

贵州早寒武世的缺氧事件沉积^①

肖加飞¹, 胡瑞忠¹, 宋谢炎¹, 陈兰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. 重庆科技学院石油工程学院, 重庆 400042)

摘要:贵州早寒武世的黑色岩系属中国南方该时期缺氧事件沉积的一部分, 为一套沉积速率低的海侵体系域沉积。主要为黑色页岩, 发育水平纹理, 主要含浮游生物, 其中产钼、钒等矿床。其具有独特的元素地球化学特征: SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 的含量相对较高; 富集 Mo、V、Ba、Ag、Au、U 等元素, 而 Co、Sr、Ta 等元素却亏损; 稀土总量不高, 为 $130 \times 10^{-6} \sim 226 \times 10^{-6}$, 稀土配分曲线形态近于水平或略向右倾, 具弱的负 Ce 异常和正 Eu 异常。地层特征、元素地球化学特征及特征元素比值所反映的是早寒武世黑色岩系形成于缺氧的还原环境, 而缺氧沉积中有热水沉积的加入。

关键词:早寒武世; 缺氧事件; 黑色岩系; 热水沉积; 贵州

中图分类号: P534.41 文献标识码: A 文章编号: 1001-5663(2006)04-05-0366-08

早寒武世贵州所处的大地构造位置属扬子陆块范畴, 中西部为扬子克拉通; 东部属扬子东南大陆边缘, 相应的古地理环境为浅水陆架和深水陆棚, 其分界线大致在平塘—都匀—余庆—石阡一线^[1], 呈 NE—SW 向展布(图 1)。这一时期的缺氧事件波及面广, 造成了早寒武世早期一套层位稳定的黑色岩系, 它不仅与中国南方其它地区该时期的黑色岩系特征相近, 而且可与印度、巴基斯坦、法国、英格兰、阿曼、前苏联及蒙古、澳大利亚、加拿大等地该时期的黑色岩系相对比^[2], 应属早寒武世全球性缺氧事件的一个部分。它不仅是地层划分对比的良好标志层和研究环境变化难得的层段, 而且其中蕴藏着丰富的钼、钒等贵金属矿床, 成为多种有用元素的重要载体, 素有“多元素富集层”之称。因而对其研究具有理论和实际意义。本次研究, 选取浅水陆架区的金沙县岩孔剖面 and 深水陆棚区的三都县城郊剖面, 作为代表不同相区的取样剖面(图 1)。

岩等, 硅质岩及磷块岩一般位于底部。其岩石地层单位: 在浅水陆架区(台地区)称牛踢塘组, 与下伏灯影组(厚层白云岩)假整合接触, 与上覆明心寺组(灰绿色页岩)整合接触; 在深水陆棚区(斜坡—盆地区)称

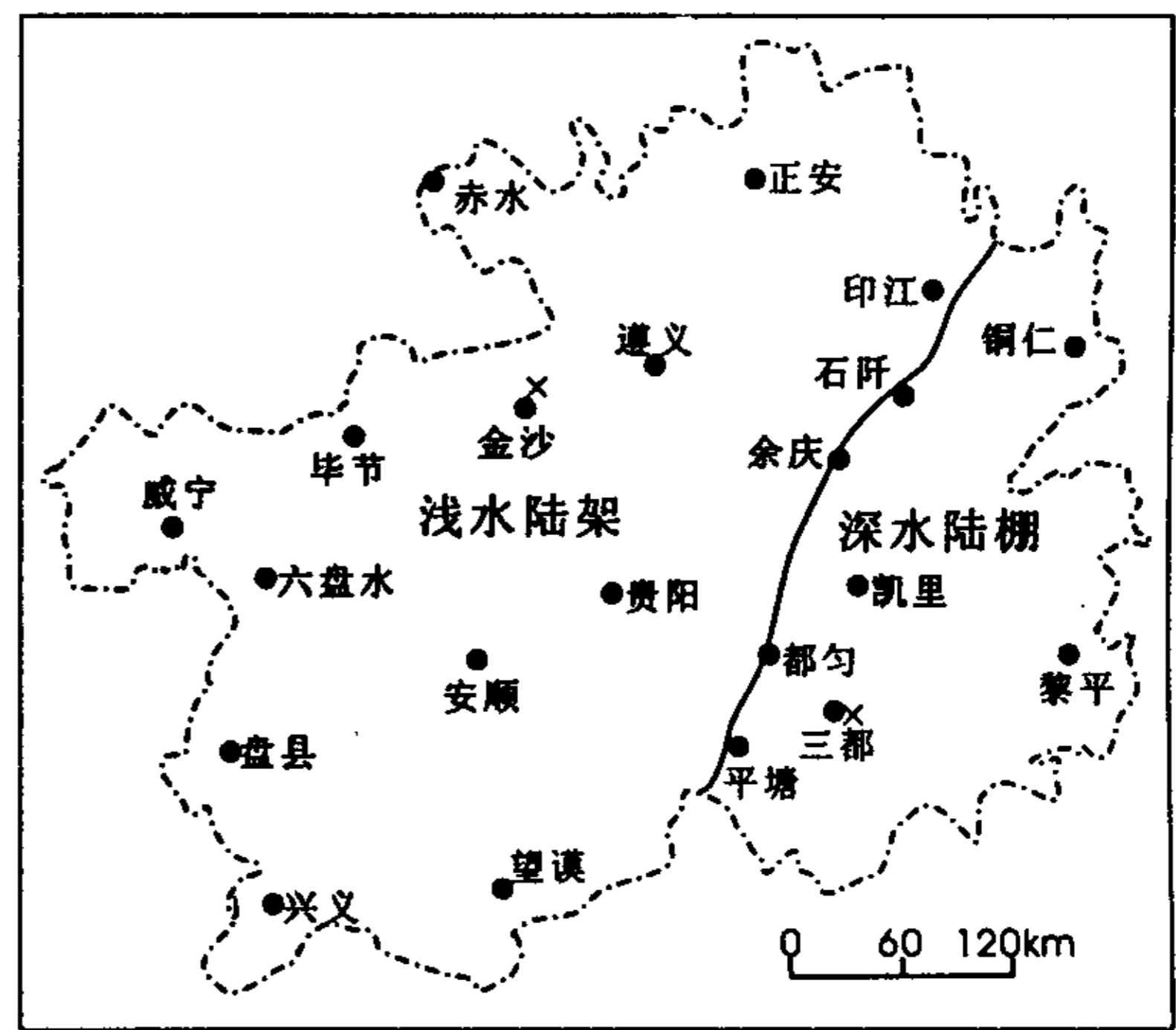


图 1 贵州早寒武世古地理及取样位置略图
× 取样剖面位置

Fig. 1 Paleogeographic map in Early Cambrian epoch in Guizhou, sketch of sampling points and profiles

