

文章编号: 1000-4734(2023)04-0481-09

# 华南下寒武统黑色页岩中锌的富集机制

刘远雄<sup>1,2</sup>, 李永刚<sup>3</sup>, 路志通<sup>1,2</sup>, 张嘉玮<sup>4</sup>, 韩涛<sup>1,2\*</sup>

(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 550081; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 贵州省地质矿产勘查开发局一〇一地质大队, 贵州 凯里 556000; 4. 贵州省地质矿产勘查开发局 贵州省地质调查院, 贵州 贵阳 550081)

**摘要:** 华南大面积下寒武统黑色页岩具有多元素超常富集的显著特征, 常被认为与古海洋的氧化还原条件、海洋生产力和热液活动等作用有关。已有成果显示, 该区黑色页岩中存在锌(Zn)的富集现象,  $w(\text{Zn})$ 从几十到上万个  $10^{-6}$ 。本文通过不同沉积相剖面的元素分布规律、岩相学观测和硫同位素分析研究了锌的来源及其沉淀机制。结果显示: 1) 华南不同沉积相, 甚至同一剖面上存在显著 Zn 的差异富集(高达  $15000 \times 10^{-6}$ ), Zn 的富集期短暂且峰值出现于 520 Ma 左右; 2) 锌主要以细粒或者粗粒分散状的闪锌矿形式产出, 与钡冰长石和黄铁矿紧密共生, 指示锌的来源与热液有关; 3) 硫同位素组成变化范围较宽( $\delta^{34}\text{S} = -26.5\% \sim +44.5\%$ ), 暗示着闪锌矿与共生黄铁矿沉淀时有微生物硫酸盐还原作用产生的硫化氢参与。结合埃迪卡拉纪—寒武纪时期海洋的氧化还原分层结构(即表层水体氧化, 深部水体缺氧和共存的硫化水体), 提出华南下寒武统黑色页岩中 Zn 的富集是 520 Ma 左右的热液活动与普遍存在硫化水体相互作用的结果。

**关键词:** 牛蹄塘组; 留茶坡组; 热液; 铅锌矿床; 钡冰长石

**中图分类号:** P536; P595

**文献标识码:** A

**doi:** 10.16461/j.cnki.1000-4734.2023.43.029

**第一作者:** 刘远雄, 男, 1996 年生, 硕士研究生, 沉积矿床成因研究. E-mail: liuyuanxiong@mail.gyig.ac.cn

## The mechanism of zinc enrichment in the lower Cambrian black shale in South China

LIU Yuan-xiong<sup>1,2</sup>, LI Yong-gang<sup>3</sup>, LU Zhi-tong<sup>1,2</sup>, ZHANG Jia-wei<sup>4</sup>, HAN Tao<sup>1,2\*</sup>

(1. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. No. 101 Geological Party, Bureau of Geology and Mineral Exploration and Development of Guizhou Province, Kaili 556000, China; 4. Guizhou Geological Survey, Bureau of Geology and Mineral Exploration and Development of Guizhou Province, Guiyang 550081, China)

**Abstract:** The lower Cambrian black shale of South China is characterized with the high concentrations of multi-elements which were proposed to be related to the palaeoceanic redox conditions, marine productivity and hydrothermal activity. Previous research results showed that there is obvious zinc (Zn) enrichment in the black shale in South China with Zn contents widely ranging from hundreds to tens of thousands of ppm. In this paper, the origin and precipitation mechanism of zinc have been studied through the analysis of distribution patterns of Zn in different sedimentary facies sections, petrographic observations, and sulfur isotope analyses. The results are shown below. 1) There are significant differences of enriched Zn (10–15000 ppm) in different lower Cambrian sedimentary facies in South China, or even in different facies of the same section. Especially, the Zn enrichment occurred in a short period with the peak at about 520 Ma; 2) Zn mainly occurred in forms of fine and coarse disseminated sphalerite grains which are closely intergrown with hyalophane and coarse-grained pyrite, indicating that the zinc was sourced from the hydrothermal fluid; 3) The wide range of sulfur

**收稿日期:** 2022-03-24

**基金项目:** 贵州省高层次人才创新创业择优资助项目(编号:(2021)10号); 中国科学院“西部之光”人才培养计划项目; 国家自然科学基金(编号:41873056)

\* 通讯作者, E-mail: hantao@mail.gyig.ac.cn

isotopic compositions ( $\delta^{34}\text{S}$  values varying from -26.5‰ to +44.5‰) suggested that hydrogen sulfide produced by the microbial sulfate reduction was involved in the precipitation of sphalerite and intergrown pyrite. Combined with the knowledge of stratified structure of the redox for the palaeocean in the Ediacaran-Cambrian transition period, namely, the overlying oxic surface water, the anoxic deep water, and the accompanied mid-depth sulfidic water (e.g., euxinia), it is proposed that the Zn enrichment in the lower Cambrian black shale in South China was resulted from the interaction of hydrothermal fluid and commonly existed sulfidic water at about 520 Ma.

