

贵州铜仁地区九门冲组黑色页岩地球化学特征及成岩环境研究

侯东壮¹, 吴湘滨², 邓鑫楠^{2,3}

(1. 西安科技大学地质与环境学院, 陕西西安 710054; 2. 中南大学地球科学与信息物理学院, 湖南长沙 410083; 3. 中共衡阳市委组织部, 湖南衡阳 421001)

[摘要] 贵州铜仁地区九门冲组黑色页岩富含钒、镍和铀等金属元素, 也是一套优质烃源岩。为了解黑色页岩的沉积环境和成因, 对其进行地球化学特征研究。结果表明: Zn、Cu、Cr、Ni、U 元素富集, 稀土总量较高, 轻稀土富集。Ce 负异常、V/Cr 和 V/(V + Ni) 表明黑色页岩形成于静水还原的斜坡环境, Co/Zn 值、Zn - Ni - Co 三元图、(La/Sm)_n > 1、δEu 正异常、La/Yb - REE 图解、La - Ce 关系图解和北美页岩组合样标准化曲线略左倾等反映黑色页岩沉积过程受到热液活动的影响, 海底热液提供了丰富的物质来源。根据 K₂O/Na₂O - SiO₂ 判别图、稀土元素组合及比值等特征, 反映区内构造背景以被动大陆边缘为主, 由于受到热液活动的影响, 也显示活动大陆边缘构造背景的特征。

[关键词] 地球化学特征 沉积环境 黑色页岩 九门冲组 铜仁地区 贵州

[中图分类号] P595 + O614.33 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 0495 - 5331(2019)03 - 10

Hou Dongzhuang, Wu Xiangbin, Deng Xinnan. Geochemical characteristics and diagenetic setting of the Jiumenchong Formation black shale in the Tongren area of Guizhou Province [J]. Geology and Exploration, 2019, 55(3): 0779 - 0788.

0 引言

下寒武统黑色页岩在扬子地台广泛分布, 地层中富含 Ni、Mo、V、Ba、U、REE、PGE 等多种有用元素, 部分地区形成了钒矿床、磷矿床和镍钼多金属矿床(王聚杰等, 2015); 且由于黑色页岩中有机质含量较高, 是页岩气的有利勘查区(王丽波等, 2013), 受到国内外学者的广泛关注。在贵州西部、北部和南部等地的牛蹄塘组富含 Ni、V、PGE 等多金属层, 对其研究较为成熟(杨瑞东等, 2005; 冯彩霞等, 2010; 舒多友等, 2012; 王浩等, 2012; 闫德宇等, 2016); 而在铜仁地区 Ni、V、PGE 等多金属层主要赋存在九门冲组下部, 何树兴通过碳同位素特征研究发现过渡区九门冲组中下部与江南区牛蹄塘组相当(何树兴, 2016), 何树兴等对古生物进行研究认为区内黑色页岩是在水体较深的环境下形成的(何树兴等, 2016), 李有禹和陈淑珍通过对麻江

等地黑色页岩的岩石学和微量元素地球化学研究, 认为 Ni、Mo、V、PGE 元素等来源与海底热液作用关系密切(李有禹和陈淑珍, 1993)。杨胜堂等(2016)使用扫描电镜对九门冲组中草莓状黄铁矿研究, 认为钒形成于还原的静海缺氧环境。而对区内金属元素沉积滞后的成因和沉积环境研究较薄弱。

本文通过对铜仁地区下寒武统九门冲组黑色页岩地球化学特征研究, 为其成因、沉积环境和金属元素沉积滞后的成因提供参考; 同时, 对钒矿、多金属矿层和页岩气等勘查提供一定的地质依据。

1 地质概况

震旦纪 - 寒武纪早期, 发生了泛大陆解体和全球海平面上升, 在全球范围内形成大面积的黑色页岩(侯俊富, 2008)。贵州省西北部在雪峰运动后上升, 扬子地台呈西北高东南低, 研究区处于浅水相区

[收稿日期] 2018-07-10; [改回日期] 2019-01-05; [责任编辑] 郝倩倩。

[基金项目] 国家自然科学基金资助项目(编号: 41202051)、陕西省教育厅基金(编号: 17JK0492)、西安科技大学博士启动金(编号: 2016QDJ031)和培育基金(编号: 201610)联合资助。

[第一作者] 侯东壮(1985 年 -), 男, 2015 年毕业于中南大学, 获博士学位, 讲师, 现从事地球化学研究。E-mail: houdongzhuang0207@163.com。

(扬子区)与深水相区(江南区)的过渡地带。铜仁地区出露的地层有元古界、寒武系至白垩系。元古界地层有梵净山群、南华系和震旦系,梵净山群以变余砂岩和板岩为主;南华系以杂砂岩、含砾砂岩和页岩为主,为区域内菱镁矿的赋存层位,与下伏梵净山群平行不整合接触;震旦系为白云岩、硅质岩和黑色页岩为主,与下伏南华系不整合接触。寒武系地层分布最广,以黑色页岩、粉砂质页岩、砂岩、粉砂岩、灰岩和白云岩为主,与下伏震旦系整合接触;三叠系仅出露上统二桥组石英砂岩和粉砂岩,与下伏寒武系不整合接触;侏罗系以砂岩、粉砂岩和泥岩为主,与下伏三叠系整合接触;白垩系仅出露上统含砾砂岩、石英砂岩和泥岩为主,与下伏侏罗系不整合接触。

寒武系九门冲组分布稳定,出露较为完整,自上而下可分为黑色鳞片状炭质页岩(厚0.50~1.00m)、黑色薄层炭质页岩(厚0.40~2.60m)、黑色鳞片状炭质页岩(厚0.70~10.23m)、黄灰叶片状凝灰质粘土岩(厚约0.10m)和黑褐色含磷硅质岩(俗称磷矿层)(厚约0.70m),在该层位中V、P、Ni、Mo和U等元素较为富集。

2 样品采集与测试

黑色岩系在铜仁地区主要分布在松桃县、铜仁市、江口县、石阡县、印江县、万山县和玉屏县等地,其中黑色薄层炭质页岩在区内分布广泛,且钒矿、多金属矿在此层位富集,故选取九门冲组黑色薄层炭质页岩为研究对象。采样地点尽可能均匀分布(图1),每个样品重量在2kg以上。

