

湘西北下寒武统黑色岩系中贵金属 镍-钼-钒矿床的有机成矿作用^①

罗 卫, 戴塔根

(中南大学地学与环境工程学院, 湖南长沙 410083)

摘 要:湖南西北部广泛分布的下寒武统木昌组黑色岩系中富含Ni、Mo、V, 多处形成了镍-钼-钒多金属矿床(点)。主要可划分的I类含矿岩性序列为:①含磷黑色岩系——镍-钼矿床;②碳硅质黑色岩系——钒矿床。研究认为,有机成矿作用对镍-钼-钒矿床的形成起了主导作用。

关键词:镍-钼-钒矿床;有机成矿作用;地质特征;黑色岩系;湘西北

中图分类号:P618.6 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-5663(2007)05-0504-05

0 前言

近年来,湘西北含贵金属镍-钼-钒矿带的勘查工作取得了许多新进展。该矿带长度达180km,宽度为40km,向其东北延伸到湖北境内,向其西南进入贵州省。它是我国华南地区沉积型镍-钼-钒多金属矿床成矿条件最好、矿床规模最大及最具找矿潜力的贵金属镍-钼-钒成矿带,其中还蕴藏着极其丰富的石煤资源。为了加大湘西地区矿产开发力度,改变该地区工业基础薄弱、经济发展滞后的面貌,研究和开发区内黑色岩系中镍-钼-钒多金属矿产具有十分重要的经济和社会意义。

1 区域地质概况

本区位于扬子准地台东南缘上扬子台褶带与江南地轴结合部位的武陵褶断束内。在地层分区上,基本上为下寒武统分布的武陵山过渡区,隶属于扬子区和江南区的过渡地带。赋矿层位为下寒武统木昌组,其含矿岩系为一套碳硅泥质黑色岩系,该岩系假整合覆于震旦系白云岩之上。

黑色岩系在区域上明显受到NEE向深大断裂——花垣—慈利基底深大断裂控制。Chen等

(1989)^[1]根据华南黑色岩系主要呈NEE向分布的特点而提出,该岩系可能是受基底深大断裂控制而形成的地层^[2~3]。褶皱构造主要为NNE—NE向古丈复背斜,轴部地层为新元古界板溪群浅变质含火山物质的碎屑岩系,两翼不对称,依次分布震旦系、寒武系等,局部被白垩系覆盖。

区内没有明显的火山活动。仅在古丈龙鼻咀一带,出露以震旦纪雪峰期超基性—基性岩及花岗岩类为代表的地槽回返阶段的岩浆岩。由于缺少明显的火山岩组合,该黑色岩系似乎更可能存在于被动大陆边缘裂陷槽或弧后盆地^[4]。

区内镍-钼-钒多金属矿床主要分布于花垣—慈利深大断裂东南侧古丈复背斜北东端的倾伏部位,其中钒矿床则随着黑色岩系的展布而广布全区,但以古丈复背斜北西翼的最为集中(图1)。

2 主要矿床地质特征

2.1 矿床类型及岩石序列

根据贵金属镍-钼-钒矿床的产出特征,矿床类型分为镍-钼矿床和钒矿床两类,它们分别产于寒武系下统木昌组底部,厚度不大(10.3~24.5m)的含磷或碳硅质岩系中。不同矿床类型有其特定的岩石组合序列和下伏地层的岩性特征。

