

贵州省纳雍县水东钼镍多金属矿床 地球化学及成因研究

吴承泉^{1,2}, 张正伟¹, 李玉娇^{1,2}, 郑超飞^{1,2}

1. 中国科学院 地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002;
2. 中国科学院大学, 北京 100049

摘要:为详细分析贵州纳雍县水东钼镍多金属矿含矿岩系的组成结构和物质成分, 本文对钻孔 ZK010 中岩石和矿石进行系统采样分析。结果显示, 与围岩相比矿层具有低硅低铝、高铁高烧失量等特点; 矿石富集了一套基性元素 (Ag、Fe、Ni、Cu 等), 同时也富集了一套酸性元素 (Mo、Zn、Sn、U 等), 形成双峰式元素组合; 含矿岩系具有轻微的 Ce 负异常, δCe 值为 0.67~0.92; 钼镍矿石显示 Eu 正异常, 两件样品的 δEu 值分别为 1.44 和 1.11; 围岩基本无异常, δEu 值为 0.85~1.12。地球化学特征表明, 矿层形成于缺氧的还原环境, 并有热水作用参与成矿。

关键词:黑色岩系; 钼镍多金属矿; 地球化学; 矿床成因; 贵州省纳雍县

中图分类号: P618.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-2802(2013)06-0759-10

Geochemistry and Genesis of the Shuidong Mo-Ni Polymetallic Deposit, Nayong, Guizhou

WU Cheng-quan^{1,2}, ZHANG Zheng-wei¹, LI Yu-jiao^{1,2}, ZHENG Chao-fei^{1,2}

1. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;
2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: The samples, which occurred in Lower Cambrian Niutitang formation, were taken from the drill of ZK010 in the Shuidong Mo-Ni polymetallic deposit, Nayong, Guizhou. The purpose of this study is to analysis the structure and the composition of the mineral-hosting rocks. The major and trace elements analyses data showed that the Mo-Ni polymetallic ore deposit occurs in carbonaceous shales. Compared with the wall rocks, the ores contain less Si, Al, more Fe and higher LOI (Loss on ignition). The ores enrich not only some base elements (Ag, Fe, Ni, Cu), but also some acid elements (Mo, Zn, Sn, U), showing a bimodal element association characteristics. The mineral-hosting rocks show slightly Ce negative anomaly and their δCe values are 0.67-0.92. The ores show positive Eu anomaly, with two measured δEu values are 1.44 and 1.11, but the wall rocks do not show such anomaly. The geochemical characteristics of the deposit indicate an anaerobic environment where the ore was deposited by hydrothermal mineralization.

Key words: Black rock series; Mo-Ni polymetallic ore; geochemistry; ore genesis; Nayong, Guizhou

黑色岩系是地质历史发展过程中具有重现性的时限沉积, 是地球演化中缺氧沉积环境中沉积的产物^[1]。由于黑色岩系可是稀有金属的富集层和一些成矿元素的异常富集层或矿源层^[2], 具有明显的经济意义, 一直是研究的热点。其中下寒武统黑色

岩系由于形成于地质历史的转折期, 而且这些黑色岩系不仅富含有机质, 是很好的烃源岩, 同时也富集了众多的有用金属元素, 如 Mo、Ni、Se、PGE、Cu、Au、U、V、Mn、Fe、Co、Bi、Cr 等, 而受到高度重视。下寒武统黑色岩系在印度、巴基斯坦、伊朗、法国、

收稿日期: 2012-11-28 收到, 2013-01-23 改回

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41173064); 矿床地球化学国家重点实验室“十二五”资助项目(SKLOGD-ZY125-08)

第一作者简介: 吴承泉(1987-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 矿床学。E-mail: 617852792@qq.com.

通讯作者: 张正伟(1959-), 男, 博士, 研究员。E-mail: zhangzhengw@hotmail.com.

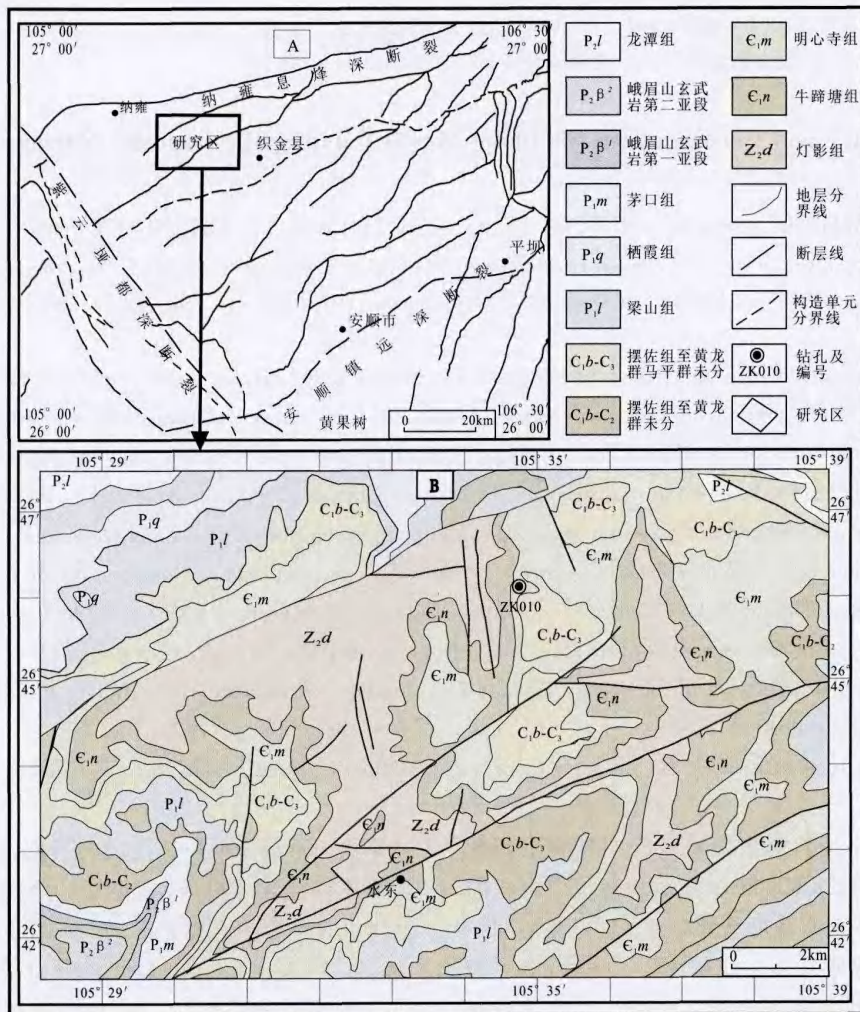
英国、蒙古、澳大利亚、哈萨克斯坦、蒙古、加拿大等均有分布,具有全球性分布特点^[3]。

