

南秦岭千家坪钒矿床 地质地球化学特征与钒的富集规律

朱红周¹ 侯俊富² 王淑利¹

(1.西北有色地质研究院,陕西 西安 710054;2.西北大学,陕西 西安 710068)

摘要:千家坪钒矿床产于南秦岭下寒武统水沟口组(ϵ_{sh})黑色岩系中,该黑色岩系由黑色含炭硅质岩、含炭硅质岩夹泥岩和泥岩等组成。钒矿体呈层状产出,矿石以黑色硅质岩夹泥岩型为主,含钒矿物主要为钒云母。黑色岩系岩石主要成分为 SiO_2 、 Al_2O_3 、 K_2O 等,富集 TFe 、 Ba 、 Zn 、 P 、 Cu 、 Ni 、 Cr 、 Sr 、 Zr 、 Ag 、 Ti 、 Mn 、 V 等多种元素。黑色岩系 $n(\text{V})/n(\text{Cr})=5.92\sim30.64$ 、 $n(\text{V})/n(\text{V}+\text{Ni})=0.88\sim0.99$ 、 $\delta \text{U}>1$,判断其为缺氧沉积环境。黑色硅质岩 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)=238.81$ 、 $\text{U}/\text{Th}>1$ 以及 $\delta^{30}\text{Si}=-0.1\% \sim 0.5\%$ 、 $\delta^{18}\text{O}=20.2\% \sim 25.8\%$,判断其为半深海滞留沉积盆地热水沉积成因。泥岩 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)=5.69$ 、 $n(\text{Al})/n(\text{Al}+\text{Fe}+\text{Mn})=0.63$ 、 $n(\text{Si})/n(\text{Si}+\text{Al}+\text{Fe})=0.74\sim0.76$ 判断其物源为陆源,但受到热水作用影响。钒矿化受下寒武世古隆起边缘断陷带盆地中形成的黑色岩系层位所控制。钒明显趋向在炭硅质岩所夹的泥岩或硅质岩附近的泥岩中富集,在炭硅质岩夹泥岩段向泥岩段过渡层位,常常含结核,钒元素含量达到峰值,其他 Cu 、 Pb 、 Zn 、 As 、 W 、 Mo 等元素富集规律与 V 元素基本一致。该矿床成矿物质主要来源于深部热水,泥岩的吸附作用对钒的富集具有重要作用。综合地质、地球化学特征,认为该矿床为热水喷流沉积成因。

关 键 词:千家坪钒矿;黑色岩系;热水沉积;富集规律;

中图分类号:P618.61 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-3657(2010)05-1490-11

南秦岭发育下寒武统黑色岩系,其中已发现中村—银花钒矿床、夏家店金—钒矿床等一系列大、中型矿床。对于该黑色岩系成因以及有关矿床成矿规律已有许多学者进行了研究^[1-3]。千家坪钒矿是西北有色地质研究院于本世纪初在南秦岭黑色岩系中发现的大型钒矿床,对其矿化特征及富集规律研究不仅对丰富黑色岩系有关矿床成矿理论的研究具有重要的理论意义,而且对该区域黑色岩系中找矿具有重要的现实意义。

1 区域成矿地质背景

矿区大地构造位置上处于南秦岭加里东—印支褶皱带中段,南与武当地块、东与陡岭地块毗邻(图1)。区域地层划归南秦岭地层分区,出露地层主要有青白口系耀岭河群绿帘—绿泥片岩、钠长绿泥片岩

等灰绿色片岩夹大理岩、炭质千枚岩;震旦系陡山沱组变凝灰质砂岩、砾岩、含炭千枚岩、钙质千枚岩,灯影组白云岩、大理岩;下古界水沟口组黑色炭硅质岩、紫灰色钙硅质岩、炭泥质板岩、紫灰色泥质板岩、薄层灰岩夹泥岩及岳家坪组、石瓮子组、白龙洞组等碳酸盐岩,此外有少量太古宙地层。其中水沟口组为区内主要的含矿层位之一。

区域上,沿南秦岭宁陕—柞水—山阳—商南一带分布有一系列呈岛链展布的古隆起,自西向东产出有:佛坪、小磨岭、陡岭等,古隆起由下震旦统基底及上震旦统—下古界盖层组成,与北扬子大陆可相类比。环绕这些古隆起形成特定的深水—半深水次级滞留断陷盆地沉积环境,沉积形成寒武系水沟口组黑色岩系,其断续分布于宁陕冷水沟—商南千家坪一带,长约 230 km,为钒、金矿产的有利含矿建

收稿日期:2009-11-16;改回日期:2010-03-08

基金项目:西北有色地勘局重点勘查项目(2003—2005)和科研项目(2006)资助。

作者简介:朱红周,男,1963 年生,高级工程师,长期从事金属矿产勘查、科研和技术管理工作;E-mail:865219134@qq.com。

造^[1-2],千家坪钒矿床位于该含矿黑色岩系东段(图1)。

2 矿床地质

2.1 矿区地质

矿区位于冷水河倒转向斜北翼(倒转翼),构造线呈北西西走向,地层向北倾,为一单斜层构造。矿区断裂构造分布于含矿层以北,主要呈东西走向,西段走向转向北西向。自北而南有F10、F11、F12 3条,均为脆性-韧脆性浅层次断裂构造。矿区岩浆岩不发育(图2)。

矿区地层属南秦岭地层分区徽县—旬阳小区,地层呈东西向—北西西向展布,层位稳定。主要出露震旦系灯影组(Z_2dn)、寒武系水沟口组(ϵ_{1s})和岳家坪组(ϵ_{2y}),其中,水沟口组为矿区含矿地层(图3)。

灯影组(Z_2dn)主要为一套比较稳定的浅海镁质

碳酸盐沉积。与下伏陡山沱组为整合接触,与上覆水沟口组为平行不整合接触。东西向带状延伸,倾向西北或北北东。

水沟口组(ϵ_{1s})呈东西向带状分布,总体为一套炭、硅、泥、碳酸盐岩组合。与下伏灯影组为平行不整合接触,厚度85.09 m。按照岩性组合可进一步划分为5个岩性段,(2)、(3)和(4)岩性段含有有机碳较高,为较典型的黑色岩系,其中(2)和(3)是V富矿层位。其层序为:

(5)灰色、灰黑色薄—中厚层灰岩、炭泥质灰岩夹紫色泥页岩、炭质泥(页)岩,厚30~60 m。

(4)紫色页岩或炭泥岩,为含矿层上部围岩。厚0~3.5 m。

(3)灰色泥岩,底部富含硅质结核,为含矿层。厚0~19.5 m。

(2)灰黑色薄层炭质页岩夹泥岩,夹不稳定重晶石层,含结核,为主要含矿层。厚4.1~18.28 m。

(1)白云岩屑砂岩。厚0.1~0.8 m。

岳家坪组(ϵ_{2y}):分布于水沟口组之上,由砖红

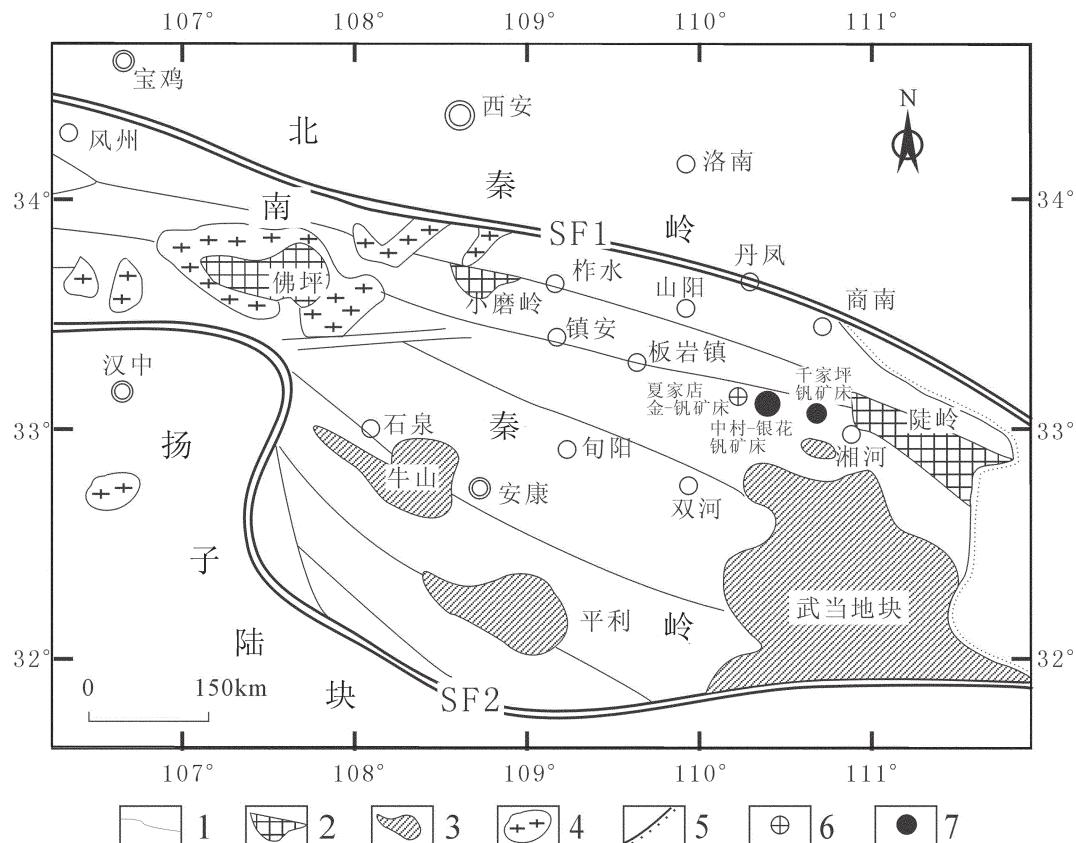


图1 南秦岭区域构造略图(据文献[4]修编)

SF1—商丹缝合带;SF2—勉略缝合带;1—推覆断层;2—结晶基底岩块;3—过渡性基底岩块;4—花岗岩;5—不整合界线;6—金—钒矿床;7—钒矿床

Fig.1 Regional tectonic map of southern Qinling region

SF1—Shang-Dan suture zone; SF2—Mian-Lue suture zone; 1—Thrust fault; 2—Crystal basement block; 3—Transitional basement block; 4—Granite; 5—Unconformity; 6—Gold-vanadium deposit; 7—Vanadium deposit

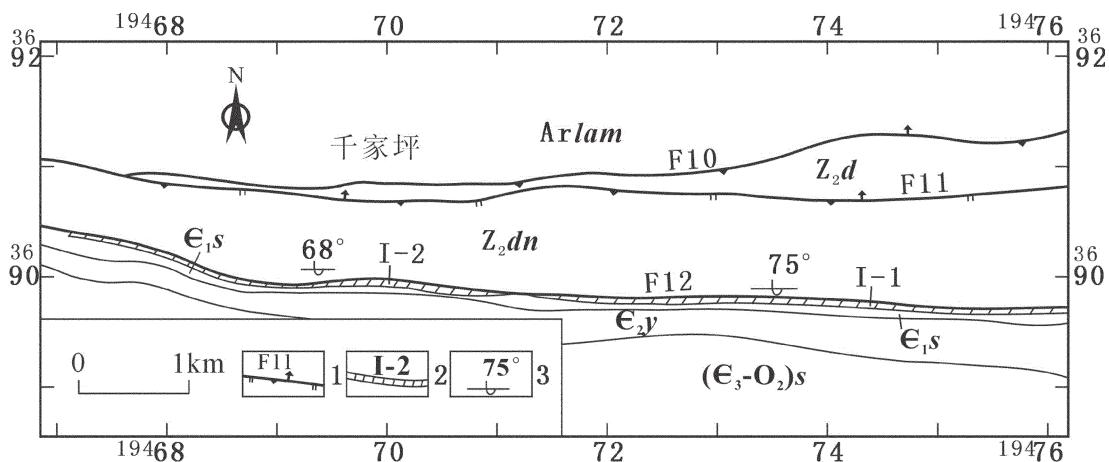


图 2 南秦岭千家坪钒矿床地质图(据西北有色地质研究院资料①修编)

(ϵ_3 - O_2) s —上寒武统—中奥陶统石瓮子组; ϵ_2y —中寒武统岳家坪组; ϵ_1s —下寒武统水沟口组; Z_2dn —上震旦统灯影组; Z_2d —上震旦统陡山沱组; Arlam—太古宇楼房沟组; 1—逆断层; 2—钒矿体及其编号; 3—倒转地层产状

Fig.2 Geological map of the Qianjiaping vanadium deposit, southern Qinling

(ϵ_3 - O_2) s —Upper Cambrian—Middle Ordovician Shiwengzi Formation; ϵ_2y —Middle Cambrian Yuejiaping Formation; ϵ_1s —Lower Cambrian Shuigoukou Formation; Z_2dn —Upper Sinian Dengying Formation; Z_2d —Upper Sinian Doushantuo Formation; Arlam—Archean Loufanggou Formation; 1—Reverse fault; 2—Vanadium ore body and its Serial number; 3—Attitude of overturned strata

