

黑色岩系中海底热液 SEDEX 矿床的研究概况

江永宏

(中国地质调查局 发展研究中心, 北京 100037)

摘 要: 黑色岩系是含硫化物和有机质较高的暗色泥质岩、硅岩、碳酸盐岩组合, 黑色岩系中以海底热液喷流作用形成的矿床是国际研究热点。因为海陆变化、壳幔作用以及全球构造变动均导致黑色岩系和 SEDEX 矿床的演化, 所以研究湘黔张家界—遵义地区有机物从保存、埋藏、生烃、排气到过成熟, 均与微生物的生命代谢、内生地质作用、成矿机制同步谐动, 地球化学影响和生物成矿作用与全球性的气候变迁、缺氧事件相关联, 而且以上研究集中体现在事件地质学的成因解释、热水喷流沉积作用、生物矿化与金属矿化、矿物成因与环境影响、铂族元素矿物、黑色页岩石煤与金属矿化、元素地球化学影响等方面。研究数据充分显示了特定的地质背景、成矿环境、生物作用机制在黑色岩系 SEDEX 矿床成岩成矿中的作用。

关键词: 黑色岩系; SEDEX 矿床; 生命代谢; 内生地质作用; 成矿机制

中图分类号: P611; P618.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-1412(2010)03-0177-11

0 引言

1948 年, 瑞典“信天翁”号海洋考察船在红海中部水深 1 937 m 处发现水温和盐度的异常。60 年代中期, 美、英、德的考察船又在此处发现富含 Fe, Mn, 以及 Zn, Cu, Cd, Pb, Ag 的多金属软泥, 成为研究海底喷流成矿作用的开端^[1]。中国对海底热液区的调查研究始于 1988 年^[2], “黑色岩系”的概念由范德廉首次使用^[3], 有机质含量较高是黑色岩系的主要特点, 黑色岩系是含硫化物和有机质较高($C_{\text{有机}} \geq 1\%$)的暗色泥质岩、硅岩、碳酸盐岩组合^[3]。生物及生物地球化学作用对黑色岩系的形成起着重要作用, 进入沉积物中的有机质可由微生物的作用而转化为 CO₂ 和甲烷, 或被细菌转化为其他生物化合物。科学家认为以原核生物为主体的热泉微生物群落代表了生命起源之后第一个完美的地表微生物生态系统, 在 40 亿年前生命可能起源于地球浅层岩石圈, 而热泉和海底“黑烟囱”正是地球生命从地下向

地表扩展的窗口。热水喷流沉积作用为重要的黑色岩系成岩成矿背景, 黑色岩系中矿物学、沉积学、地球化学、矿床学研究在国内外均有建树^[4-11]。我国的香山科学会议 231 次会议就是以海底热液系统与极端生态系统展开科研, 迄今为止, 国内外黑色岩系中有关海底热液的 SEDEX 矿床研究集中体现在事件地质学的成因解释、热水喷流沉积作用、生物矿化与金属矿化、矿物成因与环境影响、黑色页岩石煤与金属矿化、元素地球化学影响等方面。

1 事件地质学的成因解释

近 10 年来, 国际上对缺氧事件的研究已从侏罗纪—白垩纪逐渐扩展到整个显生宙, 有许多学者用“大洋缺氧事件”模式来解释黑色页岩的成因。中国南方下古生界至少有 4 次大规模的缺氧事件, 它们均与黑色页岩有关。这 4 次缺氧事件发生的时代为早寒武世荷塘期(筇竹寺期)、中奥陶世五峰期和早志留世龙马溪期。这 4 次缺氧事件均具全球性或近

收稿日期: 2009-04-27

基金项目: 国家自然科学基金(40073012), 国家重点基础研究发展规划(G1998040800)和国土资源大调查(199910200264, 20001020223023, 200313000068-02)项目资助。

作者简介: 江永宏(1973), 男, 安徽庐江人, 助理研究员, 博士, 现在中国地质调查局发展研究中心情报室, 从事成因矿物学研究工作和地质调查项目情报编译与科技成果集成课题研究。E-mail: jackykat@sina.com

于全球性的规模,例如中奥陶世庙坡期和早志留世龙马溪期形成的黑色页岩具全球性规模;早寒武世荷塘期黑色页岩的沉积在印度、巴基斯坦北部、伊朗、法国南部、英格兰、威尔士、阿曼北部、前苏联、蒙古、澳大利亚南部、加拿大等大范围内部均有分布,显示出全球性或近于全球性的规模^[12]。

关于早古生代的缺氧事件,目前主要有以下解释:①海平面上升造成静水滞留状态;②地形控制;③稳定气候的控制;④温度上升;⑤细菌作用;⑥洋流上翻作用。上述因素对于解释局部地区缺氧环境的成因较为可信,但无法解释全球性的缺氧事件^[13]。

一些学者提出了全球性缺氧的另外几种解释:①缺氧事件应与全球大陆冰川活动有关:因为全球性缺氧事件往往形成于大陆冰川活动的初期和晚期,并且这一时期冷暖洋流交会造成的盐度分层效应最显著,因而保护并加剧了“缺氧事件”,使缺氧期能稳定存在一定地质历史时期^[14];②天体事件也可引起区域性和全球性的短暂时间的海水缺氧:McLaren(1988)认为在穿过地球轨道的星际中,直径>10 km的外星天体大约相隔0.6~1 Ma就撞击地球一次。在澳大利亚南部的下寒武统中发现巨型陨石(估计直径5 km),可推断地外的陨星可能在早寒武世时撞击了地球而引发了全球范围内的缺氧事件^[13];③板块构造活动可能是导致缺氧事件的一个重要原因:在扬子板块和华夏板块上寒武纪早期都有一层黑色页岩,几乎覆盖了扬子板块整个碳酸盐台地;我国南方从震旦纪开始就处于大陆边缘裂谷环境,到寒武纪早期扬子板块与华夏板块之间达到强裂拉张状态,并可能形成初始洋盆;随着海侵和海平面上升,水体加深,浪基面和光合作用的界面也随之向上移动,扬子地台此时成为典型淹没台地,其结果是下部水体光合作用减弱,原来水体的耗氧量增加,溶解氧受到消耗,最终导致缺氧产生;④其他板块构造活动机制也可造成缺氧环境:可能的洋中脊扩张使海水介质的Eh值、pH值发生显著的改变,远远超出了生物的耐性,从而使海洋生物大规模的绝灭^[13]。

华南地区早古生代发生的4次缺氧事件在 $\delta(^{13}\text{C})$ 稳定同位素方面留下了明显的记录,例如,采自下寒武统黑色页岩中薄层灰岩及中上寒武统灰岩的样品分析显示,缺氧环境中的 $\delta(^{13}\text{C}_{\text{PDB}})$ 值分别为 1.26×10^{-3} 和 1.91×10^{-3} ,与贫氧(1.01×10^{-3})、充氧(-0.08×10^{-3} , 0.46×10^{-3})环境中的数值相

比具有正偏移现象。奥陶纪也具类似的特点,如鄂东南黄马冲剖面中奥陶统硯瓦山组、上奥陶统黄泥岗组、五峰组的灰岩样品分析结果, $\delta(^{13}\text{C}_{\text{PDB}})$ 从 0.79×10^{-3} , 0.38×10^{-3} 突然增高至 1.17×10^{-3} ,也显示了五峰组黑色页岩中薄层灰岩值发生了正偏移^[12]。安徽地科所陆彦邦等在研究安徽奥陶纪岩相古地理时,也发现与中奥陶世胡乐组同期沉积的大田坝组碳酸盐岩的 $\delta(^{13}\text{C}_{\text{PDB}}) = +0.65 \times 10^{-3}$,同其下伏地层红花园组碳酸盐组 $\delta(^{13}\text{C}_{\text{PDB}})$ 值($-2.25 \times 10^{-3} \sim -1.98 \times 10^{-3}$, 平均 -2.11×10^{-3})相比,发生了 2.76×10^{-3} 的正向变动,从而也显示了胡乐组同期沉积的大田坝组碳酸盐岩 $\delta(^{13}\text{C})$ 值发生了明显的正偏移。这种 $\delta(^{13}\text{C})$ 值的偏移现象并非华南早古生代特有,在世界许多地区(如欧洲、中美洲地区、非洲北部地区以及太平洋、印度洋区等)白垩纪(赛诺曼晚期至土伦早期)缺氧事件发生的沉积物中都存在 $\delta(^{13}\text{C})$ 值的正值偏移^[12]。我国的相关研究也认为^[13],一定程度上可以说,下寒武统的黑色页岩在南半球可追踪对比,显然不是地区性海水缺氧,应与全球海平面上升和大陆解体有关。

