

湘西北下寒武统黑色岩系中的沉积型钒矿

胡能勇^{1,2}, 夏浩东³, 戴塔根¹, 游先军¹, 鲍振襄⁴, 包觉敏⁴

(1. 中南大学 地学与环境工程学院, 长沙 410083; 2. 湖南省地质博物馆, 长沙 410007;

3. 国土资源部 实物地质资料中心, 河北 三河 065201; 4. 湘西矿产地质综合研究发展中心, 湖南 乾州 416009)

摘要: 湖南西部寒武系下统牛蹄塘组底部的含碳硅磷质黑色岩系主要由黑色碳质页岩组成, 富集了多种有色金属、贵金属、稀有金属和稀土元素, 是我国新类型的有色金属、贵金属的矿产资源和后备矿产资源, 其中尤以钒的资源量最丰富, 是湘西地区继锰和汞铅锌矿之后, 又一最具优势和开发前景的矿产资源。研究表明, 黑色岩系形成于扬子准地台东南缘之深水斜坡的缺氧环境, 有机质含量高是其重要特点, 钒在有机质中优先被结合。沉积环境的改变导致成矿作用的发生, 生物地球化学作用是钒矿成矿的主导作用。矿床属于化学和生物地球化学沉积型钒矿。

关键词: 黑色岩系; 钒矿; 成矿特征; 钒的赋存状态; 生物地球化学; 成因机制; 湘西

中图分类号: P611; P618.61 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-1412(2010)04-0296-07

0 引言

湘西地区泛指雪峰山及其以西的湖南省所辖范围, 面积 7 万余 km²。区内寒武系下统牛蹄塘组黑色岩系分布甚广, 系一套富含有机质的硅、磷、碳泥质岩石建造, 主要由黑色页岩组成。其中含钒碳质页岩的 $w(C_{total}) = 8.43\% \sim 13.06\%$, $w(C_{org}) = 3.36\% \sim 9.29\%$, 它富集了 V, Ni, MO, Se, Cd, U, Ir, Tl, Au, Ag, PGE(Pt, Pd, Os) 等 20 多种有色金属、贵金属及稀有金属、稀土元素^[1], 还蕴藏着极其丰富的石煤资源^[2], 是我国重要的有色、贵金属等的矿产资源, 尤以钒的资源量最丰富, 由此可见黑色岩系具有非常重要的经济意义。特别是在湘西地区, 曾经名列国内前茅且开发程度很高的优势矿产——锰和汞铅锌矿, 经过 40 多年的采矿, 资源形势严峻, 因此开发程度较低的钒矿成为接替矿产资源的热门矿种。

目前, 随着采、选、冶技术水平不断提高, 环保提钒新工艺的试验成功^①, 探查和开发利用我国特有的寒武系下统沉积型钒矿势在必行。

1 区域成矿地质背景

湘西地区位于扬子准地台东南缘之上扬子台褶带与江南地轴的结合部位。在地层分区上, 早寒武世基本上属武陵山过渡区, 扬子型生物较多, 江南型较少^[3]。其西南的雪峰山区隶属江南区, 区内出露地层比较齐全, 从中元古界冷家溪群至第四系除缺失上志留统和下泥盆统外都有分布。

本区下寒武统牛蹄塘组黑色岩系为区域沉积型钒矿的主要赋存层位, 呈 NE 向带状分布, 西南起自新晃, 经凤凰、吉首、古丈、张家界, 北至慈利, 构成长达 320 km 的钒矿带(图 1), 向西南延入贵州省。它是我国特有的黑色岩系沉积型钒矿资源的重要产区之一。

研究表明, 早寒武世荷塘期是中国一个重要成矿期。地史上, 本区在早寒武世早期为继承性的陆内裂谷盆地, 构造沉降较剧烈。黑色岩系形成于沉降盆地斜坡或以下地带的缺氧环境, 即扬子地台东南缘之湘西陆棚斜坡滞留盆地缺氧的还原沉积环境, 并以富含有机质为特点。V 在有机质中优先被结合, 而高含量的 V 一般出现在还原条件下^[4]。与