样品经破碎后,细磨至 $74\mu\text{m}$ (200目),主量元素由长沙矿冶研究院分析检测中心采用X射线荧光光谱结合常规湿化学方法测定,利用平行样和国际标样数据质量监控,分析精度优于5%;微量元素由中南大学地球科学与信息物理学院使用AA300原子吸收光谱仪测试得出,分析精度优于0.5%;稀土元素由长沙矿冶研究院分析检测中心使用ICP-MS测试得出,精度优于3%。

表1 铜仁九门冲组黑色页岩化学成分表(%)
Table 1 Chemical components(%) of the Jiumenchong Formation black shale in the Tongren area

样品	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	V ₂ O ₅	有机C
MP	54.85	18.21	1.63	2.31	0.10	1.19	0.02	1.06	3.38	0.50	3.53	9.78
PM	65.15	13.44	3.49	1.67	1.52	1.14	0.02	2.64	3.28	0.30	0.32	1.85
MZL	69.67	14.20	3.50	1.67	0.10	0.58	0.01	1.16	2.66	0.66	0.72	3.54

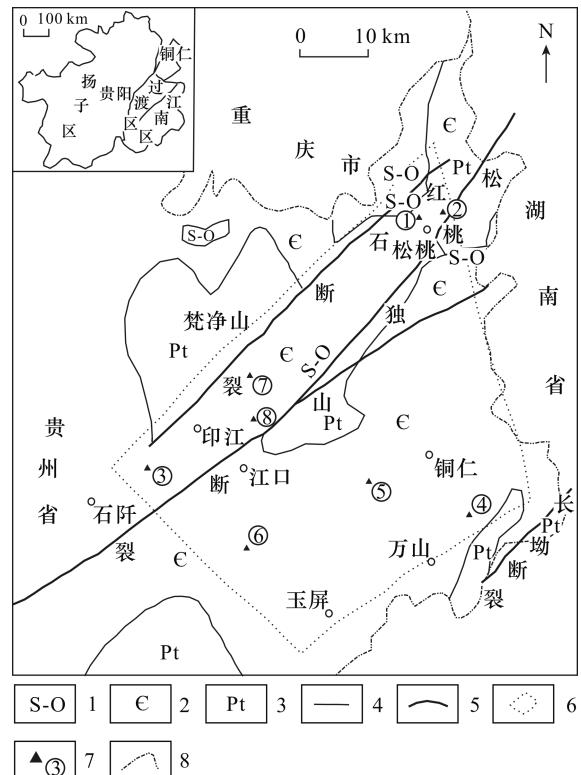


图1 铜仁地区地质略图及采样位置(底图据马丽芳改,2002)

Fig. 1 Simplified geological map and sampling sites in Tongren (base map modified from Ma, 2002)

1 - 志留系-奥陶系;2 - 寒武系;3 - 元古界;4 - 地层界线;5 - 断层;
6 - 研究区;7 - 样品编号:(1) - 毛平(MP);(2) - 盘闷(PM);(3) - 马鬃岭(MZL);(4) - 马六山(MLS);(5) - 湾头(WT);(6) - 银矿冲(YKC);(7) - 永义(YY);(8) - 情塘坡(QTP);8 - 省界
1 - Silurian and Ordovician; 2 - Cambrian; 3 - Proterozoic; 4 - stratigraphic boundary; 5 - fault; 6 - study area; 7 - sample numbers: (1) - Maoping (MP); (2) - Panmen (PM); (3) - Mazongling (MZL); (4) - Malishan (MLS); (5) - Wantou (WT); (6) - Yinkuangchong (YKC); (7) - Yongyi (YY); (8) - Qingtangpo (QTP); 8 - province boundary

3 测试结果

3.1 主量元素地球化学

黑色页岩主要化学成分见表1。黑色页岩以SiO₂和Al₂O₃为主,SiO₂含量最低为54.85%,最高可达75.51%;黑色页岩中Al₂O₃与含钾页岩中含量相近,CaO和MgO的含量低,Na₂O含量普遍小于K₂O,钒较为富集。样品中有机碳含量整体较高。

续表1

Continued Table 1

样品	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	V ₂ O ₅	有机C
MLS	59.85	18.76	3.23	1.56	0.26	0.87	0.02	1.94	3.22	0.27	0.71	6.84
WT	63.05	12.93	3.32	1.23	0.78	0.81	0.01	1.16	2.37	0.77	0.87	8.09
YKC	75.51	7.55	2.13	0.97	0.85	0.67	0.01	1.15	2.74	0.87	0.55	3.88
YY	64.27	15.5	4.29	1.54	0.43	0.94	0.01	1.32	3.33	0.34	0.43	3.40
QTP	57.25	19.85	3.54	0.69	0.24	1.76	0.02	1.57	3.87	0.39	0.88	4.18

测试单位:长沙矿冶研究院分析检测中心,测试时间2012年10月。

3.2 微量元素地球化学特征

Cu、Cr、Co、Ni、U、Zn等元素对沉积环境和岩石成因具有指示意义,故针对这几种微量元素进行测

试分析,黑色页岩微量元素见表2。其中Zn、Cu、Cr、Ni、U元素相对于地壳有着不同程度的富集,Co与地壳中含量相近。

表2 铜仁地区九门冲组黑色页岩中微量元素分析结果(10^{-6})Table 2 Trace element abundances (10^{-6}) of samples from the Jiumenchong Formation black shale in the Tongren area

	MP	PM	MZL	MLS	WT	YKC	YY	QTP	地壳
Zn	101.1	401.2	211.9	688.2	386.9	168.5	224.6	274.8	70.0
Cu	195.6	64.2	182.1	193.8	540.5	86.3	68.5	150.7	60
Cr	402.7	112.8	279.8	342.2	134.8	255.1	60.2	135.2	102.0
Co	33.2	26.3	18.9	31.2	28.9	18.9	20.2	22.6	25.0
Ni	335.6	269.5	145.7	423.7	278.4	41.2	114.2	121.7	84.0
U	84.4	90.2	83.1	92.6	116	35.7	11.8	113.4	2.7
Ni/Co	10.1	10.2	7.7	13.6	9.6	2.2	5.7	5.4	
V/Cr	49.1	15.9	14.4	11.6	36.2	12.1	40.0	36.5	
V/(V + Ni)	0.98	0.87	0.97	0.90	0.95	0.99	0.95	0.98	

注:V数据由主量元素中V₂O₅换算。测试单位:中南大学地球科学与信息物理学院,测试时间:2013年3月。

3.3 稀土元素地球化学特征

区内黑色页岩的稀土元素地球分析及相关参数见表3,页岩中稀土总含量较高,在 126.29×10^{-6} ~ 235.91×10^{-6} 之间,平均值为 170.52×10^{-6} ,与北美页岩平均值(173.2×10^{-6})相接近;不同地区稀土总量变化较大,反映出不同地区形成页岩的地球化学条件存在明显差异。轻稀土含量为 100.70×10^{-6} ~ 204.33×10^{-6} ,平均为 143.16×10^{-6} ;重稀

