

贵州沉积层控矿床研究新进展 (V)

贵州寒武系底部黑色岩系 热水沉积成矿过程与 热水沉积矿床研究

The Mineralization Processes of Hydrothermal
Sedimentary Deposits in Basal Cambrian Black
Shales from Guizhou Province, China

魏怀瑞 杨瑞东 高军波◎著



贵州科技出版社

前 言

贵州是我国早寒武世黑色岩系成矿最典型地区之一,其成矿规模大,矿床类型多,有重晶石矿、钼镍矿、钒矿等,矿床中伴生(富集)Cu、Pb、Zn、Sb、Cd、Se、Te、Sr、Au、As、Ir、Ru、Pt、Pd、U等多种有色金属元素、贵金属元素、放射性元素和稀土元素。寒武系底部产出小壳、海绵骨针等早期后生生物。因此,它在成矿过程、生命演化等方面具有重要的研究意义,前人对此也做出了卓有成效的研究成果。然而,贵州寒武系底部黑色岩系型矿床还有许多科学问题未得到很好的解决:一方面华南早寒武世地层划分还未完全统一,寒武系底部黑色岩系中Ni-Mo-PGE多金属层、钒多金属层、重晶石矿层之间的成矿特征、成矿时空对比研究相对较弱,缺乏面上对比;另一方面前人对各矿点成矿物质来源与成矿模式做了大量工作,但都尚缺乏直接可靠证据,需要进一步发现新的证据来完善寒武系底部黑色岩系成矿模式。为了深入认识贵州各相带成矿特征,揭示贵州寒武系底部黑色岩系型矿床的成矿规律和控制因素,本书选取了黔西北纳雍唐家坝镍钼矿、黔北遵义松林镍钼矿、黔中福泉小坝镍钼矿化点、黔东南岑巩注溪钒矿、黔东南天柱大河边重晶石矿等典型矿床为研究对象,进行了系统的沉积地质学和地球化学研究,取得了以下几个方面的成绩。

1. 贵州Ni-Mo-V-BaSO₄富集层均在早寒武世早期。以寒武系底部“成磷作用”开始为底界,各矿床按照时间先后可分为四个成矿期次,按成矿先后分别为:成磷期、早期钒矿成矿期、中期重晶石成矿期和晚期镍钼成矿期,并根据前人研究成果和本文分析,讨论了四个成矿期次成矿过程与成矿模式。

2. 通过野外观察、总结,发现Ni-Mo-V-BaSO₄富集层发育四类沉积构造:类喷溢和喷流过程形成的沉积构造,气、水、热液作用形成的沉积构造,胶体及生物化学沉积构造,准同生变形构造等沉积构造特征。此类沉积构造在非矿层层位不发育,因此其不仅作为热水沉积的构造特征,还可作为野外找矿的新标志。

3. 通过岩矿鉴定和电子探针分析,开展了多金属矿层和重晶石矿层的矿物组合和成矿元素赋存状态研究,发现镍钼矿层主要组分有黄铁矿、闪锌矿、石英、碳(氟)磷灰石、含钒伊利石、碳酸盐矿物、重晶石等和硅质、炭质基质。镍的元素赋存形式有方硫镍矿、铁辉砷镍矿、辉砷镍矿、针镍矿和紫硫镍矿,钼的赋存形式为“碳硫钼矿”。钒矿主要由层状、草莓状黄铁矿、闪锌矿、石英、碳(氟)磷灰石、含钒伊利石、碳酸盐矿物、重晶石等和硅质、炭质基质组成。重晶石矿层主要由重晶石、石英、黄铁矿、黄铜矿、冰长石、水白云母(伊利石)、菱铁矿组成。多金属矿层和重晶石矿层中闪锌矿、重晶石、石英、冰长石、菱铁矿等典型热水沉积矿物的大量存在表明寒武系底部黑色岩系型矿床为热水沉积成因。

4. 通过对贵州不同相带各个矿点地球化学分析发现:

(1) 贵州寒武系底部黑色岩系型矿床稀土元素含量在 Ni - Mo 富集层最高, 其次为 V 富集层, 重晶石富集层最低。其配分模式为: 右倾的 L 形, 轻稀土明显富集, 重稀土段趋于平缓, δCe 显示负异常, δEu 显示负异常。而天柱重晶石矿显示 δEu 强烈正异常, 可能是由 Ba 的高含量或沉积成矿过程中较高温度强还原性热液加入造成。遵义松林镍钼矿层显示 δEu 微弱正异常, 可能是由沉积成矿过程中较高温度强还原性热液加入造成的。

(2) 微量元素显示一套双峰式元素组合, 如基性元素组合 Fe、Ni、Cu、Cr 等, 酸性元素组合 Mo、Pb、Zn、W、Sn、REE、U 等, 这些元素在矿层集中, 说明含矿岩系具有热水沉积特征和深源物质的加入有关; 且 Ni、Mo、V、Ba 并非具有很强的成矿分异性, 而形成镍钼成矿带、钒成矿带、重晶石成矿带, 而是两种或多种元素共生, 甚至共同达到或超过工业品位。因此, 岩相古地理可能并非是矿体富集的主要控制因素。

(3) “多金属层”硫同位素 $\delta^{34}\text{S}$ 值低, 为负值, 硫同位素在平面上显示西部高东部低。负的 $\delta^{34}\text{S}$ 值主要保留了热液流体硫同位素和生物作用特征, 古地理上东部深水区, 硫酸盐还原细菌的作用使沉淀硫化物(黄铁矿) ^{34}S 更加富集, 显示出较高的硫同位素 $\delta^{34}\text{S}$ 值。

5. 发现黑色岩系中碳酸盐岩, 对其开展了系统同位素测试分析, 发现贵州寒武系底部碳酸盐岩具有低的碳同位素值, 其特征与现代海底热液碳同位素值相同, 显示了海底热水喷流沉积碳酸盐岩特征。

