

大河边-新晃超大型重晶石矿床地球化学特征及形成的地质背景^{*}

方维萱^{1,2} 胡瑞忠¹ 苏文超¹ 漆亮¹ 肖加飞¹ 蒋国豪¹

FANG WeiXuan^{1,2}, HU RuiZhong¹, SU WenChao¹, QI Liang¹, XIAO JiaFei¹ and JIANG GuoHao¹

1. 中国科学院地球化学研究所矿床地球化学开放研究实验室, 贵阳 550002

2. 有色金属矿产地质调查中心, 北京 100814

1. Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China. 2. The Mineral and Geological Exploration Center of Nonferrous Metals, Beijing 100814

2001-07-02 收稿, 2001-11-15 改回.

Fang WX, Hu RZ, Su WC, Qi L, Xiao JF and Jiang GH. 2002. Geochemical characteristics of Dahebian-Gongxi superlarge barite deposits and analysis on its background of tectonic geology, China. *Acta Petrologica Sinica*, 18(2): 247-256

Abstract The Dahebian-Gongxi superlarge barite deposits located in the southern margin of the Yangtze massif are the first world-class barite deposits. China is the largest producer of barite and has the largest barite ore reserves. The potential reserves of barite ores (470×10^6 tons) in the Dahebian-Gongxi barite ore field is more than total barite ore reserves of other countries (326×10^6 tons) in the world. Why did this non-conventional superlarge barite deposit occur in this area? This scientific question is worthwhile to be probed into. From the view of mineral-petrology, geochemistry and analysis of hydrothermal basin, geological and geochemical characteristics and environments of hydrothermal deposition for barite ores and related rocks have been discussed in this paper. Firstly, the third-order, fault-controlled basin may probably provide enough ore-hosted space for the superlarge barite deposits. The Tianzhu-Xinhuang-Yuping Cambrian sedimentary basins with hydrothermal deposition at large-scale occurred on the continental slope were probably the kind of fault-controlled sedimentary basin with hydrothermal deposition. Due to syn-sedimentary faulting, the Tianzhu-Xinhuang-Yuping Cambrian sedimentary basins were most likely cut into a series of sub-basins. The Dahebian-Bilin and Longbei-Tongpengai third-order basins were the tectonically located space coupled with ore-hosted space produced by the syn-faulting at the same time for the superlarge barite deposits. Secondly, a relatively stable sedimentary environment was likely answered for hydrothermal deposition at large-scale. The deposits hosted in the black shales, which are attached to the first rock unit of the Lower Cambrian Niututang Group, were possibly formed in a deep sea, euxinic environment. The ore-layers of barite in the study area were reasonably formed by syn-deposition of low-temperature ($105 \sim 190^\circ\text{C}$) hydrothermal waters at large-scale on sea floor. Geochemical type of paleo-hydrothermal waters may attach to sulfosalt-type hydrothermal waters. Finally, the black shales overlying the barite layer that was formed in a high salinity, limited, reduced, stagnant deep-water basin were a better preservation for the deposits.

Key words Superlarge barite deposits, Hydrothermal basin, Geochemistry, Geological background, Tianzhu-Xinhuang, China

摘要 本文从矿物岩石学、地球化学和沉积盆地分析角度, 研究贵州天柱大河边-湖南贡溪两个超大型重晶石矿床中重晶石(矿)岩及其共生岩石的地球化学特征及构造地质背景。天柱-新晃-玉屏寒武纪热水沉积成矿盆地是发育在大陆斜坡上的断陷型热水沉积成矿盆地, 由于同生断层作用将盆地切割成一系列次级盆地, 大河边-碧林及龙背-铜盆盖三级热水沉积成矿盆地是超大型重晶石矿床的构造定位空间。重晶石矿层主要赋存于下寒武统牛蹄塘组第一岩性段的黑色岩系中。重晶石矿层

* 本文研究由国家重大基础研究规划项目(1999043200), 国家杰出青年科学基金(49925309), 中国科学院重大项目(KZ-951-B1-411)及95-预-25联合资助。

第一作者简介: 方维萱, 男, 1961年生, 博士, 教授级高级工程师, 构造地质学专业, 现在中科院地化所从事博士后流动科研工作, 从事矿产勘查、沉积盆地与地质流体研究, E-mail: fangwuxuan@163.net.cn

是由海底低温热水同生沉积作用形成(105~192℃),古热水场的地球化学类型为硫酸盐型热水。硫酸盐型热水发生大规模同生沉积成岩成矿作用形成超大型重晶石矿床,重晶石矿层之上的黑色碳质粘土岩可能形成于封闭、还原、滞流的深水沉积环境,黑色碳质粘土岩构成矿层的封闭保存条件。

关键词 超大型重晶石矿床;热水沉积成矿盆地;地球化学;地质背景;天柱-新晃;中国

中图法分类号 P578.71; P588.246; P595

现代大洋底生物活动与热水有关(Hashimoto *et al.*, 1999; Kenneth *et al.*, 1999),黑色岩系的形成演化与古生物的残体有密切关系(张爱云等, 1987; 范德廉等, 1991; 吴朝东等, 1999),而黑色岩系现今仍是影响环境的地质因素(Kyoung-Woong *et al.*, 1993; 方维萱等, 1995; Fang *et al.*, 1996; Jin-Soo *et al.*, 1998)。前人(张爱云等, 1987; 范德廉等, 1987; 饶雪峰等, 1990; 范德廉等, 1991; 高振敏等, 1997; 李有禹, 1997; 吴朝东等, 1999; 刘家军等, 1999)对震旦-寒武系黑色岩系进行了深入研究,范德廉(1973, 1987)认为黑色岩系是一种缺氧地质事件所形成的共生岩石,张爱云等(1987)对我国海相黑色页岩建造的地球化学及生物成矿作用进行了详细研究,认为生物成矿作用在可燃有机矿产、共生矿产(磷、石煤-腐泥无烟煤、碳沥青)及伴生矿产(V、Ni、Mo、Cu、Zn、Cd、U、Th、REE、Se、Tl、Re、PGE等)有重要的意义。扬子地块周缘泥盆-寒武纪地层是我国超大型-大型(毒重石)重晶石矿床(李文炎等, 1991; 朱训等, 1999)的密集区,如陕西、湘西、黔东南一带的超大型-大型(毒重石)重晶石矿床(范祖全等, 1986; 廖明汉等, 1988; Wang *et al.*, 1991; Maynard *et al.*, 1991; 王忠诚等, 1992; 方维萱等, 1999a; 彭军等, 1999; Chen *et al.*, 1999; 方维萱等, 2000)。湖南新晃贡溪和贵州天柱大河边超大型重晶石矿床(涂光炽等, 1987; 范祖全等, 1986; 余洪云, 1988; Wang *et al.*, 1991; Maynard *et al.*, 1991; 王忠诚等, 1993; 胡清洁, 1997; 彭军等, 1999)产于天柱-新晃-玉屏寒武纪热水沉积盆地之中,是世界上目前探明钼资源量最大的超大型重晶石矿床(朱训等, 1999)。本区重晶石总蕴藏量比世界上(不包括中国)现有重晶石储量(362 × 10⁶吨, Veras, 2000)还要多,在全球范围内,为什么本区能够形成非常规超大型矿床(Tu, 1998)和重晶石的超常富集是值得深入研究的科学问题。本文从矿物岩石学、地球化学和沉积盆地分析角度,研究重晶石(矿)岩及其共生岩石的地质地球化学特征、形成的构造地质背景。

1 地质特征

1.1 区域地质特征

贵州天柱大河边和湖南新晃贡溪超大型重晶石矿床位于扬子地块东南缘,现今构造为武陵山-新晃-凯里-三都逆冲推覆-褶皱带。区域构造线以北北东向为主,发育加里东期北东向褶皱和断裂,燕山期逆冲推覆-褶皱带以北北东向为主,褶皱和断裂较为发育。区内出露地层有元古界下江群,

