

陕西省商南县湘河地区钒矿成矿特征及成因

李赛赛^{1,2}, 魏刚锋^{1,2}, 聂江涛^{1,2}, 许运涛^{1,2}, 李小兵^{1,2}

(1. 长安大学 地球科学与资源学院, 陕西 西安 710054; 2. 长安大学 西部矿产资源与地质工程教育部重点实验室, 陕西 西安 710054)

摘要: 通过野外地质调查和室内岩石学、岩石化学、稀土及微量元素地球化学分析, 深入研究了陕西省商南县湘河地区钒矿床的成矿特征, 并探讨了该类矿床的成因。研究结果表明, 该区钒矿主要产于青石峡—余家台倒转复式向斜两翼下寒武统水沟口组下岩段硅质岩夹泥岩的泥岩中, 矿体产状与地层产状基本一致; 钒矿床中所有岩石都含有较高的 SiO_2 , 硅质岩以隐晶质石英和玉髓为主, 有沉积成因重晶石; V 与 Cr、U、Ba 相关性好; 稀土元素球粒陨石标准化模式具有或正或负的 Ce 异常和明显的 Eu 正异常、向右倾的图形。上述特征都反映出该地区钒矿床具有典型的海底热水流体特征, 此类钒矿床可称之为海底热水(喷流)沉积矿床。

关键词: 成矿特征; 下寒武统; 黑色岩系; 钒矿床; 海底热水流体; 商南县湘河地区; 陕西省

中图分类号: P618.61 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-6561(2009)03-0236-09

Metallogenic Characteristics of V Ore Deposit in the Xianghe Area of Shangnan County in Shaanxi Province and Its Genesis

LI Sai-sai^{1,2}, WEI Gang-feng^{1,2}, NIE Jiang-tao^{1,2}, XU Yun-tao^{1,2}, LI Xiao-bing^{1,2}

(1. School of Earth Sciences and Resources, Chang'an University, Xi'an 710054, Shaanxi, China

2. Key Laboratory of Western Mineral Resources and Geological Engineering of Ministry of Education, Chang'an University, Xi'an 710054, Shaanxi, China)

Abstract Based on geological survey and analysis of petrology, lithogeochemistry, geochemistry of REE and microelement, the authors study metallogenic characteristics of V ore deposit in the Xianghe area of Shangnan County, Shaanxi, and discuss its genesis. Several conclusions are drawn from the study. The ore deposit mainly occurs in the lower Cambrian Shuigoukou Formation, which is situated at the limbs of Qingshixia-Yujiatai overturned multiple syncline. The ore-hosted rocks are silicalite and mudstone. The content of SiO_2 is high in the rocks of V ore deposit. Silicalites are mainly aphanitic quartz and chalcedony and the barite is sedimentogenic. The correlation between V and Cr, U, Ba is good. The rare earth element distribution patterns show Ce-negative or positive anomaly, obviously Eu positive anomaly and the right dip graphics. These all suggest that V ore deposit has the characteristics of submarine hydrothermal spring.

Key words: metallogenic characteristics; lower Cambrian; black rocks; V ore deposit; submarine hydrothermal spring; Xianghe area in Shangnan County; Shaanxi province

0 引言

黑色岩系在中国特别是南方具有广泛分布, 前人对其进行了一定的研究^[1-8], 但很少有人总结湘河地区黑色岩系中钒矿的成矿特征、矿床的成矿作用和成因等。笔者通过野外实地调研、室内实验分

析, 在全面收集地质资料的基础上, 对该地区下寒武统水沟口组黑色岩系成矿特征、矿床的成矿作用及成因问题进行了探讨。

1 区域地质背景

秦岭造山带是由华北大陆与扬子大陆在隐生

收稿日期: 2009-01-20

基金项目: 陕西省国土资源厅矿产资源勘查项目(6100000620021; 6100000620175)

作者简介: 李赛赛(1983-)男, 山西运城人, 理学博士研究生, 从事成矿与成藏动力学研究。E-mail: langil78@163.com

© 1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

宙的长期“开合”与显生宙俯冲—碰撞—对接构造背景下演化形成的。早寒武世在扬子陆块北部被动大陆边缘, 由于拉张作用形成了岛、盆相间的构造格局, 如武当、陡岭、小磨岭、平利、佛坪等前寒武系地块隆起成为孤岛, 其间为广阔的古扬子海, 海侵规模最大, 炎热干旱的气候条件和富 CO_2 的氧化大气, 海平面的波动、上升洋流强烈活动、海底热液活动、生物的高生产率诸因素的耦合, 导致了缺氧事件, 控制了黑色岩系的发育和分布, 形成有机质、钒、磷、镍、钴、铜、铀、金等多元素的聚集^[9-12]。

古生代以来扬子与华北两大陆进入现代板块构造活动机制, 南北相对持续俯冲—碰撞对接, 在华北大陆强有力的砥柱下, 产生了对扬子大陆北缘的挤压动力, 使扬子被动大陆前缘产生隆升带。加里东末期表现强烈, 形成了南秦岭东段耀岭河背斜及冷水河—白浪倒转复式向斜, 同时形成凤镇断裂、镇板断裂, 并发生了酸性岩浆活动^[13-15]。

中生代整个秦岭进入陆内造山, 区域上形成了以镇板断裂为主的一系列逆冲推覆构造, 下寒武统水沟口组亦进一步发生构造变形(图1)^[16-18]。

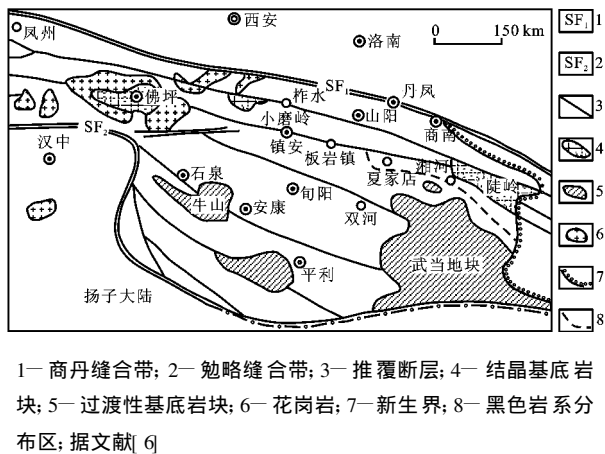


图1 南秦岭东段大地构造背景

Fig. 1 Geological Tectonic Bedrock of Eastern Section in South Qinling

2 矿区地质特征

该矿区出露的地层有中元古界武当山岩群上部双台岩组、青白口系耀岭河岩组、上震旦统灯影组、下寒武统水沟口组、中寒武统岳家坪组、上寒武统一中奥陶统石瓮子组、上泥盆统王冠沟组及石炭系下集组。湘河地区钒矿位于青石峡—余家台倒转复式向斜两翼的下寒武统水沟口组内, 分为南、北两个矿带(图2)。