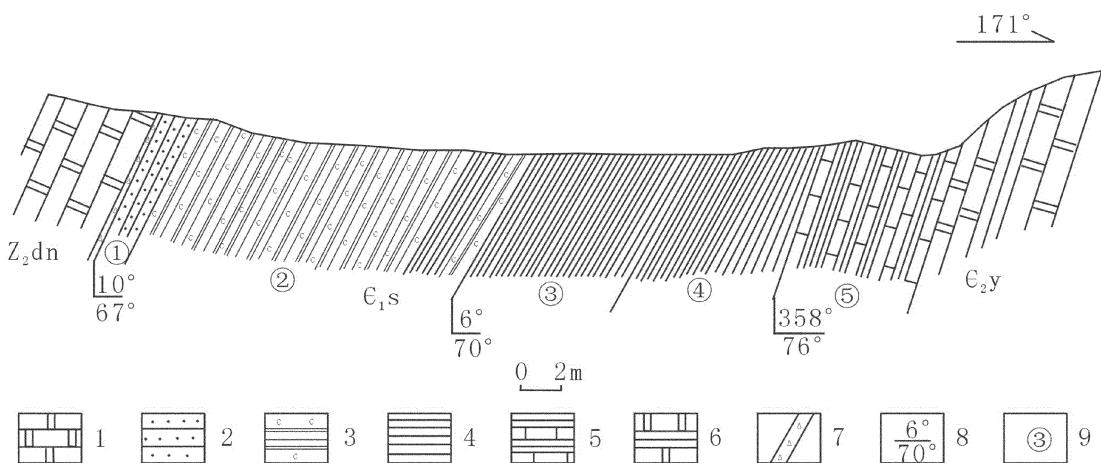


图 3 南秦岭千家坪钒矿床地质剖面图(据西北有色地质研究院资料①修编)

ϵ_2y —中寒武统岳家坪组; ϵ_1s —下寒武统水沟口组; Z_2dn —上震旦统灯影组; 1—白云岩; 2—白云岩屑砂岩; 3—炭硅质岩夹泥岩, 含结核; 4—泥(页)岩; 5—灰岩夹泥岩; 6—白云岩夹泥(页)岩; 7—断层; 8—倒转地层产状(倾向/倾角); 9—水沟口组分层编号

Fig.3 Geological section of the Qianjiaping vanadium deposit, southern Qinling

ϵ_2y —Middle Cambrian Yuejiaping Formation; ϵ_1s —Lower Cambrian Shuigoukou Formation; Z_2dn —Upper Sinian Dengying Formation; 1—Dolomite; 2—Lithic dolomite sandstone; 3—Carbon-silica rock intercalated with argillite; 4—argillite (or shale); 5—Limestone intercalated with mudstone; 6—Dolomite intercalated with argillite (or shale); 7—Fault; 8—Attitude of overturned strata (dip/dip angle); 9—Serial number of the separate layer of Shuigoukou Formation

①朱红周, 等. 陕西省商南县千家坪钒矿普查报告. 西北有色地质勘查局, 2002.

色—土黄色泥质白云岩、泥(页)岩与浅灰色中—厚层粉晶白云岩互层组成。与上下地层整合接触。厚度353.18 m。

2.2 矿体特征

千家坪钒矿产于下寒武统水沟口组下段含结核炭硅质岩、含结核泥岩、黑色炭质泥岩、泥岩中,层位稳定,已控制长度7550 m,由西向东分别圈出I-1和I-2两个钒矿体。矿体形态简单,呈层状、东西向展布,单个矿体沿走向工程控制长3700~3850 m,矿体水平厚度1.30~28.76 m,平均11.52~12.70 m,厚度变化较稳定。单工程V₂O₅品位为0.73%~1.25%,V₂O₅平均品位0.94%~1.05%。矿体产状稳定,与围岩基本一致,倾向北,倾角50°~85°,总体产状2°~5°∠71°(图2)。

2.3 矿石特征

2.3.1 矿石类型

依据容矿岩性不同,主要矿石类型可分为炭硅质岩夹泥岩型钒矿石和(炭质)泥岩型钒矿石,以前者为主。

2.3.2 矿石成分

通过显微镜观察,矿石中主要矿物是石英(60%~85%),其次是云母类、伊利石(5%~30%)等,金属矿物主要是褐铁矿(1%~8%)。物相分析表明,钒主要赋存于云母类、伊利石矿物中,占钒总量约70.31%,次为炭(泥)质吸附态,占20.31%;钒以低价(V³⁺)钒为主,占74.22%,五价钒为次,约占25.78%。X衍射研究确定含钒硅酸盐主要为钒云母,V位于云母结构层之间或以类质同象形式取代云母中的Al³⁺,与华南黑色岩系中钒矿的赋存状态基本相同^[5]。

2.3.3 矿石组构

矿石结构、构造简单,主要为隐晶结构、隐晶—泥质结构、粉砂质结构,次为粒状、胶状、假晶结构;微层状、互层状(条带状)、结核状、板状构造。

3 矿床地球化学特征

3.1 主量元素

对含钒矿黑色岩系及其上、下盘围岩共32件样品,进行主元素化学分析,按岩性计算平均值,结果见表1。从中可以看出黑色岩系的主元素组成为SiO₂、Al₂O₃、K₂O、CaO、MgO、Fe₂O₃+FeO,而Na₂O、P₂O₅含量低,与中国华南黑色岩系型钒矿的特征类似^[5]。矿区赋矿岩石类型主要为炭硅质岩夹泥岩和

泥岩。炭硅质岩类主成分以SiO₂为主,其含量一般大于85%,其次为Fe₂O₃+FeO、CaO、Al₂O₃、Ba,其他成分所占很少;泥岩SiO₂含量42%~82%、其次为Al₂O₃、K₂O、TiO₂、CaO、MgO、S、P、Ba;炭泥硅质岩成分介于炭硅质岩与泥岩之间。从炭硅质岩到炭泥硅质岩再到泥岩,岩石含SiO₂明显降低,Al₂O₃、Fe₂O₃+FeO、CaO、MgO、P、V明显升高。根据野外观察和化学分析结果,钒明显趋向在硅质岩所夹的泥岩或硅质岩附近的泥岩中富集。

$n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 值是区分岩石物源的重要标志,Taylor等(1985)^[6]提出陆壳值中 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 值为3.6。因此,与此比值接近的岩石其物源应以陆源为主,超过此值的则多是由于生物或热水作用的补充。矿区各岩、矿石 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 值:围岩碳酸盐岩平均为5.81,泥岩平均为5.69,含钒泥岩平均为13.30、含钒炭泥硅质岩平均为8.10、含钒炭硅质岩平均为238.81(表1),说明围岩碳酸盐岩、泥岩为陆源,含钒泥岩、含钒炭泥硅质岩较高,具陆源与热水作用混合特点,含钒炭硅质岩数值远大于陆壳值3.6,说明其主要为生物或热水作用的结果。

硅质岩的Fe、Mn、Al、Ti是判别硅质岩成因的重要标志,这归因于Fe、Mn的富集主要可能与热水沉积作用的存在有关,而Al、Ti则与陆源碎屑物质的参与有关^[7]。Jewell等(1991)^[8]提出沉积岩中 $n(\text{Al})/n(\text{Al}+\text{Fe}+\text{Mn})$ 值>0.5时其物源应为陆源,而此值<0.35时为热水的注入,矿区泥岩值为0.63,为陆源,含钒炭硅质岩值为0.20,表现为热水沉积特征。