2 热水喷流沉积作用

沿大洋中脊裂谷及岛弧张裂带,海底热液、喷气活动是一种普遍的地质现象。这种作用被称为“热水沉积成矿作用”、“热卤水沉积成矿作用”及“热液喷流成矿作用”^[11]。海底热水或热液循环系统能够形成巨量化学沉积岩,特别是硅质岩和金属硫化物的岩(矿)石等^[15]。华南下寒武统黑色岩系、重晶石层、磷矿层也被认为属于热水沉积成因^[16]。

海底热液活动和极端生态系统是当前深海研究的热点和突破口。1969年,Tag多聚酶从黄石公园“蘑菇泉”中首次被提取,其中,冰层下“东方湖”的发现和古老微生物可能存在的推测,以及在1986—1999年ODP实施中,诸如加拉帕戈斯(Galapagos)海丘独特的热液生物群。海底热液及其形成的多金属矿床具有重要的经济价值和科研意义。海底多金属矿床称为“海底金库”,其富含Cu、Pb、Zn、Fe、Co、Ni、Au、Ag、Pt等多种金属元素,是极为重要的矿床资源。据估算,仅红热的热液硫化物矿床储量就近1亿t,位于东太平洋的加拉帕戈斯热液硫化物矿床储量约25 000 t,北胡安德富卡海岭的热液硫化物矿床储量近100万t^[11]。

海底喷气(喷流)矿床和密西西比河谷型铅锌矿床的成因,本质上都与沉积盆地以下及沉积盆地中沉积物内的热水循环有关。海底喷气(喷流)矿床的成因是随上世纪 60 年代中期红海海底扩张中心发现热水矿化作用和太平洋中脊发现富金属沉积物与发展和确立起来的新概念,即海底热水喷气(喷流)矿床。显然,海底喷气(喷流)矿床的成因观点与海底扩张中心概念的形成息息相关。海底喷气(喷流)矿床的现代模式可分为两种:即红海式的热水池模式、瓜伊马斯盆地(Guaymas Basin)和 Escanaba 深海槽中的丘(mound)模式。

对取自烟囱及其附近的热液沉积物样品的分析表明,可将南奄西海丘海底热液沉积物分为 4 种类型:①富硅热液沉积物(I 型):其特点是 $w(\text{SiO}_2)$ 高,达 83%;②富硫酸盐热液沉积物(II 型):主要矿物为硬石膏和石膏;③块状富硫化物热液沉积物(III 型):样品为块状构造,金属矿物明显增多,硫化物含量 $> 40\%$;④碎屑状富硫化物热液沉积物(IV 型):样品中金属元素质量分数高,其中 $w(\text{Zn})$ 可达 23%,以富锌铝、多金银为特点,而且热液沉积物具有碎屑构造。

海水热液矿床的围岩类型主要包括玄武岩、浊积岩及长英质火山岩等,此外在失落之城(Lost City)热液活动区还发现有橄榄岩、斜方辉橄岩、辉石岩和蛇纹岩。海底喷气(喷流)矿床的硫同位素变化很大。以粤北泥盆纪海底喷气(喷流)矿床为例,反映硫源变化、热水与海水混合程度和生物有机硫的影响程度一般可分几种情况:①重硫型: $\delta(^{34}\text{S}) = +17 \times 10^{-3} \sim +20 \times 10^{-3}$,反映硫源为海水或者硫化物为硫酸盐矿物还原而成;②负值型:反映以生物硫源为主的特征;③正值窄分布型: $\delta(^{34}\text{S})$ 在 $+1 \times 10^{-3} \sim +5 \times 10^{-3}$ 狭窄范围内分布,反映以深部热水提供硫源为主。大宝山区热水成因硫同位素的变化范围为 $-5 \times 10^{-3} \sim +7.16 \times 10^{-3}$,显示深部硫源和生物碎屑的双重作用,而且该矿床上部矿带还明显有海水还原的重硫型特征($\delta(^{34}\text{S}) = 15 \times 10^{-3}$)。粤北连县小带铅-锌-锰喷流矿床的 $\delta(^{34}\text{S})$ 值变化于 $+1.5 \times 10^{-3} \sim -2.5 \times 10^{-3}$ 范围内,反映出硫源为深部来源与生物硫源的混合。

硅质岩是指由化学作用、生物和生物化学作用以及某些火山作用所形成的富含 SiO_2 (一般 $> 70\%$) 的岩石,其中也包括在盆地内经机械破碎再沉积的硅质岩,但不包括陆源石英碎屑经搬运沉积而成的石英砂岩和沉积石英岩,尽管它们的 $w(\text{SiO}_2)$

有时可达 95% 以上。一般沉积地层中硅岩层厚度数十到百米以上,分布范围数百到数千平方千米, $w(\text{SiO}_2) \geq 90\%$ 者多处可见。许多贱金属矿床也有类似的情况。对于这种极难以海水中富集到巨大规模的海相沉积物中的金属和非金属元素的来源曾提出过许多假说,热水沉积作用的了解,特别是现代热水沉积物中多金属硫化物、铁锰氧化物、碳酸盐和硅酸盐,纹层状重晶石的发现和海底纯 SiO_2 烟囱的发现才找到可信的证据。

罗甸城西二叠系石英脉、硅化岩、燧石结核及硅岩提供了热水沉积作用的良好岩石学证据。类似的现象也程度不一地出现于我国南方震旦系、寒武系和泥盆系。硅质岩的结构有化学-生物化学成因结构、生物成因结构、粒屑结构和成岩后生结构;硅质岩的构造比较单一,以块状、条带状和纹层状构造为主^[13]。

研究认为,①根据 $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 图解,华南硅质岩绝大多数投点落入热水沉积物区,仅少数投点落在正常水成沉积物区,从而推断硅质岩主要属于热水成因,元素 Si 系由热水从火成岩淋滤而来,从而部分地具有了火山成因硅质岩的氧化物特征;在众多相对富集的微量元素中, Ba, As, Sb 的富集成热水沉积作用最主要的标志, Ba 具有热水成因标志元素的地位;华南下寒武统硅质岩正是富硫化物层多种成矿元素沉淀高峰期前后出现的富硅质热卤水活动的遗迹^[17];②在微量元素上,硅质岩除 Ni, Mo, Pt 族元素有富集趋势外,比较突出的是 Se, As, Ba 的富集,后者的地球化学特征表明,它们与地下热液和海底喷流作用有成因联系;在氧同位素组成上,本区硅岩 $\delta(^{18}\text{O}) = -17.62 \times 10^{-3} \sim -22.91 \times 10^{-3}$,与国内外海底喷流成因硅岩相近似^[18];③含放射虫硅岩在 Al-Fe-Mn 图解上落入热水沉积硅岩区^[14]。