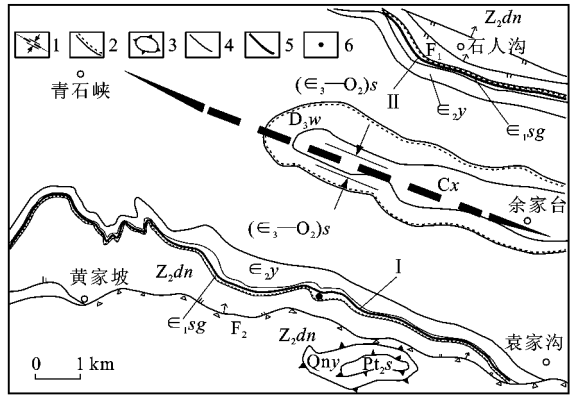


图2 湘河钒矿区地质略图

Fig. 2 Geology Map of Xianghe Vanadium Deposit

2.1 赋矿地层

水沟口组平行不整合于上震旦统灯影组之上, 根据岩性组合, 可分为两个岩段。

第一岩段(E_{1sg}^1): 依据岩性组合特征可分为a、b岩性层, 总厚28.00~33.89 m。

a岩性层(E_{1sg}^{1-a}): 岩性主要为浅灰色—(浅)紫红色薄层状(局部中层状)硅质岩, 夹少量土黄色泥岩薄层, 局部见浅灰色薄层状粉砂岩夹层。该层沿走向以规模不等的长透镜体断续出露, 局部见沉积成因明显的重晶石。该层 V_2O_5 的质量分数总体小于0.1%。

b岩性层(E_{1sg}^{1-b}): 为区内钒矿的赋矿层位。该层厚度最大50.67 m, 最小6.44 m, 一般7.48~19.63 m。该层岩性主要为深灰色—灰黑色薄层状硅质岩夹杂色泥岩。硅质岩多以长短不等、厚薄不一的透镜体分布于b岩性层底部, 沿走向较常见相变为硅质岩夹泥岩, 局部相变为泥岩夹硅质岩。该层顶部见一层厚几十到200 cm的杂色泥岩, 其顶部普见直径10~30 cm的饼状磷结核。该层 V_2O_5 的质量分数一般约1%。

该岩段含有碳质页岩, 局部含碳高的形成石煤, 它们多是菌藻、海绵等的遗骸构成的腐泥, 其中藻类除蓝藻外几乎主要由褐藻组成。

第二岩段(E_{1sg}^2): 以灰—深灰色中薄、中厚层状粉晶、细晶灰岩为主, 夹灰、深灰、紫红色薄中层

绢云母粉晶灰岩(或变质泥灰岩)。该层 V_2O_5 的质量分数小于 0.1%。

2.2 构造

本区内可划分两大构造单元,石人沟断裂带以北为陡岭地块,以南为武当地块北缘滑褶带。后者又以黄家坡—袁家沟断裂划分为两个次级构造单元,其北为青石峡—余家台倒转复式向斜,南为武当隆起北缘之鲍鱼岭小穹窿带。与矿区有直接关系的是青石峡—余家台倒转复式向斜,向斜核部由石炭系下集组组成,两翼依次由上泥盆统、中奥陶—青白口系地层组成,其中下寒武统水沟口组在向斜两翼总体连续出露,在商南境内构成北、南两个北西西走向的钒矿带。

石人沟断裂带主体呈北西西—南东东走向,倾向北东东,倾角 $40^\circ \sim 60^\circ$,破碎带宽 50~200 m,表现为逆断层,造成陡岭岩群逆冲在灯影组之上;黄家坡—袁家沟断裂属盆地内的基底断层,从晚震旦世就开始活动,并控制了盆地内部的沉积作用,走向北西西—南东东,倾向北北东,倾角 $40^\circ \sim 60^\circ$,破碎带宽 10~100 m,主要由碎裂岩组成,具多期活动特征,晚期表现为正断层。

主要断裂除上述两条外,还有小穹窿基底与盖层之间的滑脱断层。滑脱断层有两级,发育于双台岩组与耀岭河岩组之间的为一级,耀岭河岩组与灯影组之间的为二级,滑脱面主体北或北北东倾向,倾角 $30^\circ \sim 55^\circ$ 。

2.3 矿体地质特征

矿区内共圈定 I、II 号钒矿体,单一矿体远景规模均在中型以上。

I 号矿体分布于青石峡—余家台倒转复式向斜的南翼,横贯东西,全长大于 9 300 m。矿体严格受地层控制,总体上产于下寒武统水沟口组第一岩性段的 b 岩性层(ϵ_{1sg}^{1-b})中。矿体呈层状、似层状,总体倾向北—北东,倾角一般为 $30^\circ \sim 48^\circ$ 。矿体平均厚度 7.55 m,平均质量分数 1.15%。

II 号矿体分布于青石峡—余家台倒转复式向斜的北翼,控制长度 2 600 m。含矿岩性主要为薄层硅质岩夹泥岩及少量泥岩组成,矿体产状与地层产状基本一致,走向一般为 $140^\circ \sim 193^\circ$,倾角 $32^\circ \sim 70^\circ$,呈层状产出,矿体平均厚度 8.38 m, V_2O_5 平均质量分数 1.10%。矿体连续性较好。

2.4 矿石特征

该矿区矿石矿物成分以硅质矿物、黏土矿物为

主,次为方解石、白云石等,金属矿物较少。硅质矿物以小于 0.01 mm 的隐晶质石英和玉髓为主(约占硅质总量的 80%),次为 0.01~0.02 mm 的微晶质(约占硅质总量的 20%)。黏土矿物主要为高岭石和水云母,地表岩石中常见胶状褐铁矿污染。金属矿物主要有褐铁矿,次为黄铁矿、钒铁矿、铁钒钛矿及少量钒云母等。

该矿区矿石结构主要为隐晶—微晶结构、变余细粉砂结构,次为粒状、胶状、假晶结构;矿石构造有显微平行—纹层状、块状构造及互层状(条带状)、结核状、板状构造等。

2.5 矿石类型

该矿区内矿体主要由薄层状(含碳)硅质岩与泥岩(碳质板岩、页岩)薄层组成。因此,该钒矿床的矿石类型应划分为硅质岩夹泥岩型。

2.6 矿床地球化学特征

2.6.1 含矿建造的岩石化学

从表 1 可知,湘河地区钒矿床中所有岩石都含有较高的 SiO_2 ,质量分数最高为 93.64%,最低为 53.07%,平均 75.99%。 Al_2O_3 、 P_2O_5 、S、TFe、 TiO_2 的平均质量分数分别为 4.94%、0.83%、0.67%、2.55%、0.28%。