6. 纳雍唐家坝矿区首次发现镍钼矿层下部发育一层似层状粗晶灰岩和含矿粗晶灰岩, 矿层、粗晶灰岩、含矿粗晶灰岩以及矿层顶底板微量元素蛛网图上表现出协同变化特征, 显示出较好的同源性。粗晶灰岩碳氧同位素特征显示其与现代海底黑烟囱碳氧同位素特征相似, 粗晶灰岩中碳的来源可能包含深部无机碳, 因此, 镍钼矿层成矿流体来源可能有深部物质加入, 这可能是贵州寒武系底部黑色岩系型矿床热水沉积成因的又一新证据。

在项目研究及本书编写过程中, 得到了中国科学院地球化学研究所王中刚研究员、胡瑞忠研究员、陈敬安研究员, 贵州大学矿业学院张杰教授, 贵州理工学院聂爱国教授的指导和帮助; 贵州理工学院刘坤博士, 贵州省地质矿产局鲍森高级工程师, 贵州省有色金属和核工业地质勘查局地质矿产勘察院刘玲博士, 南京地质矿产研究所张晓东博士, 贵州大学陈吉艳博士、程伟博士等在样品采集和野外调研中提供了帮助; 贵州大学喀斯特环境与地质灾害防治教育部重点实验室万梦、苗宝参与了书稿校正等工作, 在此一并表示衷心感谢!

感谢教育部高等学校博士学科点专项科研基金、教育部“211”重点学科建设经费(20105201110002)、贵州省优秀科技教育人才省长专项基金[黔省专合字(2009)105号]、贵州大学矿床学博士点建设基金项目“贵州沉积矿床成因研究”和贵州大学学科建设基金的联合资助。

由于作者水平有限, 书中难免出现错误和不足, 望同行不吝赐教。

魏怀瑞

2016年10月于贵州大学

目 录

第一章 概 述	(1)
1 华南寒武系底部黑色岩系研究进展	(4)
1.1 发现了一系列具有重大价值的矿产资源	(4)
1.2 成矿物质来源与矿床成矿模式	(4)
1.3 成矿年龄及含矿层位	(7)
1.4 元素赋存状态	(7)
2 华南地区寒武系底部黑色岩系多金属成矿作用尚需解决的难题	(8)
3 研究内容及技术路线	(8)
第二章 区域地质与矿床地质特征	(10)
1 区域地质概况	(10)
1.1 区域地质发展史	(10)
1.2 同生断裂及其特征	(12)
2 研究区地质	(12)
2.1 纳雍唐家坝矿镍钼矿区地质特征	(12)
2.2 遵义松林镍钼矿区地质特征	(14)
2.3 福泉英坪镍钼矿区地质特征	(17)
2.4 岑巩注溪钒矿区地质特征	(19)
2.5 天柱重晶石矿区地质特征	(21)
3 讨 论	(23)
3.1 贵州“前三叶虫统”地层划分	(23)
3.2 贵州寒武系底部黑色岩系多金属层划分和对比	(26)
第三章 寒武系底部含矿岩系沉积构造与矿物学特征	(30)
1 黑色岩系型矿床沉积构造特征	(30)
1.1 镍钼矿床沉积构造特征	(30)
1.2 注溪钒矿沉积构造特征	(32)
1.3 重晶石矿沉积构造特征	(32)

2	黑色岩系型矿物学特征及矿床岩石类型	(34)
2.1	镍钼矿层矿物学特征及其赋存状态	(34)
2.2	钒矿层矿物学特征及其赋存状态	(41)
2.3	重晶石矿层矿物学特征及其赋存状态	(42)
2.4	含矿岩系岩石类型及组合	(45)
3	小 结	(46)
第四章	寒武系底部含矿岩系碳、氧同位素地球化学特征	(48)
1	纳雍唐家坝镍钼矿碳、氧同位素特征	(49)
1.1	测试方法	(49)
1.2	测试结果	(49)
1.3	讨 论	(50)
2	遵义松林镍钼矿碳、氧同位素特征	(52)
2.1	测试方法	(52)
2.2	测试结果	(53)
2.3	讨 论	(54)
3	注溪钒矿碳、氧同位素特征	(55)
3.1	测试方法	(55)
3.2	测试结果	(56)
3.3	讨 论	(58)
4	小 结	(59)
第五章	寒武系底部含矿岩系硫同位素地球化学特征	(60)
1	样品采集	(60)
2	测试方法	(60)
3	测试结果	(61)
4	讨 论	(63)
第六章	寒武系底部含矿岩系岩石地球化学特征	(66)
1	微量元素地球化学特征	(66)
1.1	分析测试方法	(66)
1.2	纳雍唐家坝镍钼矿微量元素地球化学特征	(66)
1.3	遵义松林镍钼矿微量元素地球化学特征	(70)
1.4	福泉英坪镍钼矿微量元素地球化学特征	(74)
1.5	岑巩注溪钒矿微量元素地球化学特征	(77)
1.6	天柱重晶石矿微量元素地球化学特征	(80)

1.7 小 结	(103)
2 稀土元素地球化学特征	(104)
2.1 REE 组成特征	(104)
2.2 Ce 异常	(109)
2.3 Eu 异常	(110)
2.4 La_N/Ce_N 值	(111)
2.5 $w(REE) - w(La)_N/w(Yb)_N$	(112)
2.6 小 结	(113)
第七章 成矿因素及控矿机理	(114)
1 成矿环境	(114)
2 成矿流体的物质来源	(115)
3 成矿元素富集	(117)
3.1 岩相的控制	(117)
3.2 生物对成矿元素的富集	(118)
3.3 元素的富集	(119)
4 沉积成矿过程与成矿模式	(119)
4.1 成磷期	(119)
4.2 早加里东期	(121)
第八章 结 论	(122)
参考文献	(124)
图版及图版说明	(137)