土含量较低,为 15.69×10^{-6} ~ 35.46×10^{-6} ,平均为 27.36×10^{-6} 。

黑色页岩ΣLREE/ΣHREE为3.79~8.51,均值为5.45,小于北美页岩的比值(7.5)(陈德潜和陈刚,1996);(La/Yb)_N为3.07~6.97,平均为4.04;表明轻重稀土分异明显,轻稀土相对富集。黑色页岩中δEu为0.56~1.67,平均为1.10,整体为正异常明显;δCe为0.48~0.74,均值为0.59,呈明显负异常。

表3 铜仁九门冲组黑色页岩稀土元素组成(10^{-6})及特征值Table 3 REE abundances (10^{-6}) and characteristic values of the Jiumenchong Formation black shale in the Tongren area

	MP	PM	MZL	MLS	WT	YKC	YY	QTP	均值
La	50.28	32.36	29.92	29.47	27.87	28.10	33.34	56.32	35.96
Ce	58.28	60.11	36.17	39.47	46.45	32.08	56.58	77.70	50.86
Pr	10.96	8.98	7.85	8.78	7.52	6.11	7.15	11.75	8.64
Nd	49.18	39.35	34.62	44.94	32.98	27.11	29.55	51.62	38.67
Sm	9.51	7.26	6.24	9.28	6.07	5.52	5.10	5.82	6.85
Eu	2.40	3.00	3.06	2.38	2.11	1.78	1.69	1.12	2.19
Gd	8.94	6.84	5.93	9.08	5.41	5.58	4.25	7.96	6.75

续表 3

Continued Table 3

	MP	PM	MZL	MLS	WT	YKC	YY	QTP	均值
Tb	1.51	1.08	1.09	1.55	0.88	0.98	0.65	1.31	1.13
Dy	8.11	5.92	6.74	8.58	4.97	5.99	3.39	7.15	6.36
Ho	2.00	1.45	1.80	2.18	1.25	1.57	0.84	1.74	1.60
Er	6.08	4.54	6.08	6.58	4.12	5.04	2.69	5.83	5.12
Tm	0.94	0.74	1.03	1.01	0.67	0.84	0.48	0.97	0.84
Yb	5.14	4.14	5.79	5.54	4.02	4.74	2.84	5.62	4.73
Lu	0.88	0.71	1.05	0.95	0.70	0.86	0.54	1.00	0.84
Σ REE	214.19	235.91	176.48	169.78	149.10	147.37	126.29	145.01	170.52
Σ LREE	180.61	204.33	151.06	134.32	133.41	117.86	100.70	123.00	143.16
Σ HREE	33.59	31.58	25.42	35.46	15.69	29.51	25.59	22.01	27.36
Σ LREE/ Σ HREE	5.38	5.94	3.99	3.79	5.59	3.93	8.51	6.47	
(La/Yb) _N	5.81	4.64	3.07	3.16	4.12	3.52	6.97	5.95	
(Gd/Yb) _N	1.07	1.01	0.63	1.01	0.82	0.72	0.92	0.87	
(La/Sm) _N	3.30	2.79	3.00	1.98	2.87	3.18	4.09	6.05	
δ Ce	0.50	0.73	0.48	0.51	0.66	0.49	0.74	0.60	
δ Eu	0.86	1.41	1.67	0.86	1.21	1.07	1.18	0.56	

注: δ Ce = $\lg[3\text{Ce}_N/(2\text{La}_N + \text{Nd}_N)]$, δ Eu = $2\text{Eu}_N/(\text{Sm}_N + \text{Gd}_N)$ 。测试单位:长沙矿冶研究院分析检测中心,测试时间2012年10月。

4 讨论

4.1 沉积环境

缺氧环境是有机质转化的重要条件,样品中有机碳含量为 1.85% ~ 9.78%,含量较高,表明黑色页岩形成于缺氧环境中。在弱氧化 - 还原条件下形成的沉积岩中 Cu 和 Ni 含量与 TOC 含量显示良好的正相关性(Tribouillard et al., 2006),区内黑色页岩中 Cu、Cr、Co、Ni、U 含量与 TOC 含量具有较好的正相关关系,这进一步说明了下寒武统黑色页岩主要形成于缺氧的环境。

在氧化环境中,Co 以 Co²⁺ 形式或与腐殖酸形成络合物溶于海水中;在缺氧环境下,Co²⁺ 常形成不溶于水的 CoS 沉淀下来,Ni 在有 H₂S 的强还原环境下,可形成 NiS 不溶物。故常用 Ni/Co 比值识别沉积环境,Ni/Co > 7.0 时为极贫氧 - 厌氧环境,Ni/Co = 5.0 ~ 7.0 时为贫氧环境,Ni/Co < 5.0 为氧化环境(侯俊富,2008)。样品除银矿冲样品中的 Ni/Co 值为小于 5,其他均大于 5,表明黑色页岩是在贫氧环境下形成的。

V/Cr 比值常作为识别沉积环境氧化还原条件的参数(Jones et al., 1994),V/Cr < 2.0 代表富氧环

境,V/Cr 为 2.0 ~ 4.25 代表次富氧环境,V/Cr > 4.25 代表贫氧和缺氧环境。研究区样品 V/Cr 为 11.6 ~ 49.2 > 4.25,反映黑色页岩的沉积环境为贫氧和缺氧环境。

V 比 Ni 更容易在缺氧条件下富集,并用 V/(V + Ni) 的比值来指示水体氧化还原强度(Wingnall, 1994),其中 V/(V + Ni) > 0.83 为静海还原环境,V/(V + Ni) 为 0.83 ~ 0.57 时,代表缺氧环境,V/(V + Ni) 0.57 ~ 0.46 时,代表为氧化环境,V/(V + Ni) < 0.46 为富氧环境。研究区黑色页岩样品中的 V/(V + Ni) 为 0.87 ~ 0.98,均大于 0.83,显示为静海还原环境。

