

文章编号: 0258-7106(2014)04-0857-13

黔东北地区钒矿床地球化学特征及成因研究*

舒多友, 侯兵德, 张命桥, 谢兴友

(贵州省地质矿产勘查开发局一〇三地质大队, 贵州 铜仁 554300)

摘 要 近年来在黔东北地区先后发现了多个中-大型沉积型钒矿床, 它们均赋存在寒武系下统九门冲组($\in_{1jm}$)下部的黑色碳质泥岩中。为了从地球化学方面深入探讨该类钒矿床中含矿岩系的沉积环境以及矿床成因类别, 选用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法对钒矿体及其上、下地层的样品进行了主量、微量和稀土元素测试, 采用层序地层学方法对典型钒矿床的含矿岩系地层进行剖析, 充分利用地球化学元素对环境的敏感特性探索了含矿岩系形成的氧化还原条件和矿床成因。结果表明, 含矿岩系主要为海相深(浅)水陆棚相沉积物, 因沉积过程中沉积相的多次演变, 形成了现在具有一定差异的岩性组合。同时, 因地球化学场的不断变化, 沉积物中主量、微量和稀土元素的含量呈现了特有的分布规律。文章首次从地球化学方面揭示了该区含矿岩系及钒矿层均是还原环境下的产物, 钒矿床以正常海相沉积成因为主, 仅与生物作用有一定关系, 受热水影响并不明显。这对钒矿床的成矿预测以及实现更大找矿突破, 具有一定意义。

关键词 地球化学; 钒矿床; 岩石成因; 黔东北

中图分类号: P618.61

文献标识码: A

Geochemistry and genesis of vanadium deposits in northeastern Guizhou

SHU DuoYou, HOU BingDe, ZHANG MingQiao and XIE XingYou

(No. 103 Geological Party, Guizhou Bureau of Geology and Mineral Resource Exploration and Development, Tongren 554300, Guizhou, China)

Abstract

Lots of medium and large sedimentary vanadium deposits have been discovered in northeastern Guizhou in recent years, which are inescapably hosted in black carbonaceous mudstone of lower Jiumenchong Formation ($\in_{1jm}$) of Lower Cambrian. In order to investigate the sedimentary environment of ore-bearing rock series and genesis of this kind of vanadium deposits, the authors adopted ICP-MS method to analyze the major elements, trace elements and REE in the vanadium orebody and its overlying and underlying strata, employed the sequence stratigraphy method to make stratigraphic analysis of the ore-bearing rock series in typical vanadium deposits, and fully utilized geochemical elements to probe into the oxidation-reduction conditions for the formation of the ore-bearing rock series and genesis of the deposits. The results show that the ore-bearing rock series comprise mainly marine deep (shallow) water continental shelf facies sediments, which owing to repeated evolution of sedimentary facies during the sedimentation process, have evolved into the present somewhat differential lithologic association. In addition, due to the continuous variation of the geochemical field, the major elements, trace elements and REE concentrations in the sediments exhibit unique distribution regularity. It is revealed for the

* 本文为贵州省地质矿产勘查开发局“黔东北地区钒矿成矿规律与成矿预测研究”科研项目(编号: 200906)资助的成果
第一作者简介 舒多友, 男, 1968年生, 研究员, 主要从事基础地质、矿产地质勘查研究。Email: sdy622@sina.com
收稿日期 2013-09-19; 改回日期 2014-06-30。秦思婷编辑。

first time that the ore-bearing rock series and vanadium ores are both products of reduction environment, and vanadium deposits are mainly of normal marine sedimentary origin, which had a certain relationship to biological action but were not obviously affected by hydrothermal solution. The results achieved by the authors not only improve the theoretical research level for vanadium deposits of this area but also have some practical significance for further metallogenic prediction and ore-prospecting breakthrough.

Key words: geochemistry, vanadium deposit, petrogenesis, northeastern Guizhou

钒是地壳中产出的黑色金属矿产之一,具有高熔点、沸点,可增强合金强度和降低热膨胀系数等特性。因此,它是钢铁、宇航、化工和电池等行业不可缺少的重要金属原材料,是化学工业中最佳的催化剂之一。据2012年美国地质调查局的不完全统计,全球钒金属的储量已超过1.6亿吨,中国钒矿资源保有储量位居世界第三。中国的钒矿床主要来源于2种矿床类型,一种是岩浆型钒钛磁铁矿矿床,集中分布在四川攀枝花、河北承德等地,其中,攀枝花的钒储量约占全国钒储量的63%;另一种是沉积型黑色碳质泥岩、页岩(含钒石煤)矿床,主要分布在四川、湖南、湖北等省内,该类型的钒矿床分布较分散,且单个矿床储量较小。

黔东南地区广泛出露含钒黑色碳质泥岩,但由于以往对其开展的研究较少,找矿工作一直没有重大突破。近年来,随着市场对钒矿的需求量增大,社会资金的大量注入,使该区的找矿工作取得成效,先后在碧江区瓦屋、松桃关马坡、中坝、江口盘坡、石阡王家寨和青阳探明了5个中-大型钒矿床。这些矿床的矿体(矿层)总体具有延伸规模较大,产出层位较稳定,品位较高,资源总量较大的特点。虽然该区的找矿工作有了一定进展,但目前总体的研究程度还较低。因此,笔者从黔东南地区钒矿床的主量、微量和稀土元素地球化学成分入手,结合对沉积环境演化的研究,探讨了钒矿床的成矿规律、沉积特征和成因,为今后开展钒矿床成矿规律的研究、成矿预测、实现更大的找矿突破提供了参考。

1 区域地质背景

黔东南地区大地构造位置处于上扬子地台褶皱带与江南褶皱带的接触部位(冯学仕等,2004),在经过武陵、雪峰、加里东、海西等多次构造运动后(贵州省地质矿产勘查开发局,1987),形成了以北北东向、北东向为主的复式褶皱和断裂格架,局部发育近东西向的次级断裂。区域上出露地层及岩性为:新元

古界青白口系(Qb)清水江组(Qbq),岩性主要为浅变质板岩;南华系(Nh),岩性为杂砂岩、碳质页岩、粉砂质页岩,是著名的“大塘坡式锰矿”产出层位;震旦系(Z),岩性为冰碛砾岩、白云岩夹页岩、硅质岩;寒武系(Є),岩性为碳质页岩、泥岩、灰岩、白云岩;奥陶系(O),岩性为灰岩、泥灰岩、页岩;志留系(S),岩性为页岩、粉砂质页岩夹少量砂岩;白垩系(K),岩性为含砾粉砂质泥岩(图1)。

雪峰运动后,扬子地台褶皱带全面进入盖层沉积,经震旦纪暖室效应使得冰川消融,海平面上升,扬子陆块上出现了第一次碳酸盐岩沉积,研究区已完成从裂谷盆地向被动大陆边缘盆地的转化,之后沉积了较厚的硅质岩,反映出沉积环境逐渐由弱氧化环境向还原环境的变化。寒武纪早期继承了震旦纪的盖层沉积,进入了持续沉降阶段,特别是早寒武纪初期,因大规模的海侵作用,海平面快速上升,在这一特殊的构造背景及地质演化时期,该区域广泛沉积了厚度56.97~116.00 m不等的富钒而贫钼、镍的黑色碳质泥岩、页岩含矿岩系组合,区域上含矿岩系厚度具有从北西向东南逐渐变厚的规律。

2 区域含矿岩系及钒矿床地质特征

2.1 区域含矿岩系特征

区域内含矿地层为寒武系下统九门冲组第一段(Є_{1jm}¹),上覆地层为寒武系下统九门冲组第二段(Є_{1jm}²),岩性为灰色中-厚层状泥粉晶灰岩;下伏地层为震旦系上统留茶坡组(Z_{2l}),岩性为黑色薄层硅质岩,其顶部夹0.03~0.08 m厚的黑色、深灰色碳质页岩。

区内含矿岩系总厚度56.97~116.00 m(图2),根据岩性组合特征,可划分为一个三级地层层序(SQ1)。体系域界面(最大海泛面)主要为一套稳定的厚度较大的黑色泥岩,颜色深、岩性纯,据此判断最大海泛面位于剖面75 m处。海侵体系域(TST)主要

