

# 秦岭山阳水沟口组黑色岩系微量元素地球化学及其沉积成矿背景的指示意义

王立社<sup>1</sup> 张复新<sup>2</sup> 侯俊富<sup>2</sup> 房波<sup>3</sup> 周燕<sup>3</sup>

(1. 西安地质调查中心, 陕西 西安 710054; 2. 西北大学地质系大陆动力学国家重点实验室, 陕西 西安 710069;  
3. 中国石油天然气股份公司青海油田, 甘肃 敦煌 736202)

**摘要:**通过野外调查发现, 秦岭造山带山阳地区水沟口组黑色岩系主要由黑灰色微晶灰岩、炭质泥板岩、灰白色粘土岩、黑灰色含炭-钙质硅板岩、灰黑色含炭泥质硅板岩及浅红色硅质板岩组成; 岩系中磷结核及重晶石纹层常见。采用等离子质谱仪(ICP-MS)方法对岩系的稀土元素及微量元素测定, 结果显示岩系中成矿物质含量丰富(如 V、Mo、Ni、Ba、Pb、Zn、U、Ag、Cu、Cd、Tl、Bi 和 Cr 等元素的平均含量是地壳丰度的几倍到几十倍), 稀土元素和微量元素的含量与磷质、炭质以及钡关系密切; 稀土模式曲线基本平行显示其成因相同; 泥质和硅质岩类是主要的含矿岩性; 不同程度的  $\delta Eu$  正异常、中到弱的  $\delta Ce$  负异常及相应的稀土、微量元素比值如  $Ce/La$ 、 $V/(V+Ni)$  等指示岩石形成于干燥缺氧环境并有热水物质加入,  $La/Yb-Ce/La$  图解及  $La/Yb-REE$  图解表明岩系与海相沉积及基性岩成因关系密切。结合岩系的地质特征认为: 山阳地区水沟口组黑色岩系形成于被动陆缘的一种干燥缺氧的深水-半深水滞留断陷局限海盆, 期间热液(水)活动频繁、低等浮游生物发育, 对岩系中矿物质的富集具有非常重要的意义。

**关键词:**水沟口组; 黑色岩系; 地球化学; 干燥缺氧环境; 秦岭

**中图分类号:** P595      **文献标志码:** A      **文章编号:** 1000-3657(2012)02-0311-15

黑色岩系是地史发展过程中, 特定地质环境的产物。岩系中往往富集 PGE、Hg、B、As、Mn、Sb、Au、Ag、Pb、P、Ba、U、Mo、V、Zn、Cu、Co、Ni 及稀有元素, 是形成各种矿产的有利岩性<sup>[1-2]</sup>, 促使地质学家对其进行了持续不断的研究<sup>[3-4]</sup>。前人对中国贵州、湘西、云南等地区的黑色岩系的地球化学特征及其成因<sup>[5-11]</sup>、沉积环境<sup>[12-13]</sup>、成矿作用<sup>[14]</sup>、含矿序列与矿床类型<sup>[15-17]</sup>、微量元素<sup>[2, 18, 19]</sup>、成矿物质来源<sup>[20-23]</sup>、热液及生物作用<sup>[24]</sup>等方面做了大量的研究工作, 取得了重要的成果。黑色岩系由于地质背景和沉积环境的不同, 其含矿性也有所差别。秦岭下寒武统黑色岩系是中国重要的成矿岩系之一, 近几年找矿有明显突破, 先后发现并成功勘查夏家店钒-金矿、烂木沟金矿、清岩沟镍-钼矿、鲤鱼山钼-钒矿、鲁家坪毒重石-重晶石-钼解石矿床等, 显示了秦岭黑色岩系成

矿的巨大潜力。黑色岩系在秦岭造山带中的分布、组成、产出规律及其相关金属矿床成因和成矿规律等研究已成为热点<sup>[25-26]</sup>。陕西秦岭区下寒武统水沟口组黑色岩系分布于山阳—柞水一带, 其中发育典型的夏家店金钒矿床、中村银花钒矿等(图 1), 是重要的含矿岩系。本文旨在通过分析该黑色岩系微量元素地球化学结合其地质特征来探讨其沉积成矿背景。

## 1 研究区黑色岩系地质特征及其岩石组成

研究区下寒武统水沟口组自东向西沿陡岭—小磨岭链状古隆起呈带状展布, 其平行不整合于震旦系灯影组硅质白云岩之上, 上与岳家坪组或石瓮子组为连续沉积。由一套半深海—浅海相含炭硅质岩、细碎屑岩、碳酸盐岩沉积组成。总体上, 山阳以东水

收稿日期: 2010-08-09; 改回日期: 2011-11-28

基金项目: 西北有色地勘局地勘院科研项目“陕西南部黑色岩系金属矿床成矿规律及找矿预测研究”(地勘[2006])和青年基金科学项目“英格里克和清水泉镁铁质-超镁铁质岩成因研究”(41103021)资助。

作者简介: 王立社, 男, 1976 年生, 博士, 矿物学岩石学矿床学专业; E-mail: wlish@ccs.cn。

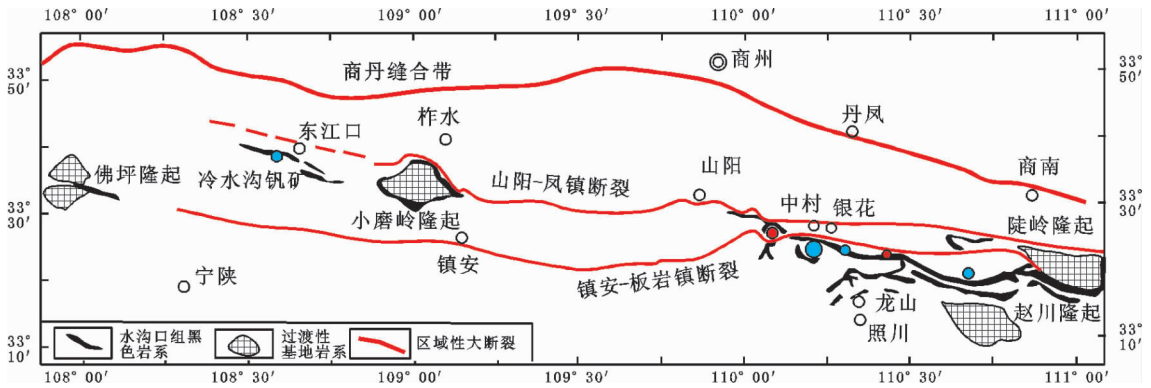


图1 秦岭水沟口组黑色岩系及其典型矿床分布图<sup>[29]</sup>

A—夏家店金-钒矿床; B—中村-银花钒矿床; C—五色沟钒矿床; D—甘沟金(钒)矿点; E—千家坪钒矿床

Fig.1 Distribution of black rock series and typical ore deposits in the Qinling Mountains

A—Xiajiadian vanadium-gold deposit; B—Zhongcun-Yinhua vanadium deposit; C—Wusegou vanadium deposit;

D—Gangou vanadium-gold ore spot; E—Qianjiaping vanadium deposit

水沟口组岩层发育完整(图2),上部灰色薄厚层白云质灰岩或泥质白云岩,厚30多米,下部为硅质岩、炭质板岩,厚20 m以上,中部由灰黑色薄层泥质灰岩、泥灰岩及褐黄色或灰白色泥页岩组成,厚40多米;山阳以西柞水石瓮子、宁陕冷水沟地区该组一般以炭质板岩为主,含炭质硅质板岩不发育,成矿以钒为主。由东向西含炭质硅质板岩明显减少、所夹灰岩减少、其地层厚度减薄,变质重结晶渐深、赋存矿产单一、规模变小。

水沟口组下段岩性为黑色岩系的主要组成部分(图2~3),其黑灰色炭质泥板岩、含炭-钙质硅板岩及含炭-泥质硅板岩等岩石中可见泥状-粉尘状炭质呈纹层状分布,微细莓球状成岩黄铁矿多分布于炭质纹层中,断续炭质纹层间时有微晶石英或微细粒泥晶状方解石;灰色薄层粘土岩层中普遍含有微莓球或微细粒黄铁矿并夹含直径2~2.5 cm的磷结核;浅红色含重晶石硅质板岩中微细粒状重晶石呈纹层状分布,或散布与石英均匀混生。这些特征显示岩系同生沉积时海底热水频繁、微生物发育。

## 2 微量元素地球化学特征及探讨

### 2.1 样品特征和分析方法

用于微量元素分析的样品采自夏家店、下寨子、金狮剑沟、五色沟、竹照、龙山、萝卜沟地区的水沟口组下段黑色岩系,包括各地区黑色岩系的典型岩石或含矿岩石,岩性为硅泥质劣质煤、炭硅质泥板岩、含磷结核泥板岩、(含)炭质泥板岩,硅质岩、炭质硅

组名	代号	柱状图	岩性描述
岳家坪组	$\epsilon_2y$		浅灰色中层状砂质白云岩,与下部地层整合接触
水沟口组上段	$\epsilon_1s^3$		上部为灰色中厚层微晶白云质灰岩夹薄层灰岩;下部为灰色薄层泥灰岩夹微晶砾屑白云质灰岩,厚30.94 m
	$\epsilon_1s^{2-2}$		灰色中厚层微晶砾屑白云质灰岩,厚17~22m
水沟口组中段	$\epsilon_1s^{2-1}$		黑色薄层微晶灰岩,层面含褐红色粘土岩,厚24 m
	$\epsilon_1s^{1-4}$		薄层炭质板岩和炭质粘土质泥板岩,厚9.8~18m
水沟口组下段	$\epsilon_1s^{1-3}$		石煤-炭质板岩或炭质粘土岩与硅质岩薄互层,含磷结核,为V、Au主体层位,厚5~6m
	$\epsilon_1s^{1-2}$		黑灰色厚层状含炭硅质岩夹灰色薄层粘土岩,含磷结核,为V、Au主体层位,16.5~43 m
	$\epsilon_1s^{1-1}$		浅红色含重晶石硅质板岩,厚3.7~19.6 m
灯影组	$Z_2dn$		浅灰色中-厚层状微晶硅质白云岩,与上部地层平行不整合接触

