

湘西北下寒武统黑色岩系地球化学特征

游先军^{1,2}, 戴塔根¹, 息朝庄¹, 王明艳^{3,4}, 邹艳红¹

(1. 中南大学地学与环境工程学院, 湖南 长沙 410083; 2. 湖南有色地质勘查局, 湖南 长沙 410015;
3. 中国地质科学院矿产资源研究所, 北京 100037; 4. 湖南有色金属控股集团矿产资源部, 湖南 长沙 410015)

摘要: 对湘西北下寒武统黑色岩系进行了系统的地球化学研究, 结果表明: SiO_2 的含量范围为 10.54% ~ 87.10%, 平均为 51.15%。稀土总量范围较大, 为 92.70 ~ 737.84 $\mu\text{g/g}$, 平均为 312.73 $\mu\text{g/g}$, LREE 相对富集, HREE 亏损。Ce 呈弱至中等负异常, Eu 大部分呈弱的正异常。稀土元素标准化曲线呈弱的帽状形态, 较为平缓。微量元素 Ni、Mo、Ba、V 含量高, 主要含矿岩石为磷块岩, 而不是炭质页岩。成矿作用以热水作用为主, 成矿环境不局限于浅海环境。

关键词: 稀土元素; 微量元素; 黑色岩系; 湘西北

中图分类号: P596 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-1552(2009)02-0304-09

0 引言

湖南西北部广泛分布有寒武系黑色岩系, 在该岩系中普遍含有 V、Mo、Co、Ni 和 U(Th) 等元素, 有些地段达到工业品位, 因此, 自上世纪七十年代以来, 不少专家学者对该黑色岩系进行了沉积学、生态学、地球化学、矿床地球化学、成矿作用、控矿因素等各方面的研究(朱笑青等, 1996; 王道经和黄怀勇, 1999; 范德康等, 2004; 潘家永等, 2005), 已有较系统的地球化学研究成果。为了查明区内黑色岩系的地球化学特征, 本文针对该区黑色岩系中镍钼钒矿层及其围岩中的主量元素、微量元素、稀土元素、稳定同位素进行重新测定, 对本区镍钼钒矿床的成因研究意义重大。

本次研究工作所用样品取自于湘西自治州古丈县双溪勘查区、永顺县朗溪勘查区、青天河民采区和张家界市永定区后坪、柑子坪、三岔坪、大坪等民采区的采矿工作面及钻探岩芯中(样品 32 件)。首先

对样品进行岩矿鉴定, 然后进行主量元素、微量元素、稀土元素、稳定同位素测定。主量元素测定采用经典的重量法、容量法、ASS 法, 微量和稀土元素测定采用等离子质谱法、原子吸收法、原子荧光法、发射光谱法, 硫铅同位素检测依据为 DZ/TO184.12-1997, 检测温度 20℃, 湿度 30%, 检测仪器为气体质谱计和固体质谱计。所有检测工作委托国土资源部中南矿产资源检测中心完成。

1 区域地质背景

本区位于扬子准地台东南缘上扬子台褶带与江南地轴结合部位的武陵褶皱束内。在地层分区上, 基本上为下寒武统分布的武陵山过渡区, 隶属于扬子区和江南区的过渡地带。赋矿层位为下寒武统木昌组, 其含矿岩系为一套碳硅泥质黑色岩系, 该岩系假整合于震旦系白云岩之上。

黑色岩系在区域上明显受到 NEE 向花垣-慈利基底深大断裂控制(图 1)。Chen 等根据华南黑

收稿日期: 2008-07-25; 改回日期: 2008-11-18

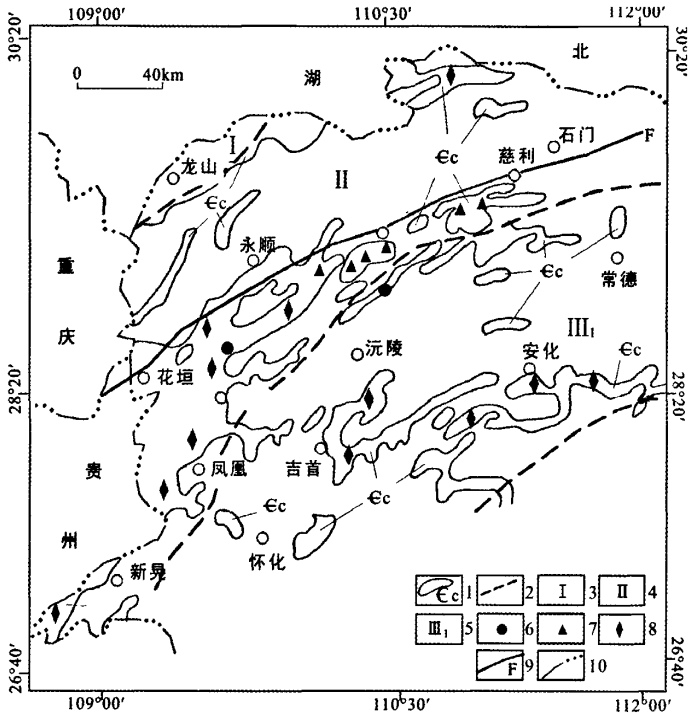
基金项目: 本文得到 973 项目(2002CG412607)、国家科技攻关项目(2004BA615-02)和湖南省自然科学基金(07JJ6071)的联合资助。

第一作者简介: 游先军(1962-), 男, 高级工程师, 在读博士生, 从事地质勘查与管理工作。Email: youxianjun@vip.163.com

色岩系主要呈 NEE 向分布的特点,认为该岩系可能是受基底深大断裂控制而形成的地层 (Chen and Coveney, 1989; Coveney and Chen, 1991; Coveney et al., 1992)。褶皱构造主要为 NNE-NE 向古丈复背斜,轴部地层为新元古界板溪群浅变质含火山物质

