

doi: 10.3799/dqkx.2010.109

遵义下寒武统富硒黑色岩系地球化学： 成因和硒富集机理

冯彩霞¹, 刘 燊¹, 胡瑞忠¹, 刘家军², 罗泰义¹, 池国祥³, 齐有强¹

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, 贵州贵阳 550002

2. 中国地质大学地质过程与矿产资源国家重点实验室, 北京 100083

3. Department of Geology, University of Regina, Saskatchewan S4S0A2, Canada

摘要: 利用 XRF、ICP-MS 和氢化物原子荧光光谱测试方法系统分析了贵州遵义下寒武统富硒黑色岩系中钾质斑脱岩、磷块岩、黑色页岩、硅质岩和 Ni-Mo 金属层样品中的主元素、微量元素、稀土元素及分散元素 Se 的组成。地球化学研究表明: 该套黑色岩系在成因上主要表现为热水沉积特征, 同时存在火山活动的影响。另外, 各层位样品都具有分散元素硒的富集异常特征。综合研究表明, 研究区分散元素硒的富集可能与大量硫化物的存在、热水沉积作用和火山作用有关。

关键词: 地球化学; 黑色岩系; 下寒武统; 遵义。

中图分类号: P618.76

文章编号: 1000-2383(2010)06-0947-12

收稿日期: 2009-12-22

Geochemistry of Lower Cambrian Se-Rich Black Rock Series in Zunyi, Guizhou Province, Southwest China: The Petrogenesis and Enrichment Mechanism of Selenium

FENG Cai-xia¹, LIU Shen¹, HU Rui-zhong¹, LIU Jia-jun², LUO Tai-yi¹, CHI Guo-xiang³, QI You-qiang¹

1. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China

2. State Key Laboratory of Geological Process and Mineral Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China

3. Department of Geology, University of Regina, Saskatchewan S4S0A2, Canada

Abstract Herein, XRF, ICP-MS and hydride generation atomic fluorescence spectrometry (HGAFS) techniques were used to analyze the major, trace elements and Se contents of the Se-rich black rock series in Zunyi, Guizhou Province, respectively. Based on the elemental geochemistry, we suggest that the Se-rich black rock series including K-bentonite, phosphrite, black shales, cherts and Ni-Mo ore samples mainly formed by hydrothermal deposition. Meanwhile, the petrogenesis of the black rock series was related with volcanism. Furthermore, K-bentonite, phosphrite, black shales, chert and Ni-Mo ore samples are characterized by high Se contents, and high enrichment coefficients correspond to those of the crust (801, 531.2, 449, 123 and 11 133). Combining with previous studies, we propose that the enrichment of Se in study area is related to many factors, such as existence of abundant sulfide, hydrothermal deposition and volcanism.

Key words: geochemistry; black rock series; Lower Cambrian; Zunyi.

黑色岩系作为地史上反复出现的时限沉积相, 蕴含着地球早期演化的信息(杨瑞东等, 2006), 反映了环境的突变及环境事件。已有研究发现黑色岩系中普遍存在硒的异常现象(宋成祖, 1989; 夏卫平和谭见安, 1990; Coveney and Chen, 1991; 梁有彬等, 1994; Pasava *et al.*, 1996), 而且对许多大型—超

大型矿床(如金、银、钒、镍、钼、硒、碲、铊、锗、重晶石和毒重石等)的形成起着至关重要的作用(叶杰和范德廉, 2000), 这极大地推动了国内学者对黑色岩系的关注(Liu *et al.*, 2000; 雒昆利等, 2001; 于炳松等, 2002; 温汉捷等, 2003; 孙省利等, 2004; 杨瑞东等, 2006; 夏庆霖等, 2008)。在中国南方(湖南、四川、

基金项目: 国家自然科学基金项目(Nos. 40972071, 40773036, 40634020); 贵州省科学技术基金项目(黔科合 J 字[2008] 2015 号)。

作者简介: 冯彩霞(1976—), 女, 副研究员, 主要从事分散元素地球化学研究。E-mail: fengcaixia@vip.gyig.ac.cn

贵州和云南等)下寒武统底部普遍发育一套与硅岩建造有关的黑色岩系(主要由硅质岩、磷块岩、碳质页岩、粉砂岩、石煤、重晶石岩和碳酸盐岩等组成),这些黑色岩系对成矿(特别是分散元素硒)(宋成祖, 1989; Coveney and Chen, 1991; Pasava *et al.*, 1996; 叶杰和范德廉, 2000)以及重大地质事件的演化(如 Rodinia 大陆裂解)具有重要的研究意义(Fan *et al.*, 1984; Chen *et al.*, 1990; 李胜荣和高振敏, 1995, 1996, 2000; Steiner *et al.*, 2001; Mao *et al.*, 2002; Jiang *et al.*, 2003, 2006, 2007).

遵义地区下寒武统底部的矿化(Ni-Mo 矿)黑色岩系是一重要的界线事件层,素有“多元素富集层”之称(罗泰义等, 2003, 2005; Jiang *et al.*, 2007).目前,有关该地区多金属富集层的成因模式仍存在着较大争议:主要有海底热水沉积、海水中金属元素共沉降、热卤水+火山喷发物+地外物质模式、地幔源、孔隙水、建造水或表生水模式及捕获成因等(范德廉等, 1973; Alvarez *et al.*, 1980; 陈南生等, 1982; Fan *et al.*, 1984; 张爱云等, 1987; Coveney and Chen, 1991; 李胜荣和高振敏, 1995, 2000; 毛景文等, 2001; Mao *et al.*, 2002; 张光弟等, 2002; Jiang *et al.*, 2003, 2006, 2007; Lehmann *et al.*, 2007).之所以存在以上争议,关键是对富集多元素的黑色岩系的成因及岩系中不同岩性(样品)缺乏系统的地球化学研究.另外,罗泰义等(2005)通过对遵义地区下寒武统黑色岩系中钾质斑脱岩硒含量的测试,发现其中存在硒的异常富集现

象.然而,该异常现象是否普遍存在于该套黑色岩系中还有待进一步研究论证.

鉴于上述原因,本文将通过对遵义松林镇小竹流水和中南两处下寒武统牛蹄塘组富硒黑色岩系各类主要岩石的元素地球化学(包括主微量元素)和硒含量的测试分析研究,进一步探讨该黑色岩系的成因,并为下寒武统黑色岩系富硒规律及富集机理提供约束.

1 地质背景

研究区位于贵州省遵义市西 20~25 km 处黄家湾—金顶山—天鹅山一带,区内构造相对简单,出露地层由老至新包括上元古界板溪群、震旦系、寒武系、奥陶系、二叠系和第四系.黑色岩系分布于扬子地台黔中隆起娄山褶皱带松林穹窿周边(图 1).下寒武统地层位于扬子区与江南区的过渡地区(项礼文, 1981),即扬子陆棚海与江南边缘海的过渡地带(李胜荣和高振敏, 1995).

贵州遵义松林镇下寒武系底部黑色岩系与下伏灯影组白云岩为平行不整合接触,与上覆明心寺组页岩整合接触(贵州省地质矿产局, 1997).下寒武统包括牛蹄塘组、明心寺组、金顶山组和清虚洞组,牛蹄塘组黑色岩系层序完整,岩性变化较大,自上而下可分为 7 层(李胜荣和高振敏, 1995; 罗泰义等, 2005; 杨瑞东等, 2005);黑色片状碳质泥质硅岩和页岩(厚 30 m);黑色条带状、层纹状黄铁矿型镍钼矿

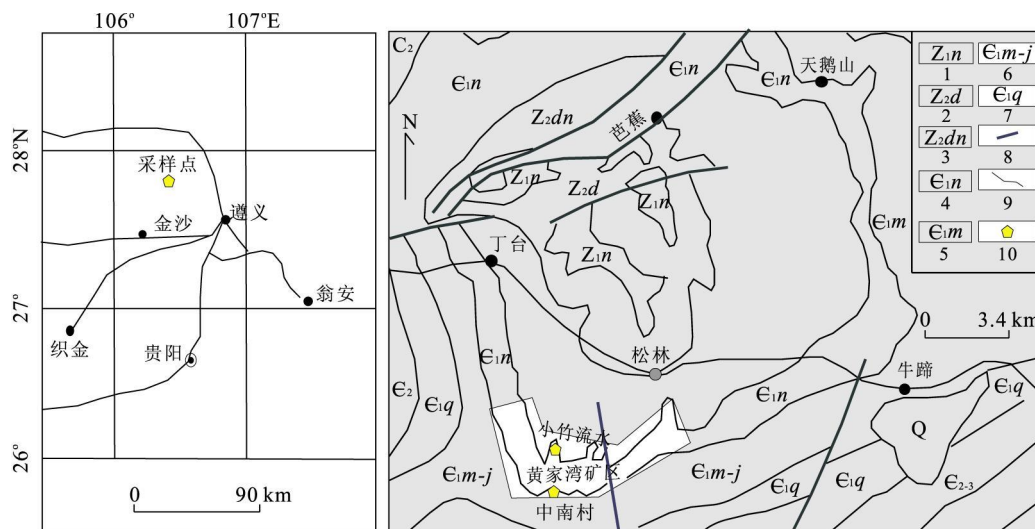


图 1 研究区地质略图以及采样位置(据张光弟等, 2002 修改)

