

文章编号: 0258-7106 (2005) 05-0567-08

浙西寒武系底部黑色岩系含矿性和有用组分的赋存状态*

吕惠进¹, 王 建²

(1 浙江师范大学旅游与资源管理学院, 浙江 金华 321004; 2 南京师范大学地理科学学院, 江苏 南京 210097)

摘 要 通过对浙西寒武系底部黑色岩系分布区的区域地质和典型矿床的地质特征分析, 阐述了黑色岩系的含矿性和伴生元素的赋存状态。黑色岩系的底部为厚度不等的磷块岩(结核)层, 其上为金属层或石煤层, 金属层的厚度与磷块岩的发育呈正相关, 与石煤层的厚度呈负相关。在石煤层或其上部的碳质页岩中含黄铁矿层。石煤中伴生有钒、镍、钼、铜、铅、锌、铀、银和稀土元素, 在部分地段可富集成矿。钒或以独立矿物存在, 或以类质同象赋存在粘土矿物中; 镍主要以独立矿物存在; 钼主要与碳、硫、粘土一起呈钼硫化物胶状集合体, 经热接触变质作用后形成辉钼矿; 铀呈不均匀分散在胶磷矿和碳泥质中, 呈类质同象或吸附状态存在; 稀土元素主要呈类质同象存在于胶磷矿中, 部分呈吸附状态存在; 铜、铅、锌主要以硫化物和硫砷化物等存在, 多富集在金属层中。

关键词 地质学; 黑色岩系; 含矿性; 伴生元素赋存状态; 浙西

中图分类号: P618.6; P618.7

文献标识码: A

中国南方寒武系底部黑色岩系广泛分布于云南、贵州、湖南、浙江、江西、广西等省(区), 是一套富含有机质的硅质、泥质建造, 主要为碳质(页)岩、碳质硅质(页)岩、含磷结核碳质页岩和硅质岩、含碳泥质硅质岩及白云质碳质泥(页)岩。研究表明, 早寒武世荷塘期是中国一个重要的成矿期。目前已发现的大型或超大型矿床有磷矿、重晶石矿、石煤、钒矿等, 此外还赋存有镍、钼、铜、铀、硒、金、银、稀土和铂族元素等数十种矿产(鲍正襄等, 2002; 陈永清等, 2003; 陈华勇等, 2001)。对中国寒武系底部黑色岩系的地球化学特征及其成因、沉积环境、成矿作用、含矿序列与矿床类型、微量元素及其地质意义等, 已做了大量的研究, 但主要集中在贵州、湘西、云南等地区。叶杰等(2000)对黑色岩系型矿床的形成作用进行了研究; 吴朝东等(1999; 2001)对黑色页岩地球化学特征、微量元素及其地质意义进行了分析; 张位华等(2003)对贵州寒武系底部黑色硅质岩成因及沉积环境进行了探讨; 罗泰义等(2003)、张光弟等(2002)分析了遵义牛蹄塘组黑色岩系中多元素富集

层的矿化特征及铂族金属的富集模式; 易发成等(2004)采用中子活化分析方法, 系统测定了黔北黑色岩系的铂族元素含量; 杨剑等(2004)采用 X 射线粉末衍射分析和扫描电镜分析法研究了黔北下寒武统黑色岩系中各岩类的矿物成分、岩石地球化学特征及成因。

20 世纪 70 年代以来, 在浙江西部地区广泛开展了石煤、钒、磷等矿产的勘查工作, 并在开化、常山、建德、桐庐、诸暨等地的部分石煤、磷矿区进行了伴生元素及其赋存状态、有用组分的提取等方面的研究^{①②}。研究表明, 浙江西部寒武系底部黑色岩系赋存有丰富的矿产资源, 不仅有储量巨大的石煤和一定数量的磷、钒矿床, 而且伴生铜、铅、锌、镍、钼、铀、银、稀土和铂族元素等。根据微量元素的丰度, 结合浙江省矿产及围岩时代的分析, 将其确定为铜、铅、锌、钒、镍、钼、铀、银等的矿源层。截至 1996 年, 已发现石煤矿床 43 处, 累计探明储量 16.13×10^8 t, 保有储量 16.05×10^8 t, 远景储量达 95×10^8 t; 钒矿床(点)有 9 处, 其中中型矿床 5 处, 小型矿床 2 处, 矿

* 本文受浙江省教育厅项目(编号: 20030725)资助

第一作者简介 吕惠进, 男, 1958 年生, 博士, 副教授, 主要研究矿床地质与矿产资源开发利用。

收稿日期 2004-09-13; 改回日期 2005-01-20。张绮玲编辑。

① 浙江省煤炭工业局, 1980。浙江省常山东鲁矿区石煤组成物质研究。内部资料。

② 浙江省地质局实验室, 1981。浙江省下寒武统荷塘组黑色岩系物质组成及其赋存状态研究。内部资料。

点 2 处,预测 V_2O_5 的储量为 1.374×10^7 t (以 $V_2O_5 > 0.5\%$ 计算),小型磷矿床 5 处(吕惠进,2002;2003)。