的碎屑岩系,两翼不对称,依次分布震旦系、寒武系等,局部被白垩系覆盖。

区内没有明显的火山活动。仅在古丈龙鼻咀一带,出露以震旦纪雪峰期超基性-基性岩及花岗岩类为代表的地槽回返阶段的岩浆岩。



1 - 露头分布区; 2 - 地层分区界线; 3 - 湘西北区; 4 - 武陵山分区; 5 - 湘中区雪峰小区; 6 - 钒矿工作区; 7 - 镍钼矿工作区; 8 - 已知钒矿点; 9 - 深断裂; 10 - 省界

图 1 湘西北下寒武统露头分区及 Ni-Mo-V 矿点分布图

Fig. 1 Distributing map showing the lower Cambrian outcrops, subareas and the Ni-Mo-V deposits of northwestern Hunan

2 岩石学特征

2.1 矿化磷块岩

区内矿化磷块岩主要分为硅化碳酸盐化磷块岩、重晶石碳酸盐化砂砾屑磷块岩、白云质砂砾屑磷块岩、硅质矿化砂砾屑磷块岩、矿化硅质磷块岩、炭质泥质硅质磷块岩(含钒岩石)等。主要矿物成分为:白云石 1% ~ 3%、方解石 5% ~ 20%、石英 5% ~ 20%、重晶石 < 1% ~ 10%、胶磷矿 30% ~ 35%、有机质(炭质) 4% ~ 10%、金属矿物 5% ~ 30%、金红石微量。岩石具磷质结核结构(磷质砂砾屑结构)、砂砾屑结构、残余结构,脉状条带状构造、纹层构造(图 2a、2b、2c)。本类岩石中含 Ni、Mo 品位均在 1% ~ 5%, V₂O₅ 品位 1% ~ 2.7%。

2.2 磷块岩

本类磷块岩主要有泥质磷块岩、碳酸盐化微晶磷块岩、重晶石磷块岩,这类岩石 Ni、Mo、V 含量低 (< 0.1%),但含其它金属矿物,主要矿物成份为胶磷矿 10% ~ 55%、粘土矿物 5% ~ 20%、磷灰石 1% ~ 5%、石英 4% ~ 5%、方解石 1% ~ 15%、白云石 < 1%、重晶石 1%、有机质 2% ~ 5%、粘土矿物 2% ~ 30%、绿泥石少量、长石微量、金属矿物 10% ~ 15%。岩石具有磷质微晶结构、半胶状结构、自形晶结构、砂屑结构,块状构造。

2.3 白云岩、硅质岩、粉砂岩

本区 Ni、Mo、V 矿体顶板岩石种类主要为上述三种岩石组成,又可细分为矿化炭质泥质云岩(白云石 40% ~ 45%、金属矿物 10 ~ 30%、有机质 10%)、



图 2a - 硅化碳酸岩化磷块岩 (-) (2.5 ×) ; 图 2b - 硅质矿化砂砾屑磷块岩 (-) (2.5 ×) ; 图 2c - 重晶石 - 碳酸岩化 - 砂砾屑磷块岩 (+) (10 ×)

Fig.2 Photos for (a) massive phosphor rock showing silicate and carbonatite, (b) massive grit-clastic phosphor rock showing silicate and (c) massive grit-clastic phosphor rock showing barite and carbonatite

含磷泥质硅质岩(石英 50%、金属矿物 5%、有机质 5%),与同类岩石比较,主要区别在于金属矿物含量和有机质含量高。

3 地球化学特征

3.1 主量元素特征

三个典型钼镍多金属矿床和两个钒矿床中的磷块岩及其他岩石的主量元素成分见表 1。可以看到, SiO₂ 的含量范围为 10.54% ~ 87.10%, 平均为 51.15%, 样品天门山 - 1、天门山 - 3 含量较低, 可能磷块岩中混有少量的粘土矿物、碳酸盐矿物和磷酸盐矿物。烧失量含量范围为 2.16% ~ 23.26%, 平均为 15.74%, 除天门山 - 3、土地垭 - 2 外, 烧失

量较高。(K₂O + Na₂O) 范围为 1.06% ~ 3.85%, 平均为 2.18%, K₂O 含量普遍高于 Na₂O, K₂O/Na₂O 范围为 3.89 ~ 53.33。有机硫含量较高(除土地垭 - 2 外), 范围为 2.20% ~ 13.08%, 平均为 4.12%。Al₂O₃ 含量范围较大, 为 3.37% ~ 10.65%, 平均为 6.30%。Fe/Ti 范围为 6.88 ~ 45.75, MnO/TiO₂ 范围为 0.04 ~ 0.18。

3.2 稀土元素特征

3.2.1 稀土元素总量特征

几个典型钼钒钼多金属矿床的岩石的稀土元素成分及其特征参数见表 2, 标准化图解见图 3。从表 2 可看出, 稀土总量(ΣREE) 含量范围较大, 为 92.70 ~ 737.84 μg/g, 平均为 312.73 μg/g, 低于吴朝东等

表 1 湘西北下寒武统黑色岩系主量元素含量表(%)

Table 1 Major element compositions of Lower Cambrian black shales in Northwestern Hunan(%)

采样位置	NiMo 矿体	NiMo 矿顶板	NiMo 矿顶板	NiMo 矿体	NiMo 矿顶板	NiMo 矿底板	朗溪钒矿体	双溪钒矿体
送样号	青 NiMo 土	大坪 - 2	后坪 3	天门山 - 1	天门山 - 2	天门山 - 3	土地垭 - 2	zk161 - 钒
岩性	硅质磷块岩	矿化 - 硅质磷块岩	矿化 - 磷质云岩	重晶石 - 碳酸盐化 - 砂砾屑磷块岩	重晶石磷块岩	重晶石磷块岩	硅质磷块岩	炭质 - 硅质云岩
SiO ₂	53.78	48.04	57.88	33.36	50.32	10.54	87.10	68.18
TiO ₂	0.47	0.51	0.22	0.24	0.31	0.15	0.26	0.26
Al ₂ O ₃	7.96	10.65	4.95	5.22	9.38	3.37	3.63	5.27
Fe ₂ O ₃	3.12	5.81	2.38	9.59	5.02	1.54	0.06	1.88
FeO	2.00	0.98	1.50	1.39	0.70	0.71	1.73	2.67
MnO	0.03	0.04	0.04	0.04	0.03	0.01	0.01	0.04
MgO	3.11	4.06	4.20	1.98	3.81	0.82	0.58	1.52
CaO	5.44	4.51	5.70	10.45	5.05	45.10	0.08	3.88
Na ₂ O	0.06	0.09	0.05	0.05	0.07	0.10	0.03	0.36
K ₂ O	3.20	3.76	1.83	1.31	2.99	0.96	1.20	1.40
P ₂ O ₅	0.25	0.17	0.26	3.07	0.20	29.00	0.10	0.72
S	3.56	5.35	2.53	13.08	4.73	2.20	0.16	2.33
烧失量	16.60	19.07	19.24	23.26	19.89	7.62	2.16	10.49
总量	99.59	103.03	100.78	103.05	102.50	102.10	97.10	99.00