Fig. 1 Sample location and geological sketch map of the study area

1. 南沱组; 2. 陡山沱组; 3. 灯影组; 4. 牛蹄塘组; 5. 明心寺组; 6. 明心寺组与金顶山组并层; 7. 清虚洞组; 8. 断层; 9. 地质界线; 10. 采样地点

表1 遵义下寒武统富硒黑色岩系常量元素含量(%)

Table 1 Major element contents (%) of the Lower Cambrian Se-rich black rock series in Zunyi, Guizhou Province

样品号	岩性	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	P ₂ O ₅	TiO ₂	LOI	Total
znrp3-2	钾质斑脱岩	54.26	22.54	2.10	2.16	0.06	0.07	5.59	0.11	1.17	0.22	11.54	99.82
znrp3-3	钾质斑脱岩	54.17	25.45	1.68	2.23	0.00	0.01	6.80	0.12	0.20	0.21	9.51	100.38
znrp3-4	钾质斑脱岩	52.11	22.85	9.15	2.61	0.39	0.04	5.89	0.02	0.47	0.18	6.71	100.43
znrp3-6	钾质斑脱岩	57.72	25.38	3.09	2.61	0.07	0.05	6.72	0.01	0.19	0.18	4.37	100.39
znrp3-8	钾质斑脱岩	55.80	15.94	1.30	2.02	0.10	0.08	4.30	0.06	0.58	0.62	12.06	92.86
znc-8	钾质斑脱岩	50.23	15.83	13.85	3.99	0.80	0.04	4.39	0.01	1.11	0.61	9.52	100.39
znrp3-12	磷块岩	18.43	9.47	14.23	2.26	10.92	0.05	1.91	0.02	14.06	0.37	28.67	100.39
znrp3-13	磷块岩	18.51	9.87	22.62	1.51	0.49	0.05	1.05	0.01	16.07	0.20	30.03	100.40
znrp3-14	钙质磷块岩	0.06	1.17	2.02	0.05	37.20	0.04	0.22	0.02	28.27	0.02	31.12	100.20
znc-6	钙质磷块岩	0.80	2.00	5.49	0.25	31.16	0.04	0.34	0.01	27.34	0.04	32.45	99.92
znc-9	钙质磷块岩	6.61	6.19	8.64	1.43	24.38	0.06	1.33	0.00	20.23	0.18	31.30	100.35
znrp3-15	黑色页岩	36.88	12.80	6.49	1.29	8.41	0.07	2.93	0.12	8.07	0.53	22.75	100.33
znrp3-16	黑色页岩	65.69	11.78	5.39	1.11	1.62	0.64	2.50	0.08	0.73	0.58	8.73	98.86
xz-1	黑色页岩	61.09	11.05	4.83	1.58	2.20	1.23	1.97	0.08	0.67	0.49	14.30	99.50
xz-2	黑色页岩	54.57	18.37	1.23	2.97	0.13	0.09	4.73	0.08	0.31	0.18	16.04	98.70
xz-7	黑色页岩	59.67	12.99	4.88	1.85	3.53	1.47	2.38	0.19	0.18	0.49	12.01	99.65
znc-7-1	黑色页岩	62.23	20.31	6.35	2.46	0.06	0.00	5.13	0.02	1.17	0.29	8.80	106.81
znc-10-1	碳硅质页岩	72.87	16.97	3.73	1.35	0.32	0.33	4.02	0.01	0.11	0.57	0.12	100.40
znrp3-5	碳硅质页岩	65.86	16.21	4.94	1.97	0.37	0.02	3.95	0.14	1.01	0.17	5.78	100.41
xz-8	碳硅质页岩	63.55	13.68	5.11	1.39	0.75	0.96	2.71	0.04	0.44	0.55	10.63	99.81
znc-1	碳硅质页岩	72.44	10.28	0.76	0.78	0.11	0.47	2.63	0.02	0.33	0.66	10.90	99.38
znc-2	碳硅质页岩	71.59	8.81	2.09	0.81	0.13	0.05	2.34	0.01	1.80	0.42	12.32	100.37
znc-3	碳硅质页岩	65.29	6.65	0.65	0.56	0.41	0.11	1.64	0.02	0.64	0.26	23.32	99.55
znc-4	碳硅质页岩	66.38	7.05	0.69	0.63	2.23	0.08	1.76	0.01	2.72	0.29	18.97	100.81
znc-5	碳硅质页岩	70.98	6.93	1.16	0.61	2.76	0.05	1.73	0.02	3.48	0.29	13.33	101.34
xz-6	钙质页岩	34.80	4.72	1.84	10.72	19.45	0.09	0.83	0.71	0.08	0.20	26.48	99.92
znrp3-7	硅质岩	91.13	1.77	1.68	0.16	0.01	0.01	0.42	0.12	0.36	0.07	4.73	100.46

层(厚 0.2 ~ 0.5 m), 在小竹和大竹一带厚度达 1.0 m, 在黄家寨和牛蹄等地厚度为 0.1 ~ 0.2 m; 黑色板状碳质岩夹透镜状碳酸盐岩和磷块岩体(厚 1.7 m); 黑色鳞片状碳质页岩夹硅质岩, 含大量的扁豆状、肾状、卵状、圆球状磷质结核体和硅质结核体(厚 1.1 m); 灰黑色含黄铁矿粘土岩, 含少量磷质透镜体, 部分火山熔岩—钾质斑脱岩组合(厚 0.4 m); 灰色砂砾屑白云质磷块岩及磷质白云岩(厚 0.4 m); 古风化壳层, 主要由铁锰质氧化物和粘土组成(厚 0.1 m)。本研究自上而下采集的样品(黑色页岩、镍钼矿层、硅质岩、磷块岩和钾质斑脱岩)共 20 余件。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; 镍钼矿层具有结核状、透镜状和层纹状构造, 矿层中具有大量的同生砾屑, 砾屑成分以黑色泥质为主, 矿石为碎屑堆积成竹叶状结构; 硅质岩呈层状产出, 与碳质页岩或碳酸盐岩共生, 岩石为深灰—灰黑色, 薄层—中厚层状为主, 致密坚硬, 具水平细纹; 磷块岩具砂粒屑结构和块状构造, 由内碎屑和填系物组成; 钾质斑脱岩由粘

土矿物和非粘土矿物组成, 在下寒武统牛蹄塘组的底部以薄层产出。

2 样品采集及制备方法

本文样品采集地点分别位于遵义松林镇的中南和小竹流水两处(图 1)。2 个采样地点露头新鲜, 剖面岩石发育良好, 取样间距随岩性厚度变化而有所不同, 所采样品均很新鲜。样品经过分选, 用蒸馏水清洗干净并在烘箱中烘干, 研碎至 200 目, 用于主微量元素和硒含量的测试分析。所有分析均在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。主量元素分析采用 X 射线荧光光谱仪(PW4400 XRF)完成, 分析过程用平行样和标准参考物质 GSR-1 和 GSR-3 进行数据质量监控, 分析精度优于 3%(表 1); 微量元素分析采用 ELAN 6000 ICP-MS 完成, 用标准参考物质 OU-6 和 GB-PG-1 进行数据质量监控, 分析精度优于 5%(表 2),

表 2 遵义下寒武统富硒黑色岩系微量元素含量($\mu\text{g/g}$)Table 2 Trace element and REE content ($\mu\text{g/g}$) of the Lower Cambrian Se-rich black rock series in Zunyi, Guizhou Province