1 区域地质概况

浙江西部寒武系底部黑色岩系分布于扬子准地台南缘、江山—绍兴深断裂的西北侧。按地层、生物群和岩相特征的差异,大体以德清—临安—萧山一线为界分为江山—临安和杭州—嘉兴 2 个小区,分别为荷塘组($\epsilon_1 h$)和超山组($\epsilon_1 ch$)(图 1)。与江山—临安分区相比,杭州—嘉兴分区下寒武统超山组岩石中的硅质减少而白云质含量增多,缺失磷矿层和石煤层;岩性为黑色含碳白云质页岩和白云岩。因此,浙江西部寒武系底部黑色岩系一般指江山—临安分区的荷塘组。

从图 1 可见,荷塘组分布在江山—绍兴深断裂的北西侧的开化、临昌昌化、湖州、江山、建德、诸暨

等地。其层位与滇东的筇竹寺组和沧浪铺组下部、黔北的牛蹄塘组和明心寺组、鄂西的水井沱组相当。据岩相古地理研究,荷塘组沉积的时期,钱塘海湾东南侧宽缓沉积物的厚度小,一般小于 200 m,为局限海—开阔海台地相;开化塘坞—安吉上墅一线沉陷较大,沉积物最大厚度可达 500 m,为局限海台沟相;开化苏庄—安徽屯溪一带为江南古陆分布区的范围,海湾西缘坡度较大(图 1)。荷塘组由黑色薄层碳质硅质岩、碳质硅质泥岩、页岩、石煤层夹灰岩透镜体及磷矿层组成。以石煤层(或磷矿层)与下伏的上震旦统灯影组白云岩或皮园村组薄板状碳质硅质岩呈平行不整合或整合接触;以碳质硅质页岩、硅质岩与上覆的中寒武统大陈岭组条带状白云质灰岩呈整合接触。根据岩性组合、含矿性和伴生元素的含量特征,可将荷塘组划分为 3 个岩性段:上段为硅质泥岩,局部为薄层酸盐岩,厚度为 17.5~337.0 m;中段为石煤层、含碳硅质岩、碳质硅质泥岩夹灰岩透镜体,浙西的石煤均产于该段,在东南段的部分地区石