收稿日期: 2009-08-21; 改回日期: 2010-07-02

基金项目: 湖南省国土资源厅科技项目(2007-10)资助。

作者简介: 胡能勇(1965-), 男, 湖南冷水江人, 教授级高级工程师, 博士研究生, 主要从事矿产地质、旅游地质与管理工作。

Ni 相比, V 更容易在缺氧条件下富集^[5]。

湘西地区在区域构造上最引人瞩目的是由 NE-NEE 向的保靖—铜仁和永顺—慈利深大断裂联合构成、并向北西凸出的弧形构造带。它不仅奠定了湘西地区地质构造的主要格架, 而且长期以来控制着两侧的构造面貌以及它们的发生、发展和演化, 控制着两侧地层和沉积建造的特点以及区域矿产的展布规律^[6], 以至弧内(江南地轴)、弧外(八面山褶皱带)无论在地层、岩相、构造类型、构造运动等方面都存在明显差异。其中与黑色岩系有关的弧内、弧外的岩相分异上, 尤以晚震旦世灯影期的岩相变化最明显, 弧外为白云岩相地层, 称灯影组, 为浅海碳酸盐台地之产物, 厚度 180~200 m, 系湘西北牛蹄塘组沉积型镍钼矿的下伏地层, 亦即镍钼矿的主要产区^[7]。而弧内则为纯硅质岩相地层, 称留茶坡组, 属热水沉积产物^[8], 厚度递减为 76~160 m, 系湘西广大地区牛蹄塘组沉积型钒矿的下伏地层, 亦即钒矿主要产区。灯影组与留茶坡组为同期异相沉积^[9], 在走向上为相变关系, 其岩相过渡界线恰好在其弧

形断裂带上, 尤其在张家界一带表现特别明显。这条相变线正是控制湘西地区沉积型镍钼矿床和沉积型钒矿的分界线。

区域的主体构造为 NE 向古丈复背斜, 轴部由中新元古界浅变质碎屑岩系组成, 两翼为震旦系—奥陶系地层, 其东南翼多被白垩系红层所超覆, 下部地层出露不全。构造以宽缓的褶皱和逆断层为主, 都呈 NE 向展布; 复背斜向 SW 倾没。钒矿主要分布于古丈复背斜, 尤其是北西翼; 其次见于南东部辰溪—洪江古生代凹陷之船溪背斜等部位。断裂主要为花垣—慈利断裂, 走向为 NE-NEE 向, 属深大断裂, 沿断裂有深层物质涌出, 并伴有强烈的热液活动, 对湘西地区相关矿产具有控制作用。

岩浆活动较弱, 仅在古丈万岩溪和盘草等地沿古丈—凤凰深大断裂发现侵入于下震旦统长安组的雪峰期橄榄玄武岩、辉绿岩及橄榄辉石岩体(床), 从构造位置和岩石化学特征分析, 代表弧后盆地火山活动产物^[10]。此外, 在凤凰水田钒矿牛蹄塘组底部见有火山凝灰岩(厚度仅 0.12~0.30 m), 产于结核状磷块岩与黑色页岩之间, 表明在结核状磷块岩沉积后曾有过局部的火山喷溢活动。

2 矿床地质

2.1 含钒岩系的岩性序列

湘西地区钒矿床主要赋存于下寒武统牛蹄塘组黑色岩系底部的一套厚度不大的(7~21.86 m, 最厚 39.65 m)含硅、磷、碳的泥质岩系, 岩性序列自下而上为薄层硅质岩夹叶片状碳质页岩→薄层硅质岩与碳质页岩互层→碳质页岩夹薄层硅质岩间或夹有含结核碳质页岩或不纯碳酸盐岩→碳质页岩。该岩系的岩石普遍含钒, 故称之为“含钒岩系”。与下伏的上震旦统留茶坡组中厚层硅质岩夹薄层硅质岩整合接触, 与上覆的杷榔组灰绿色薄层页岩夹粉砂岩整合接触。现以位于武陵山地层区与湘中地层区雪峰山小区过渡部位的凤凰东方钒矿为例^[11], 结合湘西北钒矿集中区的情况, 将牛蹄塘组含钒岩系的特征自下而上简述如下。

(1) 深灰—黑灰色薄层硅质岩夹黑色碳质页岩。

$w(\text{V}_2\text{O}_5) = 0.2\% \sim 0.5\%$, 厚度 0.5~2.0 m。在古丈一带的硅质岩中夹页片状黑色页岩, 偶见细小的磷质、硅质、泥质结核, 厚度 0.45~7.2 m。

(2) 黑色碳质页岩与薄层硅质岩互层。二者比



图 1 湖南西部下寒武统露头、分区及钒矿分布图

Fig.1 Map showing Lower Cambrian outcrops, division and V deposit distribution in west Hunan province

1. 露头分布区 2. 地层分区界线 3. 湘西北区
4. 武陵山分布区 5. 湘中区雪峰山小区 6. 钒矿床
7. 镍钼矿床 8. 省界

例为(1.4~1.6):1,偶夹硅质磷结核, $w(\text{V}_2\text{O}_5)=1.0\%\sim 2.0\%$,厚度3~6 m,系主要钒矿层。在湘西北地区该层底部见泥质灰岩透镜体,厚0.10~0.42 m,厚度及形态变化很大,其中的泥质灰岩 $w(\text{V}_2\text{O}_5)=0.06\%\sim 0.35\%$ 。

