

重庆城口地区下寒武统黑色岩系元素 地球化学特征及其成因

朱正杰^{1,2}, 朱长生^{1,2}, 程礼军¹, 李航^{1,2}
双燕¹, 罗泰义³, 杨洪永¹, 雷恩¹

1. 外生成矿与矿山环境重庆市重点实验室, 重庆地质矿产研究院, 重庆 400042;
2. 煤炭资源与安全开采国家重点实验室重庆研究中心, 重庆 400042;
3. 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

【摘要】 地区广泛发育有下寒武统。利用 ICP-MS 方法系统分析重庆城口地区下寒武统黑色岩系中多金属富集层、炭质粉砂岩以及硅质岩样品的微量元素、稀土元素组成。研究表明稀土总量为 $111.41 \times 10^{-6} \sim 184.13 \times 10^{-6}$, 平均为 138.83×10^{-6} , 相对其他地区黑色岩系较低; $LREE/HREE = 2.49 \sim 3.44$, $LREE$ 相对富集, $HREE$ 亏损; $\delta Ce = 0.39 \sim 0.46$, Ce 呈明显负异常; $\delta Eu = 0.84 \sim 1.10$, Eu 异常不明显。 $\delta Ce, \delta U, V/Cr, Ni/Cr, V/(V + Ni)$ 表明该区黑色岩系形成于缺氧环境; 稀土元素地球化学特征及其相关图解、 Cr, Sb, As, Bi 的富集以及 U/Th 等反映本区黑色岩系非正常海水沉积产物, 明显受热水沉积的影响, 同时还存在火山活动的影响, 火山活动可能为热水活动提供了动力及物质成分。

【关键词】 城口; 下寒武统; 黑色岩系; 微量元素; 热水沉积

中图分类号: P595 文献标识码: A

文章编号: 1001- 6872(2011)02- 0066- 07

作为地质历史上反复出现的时限沉积相, 黑色岩系蕴含着地球早期演化的信息, 是地球演化特定地质环境的产物, 是地质历史发展进程中重要的岩相标志层^[1,2]。黑色岩系中往往富集 $PGE, As, Sb, V, U, Mo, Cu, Co$ 等多种金属, 有“多金属富集层”之称^[3]。下寒武统黑色岩系在世界范围内广泛分

布, 其中常产出许多大型、超大型矿床诸如金、银、钒、钼、重晶石和毒重石等, 引起了国内外学者的广泛关注。中国南方下寒武统同样发育一套以富含有机质为特征的海相黑色岩系, 包括各种暗色页岩、硅质岩、粉砂岩和少量碳酸盐岩, 这些黑色岩系对研究成矿以及重大地质事件的演化具有重要的意义。针

收稿日期: 2011- 03- 15; 改回日期: 2011- 06- 15

基金项目: 环境地球化学国家重点实验室开放基金项目(HDH09001); 重庆市国土资源和房屋管理局科研项目(CIGMR0905)

作者简介: 朱正杰, 男, 27岁, 工程师(博士), 地球化学专业, 研究方向: 微量元素和同位素地球化学. E-mail: zhuzhjie@163.com

对这套黑色岩系进行了大量的地球化学及其成因方面的研究,主要集中在贵州遵义、湖南等地。重庆城口地区(南秦岭)的城巴断裂带从新元古代的裂陷槽演化开始,独特的构造条件沉积了巨厚的黑色岩系,提供了丰富的矿源层;和华南其他地方相比较,该地区复杂的多期次的构造活动及伴随的岩浆活动也是对黑色岩系改造活化成矿的有利因素。然而,有关城口地区黑色岩系的工作主要以区域地质调查及找矿为主,而黑色岩系地球化学方面的研究集中在早寒武世硅质岩,针对硅质岩的贵金属找矿^[4,5]及铂族元素地球化学开展^[6],且对黑色岩系的形成环境及成因缺乏足够的认识。微量元素(包括稀土元素)及组合规律客观反映地质体的演化过程、地质作用的物理化学条件。因而对微量元素地球化学分析研究是探讨岩石成因的重要途径之一。通过对城口地区北屏剖面的黑色岩系进行的微量元素地球化学系统研究,旨在探讨黑色岩系中多金属的富集机理以及黑色岩系的形成环境与成因,促进该地区的矿产资源勘查。

1 研究区概况

城口地跨秦岭造山带和扬子板块两个一级地层、构造区划单元(图 1)。以城巴深断裂为界,北侧为秦岭地槽褶皱系北大巴山冒地槽褶皱带,南侧为扬子地台区南大巴山台缘凹陷褶皱带大巴山褶皱束。同时依据其各个单元出露地层,构造特征不同,乌坪断裂以北东,城巴深大断裂南西间的区域划为过渡区(亦称槽台接合部位或城巴断块),乌坪断裂以南西划为台区,城巴深大断裂以北东划为槽区^[6]。在南华纪南沱冰期以后,随着冰川消融,海平面相对上升,扬子海侵扩大,形成了广泛分布于上震旦统、下寒武统黑色岩系。研究选择的剖面位于地槽区,下寒武统底部黑色岩系与下伏灯影组白云岩为平行不整合接触,下寒武统黑色岩系自下而上包括巴山组、鲁家坪组和箭竹坝组。研究层位为鲁家坪组,该组黑色岩系程序完整,主要岩性为灰黑色炭质粉砂岩、含炭粉砂质板岩、硅质板岩以及变粉砂岩等,普遍含星点状黄铁矿晶体。前期研究在鲁家坪组发现了多金属富集层,本次选择该地区样品以及炭质粉砂岩、硅质岩进行微量元素分析以期探讨多金属富集机制以及黑色岩系的形成环境和成因。