海水中的 $w(\text{Ba})$ 仅 20×10^{-9} ,而 $w(\text{BaSO}_4) > 80\%$ 的重晶石层常具有巨大的规模,其中仅湖南贵州交界的重晶石矿区就有近 5 亿 t 的重晶石矿储量^[19];含重晶石岩的矿层富含 Ni, Mo, V, Ag 和稀土元素。矿层中 $\text{V}/\text{Ni} = 1.33 \sim 23.01$,超出无氧环境界限值 0.83。重晶石矿层的 $\text{Sr}/\text{Ba} = 0.01$,说明 Ba 来自于水热活动,重晶石、磷灰石和石煤的 $\text{U}/\text{Th} = 1 \sim 100$,说明很强烈的热水活动,而围岩比值接近于 1,说明围岩为正常的远洋沉积。LREE 和大离子元素在源沉积物中非常丰富,由洋脊括张环境中产生的海底上侵火山的气体 and 液体提供。重晶石之中痕量金属元素含量非常低。重晶石和源岩中

的微量元素组合说明矿石的形成与生物成因和水热活动的稀释有关。当富 Ba 的底层水与残余的富 SO_4^{2-} 的水混合, BaSO_4 快速沉积^[14]。

对于金属硫化物矿层而言, 研究发现 NiMo 矿石中富气流体包裹体内 NaCl 对应物的质量分数 < 0.5%, 比海水低, 与发生相分离的含盐-共生 H_2O 包裹体截然不同。两种不同的流体包裹体的相对含量与实验数据可以相比, 表明了沸腾溶液里生长的晶体含有的典型包裹体主要为富液体-与富气流体有关的包裹体, 说明矿石的堆积环境是非常浅的海水环境。如果矿化流体在与围岩接触的过程中受冷, 包裹体内升高的流体盐度将不会变化, 但是如果与海水混合导致冷却, 盐度将会稀释。如将贵州的 NiMo 矿化系统看作一个整体, 上述两种情况都不明显。但事实上有一种总体趋势, 随着靠近海底的沸腾向上穿越沉积岩层的过程, 包裹体的均一温度降低, 盐度增高。在其他可能的沉积喷流型和密西西比河谷型矿石中, 流体包裹体也有同样的盐度趋势, 并且流体的混合被认为是矿石堆积的原因。

3 生物矿化与金属矿化

生物矿化的机理目前众说不一: ①蓝藻能够吸收水体中溶解的氮, 通过固氮酶把氮固定下来; 在固氮酶系统中有铝蛋白和铁蛋白; 为了提高固氮酶的活性, 蓝藻还必须吸取砷、镍、铜等微量元素^[20], 而成为金属元素的富集体; ②死亡和未死亡的生物个体均可能调制金属的富集; 镍钼钒矿矿石物质成分为镍钼硫化物以及有机碳、长石、石英、黏土矿物、黄铁矿、胶磷矿、方解石等, 矿石中还见有少量海绵骨针、软舌螺、菌藻类生物碎屑, 低等藻类植物有直接吸收镍元素的功能, 而似碎屑状产出的硫钼矿呈非晶质, 可能是生物死亡后分解出的氨基酸或卟啉与钼结合成的络合物^[2]; 也有人认为, 生物残骸的腐烂、耗氧, 释放出 CO_2 和 H_2S 及有机酸, 促进了金属元素的沉淀和富集^[21]; ③黑色岩系直接、间接地与生物活动和生物地球化学元素(C, N, P, S, O 和 Fe, Mn, Mo, V, Zn, Si 等)的循环有密切联系, 在其沉积-成岩过程中离不开生物地球化学作用; 原生的生物地球化学作用为黑色岩系中的矿床提供物源, 次生的生物地球化学作用则为这些矿床的形成创造地球化学环境和条件^[16]; 总的说来, 有机质演化与成矿的关系已不同程度地为成矿实验所证实^[22-24]; ④

作为热水喷流构造背景的重要标志, 重晶石矿化与有机质也有联系: 如重晶石岩中有机碳的质量分数为 1.89%, 显示成岩过程中有机物质的损耗, 而且重晶石岩中有机物来源于细菌和蓝藻, 在重晶石岩中 5a、14a、17a 羧苯甲酰磺乙酰胺 C₂₇20R 和 5a、14a、17a 羧苯甲酰磺乙酰胺 C₂₉20R 是 2.28, 而在围岩中为 1.75 ~ 1.98, 说明了是细菌和蓝藻来源^[25, 26], 重晶石岩和围岩中的有机质虽然均为藻类, 但是重晶石岩中的有机质在成岩过程中已被微生物改造; 又如, 重晶石岩中有机物的成熟度比围岩中的成熟度要高, 黑色页岩中 $T_s/(T_m + T_s) = 0.47 \sim 0.51$, 但在重晶石中为 0.54, 有机地球化学说明了重晶石和围岩在成岩过程中伴随着强烈的细菌活动^[27]。

有机质演化的不同阶段具有不同的成矿作用。在沉积和成岩早期, 生物的活动大量地浓集海水中的金属元素, 大批的生物遗体在生物菌解作用下产生大量的腐植酸、 CH_4 和 CO_2 等可导致沉积界面处于稳定的还原状态, 从而不仅有利于沉积物对海洋中金属元素的充分吸附沉淀, 而且有效地防止了沉淀的金属有机络合物再度从沉淀物中被释放和参与海洋的循环活动。成岩变质作用表明有机质演化进入成熟阶段, 有机质热解产生大量液态烃, 由于富含多种有机官能团(如 -OH, -COOH, -OCH₃, -HN₃等), 可通过 O, N 原子与各种金属离子配位, 形成金属有机络合物^[28], 引起黑色岩系中金属元素的活化, 为黑色岩系中金属元素的迁移和富集提供必要的物理-化学条件。当有机质演化进入过成熟阶段之后, 有机质分解产生大量还原性甲烷气体, 为含矿热流体中金属元素的还原沉淀成矿提供了保证^[29]。这可以说从理论上证明了有机流体可以活化和迁移黑色岩系中的金属元素^[30], 成为直接影响金属元素活化、迁移乃至富集成矿的重要机制。

4 矿物成因与环境影响

4.1 矿物的成因信息

通过成因矿物学研究, 得出了黄铁矿、重晶石、磷结核、硅质岩、含碳硫钼矿的成因信息。

4.1.1 生成介质性质

(1) 与黄铁矿有关的生成介质性质: 为热水喷流的金属元素矿化流体, 但也有相当量的海水加入。

(2) 与重晶石有关的生成介质性质: 重晶石富含

Cr, Ni, Si 元素, 表明重晶石的形成伴随着燧石化和热水汲取幔源组分的过程, 也说明了热水成因; 而湖南张家界柑子坪的重晶石中硫同位素为 $54.3 \times 10^{-3} \sim 57.4 \times 10^{-3}$, 接近华南地区的最高值, 说明此处的海水曾经发生很强的同位素分馏作用。因为重晶石硫来自海水, 结合其他资料综合分析, 重晶石应是在深部热卤水与海水混合的体系中沉积而成的。

(3) 与磷结核有关的生成介质性质: 磷结核的磷质来源于同期海底火山喷发或热液喷流作用, 反映了生物富集的特点。

(4) 与硅质岩有关的生成介质性质: 为热水喷流的水热流体。通过 3 件样品的硅同位素标型 $\delta(^{30}\text{Si})$ 和氧同位素标型 $\delta(^{18}\text{O})$ 的研究, 证明了与热水来源及热泉水中石英一致, 湘黔张家界—遵义地区硅质岩系热水成因的隐晶或微晶燧石质硅质岩, 属于热水喷流沉积型。