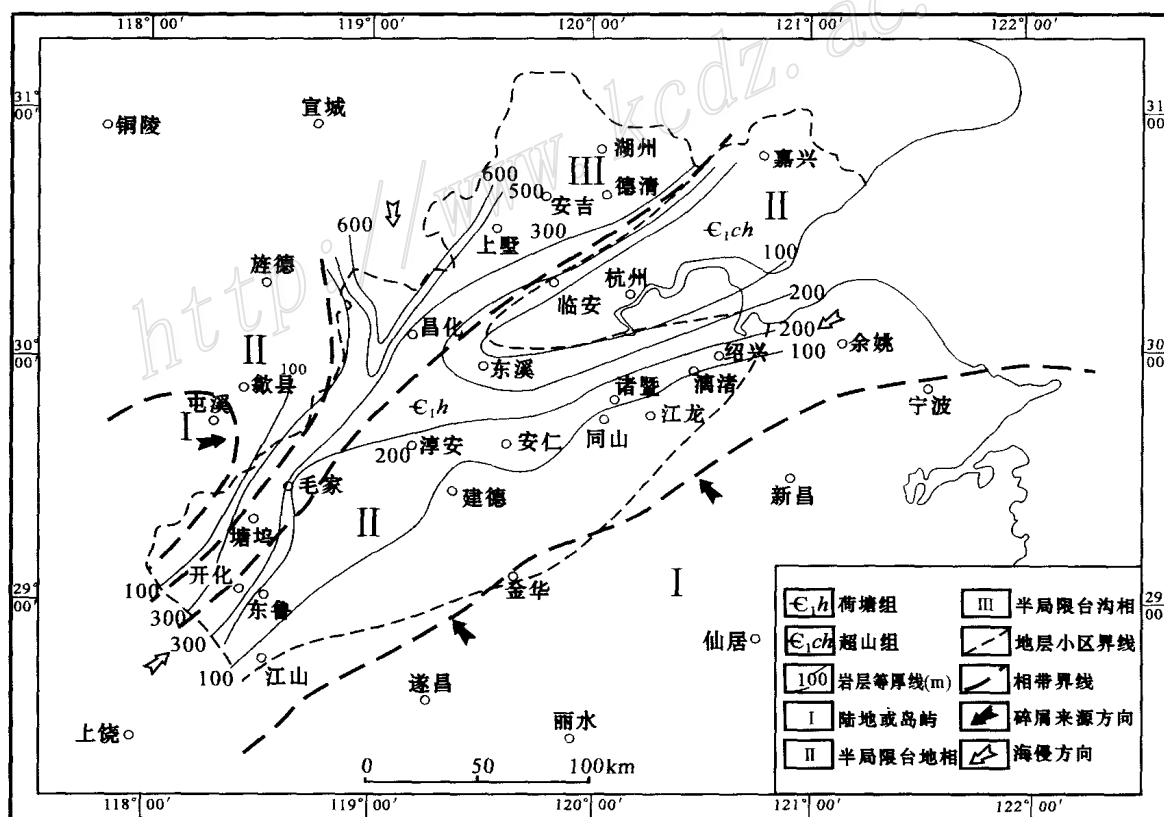


图 1 浙江省早寒武世荷塘组岩相古地理图^①

Fig.1 Map of Early Cambrian lithofacies and palaeogeography of Zhejiang Province

① 浙江省国土资源厅, 2002. 浙江省金属非金属成矿系列和成矿区带研究. 内部资料.

煤层缺失,厚度 3 ~ 275 m;下段以硅质岩、粉砂岩为主,含碳硅质泥岩、泥质粉砂岩次之,底部局部地区含磷块岩,在磷块岩之上有一金属硫化物富集层(镍、钼、铀、稀土等伴生元素含量较高)^①。

2 黑色岩系的含矿性

与荷塘组黑色岩系有关的矿产主要有石煤、磷块岩及其伴生的钒、镍、钼、铀、稀土等矿产;与之有关的含矿层有含钒石煤层、金属硫化物层、磷矿层(含磷结核)和黄铁矿层。

2.1 含钒石煤层

石煤的发热量为 866 ~ 2 062 kcal·kg⁻¹。煤层厚度一般为 10 ~ 20 m,在西带南段可达 50 m 以上。按结构构造,可将石煤分为块状、片状、粉状和腐泥焦 4 种类型。其中以块状石煤为主,呈层状产出,层位稳定。片状、粉状石煤主要分布在淳安、常山、开化等地,一般与断裂构造有一定关系。腐泥焦仅产于常山东鲁、淳安毛家等地。

石煤的有机组分主要由低等生物的有机质形成,在石煤中的碳质呈石墨和无定形碳质产出。碳质集合体呈鳞片状、叶片状和顺层的条带状,经后期的变质作用形成煤质或半晶质石墨,若变质作用较强,可使部分碳质形成石墨。无机质矿物主要是石英、粘土矿物;次要矿物因碎屑物质的来源和变质程度的不同而存在较大差异,主要为长石、黄铁矿、绢云母、透闪石、重晶石等。粘土矿物为伊利石及蒙脱石,以微粒状、鳞片状集合体呈团块状或透镜状分布于石煤中。伴生的元素有钒、镍、钼、钛、铜、铅、锌、钡、铀、银、砷、汞和稀土等,其中钒、镍、钼、铜、锌、钡、铀、银和稀土的含量较高,具有综合利用的价值(表 1)。

荷塘组黑色岩系中磷矿层、金属层和石煤中的

铀含量普遍较高,局部可超过最低工业品位。对常山芳村石煤矿区采用 FD-3013 便携式 γ 能谱进行了铀含量的测定。结果表明,石煤中铀含量为 $101.5 \times 10^{-6} \sim 234.5 \times 10^{-6}$,风化层为 $63 \times 10^{-6} \sim 135 \times 10^{-6}$ (吕惠进,2005)。

2.2 金属层

在浙西的寒武系底部发育有一厚度不等的金属层,一般直接位于磷块岩(结核)层之上,向上为黑色页岩。受古地形的影响,其厚度横向变化很大,从几厘米至十几厘米不等。有磷矿层沉积的地段大都有金属层;而石煤厚度大、煤质好的地段一般不见金属层或很薄。

金属层主要分布在富阳万市—桐庐东溪、诸暨狮象—江龙一带。其矿物成分比较复杂,主要为浸染状、细脉状、小透镜状的金属硫化物和结核状、角砾状胶磷矿,由碳泥质、钙质胶结而成;并有较多的方解石、白云石、石英。硫化物矿物除了黄铁矿外,还有多种复杂的镍、钼硫化物和硫砷化物。镍、钼硫化物的结晶程度很低,多为胶状和微晶状,主要矿物有辉砷镍矿、二硫镍矿等。

金属层是镍、钼、铀、铼、铂族等多元素富集层。如桐庐东溪金属层中,镍、钼、铀、铼等已超过最低工业品位,钒、硫、锌等元素接近工业品位(表 2)。由于金属层的厚度小、横向变化大,尚未发现有工业意义的矿床。