2 样品采集及实验方法

样品采集地点位于城口县北屏乡孙家坝,该剖面沉积了巨厚的黑色岩系,采样地点露头新鲜,剖面岩石发育良好,主要岩性为炭质质粉砂岩、钙质炭质粉砂岩以及硅质岩等。针对多金属富集层中的 10 个多金属富集样品(S001-S010),1 个硅质岩(S012)和 1 个炭质粉砂岩(S011)进行微量元素分析,样品均很新鲜,经分选后用蒸馏水洗净并在烘箱中烘干,研碎至 200 目用于微量元素分析。样品前处理、微量元素测试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。微量元素分析步骤为:称取 50 mg 样品于封闭容样装置中,加入 1 ml HF,在点热板上蒸干以去掉大部分 SiO₂,再加入 1 ml HF 和 0.5 ml HNO₃ 再蒸干,重复一次。最后加入 2 ml HNO₃,和 5 ml 水,重新盖上盖,于 130 ℃溶解残渣 3 h,取出冷却后加入 500 ng Rh 内标溶液,转移至 50 ml 离心管中,待上仪器测定。所采用的仪器为 ELAN 6000 ICP-MS 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%^[8]。

3 分析结果

3.1 微量元素特征

从研究区黑色岩系样品微量元素分析(表 1)及微量元素蛛网(图 2)可以看出,黑色岩系多金属富集层富集 V, Cr, Cu, Zn, As, Mo, Ag, Cd, Sb, Ba, U 等元素,亏损 Co, Rb, Sr 和 Th 元素,其中部分元素

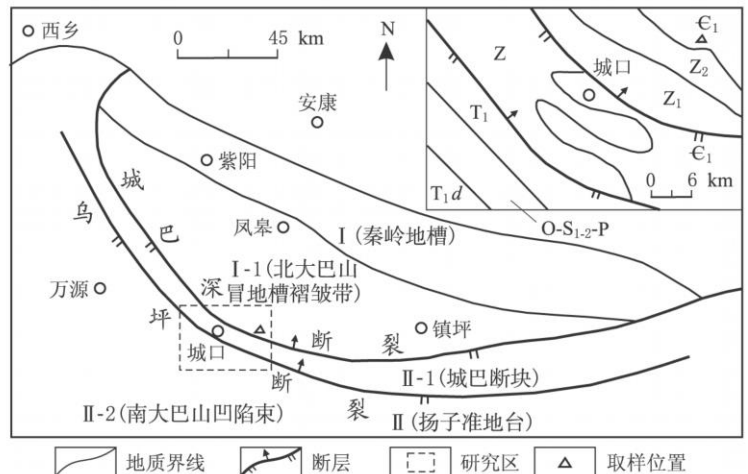


图 1 研究区地质简图以及采样位置图(据杨文光等^[7]修改)
Z₁, 下震旦统; Z₂, 中震旦统; C₁, 下寒武统; O-S₁₋₂-P, 奥陶系-中下志留统-二叠系; T₁, 下三叠统
Fig. 1 Sampling location and geological sketch map of the studied area

表 1 重庆城口地区下寒武统黑色岩系微量元素分析结果. $w(B)/10^{-6}$

| 样品号 | S001 | S002 | S003 | S004 | S005 | S006 | S007 | S008 | S009 | S010 | S011 | S012 |
|------------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------|----------|----------|----------|----------|----------|--------|
| V | 4 700.00 | 4 990.00 | 4 750.00 | 5 460.00 | 5 450.00 | 5 100.00 | 4 790.00 | 4 520.00 | 4 430.00 | 3 800.00 | 1 110.00 | 688.00 |
| Cr | 776.00 | 873.00 | 812.00 | 796.00 | 799.00 | 874.00 | 868.00 | 1 110.00 | 1 160.00 | 658.00 | 87.20 | 45.60 |
| Co | 18.60 | 17.50 | 19.70 | 19.50 | 23.40 | 24.70 | 23.10 | 24.00 | 4.96 | 24.10 | 21.60 | 106.00 |
| Ni | 89.50 | 67.40 | 69.80 | 89.10 | 79.40 | 85.30 | 97.70 | 106.00 | 111.00 | 72.70 | 57.30 | 28.20 |
| Cu | 280.00 | 240.00 | 159.00 | 250.00 | 209.00 | 241.00 | 471.00 | 482.00 | 451.00 | 333.00 | 30.30 | 20.60 |
| Zn | 1 070.00 | 616.00 | 574.00 | 903.00 | 622.00 | 1 030.00 | 1 220.00 | 1 050.00 | 968.00 | 529.00 | 102.00 | 7.00 |
| As | 47.04 | 56.59 | 48.72 | 48.06 | 44.05 | 48.72 | 49.81 | 53.38 | 46.82 | 38.72 | 13.30 | 10.50 |
| Rb | 58.60 | 65.00 | 61.60 | 68.10 | 66.90 | 60.90 | 61.80 | 66.40 | 63.60 | 54.50 | 110.00 | 6.07 |
| Sr | 185.00 | 184.00 | 166.00 | 181.00 | 206.00 | 239.00 | 230.00 | 231.00 | 198.00 | 586.00 | 39.70 | 11.00 |
| Mo | 40.97 | 59.41 | 57.66 | 53.46 | 42.25 | 51.47 | 63.03 | 53.69 | 60.69 | 41.08 | 28.79 | 12.64 |
| Ag | 59.50 | 58.80 | 52.10 | 44.40 | 46.50 | 42.20 | 58.50 | 66.60 | 75.00 | 38.60 | 0.08 | 0.09 |
| Cd | 41.00 | 18.20 | 12.00 | 25.90 | 33.20 | 48.90 | 64.30 | 51.40 | 33.50 | 30.60 | 0.36 | 0.13 |
| Sb | 15.94 | 18.18 | 17.23 | 18.01 | 15.94 | 15.33 | 16.28 | 13.61 | 14.21 | 11.46 | 2.56 | 2.57 |
| Ba | 6 260.00 | 6 360.00 | 6 450.00 | 7 220.00 | 5 290.00 | 10 700.00 | 5 870.00 | 5 490.00 | 6 070.00 | 5 750.00 | 2 890.00 | 374.00 |
| Pb | 37.00 | 43.40 | 44.00 | 44.80 | 42.20 | 39.20 | 45.40 | 48.80 | 46.40 | 34.70 | 19.57 | 11.86 |
| Bi | 0.23 | 0.22 | 0.22 | 0.25 | 0.22 | 0.21 | 0.23 | 0.24 | 0.25 | 0.19 | 0.32 | 0.05 |
| Th | 4.31 | 4.76 | 4.63 | 4.83 | 4.30 | 4.23 | 4.45 | 4.56 | 4.50 | 3.96 | 10.70 | 0.63 |
| U | 27.60 | 30.70 | 26.60 | 36.10 | 33.70 | 28.50 | 26.70 | 31.20 | 30.30 | 24.80 | 9.16 | 10.70 |
| U/Th | 6.40 | 6.45 | 5.75 | 7.47 | 7.84 | 6.74 | 6.00 | 6.84 | 6.73 | 6.26 | 0.86 | 16.98 |
| Ba/Sr | 33.84 | 34.57 | 38.86 | 39.89 | 19.89 | 44.77 | 25.52 | 23.77 | 30.66 | 9.81 | 72.80 | 34.00 |
| V/Cr | 6.06 | 5.72 | 5.85 | 6.86 | 6.82 | 5.84 | 5.52 | 4.07 | 3.82 | 5.78 | 4.64 | 4.46 |
| Ni/Co | 4.81 | 3.85 | 3.54 | 4.57 | 3.39 | 3.45 | 4.23 | 4.42 | 4.45 | 3.02 | 3.69 | 3.64 |
| Co/Zn | 0.02 | 0.03 | 0.03 | 0.02 | 0.04 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.01 | 0.05 | 0.21 | 15.14 |
| V/(V+Ni) | 0.98 | 0.99 | 0.99 | 0.98 | 0.99 | 0.98 | 0.98 | 0.98 | 0.98 | 0.98 | 0.98 | 0.98 |
| δU | 1.90 | 1.90 | 1.89 | 1.91 | 1.92 | 1.91 | 1.89 | 1.91 | 1.91 | 1.90 | 1.44 | 1.96 |