Rangin等(1981)^[9]及Aitchison等(1990)^[10]提出岩石中 $n(\text{Si})/n(\text{Si}+\text{Al}+\text{Fe})$ 值可以提供其物质来源的信息,即此值为0.9~1时反映物源主要为生物硅,<0.9时则反映其更接近碎屑物源区。以此值判断,矿区泥岩为陆源碎屑源区,炭硅质岩来源有生物硅,炭泥硅质岩及泥岩矿石具混合源特点。

3.2 微量元素

矿区微量元素分析结果见表2,矿层主要富集TFe、Ba、Zn、P、Cu、Ni、Cr、Sr、Zr、Ag、Ti、Mn、V等多种元素,其中TFe、P、Sr、Zr、Ag、Ti在含矿泥岩中最高,炭泥硅质岩中次之,炭硅质岩再次之,Cu、Ni、Cr、Zn、Ba在炭泥硅质岩中有所下降。含矿泥岩与非矿泥岩相比,V、Co、Ni、Mo、Cu、As、Pb、Li、Be、Cr、Sr、U、P、Cd、U/Th明显降低,而Mn、Ti、Hf、Nb、Ta、Zr、Cs、Rb、Sc有所上升,反映其沉积作用的

表 1 千家坪钒矿床岩、矿石主元素分析结果($\times 10^{-2}$)及特征参数比值Table 1 Analyses and typical parameter ratios ($\times 10^{-2}$) of rocks and ores in the Qianjiaping vanadium ore deposit

岩、矿石名称(样数)	含钒炭硅质岩(8)	含钒、炭泥硅质岩(2)	含钒泥岩(17)	泥岩(2)	灰岩、白云岩(3)
SiO ₂	93.64	66.78	62.13	58.10	9.31
Al ₂ O ₃	0.55	8.26	8.79	10.53	1.41
K ₂ O	0.14	3.38	1.75	5.15	0.35
Na ₂ O	0.04	0.04	0.04	0.06	0.06
CaO	1.05	1.11	1.64	4.29	24.09
MgO	0.31	1.33	3.93	4.25	16.03
FeO	0.53	0.21	0.38	0.29	0.24
Fe ₂ O ₃	1.15	1.96	6.57	4.47	1.30
MnO	0.06	0.01	0.01	0.02	0.07
TiO ₂	0.02	0.31	0.26	0.57	0.07
C	0.80	11.03	0.36	1.62	10.70
S	0.31	1.01	1.07	0.32	0.36
P ₂ O ₅	0.05	0.07	1.03	0.08	2.21
Ba	0.49	0.26	1.14	1.36	0.48
V ₂ O ₅	0.17	0.69	1.63	0.07	0.05
烧失量	0.54	4.22	3.90	7.04	24.58
n(SiO ₂)/n(Al ₂ O ₃)	238.81	8.10	13.30	5.69	5.81
n(Al)/n(Al+Fe+Mn)	0.20	0.75	0.48	0.63	0.39
n(Si)/n(Si+Al+Fe)	0.97	0.84	0.76	0.74	0.64
n(Al ₂ O ₃)/n(Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃)	0.31	0.81	0.56	0.71	0.51

注:数据由西北有色地质研究院测试中心(2006)分析。

明显差别;元素相关分析显示,炭硅质岩中 V₂O₅ 与亲铁、亲铜、多数亲石元素正相关,泥岩中 V₂O₅ 与亲铁、亲铜及多数亲石元素正相关。非矿泥岩中 V₂O₅ 主要与亲石元素正相关。

在研究黑色岩系时,通常选定 n(V)/n(Cr)、n(V)/n(V+Ni) 等值作为沉积古氧化还原的微量元素指标。Krejci-Graf(1964)^[11] 和 Dill(1986)^[12] 提出岩石中 n(V)/n(Cr)<2 时表示氧化环境,>2 时表示缺氧环境。Lewanetal(1982)^[13] 提出静海和缺氧环境中卟啉的 n(V)/n(V+Ni) 值>0.5,而氧化条件下<0.4。Dill(1986)认为钒也可吸附于粘土矿物的表面上,因此岩石中的钒的含量比单纯的卟啉中有所增高,致使上述比值相应为>0.57 和<0.46。矿区 n(V)/n(Cr) 值为含钒炭硅岩 8.70,含钒炭泥硅岩 30.86,泥岩型钒矿石 15.64;泥岩 5.92,碳酸盐岩 7.50。n(V)/n(V+Ni) 值为含钒炭硅岩 0.91,含钒炭泥硅岩 0.99,泥岩型钒矿石 0.90;泥岩 0.88;碳酸盐岩 0.90。含矿岩系整体表现为缺氧沉积环境。

在 U-Th 关系方面,正常沉积岩 U/Th<1,热水沉积岩 U/Th>1^[14]。矿区测试样品中,下伏震旦系灯影组白云岩、矿层上盘围岩灰岩、泥岩 U/Th 值小于 1,为正常沉积;矿层中黑色岩系各岩类、下盘白云岩屑砂岩 U/Th 值均大于 1,则为热水沉积(图 4)。

Wignall^[15]建立了如下的 U-Th 关系式: $\delta U = U/[1/2(U+Th/3)]$, δU 值用来表示氧化还原指标。若 $\delta U > 1$,表明缺氧环境;若 $\delta U < 1$,则说明为正常的海水环境^[16]。矿区黑色炭硅质岩 δU 值为 1.84~1.98、炭硅质板岩 1.84~1.92、泥岩型矿石 1.73~1.97,矿层下盘白云岩屑砂岩 1.78、下伏震旦系灯影组白云岩 1.02、矿层上盘围岩灰岩 1.44、泥岩 0.92~1.15,含矿黑色岩系 δU 大于 1,总体表现为缺氧沉积环境。

3.3 硅-氧同位素

一般认为,硅质岩 $\delta^{30}\text{Si}$ 值在不同的沉积环境中具有规律性的变化,因而 Si 同位素值可以被认为是判断二氧化硅成因及其沉积环境的重要指标^[18]。通常热水来源中石英 $\delta^{30}\text{Si}$ 值较小,其变化范围为

表2 千家坪钒矿床岩、矿石微量元素分析结果(10^{-6})及特征参数比值Table 2 Content of trace elements (10^{-6}) and typical parameter ratios of the Qianjiaping vanadium ore deposit