第一章 概述

我国南方早寒武世黑色岩系分布广泛,贵州是其发育典型地区之一(图1-1),该黑色岩系以顺层整合产出的镍钼钒矿为显著特点,矿床中伴生(富集)Cu、Pb、Zn、Sb、Cd、Se、Te、Sr、Au、As、Ir、Ru、Pt、Pd、U等多种有色金属元素、贵金属元素、放射性元素和稀土元素。在该地区已发现寒武系底部黑色岩系型矿床均呈条带状分布,分布范围广,规模大,经济价值高,将成为本地区矿业经济发展后续支柱性矿产资源。

在国际上也发现了类似的大量大型、超大型矿床。例如:在芬兰东部地区,元古代黑色岩系中发现储量达3亿t的超大型镍铜锌矿床(Loukola et al., 1991)。澳大利亚格魯特岛超大型锰矿床(1.5亿t)属森诺曼阶,是继沥青质富金属黑色页岩之后形成的(Frakes et al., 1984),可能与中白垩世的大洋缺氧事件相呼应(Fan et al., 1992)。另外,在加拿大、美国、波兰、德国等也有大量黑色岩系型矿床的报道。

黑色岩系的成矿性与含矿性研究一直为国内外学者所关注,众多金属矿、非金属矿及超大型矿床的形成与黑色岩系有关。随着找矿技术的发展和测试水平的不断进步,地质工作者针对不同时代、不同层位、不同地区的黑色岩系开展了多方面的地质研究工作,涉及能源(油气)、放射性资源(铀)、众多的金属非金属和贵金属矿床,以及稀有稀土矿床等。其研究领域包括沉积学、古生态学、岩石地球化学、元素地球化学、矿床地球化学、有机地球化学、成矿学和矿床学等(Szabo et al., 1980; Frakes et al., 1984; Coveney and Chen, 1991; Loukola et al., 1991; Jenkyns et al., 1991; Fan et al., 1992; Murowchick et al., 1994; Pasava et al., 1993; Lott et al., 1999; Kao et al., 2001; Steinter et al., 2001; Lehmann et al., 2007; Xu et al., 2012)。20世纪80年代中后期,国际地质科学联合会先后兴起了一批国际地质对比计划(IGCP),如于1987年1月启动的“黑色页岩成矿(metallogeny of black shales)项目(IGCP254)等,使世界范围内对黑色岩系的成矿性、含矿性研究进一步系统化和深入研究。

国内学者就黑色岩系的含矿性、成矿性调查研究,始于20世纪50年代,即有范德廉教授参与的于1958年对湘潭锰矿床的调查,而针对下寒武统黑色岩系中镍、钼、钒多元素成矿控矿工作始于20世纪60年代中后期,80年代后达到高潮,90年代后形成了大量研究成果。到21世纪初,上扬子地区寒武系底部黑色岩系多金属成矿的研究成为研究的热点,取得了大量的研究成果(范德廉等,1973,1987;卢衍豪,1979; Fan et al., 1984;王砚耕等,1984; Coveney et al., 1992;刘宝珺等,1993;李胜荣等,1995,2002;李任伟等,1999;吴

朝东等,1999a, 2001;彭军等, 1999;杨瑞东等, 1999, 2003;雷加锦, 2000;Mao et al., 2002;黄怀勇等,2002;冯增昭等, 2002;罗泰义等, 2003;王敏等,2007;温汉捷,2010;冯彩霞,2011;Wei et al., 2012;樊海峰等,2012)。

20世纪80年代以前,国内外学者所关注的寒武系黑色页岩主要是与油气等能源相关的黑色页岩,而与黑色岩系有关的金属矿床研究较少。80年代以后,国际地学界陆续开展对黑色岩系的铂族金属的研究工作,先后在中国、波兰、加拿大、美国、捷克、德国等国的黑色岩系中发现铂族元素矿化和镍、钼、钒多金属富集层,促进了全球性黑色岩系的研究工作。随着黑色岩系研究的不断深入,提出了一系列新认识和新发现:

(1)寒武系黑色岩系不是单一的黑色页岩,而是由硅质岩、磷块岩、碳酸盐岩、粉砂岩、页岩、重晶石岩和石煤等组成,其中有机质含量接近或大于1%,是在还原环境下形成的一套岩石。黑色岩系是黑色硅岩、碳酸盐岩和泥质岩的不同比例的岩类组合体系,不同岩类组合反映不同地质背景和沉积环境,并具有不同的元素组合和含矿性。有机质含量高,有机质在黑色岩系成矿元素聚散过程中的贡献引起重视(Coveney et al., 1989;叶连俊, 1998;温汉捷等,2000)。黑色岩系中黏土矿物对V、PGE元素的矿化作用也得到初步研究(Kucha, 1982;郑媛,2009)。

(2)黑色岩系的形成与早寒武世缺氧事件密切相关(肖加飞等,2006;陈兰等,2006),在还原环境中沉积成矿物质不断被厌氧生物、有机质吸附富集。范德廉等通过对百余个国内外典型矿床的调查研究与对比,确定25种元素的成矿与黑色岩系有密切的成因关系(Fan et al., 1984;范德廉等,2004)。同时,黑色岩系中富含大量有机质,是碳的重要储库,对全球的碳循环和生命演化产生了巨大的影响(Holser et al., 1988;李任伟等,1999)。

(3)随着Ir异常和多金属层微量元素异常特征地发现,前人认为除了缺氧事件外,寒武系底部可能还伴随着热水沉积事件和天体撞击事件。矿床的成因模式主要有热卤水+火山喷发物+地外物质模式(王敏等,2007)、海底热泉或其他陆源等未定模式(肖启云等,2006)、有机质+热卤水模式(周洁等,2009),以及海底热水成因多阶段模式(杨瑞东等,2005a)。

(4)黑色岩系是在地史转折期大面积缺氧环境下形成,决定了矿床的层控性。各地史时期的黑色岩系和与之相关矿床的基本特征具有相似性。下寒武统黑色岩系层位十分稳定,具有全球等时性。我国扬子地块和西北塔里木地块均有分布。南方下寒武统黑色岩系分布广泛,涉及云南、贵州、四川、湖南、湖北、广西、广东、江西、浙江、江苏、陕西等省(区)(图1-1)。这套下寒武统黑色岩系底部,以富含Ni-Mo-V-PGE,伴生Pb、Zn、Sb、U、Se等多金属元素而闻名,被称为“多金属富集层”。

