

文章编号:1005-6157(2009)01-021-6

# 安徽石台地区下寒武统黑色岩系微量元素地球化学特征

徐晓春,熊亚平,谢巧勤,王文俊,房海波,赵丽丽

(合肥工业大学资源与环境工程学院,安徽合肥 230009)

**摘要:**黑色岩系成因复杂,且与多金属元素成矿密切相关。对安徽石台地区下寒武统黑色岩系微量元素地球化学研究表明,其富集Ag、V、U、Mo、As、Sb等多种金属元素。且在这套黑色岩系地层剖面中,其中部碳质页岩的金属元素富集程度比其它岩性的富集程度明显偏高。微量元素组成及相关元素比值显示这套黑色岩系形成于海相热水沉积作用,代表了一种非正常海水沉积。沉积环境由早期缺氧的还原环境逐渐向后期的半还原-氧化环境演化,反映早寒武世安徽下扬子海由海侵向海退的逐渐过渡。

**关键词:**黑色岩系;下寒武统;微量元素;地球化学;古沉积环境;安徽石台

**中图分类号:**P588.13

**文献标志码:**A

## 1 引言

黑色岩系是一套以富含有机质为特征的海相细粒沉积岩的总称,包括各种暗色页岩、硅质岩、粉砂岩和少量碳酸盐岩<sup>[1]</sup>。中国南方下寒武统黑色岩系素有“多金属富集层”之称,富含V、U、P、REE、Ni、Mo、PGE等元素。黑色岩系成因复杂,目前主要有以下几种观点:(1)热卤水、火山物质和地外物质模式<sup>[2-3]</sup>;(2)海底热泉或其它陆源等未定型模式<sup>[4]</sup>;(3)正常海水沉积作用和有机质富集作用模式<sup>[5-6]</sup>;(4)海相热水成因的多阶段模式<sup>①</sup>。本文旨在通过微量元素地球化学研究来探讨安徽石台地区下寒武统黑色岩系金属富集状况,并探讨黑色岩系的成因和沉积古环境。

## 2 地质概况

在安徽地区,早寒武世基本古地理格局为两盆夹一台,即滁河盆地和江南盆地夹巢湖台地,在台地与盆地之间形成过渡性的斜坡。石台地区正位于斜坡位置。早寒武世梅树村期海平面相对上升,安徽下扬子海侵扩大,至早寒武世筇竹寺期海侵达最高位置,往后早寒武世浪沧铺期海平面相对回落,下扬子海出现广泛的海退。研究区下寒武统荷塘组及黄柏岭组为此时期的产物。

本文实测了安徽石台地区下寒武统黑色岩系3个代表性地层剖面,分别为鲤鱼坦荷塘组剖面、福庵一考坑荷塘组剖面 and 皂角树一黄柏坑黄柏岭组剖面。3个剖面序列完整,露头良好,下伏地层均为上震旦统

皮园村组硅质岩,上覆地层都为下寒武统大陈岭组纹层状灰岩/白云岩,整合接触。鲤鱼坦荷塘组剖面岩性由下而上依次为硅质岩/硅质页岩、含硅碳质页岩、碳质页岩、含碳质页岩、钙质泥岩、页岩,总厚度为356.8m;福庵荷塘组剖面岩性由下而上依次为硅质岩、硅质页岩、碳质页岩、页岩,总厚度为313.4m;皂角树一黄柏坑黄柏岭组剖面岩性由下而上依次为硅质岩/硅质页岩、含硅质碳质页岩、碳质页岩、碳质泥岩夹硅质泥岩和含碳泥状灰岩、钙质泥岩,总厚度为641.15m。区内荷塘组与黄柏岭组地层的区别主要表现在厚度和上部岩性上,黄柏岭组地层厚度远大于荷塘组,且在剖面上黄柏岭组上部钙质、泥质成份比荷塘组上部高。剖面沉积岩性的变化也反映早寒武世时期该区从海侵向海退的过渡。