1 地层特征

早寒武世的黑色岩系的岩性主要为黑色页岩, 其它有硅质岩、磷块岩及泥质粉砂岩、粉砂质泥岩、粉砂

① 收稿日期: 2006-04-08 作者简介: 肖加飞(1961-), 男, 博士, 副研究员, 矿床地球化学专业。Email: xiaojiafei5@163.com。
基金项目: 中国科学院知识创新工程重要方向资助项目(KZCX3-SW-125), 国家自然科学基金项目(40573014)资助。

渣拉沟组,与下伏留茶坡组(薄层硅质岩)整合接触。与上覆都柳江组(灰绿色页岩)整合接触^[3]。厚度变化大,一般数米至百余米。为一套海平面迅速上升造成的沉积速率低的海侵体系域沉积^[4]。

黑色页岩的主要成分为粘土矿物,其类型主要是伊利石;碎屑矿物主要为石英,多为粉砂级,呈次棱角一棱角状,分选较好,这显然表明其是沉积成因的。

页岩为显微晶质结构,粘土矿物长轴定向一半定向展布,呈不均匀分布,岩石常显微细纹层理。

磷块岩具砂砾屑结构和块状构造,由内碎屑及填隙物组成,内碎屑主要为胶质磷灰石,占岩石的70%左右,分选性较差,粒径一般为2~10mm,磨圆度较好,呈圆状一次圆状及椭圆状;填隙物为石英、粘土矿物、褐铁矿、有机质、黄铁矿等。

硅质岩具微一隐晶结构和层状构造,岩石含有少量的生物屑和粘土矿物,生物屑主要为海绵骨针,常破碎而不完整,长轴平行层理面展布;粘土矿物显微晶状,长轴定向一半定向展布。

黑色页岩的水平纹理发育,细碎屑少,含分散状和纹层状草莓粒状黄铁矿。生物以三叶虫、介形虫为代表。在黔中地区发现了大量帽状化石和少量的类

Ediacaran型化石^[5];在遵义松林发现了一些澄江动物群分子^[6];岩层中含丰富的低等菌藻类及凝源类化石^[2,7,8];并见蠕虫类、痕迹化石及硅质海绵骨针^[9]和硅质放射虫。据刘宝珺等研究^[10],早寒武世的沉积缓慢,在贵州三都一铜仁地区(深水陆棚)为18.3m/Ma;在贵阳一湄潭地区(浅水陆架)为30m/Ma。此时期的水体较安静,阳光、温度适宜,加上有上升洋流提供大量的营养物质,使得大量的浮游生物生长繁盛。

2 地球化学特征

2.1 主量元素特征

研究区主量元素的分析结果列于表1。由于浅水区黑色岩系的下伏地层灯影组为白云岩,与黑色岩系的岩性差别大,元素的可比性意义不大。从表1中可以看出黑色岩系的SiO₂、TiO₂、Al₂O₃的含量相对较高。突出的特点是,浅水区的P₂O₅、深水区的TiO₂和K₂O较上下岩层偏高,而MnO含量却偏低。Al₂O₃和K₂O含量的高低,可反映岩石中含粘土物质的多少。由此可见,深水区较浅水区黑色岩系含粘土物质多,这与宏观的岩性特征是相符的。

表1 贵州早寒武世黑色岩系的主量元素含量

Table 1 Chemical composition of the Early Cambrian black rock series in Guizhou $w_B/10^{-2}$

相区	层位	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	∑
浅水区	明心寺组	62.83	0.63	13.51	2.79	1.9	0.65	2.21	2.91	0.95	3	0.48	99.88
	黑色岩系	66.53	0.83	11.92	1.43	0.3	0.34	1.28	0.45	1.42	2.95	4.07	99.72
	灯影组	3.43	0.5	0.15	0.2	0.08	0.36	23.02	32.04	0.11	0.1	0.37	99.93
深水区	都柳江组	39.3	0.67	8.48	1.69	0.4	0.99	6.54	17.29	0.21	4.07	0.3	99.85
	黑色岩系	66	1.13	15.1	2	0.03	0.44	0.81	0.44	0.23	5.38	0.38	99.76
	留茶坡组	68.95	0.97	12.18	3.05	0.17	0.43	1.06	0.72	0.19	5.28	0.54	99.73

注:样品由中国科学院地球化学研究所采用常规湿化学定量分析。

2.2 微量元素特征

浅水区黑色岩系微量元素的特点是:V、Mo、U、As、Ag、Ba、Sb、Tl、Pb等元素的含量偏高(表2),特别是V、Mo、Ba、U较上下层位明显偏高,富集系数均在2以上(以维诺格拉多夫,1962年的页岩含量为标准)。亏损较大的元素是Co、Sr、Ta和Hg,富集系数在0.3以下。与下伏地层灯影组顶部相比,除Sr含量略低外,其余元素含量均明显偏高。与上覆地层明心寺组底部相比,除Sc、Co、Ni、Cu、Zn、Sr的含量略

偏低外,其余元素含量均偏高,显示了黑色岩系对元素(除亲铁元素外)的富集作用较强。就黑色页岩而言,下部V的含量较上部明显偏高,达 1185×10^{-6} ,Sc、Cu、Zn、Ge、As、Zr、Ag、Cs、Au、Ti也具有下部高于上部的特点。而上部含量高于下部的元素较多,以Mo为代表,有Cr、Co、Ni、Ga、Rb、Ba、Ta、W、Hg、Pb、Th、U等。此外,本次研究还在黔中地区的余庆菜园取样作了Pt、Pd分析,底部硅质岩的 $w(\text{Pt})$ 为 4.6×10^{-9} , $w(\text{Pd})$ 为 7.4×10^{-9} 。其上黑色页岩的 $w(\text{Pt})$