中国华南扬子克拉通南缘早寒武世发育的黑色岩系岩层西起云南、贵州,东至江苏、浙江,延伸约 1600 km,其中发育有特征的 Mo-Ni 多金属层,且在贵州遵义、毕节和湖南大庸发现多处矿点。该金属层还富集 PGE、U、Se 等元素,其形成时间为 $541 \pm 16 \text{Ma}$ ^[4]。关于 Mo-Ni 多金属层的成因一直备受争议,先后有地外物源成因^[5]、海底喷流成因^[6]、蒸发-还原成因^[4]、岩浆活动成因^[7]等。

贵州纳雍县-织金县相邻的水东钼镍多金属矿床发育于下寒武统牛蹄塘组(E_1n)碳质页岩中,研究较少。本次工作开展了钻孔岩心样品的主量和微量元素分析,初步探讨了矿床地球化学特征,进而分析该类矿床的成因。

1 区域地质背景

水东钼镍多金属矿床位于贵州省纳雍县和织金县交界处,区域上属扬子准地台毕节北东向构造变形区^[8]。区内构造活动不强烈,主要以地体的整体升降为主,产生一些断裂。该区受三条深断裂围限,西为紫云—纳雍—赫都深大断裂,北为纳雍—息烽深大断裂,南为安顺—镇远深大断裂^[9](图 1A)。区内出露地层主要有(图 1B):震旦系上统灯影组(Z_2d)浅灰、灰白色白云岩及条带状白云岩、夹碎屑状白云岩;寒武系牛蹄塘组(E_1n)深灰色含碳质泥岩、粉砂质泥岩、硅质粉砂岩及深灰黑色碳质页岩,与下伏灯影组呈假整合接触;寒武系明心寺组(E_1m)粉砂质页岩、粉砂质钙质泥页岩、粉砂岩、钙质粉砂岩,与下伏牛蹄塘组呈整合接触;石炭系浅海碳酸



A-研究区区域构造;B-矿区地质图

图 1 贵州省纳雍县水东钼镍多金属矿床地质简图(据中华人民共和国矿产图 1:20 万毕节幅,1976 修编)

Fig. 1 Geological sketch map of the Shuidong Mo-Ni polymetallic deposit, Nayong, Guizhou (modified after 1:200000 map of geological and mineral resources, PRC, 1976)

盐和滨海砂、页岩沉积,与下伏寒武系地层呈假整合接触;二叠系浅海相碳酸岩建造、海陆交替的含煤建造和峨眉山钙碱性玄武岩系列,与下伏石炭系地层呈假整合接触。缺失奥陶系、志留系、泥盆系。区域内岩浆活动不强烈,主要有印支中期以基性岩浆喷溢为主的火山活动,伴有小规模基性岩浆的浅层侵入。出露的岩浆岩主要为玄武岩组岩石与少量辉绿岩、辉长岩等。

2 矿床地质特征

2.1 含矿岩系

水东钼镍多金属矿床含矿岩系为寒武系下统牛蹄塘组(E_1n)下段的深灰-灰黑色碳质页岩(图2)。牛蹄塘组与下伏上震旦统灯影组(Z_2d)呈假整合接触,与上覆的下寒武统明心寺组(E_1m)呈整合接触。牛蹄塘组岩性从上至下依次为:深灰-灰黑

色页岩、碳质页岩、泥岩,厚9~18 m;深灰、灰黑色薄层状黄铁矿型钼、镍多金属矿层,厚0.01~0.15 m,平均厚度为0.03 m,深灰色含硅碳质粉砂岩、泥岩、页岩,厚3.0~3.5 m;含磷碳质泥岩、页岩,厚1.0~5.2 m;古风化壳,为黄褐色铁质粘土,厚0.3~0.5 m。

2.2 矿体特征

钼镍矿层呈层状、似层状产出(图3),产状与地层基本一致,倾向南西220~250°,倾角3~11°,平均倾角5°。矿层距下伏地层灯影组5~15 m,顶板为深灰-灰黑色碳质泥岩、页岩,含硅碳质泥岩、页岩,底板为粉砂质碳质泥岩、含胶磷矿中-粗晶灰岩。矿层与围岩界线明显(图4A)。矿床主要由三个矿体组成,矿体沿走向长3500~5500 m,沿倾向长360~1800 m,矿体规模均达到大型。矿层厚0.01~0.15 m,平均0.03 m。矿石品位Mo:0.89%~7.39%,平均3%;Ni:0.09%~10.15%,平均4.4%。据2011年普查结果^[10],矿床推断和预测的(333+334)钼镍金属量超过10万吨。另外还伴生Cu、Co、Zi、W、Ag,也具有开发利用的价值。

矿石呈深灰、灰黑色,具显微鳞片结构、碎屑结构(图4D),层纹状(图4B)、条带状构造。矿物组成主要为粘土矿物、黄铁矿(图4C)、硅质、有机质、方解石、碎屑物质。矿石矿物主要为红神镍矿、紫硫镍铁矿、辉镍矿、硫钼矿、辉钼矿等硫化物,矿物结晶较细,呈胶状(图4C、D)。

3 矿床地球化学

3.1 样品及分析方法

本次研究对纳雍县水东钼镍多金属矿床钻孔ZK010按照岩性变化进行系统采样,对于长度较长且岩性无明显变化的岩心,间隔1 m采样。采样孔深为353.43~372.04 m,共计18.61 m。采集样品21件(取样位置及编号见图2),其中岩心样品20件(1件钼镍矿石样品ZK010-2,19件其它样品),矿石拣块样1件(ZK010-ks)。样品分析于中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室完成。主量元素的测定采用湿化学分析法。取0.5~1.0 g试样到Ni坩埚中,加KOH,720℃熔30 min,接取HCl两次蒸干脱水。经典重量法测SiO₂;取滤液,稀释到250 mL。取25 mL K₂Cr₂O₇容量法