以及震旦系、寒武系、奥陶系及志留系,累计地层出露厚度逾7000m,寒武系约占30%出露面积,震旦系、奥陶系及志留系分布较为局限。在施秉-镇远一带产出众多的加里东期钾镁煌斑岩、斑状金云母橄辉岩及金伯利岩。寒武系是重晶石矿床的主要赋矿地层,下寒武统牛蹄塘组(∈₁¹)是热水沉积型大型-超大型重晶石矿床的赋矿层位,矿体以层状重晶石矿体为主。奥陶系是重晶石矿床的次要赋矿地层,矿体以似层状及穿层分布的脉状(萤石)重晶石矿体为主。在区域上,层状重晶石矿床以大型-超大型矿床密集区形式产出,它们的定位构造主要是寒武纪热水沉积成矿盆地,脉状大型重晶石矿床密集区定位构造为燕山期逆冲推覆-褶皱带,主要定位于下奥陶统-上寒武统炉山组白云岩-碳酸盐岩中发育的次级北东向和北西向断裂中。

1.2 矿床地质特征

含矿岩系主要由下寒武统牛蹄塘组第一、二岩性段组成,赋存有重晶石、磷、铀、稀土元素、钒、铜、银等多种矿产,重晶石矿层主要赋存于下寒武统牛蹄塘组第一岩性段中。重晶石矿层下伏灰黑色薄层硅质岩夹含铀磷块岩(铀-磷矿赋矿层位)。重晶石矿层的底部含圆饼状重晶石碳质板岩,厚0.10~1.60m,圆饼状重晶石(厚为结核体)大小在(10cm × 10cm × 2cm)居多,最大可达(30cm × 15cm × 2cm),重晶石岩发育层间同生滑移褶皱,同生变形强烈,显示未完全固结状态下的塑性流变学特点。胶结物主要为碳泥质,发育塑性流变板理构造。重晶石矿层中部为主矿层,厚度在0.20~8.10m,由深灰色-灰黑色厚层块状重晶石岩组成,具粉-细晶结构及不等粒变晶结构,局部有断续条纹构造。重晶石矿层上部灰黑色-深灰色条纹条带状含碳重晶石岩,碳质及黄铁矿组成条纹状构造,碳质组成层纹构造,重晶石组成条带状构造,上部矿层局部有共生银矿。重晶石矿层顶部围岩为黑色碳质板岩,含圆饼状重晶石结核、硅质及磷质结核。厚度在0.10~1.45m,重晶石矿层上覆牛蹄塘组第二岩性段,由黑色含磷结核碳质板岩及碳质板岩组成,下部是U-Cu-V矿化层位,厚度在10m以上;上部为黑色碳质板岩。重晶石主矿层呈层状,与围岩整合接触,与围岩产状一致,总体走向为NE45°,倾向北西,倾角25~45°,在深部倾角变缓为平均12°,矿体厚度一般在3~5m,最大厚度可达10.17m,平均厚度3.49m;探明储量达170 × 10⁶吨,预测资源量达300 × 10⁶吨,总蕴藏量470 × 10⁶吨(李文炎等, 1991)。重晶石内含气液包裹体均一温度为105~192℃(涂光炽等, 1987; 胡清洁, 1997),属低温热水沉积成矿。

1.3 三级热水沉积成矿盆地

天柱-新晃-玉屏寒武纪热水沉积成矿盆地是发育在大陆斜坡上的断陷型热水沉积成矿盆地,由于同生断层作用将盆地切割成一系列次级盆地,天柱-新晃-玉屏一级沉积盆地中央部位曾发育基底隆起(新晃-三穗),将一级沉积盆地分割成西部玉屏二级沉积盆地及东部天柱-新晃二级沉积盆地。在东部天柱-新晃二级沉积盆地中,由于北东向同生断层的发育,将其分割为天柱县大河边-新晃岩林及新晃龙背-铜盆盖三级热水沉积成矿盆地,它们是超大型重晶石矿床的构造定位空间,北西向同生断层以发育硅质岩亚相及铁白云岩亚相-菱铁矿岩亚相为标志,是沿走向迅速相变区。

在岩石地层中,垂向上构造-沉积岩相的演化能够反映三级热水沉积成矿盆地的构造演化历史(方维萱等, 2001)。

(1)初始成盆期:在震旦纪时,在矿区内东侧发育灰绿色含巨砾杂砾岩→杂砾岩→含砾杂砂岩→灰绿色粗粒杂砂岩→含泥质岩砾石粗砂岩层序,从下至上,砾石的成分由复杂变为单一,且含有泥质岩砾石;泥质从无到较多,砂质粒度从粗至细,近源快速堆积特点,显示受北北东向同生断层控制的断陷沉积作用,形成沉积盆地边缘相的碎屑流沉积(山前磨拉石建造)。(2)断陷成盆期:早寒武世初形成了牛蹄塘组底部的灰黑色硅质岩-重晶石岩(互层)沉积,发育层间同生滑移褶皱及同生变形角砾(岩)。可能是沉积物在未固结时,由于发生同生断裂的断陷活动,触发沉积物软泥重力失稳,形成重力流沉积(包括块体流和滑塌块体沉积),反映震旦纪-早寒武世初整体上属断陷成盆过程。此后,形成的重晶石矿层中发育厚层块状构造、条带条纹构造,反映水动力学条件较为稳定,发生热水同生沉积成岩成矿作用,形成重晶石主矿层,重晶石岩(矿层)中 $BaSO_4$ 含量在 80% 以上,暗示在热水沉积成矿盆地中沉积物源以来自沉积地下伏地层(底源)热水沉积为主,陆源沉积物供给较少,沉积盆地处于饥饿状态。在本区重晶石主矿层上部发育黄铁矿具有从下到上矿物粒度逐渐减小的正向粒序结构,碳质-碳酸盐矿物-重晶石三者组成化学成分层理。这种沉积学组构可解释如下:浊流是由沉积物和水混合而成的高密度紊流,因浊流与上覆水体存在密度差产生重力而引起流动,这种流动常呈底流形式沿水下斜坡流动(梅志超, 1994)。因热水成矿流体中含有已结晶的硫化物微粒,当热水成矿流体呈底流形式沿水下斜坡流动发生沉积,形成热水沉积岩中的化学成分层理和矿物粒序结构(方维萱等, 1999, 2000),如在银洞子-大西沟重晶石菱铁矿、银多金属矿床中,似碧玉岩中方铅矿和黄铁矿发育从下到上矿物粒度逐渐增大的粒序结构(反向粒序结构);钠长石重晶石岩和钠长石似碧玉岩中发育 7 种不同矿物组成的化学成分层理(方维萱等, 1999a, b, 2000)。颗粒流沉积最突出的特点是反向粒序结构(梅志超, 1994),在银洞子-大西沟重晶石菱铁矿、银多金属矿床中方铅矿和黄铁矿发育反向粒序结构显示了硫化物微粒可能以颗粒流