(2001)的数据(866 ~ 1849 $\mu\text{g/g}$)。LREE 相对富集, HREE 亏损, LREE/HREE 的比值变化范围在 2.01 ~ 6.01。稀土元素经北美页岩标准化后呈弱的帽状形态(图 3), 曲线较为平缓。

3.2.2 Ce 异常

本文所分析样品的 Ce 异常系数 [$\delta\text{Ce} = 2\text{Ce}_\text{N}/(\text{La} + \text{Pr})_\text{N}$]见表 2。从表 2 与图 3 中可见, 所有样品均出现 Ce 负异常, δCe 介于 0.52 ~ 0.85。从图 5b 可看出, 在 δCe 和 ΣREE 之间, 磷块岩具不明显的负相关性。所有磷块岩样品为 LREE 富集型。由图 4 可见, 磷块岩均落在 C2 区域内, 表明这些样品的 Ce 异常为真正的负异常。Shields 等(Shields and Stille, 2001)用 $(\text{Dy}/\text{Sm})_\text{N}$ 替代磷块岩中中稀土

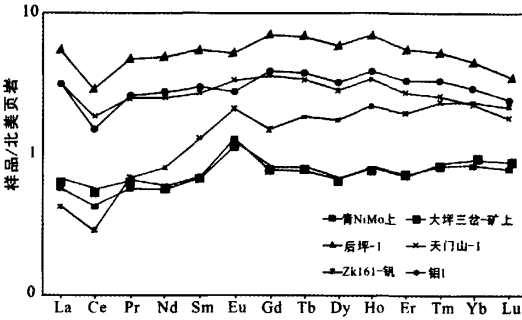


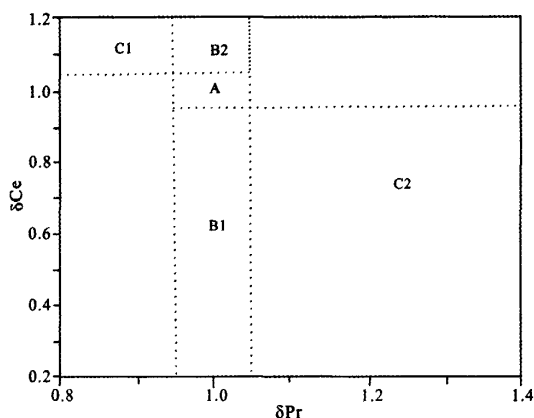
图 3 湘西下寒武统黑色岩系稀土元素标准化图 (Haskin et al., 1968)

Fig. 3 NASC-normalized REE patterns of the lower Cambrian black shales in northwestern Hunan

表 2 湘西下寒武统黑色岩系稀土元素含量表 ($\mu\text{g/g}$)

Table 2 REE compositions of lower Cambrian black shales in northwestern Hunan ($\mu\text{g/g}$)

采样位置	NiMo 矿体	NiMo 矿顶板	NiMo 矿体	NiMo 矿体	钕矿体	NiMo 矿体
送样号	青 NiMo 上	大坪三岔 - 矿上	后坪 - 1	天门山 - 1	zk161 - 钕	钕 1
La	18.40	20.20	172.00	101.00	13.50	100.00
Ce	30.80	39.00	209.00	136.00	20.90	110.00
Pr	4.51	4.93	37.20	19.60	5.40	20.70
Nd	18.50	18.80	162.00	82.60	26.20	90.10
Sm	3.81	3.85	30.80	15.50	7.36	16.90
Eu	1.58	1.41	6.34	4.09	2.60	3.45
Gd	4.04	4.01	36.60	18.60	7.76	20.20
Tb	0.65	0.66	5.78	2.87	1.56	3.22
Dy	3.86	3.77	33.70	16.40	10.20	18.80
Ho	0.82	0.79	7.16	3.48	2.28	4.08
Er	2.39	2.30	18.80	9.19	6.63	11.10
Tm	0.41	0.41	2.64	1.29	1.16	1.66
Yb	2.56	2.68	14.10	6.99	7.16	9.04
Lu	0.37	0.40	1.72	0.87	1.04	1.16
Y	30.2	24.9	362	189	80.9	219
ΣREE	92.70	103.21	737.84	418.48	113.75	410.41
LREE	77.60	88.19	617.34	358.79	75.96	341.15
HREE	15.10	15.02	120.50	59.69	37.79	69.26
LREE/HREE	5.14	5.87	5.12	6.01	2.01	4.93
δEu	1.76	1.57	0.82	1.05	1.51	0.81
δCe	0.74	0.85	0.57	0.66	0.52	0.52
δPr	1.16	1.13	1.21	1.14	1.27	1.24
δY	1.54	1.31	2.11	2.27	1.52	2.26
$(\text{La}/\text{Yb})_\text{N}$	0.70	0.73	1.18	1.40	0.18	1.07
$(\text{La}/\text{Lu})_\text{N}$	0.75	0.76	1.50	1.74	0.19	1.29
$(\text{La}/\text{Nd})_\text{N}$	1.03	1.11	1.09	1.26	0.53	1.14
$(\text{Ce}/\text{Yb})_\text{N}$	0.51	0.62	0.63	0.83	0.12	0.52
$(\text{La}/\text{Sm})_\text{N}$	0.86	0.93	0.99	1.16	0.33	1.05
$(\text{Dy}/\text{Sm})_\text{N}$	1.00	0.96	1.08	1.04	1.36	1.09
$(\text{Gd}/\text{Yb})_\text{N}$	0.94	0.89	1.55	1.59	0.65	1.33