2.3 磷矿层

荷塘组初期的沉积环境有利于磷矿的形成。由于沉积环境的差异,导致磷矿层的厚度和类型存在横向变化,根据其变化特征大致可分为西北带、中带和东南带,在中带和东南带可形成矿床。西北带分布在淳安瑶山—临安东石门—安吉上市—德清方山一带,主要呈磷结核产出。磷结核层有 1 ~ 3 层,单层厚度为 0.07 ~ 7 m,由西南至东北单层的厚度逐步

表 1 浙西部分矿区含钒石煤的化学成分^①[w(B)/ %]

Table 1 Chemical composition of stone coal in western Zhejiang[w(B)/ %]

地区	SiO ₂	Al ₂ O ₃	BaO	P ₂ O ₅	V ₂ O ₅	TR ₂ O ₃	TiO ₂	S	U	Zn	Cu	Ag	Ni	Mo
安吉鸬鸟	49.95	7.94	5.14	0.46	1.88	0.051	0.54 [*]	1.66	0.011	0.43	0.07	9.9	0.08	0.03
建德安仁	58.64	4.77	0.09	1.12	0.79	0.038	0.40 [*]	3.09	0.008	0.20	0.11	8.5	0.02	0.02
开化塘坞	45.16	9.54	0.02	0.51	1.04	0.036	0.67 [*]	4.34	0.008	0.16	0.03	4.9	0.04	0.04
常山东鲁	44.20	8.22	3.21	0.73	1.03		0.34	4.50		0.04 [*]	0.02	3.6	0.04	0.03

* 为光谱分析,其余为化学分析。TR₂O₃ 为稀土的氧化物。

① 浙江省国土资源厅. 2002. 浙江省金属非金属成矿系列和成矿区带研究. 内部资料.

表 2 金属层的微量元素含量 ●
Table 2 Trace element contents of the metallic layer

	$w_B/\%$				$w_B/10^{-4}$						$w_B/10^{-6}$			
	Ni	Mo	As*	Ba*	U	TR ₂ O ₃	Pb*	Zn*	Sr*	Cu*	Tl	Pt	Pd	Os
桐庐东溪荷塘组	1.47	2.82	0.60	0.03	3.21	9.20	8.00	100	4.00	3.0	2.60	0.06	0.06	0.09
湖南牛蹄塘组	1.04	3.52	0.06	0.04			0.10	0.20	0.80	0.7				

* 为光谱分析,其余为化学分析。TR₂O₃ 为稀土的氧化物。

增大;磷结核层的 P₂O₅ 含量 0.42%~5.27%。结核呈球形、椭球形、扁豆状、透镜状等,直径 1~5 cm,具同心层状构造;P₂O₅ 含量为 20.89%~29.14%。中带分布于开化马金-淳安毛家-桐庐东溪一带,东北段以磷块岩为主,西南段以磷结核层为主。磷块岩呈层状、似层状,局部呈透镜状,单层厚度 0.1~0.7 m,但较稳定;常见 1 层,局部为 2~3 层;矿石的 P₂O₅ 含量为 13.54%~25.80%。东南带分布于江山大陈—兰溪诸葛—浦江中余—诸暨坡塘一带,主要为磷块岩,呈层状、似层状、透镜状,厚度 0.1~1.24 m;矿层 1~3 层。矿石中 P₂O₅ 含量为 11.54%~26.36%。磷块岩的矿物成分主要为胶磷矿、酸盐矿物和碳、泥质以及少量石英和硫化物;主要呈胶状、隐晶、微晶结构,常见结核状构造。磷矿层普遍含有镍、钼、稀土和铀等元素,在绍兴枫塘坞、诸暨江龙等地形成钼、镍矿床。

2.4 黄铁矿层

荷塘组下部石煤层或上部含碳硅质粉砂质页岩中赋存有黄铁矿层,一般呈结核状、块状、条纹或条带状产出,含硫 10%~15%,最高可达 28.4%。在开化底本、建德安仁和富阳龙门有找矿前景。

3 黑色岩系主要伴生元素的赋存状态

3.1 钒的赋存状态

不同沉积环境形成的石煤,伴生钒的赋存状态

也不同,并且影响钒的提取工艺。浙江省地质局实验室[●]选择了安吉鸬鸟(粉状和块状石煤)、建德安仁(块状石煤)和开化塘坞(块状石煤)矿区的石煤进行了钒的分离、浸出率试验。

将样品破碎、淘洗,按比重分成 4 级,分别测定了 V₂O₅、Al₂O₃ 的含量(表 3)。

从表 3 可见,安仁和塘坞石煤中的 V₂O₅ 与 Al₂O₃ 呈正相关,钒主要富集在比重轻的粘土矿物中。鸬鸟块状石煤的钒富集于比重较大的矿物中;粉状石煤中的钒相对富集在比重轻的组分中,但钒的存在形式比较复杂,除与粘土矿物有关外,还见有微粒钒铁矿与粘土类矿物在一起,两者不易分离,导致泥浆中钒的含量增高。