**Keywords:** Niutitang Formation; Liuchapo Formation; hydrothermal fluid; Zn-Pb deposit; hyalophane

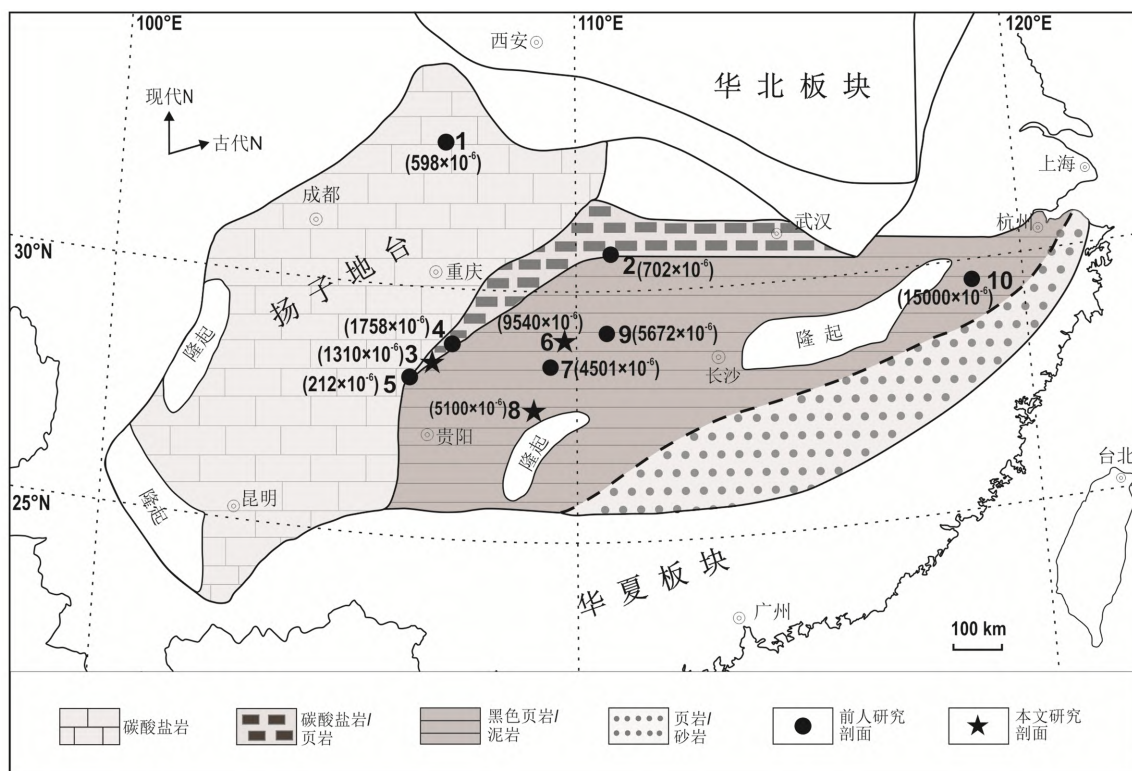
黑色页岩是一种黑色富有机质的细粒碎屑沉积岩, 以富含硫化物和多种金属元素为显著特征, 在地球上各个地质时代和世界各地普遍产出, 代表着相对稳定的水体沉积环境并可形成于次氧化、缺氧, 甚至硫化的水体环境中<sup>[1-2]</sup>。正因如此, 黑色页岩中所记录的地球化学密码, 如碳、硫、铁和氧化还原敏感元素的分布特征和演化规律, 常被用来了解地质历史过程中大气-海洋系统的氧化作用进程<sup>[3-5]</sup>。另一方面, 黑色页岩由于其具有高含量有机质和金属元素的超常富集也蕴藏着巨大的油气资源和重要的金属矿产资源, 特别是作为全球铅锌资源主要来源的碎屑岩建造 (Clastic-dominant Zn-Pb deposit) 铅锌矿床<sup>[6]</sup>。因此, 地史过程中广泛分布的黑色页岩也是碎屑岩建造 Zn-Pb 硫化物矿床 (如美国阿拉斯加石炭纪的 Red Dog 矿床和加拿大塞尔温盆地泥盆纪的 Macmillan Pass 矿床) 重要的赋矿地层。

自雪球地球后, 埃迪卡拉纪—寒武纪过渡时期不仅记录了大气-海洋系统从贫氧状态到充氧状态的重要转折, 而且也见证了地球早期生命从软体多细胞生物到矿化骨骼动物的重要演化<sup>[9-13]</sup>。在华南, 这一时期保存良好的沉积地层和生物化石为研究生物与环境相互作用/协同演化提供了天然的实验室。另外, 这一时期沉积地层以黑色页岩最为发育, 主要有埃迪卡拉纪陡山沱组和早寒武世牛蹄塘组/郭家坝组/水井沱组/荷塘组等, 呈北东—北东东带状分布于云南、贵州、湖南、江西、浙江境内 (图 1)。在下寒武统黑色页岩地层中已发现了具有区域特色的镍钼铂多金属硫化物层, 磷矿、钒矿和重晶石矿等同生沉积矿床, 受到了国内外科技工作者的广泛关注<sup>[14-17]</sup>。海洋环境方面, 研究者们利用铁组分化学、氧化还原敏感元素和钼同位素等氧化还原指标重建了华南埃迪卡拉纪—寒武纪过渡时期海洋表层氧化而深海缺氧 (铁化的/硫化的) 的分层结构, 中等水深位置间歇式出现的硫化水体可能受控于陆源硫酸盐的供给<sup>[18-21]</sup>。同时, 已有的地质证据 (硅质烟囱)<sup>[22]</sup>、矿物学 (环带钡冰长石)<sup>[23]</sup>和同位素地球化学证据 (硅同位素)<sup>[24]</sup>等也显示了华南早寒武世海底存在着强烈的热液活动。鉴于上述, 根据碎屑岩建造 Zn-Pb 矿床的成因模式<sup>[25-26]</sup>, 即富金属的流体进入还原性的沉积环境中卸载成矿, 华南广泛分布的下寒武统黑色页岩中是否具有形成碎屑岩建造 Zn-Pb 矿床的地质条件尚未明晰。本文通过对华南下寒武统黑色页岩中锌 (Zn) 的时空分布规律、岩相学和硫同位素等进行研究, 对 Zn 的富集机制及其与区域上成矿事件的可能关系进行了分析探讨。

## 1 区域地质背景

华南板块是由扬子板块和华夏板块在约 825~810 Ma 沿江南造山带碰撞造山形成, 随后的新元古代至早古生代之间, 沿造山带发育多次陆内裂隙 (裂谷) 作用, 盆地中心呈现出向东南逐渐扩展、迁移的趋势<sup>[27-28]</sup>。扬子板块南缘大面积分布着埃迪卡拉纪—寒武纪过渡时期的浅水陆棚到深海盆地的稳定沉积序列。在寒武纪早期, 内陆棚主要为灰岩 (宽川铺组/岩家河组) 和黑色页岩 (郭家坝组/水井沱组) 沉积; 外陆棚环境中灰岩沉积消失, 除薄层硅质岩外, 主要为黑色页岩 (牛蹄塘组) 沉积, 陆棚环境的下覆地层为埃迪卡拉系灯影组白云岩。斜坡相和盆地相的沉积逐渐过渡为留茶坡组硅质岩和牛蹄塘组/荷塘组的黑色页岩, 而留茶坡组为跨时代的地层单元。通过在留茶坡组下部和顶部发现的 2 层火山灰的 SIMS 锆石 U-Pb 和 CA-ID-TIMS 锆石 U-Pb 年龄分别为 (542.1±5.0) Ma / (542.6±3.7) Ma /