## 3 样品采集与测试

本文样品采样具体位置见图1,样品在国土资源部合肥矿产资源监督检测中心采用ICP-MS方法测试的,分析精度优于5%,分析结果见表1。

## 4 黑色岩系微量元素地球化学特征

### 4.1 黑色岩系含矿性

表1和图2列出了研究区鲤鱼坦、福庵和皂角树3个剖面共17个样品的Ag、Cr、Cu、Ni、Zn、Pb、V、U、Mo、As、Au、Sb 12个元素分析结果,结果显示,除Au外,荷塘组及黄柏岭组中部碳质页岩(样号为2、9和15)中相当于粘土岩有明显的富集,为所谓的“多金属富集

收稿日期:2008-09-11

作者简介:徐晓春(1961-),男,安徽潜山人,博士,教授,博导,主要从事矿床学、矿床地球化学的教学和研究。

①李胜利等:下寒武统黑色岩系金银铂元素地球化学研究,中国科学院地球化学研究所博士后论文,1994,1-118

表1 安徽石台地区下寒武统黑色岩系微量元素分析结果 (Au为 $w_B/10^{-9}$ ,其余为 $w_B/10^{-6}$ )  
Table1 The analytical results of trace elements of black rock series of the lower Cambrian in Shitai of Anhui province

剖面	样号	元素丰度及相关元素比值																		
		Cr	Zn	Pb	Ag	Cu	Ni	V	Co	Th	U	Sb	Mo	As	Au	U/Th	V/(V+Ni)	Ni/Co	$\delta U^{①}$	V/Cr
鲤鱼坦荷塘组	7	90.4	238.3	48.3	0.12	10.2	158.3	338.3	7.62	9.38	11.00	3.25	73.2	37.3	3.3	1.17	0.68	20.77	1.56	3.74
	6	91.3	60.6	65.8	0.37	14.9	53.8	357.9	3.60	7.40	8.85	2.62	56.7	22.3	3.0	1.20	0.87	14.94	1.56	3.92
	5	92.7	11.5	25.6	0.10	19.3	8.8	272.7	1.25	14.90	20.37	2.50	52.0	15.1	4.2	1.37	0.97	7.04	1.61	2.94
	4	72.3	15.2	22.8	1.32	66.2	61.7	1529.0	2.24	5.10	13.86	3.39	260.1	22.5	2.3	2.72	0.96	27.54	1.78	21.15
	3	83.7	170.1	26.8	0.75	22.0	31.9	971.2	1.30	2.80	21.17	16.35	229.5	65.2	1.9	7.56	0.97	24.54	1.92	11.60
	2	208.4	42.7	26.4	3.72	53.4	86.6	829.1	5.62	5.41	16.13	6.22	66.1	38.2	0.3	2.98	0.91	15.41	1.80	3.98
福庵—考坑荷塘组	1	26.0	81.5	27.6	0.96	27.0	13.7	253.1	1.64	1.29	5.85	2.86	26.0	20.0	0.9	4.53	0.95	8.35	1.86	9.73
	13	98.0	103.6	23.7	0.25	348.3	50.3	250.9	12.15	11.30	6.94	2.18	16.5	25.5	1.0	0.61	0.83	4.14	1.30	2.56
	12	92.2	87.3	14.3	0.06	29.4	40.6	132.0	16.46	19.69	4.33	0.66	3.1	15.1	0.7	0.22	0.76	2.47	0.79	1.43
	11	65.9	12.1	37.0	0.06	6.1	7.0	154.0	1.15	10.74	4.54	0.76	31.9	2.9	4.9	0.42	0.96	6.09	1.12	2.34
	10	96.4	26.2	20.1	0.30	62.5	86.4	332.6	11.33	8.72	17.74	1.33	36.6	13.5	1.7	2.03	0.79	7.63	1.72	3.45
	9	478.3	9.7	35.7	5.12	162.1	9.2	5935.9	1.02	5.61	13.05	13.27	283.7	25.9	0.3	2.33	0.99	9.02	1.75	12.41
皂角树—黄柏坑黄柏岭组	8	21.4	16.5	33.6	0.91	30.1	19.9	543.4	1.04	2.11	16.71	7.06	52.0	18.2	2.5	7.92	0.96	19.13	1.92	25.39
	17	104.8	65.1	20.4	0.50	23.9	8.8	79.1	2.95	13.94	3.23	6.13	9.6	25.7	0.8	0.23	0.90	2.98	0.82	0.75
	16	197.7	40.5	11.2	3.10	110.9	133.4	815.8	14.92	4.86	14.51	11.21	34.3	60.6	1.9	2.99	0.86	8.94	1.80	4.13
	15	988.1	4103.8	33.8	12.36	203.0	314.2	7228.4	16.31	4.39	72.56	50.00	319.0	123.0	0.3	16.53	0.96	19.26	1.96	7.32
粘土岩元素丰度 <sup>②</sup>	14	375.0	215.4	7.9	2.04	140.9	22.4	824.6	1.91	2.16	3.71	10.37	13.6	13.8	1.4	1.72	0.97	11.73	1.67	2.20
		100	57	20	0.10	57	68	130	20	11	3	2	2	7	1					