以不同浓度的硫酸和氢氟酸在相同条件下进行了浸出率试验。试验表明,安仁和塘坞石煤在水和硫酸中的浸出率很低;当用氢氟酸时浸出率骤然升高,说明钒与铝硅酸盐矿物有关。鸬鸟粉状石煤在水中的浸出率为 9.5%,在硫酸中的浸出率高,而在氢氟酸中变化不大;当样品经焙烧后在 5%~10%稀硫酸中的浸出率可达 80%;说明石煤经风化后可形成可溶性的钒酸盐矿物和可被硫酸溶解的钒钛矿。鸬鸟块状石煤钒在水和硫酸中的浸出率很低,只有在浓氢氟酸中才有所增加;当样品经焙烧后,钒的水浸率和酸浸率有大幅度提高;说明钒主要赋存在不易被硫酸溶解而可被氢氟酸破坏的钙钒榴石和焙烧氧化后被硫酸溶解的钒钛矿中。

表 3 石煤分离产品的 V₂O₅ 和 Al₂O₃ 含量 ●〔w(B)/%〕
Table 3 Contents of V₂O₅ and Al₂O₃ in different separated products of stone coal〔w(B)/%〕

	鸬鸟粉状石煤		鸬鸟块状石煤		安仁块状石煤		塘坞块状石煤	
	V ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	V ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	V ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	V ₂ O ₅	Al ₂ O ₃
泥浆	2.8	7.28	0.71	9.89	0.92	5.94	1.12	11.45
轻部分	2.16	6.29	0.80	10.62	0.65	4.01	1.11	11.18
次重部分	1.96	4.52	1.72	10.88	0.21	1.48	0.77	7.48
重部分	1.07	1.91	3.62	9.95	0.20	1.63	0.26	3.04

● 浙江省国土资源厅, 2002. 浙江省金属非金属成矿系列和成矿区带研究. 内部资料.
● 浙江省地质局实验室, 1981. 浙江省下寒武统荷塘组黑色岩系物质组成及其赋存状态研究. 内部资料.

通过扫描电镜、X 射线分析,石煤中的钒矿物有钒榴石、橙钒钙石、钒钛矿、钒铁矿等(表 4),含钒矿物主要是伊利石、蒙脱石等。

根据石煤中的钒矿物和含钒矿物的研究,参照“巴尔特岩石矿物含量算法”,可计算出钒在石煤中的分配比例。结果表明,鸬鸟粉状石煤中 75.6% 的钒呈钒的独立矿物(钒铁矿、橙钒钙石和钙钒榴石)存在,17.4% 以类质同象赋存在粘土矿物中,7% 呈吸附状态被粘土、褐铁矿等吸附。鸬鸟块状石煤中 94% 的钒呈独立矿物存在,5.4% 以类质同象赋存在粘土矿物中。安仁块状石煤中 83.6% 的钒以类质同象赋存在粘土矿物中,16.4% 呈类质同象赋存在钒云母中。塘坞块状石煤中的钒都呈类质同象赋存在伊利石中。

3.2 镍和钼的赋存状态

荷塘组黑色岩系的镍、钼主要富集在磷块岩层和含金属层的碳质页岩中。诸暨狮象、江龙地区,90% 以上的镍和钼呈硫化物(砷硫化物),其他为氧化物和硅酸盐。其中的镍和含镍矿物为二硫镍矿、辉砷镍矿、针硫镍矿、砷二硫镍矿和含镍黄铁矿等。呈胶状结构,系胶体沉积,经后期不同程度的重结晶作用形成微晶或粒状,呈条带状集合体、脉状细晶结核体及浸染状。大部分地区,钼主要与碳、硫、粘土一起呈钼硫化物胶状集合体,在经热接触变质作用后形成辉钼矿;氧化后可形成钼铅矿^①。

3.3 铀的赋存状态

为了解铀的赋存状态,曾对桐庐东溪、诸暨江龙和同山部分磷矿层、金属层样品进行实验研究。将样品破碎、淘洗,并按比重分为重部分、次重部分、次轻部分、轻部分和漂浮泥浆等 5 级,分别对各级的矿物成分进行鉴定、分析铀的含量。结果表明,重部分粒级主要为金属硫化物,铀的含量为 0.007% ~

0.008%;比重较轻的各级中主要为胶磷矿、硫化物、碳泥质、酸盐及重晶石等,铀的含量 0.028% ~ 0.044%;说明铀的含量与胶磷矿有关外,碳泥质中也赋存有铀。通过铀的显微放射性照相分析, α 径迹都呈不均匀分散状分布,未发现由铀矿物引起的密集 α 射线径迹密集区,即铀呈不均匀分散在胶磷矿和碳泥质中。