样品号	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Mo	Sb	Ba	Pb	Bi	Th	U	Ba/Sr	U/Th
znrp3-2	2100	149	5.76	37.0	51.4	70.7	49.4	188	36.8	68.9	1.88	3790	13.4	0.76	31.1	26.7	103	0.86
znrp3-3	1810	151	2.89	14.7	40.5	16.1	21.2	161	13.0	32.1	1.98	4270	10.3	0.70	28.0	29.8	328	1.06
znrp3-4	1390	113	3.52	13.4	92.2	24.3	25.0	148	15.5	36.6	1.63	3970	13.1	0.68	25.1	27.7	256	1.10
znrp3-6	276	9.11	3.70	10.1	45.6	24.4	33.7	136	65.2	23.9	2.23	8680	66.6	1.11	31.8	13.0	133	0.41
znrp3-8	727	696	58.8	40.4	59.6	35.7	26.3	165	59.7	20.5	1.99	6960	20.8	0.58	12.6	46.4	117	3.68
znc-8	132	99	47.8	37.5	87.3	119	39.2	156	37.2	31.0	3.29	3470	48.4	0.29	5.06	26.5	93.3	5.24
I	7.50	1.60	0.83	0.31	1.12	0.63	16.00	1.47	0.10	24.83	4.28	11.21	2.05	0.36	2.93	13.70		
znrp3-12	783	351	13.6	16.7	55.9	26.8	25.5	103	200	29.6	2.71	2920	150	0.25	6.73	151	14.6	22.4
znrp3-13	1410	1030	24.3	16.8	39.2	52.9	45.8	53.1	87.4	36.7	3.23	5160	120	0.29	7.04	94.4	59.04	13.4
znrp3-14	535	413	16.4	47.2	18.7	65.1	14.6	12.3	517	4.71	1.00	985	70.0	0.19	2.69	149	1.91	55.3
znc-6	621	408	24.8	48.7	21.9	24.8	20.4	19.7	307	17.1	1.51	1670	101	0.14	1.71	276	5.44	161
znc-9	772	343	19.0	33.7	40.8	43.7	30.0	73.2	555	27.7	1.97	5330	69.1	0.15	3.42	107	9.60	31.3
II	5.76	4.01	0.79	0.40	0.63	0.56	13.43	0.48	0.87	16.20	4.12	6.94	7.29	0.11	0.57	75.08		
znrp3-15	1810	2620	46.6	413	92.9	808	64.7	120	187	14.6	6.35	2530	30.5	0.36	18.5	31.6	13.5	1.71
znrp3-16	251	103	45.4	865	59.6	686	98.2	94.5	87.2	428	9.96	1470	71.7	0.54	11.1	73.0	16.9	6.58
xz-1	322	82.5	57.4	516	85.1	632	64.4	92.9	128	545	7.63	1020	76.7	0.57	10.1	120	8.0	11.9
xz-2	1530	165	16.8	75.50	29.5	77.7	29.8	142	45.9	298	2.28	11900	22.2	0.75	30.0	19.6	259	0.65
xz-7	348	78.6	26.6	228	51.2	244	33.2	116	144	94.3	4.56	1490	39.5	0.31	9.35	26.5	10.3	2.83
znc-7-1	920	131	38.8	42.9	39.9	61.5	56.2	189	37.1	42.2	2.09	3570	38.8	0.67	23.3	46.6	96.2	2.00
znc-10-1	52.6	21.0	22.9	16.3	3.14	61.4	8.62	143	48.6	0.74	0.44	431	6.03	0.11	12.1	2.18	8.87	0.18
znrp3-5	694	211	39.8	59.8	50.7	143	58.6	128	76.0	67.2	2.60	8230	52.2	0.69	22.4	28.0	108	1.25
xz-8	461	100	45.9	1110	79.7	485	162	131	68.3	360	8.64	1500	76.4	0.55	11.2	98.8	22.0	8.82
znc-1	3720	735	31.2	50.9	7.56	23.9	58.4	119	23.7	53.4	7.51	2210	32.6	0.32	8.85	19.7	93.2	2.23
znc-2	1090	1290	27.0	56.0	42.6	22.3	28.1	97.1	14.9	32.0	1.86	2030	18.0	0.35	7.07	25.5	136	3.61
znc-3	1000	953	83.2	69.7	11.9	42.6	19.1	69.1	22.3	41.6	1.82	1420	14.8	0.24	5.30	19.0	63.7	3.58
znc-4	1050	1080	102	68.4	18.9	38.9	19.0	73.2	46.6	23.1	1.99	1460	16.0	0.26	5.23	22.4	31.3	4.28
znc-5	744	542	68.4	44.9	31.6	19.6	18.0	74.4	63.6	31.0	1.92	2650	18.4	0.22	5.63	25.8	41.7	4.58
xz-6	138	25	23.2	449	11.6	122	25.5	36.8	242	18.9	2.22	919	17.1	0.08	3.92	6.75	3.80	1.72
III	6.59	4.27	1.82	3.33	0.73	3.03	24.42	1.00	0.22	95.57	8.14	6.17	2.53	0.21	1.61	18.21		
znrp3-7	706	664	56.9	37.9	56.4	34.2	26.1	165	59.8	20.0	1.94	7030	21.2	0.62	12.8	48.3	118	3.77
IV	4.94	5.23	2.30	0.47	1.01	0.45	12.87	1.53	0.16	13.99	3.82	15.18	1.51	0.33	1.68	23.33		
ZNRP3-18	221	54.3	178	18700	852	2140	4469	8.44	167	38900	235	862	440	11.9	3.27	48.2	5.16	14.7
ZY-2	584	48.1	207	24500	755	5530	5226	21.0	349	59600	287	519	882	5.56	3.63	515	1.49	142
V	2.81	0.40	7.79	266	14.35	50.26	2388	0.14	0.68	34441	514	1.49	47.21	4.59	0.45	136		
VI	143	127	24.7	81.3	56	76.3	2.03	108	382	1.43	0.507	463	14	1.9	7.6	2.07		

注: I、II、III、IV、V 和 VI 分别代表钾质斑脱岩、磷块岩、黑色页岩、硅质岩、Ni-Mo 和地壳元素丰度值; 富集层样品中各微量元素平均值相对地壳元素丰度值的富集系数; 地壳元素丰度值据黎彤, 1992.

具体分析流程见 Qi *et al.* (2000); 硒含量测试采用 $\text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{HClO}$ 消解法完成, 用氢化物原子荧光光谱法 (AFS-920) 测定, 标准参考物质 G WB07105 和 G WB07107 进行质量控制, 分析误差小于 10%. 详细的技术流程见樊海峰等 (2005), 分析结果见表 3 和表 4.

3 分析结果

3.1 主量元素组成

研究区黑色岩系中各类岩石主量元素分析结果见表 1. 从表 1 可以看出, 钾质斑脱岩的 SiO_2 含量

从 50.23% ~ 57.72%, K_2O 含量均大于 4.3%, 这与不同时代典型钾质斑脱岩的化学成分相一致 (周明忠等, 2007); 磷块岩 (包括白云质磷块岩) 中 SiO_2 和 P_2O_5 含量变化较大, 分别为 0.06% ~ 18.43% 和 14.06% ~ 28.27%, 与贵州震旦系翁福磷矿和寒武系织金磷矿中磷块岩的化学成分类似 (叶连俊等, 1989; 吴祥和等, 1999); 黑色页岩包括碳硅质页岩和白云质页岩, 为主要的多元素富集层位, 其 SiO_2 含量变化范围也很大 (34.80% ~ 72.87%); 本次硅质岩样品较少, 且成分变化小, 因此仅选择其中有代表性的一个样品进行研究, 该样品 SiO_2 含量高达 91.13%, 其余氧化物含量均很低.

表3 遵义下寒武统富硒黑色岩系稀土元素含量($\mu\text{g/g}$)及相关参数
Table 3 REE content ($\mu\text{g/g}$) and relative parameters of the Lower Cambrian Se-rich black rock series in Zunyi, Guizhou Province