岩、矿石名称(样品数)	含钒炭硅质岩(8)	含钒、炭泥硅质岩(2)	泥岩型钒矿石(17)	泥岩(2)	灰岩、白云岩(3)
TFe	0.96	1.50	4.71	3.35	1.10
Co	5.12	5.00	16.94	9.50	6.67
Ni	59.38	56.00	544.76	50.00	31.33
Mo	2.89	7.95	13.64	3.75	1.87
Cu	128.38	69.50	687.76	30.50	50.33
Zn	246.00	176.00	2015.47	149.50	495.33
Ga	1.56	10.90	14.94	10.65	2.17
Ge	0.73	1.20	1.54	1.25	0.67
As	9.90	36.50	77.71	14.50	18.53
Sn	0.95	1.45	0.83	0.95	1.50
Tl	0.90	1.25	2.21	1.85	0.23
Pb	36.50	81.50	214.24	64.00	69.33
Bi	0.23	0.30	0.51	0.70	0.30
Li	8.56	10.80	42.19	17.15	11.53
Be	0.51	2.50	4.79	2.15	0.53
Sc	1.28	10.30	9.47	13.25	5.03
Cr	151.00	126.50	1023.59	66.50	35.33
Rb	4.78	64.65	39.71	79.50	9.77
Sr	55.88	57.50	453.41	165.50	386.00
Zr	32.50	48.00	69.80	87.00	31.00
Cs	0.43	1.90	2.81	4.55	0.60
Nb	0.73	8.05	9.35	13.00	3.53
Ba	4860.63	2606.50	11396.29	13642.00	4760.33
Hf	0.18	1.60	1.68	3.55	0.57
Ta	0.10	0.45	0.44	0.90	0.20
W	0.86	0.75	2.32	1.20	1.77
Th	0.49	5.70	5.21	10.25	2.57
U	4.51	32.00	30.61	3.70	3.67
P	238.75	304.50	4523.59	348.50	9726.00
Ti	117.13	1827.00	1578.35	3435.00	402.33
Ag	11.98	14.00	19.14	11.65	1.56
Cd	1.85	0.40	8.30	0.20	2.87
In	0.04	0.06	0.06	0.06	0.04
Mn	518.13	59.50	112.29	222.50	578.33
n(V)/n(Cr)	8.70	30.86	15.64	5.92	7.50
n(V)/n(V+Ni)	0.91	0.99	0.90	0.88	0.90
U/Th	9.20	5.61	5.88	0.36	1.43

注:数据由西北有色地质研究院测试中心(2006)采用ICP-MS法测试分析。

-1.5‰ ~ 0.8‰ ; 正常地下水自生石英 $\delta^{30}\text{Si}$ 值最大, 其变化范围为 1.1‰ ~ 1.4‰ ; 而热泉水中溶解 Si 的 $\delta^{30}\text{Si}$ 值为 -0.4‰ ~ 0.2‰ ^[19]。

尽管对于硅同位素的地质解释, 目前尚不够成熟, 但从已有资料的分析结果比较, 还是可以看出某些趋势变化。如硅的稳定同位素从一个侧面对硅沉积的水深度变化趋势的反映。一般地壳深部玄武岩和陨石的 $\delta^{30}\text{Si}$ 为 -0.03‰ ~ -0.5‰ ; 处于大洋深部祁连山蛇绿岩带中的硅岩为 -0.03‰ ~ -0.6‰ ; 而形成于深度相对较浅的海水中硅岩其 $\delta^{30}\text{Si}$ 基本为正值, 一般为 0.02‰ ~ 0.8‰ ^[20], 从深海→半深海→深浅海环境, $\delta^{30}\text{Si}$ 值从 0.16‰ → 0.4‰ → 1.3‰ ^[21]; 成岩阶段形成的硅岩(燧石结核)可高达 2.8‰ ^[21]。

硅质岩在形成后与大气及地下水的同位素交换降低的 $\delta^{18}\text{O}$ 值不超过 0.7‰ , 变质作用降低的 $\delta^{18}\text{O}$ 值最大仅为 4‰ , 二者加起来所降低的 $\delta^{18}\text{O}$ 值不超过 4.7‰ 。因此, 硅质岩的氧同位素组成是研究二氧化硅成因的重要依据^[21]。

千家坪钒矿床硅质岩硅氧同位素为 $\delta^{30}\text{Si} = -0.1\text{‰}$ ~ 0.5‰ , $\delta^{18}\text{O} = 20.2\text{‰}$ ~ 25.8‰ (表 3)。硅同位素位于热水来源中石英 $\delta^{30}\text{Si}$ 值范围内, 但与西部

产于同一层位的夏家店金矿硅质岩、邻区凤太铅锌矿田和柞山地区的硅质岩相比明显偏高, 千家坪钒矿床硅质岩 $\delta^{30}\text{Si}$ 除一件为负值, 其余为正值。考虑到硅质岩硅、氧同位素组成不但与成因有关, 而且受沉积环境的明显制约, 分析认为千家坪钒矿床硅质岩硅同位素组成, 应与沉积盆地位于陡岭古隆起边缘, 沉积水体相对较浅有关。硅质岩的氧同位素对比则较为接近, 应为热水喷流沉积型。硅质岩的氧同位素温度计算经验公式^[22]如下:

$$\Delta_{\text{SiO}_{2-\text{x}}} = 3.09 \times 10^6 / T^2 - 3.29 \quad (1)$$

$$t / ^\circ\text{C} = 5.0 - 4.1(\delta_{\text{SiO}_2} - \delta_{\text{水}} - 40) \quad (2)$$

其中, $\Delta_{\text{SiO}_{2-\text{x}}}$ 为硅质岩的氧同位素组成(SMOW 标准)与沉积介质(水)的氧同位素组成(SMOW 标准)之差, T 为热力学温度, δ_{SiO_2} 为硅质岩的氧同位素组成(SMOW 标准); $\delta_{\text{水}}$ 为沉积介质的氧同位素组成(SMOW 标准)。

上述两式中, 沉积介质的氧同位素组成是个未知数, 但前人的研究表明, 海水的氧同位素组成古今变化不大, 因此, 这里假定古海水的氧同位素组成与现代海水相同。根据上述假定, 千家坪钒矿床硅质岩

表 3 千家坪钒矿床与邻区硅、氧同位素组成与氧同位素沉积温度经验公式计算

Table 3 Si and O isotope compositions of the Qianjiaping vanadium deposit and its neighboring areas

矿床(地区)名称	样品名称(件数)	$\delta^{30}\text{Si}_{\text{NBS}-28}/\text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{VS-MOW}}/\text{‰}$	公式(1) $t/^\circ\text{C}$	公式(2) $t/^\circ\text{C}$	资料来源
千家坪钒矿床	黑色硅质岩	0.5	22.4	73.81	77.16	本文
		0.0	20.2	89.69	86.18	
		0.3	21.9	77.24	79.21	
		0.2	22.1	75.86	78.39	
		0.4	25.1	56.91	66.09	
		-0.1	25.8	52.92	63.22	
陕西夏家店金矿床	脉石英 黑色硅质岩	0.1	21.2			文献①
		-0.3	21.5	80.05	80.85	
		-0.2	22.4	73.81	77.16	
凤太矿田热水沉积改造 型铅锌矿床	硅质岩(5)	-0.5~0.3	18.6~21.0			文献[23]
	脉石英(5)	-0.5~0.1	20.6~21.9			
	硅质岩(3)	-0.3~0.1	16.0~19.0			
	石英(8)	-0.3~0.1	16.7~22.6			

注: 数据由中国地质科学院国土资源部矿产资源研究所(2006)测试分析。

①朱红周, 等. 夏家店金矿控矿条件和赋矿规律研究报告, 西北有色地质勘查局, 2003.

