

文章编号 10258-7106(2008)06-0742-09

贵州遵义下寒武统黑色岩系 Ni-Mo 多金属矿 地球化学特征及成矿作用*

周洁^{1,2} 胡凯² 边立曾² 姚素平² 曹剑² 宋世明²

(1 南京地质矿产研究所, 江苏 南京 210016; 2 南京大学地球科学系, 江苏 南京 210093)

摘 要 华南扬子板块分布广泛的下寒武统黑色岩系中富含 Ni、Mo、Cd、V、Cu、Zn、Ba、REE 和铂族元素(PGE), 多处 Ni-Mo-PGE 矿化已形成了矿化体。由于其特殊的形成时代及特殊的多金属组合特点, 其成因一直是地质学家研究的热点。作者以贵州遵义黄家湾矿区的黑色岩系硫化物矿床为主要研究对象, 对围岩及矿层进行了元素地球化学及不同形态硫的分离、测试分析。结果表明, 钼矿层处亲硫元素 Ni、Mo、Cd、V、Cu、Zn 明显富集, 而高场强元素 Nb、Th、Hf、Zr、Ti 亏损。在剖面上 U/Th 比值大于 1, 在矿层处接近 70, 代表了一种非正常的海水沉积作用, 各形态硫与金属元素沿剖面的变化趋势相似, 都在矿层处异常富集。镜下观察发现红藻囊果与金属硫化物之间有密切的共生关系。结合前人研究结果, 认为镍、铜、锌等金属元素的来源与深部基岩物质有关, 这些成矿元素在缺氧的还原沉积环境下, 通过有机硫和硫酸盐还原细菌提供的 S^{2-} 富集形成 Ni-Mo 多金属硫化物矿床。红藻囊果的发现及其与各种金属矿物之间密切的空间关系进一步证实生物参与了成矿作用。

关键词 地质学 多金属矿 地球化学特征 不同形态硫 藻类

中图分类号: P618.63; P618.65

文献标志码: A

Geochemical characteristics and ore-forming processes of Ni-Mo polymetallic deposits in Lower Cambrian black shale, Zunyi, Guizhou Province

ZHOU Jie^{1,2}, HU Kai², BIAN LiZeng², YAO SuPing², CAO Jian² and SONG ShiMing²

(1 Nanjing Institute of Mineral Resources, Nanjing 210016, Jiangsu, China; 2 Department of Earth Sciences, Nanjing University, Nanjing 210093, Jiangsu, China)

Abstract

The Lower Cambrian black rock sequence widely distributed in Yangtze platform of South China is rich in Ni, Mo, V, Cu, U, Ba, REE and platinum group elements(PGE). The genesis of these ore species has aroused much interest due to their specific age and polymetallic combination. This paper deals with the Huangjiawa deposit in Zunyi. Methods used in the laboratory study included petrochemistry and elemental geochemistry. Geochemical characteristics of trace elements show that there exists obvious enrichment of such chalcophile elements as Ni, Mo, Cd, V, Cu and Zn in the Ni-Mo polymetallic deposits, while the high field intensity elements like Nb, Th, Hf, Zr and Ti are evidently deficient. The U/Th ratio is higher than 1 in the profile and up to 70 in the Ni-Mo polymetallic deposits. The variation trends of organic carbon, different forms of sulfur and main metals along the profile were analyzed. The remarkable enrichment of organic sulfur in mineralized strata suggests that organic sulfur provided sulfur for mineralization. Close relationship between algae cystocarp and metal

* 本文得到国家自然科学基金项目(No. 40638042)资助

第一作者简介 周洁, 女, 1979 年生, 硕士研究生, 地球化学专业。E-mail: zhoujie0517@sina.com

收稿日期 2008-04-21; 改回日期 2008-07-31。张绮玲编辑。

sulfides was discovered under microscope. Based on the authors' results and previous researchers' outcomes, it is held that the sources of Ni, Mo, Cu and Zn are related to materials in the earth's depth. In an anoxic reductive environment and under the influence of the organic sulfur and S^{2-} produced by bacterial sulfate reduction, the ore-forming elements were concentrated and formed the Ni-Mo polymetallic sulfide deposits. Red algae cystocarp was found for the first time and the discovery of the close relationship between algae cystocarp and metal sulfides has supplied the evidence for biomineralization.