①  $dU = \frac{U}{\frac{1}{2}(U + \frac{Th}{3})}$  (Wignall, 1994) ② 粘土岩中各种微量元素丰度引用维诺格拉多夫(1962)。

层”。特别是Ag、Cr、Ni、V、U、Mo、As、Sb元素在“多金属富集层”中比其它层位样品更为富集,对找矿有一

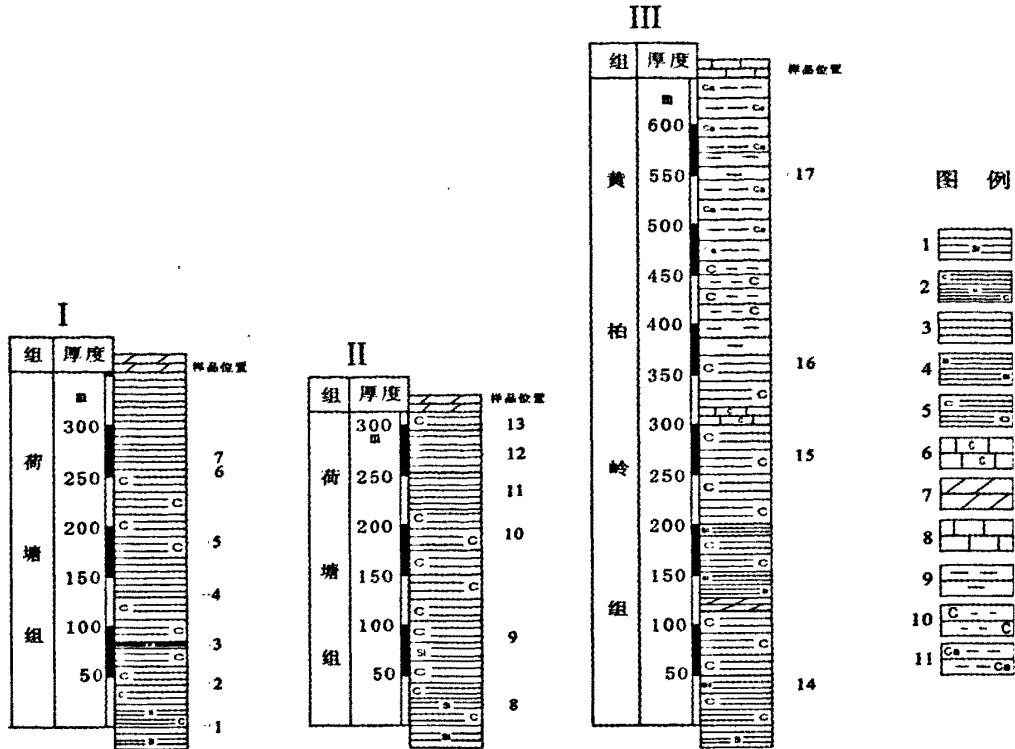


图1 石台地区下寒武统黑色岩系柱状图和采样位置

Fig.1 Column chart and sampling locations of the lower Cambrian series of black rock sequence in the Shitai area  
I 鲤鱼坦荷塘组剖面; II 福庵-考坑荷塘组剖面; III 皂角树-黄柏坑黄柏岭组剖面; 1 硅质岩; 2 含碳硅质岩; 3 页岩; 4 硅质页岩; 5 碳质页岩; 6 灰岩夹碳质页岩; 7 白云岩; 8 灰岩; 9 泥岩; 10 碳质泥岩; 11 钙质泥岩