注: 黑色岩系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^[9]

富集达到工业品位(如 V, Ag 等)。硅质岩和炭质粉砂岩与多金属富集层元素富集特征类似, 但富集系数相对较低。

3.2 稀土元素特征

研究区内下寒武统黑色岩系各组样品稀土元素地球化学分析结果及相关参数数据(表 2)显示, 多金属富集层其稀土元素总量 ΣREE 为 $111.41 \times 10^{-6} \sim 184.13 \times 10^{-6}$, 平均为 138.83×10^{-6} , 硅质岩和炭质粉砂岩分别为 56.90×10^{-6} 和 114.62×10^{-6} 。轻重稀土比值总体变化不大($\Sigma LREE/\Sigma HREE = 2.49 \sim 3.44$)。特征参数值表明(表 2): $(La/Yb)_N = 4.12 \sim 6.40 > 1$, 与北美页岩组合样 $(La/Yb)_N = 5.13$ 相当^[10], 为轻稀土富集型, 炭质粉砂岩稍大为 13.92; 轻稀土段右倾明显, $(La/Sm)_N = 4.15 \sim 7.45$, 为 LREE 富集型; 重稀土段相对平缓, $(Gd/Yb)_N = 1.10 \sim 1.70$ 。在北美页岩标准化稀土元素配分模式图中, 多金属富集层和硅质岩样品都具有明显的 Ce 负异常, 为 0.39 ~ 0.46, 炭质粉砂岩 Ce 异常不明显, Eu 显微弱的正异常, 标准化曲线左倾或近于水平(图 3)。

4 讨 论

4.1 黑色岩系形成环境

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。研究区稀土元素总量 ΣREE 为 $111.41 \times 10^{-6} \sim 184.13 \times 10^{-6}$, 平均为 138.83×10^{-6} , 硅质岩和炭质粉砂岩分别为 56.90×10^{-6} 和 114.62×10^{-6} , 低于北美页岩稀土总量 173.21×10^{-6} ^[12], 也低于黔北地区下寒武统黑色岩系稀土总量 $177.80 \times 10^{-6} \sim 315.12 \times 10^{-6}$, 平均 226.22×10^{-6} ^[13], 湘西地区下寒武统黑色岩系稀土总量