形式发生沉积。与其相反,在本区重晶石主矿层上部发育黄铁矿具有从下到上矿物粒度逐渐减小的正向粒序结构,由于本区重晶石主矿层上部发育碳质层(含 V-Mo-Ni-Ag 的碳质岩和碳质泥岩),这些深水盆地相的碳泥质物多以悬浮式沉积为主(贵州省地质矿产局, 1987),大量碳泥质物进入深水沉积盆地后,强还原作用有利于黄铁矿的形成,在(密度差)重力作用下黄铁矿微粒发生沉积,形成在本区重晶石主矿层上部发育黄铁矿具有从下到上矿物粒度逐渐减小的正向粒序结构。在含 V-Mo-Ni-Ag 的碳质岩和碳质泥岩中,形成纹层状、薄水平层状黄铁矿及结核状黄铁矿。化学成分层理是热水混合沉积微相的标志(方维萱等, 2000),碳质-碳酸盐矿物-重晶石三者组成化学成分层理是硫酸盐型热水沉积,混入碳质物悬浮式沉积和碳酸盐型热水(或海水)后形成热水混合沉积微相。此时,硫酸盐型热水沉积逐渐减弱,碳质物悬浮式沉积作用逐渐增强,牛蹄塘组第二岩性段下部形成含 U-Cu-V 黑色碳质泥岩,向上 U-Cu-V 矿化减弱,以黑色碳质泥岩为主。岩层中发育水平纹层理、水平层理、极薄层理、富有机碳及黄铁矿,指示深水、还原、滞流盆地相沉积(早寒武世缺氧事件),深水盆地相黑色碳质泥岩覆盖于热水沉积成因的重晶石矿层之上,使其有良好的保存条件。牛蹄塘组第三岩性段以薄层含碳钙质泥岩、极薄层状含碳泥质灰岩、绢云母泥质(板)岩,发育水平层理、极薄层理、纹层理,碳质发育。总体上仍显示稳定沉降作用下形成的深水盆地相沉积。(3)萎缩封闭期:中寒武世时,以含碳薄层灰岩夹砾屑灰岩、条带状泥灰岩夹层纹状粉砂质泥岩、含碳中薄层白云质灰岩夹薄层含碳灰岩。发育层间同生滑移褶皱、同生滑塌角砾岩、砾屑灰岩,具有这种同生滑塌构造和沉积组构的岩石组合一般属碳酸盐岩斜坡相(梅志超, 1994);在不具同生滑塌构造的碳酸盐岩中水平层理、纹层理、包卷层理等发育,局部含碳质较高,显示沉积水体仍然较深,反映总体上为深水大陆斜坡相沉积。同生滑塌构造作用总体为从 NW 向至 SE 向、N 向至 S 向发生同生滑移沉积作用,说明 NW → SE 及 N → S 向是沉积水体的增深方向,此时,三级热水沉积成矿已经开始萎缩封闭。区内缺失晚寒武世沉积,说明在可能晚寒武世沉积盆地已完全封闭。天柱-新晃-玉屏寒武纪热水沉积成矿盆地是在扬子地块东南缘震旦-寒武纪陆缘裂谷背景上形成的,具有与 SEDEX 矿床具有相似的大地构造背景和相似的沉积盆地特征(McClay, 1991; Brown *et al.*, 1994; Křibeňko *et al.*, 1996)。

2 样品采集和分析方法

在对野外详细观测不同矿段的地质和矿化特征基础上,针对矿物组合、岩石类型及同生变形特征的地质体进行采样(表 1),样重一般 1000g ±,经贵州省区域地质调查院加工室粗碎-中碎至-80 网目后,采用四分法缩分取 500 克进行细碎至-200 网目,送中国科学院地球化学研究所矿床地球化学开

表1 贵州天柱-湖南新晃超大型重晶石矿床样品位置

Table 1 Location of samples from superlarge barite deposits of Qianzhu in Guizhou and Xinhuang in Hunan

样号	位置	岩(矿)石名称	地质特征
Ba-1	贵州天柱 大型重晶石 矿床,相公塘 矿段	脉状方解石重晶石岩 (矿层中)	顺层产出,白色,自形晶粒状, 主要由重晶石组成(>70%)少量方解石。
Ba-2		条带状灰黑色磷灰石重晶石岩 (矿层下部)	由重晶石、磷灰石、方解石、 碳质组成条带状构造。
Ba-3		厚层块状灰黑色重晶石岩 (矿石、主矿层下部)	由细粒重晶石组成。
Ba-4		厚层块状灰黑色硅质重晶石岩(主矿层上部)	由细粒重晶石组成,少量石英。
Ba-6		厚层块状灰黑色硅质岩 (矿层上部围岩)	单层厚30~20cm,顺层产出。
DHBI-10	贵州天柱超 大河边超大型	厚层块状灰黑色重晶石岩 (主矿层)	含碳质条纹,与上、下岩层整合产出。
DHBI-11	重晶石矿床	厚层块状灰黑色 重晶石岩(主矿层)	由细粒重晶石组成。
DHBI-13		角砾状硅质重晶石岩	角砾发生同生沉积变形,显示塑性流动特征。
Ba-7	贵州天柱超大型 重晶石矿床	硫化物重晶石铁白云石岩	硫化物呈层纹状、层状产出。
Ba-8	水井湾铁	厚层块状重晶石菱铁矿岩	(岩石有风化)
Ba-9	-坝矿段	厚层块状菱铁矿重晶石岩	
	湖南新晃超大型		
B2-22	重晶石矿床	厚层块状铁白云石重晶石岩	

放研究实验室进行分析测试。岩石化学全分析由李荪蓉高级工程师负责完成,采用 ICP-MS 法进行微量元素测定(Qi et al., 1999),检出限在 10^{-12} 。岩石化学及微量元素分析中插入国际标样监控质量。

3 结果与讨论

3.1 岩石学

根据区内岩石的结构、构造、矿物组成及岩石化学(表2),可划分为如下几种岩(矿)石类型:

(1) 深灰色厚层块状重晶石岩(矿石):主要由重晶石组成,含其他成分很少。重晶石具有粒状镶嵌结构、粉晶-细晶结构、不等粒变晶结构。沿走向可变为灰黑色厚层块状重晶石岩,含少量层纹状碳质。石英、方解石及微粒星点状黄铁矿,常以化学成分层理形式出现,极薄层状-层纹状,当 $\text{SiO}_2 > 5\%$ 时,称为硅质重晶石岩。它们是重晶石主矿层的主要组成,系由硫酸盐型(富 BaSO_4)热水同生沉积所形成,整体成层状产出,在矿区外围相变为重晶石硅质岩/硅质

岩层。

(2) 灰黑色条带条纹状含碳重晶石岩:主要由重晶石条带和少许层纹状-条纹状碳质组成。

(3) 灰黑色厚层块状重晶石菱铁矿岩:主要由菱铁矿(>50%)和重晶石(25%±)组成,少量黄铁矿、闪锌矿、铁白云石及石英。细粒-粉晶结构、不等粒变晶结构,硫化物呈极薄层状和层纹状。地表风化后以褐铁矿为主,发育淋失孔构造。沿走向可相变为粘土质页岩夹磷灰岩结核体(无矿地段),向重晶石矿层方向,沿走向可相变为厚层块状菱铁矿重晶石/厚层块状重晶石铁白云岩/硫化物重晶石岩/重晶石岩。这种沿走向迅速相变成不同岩(矿)石类型是由不同成分的热混合同生沉积作用所形成(方维萱等,1999a,2000,2001)。

(4) 灰黑色厚层块状硅质岩:主要分布于重晶石矿层的下部或上盘围岩及重晶石矿层沿走向的尖灭部位。成分较纯的硅质岩由锥晶状石英组成,贝壳状断口、岩石致密坚硬,受后期构造作用发生碎裂岩化。重晶石矿层下盘常为重晶石硅质岩、含碳重晶石硅质岩。沉积物软泥在没有完全固结时,

表2 贵州天柱-湖南新晃超大型重晶石矿床岩(矿)石化学分析成果(%)

Table 2 Petrochemistry of rocks and ores from the superlarge barite deposits (%)