图中 A - 无异常区域; B1 - 正 La 异常导致视负 Ce 异常区域; B2 - 负 La 异常导致视正 Ce 异常区域; C1 - 真正正 Ce 异常区域; C2 - 真正负 Ce 异常区域

图 4 湘西北下寒武统黑色岩系 δCe - δPr 图

Fig. 4 δCe vs. δPr plot of lower Cambrian black shales in northwestern Hunan (Bau and Dulski, 1996)

(MREE)富集效应将会导致 $(\text{Dy}/\text{Sm})_{\text{N}} < 1$ 。表 2 和图 5g 中的磷块岩, $(\text{Dy}/\text{Sm})_{\text{N}} > 1$ (除大坪外), δCe 和 $(\text{Dy}/\text{Sm})_{\text{N}}$ 具有不明显负异常, 表明该磷块岩中 δCe 的计算没有受到 MREE 富集效应的明显影响。

Ilyin (1998a) 的研究表明: 磷块岩可形成于陆缘海和陆表海两种沉积盆地中, 前者多呈明显的 Ce 负异常, 且 Ce 异常程度与海水深度呈正比, 而后者多呈 Ce 正异常或无异常。Murry 等 (1990) 在研究美国西海岸加利福尼亚黑色岩系后认为洋中脊、大洋盆地、大陆边缘环境中 δCe 变化范围分别为 0.30、0.55、0.79 ~ 1.54, 湘西北下寒武统磷块岩 δCe 变化范围为 0.52 ~ 0.85, 平均值为 0.66, 因此表明湘西北下寒武统磷块岩是在陆缘海环境下形成的, 这与吴朝东等 (2001) 等观点一致。但是否在陆缘浅海环境下形成还有待进一步研究工作。

3.2.3 Eu 异常

本文所分析磷块岩样品的 Eu 异常系数 $[\delta\text{Eu} = 2\text{Eu}_{\text{N}} / (\text{Sm} + \text{Gd})_{\text{N}}]$ 见表 2, 可见多数样品具明显的 Eu 正异常, 个别出现不明显的 Eu 正异常, δEu 介于 0.81 ~ 1.76。同时, δEu 与 ΣREE 具负相关性 (图 5c)。

与湘黔其他磷块岩中普遍出现的 Eu 负异常 (吴朝东和陈其英, 1999) 完全不同, 与新华大型磷块岩类似 (王敏等, 2004), 本区磷块岩的 REE 组成可能没有受到后期成岩作用的影响, 成岩过程将导致磷块岩 Ce 的富集和 Eu 的亏损。图 5a 所示的

δCe 和 δEu 弱的相关性也证实了这点。Ba 的高含量可能会干扰 Eu 的测定, 导致地质样品中 Eu 的正异常 (Shields and Stille, 2001)。但图 5d 可见, 本次分析中 δEu 与 Ba 含量之间无相关性, 说明 Ba 的高含量并未对 δEu 的计算产生影响。

3.2.4 重稀土 (HREE) 特征

绝大多数下寒武统的磷块岩具有重稀土亏损的特征 (Shields and Stille, 2001; Ilyin, 1998b), 湘西北下寒武统黑色岩系磷块岩也是如此。从表 2 和图 3 中可见: 本区磷块岩均出现较明显的 HREE 亏损。关于下寒武统磷块岩 HREE 亏损的原因前人已经给出一些解释 (Ilyin, 1998b; MaArthur and Walsh, 1984)。本文利用 Shields 等 (Shields and Stille, 2001) 给出的计算方法分析本区 HREE 亏损原因。图 5e、5f 中可见: 本区磷块岩的 $(\text{La}/\text{Nd})_{\text{N}}$ 值多数 > 1.0 , 而 $\delta Y [\delta Y = 2Y_{\text{N}} / (\text{Dy} + \text{Ho})_{\text{N}}]$ 大多数 > 1.5 , 表明其原始沉积物沉积后, 导致 HREE 亏损的主要因素是后期次生成矿作用影响; $(\text{La}/\text{Nd})_{\text{N}}$ 和 δY 值相对较高, 表明其受到后期成矿作用的影响相对较大; δY 和 δCe 之间不存在相关性, 再次表明成岩作用基本没有改变其稀土元素组成; $(\text{La}/\text{Nd})_{\text{N}}$ 和 δY 值呈现正相关关系, 说明 La 和 Y 在磷块岩成岩成矿过程中的地球化学特性较为相似。

3.2.5 磷的来源分析

在 $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{N}}$ -REE 图 (图 6) 上, 湘西北下寒武统磷块岩主要落在拉斑玄武岩区域。表明这些磷块岩中的磷可能主要来自陆缘海的拉斑玄武质陆壳。

3.3 微量元素特征

本次工作共对磷块岩进行 23 个微量元素测试, 测试结果见表 3。

元素 Ni、Mo、Ba、V 含量较高, 其中 Ni 含量变化范围较大, 其范围为 9.1 ~ 17800 $\mu\text{g}/\text{g}$, 平均为 2367.3 $\mu\text{g}/\text{g}$, 为陆壳丰度 (Taylor and McLennan, 1985) 的 22.5 倍; Mo 含量变化范围为 14.7 ~ 3460 $\mu\text{g}/\text{g}$, 平均为 1005.5 $\mu\text{g}/\text{g}$, 为陆壳丰度的 1005.5 倍; Ba 含量范围为 1350 ~ 13400 $\mu\text{g}/\text{g}$, 平均为 5666 $\mu\text{g}/\text{g}$, 为陆壳丰度的 25.2 倍; V 含量范围为 722 ~ 7960 $\mu\text{g}/\text{g}$, 平均为 2030 $\mu\text{g}/\text{g}$, 为陆壳丰度的 8.1 倍。李有禹 (1997) 认为本区 Ni、Mo 均以独立矿物形式存在。本次测试结果认为 Ni、Mo 的独立矿物为辉钼矿 (MoS)、针镍矿 (NiS)、硫铁镍矿 (Ni, Fe) S_2 、辉砷镍矿 (NiASS), 经镜下和探针反复确认认为, Ni 主要以独立矿物形式存在, Mo 除辉钼矿外, 可能还有其他存在形式。