样品号	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	ΣREE	LREE/HREE	$(\text{La}/\text{Yb})_n$	$(\text{La}/\text{Sm})_n$	$(\text{Gd}/\text{Yb})_n$	δEu_s	δCe_s
znrp3-2	63.1	131.0	17.7	69.5	16.3	1.00	13.4	2.56	15.5	3.56	9.91	1.53	10.3	1.44	357	5.13	4.14	2.44	1.05	0.30	0.85
znrp3-3	23.7	49.8	7.05	28.5	6.93	0.37	6.28	1.34	9.32	2.27	6.86	1.09	7.95	1.16	153	3.21	2.01	2.15	0.64	0.24	0.84
znrp3-4	28.4	57.9	8.15	32.7	7.94	0.43	7.22	1.59	10.8	2.67	7.64	1.22	8.48	1.20	176	3.32	2.26	2.25	0.69	0.25	0.83
znrp3-6	79.8	164.0	21.7	83.7	20.3	0.61	16.3	3.02	18.0	4.12	11.6	1.68	11.1	1.55	437	5.50	4.86	2.47	1.19	0.15	0.86
znrp3-8	12.6	20.0	4.94	26.0	8.45	0.59	9.56	1.84	11.7	2.72	7.52	1.18	8.28	1.20	117	1.65	1.03	0.94	0.94	0.29	0.55
znc-8	11.5	18.8	5.3	28.5	8.22	1.36	8.01	1.34	7.61	1.59	3.86	0.49	2.96	0.40	100	2.81	2.63	0.88	2.19	0.73	0.52
znrp3-12	132.0	161.0	39.2	166.0	36.8	7.57	32.9	5.66	31.6	6.64	16.1	1.99	11.7	1.34	651	5.02	7.62	2.26	2.28	0.95	0.49
znrp3-13	49.3	87.5	18.0	70.2	14.7	3.12	9.73	1.95	9.83	2.06	5.96	0.94	8.21	1.24	283	6.08	4.06	2.11	0.96	1.15	0.64
znrp3-14	156.0	146.0	37.0	163	33.5	7.78	34.0	6.77	40.2	9.71	25.8	3.06	16.7	2.17	682	3.93	6.31	2.93	1.65	1.01	0.42
znc-6	127.0	124.0	29.5	127	26.3	5.82	26.3	4.55	27.1	6.51	17.1	2.16	12.3	1.59	537	4.50	6.98	3.04	1.73	0.97	0.44
znc-9	184.0	215.0	50.5	210	45.3	9.49	40.3	7.07	40.0	8.84	21.6	2.62	14.3	1.64	851	5.24	8.69	2.56	2.28	0.98	0.49
znrp3-15	52.3	63.5	11.8	52.1	12.30	2.70	11.55	2.37	14.00	3.26	9.09	1.30	8.78	1.33	246	3.77	4.03	2.68	1.07	1.00	0.56
znrp3-16	49.6	89.4	9.13	35.7	6.69	1.56	5.85	1.17	6.58	1.55	4.33	0.55	3.37	0.49	216	8.04	9.95	4.67	1.41	1.09	0.92
xz-1	48.3	78.4	9.15	35.8	6.83	1.38	6.07	1.05	6.13	1.45	3.85	0.51	3.03	0.41	202	7.99	10.77	4.45	1.62	0.94	0.81
xz-2	57.6	120.0	16.0	64.1	17.0	0.51	16.4	3.22	20.3	4.58	12.5	1.86	12.3	1.67	348	3.78	3.16	2.13	1.08	0.14	0.86
xz-7	21.9	42.2	5.30	20.6	4.52	0.80	3.67	0.66	4.02	0.94	2.66	0.37	2.42	0.36	110	6.32	6.12	3.05	1.23	0.86	0.85
znc-7-1	48.5	98.8	14.2	59.6	14.6	1.14	11.8	2.16	12.5	2.79	7.46	1.09	7.21	0.96	283	5.15	4.55	2.09	1.32	0.38	0.82
znc-10-1	37.9	78.4	9.18	34.9	6.71	1.18	4.79	0.92	5.42	1.23	3.42	0.50	3.59	0.49	189	8.26	7.13	3.56	1.08	0.91	0.92
znrp3-5	53.4	103.0	14.8	60.5	16.0	1.28	15.7	3.11	19.5	4.40	11.7	1.68	10.4	1.41	317	3.67	3.47	2.10	1.22	0.35	0.80
xz-8	29.9	56.3	6.86	27.1	5.30	1.01	4.34	0.77	4.31	1.00	2.66	0.37	2.43	0.34	143	7.80	8.31	3.55	1.45	0.92	0.86
znc-1	27.7	40.8	5.30	18.5	2.74	0.45	1.97	0.36	2.16	0.57	1.82	0.29	2.00	0.29	105	10.1	9.36	6.36	0.80	0.86	0.73
znc-2	20.6	21.8	3.96	16.7	3.37	0.57	4.00	0.75	5.74	1.72	5.37	0.81	5.37	0.77	92	2.73	2.59	3.85	0.60	0.69	0.53
znc-3	27.7	31.1	6.12	25.4	5.42	0.94	5.55	0.97	6.43	1.64	4.65	0.64	3.94	0.53	121	4.00	4.75	3.22	1.10	0.77	0.52
znc-4	18.0	24.5	5.32	23.1	5.36	1.01	5.04	0.89	5.75	1.49	4.15	0.59	3.63	0.51	99	3.51	3.35	2.11	1.12	0.85	0.55
znc-5	16.7	27.5	6.24	27.3	6.75	1.31	5.46	0.97	5.68	1.27	3.48	0.47	2.98	0.41	107	4.14	3.79	1.56	1.48	0.94	0.59
xz-6	12.2	22.1	2.82	11.0	2.60	0.42	2.31	0.41	2.59	0.59	1.68	0.24	1.59	0.22	61	5.31	5.18	2.95	1.18	0.75	0.82
znrp3-7	12.4	20.1	4.95	26.3	8.60	0.63	9.26	1.80	11.8	2.78	7.62	1.19	8.09	1.23	117	1.67	1.04	0.91	0.93	0.31	0.56
ZNRP3-18	37.9	66.1	7.55	32.5	6.50	1.69	5.81	1.68	6.00	1.35	3.29	0.39	2.03	0.28	172	7.53	12.6	3.67	2.32	1.21	0.85
ZY-2	98.1	126.0	20.2	88.4	16.9	4.25	17.08	2.77	16.1	3.76	9.27	1.08	5.67	0.68	410	6.27	11.7	3.65	2.44	1.10	0.62

注: 北美页岩标准化REE数据据 Sun and McDonough, 1989; δCe_s 和 δEu_s 指北美页岩标准化后计算的值; $\delta\text{Ce} = \text{Ce}_s/\text{Ce}^*$; $\text{Ce}^* = (\text{La}_s \cdot \text{Pr}_s)^{1/2}$; $\delta\text{Eu}_s = \text{Eu}_s/\text{Eu}^*$; $\text{Eu}^* = (\text{Sm}_s \cdot \text{Gd}_s)^{1/2}$.

表 4 遵义下寒武统富硒黑色岩系分散元素 Se 含量 ($\mu\text{g/g}$)Table 4 The Se content ($\mu\text{g/g}$) of the Lower Cambrian Se-rich black rock series in Zunyi, Guizhou Province

样品	Se	样品	Se	样品	Se	样品	Se	样品	Se	富集系数	
znrp3-2	30.3	znrp3-12	118	znrp3-15	2.34	znc-10-1	20.1	znc-4	20.1	I	801
znrp3-3	16.9	znrp3-13	46.1	znrp3-16	34.6	znrp3-5	82.2	znc-5	15.6	II	531.2
znrp3-4	78.6	znrp3-14	1.20	xz-1	39.2	xz-8	44.9	xz-6	21.8	III	449
znrp3-6	219	znc-6	5.24	xz-2	36.9	znc-1	20.9	ZNRP3-18	1 006	IV	123
znrp3-8	11.4	znc-9	68.5	xz-7	44.9	znc-2	89.4	ZY-2	998	V	11 133
znc-8	76.3	znrp3-7	11.1	znc-7-1	104	znc-3	28.7	地壳丰度	0.09		

注: I、II、III、IV和V分别代表钾质斑脱岩、磷块岩、黑色页岩、硅质岩和 Ni-Mo 富集层样品中分散元素 Se 平均含量相对地壳元素丰度值的富集系数; 地壳元素丰度值据黎彤, 1992。

3.2 微量元素组成

研究区黑色岩系中各类样品微量元素分析结果见表 2。相对地壳元素丰度(黎彤, 1992), 钾质斑脱岩富亲铁元素 Mo 而贫 Co 和 Ni, 富亲铜元素 Cu、As、Sb、Pb 和 Se 而贫 Bi 以及富亲石元素 V、Cr、Rb、Ba、U 和 Th; 磷块岩富亲铁元素 Mo 而贫 Co 和 Ni, 富亲铜元素 As、Sb、Pb 而贫 Cu、Zn 和 Bi 以及富亲石元素 V、Cr、Ba 和 U; 黑色页岩富亲铁元素 Mo、Co 和 Ni, 富亲铜元素 As、Sb、Pb 而贫 Bi, 而且富亲石元素 V、Cr、Ba、U 和 Th; 硅质岩富亲铁元素 Mo 和 Co 而贫 Ni, 富亲铜元素 Cu、As、Sb、Pb 而贫 Bi, 同时富亲石元素 V、Cr、Rb、Ba、U 和 Th; Ni-Mo 金属层样品富亲铁元素 Mo、Co 和 Ni, 富亲铜元素 Cu、Zn、As、Sb、Pb 而贫 Bi, 而且富亲石元素 V、Ba 和 U 而贫 Th、Cr、Rb 和 Sr。同样地, 在微量元素地壳丰度标准化图解中(图 2), 各类样品都表现出富集 V、Ni、Mo、As 和 Sb, 而亏损 Sr(Rb)、Zn 和 Bi 的特征。

3.3 稀土元素组成

研究区黑色岩系中各类样品稀土元素分析结果见表 3。从表 3 可以看出, 下寒武统黑色岩系不同类型岩石的稀土元素总量(ΣREE)变化较大(61 ~ 851 $\mu\text{g/g}$), 其中磷块岩中 ΣREE 最高且变化范围也最大(283 ~ 851 $\mu\text{g/g}$), 这与前人(王敏等, 2004b)对贵州遵义和湖南张家界地区下寒武统黑色岩系中磷块岩稀土特征研究结果一致。另外, 各组样品中轻重稀土比值变化较大($\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}=1.65 \sim 10.09$)。特征参数值表明: $(\text{La}/\text{Yb})_n = 1.03 \sim 12.62 > 1$, 较北美页岩组合样 $(\text{La}/\text{Yb})_n = 5.13$ (陈德潜和陈刚, 1990)稍大; 轻稀土段右倾明显, $(\text{La}/\text{Sm})_n = 1.56 \sim 6.36 > 1$, 为 LREE 富集型, 有个别钾质斑脱岩的值小于或近于 1; 重稀土段相对平缓, $(\text{Gd}/\text{Yb})_n = 0.60 \sim 2.44$ (表 3)。在北美页岩标准化(Sun and McDonough, 1989)稀土元素配分模式图中, 所有样品都具有明显的负 Ce 异常, 标准化