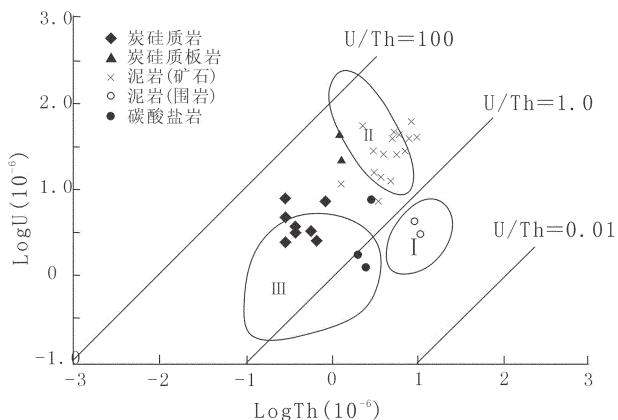


图4 千家坪钒矿床黑色岩系各类岩、矿石U-Th关系图^[17]
I—正常远洋沉积; II—太平洋隆起沉积; III—古热水—喷溢沉积

Fig.4 U-Th diagram of various rocks and ores of the black rock series in the Qianjiaping vanadium ore deposit
I - Normal pelagic sediments; II - Pacific Rise sediments;
III - Ancient thermal water-extrusion sediments

由公式((1)计算出的古海水温度为52.92℃~89.69℃,平均为71.07℃;由公式(2)计算出的古海水温度为63.22℃~86.18℃,平均为75.04℃,说明为热水喷流成因。

综合上述影响硅质岩的 $\delta^{30}\text{Si}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 值因素,认为千家坪钒矿床硅质岩应为半深海滞留沉积盆地热水沉积成因。

4 控矿因素与矿化富集规律

4.1 岩相古地理控制含矿岩系产出

早古生代及其前期,南秦岭微地块曾属于扬子大陆北缘部分,进入显生宙以来,扬子与华北两板块开始以现代板块构造活动体系之中,形成陆—陆俯冲碰撞构造运动的拼合对接之势,对接大陆内以局部强烈的挤压与拉张作用为特征。随两大板块持续碰撞拼合、挤压叠合及隆升,沿秦岭地块北部由东至西,自陡岭—小磨岭—佛坪—吴家山东西一线形成中间古隆升岛链,环绕这些古隆起形成特定的深水—半深水滞留裂陷盆地沉积环境。来自陆源以及裂陷构造作用导致地壳深部成矿物质的上升加入,在这种独特的沉积环境下形成含矿黑色岩系。

4.2 地层和岩性对钒矿化的控制

寒武系炭硅质岩的地质、地球化学特征反映其为海底热水喷流成因,富集多种成矿元素,钒矿化严格受黑色岩系层位控制。通过对千家坪钒矿体与矿

石特征研究发现,矿化始终与炭硅质岩层关系密切,相伴产出,炭硅质岩层上部泥岩中也有矿化,但离开炭硅质岩层一定距离后,在同样的泥岩层中却不含矿。这一特征反映成矿物质与炭硅质岩同源,来自海底热水喷流作用。泥岩地球化学特征表明其来自陆源,钒的富集沉淀主要与泥质有关,说明泥质对钒等金属离子具有强烈的吸附性能。

4.3 矿化富集规律

钒矿体赋存于下寒武统水沟口组含结核炭硅质岩夹泥岩、灰色泥岩中。含炭硅质岩与不含炭泥岩交替形成互层状沉积,并常伴有结核出现。从单一岩性的矿化看,黑色炭硅质岩含 V_2O_5 0.2%~0.4%,一般不超过0.5%;炭硅质岩中的泥岩夹层含 V_2O_5 0.5%~2.8%;炭硅质—泥质互层上部灰色泥岩,一般在3~6 m范围内 V_2O_5 0.5%~1.2%。

钒在地层柱中的富集呈现明显的规律性,从下往上炭硅质岩夹泥岩—富结核过渡层—泥岩, V_2O_5 含量在过渡结核层达到最高,以二者过渡部位结核层为富矿标志,向上向下品位降低。 Fe_2O_3 、W、Mo、As等含量的变化与钒的变化基本一致(图5)。

4.4 矿床成因

南秦岭寒武系普遍含硅质沉积,炭质含量高,属钒的高背景层位。含矿的炭—硅—泥岩夹有不稳定的层状沉积成因的重晶石岩,具热水喷流沉积成因特征。矿区主、微量元素以及 Si 、 O 同位素地球化学特征亦说明硅质岩为热水沉积成因。矿石除 V 、 Au 、 Ag 外,伴有 Cu 、 Pb 、 Zn 、 As 、 Sb 、 Ni 、 Co 、 Pt 族等元素,显示出喷流热水沉积矿床的成矿物质复杂,成矿物质来源具有深源、多源的特点,钒的富集层位与中国华南黑色岩系中的 Mo 、 Ni 、 Pt 族金属层位相同,其成因与火山碎屑、喷气硅质沉积有密切成因联系。

南秦岭下寒武统炭硅泥岩建造属板块扩张背景下的半深海滞留沉积盆地,由于秦岭洋正处于扩张期,构造活动频繁,喷流作用带来了大量物质 Si 、 V 、 Au 、 Ag 、 Cu 、 Pb 、 Zn 、 As 、 Sb 、 Ni 、 Co 、 Pt 族等,为矿床的形成奠定了物质基础。

粘土矿物对金属离子具有强烈的吸附性能,成为聚集金属元素的重要因素。炭质对金属离子的吸附对钒的富集成矿也有一定贡献。来自海洋深部的喷流成矿物质 V 进入海水中后,来自陆源的细粒泥质沉积物对其产生强烈的吸附作用。随着构造体制的变化,海进、海退交替进行,硅质(伴有成矿元素