(3)黑色碳质页岩夹少量薄层硅质岩。其间常见厚仅2 cm的火山凝灰质砂岩(湘西北其他钒矿均未见及),并偶见磷结核分布,系主要含矿层。 $w(\text{V}_2\text{O}_5)=1.0\%\sim 1.5\%$,厚度3~5 m;湘西北地区钒矿床平均 $w(\text{V}_2\text{O}_5)=0.99\%\sim 1.15\%$,厚度2.07~4.94 m。

(4)含硅质磷结核的黑色薄层碳质页岩,通称“含磷层”。 $w(\text{V}_2\text{O}_5)=0.55\%\sim 1.0\%$,厚度0.50~1.59 m,在湘西北所见的磷结核零星杂乱地不均匀分布,多呈椭球体、球体产出,结核成分主要为硅泥质,次为磷质和黄铁矿,沿层分布,1~2层,厚仅2~8 cm。此外还夹有泥质灰岩透镜体。

(5)黑色碳质页岩,局部含粉砂质条带。 $w(\text{V}_2\text{O}_5)=0.5\%\sim 0.6\%$,固定碳含量高,发热量达3600 kJ/kg,厚度4~6 m。在湘西北该层厚度可达50 m,岩石的砂质成分含量高,并普遍含线理状黄铁矿,局部尚夹黑色结晶白云岩扁豆体。本层为湘西北地区主要的石煤层^[2],在古丈背斜北西翼(钒矿主要产区)厚度较薄(2~17.7 m),南东翼(石煤主要产区)较厚(16.5~41.8 m)。

(6)黑色页岩,碳质含量明显减少,灰质、泥质成分增高, $w(\text{V}_2\text{O}_5)=0.2\%\sim 0.5\%$,厚度12~17 m。

上述含钒岩系序列的沉积特点和岩石组合的空间变化特征表明:①岩石类型由薄层硅质岩夹叶片状碳质页岩,到薄层碳泥质硅质岩夹硅质碳质页岩或互层,碳质页岩夹少量薄层硅质岩,至薄-中厚层黑色页岩;岩石由水平层理到微波状层理至条带状构造;②随着硅质岩的累计厚度、层数逐渐减少,黏土岩厚度、层数逐渐增大, V_2O_5 的质量分数随之升高;但若碳质页岩中无硅质岩夹层时,矿化则明显减弱;③随着碳质页岩由叶片状到薄-中厚层状, V_2O_5 的质量分数随之下降;④当出现高碳质页岩,其低位发热量达到3345.22 J/g时,即为石煤矿(层)。

总体来说,含磷结核层以下的薄层碳、硅质岩互层或碳质页岩夹薄层硅质岩为钒矿层,含磷结核层以上的碳质页岩为石煤层(有时也产部分透镜状钒矿层)。

2.2 矿体特征

区域钒矿主要产于牛蹄塘组底部的薄层硅质岩夹碳质页岩或互层,以及碳质页岩夹少量薄层硅质岩的硅、磷、碳黑色岩系中,主要矿层位于含磷结核层碳质页岩之下。含钒岩系延长一般3~7 km,最长14 km(龙鼻嘴)。矿体出露长度多为450~1500 m,长者2100~2800 m;平均厚度1.63~7.50 m,最厚11.98 m; $w(\text{V}_2\text{O}_5)=0.88\%\sim 1.50\%$,最高1.79%。矿体主要呈缓倾斜($10^\circ\sim 20^\circ$)的层状、似层状,产状与围岩产状一致,二者一般无明显界线。多数矿床的主矿体为1层矿,亦有2层或多层者,无夹石存在。当出现2层或多层矿者矿石由下至上 $w(\text{V}_2\text{O}_5)$ 逐渐下降。

探采资料表明,矿体产状稳定,形态简单,容矿层位及部位一致,相邻矿床(体)在地层-岩石柱状剖面上可作对比,具有沉积矿床的基本特征,矿床基本上没有受到后期断裂构造破坏,但少数矿床(体)由于下伏地层留茶坡组薄层硅质岩出现连续的波状褶皱,致使底板界面起伏不平,矿体亦随之受到影响。

2.3 矿石特征

2.3.1 矿石矿物成分

矿石主要由水云母(伊利石)和石英组成,并含有机碳及藻类化石。主要成分水云母、硅质和有机质彼此以显微级粒状互相连生,紧密结合。经高倍显微镜鉴定和差热分析,含钒矿物主要是含钒水云母(即含钒伊利石),占总量的60%~80%,其含量因矿石类型而异。其次为有机碳, $w(\text{C}_{\text{org}})=7.08\%\sim 9.29\%$,占总量的8%~10%,石英占总量3%~5%或更高,另有极少量的磷灰石、绢云母、白云母、白云石、方解石及黄铁矿等。