稀土元素化学稳定性好,能较好地保留地球化学信息,其含量、特征值和配分模式等常作为岩石古沉积环境的指标。Ce³⁺ 与 Ce⁴⁺ 可相互转变,在氧化条件下 Ce³⁺ 可转变为 Ce⁴⁺,沉积物中铈表现为正异常;缺氧环境时 Ce³⁺ 离子溶解在水中,沉积物中表现为 Ce 负异常。La 的富集会造成 δ Ce 计算上的失真,常采用 Pr 异常系数 δ Pr = 2Pr_N/(Ce_N + Nd_N) 来对 δ Ce 的可靠性进行评价(Shields and Stille, 2001)。黑色页岩样品都落在Ⅲb 区(图 2),即样品中的 Ce 负异常导致 δ Pr > 1,表明这些样品的 Ce 异常为真

正的负异常。后期成岩作用中 Ce 异常可能会改变,可以用 $(La/Sm)_N$ 来评价影响,当样品中 $(La/Sm)_N$ 值 > 0.35 ,且与 δCe 无相关性时, δCe 才作海洋氧化还原状态的指示剂(Morad, 2001)。区内样品的 $(La/Sm)_N = 1.98 \sim 6.05 > 0.35$,且与 δCe 相关性不强(见图 3a),表明 δCe 代表了黑色页岩沉积时的原始信息也未受到后期成岩作用的影响; δCe 的值为 $0.48 \sim 0.74$,呈明显负异常,显示为黑色页岩形成于浅海或深海浅水区的缺氧环境。

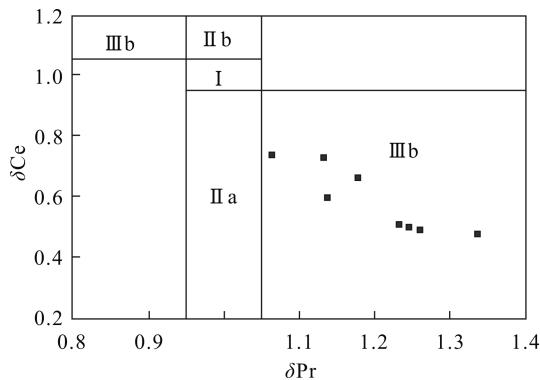


图 2 铜仁九门冲组黑色页岩的 $\delta Ce - \delta Pr$ 相关性图解(底
图据 Shields and Stille, 2001)

Fig. 2 $\delta Ce - \delta Pr$ diagram of organic matter from Jiumen-chong Formation black rock shale in the Tongren area(base
diagram from Shields and Stille, 2001)

I - 无 Ce 异常区; II a - La 正异常引起的 Ce 负异常区; II b - La 负异常引起的 Ce 正异常区; III a - 真 Ce 正异常区; III b - 真 Ce 负异常区

I - area without Ce anomaly; II area with a - Ce negative anomaly caused by positive anomaly of La; II b - area with Ce positive anomaly caused by negative anomaly of La; III a - area with real Ce positive anomaly;

III b - area with real Ce negative anomaly

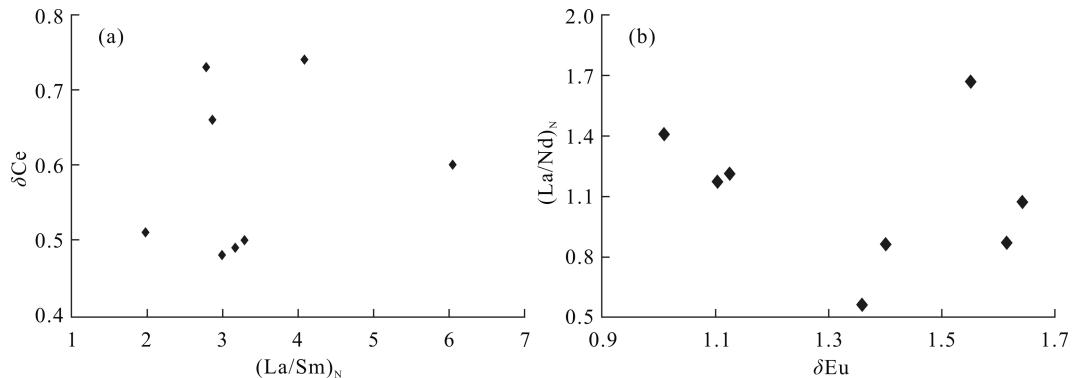


图 3 铜仁九门冲组黑色页岩稀土元素参数相关图

Fig. 3 Cross plots of REE parameters for Jiumenchong Formation black shale in the Tongren area

微量元素比值和铈负异常等特征表明该区黑色页岩形成于还原的静海环境中,且区内地形多样; δEu 值反映岩层沉积过程中受到深部热液作用

Berry and Wilde(1978)认为 δCe 与沉积岩沉积时的海水深度呈反比, δCe 值越小, 表明沉积岩沉积时水体越深。 δCe 值均明显小于 1, 表明形成于较深的斜坡环境中; δCe 值在区内变化较大, 其中北部的盘凹, 中部的马六山、湾头、永义、情塘坡样品中 δCe 相对较高, 表明黑色页岩在铜仁地区中部马六山 - 湾头 - 情塘坡和北部盘凹沉积时水体较浅, 即相对周边地区为正地形。斜坡中地形多变影响了水体中成岩物质的迁移速度, 研究区多变地形环境是多金属在区内比盆地区沉积时间晚的主要原因之一。

海水在氧化环境时, Eu 以 Eu^{3+} 存在, Eu^{2+} 只能存在强还原强碱性的环境中, 正常海水沉积物具无明显或微弱的 Eu 亏损; 受深埋成岩作用的影响, 沉积物中 Eu 能被还原成 Eu^{2+} 发生再迁移, 尤其是在有机质大量存在的还原性环境下, 区内黑色页岩中有机质含量较高(表 2), 因而有可能对 Eu 负异常造成影响。用 $(La/Nd)_N$ 值作为深埋成岩作用对 REE 影响的评价指标, $(La/Nd)_N$ 值会随着深埋成岩作用的加强而降低(Shields and Stille, 2001), 区内黑色页岩中 $\delta Eu - La_N/Nd_N$ 值(见图 3b)之间并没有很明显的相关关系, 从而表明深埋成岩作用没有改变稀土组成特征。溶液中 Eu^{2+} 、 Eu^{3+} 含量与温度密切相关, 当温度高于 $250^{\circ}C$ 时, 溶液中 Eu 以 Eu^{2+} 络合物的形式存在, 沉积物表现 Eu 正异常; 当温度低于 $250^{\circ}C$ 时, 沉积物表现负 Eu 异常(赵振华, 1993)。区内 δEu 的值在 $0.56 \sim 1.67$ 范围内, Eu 正异常较明显, 可能源于沉积过程中较高温热液的注入; 且盘凹、马鬃岭和湾头样品中 δEu 异常高, 表明盘凹、马鬃岭和湾头等地受热液影响较明显。