^① 收稿日期:2007-00-00 作者简介:罗卫(1977-),男,硕士学位,现为中南大学博士研究生,主要从事矿产地质及地球化学方面的研究。

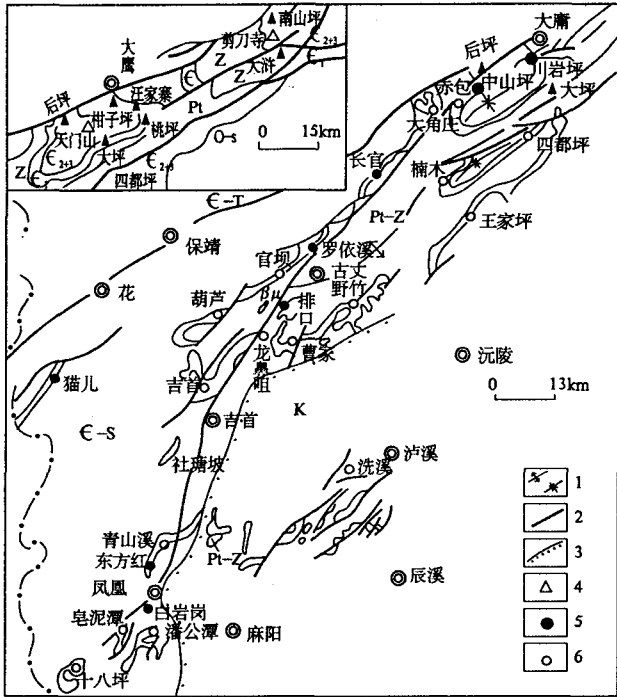


图1 湘西北含贵金属元素镍钼钒矿区域地质略图

Fig. 1 Regional geological sketch showing the precious metals Ni-Mo-V deposit in Northwestern Hunan

K—白垩系 O—S—奥陶—志留系 ϵ_{2+3} —中上寒武统 ϵ_1 —下寒武统木昌组 $\epsilon-T$ —寒武系—三叠系 $\epsilon-S$ —寒武系—志留系 Pt—Z—元古界—震旦系 β_u —基性岩体 1—背斜、向斜 2—断层 3—不整合界线 4—镍钼—金银矿地 5—钒钼矿产地 6—石煤产地

2.1.1 镍-钼矿床

以张家界市的后坪矿床为例。该矿床赋矿地层的下伏地层为灯影组白云质灰岩。其岩性自下而上为：

(1)磷块岩及硅质岩 底部一般为磷块岩，见有“微古植物”化石和海绵骨针等，厚度为0.04~0.6m；上部为含磷硅质岩、硅质岩，间夹硅质结核层，厚度一般为0.10~0.32m，含大量黄铁矿。

(2)含磷结核层 系含磷结核的鳞片状碳质页岩，一般厚度为0.03~0.20m，部分结核具环带状构造，其外壳常包有黄铁矿和镍-钼层的薄膜，其中， $w(Ni)$ 为0.06%~1.25%， $w(Mo)$ 为0.045%~2.5%， $w(V_2O_5)$ 为0.28%~1.6%。

(3)镍-钼层(金属层)由黄铁矿、镍钼硫化物与碳泥质、白云质、重晶石、硅质等胶结而成，多呈层状覆于含磷结核层之上，主要为镍-钼矿层，其厚度为0~0.75m，一般为0.03~0.10m， $w(Ni)$ 值为0.17%~7.03%， $w(Mo)$ 为0.35%~8.17%， $w(V_2O_5)$ 为

0.07%~1.48%。

(4)碳质页岩(贫矿层) 以碳泥质岩夹白云质碳质页岩为主，次为硫泥质白云质与含白云质硫质页岩，厚度为0.05~2.4m，一般为0.06~0.20m，其中 $w(Ni)$ 为0.012%~1.6%， $w(Mo)$ 为0.025%~2.55%， $w(V_2O_5)$ 为0.08%~1.25%。

(5)粉砂质碳质页岩夹薄层泥质硅质岩 其厚度为3~5m，其中 $w(Ni)$ 、 $w(MO)$ 值均低于0.05%。

2.1.2 钒矿床

以永顺县中山坪钒矿^[5]为例。该矿床赋矿地层的下伏地层为留茶坡组硅质岩。其岩性自下而上为：

(1)底部薄层硅质岩夹少量大结核页岩，其上为0.1~0.2m的泥质白云质灰岩，厚度为0.5~2.5m， $w(V_2O_5)$ 为0.53%~0.78%。

(2)含磷结核碳质页岩夹薄层硅质岩 是钒矿赋存的主要部位，厚度为1~4.9m，一般为2~2.5m， $w(V_2O_5)$ 为1.10%~2.29%。

(3)薄层—中厚层状含粉质页岩夹扁豆状白云质灰岩，其厚度1.5~2.0m， $w(V_2O_5)$ 为0.22%~0.56%。

(4)含硅质结核黑色页岩夹少量硅质岩，其厚度0.20m~2.5m， $w(V_2O_5)$ 为0.54%~0.75%。

2.2 矿体产状形态

2.2.1 镍-钼矿体

矿体主要呈缓倾斜的透镜状、似层状产出，而富矿体则呈透镜状、扁豆状或扁豆体群以及筒状产出。其中规模较大的似层状矿体长度为200~700m；透镜状、扁豆状矿体长度为10~200m；平均厚度为0.24~1.23m；而筒状特富矿体直径仅为30cm×40cm~40cm×50cm。