为 3.5×10^{-9} , 而 $w(\text{Pd})$ 却高达 43×10^{-9} 。据研究, 海洋沉积物的 $w(\text{Pt})$ 为 $0.7 \times 10^{-9} \sim 21.9 \times 10^{-9}$, $w(\text{Pd})$ 为 4×10^{-9} ^[11~12]。由此可见, 黑色岩系较海洋沉积物对 Pt、Pd 具有一定程度的富集作用。

表 2 贵州早寒武世浅水区黑色岩系的微量元素含量

Table 2 Trace elements content (10^{-6}) of the Early Cambrian black rock series in Shallow water region of Guizhou $w_B/10^{-6}$

层位	Sc	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Rb	Sr	Zr	Nb
明心寺组底部	15.8	147.4	120.7	15.0	67.5	54.2	107.1	21.2	3.0	13.3	108.7	76.5	105.7	11.1
黑色岩系上部	14.0	400.4	212.3	2.6	66.6	32.0	62.8	21.5	2.7	15.0	117.9	55.3	181.9	12.6
黑色岩系下部	15.0	1185.2	100.0	1.9	34.0	44.5	71.7	20.9	3.0	22.0	114.1	44.1	186.2	12.4
黑色岩系底部	6.5	310.4	126.0	1.6	11.4	59.1	36.7	8.0	1.7	15.6	34.8	50.9	73.2	4.8
灯影组顶部	2.0	5.9	7.6	1.8	20.1	10.2	25.3	0.8	0.7	13.4	2.2	51.8	2.8	0.2
层位	Mo	Ag	Sb	Cs	Ba	Hf	Ta	W	Au ¹⁾	Hg	Tl	Pb	Th	U
明心寺组底部	1.7	0.3	0.9	4.5	894.7	2.8	0.9	1.6	1.9	0.0	0.7	9.7	10.1	3.2
黑色岩系上部	47.8	0.4	3.6	5.9	4184.1	5.6	1.0	3.2	2.6	0.2	2.8	53.4	11.7	37.4
黑色岩系下部	27.3	0.5	2.8	7.4	3933.1	5.5	0.9	1.9	2.8	0.1	3.1	34.7	11.0	36.3
黑色岩系底部	4.6	1.6	1.8	2.0	5684.6	1.9	0.4	0.6	1.4	0.1	1.9	23.4	4.4	27.0
灯影组顶部	0.9	0.0	0.5	0.2	215.0	0.0	0.0	0.1	1.3	0.1	0.0	2.0	0.3	0.2

注: 1. 样品由中国科学院地球化学研究所用电感耦合等离子-质谱仪(ICP-MS)分析。1) $w(\text{Au})$ 的量单位为 10^{-9}

深水区黑色岩系的特点与浅水区近似, V、Mo、Ag、Au、As、Sb、Hg、Ba、Pb 和 U 富集, 特别是 V、Mo、Ag 的含量较上下层位明显偏高, 而亏损较大的元素是 Co、Ni、Zn、Sr、Ta 等(表 3)。黑色岩系本身大

都是下部和上部含量高于中部的含量, 这似乎与黑色岩系的颜色具有相关性, 下部和上部较中部的颜色深。

表 3 贵州早寒武世深水区黑色岩系的微量元素含量

Table 3 Trace elements content (10^{-6}) of the Early Cambrian black rock series in deep water region of Guizhou $w_B/10^{-6}$

层位	Sc	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Rb	Sr	Zr	Nb
都柳江组底部	14.7	100.0	92.5	15.2	45.5	56.4	45.7	23.4	2.3	10.1	176.9	54.1	112.0	12.7
黑色岩系上部	9.4	635.7	72.8	4.0	20.4	27.7	12.6	18.2	1.4	17.1	101.3	26.1	148.2	10.9
黑色岩系中部	11.8	120.8	101.3	7.2	55.5	34.0	41.5	21.3	2.0	13.8	160.2	46.5	69.0	7.1
黑色岩系下部	11.4	321.4	66.8	9.3	38.9	45.6	21.8	17.9	1.4	12.7	88.5	22.8	125.3	9.8
留茶坡组顶部	11.7	72.6	55.6	4.2	10.4	30.8	13.3	18.9	1.9	14.6	107.8	53.7	124.9	10.9
层位	Mo	Ag	Sb	Cs	Ba	Hf	Ta	W	Au ¹⁾	Hg	Tl	Pb	Th	U
都柳江组底部	3.7	0.2	1.5	6.4	608.2	3.5	1.0	2.2	3.2	0.1	0.8	16.4	17.2	3.3
黑色岩系上部	20.3	1.2	13.0	3.9	2769.2	4.4	0.9	1.7	3.2	0.7	0.8	52.0	7.6	6.9
黑色岩系中部	27.9	0.6	3.0	6.3	3458.2	2.5	0.6	1.0	2.9	0.2	1.2	31.4	13.7	9.5
黑色岩系下部	8.1	0.9	13.2	3.5	2466.0	3.4	0.6	1.4	1.3	1.7	1.1	62.4	6.4	11.1
留茶坡组顶部	1.5	0.5	6.4	4.5	2310.4	3.7	0.8	2.0	3.1	0.4	0.5	72.1	10.2	1.7

注: 1. 样品由中国科学院地球化学研究所用电感耦合等离子-质谱仪(ICP-MS)分析。1) $w(\text{Au})$ 的量单位为 10^{-9} 。

综上所述,贵州早寒武世黑色岩系微量元素的突出特点是 V、Mo、Ba、Ag、Au、U 等元素富集,为 V、Mo 矿床的形成提供了充分的储备矿源。

2.3 稀土元素特征

浅水区黑色岩系及顶底板地层的稀土元素含量及参数见表 4。黑色岩系的稀土总量较高,为 $216 \times 10^{-6} \sim 226 \times 10^{-6}$,平均为 221×10^{-6} ,明显高于顶底板地层。LREE/HREE 比值不高,为 1.33~3.25,但

具有由下往上比值逐渐升高的特点。经北美页岩标准化后的稀土配分曲线形态近于水平(图 2)。(La/Yb)_N 的值近于 1;(La/Sm)_N 为 0.9~1.5;(Tb/Yb)_N 为 0.9~1.3;具正 Eu 异常,δEu 为 1.5~1.7;具微弱至弱的负 Ce 异常,δCe 为 -0.06~-0.2。上述特征表明,黑色岩系是在非正常的海相环境中形成的。上覆明心寺组底部灰绿色泥岩,无 Eu 异常,具非常微弱的负 Ce 异常,这应是正常海相环境的沉积物。