(545.76±0.66) Ma 和(522.3±3.7) Ma/(522.7±4.9) Ma/(524.2±4.9) Ma<sup>[29]</sup>, 限定了埃迪卡拉系-寒武系的界线位于留茶坡组内。此外, 扬子板块南缘下寒武统黑色页岩底部普遍产出的镍钼铂多金属硫化物薄层(约1~5 cm)的 Re-Os 等时线年龄为(521±5) Ma<sup>[30]</sup>。虽然贵州天柱和湖南新晃等地的沉积层状重晶石矿区未有年龄数据的限制, 但是根据镍钼层底部和重晶石矿床底部均产出大量的磷结核, 以及重晶石矿床产于留茶坡顶部的地质特征, 华南地区下寒武统层状重晶石矿床的年龄应为 524~521 Ma, 与镍钼铂多金属硫化物的矿化同时期。



1-沙滩(据文献[18]); 2-滚子坳(据文献[32]); 3-中南村(本文); 4-凤岗(据文献[33]); 5-金沙(据文献[34]); 6-龙鼻嘴(本文); 7-松桃(据文献[18]); 8-天柱云洞(本文); 9-袁家(据文献[34]); 10-淳页1井(据文献[35])  
括号内数据代表 Zn 元素的最高含量

图1 华南寒武纪早期岩相古地理图(据文献31修改)和研究剖面位置

Fig. 1. A paleogeographic map for the Early Cambrian lithofacies<sup>[31]</sup> with studied sections of the Nanhua Basin in South China.

## 2 样品和分析方法

系统采集了遵义中南村剖面(外陆棚)、古丈龙鼻嘴剖面(斜坡相)和天柱云洞钻孔(盆地相)的下寒武统黑色页岩样品进行岩相学和化学地层学研究。同时收集了已发表的7条剖面的 Zn 含量进行区域上的综合对比。

此外, 对上述所采集黑色页岩样品中 Zn 含量较高的样品和采集于天柱地区重晶石矿层下部层位的黑色页岩样品制备了光片开展 Zn 的赋存状态、矿物共生组合等岩相学观测和原位硫同位素分析。

Zn 元素含量分析在澳实分析检测(广州)有限公司完成, 称取样品于特氟龙试管中采用硝酸、盐酸、高氯酸和氢氟酸消解后进行等离子体发射光谱(Agilent 5110)分析, 结果的相对偏差和相对误差均小于10%。岩相学观测利用中国科学院地球化学研究所的 FEI Scios DualBeam 双束系统的场发射扫

描电镜和能谱完成。闪锌矿和黄铁矿的硫同位素测试采用矿床地球化学国家重点实验室的激光剥蚀多接收等离子体质谱 (Nu Plasma III MC-ICP-MS+RESOLUTION-155 ArF193-nm 激光剥蚀系统) 分析完成, 硫同位素数据的分析标准误差 (2SE) 优于 0.3‰。

### 3 实验结果

本文测试的 3 个剖面或钻孔样品的 Zn 含量结果如图 2 所示。可以看出, 中南村黑色页岩中  $w(\text{Zn})$  最高为  $1310 \times 10^{-6}$ ; 龙鼻嘴的  $w(\text{Zn})$  最高为  $9540 \times 10^{-6}$ ; 云洞的  $w(\text{Zn})$  最高为  $5100 \times 10^{-6}$  (图 2)。此外, 收集已发表剖面或钻孔的 Zn 含量数据,  $w(\text{Zn})$  最高分别为: 沙滩 (内陆棚) 为  $598 \times 10^{-6}$ , 滚子坳 (内陆棚) 为  $702 \times 10^{-6}$ , 凤岗 (外陆棚) 为  $1758 \times 10^{-6}$ , 金沙 (外陆棚) 为  $212 \times 10^{-6}$ , 松桃 (斜坡) 为  $4501 \times 10^{-6}$ , 袁家为  $5672 \times 10^{-6}$  和淳页 1 井为  $15000 \times 10^{-6}$  (图 2)。岩相学观测结果显示, 黑色页岩的主要矿物组成为石英、伊利石、黄铁矿、闪锌矿、钡冰长石和磷灰石等。闪锌矿常呈细粒分散状 (图 3a~c)、或呈不规则形态与钡冰长石或黄铁矿共生 (图 3d、e), 也呈球状充填于磷灰石结核中 (图 3f)。原位的硫同位素组成具有非常宽的范围, 如闪锌矿和共生黄铁矿的硫同位素组成 ( $\delta^{34}\text{S}$ ) 分别为  $10.6\text{‰} \sim 33.7\text{‰}$  和  $-26.5\text{‰} \sim 44.5\text{‰}$  (表 1 和图 4)。

表 1 贵州天柱地区下寒武统黑色页岩中闪锌矿和黄铁矿的原位硫同位素分析结果  
Table 1. The analytical results of sulfur isotopic compositions of sphalerites and pyrites from the lower Cambrian black shale samples in the Tianzhu area, Guizhou Province, China

闪锌矿			黄铁矿		
样品/分析号	$\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}/\text{‰}$	2SE	样品/分析号	$\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}/\text{‰}$	2SE
HGf4-1-sp	22.1	0.18	HGe4-py-1	14.4	0.18
HGf4-2-sp	23.4	0.19	HGe4-py-2	29.1	0.20
HGf4-3-sp	18.1	0.16	HGe4-py-3	-12.1	0.16
HGf4-4-sp	17.1	0.16	HGe9-py-1	30.6	0.14
HGf4-5-sp	17.5	0.17	HGe9-py-7	32.9	0.15
HGf4-6-sp	16.0	0.17	HGe9-py-8	37.3	0.13
HGf4-7-sp	19.9	0.18	HGe9-py-9	30.2	0.16
HGf4-8-sp	21.2	0.47	HGe9-py-10	34.4	0.18
HGf4-9-sp	17.3	0.16	HGe9-py-11	33.2	0.16
HGf4-10-sp	17.1	0.16	HGe9-py-12	28.2	0.17
HGf4-11-sp	17.1	0.17	HGe9-py-13	44.5	0.18
HGf4-12-sp	18.3	0.18	HGe10-py-1	-25.4	0.14
HGf4-13-sp	19.5	0.18	HGe10-py-2	-25.4	0.14
HGf4-14-sp	15.8	0.21	HGe10-py-3	21.0	0.14
HGf4-15-sp	18.8	0.18	HGe10-py-4	24.7	0.15
HGf4-16-sp	22.1	0.18	HGe10-py-5	-15.7	0.29
HGf4-19-sp	21.4	0.18	HGe10-py-6	-24.1	0.18
DHB3-1-sp	11.5	0.18	HGe10-py-7	-25.3	0.15
DHB3-2-sp	14.6	0.18	HGe10-py-8	-26.5	0.14
DHB3-3-sp	13.2	0.19	HGe10-py-9	-13.8	0.26
DHB3-4-sp	17.4	0.20	HGe10-py-10	2.9	0.15
DHB3-5-sp	12.1	0.21	HGf4-py-1	-15.1	0.16
DHB3-6-sp	12.1	0.22	HGf4-py-2	14.9	0.19
DHB3-7-sp	11.1	0.19	HGf4-py-3	19.6	0.14
DHB3-8-sp	11.9	0.20	HGf4-py-4	19.1	0.17
DHB3-9-sp	11.8	0.21	HGf4-py-5	19.4	0.14
DHB3-10-sp	11.6	0.22	HGf4-py-6	17.1	0.14
DHB3-11-sp	13.0	0.21	HGf4-py-7	19.3	0.14
DHB3-12-sp	10.6	0.21	HGf4-py-8	18.8	0.14
HGe4-1-sp	33.7	0.24	HGf4-py-9	18.8	0.14
HGe4-2-sp	33.6	0.26	HGf4-py-10	17.3	0.17
			HGf4-py-11	19.5	0.14
			HGf4-py-12	26.2	0.19