Key words: geology, polymetallic deposit, geochemical characteristics, different forms of sulfur, algae

贵州遵义黑色页岩分布于华南沿扬子地台西南缘的下寒武统牛蹄塘组地层底部,其中富集了 Ni、Mo、Cd、V、Cu、Zn、Ba、REE 和铂族元素。许多学者对其成因进行了研究,提出了各种成矿模式,主要包括海相热液喷流成因(Coveney et al. ,1992 ;Lott et al. ,1999 ;Steiner et al. 2001 ;Coveney 2003 ;Jiang et al. 2003 2006 张光弟等 ,2002)和海水的还原沉积(Mao et al. 2002 ;Lehmann et al. 2003)。本文通过地球化学、有机碳及各形态硫的分析,为遵义黄家湾牛蹄塘组成矿金属元素来源及富集提供了生物成矿方面的证据。

1 地质背景

遵义黄家湾 Ni-Mo 矿带位于由下寒武统形成翼部的松林穹隆构造的西南翼。此穹隆处于 NE 向延伸的松林-岩孔弧形构造的北段,区域上属上扬子准地台东部,黔中隆起东北侧的娄山褶皱带。在穹隆构造范围内,主要出露地层有上震旦统灯影组白云岩和下寒武统牛蹄塘组黑色岩系(图1)。牛蹄塘组黑色岩系由上至下可分为几层(张光弟等 ,2002) ,主要由碳质页岩、硅质岩、含磷结核的碳质泥岩组成,它

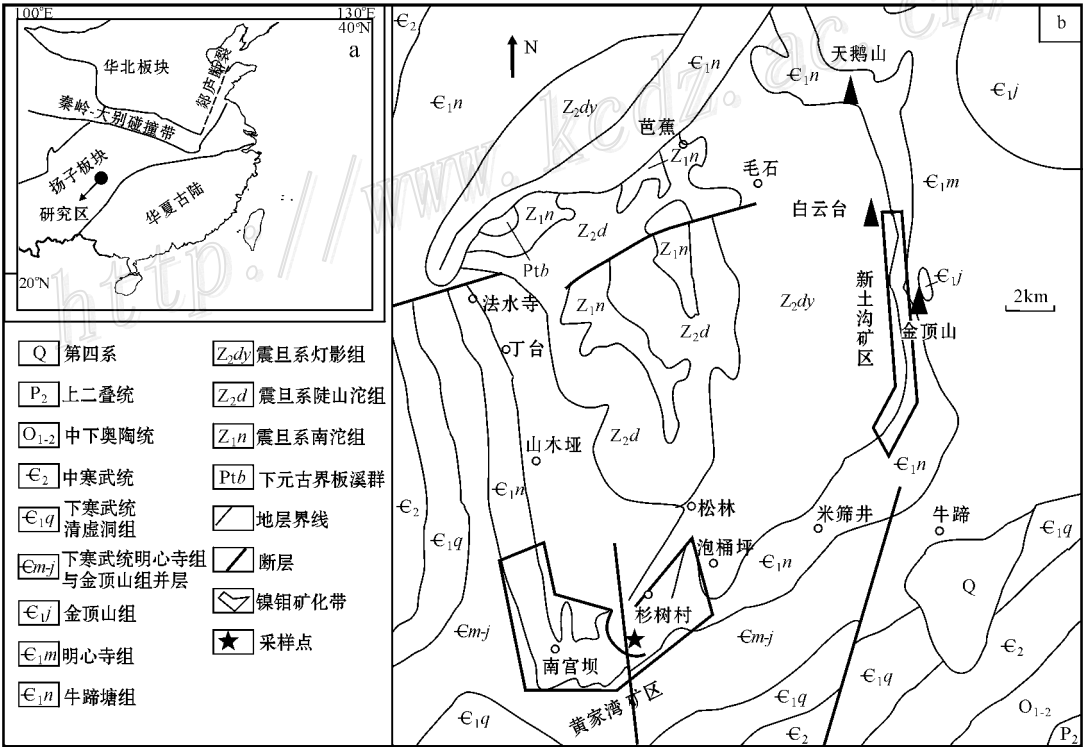


图 1 贵州遵义黄家湾镍钼矿产出大地构造位置 (a) 和矿区地质简图 (b)(据罗泰义等修改 2003)

Fig. 1 Tectonic setting (a) and geological sketch map (b) of the Huangjiawan Ni-Mo deposit , Zunyi , Guizhou Province (modified after Luo et al. 2003)

们不整合于上震旦统灯影组白云岩上(图 2)。接触面有一层 5~10 cm 厚的风化层。上部距风化层约 2 m 处为镍-钼矿层(厚约 5~30 cm),矿体呈层状、似层状及透镜状产出。

2 样品采集及分析方法

研究样品主要采自黄家湾矿区。取样间距随岩性厚度变化而有所不同(图 2),镍-钼矿石样品取自新鲜岩石露头或坑道。矿石为灰黑色,金属硫化物呈纹层状分布,含碳高,污手,主要的矿石矿物是黄铁矿及镍与钼的硫化物(图 3)。