样号	Ba-1	Ba-2	Ba-3	Ba-4	Ba-6	DHBI-10	DHBI-11	DHBI-13	Ba-7	Ba-8	Ba-9	B2-22
SiO ₂	1.49	0.75	0.28	11.38	84.25	2.79	1.50	7.93	1.90	4.91	0.82	9.28
TiO ₂	0.001	0.001	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002	0.001
Al ₂ O ₃	0.23	6.38	2.60	0.23	0.20	0.23	0.20	5.43	4.49	0.47	0.23	3.31
Fe ₂ O ₃	0.10	3.27	0.42	0.08	1.00	0.23	0.10	0.40	6.50	28.67	7.31	4.07
FeO	0.08	0.83	0.10	0.05	0.26	0.10	0.04	0.13	0.50	13.63	14.69	0.35
MnO	0.02	0.01	0.01	0.002	0.10	0.01	0.004	0.004	0.17	1.69	0.84	0.05
MgO	0.30	0.10	0.01	0.01	0.01	0.40	0.01	0.01	7.00	0.10	0.10	2.30
CaO	10.4	14.0	0.20	0.10	0.70	1.50	0.10	0.10	14.3	1.50	1.00	9.50
Na ₂ O	0.05	0.07	0.05	0.04	0.05	0.04	0.04	0.04	0.06	0.05	0.05	0.05
K ₂ O	0.02	0.61	0.02	0.02	0.07	0.11	0.03	0.08	0.85	0.10	0.12	0.20
烧失量	4.10	0.20	0.15	1.53	4.60	4.70	2.40	7.54	21.28	20.91	10.57	12.98
P ₂ O ₅	0.001	9.33	0.23	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.60	0.17	0.16	0.63
CO ₂	3.50	0.60							10.60			7.10
BaSO ₄	78.46	63.65	95.50	85.90	7.75	88.90	94.70	77.65	30.85	27.55	63.50	49.55
总计	99.46	100.00	99.63	99.34	99.09	99.21	99.12	99.31	99.11	99.75	99.30	99.37

样品特征见表1。

由于同生断层活动而触发重力流沉积,发育层间同生滑移褶皱构造及沉积物软变形构造。

3.2 岩石化学特征

从表1及表2可以看出:顺层产出的方解石重晶石脉(Ba-1)以BaSO₄、CaO、CO₂为主,含少量SiO₂、B、Sr。位于重晶石主矿层之下的条带状灰色磷灰石重晶石岩中,BaSO₄为63.65%,(CaO+P₂O₅)为23.33%,主要由矿石中磷灰石所引起,Al₂O₃为6.38%,(Fe₂O₃+FeO)为4.10%。

重晶石主矿层中BaSO₄含量多在80%以上,优质重晶石矿石含BaSO₄在95%以上(表2, Ba-3)。其他化学成分含量甚微,结合其沉积组构特点,说明系硫酸盐型(方维萱,1999b)热水同生沉积作用(化学沉淀)所形成(Ba-4、DHBI-10、11),其他成分混入较少。在沿重晶石主矿层走向(大河过水井湾铁-钨矿段, Ba-7、8、9)和上部(贡溪碧林矿段, B2-22),岩(矿)石中含有较高的Fe₂O₃、FeO、MnO、CO₂(包括烧失量)。镜下观察发现含有方解石、铁白云石、菱铁矿及较多硫化物,与重晶石密切共生或交生,化学成分层理发育,含碳质较高,说明是在强还原、滞流深水沉积盆地中,由碳酸盐型(富Fe-Mg-Mn-Ca,方维萱,1999b)热水与硫酸盐型(富BaSO₄)热水混合同生沉积作用所形成。其中厚层块状重晶石菱铁矿岩(Ba-8)因有表生风化形成褐铁矿,Fe₂O₃(28.67%)含量明显增高。条带条纹状含碳硅质重晶石岩-重晶石硅质岩-硅质岩系列中,BaSO₄变化于7.75%~

55.28%,SiO₂变化于12.67%~84.25%,结合其沉积组构说明,可能是由以SiO₂为酸酐型热水(方维萱,1999b)与硫酸盐型(富BaSO₄)热水混合同生沉积所形成。比利时Chaudfontaine重晶石矿床是在与广海隔离的沉积盆地中,由卤水蒸发成岩成矿形成重晶石,在成岩期,沉积盆地中压实流体(热卤水)形成粗大的重晶石晶体(Dejonghe *et al.*, 1993)。本区与Chaudfontaine重晶石矿床明显不同,主要成岩成矿作用可能为硫酸盐型热水同生沉积作用和不同成分的热水混合同生沉积作用,本区与西欧Morocco脉状和喀斯特型重晶石矿床的成矿作用(Valenza *et al.*, 2000)也有显著差异。

3.3 微量元素

从表1及表3看:Li、Sc、Ga、Rb、Hf、Ta、W、Pb、Bi、Cs等元素含量较低,Sr发生富集,Sr含量在(432~2133)×10⁻⁶,在呈脉状顺层产出的重晶石脉中则高达5236×10⁻⁶,由于Sr²⁺与Ba²⁺具有相近的地球化学性质,可以类质同象方式替代重晶石中的Ba²⁺,引起Sr含量增高。矿石中As、Sb含量较高,As为(22~169)×10⁻⁶,Sb为(0.532~16.5)×10⁻⁶,Se含量在(19.3~48.2)×10⁻⁶,可能是由于岩(矿)石中含有较多的黄铁矿所引起,黑色岩系中含Se高被认为与海底火山活动有密切关系(张爱云等,1987)。Cu和Zn在Ba-2号样品中含量较高,可能是绿松石[CuAl₆(H₂O)₄[PO₄]₃(OH)₆]表生风化作用所引起,在天柱县相公塘矿段,

表3 贵州天柱-湖南新晃超大型重晶石矿床岩(矿)石微量元素及稀土元素分析成果(10^{-6})Table 3 Contents of trace elements in rocks and ores from the Tianzhu-Xinhuang superlarge barite deposits (10^{-6})

样号	Ba-1	Ba-2	Ba-3	Ba-4	Ba-6	DHBI-10	DHBI-11	DHBI-13	Ba-7	Ba-8	Ba-9	B2-22
Li	6.46	21.9	7.05	6.22	5.23	6.34	6.97	7.04	14.8	7.17	5.98	9.4
Sc	6.87	5.8	3.12	2.08	2.85	2.75	2.06	2.43	5.58	5.31	7.41	5.5
V	20.5	1862	128	23.9	160	74.2	28.2	310	129	35.3	54.8	91.9
Cr	16.7	374	33.5	19	102	21.5	8.83	16.6	186	12.6	11.4	99.8
Co	1.39	3.4	1.66	0.807	14.6	0.919	0.432	1.43	6.34	168	97.6	2.45
Ni	10.3	92.7	30.7	12.7	22.7	17	0.01	73.5	40.9	536	362	52
Cu	52.8	593	111	17.4	236	55.4	19	25.1	48.4	11.7	25.4	37.7
Zn	129	816	53.7	190	133	104	109	124	58.2	3542	3587	166
Ga	0.262	5.49	0.926	0.215	1.18	0.7	0.41	1.07	4.87	1.26	1.05	4.4
Ge	0.255	1.64	0.476	0.297	1.4	0.256	0.256	0.637	0.899	0.402	0.377	0.539
As	36.5	189	35.1	33.7	41	27.5	28.1	31.4	104	25.2	22.3	65.8
Se	41.8	48.2	35.2	42	30.7	28.7	32.2	32.1	45.9	22.6	19.3	34.7
Rb	0.879	18.5	1.79	0.655	2.22	2.44	0.487	2.14	18.1	2.45	2.47	3.58
Sr	5236	1380	1214	432	624	2153	759	1043	983	569	998	981
Y	4.55	353	12.6	3.06	45.1	6.27	2.11	8.73	25.5	21.5	25.8	25.2
Zr	1.51	39.5	7.71	0.924	6.99	3.99	1.44	8.23	23.3	3.77	6.43	16.3
Nb	0.13	1.91	0.745	0.068	0.676	0.352	0.056	0.806	2.52	0.413	0.526	1.36
Mu	0.853	34.5	24.4	1.27	6.04	1.57	0.806	26.8	9.81	1.24	1.44	5
Ag	0.377	2.59	50.1	0.234	40.5	0.279	0.237	0.463	3.17	0.229	1.53	5.39
Cd	1.08	23	5.71	5.76	5.62	2.92	2.6	65.9	0.681	0.277	1.8	11.3
In	0.006	0.033	0.008	0.014	0.01	0.004	0.001	0.007	0.012	0.007	0.021	0.017
Sn	1.21	2.64	1.66	2.15	2.17	0.772	0.73	0.826	1.55	1.21	5.2	1.4
Sb	0.519	16.5	2.2	0.407	5.93	0.532	0.413	1.7	9.86	3.05	0.891	7.15
Cs	1.26	1.05	0.462	0.432	0.558	0.327	0.353	0.375	0.5	0.273	0.407	0.197
La	29.1	102	13.4	9.68	14.9	8.73	5.76	12.4	12.1	7.45	12.4	7.82
Ce	6.66	81.2	6.61	2.72	10.7	5.01	2.78	8	14.4	4.81	6.17	10.1
Pr	1.29	32.2	1.42	0.543	2.98	0.775	0.499	1.63	3.19	0.967	1.36	1.96
Nd	2.12	139	5.43	1.89	13.6	3.22	1.97	6.38	12.4	3.97	4.91	8.452
Sm	0.564	35.9	1.1	0.254	3.55	0.523	0.313	1.17	2.13	0.756	0.901	1.71
Eu		7.22							0.402			
Gd	0.189	44	1.62	0.231	4.03	0.551	0.129	1.31	2.66	1.24	1.37	2.33
Tb	0.03	6.47	0.214	0.033	0.607	0.093	0.026	0.174	0.347	0.205	0.209	0.358
Dy	0.169	43	1.29	0.225	3.84	0.509	0.168	0.914	2.37	1.45	1.6	2.23
Ho	0.04	9.36	0.306	0.044	0.937	0.121	0.04	0.224	0.512	0.378	0.447	0.493
Er	0.141	25.9	0.8	0.167	2.57	0.35	0.098	0.479	1.36	1.2	1.41	1.53
Tm	0.023	3.32	0.097	0.029	0.319	0.041	0.011	0.061	0.186	0.173	0.231	0.198
Yb	0.139	18.7	0.61	0.149	1.82	0.309	0.099	0.329	1.14	1.24	1.4	1.31
Lu	0.016	2.52	0.09	0.022	0.253	0.056	0.013	0.045	0.154	0.194	0.216	0.183
Hf	0.034	0.728	0.24	0.018	0.099	0.094	0.028	0.221	0.811	0.109	0.193	0.506
Ta	0.018	0.138	0.062	0.015	0.037	0.025	0.011	0.051	0.198	0.027	0.041	0.112
W	0.531	0.774	2.58	0.778	1.06	0.315	0.186	0.176	1.44	1.1	0.307	0.472
Hg	1.37	10	1.45	1.4	2.14	1.42	1.4	1.37	7.49	1.41	1.35	1.63
Tl	0.19	1.25	0.332	0.122	0.332	0.247	0.101	0.503	3.26	0.301	0.252	0.723
Pb	6.28	63	7.01	5.92	15.1	5.59	5.45	7.51	19.2	6.25	12.1	12.5
Th	0.095	1.78	0.52	0.034	0.317	0.326	0.043	0.452	1.72	0.247	0.344	1.02
U	0.569	168	34.5	1.92	15.3	1.9	0.774	22.6	3.78	45.8	14.7	5.11