图2 水沟口组综合柱状图

Fig.2 Composite stratigraphic column of Shuigoukou Formation

质岩、含炭泥质硅质岩,(炭泥)硅质岩型钒矿石、硅泥板岩型钒矿石、炭质泥板岩型钒矿、含磷结核泥板

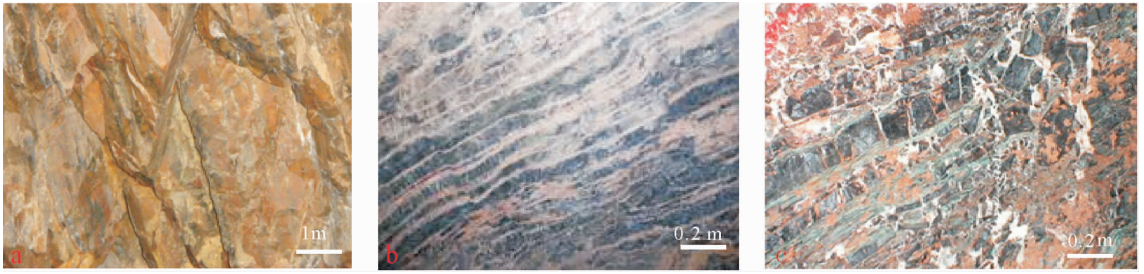


图 3 水沟口组下段岩石照片

A—厚层硅质板岩;b—含炭粘土岩与硅质岩薄互层;c—炭硅质岩夹粘土岩

Fig.3 Photographs of rocks in Lower Member of Shuigoukou Formation

a-Thick-bedded siliceous rocks; b-Carbonaceous clay rocks interbedded with siliceous rocks in thin layers;

c-Carbonaceous siliceous rocks intercalated with clay stone

岩型钒矿等,共计 21 件。采样过程中避开了遭受后期风化以及石英脉、碳酸岩脉和植物根系等影响的岩石或矿石,以保证岩石新鲜。

微量元素的分析测试是由西北有色研究院分析测试中心测试完成。采用封闭溶矿电感耦合等离子体质谱仪 ICP-MS (美国赛默飞世尔原美国热电公司生产的 X7 型) 测定样品中的 Li、V、Cr、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Rb、Sr、Zr、Nb、Mo、Cd、In、Sn、Cs、Ba、Hf、Ta、W、Pb、Bi、Th、U、Ti、Be、Ge、Mn、Ag、Tl 及稀土元素,共 47 种。该仪器对微量元素的检测下限为  $n \times (10^{-10} \sim 10^{-9})$ ,分析误差一般小于 10%。

## 2.2 微量元素地球化学及其地质意义

水沟口组黑色岩系东西向延伸较长,在夏家店、下寨子、金狮剑沟、五色沟、竹照、龙山、萝卜沟等地区均有出露,其微量元素分析测试结果作者曾初步讨论过,见表 1。本文将对其进行较深入的分析,并结合其他地质内容一道揭示其成矿的指示意义。本文统一采用马逊 1982 年发表的地壳微量元素值对样品进行标准化(图 4),结果显示: Sr、Ti、Li、Be、Zr、Nb、Th、Sn、In、Cs、Sc、Co、Hf、Ta、Ga、Ge、Rb、Mn 等元素在黑色岩系中平均含量低于地壳丰度; W 和 Y 含量与地壳丰度相近,二者含量的平均值分别是地壳的 1.43 和 1.03 倍; 而 V、Mo、Ni、Ba、Pb、Zn、U、Ag、Cu、Cd、Tl、Bi 和 Cr 等元素含量变化较大。如 V 是地壳丰度的 0.35~150.81 倍(平均 20.31 倍)、Mo 是地壳丰度的 0.13~11.56 倍(平均 1.86 倍)、Ni 是地壳丰度的 0.32~6.76 倍(平均 2.07 倍)、Ba 是地壳丰度的 0.34~21 倍(平均 7.55 倍)、Zn 是地壳丰度的 0.33~48.84 倍(平均 4.67 倍)、Pb 是地壳丰度的

1.15~486.77 倍(平均 21.77 倍)、U 是地壳丰度的 0.67~41.11 倍(平均 11.18 倍)、Ag 是地壳丰度的 2.86~271 倍(平均 43.9 倍)、Cu 是地壳丰度的 0.29~336.91 倍(平均 20.31 倍)、Cd 是地壳丰度的 0.35~6700 倍(平均 354.9 倍)、Tl 是地壳丰度的 0.6~50 倍(平均 9.44 倍)、Bi 是地壳丰度的 0.5~22 倍(平均 3.04 倍)和 Cr 是地壳丰度的 0.24~27.1 倍(平均 3.4 倍)。虽然 V、Ag、Ni、Ba、U 等在水沟口组黑色岩系中富集,但调查研究发现随着地段和岩性的不同,元素的含量也有所差别(如 Cd、Ag、Ba、Cu、Pb、In、Zn、Sn 等元素在夏家店地区最为富集);依岩性来看,含磷结核的泥质板岩最为富集微量元素(如 X-JS-4、X-Z-Z-3 特别富集 Ni、V、Cr、Cd、Sn、Zn 和 U),岩性较纯的硅质岩或泥板岩则稍差(如 XG-Z-1、X-WS-6、X-LS-1、B10),而其他岩性如炭泥质硅质岩、硅质泥板岩、硅质板岩和炭硅质泥板岩等在不同的地段含量有差别。萝卜沟地区黑色岩系元素的含量明显低于夏家店、下寨子、金狮剑沟、五色沟、竹照、龙山和冷水沟地区黑色岩系。

微量元素最富集层——含磷结核炭质泥板岩(粘土岩)中可见磷结核(层),磷结核如核桃大小(图 5),其中发现大量藻丝类、球藻化石(图 6)。这些化石的发现,证明岩石中微量元素的富集不但和其粘土质吸附作用有关,而且与浮游生物的活动及其形成的有机炭质存在直接或间接关系。前人对海水及海生植物中某些元素的丰度进行对比,发现元素富集非常可观(表 2)。

前人利用微量元素的特征比值,来判别岩石形成时的氧化还原环境和是否具有热水成因。如 U/

表 1 水沟口组黑色岩系岩石微量元素分析( $10^{-6}$ )及特征值<sup>[27]</sup>

Table 1 Trace elements and some related parameters of Shuigoukou Formation black rock series

地区	夏家店			下寨子				金狮剑沟			地壳 丰度 <sup>[28]</sup>
样号	TC36-1	PD5-CM6-1	PD4-3B	X-GZ-3	X-GZ-2(2)	X-GZ-2(1)	X-GZ-1	X-JS-4	X-JS-5	X-JS-6	
岩石	硅泥质 劣质煤	炭质泥 板岩	硅质岩	炭泥板岩 型钒矿石	炭泥硅质岩 型钒矿石	炭泥硅 质岩	硅质岩 型钒矿石	含磷结核泥 板岩型钒矿	泥质板岩	炭硅质 泥板岩	
Sr	472	35	38	201	133	140	46	63	59	196	375
Ti	878	1660	2393	3406	2989	3160	352	1368	2599	3101	4400
Li	7	6	16	57	31	28	9	20	23	35	20
Be	1.0	1.7	1.7	5.0	1.5	1.6	0.5	2.8	3.3	1.8	2.8
Zr	32	38	73	64	75	74	12	56	72	81	165
Nb	3	5	7	11	9	9	1	4	11	8	20
Mo	2	5	2	57	18	23	39	185	26	27	1.6
Mn	272	204	2241	68	204	340	272	136	136	204	950
Ag	4.7	19	7.6	3.0	1.5	1.5	1.6	3.1	5.8	1.9	0.07
Pb	509	113	6328	15	23	22	20	15	15	20	0.01
Bi	2.9	1.0	4.4	0.2	0.2	0.3	0.2	0.5	0.2	0.3	0.2
Th	3.8	5.1	9.0	8.7	8.9	9.8	2.0	6.6	8.6	11.3	7.2
U	11	16	2.7	38	7.9	10	16	74	64	10.4	1.8
Cd	132	0.33	155	0.14	0.23	0.17	0.66	37.51	0.32	0.52	0.2
In	0.30	0.21	0.42	0.03	0.04	0.05	0.03	0.04	0.04	0.02	0.1
Sn	2.6	3.1	5.7	1.6	1.5	1.5	1.1	2.0	0.8	1.7	2
Cs	1.4	1.1	6.6	8.4	3.6	3.9	1.1	3.8	2.8	9.8	3
Sc	12	15	13	15	13	13	12	14	15	14	22
V	2453	3401	317	3831	499	622	1459	20360	1509	650	135
Zn	370	76	1369	46	33	53	42	1242	110	49	70
Co	5	24	18	23	14	14	5	10	22	18	25
Hf	1.2	1.5	2.7	2.6	2.9	2.9	0.4	1.7	2.5	2.9	3
Ta	0.2	0.4	0.5	1.0	1.0	1.0	0.1	0.4	1.0	0.6	2
W	6.0	1.2	1.3	6.3	2.2	3.0	3.6	1.9	0.8	1.0	1.5
Tl	1.2	1.3	2.7	16	25	24.3	1.4	6.0	9.6	4.8	0.5
Ni	46	282	88	246	93	97	44	490	259	143	75
Ga	6.6	8.8	11.2	11	10	9.6	4.8	11	16	7.3	15
Ge	1.3	1.7	0.2	0.8	1.5	1.2	1.1	1.2	3.2	0.8	1.5
Rb	24	60	125	130	103	120	15	114	134	127	90
Y	63	31	15	20	11	13	10	130	58	24	33
Ba	4862	2253	442	1678	8873	4294	1012	7079	10330	1593	590
Cr	347	161	145	222	103	110	217	2710	96	79	100
Cu	525	18530	7336	92	23	29	28	205	60	114	55
$\delta U$	1.79	1.81	0.92	1.85	1.44	1.5	1.92	1.94	1.91	1.46	
w(Ni)/w(Co)	9.20	11.75	4.89	10.70	6.64	6.93	8.80	49.00	11.77	7.94	
w(U)/w(Th)	2.89	3.14	0.30	4.37	0.89	1.02	8.00	11.21	7.44	0.92	
w(V)/w(V+Ni)	0.98	0.92	0.78	0.94	0.84	0.87	0.97	0.98	0.85	0.82	
w(V)/w(Cr)	7.07	21.12	2.19	17.26	4.84	5.65	6.72	7.51	15.72	8.23	
w(Co)/w(Zn)	0.01	0.32	0.01	0.50	0.42	0.26	0.12	0.01	0.20	0.37	