将新鲜岩石样品在玛瑙研钵中粉碎至 200 目以

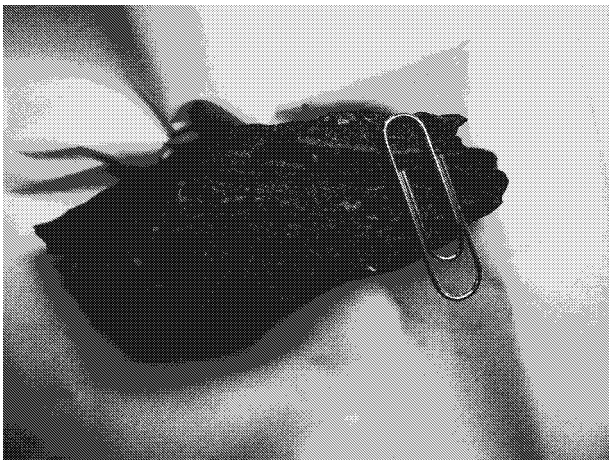


图 3 矿石手标本照片
Fig. 3 Photograph of Ni-Mo ore

下,精确称取粉末 50 mg,加 1 ml HF 后加热至 150℃ 蒸干,以除去样品中的 Si,加入 1 ml HF 和 0.6 ml HNO₃ 后,把溶样罐置于钢套内,加热至 190℃ 并保持温度 96 小时以上(适当延长时间使样品中有机碳充分溶解);然后,打开溶样罐,蒸发溶液至乳滴状,以便除去样品中过量的 HF;再加入 1ml 浓硝酸并加热蒸发至乳滴状(重复此过程 2 次);继续加入 1.6 ml HNO₃ 后,在 140℃ 条件下保温 3~5 小时,冷却后将样品溶液转移到 50 ml 的离心管中,最后在离心管中加入 1 ml 500×10⁻⁹ 的 Rh 内标,稀释至 50 ml 刻度,搅拌均匀送入电感耦合等离子质谱(ICP-MS)进行测试。分析误差在 5% 以内。上述测试在南京大学内生金属成矿机制国家重点实验室完成。

3 实验结果及元素地球化学特征

黄家湾剖面样品的 29 个微量元素分析结果见表 1。从微量元素总量上看,矿层是多种微量元素最主要的富集体。

3.1 微量元素配分模式

微量元素蛛网图被广泛用于描述火成岩和某些沉积岩的地球化学特征,进而揭示元素的迁移、富集规律及岩石成因。本文使用上地壳元素丰度值(数据引自 Wedepohl, 1995)进行标准化。图 4A、4B 分别为剖面矿层下部地层与矿层和上部地层与矿层的配分模式图。与上地壳平均值相比,镍钼矿中 Rb、Th、Nb、Hf、Zr、Ti 等元素明显亏损,其含量分别是上地壳平均值的 0.1 0.2 0.1 0.1 0.1 0.2 倍(表 1)。

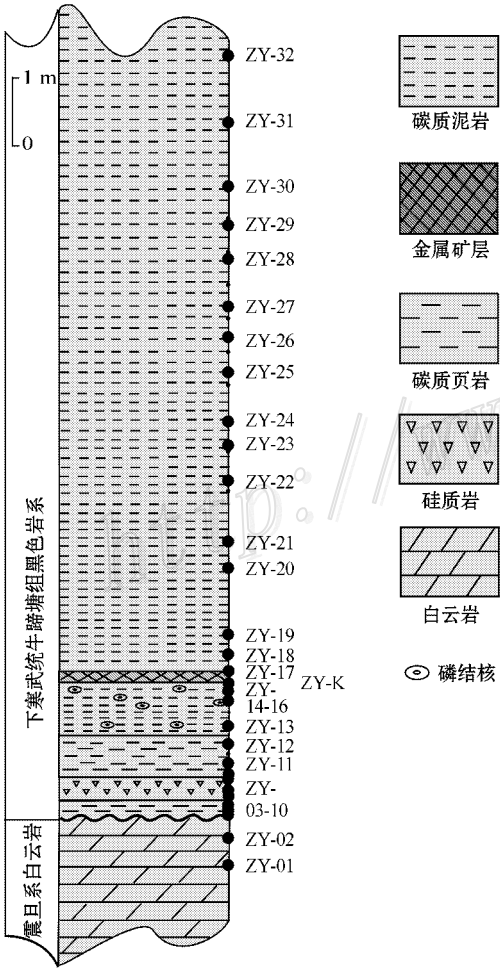


图 2 黄家湾剖面岩性柱状图及取样位置
ZY-K 为矿石样品 ZY 为围岩样品

Fig. 2 Neoproterozoic to Early Cambrian lithostratigraphic column and sampling locations
ZY-K—Ore sample ZY—Wall rock sample

表 1 黄家湾剖面样品微量元素含量($w_B/10^{-6}$)

Table 1 Trace Element data of the Huangjiawan profile($w_B/10^{-6}$)