测试方法: ICP-MS、ELEMENT 型高分辨率等离子质谱仪; 测试者: 祁亮; 分析精度: 10^{-11} ; 空格为低于检出限。

地表及坑道采矿弃石中局部可见到大小为(10cm × 5cm × 5cm)~(1cm × 1cm × 0.5cm)的绿松石集合体。Ba-8和 Ba-9号样品中, Zn 含量高达(3542~3587) × 10^{-6} , Cu 为(342~

536) × 10^{-6} 。镜下观察发现较多的黄铁矿, 少量闪锌矿及微量黄铜矿, 硫化物含量可达5%~10%, 呈浸染状、层纹状及少量团块状产于菱铁矿、铁白云石及重晶石之间, 显示热水

同生沉积的特点。尽管本矿区内虽然局部 Cu 和 Zn 含量较高,未能形成 Cu 和 Zn 的硫化物矿体,但在区域上火山凝灰岩的地区有寻找与重晶石矿床共生铅锌矿床的前景(Maynard *et al.*, 1991)。本矿床具有与 SEDEX 型(银-铅锌-重晶石矿床具有相似的构造地质背景(McClay, 1991; Brown *et al.*, 1994; Kríbe k o *et al.*, 1996), 在黔东-湘西一带震旦-寒武系中已发现大型独立 Cd(Zn)矿床(Liu *et al.*, 1999), 中-小型铅锌矿床及一批铅锌矿点, 进一步开展铅锌矿点密集区(如新晃鱼市-林冲)的调研, 寻找沉积-改造型(或 SEDEX 型)银铅锌矿床找矿靶区。

Ni-V-Mo-Ag-Cr 组合型异常在矿区内极为普遍, 在重晶石主矿层中($\text{BaSO}_4 > 80\%$), 这种组合型异常中元素含量均较低, 说明虽然 Ni-V-Mo-Ag 的矿化层与重晶石矿层均下寒武统牛蹄塘组的控制, 在空间上密切共存, 在矿体尺度上却是分离富集成矿, 一般 Ni-V-Mo-Ag 的矿化层主要位于重晶石矿层的上-下盘围岩中, 或位于重晶石矿层侧向沿走向尖灭的部位。重晶石矿层之上 Ni-V-Mo-Ag 的矿化层产于黑色碳质粘土岩中, 该层因含有较多粘土矿物而具有储水隔水作用, 构成对重晶石矿层的良好封闭保存条件。在区域上, 黑色碳质粘土岩中, 粘土矿物中的 V 主要以矾水云母的形式存在, 有机质中可以检测到矾叶啉, 但 Ni 和 Mo 主要以硫化物形式产出(张爱云等, 1987)。在本区 Ba-3 号样品中, Ag 为 $50.1 \cdot 10^{-6}$, 灰黑色厚层状硅质岩中(矿层的上盘围岩, Ba-6)含 Ag 达 $40.6 \cdot 10^{-6}$, 说明在重晶石矿层及上、下盘围岩中存在着银矿化层。据余洪云(1986)研究认为天柱县大河边超大型重晶石矿床中伴生银矿体品位 Ag 为 $10 \sim 33\text{g/t}$ 。据范祖全等(1986)研究, 矿区外围下寒武统牛蹄塘组中下部硅质岩、碳泥质硅质岩及中基性晶屑火山灰熔凝灰岩中普遍含银较高, 在八界及土洞等地富银岩层可达 $10 \sim 50\text{m}$ 厚。在重晶石矿层中含碳质较高时, 或在其上、下盘围岩中(以含碳硅质岩、碳质页岩)常有 V 矿化层出现, 在湖南新晃贡溪东, 下寒武统牛蹄塘组第二岩性段钒矿化层中含 V 高达 $(4115 \sim 8860) \cdot 10^{-6}$, Ag 为 $(11 \sim 19) \cdot 10^{-6}$, Mo 为

$(19 \sim 227) \cdot 10^{-6}$, Cr 为 $(849 \sim 2128) \cdot 10^{-6}$ 。三德县款场-桥头, 重晶石岩层已发生尖灭, 沿走向相变为灰黑色硅质岩, 厚度增大到数十米至百余米。沿走向相变为钒矿化层。在钒矿化层中, V 为 $(1095 \sim 1309) \cdot 10^{-6}$, Ag 为 $(1.34 \sim 12.3) \cdot 10^{-6}$, Mo 为 $(22.9 \sim 54.7) \cdot 10^{-6}$, Ni 为 $(24.5 \sim 230) \cdot 10^{-6}$, Cu 高达 $2967 \cdot 10^{-6}$, Ba 为 $(2093 \sim 3314) \cdot 10^{-6}$, 含 Ba 虽然较高, 但很少见重晶石矿层出现。在重晶石矿层及上、下盘围岩中, U 含量在 $(1.92 \sim 168) \cdot 10^{-6}$, U/Th 值多大于 10, 反映有异常地质背景引起高铀异常, 这种层位在沉积盆地后期的演化中有特殊地质作用, 是一个稳定的放射性成因“热异常层”。在华南地区, 含铀黑色页岩是重要的铀矿源层, 与含铀黑色页岩有关的铀矿床多形成于后期构造-热液改造过程中(120~24Ma, Zhang, 2000)。