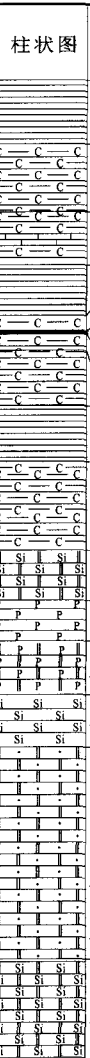
层位	孔深/m	柱状图	样品号	样长/m	岩性描述	
牛蹄塘组 E_1n	353.43		ZK010-s1	1.24	黑色页岩, 偶见黄铁矿斑点	
	354.67				黑色页岩, 偶见黄铁矿斑点	
	355.88		ZK010-s2	1.21	纯黑色碳质页岩, 有少量黄铁矿斑点、晶粒	
	356.92		ZK010-s3	1.04	黑色碳质页岩, 含较多点状黄铁矿, 夹约10cm泥质灰岩	
	357.89		ZK010-s4	0.97	黑色页岩含细脉状、点状黄铁矿	
	358.19		ZK010-1	0.30	黑色碳质页岩, 偶见银白色矿物	
	358.22		ZK010-2	0.03	薄层状矿体, 可见大量黄铁矿	
	358.55		ZK010-3	0.33	碳质页岩, 底板为深灰色致密灰岩	
	359.62		ZK010-s5	1.07	黑色碳质页岩, 夹有细晶碳质灰岩	
	360.63		ZK010-s6	1.01	黑色页岩含少量钙质, 夹有细脉状黄铁矿	
	362.33		ZK010-s7	0.85	黑色碳质页岩, 含少量黄铁矿透镜体	
			ZK010-s8	0.85	黑色碳质页岩, 岩石坚硬	
	灯影组 Z_2d		363.28	ZK010-5	0.95	深灰色硅质白云岩, 具黑色碳质碎屑及斑块, 含细脉状黄铁矿
			364.08	ZK010-6	0.80	灰色磷块岩, 主要为颗粒状白云石, 含硅质碎屑及条带
365.08		ZK010-4	1.00	灰白色含磷白云岩, 含角砾状、条带状硅质岩		
366.08		ZK010-s9	1.00	灰白色硅质岩, 含硅质条带、结核和白云石		
		ZK010-s10	1.00	灰白色砂粒状白云岩, 夹少量燧石条带及结核		
		ZK010-s11	1.03	灰白色砂粒状白云岩, 夹少量燧石条带及结核		
370.14		ZK010-s12	1.03	灰色砂粒状白云岩, 见黑色硅质结核条带增多, 斑点变多		
		ZK010-s13	1.00	灰色、灰白色砂粒状白云岩, 燧石条带及结核较多, 部分呈碎屑状		
372.04	ZK010-s14	1.90	灰色硅质岩, 含条带状、条带状燧石			

图2 水东矿床ZK010钻孔柱状示意图(据文献^[10]修编)

Fig.2 The drill column of ZK010 in the Shuidong deposit (modified from ref. [10])

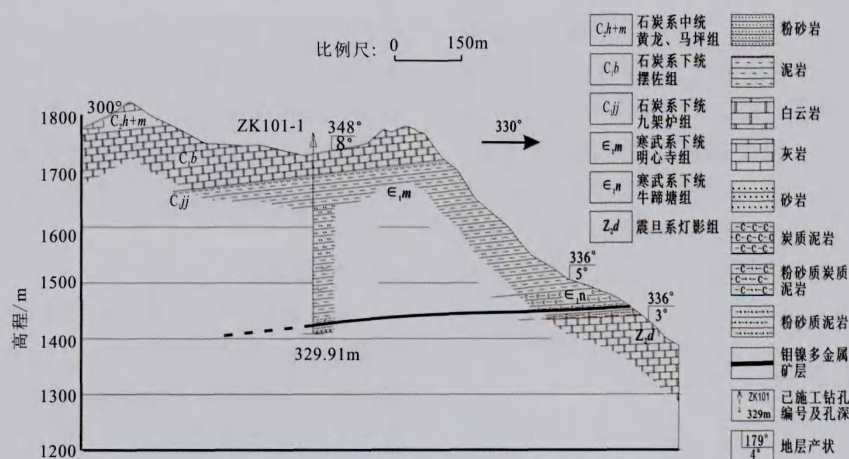
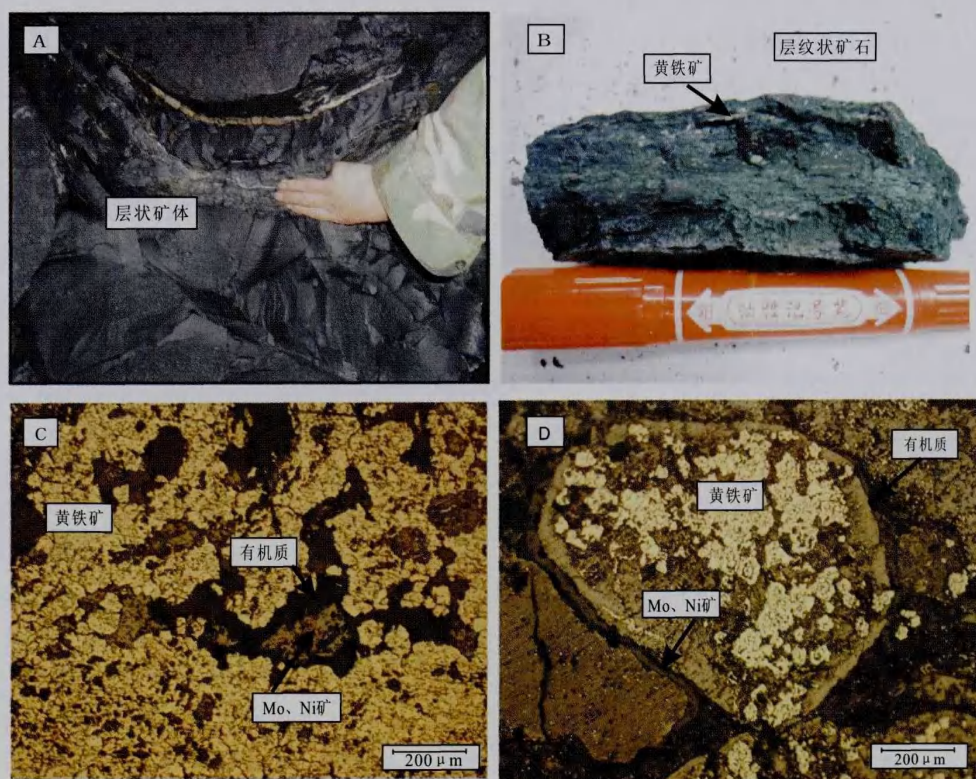


图3 水东矿床101勘探线剖面图(据文献[10]修编)

Fig. 3 The 101 prospecting line profile of the Shuidong deposit (modified from ref. [10])