随着贵州、湖南等地大量的寒武系底部黑色岩系中钼镍钒矿床的发现,其已经构成区域性的、稳定的、大型的沉积矿床,而贵州是该类矿床最典型、成矿作用最好的地区,目前发现的镍钼矿、钒矿、重晶石矿等各类矿床、矿点有100多个。因此,选取贵州寒武系底部黑色岩系作为研究对象,深入探讨寒武系底部的重晶石、钒、镍、钼多金属层之间成因关系,研究该期区域上成矿作用的分异性、成矿期次、控矿机理、成矿模式,对我国寒武系黑

成矿带,西部—北部钼镍矿成矿带。目前已经在贵州境内发现 100 多个矿床(点),为区域成矿规律、控制成矿机理研究提供了良好的研究条件;同时,为解决我国寒武系黑色岩系型多金属成矿作用与成矿预测问题、为黑色岩系成矿理论建立具有重要的理论意义,为区域找矿指明方向,对推动我国寒武系黑色岩系找矿具有重要的现实意义。现就此介绍如下。

1 华南寒武系底部黑色岩系研究进展

华南寒武系底部黑色岩系富集了 Ni、Mo、V、Ba、P、Se、Tl、U、Au、Ag、As、S、Cd、Cu、PGE、REE 等 30 多种元素,形成了多元素异常层。在这薄层内富集了众多元素已属罕见,而且该多元素富集层断断续续延伸约 1 600km 更令人惊异(图 1-1)。因此对该多元素富集层及黑色岩系的沉积学、矿床学及成矿特征的研究吸引了国内外地质学家的兴趣。

20 世纪 80 年代以后,国际地学界陆续开展对黑色岩系的多金属富集层的研究工作,先后在波兰、加拿大、美国、捷克、德国等国的黑色岩系中发现铂族元素矿化,促进了全球性黑色岩系的研究工作,尤其是我国早寒武世黑色岩系的研究取得了长足的发展。我国早寒武世黑色岩系不是单一的黑色页岩,而往往是黑色硅岩、碳酸盐岩和泥质岩的不同比例的岩类组合体系,不同岩类组合反映不同地质背景和沉积环境,并具有不同的元素组合和含矿性。主要岩石类型有硅质岩、磷块岩、碳酸盐岩、粉砂岩、页岩、重晶石岩和石煤等,其中有机质含量接近或大于 1%,在还原环境下形成的一套岩石(范德廉等,1987,2004)。经过前人研究形成了一批有价值的研究成果:

1.1 发现了一系列具有重大价值的矿产资源

我国华南下寒武统 Ni-Mo 多元素富集层主要分布在扬子地台,西起云南德泽,向东为贵州纳雍—织金—遵义—福泉,然后为湖南天门山—大浒,往东至江西杨林山—南山,最东至浙江江龙和江苏南京;V、Ba 的矿化范围和规模比 Ni-Mo 多元素富集层要大得多,富集成矿的 V 矿床主要有南秦岭山阳中村,贵州黔东南,湖南临湘,湖北杨家堡,江西杨林山—南山以及浙江石煤层中钒矿床;富集成矿的重晶石矿床分布在贵州天柱,湖南新晃、文县、板比。已具备工业开采价值的比如:我国江南石煤矿床(卢衍豪,1979),陕西茶店磷锰矿床(Liu,1996),湖南—贵州重晶石矿床(彭军等,1999),江西樟村—郑坊钒矿床(龙洪波等,1994),贵州—湖南镍钼(钒)矿床等大型、超大型矿床(范德廉,1981;曾明果,1998)。其中发现的部分矿种已达到大型或超大型矿床规模。

1.2 成矿物质来源与矿床成矿模式

1.2.1 天外来源与撞击事件同沉积成矿模式

Fan 等(1983,1984)根据矿床中 Ir 异常,提出 Ni、Co、PGE 可能为地外来源,Mo、Zn、Pb、Ba、V、Cd、Se、Te 等可能为海底热泉成因,即部分元素来自地外,部分元素来自海底热

泉,各种元素在海水中沉淀富集形成 Ni - Mo 多金属层。此后,部分学者认为 Ni - Mo 矿床并不存在特别的 Ir 异常(Coveney et al, 1991, 1992; 李胜荣等, 2000; 毛景文等 2001), 华南下寒武统黑色岩系中 Ir 含量平均值为 3.7ng/g(李胜荣等, 2000), 明显低于典型地外撞击有关的丹麦白垩系—古近系界线黏土层的 Ir 含量 $47 \pm 9\text{ng/g}$ (Ganapathy, 1980)。黄怀勇等(2002)根据黑色岩系中生物群特征的突变, 以及发现冲击角砾、微球粒撞击玻璃陨石, 特别是陨石碎屑残迹等现象认为在前寒武—寒武纪界线上曾经发生过地外撞击事件。

1.2.2 岩浆火山碎屑成矿模式

罗泰义等(2003)对遵义牛蹄塘组黑色岩系多元素富集层的微量元素和铂族元素进行测试, 分析结果显示, 矿层强烈富集了一套气相迁移元素(Mo - As - Se - Re - Tl), 富集了一套深源金属元素(Ni - Au - Ag - PGE - U), 提出其成矿演化模式为: 早期岩浆活动 + 热水沉积, 中期岩浆活动减弱, 表现为剥蚀沉积, 晚期火山爆发, 除大量射气元素富集外, 还带出大量深部成矿物质, 然后海底喷流机械成矿。周明忠等(2008)对遵义牛蹄塘组底部凝灰岩中的锆石斑晶进行了 SHRIMP U - Pb 测年, 发现凝灰岩的年龄为 $518 \pm 5\text{Ma}$, 新于矿石年龄(540Ma 左右), 提出了矿石中所测年龄并非成矿年龄, 而是矿物由火山喷出时的年龄, 也证实了火山喷发后沉积成矿模式。卓皆文等(2009)对铜仁坝黄长坪老堡组顶部硅质岩中凝灰岩夹层, 进行了 SHRIMP 锆石 U - Pb 年龄测定, 获得 $556 \pm 5\text{Ma}$ 沉积年龄, 他们认为老堡组顶部的凝灰岩沉积可能与扬子克拉通上的广泛火山事件对应, 且可能与约 550Ma 时 Rodinnia 超大陆最后裂解和 Iapetus 洋的形成有关。