主要矿物含钒水云母呈鳞片状,具珍珠光泽,低-中正突起,近于平行消光,具光性定向现象。次要矿物石英粒径细小,为陆屑石英砂屑。有机碳多呈丝状、线状、片状顺层理充填于水云母间,或污染其他矿物。

2.3.2 矿石类型

依据矿物成分和结构构造,可将钒矿石划分为4类。

(1)硅碳泥质叶片状钒矿石。常位于矿体底部,以薄层硅质岩为主,间夹叶片状或鳞片状碳质页岩,含大量藻化石。硅质为隐晶至显微粒状结构,条带状构造, $w(\text{V}_2\text{O}_5)$ 含量较低,0.5%~0.8%。

(2)硅质碳质页岩型钒矿石或称硅质板状钒矿石,系主要矿石类型。隐晶泥质或粉砂质结构,板状

构造; 由碳质页岩夹硅质岩组成, 含大量藻化石。在剖面结构上主要分布于矿体下部, $w(\text{V}_2\text{O}_5) = 0.80\% \sim 2.21\%$ 。碳质页岩与硅质岩之比为 $(1.5 \sim 1.8) : 1$ 。

(3) 含磷结核钒矿石。黑色, 泥质或球粒状结构, 薄层状构造。由疏密不等的磷结核球粒和薄片状碳泥质页岩组成, 含大量藻化石和沥青质团块。多位于矿体上部或上、下层钒矿石之间或与其共生, $w(\text{V}_2\text{O}_5) = 0.78\% \sim 1.53\%$ 。

(4) 碳质页岩型钒矿石。位于含磷结核型钒矿石之上, 泥质或粉砂质结构, 薄层状构造, 间夹少量薄层硅质岩。产于次要钒矿体中, 这类矿石的产状形态变化较大, $w(\text{V}_2\text{O}_5) = 0.65\% \sim 1.19\%$, 多见于多层矿的矿床。

此外, 地表常可见风化淋滤钒矿石, 呈疏松状构造, 土状结构, 表面为灰或灰白色、黄色, $w(\text{V}_2\text{O}_5)$ 较未风化钒矿石一般高出 $0.13\% \sim 0.16\%$ 。显示出地表钒矿层经氧化作用后 $w(\text{V}_2\text{O}_5)$ 略有增高的特点, 在矿床评价工作中应予以注意。

2.3.3 矿石化学成分及环境标志

钒矿石的主要化学成分: $w(\text{SiO}_2) = 71.42\% \sim 75.98\%$, $w(\text{Al}_2\text{O}_3) = 6.95\% \sim 7.16\%$, $w(\text{TFe}) = 1.71\% \sim 1.86\%$, $w(\text{K}_2\text{O}) = 0.54\% \sim 1.77\%$, $w(\text{CaO}) = 0.41\% \sim 1.15\%$, $w(\text{P}_2\text{O}_5) = 0.53\% \sim 0.79\%$ 。虽然与热水沉积物富 Si、Fe 的特点比较一致, 但 $w(\text{Ti}) = 0.30\% \sim 0.383\%$, 有所偏高, 且 SiO_2 与 MgO 之间亦无对应关系。表明钒矿石可能主要来源于正常海水沉积, 兼或有热水参与。其 $\text{Fe}/\text{Ti} = 9.3 \sim 12.9$, $\text{Al}/(\text{Al} + \text{Fe} + \text{Mn}) = 0.49 \sim$

0.68 , 均较 Bostrom 等(1983) 提出的 > 20 和 < 0.35 属热水沉积的判别值相悖, 从而显示了正常海水的沉积特点。结合湘西晚前寒武系(留茶坡组) 层状硅质岩的热水沉积基底岩层, 上覆含钒岩系为其连续过渡的海相沉积接触关系, 湘西牛蹄塘组黑色岩系应主要为缺氧环境下的正常海水沉积, 仅在震旦系与寒武系过渡部位有残余热水沉积的参与。

此外, 矿石的微量元素 $w(\text{Ni}) = 0.00014\% \sim 0.016\%$, 最高 0.24% ; $w(\text{Mo}) = 0.0079\% \sim 0.025\%$, 最高 0.20% ; $w(\text{Se}) = 0.0014\% \sim 0.01\%$, 最高 0.039% ; $w(\text{Ag}) = 5 \times 10^{-6} \sim 12 \times 10^{-6}$, 最高 16.25×10^{-6} , 表明矿石中伴生的 Ni、Mo、Ag, 尤其是 Se 具有综合利用价值。其 $w(\text{Mo})$ 较 $w(\text{Ni})$ 一般高 1.7 倍到 6.8 倍, 因此局部可以形成钼钒矿。