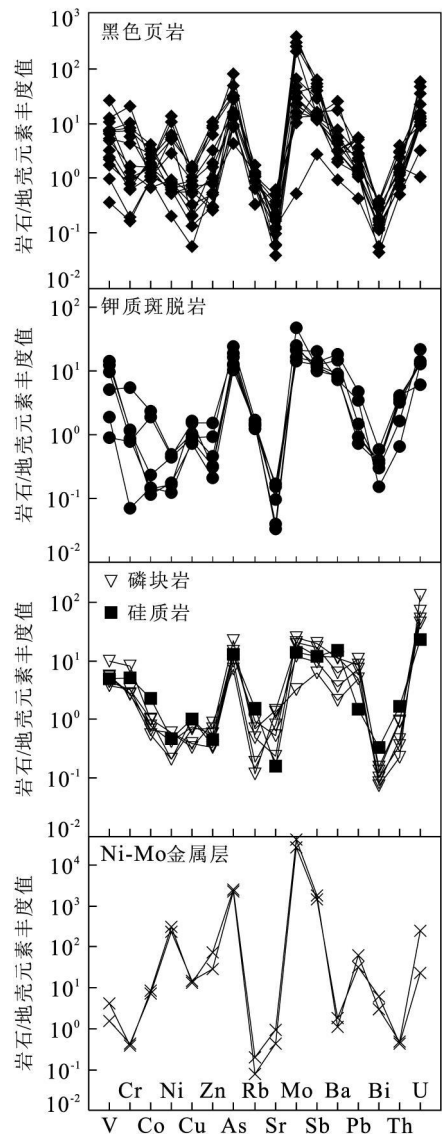


图 2 遵义下寒武统富硒黑色岩系微量元素蛛网

Fig. 2 Trace elements spider diagram of the Lower Cambrian Se-rich black rock series in Zunyi

曲线左倾或近于水平(图 3)。另外, 黑色页岩、钾质斑脱岩和硅质岩具有明显的负 Eu 异常, 磷块岩不具有负 Eu 异常, 而 Ni-Mo 金属层则具有正 Eu 异

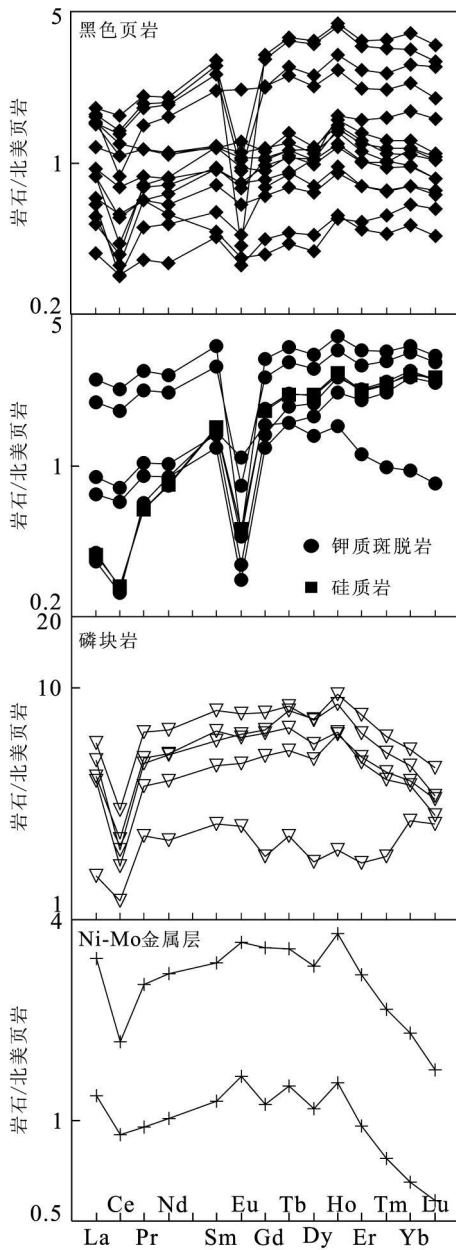


图 3 遵义下寒武统富硒黑色岩系陨石和北美页岩稀土元素标准化模式

Fig. 3 Chondrite-normalized and North American shale-normalized REE patterns of the Lower Cambrian Se-rich black rock series in Zunyi, Guizhou Province

常特征(图 3)。

3.4 分散元素 Se 含量

研究区黑色岩系各类样品中分散元素 Se 的分析结果列于表 4。从表 4 可以看出, 相对地壳硒丰度(黎彤, 1992), 各类样品都具有明显的 Se 富集特征, 且从钾质斑脱岩—磷块岩—黑色页岩—硅质岩—Ni-Mo 金属层(富集系数分别为 801, 531. 2, 449, 123 和 11 133)富集性逐渐增强。

4 讨论

4.1 黑色岩系成因

下寒武世华南地区(苏、浙、皖、赣、湘、桂、鄂、黔、渝、川和滇等地)发生了一次重要的缺氧事件, 并引起了大量黑色沉积建造的形成(唐红松等, 2005)。研究区位于扬子陆棚海与江南边缘海的过渡地带(李胜荣和高振敏, 1995), 这套黑色岩系中富含 Ni-Mo-Se、Re、As、Hg、Sb、Au、Ag、PGE 和 P 等数十种金属和非金属成矿元素。通过大量研究, 普遍认为该套黑色岩系是一种低能滞留、缺氧还原环境下的沉积产物(Fan *et al.*, 1984; 李胜荣和高振敏, 2000; Mao *et al.*, 2002; 陈兰等, 2006; 杨瑞东等, 2005, 2006)。

黑色岩系的沉积结构较为简单, 但其地球化学特征较为典型, 是黑色岩系成因研究的主要途径。研究区硅质岩具有较高的 SiO₂ 含量, 但其余氧化物含量都很低(表 1), 与我国浙西热水沉积硅质岩(徐跃通等, 1997)和西秦岭富硒热水沉积硅质岩(Liu *et al.*, 2000)相似, 表现出较强的热水沉积硅质岩的地球化学特征。对于黑色岩系中多数微量元素来说, 它们主要以硫化物、黄铁矿吸附和有机质络合物的形式存在, 富集程度与黑色岩系形成的缺氧条件有直接关系(吴朝东等, 1999)。研究区黑色岩系中各类岩石(除 Ni-Mo 层样品)的微量元素地壳丰度标准化图解特征都很相近(图 2), 这反映出它们产出于相似的沉积环境。Marchig *et al.* (1982)在研究了现代大洋热水沉积物的微量元素特征后指出, As 和 Sb 富集是热水沉积物区别于正常沉积物的重要标志。研究区黑色岩系中各类样品都富 As 和 Sb, 相对地壳元素丰度富集系数分别为 16~2 388 和 4. 28~514(表 2), 且在 Ni-Mo 金属层中达到峰值, 显示出典型的热液成因特征; 另外, 特征元素比值能很好地反映黑色岩系的成因, Ba/Sr 值的变化不但可用于判别海相和陆相沉积物, 而且可作为衡量海底热水流体作用的尺度, 正常海相沉积岩中 Ba/Sr 值基本小于 1, 而海底热水沉积物中 Ba/Sr 值大于 1, 海相沉积物中 Ba/Sr 值愈大, 愈能反映海底热水流体作用的影响程度(Smith and Cronan, 1983; Peter and Scott, 1988), 本区黑色岩系中 Ba/Sr 值都大于 1(表 2), 说明其沉积时海底热水流体活动强烈; 由于热水沉积有较高的沉积速率, 常常相对富含 U, 因此热水沉积岩中 U/Th > 1, 而水成沉积岩 U/Th < 1(Rona, 1978), 除个别样品外, 研究区黑色岩系中大多数样品的 U/Th 比值较高(> 1)(表 2), 且在 Ni-

Mo 金属层样品中 U/Th 比值最高可达 142, 具有明显的热水沉积岩的特征. 而且, 将黑色岩系样品进行 Zn-Co-Ni 三元投图(图 4)中, 除少数几个样品投于水成沉积型深海锰结核区外, 大部分落入海底热水沉积区或其附近, 同样表明本区黑色岩系成岩过程主要受到了热水沉积作用的影响(Jai and Yu, 1992). 除此之外, 在北美页岩标准化稀土配分曲线中, 热水沉积物 Ce 负异常通常较明显, $LREE/HREE > 1$, 标准化曲线左倾或近于水平; 而正常海水碎屑沉积物可见正 Ce 异常, 标准化配分曲线明显右倾(李胜荣和高振敏, 1995). 从研究区黑色岩系中不同样品组合稀土元素北美页岩标准化模式图(图 2)来看, 各样品均显示出明显的 Ce 负异常、 $LREE > HREE$ 以及北美页岩标准化曲线近于水平或左倾, 反映了热水沉积特征. 另外, 各样品北美页岩标准化稀土配分曲线中 Eu 异常存在明显差异: 钾质斑脱岩、硅质岩和黑色页岩具有明显的 Eu 负异常, 磷块岩无 Eu 异常, Ni-Mo 富集层样品具有 Eu 正异常(表 3, 图 3), 可能反映了热水沉积环境和沉积介质的差异(杨剑等, 2005).