A-层状矿体; B-层纹状矿石; C-胶状 Mo, Ni 矿; D-碎屑结构

图4 水东钼镍多金属矿矿石结构构造图

Fig. 4 The texture and structure of ores in the Shuidong Mo-Ni polymetallic deposit

测 TFe, 另取 0.1 g 试样于小塑料瓶中, 加 NaHCO_3 保护 FeO 不被空气氧化, 沸水中加 $\text{HF} + \text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 容量法测定 FeO; 酸碱容量法测 Al_2O_3 ; H_2O_2 比色法测 TiO_2 ; 磷钼蓝比色法测 P_2O_5 (含量高者用磷钼喹啉测定 P_2O_5)。称取 0.2 g 试样加 $\text{HF} + \text{HClO}_4$ 溶样, 到 100 mL 容量瓶中, 取 5 mL 稀释到 50 mL。用原子吸收光谱法 (AAS) 测定 MnO、MgO、CaO、 Na_2O 、 K_2O (CaO 含量较高者用

乙二胺四乙酸容量法测定)。分析结果见表 1。微量元素用电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS) 测定, 仪器为 ELAN-DRC-e ICP-MS。称取 200 目 50 mg 样品于四氟乙烯坩埚中, 加入 1 mL HF 和 0.5 mL HNO_3 。将密封的坩埚放入不锈钢套中, 置于烘箱中于 190°C 加热 24 hr 以上消解样品。取出冷却后, 置于低温电热板上蒸干, 加入 0.5 mL HNO_3 继续蒸干完全。加入 500 ng 的 Rh 内标溶液, 2 mL HNO_3

表 1 样品主量元素含量

Table 1 Major elements compositions of samples

样品编号	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	P ₂ O ₅	TiO ₂	烧失量	总计
ZK010-s1	52.95	16.15	3.43	2.75	3.50	4.20	0.150	4.16	0.068	0.20	0.750	11.93	100.24
ZK010-s2	52.26	16.23	3.45	2.66	3.51	4.18	0.130	4.24	0.065	0.17	0.700	12.47	100.07
ZK010-s3	51.16	15.14	4.26	3.26	3.40	4.31	0.100	4.14	0.061	0.20	0.630	13.20	99.86
ZK010-s4	51.30	15.10	4.33	3.10	3.15	3.95	0.100	4.20	0.060	0.22	0.680	13.56	99.75
ZK010-1	53.06	15.87	3.93	3.57	2.67	2.56	0.120	4.12	0.042	0.35	0.670	13.05	100.01
ZK010-2	31.46	6.16	10.68	6.80	2.31	15.80	0.410	1.50	0.083	7.25	0.300	17.35	100.10
ZK010-ks	22.47	3.52	19.91	8.54	0.80	3.86	0.130	0.52	0.030	2.26	0.140	37.62	99.80
ZK010-3	31.41	8.00	1.09	1.92	2.37	26.43	0.400	1.83	0.140	3.45	0.320	22.51	99.87
ZK010-s5	57.82	13.25	2.89	1.76	2.50	4.02	0.500	3.15	0.042	0.21	0.680	13.40	100.22
ZK010-s6	57.47	12.58	2.91	1.50	2.46	4.75	0.082	3.12	0.045	1.00	0.620	13.47	100.01
ZK010-s7	57.14	9.10	1.79	1.26	2.00	9.76	0.063	2.41	0.040	4.22	0.410	11.52	99.71
ZK010-s8	57.52	8.02	0.81	1.46	1.76	9.03	0.090	2.00	0.040	7.93	0.360	11.10	100.12
ZK010-5	51.00	17.05	0.76	2.96	4.15	5.30	0.180	4.30	0.100	2.06	0.750	11.63	100.24
ZK010-6	43.45	18.82	1.87	3.82	2.26	4.56	0.200	2.08	0.100	15.62	0.800	6.16	99.74
ZK010-4	74.67	2.15	0.73	1.25	0.38	11.20	0.071	0.52	0.011	6.82	0.100	2.14	100.04
ZK010-s9	87.62	0.78	0.32	0.50	1.72	4.12	0.015	0.20	0.020	1.45	0.032	3.10	99.88
ZK010-s10	65.42	0.90	0.50	0.70	6.86	9.86	0.022	0.18	0.100	0.34	0.040	15.26	100.18
ZK010-s11	71.80	1.63	0.66	0.95	4.10	7.56	0.400	0.36	0.065	0.47	0.061	11.85	99.91
ZK010-s12	34.59	0.90	0.90	1.71	10.80	20.10	0.130	0.12	0.470	0.17	0.040	30.10	100.03
ZK010-s13	72.27	0.96	0.78	1.60	4.50	8.06	0.080	0.24	0.200	0.32	0.047	11.20	100.26
ZK010-s14	91.70	0.94	0.52	0.90	0.70	1.85	0.092	0.21	0.050	0.35	0.036	2.53	99.88

注:样品编号及岩性同图 2

及去离子水,重新置于钢套中,于 150℃ 加热 5 hr。冷却后取出坩埚,摇匀,取 0.4 mL 溶液至离心管中,定容至 10 mL,ICP-MS 测定。具体步骤和流程见文献[11]。分析结果见表 2。

3.2 主量元素地球化学

矿石和黑色页岩的 SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃ + FeO 含量差别明显,但矿层上、下部黑色页岩的含量则很接近,且矿层上部黑色页岩的元素含量变化更为稳定(表 1,图 5)。两件矿石样品(ZK010-ks、ZK010-s2)的 SiO₂ 含量平均为 26.97%,明显低于黑色页岩。矿层上部黑色页岩 SiO₂ 含量平均为 52.15%;矿层下部黑色页岩的 SiO₂ 平均为 52.27%,二者非常接近。矿石的 Al₂O₃ 含量平均为 4.84%;矿层上部黑色页岩的 Al₂O₃ 含量平均为 15.70%,下部的则为 10.19%。矿石中的 Fe₂O₃、FeO 含量相对于黑色页岩则明显偏高。矿石中的 Fe₂O₃ 平均含量为 15.30%。矿层上部黑色页岩的 Fe₂O₃ 平均含量则为 3.88%;矿层下部的则为 1.90%。矿石中的 FeO 平均含量为 7.67%。矿层上部黑色页岩的 Fe₂O₃ 平均含量则为 3.07%;矿层下部为 1.58%。矿石中 CaO 含量较黑色页岩高,平均含量为 9.83%。矿层上部、下部(除去靠近矿层的 ZK010-3)黑色页岩的 CaO 平均含量分别为