利用 SPSS 软件,分析了钒与 Al_2O_3 、 P_2O_5 、S、TFe 的相关性(表 2)。成矿元素 V 的地球化学行为在沉积岩中与 V_2O_5 - TiO_2 、 V_2O_5 - Fe_2O_3 、 V_2O_5 -FeO 呈负相关或关系不密切, V_2O_5 - Al_2O_3 则呈正相关关系^[4]。从表 2 可以看出,V 与 Al_2O_3 、 SiO_2 、 P_2O_5 呈正相关性,与 TiO_2 、TFe 都呈负相关性,因此,V 在这里表现出了外生条件下的地球化学性质。

2.6.2 微量元素

表 3 给出了含矿建造中 17 个岩石和钒矿层综合样的微量元素分析结果。在页岩中 $w(V)$ 平均为 130×10^{-6} ,而在湘河矿区平均为 $2\,915.50 \times 10^{-6}$,最高达 $6\,190.08 \times 10^{-6}$ 。此外,在容矿岩石中 Zn、Cr 有明显的富集,其中 $w(Zn)$ 平均为 487.33×10^{-6} ,最高达 $1\,928 \times 10^{-6}$,远高于页岩平均值 120×10^{-6} 和张爱云等^[19] 所列中国南方含 V 黑色页岩的 200×10^{-6} ;在湘河矿区 $w(Cr)$ 平均为 559.32×10^{-6} ,最高达 $1\,704 \times 10^{-6}$,远高于页岩平均值 90×10^{-6} ,也高于范德廉等^[4] 所报道的 325×10^{-6} 。容矿岩石综合样中 $w(Ni)$ 平均为 258.29×10^{-6} ,高于页岩平均值 68×10^{-6} 。整个含 V 建造中, $w(Ba)$ 平均为 $15\,885.41 \times 10^{-6}$ 。

表 1 组合样分析结果

Tab. 1 Analysis Result of Chemical Composition $w_B/\%$								
工程 编号	样品 编号	化学组分						
		TFe	SO ₂	P ₂ O ₅	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	V ₂ O ₅
汪 TC4	ZH1	3.35	1.420	0.66	66.62	8.00		1.02
汪 TC0'	ZH2	2.20	0.620	0.76	81.72	4.33		1.13
汪 TC11	ZH3	1.76	0.940	0.99	67.97	5.76		1.11
汪 TC38	ZH4	3.39	0.760	0.32	71.35	6.73		1.19
汪 TC46	ZH5	2.53	1.100	0.85	60.05	5.94		1.05
汪 TC50	ZH6	3.55	2.260	0.40	59.27	9.27		0.78
汪 TC58	ZH7	2.62	1.800	0.85	73.48	6.36		1.19
汪 TC62	ZH8	2.44	0.960	1.60	73.56	5.78		1.09
汪 TC23	ZH9	1.89	0.062	0.36	87.03	4.51		1.20
汪 TC21	ZH10	2.16	2.120	1.82	75.68	4.27		1.45
汪 TC17	ZH11	3.87	0.120	0.55	81.64	5.96		1.82
汪 TC7	ZH12	2.11	0.110	0.76	82.95	5.44		2.10
汪 TC3	ZH13	0.73	0.062	0.67	89.64	1.13		1.16
汪 TC8-1	ZH14	4.83	0.360	0.46	75.03	4.73		1.00
汪 TC16-1	ZH15	0.69	0.068	0.92	93.64	1.24		2.11
汪 TC20	ZH16	0.80	0.086	0.72	92.54	1.32		1.30
汪 TC24-1	ZH17	3.22	2.960	0.48	53.07	7.04		0.99
汪 TC32	ZH18	2.42	0.380	0.92	83.52	4.76		0.78
ZK 2701	ZH19	7.96	0.560	0.16	77.48	4.54		0.97
ZK 0001	ZH20	1.42	2.120	0.71	75.27	2.21		0.84
ZK 4801	ZH21	2.00	1.240	1.18	74.37	4.44		0.96
汪 TC10-1	ZH22	3.10	0.860	0.96			0.39	1.01
汪 TC14	ZH23	1.65	0.700	0.64			0.21	0.88
汪 TC22-1	ZH24	2.30	0.460	0.80			0.25	0.99
汪 TC28	ZH25	0.97	0.440	2.79			0.20	1.16
ZK 1601	ZH26	2.58	6.960	0.47			0.32	1.19
ZK 3201	ZH27	2.90	7.560	0.62			0.36	0.95
PD600A-CD1	ZH28	1.92	0.360	0.78			0.21	
平均值		2.55	1.340	0.83	75.99	4.94	0.28	1.16

注: 陕西省国土资源厅实验测试中心测试; 汪 TC—南矿带汪家店矿床探槽编号; ZK—南矿带汪家店矿床钻孔编号; PD—南矿带汪家店矿床平硐编号; 岩性均为硅质岩夹泥岩

表 2 化学成分之间的相关性

Tab. 2 Correlation Analysis of Chemical Composition							
化学组分	TFe	SO ₂	P ₂ O ₅	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	V ₂ O ₅
TFe	1.000						
S	0.084	1.000					
P ₂ O ₅	-0.459	0.176	1.000				
SiO ₂	-0.351	-0.784	0.056	1.000			
Al ₂ O ₃	0.462	0.477	-0.163	-0.783	1.000		
TiO ₂	-0.178	0.190	0.455			1.000	
V ₂ O ₅	-0.262	-0.449	0.143	0.502	0.276	-0.041	1.000

在内生条件下, V、Ti、Cr 在超基性岩中伴生, V、Cr 呈正相关。由于 V^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Cr^{3+} 的离子半径相近, 因此在内生条件下可广泛发生类质同象, 而 Co、Ni、Fe 则在还原、富 S 的环境下形成硫化物。根据湘河地区含矿建造中微量元素的相关性分析结果(表 4)可以看出, V 与 Cr、U、Ba 相关性好, Ba 与 Zn、Ni、Co、Mn、Cr、Ga、Li 都有较好的相关性(图 3)。从原始地幔标准化的微量元素比值蛛网图(图 4)可以看出, 含矿建造中的所有岩石均具有明显的 Ba、U 富集, Cr、Ni 具明显的亏损。在本区的含矿建造中, 经常有重晶石矿产出, 这与前述 Ba 的含量极高相一致, 这意味着矿床形成于一个富 Ba 的环境。众所周知, Ba 往往是热水环境的一个显著特征, 这已被现代海底热水沉积成矿作用所证实^[20-22]。本区两矿体中的 Ba 与 Co、Ni、Cr、Zn、Cu 等亲基性元素正相关, 表明了这些元素具有的同源关系——海底火山或热水沉积。V 与 Ba 等被认为与来源于海底火山活动、海底热水活动的元素之间呈正相关, 表明了它们之间的同源关系。结合前面分析 V 所表现的外生条件下地球化学特征, 说明 V 在沉积成矿时并非处于正常外生条件下的沉积环境, 而是一个与内生作用及其产物密切相关的非正常沉积环境——海底热水(喷流)沉积成矿作用所代表的环境。