3.4 稀土元素特征

从表 3、4 看, 重晶石岩类中稀土元素的总量低, ΣREE 含量范围在 $(53.4 \sim 14.9) \cdot 10^{-6}$, 含 Y 为 $(25.5 \sim 3.06) \cdot 10^{-6}$, 轻稀土元素略有富集。用北美页岩的稀土元素值(Haskin, 1968, 1984)标准化后, 具有明显的负 Ce 异常(图 1A、B、C), 与东太平洋隆起的现代热水沉积物的模式(Michard, 1983)相似, 与现代大洋水成沉积物的模式(Graf, 1978)显著不同, 而与一般热水沉积岩具有相同的特征(张乾等, 1992), 表明本区重晶石岩类具有热水沉积特征。从图 1A 看, 条带状灰黑色磷灰石重晶石岩(Ba-2)具有中稀土元素富集的特点。条带状灰黑色磷灰石重晶石岩(矿层下部, Ba-2)稀土元素的总量高, ΣREE 可达 $551 \cdot 10^{-6}$, Y 可达 $353 \cdot 10^{-6}$, ΣREE 及 Y 含量显著的高于不含磷灰石的重晶石岩, 主要是由于条带状灰黑色磷灰石重晶石岩含有较多磷灰石及磷钇矿(含 P_2O_5 达 9.33%), 因 REE 可取代磷灰石及磷钇矿中的 Ca 而进入磷矿物晶格中, 磷灰石及磷钇矿可能稀土元素和 Y 的载体矿物, 因而引起 ΣREE 及 Y 含量显著的增高, 这与在区域上 U 和 REE 主要富集于磷块岩和富含磷质的 Ni-V-Mo 矿层(张爱云等, 1987)的规律一致。

表 4 贵州天柱-湖南新晃超大型重晶石矿床岩(矿)石稀土元素总量(10^{-6})及比值表

Table 4 Contents of REE (10^{-6}) and ratios in rocks and ores from the superlarge barite deposits

样号	Ba-1	Ba-2	Ba-3	Ba-4	Ba-6	DHBI-10	DHBI-11	DHBI-13	Ba-7	Ba-8	Ba-9	B2-22
REE	40.5	551	33	16.2	60.1	20.3	14.9	33.1	53.4	24	32.6	38.7
LRREE	39.7	398	27.9	15.3	45.8	18.3	14.3	29.6	44.7	17.9	25.7	30.1
HREE	0.747	153	5.02	0.9	14.4	2.03	0.584	3.54	8.72	6.1	6.87	8.63
LR/HR	53.2	2.59	5.56	17	3.18	8.99	24.5	8.37	5.12	2.95	3.74	3.48
(La/Yb) _N	19.7	0.51	2.08	6.25	0.77	2.66	8.34	3.56	0.56	1.01	0.57	0.84
(La/Lu) _N	25.4	0.56	2.08	6.27	0.82	2.18	9.41	3.85	0.60	1.10	0.54	0.80
(Ce/Yb) _N	2.14	0.194	0.487	0.814	0.360	0.724	1.25	1.09	0.343	0.564	0.173	0.197
Ce	0.18	0.33	0.33	0.21	0.38	0.40	0.24	0.40	0.61	0.55	0.40	0.33

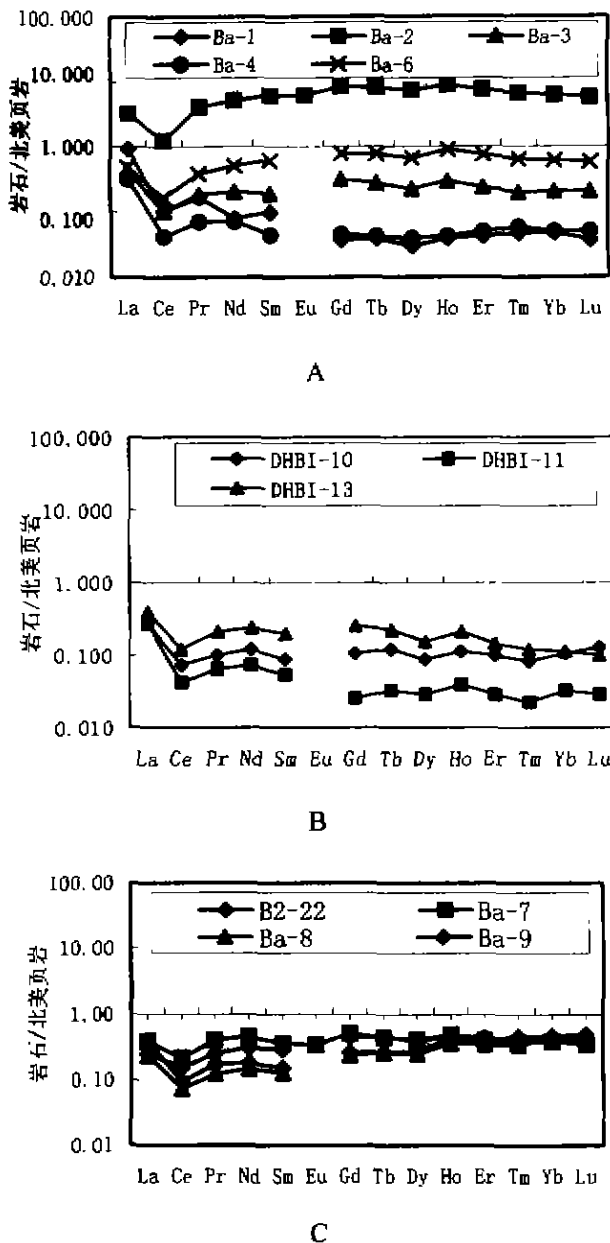


图1 大河边-贡溪超大型重晶石矿床岩石中稀土元素标准化曲线图

Fig. 1 Curve of REE (standardized by North America shale) from rocks and ores in the Dahebian-Gongxi superlarge barite deposits

3.5 重晶石超常富集成矿地质背景分析

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传输进入大陆地壳,在黔东-湘西,主要形成震旦纪热水沉积型锰矿床(Zhu et al., 2000)。震旦纪末,在本区黑色岩系中局部已有较薄的重晶石矿层形成,并与硅质岩呈互层、或夹层呈产于硅质岩层中,但由于缺少有利的地质条

件,未形成大规模的重晶石矿层。这些岩(矿)层含在寒武纪断陷成盆过程中,常形成准同生滑移变形,并发生在沉积作用。在本区能够形成重晶石超常富集成矿主要由于以下多因素耦合和协同的有利地质背景:

①形成重晶石超常富集成矿必须有足够的矿层容纳空间,本区天柱-新晃-玉屏寒武纪热水沉积成矿盆地是重要的矿床定位构造,该沉积盆地现存面积约有200km²。在热水同生沉积成矿时,同生断层活动造成沉积盆地基底不断下降,并形成三级断陷型热水沉积成矿盆地,同生断层与沉积盆地二者耦合为重晶石超常富集提供了足够大的构造-沉积容纳空间。

②相对稳定的能量和成矿物质供给能够保证重晶石形成超常富集成矿。在区域上,镇远一带的钾镁煌斑岩类是幔源热物质上涌侵位所形成,也是扬子地块陆缘裂谷发育强烈的时期,侵位时代为(503~497)Ma(方维萱等, 2002),与本区重晶石及围岩的形成时代(566~475Ma,涂光焯等, 1987)相近,钾镁煌斑岩类含Ba为(1528~5596) × 10⁻²,有可能提供足够的成矿物质,本区内火山凝灰岩可能与镇远一带的钾镁煌斑岩同期同源。由于幔源热物质的垂向传输进入陆壳,为本区重晶石的形成提供了稳定供给的能量和成矿物质。

③相对稳定的成矿成岩环境和沉积盆地处于饥饿状态,有利于来自沉积盆地基底热水发生大规模同生沉积。

④重晶石矿层之上的黑色碳质粘土岩为矿层的保存提供了良好的封闭条件,上述几种不同尺度的地质条件相互耦合和协同,为本区重晶石超常富集提供了有利的多因素耦合和协同成矿地质背景。