3.84%、6.89%。矿石的烧失量明显高于黑色页岩,两件样品分别为 37.62%和 22.51%。牛蹄塘组底部和灯影组顶部的样品 P₂O₅ 含量升高,其中样品 ZK010-6 中的 P₂O₅ 含量高到 15.62%,达到磷矿

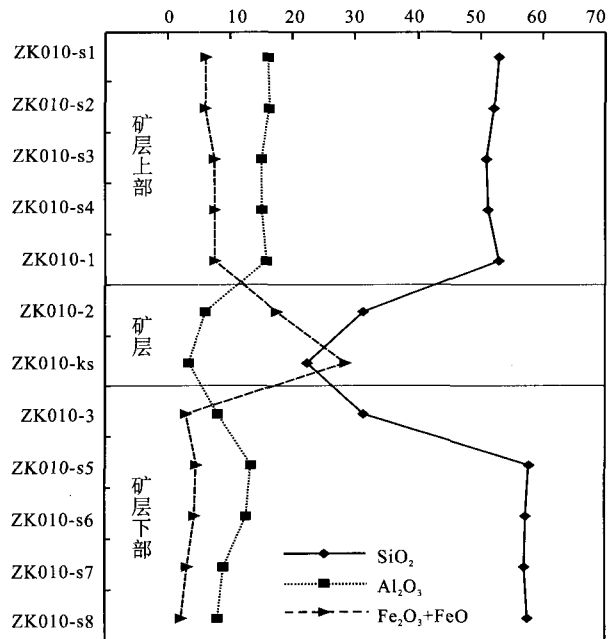


图 5 样品 SiO₂-Al₂O₃-Fe₂O₃ + FeO 联合剖面(样品编号同图 2)

Fig. 5 The composite profile of SiO₂-Al₂O₃-Fe₂O₃ + FeO of samples(sample numbers are same to Fig. 2)

综合利用的品位要求。

整体来看,矿石的主量元素含量与矿层上、下部黑色页岩的差别明显,其原因主要有矿石中含有较多的黄铁矿和碳酸盐。据推测矿层的沉积环境或者沉积物源可能发生了变化,导致矿层中矿物组合发生了变化。矿层上、下部黑色页岩的元素含量很相近。表明矿层形成前后的沉积环境变化不大。因此,沉积物源的变化是导致成矿的重要因素。

3.3 微量元素地球化学

将样品的微量元素含量(表2)与地壳元素含量^[12]进行对比。按照富集系数可将矿石中的微量元素分为以下几类:超强富集元素(富集系数 >1000);Mo、Cd;强富集元素($100 < \text{富集系数} < 1000$);Tl、Ag、Ni;中富集元素($10 < \text{富集系数} < 100$);U、Zn、Bi、Sb、Pb、Cu、Co;弱富集元素($1 < \text{富集系数} < 10$);W、Cs、Ge、Y、In、V。矿石富集了一套基性元素:Ag、Fe、Ni、Cu等,同时富集了一套酸性元素:Mo、Zn、Sn、U等,具有双峰式元素组合特征。这表明矿床的物源具有多源性。矿层上、下部黑色页岩中没有超强、强富集元素,中富集元素为Mo、W、U、Sb、Ag、Cs、Cd。这和矿层的元素富集特征具有相似性,但富集程度相差很大。

岩石中的Mo、V、U、Ba等元素可作为古海洋环境判别的指标,Mo、V、U通常在缺氧沉积环境中富集^[13]。

Mo在矿层中富集十分明显,分别达到0.94%和0.80%,平均富集系数为6090.9,在矿层中主要以非晶质的胶硫钼矿存在。Mo在矿层上、下部黑色页岩中的富集系数也分别达到了58.8和33.8;在下伏灯影组白云岩的富集系数则为25.7。区域上Mo的背景值相对较高。这可能是因为黑色岩系具有较高含量的有机质,而Mo的富集与生物有关^[14], Mo^{5+} 常被吸附在腐殖质中,一部分可在成岩期转化为硫化物或结合在黄铁矿中^[15]。

Ni和V的地球化学行为较为接近,但它们之间细微差别可以反映古环境的变^[15]。Ni在矿石中为强富集元素,在矿石中含量分别达到1.07%和1.52%,平均富集系数为159.3;矿层上、下部黑色页岩的富集系数为2.7和1.8。Ni主要以针镍矿、辉砷镍矿、含砷黄铁矿等硫化物形式存在。V在矿石中的富集系数为1.8,低于矿层上、下部黑色页岩的2.5和4.1。V主要通过生物作用积聚^[15],与Ni相比,V更容易在缺氧条件下富集。 $V/(V+Ni)$ 的比值能指示水体的氧化还原条件, $V/(V+Ni) > 0.46$ 为缺氧环境, < 0.46 为富氧环境^[16]。所测样

品中矿层上、下黑色页岩分别为0.520~0.734(平均为0.65)、0.729~0.855(平均为0.80),指示为缺氧环境。而矿石中因为强烈富集Ni,导致 $V/(V+Ni)$ 值降低,两件样品分别为0.018和0.022。

Ba在矿石中的平均值为 345×10^{-6} ,富集系数为0.7;而在矿层上、下部黑色页岩中富集系数分别为2.2和2.0。Ba元素的地球化学性质表明,其富集也多与热液作用有关^[17]。Sr在矿石和黑色页岩中均不富集,但在磷块岩中(ZK010-6)却相对富集,因为 Sr^{2+} 极易以类质同象替代磷灰石中的 Ca^{2+} 进入晶格。Sr/Ba比值可作为衡量热液作用沉积作用的尺度,Sr/Ba比值愈小,愈能反映其热液作用因素^[18]。本次研究的矿石Sr/Ba比值分别为0.466和0.646;矿层上、下部黑色页岩的Sr/Ba值平均为0.10和0.16。表明它们具有热水沉积成因特征。

U在矿石中为强富集元素,含量分别为 154×10^{-6} 和 180×10^{-6} ,平均富集系数为80.7。其在黑色页岩中含量较低,矿层上、下部黑色页岩中富集系数分别为 15.7×10^{-6} 、 15.2×10^{-6} 。Th在矿石和黑色页岩中均不富集。

V、Ni、Cu、Zn、Ge、Y、Mo、Cd、Sb、Cs、Ba、W、Tl、Pb、U等元素在硅质岩和泥质岩中富集,说明和深源物质的加入有关^[3]。 $V/(V+Ni)$ 、Sr/Ba特征表明矿层及黑色页岩形成于缺氧的环境,并且热水参与了成矿作用。