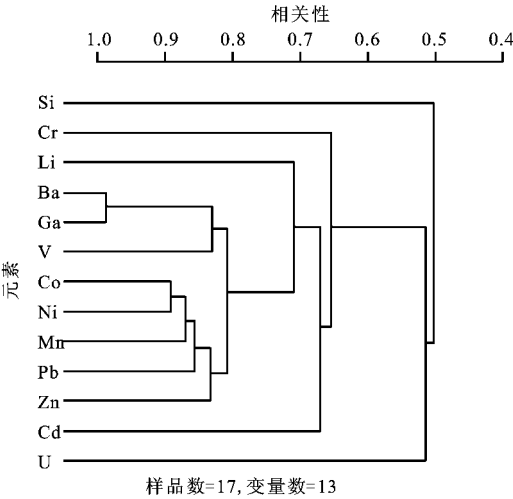


图 3 湘河地区钒矿床中含矿建造多元素相关关系 R 型聚类谱系

Fig 3 R-Means Cluster Analyze of Ores and Rocks in Xianghe Vanadium Deposit

2.6.3 稀土元素

笔者对含矿建造中 17 个样品作了稀土元素分析(表 5), 所有参数和数据计算中, 球粒陨石数据采

表 3 微量元素分析结果

Tab. 3 Analysis Result of Trace Elements													$w_B/10^{-9}$
样品编号	Li	Be	Sc	Co	Ga	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Cd	Cs	Ba
06QJ4689	15.430	2.340	5.890	3.985	796.300	37.170	176.600	139.700	70.630	5.644	5.527	1.484	9873.000
06QJ4675	11.270	1.795	6.836	0.615	1288.000	17.870	522.400	59.140	61.190	7.109	2.848	0.394	16010.000
06QJ4695	62.470	3.174	15.620	162.100	4638.000	41.570	574.400	73.330	132.800	13.310	32.170	1.832	59180.000
06QJ4697	13.150	1.781	4.357	86.880	3189.000	18.370	297.800	73.070	20.440	2.396	9.746	1.507	39510.000
06QJ4538	22.510	3.637	4.406	3.670	214.900	32.600	386.700	145.900	49.830	4.121	9.648	1.995	3534.000
06QJ06	31.590	2.811	12.270	27.490	1109.000	69.140	169.600	74.000	135.200	11.650	14.280	4.353	13800.000
06QJ4658	16.100	0.680	2.976	2.232	246.400	11.040	71.960	17.570	25.890	2.481	1.258	0.702	4091.000
06QJ979	24.740	1.796	8.516	13.830	1125.000	20.230	159.800	51.020	77.070	8.885	2.393	1.334	13980.000
06QJ982	24.050	4.563	6.487	11.760	789.200	48.710	320.800	221.600	85.700	7.777	10.610	3.503	9773.000
06QJ4687	10.580	0.406	5.211	4.694	79.820	3.326	48.200	6.752	29.940	2.569	4.478	0.149	1167.000
06QJ4646	18.430	5.836	6.078	11.970	427.000	28.560	563.000	122.900	55.080	9.502	23.260	1.208	6328.000
05QJ3989	16.540	3.016	11.130	3.142	1648.000	46.370	167.700	41.180	58.600	7.565	5.779	1.764	20110.000
06QJ2852	4.409	0.472	2.260	0.399	209.400	1.136	442.900	32.440	10.830	0.827	0.887	0.169	3489.000
06QJ2854	13.580	2.567	3.713	4.178	1305.000	10.090	2020.000	73.150	34.680	3.704	4.859	0.657	16240.000
07QJ86	40.510	2.346	8.467	125.200	3067.000	22.450	1133.000	208.700	54.680	5.698	28.980	2.443	38370.000
07QJ84	15.900	0.553	2.802	87.680	140.800	16.500	30.790	8.028	29.150	3.215	7.268	0.664	2207.000
06QJ10	31.730	2.620	12.350	24.340	992.700	70.990	172.100	135.300	145.700	11.150	12.020	4.382	12390.000

样品编号	Hf	Ta	Pb	Bi	Th	U	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn
06QJ4689	1.269	0.293	31.520	0.325	3.993	16.410	941.000	186.200	3.689	125.100	293.700	248.000
06QJ4675	1.495	0.423	42.450	0.238	6.196	22.250	306.200	169.500	0.132	54.840	165.700	401.400
06QJ4695	3.292	0.762	163.700	0.850	11.820	28.610	174.100	5610.000	158.000	1230.000	1313.000	1928.000
06QJ4697	0.568	0.193	48.950	0.222	2.725	21.480	997.400	421.000	84.450	203.500	517.800	462.300
06QJ4538	0.916	0.238	49.600	0.535	3.004	56.890	921.700	444.700	3.107	113.800	554.000	118.100
06QJ06	3.387	0.806	49.880	0.398	10.860	14.500	427.500	280.300	25.250	300.900	218.700	849.600
06QJ4658	0.691	0.173	9.126	0.093	3.067	3.862	86.860	446.500	1.698	32.850	50.580	141.900
06QJ979	1.751	0.553	45.850	0.507	7.430	16.860	181.800	74.660	12.710	171.000	119.500	241.200
06QJ982	1.386	0.340	56.060	1.398	4.231	27.370	553.200	25.560	10.910	208.500	663.600	348.800
06QJ4687	0.730	0.171	10.450	0.141	2.187	1.059	35.260	898.500	3.920	40.760	39.120	200.600
06QJ4646	1.189	0.382	94.720	0.568	5.250	35.110	1704.000	1019.000	10.850	268.100	775.000	445.800
05QJ3989	1.492	0.442	22.380	0.104	5.448	24.760	71.450	91.760	2.562	109.600	65.550	265.100
06QJ2852	0.203	0.056	20.180	0.128	0.776	6.775	215.400	194.500	0.015	33.840	85.590	83.000
06QJ2854	0.765	0.208	64.710	0.263	2.786	16.880	846.300	107.700	3.671	184.200	451.000	295.200
07QJ86	1.445	0.370	63.400	1.524	5.027	17.350	1592.000	1209.000	120.500	681.700	1581.000	923.200
07QJ84	0.797	0.224	98.890	1.492	3.548	3.476	50.310	2523.000	84.070	353.900	528.500	568.100
06QJ10	3.762	0.831	54.660	0.498	11.990	15.840	403.900	241.700	23.360	278.300	228.200	764.300

注：国土资源部成矿作用及其动力学开放研究实验室采用电感耦合等离子体质谱仪测试；样品中硅质岩：06QJ4687、07QJ84；泥岩：06QJ4675、06QJ06、05QJ3989；其余为硅质岩夹泥岩：06QJ4687、06QJ4675、06QJ06、06QJ4689、06QJ4538、06QJ4658、06QJ4646 采自南矿带，其余采自北矿带