表 4 贵州早寒武世浅水区黑色岩系的稀土元素含量
Table 4 REE content (10^{-6}) of the Early Cambrian black rock series in shallow water region of Guizhou ($w_B/10^{-6}$)

层位	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er
明心寺组底部	32.18	64.00	7.73	29.15	6.01	1.45	5.87	0.88	5.01	0.95	2.95
黑色岩系上部	45.24	79.96	9.41	30.56	5.28	2.06	5.76	0.77	4.96	1.19	3.51
黑色岩系下部	39.74	69.38	8.57	31.54	6.47	2.44	6.56	0.98	6.37	1.36	3.63
黑色岩系底部	33.44	42.32	7.78	31.47	6.66	2.53	8.32	1.02	6.99	1.59	5.06
灯影组顶部	5.32	3.40	1.26	6.25	1.02	0.41	1.49	0.16	0.78	0.20	0.44
层位	Tm	Yb	Lu	Y	∑	LR/HR	(La/Yb) _N	(La/Sm) _N	(Tb/Yb) _N	δEu	δCe
明心寺组底部	0.45	2.50	0.36	25.95	185.44	3.13	1.25	0.95	1.28	1.07	-0.04
黑色岩系上部	0.47	3.10	0.45	32.93	225.64	3.25	1.41	1.53	0.90	1.64	-0.06
黑色岩系下部	0.53	2.80	0.49	35.23	216.08	2.73	1.38	1.09	1.28	1.65	-0.08
黑色岩系底部	0.59	3.58	0.46	65.85	217.65	1.33	0.90	0.89	1.03	1.49	-0.24
灯影组顶部	0.07	0.30	0.04	6.33	27.46	1.80	1.72	0.93	1.89	1.45	-0.57

注:样品由中国科学院地球化学研究所用电感耦合等离子-质谱仪(ICP-MS)分析。

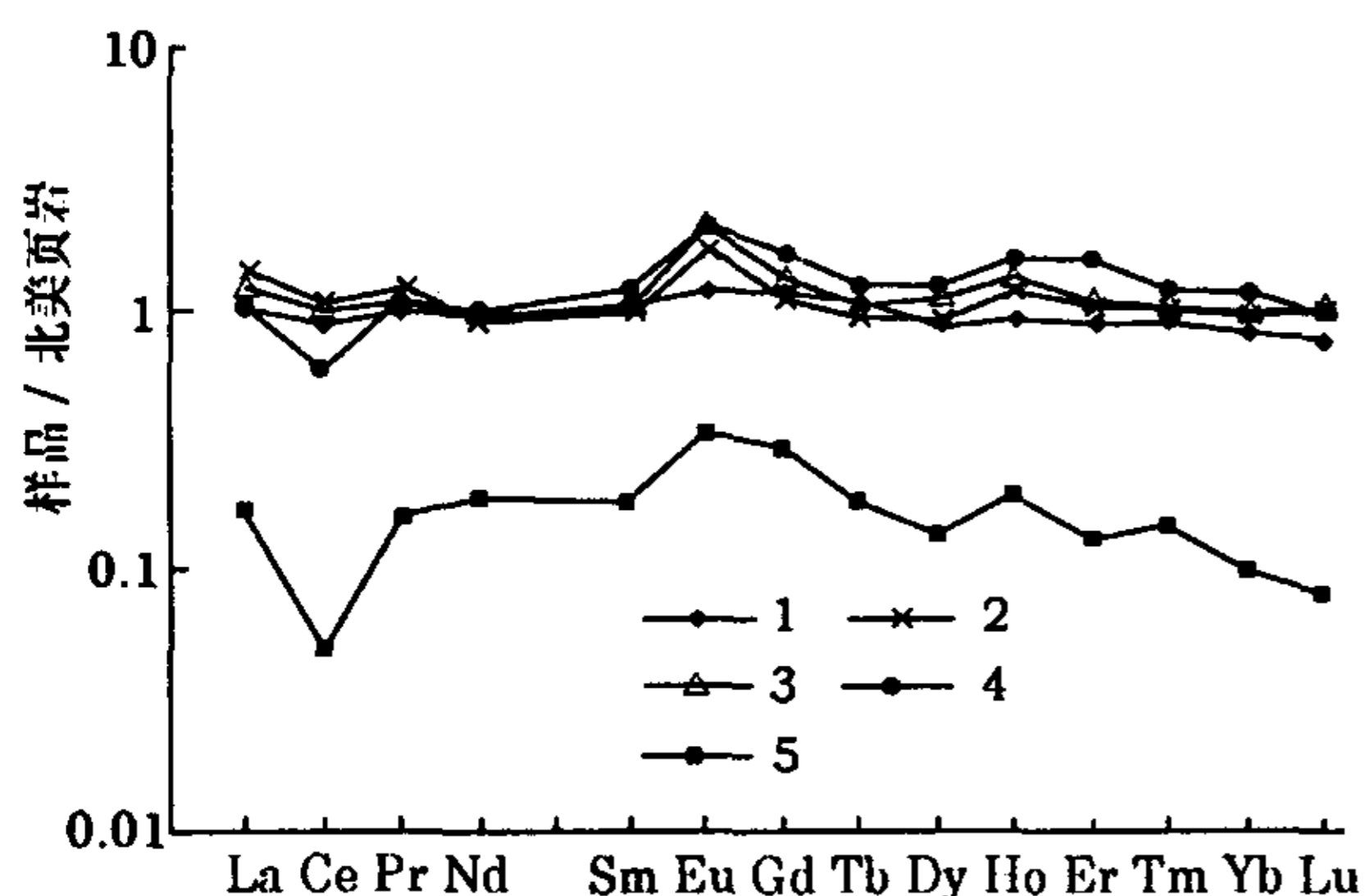


图 2 贵州早寒武世浅水区黑色岩系的稀土配分曲线

Fig. 2 The normalized REE distribution patterns of black rock series in shallow water region of Guizhou