3.4 稀土元素地球化学

矿石中的稀土元素含量高于围岩,其 ΣREE 分别为 341.95×10^{-6} 和 168.96×10^{-6} ;矿层上部黑色页岩 ΣREE 为 $(128.54 \sim 145.99) \times 10^{-6}$,平均 141.38×10^{-6} ;矿层下部 ΣREE 为 $(77.10 \sim 197.68) \times 10^{-6}$,平均 137.50×10^{-6} 。与PAAS的 ΣREE (184.77×10^{-6})^[18]相比,矿石 ΣREE 较高,而黑色页岩相对较小。矿石和黑色页岩都富集轻稀土(LREE)而亏损重稀土(HREE)。相对于黑色页岩,矿石的轻重稀土分馏相对不明显。矿石的LREE/HREE值分别为4.72和4.61,平均4.46;矿层上部黑色页岩的LREE/HREE平均为7.54,矿层下部黑色页岩平均为6.64。相对于PAAS值9.49)较小。从样品稀土元素的后太古宙页岩(PAAS)和球粒陨石^[19]标准化配分模式图(图6)上可以看出,矿石和黑色页岩的配分形式基本相似,但存在一些差异。矿石的稀土元素含量相对高,且具有明显的Eu正异常。可以推断,黑色页岩和矿石的具有相近的物源和沉积条件,但矿层形成过程存在一些异常,并导致金属元素的富集成矿。

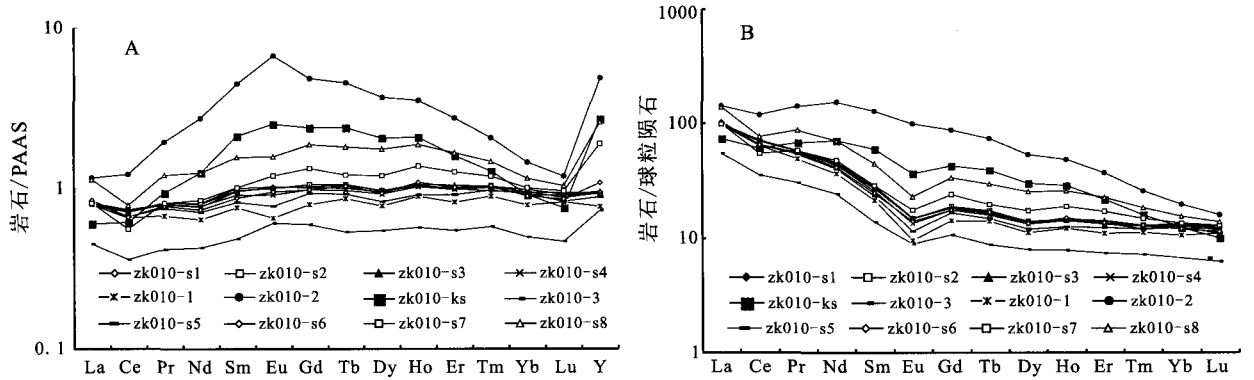


图6 样品稀土元素 PAAS(A)和球粒陨石(B)标准化配分模式图(PAAS数据来自文献[20];球粒陨石数据来自文献[19])

Fig. 6 PAAS (A) and chondrite (B) normalized REE distribution patterns of samples (the data of PAAS after [20]; the data of chondrite after [19])

样品采用 PAAS 标准化^[20], 得出 δCe 、 δEu 。所有的样品均表现出较小的 δCe 负异常。矿层下部黑色页岩的 δCe 为 0.67~0.85, 平均 0.77; 矿石的 δCe 值分别为 0.79 和 0.80, 平均 0.79; 矿层上部黑色页岩的 δCe 值为 0.89~0.92, 平均 0.90。从下到上 δCe 值有依次增大的趋势, 这与 Ce 的异常程度和海水深度呈正比的规律相符。矿区黑色页岩形成于相对活动的扬子陆棚海, 属于陆缘海环境。样品较小的 Ce 负异常也符合这一沉积环境。矿石显示 Eu 正异常, 其 δEu 值分别为 1.44 和 1.11, 平均 1.28。黑色页岩则基本不显示异常, 矿层上部黑色页岩的 δEu 值为 0.85~1.01, 平均 0.97; 矿层下部黑色页岩的 δEu 则为 0.89~1.12, 平均为 1.00。海相沉积物中出现 Eu 的正异常可能是沉积过程中有少量富含 Ca 长石类的火山碎屑加入或者有较高温和强烈还原性的热液加入^[21]。矿区及其周围区域未发现火山岩, 因此, 矿石中出现的 Eu 正异常可能主要源于还原性热液的加入。

4 讨 论

水东铜镍多金属矿区在早寒武世处于扬子陆棚海环境^[8]。该区在晚元古宙早期经历了武陵运动, 酸性岩浆侵入, 并伴随生成 W、Se、Cu、Nd、Ta 等矿产; 在晚元古宙末期经历雪峰运动^[8]。两期构造运动侵入的岩浆岩和生成的深大断裂为后期成矿提供了有利条件。早寒武世, 由于泛大陆解体使扬子陆块处于强烈的拉张阶段, 构造沉降加剧, 发生海侵作用^[13]。海平面上升使下部海水成为还原环境, 沉积了大面积的黑色页岩和碳质页岩^[15]。Mo-Ni 多金属矿层与围岩黑色页岩在缺氧环境的扬子地台局限盆地中沉积^[21]。矿层富集了一套基性元素: Ag、Fe、Ni、Cu 等, 同时富集了一套酸性元

素: Mo、Zn、Sn、U 等, 形成双峰式元素组合。

从 SiO_2 - TiO_2 图解可以看出(图 7), 矿石样品落在火成岩区, 而黑色页岩在火成岩区和沉积岩区都有分布。在 La/Yb_N - $\sum\text{REE}$ 图解上(图 8), 样品投点主要在碱性玄武岩、花岗岩、钙质泥岩的重叠区域及其附近, 两者的投点接近, 但矿石的投点更靠近花岗岩和碱性玄武岩, 而黑色页岩的投点则偏向钙质泥岩。这与 SiO_2 - TiO_2 图解显示的结果非常相近。表明矿层的沉积物源可能具有火成岩的加入, 而黑色页岩则主要来源于沉积岩。