用 Sun 等推荐的球粒陨石平均值^[23]。Ce、Eu 由于在不同条件下可以拥有不同的价态而
这里有必要介绍一下 Ce、Eu 异常的成因问题，与其他稀土元素发生分离。在氧化条件下Ce³⁺易

表 4 微量元素相关性分析结果

Tab. 4 Correlation Analysis of Trace Elements

元素	Li	Be	Sc	Co	Ga	Rb	Sr	Zr	Nb	Cd	Cs	Ba	Hf	Ta	Pb	Bi	Th	U	Cr	Mn	Ni	Cu	Zn	V
Li	1.000																							
Be	0.350	1.000																						
Sc	0.792	0.361	1.000																					
Co	0.725	-0.014	0.395	1.000																				
Ga	0.699	0.153	0.585	0.801	1.000																			
Rb	0.521	0.545	0.747	0.070	0.178	1.000																		
Sr	0.101	0.214	-0.092	0.132	0.298	-0.241	1.000																	
Zr	0.729	0.428	0.883	0.224	0.332	0.875	-0.137	1.000																
Nb	0.729	0.591	0.899	0.253	0.397	0.782	-0.074	0.922	1.000															
Cd	0.823	0.541	0.576	0.749	0.658	0.363	0.247	0.468	0.574	1.000														
Cs	0.538	0.481	0.632	0.144	0.195	0.916	-0.133	0.795	0.650	0.403	1.000													
Ba	0.708	0.155	0.582	0.809	0.999	0.170	0.297	0.330	0.397	0.670	0.186	1.000												
Hf	0.740	0.314	0.911	0.298	0.385	0.833	-0.130	0.975	0.901	0.484	0.755	0.383	1.000											
Ta	0.721	0.364	0.926	0.280	0.400	0.812	-0.131	0.955	0.942	0.478	0.719	0.397	0.981	1.000										
Pb	0.709	0.415	0.432	0.732	0.563	0.224	0.256	0.414	0.541	0.753	0.154	0.577	0.418	0.429	1.000									
Bi	0.480	0.243	0.112	0.580	0.206	0.171	0.098	0.188	0.199	0.543	0.320	0.209	0.139	0.130	0.553	1.000								
Th	0.752	0.315	0.914	0.343	0.435	0.768	-0.129	0.945	0.929	0.501	0.669	0.435	0.982	0.991	0.487	0.137	1.000							
U	0.272	0.762	0.195	0.006	0.181	0.325	0.155	0.209	0.317	0.363	0.263	0.187	0.115	0.162	0.315	0.102	0.129	1.000						
Cr	0.089	0.584	-0.116	0.143	0.174	0.033	0.472	-0.082	0.026	0.507	0.160	0.175	-0.130	-0.100	0.187	0.251	-0.130	0.469	1.000					
Mn	0.696	0.029	0.403	0.802	0.573	0.020	0.020	0.267	0.339	0.654	-0.076	0.593	0.313	0.284	0.834	0.402	0.371	0.050	-0.130	1.000				
Ni	0.910	0.243	0.628	0.892	0.786	0.269	0.225	0.498	0.553	0.866	0.268	0.798	0.532	0.512	0.857	0.538	0.569	0.161	0.130	0.873	1.000			
Cu	0.702	0.418	0.282	0.794	0.653	0.092	0.435	0.189	0.278	0.890	0.213	0.664	0.178	0.169	0.722	0.717	0.199	0.357	0.578	0.609	0.817	1.000		
Zn	0.900	0.215	0.747	0.834	0.774	0.418	0.126	0.649	0.669	0.820	0.383	0.784	0.703	0.674	0.811	0.417	0.731	0.091	0.027	0.823	0.952	0.677	1.000	
V	0.058	0.439	-0.072	-0.020	0.134	0.208	0.372	0.087	0.016	0.203	0.370	0.823	-0.020	-0.030	-0.050	0.265	-0.080	0.513	0.667	-0.340	-0.040	0.371	-0.060	1.000

被氧化为 Ce⁴⁺ 而与其他稀土元素分离, 因此造成了 Ce 的异常。现代海底热水沉积成矿作用的 REE 研究表明, 热水沉积物中通常具有 Ce 的负异常、或正或负的 Eu 异常以及 Yb 的负异常。在东太平洋洋脊(EPR)和中大西洋洋脊(MAR)的热水活动区都未发现喷流流体显示有明显的 Ce 异常, Klinkhammer 等^[24]发现热水沉积物中 Ce 的负异常与海水相似, 这被归因于喷流热水溶液与正常海水的混合。Eu 在热水流体中一般都具有正异常, 但在热水沉积物中则不一定。拥有 Eu 正异常的热 水沉积物被认为形成于较高的温度, 反映了热水流体的特征^[21]。

本矿床含矿建造中各类岩石的 $w(\text{REE})$ 总量最低 41.918×10^{-6} , 最高达 560.722×10^{-6} 。总体上看, 该含钒建造可划分出 3 个样品类型。

容矿岩石(硅质岩夹泥岩)类样品总共有 12 个(图 5a、b), 是硅质岩和泥岩的混合样, 其中 5 个采自 I 号矿体, 7 个采自 II 号矿体。其 $w(\text{REE})$ 总量

高于硅质岩, 为 $(200.117 \sim 560.722) \times 10^{-6}$, 有 1 个样品的 $w(\text{REE})$ 总量较低, 为 77.882×10^{-6} (06QJ4658)。 $w(\text{LREE})/w(\text{HREE})$ 比值为 $1.00 \sim 3.06$, $w(\text{La})_{\text{N}}/w(\text{Yb})_{\text{N}}$ 为 $2.55 \sim 8.57$, 表现为 LREE 轻微富集型。图 4a、b 是采用球粒陨石标准化后容矿岩石 REE 的 Coryell 图解, 所有样品的 REE 球粒陨石标准化分布模式均为一向右倾斜的图形, 表现出明显的 Eu 正异常 ($\delta_{\text{Eu}} = 1.08 \sim 8.65$), 而且除 06QG4695 外均表现出中等的 Ce 负异常 ($\delta_{\text{Ce}} = 0.39 \sim 0.80$)。这些与一些热水沉积物的模式都有相似之处, 反映了热水流体的特性。

硅质岩的 2 个样品(06QJ4687 和 07QJ84)分别采自 2 个矿体, $w(\text{REE})$ 总量最低, 分别为 41.918×10^{-6} 、 59.773×10^{-6} ; $w(\text{LREE})/w(\text{HREE})$ 分别为 2.50 、 3.06 , $w(\text{La})_{\text{N}}/w(\text{Yb})_{\text{N}}$ 分别为 6.87 、 8.57 , 表现为比前一类样品更强烈的 LREE 富集型。图 5c 为硅质岩的 REE 球粒陨石标准化分布模式, 所有样品的 REE 球粒陨石标准化