References

Brown, D., McClay, K. 1994. Structural geology of the Vangorada Pb-Zn-Ag orebody, Yukon, Canada. *Ore Geology Reviews*, 9: 61-78

Chen Xianpei, Chen Doufu, Gao Jiuyan, Pan Jingming, Chen Guangqian, Qi Shijing, Li Ying. 1999. Hydrothermal sedimentary and superlarge ore deposit. *Chinese Science bulletin*, 44(Supp.): 132-134

Chen Doufu, Pan Jingming, Xu Wenxin, Chen Guangqian, Chen Xianpei. 1998. Geochemistry of Sinian basalts from South China and its tectonic setting. *Acta Petrologica Sinica*, 14(3): 434-450 (in Chinese with English abstract)

Dejonghe, L., Boulvain, F. 1993. Paleogeographic and diagenetic context of a baritic mineralization enclosed within Frasnian peritreefal formations: Case history of the Chaudfontaine mineralization (Belgium). *Ore Geology Reviews*, 7: 413-431

Fan Delian, Liu Tiebing, Ye Jie. 1991. Biogeochemistry of black shale series during diagenetic and metallogenetic processes. *Acta Petrologica Sinica*, 7(2): 65-72 (in Chinese with English abstract)

Fan Delian, Ye Jie, Yang Ruiyong, Huang Zhongxiang. 1987. The

- geological events and ore mineralization nearby the Precambrian boundary in Yangtze Platform. *Acta Sedimentologica Sinica*, 5 (3): 81-95 (in Chinese with English abstract)
- Fan Zhuquan, Yu Mingxuo, Zong Taishan, Zhou Zhendong. 1986. Tentative investigation of origin and geological features of layered barite deposits from pneumato-hydrothermal sedimentogenesis in Gongxi, Western Hunan. *Minerals and Rocks*, 6(3): 65-75 (in Chinese with English abstract)
- Fang Weixuan, Wu Pengwu, Zuo Jianli, Li Xinfan. 1995. Environmental geochemical research and suggestion on the ecological agriculture in the Ankang area, Shaanxi Province. *Geological Exploration for Non-ferrous Metals*, 4(5): 311-315 (in Chinese with English abstract)
- Fang Weixuan, Wu Pengwu and Li Xinfan. 1996. Ecogeochemical Research in Ankang Area, Shaanxi Province, China. 30th International Geological Congress Abstracts. Volume 3 of 3, 12-4-3:44
- Fang Weixuan, Zhang Guowei, Huang Zhuanying. 1999a. Characteristics of bariteolites and diagenesis-metallogenesis for superlarge silver-polymetallic deposits. *Acta Petrologica Sinica*, 15(3): 484-491 (in Chinese with English abstract)
- Fang Weixuan. 1999b. Discussion on model of fluid dynamics for hydrothermal water system and geochemical patterns of paleo-hydrothermal fluid in the Qinling orogeny - the analysis and approach of sedimentary basin with hydrothermal deposition (part 1). *Northwest Geosciences*, 20(2): 17-27 (in Chinese with English abstract)
- Fang Weixuan, Lu Jiyang. 2000. Genesis and characteristics of hydrothermal sedimentary facies for siderite-silver-polymetallic deposits in Yindongzi and Daxigou, Shaanxi, China. *Acta Sedimentologica Sinica*, 18(3): 431-438 (in Chinese with English abstract)
- Fang Weixuan, Zhang Guowei, Hu Ruizhong, Liu Fangjie. 2001. On implications of the Devonian hydrothermal sedimentary facies in the Qinling orogeny. *Acta Sedimentologica Sinica*, 19(1): 48-54 (in Chinese with English abstract)
- Fang Weixuan, Hu Ruizhong, Su Wencao, Xiao Jiawei, Qi Liang, Jiang Guohao. 2002. On intrusive ages of lamproites in Zhenyuan area, Guizhou Province, China. *Chinese Science Bulletin*, 47(4): 307-312
- Gao Zhenmin, Luo Taiyi, Li Shengrong. 1997. The origin of metal-enriched layer in the black rock series. *Geology and Geochemistry*, (1): 18-23 (in Chinese with English abstract)
- Guizhou Bureau of Geology and Mineral Resources. 1987. Regional geology of Guizhou Province (geological memoirs, Series 1, number 7), Beijing: Geological Publishing, 440-500 (in Chinese with English abstract)
- Graf J. 1978. Rare earth elements, iron formation and sea water. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 42: 1845-1850
- Hashimoto J, Ohta S, Fiala-Medioni A *et al.* 1999. hydrothermal vent communities in the Manus Basin, Papua New Guinea: Results of the BIOACCESS cruises '96' and '98'. *InterRidge News*, 8(2): 12-18
- Haskin L A, Haskin M A, Frey F A. 1968. Relative and absolute terrestrial abundance of the rare earths. In: Ahrens, L. H., (ed.) *Origin and Distribution of Elements*. London: Pergamon Press, 889-912
- Hu Qungjie. 1997. Petrologic feature and depositional diagenesis of superlarge barite deposit in Gongxi, Xinhuang. *Hunan Geology*, 16(2): 106-111 (in Chinese with English abstract)
- Lao Minghao, Wang Pu. 1988. The geological characteristics and the genesis of the Shitai barite deposit in Shaanxi. *Shaanxi Geology*, 6(2): 12-20 (in Chinese with English abstract)
- Li Youyu. 1997. The geological characteristics of sea-floor exhalation-sedimentary chert in Lower Cambrian black shales in Dayong area, Hunan Province. *Acta Petrologica Sinica*, 13(1): 121-126 (in Chinese with English abstract)
- Li Wenyuan, Yu Hongyun. 1991. Barite deposits in China. Beijing: Geological Publishing, 1-104 (in Chinese)
- Liu Tiegeng, Ye Lin, Chen Guoyong. 1999. Geochemical characteristics of the independent cadmium deposit, Niujiaotang, Duyun, Guizhou. *Chinese Science Bulletin*, 44 (Supp.): 63-64
- Jin-Soo Lee, Hyo-Taek Chon, Jong-Shin Kim, Kyoung-Woong Kim and Hi-Soo Moon. 1998. Enrichment of potentially toxic elements in areas underlain by black shales and slates in Korea. *Environmental Geochemistry and Health*, 20: 135-147
- Kenneth M, Matthew T, Gregory D. 1999. Brief description of biological communities at 7 °S on the East Pacific Rise. *InterRidge News*, 8(2): 23-27
- Kyoung-Woong Kim and Iain Thornton. 1993. Influence of uraniferous black shales on cadmium, molybdenum and selenium in soils and crop plants in the Deog-Pyoung area of Korea. *Environmental Geochemistry and Health*, 15(2/3): 119-133
- Kříbeňková, B., Hladíková J, Žák K, Bendl J, Pudilová M, Uhlík Z. 1996. Barite-hyalophane sulfidic ores at Rožná, Bohemian Massif, Czech Republic: Metamorphosed black shale-hosted submarine exhalative mineralization. *Economic Geology*, 91: 14-35
- Maynard J B, Okita P M. 1991. Bedded barite deposits in the United States, Canada, Germany and China; Two major types based on tectonic setting. *Economic Geology*, 86(2): 364-376
- Michard A *et al.* 1983. Rare earth elements and uranium in high-temperature solutions from East Pacific Rise hydrothermal vent field (13°N). *Nature*, 303: 795-797
- McCally K R. 1991. Deformation of stratiform Zn-Pb (barite) deposits in the northern Canadian Cordillera. *Ore Geology Reviews*, 6: 435-462
- Pen Jun, Xia Wenjie, Yi Haisheng. 1999. Geological and geochemical characteristics and analysis of genesis of the Gongxi barite deposit, Xinhuang County, Hunan Province. *Journal of Chengdu University of Technology*, 26(1): 93-96 (in Chinese with English abstract)
- Qi Liang, Hu Jing, Deng Hailin. 1999. Determination of disperse elements in black shale by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Chinese Science Bulletin*, 44(Supp.): 173-174
- Rao Xuefeng, Fan Delian. 1990. Petrology, geochemistry and genesis of the middle Ordovician black shale series in Taojiang, the center of Hunan Province. *Acta Petrologica Sinica* (in Chinese with English abstract)
- Tu Guangchi *et al.* 1987. Geochemistry of strata-bound ore deposits in China (vol. 2). Beijing: Science Press, 157-196 (in