用蒸馏水、不同浓度的盐酸(0.5% ~ 10%)对样品和经过过氧化氢(H_2O_2)氧化后样品进行的铀直接浸出和氧化浸出试验表明,在蒸馏水中的浸出率为 0.03% ~ 0.084%;在盐酸中,随着浓度的增加,直接浸出的浸出率不断提高,分别为 2.0% ~ 46.3%(东溪)、6.5% ~ 75.9%(江龙)、15.1% ~ 90.5%(同山);氧化浸出率比直接浸出高,分别为 2.4% ~ 75.4%(东溪)、8.8% ~ 100%(江龙)、15.6% ~ 91.5%(同山)。东溪和江龙的样品采用 10% 盐酸的直接浸出率为 46% ~ 76%,经过过氧化氢(H_2O_2)氧化后,浸出率明显提高,为 75% ~ 100%;说明铀主要呈 U^{4+} 类质同象赋存在胶磷矿和粘土矿物中。同山的样品在 10% 盐酸中的直接浸出率为 90.5%,经氧化后的浸出率没有明显提高;说明铀主要呈 U^{6+} 吸附状态存在。

通过电渗析试验,东溪和江龙的样品中呈类质同象的铀分别为 94.2% 和 60.5%,呈吸附状态的铀分别为 5.8% 和 39.5%;而同山样品中铀均呈吸附状态。

3.4 稀土元素的赋存状态

黑色岩系磷块岩和金属层中稀土元素含量较高。桐庐东溪、诸暨江龙和同山部分磷矿层、金属层的稀土元素含量分别为 0.034% ~ 0.078% 和 0.085% ~ 0.092%;其顶、底板的石煤、白云岩和硅质页岩中稀土元素的含量为 0.008% ~ 0.028%。

表 4 安吉鸬鸟石煤中主要钒矿物的扫描电镜分析测试结果^②($w_B/\%$)
Table 4 Chemical composition of stone coal in the Luniao mine, Anji($w_B/\%$)

	SiO ₂	CaO	TiO ₂	V ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	Cr ₂ O ₃
钙钒榴石	36.78	26.43	微	24.86	4.40	0.23		0.20	2.61
橙钒钙石		10.28		59.28					4.2
钒钛矿 ⁺	2.52	4.85	47.62	33.6			6.73		
钒铁矿 ⁺				49.50		50.83			

① 浙江省地质矿产局,1988.浙江省区域矿产总结.内部资料.
② 浙江省地质局实验室,1981.浙江省下寒武统荷塘组黑色岩系物质组成及其赋存状态研究.内部资料.

通过人工重砂鉴定,在金属层和磷块岩中未发现稀土元素的独立矿物;磷块岩样品经电子探针扫描分析也未发现稀土元素的独立矿物。根据不同矿石中的胶磷矿、方解石、绿泥石、伊利石、硫化物、重晶石、石英、碳质等单矿物稀土元素含量测定的结果,稀土元素主要富集在胶磷矿中,其次是伊利石、绿泥石及碳酸盐矿物,硫化物和碳质的稀土元素含量很低。在不同类型的样品中,又以磷结核和金属层中的胶磷矿稀土含量最高。80%以上的稀土元素赋存在胶磷矿中。例如,东溪金属层样品中胶磷矿、碳酸盐、硫化物和碳泥质 TR_2O_3 的含量分别为 0.144%、0.0236%、0.0035% 和 0.014%;东溪磷块岩中胶磷矿、酸盐和碳泥质 TR_2O_3 的含量分别为 0.039%、0.00148% 和 0.013%。从稀土元素的组成来看,矿层中 15 种稀土元素均存在,其中以钇族中的钇含量最高,占稀土元素的 18.20%~25.51%,其次是铈族中的铈含量最高,占稀土元素的 13.87%~21.02%。金属层中铈族与钇族稀土之比为 1.96:1,磷块岩中铈族与钇族稀土之比为 1.39:1。

3.5 其他元素的赋存状态

黑色岩系中除赋存有镍、钒、钼、铀、稀土等元素外,还含有有色金属、贵金属和分散元素,并在某些层位或地段富集。

铜、铅、锌主要呈黄铜矿、闪锌矿、斑铜矿、砷黝铜矿、方铅矿等硫化物和硫砷化物等矿物存在,多富集在金属层中,氧化后可形成蓝铜矿、孔雀石等。其中以锌的含量最高,如东溪金属层中锌、铅、铜含量分别为 1.0%、0.08%、0.03%。

黑色岩系中发现的铂族元素含量为 0.1~0.8 g/t,主要是铂、钯、钌、铑等 4 种,都富集在含钼较高的金属层中。桐庐东溪、诸暨江龙等地的分析结果显示,铂族元素含量为 0.213~0.24 g/t,但远低于黔北地区镍钼矿层中铂族元素平均含量(罗泰义, 2003;易发成等, 2004)。目前,在黑色岩系中未发现铂族元素的单矿物,但它们的含量与镍、钼含量的增高有明显的相关性。