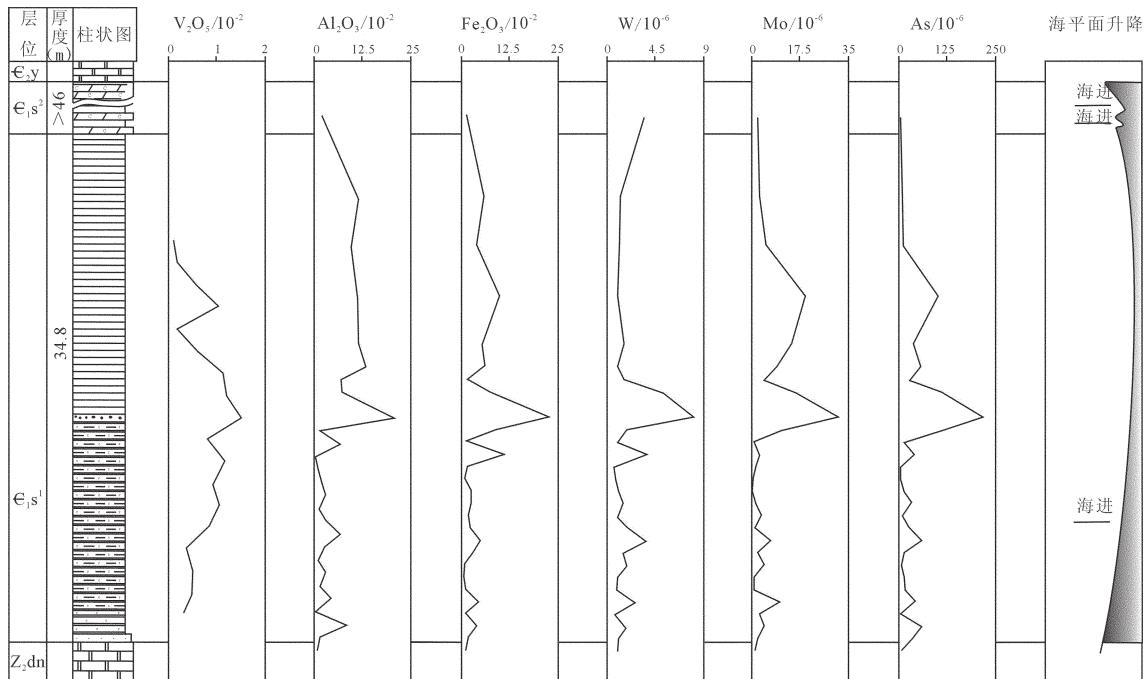


图 5 千家坪钒矿床地层地球化学柱状图

Fig.5 Geological and geochemical histogram of the strata in the Qianjiaping vanadium deposit

V)、粘土质及含炭粘土物质的交替沉积,形成硅质岩夹泥岩型钒矿石。随着硅质沉积的结束,滞留于海水中的V等成矿元素被后续泥质物吸附沉积于炭硅质层之上,形成泥岩型钒矿石。

南秦岭从宁陕到商南一带黑色岩系沉积层厚度有限,为南秦岭地层格架中的饥饿段,陆缘碎屑供给不足,盆地内部硅质、炭质及钒等成矿物质相对占一定优势,形成了该区大规模、具较高品位的优质钒矿床。

综上所述,千家坪钒矿床为半深海断陷滞流盆地热水喷流沉积成因。

5 结 论

(1)千家坪钒矿床产于南秦岭下寒武统水沟口组黑色岩系中,水沟口组为一套炭-硅-泥岩建造,夹有不稳定的层状重晶石岩,主、微量元素及特征参数比值以及黑色硅质岩的Si-O同位素,说明黑色岩系为深水—半深水缺氧沉积环境,黑色硅质岩为热水沉积成因,泥岩为正常沉积。

(2)矿床地质特征为:钒矿体呈层状近东西向产出,平均厚度11.52~12.70 m;平均品位V₂O₅ 0.94%~1.05%;矿石类型主要为炭硅质岩夹泥岩型钒矿石。

钒主要以类质同象形式存在于钒云母中。

(3)钒矿床受古隆起边缘断陷盆地中形成的黑色岩系所控制。矿化富集与黑色硅质岩相关,钒在地层柱中的富集呈现明显的规律性,从下向上为炭硅质岩夹泥岩—富结核过渡层—泥岩,V₂O₅含量在过渡结核层达到最高,以二者过渡部位结核层为富矿标志,向上向下品位降低。钒矿(化)体始终与炭硅质岩层相随,炭硅质岩层上部泥岩中也有矿化,但离开炭硅质岩层一定距离后,在同样的泥岩层中却不含矿。这一特征反映成矿物质与炭硅质岩同源,均来源于热水沉积。泥岩的吸附作用是钒富集的主要因素。

参 考 文 献 (References):

- [1] 张复新,王立社,侯俊富.秦岭造山带黑色岩系容矿的金属矿床类型与成矿系列[J].中国地质,2009,36(3):695~705.
Zhang Fuxin, Wang Lishe, Hou Junfu. Black rock series, types of ore deposits and ore-forming systems in Qinling Orogenic Belt [J]. Geology in China, 2009, 36 (3):695~705 (in Chinese with English abstract).
- [2] 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].西北大学,2008:1~87.
Hou Junfu. Metallogenetic Characteristics and Regularities of Au-V Mineralization in Lower Cambrian Black Rock Series, Southern