注： $\delta U=6U/(3U+Th)$ 。



续表 1

龙 山			萝卜沟				冷水沟			五色沟				竹 照	
X-LS-1	X-LS-2	X-LS-5(2)	X-XL-2	X-XL-4	X-XL-6	X-XL-7	B10	B9	X-WS-3	X-WS-4	X-WS-5	X-WS-6	X-Z-Z-6	X-Z-Z-1	X-Z-Z-3
硅质板岩	硅质板岩	炭质泥板岩型钒矿	炭-硅质岩	碎裂炭硅质岩	炭质泥板岩	含炭质泥板岩	硅质岩	板岩型钒矿	炭质硅质岩	炭泥硅质岩型钒矿	硅质泥板岩	泥板岩	硅-泥板岩型钒矿	炭质泥板岩型钒矿	磷结核泥板岩
15	136	54	125	83	83	226	15	24	15	56	48	460	64	45	1000
110	791	2442	247	101	3437	655	270	2216	261	2508	1758	882	2509	1283	500
3	15	35	4	10	23	8	2	10	4	17	15	20	39	8	7
0.4	0.7	2.4	0.1	0.1	1.7	0.4	0.5	3.4	0.5	2.3	1.7	0.5	2.9	1.4	2.6
14	29	67	7	4	88	21	8	60	10	63	49	23	65	55	14
1	3	8	1	0	9	2	1	8	1	8	7	3	9	7	2
5	13	177	3	2	19	2	13	63	3	13	17	1	11	23	26
340	1426	272	272	204	68	272	272	136	204	68	68	68	68	204	340
4.9	1.7	1.1	0.3	2.1	1.0	0.4	1.4	1.1	1.3	2.5	5.6	0.2	2.6	2.7	1.3
17	15	15	15	15	15	18	22	15	15	18	15	15	16	29	22
0.2	0.3	0.5	0.1	0.1	0.5	0.2	0.2	1.2	0.2	0.5	0.3	0.1	0.5	0.4	0.3
0.5	4.6	12	0.9	0.5	10.7	3.9	0.8	3.1	1.2	6.8	5.0	3.7	7.6	6.2	2.3
4.0	1.4	23	3.8	1.5	5.9	1.2	8.9	29.8	4.6	36.4	23.3	2.3	33	28	66
0.20	1340	19.95	0.07	17.84	0.09	0.07	13.96	0.3	0.51	0.07	12.06	0.25	0.64	0.49	112.1
0.01	0.09	0.04	0.01	0.02	0.05	0.07	0.04	0.05	0.02	0.02	0.04	0.03	0.05	0.04	0.09
1.0	1.4	2.8	1.0	0.6	3.2	1.6	0.8	2.4	1.0	5.4	1.0	1.1	1.5	1.9	7.6
0.5	0.8	8.1	0.3	0.2	4.7	1.0	1	2.8	0.5	3.9	1.3	1.5	2.6	1.5	9.4
12	16	16	11	10	13	13	11	14	11	13	13	14	16	14	12
1474	197	2116	47	248	572	48	730	6766	2020	4007	2279	186	1886	302	13310
47	736	195	36	28	23	29	234	43	45	29	76	27	103	48	3419
5	12	23	5	5	6	5	5	5	7	6	10	5	10	37	7
0.2	1.1	2.4	0.3	0.2	3.4	0.8	0.3	1.9	0.3	2.2	1.8	0.8	2.5	1.4	1.1
0.0	0.2	0.8	0.1	0.1	1.2	0.2	0.1	0.9	0.1	0.8	0.7	0.2	0.9	0.5	0.3
0.4	0.8	0.9	0.5	0.7	1.5	0.6	0.9	2.6	0.5	1.2	1.1	0.6	1.0	1.2	1.4
0.5	3.3	6.2	0.4	0.8	1.4	0.5	0.3	1.4	1.4	2.3	1.5	0.4	1.9	5.6	2.5
38	144	507	45	24	39	30	49	29	47	31	256	28	372	226	381
4.2	5.5	16	2.9	1.2	13.1	3.6	4	17.7	3.5	11.7	10.9	5.3	13	10.7	13
1.5	1.6	1.2	1.4	1.4	0.8	1.1	1.5	1.4	1.1	1.3	1.9	1.5	1.9	1.4	1.0
5	18	114	7	3	90	23	12	108	10	108	70	37	116	108	30
15	19	35	6	4	10	13	10	5	19	30	21	15	69	26	215
481	4942	5929	2862	8430	4002	1226	657	7663	710	7055	9414	202	12390	3103	4310
166	26	221	15	64	97	24	686	294	540	770	80	45	105	190	1316
61	92	126	30	98	26	23	118	5	186	87	18	16	78	94	581
1.92	0.93	1.71	1.85	1.8	1.23	0.94	1.94	1.93	1.84	1.88	1.86	1.28	1.85	1.86	1.98
7.60	12.00	22.04	9.00	4.80	6.50	6.00	9.80	5.80	6.71	5.17	25.60	5.60	37.20	6.11	54.43
8.00	0.30	1.92	4.22	3.00	0.55	0.31	11.13	9.61	3.83	5.35	4.66	0.62	4.34	4.52	28.70
0.97	0.58	0.81	0.51	0.91	0.94	0.62	0.94	1.00	0.98	0.99	0.90	0.87	0.84	0.57	0.97
8.88	7.58	9.57	3.13	3.88	5.90	2.00	1.06	23.01	3.74	5.20	28.49	4.13	17.96	1.59	10.11
0.11	0.02	0.12	0.14	0.18	0.26	0.17	0.02	0.12	0.16	0.21	0.13	0.19	0.10	0.77	

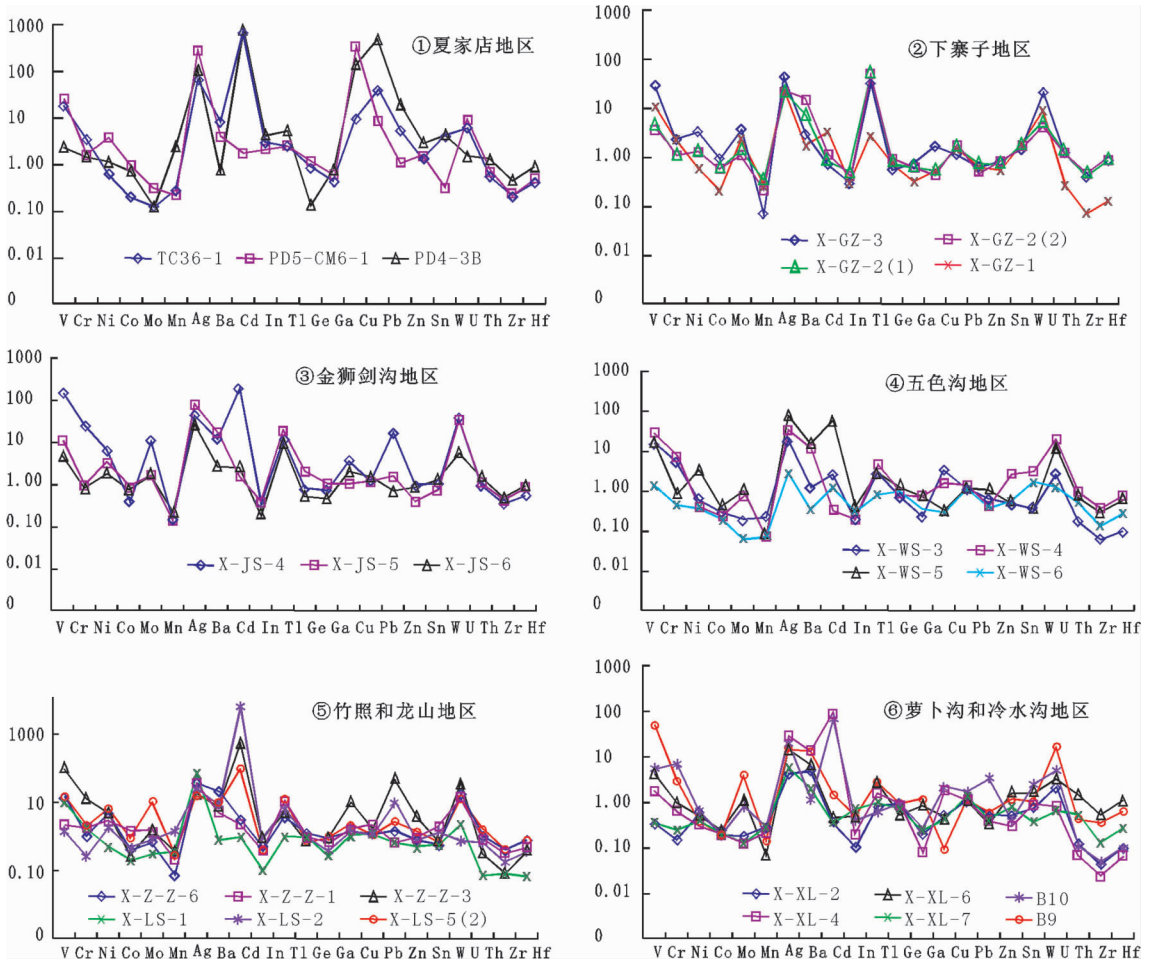


图 4 水沟口组黑色岩系样品地壳丰度标准化图(标准化值据马逊,1982<sup>[28]</sup>)

Fig.4 Crustal abundance-normalized trace elements patterns for Miaowan Formation black rock series (standardized values after Mason,1982)

Th 比值能够较好地地区别正常海水沉积物与热水沉积物,正常海水沉积的  $U/Th < 1$ ,热水沉积的  $U/Th > 1$ <sup>[30]</sup>,研究区水沟口组  $U/Th = 0.3 \sim 28.7$  (多数大于 1);具热水成因沉积物  $Co/Zn$  比值平均为 0.15,研究区 20 个样品的  $Co/Zn$  值为 0.01~0.77,变化范围较大,但多数在 0.1~0.2,显示水沟口组岩石形成过程中有热水沉积参与,但受热水影响程度不同。Hatch et al<sup>[31]</sup>对北美堪萨斯州上宾西法尼亚系黑色页岩的研究表明  $V/(V+Ni)$  值也能有效地反映环境氧化还原条件:高的  $V/(V+Ni)$  值(0.84~0.89)反映水体分层,底层水体中出现  $H_2S$  的厌氧环境;中等值(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。研究区样品  $V/(V+Ni)$  值为 0.51~1 (多为 0.8~0.9)。侯俊富<sup>[32]</sup>指