	ZY-01	ZY-02	ZY-03	ZY-04	ZY-06	ZY-11	ZY-14	ZY-16	ZY-17	ZY-19	ZY-21	ZY-26	ZY-32	ZY-K	围岩平均值	土地壳平均值	围岩富集系数	矿层富集系数
Li	1.6	1.1	123.7	25.1	28.6	27.2	21.8	25	25.8	21.4	25.1	77.7	19.7	70	32.6	22	1.5	3.2
Be	0.1	0.1	6.8	1.1	1.3	3.4	2.5	2.8	3.6	3	2.5	1.8	2.3	0.8	2.4	3.1	0.8	0.3
Sc	0.9	0.8	7.3	2.4	2.3	7.9	11.4	10.6	11.5	4.2	15.8	10.7	16.6	2.7	7.8	7	1.1	0.4
Ti	70.6	76.2	1504.1	814.5	608.4	2102.4	3644.5	4502.7	3272.3	964.1	3866.8	2513.7	4355.7	483.4	2176.6	3117	0.7	0.2
V	15.1	19	901	1444.2	2757.5	3185.2	5874.1	565.9	438.5	2549.1	535.2	223.8	399.4	2051	1454.5	55	26.4	37.3
Cr	15	27.2	211.1	467	870.9	2556.7	509	114.6	115.5	1862.4	137.6	76.3	125.7	97.3	545.3	35	15.6	2.8
Mn	161.5	217.6	2114.9	18.3	10.6	21.8	31	31.2	49.4	21.3	111.7	4012	116.2	142.7	532.1	527	1	0.3
Co	1.7	1.6	87.7	0.8	0.5	6	2.9	8.3	11	5.1	12.2	34.2	3.4	253.1	13.5	11.6	1.2	21.8
Ni	32.4	65.3	1526.1	70.6	69.4	254	210.6	251	460.9	215.6	192.2	142	87.5	53373	275.2	18.6	14.8	2869.5
Cu	-	-	282.1	11.4	13	232.1	36.8	28.2	36.8	164.8	60.9	49	21.2	3628.2	72	14.3	5	253.7
Zn	-	87.5	2074.2	100.6	38.8	213.8	343	215.6	394.4	149.8	127.4	438	107.3	3985.7	330	52	6.3	76.6
Ga	0.4	0.4	18.6	12.6	5	11.5	17.3	21.4	20.6	8.1	22.3	16.2	24.3	5.7	13.8	14	1	0.4
Rb	2.2	1.9	43.3	32.2	26.9	75.2	108.6	120.2	103.5	12.3	118.2	36.9	123.3	13.8	61.9	110	0.6	0.1
Sr	68.5	44	316.1	10.2	13.7	136.7	34.5	41.9	52.8	43.8	42.9	45.7	45.1	229.1	68.9	316	0.2	0.7
Zr	3.3	3.7	94.8	115.8	44.2	99.4	156.6	186.4	117.9	80.4	130.8	84.9	150.5	19.7	97.6	237	0.4	0.1
Nb	0.4	0.4	32.4	48.2	18.1	9.4	12.9	14.8	12.7	4.3	12.8	8.4	13.7	2.1	14.5	26	0.6	0.1
Mo	0.7	1.3	78.9	28.5	79.8	16.4	58.5	29.5	41.9	14.2	18.8	3.8	13.4	388.9	29.7	1.4	21.2	277.8
Cd	-	1.6	10.7	0.3	0.5	2.4	2.5	1	2.5	1.8	0.5	8	0.3	162.7	2.5	0.1	24.6	1627
Sn	0.3	0.3	3.1	3.4	1.4	1.9	2.3	3	2.4	0.5	2.8	1.2	3.0	2.6	2	2.5	0.8	1
Cs	0.1	0.1	7.9	8.1	4.3	13.3	11.4	7.6	8.2	8	9	2	8.4	7.4	6.8	5.8	1.2	1.3
Ba	57.7	163.3	7336	1114.7	1054.5	2433.5	2305.6	2543.6	1623.2	821.3	1640.3	1482.5	1539.7	490.5	1855.1	668	2.8	0.7
Hf	0.1	0.1	2.4	2.4	1.1	2.8	4.5	5.8	3.5	2	3.9	2.5	4.6	0.6	2.7	5.8	0.5	0.1
Ta	-	-	0.7	2.2	0.4	0.7	1	1.2	0.9	0.3	1	0.7	1.2	0.1	0.8	1.5	0.5	0.1
W	0.2	0.3	0.6	0.3	0.3	1.2	0.9	1.5	1.8	0.4	1.6	1.1	1.5	19.8	0.9	1.4	0.6	14.1
Pb	-	-	101.9	13.7	4.2	12.6	25.7	27.6	32.5	4.1	37.4	20.4	28.4	536	23.7	17	1.4	31.5
Bi	-	-	0.4	0.2	0.2	0.4	0.4	0.4	0.6	0.2	0.5	0.3	0.6	6.7	0.3	0.1	3	67
Th	0.4	0.3	5.7	7.4	2.4	6.8	9.3	7.3	7.3	4.2	11.3	7.3	12.3	2.2	6.3	10.3	0.6	0.2
U	7	0.8	211.4	12.7	9.3	25.4	33	10.6	62.7	18	20.8	9.3	14.3	146.7	33.5	2.5	13.4	58.7
Y	7.5	3.6	600	111.7	39.9	154.3	41.6	12.3	39.1	94.6	19.9	37	21	82.4	91	20.7	4.4	4
Σ	447.8	718.5	17703.9	4480.6	5707.5	11614.4	13514.5	8792.2	6953.9	7079.3	7182.2	9347.4	7260.6	66204.9	7753.9			