的影响; 结合区内岩相古地理特征, 推测黑色页岩是在浅海至半深海缓坡环境下多样的地形中形成的。

4.2 黑色页岩的成因

Co/Zn 值常用来判断沉积物的物质来源,热液成因的岩石中 Co/Zn 值约为 0.15;铁锰结核等正常自生来源形成的岩石中 Co/Zn 值约为 2.5 (Toth, 1980),区内黑色页岩中 Co/Zn 值为 0.05 ~ 0.33,平均比值为 0.11,与热液成因的比值 0.15 较为接近,表明黑色页岩具热液成因。将黑色页岩中 Zn、Ni、Co 元素含量投入 $\text{Zn} - \text{Ni} - \text{Co}$ 三元图中(见图 4),其中有 6 点落在海底热水沉积区,有 2 点靠近海底热水沉积区,显示热水沉积的特点。

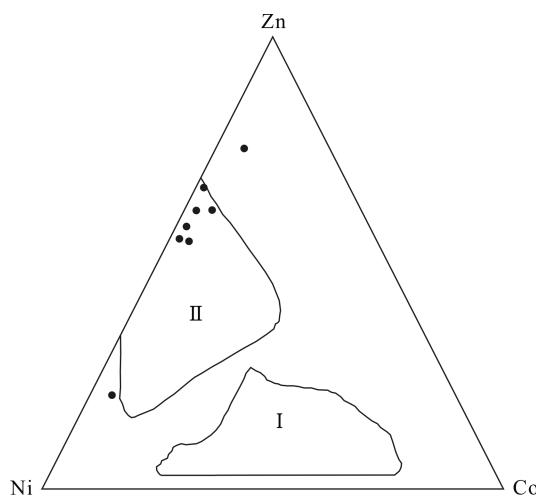


图 4 铜仁九门冲组黑色页岩 $\text{Zn} - \text{Ni} - \text{Co}$ 图解(底图据 Cronan, 1980)

Fig. 4 $\text{Zn} - \text{Ni} - \text{Co}$ diagram of Jiumenchong Formation black shale in the Tongren area (base diagram from Cronan, 1980)

I - 水成沉积; II - 喷流沉积

I - hydrogenic sedimentation; II - exhalative sedimentation

稀土元素的分布模式能很好地指示沉积岩的沉积源区。海相热水沉积物中的稀土元素北美页岩标准化曲线近于水平或左倾,Ce 具明显的负异常;区内九门冲组黑色页岩中稀土元素北美页岩样标准化曲线略左倾(图 5),Ce 呈明显的负异常,表明研究区黑色页岩具海相热水成因,热液提供了丰富的物质来源。

$(\text{La}/\text{Sm})_N$ 值也能判断沉积物中是否有异常物质加入,当 $(\text{La}/\text{Sm})_N$ 比值 < 1 时,表明沉积物为正常沉积;当 $(\text{La}/\text{Sm})_N > 1$ 时,表明沉积物中有地幔柱或异常物质加入(Toth, 1980)。区内岩石 $(\text{La}/\text{Sm})_N$ 的比值为 1.98 ~ 6.05 > 1 ,表明成岩物质中有地幔柱或异常物质加入。

根据 La/Ce 的比值可以确认沉积岩的成因。当 La/Ce 值为 2.8 时,沉积岩是由古代海水或热液

结壳形成的;当 La/Ce 值为 0.25 时,沉积岩为 $\text{Fe} - \text{Mn}$ 热水成因形成的;一般认为当沉积岩中 La/Ce 值 < 1 时,认为沉积岩在形成过程中受到热液作用的影响(Toth, 1980)。区内所测 La/Ce 值为 0.54 ~ 0.88 < 1 ,在 $\text{La} - \text{Ce}$ 关系图解(图 6)上,反映研究区内的黑色页岩在沉积过程中受到热水沉积作用的影响。

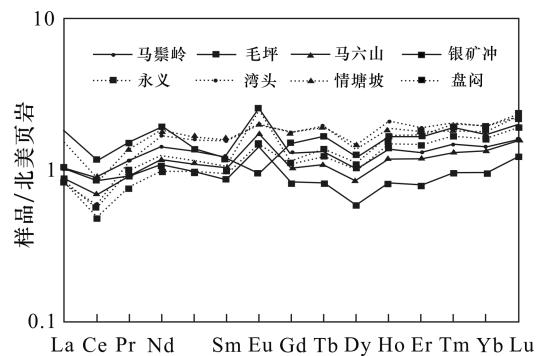


图 5 铜仁九门冲组黑色页岩稀土元素北美页岩标准化配分模式图

Fig. 5 Standardized model of distribution of REE of Jiumenchong Formation black shale with reference to North American shale

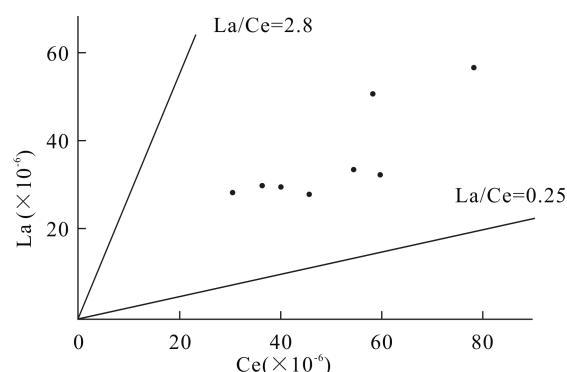


图 6 铜仁九门冲组黑色页岩 $\text{La} - \text{Ce}$ 关系图(底图据 Toth, 1980)

Fig. 6 $\text{La} - \text{Ce}$ relationship of Jiumenchong Formation black shale in the Tongren area (base diagram from Toth, 1980)

可利用 $\text{La}/\text{Yb} - \text{REE}$ 图解判别沉积物的物源特征(朱笑青和王中刚, 1994),图 7 显示样品投点落在沉积岩和大陆拉斑玄武岩重叠区域,反映母岩具有玄武岩和沉积岩混合来源。与张庆华通过对镇远县黑色页岩中铅同位素的研究认为黑色页岩中的铅为混合成因(张庆华等, 2012)的结论相符。