3 钒的赋存状态讨论

3.1 钒的价态分析

V 是一种多价元素, 在不同矿物中有不同的价态, 即使同矿物在不同地质条件下, V 的价态也有所不同。根据介质不同, V 可以 V^{2+} , V^{3+} , V^{4+} 或 V^{5+} 离子形式存在于矿物中, 一般原生矿以 V^{3+} 和 V^{4+} 为主, 次生矿或氧化矿以 V^{4+} 或 V^{5+} 为主。

据古丈双溪钒矿不同矿石类型中钒的价态及钒的平衡分析结果(表 1), 地表碳质页岩中钒的价态与浅部钻孔中钒的价态基本上为同一价态, 且其低价态的钒(V^{3+}) 与高价态的钒(V^{5+}) 大体持平。

表 1 古丈双溪钒矿钒的价态及金属平衡分析结果表

Table 1 Analysis of V valence state and metal equilibria in V deposit

取样位置	矿石类型	分析结果($w_B/\%$)			比例分析($\%$)			$w_B/\%$	
		V^{3+}	V^{5+}	V^{4+}	V^{3+}	V^{5+}	V^{4+}	V_2O_5	V
地表	碳质页岩(4)	0.62	0.495	0.03	53.68	43.35	0.03	2.045	1.145
	薄层硅岩(4)	0.245	0.00	0.00	100.00	0.00	0.00	0.255	0.143
钻孔	钒矿石(2)	0.31	0.27	0.00	53.45	46.50	0.00	0.94	0.55

测试单位: 株州建材地质大队(2006); 括号中数字为样品数。

但是, 同层位、同类型的江西皈大钒矿, 采用电位滴定分析法测得钒的价态, 其分配率 V^{3+} 为 64.5% , V^{4+} 为 35.5% , 没有共存的 V^{5+} 或 V^{2+} [12]。许国镇等(1983) 指出, 这点可以由标准还原电位来判断钒离子的共存状况。由于 $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$ 的电位 $E_0 = 1.00\text{ V}$, $\text{V}^{4+}/\text{V}^{3+}$ 的电位 $E_0 = 0.36\text{ V}$, $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$

的电位 $E_0 = -0.255\text{ V}$, 各对电位差值颇大, 因此同一矿物中只有相邻 2 种钒价态存在, 不相邻的或价态差 > 1 的任何 2 种钒离子彼此都会发生氧化还原反应。实际资料表明, 钒都是以单一的或相邻的 2 种价态存在于矿物中, 尚未发现有 3 种价态存在于同一矿物中, 赋存在伊利石中的钒主要是以 V^{3+} 状

态存在于晶格中。双溪钒矿地表及中浅部位钻孔不相邻的 2 种价态的钒, 是否意味着该地区有较强烈的硫酸盐溶液作用及强氧化剂存在, 在充分氧化的气氛中部分低价态钒(V^{4+}) 被氧化成高价态钒(V^{5+}), 从而使 V^{5+} 与 V^{3+} 共存于同一矿物中? 或者与钒的价态中 V^{4+} 很少见, V^{2+} 不稳定很容易氧化有关? 或者是另外的原因? 有待进一步研究和查定。

3.2 钒的赋存状态

从含钒岩(矿) 石的 $w(V_2O_5)$ 分析结果(表 2) 可

以看出, 碳质页岩的 $w(V_2O_5) = 1.34\% \sim 3.34\%$, 而含有机碳低的硅质岩中 $w(V_2O_5) = 0.12\% \sim 0.44\%$, 最高 0.88%。说明钒主要赋存在碳质页岩中, 高出硅质岩 4.2~ 16.4 倍。伴生的硫化物、有机碳中均不含钒, 唯有黏土矿物为含钒矿物。可见钒的赋存与钒系黏土矿物密切相关。进一步查定表明, 本区钒系黏土矿物主要为钒系含钒伊利石(含钒水云母)。在华南, 不同矿区(床) 黑色岩系钒矿石的钒主要赋存于伊利石矿物中。

表 2 各类含钒矿(岩) 石 $w(V_2O_5)$ 分析结果
Table 2 Analytical results showing the $w(V_2O_5)$ content in different V-bearing ores(rocks)