注：ZY-01、ZY-02 为震旦系白云岩，ZY-03 为震旦系与下寒武统牛蹄塘组接触部位的样品，“-”为低于检出限。

氧化还原敏感元素 Ni、Mo、Cd、V、U 明显富集(图 4),其富集程度分别是上地壳平均值的 2870、277.8、1627、37.3、58.7 倍(表 1)。围岩样品中高场强元素 Th、Nb、Hf、Zr、Ti 及大离子亲石元素 Rb、Sr 明显亏损(图 4),其含量分别是上地壳平均值的 0.6、0.6、0.5、0.4、0.7、0.6、0.2 倍(表 1,围岩富集系数);明显富集的元素有 V、Ni、Mo、U、Y、Ba、Cd(图 4),其含量分别是上地壳平均值的 26.4、14.8、21.2、13.4、4.4、2.8、24.6 倍(表 1)。分析结果与曹双林等(2004)总结的湘西北早寒武世黑色岩系微量元素地球化学特征相似。剖面上部地层比下部地层更富集 U、Ni、Mo,下部地层更富集 V,其余元素在剖面的上、下部地层的 变化趋势相似。镍钼矿层和围岩中都有 Rb、Th、Nb、Hf、Zr、Ti 亏损和 Ni、Mo、Cd、V、U 的富集,不同的是,镍钼矿层中元素亏损和富集更为显著,且镍钼矿层中 Sr 近于没有亏损,而围岩中 Sr 有明显亏损(图 4),分析结果与 Jiang 等(2006)给出的各微量元素富集与亏损情况相似。下寒武统牛蹄塘组的 Ni-Mo-PGE-Au 硫化物矿石与它们的围岩有相似的微量元素及上地壳标准化模式图(Rollinson, 1993)。导致这样结果的可能原因除了矿层处金属来源与围岩相同外,可能还有其他来源,或是在矿层处金属的富集能力比围岩强。

U/Th 比值能够较好地地区别正常海水沉积与热水沉积,正常海水沉积的 U/Th 比值 < 1,热水沉积的 U/Th 比值 > 1(Rona, 1988; Bostrom, 1983)。研究区的 U/Th 比值 > 1,矿层处该比值接近 70,表明受到较强的热液活动的影响。Toth(1980)在研究海底结壳时发现,热液成因的沉积物含有高的 Ba、

Zn。研究区黑色岩系中 Ba、Zn 含量普遍较高,反映了较强的热水沉积作用的特征。

Ni、Mo、V、Cu、Zn、Cd 等矿层中富集-超富集元素都有亲硫性,在富硫化物的沉积物中常常大量富集,如在挪威大陆架侏罗纪—白垩纪黑色页岩中 Ni、Mo、V 的平均含量分别为 138×10^{-6} 、 62×10^{-6} 和 864×10^{-6} ,最高含量分别达到 843×10^{-6} 、 523×10^{-6} 和 3180×10^{-6} (Warning et al., 2000);黑海腐殖泥中的 Ni、Mo、V 的平均含量分别为 96×10^{-6} 、 80×10^{-6} 和 173×10^{-6} ,最高含量分别达到 150×10^{-6} 、 185×10^{-6} 和 415×10^{-6} (Brumsack et al., 1989)。

3.2 主要金属元素与有机碳、各形态硫含量的关系

黑色岩系为富有机质的沉积岩层,富含多种形态硫是其显著的特点之一。因此通过对硫的分析,可以为讨论矿床成因提供重要的基础信息。沉积岩中硫的存在形态可以分为有机硫、黄铁矿硫和硫酸盐硫等类型(吴朝东等,1999b)。有机碳含量可以间接地反映原始有机质的数量,表征岩石有机质的丰度。矿层及围岩有较高的有机碳含量,矿层中有机碳含量可高达 10.52%。图 5 显示了有机碳(TOC)、不同形态硫(黄铁矿硫 S_{py} ,有机硫 S_{org})及总硫(TS)含量与矿层中富集的主要金属沿剖面的变化趋势(有机碳、各形态硫的实验方法及讨论另有文章详述)。由图可见,各形态硫(黄铁矿硫 S_{py} ,有机硫 S_{org})与矿层中主要金属元素的变化趋势相似,主要有 2 个金属元素、有机碳和各形态硫含量突变处。第一,在矿层处明显富集,且各金属元素、有机碳和各形态硫(主要是有机硫)同步富集。矿层处、ZY-11