出  $Ni/Co > 7.00$  为极贫氧—厌氧环境, $Ni/Co = 7.00 \sim 5.00$  时为贫氧环境, $Ni/Co < 5.00$  为氧化环境。该带样品除 1 个样  $Ni/Co$  值为 4.8 外,其余均大于 5,最大值为 49。以上特征值表明该黑色岩系整体上形成于一种贫氧至极贫氧—厌氧的还原环境,可能由于水体深度的变化而导致还原性时强时弱。

### 2.3 金钒元素成矿特征

水沟口组黑色岩系中发育超大型中村—银花钒矿和夏家店中型金钒矿床。据赋矿原岩和矿层结构构造,中村—银花钒矿床矿石可划分为硅质岩型、炭质粘土泥板岩型和硅质—炭质泥板岩型 3 种,其中炭质粘土泥板岩型钒矿石,又可分为 3 种亚类:①含藻类炭质粉砂质高岭石泥板岩型、②炭质高岭石粘土泥板岩型和③炭质水云母粘土泥板岩型;硅质岩



图 5 水沟口组黑色岩系中的磷结核

Fig.5 Phosphorite nodules in Shuigoukou Formation black rock series

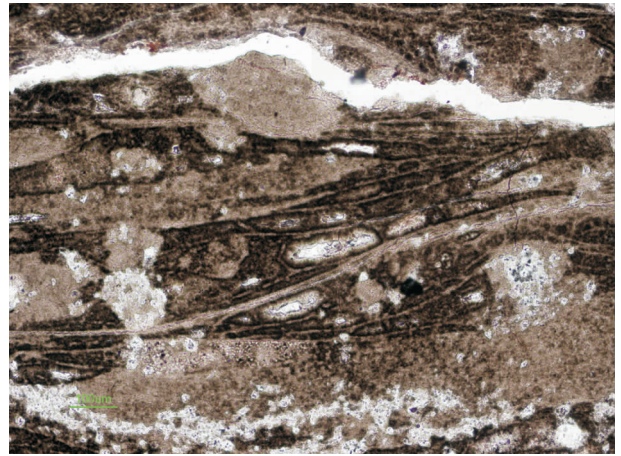


图 6 球形藻类和白色丝状状藻类

Fig.6 Fossils of algae in Shuigoukou Formation black rock series

表 2 海生植物中某些元素丰度值<sup>[29]</sup>

Table 2 Abundances of elements in some sea plants

元素	海水中丰度	海生植物中丰度	富集系数
Ni	0.005	3	600
I	0.06	30~1500	500~25000
Ag	0.003	0.25	830
V	0.002	2	1000
Hg	0.00003	0.03	1000
Au	0.00001	0.012	1200
Co	0.003	0.7	2300
Bi	0.000017	0.06	350
Cu	0.003	11	3700
Cd	0.0001	0.4	4000
Se	0.00009	0.8	8800
As	0.003	30	10000
C	28	345000	12300
Zn	0.01	150	15000
Ti	0.001	12~80	12000~8000
Cr	0.00005	1	20000
P	0.07	3500	50000
Fe	0.01	700	70000
Pb	0.00001	8	26700

注:元素丰度单位为  $10^{-6}$ 。

型钒矿石由硅质岩夹薄层粘土板岩组成;硅质-炭质粘土泥板岩型钒矿石,由硅质岩与炭质粘土岩薄互层组成。

为了研究钒与岩性的关系,笔者对硅质岩夹互粘土质泥板岩过渡层矿体进行  $V_2O_5$  含量分析<sup>[29]</sup>。结

果粘土泥板岩含  $V_2O_5$  为 1.77%,而硅质岩含  $V_2O_5$  0.25%,全岩分析  $V_2O_5$  品位为 0.72%,即钒在该类型矿石的粘土泥板岩中占 75.2%,硅质岩中仅占 24.8% (表 3)。对Ⅲ号主矿体含矿岩石统计显示:矿体上部硅质岩占 61%,粘土泥板岩占 39%, $V_2O_5$  含量 0.91%;矿体下部硅质岩占 44%,粘土泥板岩占 56%, $V_2O_5$  含量 1.16%。表明粘土质、泥质岩石与钒关系密切。

有机碳与金、钒的测定结果显示(表 3):中村—夏家店地区大部分样品的总有机碳含量较低,只有个别样品有机碳含量很高,达 18.8%;样品中 V 与有机碳的含量在具体坑道样品中基本呈正消长关系,Au 的品位与有机碳含量的高低没有明显的关系,而有机碳含量较高的劣质煤由于较纯没有测定出 Au、V。Au、V 含量与有机碳之间的关系不同与其成矿作用差异有关。夏家店钒金矿床矿体、矿化体、围岩的代表性岩石样品金化学分析显示,Au 含量为  $0.13 \times 10^{-6} \sim 16.24 \times 10^{-6}$ ,具有异常丰度。侯俊富(2008)<sup>[32]</sup>研究认为,早震旦世来自耀岭河群变质火山岩剥蚀区以及深部热液物质含矿性好,海水中有有机质丰富,在古断陷盆地中沉积,为后造山构造期成矿奠定了物质基础。通过对围岩、矿化体、贫矿体及富矿体的分析调研和对比,发现金矿体受黑色岩系层位和韧-脆性剪切构造共同控制。根据成矿作用方式和矿石结构构造将成矿期划分为沉积成岩预富集期、构造叠加与热液改造期(以及表生氧化次生富集期),其中 Au 的富矿体都与后期构造热液的叠加改造关系



表 3 夏家店地区岩矿石样品有机碳、Au 和 V 含量分析结果 ( $\times 10^{-6}$ )  
 Table 3 Content of TOC, Au, V of black rocks in Xiajiadian area ( $\times 10^{-6}$ )

编 号	岩性描述	Au	V	TOC/%
XPD3-CM192-1	硅质板岩、泥岩薄互层(破碎带内)	7.5	3.350	0.090
XPD3-CM194-1	硅质板岩、泥岩薄互层	0.44	0.997	0.072
XPD3-CM194-2	黑色硅质岩	5.38	0.209	0.062
XPD4-3(b)	硅质岩与泥板岩夹层中硅质岩	0.13	0.542	0.176
XPD4-3(a)	硅质岩与泥板岩夹层中泥板岩	0.13	0.542	0.094
XPD4-5	硅质板岩与泥岩薄互层	0.13	0.535	0.092
XPD4-7	泥板岩	0.13	0.961	0.081
XPD4-4	硅质板岩与泥岩薄互层(破碎带)	0.13	0.165	0.078
XPD4-8	水沟口组中上部灰岩	0.13	0.010	0.071
XPD4-6	粘土质泥板岩	0.13	0.184	0.054
XPD5-CMVI-1	黑色炭质、钙质泥板岩	0.13	1.060	18.800
XPD5-CMVI-2	土黄色泥板岩	0.13	0.790	0.173
XPD5-CMVI-3	硅质板岩(含 Au 矿石)	5.38	0.360	0.113
XPD5-CM I -1	硅质岩与泥岩薄互层(含泥质高)	16.24	—	0.075
XPD5-CM II -1	硅质岩与泥岩薄互层	12.88	0.640	0.067
XPD6-CMIV -1	泥灰岩(钙质含量高)	3.75	—	0.174
XPD6-CMVIII-5	泥板岩	0.13	0.869	0.066
TC36-1	劣质煤	—	—	6.240

密切;而 V 不然,主要形成于同生沉积期。此外,分析结果还显示,在具体的成矿环境中有机质含量高有利于钒的富集。但岩石在地质演化过程中,特别是在夏家店矿区及其外围的岩石构造叠加极强烈,势必经历了较强烈的热演化,导致部分有机质烧灼逸散、变质转变、氧化消耗等,以上作用过程对有机碳质与金、钒等成矿元素的赋存关系,特别使金属元素被活化、迁移会影响对有机碳与成矿元素的真实关系的判断。实际上,原生沉积有机碳及微生物活动中,对金属元素的化合、吸附等富集作用也是十分可观的。

#### 2.4 稀土元素地球化学及其地质意义

稀土元素及其特征值是研究黑色岩系成因的重要方法。研究区内下寨子、金狮剑沟、龙山、五色沟、竹照、萝卜沟几个代表性地段黑色岩系样品稀土元素分析结果(表 4)以及经北美页岩标准化的稀土配分图解(图 7)显示如下特征:

黑色岩系的不同类型岩石的稀土元素含量变化较大,以含磷结核泥板岩稀土含量最高达  $359.2 \times 10^{-6}$ 、黑色硅质岩含量最低为  $28.9 \times 10^{-6}$ ,这可能与沉积物中粘土物质等对稀土元素的吸附作用有关。其中硅

质泥板岩钒矿石、含磷结核泥板岩、砖红色泥质板岩、炭质泥板岩型钒矿石和含磷泥板岩稀土元素含量高( $\sum \text{REE} = 171.5 \times 10^{-6} \sim 359.2 \times 10^{-6}$ ),位于北美页岩标准化模式图中上部,为稀土元素的富集体;炭质泥板岩、含炭质硅质泥板岩、炭泥硅质岩型钒矿石和土黄色硅质泥板岩稀土元素含量较高( $\sum \text{REE} = 117.1 \times 10^{-6} \sim 161.5 \times 10^{-6}$ ),位于标准化模式图中部;炭质泥质硅质岩、炭质硅质岩、硅质岩及萝卜沟地区的炭质泥板岩等稀土元素含量较低( $\sum \text{REE} = 28.9 \times 10^{-6} \sim 115 \times 10^{-6}$ ),位于北美页岩稀土标准化模式图的中下部,表明硅质岩中稀土元素贫化;轻稀土元素( $\sum \text{LREE}$ )和重稀土元素( $\sum \text{HREE}$ )在黑色岩系中含量特征与稀土总量特征一致。稀土标准化模式图(图 7)显示,竹照、金狮剑、龙山、五色沟、萝卜沟地区稀土模式曲线依次降低,这与其含矿性高低基本一致。稀土模式曲线整体向左缓倾,显示轻重稀土稍有分馏( $\text{La}_5/\text{Yb}_5$  为 0.17~1.21,绝大多数比值小于 1,平均值为 0.57);轻稀土曲线特征稍有差别,轻稀土模式曲线较平坦( $\text{La}/\text{Sm}$ )<sub>5</sub> = 0.72~1.93,平均 1.27,重稀土模式曲线整体上向左微倾( $\text{Tb}/\text{Yb}$ )<sub>5</sub> = 0.38~



表 4 水沟口组黑色岩系稀土元素 (10<sup>-6</sup>) 及相关参数  
Table 4 REE and some related parameters of Shuigoukou Formation black rock series