表 5 稀土元素分析结果

Tab. 5 Analysis Result of REE

Tab. 5 Analysis Result of REE																			$w_B/10^{-9}$			
样品编号	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	LREE	HREE	Σ总量	LREE/HREE	σEu	σCe	La _N / Y _N
06QJ4689	39.700	38.720	9.326	43.120	9.923	7.929	14.740	2.364	15.750	3.808	12.040	1.677	10.510	1.581	139.700	148.720	202.170	350.890	0.736	2.002	0.469	2.547
06QJ4675	45.620	55.030	9.549	38.990	6.741	10.140	8.625	1.110	6.847	1.628	5.297	0.720	4.506	0.671	59.140	166.070	88.544	254.610	1.876	4.065	0.604	6.826
06QJ4695	59.140	190.200	13.890	59.590	12.760	35.710	24.110	2.062	11.080	2.278	6.453	0.823	5.059	0.735	73.330	371.290	125.930	497.220	2.948	6.130	1.546	7.881
06QJ4697	21.560	21.170	4.613	20.920	4.930	22.770	12.010	1.009	6.517	1.617	4.948	0.644	3.750	0.589	73.070	95.963	104.150	200.120	0.921	8.647	0.488	3.876
06QJ4538	43.270	34.900	9.660	47.340	10.950	4.773	16.640	2.517	16.690	4.045	12.680	1.745	11.010	1.655	145.900	150.890	212.880	363.780	0.709	1.079	0.395	2.650
06QJ06	43.480	67.200	9.813	41.170	8.403	9.635	12.980	1.562	9.586	2.156	6.650	0.906	5.857	0.874	74.000	179.700	114.570	294.270	1.569	2.813	0.754	5.005
06QJ4658	11.920	18.640	2.731	11.260	2.234	2.906	4.069	0.399	2.401	0.519	1.536	0.204	1.266	0.177	17.570	49.691	28.141	77.832	1.766	2.911	0.758	6.348
06QJ979	35.880	58.040	7.795	32.440	6.736	9.349	11.280	1.155	6.835	1.495	4.648	0.612	3.930	0.576	51.020	150.240	81.551	231.790	1.842	3.258	0.800	6.155
06QJ982	68.280	62.770	15.040	70.550	15.670	9.326	23.690	3.731	24.870	6.024	18.750	2.498	15.570	2.353	221.600	241.640	319.090	560.720	0.757	1.477	0.452	2.957
06QJ4687	6.464	14.370	1.381	5.533	1.088	1.091	2.456	0.172	0.954	0.203	0.646	0.084	0.634	0.090	6.752	29.927	11.991	41.918	2.496	1.971	1.106	6.874
06QJ4646	59.990	73.290	14.450	64.080	13.470	6.731	18.140	2.769	17.380	3.967	12.250	1.715	11.270	1.717	122.900	232.010	192.110	424.120	1.208	1.317	0.582	3.589
05QJ3989	35.990	57.010	7.010	28.060	5.224	12.390	7.509	0.838	4.917	1.105	3.319	0.443	2.836	0.410	41.180	145.680	62.577	208.260	2.328	6.044	0.813	8.556
06QJ2852	9.838	12.420	2.712	13.660	3.537	3.086	5.402	0.729	4.300	0.975	2.800	0.350	2.202	0.314	32.440	45.253	49.712	94.965	0.910	2.153	0.570	3.012
06QJ2854	27.040	28.310	5.895	27.320	6.191	10.530	9.288	1.273	8.206	1.993	6.305	0.854	5.426	0.799	73.150	105.290	107.290	212.580	0.981	4.238	0.517	3.360
07QJ86	45.340	64.090	10.110	48.290	10.010	23.710	20.030	2.532	17.180	4.327	13.180	1.670	9.898	1.524	208.700	201.550	279.040	480.590	0.722	5.014	0.692	3.088
07QJ84	9.543	21.430	2.115	8.531	1.636	1.812	2.995	0.257	1.352	0.273	0.823	0.111	0.751	0.116	8.028	45.067	14.706	59.773	3.065	2.471	1.102	8.567
06QJ10	48.000	76.160	10.710	44.330	9.037	8.931	14.400	2.054	13.540	3.401	10.890	1.500	9.312	1.439	135.300	197.170	191.840	389.000	1.028	2.384	0.777	3.475

注：国土资源部成矿作用及其动力学开放研究实验室采用电感耦合等离子体质谱仪测试；硅质岩样品：06QJ4687、07QJ84；泥岩样品：06QJ4675、06QJ06、05QJ3989；其余为硅质岩夹泥岩样品：06QJ4687、06QJ4675、06QJ06、06QJ4689、06QJ4538、06QJ4658、06QJ4646 采自南矿带，其余采自北矿带