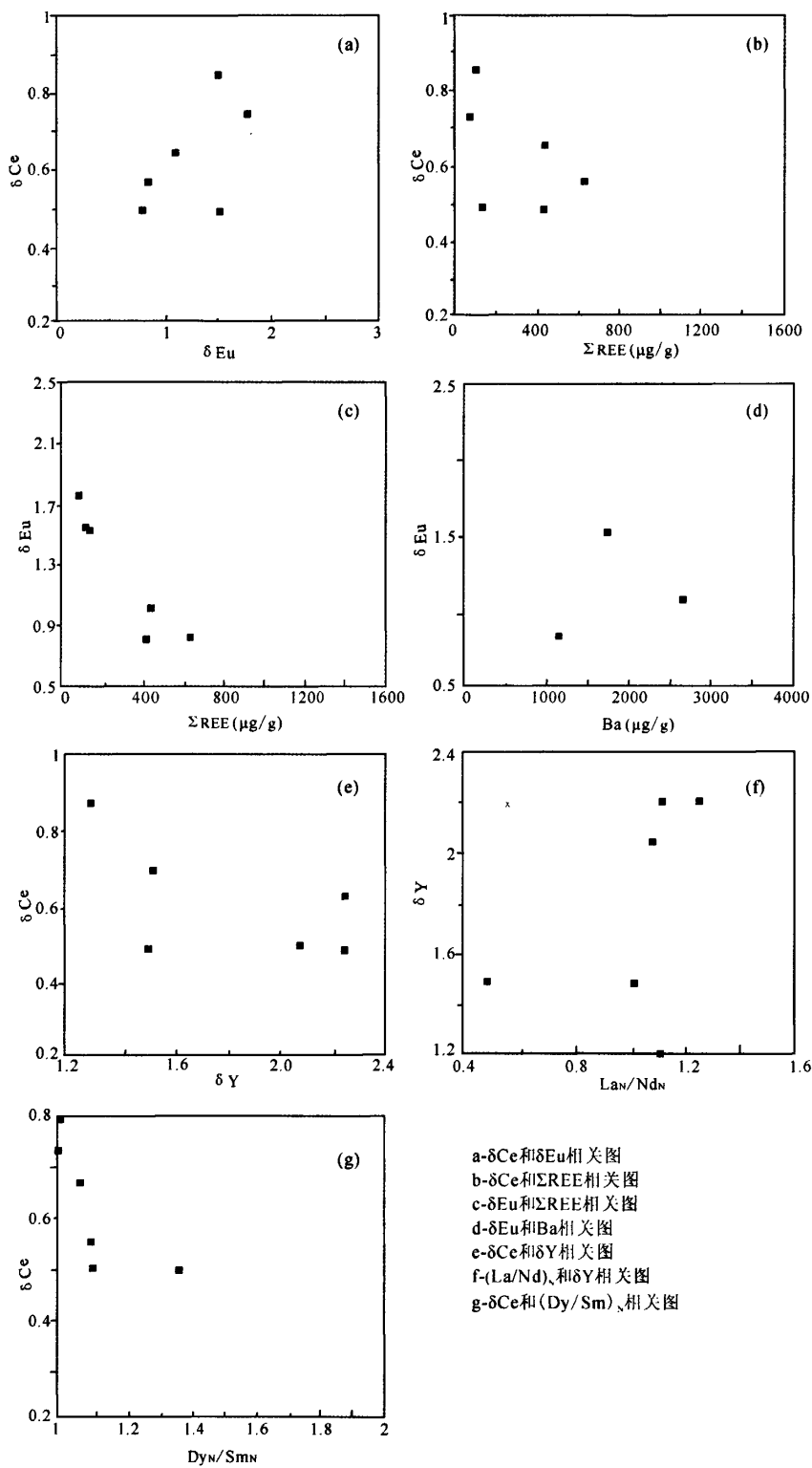


图 5 湘西北下寒武统黑色岩系稀土元素各种参数相关图

Fig.5 Correlograms of various REE parameters of lower Cambrian black shales in northwestern Hunan

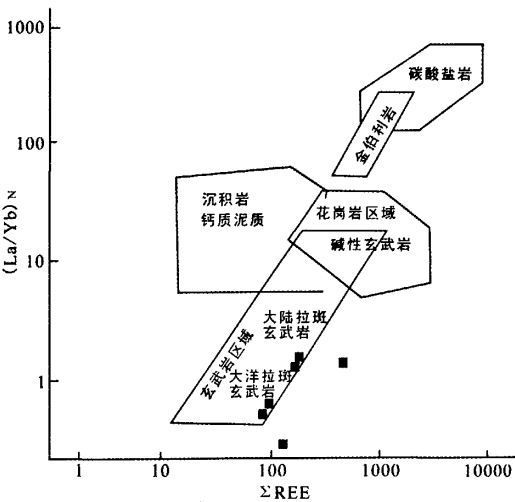


图 6 湘西北下寒武统黑色岩系 $(La/Yb)_N$ - ΣREE 图解 (据李胜荣等, 1995)

Fig.6 Diagram of $(La/Yb)_N$ - ΣREE of lower Cambrian black shales in northwestern Hunan (after Li et al. , 1995)

亲铜元素 (Cu、Pb、Zn、Sn、Sb、Au、Ag) 含量较高,呈一定程度的富集,分别为陆壳丰度的1.8倍、34.5倍、5.7倍、1.3倍、3638.2倍、13.1倍、51.7倍;铁族元素 (Cr、Co) 含量较低,分别为陆壳丰度的 0.9 倍、0.4 倍;钨族元素 (W) 含量较高,为陆壳丰度的 24.5 倍;放射性元素 U 含量较高,为陆壳丰度的 2288.8 倍。