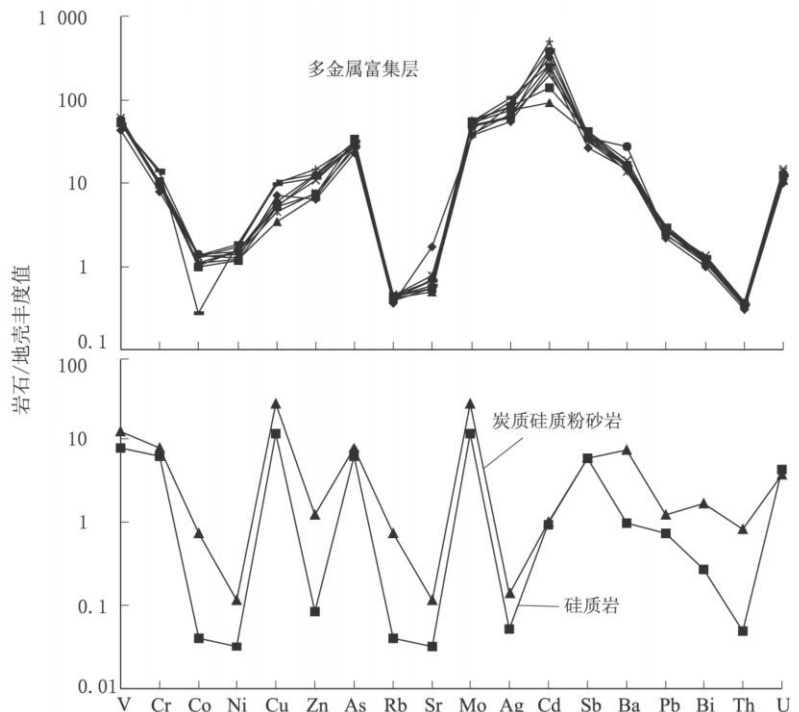


图 2 城口地区下寒武统黑色岩系微量元素蛛网

Fig. 2 Spider diagram for trace elements from the Lower Cambrian black rock series in Chengkou district, Chongqing

表 2 城口下寒武统黑色岩系稀土元素质量分数. $w(B)/10^{-6}$ 及其相关参数

Table 2 REE content and related parameters of the Lower Cambrian black rock series in Chengkou district, Chongqing (in $[\times 10^{-6}]$)

| 样品号 | S001 | S002 | S003 | S004 | S005 | S006 | S007 | S008 | S009 | S010 | S011 | S012 |
|--------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|
| La | 27.70 | 30.10 | 25.80 | 34.60 | 29.90 | 27.40 | 29.50 | 38.10 | 36.00 | 28.10 | 26.30 | 12.40 |
| Ce | 25.30 | 27.40 | 24.20 | 33.20 | 28.00 | 25.10 | 27.60 | 33.40 | 30.10 | 26.40 | 47.30 | 12.00 |
| Pr | 6.35 | 6.95 | 5.89 | 8.17 | 7.07 | 6.39 | 7.46 | 9.67 | 8.92 | 6.50 | 5.48 | 3.13 |
| Nd | 24.30 | 26.30 | 22.50 | 31.70 | 28.60 | 24.50 | 29.90 | 39.80 | 36.70 | 26.20 | 19.80 | 13.90 |
| Sm | 5.14 | 5.70 | 5.00 | 7.61 | 6.41 | 5.63 | 7.06 | 9.19 | 8.33 | 5.78 | 3.53 | 2.69 |
| Eu | 1.30 | 1.15 | 1.15 | 1.82 | 1.66 | 1.52 | 1.65 | 2.20 | 1.98 | 1.39 | 0.65 | 0.51 |
| Gd | 6.14 | 6.31 | 5.23 | 8.86 | 7.35 | 7.12 | 8.56 | 11.24 | 10.36 | 7.24 | 3.22 | 2.85 |
| Tb | 1.06 | 1.25 | 1.09 | 1.59 | 1.36 | 1.23 | 1.56 | 2.03 | 1.96 | 1.20 | 0.49 | 0.43 |
| Dy | 6.65 | 7.45 | 7.02 | 9.68 | 8.11 | 7.53 | 9.44 | 13.20 | 12.10 | 7.80 | 2.84 | 2.99 |
| Ho | 1.68 | 2.12 | 1.88 | 2.67 | 2.23 | 1.95 | 2.56 | 3.62 | 3.35 | 2.11 | 0.65 | 0.81 |
| Er | 4.94 | 6.13 | 5.40 | 7.32 | 6.29 | 5.81 | 6.91 | 9.93 | 9.67 | 5.99 | 1.88 | 2.37 |
| Tm | 0.71 | 0.87 | 0.80 | 1.03 | 0.90 | 0.86 | 0.99 | 1.43 | 1.39 | 0.86 | 0.29 | 0.34 |
| Yb | 4.33 | 5.60 | 4.75 | 6.30 | 5.76 | 5.27 | 6.15 | 8.94 | 8.74 | 5.47 | 1.89 | 2.15 |
| Lu | 0.67 | 0.82 | 0.70 | 0.93 | 0.88 | 0.82 | 1.00 | 1.38 | 1.36 | 0.87 | 0.30 | 0.33 |
| La/Sm | 5.39 | 5.28 | 5.16 | 4.55 | 4.66 | 4.87 | 4.18 | 4.15 | 4.32 | 4.86 | 7.45 | 4.61 |
| Gd/Yb | 1.42 | 1.13 | 1.10 | 1.41 | 1.28 | 1.35 | 1.39 | 1.26 | 1.19 | 1.32 | 1.70 | 1.33 |
| δCe | 0.45 | 0.45 | 0.46 | 0.46 | 0.45 | 0.45 | 0.44 | 0.41 | 0.39 | 0.46 | 0.93 | 0.45 |
| δEu | 1.06 | 0.87 | 1.03 | 1.01 | 1.10 | 1.10 | 0.97 | 0.99 | 0.98 | 0.98 | 0.88 | 0.84 |
| LREE | 90.09 | 97.60 | 84.54 | 117.10 | 101.64 | 90.54 | 103.17 | 132.36 | 122.03 | 94.37 | 103.06 | 44.63 |
| HREE | 26.19 | 30.56 | 26.87 | 38.38 | 32.88 | 30.59 | 37.16 | 51.77 | 48.93 | 31.53 | 11.56 | 12.27 |
| ΣREE | 116.28 | 128.15 | 111.41 | 155.48 | 134.52 | 121.13 | 140.34 | 184.13 | 170.97 | 125.90 | 114.62 | 56.90 |
| LREE/HREE | 3.44 | 3.19 | 3.15 | 3.05 | 3.09 | 2.96 | 2.78 | 2.56 | 2.49 | 2.99 | 8.92 | 3.64 |
| La/Yb | 6.40 | 5.38 | 5.43 | 5.49 | 5.19 | 5.20 | 4.80 | 4.26 | 4.12 | 5.14 | 13.92 | 5.77 |