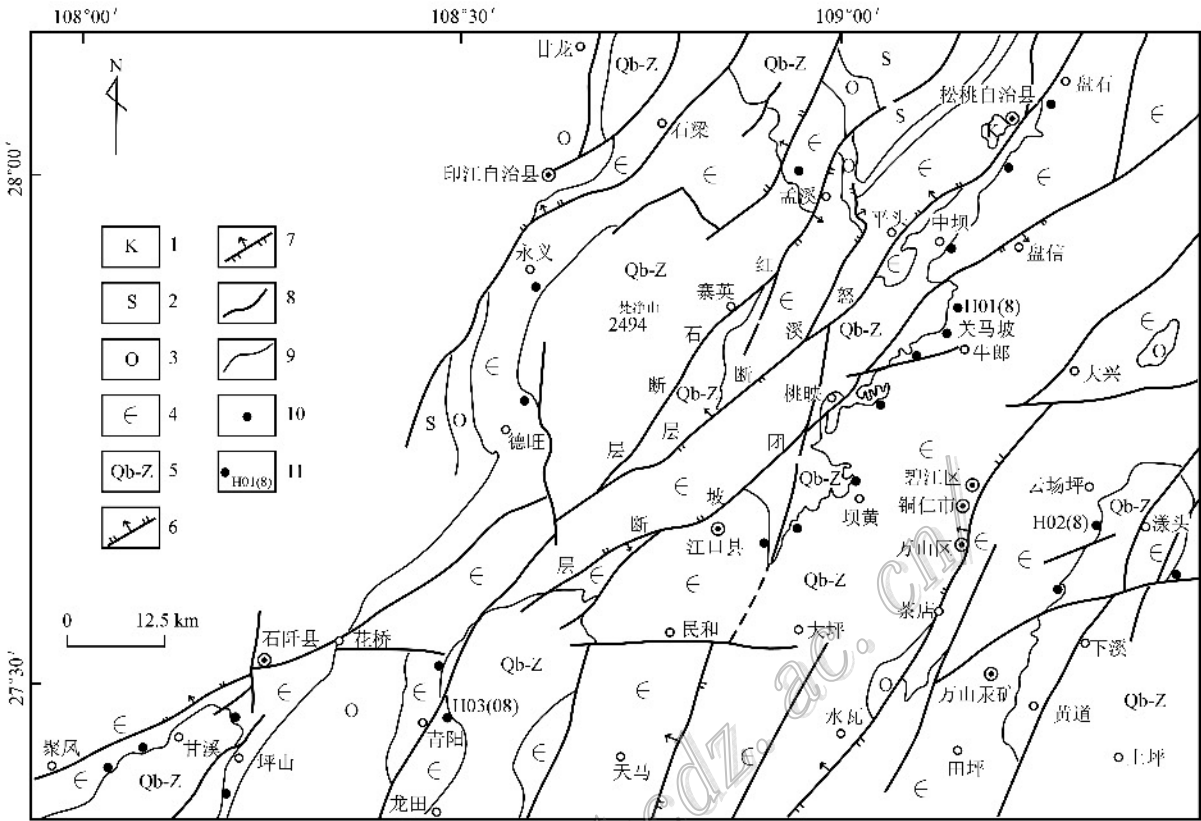


图 1 黔东南地区区域地质及钒矿点(床)分布略图(据舒多友等,2012 改绘)

1—白垩系含砾粉砂质泥岩; 2—志留系页岩夹粉砂岩; 3—奥陶系灰岩夹页岩; 4—寒武系灰岩、白云岩、页岩; 5—震旦系-南华系-青白口系冰碛岩、灰岩、页岩、板岩; 6—正断层; 7—逆断层; 8—性质不明断层; 9—地层界线; 10—钒矿床(点); 11—采样地点及样品总数

Fig. 1 Regional geological map of northeastern Guizhou area, showing distribution of vanadium deposits (ore spots)
(modified after Shu et al., 2012)

- 1—Cretaceous pebbly silty mudstone; 2—Silurian shale intercalated with siltstone; 3—Ordovician limestones intercalated with shales;
4—Cambrian limestone, dolomite, shale; 5—Sinian, Nanhua system and Qingbaikou system till conglomerate, limestone, shale, slate;
6—Normal fault; 7—Reverse fault; 8—Fault of unknown nature; 9—Stratigraphic boundary; 10—Vanadium deposit (ore spot);
11—Sampling site and sample number

发育一套黑色碳质泥岩夹少量粉砂质泥岩,表明此时可容纳的空间增大,岩石中水平层理较发育,可见顺层分布的星点状、细线状黄铁矿,为深水陆棚环境下的产物。底部为磷块岩,厚度较薄且不稳定,具内碎屑结构,为滨海环境下的产物。高水位体系域(HST)时期,主要沉积了一套灰黑色、深灰色碳质页岩、粉砂质泥岩,与下部相比,地层中-上部的粉砂质含量明显增加,反映该时期海平面下降,造成水体变浅的过程,为浅水陆棚环境下的沉积产物。钒矿体主要产在海浸体系域(TST)下部黑色碳质泥岩中,矿体最厚达 6.42 m, V_2O_5 品位最高可达 2.67%,矿体中发育顺层分布的星点状、细线状黄铁矿,强风化呈灰白色,是该区域内具开发价值的钒矿体主要产出部位。

2.2 矿床地质特征

区内钒矿均产在寒武系下统九门冲组第一段($\epsilon_{1j}m^1$)下部黑色碳质泥岩中,总体呈北东向展布,矿体呈似层状、层状、透镜状产出,与地层产状基本一致,矿体走向长 498~1250 m,斜向延深 682 m 以上,倾角 13~28°,矿层厚度 0.76~4.60 m,最厚处可达 6.42 m。矿物成分以水云母为主,其次为碳质、有机质、石英、长石等碎屑物,含少量的锆石、磷灰石、电气石、黄铁矿等。矿石水平层理较发育,为泥质结构、显微鳞片结构,层状、层纹状、条带状构造,星点状、细线状黄铁矿较发育。地表的矿石品位比深部要高,地表 V_2O_5 品位为 0.59%~1.26%,单件样品最高达 2.67%,深部原生矿石 V_2O_5 品位 0.61%~

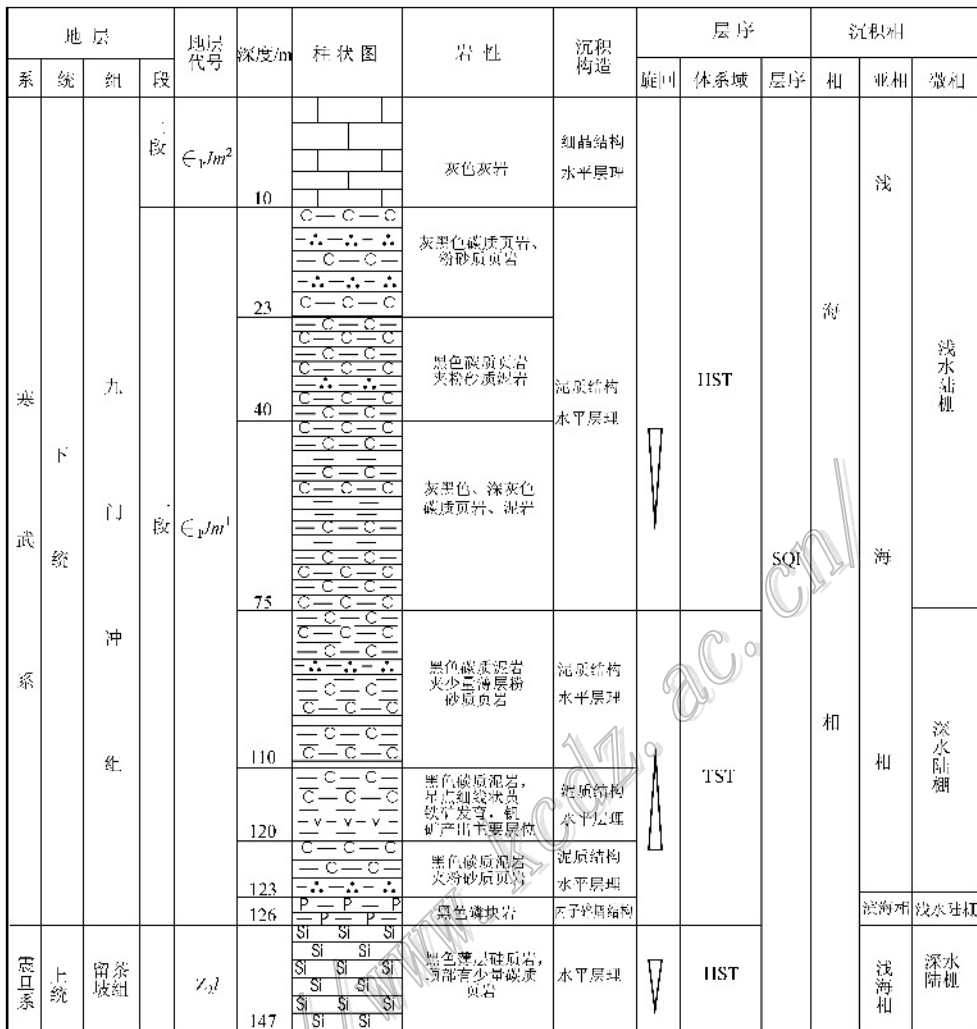


图 2 黔东南地区含矿岩系综合地层柱状图

Fig. 2 Comprehensive stratigraphic column of ore-bearing rock series of northeastern Guizhou area