(5) 与含碳硫钼矿有关的生成介质性质: 为来源于壳幔组分的混合成因的热卤水, 并有有机质流体和海水的存在。①富亲铁性元素(V, Cr, Fe, Ni, Zn): 是早期溶液及硫钼矿形成的标志性特点, 与黄铁矿、辉钼矿为主要共生矿物组合相一致, 特别是 Cr, Ni 元素的存在说明热水喷流不仅汲取了酸性岩组分, 也汲取了侵入地壳中的基性、超基性岩组分, 具有混合成因; ②富 As, Se 元素: 除了湖南张家界柑子坪的样品中有 $\text{As} > \text{Se}$ 的趋势外, 张家界三叉与贵州遵义中南村的样品中 As 与 Se 无明显配位优势; ③变化的 Mo : S : C 比值: 同样来自于湖南的三叉和柑子坪的 2 个样品, 其理想化的 Mo : S : C 可从 1 : 2 : 2 变化到 1 : 2 : 4.5, 说明不同地点 C 的质量分数变化较大, 可能对应着生成时的有机质环境和有机质成矿流体的不均一性; ④C/S 与 $\text{Mo}/(\text{Mo} + \text{Fe} + \text{Ni})$ 比值研究: $\text{Mo}/(\text{Mo} + \text{Fe} + \text{Ni})$ 的均值($\text{Mean}(\text{Mo}/(\text{Mo} + \text{Fe} + \text{Ni}))$) 与 C/S 的均方差($\text{MSD}(\text{C}/\text{S})$) 呈线性负相关, 充分证明了 C/S 比值越高, 不仅有机质流体环境更不稳定, 而且 Mo 在成矿热液中的相对浓度呈现下降的趋势, 或者说富钼的成矿热液有被稀释的趋势。

4.1.2 生成流体环境条件

(1) 与黄铁矿有关的生成流体环境条件: 从 Co/Ni 的比值可判断湘黔张家界—遵义地区黄铁矿主要为热液成因, 矿化物质来源为热水喷流体系内的热液; $\delta(^{34}\text{S})$ 的极端变化可能是在成矿过程中由于生物和水热活动的作用而产生, 黄铁矿 $\ln(\delta(^{34}\text{S}))$ 平均值与 S/Fe 有近于同消长的关系, 反映的是介

质组分条件是黄铁矿硫同位素分馏的主导性因素; 形成温度为低温($100 \sim 240^\circ\text{C}$), 集中于 $115 \sim 185^\circ\text{C}$, 平均 156°C , 说明与热水—海水的混合沉积有关, 而一般热水的温度变化区间为 $90 \sim 350^\circ\text{C}$, 而介质流体的 $\text{pH} = 7.0 \sim 7.8$, $\text{Eh} = -0.3\text{ V}$ 。

(2) 与重晶石、磷结核、硅质岩生成有关的流体环境条件: 温度标型研究表明重晶石包体测温最低温度为 121°C , 重晶石形成时热卤水的最高温度在 200°C 。据此认为重晶石生成时的热水环境温度为 $121 \sim 200^\circ\text{C}$, 而其生成介质 $\text{pH} \approx 7.0 \sim 7.8$, $\text{Eh} \approx 0.0 \sim 0.1\text{ V}$; 磷结核中磷灰石的化学成分说明成因类型应为生物化学沉积, $\text{pH} \approx 6.0 \sim 7.5$, 磷结核生成时的水温应为正常海水水温, 而磷灰石晶体化学特征参数($(\text{P}-3) \times 10$, $(\text{Ca}/\text{P}-1) \times 10$) 剖面成分梯度分析显示, 在 $1/4$ 大小的磷结核横剖面上, 存在着单核或双核沉积中心结核的内部构造类型为不规则纹层状, 反映底流水水体相对均一的动态振荡; 硅质岩古海洋水温为 $80.44 \sim 90.69^\circ\text{C}$ (或者 $79.20 \sim 98.34^\circ\text{C}$), 平均 84.81°C 或 87.27°C , 说明为热水喷流成因, 硅质岩的生成介质 $\text{pH} \approx 7.0 \sim 7.8$, $\text{Eh} \approx 0.0 \sim 0.1\text{ V}$ 。

(3) 与含碳硫钼矿生成有关的流体环境条件: 含碳硫钼矿中的 C 是以石墨层的形式存在于 MS_2 的间层之间, 其组成可表达成 $(\text{Mo}, \text{Fe}, \text{Ni})_3(\text{S}, \text{As})_6\text{C}_n$, n 的变化范围是 $6 \sim 15$, 若同除以 3, 对应着每一个 MoS_2 晶层, 石墨层的数目为 $3 \sim 5$ 不等。石墨层的存在反映了后期变质作用直接促成了胶体矿物含碳硫钼矿的最终形成。在热水喷流的体系内, 是沉积早期的热水活动($200 \sim 300^\circ\text{C}$) 形成了富 Ni, Mo, Fe 的胶体溶液, 然后通过与嗜热性微生物的交互作用(即微生物的新陈代谢) 形成了化学动态平衡, 最终在富 CH_2^- 和 S^{2-} 的生物场内结晶生成含碳硫钼矿。

4.2 有机地球化学标型

对黑色岩系中有机质的组成、 C_{org} 含量、气相色谱、色谱—质谱、生物标记物并结合镜质体反射率进行分析, 找出相应的有机地球化学标型, 可以得出以下结论:

(1) 类异戊间二烯烷烃/正烷烃比值(Pr/nC_{17} 和 Ph/nC_{18}) 以湖南张家界硅质岩为最高, 分别为 0.68 和 0.67, 说明硅质岩的成熟度最低; 磷块岩的姥胶烷含量 Pr 和植烷含量均为最高, 分别为 3.33% 和 5.84%, 说明其生物成因最为显著; 遵义富硫钼矿黑色页岩的甲基菲比 4.50 为最高值, 张家界柑子坪金

属富集层的二甲基菲比 1.36 为最高值,说明成熟度最高。类异戊间二烯化合物姥鲛烷与植烷的比值 $Pr/Ph = 0.57 \sim 0.86$, 且均 < 1 , 据此可判断黑色页岩的生成对应着缺氧的沉积作用, 低的 Pr/Ph 表明缺氧的超盐度环境。

(2) 贵州遵义中南村金属富集层的 Pr/nC_{17} 和 Ph/nC_{18} 最低, 分别为 0.36 和 0.34, 而湖南张家界柑子坪金属富集层的 Pr/nC_{17} 和 Ph/nC_{18} 分别为 0.46 和 0.54, 反映了湖南张家界有机质成熟度要比贵州遵义的低; 贵州遵义的镜质体反射率 (6.678) 明显偏高, 半石墨化现象严重; 贵州遵义中南村的样品 C29 甾烷的 $20S/20(S+R)$ 可判断该地区在地史上生过油, 并且经历了生油高峰期, 可见贵州遵义的金属富集层成熟度最高。

(3) 从不同岩性和地点的样品的饱和烃气相色谱测试看出, 碳数范围分布较窄, 多分布在 $C_{13} \sim C_{33}$ 之间, 主峰碳为 C_{23} , C_{24} , C_{25} , 比例为 1 : 4 : 3, 总体曲线无奇偶优势, 不同分子量范围的碳数相似分布的特征反映有机质应有相同的来源, 均为浮游生物。通过饱和烃色谱-质谱分析, 发现湖南张家界三岔、柑子坪的样品和贵州遵义中南村的样品虽然来自于相距 400 km 不同的采样地点, 并且岩性分别为硅质岩、金属富集层 2 种, 但在烃源岩成熟度分区图上, 反映了均为低熟的生成环境。

(4) 虽然湘、黔两地矿床都经历了后生期的构造热变质事件, 但两地有机质的热演化历史不同, 表现为两地有机质成熟度不同, 或有机质的热解、成流体迁移、生烃、生油、成气、排气等过程不同。研究表明, 贵州遵义境内的金属富集层和黑色页岩较湖南张家界的相应层位贵金属元素含量明显偏高, 可能是由于贵州遵义中南村地区的金属富集层有机质成熟度要比湖南张家界柑子坪的高, 其中的有机质发生了程度较高的芳构化效应, 导致铂族元素更为富集。

4.3 有机质与贵金属元素成矿的相关性

(1) 海水正常沉积的有机质来源是浮游生物, 而在热液喷口附近生长的极嗜热微生物是 PGE 早期矿化的主要控制因素, 来源于壳幔混合作用的、属于典型基性成分的贵金属元素得到初步富集。