矿床	矿(岩) 石名称	$w(V_2O_5) / \%$	
		范围	平均值
古丈排口	碳质页岩与硅质岩互层(5) ①	0.80~ 1.20	1.06
	碳质页岩(5)	1.34~ 1.58	1.504
	硅质岩(5)	0.17~ 0.88	0.36
古丈双溪	碳质页岩夹硅质岩(1)		1.38
	碳质页岩(1)		2.44
	硅质岩(1)		0.43
古丈龙鼻嘴	碳质页岩与硅质岩互层(1)		1.05
	碳质页岩		3.20
永顺中山坪	碳质页岩(2)	1.42~ 1.67	1.55
	硅质岩(2)	0.22~ 0.40	0.31
辰溪张家湾	硅质夹碳质页岩(1)		0.95
	碳质页岩(2)	2.56~ 3.34	2.95
	硅质岩(2)	0.12~ 0.24	0.18

注: ①据 17 个工程统计。该钒矿层中碳质页岩与硅质岩之比为 1.62 : 1; 括号内数字为样品数。

根据高倍显微镜鉴定、差热分析和黏土矿物的溶解试验, 黏土矿物中 60% ~ 80% 为含钒伊利石(含钒水云母), 同类型矿床计算的含钒伊利石钒的配分高达 80%^[13]。从钒的物相分类来讲, 此类黑色岩系中钒的物相可称之为“含钒伊利石相”。

研究表明, 钒在伊利石中主要是以低价态阳离子(V^{3+} 或 V^{4+}) 置换 Al^{3+} 进入硅酸盐矿物晶格中, 很少部分的钒呈金属有机化合物(钒卟啉)、离子吸附在有机质和黏土矿物里, 迄今在湘西黑色岩系的钒矿中尚未发现钒的独立矿物, 仅在湘东北岳阳新开塘同类型钒矿的浅变质透闪石碳质页岩(原岩为白云质碳质页岩) 顺层破碎带内的硅质岩中见有硫钒铜矿($SuIV\alpha$ -nite), 经电子探针定量分析(2 件), $w(V) = 16.83\%$, $w(Cu) = 56.64\%$, $w(S) = 27.74\%$ ^[14]。此外, 在浙西同层位的含钒石煤层中, 通过扫描电镜、X 射线分析^[15], 石煤中的钒矿物有钒榴石、橙钒榴石、钒钛矿、钒铁矿等; 含钒矿物主要是伊利石、蒙脱石。但总的

来说, 不同地区虽然由于所处构造与成矿环境有所不同, 但黑色岩系中主要含钒矿物种类(伊利石) 相同, 仅矿物的含量和组成不同。

4 矿床成因机制

湘西地区钒矿主要分布于扬子区外缘之武陵断陷盆地中, 该盆地是在元古代裂陷盆地的基础上发育起来的, 地壳的拉张裂陷作用延续至早寒武世早期。由于同生断裂作用, 使盆地边坡变陡, 形成深水斜坡, 沉积了一套富含有机质的硅、磷、碳岩石组合序列。区域钒矿床无例外地赋存于下寒武统牛蹄塘组底部黑色岩系的含钒岩系中, 其下伏地层为上震旦统留茶坡组硅质岩。相邻矿床(层) 可作柱状地层剖面对比, 且其成矿元素和共(伴) 生元素的分布、空间变化与地层- 岩石组合序列相一致, 具有沉积矿

床的基本特征。

作为缺氧事件标志的黑色岩系,从其硅、磷沉积地层含有大量原位保存的浮游藻类分析,推测发生在扬子地台下寒武统的缺氧事件是由于寒武纪早期的海侵将深层(上升洋流)富含营养盐类的海水注入沉积盆地,促使浮游藻类等微生物大量繁殖,导致水体富营养化,使生态平衡遭受破坏的结果^[16]。由此可以认为,湘西地区黑色岩系形成于缺氧环境,缺氧环境主要起因于藻类的大量发育和有机质降解的耗氧过程,并为有机质得以保存、转化提供了必要条件^[17]。研究表明,在缺氧环境里,钒在有机质中优先被结合^[18],因之富含有机质的黑色岩系中V元素含量异常的高,这也与V元素在海生植物中的富集系数(相对于海水而言)可达1 000倍^[19]的惊人富集能力是一致的。

据凤凰东方钒矿资料^[11],钒矿石含有丰富的有机碳(沥青)和碳质叶绿素($1.16 \times 10^{-6} \sim 2.85 \times 10^{-6}$)。碳质沥青和碳质叶绿素被认为是含环烷、芳烃、烷烃、三萜类的藿烷系列等大环化合物及杂环化合物分子组成的多分子体系交联或缔合的凝聚物。特别是烷类、二萜类是细菌和陆源有机质的有价值的生物标志化合物,其中干酪根代表了碳质页岩中的主要有机成分。矿层中发现大量的藻类生物也证明了有机碳属生物成因,钒与菌藻类生物密切相关。P-U-V-C_{org}元素组合的显著相关特征表明,钒与生物化学富集作用有直接的关系^[20]。