注: 北美页岩标准化 REE 数据根据 Sun and McDonough, 1989^[11], δCe_s 和 δEu_s 指北美页岩标准化后计算的值; $\delta Ce_s = Ce_s / (La_s * Pr_s)^{0.5}$; $\delta Eu_s = Eu_s / (Sm_s * Gd_s)^{0.5}$

$10.57 \times 10^{-6} \sim 373.00 \times 10^{-6}$, 平均 185.16×10^{-6} ^[14], 与渝东南地区下寒武统黑色岩系稀土总量 $78.66 \times 10^{-6} \sim 209.57 \times 10^{-6}$, 平均 134.38×10^{-6} 相当^[12]。有研究表明 REE 总量具有随海水深度的增加而升高的特点^[15]。区内黑色岩系稀土总量低于北美页岩稀土总量, 也低于黔北及湘西北地区, 与渝东南地区相当, 表明研究区内当时海水深度浅于黔北及湘西, 与渝东南地区深度相差不大, 属浅海环境。

δCe , δEu 分别反映 Ce 和 Eu 的富集和亏损情况, 对氧化-还原条件的变化特别敏感, 能够反映古海洋的氧化-还原环境。Ce 属于变价元素, 有 Ce^{3+} 和 Ce^{4+} 两种价态。在氧化条件下, 氧化作用使稀土元素的 Ce^{3+} 转变为 Ce^{4+} , Ce^{4+} 很难被溶解, 因此海水中 Ce 出现亏损而呈负异常, 导致沉积物呈现正异常; 相反, 处于缺氧环境条件下, Ce 被活化并以 Ce^{3+} 形式释放到水体中, 导致海水由负 Ce 异常向正异常转化, 沉积物中 Ce 就会亏损, 呈现负异常^[16, 17]。区内黑色岩系 δCe 为 0.39~0.46, 炭质粉砂岩为 0.93, 具有明显的 Ce 负异常, 指示当时的海水处于缺氧的还原状态。此外, 多金属富集层岩石 REE 和 δCe 呈明显的负相关变化(图 4), 表明

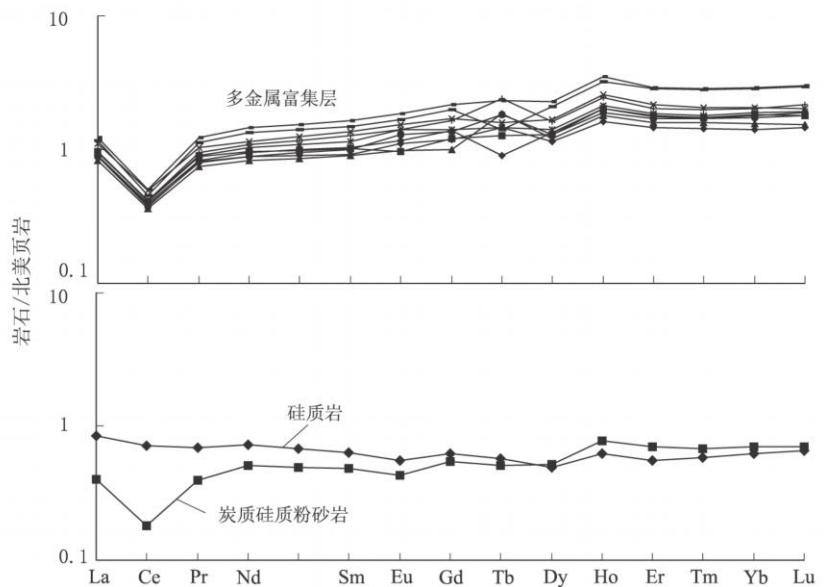


图 3 城口地区下寒武统黑色岩系北美页岩稀土元素标准化模式
Fig. 3 North American shale normalized REE patterns of the Lower Cambrian black rock series in Chengkou district, Chongqing

海水深度引起的缺氧导致了 REE 和 δCe 的变化。缺氧时, 一方面 δCe 变负, 而 REE 随着深度增大呈增加的趋势。

Eu 的过程正好与 Ce 相反, Eu 同样属于变价元素, 有 Eu^{2+} 和 Eu^{3+} 两种价态, Eu 异常主要取决于 Eu^{2+} , Eu^{3+} 的平衡。一般情况下 Eu 呈 Eu^{3+} , 而在强酸性、还原条件下 Eu^{3+} 被还原为 Eu^{2+} , 引起海水中 Eu 亏损, 沉积物中 Eu 富集。在碱性、氧化条件下 Eu^{2+} 被氧化成 Eu^{3+} , 引起海水中 Eu 富集, 沉积物中 Eu 亏损^[16, 17]。研究区内黑色岩系 Eu 显微弱的正异常或负异常, 主要的原因可能是影响 Eu 异

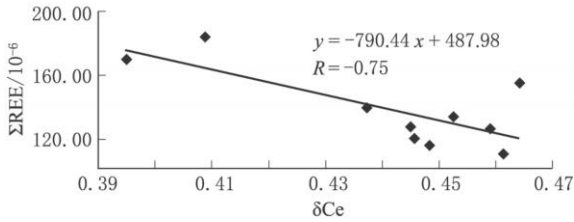


图4 城口地区下寒武统黑色岩系 δCe ΣREE 关系图
Fig. 4 δCe ΣREE diagram of the Lower Cambrian black rock series in Chengkou district, Chongqing

常的因素较多,包括缺氧的还原条件导致 Eu 呈正异常,热水沉积作用同样导致 Eu 异常,而岩石形成于不同的地理位置, Eu 可能呈现不同的异常。城口处于被动大陆边缘,黑色岩系样品中 Eu 一般呈现负异常,因此城口地区下寒武统黑色岩系 Eu 可能不具有准确的氧化-还原指示意义。