Cr 是典型的地幔元素, 它的富集说明地幔物质参与了黑色岩系的成岩作用, 即黑色岩系中的一部分可能是从深部岩浆房中分异出来的(夏邦栋等, 1995). 本区黑色岩系中各组样品 Cr 元素比较富集(表 2), 暗示成岩过程中可能存在地幔物质的参与. 在前寒武纪, 牛蹄塘组黑色岩系发育区存在一系列北东向深大断裂长期活动, 沿断裂发生多期次基性、超基性海底火山喷溢和侵入活动, 形成多种类型的基性—超基性岩(贵州省地质矿产局, 1997). 以上岩浆活动完全可能对该地区下寒武统黑色岩系的形成产生影响, 而且可能为热水活动提供了动力(罗泰义等, 2003). 另外, 本区钾质斑脱岩(碱性火山岩)的发现以及目前在磷块岩中发现有大量火成岩碎屑的存在(罗泰义等, 2003), 更进一步表明黑色岩系的形成与岩浆(火山)活动有关. 以上研究表明, 本区黑色岩系主要表现为热水沉积特征, 且成因上与岩浆(火山)活动有关, 岩浆活动可能为成岩提供了热动力及物质成分. 此外, 通过热水萃取作用, 成岩过程中同时导致了多种成矿元素(Ni、Mo、V、Se 和 PGE 等)在黑色岩系中的富集.

4.2 Se 的富集机理

从表 4 可看出, 研究区牛蹄塘组黑色岩系各样品组合普遍具有 Se 富集特性: Ni-Mo 金属层中变化范围为 $998 \sim 1006 \mu\text{g/g}$; 黑色页岩中变化范围为

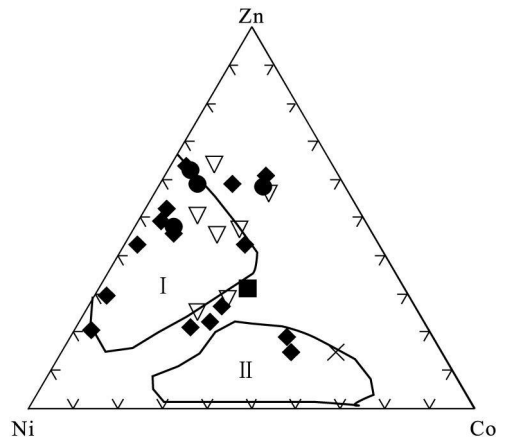


图 4 黑色岩系 Zn-Co-Ni 图解(Jai and Yu, 1992)

Fig. 4 Zn-Co-Ni diagram of the black rock series
I. 海底热水沉积; II. 水成沉积型深海锰结核

$15.6 \sim 104 \mu\text{g/g}$, 出现一个极低值 $2.34 \mu\text{g/g}$; 磷块岩中变化范围很宽($1.2 \sim 118 \mu\text{g/g}$); 硅质岩中硒含量为 $11.1 \mu\text{g/g}$; 钾质斑脱岩中硒含量变化范围为 $11.4 \sim 219 \mu\text{g/g}$. 相对地壳硒丰度, Se 在 Ni-Mo 层样品中含量最高, 说明矿石中 Se 与 Ni 和 Mo 的关系密切. 张爱云等(1987)研究认为, Se 可能呈 Se^{2-} 或 $[\text{Se}_2]^{2-}$ 形式取代硫化物中的 S^{2-} 或 $[\text{S}_2]^{2-}$ 而存在于硫化物中, 这与 Se 易进入硫化物晶格有关(李有禹, 1997). 从成矿流体包裹体来看, Ni-Mo 多金属富集层中又有热液活动形成的方解石脉与石英脉. 王敏等(2004a)通过对遵义地区 Ni-Mo 矿流体包裹体的研究, 认为下寒武世, 研究区接受了巨厚沉积, 扬子克拉通南缘加里东冒地槽中的盆地热卤水受挤压而顺层侧向迁移, 从地层中汲取 Ni、Mo、V 和 PGE 等成矿元素, 形成中高盐度的成矿热液, 沿断裂上升并与 NaCl-H₂O 体系海水混合, 从而形成黑色岩系中的铂多金属矿床(点)及 U、Ba、Ni、Mo 和 V 等元素的超常富集. 前人通过对寒武系黑色岩系中硒的研究, 认为硒富集与热水沉积作用有直接关系(Liu *et al.*, 2000; 温汉捷等, 2003; Feng *et al.*, 2004), 故我们认为热水沉积作用在导致上述元素超常富集的同时也引起了 Se 在黑色岩系中的富集.

另外, Se 是一种亲地核的元素, 相对地壳原始丰度的富集系数近 500. 在地球的演化历史中, Se 倾向于在地幔和地核中富集, 且 Se 的产出常与火山作用有关, 如里巴厘岛的火山硫中含硒达 18%, 夏威夷岛的火山硫中含硒 20%(Savin and Epstein, 1970). 研究区钾质斑脱岩中 Se 含量仅次于 Ni-Mo 层样品, 罗泰义等(2005)通过对遵义牛蹄塘组底部的钾质斑脱岩中 Se 含量的研究, 认为钾质斑脱岩中

现在保存的硒可能主要与含铜的硫化物有关, 底部的硒富集与碱性火山岩的喷发有关, 中部镍钼硒富集的原始物源则与超基性岩浆铜镍硫化物的熔离富集有关。综上所述, 我们认为本区分散元素硒的富集可能是多种因素(硫化物的大量存在、热水沉积作用和火山作用)共同作用的结果。

5 结论

(1)遵义下寒武统牛蹄塘组富硒黑色岩系中各层位样品(黑色页岩、硅质岩、钾质斑脱岩、磷块岩和 Ni-Mo 层)除了富集 V、Ni、Mo、As 和 Sb 等元素外, 普遍具有分散元素 Se 富集异常特征; (2)遵义下寒武统富硒黑色岩系主要表现为热水沉积成因特征, 但火山活动可能为成岩过程提供了热动力和深部幔源物质; (3)遵义下寒武统黑色岩系中分散元素硒的富集可能是多因素(硫化物的大量存在、热水沉积作用和火山作用)共同作用的结果。

致谢: 感谢肖唐付研究员、朱丹副研究员、钱志宽博士和罗永达同志在野外工作中给予的帮助。

References

- Alvarez L. W., Alvarez W., Asaro F., et al., 1980. Extraterrestrial cause for the Cretaceous-Tertiary extinction. *Science*, 208(4448): 1095—1108. doi: 10.1126/science.208.4448.1095
- Bureau of Geology and Mineral Resources of Guizhou Province, 1997. Regional geology of Guizhou Province. Geological Publishing House, Beijing, 1—698 (in Chinese).
- Chen, D. Q., Chen G., 1990. Applied rare earth element geochemistry. Metallurgical Industry Press, Beijing, 1—268 (in Chinese).
- Chen, L., Zhong H., Hu, R. Z., et al., 2006. Early Cambrian oceanic anoxic event in northern Guizhou biomarkers and organic carbon isotope. *Acta Petrologica Sinica*, 22(9): 2413—2423 (in Chinese with English abstract).
- Chen, N. S., Yang, X. Z., Liu D. Q., et al., 1982. The series of black shale and sandstone and their paragenesis bedded deposits. *Sedimentary Deposits*, 1(2): 39—51 (in Chinese with English abstract).
- Chen, N. S., Yang X. Z., Liu D. H., et al., 1990. Lower Cambrian black shale series and associated stratiform deposits in Southwest China. *Chinese Journal of Geochemistry*, 9(3): 244—255. doi: 10.1007/BF02837688
- Coveney, R. M., Chen N. S., 1991. Ni-Mo-PGE-Au-rich ores in Chinese black shales and speculations on possible analogues in the United States. *Mineral Deposita* 26(2): 83—88. doi: 10.1007/BF00195253
- Fan, D. L., Yang, R. Y., Huang, Z. X., 1984. The Lower Cambrian black shale series and iridium anomaly in South China. In: Academic Sinica eds., *Developments in geosciences contribution to 27th IGC, MOSCOW*. Sci. Press, Beijing, 215—224.
- Fan, D. L., Yang, X. Z., Wang, L. F., et al., 1973. Petrological and geochemical characteristics of a nickel-molybdenum multi-element-bearing Lower Cambrian black shale from a certain district in South China. *Geochem.*, 3: 143—160 (in Chinese with English abstract).
- Fan, H. F., Wen, H. J., Ling, H. W., et al., 2005. Determination of trace selenium in geological samples by hydride generation atomic fluorescence spectrometry—a comparative experiment of two different dissolution methods. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 24(3): 200—203 (in Chinese with English abstract).
- Feng, C. X., Liu, J. J., Hu, R. Z., et al., 2004. Geochemistry of the Yutangba Se deposit in western Hubei, China. *Chinese Journal of Geochemistry*, 23(3): 255—264. doi: 10.1007/BF02842073
- Jai, H. C., Yu, H., 1992. Geochemistry and depositional environment of Mn oxide deposits in the Tokoro belt, northeastern Hokkaido, Japan. *Economic Geology*, 87(5): 1265—1274. doi: 10.2113/gsecongeo.87.5.1265
- Jiang S. Y., Chen Y. Q., Ling, H. F., et al., 2006. Trace and rare-earth element geochemistry and Pb-Pb dating of black shales and intercalated Ni-Mo-PGE-Au sulfide ores in Lower Cambrian strata, Yangtze platform, South China. *Mineralium Deposita*, 41(5): 453—467. doi: 10.1007/s00126-006-0066-6
- Jiang S. Y., Yang, J. H., Ling, H. F., et al., 2003. Re-Os isotopes and PGE geochemistry of black shale and intercalated Ni-Mo polymetallic sulfide bed from the Lower Cambrian Niutitang Formation, South China. *Progress in Natural Science*, 13(10): 788—794. doi: 10.1080/10020070312331344440
- Jiang S. Y., Yang, J. H., Ling, H. F., et al., 2007. Extreme enrichment of polymetallic Ni-Mo-PGE-Au in Lower Cambrian black shales of South China: an Os isotope and PGE geochemical investigation. *Paleogeography, Paleoclimatology, Paleogeology*, 254(1—2): 217—228. doi: 10.1016/j.palaeo.2007.03.024
- Lehmann, B., Nagler, T. F., Holland, H. D., et al., 2007. Highly metalliferous carbonaceous shale and Early Cambrian seawater. *Geology*, 35(5): 403—406. doi: 10.1130/G23543A.1