1.2.3 海水成因模式

毛景文等(2002)测试了多金属层 $n(^{187}\text{Os})/n(^{188}\text{Os})$ 初始值 0.78 ± 0.19 接近现代海水值, Ni - Mo 矿层与上下岩层各元素相关性良好, 可能是同源, 来自海水的缓慢沉积。Lehmann 等(2007)和 Wille 等(2008)对多金属层 Mo 同位素特征进行了研究, 认为其与现代海水值基本一致, 因此推测 Mo 为海水沉积作用富集。蒋少涌等(2007, 2008)也对该层 Mo 同位素特征进行了研究, 他发现矿层中的 Mo 同位素值较为稳定, 而黑色岩系中 Mo 同位素值变化较大, 据此提出黑色岩系中 Mo 为海水及页岩岩屑中 Mo 混合而成, 矿层中的 Mo 则来源于热水。温汉捷等(2010)对贵州寒武系底部地层的 Mo 同位素特征进行了研究, 发现 Mo 同位素值为 $-0.3\text{‰} \sim -1.4\text{‰}$, 变化为 1.7‰ , 其分馏略小于现代海水与铁锰氢氧化物之间 Mo 同位素分馏, 这反映了寒武纪时期大气氧可能已基本达到现在的大气氧水平。结合前人研究成果, 可以发现各个阶段缺氧沉积物的 Mo 同位素最大值基本稳定在 1.1‰ , 反映了整个显生宙海水的 Mo 同位素值是基本一致的。

1.2.4 生物成因

在早期研究中, 许多学者认为正常海水沉积作用和生物有机质的富集作用共同导致了 Mo、Pb、Zn、B、W、Sn、REE(酸性元素组合), 以及 Fe、Ni、V、Cu、PGE(基性元素组合)的共生(范德廉等, 1973; 张爱云等, 1987; Murowchick et al., 1992)。Murowchick 等(1994)研究发现硫化物结核硫同位素值为 $-26\text{‰} \sim +22\text{‰}$, 提出由于微生物细菌对硫酸盐的还原作用导致形成的硫同位素值较小, 反映了生物有机质的成矿作用。Kao 等(2001)在研究中发现, MoSC 中存在一种圆形的结构, 并认为可能是生物细菌结构, 据此提出 MoSC 的形成与生物作用有关。还有些学者认为, 黑色岩系中含有大量有机质, 而有机质在沉积成矿

过程中,对成矿元素进行吸附,从而导致富集成矿(Coveney et al., 1989;胡凯等,1995;温汉捷等,2000;雷加锦等,2000;曾庆辉等,2006)。周洁等(2009)对 Ni - Mo 矿层进行电子探针分析时,发现疑似囊果细胞椭球体,在椭球体外围有 Mo 元素分布, Ni 元素分布于椭球体内部,反映了生物有机质在元素富集成矿过程中起着重要作用。

1.2.5 热水成因模式

许多学者通过微量、稀土元素地球化学组成特征研究,发现寒武系底部黑色岩系多金属层具有热水沉积特征,如 Coveney 等(1991, 1992)根据金属元素富集呈区域线性分布的特点,认为这些元素的富集是海底热泉携带的金属元素沿大断裂搬运沉积的结果。李胜荣等(1996)在黑色岩系多金属层相邻的燧石层中发现了 Eu 正异常和 Ce 负异常,认为这些燧石来源为海底热水作用。Steiner 等(2001)通过研究多金属层及其上下围岩发现 Eu 正异常,并认为 Eu 正异常是受热水作用导致。杨瑞东等(2005a)通过对比遵义黑色岩系生物化石与热泉生物发现遵义可能为热水喷发中心,其生物组合具有典型热水生物特征。他还通过对天柱早寒武世重晶石矿床研究,总结了寒武系底部热水沉积结构、构造特征(杨瑞东等,2007)。Jiang 等(2006)通过研究也发现,黑色岩系多金属层中存在 Eu 正异常,通过分析 Ce、Y、Y/Ho 特征,认为 Ni - Mo 多金属矿床元素具有海底热水喷流来源特征。还有部分学者通过对黑色岩系铂族元素分析,也发现其具有热水沉积特征(李胜荣等,2000;毛景文等,2001;Jiang et al., 2007)。樊海峰等(2012)对华南下寒武统 Ni - Mo - Se 多金属层 S - Se 同位素体系进行了研究,认为控制多金属层的富集主要为富含金属的热液流体参与在缺氧环境下自生沉积。