铈、镉、硒等分散元素在地壳中的平均含量很低,但在黑色岩系中往往形成富集。桐庐东溪、诸暨江龙、建德安仁、安吉鸬鸟等地的样品分析结果显示,铈在金属层中的含量为 0.026%~0.028%;镉在石煤中的含量为 0.02%~0.10%;硒在金属层和石煤中的含量分别为 0.0768%、0.0013%。

银在石煤中的含量为 0.00085%~0.00118%,

一般与金属硫化物关系密切,目前尚未在石煤中发现银的独立矿物。

4 结 论

(1) 黑色岩系的含矿性 浙西寒武系底部黑色岩系中,底部有一厚度不等的磷块岩(结核)层,部分地段钼的含量较高,可达到工业品位;在磷块岩(结核)层之上为金属层或石煤层,金属层的厚度与磷块岩的发育呈正相关,与石煤层的厚度呈负相关。石煤中伴生有钒、镍、钼、钛、铜、铅、锌、钽、铀、银、砷、汞和稀土等,其中的钒、镍、钼、铜、锌、钽、铀、银和稀土具有综合利用的价值。在石煤层或其上部的碳质页岩中,含黄铁矿层,在部分地段可富集成矿。

(2) 伴生元素的赋存状态 钒的赋存状态主要有 2 种:一是赋存在钒铁矿、橙钒钙石和钙钒榴石等独立矿物中,二是以类质同象的方式赋存在粘土矿物中,还有少量的钒被粘土、褐铁矿等吸附。不同的矿床,其赋存状态差异很大。镍和钼主要呈硫化物(砷硫化物)存在(90%以上),其他为氧化物和硅酸盐。镍主要以镍的独立矿物存在;钼主要与碳、硫、粘土一起呈钼硫化物胶状集合体,在经热接触变质作用后形成辉钼矿。铀呈不均匀分散在胶磷矿和碳泥质中,呈类质同象或吸附状态存在。稀土元素主要呈类质同象存在于胶磷矿中,部分呈吸附状态存在。有色金属中铜、铅、锌,主要呈黄铜矿、闪锌矿、斑铜矿、砷黝铜矿、方铅矿等硫化物和硫砷化物等存在,多富集在金属层中。铂族元素和铈、镉、硒、银等含量较低。

References

- Bao Z X, Wan R J and Bao J M. 2002. Vanadium deposit of black shale in upper Yangze Platform[J]. *Geology of Yunnan*, 21(2): 175~182 (in Chinese with English abstract).
- Cao S L, Ma D S and Pan J Y. 2004. Stable isotopic geochemistry of organic carbon and pyrite sulfur from the Early Cambrian black shales in Northwestern Hunan, China[J]. *Progress in Natural Science*, 14(2): 181~187.
- Chen H Y and Zhang Z J. 2001. The multipurpose use of mineral resource of black shale in the northwest Hunan[J]. *Geology and Prospecting*, 37(3): 32~35 (in Chinese with English abstract).
- Chen Y Q, Xia Q L and Liu H G. 2003. Study on assessment of precious metals resources associated with black shales[J]. *Progress in Geophysics*, 18(2): 261~268 (in Chinese with English abstract).

- Lu H J. 2002. The Study of multiple utilization of bone coal and influence of radioactive elements in the western of Zhejiang[J]. Coal Processing & Comprehensive Utilization, (1): 38 ~ 40 (in Chinese with English abstract) .
- Lu H J. 2003. Radioactive pollution in bone coal mining areas in western Zhejiang[J]. Geological Bulletin of China, 22(9): 725 ~ 728 (in Chinese with English abstract) .
- Lu H J. 2005. The study of transferring model of radionuclide and environmental radon in stone-coal mining region in southwest of Zhejiang Province (for Doctor degree)[D]. Nanjing: Nanjing Normal University (in Chinese with English abstract) .
- Luo T Y, Zhang H, Li X B, et al. 2003. Mineralization characteristics of the multi element rich strata in the Niutitang Formation black shale series, Zunyi, Guizhou, China[J]. Acta Mineralogica Sinica, 23(4): 296 ~ 302 (in Chinese with English abstract) .
- Wu C D and Yang C Y. 1999. The origin and geochemical and characteristic of upper Sinian-lower Cambrian black shales in western Hunan[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 18(1): 26 ~ 39 (in Chinese with English abstract) .
- Wu C D and Chu Z Y. 2001. Sequential extraction of trace elements and the geological significance of fractions in black shales, West Hunan and East Guizhou[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 20(1): 14 ~ 20 (in Chinese with English abstract) .
- Yang J, Yi F C, Hou L J, et al. 2004. Genesis and petrogeochemistry characteristics of Lower Cambrian black shale series in northern Guizhou[J]. Acta Mineralogica Sinica, 24(3): 285 ~ 289 (in Chinese with English abstract) .
- Ye J and Fan D L. 2000. Characteristics and mineralization of ore deposits related to black shale series[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 19(2): 95 ~ 102 (in Chinese with English abstract) .
- Yi F C, Yang J, Hou L J, et al. 2004. Origin and geochemistry of platinum group elements of lower Cambrian black shale series in Northern Guizhou[J]. Chinese Journal of Geology, 39(3): 367 ~ 374 (in Chinese with English abstract) .
- Zhang G D, Li J L, Xiong Q Y, et al. 2002. Enrichment features and patterns of PGE metals in black shale from Zunyi area, Guizhou Province[J]. Mineral Deposits, 21(4): 377 ~ 386 (in Chinese with English abstract) .
- Zhang W H, Jiang L J, Gao H, et al. 2003. Study on sedimentary environment and origin of black siliceous rocks of the lower Cambrian in Guizhou Province[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 22(2): 174 ~ 178 (in Chinese with English abstract) .