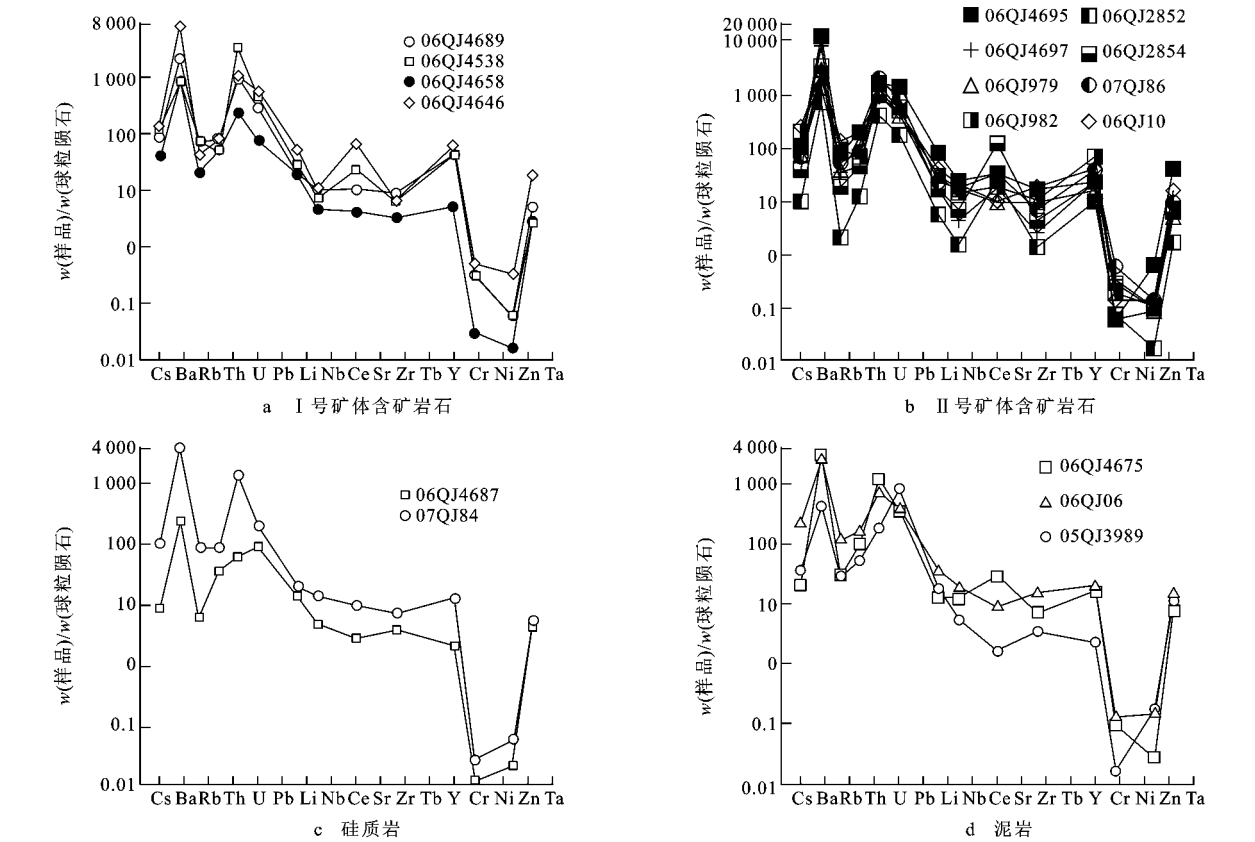


图 4 湘河地区钒矿床中含矿建造微量元素蛛网

Fig. 4 Thompson Spidergram of Ores and Rocks in Xianghe Vanadium Deposit

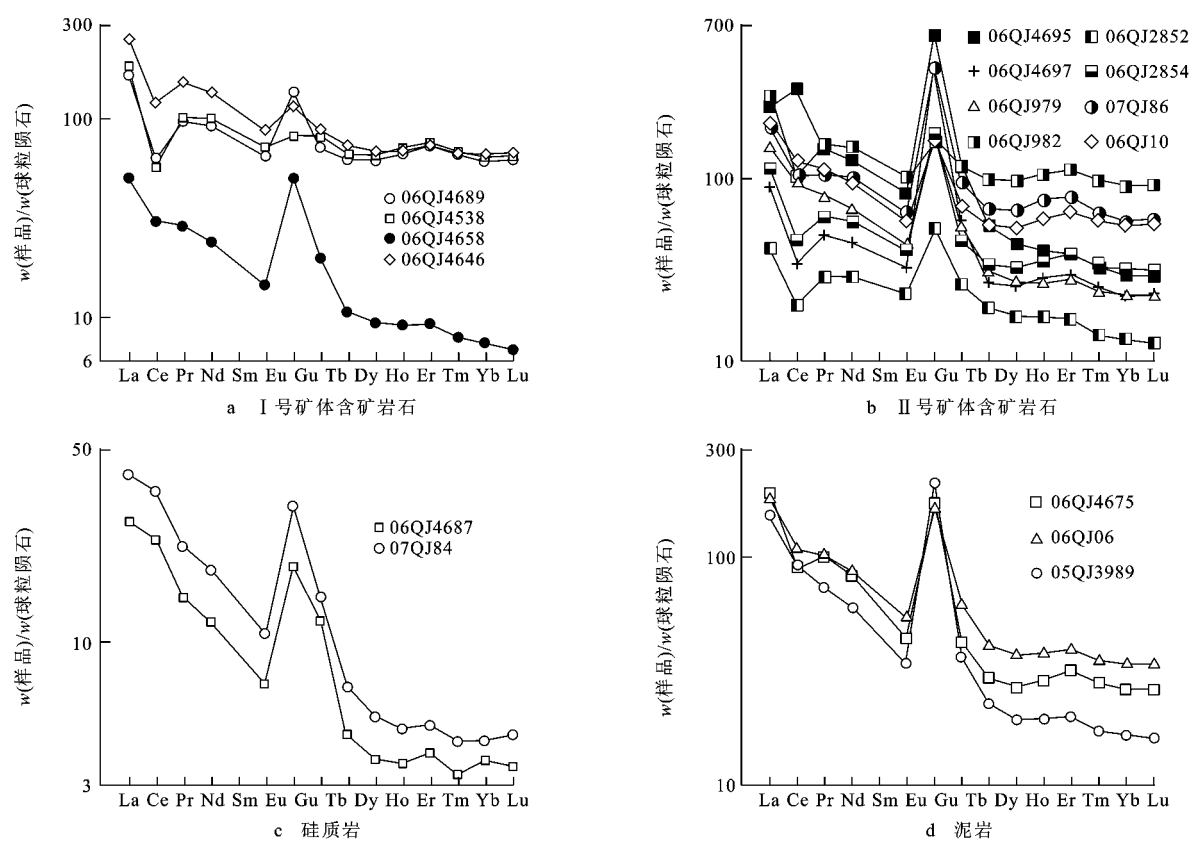


图5 湘河地区钒矿床中含矿建造的REE球粒陨石标准化分布模式

Fig. 5 Chondrite-normalized REE Patterns of Ores and Rocks in Xianghe Vanadium Deposit

模式均为一LREE与HREE分馏较前一类样品更为强烈的向右倾斜的图形,并有微弱的Ce正异常(Ce 为1.10)和明显的Eu正异常(Eu 为1.97、2.47)。这些说明该类岩石形成于异常的高温还原性沉积环境中。对于EPR和MAR热水活动区的研究表明,喷流流体相对海水而言富集REE,且更为富集LREE,在MAR,喷流流体相对于海水分别富集了50~100倍的LREE和5~30倍的HREE。硅质岩中LREE与HREE的强烈分馏,反映了热水流体的特性^[25]。

泥岩总共测试了3个样品,其中一个采自I号矿体,2个采自II号矿体。其 $w(\text{REE})$ 总量高于硅质岩为 $(200\sim300)\times10^{-6}$ 。 $w(\text{LREE})/w(\text{HREE})$ 为1.57~2.33, $w(\text{La})_{\text{N}}/w(\text{Yb})_{\text{N}}$ 为5.00~8.56,表现为较第一类样品更强的LREE富集型。图5d为泥岩的REE球粒陨石标准化分布模式,图中所有样品的REE球粒陨石标准化模式均为LREE与HREE分馏较第一类样品更为强烈的向右倾斜的图形,并有微弱的Ce负异常(Ce 为0.60~0.81)、明显的Eu正异常(Eu 为2.81~6.04)和极微弱的