1.08%。伴生的有益组分主要为 Ni、Mo。其中, Mo 品位一般为 0.017%~0.023%, 单件样品最高 0.028%; Ni 品位较低, 一般为 0.003%~0.015%, 最高 0.054%, 品位均未达到工业指标要求, 但 Ni、Mo 与 V_2O_5 具共同富集的特点, 并与 $w(V_2O_5)$ 呈正相关关系。

矿层受断层或层间滑动断裂的影响较大, 具褶皱、层间滑脱现象(图 3)。经氢氟酸溶浸试验研究, 矿石中未见独立的钒矿物, 钒主要以类质同象形式赋存于黏土矿物伊利石、水云母晶格中。钼主要赋存在胶硫钼矿、碳硫钼矿中, 少量赋存在黄铁矿中, 多以胶状集合体形式出现, 矿石以粒状、网状、带状形式分布, 呈非晶质或隐晶质的微细碎屑状; 镍主要赋存在硫化物和镍的硫砷化合物中, 以独立矿物形式出现, 其中, 大量赋存在方硫镍矿与针镍矿中, 少

量赋存在胶状黄铁矿中, 以细粒为主, 分布在碳硫钼矿内或其边缘, 部分呈胶状集合体与之共生产出(刘金山, 1989; 潘家永等, 2005; 陈建华等, 2007; 刘玉红等, 2008)。

3 地球化学特征

3.1 样品采集与分析

大量勘查工作表明, 黔东南地区的钒矿床, 矿体的产出层位、岩性均相同, 矿石结构、构造、类型也一致。因此, 本文将已开展详查工作的松桃中坝-关马坡、碧江濠头、石阡青阳 3 个典型钒矿床作为代表进行研究。对 3 个钒矿床分别按照含矿层岩系下伏地层硅质岩、含矿层岩系中的矿层(碳质含钒泥岩)、矿层上覆页岩(黑色碳质页岩夹粉砂质页岩)、灰

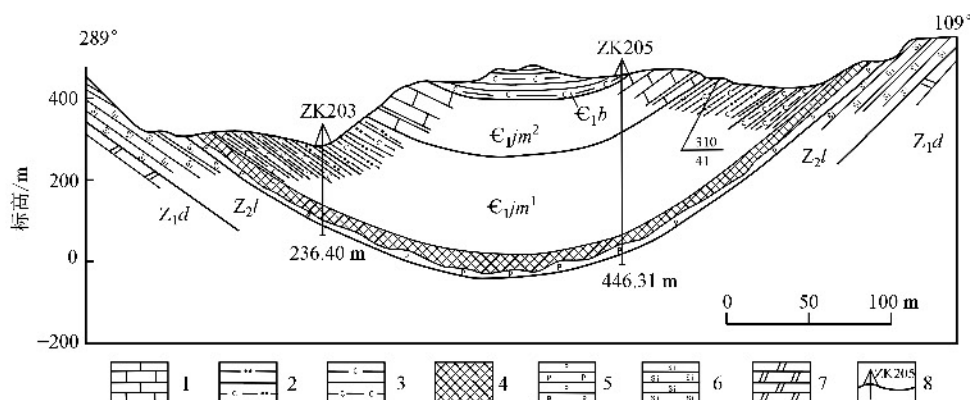


图3 中坝钒矿区6号勘探线剖面图

1—灰岩; 2—黑色含碳质粉砂质页岩; 3—碳质泥岩; 4—钒矿层; 5—磷矿层; 6—硅质岩; 7—白云岩; 8—钻孔及编号

Fig. 3 Geological section along No. 6 exploration line of the Zhongba ore district

1—Calcareous rock; 2—Powder arenaceous shale; 3—Charcoal clay stone; 4—Vanadium ore bed; 5—Phosphorus ore bed; 6—Siliceous rock; 7—Dolomite; 8—Drill hole and its serial number

岩各取1件样品, 总计12件, 主量元素分析送至贵州省地质矿产勘查开发局黔东南地矿测试中心进行, 稀土元素和微量元素在贵州省地质矿产中心实验室进行测试。主量元素测试方法: 将样品研磨到200目后, 采用Axios PW4400型X射线荧光光谱仪(XRF)分析, 精度优于3%。稀土元素和微量元素测试方法: 将样品按规范要求研磨到200目后缩分, 用醋酸溶解分离的酸溶组分, 在常温下(24℃)采用Ⅱ型等离子质谱仪(ICP-MS)进行系统分析, 仪器测试精度 1×10^{-9} 。

3.2 地球化学特征

主量元素及微量元素分析结果见表1。含矿岩系中, 主量组分以 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 K_2O 为主, 其他氧化物含量较低(表1)。与下伏硅质岩相比, 矿层中仅 $w(\text{SiO}_2)$ 、 $w(\text{MnO})$ 较低, 其他氧化物含量均高于硅质岩。与上覆碳质页岩相比, 矿层(含钒泥岩)中的 $w(\text{SiO}_2)$ 、 $w(\text{CaO})$ 、 $w(\text{MnO})$ 略低, 其他氧化物的含量均高于上覆碳质页岩。矿层与顶部灰岩的比较表明, 矿层中除 $w(\text{CaO})$ 、 $w(\text{MgO})$ 、 $w(\text{MnO})$ 较低外, 其他都比灰岩高。

含矿岩系中的微量元素以V、Mo、Li、Cr、Ni、Rb、Zr、As、Cu、Pb为主(表1)。含钒泥岩(矿层)中, 除 $w(\text{Zn})$ 低于下伏硅质岩, 其他含量都高出硅质岩2倍以上, 部分元素(如V、Mo、As、Sb)达到5倍以上, 相差较大。与上覆碳质页岩相比, 矿层仅 $w(\text{Sc})$ 、 $w(\text{Rb})$ 低于碳质页岩, 其他都高于碳质页岩, 矿层中的 $w(\text{V})$ 、 $w(\text{Ni})$ 、 $w(\text{Mo})$ 相对较高, 且 $w(\text{As})$ 、

$w(\text{Mo})$ 是碳质页岩的2倍。钒矿层与上部灰岩相比, 灰岩仅 $w(\text{Sr})$ 、 $w(\text{Sb})$ 相对较高, 其他均低于矿层。矿层中的 $w(\text{Li})$ 、 $w(\text{V})$ 、 $w(\text{Mo})$ 、 $w(\text{As})$ 均明显高于上、下岩性段, 富集系数均在2.1以上(以维诺格拉多夫, 1962年页岩含量为标准)。因此, 研究区钒矿层微量元素的 $w(\text{V})$ 、 $w(\text{Mo})$ 、 $w(\text{Ni})$ 相对富集, 其中, 以 $w(\text{V})$ 最高, 为上、下层位的2~8倍不等。

稀土元素分析结果列于表2。含钒泥岩(矿层)稀土元素的平均含量为 208.49×10^{-6} , 大于上覆岩性段(碳质页岩)稀土元素平均含量(134.43×10^{-6}), 是下部硅质岩(58.67×10^{-6})的3.6倍。矿层的LREE/HREE比值为2.18~2.86, 与上、下岩性段的比值接近, 分异较大的是含矿岩系上部的灰岩, LREE/HREE比值为6.09~7.24。综合分析认为, 研究区海平面升降引起的沉积相改变, 造成了稀土元素含量的差异和分馏, 同时, 也反映在差别化的泥岩、页岩、粉砂质页岩、灰岩的岩性组合中。3个矿床的矿层及顶、底部地层的稀土元素配分曲线都有总体较平缓, 略向右倾斜的趋势(图4), 而灰岩稍陡一些, δEu (除硅质岩为1.04~2.16外)多介于0.50~0.79, Ce均显示弱负异常(亏损), 表明含矿层与上、下地层均是海相沉积产物(王中刚等, 1989), 这与根据岩相古地理推测得出的海相沉积特征相吻合。