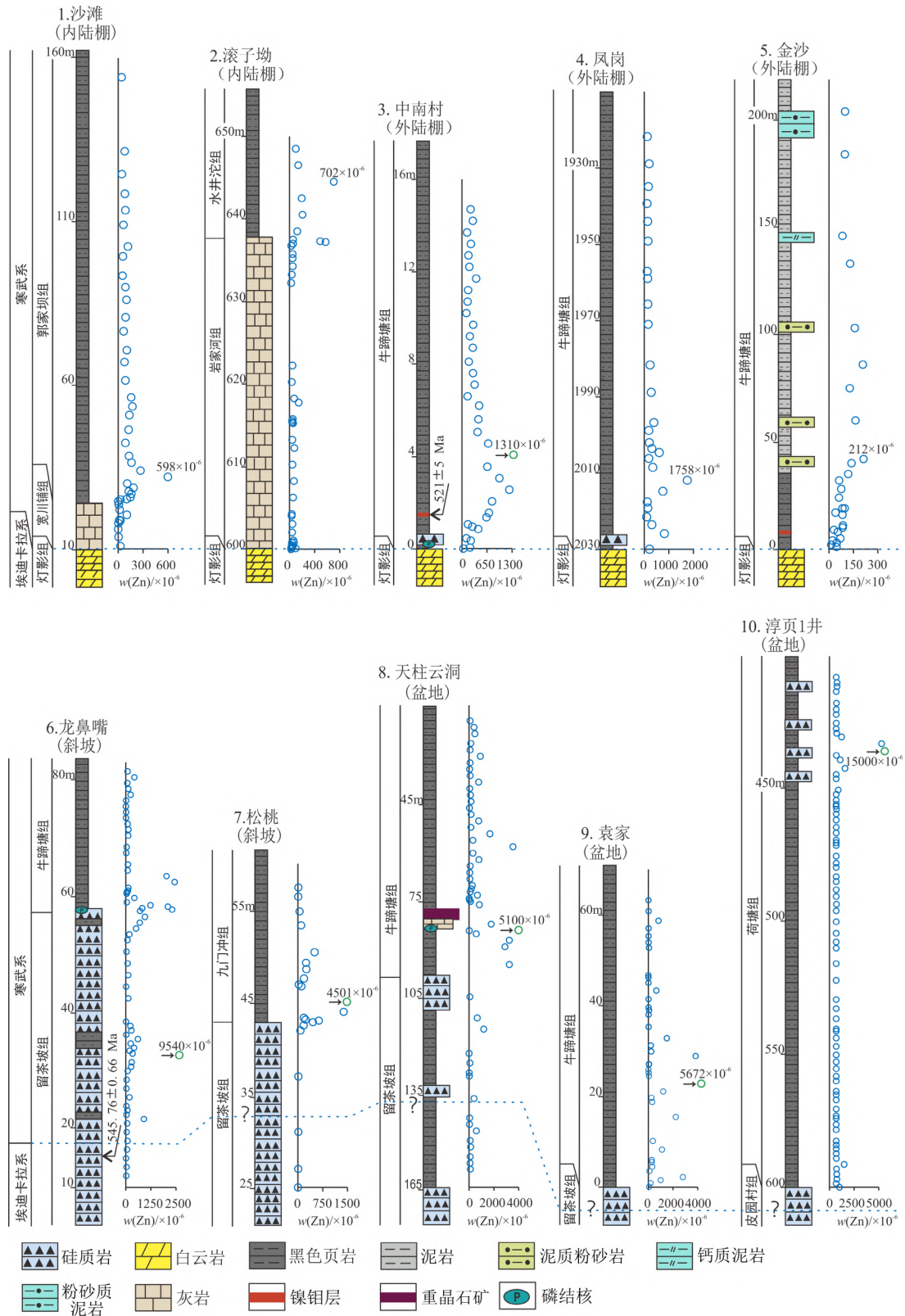
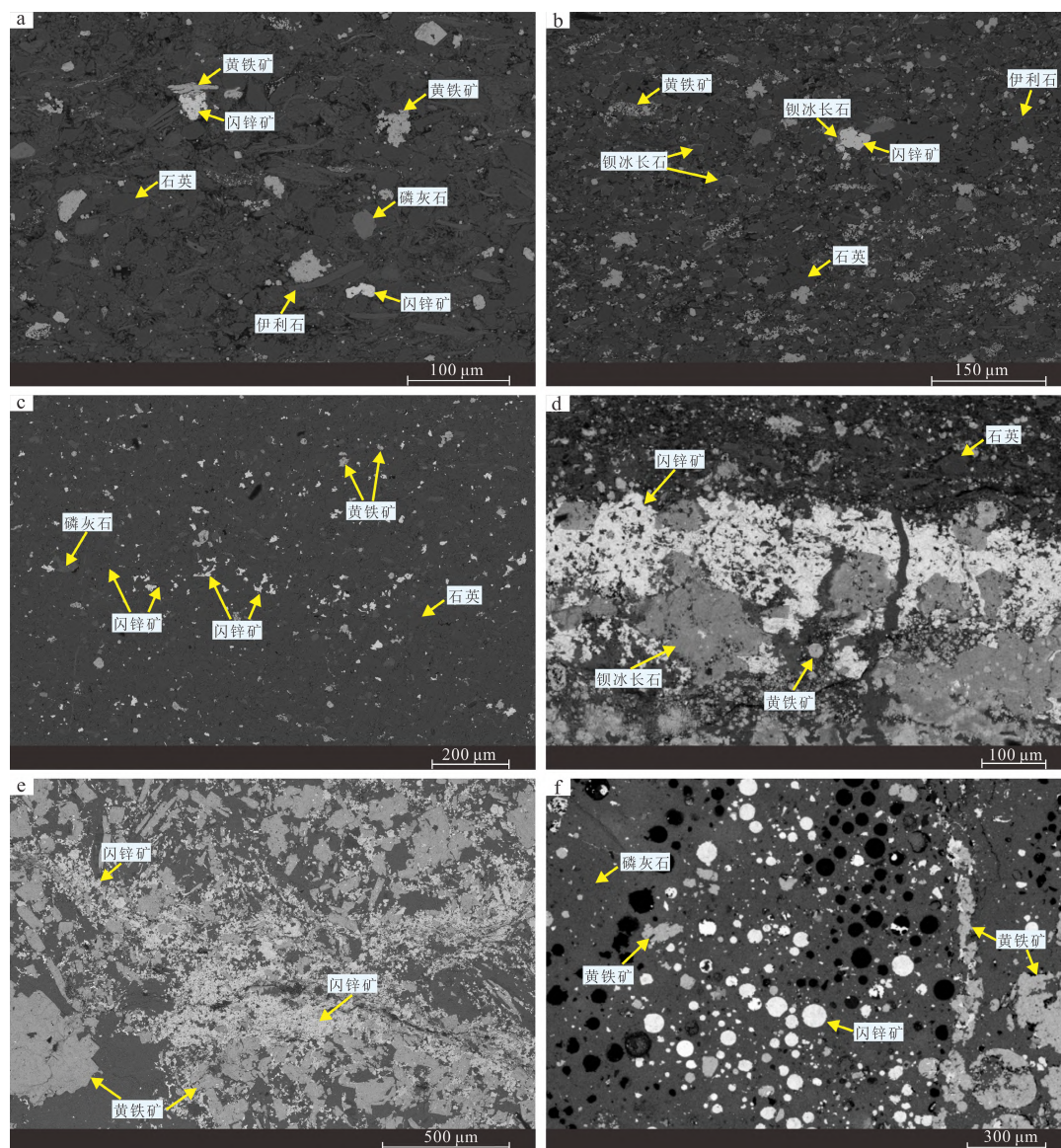