(2) 部分铂族元素赋存在有机质干酪根和黏土矿物中, 并应以独立矿物形式存在。

(3) 铂族元素含量特征参数 ΣPGE , $\ln(Pd/Pt)$, $(Ru/Ir) \times (Pd/Pt)$, $\ln[(Ru/Ir) \times (Pd/Pt)]$ 均与有机质含量特征参数有较好的相关性。

(4) 趋势分析显示, 铂族元素含量特征参数 $\ln[(Ru/Ir) \times (Pd/Pt)]$ 与总有机碳含量特征参数 $\ln(C_{org})$ 有很好的线性相关, 线性相关公式为 $y = 0.4762x - 1.1316$, 相关系数 $r = 0.7584$ 。说明该参数为一稳定性参数, 主要受有机质总量决定, 集中反映了生物对成矿作用的制约性。

(5) 与湖南张家界样品有机碳含量 $\ln(C_{org})$ 与铂族元素含量 (ΣPGE) 呈同步正消长关系不一样, 贵州遵义地区铂族元素总量 (ΣPGE) 与有机碳含量的相关性表现出不尽一致的特点, 后者可解释为后生期的热事件 (海西晚期, $Rb-Sr$ 等时线年龄 $(274 \pm 22) Ma$) 导致有机质干酪根的高成熟化、大量生过气 ($C > 2\%$) 和石墨化趋势 (或者说是芳构化效应) 改变了源岩有机质而导致了有机质的损耗, 例如黑色页岩的镜质体反射率 $R_0 = 6.678$, 为准变质阶段, 而富金属硫化物层中的有机质已成为石墨。

5 铂族元素矿物

铂族元素通常被作为内生金属成矿进行实际研究, 但岩浆作用不是控制铂族元素迁移和富集的唯一地质因素和成矿条件, 铂族元素既可在岩浆期后热液作用富集和成矿, 又可在热水溶液作用下活动和富集。研究表明, 在富含有机物的泥炭田还原环境中, 由进入成煤盆地的低温矿化溶液可以形成铂矿物。1991 年, 在加拿大一个含铂超基性岩体附近的煤田中首次发现铂矿物, 而且铂族元素含量很高 ($w(Pd) = 6.1 \times 10^{-6}$, $w(Pt) > 10 \times 10^{-6}$)。前苏联一直未在铂族元素含量异常高的黑色页岩中发现铂矿物, 而在 1995 年, 在俄罗斯滨海边疆区巴甫洛夫-2 剖面的煤和石化木中第一次发现铂矿物。据称, 在加拿大煤层中这种高含量的铂矿物受断裂控制, 似具有后生性质, 但文献中没有谈到有关 Pt 和 Pd 的矿物载体情况, 而俄罗斯煤层的富铂地段同断裂带没有明显的联系。

俄罗斯学者 H. M. 切尔内绍夫在沃罗涅日结晶地块发现了铂族元素和含金量异常高的层状黑色页岩和交代岩, 并着重研究了铂族元素矿物的矿物组合。在库尔斯克的研究表明, 在层状黑色页岩中, 铂族元素以传统的矿物形式进行富集。虽然对铂族矿物及与之伴生的钽、钙和铋的钛酸盐来说, 目前尚未查明它们与造岩矿物、黑色页岩的典型矿石矿物的相互关系, 但有关这些硫化物颗粒富含 Pd 和 Pt 的

资料对于查明黑色页中的铂族元素矿化来说可能是有用的。可以说,在磁异常区的黑色页岩当中,铂族矿物这种非同寻常的伴生情况(自然钯和自然铂,钯的硒化物和锡化物,铂和钯、钨和铋的钛酸盐伴生)是已知天然矿床所绝无仅有的现象。

在波兰蔡希斯坦,含贵金属黑色页岩原为在受限区域形成的数毫米厚的黑色页岩。Pt 的单体矿物至今没有发现,Pt 和 Ir 分别以铂金矿的混合物产出(不超过 2% 和 0.8%),有时以金属有机化合物产出。Au 是存在于有机化合物中,作为自然金、AuPb₂,以及在 Pd 的砷化物中以混合物产出(不超过 20%)。Pd 产出在自然金、六方铋钯矿、Pd₃As₅、PdAs₂、Pd₃As₂、(Pd, Au)₅As₂、PdAs₃—文铋钯矿、Pd₈As₂S—Pd₄As₃、砷的钯氢氧化物、砷镍钯矿、PdCu (As, S)₆、Pd₈As₆S₃ 和 Pd₂As—斜铋钯矿等矿物相中,它形成了 Ni 砷化物和 Co 砷化物中的混合物。有机质中的 Pd 含量远比重铂族元素低,不超过 0.3%。然而有时 Pd 超过 2%,并且与 Bi, Pt, 甚至有时与 Sn 及少量 S 共生^[6],与俄罗斯库尔斯克的富 Sn-Se 铂族元素矿物比较而言,波兰为富 S-As 组合,这不仅反映上述元素组合(富 Sn-Se 和富 S-As)具有地质场背景指示作用,也具有成矿场标志作用,直接或间接地说明铂族元素矿物的出现或产出与生成热液条件有关,至少与半挥发性元素的饱和度这一化学性参数有关。PGE 剖面也说明了在搬运矿床中 PGE 元素和 Au 元素的过程中有水热流体的参与,因为在水热条件下 Ir 和 Os 是比 Pt, Pd 或 Au 更少溶解,水溶液里的沉积将通常导致相对于其他 PGE 元素和 Au 元素而言的 Ir 和 Os 的消耗。

6 黑色页岩石煤与金属矿化

湖南大庸下寒武统黑色页岩含有机碳达 8%~12%,上震旦统陡山沱组黑色页岩有机碳为 1.73%~3.89%,中奥陶统黑色页岩有机碳平均含量为 2.33%,下二叠统茅口组黑色页岩有机碳为 8.2%。这些黑色页岩往往有金属的聚集和成矿,特别是 Au, Ag, Ni, Mo, V 等,形成多金属或贵金属矿床,还伴生铂族元素,我国德兴盆地的前寒武系双桥山群的含碳质千枚岩和凝灰质千枚岩含碳量一般为 3%~5%,含有 Pt 和 Pd,并赋存有含 Pt 和 Pd 的蚀变岩型金矿体。表明缺氧沉积物和变质沉积岩及有机质对铂族元素聚集具有重要的意义^[21]。

黑色页岩与金属矿化具有成因联系。在还原—强还原的地球化学环境中,海底喷发作用形成大量的硫化物矿层,硫镍矿、硫钼矿和胶状黄铁矿围绕碳质、磷质碎屑或砾屑核心构成胶状构造,为其重要的矿床特征,而且当粉砂状碳质页岩作为赋矿围岩时^[18],黑色岩系本身就很富集贵金属元素。在沉积和成岩环境中,孔隙和孔隙水对围岩进行充分作用,贵金属元素处于活泼状态,氨(或有机胺)是贵金属元素(特别是 Pt, Pd, Os)的一种搬运体, Au, Ag 等可能以 HS⁻, Cl⁻ 等形式搬运,碳的吸附作用可使贵金属元素得到浓缩。加拿大的黑色页岩层序都赋存有金属硫化物层镍、钼、铂(族)矿床。

对加拿大、美国、波兰和中国黑色页岩化学成分的研究表明,黑色页岩是铂族元素的重要容矿岩石,铂族元素常与有机质伴生,有机质对铂族元素的富集具有重要意义。研究证明,在矿石形成过程中的流体参与作用可能较为复杂,包括弱盐度的地层水、寒武纪海水、由水热流体的沸腾作用形成的浓缩卤水、来源于蒸气凝聚形成的稀释流体和寒武纪陨石灰水的加入。有机质对铂族元素富集成矿的意义极为重要,近 10 多年来,国内外的地质工作者十分注意研究不同时代黑色页岩的多金属成矿作用,特别是发现黑色页岩中的金属矿床伴生有铂族元素和高含量的有机碳。