研究区主量、微量和稀土元素的分布特征与岩性变化密切相关, 是不同沉积作用控制的体现。下部硅质岩为高水位体系域(HST)深水陆棚还原环境下的产物, 可能是因供给物源的类型单一, 形成了以

表 1 黔东南地区典型钒矿床有关岩石主量元素和微量元素含量表
Table 1 Major elements and trace elements content of rocks from the vanadium deposits in northeastern Guizhou

组分	灰岩			碳质页岩			含钒泥岩(矿层)						硅质岩	
	H01-1	H02-1	H03-1	H01-2	H02-2	H03-2	H01-3	H02-3	H03-3	H01-4	H02-4	H03-4		
						$w(B)/\%$								
SiO ₂	3.12	6.56	4.36	58.28	59.60	60.66	57.02	57.00	55.18	92.50	91.56	92.58		
Al ₂ O ₃	0.87	1.48	1.20	17.97	15.87	17.50	12.88	15.01	16.13	0.15	0.70	0.79		
CaO	50.58	49.59	48.90	2.97	4.01	5.01	2.30	2.94	2.41	2.31	3.57	2.41		
MgO	1.38	1.30	1.35	0.60	0.48	0.91	0.68	0.86	0.80	0.19	0.24	0.22		
Fe ₂ O ₃	0.92	0.65	1.22	2.28	3.78	3.78	3.69	3.42	3.26	0.98	0.90	1.22		
K ₂ O	0.20	0.04	0.39	5.22	5.39	5.30	7.81	7.09	7.57	0.05	0.06	0.06		
Na ₂ O	0.05	0.15	0.08	0.12	0.11	0.12	0.12	0.51	0.50	0.02	0.37	0.25		
TiO ₂	0.02	0.03	0.01	0.54	0.49	0.40	0.51	0.58	0.70	0.02	0.04	0.07		
MnO	0.03	0.57	1.31	0.03	0.03	0.05	0.01	0.02	0.01	0.08	0.11	0.12		
P ₂ O ₅	0.082	0.069	0.061	0.461	0.090	0.967	0.477	0.439	0.620	0.023	0.104	0.104		
LOI	42.66	40.01	41.11	11.54	10.30	5.50	14.50	12.31	12.90	3.70	2.35	2.21		
总量	99.912	100.449	99.991	100.011	100.15	100.197	99.997	100.179	100.08	100.023	100.004	100.034		
						$w(B)/10^{-6}$								
Li	3.20	5.30	7.30	14.90	21.80	17.41	29.80	32.70	35.60	13.60	20.30	14.70		
Sc	4.70	5.40	4.95	10.90	12.65	14.70	7.60	13.99	10.50	3.80	6.40	6.80		
V	20.10	20.64	23.20	174.00	233.10	211.00	322.00	354.56	380.00	35.00	37.42	38.00		
Cr	29.00	29.99	31.00	58.00	50.65	45.00	52.00	49.38	45.00	17.00	19.60	17.60		
Co	8.41	10.60	9.74	6.40	12.30	10.35	7.20	5.86	17.80	1.00	3.10	1.10		
Ni	28.40	30.55	30.90	23.00	56.10	85.80	42.13	24.00	124.00	11.20	10.30	11.21		
Zn	9.91	9.80	10.20	43.10	30.45	25.90	31.87	47.68	50.00	73.00	74.00	73.00		
Cd	0.23	0.24	0.27	0.37	0.91	1.32	0.81	0.63	1.02	0.09	0.20	0.29		
Te	0.05	0.10	0.07	0.03	0.02	0.02	0.02	0.03	0.03	0.01	0.02	0.01		
Rb	16.10	12.01	7.30	76.00	112.49	95.99	77.30	77.96	81.60	15.20	42.10	21.43		
Sr	3660	4612	5599	218	158	95	311	201	87	26	198	371		
Zr	48.00	63.01	56.00	266.00	385.60	314.00	211.00	345.00	413.00	82.00	109.00	140.00		
Nb	1.40	1.59	1.90	7.70	7.00	10.40	7.90	10.34	12.60	4.00	4.70	2.42		
Mo	10.40	6.41	2.10	40.60	32.11	27.60	105.60	89.30	73.10	0.60	1.80	1.00		
Ta	0.06	0.06	0.07	0.29	0.28	0.36	0.39	0.38	0.39	0.05	0.40	0.13		
Sb	7.40	7.60	7.60	5.50	5.41	5.70	6.90	6.50	6.00	1.00	1.30	1.40		
Hf	1.20	1.60	1.38	7.20	7.75	10.30	5.80	9.01	11.50	3.20	3.80	2.12		
As	7.00	11.01	15.00	17.00	18.50	18.00	76.50	78.50	78.00	9.20	9.00	9.70		
Cu	110.00	104.00	100.00	124.00	126.00	126.00	256.00	250.00	250.00	93.00	93.80	91.78		
Pb	26.50	26.60	26.30	42.00	42.50	45.00	60.00	65.48	62.45	21.00	23.00	21.50		
Th	2.50	2.39	2.40	7.10	7.99	11.80	9.30	11.14	11.60	3.60	4.60	4.96		
U	0.90	1.21	1.01	7.65	6.00	8.40	10.40	10.13	8.68	9.00	9.20	10.10		

表 2 黔东北地区典型钒矿床有关岩石的稀土元素含量表
Table 2 REE content of rocks related to typical vanadium deposits in northeastern Guizhou

组分	灰岩		碳质页岩			含机泥岩(矿层)				硅质岩		
	H01-1(1)	H02-1(1)	H03-1(1)	H01-2(1)	H02-2(1)	H03-2(1)	H01-3(1)	H02-3(1)	H03-3(1)	H01-4(1)	H02-4(1)	H03-4(1)
	$w(B)/10^{-6}$											
La	39.10	52.00	42.13	21.25	19.10	22.60	35.70	38.42	30.21	9.00	12.70	8.00
Ce	52.50	74.00	62.37	42.50	43.00	42.00	58.10	71.00	61.18	14.50	21.00	11.50
Pr	12.75	16.30	11.21	7.60	5.80	5.40	9.30	10.21	8.87	3.30	3.60	3.90
Nd	31.90	39.50	29.88	21.05	21.05	20.60	34.70	31.32	32.14	9.05	13.20	7.66
Sm	5.00	6.1	5.10	3.80	3.80	4.00	6.20	6.90	6.01	1.80	2.60	1.47
Eu	0.88	1.51	0.74	0.76	0.67	0.87	1.10	1.31	1.10	1.04	0.62	0.91
Gd	3.40	5.40	3.67	3.40	3.10	3.60	5.50	6.01	6.50	1.51	2.10	1.01
Tb	0.41	0.70	0.49	0.57	0.53	0.64	0.94	1.34	0.84	0.27	0.34	0.20
Dy	2.05	3.07	1.99	3.77	3.49	4.05	5.93	4.49	6.17	1.71	1.96	1.45
Ho	0.39	0.65	0.39	0.77	0.71	0.83	1.18	1.08	1.98	0.34	0.36	0.31
Er	1.20	1.90	1.20	2.40	2.30	2.50	3.60	4.21	3.45	1.00	1.10	1.00
Tm	0.18	0.28	0.10	0.40	0.38	0.43	0.61	0.59	0.67	0.17	0.17	0.19
Yb	1.14	1.82	1.00	2.64	2.50	2.78	3.91	4.55	3.41	1.11	1.08	1.12
Lu	0.17	0.26	0.21	0.45	0.43	0.48	0.67	0.30	0.98	0.19	0.18	0.21
Y	10.70	17.00	12.33	24.75	21.80	27.75	39.40	32.99	40.10	9.44	10.00	11.44
ΣREE	161.77	220.49	172.81	136.11	128.66	138.53	206.84	214.72	203.91	54.43	71.21	50.37
LREE	142.13	189.41	151.43	96.96	93.42	95.47	145.10	159.16	139.81	38.69	53.92	33.44
HREE	19.64	31.08	21.38	39.15	35.24	43.06	61.74	55.56	64.1	15.74	17.29	16.93
LREE/HREE*	7.24	6.09	7.08	2.48	2.65	2.22	2.35	2.86	2.18	2.46	3.11	1.98
δCe*	0.55	0.60	0.66	0.78	0.95	0.87	0.74	0.83	0.87	0.65	0.72	0.48
δEu*	0.62	0.79	0.50	0.63	0.58	0.69	0.56	0.61	0.68	1.87	1.04	2.16