图 2 华南下寒武统剖面 and 钻孔的 Zn 含量分布特征, 其中中南村剖面和龙鼻嘴剖面年龄分别引自文献[30, 36]  
 Fig. 2. The distribution profiles of Zn concentrations in the lower Cambrian black shale samples collected from cores of boreholes in various places in South China with radiometric ages of samples in the Zhongnancun and Longbizui sections cited from ref. [30] and [36], respectively.



a 为中南村; b 为龙鼻嘴; c 为天柱云洞钻孔; d-f 为天柱重晶石矿区黑色页岩围岩

图 3 下寒武统黑色页岩的矿物学和闪锌矿的分布特征

Fig. 3. Micrographs showing mineralogical characteristics of the lower Cambrian black shales with distributed sphalerites.

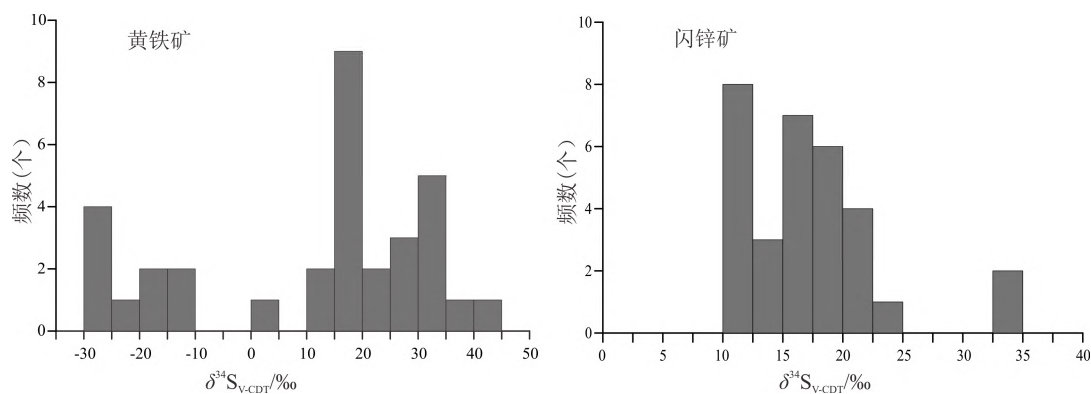


图 4 贵州天柱地区下寒武统黑色页岩中闪锌矿和黄铁矿的硫同位素分布图

Fig. 4. The histograms of sulfur isotopic compositions for sphalerites and pyrites from the lower Cambrian black shale samples in the Tianzhu area, Guizhou Province.