区域内在寒武纪处于强烈的拉张阶段,拉张作用引起深大断裂喷气、喷流作用的发生,还可能导致地壳受到拉张减薄,发生大规模的流体上涌,使黑色

页岩具有多种物质来源。由以上地质特征可知,物质源于正常沉积和海底喷流;区内尚未发现有热液喷口及与热液喷口相关的特征,在遵义牛蹄塘组发现有与热液喷口相关的生物群落(杨瑞东等,2005),天柱大河边重晶石矿床的牛蹄塘组具热液喷流沉积特征(魏怀瑞等,2012),且铜仁地区九门冲组黑色页岩与遵义、天柱大河边重晶石矿床牛蹄塘组黑色页岩的稀土元素都具有 δCe 负异常、重稀土富集等特征,故推测区内九门冲组的海底热液物质来源于遵义和天柱等地。区内Ni、Mo、V、Pt族元素相对江南区沉积滞后的原因是海底喷流物质需要从远处运移过来,且区内地形多变共同造成的。

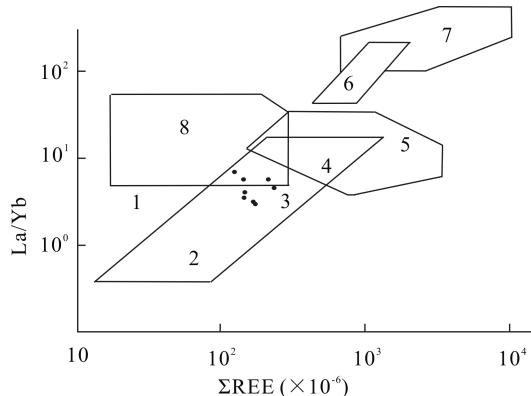


图7 铜仁九门冲组黑色页岩 La/Yb - REE 图(底图据朱笑青,1994)

Fig. 7 La/Yb - REE diagram of Jiumenchong Formation black shale in the Tongren area (base diagram from Zhu, 1994)

1 - 球状陨石;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
1 - chondrite; 2 - oceanic tholeiite; 3 - continental tholeiitic; 4 - alkalic basalt; 5 - granite; 6 - kimberlite; 7 - carbonatite; 8 - sedimentary rock

4.3 大地构造背景

把铜仁地区九门冲组黑色页岩样品投点到 $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ - SiO_2 判别图(图8)中,大部分样品投点落入活动大陆边缘和稳定大陆边缘之间。这种多相的构造背景主要是受文中分析的深部热液活动的影响。

沉积岩中稀土元素和Eu异常能指示不同的构造环境:正常情况下,在被动大陆边缘形成的沉积岩由再循环的沉积碎屑、古老侵入岩和变质岩组成,具轻稀土富集、Eu为负异常的特征;在活动大陆边缘形成的沉积岩主要为分异程度低的火山岩,具重稀土富集、无Eu亏损的特征(赵振华,1993)。研究区黑色页岩样品的稀土元素球状陨石标准化配分模式

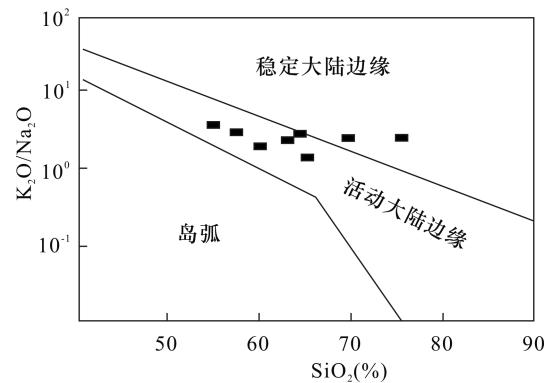


图8 铜仁地区九门冲组 SiO_2 - $(\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O})$ 构造背景判别图(底图据 Roser,1988)

Fig. 8 SiO_2 - $(\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O})$ tectonic discrimination diagram of Jiumenchong Formation black shale in the Tongren area (base diagram from Roser, 1988)

图基本类似,右倾明显(图9),且 $(\text{La}/\text{Sm})_N = 1.98 \sim 6.05 > 1$,表明轻稀土较重稀土富集,与被动大陆边缘的沉积物稀土的特征一致。区内部分页岩样品是由于南方大陆在早寒武世早期受拉张活动影响,深部物质与海水混合进入沉积岩中,导致 δEu 表现为正异常,其他都为明显的负异常。表明黑色页岩形成于被动大陆边缘。

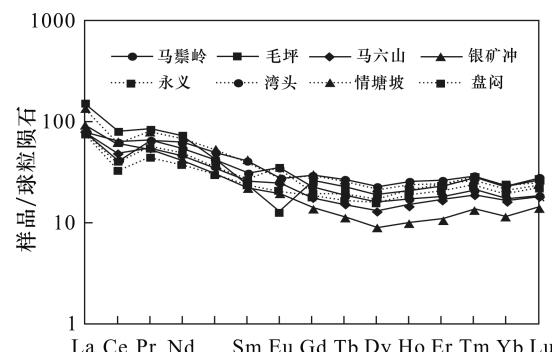


图9 铜仁九门冲组黑色页岩稀土元素球状陨石标准化配分模式图(球状陨石标准采用 Herrmann 1971 年提出的 22 个球粒陨石平均值)

Fig. 9 Standardized mode of distribution of REE of Jiumenchong Formation black shale with reference to chondritic meteorite (standard for chondrites is based on the average values of 22 chondrites proposed by Herrmann in 1971)

扬子板块西南边缘从中元古宙末到早古生代末期间,通过大陆边缘活动带向海洋迁移。在早古生代早期,稳定大陆边缘和活动大陆边缘的沉积活动都存在,这为地球化学分析提供了依据。

4.4 成矿意义及勘查方向

九门冲组黑色页岩形成于浅海至半深海缓坡,

水体较深,为贫氧环境;黑色页岩中有机碳含量为 1.85~9.78%,平均为 5.20%,有机质含量高;热液物质多来源于外地,对区内有机质改造不明显,可作为区内的重点勘查层系。

周文喜(2018)通过对黔北地区下寒武系黑色岩系中微量元素研究发现,在斜坡相沉积时,V 元素富集与有机碳含量关系密切,区内松桃毛坪、江口湾头和万山马六山黑色页岩中有机碳含量较高,为今后钒矿的重点勘查区。Ni 和 Mo 等元素沉积时需要的环境更具还原性,故 Ni 和 Mo 元素形成于更深水中; δCe 值指示黑色页岩沉积时南部水体较北部和中部水体深,还原性更强,故 Ni 和 Mo 等多金属矿层勘查区在区内的南部。