注：* 单位为 1。

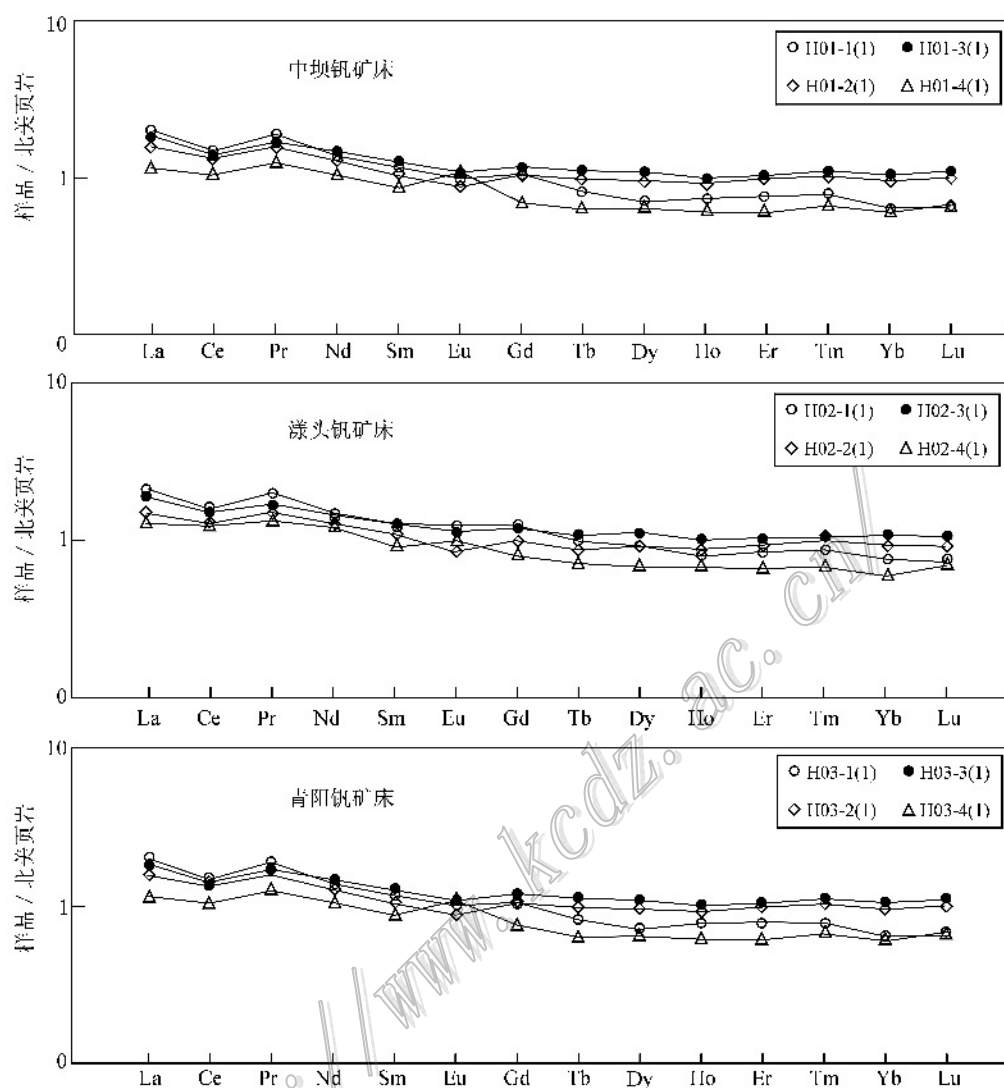


图4 黔东南地区典型钒矿床稀土元素分布模式图(北美页岩数据据 Haskin et al., 1968)

Fig. 4 Distribution patterns of vanadium and REE deposits in northeastern Guizhou (VASC after Haskin et al., 1968)

SiO_2 为主、较单一的地球化学场,是供给和沉积速率保持了相对较长稳定期的结果。之后海平面快速下降,使该区处于滨海潮间环境下,可能由于大量浮游生物的遗体堆积(也可能为上升洋流提供物质等),形成以 P_2O_5 、 CaO 、 SiO_2 为主的地球化学场,在水动力较强、沉积速率较快的环境下,沉积了一套含内碎屑结构的、较薄且不稳定、呈透镜状分布的磷块岩夹少量碳质页岩组合。在此之后,海侵作用使海平面上升,使该区处于海侵体系域(TST)深水陆棚的还原环境下,来自陆源的 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 Fe_2O_3 、 K_2O 等主量元素和 V、Li、Cr、Ni、Mo 等微量元素,因环境(缺氧还原、水温水压、 E_h 、pH 条件)的改变而其化学

特性也发生了适应性变化,形成了这一环境下特有的地球化学场。大量的主量、微量和稀土元素在该时段初期,因沉积作用进入黑色碳质泥岩并与之形成共生沉积,成为 V、Ni、Mo 等主要沉淀富集期,之后随着地球化学场的改变,富集强度显著下降。在高位体系域(HST)时期,因海平面相对下降,该区处于浅水陆棚环境下,主要沉积物以黑色泥岩、页岩为主,粉砂质含量逐渐增多,颜色变浅,形成了主量元素相对以 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 K_2O 为主,微量元素以 Sc、Rb 为主,而 V、Ni、Mo 含量相对较低,稀土元素含量降低的地球化学场,在沉积作用下与沉积物共生沉积,未见明显富集现象。

4 含矿岩系的形成环境及矿床成因

4.1 含矿岩系形成环境

早寒武纪, 扬子陆块与华夏陆块处于较强烈的拉张阶段(刘宝珺等, 1993), 即在泛大陆解体时期, 构造沉降形成断陷盆地, 此时, 因大面积从南东向北西推进的海侵作用使海平面上升, 水体加深并与断陷盆地的综合作用, 造成空间较大、沉积物沉淀速度减弱, 海水光合作用面和浪基面得到较大提升, 特别是含矿岩系形成时期, 海平面发生了多次升降, 导致沉积相发生了多次较大的变化, 形成不同的沉积产物。第一次是震旦纪晚期, 该区处于深水陆棚相, 因供给物源的单一性, 加之在较长时期内处于还原环境下, 沉积了一套黑色薄层状具水平层理的硅质岩组合, 构成了含矿岩系的下伏地层; 第二次是寒武纪早期, 海平面快速下降, 沉积相发生了演化, 使该区处于滨海相浅水陆棚还原的沉积环境下, 可能因大量的浮游生物遗体堆积(也可能为上升洋流提供的物质等, 蔡雄飞等, 2009), 在水动力干扰下, 加之沉积速率较快等原因, 沉积了一套厚度较薄, 呈透镜状分布, 含内碎屑结构的以磷块岩为主的岩性组合; 第三次是磷块岩沉积之后由于大规模的海侵作用, 水位得以快速提高, 该区沉积环境演变为深水陆棚还原环境, 沉积了一套发育水平层理, 颜色较深(黑色)的碳质泥岩夹少量粉砂质页岩的沉积组合, 并在中-下部发育了大量顺层分布的细线状、星点状黄铁矿, 其内所夹的少量粉砂质页岩是海平面小幅波动的沉积产物。其中, 该时期也是钒矿得以大量形成的主要时期。在此之后, 因海平面下降, 该区处于高水位体系域, 沉积环境由深水陆棚演变为浅水陆棚还原环境, 沉积了深灰色、灰黑色, 具水平层理, 含黄铁矿