## 4 讨论

### 4.1 华南下寒武统黑色页岩中 Zn 的富集机制

地质历史过程中, 黑色页岩中 Zn 的富集常被认为与生物地球化学作用、硫化水体的发育和热液活动密切相关, Zn 作为微量元素对真核生物的多种基本细胞功能至关重要。研究指出, 美国 Bakken 盆地泥盆纪晚期到密西西比纪早期的黑色页岩中超常富集的 Zn 可能是生物地球化学作用的结果<sup>[37]</sup>。古代海洋中硫化水体的发育可以造成海洋中 Zn 的生物可利用性降低, 而在缺氧和铁化海洋中由于热液带来大量的锌而使整个海洋中具有高浓度的溶解锌<sup>[38,39]</sup>。根据统计, 华南埃迪卡拉纪-寒武纪过渡时期的黑色页岩中多种元素超常富集, 如  $w(\text{Mo})$  可达  $100 \times 10^{-6}$ ,  $w(\text{V})$  和  $w(\text{Ba})$  可达  $10000 \times 10^{-6}$ , 被认为与大气-海洋系统的氧化作用密切相关<sup>[5,40]</sup>。同样地, 本文数据结合已发表数据可以看出, Zn 在下寒武统黑色页岩中也异常富集, 但是, 不同沉积相的剖面/钻孔中 Zn 的富集情况存在明显的差异性, 内陆棚和外陆棚的沉积位置富集程度低于斜坡和盆地位置的沉积地层。比如, 内陆棚的滚子坳和外陆棚的凤岗剖面 Zn 含量最高分别为  $702 \times 10^{-6}$  和  $1758 \times 10^{-6}$ , 而斜坡位置的龙鼻嘴剖面和盆地相的浙江淳页 1 井的最高 Zn 含量分别接近 1% 和 1.5% (图 2)。此外, 同一沉积相下 Zn 的富集程度也存在显著的差异, 如外陆棚位置的中南村和凤岗剖面 Zn 含量分别可达  $1310 \times 10^{-6}$  和  $1758 \times 10^{-6}$ , 而金沙剖面仅有  $212 \times 10^{-6}$  (图 2)。再者, 所有剖面或钻孔这 Zn 的富集期非常短暂, 即 Zn 的含量在剖面上出现峰值后快速降低 (图 2)。如前所述, 富有机质黑色页岩中 Zn 的富集通常被认为与高的古海洋生产力相关的生物过程密切相关<sup>[37]</sup>, 然而, 该区黑色页岩中如此高含量的 Zn 值可能是热液进入海洋中造成水体局部 Zn 储库增加而造成的。主要证据有锌主要以细粒纹层状或者粗粒分散状的闪锌矿形成产出且与钡冰长石和粗粒的黄铁矿紧密共生 (图 3b, 3d, 3e), 而钡冰长石的出现被认为是热液活动的产物<sup>[23,41]</sup>。又如, 磷灰石结核中球状的闪锌矿也显示出热液流体充填于磷灰石的内部 (图 3f); 更显著的是, 华南下寒武统黑色页岩中 Zn 非常短暂的富集期特征 (图 2) 与热液活动的间歇性输入作用的结果一致, 而与生物活动作用会造成剖面上 Zn 持续富集的特征不一致。除了热液活动的强度不同造成 Zn 的差异富集外, 这一时期的海洋环境特征 (如高度不均一的氧化还原条件<sup>[21]</sup>) 也会影响着 Zn 富集差异的控制因素。综上所述, 陆棚、斜坡和盆地相沉积位置的富集差异以及同一沉积相位置的差异性可能与热液 Zn 的供给量和沉积时的海洋环境密切相关。

硫同位素的分馏程度和分布特征可以被用来了解海相沉积岩/矿产形成过程中的沉淀过程。一般情况下, 海洋沉积环境中硫同位素的分馏主要受控于微生物硫酸盐还原作用 (MSR), 它会使轻的硫同位素分配在产物硫化物中, 而在残余的溶液中相对富集重的硫同位素组成<sup>[42]</sup>。硫同位素的分馏程度主要取决于硫酸盐浓度和有机物质的浓度等因素的综合影响, 但本质上受控于细胞特异性硫酸盐还原率的影响<sup>[43-45]</sup>。硫酸盐还原作用是自然界造成硫同位素分馏的最主要过程, 如热硫酸盐还原作用和生物硫酸盐还原作用, 其中前者可造成约 10%~20% 的分馏<sup>[46]</sup>, 而后者可以造成高达 70% 的分馏<sup>[43,47]</sup>。总体上来看, 天柱地区重晶石矿区黑色页岩中闪锌矿和黄铁矿硫同位素组成变化范围非常宽, 分别为 10.6‰~33.7‰ 和 -26.5‰~44.5‰ (图 4), 与早寒武世海洋硫酸盐硫同位素值 (约 30‰)<sup>[48]</sup> 相比, 硫同位素分馏值可达为 56.5‰。这一硫同位素值大的范围和大的分馏值暗示着闪锌矿与共生黄铁矿沉淀时有微生物硫酸盐还原作用产生的硫化氢参与。有意思的是, 部分闪锌矿和黄铁矿的硫同位素组成超过了同时期海水的硫酸盐硫同位素的 30‰, 属于超重硫化物, 这与华南大塘坡时期的超重黄铁矿硫同位素特征类似<sup>[49,50]</sup>。根据盆地相天柱云洞钻孔上观察到的锌富集位于重晶石矿层的下部 (图 2) 和重晶石样品具有重的硫同位素值 (32.2‰~61.1‰)<sup>[26]</sup>, 本文认为超重硫化物的是华南早寒武世时期海洋中局部硫酸盐有限的条件下瑞利分馏过程的结果。综合上述 Zn 的时空分布特征、矿物共生组合和硫同位素特征, 本文认为华南下寒武统黑色页岩中 Zn 的富集是 520 Ma 左右的热液活动与海洋中微生物硫酸盐还原作用产生的硫化水体相互作用的结果。

## 4.2 Zn 的富集机制对区域成矿的指示

在华南下寒武统黑色页岩地层中还未有重要的碎屑岩建造铅锌硫化物矿床被发现,但是在华南埃迪卡拉纪的陡山沱组、灯影组和寒武纪早期的渔户村组碳酸盐岩地层中已发现了众多的铅锌矿床,已取得重要进展<sup>[51-54]</sup>。此外,除了本文显示的扬子地台南缘寒武纪早期不同沉积相出现的 Zn 富集现象,也有线索显示这一时期富 Zn 流体的出现,如在纳雍地区的同生沉积镍钼多金属硫化物层中有大量闪锌矿存在,矿层中 Zn 的含量可达 12%<sup>[55]</sup>。又如,在天柱重晶石矿区的围岩中也有同生沉积闪锌矿的存在<sup>[26, 53, 54]</sup>,这一现象与加拿大育空地区塞尔温盆地泥盆纪的黑色页岩和 Zn-Pb-Ba 矿床的产出特征非常相似<sup>[8]</sup>。根据这些线索,同时结合埃迪卡拉纪-寒武纪过渡时期强烈的构造活动和海洋中普遍发育的硫化水体<sup>[21]</sup>,南华盆地中具有形成同生沉积的碎屑岩建造 Zn-Pb 矿化/床的地质条件。然而,下寒武统黑色页岩地层中目前未发现大规模铅锌矿化的原因可能是区域上空间热液活动虽然连续但并非集中,或者金属流体在上升通道中已伴随着金属的大量沉淀,亦或是牛蹄塘组等黑色页岩沉积代表了陆源碎屑大量输入稀释了成矿元素的含量。

## 5 结论

1) 华南下寒武统黑色页岩中 Zn 的富集在时空上存在明显的差异性,表现为斜坡和盆地相 Zn 的富集程度较陆棚相更高;同一沉积相中也有差异富集且同一剖面中 Zn 的富集期短暂。该 Zn 的含量峰值与区域上的镍钼钨多金属硫化物层和重晶石矿床的形成时间相近,约为 520 Ma。

2) 华南寒武纪早期氧化还原分层海洋中存在的硫化水体和热液活动是下寒武统黑色页岩中 Zn 短暂富集的主要机制。

**致谢:**感谢野外工作过程中贵州省地质矿产勘查开发局一〇一地质大队刘灵高级工程师和一〇一四地质大队左丹高级工程师和姜磊工程师的协助,场发射扫描电镜和激光剥蚀等离子体质谱分析测试过程中得到了莫冰工程师和戴智慧高级工程师的帮助和支持,在此表示感谢!