5 结论

(1) 铜仁地区九门冲组黑色页岩中 Ni、Zn、Cr、Cu、U 元素富集, Ni/Co 、 V/Cr 和 $\text{V}/(\text{V} + \text{Ni})$ 表明黑色页岩的沉积环境为浅海至半深海缓坡环境; δCe 值变化范围大,表明沉积时斜坡上地形多样。

(2) Co/Zn 、 $\text{Zn} - \text{Ni} - \text{Co}$ 三元图、 La/Ce 、(La/Sm)_n、负 Ce 异常、 δEu 值和北美页岩组合样标准化曲线特征,表明黑色页岩沉积过程中受到海底热水的影响; $\text{La}/\text{Yb} - \text{REE}$ 图解说明物质来源为混合来源。由于区内尚未发现有热液喷口,热液物质来源于其他喷口,故推测区内 Ni、Mo、V、Pt 族元素相对周边沉积滞后的原因是海底喷流物质远距离运移和地形多变共同造成的。

(3) 在 $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ 判别图中,样品落入活动大陆边缘和被动大陆边缘区间;轻稀土较重稀土富集,无明显负 Ce 异常,结合区域构造背景,认为构造背景以被动大陆边缘为主,由于受到深部热液的影响,也显示活动大陆边缘的特征。

[References]

- Berry N, Wilde P. 1978. Progressive ventilation of the oceans: An explanation for the distribution of the Lower Paleozoic black shales [J]. American Journal of Science, 287:257~275.
- Chen Deqian, Chen Gang. 1996. Practical rare earth elements geochemistry [M]. Beijing: Metallurgical Industry Publishing House; 68~95 (in Chinese).
- Cronan D S. Underwater minerals [M]. 1980. London: Academic Press; 80~120.
- Feng Caixia, Liu Shen, Hu Ruizhong, Liu Jiajun, Luo Taiyi, Chi Guoxiang, Qi Youqiang. 2010. Geochemistry of Lower Cambrian Se rich black rock series in Zunyi, Guizhou Province, southwest China: The petrogenesis and enrichment mechanism of selenium [J]. Earth Science – Journal of China University of Geosciences, 35(6):947~959 (in Chinese with English abstract).
- He Shuxing, Yang Xinglian, Wu Weiyi, Zhu Yajie, Duan Xiaolin. 2016. A preliminary study of microscopic skeletal fossils from the Cambrian Jiumentchong Formation in southeastern Guizhou, China [J]. Acta Palaeontologica Sinica, 55(2):160~169 (in Chinese with English abstract).
- He Shuxing. 2016. The study on Jiumentchong Formation of Cambrian in Guizhou [D]. Guiyang: Guizhou University; 12~60 (in Chinese with English abstract).
- Hou Junfu. 2008. Metallogenetic characteristics and regularities of Au-V mineralization in Lower Cambrian black rock series, southern Qinling Mountain [D]. Xi'an: Northwest University; 56~95 (in Chinese with English abstract).
- Jones B, Manning C. 1994. Comparison of geochemical indices used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstones [J]. Chemical Geology, 111(1/4):111~129.
- Li Youyu, Chen Shuzhen. 1993. Petrochemical and geochemical features of the Jiumentchong formation of Lower Cambrian system in Bahuang, Tongren [J]. Geology of Guizhou, 10(2):163~170 (in Chinese).
- Ma Lifang. 2002. Geology atlas of China [M]. Beijing: Geological Publishing House; 141~143 (in Chinese).
- Morad S, Felitsyn S. 2001. Identification of primary Ce – anomaly signatures in fossil biogenic apatite: Implication for the Cambrian oceanic anoxia and phosphogenesis [J]. Sedimentary Geology, 143:259~264.
- Roser B, Korsch R. 1988. Provenance signatures of sandstone – mud – stone suites determined using discriminant function analysis of major – element data [J]. Chemical Geology, 67(1~2):119~139.
- Shields G, Stille P. 2001. Diagenetic constraints on the use of Cerium anomalies as palaeoseawater redox proxies: An isotopic and REE study of Cambrian phosphorites [J]. Chemical Geology, 175:29~48.
- Shu Duoyou, Wu Zicheng, Zhang Mingqiao, Ye Fei, Peng Jiaqiang. 2012. REE geochemical characteristics of vanadium ores and wall rocks in northeastern Guizhou and their geological significance [J]. Geology and Exploration, 48(6):1118~1128 (in Chinese with English abstract).
- Toth J R. 1980. Deposition of submarine crusts rich in manganese and iron [J]. Geological Society of America Bulletin, 91:44~54.
- Tribouillard N, Algeo T J, Lyons T, Riboulleau A. 2006. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update [J]. Chemical Geology, 232(1):12~32.
- Wang Hao, Ling Wenli, Duan Ruichun, Yang Hongmei, Yang Ziwan, Qin Yadong. 2012. Os isotopic geochemistry of Neoproterozoic Cambrian black shales in eastern Three Gorges of Yangtze craton and its geological significance [J]. Earth Science—Journal of China University of Geosciences, 37(3):451~462 (in Chinese with English abstract).
- Wang Jujie, Zeng Pusheng, Ma Jing, Dai Yanjuan, Gou Ruitao. 2015. Black rock series and associated minerals: An example of the Yangtze platform [J]. Geology and Exploration, 51(4):677~689 (in Chinese with English abstract).
- Wang Libo, Jiu Kai, Zeng Weite, Zhao Jinglong, Zhao Song. 2013. Char-