较少的碳质页岩、粉砂质泥岩夹粉砂质页岩的沉积组合, 沉积物粒度向上呈现出逐渐变粗的特征。

这一特殊的沉积相及其演化规律, 影响着各种元素在海洋中的循环、分异和富集程度(Isozaki, 1997; Canfield, 1998; Bratton et al., 1999; Kaiho et al., 1999; Turgeon et al., 2006), 并在沉积物中得以充分的反映(Jones et al., 1994; Tribouillard et al., 2006), 尤其是一些金属元素的含量及其相应的比值对氧化还原条件变化较敏感, 这些指标元素可以较好地反映该区域沉积环境的氧化还原条件, 近年来已取得了丰硕成果(林治家等, 2008)。表 3 列出了黔东北地区钒矿层及上、下地层中与氧化还原环境和矿床成因判别有关的元素比值。

沉积岩石中 Mo、V、U 等元素, 特别是 Mo、V 元素在相对缺氧环境中较为富集, 其相对富集程度可作为判别古海洋环境的良好指标(Sarkar et al., 2003; Algeo et al., 2004; Arnold et al., 2004)。

Mo 在缺氧黑色页岩中的丰度明显高于其他沉积岩类, 通常 $w(\text{Mo})$ 平均为 70×10^{-6} ; 氧化环境下沉积物的 $w(\text{Mo})$ 多小于 2×10^{-6} ; 大洋深海沉积物中 $w(\text{Mo})$ 稍高, 最高可达 18×10^{-6} (刘英俊等, 1987)。研究区钒矿层中的平均 $w(\text{Mo})$ 达到 89.33×10^{-6} , 为下伏硅质岩(1.13×10^{-6})的 79 倍, 为上覆灰岩(6.30×10^{-6})的 14 倍, 在页岩中的富集系数达 17~45 倍(以维诺格拉夫 1962 年的沉积岩丰度为标准), 暗示钒矿层(以及上覆页岩、泥岩)是在缺氧的还原环境中形成。

V 在有机质或黏土中具有优先被吸附的特性, 因此, 高 $w(\text{V})$ 多是在还原条件下形成的(Jones et al., 1994)。该区钒矿层平均 $w(\text{V})$ 为 352.19×10^{-6} , 是 V 在沉积岩中丰度值的 2.6 倍, 推测其形成环境为缺氧的还原环境。

表 3 黔东北地区钒矿床沉积环境和成因判别比值计算表

Table 3 Ratio calculations for discrimination of sedimentary environment and genesis of vanadium deposits in northeastern Guizhou

元素比值	灰岩			碳质页岩			含钒泥岩(矿层)			硅质岩		
	H01-1	H02-1	H03-1	H01-2	H02-2	H03-2	H01-3	H02-3	H03-3	H01-4	H02-4	H03-4
V/(V+Ni)	0.41	0.40	0.43	0.88	0.81	0.71	0.82	0.94	0.75	0.75	0.78	0.77
V/Cr	0.73	0.69	0.75	3.00	4.60	4.69	6.19	7.18	8.44	2.06	1.91	2.16
Ni/Co	3.38	2.89	3.17	3.59	4.56	8.29	5.85	4.10	6.96	11.20	3.32	10.19
U/Th	0.36	0.51	0.42	1.07	0.75	0.71	1.12	0.91	0.75	2.50	2.00	2.04
Co/Zn	0.65	1.08	3.03	0.15	0.40	0.40	0.23	0.21	0.36	0.01	0.01	0.02
$w(\text{SiO}_2)/w(\text{Al}_2\text{O}_3)$	3.59	4.43	3.63	3.74	4.07	3.47	3.91	3.79	3.42	616.66	132.23	117.19

V与Ni相比,V更容易在缺氧条件下富集(Lewan,1986),因此,用 $V/(V+Ni)$ 比值能较好地指示水体的氧化还原条件,当 $V/(V+Ni)<0.46$ 时,为富氧环境; $V/(V+Ni)>0.46$ 时,为缺氧环境(Yarincik,2000)。研究区钒矿层的 $V/(V+Ni)$ 比值为0.75~0.94,上覆碳质页岩的 $V/(V+Ni)$ 比值为0.71~0.88,均大于0.46,暗示钒矿层是缺氧环境下的产物。

研究区黑色岩系中缺乏镁、铁质碎屑,可将 V/Cr 比值和 Ni/Co 比值作为识别沉积物环境的地球化学参数,若 $V/Cr>2$ 、 $Ni/Co>4$ 时为缺氧环境,反之则为富氧环境(Scheffler et al., 2006)。研究区钒矿层的 V/Cr 比值为6.19~8.44, Ni/Co 比值为4.10~6.96,并且矿层上覆碳质页岩的 V/Cr 比值为3.00~4.69, Ni/Co 比值为3.59~8.29,都表明钒矿层及上覆碳质页岩形成时也是处于还原环境。

U在氧化环境下溶解度较高,并以 $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ 存在,在还原环境下,以扩散方式从海水进入沉积物并还原成 UO_2 、 U_3O_7 ,使之在沉积物中富集(Jones et al., 1994; Tribouillard et al., 2006),而Th在海水常温下是相对惰性的元素,多富集在黏土中,根据U、Th差异,将 U/Th 比值作为鉴别氧化还原环境的一个参数, $U/Th>1.25$ 时,代表缺氧环境; $1.25>U/Th>0.75$ 时,代表贫氧环境; $U/Th<0.75$ 时,代表氧化环境(Jones et al., 1994; Pattan et al., 2005)。研究区钒矿层的 U/Th 比值为0.75~1.12,上覆页岩的 U/Th 比值为0.71~1.07,也显示钒矿层及上覆碳质页岩形成于贫氧的还原环境。

4.2 矿床成因分析

新元古代末期—早寒武纪早期是泛大陆的解体时期,造成扬子海域地壳以及大陆内部强烈的拉张和火山作用,构造活动频发(刘光昭等,2008),沿深大断裂带活动的水溶液和陆源碎屑物等(梁有彬等,1995;李有禹,1997;鲍正襄等,2001;易发成等,2004)向新形成的断陷盆地、斜坡及陆棚(李忠雄等,2004;张伦尉等,2007;马莉燕等,2010)等地段扩散,在缺氧的环境下,形成了不同岩性组合的黑色岩系(张仕容,1987;舒多友等,2010),为矿床的形成提供了物质基础。特别是由陆源带来的钒、镍、钼等金属离子在海水、生物等综合作用下(李胜荣等,1995;张应文等,2008)发生迁移、富集,以及化学作用等,在还原环境中(肖加飞等,2006)形成了钒矿床。

含矿岩系具有明显的水平层理、泥质结构,粉砂

质泥质结构,薄层(页理)状构造,与上覆地层呈整合的接触关系,未发现有岩浆作用的迹象和产物,无围岩蚀变现象,均为典型的沉积成因特征。

寒武纪早期,由于研究区处于滨海相环境,以陆源为主的物源形成了富含V、Ni、Mo等元素次之的地球化学场。其中,含V载体有海水、浮游藻类、陆源泥质等。后因大规模的海侵作用,使该区沉积相从滨海相演变成了深水陆棚相,在相对封闭缺氧、水体宁静的还原环境下,以V为主的有用金属元素发生化学变化:来源于陆源氧化性水体中的部分V以钒酸根离子($H_2VO_4^-$)形式吸附于Mn或Fe的氢氧化物细颗粒而沉淀,在缺氧环境下,钒酸根离子被还原成带正电的半径很小的氧钒(VO^{2+}),形成有机络合物或水合物沉淀(Van et al., 1985)。在深水陆棚相区,来自于海水中的钒及浮游藻类生物吸收的钒,当生物死亡后沉积下来,陆源泥质吸附带来的钒,在此陆棚地带、还原环境下得以大量沉淀,通过成岩作用,在泥质转化为伊利石(即水云母)时,钒进入伊利石晶格中置换铝而形成类质同象,藻类死亡演变为黑色碳质类,形成黑色碳质泥岩、页岩。后期虽进入浅水陆棚阶段,也形成了含碳质的页岩、泥岩等组合,但有用组分相对减少,未沉淀富集达到工业指标要求。

岩石自身的特征及其中部分主量元素、微量元素比值,稀土元素相关信息(表3), Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、MnO的相关指标(表4)可作为判别沉积物成因的标志(Adachi et al., 1986; Murray et al., 1991)。

通常情况下,当 $w(SiO_2)/w(Al_2O_3)$ 比值接近3.6时,岩石物源主要以陆源为主; $w(SiO_2)/w(Al_2O_3)>3.6$ 时,多以生物和热水成因为主(Taylor et al., 1985)。研究区钒矿层的 $w(SiO_2)/w(Al_2O_3)$ 比值为3.42~3.91,与上覆灰岩的 $w(SiO_2)/w(Al_2O_3)$ 比值(3.59~4.43)较接近,体现了该区成矿(岩)物源以陆源为主。