样品号	X-GZ-1	X-GZ-2-1	X-GZ-2-2	X-GZ-3	X-Js-4	X-Js-4	X-Js-5	X-Js-5	X-Js-6	X-LS-1	X-LS-2	X-LS-5-2	X-WS-3	X-WS-4	X-WS-5	X-WS-6	X-Z-Z-1	X-Z-Z-3	X-Z-Z-6	X-XL-2	X-XL-4	X-XL-6	X-XL-7
样品名	硅质岩	炭泥 硅质岩	炭泥 硅质岩	炭质 泥板岩	含磷 泥板岩	红色 泥质板岩	含炭 质泥板岩	黑色 硅质岩	砖红色 硅质岩	炭质泥 板岩型 钒矿石	炭质 硅质岩	炭质泥 板岩型 钒矿石	炭质 硅质岩	炭泥硅 质岩型 钒矿石	土黄色 硅质板岩	砖红色 夹夹黑 色泥板 岩	炭质泥 板岩型 钒矿石	含磷结 核泥板 岩	硅质泥 板岩型 钒矿石	炭质 硅质岩	碎裂炭 质硅质岩	炭质 泥板岩	含炭质 泥板岩
La	7.3	24.3	19.5	31.6	27.9	64.3	34.3	5.0	18.5	39.5	15.4	30.0	29.2	20.6	20.6	25.0	76.0	66.0	5.6	6.6	16.4	16.4	16.0
Ce	8.5	39.9	31.0	47.7	26.6	113.7	64.7	5.0	34.3	68.5	12.6	26.3	28.7	23.6	23.6	33.0	66.0	87.0	6.8	4.5	30.6	30.6	23.5
Pr	1.4	4.7	3.6	6.2	6.0	13.6	8.2	1.4	3.4	8.3	3.9	4.7	3.8	4.0	4.0	5.0	18.0	13.0	1.1	0.5	3.9	3.9	3.5
Nd	5.6	18.4	13.7	21.2	27.6	54.8	26.8	6.0	12.7	33.6	16.6	21.3	17.9	10.5	10.5	20.0	82.0	54.0	5.6	6.6	14.2	14.2	12.1
Sm	1.0	3.1	3.1	3.4	6.7	8.5	4.6	1.3	2.4	6.5	3.5	3.9	3.0	2.0	2.0	3.7	17.0	9.7	1.3	1.0	2.5	2.5	2.2
Eu	4.0	11.6	9.9	4.8	27.3	39.1	5.8	2.0	19.8	23.5	2.4	25.4	36.9	1.3	1.3	11.0	18.0	51.0	10.6	29.4	14.2	14.2	5.0
Gd	1.0	3.2	3.3	3.7	4.6	8.7	4.4	1.0	2.0	5.6	1.7	3.6	3.2	1.7	1.7	3.4	12.0	9.0	0.9	0.8	2.6	2.6	1.8
Tb	0.4	0.5	0.7	0.6	1.6	1.5	0.6	0.4	0.5	1.3	0.7	0.9	0.6	0.4	0.4	0.8	3.9	1.1	0.4	0.3	0.4	0.4	0.5
Dy	1.2	2.4	2.1	3.0	12.5	8.0	4.0	2.1	2.2	5.3	3.4	4.5	3.0	1.9	1.9	4.4	23.0	9.0	1.0	0.6	1.8	1.8	2.1
Ho	0.4	0.6	0.5	0.8	3.9	2.0	1.0	0.6	0.6	1.4	0.9	1.3	0.9	0.5	0.5	1.3	6.8	2.0	0.2	0.2	0.5	0.5	0.6
Er	0.9	1.6	1.6	2.1	7.2	5.1	2.7	1.2	1.4	3.6	2.2	2.7	1.9	1.2	1.2	2.9	13.0	5.7	0.6	0.3	1.3	1.3	1.3
Tm	0.3	0.4	0.3	0.4	1.8	0.8	0.5	0.3	0.4	0.6	0.4	0.7	0.5	0.3	0.3	0.6	2.1	1.0	0.2	0.2	0.3	0.3	0.3
Yb	1.7	3.5	2.8	2.8	15.6	9.0	3.4	2.3	4.0	6.5	3.2	6.5	5.3	1.6	1.6	5.1	19.0	11.0	1.7	1.4	2.1	2.1	2.1
Lu	0.3	0.8	1.0	0.4	2.2	1.8	0.5	0.3	1.0	1.3	0.4	1.4	1.5	0.3	0.3	0.9	2.4	2.6	0.4	0.5	0.4	0.4	0.4
Y	10	13	11	20	130	58	24	15	19	35	19	30	21	15	15	26	215	69	6	4	10	10	13
ΣREE	44.0	128.0	104.1	148.7	301.5	388.9	185.5	43.9	122.2	240.5	86.3	163.2	157.4	84.9	84.9	143.1	574.2	391.1	42.4	56.9	101.2	101.2	84.4
ΣCe	27.8	102.0	80.8	114.9	122.1	294.0	144.4	20.7	91.1	179.9	54.4	111.6	119.5	62.0	62.0	97.7	277.0	280.7	31.0	48.6	81.8	81.8	62.3
ΣY	16.2	26.0	23.3	33.8	179.4	94.9	41.1	23.2	31.1	60.6	31.9	51.6	37.9	22.9	22.9	45.4	297.2	110.4	11.4	8.3	19.4	19.4	22.1
ΣCe/ΣY	1.72	3.92	3.47	3.40	0.68	3.10	3.51	0.89	2.93	2.97	1.71	2.16	3.15	2.71	2.71	2.15	0.93	2.54	2.72	5.86	4.22	4.22	2.82
La <sub>s</sub> /Y <sub>bs</sub>	0.40	0.65	0.66	1.06	0.17	0.67	0.95	0.20	0.44	0.57	0.45	0.44	0.52	1.21	1.21	0.46	0.38	0.57	0.31	0.44	0.74	0.74	0.72
La <sub>s</sub> /Sm <sub>s</sub>	1.37	1.47	1.18	1.74	0.78	1.42	1.40	0.72	1.44	1.14	0.82	1.44	1.82	1.93	1.93	1.27	0.84	1.27	0.81	1.24	1.23	1.23	1.36
Tb <sub>s</sub> /Y <sub>bs</sub>	0.88	0.54	0.94	0.81	0.39	0.63	0.66	0.65	0.47	0.75	0.82	0.52	0.43	0.94	0.94	0.59	0.77	0.38	0.88	0.81	0.72	0.72	0.90
δ Eu	18.78	17.29	14.53	6.35	23.08	21.34	6.05	8.23	42.42	18.28	4.62	31.82	55.90	3.31	3.31	14.56	5.92	25.62	46.00	154.29	26.14	26.14	11.79
δ Ce	0.63	0.89	0.88	0.81	0.49	0.91	0.92	0.45	1.03	0.90	0.39	0.53	0.65	0.62	0.62	0.70	0.42	0.70	0.65	0.59	0.91	0.91	0.74
Ce/La	1.16	1.64	1.59	1.51	0.95	1.77	1.89	1.00	1.85	1.73	0.82	0.88	0.98	1.15	1.15	1.32	0.87	1.32	1.21	0.68	1.87	1.87	1.47

注:数据由西北有色金属研究院利用 ICP-MS 法测定。

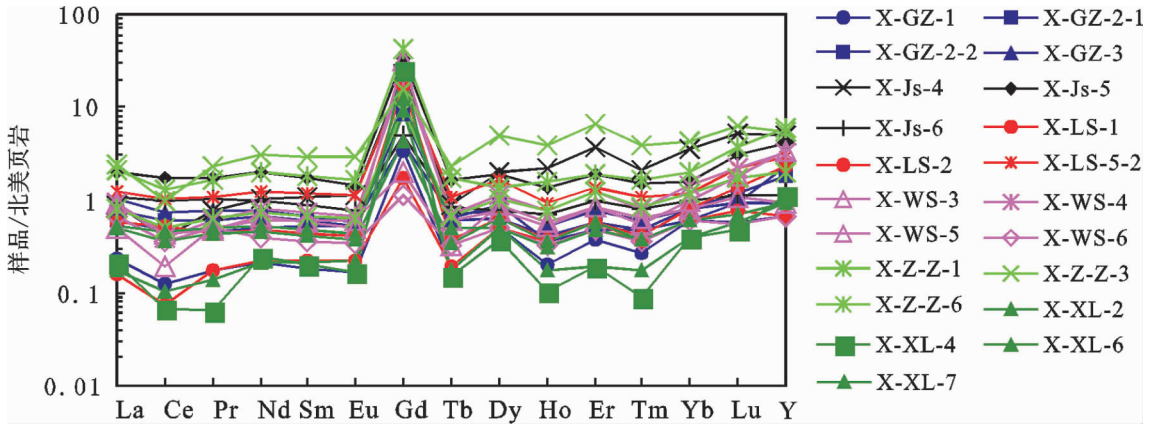


图7 黑色岩系北美页岩标准化图解(标准化值据<sup>[32]</sup>)

Fig.7 NAAS-normalized REE-patterns for Miaowan Formation black rock series(standardized values after Sun et al., 1989)

0.94, 平均为 0.69; 各稀土模式曲线分布具有一定的层次性, 但各模式曲线基本平行表明其成因相同。该带黑色岩系岩石的  $\delta \text{Eu}$  为 2.1~97.3, 不同程度地显示正 Eu 异常, 在模式曲线上表现为统一的高峰; 另一个鲜明的特点是 Ce 呈中等到弱的负异常, 在模式曲线上表现为中-浅型槽。