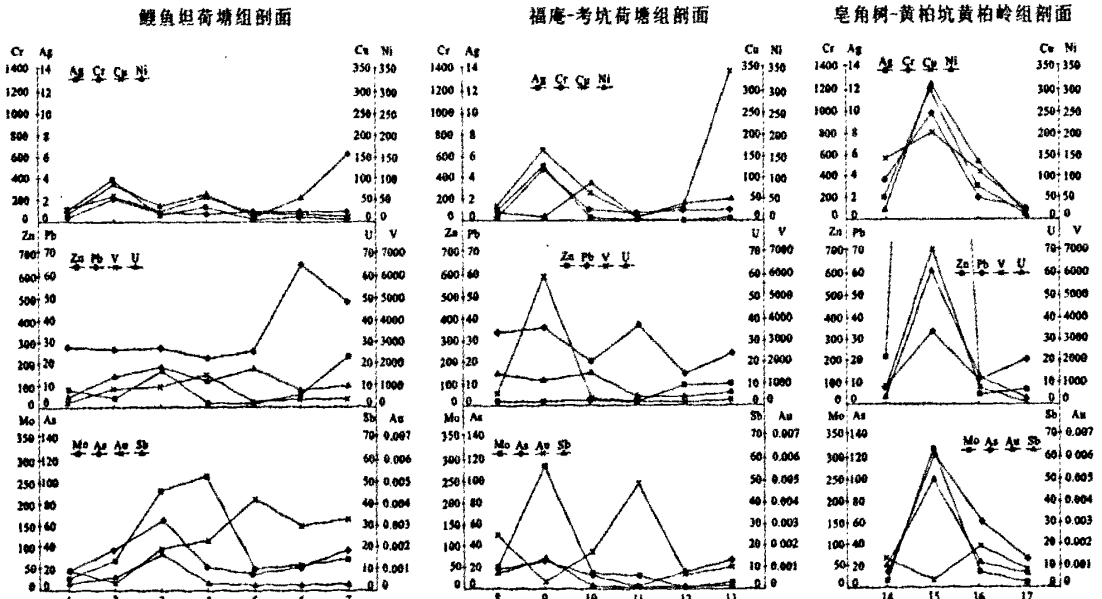


图2 安徽石台地区下寒武统黑色岩系地层金属元素丰度对比图 ( $10^{-6}$ )

Fig.2 Metallic element abundance correlation of the lower Cambrian series of black rock sequence in the Shitai area ( $10^{-6}$ )

定的指示意义。

特别值得注意的是,皂角树-黄柏坑黄柏岭组剖

面碳质页岩中的15号样品,除元素Au外,其它11个元

素丰度很高,比鲤鱼坦荷塘组剖面 and 福庵荷塘组剖面

“多金属富集层”2号样品和9号样品元素丰度还要高,其中Cr高达 $988.1 \times 10^{-6}$ ,为粘土岩( $100 \times 10^{-6}$ )的9.8倍;Ni最高达 $314.2 \times 10^{-6}$ ,为粘土岩( $95 \times 10^{-6}$ )的3倍;V高达 $7228.4 \times 10^{-6}$ ,为粘土岩( $130 \times 10^{-6}$ )的55倍,已富集成矿;U高达 $72.56 \times 10^{-6}$ ,为粘土岩( $3.2 \times 10^{-6}$ )23倍;Sb高达 $50 \times 10^{-6}$ ,为粘土岩( $2 \times 10^{-6}$ )的25倍;Mo高达 $319 \times 10^{-6}$ ,为粘土岩( $2 \times 10^{-6}$ )的160倍;Ag高达 $12.36 \times 10^{-6}$ ,为粘土岩( $0.1 \times 10^{-6}$ )的123倍;Cu高达 $203 \times 10^{-6}$ ,为粘土岩( $57 \times 10^{-6}$ )的4倍;As最高达 $123 \times 10^{-6}$ ,为粘土岩( $6.6 \times 10^{-6}$ )的19倍。

综上所述,石台地区早寒武世黑色岩系荷塘组及黄柏岭组中部碳质页岩中Ag、V等多金属元素富集程度明显比下部硅质岩和上部页岩及泥岩都高。荷塘组及黄柏岭组中部碳质页岩在沉积过程中就已经形成了Ag、Cr、Ni、V、U、Mo、As、Sb、Zn、Cu等多金属元素富集层,有些元素已富集成矿,如V。这种金属元素富集层可以作为原始矿源层或初始矿胚层。如果受到后期构造运动和岩浆活动改造,可使得这些金属元素活化迁移、富集并成矿。所以黑色岩系微量元素的研究对找矿具有一定的指示意义。