2.2.1.1 富矿层

由白云质、粉砂质、磷质等鳞片状页岩与镍-钼胶状硫化物“碎屑”呈稠度状或稀疏状浸染而组成，其间夹1~2层薄而连续的金属层。矿层厚度为0.20~0.7m， $w(Ni)$ 为0.5%~2%， $w(Mo)$ 为0.5%~3.0%， $w(V_2O_5)$ 为0.5%~1.25%。其间所夹金属层的厚度为2~12cm，其含 $w(Ni)$ 为3%~5%， $w(Mo)$ 为5%~10%， $w(V_2O_5)$ 为0.13%~1.25%。此外，在后坪矿床一种由碎屑矿石构成的筒状矿体，其 $w(Ni)$ 高达16.67%， $w(Mo)$ 为2.17%， $w(V_2O_5)$ 为0.224%。

2.2.1.2 贫矿层

赋矿地层岩性为白云质或粉砂质碳质页岩，矿层由密集或较密集的线斑状黄铁矿和少量硫钼矿细碎

屑稀疏浸染组成。其厚度为0.6~3.0m,一般 $w(\text{Ni})$ 为0.05%~0.33%,其最高值为1.6%; $w(\text{Mo})$ 为0.025%~0.37%,其最高值为2.55%; $w(\text{V}_2\text{O}_5)$ 为0.08%~0.24%,其最高值为1.25%。

2.1.2 钒矿床

矿体主要呈缓倾斜的层状、似层状产出,一般矿体长度为450~1500m,长为2100~2800m,延深大于600m,多数与围岩界线不清,常见的为一层状矿体,有的为两层或多层矿体,彼此平行分布,并在地层一岩石柱状剖面上可以对比,具有典型的沉积矿床的地质特征。矿层平均厚度为1.65~2.45m,厚者可达7.01~11.98m; $w(\text{V}_2\text{O}_5)$ 平均值为0.9%~1.5%,其最高值达2.21%。

2.3 矿石物质成分

2.3.1 化学成分

镍-钼矿石化学成分(%)主要为 SiO_2 (32.31)、 Al_2O_3 (5.49)、 TFe (4.20)、 MgO (6.41)、 CaO (8.30)、 P_2O_5 (6.56)、 $\text{C}_{\text{有机}}$ (8.58)及 S (17.63)等。有机质含量高是其化学成分的重要特征。此外,还含有铂族元素(PGE)、稀土元素(REE)、Se、V、Au、Ag等,特别是Pt(0.282%)、Pd(0.32%)、Se(0.28%)等有一定的经济意义,可综合回收。

钒矿石化学成分(%)主要为 SiO_2 (75.8)、 Al_2O_3 (6.78),其次为 TFe (1.84)、 MgO (0.74)、 CaO (1.01)、 P_2O_5 (1.12),此外Ag、Se等含量较高,一般 $w(\text{Ag})$ 为 $5.24 \times 10^{-6} \sim 9.62 \times 10^{-6}$, $w(\text{Se})$ 为0.0038%~0.0062%。

比较而言,镍-钼矿石中 SiO_2 的含量低于钒矿石,但 TFe 、 MgO 、 CaO ,尤其是 P_2O_5 、 S 的含量明显高于钒矿石。可见,本区镍-钼矿石是以富含碳、铁、硫、磷及镁组合为特征;而钒矿石则更富含硅质为特征;其发热量高达4605KJ/Kg,故有人称之为“石煤钒矿”。

两类矿石化学成分的不同,反映了镍-钼矿与钒矿成矿条件的差异。

2.3.2 矿物成分

镍-钼矿石矿物成分复杂。金属硫化物主要为黄铁矿、辉钼矿、二硫化镍矿、辉镍矿、辉砷镍矿,次要矿物为砷黝铜矿、闪锌矿、含银自然金以及黄铜矿、白铁矿、方铅矿等。非金属矿物主要为有机质污染的粘土矿物,其次为胶磷矿、白云石、石英粉砂;次要矿物为隐晶质石英、玉髓、绢云母、方解石、电气石、锆石、锡石、榍石、白钛石;少量或微量重晶石、石墨、沥青、磷灰石、菱镁矿、萤石。