1—明心寺组底部 2—黑色岩系上部 3—黑色岩系下部 4—黑色岩系底部 5—灯影组顶部

深水区黑色岩系的稀土元素含量及参数见表 5。LREE/HREE 比值较高,为 3.04~4.02。稀土总量不及浅水区高,仅为 $130 \times 10^{-6} \sim 159 \times 10^{-6}$ 。经北美页岩标准化后的稀土配分曲线形态略向右倾(图 3)。(La/Yb)_N 为 1.2~1.4;(La/Sm)_N 为 0.78~1.51;(Tb/Yb)_N 为 0.88~1.12;黑色岩系及下伏的留茶坡组硅质岩具有明显的正 Eu 异常,δEu 为 2 左右,而上覆都柳江组底部灰绿色页岩则具 Eu 的负异常,δEu 为 0.9;具弱的负 Ce 异常,δCe 为 -0.04~-0.11。黑色岩系的下部和上部特征比较接近,但与中部的特征却有一些差别。

综上所述,黑色岩系稀土元素的特点是:浅水区的稀土总量高于深水区,稀土配分曲线形态近于水平或略向右倾,LREE/HREE 比值大于 1,具正 Eu 异常和弱的负 Ce 异常。显然为非正常海相环境的沉积物。

表5 贵州早寒武世深水区黑色岩系的稀土元素含量

Table 5 REE content (10^{-6}) of the Early Cambrian black rock series in deep water region of Guizhou

层位	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er
都柳江组底部	42.00	74.55	8.59	30.90	5.41	1.08	5.00	0.69	4.34	0.79	2.56
黑色岩系上部	30.55	54.57	6.64	24.41	3.60	1.65	3.48	0.55	3.87	0.82	2.47
黑色岩系中部	22.31	46.38	6.13	23.28	5.10	2.05	3.81	0.46	2.50	1.03	1.54
黑色岩系下部	26.61	44.13	5.87	22.99	4.01	1.51	3.67	0.57	3.10	0.91	2.31
留茶坡组顶部	30.20	58.64	7.42	26.10	3.85	1.67	3.02	0.36	2.33	0.51	1.74

层位	Tm	Yb	Lu	Y	Σ	LR/HR	(La/Yb) _N	(La/Sm) _N	(Tb/Yb) _N	δ Eu	δ Ce
都柳江组底部	0.38	2.30	0.35	21.59	200.53	4.28	1.77	1.38	1.10	0.91	-0.07
黑色岩系上部	0.39	2.28	0.38	23.54	159.20	3.21	1.30	1.51	0.88	2.05	-0.07
黑色岩系中部	0.25	1.50	0.20	13.55	130.08	4.24	1.44	0.78	1.11	2.04	-0.04
黑色岩系下部	0.34	2.12	0.33	21.23	139.69	3.04	1.22	1.18	0.98	1.73	-0.11
留茶坡组顶部	0.28	2.05	0.34	13.74	152.24	5.25	1.43	1.40	0.63	2.15	-0.05

注:样品由中国科学院地球化学研究所用电感耦合等离子-质谱仪(ICP-MS)分析。

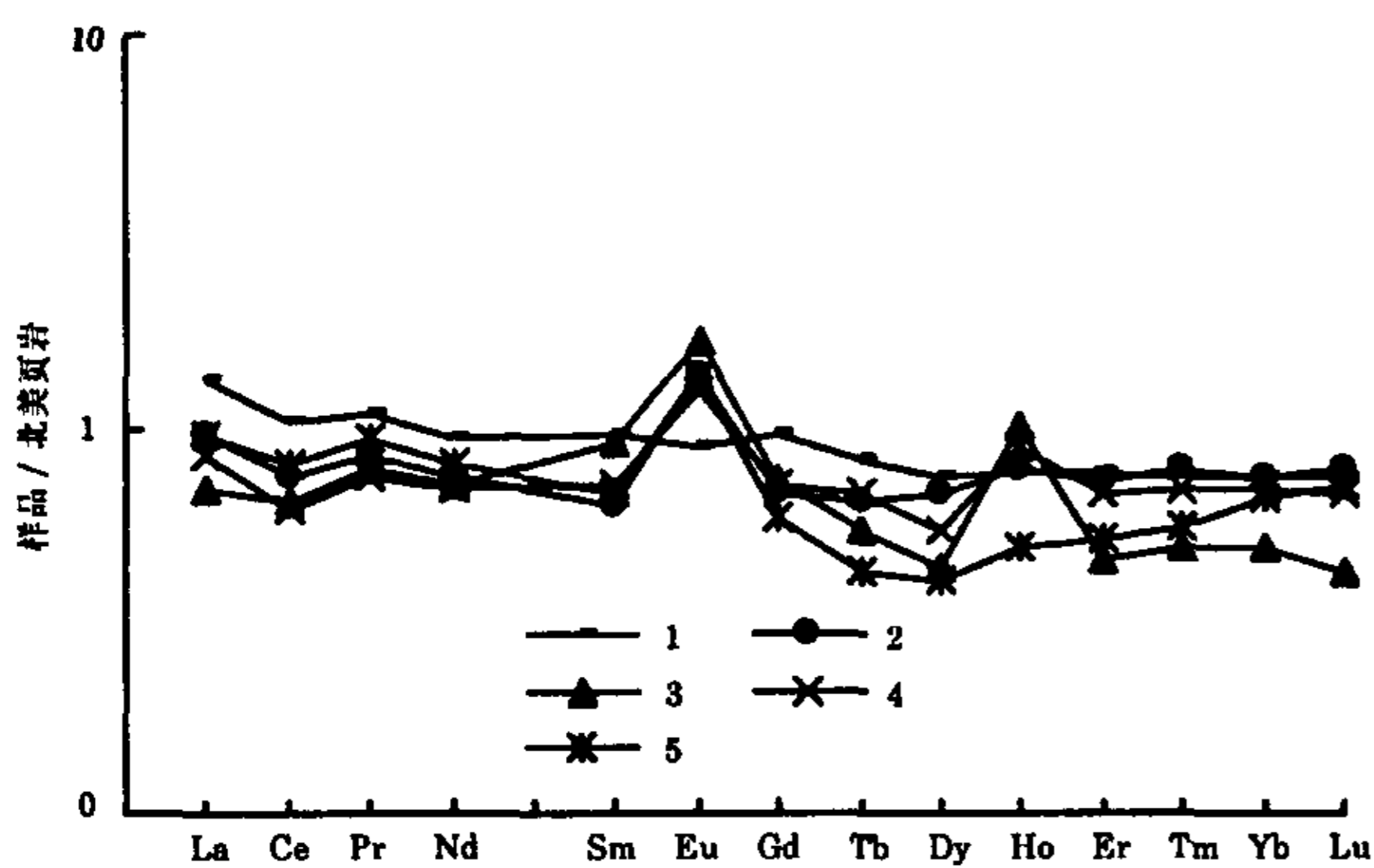


图3 贵州早寒武世深水区黑色岩系的稀土配分曲线

Fig. 3 The normalized REE distribution patterns of black rock series in deep water region of Guizhou