#### 4.2 黑色岩系成因及古沉积环境

如前所述,黑色岩系的成因一直存在争议,为此前人开展了大量的研究工作,取得了重要进展,认为微量元素中的某些特征元素及其比值能较好地反映黑色岩系的成因及其沉积环境<sup>[6-11]</sup>。在U-Th关系方面,正常沉积物 $U/Th < 1$ ,热水沉积岩 $U/Th > 1$ <sup>[7]</sup>。石台地区下寒武统黑色岩系除4个样品 $U/Th < 1$ 外,大部分样品都落在1.0~100之间(图3),表明其受到热液作用的影响。

Cronan<sup>[8]</sup>认为Co主要是水成来源,而Cu、Ni、Zn为原生热水来源。在Ni-Zn-Co三角图(图4)上可以看出,海底热液沉积物落在Ni-Zn结合之处,而水成沉积物主要落在Co含量相对较高的地方。石台地区下寒武统黑色岩系均落在热液沉积物区,显示有较强的海底热液沉积作用。

Hatch等<sup>[10]</sup>对北美堪萨斯州上宾夕法尼亚系黑色页岩的研究表明,V/(V+Ni)值能有效反映沉积的氧化还原条件,高的V/(V+Ni)值(0.84~0.89)反映水体分层明显,底层水体中出现H<sub>2</sub>S的厌氧环境;中等比值(0.54~0.82)为水体分层不强烈的厌氧环境;低值时(0.46~0.60)为水体分层弱的贫氧环境。

V和Ni的地球化学行为较为相近,但它们之间的

细微差别却可以反映古环境的变化。一般认为V可以通过被囊动物富集<sup>[6]</sup>,但是被囊动物是以固着的方式生存的,极难在缺氧的黑色岩系形成的环境中生存,

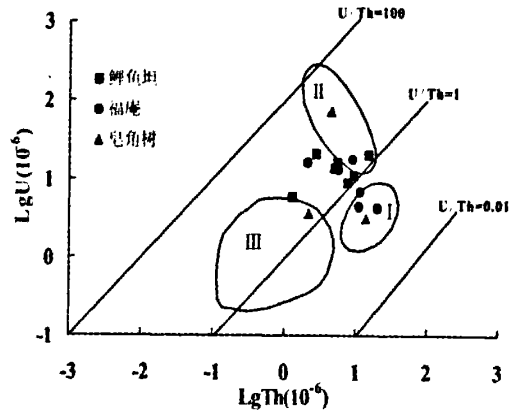


图3 石台地区黑色岩系U-Th关系图(据文献<sup>[7]</sup>)  
Fig.3 U-Th relationship of black rock sequence in the Shitai area (based on Reference [7])  
I-正常远洋沉积区; II-东太平洋隆起沉积区; III-古热水喷溢沉积区

然而V和Ni却可以在干酪根中以卟啉化合物的形式存在。在海相沉积环境及酸性的还原条件下,卟啉络合物中V<sup>4+</sup>的相对稳定性较高,而Ni的活性不受氧化还原条件的限制,但在缺氧条件下,常可形成Ni的硫化物,因此在缺氧条件下常造成干酪根中V/(Ni+V)值

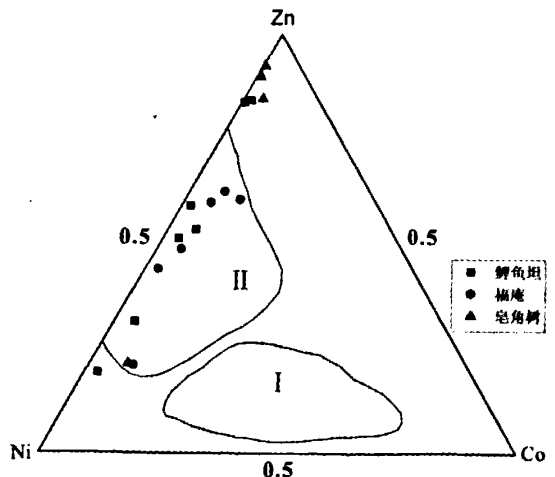


图4 石台地区黑色岩系Zn-Co-Ni图解(据文献<sup>[9]</sup>)  
FFig.4 Zn-Co-Ni diagram of black rock sequence in the Shitai area (based on Reference [9])  
I-水成沉积物; II-热液沉积物