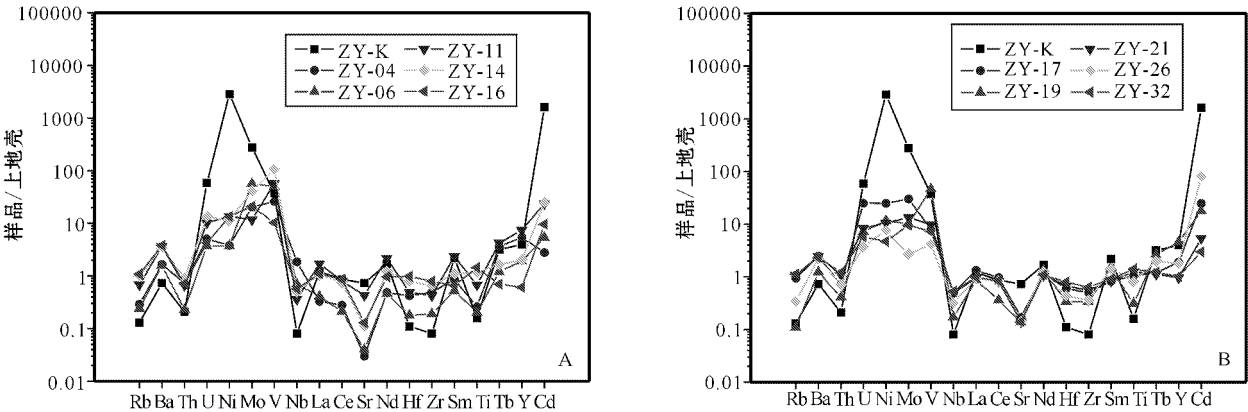


图 4 黄家湾牛蹄塘组地层微量元素蛛网图

Fig. 4 Upper crust-normalized spidergram of Niutitang Formation along the Huangjiawan profile

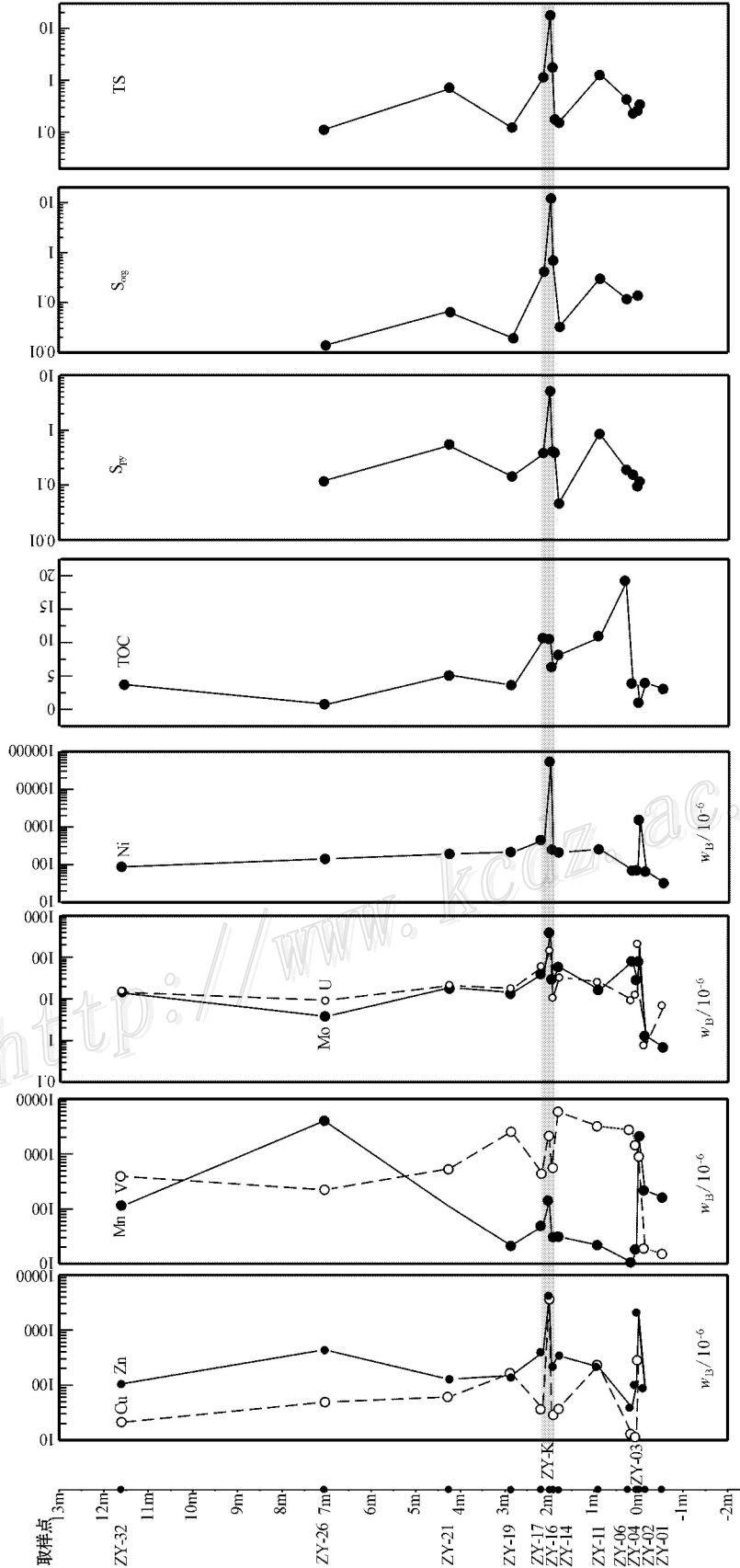


图 5 黄家湾牛蹄塘组主要微量元素、有机碳(TOC)与各形态硫剖面变化规律

Fig. 5 Distribution of main trace elements, TOC and different forms of sulfur in the Niutitang Formation along the Huangjiawan profile