附中文参考文献

- 鲍正襄, 万裕江, 包觉敏. 2002. 上扬子台区下寒武统黑色岩系中的钒矿床[J]. 云南地质, 21(2): 175 ~ 182 .
- 陈华勇, 张增杰. 2001. 湘西北黑色岩系中矿产资源的综合利用[J]. 地质与勘探, 37(3): 32 ~ 35 .
- 陈永清, 夏庆霖, 刘红光. 2003. 黑色页岩建造中的贵金属矿产评价研究[J]. 地球物理学进展, 18(2): 261 ~ 268 .
- 吕惠进. 2002. 浙江西部石煤的综合利用与放射性辐射影响研究[J]. 煤炭加工与综合利用, (1): 38 ~ 40 .
- 吕惠进. 2003. 浙江西部石煤产区放射性污染及其防治对策[J]. 地质通报, 22(9): 725 ~ 728 .
- 吕惠进. 2005. 浙西石煤产区放射性核素迁移模式与环境氡研究(博士学位论文)[D]. 南京: 南京师范大学. 2005 .
- 罗泰义, 张欢, 李晓彪, 等. 2003. 遵义牛蹄塘组黑色岩系中多元素富集层的主要矿化特征[J]. 矿物学报, 23(4): 296 ~ 302 .
- 吴朝东, 杨承运, 陈其英. 1999. 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, 18(1): 26 ~ 39 .
- 吴朝东, 储著银. 2001. 黑色页岩微量元素分析及地质意义[J]. 矿物岩石地球化学通报, 20(1): 14 ~ 20 .
- 杨剑, 易发成, 侯兰杰. 2004. 黔北黑色岩系的岩石地球化学特征和成因[J]. 矿物学报, 24(3): 285 ~ 290 .
- 叶杰, 范德廉. 2000. 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, 19(2): 95 ~ 102 .
- 易发成, 杨剑, 侯兰杰. 2004. 黔北黑色岩系的铂族元素地球化学特征及成因探讨[J]. 地质科学, 39(3): 367 ~ 374 .
- 张光弟, 李九玲, 熊群尧, 等. 2002. 贵州遵义黑色页岩铂族金属富集特点及富集模式[J]. 矿床地质, 21(4): 377 ~ 386 .
- 张位华, 姜立君, 高慧, 等. 2003. 贵州寒武系底部黑色硅质岩成因及沉积环境探讨[J]. 矿物岩石地球化学通报, 22(2): 174 ~ 178 .

Ore potential and modes of occurrence of associated elements in lower Cambrian black shale of Western Zhejiang

LU Hui-jin¹ and WANG Jian²

(1 Institute of Tour and Resource Management, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, Zhejiang, China;

2 Institute of Geography Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, Jiangsu, China)

Abstract

Based on an analysis of regional geological setting and characteristics of typical deposits, this paper deals with ore potential and modes of occurrence of associated elements in Lower Cambrian black shale. There exists a phosphorite layer at the bottom. Over it, there is a metallic or stone coal layer. The thickness of the metallic layer is in positive correction with the development of phosphorite but in negative correction with the thickness of the stone coal layer. In the stone coal layer and the overlying black shale, there is a pyrite layer. There are many associated elements, such as vanadium, nickel, molybdenum, uranium, copper, lead, zinc, silver and REE, which can be synthetically utilized. Vanadium mainly exists as independent minerals or in clay minerals in the form of isomorphism, with a small amount absorbed by clay minerals and limonite. Nickel mainly exists as independent minerals. Molybdenum occurs as colloidal sulfides with carbon, sulfur and clay, and forms molybdenite through thermal metamorphism. Uranium is unevenly scattered in collophanite and carbonaceous-argillaceous materials in the form of isomorphism or adsorption. REE mainly occur in collophanite in the form of isomorphism. Copper, lead and zinc chiefly exist in sulfides or sulfo-arsenides and are concentrated in the metallic layer.

Key words: geology, black shale, ore potential, modes of occurrence of associated elements, western Zhejiang