本区分散元素 (Cd、Ga、Ge、In、Se、Te) 含量见表 3,其中 Cd 含量较高,含量范围为 0.16 ~ 14.9 $\mu g/g$,平均为陆壳丰度的 39.5 倍;Ga 含量较低,含量范围为 7.2 ~ 35.4 $\mu g/g$,平均为陆壳丰度的 0.9 倍;Ge 含量较低,含量范围为 0.95 ~ 1.7 $\mu g/g$,平均为陆壳丰度的 0.8 倍;In 含量较高,含量范围为 0.35 ~ 0.7 $\mu g/g$,平均为陆壳丰度的 6.8 倍;Se 含量较高,含量范围为 7.76 ~ 134 $\mu g/g$,平均为陆壳丰度的 162.1 倍;Te 含量较高,含量范围为 0.01 ~ 0.07 $\mu g/g$,平均为陆壳丰度的 7.8 倍。Ga/In 比值范围为 17.5 ~ 88.5,平均为 31.5。

表 3 湘西北下寒武统黑色岩系微量元素含量表 ($\mu g/g$)
Table 3 Trace element compositions of Lower Cambrian black shales in Northwestern Hunan($\mu g/g$)

采样位置	NiMo 矿体	NiMo 矿顶板	NiMo 矿顶板	NiMo 矿体	NiMo 矿顶板	NiMo 矿底板	朗溪钒矿体	双溪钒矿体
送样号	青 NiMo 上	大坪-2	后坪 3	天门山-1	天门山-2	天门山-3	土地垌-2	zk161-钒
Cu	69.6	125	67.4	494	122	140	96.4	158
Pb	21.8	26.9	15.6	34.7	26.5	14.6	47.8	32.9
Zn	364	321	357	1520	261	341	12.2	694
Cr	84.2	86.1	70.5	141	76	854	351	245
Ni	579	176	337	17800	324	682	9.1	123
Co	9.51	26.8	10.4	51.6	24.8	7.7	<1	7.02
Cd	7.87	3.74	3.23	14.9	4.81	1.62	0.16	4.7
W	10.5	1.06	0.96	62.8	9.6	10.8	1.14	0.96
Mo	2000	203	330	34600	—	—	14.7	25.2
Sb	20.2	8.99	10.3	369	18.1	23.6	29.4	15.2
Bi	0.22	0.52	0.24	1.14	0.43	0.16	0.42	0.29
Sr	247	106	172	471	118	812	10.7	280
Ba	10400	1790	1100	2860	1350	8200	6230	13400
V	842	722	1610	1620	879	1030	7960	1580
Ga	13.4	18.6	9.12	10.5	15	7.2	35.4	8.75
Sn	3.8	4	<0.3	1	0.6	3	0.5	0.8
Ge	1.7	1.3	1	1.7	1.3	0.95	1	1.2
In	0.5	0.7	0.46	0.6	0.5	0.35	0.4	0.4
Se	12.4	7.76	12.4	134	8.27	13	10.2	9.45
Te	<0.01	0.02	0.07	<0.01	<0.01	<0.01	0.031	0.026
Au	0.00154	0.00612	0.00211	0.00126	0.00478	0.00206	0.0022	0.00405
Ag	4.57	2.12	1.09	7.97	1.34	0.88	8.63	6.48
U	59.4	95.1	91.4	370	99.5	1010	43.6	62

4 同位素地球化学特征

本次工作针对 9 个样品进行了硫和铅同位素分析,各参数见表 4。

4.1 硫同位素

分析数据表明,铅矿石中 $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ 为 $-0.07\text{‰} \sim +15.19\text{‰}$,平均值为 7.80‰ ;围岩中 $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ 为 $+24.93\text{‰} \sim +29.63\text{‰}$ 。围岩的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ 值高于矿石中的 $\delta^{34}\text{S}$ 值,与古生代正常海水的 $\delta^{34}\text{S}$ 值 ($+20\text{‰} \sim +30\text{‰}$) 接近。

4.2 铅同位素

铅同位素的分布范围为 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ $25.572 \pm 0.009 \sim 214.44 \pm 0.061$; $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 15.996 ± 0.007

$\sim 26.760 \pm 0.007$; $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ $37.738 \pm 0.006 \sim 38.928 \pm 0.020$,数据比较分散,分布范围不稳定,不具有单阶段正常铅的组成特点(吴朝东,2000)。

φ 值为 $0.286 \sim 0.295$,Th/U 为 $0.07 \sim 0.90$,参数分布比较集中、稳定,说明各矿床、岩石源区铀、钍分布比较均匀(Chen and Coveney, 1989; Coveney and Chen, 1991; Coveney et al., 1992)。热水成矿作用特征明显。

据模式年龄参数计算结果表明,模式年龄大致可以分为两组,多数在 -1232264Ma ;第二组为 $-6505 \sim -18480\text{Ma}$,不能提供年代信息,这是因为受到铀矿化的影响,U/Pb 比值增高,铅同位素为多阶段增长的异常铅。

表 4 湘西北下寒武统黑色岩系硫铅同位素含量表
Table4 S-Pb isotopes of Lower Cambrian black shales of Northwestern Hunan

原送样号	样品名称	$\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ (‰)	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	φ 值	μ 值	Th/U	表面年龄 (Ma)
铅 1	铅矿石	0.38	37.428 ± 0.015	16.791 ± 0.008	37.985 ± 0.022	0.286	14.14	0.46	-1232264
天门山-1	铅矿石	5.35	74.644 ± 0.035	19.306 ± 0.009	38.928 ± 0.020	0.286	33.44	0.21	-1232264
天门山-3	磷块岩	14.45	214.44 ± 0.061	26.760 ± 0.007	38.228 ± 0.012	0.286	103.18	0.07	-1232264
32K2-1	钙质粉砂岩	29.63	25.572 ± 0.009	15.996 ± 0.007	37.912 ± 0.025	0.351	10.02	1.54	-6506
ZK161-钒	炭质白云岩	24.93	26.597 ± 0.007	16.096 ± 0.003	38.089 ± 0.010	0.295	8.81	0.87	-18480
青标辉钼	铅矿石	10.30	28.992 ± 0.004	16.249 ± 0.003	37.738 ± 0.006	0.295	10.50	0.90	-18192
大坪三岔-矿 Mo	铅矿石	-0.07	65.815 ± 0.011	18.630 ± 0.005	38.017 ± 0.009	0.286	28.42	0.23	-1232264
大坪-3	铅矿石	15.19	139.36 ± 0.012	22.650 ± 0.004	38.464 ± 0.019	0.286	68.80	0.10	-1232264
后坪-1	铅矿石	1.10	63.342 ± 0.007	18.420 ± 0.004	38.190 ± 0.003	0.286	27.23	0.25	-1232264