处有机硫的异常富集(图 5)表明有机硫可能是硫化物矿床硫的来源。图 5 中有机碳总的变化趋势是由下向上含量逐渐减小,在 ZY-11、矿层处都有较高的值,这种还原的环境可能也是导致各金属元素在此处富集的原因之一。第二,金属元素含量在 ZY-03 处也有一个突变,从取样位置看,ZY-03 处位于两种岩性的接触部位,即在白云岩与黑色页岩之间,其含量的突变可能与岩性的变化有关。

Mn 在矿层之上 5 m 处含量达到最大。Mn 能指示海底环境,由于 4 价 Mn 在氧化条件下沉积,所以在氧化环境下海相沉积物显示了较高的 Mn 含量,在缺氧环境中,Mn 从海底沉积物中溶解并扩散,导致沉积物中的浓度降低,相对于平均页岩是亏损的(Yarincik et al. 2000)。镍钼矿层处亏损 Mn,可能反映了沉积时氧化还原条件的改变。

4 讨论

上述研究表明,贵州遵义下寒武统牛蹄塘组黑色岩系中富集镍、钼、铜、锌等矿化元素,镍钼矿层中

的矿化元素与上地壳平均值相比,Ni 的富集系数达 2 870,Cu、Mo、Zn 元素的富集系数也很大(表 1)。另外,这些元素在矿层中与有机碳和各形态硫同步富集,这表明矿化元素与有机碳和各形态硫之间存在着某种联系。

研究发现,活的有机体中硫的分布非常广泛(刘英俊等,1986),硫是菌藻类生物不可缺少的微量元素。笔者在显微镜下观察,发现矿层中有许多椭球体,经初步判断是红藻的囊果(图 6)。红藻寄生的接合子发育而成的器官称为囊果,囊果内有果孢子囊(边立曾等,2005)。囊果外围的包被是碳硫钼矿(MoSC)聚集处(图 6A),其内部果孢子囊见钼镍硫化物和黄铁矿(图 6A、6C),囊果外也有黄铁矿化(图 6B、6D)。囊果与金属矿物之间密切的共生关系,为藻类参与成矿作用的可能性提供了证据。菌藻类对硫有吸收和吸附作用,可导致有机硫的富集。吴朝东等(1999a)认为菌藻类微生物对环境有较强的适应性,对周围介质中的富集元素具有较强的吸收性,它们的新陈代谢作用和分解作用能够改造微环境而促使某些元素的迁移和富集。藻类对硫的机械富集

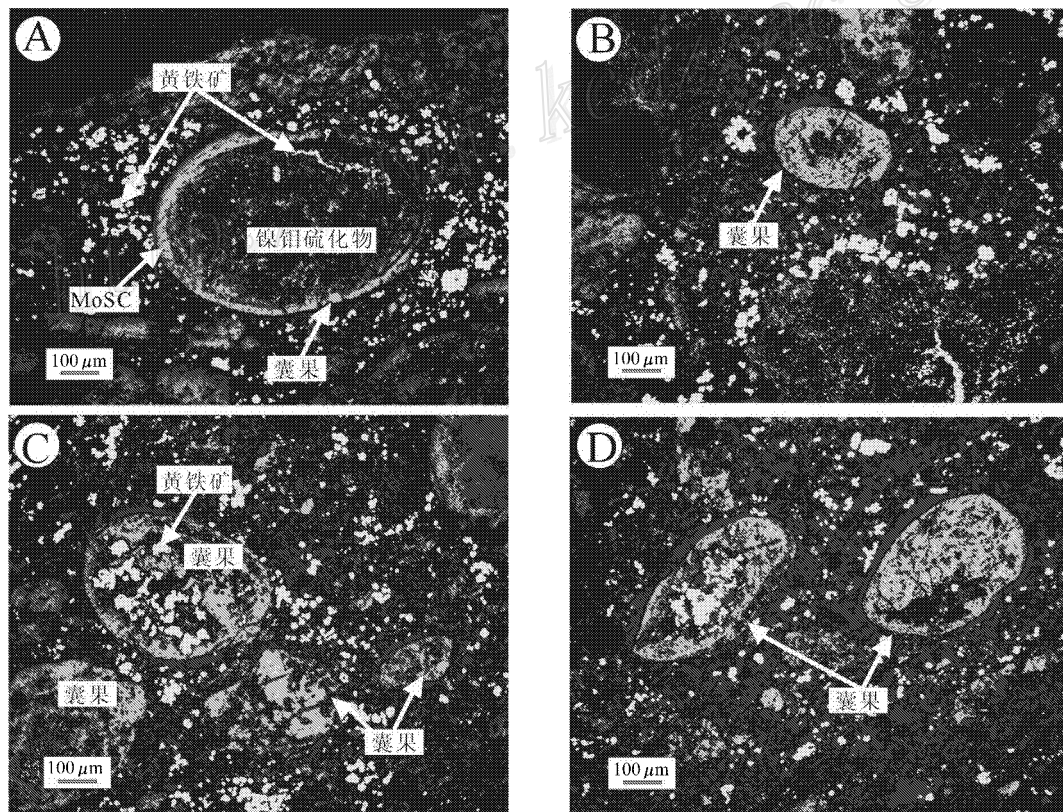


图 6 Ni-Mo 多金属矿层中囊果显微照片(MoSC-碳硫钼矿)