U/Th 比值也是鉴别正常海水沉积与热水沉积的重要参数之一,当 $U/Th>1$ 时,主要为热水沉积, $U/Th<1$ 时,主要为正常海水沉积(Bostrom, 1983)。研究区钒矿层的 U/Th 比值为0.75~1.12,上覆碳质页岩的 U/Th 比值为0.71~1.07(表3),显示为以正常海水沉积为主。

Co/Zn 比值可用于区分不同成因类型的沉积物, $Co/Zn\leq 0.15$ 时,多为热水成因; $Co/Zn>0.15$ 时,以沉积成因为主(Toth, 1980)。研究区钒

表 4 黔东北地区钒矿床成因判别特征值计算表

Table 4 Characteristic value calculations for genetic discrimination of vanadium deposits in northeastern Guizhou

地层、岩性及样品编号	$Al_2O_3/(Al_2O_3 + Fe_2O_3 + MnO)$	$Fe_2O_3/(Al_2O_3 + Al_2O_3 + MnO)$	δCe	δEu
灰岩($\in_{1jm^2}$)				
H01-1	0.48	0.51	0.55	0.62
H02-1	0.55	0.24	0.60	0.79
H03-1	0.32	0.35	0.66	0.50
碳质页岩($\in_{1jm^1}$)				
H01-2	0.89	0.11	0.78	0.63
H02-2	0.81	0.19	0.95	0.58
H03-2	0.82	0.17	0.87	0.69
含钒泥岩($\in_{1jm^1}$)				
H01-3	0.71	0.22	0.74	0.56
H02-3	0.81	0.19	0.83	0.61
H03-3	0.83	0.17	0.87	0.68
硅质岩(Z_2L)				
H01-4	0.12	0.81	0.65	1.87
H02-4	0.38	0.55	0.72	1.04
H03-4	0.37	0.57	0.48	2.16

矿层的 Co/Zn 比值为 0.21~0.36,上覆页岩的 Co/Zn 比值为 0.15~0.40 (表 3), 表现为以正常海水沉积为主。

近年来,利用稀土元素含量的变化及分布模式判断沉积物类型也取得了较好的效果。具热水沉积的稀土元素总量较低,HREE 比 LREE 含量高,经北美页岩标准化后的曲线近于水平或向左倾现象,具 Eu 正异常,Ce 显著亏损现象;相反,正常海水沉积的稀土元素总量较高,LREE/HREE 比值较大,经北美页岩标准化后的曲线向右倾现象,具 Eu 负异常特征,Ce 弱正异常或弱负异常特征(Murray et al., 1992; 李胜荣等, 1995; 杨剑等, 2005; 谭满堂等, 2013)。研究区内含矿岩系中稀土元素的含量比上、下地层都高(表 2),特别是矿层中的稀土元素总量达到 $203.91 \times 10^{-6} \sim 214.72 \times 10^{-6}$, LREE/HREE 达 2.18~2.86, 标准化后的分布曲线略向右倾斜, Eu 为负异常(0.56~0.68), Ce 为弱负异常(0.74~0.87), 反映出该区含矿岩系的形成与热水作用关系并不明显,而以沉积成因更明显。与上覆灰岩表现的特征基本一致,而下伏硅质岩表现出与热水成因有一定关系。

正常海水沉积形成的沉积岩与受热水作用形成的沉积岩都富含 Al_2O_3 、 MnO 、 Fe_2O_3 , 但由于受热水影响和在自由氧充足时 FeO 多变成 Fe_2O_3 , 根据沉积物中 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 MnO 三者含量的比值,建立的岩石成因判别图,可初步区分生物成因、热水成因和非热水成因矿床类型(Adachi et al., 1986)。按黔东

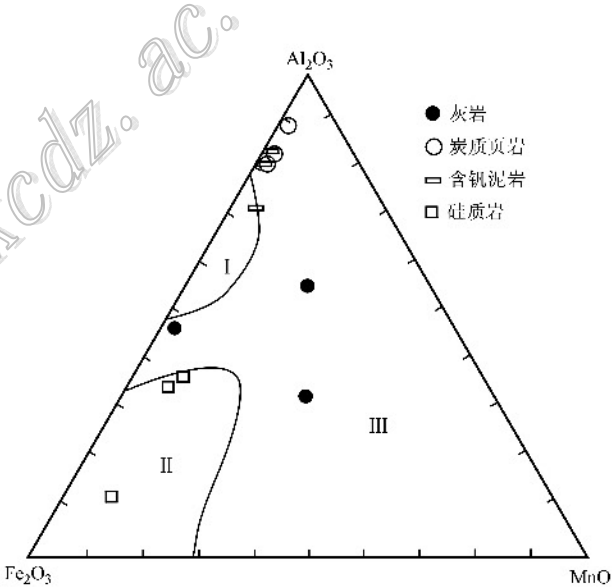


图 5 黔东北地区典型钒矿床有关岩石的成因判别图
(底图据 Adachi et al., 1986)

I—生物成因; II—热水成因; III—非热水成因

Fig. 5 Genetic discrimination of rocks related to vanadium deposits in northeastern Guizhou (Base map after Adachi et al., 1986)

I—Biological origin; II—Hydrothermal origin;
III—Non-hydrothermal origin

北地区钒矿床有关岩石的岩性及矿化分类,将计算结果(表 4)投于成因判别图(图 5)上,可见仅硅质岩落在热水成因区内,含矿岩系中的碳质页岩、含钒泥岩以及上覆灰岩均落在非热水成因区,而部分含钒泥岩的样品还与生物成因区靠近,总体显现出含矿

岩系形成与热水关系不明显(图5),主要以正常海相沉积成因为主,与生物作用可能有一定关系的特征。

5 结论

通过对钒矿层及含矿岩系的宏观地层特征的观察,结合沉积相变与主量、微量和稀土元素地球化学相关元素比值的综合研究发现:

(1) 黔东南地区的钒矿床均产在寒武系下统九门冲组(ϵ_{1jm})一套稳定的含矿岩系下部的碳质泥岩中,该套黑色岩系为海相陆棚沉积产物,水平层理、泥质结构等沉积特征明显,沉积时水体总体较宁静,沉积速率较低,由于沉积相的演变,形成了具有一定差异的岩性组合。

(2) 通过对区内沉积相演变、地球化学场等变化特征的综合分析表明,主量、微量和稀土元素分布规律是不同沉积作用控制的体现。该区经历了高位体系域(HST)的深水陆棚还原环境、滨海浅水陆棚环境、海侵体系域(TST)深水、浅水陆棚还原环境演化,使各主量、微量以及稀土元素地球化学场也发生相应变化,并与碳质泥岩、页岩等共生沉积,沉淀的富集程度在沉积物中得到了充分体现,并在海侵体系域时期形成了具工业价值的钒矿床。

(3) 通过地球化学相关元素的分析判断,含矿岩系主要形成于海相陆棚还原环境下,在此期间海平面发生多次升降,导致沉积相也发生了相应的变化,形成了不同层序序列的岩性组合关系。

(4) 从沉积岩性、岩相特征、地球化学场以及元素组合等对钒矿床成因进行了研究,结果表明,研究区钒矿床为正常海相沉积成因,与生物作用可能有一定的关系,但与热水关系并不明显。

志 谢 本文在编写过程中,得到中国地质大学(武汉)杜远生教授、贵州省地质矿产勘查开发局物化探冯济舟研究员、本单位彭晓春地质高级工程师的细心指导,匿名审稿人提出了大量有针对性、实用性的修改意见,在此深表感谢!