1.2.6 以热水成因为主导,多成因共同参与模式

Lott 等(1999)通过显微镜下观察发现生物及细菌类结构,进而推测有机质从海水中吸收部分元素,其与来自底部的热水相混合,最终形成 Ni - Mo 多金属层,他认为 V、Mo 来源于海水中藻类细菌的富集作用,贱金属(Cu、Pb、Zn、Ni 等)来自地壳热水对基底叠层石白云岩中金属的萃取,而贵金属(Au、Pd、Pt 等)则来自深部热水流体对前寒武纪基底及基性超基性岩石的萃取,因此, Ni - Mo 多金属矿层中元素是多来源的。张光第等(2002)镜下观测发现生物藻类体及沥青质,并在金属层中保存二硫镍矿和草莓状黄铁矿交代并填充胶体微化石的现象,以及藻类化石的参与,推测 Mo 来自生物富集作用,推测 Ni、PGE 源于循环流体对基底铁镁质基性超基性岩及其 PGE 矿床的交代淋溶。鲍正襄等(2002)对上扬子台区下寒武统黑色岩系中钒矿床进行地质特征和成矿规律研究,发现钒矿石主要由水云母(伊利石)和石英组成,含有机质及藻类化石,其成矿与生物作用有关,同时,钒矿层发育热水沉积硅质岩。钒矿成矿受地层、岩性、古构造和古地理条件控制,具有微生物成矿和海底热水成矿双重特征。Jiang 等(2006)主要利用微量、稀土元素对比研究,提出元素多种来源:高场强元素(Zr、Hf、Nb、Ta、Sc、Th)、稀土元素、Rb、Ga 等来源于陆源物质;而氧化还原元素(V、Ni、Mo、U、Mn)、基底元素(Cu、Zn、Pb)、Sr、Ba 等来源于海水与热水的混合。Orberger 等(2007)研究认为 Mo、Pd、Se、As、Sb 属于生物元素,易在生物体内富集,而 Fe、Ni、Se、Zn、Cu、Pb、Pt、Si 来自热水对底部基性—超基性岩的萃取, Ba、Ca、Mg、P 来自热水对灯影组白云岩的萃取,成矿时生物与热水共同作用的结果。

1.3 成矿年龄及含矿层位

寒武系底部多金属矿成矿年龄前人做了大量研究工作,随着测试手段的进步,报道了大量合理的年龄数据。Mao 等(2002)和 Jiang 等(2003)分别对黔北黄家湾黑色岩系 Ni-Mo-PGE 矿石进行了 Re-Os 同位素测年,分别获得了 $541.3 \pm 16\text{Ma}$ 和 $537 \pm 10\text{Ma}$ 的等时线年龄;周明忠等(2008)对镍钼矿层下部凝灰岩中的锆石斑晶进行了 SHRIMP U-Pb 测年,获得凝灰岩年龄为 $518 \pm 5\text{Ma}$,他们认为 Ni-Mo-PGE 矿层 Re-Os 等时线年龄并不能代表地层的年龄或成矿时代, 540Ma 左右的年龄反映了深部岩浆房的影响;Jiang 等(2009)对镍钼矿层下部火山灰中的锆石进行了 $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ 法定测年,得出结果为 $532.3 \pm 0.7\text{Ma}$;皮道会(2010)对镍钼矿层下部 4.7m 斑脱岩中的锆石进行了定年研究,得出锆石的 U-Pb 年龄为 $532.6 \pm 3.5\text{Ma}$,并推测镍钼矿层形成的年龄为 532Ma 。

1.4 元素赋存状态

1.4.1 Ni 的赋存状态

范德廉等(1973)利用 XRD、电子探针分析,发现 Ni 主要以二硫镍矿、辉镍矿、针镍矿和辉砷镍矿形式存在,并见少量紫硫镍矿、含镍黄铁矿,二硫镍矿与黄铁矿关系密切,常形成胶状集合体,为金属层的主要组成部分。潘家永等(2005)通过电子探针分析,发现 Ni 矿物总体赋存于 4 大类矿物组中:黄铁矿族(含胶状和重结晶型黄铁矿、硫铁镍矿及方硫镍矿,仅在胶状黄铁矿中发现 Ni)、硫钴矿族(含硫镍矿、紫硫镍矿)、针镍矿族(含针镍矿)、辉钴矿族(铁辉砷镍矿、辉砷镍矿)。畅斌等(2008)对遵义黄家湾牛蹄塘组镍钼富集层进行电子探针研究,发现镍主要赋存于黄铁矿、针镍矿、辉砷镍矿、铁辉砷镍矿、紫硫镍矿、赫硫镍矿中,镍钼硫化物多与黄铁矿、白铁矿交代共生,反映矿物经历了不同的成矿阶段。

1.4.2 Mo 的赋存状态

范德廉等(1973)对 Mo 的赋存状态进行研究发现,Mo 仅赋存于一种含 Mo 的硫化物中,电子探针分析结果显示 Mo:S 接近 1:2,并且两者含量总和为 50%~60%,因此可能存在第三种元素,结合 XRD 研究发现其为一种胶状物质,并非晶态物质“胶状硫钼矿”,它可能与极细的石墨混杂在一起(范德廉等,1973;陈南生等,1982)。Kao 等(2001)通过电子探针 EMPA 分析发现,MoSC 中 C 元素含量约为 36%,因此推测其化学式为 MoS_2C_8 ,进一步通过透射电子显微镜 TEM 观测发现其为一种层状结构,即由 MoS_2 与石墨层相互混层形成,并提出其理论化学式为 $\text{Mo}_3\text{S}_6\text{C}_{10}$,考虑到还有其他元素,综合化学式为 $(\text{Mo}, \text{Fe}, \text{Ni})_3(\text{S}, \text{As})_6\text{C}_{10}$ 。Orberger 等(2007)利用 TEM 研究发现,MoSC 为 MoS_2 纳米级晶体与晶态炭质体相互共生,并且 MoSC 中赋存的其他微量元素也是纳米级晶体形态存在,据此,将矿物组成进一步改写成 $(\text{Mo}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Co}, \text{Zn}, \text{Sb}, \text{Pd})_1(\text{S}, \text{Se}, \text{As})_2$ 。畅斌等(2008)对遵义黄家湾牛蹄塘组镍钼富集层进行电子探针研究,也发现钼主要以“碳硫钼矿”的形式存在。

1.4.3 PGE 的赋存状态

范德廉等(1973)、叶杰等(2000)认为除 Ni 和 Mo 外的其他微量元素和 PGE 等多以硫化物形式存在,部分 Au 以自然金形式存在。鲍正襄等(2001)、李胜荣等(1994)研究发现