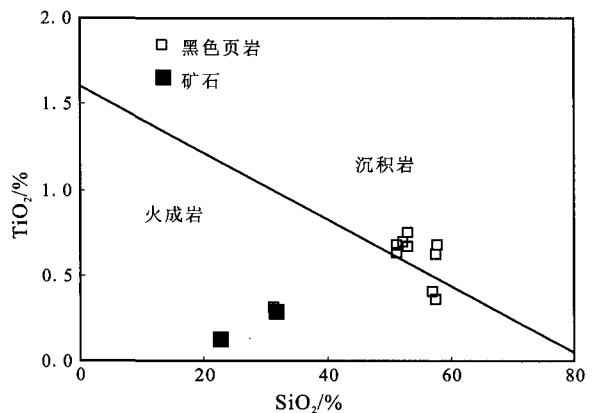


图7 矿石和黑色页岩 SiO_2 - TiO_2 图解

(据文献[21]修改)

Fig. 7 The diagram of SiO_2 - TiO_2 of ores and black shales (modified from ref. [21])

从 Th-U 关系图来看(图 9), U/Th 比值均大于 1。 δU [$\delta\text{U} = 6\text{U}/(3\text{U} + \text{Th})$] 在矿石中分别为 1.977、1.990; 在矿层上、下部黑色页岩中平均值分别为 1.80、1.85, 均大于 1, 表明矿层形成过程有热水参与, 并且形成环境缺氧^[14]。

矿层和围岩的元素地球化学特征表明, 矿层沉积物源和火成岩关系密切, 成矿金属元素多来源于

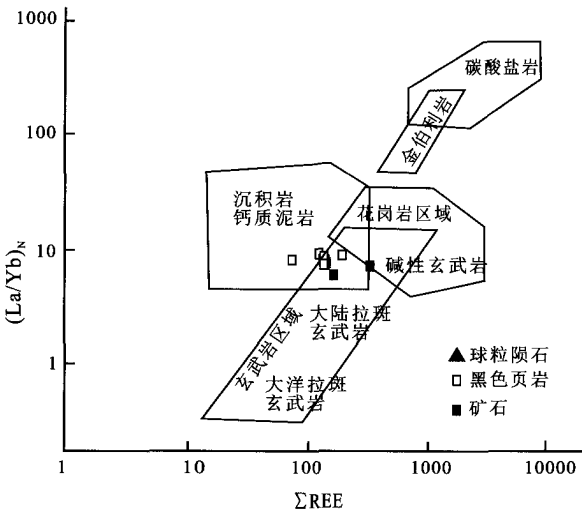
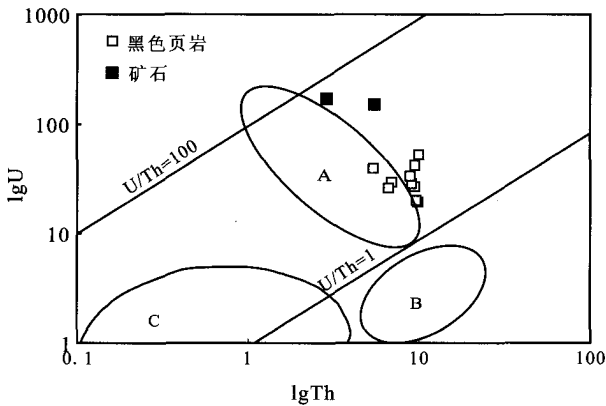


图8 矿石和黑色页岩的(La/Yb)_N-ΣREE图解
(据文献[21]修改)

Fig. 8 The diagram of (La/Yb)_N-ΣREE of ores and black shales (modified from ref. [21])



A-太平洋隆起沉积物; B-正常远洋沉积; C-古热水喷溢沉积

图9 矿石和黑色页岩的LgTh-LgU图解(据文献[15]修改)
Fig. 9 The diagram of LgTh-LgU of ores and black shales (modified from ref. [15])

矿层周围的花岗岩和碱性玄武岩有热水作用参与了成矿。孙晓明等^[20]对华南下寒武统黑色岩系铂多金属矿中黄铁矿流体包裹体的He-Ar同位素的研究表明,成矿流体主要由建造水(盆地热卤水)和大气饱和水(海水)组成,基本不含地幔流体或深源岩浆水。陈益平等^[22]在同一层位的遵义黄家湾镍-钼矿床中发现与矿石同一形成阶段的热液型独居石,进一步表明热水作用参与了成矿。另外,生物对Mo、Ni的富集也起重要作用。下寒武统黑色岩系中含有大量的微古生物化石、放射虫、菌落、海绵骨针、腕足类等海底低等生物的有机残体结构^[23]。有机残体大部分被硫化物交代,形成草莓状、竹叶状等各种形态的黄铁矿及其它硫化物,指示微生物

对多金属元素的富集有着十分重要的作用^[21]。

在早寒武世,接受了巨厚沉积的盆地中的建造水由于上覆沉积物的压力,顺层侧向迁移^[24],汲取了金属元素^[6]。然后,沿断裂上升与海水混合,在还原性盆地中沉积成矿。孙晓明等^[24]发现在富Ni-Mo黑色页岩矿层下伏地层中有众多宽仅数毫米、垂直切割地层的后期碳酸盐矿物和石英网脉,它们可能代表了成矿流体的通道。

5 结 论

(1)水东矿床铂镍多金属矿层赋存于下寒武统牛蹄塘组(E_1n)碳质页岩中。与围岩相比,矿石具有低硅低铝,高铁高烧失量的特点。牛蹄塘组底部和灯影组(Z_2d)顶部产出磷块岩,样品中 P_2O_5 含量最高达到15.62%,达到磷矿综合利用的品位要求。

(2)矿石中超强富集元素(富集系数>1000): Mo、Cd;强富集元素($100 < \text{富集系数} < 1000$): Tl、Ag、Ni;中富集元素($10 < \text{富集系数} < 100$): U、Zn、Bi、Sb、Pb、Cu、Co;弱富集元素($1 < \text{富集系数} < 10$): W、Cs、Ge、Y、In、V。矿石富集了一套基性元素: Ag、Fe、Ni、Cu等,同时富集了一套酸性元素: Mo、Zn、Sn、U等,形成双峰式元素组合。矿层上、下黑色页岩中没有超强、强富集元素,中富集元素为Mo、W、U、Sb、Ag、Cs、Cd。这和矿层的元素富集特征具有相似性,但富集程度相差很大。V/(V+Ni)、Sr/Ba、U/Th、 δU 等微量元素的地球化学特征表明矿层及黑色页岩形成于缺氧的沉积环境,并有热水作用参与了成矿。

(3)矿石比围岩更富集稀土元素,二者的稀土元素配分型式相似。含矿岩系具有轻微的Ce负异常。矿层下部黑色页岩的 δCe 值为0.77;矿石的 δCe 值平均为0.79;矿层上部黑色页岩的 δCe 值平均为0.90。从下至上 δCe 值有依次增大的趋势。矿石显示Eu正异常,其 δEu 值分别为1.44和1.11,平均1.28。黑色页岩则基本不显示异常,矿层上部黑色页岩的 δEu 值平均为0.97;矿层下部黑色页岩的 δEu 值则平均为1.00。表明矿层的形成可能有还原性热液的加入。