1—都柳江组底部 2—黑色岩系上部 3—黑色岩系中部 4—黑色岩系下部 5—留茶坡组顶部

3 黑色岩系的形成环境和成因

3.1 黑色岩系的形成环境

早寒武世,泛大陆解体,导致扬子陆块与华夏陆块处于强烈的拉张阶段^[10],构造沉降加剧。此时由于海侵作用,海平面上升,水体向陆地加深较快,与构造沉降的联合效应,造成容纳空间增大,沉积速率降低,海水的浪基面和光合作用的界面也随之升高。在这种环境中,下部水体——浪基面之下的光合作用非常微

弱,所形成的黑色岩系显示了缺氧环境的特点。

一些金属元素含量及相应的比值对氧化还原条件的变化比较敏感,可根据这些指标对环境的氧化还原条件作判别分析。表6列出了贵州早寒武世黑色岩系的环境和成因判别的比值指标。

岩石中的 Mo、V、U、Mn 等元素可作为古海洋环境判别的有用指标^[13~15],Mo、V、U 通常在缺氧沉积中富集。

据有关研究,Mo 在缺氧黑色页岩中的丰度明显高于其它沉积岩类,其 $w(\text{Mo})$ 平均为 70×10^{-6} ,其它非缺氧环境的沉积物或沉积岩的 $w(\text{Mo})$ 仅在 2×10^{-6} 以下,深海大洋沉积物含量稍高,但也不超过 18×10^{-6} ^[16]。研究区的黑色页岩中 Mo 具有较高的含量,其 $w(\text{Mo})$ 一般为 $20 \times 10^{-6} \sim 50 \times 10^{-6}$,富集系数为 2~23(以维诺格拉多夫 1962 年的页岩丰度为标准)。由此可见,研究区的黑色页岩应形成于缺氧环境。V 在有机质中优先被结合,因此,高含量的 V 一般出现在还原条件下^[17]。研究区黑色岩系的 V 含量偏高,富集系数为 2~9,反映了缺氧的还原环境。现代一些缺氧盆地中缺乏 Mn 的富集,如黑海和 Selwyn 盆地具有低的 Mn 含量^[18~19]。研究区黑色页岩的 $w(\text{Mn})$ 为 $2600 \times 10^{-6} \sim 3300 \times 10^{-6}$,富集系数在 4~5 之间,虽有富集,但明显低于上覆正常海相沉积的 $w(\text{Mn})$ 为 $5000 \times 10^{-6} \sim 7600 \times 10^{-6}$ 。因此,Mn 含量不高,也可反映缺氧的环境。

与 Ni 相比,V 更容易在缺氧条件下富集^[20],所以, $V/(V+Ni)$ 比值能指示水体的氧化还原条件 $V/$

(V+Ni)>0.46 为缺氧环境, V/(V+Ni)<0.46 为富氧环境^[21]。研究区黑色岩系的 V/(V+Ni) 比值为 0.68~0.97, 均大于 0.46, 反映了缺氧的沉积环境。Arthur et al.^[14] 提出, U 在缺氧环境下相对稳定, U/Th 比值可以反映含 Th 粘土矿物输入的敏感程度, 所以 U/Th 比值的高低能反映氧化还原条件, 大致以 0.75 为界, U/Th>0.75 为缺氧环境, U/Th<0.75 为富氧环境。研究区黑色岩系的 U/Th 比值大都>0.75, 特别是浅水区的比值都在 3 以上, 唯深水区黑色岩系中部的 U/Th 比值为 0.7, 这可能为一个相对的充氧阶段。Wignall^[22], 提出 U 和 Th 的相互关

系也可以用来反映环境状况, 用 δU [$\delta U = 6U / (3U + Th)$] 作为判别参数, 若 $\delta U > 1$, 表示缺氧环境, $\delta U < 1$, 则为正常的海水环境。研究区黑色岩系的 δU 均大于 1, 说明黑色岩系形成于缺氧环境。如果沉积物中缺乏镁、铁质碎屑, 那么 V/Cr 和 Ni/Co 可作为识别沉积环境的地球化学参数, 若 V/Cr>2、Ni/Co>4 为缺氧环境, 反之, 则为富氧环境^[21]。研究区黑色岩系的 V/Cr 比值变化在 1.2~11.9 之间, 大于 2 的占绝大多数, Ni/Co 比值均大于 4, 说明黑色岩系形成于缺氧环境中。

表 6 贵州早寒武世黑色岩系的环境和成因判别的比值指标

Table 6 The ratio index for environment and genesis discrimination of the Early Cambrian black rock series in Guizhou

相区	层位	V/(V+Ni)	V/Cr	U/Th	δU	Ni/Co	Co/Zn	Mn/Fe
浅水区	明心寺组	0.69	1.22	0.31	97	4.48	0.14	0.3
	黑色岩系	0.86~0.97	2.46~11.85	3.19~6.18	1.81~1.90	7.12~25.3	0.03~0.04	0.21
	灯影组	0.23	2.46	0.76	1.39	11.4	0.07	2.4
深水区	都柳江组	0.69	1.08	0.19	0.74	3	0.33	0.51
	黑色岩系	0.69~0.97	1.19~8.74	0.69~1.73	1.35~1.68	4.18~7.71	0.32~0.43	0.2
	留茶坡组	0.88	1.31	0.17	0.68	2.5	0.31	0.13