华南黑色岩系中 PGE 主要赋存于硫化物中。王敏等(2007)通过带能谱的高分辨率透射电镜(HRTEM)观察,认为 PGE、Au 可能主要以不可见有机结合态、无机结合态和吸附状态等赋存形式存在矿石干酪根中。韩涛等(2011)运用逐级化学提取和重液分离,结合电感耦合等离子质谱分析,发现铂族元素主要赋存于硫化物类矿物中,其中 Pt、Pd 的赋存形式有所不同,一部分 Pt 还存在于黏土矿物中,Pd 则除部分在黏土矿物中外,还可能有独立矿物存在。

1.4.4 V 的赋存状态

陈建华等(2007)对贵州松桃寒武系底部九门冲组钒矿的赋存状态进行了初步研究,发现钒主要以类质同象形式存在于黏土矿物水云母中。朱红周等(2010)对南秦岭千家坪钒矿中钒的赋存状态进行了研究,经物相分析、X 衍射分析和电子探针等研究表明,V 以 V^{3+} 为主,占 74.22%, V^{5+} 次之,占 25.78%。钒主要以类质同相形式赋存于云母类矿物中,占 61.72%,其次,以吸附状态赋存于炭质、黏土矿物中,游离氧化物中少量。含钒矿物主要为钒云母,少量含钒铁、铜氧化物和钒钛磁铁矿等。

2 华南地区寒武系底部黑色岩系多金属成矿作用尚需解决的难题

黑色岩系的研究涉及的问题多,内容广。许多问题一直存在较大争议和不同观点,如金属元素在寒武系底部黑色岩系中富集的物质来源与成矿作用;导致高有机质含量在成矿元素聚散过程中的地球化学行为;与黑色岩系有关的大型超大型矿床的形成地质背景;导致全球性缺氧事件的动力机制以及黑色岩系与社会经济发展、可持续发展和综合利用;等等。概括起来,以下方面需要深入研究。

(1)寒武系底部黑色岩系中发现了 Ni-Mo-PGE 多金属层、V 多金属层、重晶石矿层等,各类型矿层之间有何关联尚未深入研究。

(2)Ni-Mo-PGE 多金属层、V 多金属层、重晶石矿层富集的主要控制因素和成矿流体对比研究尚需深入研究。

(3)寒武系底部黑色岩系中 Ni-Mo-PGE 多金属层、V 多金属层、重晶石矿层之间的成矿特征、成矿时空对比研究。

(4)前人对各矿点成矿物质来源与成矿模式做了大量工作,但都尚存证据不足的情况,还需要发现新的证据来完善寒武系底部黑色岩系成矿模式。

基于上述科学问题,本书以贵州寒武系底部黑色岩系为研究对象,开展“贵州寒武系底部黑色岩系热水沉积成矿过程与热水沉积矿床”研究。

3 研究内容及技术路线

针对贵州下寒武统黑色岩系中镍钼钒矿床的研究现状和前人已取得的研究成果、存在的问题,着重对下寒武统底部含矿(矿化)黑色岩系进行研究,主要研究内容如下:

(1)对纳雍—遵义—福泉黔中—黔西北钼镍矿区、江口—镇远黔东南镍钒矿区、天柱—新晃黔东南—湘西重晶石矿区进行典型剖面野外调查,确定含矿岩系沉积序列。并结合前人研究成果,对贵州不同相区的含矿地层进行地层对比和成矿期次的讨论。

(2)通过野外宏观调查和室内微观鉴定,总结研究贵州寒武系底部黑色岩系热水沉积特征,包括矿物及矿物组合特征研究、岩石学研究和沉积构造特征研究。

(3)研究贵州寒武系底部黑色岩系成矿元素分异性(分散性)富集成矿规律,包括成矿物质及成矿流体来源问题和成矿元素富集规律。

(4)通过黑色岩系、矿层微量元素、稀土元素和同位素的研究,分析热液流体的物质来源问题,同时建立各类矿床沉积地球化学组成特征。

(5)对黑色岩系中粗晶灰岩和碳酸盐岩透镜体开展地球化学(微量元素、碳氧同位素)、矿物学研究,探讨其成因,分析其与多金属矿层成矿之间的关系。

基于以上述研究工作,作者在贵州西部纳雍、北部遵义、中部福泉、东部岑巩、东南部天柱进行了系统野外调查,覆盖了贵州各个相带和已发现的 Ni - Mo - V - BaSO₄ 典型矿床。共实地测量剖面和钻孔 15 条,采集样品 700 余件。对样品整理后进行了岩矿鉴定、微量稀土元素测试和碳、氧同位素测试工作,其中进行光、薄片鉴定 120 片,电子探针分析 12 片,微量元素测试 200 件,稀土元素测试 200 件,碳、氧、硫同位素测试 116 件(表 1-1)。

表 1-1 本文实物工作量统计表

工作名称	数量	单位	完成地点
野外地质调查	50	天	
地质剖面、钻孔测量	15	条	贵州纳雍、遵义、天柱、岑巩、镇远、福泉
样品采集	700	件	
光、薄片鉴定	120	片	贵州大学
稀土元素测试	200	件	中国科学院地球化学研究所
微量元素测试	200	件	中国科学院地球化学研究所
碳同位素测试	82	件	中国科学院地球化学研究所
氧同位素测试	82	件	中国科学院地球化学研究所
硫同位素测试	34	件	中国科学院地球化学研究所
电子探针测试	12	件	中国科学院地球化学研究所
照片	500	张	贵州大学

第二章 区域地质与矿床地质特征

贵州的寒武系黑色岩系分布广泛,发育完整,发现矿点多,化石丰富,是我国南方寒武纪黑色岩系研究的重要区域之一。贵州下寒武统黑色岩系除 Ni、Mo、V 等元素高度富集外,还有多种有用元素和多种稀有、分散元素以及 U 和 Th 等放射性元素大量富集,被称为“多元素富集层”。

1 区域地质概况

1.1 区域地质发展史

震旦纪—寒武纪转折期,贵州处于从裂谷盆地到被动大陆边缘盆地演化的重要转折期,是地史中一次重要的构造—沉积事件,表现为一次重要的缺氧事件(蒲心纯等,1993)。

从震旦纪开始,在扬子地块东南缘上形成陆缘主动裂谷,震旦纪基性火山岩在湖南新化一带发育(陈多福等,1998),显示在区域上有异常的地热背景和深部地幔热物质垂向进入大陆地壳,在黔东—湘西,主要形成震旦纪热水沉积型锰矿床(方维萱等,2002)。

