游军,曹宏远,张锋军,等. 南秦岭地区水沟口组黑色岩系地层地球化学特征及其找矿意义[J]. 物探与化探,2018,42(3):453 - 460.
You J, Cao H Y, Zhang F J, et al. Geochemical characteristics of strata of lower Cambrian Shuigoukou Formation in Southern Qinling and their implication for prospecting[J]. Geophysical and Geochemical Exploration, 2018, 42(3):453 - 460.

[13] 吕文献,周世全,别建芳. 河南淅川李家湾钒矿床地质特征及成因初步研究[J]. 矿产与地质,2010,24(3):235 - 240.
Lyu W X, Zhou S Q, Bie J F. Study on geological characteristics and genesis of vanadium deposit in Lijiawan, Xichuan country, Henan Province[J]. Mineral Resources and Geology, 2010, 24 (3):235 - 240.

[14] 陈孝红,汪啸风,毛晓冬. 湘西地区晚震旦世黑色岩系地层层序沉积环境与成因[J]. 地球学报,1999,20(1):87 - 95.
Chen X H, Wang X F, Mao X D. Sequence stratigraphy and depositional enviroments of the late simian-early cambrian black rock series in western Hunan and its origins[J]. Acta Geoscientica Sinica, 1999, 20(1):87 - 95.

[15] Tavlor S R, Mclenan S M. The Coutinental Crust: Its composition and Evolution[M]. Oxford: Blackwell Scientific Publication, 1985.

[16] 李赛赛,魏刚锋,聂江涛,等. 南秦岭水沟钒矿床地质地球化学特征及成因[J]. 现代地质,2012,26(2):243 - 253.
Li S S, Wen G F, Nie J T, et al. The geological and geochemical characteristics of Shuigou vanadium deposit in southern Qinling and its genesis[J]. Geoscience, 2012, 26(2):243 - 253.

[17] Jewell P W, Stallard R F. Geochemistrv and paleoceanographic setting of central Nevada bedded barites[J]. Journal of Geology, 1991, 99(2):151 - 170.

[18] Rangin C, Steinberg M, Bonnot-courtiois C. Geochemistry of the Mesozoic bedded cherts of Central Baja California (Vizcaino-Cedros-San Benito): Implications for paleo geographic reconstruction of an old ocean basin[J]. Earth and Planetary Science Letters, 1981, 54(2):313 - 322.

[19] Aitchison J C, Flood P. Geochemical constraints on the depositional setting of Paleozoic cherts from the New England orogen, NSW, Eastern Australia[J]. Marine Geology, 1990, 94(2):79 - 95.

[20] Murray R W, Buchholtz T, Jones D L, et al. Rare earth elements as indicators of different marine depositional environments in chert and shale[J]. Geology, 1990, 18:268 - 271.

[21] 施春华,曹剑,胡凯. 等. 黑色岩系矿床成因及其海水、热水与生物有机成矿作用[J]. 地学前缘,2013,20(1):19 - 31.
Shi C H, Cao J, Hu K, et al. A review of origins of mineral deposits hosted in black rock series and the mineralizing functions of their sea water, hydrothermal fluid and bio-organics[J]. Earth Science Fronliers, 2013, 20(1):19 - 31.

[22] 范德廉,张焘,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 D, Ye J, et al. Black rock series in China and its related deposits [M]. Beijing: Science Press, 2004.

[23] Haskin L A, Haskin M A, Frey F A. Relative and absolute terrestrial abundances of the rare earth elements[G]//Ahrens L H. Origin and distribution of elements. Oxford: Pergamon, 1968:889-910.

[24] Sun S S, Mcdonough W F. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: Implications for mantle composition and processes [J]. Geological Society of London Special Publications, 1989, 42:313-345.

[25] 张海全,王正和,王鹤,等. 黔南地区早石炭世黑色岩系稀土元素地球化学特征及沉积—构造环境分析[J]. 沉积与特提斯地质,2016,36(3):30 - 36.
Zhang H Q, Wang Z H, Wang H, et al. REE geochemistry and sed-

imentary-tectonic setting of the Early Carboniferous black rock series in southern Guizhou[J]. Sedimentary Geology and Tethyan Geology, 2016, 36(3): 30 - 36.

[26] Allegre C J, Minster J F. Quantitative models of trace element behavior in magmatic processes[J]. Earth Planet. Sci. Lett., 1978, 38(1): 1-25.

[27] 舒多友,侯兵德,张命桥,等. 黔东北地区钒矿床地球化学特征及成因研究[J]. 矿床地质,2014,33(4):857 - 869.
Shu D Y, Hou B D, Zhang M Q, et al. Geochemistry and genesis of vanadium deposits in northeastern Guizhou[J]. Mineral Deposits, 2014, 33(4): 857 - 869.

Rock geochemical characteristics and genesis of the Xihuang vanadium deposit in Henan Province

WANG Xiao-Gao[1,2], WANG Ying-Chao[1], CHENG Bao-Cheng[1], YANG Yong-Qian[1], WANG Jie[1], CHEN Peng[1]

(1. *Henan Institute of Non-ferrous Metal Exploration, Zhengzhou* 450052, *China*; 2. *Key Laboratory of Deep Ore-prospecting Technology Research for Non-ferrous Metals of Henan Province, Zhengzhou* 450052, *China*)

Abstract: The Xihuang vanadium deposit is located in the black rock series of the lower Cambrian Shuigoukou Formation in southern Qinling Mountain. The orebody is large, and the ore-bearing horizon and grade are relatively stable. The ore types are mainly carbonaceous mudstone and siliceous mudstone. The analysis of petro-geochemical elements and REE indicates that the vanadium deposit was formed in the hypoxic reductive environment from the continental margin to the deep sea, and the rock material source came from sea water, hydrothermal jet and terrigenous debris, with the biological activity playing an important role in the aggregation and precipitation of the vanadium deposit. Based on the comprehensive geological and geochemical characteristics, it is concluded that the vanadium deposit belongs to the biogenesis of hot water deposition, and that the vanadium deposit should be of biological and hydrothermal sedimentary origin.

Key words: vanadium deposit; geochemical characteristics; genesis

(本文编辑:蒋实)