- Qinling Mountain, China[D]. Northwest University, 2008:1–87(in Chinese with English abstract).
- [3] 高菊生, 王瑞廷, 张复新, 等. 南秦岭寒武系黑色岩系中夏家店金矿床地质地球化学特征[J]. 中国地质, 2006, 33(06):1371–1378.
- Gao Jusheng, Wang Ruiting, Zhang Fuxin, et al. Geology and geochemistry of Xiajiadian gold deposit in black rock series of Cambrian in Southern Qinling [J]. Geology in China, 2006, 33(6): 1371–1378(in Chinese with English abstract).
- [4] 张国伟, 张本仁, 袁学诚, 等. 秦岭造山带与大陆动力学 [M]. 北京:科学出版社, 2001:1–855.
- Zhang Guowei, Zhang Benren, Yuan Xuecheng, et al. Qinling Orographic Belt and Continental Dynamics [M]. Beijing: Science Press, 2001:1–855(in Chinese with English abstract).
- [5] 张爱云, 吴大茂, 郭丽娜, 等. 海相黑色页岩建造地球化学与成矿意义[M]. 北京:科学出版社, 1987:1–240.
- Zhang Aiyun, Wu Damao, Guo Lina, et al. The Geochemistry and Ore-forming Significance of the Marine Black Shales [M]. Beijing: Science Press, 1987:1–240(in Chinese).
- [6] Taylor S R, McLean S M. The continental Crust: Its Composition and Publication John Wiley-Sons. 1985, 404–460.
- [7] 彭军, 田景春, 伊海生, 等. 扬子板块东南大陆边缘晚期寒武纪热水沉积作用[J]. 沉积学报, 2000, 18(1):107–111.
- Peng Jun, Tian Jingchun, Yi Haisheng, et al. The Late Precambrian hot water sedimentation of the Southeast Yangtze Plate Continental Margin [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2000, 18 (1):107–111(in Chinese with English abstract).
- [8] Jewell P W, Stallard R F. Geochemistry and paleoceanographic setting of central Nevada bedded barites [J]. Jour. of Geology, 1991, 99: 151–170.
- [9] Rangin C, Steinberg M, Bonnot-Courtois C. Geochemistry of the Mesozoic bedded chert of Central Baja California(Vizcaino–Cedros–San Benito):implications for paleogeographic reconstruction of an old oceanic basin [J]. Earth and Planetary Science Letters, 1981, 54: 313–322.
- [10] Aitchison J C, Flood P G. Geochemical constraints on the depositional setting of Palaeozoic cherts from the New England orogen , NSW, eastern Australia [J]. Marine Geology, 1990, 94: 79–95.
- [11] Krejci-Graf K. Geochemical diagnosis of facies [J]. Proc. Yorkshire Geol. Soc., 1964, 344:469–521.
- [12] Dill H. Metallogenesis of Early Palaeozoic graptolite shales from the Graefenthal Horst (northern Bavaria –Federal Republic of Germany) [J]. Econ. Geol., 1986, 81:889–903.
- [13] Lewan M D, Maynard J B. Factors controlling enrichment of vanadium and nickel in the bitumen of organic sedimentary rocks [J]. Geochim et Cosmochim. Acta, 1982, 46:547–560.
- [14] 李胜荣. 湘黔地区下寒武统黑色岩系金银铂族元素地球化学研究[D]. 中国科学院地球化学研究所, 1994, 1–118.
- Li Shengrong. Study on the Geochemistry of the Au, Ag, PGE Hosted in the Lower Cambrian Black Rock Series in the Area of Hunan and Guizhou[D]. Institute of Geochemistry Chinese Academy of Science, 1994, 1–118(in Chinese with English abstract).
- [15] Wignall P B. Black Shales[M]. Oxford:Clarendon Press, 1994:1–46.
- [16] 吴朝东, 杨承运, 陈其英. 湘西黑色岩系地球化学特征和成因意义[J]. 岩石矿物学杂志, 1999, 18(1):26–38.
- Wu Chaodong, Yang Chengyun, Chen Qiying. The Origin and Geochemical Characteristics of Upper Sinain –Lower Cambrian Black Shales in Western Hunan [J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 1999, 18(1):26–38(in Chinese with English abstract).
- [17] Bostrom K. Genesis of Ferromanganese deposits—diagnostic criteria for recent and old deposits [C]//Rona P A, Bostrom K, Laubier L, Jr Smith K L. Hydrothermal Processes at Seafloor Spreading Centers. New York:Plenum Press, 1983:473–489.
- [18] 冯彩霞, 刘家军. 硅质岩的研究现状及其成矿意义[J]. 世界地质, 2001, 20(2):119–123.
- Feng Caixia, Liu Jiajun. The investe actuality and mineralization significance of cherts[J]. Global Geology, 2001, 20 (2):119–123(in Chinese with English abstract).
- [19] 徐跃通. 浙江西裘晚元古代层状硅质岩热水沉积地球化学标志及其沉积环境意义[J]. 地球化学, 1996, 25(6):600–608.
- Xue Yuetong. The geochemical characteristics of hydrothermal sediment chert of the Late Proterozoic Era and their sedimentary environmental implication in Xiqiu Area, Zhejiang Province [J]. Geochimica, 1996, 25(6):600–608(in Chinese with English abstract).
- [20] 王东安, 陈瑞君. 扬子地台震旦纪—二叠纪硅岩形成的地质背景及其与成矿的关系[C]//叶连俊.生物成矿作用研究. 北京:海洋出版社, 1993, 52–64.
- Wang Dong'an, Chen Ruijun. Geological setting and relationship with ore-forming of the silicalite during Sinian to Permian Period in the Yangtze Platform [C]//Ye Lianjun. The Research on Biomineralization. Beijing: Ocean Press, 1993:52–64(in Chinese).
- [21] 高常林, 何将启. 北大巴山硅质岩的地球化学特征及其成因[J]. 地球科学—中国地质大学学报, 1999, 24(3):246–249.
- Gao Changlin, He Jiangqi. Geochemical feature and origin of silicalite in north of Dabashan Mountains[J]. Earth Science—Journal of China University of Geosciences, 1999, 24 (3):246–249 (in Chinese with English abstract).
- [22] 刘岫峰. 沉积岩实验室研究方法[M]. 北京:地质出版社, 1991: 1–299.
- Liu Xiufeng. The Laboratory Research Methods of Sedimentary Rocks [M]. Beijing:Geological Publishing House, 1991:1–299(in Chinese).
- [23] 丁悌平. 硅同位素地球化学[M]. 北京:地质出版社, 1994:1–102.
- Ding Tiping. Silicon Isotope Geochemistry [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1994:1–102(in Chinese with English abstract).

Geological and geochemical characteristics and vanadium enrichment regularity of the Qianjiaping vanadium deposit in southern Qinling Mountain

ZHU Hong-zhou¹, HOU Jun-fu², WANG Shu-li¹

(1. Northwest Nonferrous Geological Research Institute, Xi'an 710054, Shaanxi, China; 2. Northwest University, Xi'an 710068, Shaanxi, China)

Abstract: The Qianjiaping vanadium deposit occurs in the black rock series of lower Cambrian Shuigoukou Formation in southern Qinling region. The black rock series is composed of black carbonaceous siliceous rocks, black carbonaceous siliceous rocks interbedded with argillite and argillite. The vanadium ore bodies are layered in form. The ore type is mainly black carbon-bearing siliceous rocks interbedded with argillite. The vanadium mineral is mainly roscoelite. The main components of the black rock series are SiO₂, Al₂O₃ and K₂O, with the enrichment of such elements as Fe, Ba, Zn, P, Cu, Ni, Cr, Sr, Zr, Ag, Ti, Mn and V. The values of the black rock series n(V)/n(Cr)=5.92—30.64, n(V)/n(V+Ni)=0.88—0.99, and δU>1 indicate that the sedimentary environment might have been under an anoxic condition. The values of the black carbonaceous siliceous rock n(SiO₂)/n(Al₂O₃)=238.81, U/Th>1 and δ³⁰Si=-0.1‰—0.5‰, and δ¹⁸O=20.2‰—25.8‰ indicate that the ore deposit was probably a hydrothermal deposit in the closed semi-deep ocean basin. The values of the argillite n(SiO₂)/n(Al₂O₃)=5.69, n(Al)/n(Al+Fe+Mn)=0.63, and n(Si)/n(Si+Al+Fe)=0.74—0.76 indicate that the material sources were probably of continental origin, affected by hydrothermal solution. The vanadium mineralization is hosted in the black rock series deposited originally in the fault basin near the margin of the isolated paleo-uplift. The vanadium obviously tends to be concentrated in the argillite inside or near the black carbonaceous siliceous rock. The vanadium content is the highest in the transitional strata between the carbonaceous siliceous rocks interbedded with argillite and argillite, so is the content of such elements as Cu, Pb, Zn, As, W and Mo. The metallogenetic materials of the vanadium deposit might have been derived from deep hydrothermal solution. The absorption of the argillite is very important for the vanadium enrichment. It is concluded that the vanadium deposit should be of exhalative hydrothermal sedimentary origin.

Key words: vanadium deposit; black rock series; hydrothermal sedimentation; enrichment regularity; Qianjiaping

About the first author: ZHU Hong-zhou, male, born in 1963, senior engineer, engages in mineral exploration management and study; E-mail: 865219134@qq.com.