石煤与多金属元素的富集层、有机岩或烃源岩类均存在空间上的组合关系。并且有机成矿作用在黑色岩系的贵金属矿化中起主导作用^[31]。石煤层与黑色碳质硅质页岩有关,镍钼多金属矿层与含磷、有机质和白云质较高的黑色页岩有关,而钒矿层则与硅质岩和黑色页岩互层有关,三矿层交替出现^[32]。

石煤沉积在深水盆地内,其组成也分有机质和无机质两部分。通常当黑色岩系中黑色碳泥质硅质页岩的有机碳近于 10% 或 > 15%,发热量达 3 347 J/g 或 800 KJ/g 时,可作燃料,俗称石煤^[32, 33]。其有机质来源为以蓝藻为主的藻类体。无机质成分主要为非晶质硅、黏土矿物、硫化物、碳酸盐矿物,少量为石英、长石、重晶石、胶磷矿^[14]。如湘西北地区的石煤,主要赋存于下寒武统牛蹄塘组下部(有时为中部),并常伴生有镍、钼、钒、铜、铀、磷、银和金等元素,有时尚见海绵骨针和蓝绿藻类;石煤呈薄—中厚层状,含线理状或浸染状黄铁矿,可分为含磷结核硅质碳泥质石煤、碳泥质硅质石煤、角砾状或磷片状石煤、条纹状碳泥质硅质石煤和泥碳质硅质石煤^[32]。

7 元素地球化学影响

在江西樟村—郑坊黑色岩系钒矿床^[34]的含矿岩系中, 钒冰长石、黏土矿物和污染型有机碳质为矿床的主要成分, 次要成分为黄铁矿、重晶石, 全岩化学成分的 $w(\text{BaO})$ 较高(1.5%~6%), 热水环境特征显著, 岩石中存在长石的片状晶簇、重晶石板状晶体的扁杏仁状晶洞, 无疑为热水(喷流)成因的遗留气泡, 含钒长石被认为热水成因标志物^[35,36], 钒矿床也是热水喷流成因的。硫钼矿是黑色页岩中很重要的硫化物, 含碳硫钼矿有 Mo-O , Mo-S-Fe 和 Mo-S 等3种键性类型, 并且 Mo-S-Fe 化合物理论上被认为具有方黄铜矿型结构, 其中 Mo 源于海水中的 MoO_4^{2-} , 以方黄铜矿型结构为成熟中间态转变为一种类似于辉钼矿的物质^[41]。

有多种模型用于解释寒武纪黑色岩系的生成环境: ①早寒武世磷块岩和相关含金属黑色岩系的形成是由于海水温度分层以及海洋运动的反复性; ②黑色岩系和矿石中的 V 元素由于囊类动物的生物作用而被富集, 而海洋的水热烟囱为细菌富 Ag 提供条件, 藻类和泥炭则有助于从溶液中富集 Mo ; ③部分金属元素 PGE 和 Ni 具有地外成因^[37,38], 与 Pd , Au 相比, Ir 和 Os 有相对较低的标准值^[39]型的水热搬运的 PGE 组合; ④与喀斯特有关的结核状黄铁矿矿层的表生富集形成了矿石^[40]的时代差异, 包括元素组成、矿物学、交代组构等矿石基本特征, 表明水热流体参与了生物作用和沉积过程, 产生了这些非同寻常的矿床^[41]。

(1) 稀土元素: ①湘黔张家界—遵义地区黑色页岩与海水型稀土模式有一定的差别, 说明其不完全具备海相化学沉积的特点。据刘家军(1994)和周永章(1994)等综合前人的资料, 海底热水沉积岩具有与海水相似的稀土元素北美页岩标准化模式, $\delta(\text{Ce})$ 负异常、轻稀土亏损、重稀土富集、稀土总量低及模式曲线近于水平或左倾为其主要特征; ②微生物导致 $\delta(\text{Eu})$ 负异常。轻稀土元素易以类质同象形式替代生物灰岩中的 Ca^{2+} 而使海水富轻稀土, 硅藻具有 Eu 负异常, 某些植物中轻稀土元素富集并呈明显的 Eu 负异常, 因此黑色页岩中数值不稳定的 $\delta(\text{Eu})$ 负异常、与微生物活动可能有关^[33]的负异常往往是海相沉积的特征, 并被用来指示其海水来源。湘黔张家界—遵义地区黑色页岩中出现不同程度的 Ce 负

异常($\delta(\text{Ce}) < 1$), 说明海水对黑色页岩中稀土元素的富集有重要贡献。

利用 ICP-MS 对黑色页岩的稀土元素进行的测试结果表明, 遵义和张家界黑色页岩的 $\delta(\text{Ce})$ 负异常很明显, $\delta(\text{Eu})$ 值在张家界和遵义富黄铁矿的黑色页岩中为负异常, 而在富硫钼矿黑色页岩中接近 1^[33], 元素一般呈正3价, 但 Ce 与 Eu 具变价性, 研究认为, 它们的异常含量常常是判别海水深、浅或环境氧化、还原的标志。 Ce 在海水中的停留时间最短, 仅为80年(其他元素为180~1800年), 它常以 Ce^{4+} 状态存在。由于其溶解度甚小而使海水呈现 Ce 的强烈负异常。洋中脊的多金属沉积物中常常富集稀土元素, 且其模式化图呈现出 Ce 的负异常, 说明热水沉积物吸收了海水中的稀土元素。

在湘黔地区的灯影组—牛蹄塘组不同岩类的北美页岩组合样标准化稀土模式中, 灯影组铁白云岩和硅质岩都呈明显的左倾曲线和 Ce 负异常, 这与它们以化学方式沉积有密切关系。①磷块岩: 海相生物组分的集中加强了海水模式特征, 因为海相生物长期生活在海水中, 生物体与环境的平衡变换使其微量元素组分具备了海水特征, 并且反映了热水与正常海水的混合作用; ②牛蹄塘组硅质岩: 具有典型的热热水沉积特征; ③富金属层、黑色页岩: 主要为正常沉积, 同时显示某些热水沉积稀土模式特征, 反映了热水与正常海水的混合作用。另外, 在 $\text{La/Yb}-\text{Ce/La}$ 和 $\text{La/Yb}-\text{REE}$ 图解上, 多点落于沉积岩和玄武岩重叠区, 则进一步指示了武陵期基性、超基性岩类在黑色岩系物质供应方面可能起到的积极作用。

(2) PGE 元素: 根据代表太阳系组成的 CI 碳质球粒陨石^[42]标准对数据进行标准化, 可做铂族元素的分布模式图, 铂族元素主要载体金属富集层和黑色页岩曲线上 Pd , Pt 明显富集, 而 Ir , Ru 严重亏损, 且 Ir 的含量非常稳定, 在金属富集层和黑色页岩中含量几乎相等。铂族元素的明显分异说明黑色岩系的分布模式不具有地外物质的特征^[33,43]。通过铂族元素配分模式和 $(\text{Pt} + \text{Pd}) / (\text{Os} + \text{Ru} + \text{Rh} + \text{Ir})$, Pd/Ir 等比值的研究, 查知牛蹄塘组黑色页岩所显示的 Pt-Pd 配分型铂族元素可能由两种来源的物质所造成, 一是正常海水携带来的陆源物质, 一是地下热卤水汲取而来的武陵期基性、超基性岩物质。进一步对正常海水沉积物和海底喷出有关沉积物铂族元素的比较, 证明正常海水沉积不能成就铂族元素的超常富集, 因而只能归因于携带有海底岩石物质

的热水作用。

(3) 稀散元素: 如将牛蹄塘组岩石的其他微量元素与正常沉积物和热水沉积物对比, 牛蹄塘组具有热水沉积物所特有的元素组合特征, 如 Ba, Mo, As, Sb, Se, U 等多种元素的高度浓集, $U/Th > 1$ 等。在 Zr/Ni/Co 水成沉积-热水沉积判别图解上, 牛蹄塘组更多地显示了热水沉积的特征^[41]。