5 结 论

通过对本区下寒武统黑色岩系岩石的主量元素、稀土元素、微量元素、硫铅同位素的分析研究,便得出以下结论:

(1) 主量元素 SiO_2 的含量范围为 $10.54\% \sim 87.10\%$,平均为 51.15% ,烧矢量较高,范围为 $2.16\% \sim 23.26\%$ 。稀土总量(ΣREE)含量范围较大,为 $92.70 \sim 737.84\mu\text{g/g}$,平均为 $312.73\mu\text{g/g}$,LREE 相对富集,HREE 亏损。Ce 呈弱至中等负异常,Eu 大部分呈弱正异常。稀土元素经北美页岩标准化后呈弱的帽状形态,曲线较为平缓。微量元素具有高 Ni、Mo、Ba、V 含量,成矿元素 Ni 与 Mo、Cu、Pb、Zn、Sb、Ag 相关性良好,与分散元素 Cd、Ge、In、Se 相关性良好。

(2) 本区成矿元素 Ni、Mo 和 V 成矿时代相同,但成矿作用和成矿环境不同,含钒黑色岩系中,Pb、Zn、

Ag、Cr、Te 相对较高,含 Ni、Mo 黑色岩系中其它微量元素包括 Ge、Se 等分散元素含量相对较高。成矿作用以热水作用为主,成矿环境不局限于浅海环境。

(3) 稳定同位素测试结果表明:黑色岩系硫同位素特征经对比与古生代海水作用有关。铅同位素含量较高 Th/u 比值小于 1, φ 值为 $0.286 \sim 0.295$,参数分布比较集中、稳定,反应了本区 Ni、Mo 金属矿床成矿的特定环境。

(4) 湘西北下寒武统黑色岩系由磷块岩、硅质岩、砂页岩、碳酸岩组成,主要含矿(Ni、Mo、V)岩石为磷块岩、碳酸岩,而不是炭质页岩。这套岩系被认为是在靠近大陆边缘浅海环境下形成的,但是否属于浅海环境有待进一步的研究工作。

致谢:审稿专家做了仔细、认真的评阅,指出了稿件中存在的关键性错误,提出了具体的修改建议,第一作者在此致以真诚的感谢!

参考文献 (References):

- 范德廉, 张涛, 叶杰. 2004. 中国的黑色岩系及其有关矿床. 北京: 地质出版社, 3-420.
- 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, 26(3): 89-96.
- 潘家永, 马东升, 夏菲, 陈少华, 曹双林, 郭国林, 谢贵珍. 2005. 湘西下寒武统镍钼多金属富集层镍与钼的赋存状态. 矿物学报, 25(3): 283-287.
- 王道经, 黄怀勇. 1999. 天门山震旦系-寒武系界线事件沉积序列的初步观察与对比分析. 大地构造与成矿学, 23(1): 95-100.
- 王敏, 孙晓明, 马名扬. 2004. 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. 中国稀土学报, 23(4): 270.
- 吴朝东. 2000. 湘西震旦-寒武纪交替时期占海洋环境的恢复. 地学前缘, 7(增刊): 45-57.
- 吴朝东, 申延平, 侯泉林. 2001. 湘西黑色岩系钼族元素地球化学特征及富集因素. 自然科学进展, 11(5): 507-513.
- 吴朝东, 陈其英. 1999. 湘西磷块岩的地球化学特征及成因. 地质科学, 34(2): 213-222.
- 朱笑青, 王中刚, 陈南生. 1996. 镍钼在黑色岩系中富集成因的实验研究. 大地构造与成矿学, 20(4): 368-374.
- Chen N S and Coveney R M Jr. 1989. Ores in metals-rich shales of Southern China. *US Geological Survey, Circular*, 1037: 7-8.
- Coveney R M Jr and Chen N S. 1991. Ni-Mo-PGE-Au rich ores in Chinese black shales and speculations on possible analogues in the United States. *Mineralium Deposita*, 26: 83-88.
- Coveney R M Jr, Murowchick J B, Grauch R I et al. 1992. Gold and platinum in shales with evidence against extraterrestrial sources of metals. *Chemical Geology*, 99: 104-114.
- Ilyin A V. 1998a. Rare-earth geochemistry of 'old' phosphorites and probability of syngenetic precipitation and accumulation of phosphate. *Chem Geol*, 144: 243-256.
- Ilyin A V. 1998b. Rare-earth element geochemistry of the Mesozoic phosphorites of phosphogenesis. *Geochem Int*, 36: 489-495.
- MaArthur J M and Walsh J N. 1984. Rare earth geochemistry of phosphorites. *Chem Geol*, 47: 191-220.
- Murry R W, Brink M R B and Gerlach D C. 1990. Rare elements as indicators of different marine depositional environments in chert and shale. *Geology*, 18(3): 268-271.
- Shields C and Stille P. 2001. Diagenetic constraints on the use of cerium anomalies as palaeoseawater redox proxies: An isotopic and REE study of Cambrian phosphorites. *Chem Geol*, 175: 29-48.
- Taylor S R and McLennan S M. 1985. The continental crust: Its composition and evolution. Oxford: Blackwell Scientific Press, 1-312.