钒矿石主要矿物组成为伊利石(水云母)、硅质

(主要为石英和玉髓)、有机碳(可见沥青质)、少量或微量高岭石、磷灰石、黄铁矿、白云石、方解石等。主要含钒矿物为含钒伊利石(含钒小云母)。

2.4 矿石类型与结构

区内镍-钼矿石种类繁多,其空间分布多互为过渡。据其结构构造可划分为五类^[6],即:

(1)角砾(竹叶)状矿石 磷结核、辉钼矿和硫化物呈角砾(竹叶)状、拉长的眼球状;硫化物与辉钼矿互相混杂,或硫化物成为辉钼矿、磷质角砾(竹叶)体的胶状壳。

(2)“碎屑”状矿石 本质上与角砾状矿石类似,其“碎屑”以金属硫化物为主,由磷质、白云质、粉砂质、硫泥质等胶结,呈大小不一的球形、隋球形、不规则状。

(3)碎屑(结核)条带状矿石和条带状矿石 前者硫化物呈碎屑(结核)状,由碳泥质、白云质、粉砂质胶结呈“条带状”,分布于白云质、碳质页岩与碳泥质白云质灰岩中;后者主要由条带状的铁、镍、钼硫化物组成。

(4)浸染状矿石 属贫矿石,硫化物及磷质、碳泥质物呈不规则粒状分布,矿物颗粒多呈棱角碎屑状,粗细不一。

(5)结核状矿石 系由硫化物沉积与磷结核沉积叠加而成。硫化物呈星点状、斑点状、不规则状,分布在结核间隙中或围绕结核呈环带纹层。

依据矿物成分和结构特点,区内钒矿石可划分为五类,即:

(1)硅质板状矿石 由板状页岩夹板状硅质岩和粉砂质页岩组成,含大量藻化石。

(2)碳泥质页片状矿石 由碳泥质页岩组成,含大量藻化石和沥青质。

(3)碳质页岩夹硅质岩矿石 即薄层状碳质岩与硅质岩互层,其比例为1.62:1,钒主要产于碳质页岩中,如排口钒矿,碳质页岩平均含 V_2O_5 为1.504%,硅质岩含 V_2O_5 为0.36%。

(4)含磷结核矿石 由大量球粒状磷结核和薄片状碳泥质页岩组成,也含大量藻化石和沥青质团块,主要分布于矿层上部。

3 有机成矿地球化学

3.1 硫同位素组成特征及转换机制

据本区镍-钼-钒矿石硫同位素组成测定结果,黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 值范围为 $-17.6 \times 10^{-3} \sim -6.7 \times 10^{-3}$,多

数在 $-17.6 \times 10^{-3} \sim -13.0 \times 10^{-3}$ 之间,平均值为 -12.41×10^{-3} (7件),极差为 -10.9 ,离差为 3.9 ,具有生物硫的特征。数据表明,其在开放环境里沉积硫酸盐,在生物细菌的参与下,引起硫同位素强烈分馏,而在还原硫酸盐所形成的硫化氢中,则富集轻硫(^{32}S)同位素。这说明,本区镍-钼-钒多金属矿床主要是在生物硫参与下发生成矿作用的。而黑色岩系中的黄铁矿和黄铁矿结核的硫同位素,其 $\delta^{34}\text{S}$ 值范围为 $3.1 \times 10^{-3} \sim 24.8 \times 10^{-6}$,多数在 $16.1 \times 10^{-3} \sim 21.0 \times 10^{-3}$ 之间,平均值为 16.73×10^{-3} (8件),极差为 21.7×10^{-3} ,离差为 7.7 。这表明,其是在缺乏生物活动或生物活动微弱的情况下,在封闭还原洼地由海水硫酸盐的直接还原作用形成,因此,其硫同位素几乎没有什么分馏作用,且较接近于古生代大洋中 $\delta^{34}\text{S}$ ($20 \times 10^{-3} \sim 30 \times 10^{-3}$)硫同位素组成。显然,本区从镍-钼-钒矿层到围岩(碳质页岩) $\delta^{34}\text{S}$ 值由负(17.6×10^{-3})到正(24.8×10^{-3})的显著不同,正是那些在沉淀条件发生变化的环境中,由细菌作用形成的硫化物的特点。此外,据镍-钼矿含矿岩系中硅质岩的氧同位素测定结果, $\delta^{18}\text{O}$ 在 $17.3 \times 10^{-3} \sim 20.9 \times 10^{-3}$,平均值为 19.98×10^{-3} (4件),比较接近于美国阿拉斯加De Long山海底喷流沉积的硅质岩氧同位素组成,也和我国秦岭凤太铅锌矿床硅质岩氧同位素相一致,而兼具有热水沉积特征。