(4)矿床形成于缺氧的还原环境,热水作用参与了成矿。矿床成因可以概括为:在早寒武世,随着构造沉降作用,发生大规模的海侵,海平面上升,使下部海水成为还原环境;接受了巨厚沉积的加里东盆地建造水由于上覆沉积物的压力,顺层侧向迁移,汲取了金属元素;然后,沿断裂上升与海水混合,在还原性盆地中沉积成矿。

参考文献 (References):

- [1] 范德廉, 张焘, 叶杰. 中国的黑色岩系及其有关矿床[M]. 北京: 科学出版社, 2004.
- [2] 叶杰, 范德廉. 黑色岩系型矿床的形成作用及其在我国的产出特征[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2005, 19(2): 95-102.
- [3] 于炳松, 陈建强, 李兴武, 林畅松. 塔里木盆地寒武统底部黑色页岩地球化学及其岩石圈演化意义[J]. 中国科学(D辑), 2002, 32(5): 374-382.
- [4] Mao J, Lehmann B, Du A, Zhang G, Ma D, Wang Y, Zeng M, Kerrich R. Re-Os dating of polymetallic Ni-Mo-PGE-Au mineralization in Lower Cambrian black shales of South China and its geologic significance [J]. *Economic Geology*, 2002, 97(5): 1051-1061.
- [5] Fan D Yang R Y, Huang Z X. The Lower Cambrian black shale series and the iridium anomaly in South China[A]. *Academia Sinica developments in geoscience*[C]. Beijing: Science Press, 1984.
- [6] 李胜荣, 高振敏. 湘黔寒武系底部黑色岩系贵金属元素来源示踪[J]. 中国科学(D辑), 2000, 30(2): 169-174.
- [7] 罗泰义, 宁兴贤, 罗远良, 李晓彪, 凌荣祥, 姚林波. 贵州遵义早寒武统黑色岩系底部 Se 的超常富集[J]. 矿物学报, 2005, 25(3): 275-282.
- [8] 贵州省地质矿产局. 贵州省区域地质志[M]. 北京: 北京地质出版社, 1987.
- [9] 李德亮. 贵州纳雍地区寒武系牛蹄塘组黑色岩系沉积地球化学研究[D]. 成都: 成都理工大学, 2009.
- [10] 贵州省有色金属和核工业地质勘查局地质矿产勘查院. 贵州省纳雍、织金县水东一中寨铅矿地质普查报告[R]. 2011.
- [11] Liang Q, Jing H, Gregoire D C. Determination of trace elements in granites by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Talanta*, 2000, 51(3): 507-513.
- [12] 黎彤. 地壳元素丰度的若干统计特征[J]. 地质与勘探, 1992, 28(10): 1-7.
- [13] 肖加飞, 胡瑞忠, 宋谢炎, 陈兰. 贵州早寒武世的缺氧事件沉积[J]. 矿产与地质, 2006, 20(4): 366-373.
- [14] 刘英俊, 曹励明, 李兆麟. 元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1984.
- [15] 吴朝东, 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): 26-39.
- [16] Yarincik K, Murray R, Lyons T, Peterson L, Haug G. Oxygenation history of bottom waters in the Cariaco Basin, Venezuela, over the past 578,000 years: Results from redox-sensitive metals (Mo, V, Mn, and Fe)[J]. *Paleoceanography*, 2000, 15(6): 593-604.
- [17] 李有禹. 湘西北镍钼多金属喷气沉积矿床的地球化学特征[J]. 地球化学, 1997, 26(3): 89-96.
- [18] 夏学惠, 刘晶涛. 河北兴隆地区硫化物黑色页岩地球化学及海底喷气成因研究[J]. 地球化学, 1999, 28(5): 496-504.
- [19] Boynton W. Geochemistry of the rare earth elements; Meteorite studies [A]. *Rare earth element geochemistry* [M]. Amsterdam: Elsevier, 1984; 63-114.
- [20] McLennan S. Rare earth elements in sedimentary rocks; influence of provenance and sedimentary processes [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 1989, 21(1): 169-200.
- [21] 王敏, 孙晓明. 华南黑色岩系铂多金属矿床地质地球化学及成因[M]. 北京: 地质出版社, 2007.
- [22] 陈益平, 潘家永, 胡凯, 郭国林, 严兆彬, 凡秀君. 贵州遵义镍-钼富集层中独居石的发现及成因意义[J]. 岩石矿物学杂志, 2007, 26(4): 340-344.
- [23] 张爱云, 伍大茂, 郭丽娜, 王云龙. 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.
- [24] 孙晓明, 王敏, 薛婷, 马名扬, 李延河. 华南下寒武统黑色岩系铂多金属矿中黄铁矿流体包裹体的 He-Ar 同位素体系[J]. 高校地质学报, 2004, 9(4): 661-666.

• 学会之声 •

我会期刊编辑工作会议在桂林召开

2013年11月17日,我会期刊编辑工作会议在广西桂林顺利召开。我会主办的六种期刊《矿物学报》、《岩石学报》、《地球化学》、《Chinese Journal of Geochemistry》、《矿物岩石地球化学通报》和《古地理学报》的编辑以及《地球与环境》的编辑19人出席会议。

李世杰秘书长主持会议并发表了重要讲话。他指出科技期刊是科技工作交流的重要平台,提高出版质量,推动我国科技期刊学术繁荣和健康发展,是每一个编辑义不容辞的责任和义务。刘莉副秘书长接着说明,在当前科技体制改革的重要时期,学会和科技期刊都处于重要的转型发展阶段,这个时候组织召开这次会议具有重要的意义。会上邀请郑

秀娟副研究员做了“地学期刊编辑规范”的报告,从标题到文章文字规范等做了详细的解读,使得编辑部的新同志获益颇丰。《岩石学报》、《地球化学》的编辑介绍了他们办刊经验和办刊理念。各编辑部就办刊中遇到的问题,如参考文献的规范、期刊中的学术不端行为等做了充分的交流和讨论。最后,《岩石学报》陈辉研究员展望了地学期刊的办刊前景,倡议学会期刊应该走数字化、集群化的道路,并与大家均达成共识。此外,与会编辑结合当前科技期刊发展的趋势,深入讨论了我会期刊改革和发展的前景,这对于促进我期刊工作的起到了重要作用。