一些微量元素比值同样可以反映氧化-还原条件。 V/Cr 和 Ni/Co 可以作为识别沉积环境的地球化学参数。 Cr 通常出现在沉积物的碎屑中,而 V 在有机质(卟啉)中优先被结合,因此高含量的 V 一般出现在还原条件下^[18]。 $V/Cr > 2$, $Ni/Co > 4$ 均显示出缺氧沉积环境。研究区黑色岩系的 V/Cr 值在 3.82~6.86 之间变化,而 Ni/Co 值为 3.02~4.81,反映了黑色岩系是在缺氧条件下沉积的。 $V/(V+Ni)$ 比值可以指示水体氧化强度,高的比值代表了强还原的缺氧环境,研究区黑色岩系 $V/(V+Ni)$ 比值基本上都为 0.98,反映了强还原的缺氧环境。Wignall(1994)提出 U 和 Th 的相互关系可以用来指示缺氧环境,由 $U-Th/3$ 值代表自生铀的相对含量^[19],并建立了如下关系式: $\delta U = 2U/(U+Th/3)$,若 $\delta U > 1$,表明缺氧环境; $\delta U < 1$,则说明为正常的海水环境。研究区黑色岩系各组样品 δU 值在 1.44~1.91 之间,表现出缺氧环境特征。

综上,所有元素地球化学指标均反映城口地区下寒武统黑色岩系形成于缺氧环境,与众多研究者认为南方下寒武统黑色岩系是一种低能滞留、缺氧还原环境下沉积产物的结论是一致的^[13,20,21]。

4.2 黑色岩系成因

研究区黑色岩系中各类岩石(多金属富集层样品、硅质岩、炭质粉砂岩)的微量元素地壳丰度标准化图解和稀土元素北美页岩标准化特征都很相近(图2),这反映出它们产出于相似的沉积环境和成因。在研究了现代大洋热水沉积物的微量元素特征后指出, Marchig *et al* (1982)认为 As 和 Sb 富集是热水沉积物区别于正常沉积物的重要标志^[22]。城口地区下寒武统黑色岩系中各类样品中 As 和 Sb 的含量普遍较地壳丰度高,相对地壳元素丰度富集

系数分别为 6.17~29.30 和 5.82~41.31,且在多金属富集中达到峰值,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。 Co 和 Zn 的相对质量分数变化也能区分不同成因类型的沉积物,热液成因的 Co/Zn 值比较低^[23],平均 0.15,区内黑色岩系岩石除了一个样品大于 0.15 外,其余均小于 0.15,特别是在多金属富集中明显偏小,反映了热水沉积作用特征。 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^[24,25],本区黑色岩系中 Ba/Sr 值为 9.81~72.80,都大于 1(表1),说明其沉积时海底热水流体活动强烈。在 $U-Th$ 关系方面,正常沉积岩 $U/Th < 1$,热水沉积岩 $U/Th > 1$ ^[26]。本区黑色岩系各类岩石 U/Th 比值为 0.86~16.89,绝大多数样品 U/Th 比值大于 1,表明受到热液活动的影响。 La/Ce 比值同样可以用来反映黑色岩系形成过程中是否受到热水沉积作用的影响^[27]。成岩作用可能影响岩石的 La/Ce 比值,但本次样品采集较为新鲜的岩石,受到成岩作用的影响较小,代表了原始信息。在 $La-Ce$ 关系图解上(图5),城口下寒武统黑色岩系各类岩石的 La/Ce 比值在 0.25~2.8 之间,绝大部分小于 1,反映黑色岩系遭受到强烈的热水沉积作用的影响。

从稀土元素地球化学特征来看,正常海水碎屑沉积物稀土总量较高, Ce 具有正异常, $LREE/HREE$ 比值较大,北美页岩组合样标准化曲线明显右倾;而海相热水沉积物稀土总量较低,具有明显 Ce 负异常, $LREE/HREE$ 比值较小,北美页岩组合样标准化曲线近于水平或左倾^[14]。从研究区黑色岩系不同样品组合稀土元素北美页岩标准化模式图来看,各样品均显示出明显的 Ce 负异常($\delta Ce = 0.39 \sim 0.46$)、 $LREE/HREE$ 比值较小以及北美页

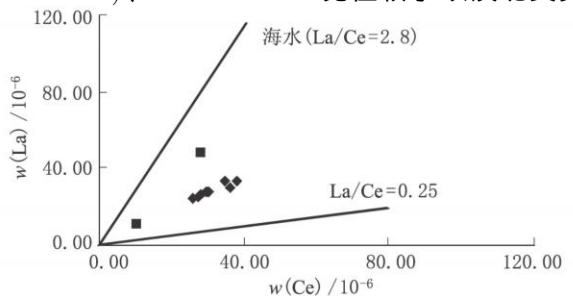


图5 城口地区下寒武统黑色岩系岩石 $w(La)-w(Ce)$ 关系图

Fig. 5 $w(La)-w(Ce)$ diagram of the Lower Cambrian black rock series in Chengkou district, Chongqing

岩标准化曲线近于水平或左倾,反映了典型的热热水沉积特征。把本区黑色岩系各类样品稀土元素特征投点于 La/Yb-REE 图解上^[28](图 6),数据点绝大多数落在沉积岩与玄武岩的过渡区域,反映了区内黑色岩系明显受到了热水沉积作用影响。综上所述,所有证据表明城口地区下寒武统黑色岩系为非正常海水沉积,明显受到热水沉积作用的影响。