总之,湘西地区寒武系下统牛蹄塘组黑色岩系代表了缺氧环境的沉积,但它同时又受到晚前寒武纪层状硅质岩残余热水沉积的影响或参与。缺氧环境对有机质的保存和演化有利,形成了一套富含有机质的黑色岩系。有机质含量高是本区黑色岩系的重要成矿因素。钒质主要来自同沉积断裂上升的深部循环热水,局部伴随海底火山喷溢(流),部分来自古大陆风化壳。当这些不同源区的钒质随着上升洋流汇集注入沉积盆地后,致使海水中聚集和分散着大量的钒质,其中大部分被黏土质所吸附或被浮游藻类生物所吸收(取),形成有机质、黏土质和硅质相互渗透、紧密连生的胶态腐泥沉入海底。随着构造运动的发生,富含硅质、有机质和磷质的腐泥质不断堆积固化,并在震旦纪与寒武纪转折期一次较大规模缺氧事件造成的还原环境下形成含钒初始沉积层。在成岩过程中,云母类黏土矿物结构发生重结晶,将原有呈表面吸附态的钒转化为类质同象形式进入云母类晶格中取代了部分 Al^{3+} ,以及从生物中

释放出来的钒质共同进入有机质参与的成矿作用,形成了含钒水云母类矿物。在这一成钒过程中,生物和生物地球化学作用对钒矿的形成起着主导作用^[21]。不仅如此,含钒岩系中某些特征性的物质组分与有机物质具有相同的生物地球化学过程,这方面可由硫同位素组成特征佐证。湘西地区黑色岩系除富含有机质外,同时也较富含黄铁矿。据结核状黄铁矿(4件样品)的硫同位素测定结果, $\delta(^{34}S) = 16.1 \times 10^{-3} \sim 24.8 \times 10^{-3}$,平均值 19.95×10^{-3} ,表明黄铁矿结核中的硫主要来源于海水硫酸盐,由于菌藻类(主要是硫酸盐还原厌氧细菌)的作用,分解有机物质,把 SO_4^{2-} 还原,生成 H_2S ,并与海水中的铁发生反应,形成黄铁矿。

研究表明,黑色岩系为正常的陆缘斜坡相深水沉积,初期伴有残余热水作用的参与。沉积环境的改变,即由上震旦统留茶坡硅质岩的热水沉积,过渡到下寒武统牛蹄塘组底部黑色岩系的以正常海相沉积为主,兼有热水作用加入,沉积物的成分也随之改变,故在沉积界面附近发生钒的成矿作用。可以认为,在湘西地区钒的成矿作用中,热水沉积并不是主要的成矿作用,它一般起着与海水混合的化学聚集,或被生物吸收后再聚集的作用。那种将湘西地区牛蹄塘组黑色岩系(包括本文所称的“含钒岩系”)整体视作“热水沉积产物”的认识显然是缺乏地质依据的。

由上述成矿过程和成矿机制可以看出,湘西地区牛蹄塘组底部黑色岩系中的钒矿,是由于沉积环境的改变,沉积物成分也随之变化,在有机质作用下钒质发生聚集,钒的富集与菌藻类生物作用直接相关,亦即生物地球化学作用控制着钒的沉淀和富集。因此,湘西地区产于下寒武统牛蹄塘组黑色岩系底部的钒矿床属于化学和生物地球化学沉积成因。

早寒武世缺氧事件是我国矿产的一个重要成矿期(荷塘期),据胡瑞忠等(2007)采用多种方法测定的同位素年龄为540 Ma左右^[22],与赋矿地层牛蹄塘组黑色岩系沉积成岩时代一致,在这个成矿期间形成了诸多大型金属和非金属矿床。因此,深入开展与黑色岩系有关矿产的找矿研究将大有可为。

注释:

①贵州推出两种环保提钒新工艺[N].地质勘查导报,2009-05-19.

参考文献:

[1] 鲍正襄, 万榕江, 包觉敏. 上扬子台区下寒武统黑色岩系中的钒矿床[J]. 云南地质, 2002, 21(2): 175-182.

[2] 包正相, 陈延福. 湘西北石煤地质及煤质特征[J]. 湖南地质, 1988, 7(3): 42-49.

[3] 湖南省地质局. 湖南省区域地质志[M]. 北京: 地质出版社, 1988: 41-52.

[4] Jones B. Comparison of geochemical indices used for the interpretation of paleoredox condition in ancient mudstones [J]. Chemical Geology, 1994, 111: 111-129.