- Li, S. R., Gao, Z. M., 1995. REE characteristics of black rock series of the Lower Cambrian Niutitang Formation in Hunan-Guizhou Province, China; with a discussion on the REE patterns in marine hydrothermal sediments. *Acta Mineralogica Sinica*, 15(2): 225–229 (in Chinese with English abstract).
- Li, S. R., Gao, Z. M., 1996. The heat evolution condition of black rock series in the Lower Cambrian of Hunan-Guizhou Province. *Geology and Geochemistry*, 4: 30–34 (in Chinese).
- Li, S. R., Gao, Z. M., 2000. Trace on the original sources of precious metal elements of black rock series of Lower Cambrian in Hunan-Guizhou Provinces, China. *Science in China (Series D)*, 30(2): 169–174 (in Chinese).
- Li, T., 1992. The statistical characteristics of the abundance of chemical elements in the earth's crust. *Geology and Prospecting*, 28(10): 1–7 (in Chinese with English abstract).
- Li, Y. Y., 1997. Geochemistry of Ni-Mo polymetallic exhalation-sediment ore deposit in northwestern Hunan. *Geochimica*, 16(3): 89–96 (in Chinese with English abstract).
- Liang, Y. B., Zhu, W. F., Wang, Z. X., 1994. The selenium resource and analytical prospect of black rock series in China. *Mineral Resource and Geology*, 8(4): 266–272 (in Chinese).
- Liu, J. J., Zheng, M. H., Liu, J. M., et al., 2000. Geochemistry of the La'erma and Qiongmo Au-Se deposits in the western Qinling Mountains China. *Ore Geology Review*, 17(1–2): 91–111. doi: 10.1016/S0169–1368(00)00008–1
- Luo, K. L., Pan, Y. T., Wang, W. Y., et al., 2001. Selenium content and distribution pattern in the Palaeozoic strata in the southern Qinling Mountains. *Geological Review*, 47(2): 211–217 (in Chinese with English abstract).
- Luo, T. Y., Ning, X. X., Luo, Y. L., et al., 2005. Super-enrichment of Se in the bottom black shales Lower Cambrian at Zunyi, Guizhou Province, China. *Acta Mineralogica Sinica*, 25(3): 275–282 (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. *Acta Mineralogica Sinica*, 23(4): 296–302 (in Chinese with English abstract).
- Mao, J. W., Lehmann, B., Du, A., et al., 2002. Re-Os dating of polymetallic Ni-Mo-PGE-Au mineralisation in Lower Cambrian black shales of South China and its geologic significance. *Economic Geology*, 97(5): 1051–1061. doi: 10.2113/97.5.1051
- Mao, J. W., Zhang, G. D., Du, A. D., et al., 2001. Geology, geochemistry, and Re-Os isotopic dating of the Huangjiawan Ni-Mo-PGE deposit, Zunyi, Guizhou Province—with a discussion of the polymetallic mineralization of basal Cambrian black shales in South China. *Acta Geologica Sinica*, 75(2): 234–243 (in Chinese with English abstract).
- Marchig, V., Gundlach, H., Moller, P., et al., 1982. Some geochemical indicators for discrimination between diagenetic and hydrothermal metalliferous sediments. *Marine Geology*, 50(3): 241–256. doi: 10.1016/0025–3227(82)90141–4
- Pasava, J., Hladikova, J., Dobes, P., 1996. Origin of proterozoic metal-rich black shales from the Bohemian massif, Czech Republic. *Econ. Geol.*, 91(1): 63–79. doi: 10.2113/gsecongeo.91.1.63
- Peter, J. M., Scott, S. D., 1988. Mineralogy, composition and fluid-inclusion microthermometry of seafloor hydrothermal deposits in the southern trough of Guaymas basin, gulf of California. *Canadian Mineralogist*, 26: 567–587.
- Qi, L., Hu, J., Gregoire, D. C., 2000. Determination of trace elements in granites by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Talanta*, 51(3): 507–513. doi: 10.1016/S0039–9140(99)00318–5
- Rona, P. A., 1978. Criteria for recognition of hydrothermal mineral deposits in oceanic crust. *Economic Geology*, 73(2): 135–160. doi: 10.2113/gsecongeo.73.2.135
- Savin, S. M., Epstein, S., 1970. The oxygen isotopic compositions of coarse grained sedimentary rocks and minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 34(3): 323–329. doi: 10.1016/0016–7037(70)90109–2
- Smith, P. A., Cronan, D. S., 1983. The geochemistry of metalliferous sediments and waters associated with shallow submarine hydrothermal activity (Santorini, Aegean Sea). *Chemical Geology*, 39(3–4): 241–262. doi: 10.1016/0009–2541(83)90017–7
- Song, C. Z., 1989. A brief description of the Yutangba sedimentary type selenium mineralized area in southwestern Hubei. *Mineral Deposits*, 8(3): 83–89 (in Chinese with English abstract).
- Steiner, M., Wallis, E., Erdtmann, B. D., et al., 2001. Submarine-hydrothermal exhalative ore layers in black shales from South China and associated fossils—insights into a Lower Cambrian facies and bio-evolution. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, 169(3–4): 165–191. doi: 10.1016/S0031–0182(01)00208–5
- Sun, S. S., McDonough, W. F., 1989. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts; implications for mantle