## 参 考 文 献:

- [1] 范德廉, 张焘, 叶杰, 等. 中国的黑色岩系及其有关矿床[M]. 北京: 科学出版社, 2004: 1-6.
- [2] Tribouillard N, Algeo T J, Lyons T, et al. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: an update[J]. *Chem Geol*, 2006, 232: 12-32.
- [3] Li C, Love G D, Lyons T W, et al. A stratified redox model for the Ediacaran ocean[J]. *Science*, 2010, 328: 80-83.
- [4] Tribouillard N, Algeo T J, Baudin F, et al. Analysis of marine environmental conditions based on molybdenum-uranium covariation—applications to Mesozoic paleoceanography[J]. *Chem Geol*, 2012, 324-325: 46-58.
- [5] Sahoo S K, Planavsky N J, Kendall B, et al. Ocean oxygenation in the wake of the Marinoan glaciation[J]. *Nature*, 2012, 489: 546-549.
- [6] Leach D L, Bradley D C, Huston D, et al. Sediment-hosted lead-zinc deposits in Earth history[J]. *Econ Geol*, 2010, 105(3): 593-625.
- [7] Kelley K D, Leach D L, Johnson C A, et al. Textural, compositional, and sulfur isotope variations of sulfide minerals in the Red Dog Zn-Pb-Ag deposits, Brooks Range, Alaska: implications for ore formation[J]. *Econ Geol*, 2004, 99: 1509-1532.
- [8] Magnall J M, Gleeson S A, Paradis S. A new subseafloor replacement model for the Macmillan Pass clastic-dominant Zn-Pb±Ba deposits (Yukon, Canada)[J]. *Econ Geol*, 2020, 115(5): 953-959.
- [9] Canfield D E. The early history of atmospheric oxygen: homage to Robert M. Garrels[J]. *Annu Rev Earth Planet Sci*, 2005, 33(1): 1-36.
- [10] Zhu M, Strauss H, Shields G A. From Snowball Earth to the Cambrian bioradiation: calibration of Ediacaran-Cambrian earth history in South China[J]. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol*, 2007, 254(1): 1-6.
- [11] Lyons T W, Reinhard C T, Planavsky N J. The rise of oxygen in Earth's early ocean and atmosphere[J]. *Nature*, 2014, 506: 306-315.
- [12] Wen H, Fan H, Zhang Y, et al. Reconstruction of early Cambrian ocean chemistry from Mo isotopes[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2015, 164: 1-16.
- [13] Chen X, Ling H F, Vance D, et al. Rise to modern levels of ocean oxygenation coincided with the Cambrian radiation of animals[J]. *Nat Commun*, 2015, 6: 7142.
- [14] Lehmann B, Nagler T F, Holland H D, et al. Highly metalliferous carbonaceous shale and Early Cambrian seawater[J]. *Geology*, 2007, 35(5): 403-406.
- [15] Xu L G, Lehmann B, Mao J W. 2013. Seawater contribution to polymetallic Ni-Mo-PGE-Au mineralization in Early Cambrian black shales of South China: Evidence from Mo isotope, PGE, trace element, and REE geochemistry[J]. *Ore Geol Rev*, 2013, 52: 66-84.
- [16] Liu Z, Zhou M. Early Cambrian ocean mixing recorded by phosphorite successions in the Nanhua Basin, South China[J]. *Precambrian Res*, 2020, 349: 105414.
- [17] Lu Z, Hu R, Han T, et al. Control of V accumulation in organic-rich shales by clay-organic nanocomposites[J]. *Chem Geol*, 2021, 567: 120100.
- [18] Guo Q J, Shields G A, Liu C Q, et al. Trace element chemostratigraphy of two Ediacaran-Cambrian successions in South China: implications for organosedimentary metal enrichment and silicification[J]. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol*, 2007, 254: 194-216.