大于0.5。石台地区下寒武统黑色岩系V/(V+Ni)值变化范围为0.68~0.99,然而,在埋藏成岩作用过程中被还原成的V<sup>3+</sup>易被粘土矿物吸附,因此,全岩分析样品的

V/(V+Ni)值会有所变化<sup>[11]</sup>。

Arthur等<sup>[12]</sup>提出:黑色页岩中U/Th比值可以反映含Th粘土矿物输入的敏感程度。Th不受水体氧化还原条件的影响,常以不溶的Th<sup>4+</sup>形式存在,而U在强还原条件下以不溶的U<sup>4+</sup>形式存在,导致沉积物中U的富集,促使地层水中的U向空隙水扩散,因此在富有机质沉积物中U相当富集。在氧化条件下U以可溶的U<sup>6+</sup>存在,导致沉积物中U的亏损。因此,U/Th比值高反映了低的氧化还原条件。

Wignall<sup>[13]</sup>提出U和Th的相互关系还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,并建立了如下关系式:

$$dU = \frac{U}{\frac{1}{2}(U + \frac{Th}{3})}$$

若 $\delta U > 1$ ,表明缺氧环境, $\delta U < 1$ ,则为正常海水沉积。石台地区下寒武统黑色岩系荷塘组和黄柏岭组中下部大部分样品 $\delta U$ 都大于1,代表了缺氧的还原环境,而荷塘组和黄柏岭组上部样品(如11和17号样品) $\delta U$ 小于1,显示了正常海水沉积环境。

Jones等<sup>[14]</sup>指出在判别古氧相时微量元素比值V/Cr、Ni/Co和U/Th最可靠。V/Cr比值大于4.25为厌氧环境,V/Cr比值在2.00~4.25之间为贫氧环境,V/Cr比值小于2.00为富氧环境。Ni/Co比值大于7.00为厌氧环境,Ni/Co比值在5.00~7.00之间为贫氧环境,Ni/Co比值小于5.00为富氧环境。U/Th比值大于1.25为厌氧环境,U/Th比值在0.75~1.25之间为贫氧环境,U/Th比值小于0.75为富氧环境。

石台地区下寒武统荷塘组和黄柏岭组中、下部样品的V/Cr、Ni/Co和U/Th比值分别在2.20~25.39、7.04~27.54和1.20~16.53之间,均显示强的缺氧环境,推测早寒武世全球海侵导致石台地区海平面上升,海底水体缺氧,使得沉积环境为还原环境。而上部11、12、13和17号样品的V/Cr值分别为2.34、1.43、2.56、0.75,Ni/Co值分别为6.09、2.47、4.14、2.98,U/Th分别为0.42、0.22、0.61、0.23, $\delta U$ 值分别为1.12、0.79、1.30、0.82,均显示贫氧和富氧环境,表明早寒武世浪沧铺期全球海退,石台地区海平面逐渐下降,沉积环境逐渐从还原环境过渡到半还原环境—氧化环境。

如上所述,石台地区下寒武统荷塘组及黄柏岭组黑色岩系沉积环境由早期的缺氧还原环境逐渐向后期的半还原—氧化环境演化。

## 5 结论

通过对安徽石台地区下寒武统黑色岩系微量元素的分析和讨论,可以得出如下结论:

(1)安徽石台地区下寒武统黑色岩系富集Ag、V、U、Mo、As、Sb等多金属元素,而且这些金属元素在这套黑色岩系剖面中部的碳质页岩中的富集程度比其它岩性中的富集程度明显偏高,局部地段部分元素可富集成矿。

(2)根据Zn-Ni-Co三角图和U-Th比值,该套黑色岩系形成于海相热水沉积环境下,代表了一种非正常海水沉积。V/Cr、Ni/Co、U/Th和 $\delta U$ 值反映沉积环境由早期的缺氧还原环境逐渐向半还原—氧化环境演化。微量元素地球化学特征反映早寒武世时期安徽下扬子海由海侵向海退的逐渐过渡,与沉积岩性所反映的古沉积环境演化具有良好的一致性。