3.2 稀土元素地球化学

据天门山地区的后坪、柑子坪和大坪3矿床的镍-钼矿石和上下围岩稀土元素分析结果,其矿石的稀土元素含量特点表明:

(1)矿石 $w(\text{REE})$ (23件)平均值为 889.36×10^{-6} ,磷状岩 $w(\text{REE})$ (15件)平均值为 763.61×10^{-6} ,上部围岩 $w(\text{REE})$ (15件)平均值为 177.26×10^{-6} ,这种差别的产生,是与不同的物源有关的;

(2)稀土配分曲线,其 δEu 和 δCe 均 <1 ,属铈和铈亏损型, Sm/Nd 值变化于 $0.18 \sim 0.19$,属轻稀土富集型; $\Sigma\text{Ce}/\Sigma\text{Y}$ 值在磷块岩中最小,为 0.82 ,而在黑色碳质硅质岩中最大,为 2.54 ,显示下部相对富集重稀土,而上部相对富集轻稀土。这表明,在沉积一成岩过程中,稀土演化存在一定的差异性,其稀土来源可能是多源的,包括热水沉积来源。

3.3 有机成矿作用

在湘西北寒武系下统木昌组黑色岩系中,发现大量的“微古植物”化石、放射虫、海绵骨针、藻类等,还保存着海相低等生物的有机残体,这表明,木昌组沉积物中菌藻类得到了空前的繁衍,并在成矿过程中起

着极好的聚矿和造硫作用。矿体产于大量微生物化石、藻化石的碳质页岩中,矿石具碎屑(角砾)状、胶状、结核状、浸染状等结构与构造,与围岩整合,且界线多为过渡关系,反映了矿床与生物作用的密切相关。

微生物对湘西北镍-钼-钒矿床的形成贡献巨大。对镍-钼矿来说:它的形成是在震旦系上统灯影组短暂的沉积间断出现的弱喀斯特化起伏面之后,开始了早寒武世“成磷期”,此时气候温暖,磷的含量高,表明水体营养度高,有大量低等生物繁殖。生物活动对镍-钼矿层的形成起着关键性的作用,页岩及矿层中富集的金属元素显然与其中的有机碳含量高有关,而页岩和矿层中的有机碳成分主要来源于生物。其成矿主要是通过微量金属的吸附作用、硫酸盐的还原作用和硫化物的沉淀作用而富集起来的,这种富集特点可能与镍-钼多元素被有机质和粘土吸附的地球化学性质具有一致性。黑色岩系中保留的大量菌藻类生物,镍-钼矿物局部保留有显微球粒状及细菌结构,以及常见莓球状黄铁矿等,这些特征及高含量的有机碳、金属有机化合物(镍卟啉、钒卟啉),便是有机成矿作用的佐证。

由于黑色岩系底部含矿岩系的有机质(高碳质)的还原性和吸附性,而具有很强富集成矿的功能,而藻类分解造成的还原环境,有利于镍-钼等呈硫化物形式沉淀。某些厌氧性的微生物还原细菌,能将硫酸盐中的高价硫(S^{6+})还原成低价硫(S^{2-}),在这一生物化学作用过程中,其放出的 H_2S 则为形成金属硫化物矿床提供了必不可少的硫源,从而对矿床的形成起了至关重要的作用。研究表明,钒也是在有机质(生物化学)直接参与下发生成矿作用的,是生物化学富集作用的产物。据凤凰长坪钒矿床^[7]资料,矿石中富含有机碳(沥青,10%左右)和碳质绿色素($1.16 \times 10^{-6} \sim 2.85 \times 10^{-6}$),特别是其中的烷类、三萜类是细菌和陆源有机物生物标志化合物,其中干酪根代表了黑色岩系中的主要有机成分。矿层中发现大量的藻类生物化石证实了有机质属生物成因。黑色岩系中钒的含量常随绿色素的增高而增高,这也表明,微生物在钒的形成过程中起到了关键作用。

总之,湘西北镍-钼-钒多金属矿床是在有机质(生物地球化学)参与下发生成矿作用的,有机质是多金属元素的重要载体,故属于有机成矿作用的矿床范畴。可以认为,原始沉积盆地是一种富含微生物的沉积环境。由于寒武纪木昌期海浪将深层富含营养盐类的海水注入沉积盆地(可能还伴有海底喷流作用),促