$\delta \text{Eu}$  为 Eu 的异常系数, 既可灵敏地反映体系内的地球化学状态, 又是鉴别物质来源和判定构造环境的重要参数。现代高温地热系统 (>250°C), 如快速扩张的太平洋脊<sup>[34]</sup>, 慢速扩张的大西洋脊<sup>[35]</sup>, 弧后扩张中心的劳厄盆地<sup>[36]</sup>, 均为 Eu 正异常。现代热卤水及其沉积物的研究表明<sup>[37-39]</sup>, 热水及其沉积物稀土元素经北美页岩标准化后, 以出现正 Eu 异常、不具 Ce 异常及轻稀土相对重稀土富集的地球化学特点而不同于正常海水及其沉积物。但是古热水系统中沉积形成的硅质岩或细碎屑岩具轻稀土相对重稀土富集和 Eu 正异常之特点<sup>[40-41]</sup>。Eu 异常的产生主要取决于  $\text{Eu}^{2+}$  和  $\text{Eu}^{3+}$  平衡。在较高温热液蚀变过程中, Eu 相对于其他稀土元素可能发生显著分馏<sup>[42]</sup>。在温度 >250 °C 时, Eu 以二价态存在, 即使有大量络合作用, 三价 Eu 在温度不断升高条件下也不能稳定存在<sup>[43]</sup>。因此, Eu 以  $\text{Eu}^{2+}$  形式出现会导致热流体 Eu 正异常, 反之则可出现 Eu 负异常。因此海相沉积物形成过程中有较高温和强还原性的热液加入, 可导致出现明显的 Eu 正异常; 此外, 在沉积过程中有含富 Ca 长石类矿物的火山岩碎屑加入, 因为富 Ca 长石多呈明显的 Eu 正异常<sup>[42]</sup>。由于水沟口组黑色岩系硅质岩非常发育, 大多数岩石具有高的  $\text{SiO}_2$  含

量, 甚至一些岩石的  $\text{SiO}_2$  含量高达 98.57%, 加之岩系中未发现明显的火山物质以及在红色硅质板岩中发现重晶石沉积纹层理, 故推测该区黑色岩系  $\delta \text{Eu}$  呈正异常是形成过程中有热水物质参与的结果。 $\delta \text{Ce}$  为 Ce 的异常系数, 可以反映岩石形成的氧化还原环境、海水的深浅等。Ce 是变价元素, 除呈  $\text{Ce}^{3+}$  外, 在氧化条件下  $\text{Ce}^{3+}$  可变成  $\text{Ce}^{4+}$ <sup>[44]</sup>。在干燥气候条件下, Ce 的迁移能力低, 导致沉积海盆中 Ce 的亏损, 进而沉积岩中出现 Ce 的负异常<sup>[45]</sup>。例如, 最近对东太平洋洋隆之上海水的研究表明, 引起明显负 Ce 异常的唯一可能原因是 Ce 被氧化成了可以被任何氢氧化物吸附的难溶的 +4 价离子<sup>[46]</sup>。氧化环境中  $\text{Ce}^{4+}$  不易溶于海水, 因此 Ce 在海水中亏损呈现负异常, 而在沉积物中富集呈现正异常或无明显负异常; 当缺氧环境降临时, Ce 活化并以 +3 价状态释放到水体中, 导致 Ce 在海水中富集呈现正异常, 而在同期沉积物中则发生亏损, 呈现负异常<sup>[47-48]</sup>。北美和西欧寒武纪至三叠纪的磷灰质化石中, Ce 异常曲线的正向峰值与间冰期全球海侵事件相对应<sup>[49]</sup>。Ce 异常与海平面升降的依赖关系说明水深控制了底层水体的氧化还原程度和 Ce 的亏损程度: 海平面上升, 底层水体溶解氧浓度降低, 沉积物的 Ce 异常值趋小; 海平面下降, 底层水体溶解氧浓度升高, 沉积物的 Ce 异常值趋大<sup>[48]</sup>。研究区黑色岩系岩石的  $\delta \text{Ce}$  值为 0.4~1, Ce 呈现弱到中等负异常, 暗示该区黑色岩系沉积时正处于一种比较干燥、缺氧的封闭环境。白顺良(1994)<sup>[50]</sup>通过对华南泥盆纪缺氧沉积的稀土元素地球化学特征研究指出: 当  $\text{Ce}/\text{La} < 1.5$  时为富氧环

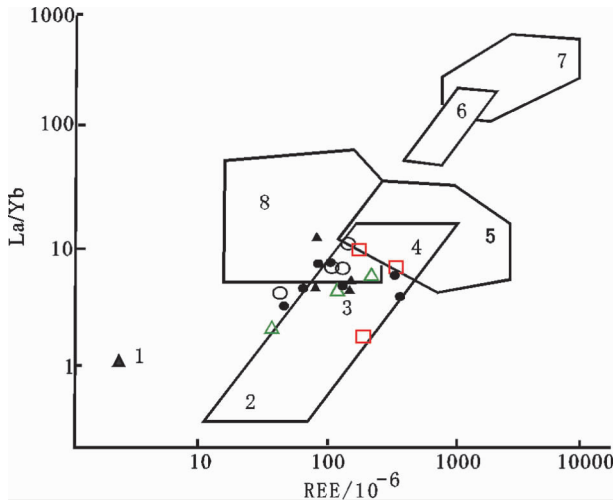


图 8 水沟口组黑色岩系 La/Yb-REE 图解  
(据 Allegre et al.,1978)<sup>[5]</sup>

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.8 La/Yb-REE diagram for Shuigoukou Formation black  
rock series (after Allegre et al., 1978)

1-Chondrite; 2-Oceanic tholeiite; 3-Continental tholeiite;  
4-Alkali basalt; 5-Granite; 6-Kimberlite; 7-Carbonate rock;  
8-Sedimentary rock

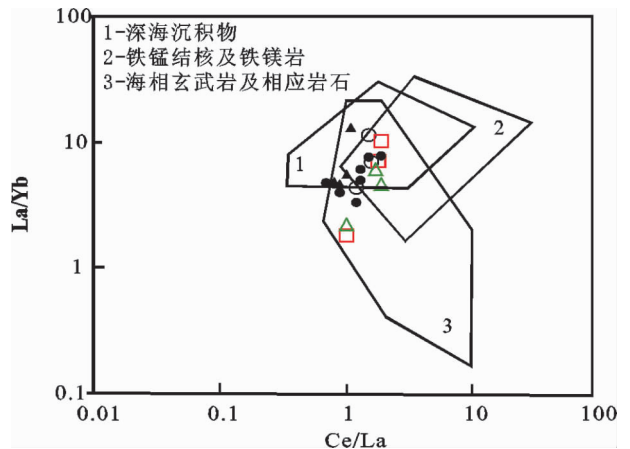


图 9 水沟口组黑色岩系 La/Yb-Ce/La 图解(据  
Kunzendorf et al.,1988)<sup>[5]</sup>

Fig.9 La/Yb-Ce/La diagram for Shuigoukou formation  
black rock series(after Kunzendorf et al., 1988)

境, Ce/La=1.5~1.8 时为贫氧环境, Ce/La> 2.0 时为厌氧环境。水沟口组黑色岩系 Ce/La 值为 0.68~1.89, 多大于 1.5, 显示贫氧环境。

水沟口组黑色岩系岩石样品 REE-La/Yb 图解(图 8)和 Ce/La-La/Yb 图解(图 9)中多数点落于沉积岩区和玄武岩区。岩石产于断陷盆地发育的扬子被动大陆边缘环境, 同生断裂发育, 导致热水(液)活动, REE-La/Yb 图解表明热水与基性岩成因关系密切。

### 3 结论

(1)秦岭造山带山阳—柞水一带水沟口组( $\epsilon_{1s}$ )黑色岩系, 主要由黑灰色微晶灰岩、炭质泥板岩、灰白色粘土岩、黑灰色含炭—钙质硅板岩、灰黑色含炭泥质硅板岩及浅红色硅质板岩组成。

(2)水沟口组黑色岩系中成矿物质含量丰富, 如 V、Mo、Ni、Ba、Pb、Zn、U、Ag、Cu、Cd、Tl、Bi 和 Cr 等元素的平均含量是地壳丰度的几倍到几十倍, 特别是 V、Ag、Ni、Ba、U 富集稳定。

(3)稀土模式曲线基本平行显示其成因相同, 不同程度的 Eu 正异常、中等到弱的 Ce 负异常及相应的稀土、微量元素比值如 Ce/La、V/(V+Ni)等显示

岩石形成于缺氧环境并有热水物质加入, Ce/La-La/Yb 图解及 REE-La/Yb 图解表明水沟口组黑色岩系与海相沉积及基性岩成因关系密切。

(4)水沟口组  $\epsilon_{1s}$  黑色岩系中稀土元素和其他微量元素的含量多与磷质、炭质以及钡关系密切; 泥质岩和硅质岩是主要的含矿岩性; 典型成矿元素钒主要富集于沉积期, 金元素在沉积期预富集, 经后期构造热液叠加改造再次富集。

山阳地区黑色岩系的岩石组成、矿物以及稀土元素、微量元素及其相关地球化学特征值等综合显示该黑色岩系形成于一种较干燥的缺氧环境, 在黑色岩系形成的过程中热水作用、生物作用活跃。前人研究表明, 秦岭造山带板块拼接的主结合带是商丹带, 以其为界将秦岭造山带分为北秦岭和南秦岭, 分别归属于华北陆块和扬子陆块<sup>[5]</sup>。早古生代, 扬子板块向北俯冲<sup>[54]</sup>, 俯冲作用导致南秦岭山阳—柞水一带的地球动力学不均一而拉张, 形成了深水—半深水滞留断陷海盆, 期间热液活动频繁、气候干燥, 寒武纪该区低等浮游生物活动, 这些条件共同造就了含矿物质丰富的水沟口组黑色岩系。