参考文献/References

鲍正襄,万榕江,包觉敏. 2001. 湘西北钨钼矿床成矿特征与成因[J]. 湖北地矿, 15(1): 14-21.
蔡雄飞,顾松竹,罗中杰. 2009. 陆棚环境与大陆斜坡环境的识别标

志和研究意义[J]. 海洋地质动态, 25(6): 10-14.
陈建华,彭加强,温官国. 2007. 贵州松桃下寒武统九门冲组钨钼矿的赋存状态初步研究[J]. 贵州地质, 24(3): 185-187.
冯学仕,王尚彦,王砚耕,张 麟. 2004. 贵州省区域矿床成矿系列与成矿规律[M]. 北京:地质出版社.
贵州省地质矿产勘查开发局. 1987. 贵州省区域地质志[M]. 北京:地质出版社. 555-575.
李胜荣,高振敏. 1995. 湘黔地区牛蹄塘组黑色岩系稀土特征——兼论海相热水沉积模式[J]. 矿物学报, 15(2): 225-229.
李有禹. 1997. 湘西北钨钼多金属喷气沉积矿床的地球化学特征[J]. 地球化学, 26(3): 89-96.
李忠雄,陆永潮,王 剑,段太忠,高永华. 2004. 中扬子地区晚震旦世—早寒武世沉积特征及岩相古地理[J]. 古地理学报, 6(2): 151-162.
梁有彬,朱文凤. 1995. 湘西北天门山地区钨钼矿床铂族元素富集特征及成因探讨[J]. 地质找矿论丛, 10(1): 55-65.
林治家,陈多福,刘 芊. 2008. 海相沉积氧化还原环境的地球化学识别指标[J]. 矿物岩石地球化学通报, 27(1): 73-78.
刘宝珊,许效松,潘杏南. 1993. 中国南方大陆沉积地壳演化与成矿[M]. 北京:科学出版社.
刘光照,尹华峰,刘玉峰,付益平. 2008. 湖南下寒武统黑色岩系中的钒矿床[J]. 地质与资源, 17(3): 194-201.
刘金山. 1989. 凤凰县东方红钒矿床地质特征和矿床成因探讨[J]. 湖南地质, 8(4): 25-30.
刘英俊,曹励明. 1987. 元素地球化学导论[M]. 北京:地质出版社.
刘玉红,吴湘滨,刘文剑. 2008. 贵州省四龙山钒矿床地质特征及成因分析[J]. 有色矿冶, 24(5): 1-4.
马莉燕,林 丽,庞艳春,张 楠,陈光平,赵 灿,李德亮,杨永军. 2010. 湖南天门山牛蹄塘组底部沉积环境分析[J]. 成都理工大学学报(自然科学版), 37(3): 225-229.
潘家永,马东升,夏 菲,陈少华,曹双林,郭国林,谢贵珍. 2005. 湘西北下寒武统钨-钼多金属富集层钨与钼的赋存状态[J]. 矿物学报, 25(3): 283-288.
舒多友,张命桥,叶 飞,吴自成. 2010. 贵州公鹅屯-青阳地区钒矿地质特征及找矿标志[J]. 贵州地质, 28(2): 114-117.
舒多友,吴自成,张命桥,彭加强,卢以堂. 2012. 黔东南地区钒矿成矿地质特征及成矿预测[J]. 贵州地质, 29(3): 173-178.
谭满堂,丁振举,姚书振,宫勇军. 2013. 鄂西白果园钨钒矿床地球化学特征与成矿作用[J]. 地质科技情报, 32(2): 50-56.
王中刚,于学元,赵振华. 1989. 稀土元素地球化学[M]. 北京:科学出版社. 249-255.
肖加飞,胡瑞忠,宋谢炎. 2006. 贵州早寒武世的缺氧事件沉积[J]. 矿产与地质, 20(4-5): 366-372.
杨 剑,易发成,刘 涛,李虎杰. 2005. 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, 40(1): 84-94.

- 易发成, 杨 剑, 侯兰杰, 汪建中. 2004. 黔北黑色岩系的钼族元素地球化学特征及成因探讨[J]. 地质科学, 39(3): 367-374.
- 张伦尉, 杭家华, 梁 琼, 周 宇. 2007. 贵州陡山沱组 and 牛蹄塘组中黑层的地质特征与找矿前景[J]. 矿物学报, 27(3/4): 456-460.
- 张仕容. 1987. 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, 4(4): 473-480.
- 张应文, 杭家华. 2008. 贵州沉积型镍钼钒矿成矿地质特征及找矿方向[J]. 矿产与地质, 22(2): 116-120.
- Adachi M, Yamamoto K and Sugisaki R. 1986. Hydrothermal chert and associated siliceous rocks from the northern Pacific their geological significance as indication of ocean ridge activity[J]. *Sedimentary Geology*, 47: 125-148.
- Algeo T J and Maynard J B. 2004. Trace-element behavior and redox facies in core shales of Upper Pennsylvanian Kansas-type cyclothems[J]. *Chemical Geology*, 206: 289-317.
- Arnold G L, Anbar A D, Barling J and Lyons T W. 2004. Molybdenum isotope evidence for widespread anoxia in Mid-proterozoic oceans[J]. *Science*, 304: 87-90.
- Boström K. 1983. Genesis of Ferromanganese deposits diagnostic criteria for recent and old deposits[A]. In: Rona P A, Boström K L et al., eds. Hydro thermal processes at seafloor spreading centers[C]. New York: Plenum Press, 473-489.
- Bratton J F, Berry W B N and Morrow J R. 1999. Anoxia pre-dates Frasnian-Famennian boundary mass extinction horizon in the Great Basin, USA[J]. *Palaeogeography*, 154: 275-292.
- Canfield D E. 1998. A new model for proterozoic ocean chemistry[J]. *Nature*, 396: 450-453.
- Haskin L A, Haskin M A and Frey F A. 1968. Relative and absolute terrestrial abundances of the rare earth elements[M]. Oxford, 889-910.
- Isozaki Y. 1997. Permian-Triassic boundary superanoxia and stratified superocean: Records from lost deep sea[J]. *Science*, 276: 235-238.
- Jones B and Manning D A C. 1994. Comparison of geochemical indices used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstones[J]. *Chemical Geology*, 111: 111-128.
- Kaiho K, Kajiura Y and Tazaki K. 1999. Oceanic primary productivity and dissolved oxygen levels at the Cretaceous/Tertiary boundary: Their decrease, subsequent warming, and recovery[J]. *Palaeoceanography*, 14: 511-523.
- Lewan M D. 1986. Stable carbon isotopes of amorphous kerogens from Phanerozoic sedimentary rocks[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 50: 1583-1591.
- Murray R W, Buchholz T and Brink M R. 1991. Rare earth major and trace elements in chert from the Franciscan Complex and Monterey Group, California: Assessing REE sources to fine-grained marine sediments[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 55: 1875-1895.
- Murray R W, Jones D L and Buchholz T. 1992. Diagenetic formation of bed chert: Evidence from chemistry of the chertshale couplet[J]. *Geology*, 20: 271-274.
- Pattan J N and Pearce N J G. 2005. Mislanekar P G. Constraints in using Cerium-anomaly of bulk sediments as an indicator of paleo bottom water redox environment: A Case study from the Central Indian Ocean Basin[J]. *Chemical Geology*, 221: 260-278.
- Sarkar A, Sarangi E M, Bhattacharya S K and Ray A K. 2003. Carbonate geochemistry across the Eocene/Oligocene boundary of Kutch, western India: Implications to oceanic O₂-poor condition and foraminiferal extinction[J]. *Chemical Geology*, 201: 281-292.
- Scheffler K, Buehmann D and Schwark L. 2006. Analysis of late palaeozoic glacial to postglacial sedimentary successions in South Africa by geochemical proxies-Response to climate evolution and sedimentary environment[J]. *PALAEO*, 240(6): 185-202.
- Taylor S R and McLennan S M. 1985. The continental crust: Its composition and evolution[M]. Oxford: Blackwell scientific press. 1-312.
- 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 and Lyons T. 2006. Riboulleau A. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies-An update[J]. *Chemical Geology*, 232: 12-30.
- Turgeon S C and Brunsack H J. 2006. Anoxic vs dysoxic events reflected sediment geochemistry during the Cenomanian-Turonian Boundary Event(Cretaceous) in the Umbria-Marche Basin of central Italy[J]. *Chemical Geology*, 234: 321-339.
- Van Der S, Hoede H A and Wijkstra D. 1985. Anionic species of V, As, Se, Mo, Sb, Te and W in the Scheldt and Rhine estuary and the Southern Bight(North Sea)[J]. *Estuarine, Coastal Shelf Science*, 21(5): 633-651.
- Yarincik K M. 2000. Oxygenation history of bottom water in the Cariaco Basin, Venezuela, over the past 578000 years: Results from redox-sensitive metals(Mo, V, Mn, and Fe)[J]. *Palaeoceanography*, 15(6): 593.