Er正异常。这些同样说明该类岩石形成于异常的高温还原性沉积环境中。与容矿岩石相似,该类型同样反映了热水流体的特征。

3 矿床成因探讨

南秦岭寒武系普遍含硅质沉积,碳质含量高,属V的高背景层位。南部见有火山沉积夹层^[26],具有过渡沉积类型特征,高钒、磷层多与之有关,反映出南秦岭下古生界沉积盆地内钒矿产的形成与地壳内部岩浆演化到一定程度有关,含矿的碳硅质泥岩夹有不稳定的层状重晶石,矿石矿物成分中的硅质矿物以隐晶质石英和玉髓为主,具喷流热水沉积岩石组合特点。矿石除 V_2O_5 以外,伴有Ti、Ba、Mn、P等,显示出喷流热水沉积矿床的成矿物质复杂和深源、多源的特点。岩石化学及微量元素地球化学特征说明,V在沉积成矿时处于一个与内生作用及其产物密切相关的非正常沉积环境——海底热水(喷流)沉积成矿作用所代表的环境。稀土元素球粒陨石标准化模式具有或正或负的Ce异常和明显的Eu正异常、向右倾的图形,也说明该区钒矿床具有海底

热水流体的特征。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^[27-31]。

这套沉积在漫川—湘河一线沉积层厚度有限,属南秦岭地层格架中饥饿段,陆缘碎屑供给不足。可以认为,原始沉积盆地形成于被动大陆边缘,是一种强还原、滞流特征的沉积环境;在裂陷作用下形成次级同生盆地和热液通道;深部热水流体携带大量成矿物质通过该通道到达海底,与海水混合;盆地内硅质、碳质及钒等物质相对占一定优势,造成了硅质岩、泥质连同吸附的钒等矿质的分层沉积;大量成矿物质富集于硅质沉积之上含结核泥质沉积层内而成矿。

4 结语

(1)湘河地区钒矿产于下寒武统水沟口组硅质岩夹泥岩中。

(2)含矿岩系形成于缺少陆源粗碎屑、非补偿性、富含微生物强还原、滞流特征的沉积环境。

(3)该矿床的成矿特征及地球化学特征说明其为海底热水(喷流)沉积矿床。

参考文献:

[1] 龙洪波,龙家灿,钟永蓉,等.樟村—郑坊黑色岩系钒矿床中钼冰长石岩的发现:热水沉积成因的证据[J].科学通报,1994,39(7):636-638.

[2] 任涛,樊忠平,原莲肖,等.南秦岭东段早寒武世黑色岩系金钒成矿特征与找矿方向:以夏家店矿床为例[J].西北地质,2007,40(2):85-94.

[3] 刘英俊,曹励明,李兆麟,等.元素地球化学[M].北京:科学出版社,1984.

[4] 范德廉,张涛,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.

[5] 顾雪祥,Schulz O,Vavtar F,等.湖南沃溪钨-铋-金矿床的矿石组构学特征及其成因意义[J].矿床地质,2003,22(2):107-120.

[6] 祁思敬,李英.南秦岭晚古生代海底喷气—沉积成矿系统[J].地学前缘,1999,16(1):171-179.

[7] 张卫敏,胡近平.陕西山阳中村钒矿地质特征及富集规律[J].西北地质,2007,40(2):95-102.

[8] 闫卫军,王仕进.陕西镇巴钒矿地质特征及成因分析[J].西部探矿工程,2008,20(11):131-132.

[9] 张国伟,孟庆任,于在平,等.秦岭造山带的造山过程及其动力学特征[J].中国科学 D 辑:地球科学,1996,26(3):193-200.

[10] 姚书振,丁振举,周宗桂,等.秦岭造山带金属成矿系统[J].地球科学——中国地质大学学报,2002,27(5):599-604.

[11] 唐红松,徐文杰,谢世业,等.我国下寒武统黑色岩系的矿产类型[J].矿产与地质,2005,19(4):341-344.

[12] 张本仁,陈德兴.陕西柞水—山阳成矿带区域地球化学[M].武汉:中国地质大学出版社,1989.

[13] 张国伟,董云鹏,姚安平.造山带与造山作用及其研究的新起点[J].西北地质,2001,34(1):1-9.

[14] 周鼎武,张成立,韩松,等.东秦岭早古生代两条不同构造—岩浆杂岩带的形成构造环境[J].岩石学报,1995,11(2):115-126.

[15] 任涛.陕西山阳夏家店金(钒)矿床地质特征及找矿前景分析[J].西北金属矿产地质,2001(26/27):82-85.

[16] 翟裕生.论成矿系统[J].地学前缘,1999,6(1):13-27.

[17] 朱华平,叶磊,甘宝新,等.山柞镇旬地区盆地体制与金属成矿关系[J].西北地质,2003,36(1):52-58.

[18] 姚书振,周宗桂,吕新彪,等.秦岭成矿带特征和找矿方向[J].西北地质,2006,39(2):156-178.

[19] 张爱云,伍大茂,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.

[20] Rona P A, Scott S D. A Special Issue on Sea-floor Hydrothermal Mineralization; New Perspectives; Preface[J]. Economic Geology, 1993, 88(8): 1935-1976.

[21] Hekinian R, Hoffert M, Larque P, et al. Hydrothermal Fe and Si Oxyhydroxide Deposits from South Pacific Intraplate Volcanoes and East Pacific Rise Axial and Off-axial Regions [J]. Economic Geology, 1993, 88(8): 2099-2121.

[22] Jewell P W. Paleoredox Conditions and the Origin of Bedded Barites Along the Late Devonian North American Continental Margin[J]. The Journal of Geology, 1994, 102: 151-164.

[23] Sun S S, McDonough W F. Chemical and Isotopic Systematics of Oceanic Basalts: Implications for Mantle Composition and Processes[J]. Geological Society, London, Special Publication, 1989, 42: 313-345.

[24] Klinkhammer G, Elderfield H, Hudson A. Rare Earth Elements in Seawater Near Hydrothermal Vents[J]. Nature, 1983, 305: 185-188.

[25] 闫升好,余金杰,赵以辛,等.藏北美多铋矿床容矿硅质岩的地质地球化学特征及成因[J].矿床地质,2003,22(2):149-157.

[26] 夏林圻,夏祖春,徐学义.南秦岭中—晚元古代火山岩性质与前寒武纪大陆裂解[J].中国科学 D 辑:地球科学,1996,26(3):237-243.

[27] 刘玉红,邓鑫楠,吴湘滨.贵州铜仁地区钒矿资源开发利用问题及对策[J].西部探矿工程,2008,20(11):131-132.

[28] 陈建华,彭家强,温官国.贵州松桃下寒武统九门冲组钼钒矿的赋存状态初步研究[J].贵州地质,2007,24(3):185-187.

[29] 张应文,杭家华.贵州沉积型钼钒矿成矿地质特征及找矿方向[J].矿产与地质,2008,22(2):116-120.

[30] 杨宗文.黔东“黑层”钒矿基本特征及成因初探——以贵州镇远县江古钒矿为例[J].矿产与地质,2008,25(1):31-34.

[31] 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.