- acteristics of Lower Cambrian marine black shales and evaluation of shale gas prospective area in Qianbei area, upper Yangtze region [J]. Acta Petrologica Sinica, 29(9): 3263 – 3278 (in Chinese with English abstract).
- Wei Huairui, Yang Ruidong, Gao Junbo, Wang wei. 2012. Primary study on the sediment structures in black – shale – series deposits of the Basal Cambrian, Guizhou Province [J]. Geoscience, 26 (4): 673 – 681. (in Chinese with English abstract).
- Wingall B. 1994. Black shales [M]. Oxford: Clarendon Press: 120 – 152.
- Yan Deyu, Huang Wenhui, Wang Tinghao, Liu Bei. 2016. Trace element characteristics of the Lower Cambrian black shales in middle and lower Yangtze area, China [J]. Earth Science Frontiers, 23 (3): 42 – 50 (in Chinese with English abstract).
- Yang Ruidong, Zhu Lijun, Gao Hui, Zhang Weihua, Jiang Lijun, Wang Qiang, Bao Miao. 2005. A study on characteristics of the hydrothermal vent and relating biota at the Cambrian bottom in Songlin, Zunyi County, Guizhou Province [J]. Geological Review, 51 (5): 481 – 493 (in Chinese with English abstract).
- Yang Shengtang, Liu Kai, Yin Yanlong, Zhao Shuang. 2016. Research on sedimentary settings of Wenghui vanadium ore deposit in Guizhou [J]. Resource Information and Engineering, 36 (6): 40 – 41 (in Chinese).
- Zhang Qinghua, Zhang Lunwen, Bao Miao. 2012. Pb isotopic constraints on the source of ore – forming materials of polymetallic layer of black rock series, Guizhou [J]. Mineral Resources and Geology, 26 (2): 144 – 147 (in Chinese with English abstract).
- Zhao Zhenhua. 1993. Geochemistry control factors of Eu [J]. Journal of Nanjing University (Earth Science Edition), 5(2): 271 (in Chinese with English abstract).
- Zhou Wenxi. 2018. Sedimentary environment and geochemical characteristics of the Lower Cambrian black rock series in northern Guizhou [D]. Guiyang: Guizhou University: 12 – 62 (in Chinese with English abstract).
- Zhu Xiaoqing, Wang Zhonggang. 1994. Geochemical characteristics of sediment at Hot Water region in the Okinawa Trough [A]. Hu Ruizhong. Study on geochemistry [C]. Beijing: Earthquake Publishing House: 108 – 112 (in Chinese with English abstract).
- [附中文参考文献]
- 陈德潜,陈刚. 1996. 实用稀土元素地球化学 [M]. 北京:冶金工业出版社:68 – 95.
- 冯彩霞,刘燊,胡瑞忠,刘家军,罗泰义,池国祥,齐有强. 2010. 遵义市页岩特征及成因 [J]. 地质与勘探, 56(2): 160 – 169.
- 何树兴,杨兴莲,吴维义,朱雅杰,段晓林. 2016. 贵州麻江羊跳寨系九门冲组微体化石初探 [J]. 古生物学报, 55(2): 160 – 169.
- 侯俊富. 2008. 南秦岭下寒武统黑色岩系中金 – 钨成矿特征及成矿规律 [D]. 西安:西北大学: 56 – 95.
- 李有禹,陈淑珍. 1993. 铜仁坝黄下寒武统九门冲组的岩石学和地球化学特征 [J]. 贵州地质, 10(2): 163 – 170.
- 马丽芳. 2002. 中国地质图集 [M]. 北京:地质出版社: 285 – 291.
- 舒多友,吴自成,张命桥,叶飞,彭加强. 2012. 黔东北地区钒矿石与围岩稀土元素地球化学特征及其意义 [J]. 地质与勘探, 48(6): 1118 – 1128.
- 王浩,凌文黎,段瑞春,杨红梅,陈子万,秦雅东. 2012. 扬子克拉通峡东地区新元古代 – 寒武纪黑色岩系 Os 同位素地球化学特征及其地质意义 [J]. 地球科学 – 中国地质大学学报, 37(3): 451 – 462.
- 王聚杰,曾普胜,麻菁,代艳菊,苟瑞涛. 2015. 黑色岩系及相关矿产 – 以扬子地台为例 [J]. 地质与勘探, 51(4): 677 – 689.
- 王丽波,久凯,曾维特,付景龙,赵松. 2013. 上扬子黔北地区下寒武统海相黑色泥页岩特征及页岩气远景区评价 [J]. 岩石学报, 29(9): 3263 – 3278.
- 魏怀瑞,杨瑞东,高军波,王伟. 2012. 贵州寒武系底部黑色岩系型矿床沉积构造特征研究 [J]. 现代地质, 26(4): 673 – 681.
- 闫德宇,黄文辉,王婷灏,刘贝. 2016. 中、下扬子地区下寒武统黑色页岩微量元素富集特征 [J]. 地学前缘, 23(3): 42 – 50.
- 杨瑞东,朱立军,高慧,张位华,姜立君,王强,鲍森. 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 [J]. 地质论评, 51(5): 481 – 493.
- 杨胜堂,刘凯,尹延龙,赵爽. 2016. 贵州江口翁会钒矿床沉积环境研究 [J]. 资源信息与工程, 36(6): 40 – 41.
- 张庆华,张伦尉,鲍森. 2012. 贵州下寒武统黑色岩系多金属矿层成矿物质来源的铅同位素示踪 [J]. 矿产与地质, 26(2): 144 – 147.
- 赵振华. 1993. 锡地球化学特征的控制因素 [J]. 南京大学学报(地球科学版), 5(2): 271.
- 周文喜. 2018. 黔北地区下寒武统黑色岩系的沉积环境与地球化学研究 [D]. 贵阳:贵州大学: 12 – 62.
- 朱笑青,王中刚. 1994. 冲绳海槽热水区沉积物的地球化学特征 [A]. 胡瑞忠. 矿床地球化学研究 [C]. 北京:地震出版社: 108 – 112.

Geochemical Characteristics and Diagenetic Setting of the Jiumenchong Formation Black Shale in the Tongren Area of Guizhou Province

HOU Dongzhuang¹, WU Xiangbin², DENG Xinnan^{2,3}

(1. College of Geology & Environments, Xi'an University of Science & Technology, Xi'an, Shaanxi 710054; 2. School of Geosciences and Info - Physics, Central South University, Changsha, Hunan 410083; 3. Organizing Department of Hengyang Municipal Party Committee, Hengyang, Hunan 421001)

Abstract: The Jiumenchong Formation black shale in the Tongren area of Guizhou Province hosts metallic elements such as V, Ni and U, and is also

a set of high - quality source rocks. This work conducted geochemical research to reveal its geochemistry characteristics and diagenetic setting. The result shows that this rock is characterized by enriched Zn,Cu,Cr,Ni and U,high rare earth elements content, and relatively high content of LREE. Ce negative anomalies,V/Cr and V/(V + Ni) suggest that it was formed in a static reducing slope environment. Co/Zn values,Zn - Ni - Co ternary diagram,(La/Sm)_N,positive anomalies of δEu,La/Yb - REE illustrations,discrimination diagrams of La/Ce, and the standardized curve of North American shale combination patterns demonstrate that this black shale has been influenced by hydrothermal activity during its disposition, and its abundant sources were from oceanic hydrothermal fluid. Discrimination diagrams of K₂O/Na₂O - SiO₂ and REE parameters indicate that the research area was in a tectonic setting dominated by a passive continental margin, while the effect of hydrothermal activity also implies a feature of an active continental margin.

Key words:geochemical characteristics,sedimentary environment,black shale,Jiumenchong Formation,Tongren area,Guizhou Province