大量的调查也说明,热液区主要分布在地质构造不稳定的区域,如洋中脊、弧后盆地、板内热点。这些区域大都与地震、火山、断裂、扩张紧密相关。海底热液活动的物质来源主要有四个方面,即来自地幔或岩浆房、海底岩石的蚀变、沉积物的浸出及海水(杜同军等,2002)。

早寒武世整个扬子地台的地势是西高东低,因而沉积环境有所差异,沉积物在时空上都有明显变化,梅树村期,整个扬子区沉积物中普遍含磷,尤以西部地区最为明显,自西向东海水变浅,碳酸盐及含镁碳酸盐成分逐渐增加,而磷质则相对减少。在贵州的包括石阡—余庆—都匀—一线以东和湖南保靖、石门以南直至安徽一带,海水更深,沉积了以炭质和硅质为主的非补偿型边缘海沉积。

贵州中西部早寒武世梅树村期所属海域为陆表海,风暴作用多发区,向南西延伸与康滇牛首山古陆相连。遵义—清镇—一线以东地区沉积了一套白云质硅质岩,硅质岩夹生物碎屑质磷块岩组成的地层,属潮下低能环境沉积。

早寒武世梅树村期是灯影期台地的继承和发展,它是灯影期海退后的又一次海侵前提下接受沉积的,因此,缓坡发育。早寒武世伊始,由于海平面的迅速上升,梅树村期扬子

碳酸盐缓坡的沉积相已开始,表现为逐渐淹没过程。扬子板块东南部全被硅质岩所覆盖,沉积物以灰黑色薄层硅质岩、泥质硅质岩夹结核状磷块岩为特征。梅树村期岩相古地理表现为,碳酸盐台地向板内后退,台地开始被淹没,东南边缘已处于含磷结核的硅质岩深水缓坡。台地的淹没主要由早寒武世初期大规模的海平面上升所引起。

贵州早寒武世地形西高东低,自西向东地层区划分为淹没台地相、过渡区(陆棚)和盆地相(图2-1)。

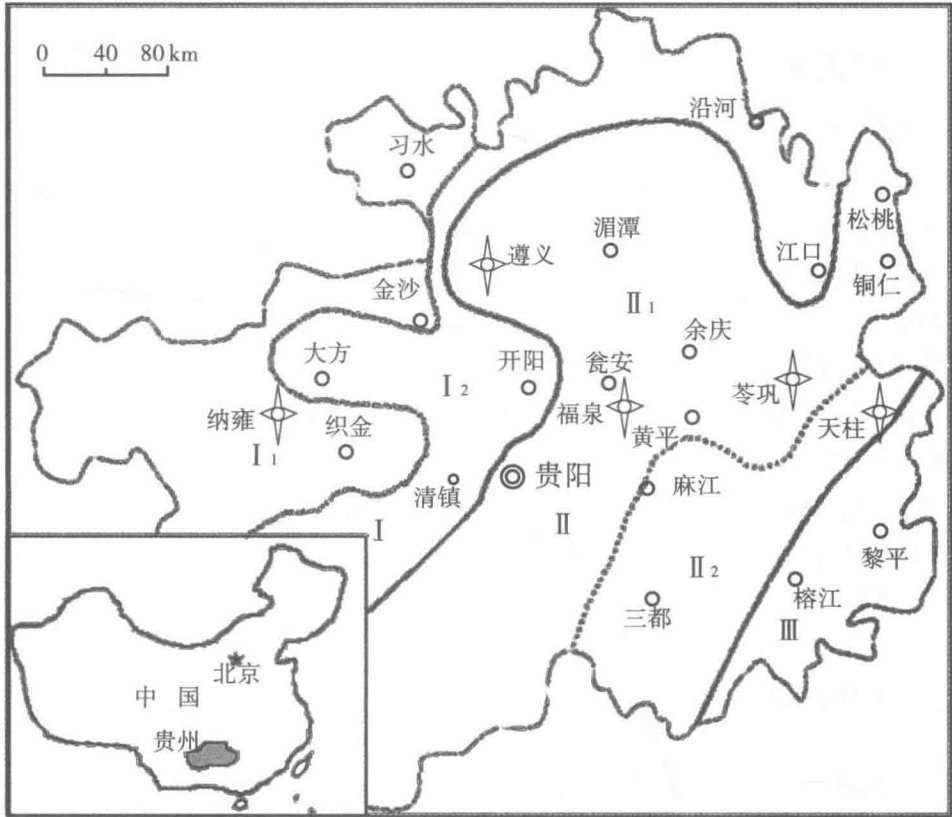


图2-1 贵州早寒武世早期古地理格局(吴祥和等,1999)

I—淹没台地;I₁—生物碎屑滩;I₂—台地边缘;II—陆棚;II₁—台地边缘缓坡—陆棚;II₂—(外)

陆棚边缘盆地;III:深水盆地 ◆ 研究矿床位置

(1)晚震旦世晚期贵州中西部和北部为碳酸盐台地,进入早寒武世早期逐渐被淹没,但覆水较浅,一般沉积为含磷淹没台地相。同时分散发育以碳酸盐及磷酸盐沉积为特色的生物碎屑滩及相关的相类型。织金戈仲伍一带显然为生物碎屑滩相,其背面至大院一带为滩后瀉湖相,其东南边部毛碑冲及西南端五指山附近则发育了滩前塌积相。在金沙地区,也存在一个生物碎屑滩,但仅于岳家寨红岩沟至岩孔一带见到滩缘相,分析其滩体应向西延展。此外,习水地区似还应有一个生物碎屑滩,这是大岩一带的滩前塌积相推导出来的。这3个生物碎屑滩是否部分相连或全部连接为一体,因中间地带掩盖而难以确