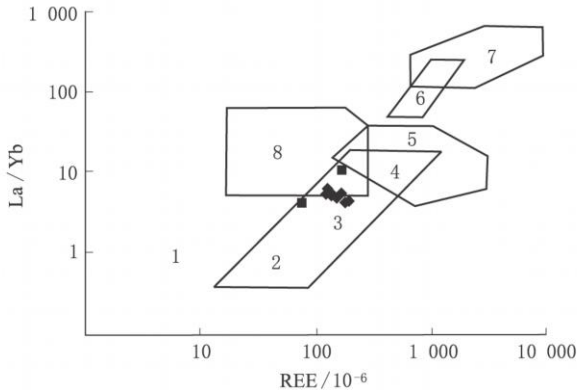


图 6 城口地区下寒武统黑色岩系 La/Yb-REE 关系图解

1. 球粒陨石; 2. 大洋拉斑玄武岩; 3. 大陆拉斑玄武岩; 4. 碱性玄武岩; 5. 花岗岩; 6. 金伯利岩; 7. 碳酸盐岩; 8. 沉积岩

Fig. 6 La/Yb-REE diagram of the Lower Cambrian black rock series in Chengkou district, Chongqing

此外,本区黑色岩系中各类样品 Bi, Cr 质量分数很高,其平均值分别为 0.22×10^{-6} , 738.23×10^{-6} 。Bi 的富集与火山活动或与岩浆晚期热液作用有关,云南腾冲热泉底部沉积物中 Bi 的含量高达 0.449×10^{-6} ,由此可以认为黑色岩系中 Bi 的富集为热水成因^[29]。Cr 为典型的地幔元素,其富集说明地幔物质参与了黑色岩系的成岩作用,黑色岩系中的一部分可能是从深部岩浆房中分异出来的。本区黑色岩系各类样品中 Cr 元素比较富集(表 1),相对于地壳丰度值富集系数为 6.17~13.98,暗示着成岩过程中可能存在地幔物质的参与。在前寒武

参考文献

- [1] Sterner M, Wallis 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 bioevolution[J]. *Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology*, 2001, 169: 165-191.
- [2] 冯彩霞, 刘 葵, 胡瑞忠, 等. 遵义下寒武统富硒黑色岩系地球化学: 成因和硒富集机理[J]. *地球科学-中国地质大学学报*, 2010, 35: 947-958.
- [3] 范德廉, 杨秀珍, 王连芳, 等. 某地下寒武统含镍铂多元素黑色页岩的岩石学及地球化学特点[J]. *地球化学*, 1973, 3: 143-160.
- [4] 罗泰义, 宁兴贤, 罗远良, 等. 重庆城口地区早寒武统黑色岩系研究: 铂族元素成矿潜力评价[J]. *矿物学报*, 2007, 27: 287-301.
- [5] 李晓彤, 罗远良, 罗泰义, 等. 重庆城口地区早前寒武统黑色岩系研究: 巴山组硅质岩中 PGE 异常的地球化学研究[J]. *矿物学报*, 2007a, 27: 315-324.
- [6] 李晓彤, 罗远良, 罗泰义, 等. 重庆城口地区早前寒武统黑色岩系研究: 早寒武世硅质岩的沉积环境研究[J]. *矿物学报*, 2007b, 27: 302-314.
- [7] 杨文光, 林 丽, 朱丽东, 等. 重庆城口黑色岩系中铂矿的分子古生物学特征研究[J]. *成都理工大学学报(自然科学版)*, 2004, 31: 457-460.
- [8] Qi L, Hu J, Gregorie D C. Determination of trace elements in granites by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Talanta*, 2000, 51: 507-513.
- [9] 黎 彤. 地壳元素丰度的若干统计特征[J]. *地质与勘探*, 1992, 28: 1-7.
- [10] 陈德潜, 陈 刚. 实用稀土元素地球化学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1996.
- [11] Sun S S, McDonough W F. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. *Magma-tism in the ocean basins*[A]. In: Saunders A D, Norry M J eds, *Geological Society Special Publication*[C]. London, 1989, 42: 313-345.
- [12] 赵 瞻, 谢 渊, 刘建清, 等. 渝东南及周边早寒武世黑色岩系岩石地球化学特征及其成因[J]. *矿物岩石*, 2010, 30: 79-85.

纪,城口地区沿深大断裂发育有多期次基性-超基性海底火山喷发,形成多种类型的基性-超基性岩。罗泰义等(2003)通过对遵义地区下寒武统黑色岩系多金属富集的矿化特征研究认为岩浆活动完全可能对该地区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及物质成分^[30]。同时,通过热水萃取作用,成岩过程导致了多种成矿元素在黑色岩系中的富集。

前人对中国南方下寒武统黑色岩系的成因进行了众多研究,目前有关该地区黑色岩系成因模式还存在较大争议,主要有海底热泉或其他陆源等未定型模式^[31];热卤水、火山物质和地外物质模式^[3];海相热水成因的多阶段模式^[14]。城口地区下寒武统黑色岩系各组样品中的微量元素地球化学研究认为该地区黑色岩系具有典型热水沉积特征,同时兼具火山作用的影响。

5 结 论

5.1 城口地区下寒武统黑色岩系元素地球化学特征指示性明显,黑色岩系各组样品中富集 V, Cr, Zn, As, Mo, Ag, Cd, Sb, U 等元素,亏损 Co, Rb, Sr 和 Th 元素,其中在多金属富集层中部分元素富集达到工业品位;稀土元素总量不富集,低于北美页岩稀土总量,也低于黔北及湘西地区,与渝东南地区相当,轻稀土相对重稀土富集, Ce 呈明显的负异常, Eu 异常不明显。

5.2 δCe , δU , V/Cr, Ni/Cr, V/(V+Ni) 等特征参数表明该区黑色岩系形成于缺氧环境;稀土元素地球化学特征及其相关图解表明, Cr, Sb, As, Bi 的富集以及 U/Th 等反映本区黑色岩系主要表现为热水沉积成因特征,同时还存在火山活动的影响,火山活动可能为热水活动提供了热动力和深部幔源物质。