Geochemical Characteristics of Lower Cambrian Black Rock Series in Northwestern Hunan, China

YOU Xianjun^{1,2}, DAI Tegen¹, XI Chaozhuang¹, WANG Mingyan^{3,4} and ZOU Yanhong¹

(1. School of Geosciences and Environmental Engineering, Central South University, Changsha 410083, Hunan, China; 2. Hunan Nonferrous Metals Geo-Exploration Bureau, Changsha 410015, Hunan, China; 3. Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China; 4. Department of Mineral Resources, Hunan Non-Ferrous Metals Holding Group Co., Ltd, Changsha 410015, Hunan, China)

Abstract: The study showed that the content of major elements SiO_2 ranges from 10.54% to 87.10%, and the average is 51.15%. The total amounts of REE content has a large range, from 92.70 $\mu\text{g/g}$ to 737.84 $\mu\text{g/g}$, average at 312.73 $\mu\text{g/g}$, LREE enrichment and HREE depletion, slightly to medially negative Ce anomaly. Most samples have weak positive Eu anomaly. The shale-normalized distribution patterns are hat-like type, and the curves is gentle inclined. The trace elements of Ni, Mo, Ba, V have high contents. The ore-bearing rock is phosphorite not carbonaceous shale. The result indicates that the Lower Cambrian black rock series in Northwestern Hunan were deposited in an epeiric sea environment.

Keywords: rare earth elements; trace element; black rock series; northwestern Hunan

作者：[游先军](#)，[戴塔根](#)，[息朝庄](#)，[王明艳](#)，[邹艳红](#)，[YOU Xianjun](#)，[DAI Tagen](#)，[XI Chaozhuang](#)，[WANG Mingyan](#)，[ZOU Yanhong](#)

作者单位：[游先军](#), [YOU Xianjun](#)(中南大学地学与环境工程学院, 湖南, 长沙, 410083; 湖南有色地质勘查局, 湖南, 长沙, 410015)，[戴塔根](#), [息朝庄](#), [邹艳红](#), [DAI Tagen](#), [XI Chaozhuang](#), [ZOU Yanhong](#)(中南大学地学与环境工程学院, 湖南, 长沙, 410083)，[王明艳](#), [WANG Mingyan](#)(中国地质科学院矿产资源研究所, 北京, 100037; 湖南有色金属控股集团矿产资源部, 湖南, 长沙, 410015)

刊名：[大地构造与成矿学](#) [ISTIC](#) [PKU](#)

英文刊名：[GEOTECTONICA ET METALLOGENIA](#)

年，卷(期)：2009, 33(2)

被引用次数：3次

参考文献(18条)

1. [潘家永](#); [马东升](#); [夏菲](#); [陈少华](#) [曹双林](#) [郭国林](#) [谢贵珍](#) [湘西北下寒武统铍钼多金属富集层铈与钼的赋存状态](#)[期刊论文]-[矿物学报](#) 2005(03)
2. [李有禹](#) [湘西北铍钼多金属喷气沉积矿床的地球化学特征](#)[期刊论文]-[地球化学](#) 1997(03)
3. [范德廉](#); [张涛](#); [叶杰](#) [中国的黑色岩系及其有关矿床](#) 2004
4. [朱笑青](#); [王中刚](#); [陈南生](#) [铍钼在黑色岩系中富集成因的实验研究](#)[期刊论文]-[大地构造与成矿学](#) 1996(04)
5. [Taylor S R](#); [McLennan S M](#) [The continental crust: Its composition and evolution](#) 1985
6. [Shields G](#); [Stille P](#) [Diagenetic constraints on the use of cerium anomalies as palaeoseawater redox proxies: An isotopic and REE study of Cambrian phosphorites](#)[外文期刊] 2001(1-2)
7. [Murry R W](#); [Brink M R B](#); [Gerlach D C](#) [Rare elements as indicators of different marine depositional environments in chert and shale](#) 1990(03)
8. [MaArthur J M](#); [Walsh J N](#) [Rare earth geochemistry of phosphorites](#) 1984
9. [Ilyin A V](#) [Rare-earth element geochemistry of the Mesozoic phosphorites of phosphogenesis](#) 1998
10. [Ilyin A V](#) [Rare-earth geochemistry of 'old' phosphorites and probability of syngenetic precipitation and accumulation of phosphate](#) 1998
11. [Coveney R M Jr](#); [Murowchick J B](#); [Grauch R I](#) [Gold and platinum in shales with evidence against extraterrestrial sources of metals](#) 1992
12. [Coveney R M Jr](#); [Chen N S](#) [Ni-Mo-PGE-Au rich ores in Chinese black shales and speculations on possible analogues in the United States](#) 1991
13. [Chen N S](#); [Coveney R M Jr](#) [Ores in metals-rich shales of Southern China](#)[[U S Geological Survey, Circular, 1037](#)] 1989
14. [吴朝东](#); [陈其英](#) [湘西磷块岩的地球化学特征及成因](#) 1999(02)
15. [吴朝东](#); [申延平](#); [侯泉林](#) [湘西黑色岩系铂族元素地球化学特征及富集因素](#)[期刊论文]-[自然科学进展](#) 2001(05)
16. [吴朝东](#) [湘西震旦-寒武纪交替时期古海洋环境的恢复](#)[期刊论文]-[地学前缘](#) 2000(zk)
17. [王敏](#); [孙晓明](#); [马名扬](#) [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](#)[期刊论文]-[中国稀土学报](#) 2004(04)
18. [王道经](#); [黄怀勇](#) [天门山震旦系-寒武系界线事件沉积序列的初步观察与对比分析](#)[期刊论文]-[大地构造与成矿学](#) 1999(01)

引证文献(4条)

1. [欧阳黎明](#), [戴塔根](#), [宫江华](#) [湘西古丈烂泥田锰矿床地质特征及成因探讨](#)[期刊论文]-[南方金属](#) 2011(1)
2. [王明艳](#), [王安建](#), [邓圣富](#), [刘伟](#), [张德贤](#) [澳大利亚布朗斯\(Browns\)Co-Cu-Ni多金属矿床地球化学特征及与中国南方黑色岩系金属矿床对比](#)[期刊论文]-[大地构造与成矿学](#) 2011(1)
3. [欧阳黎明](#), [戴塔根](#), [游先军](#) [湘西北黑色岩系中钒镍钼矿床地球化学特征研究](#)[期刊论文]-[甘肃冶金](#) 2010(6)
4. [欧阳黎明](#), [戴塔根](#), [宫江华](#) [湘西古丈烂泥田锰矿床地质特征及成因探讨](#)[期刊论文]-[南方金属](#) 2011(1)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_ddgzyckx200902015.aspx