**致谢:**野外工作得到高菊生、李建斌、任涛、樊忠平、郑炜等专家的大力支持, 部分图件应用路远发地球化学工具软件包进行绘制, 编辑及审稿专家提出了宝贵的修改建议, 在此表示衷心感谢!

### 参考文献(Reference):

[1] 杨剑, 易发成, 刘涛, 等. 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, 40(1):84-94.
- Yang Jian, Yi Facheng, Liu Tao, et al. REE geochemical characters of the Lower Cambrian black shale series in northern Guizhou and their original significance [J]. Chinese Journal of Geology, 2005, 40 (1):84-94(in Chinese with English abstract).
- [2] 赵百胜, 刘家军, 王建平, 等. 白云鄂博群黑色岩系微量元素地球化学特征及地质意义[J]. 现代地质, 2007, 21(1):87-94.
- Zhao Baisheng, Liu Jiajun, Wang Jianping, et al. Trace elements geochemistry of the black rock series from Bayan Obo Group and their geological implications [J]. Geoscience, 2007, 21 (1):87-94(in Chinese with English abstract).
- [3] 叶杰, 范德廉. 黑色岩系型矿床的形成作用及其在我国的产出特征[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2000, 19 (2):95-102.
- Ye Jie, Fan Delian. Characteristics and mineralization of ore deposits related to black shale series[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2000, 19 (2):95-102 (in Chinese with English abstract).
- [4] 范德廉, 张焱, 叶杰. 中国的黑色岩系及其有关矿床[M]. 北京: 科学出版社, 2004:1-48.
- Fan Delian, Zhang Tao, Ye Jie. Chinese Black Rock Series and Relevant Ore Deposits [M]. Beijing: Science Press, 2004:1-48 (in Chinese with English abstract).
- [5] 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[J]. 岩石矿物学杂志, 1999, 18(1):26-39.
- Wu Chaodong, Yang Chengyun, Chen Qiyang. The origin and geochemical characteristics of Upper Sinian-Lower Cambrian black shales in western Hunan [J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 1999, 18 (1):26-39(in Chinese with English abstract).
- [6] 雷加锦, 李任伟, 濮英英, 等. 扬子地台南缘早寒武世黑色岩系中形态硫特征及成因意义 [J]. 中国科学 (D 辑), 2000, 30 (6):592-601.
- Lei Jiajin, Li Renwei, Pu Yingying, et al. The origin and sulphur characteristics of Early Cambrian blackshales on the south fringe of Yangtze platform[J]. Science in China(Series D), 2000, 30 (6):592-601(in Chinese with English abstract).
- [7] 张德全, 余宏全, 徐文艺, 等. 骆驼沟喷气沉积型钴(金)矿床成矿地质背景及矿床成因的地球化学限制[J]. 地球学报, 2002, 23(6):527-534.
- Zhang Dequan, She Hongquan, Xu Wenyi, et al. Geochemical constraint on the metallogenetical geological background and genesis of Tuolugou sedimentary-exhalative Cobalt-Gold Deposit [J]. Acta Geoscientia Sinica, 2002, 23(6):527-534(in Chinese with English abstract).
- [8] 杨剑, 易发成, 侯兰杰. 黔北黑色岩系的岩石地球化学特征和成因[J]. 矿物学报, 2004, 24 (3):285-290.
- Yang Jian, Yi Facheng, Hou Lanjie. Genesis and petrogenchemistry characteristics of Lower Cambrian black shale series in northern Guizhou [J]. Acta Mineralogica Sinica, 2004, 24 (3):285-290(in Chinese with English abstract).
- [9] 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[J]. 矿床地质, 2004, 24(3):484-493.
- Wang Min, Sun Xiaoming, Ma Mingyang. Rare Earth elements geochemistry and genesis of Xinhua large-size phosphorite deposit in western Guizhou [J]. Mineral Deposits, 2004, 24 (3):484-493(in Chinese with English abstract).
- [10] 易发成, 杨剑, 侯兰杰, 等. 黔北黑色岩系的铂族元素地球化学特征及成因探讨[J]. 地质科学, 2004, 39 (3):367-374.
- Yi Facheng, Yang Jian, Hou Lanjie, et al. Origin and geochemistry of platinum group elements of Lower Cambrian black shale series in northern Guizhou[J]. Chinese Jour. Geol., 2004, 39 (3):367-374(in Chinese with English abstract).
- [11] 潘家永, 马东升, 曹双林, 等. 华南 Pc-C 过渡期深水相剖面的碳、氧同位素记录[J]. 地球学报, 2005, 26(增刊):182-185.
- Pan Jiayong, Ma Dongsheng, Cao Shuanglin, et al. Carbon and oxygen isotopic records from the deep-water faies sections of the Precambrian-Cambrian transitional period [J]. Acta geoscientia sinica, 2005,26(supp.):182-185(in Chinese with English abstract).
- [12] 张位华, 姜立君, 高慧, 等. 贵州寒武系底部黑色硅质岩成因及沉积环境探讨 [J]. 矿物岩石地球化学通报, 2003, 22 (2):174-178.
- Zhang Weihua, Jiang Lijun, Gao Hui, et al. Study on sedimentary environment and origin of black siliceous rocks of the Lower Cambrian in Guizhou Province [J]. Bulletin of Mineralogy Petrology and Geochemistry, 2003, 22 (2):174-178 (in Chinese with English abstract).
- [13] 江永宏, 李胜荣. 湘、黔地区前寒武-寒武纪过渡时期硅质岩生成环境研究[J]. 地学前缘, 2005, 12(4):622-629.
- Jiang Yonghong, Li Shengrong. A study of the fluid environment of silicalite of transitional Precambrian-Cambrian age in Hunan and Guizhou Provinces [J]. Earth Science Frontiers, 2005, 12(4):622-629(in Chinese with English abstract).
- [14] 张光弟, 李九玲, 熊群尧, 等. 贵州遵义黑色页岩铂族金属富集特点及富集模式[J]. 矿床地质, 2002, 21(4):377-386.
- Zhang Guangdi, Li Jiuling, Xiong Qun Yao, et al. Enrichment features and patterns of PGE metals in black shale from Zunyi area, Guizhou Province[J]. Mineral Deposits, 2002, 21 (4):377-386(in Chinese with English abstract).
- [15] 陈华勇, 张增杰. 湘西北黑色岩系中矿产资源的综合利用[J]. 地质与勘探, 2001, 37 (3):32-35.
- Chen Huayong, Zhang Zengjie. The multipurpose use of mineral resource of black shale in the northwest Hunan [J]. Geology and Prospecting, 2001, 37 (3):32-35 (in Chinese with English abstract).
- [16] 鲍正襄, 万榕江, 包觉敏. 上扬子台区下寒武统黑色岩系中的钒矿床[J]. 云南地质, 2002, 21(2):175-182
- Bao Zhengxiang, Wan Rongjiang, Bao Juemin. Vanadium deposits of black shale in Upper Yangtze Platform [J]. Yunnan Geology, 2002, 21 (2):175-182(in Chinese with English abstract).
- [17] 吕惠进, 王建. 浙西寒武系底部黑色岩系含矿性和有用组分的赋存状态[J]. 矿床地质, 2005, 24(5):567-675.



- Lu Huijin, Wang Jian. Ore potential and modes of occurrence of associated elements in lower Cambrian black shale of Western Zhejiang [J]. *Mineral Deposits*, 2005, 24 (5):567-675 (in Chinese with English abstract).
- [18] 肖启云, 李胜荣, 蔡克勤. 湘黔下寒武统黑色岩系不同矿物组合中的铂族元素特征[J]. *中国地质*, 2006, 33(5):179-187.
- Xiao Qiyun, Li Shenrong, Cai Keqin. Features of platinum-group elements in different mineral assemblages in the Lower Cambrian black rock series in Hunan and Guizhou [J]. *Geology in China*, 2006, 33(5):179-187(in Chinese with English abstract).
- [19] 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成因意义[J]. *地球学报*, 2010, 31(1):73-82.
- Wang Lishe, Hou Junfu, Zhang Fuxin, et al. REE geochemical characteristics of the Miaowan formation black rock series in north Qinling mountain and their genetic significance [J]. *Acta Geoscientia Sinica*, 2010, 31 (1):73-82 (in Chinese with English abstract).
- [20] 李胜荣, 高振敏. 湘黔寒武系底部黑色岩系贵金属元素来源示踪[J]. *中国科学(D辑)*, 2000, 30(2):169-174.
- Li Shengrong, Gao Zhenmin. Source tracing of noble metal elements in black shales of the Cambrian bottom in Hunan and Guizhou Provinces [J]. *Science in China (Series D)*, 2000, 30 (2): 169 -174(in Chinese with English abstract).
- [21] 张光弟, 毛景文, 熊群尧. 中国铂族金属资源现状与前景 [J]. *地球学报*, 2001, 22(2):107-110.
- Zhang Guangdi, Mao Jingwen, Xiong Qunyao. The present situation and prospects of platinum metals resources in China [J]. *Acta Geoscientia Sinica*, 2001, 22 (2):107-110 (in Chinese with English abstract).
- [22] 陈永清, 夏庆霖, 刘红光. 黑色页岩建造中的贵金属矿产评价研究[J]. *地球物理学进展*, 2003, 18 (2):261-268.
- Chen Yongqing, Xia Qinglin, Liu Hongguang. Study on assessment of precious metals resources associated with black shales [J]. *Progress in Geophysics*, 2003, 18 (2):261-268(in Chinese with English abstract).
- [23] 罗泰义, 宁兴贤, 罗远良, 等. 贵州遵义早寒武黑色岩系底部 Se 的超常富集[J]. *矿物学报*, 2005, 25(3):275-282.
- Luo Taiyi, Ning Xingxian, Luo Yuanliang, et al. Super - enrichment of Se in the bottom black shales Lower Cambrian at Zunyi, Guizhou Province, China [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2005, 25(3):275-282(in Chinese with English abstract).
- [24] 杨瑞东, 朱立军, 高慧, 等. 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*, 2005, 51(5):481-493.
- Yang Ruidong, Zhu Lijun, Gao Hui, et al. A study on characteristics of the hydrothermal Vent and relating Biota at the Cambrian bottom in Songlin, Zunyi County, Guizhou Province [J]. *Geological Review*, 2005, 51(5):481-493(in Chinese with English abstract).
- [25] 高菊生, 王瑞廷, 张复新, 等. 南秦岭寒武系黑色岩系中夏家店金矿床地球化学[J]. *中国地质*, 2006, 33(6):1062-1072.
- Gao Jusheng, Wang Ruiting, Zhang Fuxin, et al. *Geology and geochemistry of the Xiajiadian gold deposit in Cambrian black rock series in South Qinling* [J]. *Geology in China*, 2006, 33(6):1062-1072(in Chinese with English abstract).
- [26] 张复新, 王立社, 侯俊富. 秦岭造山带黑色岩系与金属矿床类型及成矿系列[J]. *中国地质*, 2009, 36(3):694-704.
- Zhang Fuxin, Wang Lishe, Hou Junfu. Black rock series, types of ore deposits and ore-forming systems in Qinling orogenic belt [J]. *Geology in China*, 2009, 36(3):694-704(in Chinese with English abstract).
- [27] 王立社. 陕西秦岭黑色岩系及其典型矿床地质地球化学与成矿规律研究[D]. 西北大学, 2009:78-99
- Wang Lishe. Study on the Metallogenic Regularity and Geological-geochemistry for Black Rock Series and Related Typical Deposits in Qinling Mountains, Shanxi [D]. Northwest University, 2009:78-99 (in Chinese with English abstract).
- [28] Mason Brian. Principles of Geochemistry (fourth edition) [M]. John Wiley & Sons. New York, 1982.
- [29] Turdinger P A, mendelsohn F. Biological processes and mineral deposition [C]//Walter M R. Stromatolites. Elsevier, Amsterdam, 1976. Ward D M, Shiea J, Zeng Y B, et al. Lipid biochemical markers and the composition of microbial mats [C]// Microbial Mats: Ecological Physiology of Benthic Microbial Communities (Edited by Coben, Y and Rosenberg, E). Am. Soc. Microbiol, Washington, DC, 1989.
- [30] Bostrom K. Genesis of Ferromanganese deposits diagnostic criteria for recent and old deposits [C]//Rona P A, Bostrom K, Laubier L, et al. Hydro thermal Processes at Seafloor Spreading Centers. New York: Plenum Press, 1983:473-489.
- [31] Hatch J R, Leventhal J S. Relationship between inferred redox potential of the depositional 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.
- [32] 路远发. GeoKit: 一个用 VBA 构建的地球化学工具软件包 [J]. *地球化学*, 2004, 33(5):459-464.
- Lu Yuanfa. Geokit—A geochemical toolkit for Microsoft Excel [J]. *Geochimica*, 2004, 33(5):459-464.
- [33] 侯俊富. 南秦岭下寒武统黑色岩系中金—钼成矿特征及成矿规律 [D]. 西北大学, 2008.
- Hou Junfu. Metallogenic Characteristics and Regularities of Au—V Mineralization in Lower Cambrian Black Rock Series, Southern Qinling Mountain [D]. Northwest University, 2008 (in Chinese with English abstract).
- [34] Michard A, Albarede F, Michard F. Rare earth elements and uranium in high-temperature solutions from East Pacific Rise hydrothermal vent field [J]. *Nature*, 1983, 303:795-797.
- [35] Campbell A C, Palmer M R, Klinkhammer G P. Chemistry of hot spring on the Mid-Atlantic Ridge [J]. *Nature*, 1988, 335:514-519.
- [36] Fouquet Y, Stackelberg U, Charlou J. Metallogenesis in back-arc