- Chinese)
- Tu Guangchi. 1998. The unique nature in ore composition, geological background and metallogenic mechanism of non-conventional superlarge ore deposits; A preliminary discussion. *Science in China (Ser. D)*, 41(supp.): 1-6
- Veras A D M. 2000. Barite. In: Mineral Summary 2000. Brazil; compiled and produced by Federative Republic of Brazil Ministry of Mines and Energy National Department of Mineral Production, 20: 25-26
- Valenza K, Moritz R, Mouttaqi D, Fontignie D, Sharp Z. 2000. Vein and karst barite deposits in the Western Jebel of Morocco: Fluid inclusion and isotope (S, O, Sr) evidence for regional fluid mixing related to central Atlantic Rifting. *Economic Geology*, 95: 587-606
- Wang Zhongcheng, Li Guizhi. 1991. Barite and witherite in Lower Cambrian shales of south China: stratigraphic distribution and geochemical characterization. *Economic Geology*, 86(2): 354-363
- Wang Zhongcheng, Fan Delian, Chen Jinshi. 1992. On genesis of witherite in Lower Cambrian shales of the Dabashan. *Scientia Geologica Sinica*, 2: 238-248 (in Chinese with English abstract)
- Wang Zhongcheng, Chu Xuelei. 1993. Sr isotopic ratios of the Lower Cambrian barite and witherite in China. *Chinese Science Bulletin*, 38(16): 1490-1492 (in Chinese)
- Yu Hongyun. 1988. Geological characteristics of Dahebian barite deposit in Tianzhu, and explorational direction. *Guizhou Geology*, 5(1): 1-9 (in Chinese with English abstract)
- Zhang Junrong, Li Guoxiang, Zhou Chuanming. 1997. Geochemistry of light colour calyrock layers from the Early Cambrian Meishucun Stage in eastern Yunnan and their geological significance. *Acta Petrologica Sinica*, 13(1): 100-109 (in Chinese with English abstract)
- Zhang Aiyun, Wu Damao, Guo Lina and Wang Yunlong. 1987. The geochemistry of marine black shale formation and its metallogenic signature. 1-219 (in Chinese with English abstract)
- Zhu Xun, Yi Huiyu, Xiang Renjie, Han Xinmin, Chu Yuechao. 1999. *Mineral deposits in China (Vol. 3, nonmetal deposits)*. Beijing: Science Press, 168-189 (in Chinese)
- Zhang Quying. 2000. Uraniferous black shale and related uranium mineralization features in south China. *Acta Geologica Sinica (Eng. ed.)*, 74(3): 602-604
- Zhu Kaijun, Yao Guolong. 2000. Geochemistry characteristics of Siman manganese deposits in China. *Acta Geologica Sinica (Eng. ed.)*, 74(3): 534-539
- 附中文参考文献**
- 陈多福, 潘晶铭, 徐文新, 陈光谦, 陈先沛. 1998. 华南震旦纪基性火山岩的地球化学及构造环境. *岩石学报*, 14(3): 343-350
- 范德廉, 刘铁兵, 叶杰. 1991. 黑色岩系成岩成矿过程中的生物地球化学作用. *岩石学报*, 7(2): 65-72
- 范德廉, 叶杰, 杨瑞英, 黄忠祥. 1987. 扬子地台前寒武-寒武纪界线附近的地质事件与成矿作用. *沉积学报*, 5(3): 81-95
- 范祖全, 于明舜, 钟太山, 周振冬. 1986. 湘西贡溪气液沉积型层状重晶石矿床特征及成因分析. *矿物岩石*, 6(3): 65-75
- 方维董, 胡瑞忠, 苏文超, 肖加飞, 漆亮, 蒋国豪. 2001. 贵州镇远地区钾镁煌斑岩类的侵位时代. *科学通报*, 47(4): 307-312
- 方维董, 卢继英. 2000. 陕西银洞子-大西沟菱铁银多金属矿床热水沉积岩相特征及成因. *沉积学报*, 18(3): 431-438
- 方维董, 张国伟, 黄转莹. 1999a. 银洞子-大西沟特大型矿床中重晶石岩类特征及成岩成矿作用. *岩石学报*, 15(3): 484-491
- 方维董, 张国伟, 胡瑞忠, 刘方杰. 2001. 秦岭造山带泥盆系热水沉积岩相应研究及实例. *沉积学报*, 19(1): 48-54
- 方维董. 1999b. 秦岭造山带古热水场地球化学类型及流体动力学模型探讨-热水沉积成矿盆地分析与研究方法之二. *西北地质科学*, 20(2): 17-27
- 高振敏, 罗泰义, 李胜荣. 1997. 黑色岩系中贵金属富集层的成因: 来自固氮的佐证. *地质地球化学*, (1): 18-23
- 贵州省地质矿产局. 1987. 贵州省区域地质志(地质专报一、区域地质, 第7号). 北京: 地质出版社, 404-500
- 胡清浩. 1997. 新晃贡溪超大型重晶石矿床的岩石学特征与沉积成岩作用. *湖南地质*, 16(2): 106-111
- 李文炎, 余洪云. 1991. 中国重晶石矿床. 北京: 地质出版社, 1-104
- 李有禹. 1997. 湖南大庸慈利一带下寒武纪黑色页岩中海底喷流沉积硅岩的地质特征. *岩石学报*, 13(1): 121-126
- 廖明汉, 王波. 1988. 陕西石梯重晶石矿床地质特征及其成矿初步探讨. *陕西地质*, 6(2): 12-20
- 刘家军, 郝明华, 刘建明. 1999. 西秦岭寒武系金矿床中硅岩的地质地球化学特征及其沉积环境. *岩石学报*, 15(1): 145-154
- 彭军, 夏文杰, 伊海生. 1999. 湖南新晃贡溪重晶石矿床地质地球化学特征及成因分析. *成都理工学院学报*, 26(1): 92-96
- 寇雪峰, 范德廉. 1990. 湘中桃江中奥陶统黑色岩系岩石学地球化学及成因. *岩石学报*, 6(3): 78-86
- 徐光炽, 等著. 1987. 中国层控矿床地球化学(第二卷). 北京: 科学出版社, 157-196
- 王忠诚, 储雪雷. 1993. 早寒武世重晶石与毒重石的铍同位素比值. *科学通报*, 38(16): 1490-1492
- 王忠诚, 范德廉, 陈锦石. 1992. 大巴山下寒武统黑色岩系中毒重晶石矿床的成因探讨. *地质科学*, 2: 238-248
- 吴朝东, 陈其英, 雷家锦. 1999. 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. *岩石学报*, (15): 453-462
- 余洪云. 1988. 贵州天柱大河边重晶石矿床地质特征及找矿方向. *贵州地质*, 5(1): 1-9
- 张爱云, 武大茂, 郭利娜, 王云龙. 1987. 海相黑色页岩建造地球化学与成矿意义. 北京: 科学出版社, 1-219
- 张俊明, 李国祥, 周传明. 1997. 滇东早寒武世梅树村期浅色粘土岩层的地球化学特征和地质意义. *岩石学报*, 13(1): 100-111
- 张乾, 张宝贵, 潘家永, 曹波. 1992. 粤西大降坪黄铁矿床热水沉积硅质岩特征及稀土模式. *科学通报*, 17, 1588-1592
- 朱训, 伊惠宇, 项仁杰, 韩新民, 崔越昭. 1999. 中国矿情(第三卷 非金属矿产). 北京: 科学出版社, 168-189