- composition and processes. In: Saunders, A. D., Norry, M. J., eds., *Magmatism in the ocean basins. Geological Society, London, Special Publication*, 42: 313—345. doi: 10.1144/GSL.SP.1989.042.01.19
- Sun, X. L., Chen, J. F., Liu, W. H., et al., 2004. Geochemical characteristics of cherts of Lower Cambrian in the Tarim basin and its implication for environment. *Petroleum Exploration and Development*, 31(3): 45—48 (in Chinese with English abstract).
- Tang, H. S., Xu, W. J., Xi, S. Y., et al., 2005. The ore type in Lower Cambrian black rock series in China. *Mineral Resources and Geology*, 19(4): 341—344 (in Chinese with English abstract).
- Wang, M., Sun, X. M., Ma, M. Y., 2004a. Geochemistry of ore-forming fluid and its metallogenetic significances of PGE-polymetallic deposits in Lower Cambrian black rock series, southern China. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni*, 43(5): 98—102 (in Chinese with English abstract).
- Wang, M., Sun, X. M., Ma, M. Y., 2004b. REE geochemistry and genetic significance of phosphrite in Xinhua western of Guizhou Province. *Journal of Rare Earth*, 23(4): 484—493 (in Chinese with English abstract).
- Wen, H. J., Qiu, Y. Z., Ling, H. W., et al., 2003. Geochemistry and genesis of bedded cherts in some typical Eopaleozoic high selenium black shales China. *Acta Sedimentologica Sinica*, 21(4): 619—626 (in Chinese with English abstract).
- Wu, C. D., Chen, Q. Y., Lei, J. J., 1999. The genesis factors and organic petrology of black shale series from the Upper Sinian to the Lower Cambrian, Southwest China. *Acta Petrologica Sinica*, 15(3): 453—462 (in Chinese with English abstract).
- Wu, X. H., Han, Z. J., Cai, J. F., et al., 1999. The phosphorite in Guizhou. Geological Publishing House, Beijing (in Chinese).
- Xia, B. D., Zhong, L. R., Fang, Z., et al., 1995. The origin of cherts of the Early Permian Gufeng Formation in the lower Yangtze area, eastern China. *Acta Geologica Sinica*, 69(2): 125—137 (in Chinese with English abstract).
- Xia, Q. L., Zhao, P. D., Chen, Y. Q., et al., 2008. Ni-Mo-V-PGE mineralization in the Lower Cambrian black shale series from the Deze area, Yunnan Province Southwest China. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 33(1): 67—73 (in Chinese with English abstract).
- Xia, W. P., Tan, J. A., 1990. A comparative study of selenium content in Chinese rocks. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 10(2): 125—131 (in Chinese with English abstract).
- Xiang, L. W., 1981. Stratigraphy of China (No. 4): the Cambrian System of China. Geological Publishing House, Beijing, 1—210 (in Chinese).
- Xu, Y. T., Hu, W., Xu, K. Q., et al., 1997. The geochemical characteristics of the Carboniferous bedded silicolites in West Zhejiang and their sedimentary environment. *Journal of Stratigraphy*, 21(1): 47—54 (in Chinese with English abstract).
- Yang, J., Yi, F. C., Liu, T., et al., 2005. REE geochemical characters of the Lower Cambrian black shale series in northern Guizhou and their origin significance. *Chinese Journal of Geology*, 41(1): 84—94 (in Chinese with English abstract).
- Yang, R. D., Zhang, C. L., Luo, X. R., et al., 2006. Geochemical characteristics of Early Cambrian cherts in Quruqtagh, Xinjiang, West China. *Acta Geologica Sinica*, 80(4): 598—605 (in Chinese with English abstract).
- Yang, R. D., Zhu, L. J., Gao, H., et al., 2005. A study on characteristics of the hydrothermal vent and relating biota at the Cambrian bottom in Songlin, Zunyi County, Guizhou Province. *Geological Review*, 51(5): 481—492 (in Chinese with English abstract).
- Ye, J., Fan, D. L., 2000. Characteristics and mineralization of ore deposits related to black shale series. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 19(2): 95—102 (in Chinese with English abstract).
- Ye, L. J., Chen, Q. Y., Zhao, D. X., et al., 1989. The phosphorite in China. Science Press, Beijing (in Chinese).
- Yu, B. S., Chen, J. Q., Li, X. W., et al., 2002. Geochemistry of the Lower Cambrian black shales and the significance on lithospheric evolution beneath Tarim basin. *Science in China (Series D)*, 32(5): 374—382 (in Chinese).
- Zhang, A. Y., Wu, D. M., Guo, L. N., et al., 1987. Geochemistry of marine black shale formation and its metallogenetic sense. Science Press, Beijing, 240 (in Chinese).
- 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. *Mineral Deposit*, 21(4): 377—385 (in Chinese with English abstract).
- Zhou, M. Z., Luo, T. Y., Huang, Z. L., et al., 2007. The age of zircon SHRIMP U-Pb and geological significance of K-bentonite in the Lower Cambrian of Songlin in Zunyi, Guizhou Province. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 26(21): 359—361 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

陈德潜, 陈刚, 1990. 实用稀土元素地球化学. 北京: 冶金工业

- 出版社, 1—268.
- 陈兰, 钟宏, 胡瑞忠, 等. 2006. 黔北早寒武世缺氧事件: 生物标志化合物及有机碳同位素特征. 岩石学报, 22(9): 2413—2423.
- 陈南生, 杨学增, 刘德权, 等. 1982. 中国南方下寒武纪黑色页岩和砂质岩及其共生的层状矿床. 沉积矿床, 1(2): 39—51.
- 范德廉, 杨秀珍, 王连芳, 等. 1973. 某地下寒武纪含镍钼多元素黑色页岩的岩石学及地球化学特点. 地球化学, 3: 143—160.
- 樊海峰, 温汉捷, 凌宏文, 等. 2005. 氢化物—原子荧光光谱法测定地质样中的痕量硒——不同溶样方式的比较. 矿物岩石地球化学通报, 24(3): 200—203.
- 贵州省地质矿产局. 1997. 贵州省区域地质志. 北京: 地质出版社, 1—698.
- 李胜荣, 高振敏. 1995. 湘黔地区牛蹄塘组黑色岩系稀土特征——兼论海相热水沉积岩稀土模式. 矿物学报, 15(2): 225—229.
- 李胜荣, 高振敏. 1996. 湘黔地区下寒武统黑色岩系热演化条件. 地质地球化学, 4: 30—34.
- 李胜荣, 高振敏. 2000. 湘黔寒武系底部黑色岩系贵金属元素来源示踪. 中国科学(D辑), 30(2): 169—174.
- 黎彤. 1992. 地壳元素丰度的若干统计特征. 地质与勘探, 28(10): 1—7.
- 李有禹. 1997. 湘西北镍钼多金属喷气沉积矿床的地球化学特征. 地球化学, 16(3): 89—96.
- 梁有彬, 朱文凤, 王宗学. 1994. 我国黑色岩系中硒矿资源及其前景分析. 矿产与地质, 8(4): 266—272.
- 雒昆利, 潘云唐, 王五一, 等. 2001. 南秦岭早古生代地层含硒量及硒的分布规律. 地质论评, 47(2): 211—217.
- 罗泰义, 宁兴贤, 罗远良, 等. 2005. 贵州遵义早寒武黑色岩系底部 Se 的超常富集. 矿物学报, 25(3): 275—282.
- 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. 矿物学报, 23(4): 296—302.
- 毛景文, 张光第, 杜安道, 等. 2001. 遵义黄家湾镍钼铂族元素矿床地质、地球化学和 Re-Os 同位素年龄测定——兼论华南寒武系底部黑色页岩多金属成矿作用. 地质学报, 75(2): 234—243.
- 宋成祖. 1989. 鄂西南渔塘坝沉积型硒矿化区概况. 矿床地质, 8(3): 83—89.
- 孙省利, 陈践发, 刘文汇, 等. 2004. 塔里木盆地寒武统硅质岩地球化学特征及其形成环境. 石油勘探与开发, 31(3): 45—48.
- 唐红松, 徐文杰, 谢世业, 等. 2005. 我国下寒武统黑色岩系的矿产类型. 矿产与地质, 19(4): 341—344.
- 王敏, 孙晓明, 马名扬. 2004a. 华南黑色岩系钨多金属矿成矿流体地球化学及其矿床成因意义. 中山大学学报(自然科学版), 43(5): 98—102.
- 王敏, 孙晓明, 马名扬. 2004b. 黔西新华大型磷矿磷块岩稀土元素地球化学及其成因意义. 矿床地质, 23(4): 484—493.
- 温汉捷, 裘愉卓, 凌宏文, 等. 2003. 中国早古生代若干高硒黑色岩系中层状硅质岩的地球化学特征及其成因意义. 沉积学报, 21(4): 619—626.
- 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(3): 453—462.
- 吴祥和, 韩至钧, 蔡继锋, 等. 1999. 贵州磷块岩. 北京: 地质出版社.
- 夏邦栋, 钟立荣, 方中, 等. 1995. 下扬子区早二叠世孤峰组层状硅质岩成因. 地质学报, 69(2): 125—137.
- 夏庆霖, 赵鹏大, 陈永青, 等. 2008. 云南德泽下寒武统黑色岩系中 Ni-Mo-V-PGE 多金属矿化. 地球科学——中国地质大学学报, 33(1): 67—73.
- 夏卫平, 谭见安. 1990. 中国一些岩类中硒的比较研究. 环境科学学报, 10(2): 125—131.
- 项礼文. 1981. 中国地层(4): 中国的寒武系. 北京: 地质出版社, 1—210.
- 徐跃通, 胡文, 徐克勤, 等. 1997. 浙西石炭纪层状硅质岩地球化学特征及其意义. 地层学杂志, 21(1): 47—54.
- 杨剑, 易发成, 刘涛, 等. 2005. 黔北黑色岩系稀土元素地球化学特征及成因意义. 地质科学, 41(1): 84—94.
- 杨瑞东, 张传林, 罗新荣, 等. 2006. 新疆库鲁克塔格地区早寒武世硅质岩地球化学特征及其意义. 地质学报, 80(4): 598—605.
- 杨瑞东, 朱立军, 高慧, 等. 2005. 贵州遵义松林寒武系底部热液喷口及与喷口相关生物群特征. 地质论评, 51(5): 481—492.
- 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. 矿物岩石地球化学通报, 19(2): 95—102.
- 叶连俊, 陈其英, 赵东旭, 等. 1989. 中国磷块岩. 北京: 科学出版社.
- 于炳松, 陈建强, 李兴武, 等. 2002. 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. 中国科学(D辑), 32(5): 374—382.
- 张爱云, 伍大茂, 郭丽娜, 等. 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, 240.
- 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. 矿床地质, 21(4): 377—386.
- 周明忠, 罗泰义, 黄智龙, 等. 2007. 遵义松林下寒武统钾质斑脱岩 SHRIMP U-Pb 锆石年龄及其地质意义. 矿物岩石地球化学通报, 26(21): 359—361.