### 参考文献:

- [1]高振敏,罗泰义,李胜荣.黑色岩系中贵金属富集层的成因:来自固定铀的佐证[J].地质地球科学,1:18~23.
- [2]Fan Delian. Polyelements in the Lower Cambrian black shale series in southern China[C]/In: Greeks, S. A. eds. The Significance of Trace Elements in Solving Problems and Controversies. Athens: Theophrastus Publications, 1983
- [3]Fan Delian, Yang Ruiying, Huang Zhongxiang. The Lower Cambrian black shale series and iridium anomaly in south China[C]/ In: Developments in Geosciences, Contribution to 27<sup>th</sup> International Geological Congress, Moscow, 1984, 215~224.
- [4]Coveney, Jr R M, Nansheng, C. Ni-Mo-Au-rich ores in Chinese black shales and speculations on possible analogues in the United States[J]. Mineralium Deposits, 1991, 26(2): 83~88.
- [5]陈南生,杨学增,刘德汉等.中国南方下寒武统黑色页岩和砂质岩系及其共生的层状矿床[J].沉积矿床,1982,1(2)
- [6]张爱云,伍大茂,郭丽娜等.海相黑色页岩建造地球化学与成矿意义[M].北京:科学出版社,1987,204.
- [7]Bostrom, K. Genesis of Ferromanganese deposits-diagnostic criteria for recent and old deposits[C]/ Rona, PA, Bostrom, K, Laubier, L, Jr Smith, K L, Hydrothermal Processes at Seafloor Spreading Centers. New York: Plenum Press, 1983
- [8]Cronan, D S. Underwater Minerals[M]. Academic press, London, 1980, 362.
- [9]Choi, J H, Hariya, Y. Geochemistry and depositinal environment of Mn oxide deposits in the Tokoro Belt, Northeastern Hokkaido, Japan[J]. Economic Geology, 1992, 87: 1265~1274.
- [10]Hatch J R, Leventhal J S. Relationship between inferred redox potential of the depositinal environment and geochemistry of the Upper Pennsylvanian(Missourian) Stark Shale Member of the Dennis Limestone, Wabaunsee County, Kansas, U. S. A[J].

Chemical Geology, 1992, 99: 65~82.

[11]吴朝东, 杨承运, 陈其英. 湘西黑色岩系地球化学特征和成因意义[M]. 岩石矿物学杂志, 1999, 18(1): 26~39.

[12]Arthur, M A, Sageman, B B. Marine black shales: depositional mechanism and environments of ancient deposits[J]. Annual Review of Earth and Planetary Science, 1994, 22: 499~551.

[13]Wignall P B. Black Shales[M]. Oxford: Clarendon Press, 1994, 46.

[14]Jones B, Manning A C. Comparison of geochemical indices used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstones[J]. Chemical Geology, 1994, 111(2): 111~129.

## TRACE ELEMENT GEOCHEMICAL FEATURES OF LOWER CAMBRIAN BLACK ROCK SEQUENCE IN THE SHITAI AREA, ANHUI

XU Xiao-chun, XIONG Ya-ping, XIE Qiao-qin, WANG Wen-jun, FANG Hai-bo, ZHAO Li-li

(School of Resources and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei, Anhui 230009, China)

**Abstract:** Black rock sequence has complicated genesis and is usually closely related to polymetallic elements ore formation. Geochemical study of trace element geochemical features of lower Cambrian black rock sequence in the Shitai area, Anhui indicates that it is rich in many metallic elements as Ag, V, U, Mo, As and Sb. As shown in the stratigraphic section of the black rock sequence, the middle part of carbonaceous shale is much more abundant in metallic elements than other lithology. Trace elements composition and relevant element ratios suggest that this black rock sequence is resulted from marine thermal water sedimentation, typical of abnormal seawater deposition. Sedimentary environment evolved gradually from the early oxygen-deficiency reduction to late semi-reduction-oxidation, reflecting the transition from transgression to regression in the Anhui Lower Yangtze Sea in Early Cambrian.

**Keywords:** black rock sequence; Lower Cambrian; trace element geochemistry; palaeo-sedimentary environment; Shitai, Anhui