- [19] Feng L, Li C, Huang J, et al. A sulfate control on marine mid-depth euxinia on the early Cambrian (ca. 529–521 Ma) Yangtze platform, South China[J]. *Precambrian Res*, 2014, 246: 123-133.
- [20] 李超, 金承胜. 寒武纪早期大气-海洋氧含量与生命大爆发[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2015, 34(3): 501-508.
- [21] Jin C, Li C, Algeo T J, et al. A highly redox-heterogeneous ocean in South China during the early Cambrian (~529–514 Ma): implications for biota-environment co-evolution[J]. *Earth Planet Sci Lett*, 2016, 441: 38-51.
- [22] Chen D Z, Wang J G, Qing H R, et al. Hydrothermal venting activities in the Early Cambrian, South China: petrological, geochronological and stable isotopic constraints[J]. *Chem Geol*, 2009, 258: 168-181.
- [23] Han S C, Hu K, Cao J, et al. Origin of early Cambrian black-shale-hosted barite deposits in South China: mineralogical and geochemical studies[J]. *J Asian Earth Sci*, 2015, 106: 79-94.
- [24] Fan H, Wen H, Zhu X, et al. Hydrothermal activity during Ediacaran–Cambrian transition: silicon isotopic evidence[J]. *Precambrian Res*, 2013, 224: 23-35.
- [25] Goodfellow W D. Anoxic stratified oceans as a source of sulphur in sediment-hosted stratiform Zn-Pb deposits (Selwyn basin, Yukon, Canada)[J]. *Chem Geol*, 1987, 65(3/4): 359-382.
- [26] Han T, Peng Y, Bao H. Sulfate-limited euxinic seawater facilitated Paleozoic massively bedded barite deposition[J]. *Earth Planet Sci Lett*, 2022, 582: 117419.
- [27] 杜远生, 周琦, 余文超, 等. Rodinia 超大陆裂解, Sturtian 冰期事件和扬子地块东南缘大规模锰成矿作用[J]. *地质科技情报*, 2015, 34(6): 1-7.
- [28] Shu L, Yao J, Wan B, et al. Neoproterozoic plate tectonic process and Phanerozoic geodynamic evolution of the South China Block[J]. *Earth-Sci Rev*, 2021, 216: 103596.
- [29] Chen D Z, Zhou X Q, Fu Y, et al. New U-Pb zircon ages of the Ediacaran–Cambrian boundary strata in South China[J]. *Terra Nova*, 2015, 27: 62-68.
- [30] Xu L G, Lehmann B, Mao J W, et al. Re-Os age of polymetallic Ni-Mo-PGE-Au mineralization in early Cambrian black shales of south China-A reassessment[J]. *Econ Geol*, 2011, 106(3): 511-522.
- [31] Steiner M, Willis E, Erdtmann B, et al. Submarine hydrothermal exhalative ore layers in black shales from South China and associated fossils: Insights into a Lower Cambrian facies and bio-evolution[J]. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol*, 2001, 169: 165-191.
- [32] Tian X, Luo K. Selenium, arsenic and molybdenum variation and bio-radiation in the Ediacaran-Cambrian interval[J]. *Precambrian Res*, 2017, 292: 378-385.
- [33] Li J, Tang S, Zhang S, et al. Paleo-environmental conditions of the early Cambrian Niutitang Formation in the Fenggang area, the southwestern margin of the Yangtze platform, southern China: evidence from major elements, trace elements and other proxies[J]. *J Asian Earth Sci*, 2018, 159: 81-97.
- [34] 金承胜. 华南寒武纪早期海洋氧化还原状态时空波动及其与早期动物的协同演化[D]. 武汉: 中国地质大学(武汉) (博士论文), 2017.
- [35] Xiang L, Schoepfer S D, Shen S Z, et al. Evolution of oceanic molybdenum and uranium reservoir size around the Ediacaran-Cambrian transition: evidence from western Zhejiang, south China[J]. *Earth Planet Sci Lett*, 2017, 464: 84-94.
- [36] Yang C, Zhu M, Condon D J, et al. Geochronological constraints on stratigraphic correlation and oceanic oxygenation in Ediacaran-Cambrian transition in south China[J]. *J Asian Earth Sci*, 2017, 140: 75-81.
- [37] Scott C, Slack J F, Kelley K D. The hyper-enrichment of V and Zn in black shales of the late Devonian-early Mississippian Bakken Formation (USA)[J]. *Chem Geol*, 2017, 452: 24-33.
- [38] Canfield D E. A new model for Proterozoic ocean chemistry[J]. *Nature*, 1998, 396: 450-453.
- [39] Scott C, Planavsky N J, Dupont C L, et al. Bioavailability of zinc in marine systems through time[J]. *Nat Geosci*, 2013, 6(2): 125-128.
- [40] Wei G Y, Ling H F, Shields G A, et al. Revisiting stepwise ocean oxygenation with authigenic barium enrichments in marine mudrocks[J]. *Geology*, 2021, 49(9): 1059-1063.
- [41] Chang C, Hu W X, Fu Q, et al. Characteristics and formation processes of (Ba, K, NH<sub>4</sub>)-feldspar and cymrite from a Lower Cambrian black shale sequence in Anhui Province, south China[J]. *Mineral Mag*, 2018, 82(1): 1-21.
- [42] Canfield D E., Raiswell R. The evolution of the sulfur cycle[J]. *Am J Sci*, 1999, 299(7-9): 697-723.
- [43] Sim M S, Bosak T, Ono S. Large sulfur isotope fractionation does not require disproportionation[J]. *Science*, 2011, 333: 74-77.
- [44] Leavitt W D, Halevy I, Bradley A S, et al. 2013. Influence of sulfate reduction rates on the Phanerozoic sulfur isotope record[J]. *Proc Natl Acad Sci (USA)*, 2013, 110(28): 11244-11249.
- [45] Bradley A S, Leavitt W D, Schmidt M, et al. Patterns of sulfur isotope fractionation during microbial sulfate reduction[J]. *Geobiology*, 2016, 14(1): 91-101.
- [46] Machel H.G., Krouse H.R., Sassen R. Products and distinguishing criteria of bacterial and thermochemical sulfate reduction[J]. *Appl Geochem*, 1995, 10(4): 373-389.
- [47] Canfield D E, Farquhar J, Zerkle A L. High isotope fractionations during sulfate reduction in a low-sulfate euxinic ocean analog[J]. *Geology*, 2010, 38(5): 415-418.
- [48] Kampschulte A, Strauss H. The sulfur isotopic evolution of Phanerozoic seawater based on the analysis of structurally substituted sulfate in carbonates[J]. *Chem Geol*, 2004, 204(3-4): 255-286.
- [49] Cui H, Kitajima K, Spicuzza M J, et al. Questioning the biogenicity of Neoproterozoic superheavy pyrite by SIMS[J]. *Am Mineral*, 2018, 103(9): 1362-1400.
- [50] Wang P, Algeo T J, Zhou Q, et al. Large accumulations of <sup>34</sup>S-enriched pyrite in a low-sulfate marine basin: The Sturtian Nanhua Basin, South China[J]. *Precambrian Res*, 2019, 335: 105504.
- [51] 罗开. 川滇黔接壤区上震旦--下寒武统地层中铅锌矿床成矿作用--以乌斯河和麻栗坪矿床为例[D]. 北京: 中国科学院大学 (博士论文), 2019.
- [52] 胡宇思, 叶霖, 黄智龙, 等. 滇东北麻栗坪铅锌矿床微量元素分布与赋存状态: La-ICPMS 研究[J]. *岩石学报*, 2019, 35(11): 3477-3492.
- [53] 温汉捷, 周正兵, 刘灵, 等. 贵州天柱大河边铅锌矿床的发现及其意义[J]. *地质通报*, 2017, 36(7): 1288-1293.
- [54] Zhou Z, Wen H, Qin C, et al. The genesis of the Dahebian Zn-Pb deposit and associated barite mineralization: Implications for hydrothermal fluid venting events along the Nanhua Basin, South China[J]. *Ore Geol Rev*, 2018, 101: 785-802.
- [55] Han T, Zhu X Q, Li K, et al. 2015. Metal sources for the polymetallic Ni-Mo-PGE mineralization in the black shales of the Lower Cambrian Niutitang Formation, South China[J]. *Ore Geol Rev*, 2015, 67: 158-169.