Ce 元素对氧化还原条件变化特别敏感^[23], 因而可用其来分析环境的氧化还原条件。常用 Ce 异常来作为研究古海洋氧化还原条件的化学指示剂^[24~25], 一般将 δCe 的氧化还原界面值定为 -0.1, $\delta Ce > -0.1$ 为氧化环境, $\delta Ce < -0.1$ 为还原环境^[26]。研究区黑色岩系的 δCe 大都 < -0.1, 反映了其形成于还原环境。Ce 异常能够追踪海平面变化, 因海平面的升降变化影响着底层水体的氧化还原程度和 Ce 的亏损程度。伴随海平面的由升到降, Ce 异常值也由小变大。研究区深水区黑色页岩具有由下部至中部再到上部, δCe 由低至高再到低的变化特点, 反映海平面由升至降再到升的反复过程。

Eu 异常也能反映形成环境条件, 研究表明在接近表层环境中 Eu 会改变化价, 在还原条件下, Eu^{3+} 被还原成 Eu^{2+} ^[27]。可见在还原条件下, Eu 相对比较富集。研究区黑色岩系的 δEu 都大于 1, 上覆地层的 δEu 近于 1 或小于 1, 反映了弱氧化环境。

综上, 研究区黑色岩系的形成环境为缺氧的还原环境。

3.2 黑色岩系的成因

研究区黑色岩系是形成于还原环境的缺氧沉积,

但它同时又具有一些热水沉积的标志, 反映了受海水和热水共同作用的特点。

高含量的 As、Sb、Ba 等元素可作为热水沉积作用的指标^[28~29]。研究区黑色岩系的 As、Sb、Ba 等热水沉积物的特征元素相对富集, 较明显地高出页岩的相应元素丰度值(维诺格拉多夫, 1962 年的标准), As 高出 2~3.3 倍, Sb 高出 1~6.5 倍, Ba 高出 3~7 倍, 这反映了有热水沉积作用的参与。

U/Th 比值能够较好地地区别正常海水沉积与热水沉积, 正常海水沉积的 U/Th<1, 热水沉积的 U/Th>1^[30]。浅水区黑色岩系的 U/Th 比值为 3.2~6.2, 均大于 1; 深水区黑色岩系的 U/Th 比值为 0.7~1.7, 接近 1 或大于 1, 它们都显示了研究区黑色岩系具有热水沉积的特征。

Fe、Mn、Zn、Cu、Co 和 Ni 等元素可示踪沉积物的类型。Nicholson et al.^[31] 根据 Mn/Fe 比值划分三种不同成因类型的沉积物: 湖成 (Mn/Fe<1)、水成 (Mn/Fe=1)、沉积喷流 (0.1<Mn/Fe<10) 沉积物。研究区黑色岩系的 Mn/Fe 比值为 0.2 左右, 具沉积喷流型的特点。据研究, Cu、Co 和 Ni 等元素在水成沉积物中比在热液沉积物中富集^[32~33]。由表 2、3 可

看出,研究区黑色岩系的 Cu、Co 和 Ni 的含量均低于上覆正常沉积的灰绿色页岩。Co 和 Zn 元素的相对含量变化也能区分不同成因类型的沉积物^[33],热液成因的 Co/Zn 值比较低,平均为 0.15,而其它铁锰结壳和结核一般在 2.5 左右。浅水区黑色岩系的 Co/Zn 值为 0.03~0.04,深水区黑色岩系的 Co/Zn 值为 0.32~0.43。

有关的研究表明,热水沉积物的稀土总量低,经北美页岩标准化后的稀土分布模式具有明显的 Ce 亏损,HREE 比 LREE 稍高,具 Eu 的正异常。研究区黑色岩系的稀土特征表现了热水沉积的一些特点,稀土总量不高,深水区为 $130 \times 10^{-6} \sim 153 \times 10^{-6}$;浅水区稍高,为 $216 \times 10^{-6} \sim 225 \times 10^{-6}$ 。具较弱的 Ce 负异常和较强的 Eu 正异常。

综合分析研究区黑色岩系的宏观地层特征、元素地球化学特征及特征元素和比值等因素,研究区早寒武世黑色岩系为在地壳拉张背景下,海平面迅速上升而造成的一套缺氧沉积,并伴随有热水沉积作用的参与。

4 结论

(1)贵州早寒武世的黑色岩系,为一套海侵体系域沉积,主要由黑色页岩组成,发育水平纹理,主要含浮游生物,反映出水体较安静的低速沉积特点。

(2)元素地球化学特征:①黑色岩系的 SiO₂、TiO₂、Al₂O₃ 的含量相对较高,浅水区的 P₂O₅、深水区的 TiO₂ 和 K₂O 的含量较上下岩层偏高。②V、Mo、Ba、Ag、Au、U 等微量元素富集,而 Co、Sr、Ta 等元素却亏损。③稀土元素总量不高($130 \times 10^{-6} \sim 226 \times 10^{-6}$),但浅水区高于深水区。稀土元素配分曲线形态近于水平或略向右倾,LREE/HREE 比值大于 1,具弱的负 Ce 异常和正 Eu 异常。

(3)贵州早寒武世黑色岩系的形成环境为缺氧的还原环境。此黑色岩系为在地壳拉张的背景下,海平面迅速上升而造成的一套缺氧沉积,并伴有热水沉积作用的参与。

参考文献:

[1] 贵州省地质矿产局区域地质调查大队. 贵州岩相古地理图集[M]. 北京:科学出版社,1992.
 [2] 蒲心纯,周浩达,王熙林,等. 中国南方寒武纪岩相古地理与成矿作用[M]. 北京:地质出版社,1994.
 [3] 贵州省地质矿产局. 贵州省区域地质志[M]. 北京:地质出版