(4) Re-Os 和 Rb-Sr 同位素测年和示踪研究。有关黑色岩系硫化物层中金属极度富集的成因, 可以通过 Re-Os 同位素进行判定; 利用中国科学院地质所 MAT-262 NTIMS 进行 Re-Os 同位素研究后认为: ①湘黔等地黑色页岩样品中 Re, Os 含量与加拿大育空地区的 Re, Os 含量大致吻合; ②加拿大的 $^{187}\text{Re}/^{186}\text{Os}$ 值比中国的大, $^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$ 与中国的相当^[44-46]。据研究, 现代黑海沉积物中 Os 同位素具很不均匀性, $^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os} = 5.7 \sim 7.1$, 表明黑色岩系与现代黑海沉积在 Os 同位素比值有很大差别; ③Re-Os 模式年龄为 530~561 Ma。虽然湘黔两地相距 400 余 km, 而且它们的 Re, Os 含量相差 10 倍, 但它们在 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os} - ^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ 的投影图上拟合成一条直线, 说明二者是同一期矿化作用的产物; 另 $^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os} = 16.355 \sim 96.664$ (平均 62.081), 不仅高于陨石和地幔的相应值, 也高于海洋沉积物的比值, 其下限值与地壳的均值较为接近, 反映地壳 Os 对黑色页岩中的 Os 有较大贡献, 可以说, 黑色岩系的物质来源不限于海水; 黑色岩系异常的元素组合(Ni, PGE, Re 和 Mo) 也表明源岩的岩性是多样的^[44-46]。

与 Re-Os 等时线法测年直接得出硫化物的形成年龄或 Ni-Mo 矿床矿化(或热水沉积)年龄不同的是, Rb-Sr 等时线法测年可得出构造热变质事件的年龄。湘黔地区发生的后生期构造热变质事件年龄属于海西晚期, Rb-Sr 等时线年龄分别为 $(274 \pm 22) \text{ Ma}$, 相当于石炭与二叠界线年龄(290 Ma)。虽然作图方法略有差异, 但仍可以得出与前文所述一致的结论, 即海西印支岛弧褶皱系在古亚洲大陆边缘构成了一个完整的构造带, 在该时期内, 太平洋板块西南翼向下俯冲于亚欧板块东南边缘, 使本地区在 290 Ma 前后发生构造变动(构造带主线方向为 NE-NEE 向), 导致了加里东期基底上的盖层发生变形, 并有一系列热变质事件, 从而造成了矿物中 Rb-Sr 同位素体系发生新的分馏反应。有别于湖南样品, 贵州样品有可能因来自于同种岩性(黑色页岩), 因而呈现出很完好的拟合。根据 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} =$

0.7088~0.7237, 明显高于玄武岩的值, 而比陆源硅酸盐的值偏低, 可推断物质来源为陆源物质和深源物质的混合物。因为构造热变质事件与有机质的热解过程或热演化史相关, 所以该过程应影响了成矿早期富集的 PGE 元素在后生期伴随着热变质事件而出现在富烃有机质流体中的活化、迁移以及再次富集。

中国南部板块和澳大利亚板块于早寒武纪分离期间所形成的深大断裂带可能是海水进行深部循环吸取镁铁质下地壳 PGE 形成富金属热卤水而在海底沉积的通道, Re 也在此过程中在海底富集^[10, 15]。值得注意的是, Horan 等(1994)在利用负热离子质谱(NTIMS)对贵州天鹅山和湖南大庸镍铂族元素矿层进行 Re-Os 年龄测定时, 7 个数据同样来自相距 400 多 km 的遵义和大庸, 但获得的是非拟合一致的 2 条参考等时线。据研究, 湘黔张家界—遵义地区黑色岩系等时线年龄值有 $(542 \pm 11) \text{ Ma}$ ^[10, 15] 和 $(541 \pm 16) \text{ Ma}$ ^[24], 其等时线年龄初始值分别为 0.84 ± 0.12 和 0.78 ± 0.19 。接近前寒武纪和寒武纪的分界时限 544 Ma ^[13, 19]。

8 结论

通过成岩成矿研究, 我们可以建立有关模型来判断黑色岩系和 SEDEX 矿床, 可以认为历史上的构造事件是黑色岩系中多元素源岩(基性岩、超基性岩和花岗岩)的形成就位时期。热卤水循环与黑色岩系的交互作用是有关物质形成的主要成岩成矿期。热水喷流沉积作用可分为 3 个阶段, 即下硅质岩形成阶段、金属富集层形成阶段和上硅质岩形成阶段。热水活动由下硅质岩沉积开始, 到多金属硫化物富集层和重晶石层等形成时期达到鼎盛, 再在上硅质岩(碳酸盐)层的沉积时期转为衰减和尾声。在后生期, 金属元素在较大范围内向下迁移, 造成黑色岩系下部有机岩类富集的部分元素更趋富集, 该过程是通过区域热变质事件——构造活动和外来充氧水的加入而实现的。无论哪一次海陆变化、壳幔作用以及全球构造变动均在黑色岩系的物质组成留下深深的记录。特别是有机物从保存、埋藏、生烃、排气到过成熟, 均与湘黔张家界—遵义地区微生物的生命代谢、内生地质作用、成矿机制同步谐动, 并与全球性的气候变迁、缺氧事件相关联, 可以说黑色岩系中海底热液 SEDEX 多金属元素的成矿过程是

多个过程平行与重叠、交叉与复合共同完成的过程。

致谢: 在研究过程中, 得到中国地质大学李胜荣教授和孙岱生教授提供的宝贵资料, 在此表示感谢。

参考文献:

- [1] 戴闻天. 海底热液沉积成矿[J]. 地质与勘探, 1985, (6): 22-28.
- [2] 张仕容. 遵义新土沟下寒武统镍钼钒矿矿石特征及成矿条件[J]. 贵州地质, 1987, 4(4): 473-478.
- [3] 范德廉, 杨秀珍, 王连芳, 等. 某地下寒武统含镍钼多元素黑色岩系的岩石学及地球化学特点[J]. 地球化学, 1973, 3: 143-163.
- [4] Helz G R, Miller C V, Charnock J M, *et al.* Mechanism of molybdenum removal from the sea and its concentration in black shales: EXAFS evidence[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, 60: 3631-3642.
- [5] Kao Li-Shun, Peacor Donald R, Coveney Jr., *et al.* A C/MoS₂ mixed-layer phase (MoSC) occurring in molybdeniferous black shales from southern China, and new data on jordisite[J]. *American Mineralogist*, 2001, 86: 852-861.
- [6] Kucha H. Platinum Group Metals in the Zechstein Copper Deposit, Poland[J]. *Ecological Geology*, 1982, 77: 1578-1591.
- [7] 陈先沛, 高计元, 陈多福, 等. 热水沉积作用的概念和几个岩石学标志[J]. 沉积学报, 1992, 10(3): 124-132.
- [8] 侯增谦, 莫宣学. 现代海底热液成矿作用研究现状及发展方向[J]. 地学前缘, 1996, 3(4): 263-271.
- [9] 林文洲. 现代海底热液成矿作用综述[J]. 成都理工学院学报, 2000, 11(增刊): 264-267.
- [10] 江永宏. 湘黔下寒武统黑色岩系型镍钼矿床成因矿物学(博士论文)[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2004.
- [11] 赵生才. 海底热液作用与极端生态系统——香山科学会议第231次学术会议侧记[J]. 2005, 20(2): 257-260.
- [12] 姜月华, 岳文浙, 业治铮. 华南下古生界缺氧事件与黑色页岩及有关矿产[J]. 有色金属矿产与勘查, 1994, 3(5): 272-278.
- [13] 吴朝东. 湘西震旦—寒武纪地史转折期的古海洋环境与成矿作用(博士后科研报告)[R]. 北京: 北京大学, 1999.
- [14] 吴朝东, 杨承运, 陈其英. 新晃贡溪—天柱大河边重晶石矿床热水沉积成因探讨[J]. 北京大学学报(自然科学版), 1999, 35(6): 774-785.
- [15] 柳淮之. 扬子地块裂谷与微型裂陷的成矿作用[J]. 桂林工学院学报, 1994, (1): 31-41.
- [16] 陈多福, 陈先沛, 高计元. 热水沉积作用与成矿效应[J]. 地质地球化学, 1997, (4): 7-12.
- [17] 李胜荣, 高振敏. 华南下寒武统黑色岩系中的热水成因硅质岩[J]. 矿物学报, 1996, 16(4): 416-422.
- [18] 李有禹, 陈淑珍. 湘西北地区镍钼多金属矿床的成因归属[J]. 湖南地质, 1994, 13(2): 75-78.
- [19] 涂光炽. 中国层控矿床地球化学(第二册)[M]. 北京: 科学出版社, 1987.
- [20] 黄有馨, 刘志礼. 固氮蓝藻[M]. 北京: 农业出版社, 1984.
- [21] 梁有彬, 朱文凤. 湘西北天门山地区镍钼矿铂族元素富集特征及成因探讨[J]. 地质找矿论丛, 1995, 10(1): 55-65.
- [22] Dinar J R, Trichet J. Simulation experimentale de la diagenese de complexes organometalliques. Implications metallorogeneues[J]. *C. R. Acad. Sci. Paris*, 1983, 296: 631-634.
- [23] 胡凯, 张祖还, 章邦桐, 等. 有机质在钽子坪钨矿形成的作用[C]. 见: 中国科学院有机地球化学开放实验室研究年报. 北京: 科学出版社, 1992: 161-177.
- [24] 刘金钟, 傅家谟, 卢家烂. 石油的生成与迁移对金的活化迁移作用的模拟实验研究[J]. 自然科学进展, 1993, 3(3): 252-256.
- [25] Moldovan J M, Seifert W K, Gallegos E J. Relationship between petroleum composition and depositional environment of petroleum source rocks[J]. *AAPG Bulletin*, 1985, 69: 1255-1268.
- [26] Volkman J K. Biological marker compounds as indicators of the depositional environments of petroleum source rocks[C]. In: Fleet A J, Kelts K, Talbot M R. *Lacustrine Petroleum Source Rocks*. Geological society special Publications, 1988, 40: 103-122.
- [27] Chaodong Wu, Chengyun Yang, Qiyang Chen. Genesis of hydrothermal sedimentary barite deposits, W Hunan and E. Guizhou, China[C]. In: Stanley. *Mineral Deposits: Processes to Processing*. Rotterdam: A. A. Balkema Publishers, 1999: 283-285.
- [28] 周修高, 谢树成, 胡国俊, 等. 沉积及层控金矿床的生物成矿作用[M]. 武汉: 中国地质大学出版社, 1995: 1-72.
- [29] 庄汉平, 卢家烂, 温汉捷, 等. 热液成矿流体中的有机物质[J]. 地质地球化学, 1997, (1): 85-91.
- [30] 陈孝红, 汪啸风. 湘西地区晚震旦世—早寒武世黑色岩系的生物和有机质及其成矿作用[J]. 华南地质与矿产, 2000, (1): 16-23.
- [31] 鲍振襄. 湖南西北部黑色岩系中的贵金属矿化[J]. 矿物岩石, 1997, 17(2): 70-77.
- [32] 包正湘, 陈延福. 湘西北石煤地质及煤质特征[J]. 湖南地质, 1988, 7(3): 42-49.
- [33] 肖启云. 湘黔下寒武统矿化黑色岩系矿物学及微量元素地球化学研究(硕士论文)[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2001.
- [34] 龙洪波, 龙家灿, 钟永蓉, 等. 樟村—郑坊黑色岩系钒矿床中钽冰长石岩的发现——热水沉积成因的证据[J]. 科学通报, 1994, 39(7): 636-638.
- [35] Coats J S, Smith C G, Fortey N J *et al.* Strathbound barium-zinc mineralisation in Dalradian schist near Aberfeldy, Scotland: Final report. Mineral Reconnaissance Programme Report, Institute of Geological Science, No 40 [R]. Nottingham: British Geological Survey, UK, 1981: 116.
- [36] 韩发, 孙海田. Sedex型矿床成矿系统[J]. 地学前缘, 1999, 6(1): 139-153.
- [37] Fan Delian. Polyelements in the lower Cambrian black shale series in southern China[C]. In: Augustithus S S. Significance of trace metals in solving petrogenetic problems and

- controversies. Athens: Theophrastus Publications, Athens, 1983: 447-474.
- [38] Fan Delian, Yang Ruiying, Hang Zhongxiang. The lower Cambrian black shale series and the iridium anomaly in south China [C]. In: Su Zongwei. Developments In Geoscience, Contribution to the 27th International Geological Congress, 1984, Moscow. Beijing: Science Press, 1987: 215-224.
- [39] Coveney R M Jr., Murowchick J B, Grauch R I, *et al.* Field relations, origins and resource implications for platiferous molybdenum nickel ores in black shales, South China [J]. Exploration and Mining Geology, 1992, 1: 21-28.
- [40] Coveney R M Jr., Chen N. Ni-Mo-PGE Au rich ores in Chinese black shales and speculations on possible analogues in the United States [J]. Mineral. Deposita, 1991, 26: 83-88.
- [41] Murowchick James B, Coveney Jr. Raymond M, *et al.* Cyclic variations of sulfur isotopes in Cambrian stratatound Ni-Mo (PGE Au) ores of southern China [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1994, 58(7): 1813-1823.
- [42] Anders Edward, Grevesse Nicolas. Abundances of the elements: meteoritic and solar [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1989, 53(1): 197-214.
- [43] 李胜荣, 肖启云, 申俊峰, 等. 湘黔下寒武统铂族元素来源与矿化年龄的 Re-Os 同位素制约 [J]. 中国科学 (D 辑), 2002, 32(7): 568-575.
- [44] 毛景文, 张光弟, 杜安道, 等. 遵义黄家湾镍铂族元素矿床地质、地球化学和 Re-Os 同位素年龄测定 [J]. 地质学报, 2001, 75(1): 234-241.
- [45] Bowring S A, Grotzinger J P, Isachsen C E, *et al.* Calibrating rates of Early Cambrian evolution [J]. Science, 1993, 262: 1293-1298.
- [46] Landing E, Bowring S A, Davidek K L, *et al.* Duration of the Early Cambrian: U-Pb ages of volcanic ashes from Avalon and Gondwana [J]. Canada Journal of Earth Sciences, 1998, 35: 329-338.

INTRODUCTION OF THE RESEARCH ON SUBMARINE HYDROTHERMAL SEDEX MINERAL DEPOSITS IN THE BLACK ROCK SERIES

JIANG Yong hong

(Development and Research Center of the China Geological Survey, Beijing 100037, China)

Abstract: The black rock series is the dark-colored argillaceous, siliceous, carbonate rock assemblage which is rich in sulfide and organic matter. And the Sedex mineral deposits in the assemblage are the focuses of the international research. The sea-continent change, crust-mantle interaction and the global structural variation all lead to evolution of the black rock series and Sedex mineral deposit. Preservation, burial, hydrocarbon generation, gas discharge and over-maturation of organic matter in the research area are all in coherent harmony with the bacteria metabolism, the regional innate geologic role. The geochemical influence and bio-metallogenic role are connected with the global climate migration and anoxic event. The researches are mainly concentrated on genetic explanation of the geological event, Sedex activity, bio-metallogenic role and metal mineralization, genesis of minerals and environment influence, PGE minerals, black shale, bone coal and metal mineralization, elemental geochemical influence. Data obtained reveal evidently the role of the specific geological background, metallogenic environment, bio-metallogenic mechanism in rock-forming and ore-forming processes of Sedex mineral deposits in the black rock series.

Key Words: black rock series; Sedex ore deposit; metabolism; innate geological activity; mineralization mechanism