使浮游藻类等微生物的大量繁殖,并在成矿过程中起了聚矿造硫作用。大量的低等生物菌藻类的成矿贡献是本区木昌组黑色岩系中镍-钼-钒多金属矿床成矿的一大特色。所以说,有机成矿作用是湘西北黑色岩系中多金属矿床的主导成矿作用,具有微生物成矿作用与海底热水同沉积作用的双重特征。

4 区域找矿方向与前景

在扬子准地台滇、黔、川、湘、鄂坳陷区的下寒武统黑色岩系中,广泛发育着我国沉积型含贵金属镍-钼-钒矿床。它们都是在最终变为被动边缘的大陆裂谷演化过程中早期的局部盆地中沉积而成的。其分布范围,西南起自云南沾益,向东北经贵州织金、遵义、四川汉源、湖南怀化、吉首、张家界、慈利,湖北宜昌,东至浙江诸暨,在长达数千公里的范围内,寒武系下统富含黄铁矿和磷、硫、硅质的黑色岩系,一般都有寻找镍-钼-钒多金属矿床的地质前提,远景巨大。然而也不是所有的黑色岩系中都能找到这类矿床,它必须有一定的找矿标志和前提。

对于镍-钼矿床,它必须具备特定的成矿地质条件,即由深大断裂形成的断陷盆地构造之成矿环境;下伏地层为弱喀斯特化或角砾化的白云质灰岩或白云质灰岩;含矿岩系为含磷硫质岩系,且发育良好;顶板岩层为含白云质碳质页岩;所夹硅质岩层数不能过多、过大;含矿层是有一组复杂的特殊的元素组合等。

对于钒矿床,寒武系下统木昌组黑色岩系是其成

矿的基本条件;盆地边缘的构造斜坡引起的沉积相发生突变,为钒矿沉积的有利条件;在这种条件下,随之发生的物化条件突变,沉积物的快速堆积所形成的具有特定岩石序列,其岩相为一套含钒薄层碳质硅质黑色岩系,且厚度愈大,品位越高,矿床规模也愈可观。

致谢:成文过程中,参考并引用了湖南省有色地质勘查局245队及湖南省地矿局405队历年地质勘查报告,谨此向上述单位和作者同仁深表谢意。

参考文献:

- [1] Chen N S, Coveney R M Jr. Ores in metals-rich shales of Southern China [J]. U S. Geological Survey, Circular. 1989, 1037:7-8.
- [2] Coveney R M Jr, 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: 83-88.
- [3] Coveney R M Jr, Murowchick J B, Grauch R I, et al. Gold and platinum in shales with evidence against extraterrestrial sources of metals[J]. Chemical Geology, 1992a, 99: 104-114.
- [4] 毛景文, 张光弟, 杜安道, 等. 遵义黄家湾镍钼钒族元素矿床地质、地球化学和 Re-Os 同位素年龄测定-兼论华南寒武系底部黑色页岩多金属成矿作用[J]. 地质学报, 2001, 75(2): 234-243.
- [5] 鲍振襄. 湖南黑色岩系中的钒矿床[J]. 矿产与地质, 1992, 6(4): 275-279.
- [6] 梁有彬, 朱文凤. 湘西北天门山地区镍钼矿床钨族元素富集特征及成因探讨[J]. 地质找矿论丛, 1995, 10(1): 55-65.
- [7] 刘金山. 凤凰长坪钒矿床地质特征和矿床成因探讨[J]. 湖南地质, 1989, 8(4): 25-1.

Organic metallogeny of the precious metals Ni-Mo-V deposit in black rock series of Lower Cambrian, Northwestern Hunan

LUO Wei, DAI Ta-gen

(School of Geoscience and Environment Engineering of Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The black rock series bearing abundant Ni, Mo, V of the Muchang Formation in Lower Cambrian spread broadly in Northwestern Hunan, where a lot of Ni-Mo-V polymetallic deposits have formed. Two types of rock series bearing the precious metals can be defined as followings: 1. the black rock series bearing phosphor, where the Ni-Mo deposit occurred; 2. the carboniferous silicious black rock series, where the V deposit occurred. The research has believed that the organic metallogeny is dominant to the formation of the Ni-Mo-V deposit.

Key Words: the Ni-Mo-V deposit, organic metallogeny, geological characteristics, the black rock series, Northwestern Hunan