社,1987.
 [4] 肖加飞,何熙琦,王尚彦,等. 黔中隆起及外围南华—志留纪层序地层特征[J]. 贵州地质,2005, 22(2):90-97.
 [5] 杨瑞东,陈孟莪. 黔中寒武系底部生物化石新发现[J]. 自然科学进展,2002,12(2):208-211.
 [6] 杨瑞东,张立华,姜立君,等. 澄江生物群分子在贵州遵义牛蹄塘组发现[J]. 地质学报,2003,77(2):145-150.
 [7] 杨瑞东,赵元龙,郭庆军. 贵州早寒武世早期黑色页岩中藻类及环境意义[J]. 古生物学报,1999, 38 卷增刊:145-149.
 [8] 赵元龙,M. Steiner,杨瑞东,等. 贵州遵义下寒武统牛蹄塘组早期后生生物群的发现及重要意义[J]. 古生物学报,1999, 38 卷增刊:132-146.
 [9] 杨兴莲,赵元龙. 贵州遵义下寒武统牛蹄塘组生物群中的海绵化石[J]. 贵州工业大学学报,2000, 29(6):30-36.
 [10] 刘宝珺,许效松,潘杏南,等. 中国南方大陆沉积地壳演化与成矿[M]. 科学出版社,1993.
 [11] Crocket J H, et al. Gold, palladium and iridium in marine sediments [J]. *Geochemical Comochimica Acta*, 1973, 37 (12): 2547.
 [12] Hondge Y, et al. Detennination of platinum and iridium in marine waters, sediments, and organizing [J]. *Analytical Chemitry*,1986, 58(3): 616.
 [13] Anderson R F, Fleisher M Q, LeHuray A P. Concentration, oxidation state, and particulate flux of uranium in the Black Sea[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1989, 53: 2215-2224.
 [14] Arthur M A, Sageman B B. Marine black shales: depositional mechanism and environments of ancient deposits[J]. *Annual Review of Earth and Planetary Science*, 1994, 22: 499-551.
 [15] Morford J I, Emerson S. The Geochemistry of redox sensitive trace metals in sediments[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1999, 63: 1735-1750.
 [16] 刘英俊,曹励明. 元素地球化学导论[M]. 地质出版社,1987.
 [17] Jones B, et al. Comparision of geochemical indices used for the interpretation of paleoredox condition in ancient mudstones [J]. *Chemical Geology*, 1994, 111: 111-129.
 [18] Cooper J R. Isotope and elemental geochemistry of Black Sea sediments [C]//The Black Sea. *American Association of Petroleum Geologists, Memoir*,1974, 20: 554.
 [19] Goodfellow W D, et al. Environmentary of formation of the Howards pass (XY) Zn-Pb deposit, Selwyn Basin, Yukon [C]//Mineral Deposits of the Norern Cordillera. *Canadian institute of Mining and Metallurgy, Special Volume*, 1986, 37:19.
 [20] Lewan M D. Stable carbon isotopes of amorphous kerogens from phanerozoic sedimentary rocks [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1986, 50: 1583-1591.
 [21] Yarincik K M, et al. Oxygenation history of bottom water in the Cariaco Basin, Venezuela, over the past 578000 years: Results from rebox-sensitive metals (Mo, V, Mn, and Fe)[J]. *Paleoceanography*, 2000, 15(6): 593.
 [22] Wignall P B. Model for transgressive black shales? [J]. *Geology*, 1991, 19:167-170.

- [23] Wilde P, Quinby-Hunt M S, Erdtmann B D. The whole-rock cerium anomaly: a potential indicator of eustatic sea-level changes in shales of anoxic facies[J]. *Sedimentary Geology*, 1996, 101: 43-53.
- [24] Wright J, Schrader H, Holser W T. Paleoredox variation in ancient oceans recorded by rare earth elements in fossil apatite [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1987, 51: 637-644.
- [25] Liu Y G, Miah M R U, Schmitt R A. Cerium, a chemical tracer for paleo-oceanic redox condition [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1988, 52: 1361-1371.
- [26] Elderfield H, greaves M J. The rare earth elements distribution in seawater[J]. *Nature*, 1982, 296: 214-219.
- [27] Brookins D G. Aqueous geochemistry of rare earth elements [C]//Lipin B R, Mckay G A (Eds.). *Geochemistry and Mineralogy of Earth Elements*. Min. Soc. Am., Rev. Mineral, 21: 221-225.
- [28] Bostrom K, Kramenmer T, Gantner S. Provenance and accumulation rates of opaline silica, Al, Fe, Ti, Mn, Ni and Co in Pacific pelagic sediment[J]. *Chem. Geol.*, 1979, 11(1/2): 123-148.
- [29] Marchig V, Gundlach H, Moller P, schley F. Some geochemical indicators for discrimination between diagenetic and hydrothermal metalliferous sediments [J]. *Marine Geology*, 1982, 50: 241-256.
- [30] Bostrom K. Genesis of Ferromanganese deposits-diagnostic criteria for recent and old deposits[M]//Rona P A, Bostrom K, Laubier L, Smith K L. *Hydrothermal Processes at Seafloor Spreading Centers*. New York: Plenum Press, 1983, 473-489.
- [31] Nicholson K, Nayak V K, Nanda J K. Manganese ores of the Ghorajhor-Monmunda area, Sundergarh District, Orissa, geochemical evidence for a mixed Mn source [J]. *Geological Society of London, Special Publication*, 1997, 119: 117-121.
- [32] Bonatti E, Kraemer T, Rydell H. Classification and genesis of submarine iron-manganese deposits [C]//Horn D R (Eds.). *Ferromanganese deposits of the Ocean Floor*. Harriman, Arden House, 1972, 473-489.
- [33] Toth J R. Deposition of submarine crusts rich in manganese and iron[J] *Geological Society of America Bulletin*, 1980, 91: 44-54.

Early cambrian anoxic event sedimentation in Guizhou province

XIAO Jia-fei¹, HU Rui-zhong¹, SONG Xie-yan¹, CHEN Lan²

(1. *National Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Science, Guiyang 550002, China*; 2. *Chongqing University of Science and Technology, Chongqing 400042, China*)

Abstract: The Early Cambrian black rock series in Guizhou Province are a part of Early Cambrian anoxic event sedimentations in South China. This sediment series belong to transgressive system deposition showing lower rate of sedimentation. The black rock series mainly consist of black shale, having horizontal lamination, containing mostly Plankton, forming Mo, V ore deposit etc. The black rock series have some distinctive characteristics in elemental geochemistry: There are relatively higher SiO₂, TiO₂ and Al₂O₃ content; Mo, V, Ba, Ag, Au, U, etc are relatively abundant, but Co, Sr, Ta, etc are deficient; The total REE content changes from 130 to 226 ppm, The REE patterns of the investigated samples normalized by North American Shale show almost flat or slight inclination rightward, There are slight negative Ce anomalies and positive Eu anomalies. The characters of stratum and elemental geochemistry, characteristic elements and their ratios indicate that Early Cambrian black rock series were formed in anoxic reductive circumstance, and the hydrothermal sediments were joined into the anoxic deposition.

Key Words: early Cambrian, anoxic event, black rock series, hydrothermal sedimentation, Guizhou