[5] Lewan M D. Stable carbon isotopes of amorphous kerosene from phanerozoic sedimentary rocks[J]. Geochemist cosmoctia, 1986, 50: 1583-1591.

[6] 张攀华. 论江南地轴北西缘在湖南的边界[J]. 湖南地质, 1984, 3(2): 57-64.

[7] 游先军, 载塔根, 罗卫, 等. 湘西北黑色岩系中的镍钼矿床及其贵金属矿化特征[J]. 地质找矿论丛, 2009, 24(1): 15-22.

[8] 彭军, 夏文杰, 伊海生. 湘西晚前寒武纪层状硅质岩的热水沉积地球化学标志及其环境意义[J]. 岩相古地理, 1999, 19(2): 29-37.

[9] 鲍振襄. 湘西北地区镍钼钒多金属矿床及金银矿化的地质特征与成矿条件[J]. 地质找矿论丛, 1990, 5(3): 49-62.

[10] 金鹤生, 傅良文. 湖南火山岩的时空演化及其板块构造意义[J]. 地质论评, 1986, 32(3): 225-235.

[11] 刘金山. 凤凰县东方钒矿床地质特征和矿床成因探讨[J]. 湖南地质, 1986, 32(3): 225-235.

[12] 许国镇, 夏华, 戈西鐸. 江西畈大石煤中钒的价态初步研究[J]. 矿产综合利用, 1983(3): 39-44.

[13] 张爱云, 翁成效. 黑色页岩型钒矿提钒的主导矿物[J]. 地球科学——中国地质大学学报, 1989, 14(4): 191-397.

[14] 孙一虹. 湘西北下寒武统碳质页岩岩石学、岩石化学、地球化学研究[J]. 湖南地质, 1986, 5(1): 1-15.

[15] 吕惠进, 王建. 浙西寒武系底部黑色岩系含矿性和有用组分的赋存状态[J]. 矿床地质, 2005, 24(5): 567-574.

[16] 尹磊明. 扬子地台前寒武纪—寒武纪界线地层的微体植物化石群[J]. 地层学杂志, 1995, 19(4): 299-307.

[17] 吴朝东, 陈其英, 雷家锦. 湘西震旦—寒武纪黑色岩系的有机岩石学特征及其形成条件[J]. 岩石学报, 1999, 15(1): 453-461.

[18] 肖家飞, 胡瑞忠, 宋谢炎, 等. 贵州早寒武世的缺氧事件[J]. 矿产与地质, 2006, 20(4-5): 366-373.

[19] Saxby I D. 有机质在矿床成因中的重要意义[C] // 层控矿床和层状矿床(第二卷). 北京: 地质出版社, 1980: 89-101.

[20] 张爱云. 沉积学和有机地球化学学术会议论文集[M]. 北京: 科学出版社, 1984: 363-374.

[21] 范德康, 刘铁兵, 叶杰. 黑色岩系成岩成矿过程中的生物地球化学作用[J]. 岩石学报, 1991(2): 55-72.

[22] 胡瑞忠, 彭建堂, 马东升, 等. 扬子地块西南缘大面积低温成矿时代[J]. 矿床地质, 2007, 26(6): 583-596.

SEDIMENTARY VANADIUM DEPOSIT OF LOWER CAMBRIAN BLACK ROCK SERIES IN WESTERN HUNAN

HU Neng-yong^{1,2}, XIA Hao-dong³, DAI Ta-gen¹, YOU Xian-jun¹,
BAO Zheng-xiang⁴, BAO Jue-min⁴

(1. School of Geosciences and Environmental Engineering, Central South University, Changsha 410083, China; 2. Hunan Museum of Geology, Changsha 410007, China; 3. Material Object Geological Data Center of LRM, Sanhe 065201 Hebei, China; 4. Comprehensive Research and Developing Centre of Mineral Resource in West Hunan, Qianzhou 416009, Hunan, China)

Abstract: The black rock series at bottom of Lower Cambrian Niutitang formation mainly consists of black carbonaceous shale which contains not only Si, P, C, but is also rich in nonferrous, precious , rare-metals and REE, thus is a new type of non-ferrous, precious metal reserve in our country. Specially, the abundant V resource is another superior mineral product discovered after Mn, Hg and Pb-Zn deposit in the west Hunnan province. The black rock series was deposited under deep water anoxic reductive environment on the shelf of southeast margin of Yangtze paraplatform and is characterized by enrichment of organic substance. V is preferentially compounded with organic substance. Metallization was led by the change of sedimentary environment. Biogeochemistry plays an important part in formation of the V deposit. And the deposit belongs to chemical and biochemical sedimentary type.

Key Words: black rook series; V andium deposit; metallogenic feature; occurrence of vanadium; biogeochemistry; genetic mechanism; western Hunan