- environments: The Lau Basin example [J]. *Econ. Geol.*, 1993, 88: 2154–2181.
- [37] Klinkhammer G P, Elderfield H, Medmond J. Geochemical implications of rare earth element patterns in hydrothermal fluids from mid-ocean ridges [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1994, 58 (23):5105–5113.
- [38] Michael B, Peter D. Comparing yttrium and rare earths in hydrothermal fluids from the Mid-Atlantic Ridge: implications for Y and REE behaviour during near-vent mixing and for the Y/Ho ratio of Proterozoic seawater [J]. *Chemical Geology*, 1999, 155:77–90.
- [39] 丁振举, 刘丛强, 姚书振, 等. 海底热液系统高温流体的稀土元素组成及其控制因素 [J]. *地球科学进展*, 2000, 15(3):307–312.  
Ding Zhenju, Liu Congqiang, Yao Shuzhen, et al. Rare earth elements compositions of high-temperature hydrothermal fluids in sea floor and control factors [J]. *Advance in Earth Sciences*, 2000, 15(3): 307–312 (in Chinese with English abstract).
- [40] Murray R W, Buchholtz T B, Gerlach D C. Rare earth, major, and trace elements in chert from Franciscan Complex and Monterey Group: Assessing REE sources to fine-grained marinesediments [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1991, 55: 1875–1895.
- [41] 吕志成, 刘丛强, 刘家军, 等. 北大巴山下寒武统毒重石矿床赋矿硅质岩地球化学研究 [J]. *地质学报*, 2004, 78 (3):390–406.  
Lv Zhicheng, Liu Congqiang, Liu Jiajun, et al. Geochemical studies on the Lower Cambrian Witherite-bearing cherts in the northern Daba Mountains [J]. *Acta Geologica Sinica*, 2004, 78 (3):390–406 (in Chinese with English abstract).
- [42] Sverjensky D A. Europium redox equilibria in aqueous solution [J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1984, 67:70–78.
- [43] 别风雷, 李胜荣, 孙岱生, 等. 川西呷村黑矿型多金属矿床热液体系稀土元素组成特征 [J]. *矿物学报*, 2000, 20(3):233–241.  
Bie Fenglei, Li Shengrong, Sun Daisheng, et al. Compositional characteristics of rare earth elements in the paleogeothermal system of the Gacun “Kuroko” polymetallic deposit, western Sichuan [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2000, 20 (3):233–241 (in Chinese with English abstract).
- [44] 刘钦甫, 杨晓杰, 丁述理. 华北晚古生代煤系高岭岩微量元素和稀土元素地球化学研究 [J]. *地球化学*, 1998, 27(2):196–203.  
Liu Qinpu, Yang Xiaojie, Ding Shuli. Geochemistry of trace elements and REE on kaolinite rocks in Late Palaeozoic coal measures, north China [J]. *Geochimica*, 1998, 27 (2):196–203 (in Chinese with English abstract).
- [45] 于学元, 郑作平, 牛贺才, 等. 八卦庙大型金矿床稀土元素地球化学研究 [J]. *地球化学*, 1996, 25(2):140–149.  
Yu Xueyuan, Zheng Zuoping, Niu Hecai, et al. REE geochemistry of Baguamiao gold deposit [J]. *Geochimica*, 1996, 25 (2):140–149 (in Chinese with English abstract).
- [46] Meller P, Dulski P, Bau M. Rare-earth elements adsorption in a seawater profile above the east Pacific rise [J]. *Chem. Erde*, 1994, 54:129–149.
- [47] Debaar H J W, Bacon M P, Brewer P G. Rare earth elements in the Pacific and Atlantic oceans [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1985, 49:1 943–1 959
- [48] Wilde P, Quinbyhunt M S, Erdtmann B D. The whole-rock cerium anomaly: a potential indicator of eustatic sea-level changes in shales of anoxic facies [J]. *Sedimentary Geology*, 1996, 101:43–53.
- [49] Wright J, Seymour R S, Shaw H. REE and Nd isotopes in conodont apatite: Variations with geological age and depositional environment [J]. *Geol. Soc. Amer. Spec. Pap.*, 1984, 196:325–340.
- [50] Bai Shunliang, Bai Zhiqiang, Ma Xueping, et al. Devonian Events and Biostratigraphy of South China, Chapter 3: Ce /La Ratio as Marker of Palaeoredox [M]. Beijing: Peking University Press, 1994: 21–24.
- [51] Allegre C J, Minster J F. Quantitative models of trace element behavior in magmatic processes [J]. *Earth Planet. Sci. Lett.* 1978, 38 (1):1–25.
- [52] Kunzendorf H, Stoffers P, Gwozdz R. Regional variations of REE patterns in sediments from active plate boundaries [J]. *Marine Geology*, 1988, 84 (3–4):191–199.
- [53] 董云鹏, 张国伟, 赵霞, 等. 北秦岭元古代构造格架与演化 [J]. *大地构造与成矿学*, 2003, 27(2):115–124.  
Dong Yunpeng, Zhang Guowei, Zhao Xia, et al. The Proterozoic tectonic framework and evolution of the north Qinling Orogen, Central China [J]. *Geotectonica et Metallogenia*, 2003, 27(2):115–124 (in Chinese with English abstract).
- [54] 于在平, 崔海峰. 造山运动与秦岭造山 [J]. *西北大学学报: 自然科学版*, 2003, 33(1):65–69.  
Yu Zaiping, Cui Haifeng. Orogeny and orogenic types and process of the Qinling Mountains [J]. *Journal of Northwest University (Natural Science Edition)*, 2003, 33 (1):65–69 (in Chinese with English abstract).

## Trace element geochemical characteristics of the Shuigoukou Formation black rock series in Shanyang area of the Qinling Mountains and their indication significance for sedimentation–mineralization

WANG Li-she<sup>1</sup>, ZHANG Fu-xin<sup>2</sup>, HOU Jun-fu<sup>2</sup>, FANG Bo<sup>3</sup>, ZHOU Yan<sup>3</sup>

(1. Xi'an Geological Survey Center, Xi'an 710054, Shannxi, China; 2. State Key Laboratory of Continental Dynamics, Department of Geology, Northwest University, Xi'an 710069, Shannxi, China; 3. Plant of Qinghai Oilfield, PetroChina Co., Ltd., Dunhuang 736202, Gansu, China)

**Abstract:** According to field investigation, it is found that the black rock series of Shuigoukou Formation in Shanyang area of the Qinling Mountains is made up of micritic limestone, carbonaceous argillite, claystone, carbonaceous siliceous argillite, carbonaceous limestone and silicalite. Phosphatic nodule and barite are commonly seen in these rocks. The abundances of rare earth elements and some trace elements such as V, Ni, Co, U, Th in the black rock series were measured using ICP-MS method. Some conclusions have been reached: 1) The average concentrations of ore-forming elements (such as V, Mo, Ni, Ba, Pb, Zn, U, Ag, Cu, Cd, Tl, Bi and Cr) are several times to dozen times higher than their crustal abundances), showing that they are rich in the rock series, especially in silicolites and argilloid. Higher content of trace elements and rare earth elements is closely related to phosphorus, TOC and barium. 2) Different concentrations of rare earth elements are connected with different types of rock. The black rock series is usually of the LREE-enriched type. 3) The samples are characterized by slight or intermediate negative Ce anomalies ( $\delta \text{Ce} = 0.40 \sim 1.00$ ) and distinct positive Eu anomalies, exclusively with high  $\delta \text{Eu}$  ( $> 2.1$ ). 4) The ratios of U/Th display a large variation from 0.31 to 28.7, the ratios of  $w(\text{V}) / w(\text{V} + \text{Ni})$  ( $0.51 \sim 1$ ) and  $w(\text{Ni}) / w(\text{Co})$  ( $4.8 \sim 49$ ) are relatively high, the ratios of  $w(\text{Ce}) / w(\text{La})$  ( $0.68 \sim 1.89$ ) are normal, and the average rate of  $w(\text{Co}) / w(\text{Zn})$  is 0.21. According to a comparison of these related parameters of REE and trace elements with the available data in the references and the La/Yb-Ce/La and La/Yb-REE diagrams, it is suggested that the black rock series of Shuigoukou Formation was formed in the environment of a dry, anoxic and profundal to semi-profundal faulted depression sea basin belonging to a passive continental margin, with the action of hydrothermal fluids.

**Key words:** Shuigoukou Formation; black rock series; geochemistry; dry and anoxic environment; Qinling

---

**About the first author:** WANG Li-she, male, born in 1976, doctor, assistant professor, engages in the study of mineralogy, petrology and mineral deposits; E-mail: wlishel@cgs.cn.