- [13] 杨 剑, 易发成, 刘 涛. 黔北黑色岩系稀土元素地球化学特征及成因意义[J]. 地质科学, 2005, 41(1): 84-94.
- [14] 李胜荣, 高振敏. 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[J]. 矿物学报, 1995, 15(2): 225-229.
- [15] 杨兴莲, 朱茂炎, 赵元龙, 等. 黔东震旦系一下寒武统黑色岩系稀土元素地球化学特征[J]. 地质论评, 2008, 54: 3-15.
- [16] 徐晓春, 王文俊, 熊亚平, 等. 安徽石台早寒武世黑色岩系稀土元素地球化学特征及其地质意义[J]. 岩石矿物学杂志, 2009, 28: 118-128.
- [17] Morad S, Felitsyn S. Identification of primary Ce anomaly signatures in fossil biogenic apatite: implication for the Cambrian oceanic anoxia and phosphogenesis[J]. *Sedimentary Geology*, 2001, 143: 259-264.
- [18] Jones B, Manning A C. Comparison of geochemical indices used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstones[J]. *Chemical Geology*, 1994, 111: 111-129.
- [19] Wignall P B. *Black shales* [M]. Oxford: Clarendon Press, 1994.
- [20] 钱建民, 李海亭, 徐岳行, 等. 扬子地台南缘黑色岩系(荷塘组) 地球化学研究[J]. 矿物岩石, 2010, 30: 95-102.
- [21] 王立社, 侯俊富, 张复新, 等. 北秦岭庙湾组黑色岩系稀土元素地球化学特征及其成因意义[J]. 地球学报, 2010, 31: 73-82.
- [22] Marchig V, Gundlach H, Moller P, *et al.* Some geochemical indicators for discrimination between diagenetic and hydrothermal metalliferous sediments[J]. *Marine Geology*, 1982, 50: 241-256.
- [23] Toth J R. Deposition of submarine crusts rich in manganese and iron[J]. *Geological Society of America Bulletin*, 1980, 91: 244-254.
- [24] Smith P A, Cronan D S. The geochemistry of metalliferous sediments and waters associated with shallow submarine hydrothermal activity (Santorini, Aegean Sea)[J]. *Chemical Geology*, 1983, 39: 241-262.
- [25] Peter J M, Scott S D. Mineralogy, composition, and fluid inclusion microthermometry of seafloor hydrothermal deposits in the southern trough of Guatmas basin, gulf of California[J]. *Canadian Mineralogist*, 1988, 26: 567-587.
- [26] Rona P A. Criteria for recognition of hydrothermal mineral deposits in oceanic crust[J]. *Economic Geology*, 1978, 73: 135-160.
- [27] Hogdahl O T, Melson S, Bowen V T. Neutron activation analysis of lanthanide elements in seawater[J]. *Advances in Chemistry*, 1968, 73: 308-325.
- [28] Allegre C J, Minster J F. Quantitative models of trace element behavior in magmatic processes[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1978, 38: 1-25.
- [29] 夏邦栋, 钟立荣, 方 中, 等. 下扬子区早二叠世孤峰组层状硅质岩成因[J]. 地质学报, 1995, 69: 125-137.
- [30] 罗泰义, 张 欢, 李晓彪, 等. 遵义牛蹄塘组黑色岩系中多金属富集层的主要矿化特征[J]. 矿物学报, 2003, 23: 296-302.
- [31] Coveney R M, Chen N S. Ni-Mo-PGE-Au rich ores in Chinese black shales and speculations on possible analogues in the United States[J]. *Mineralium Deposita*, 1991, 26: 83-88.

ELEMENTAL CHARACTERISTICS OF THE LOWER CAMBRIAN BLACK ROCK SERIES IN CHENGKOU DISTRICT, CHONGQING AND THEIR GENETIC SIGNIFICANCES

ZHU Zheng-jie^{1,2}, ZHU Chang-sheng^{1,2}, CHEN Li-jun¹, LI Hang^{1,2}
SHUANG Yan¹, LUO Tai-yi³, YANG Hong-yong¹, LEI En¹

1. *Chongqing Key Laboratory of Exogenic Mineralization and Mine Environment, Chongqing Institute of Geology and Mineral Resources, Chongqing 400042, China;*
2. *Chongqing Research Center of State Key Laboratory of Coal Resources and Safe Mining, Chongqing 400042, China;*
3. *The State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China*

Abstract: The black rock series of Lower Cambrian are well developed in Chengkou district, Chongqing. ICP-MS techniques was used to analyze trace element contents in Lower Cambrian black rock series, including cherts, black siltstones and multielements concentrated layers. Compared to northern Guizhou and northwestern Hunan, the REE in these rocks is very low with the value ranging from 111.41×10^{-6} to 184.13×10^{-6} , averaging 138.83×10^{-6} . LREE/HREE ratios vary from 2.49 to 3.44, indicating that LREE is relative abundant. δCe values range from 0.39 to 0.46, showing almost negative anomaly, and the δEu shows un conspicuous anomaly, with the value between 0.84 and 1.10. The indicators of δCe , δU , V/Cr , Ni/Cr and $\text{V}/(\text{V} + \text{Ni})$ demonstrated that these black rock series formed in the anoxic environment. REE geochemical characteristics and their diagrams, high enrichments of Cr, Sb, As, Bi and U/Th ratios indicated that black rock series mainly formed by hydrothermal deposition. Meanwhile, the petrogenesis of black rock series was associated with volcanism, which provided the composition and dynamics to the hydrothermal activity.

Key words: Chengkou district; Lower Cambrian; black rock series; trace elements; hydrothermal deposition

ISSN 1001-6872(2011)02-0066-07; CODEN: KUYAE2

Synopsis of the first author: Zhu Zhengjie, male, 27 years old, a Ph D of geochemistry. Now, he is engaged in the research of rare element and isotopic geochemistry.