Fig. 6 Photomicrographs of cystocarp in Ni-Mo sulfide polymetallic layer

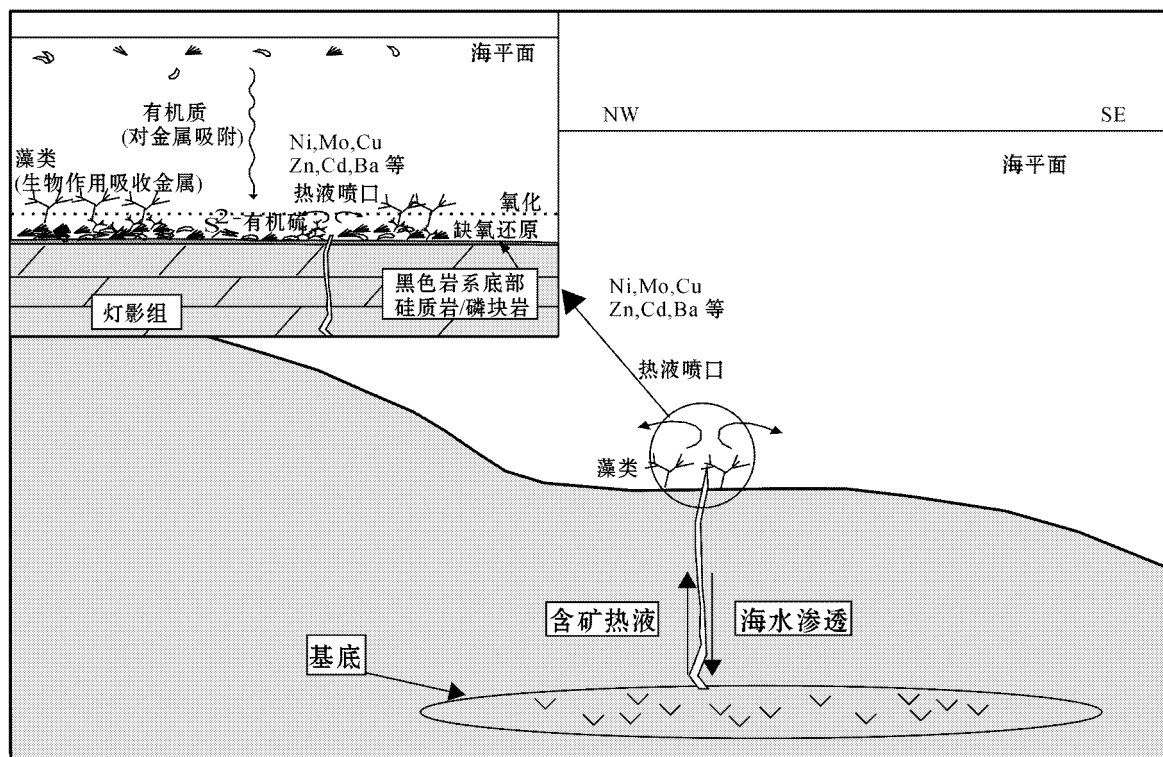


图 7 Ni-Mo 矿成因示意图

Fig. 7 Metallogenic model for the Ni-Mo sulfide polymetallic deposit

与捕集也是造成黑色岩系中硫含量高的原因。

5 成矿模式

遵义下寒武统黑色岩系镍钼矿层的成矿模式如图 7 所示。在早寒武世,大陆内部发生强烈的拉张作用,一系列的岩石圈活动导致海平面上升,扬子板块处于海侵时期,大量陆源风化物质和生物体被海水淹没。海水、盆地热卤水沿裂隙下渗,与基岩发生水岩反应,析出成矿元素 Ni、Mo、Cu、Zn、Cd 等,形成热液流体。由于海侵,上升洋流带来的营养使藻类繁盛,这些藻类活体在新陈代谢过程中吸附、浓集了 Ni、Mo 等金属元素。沉积下来的大量死亡生物遗体经过细菌的菌解作用产生大量的腐殖酸,同时产生的 H_2S 、 CH_4 等使沉积界面处于持续稳定的还原状态,为金属硫化物的形成提供了一个大规模的、比较稳定的还原环境。有机硫及硫酸盐还原细菌提供的 S^{2-} ,为华南黑色岩系提供了丰富的硫源。

6 结 论

(1) 遵义下寒武统纪黑色岩系镍钼矿层处亲硫

元素 Ni、Mo、V、Cu、Zn 明显富集,高场强元素 Nb、Hf、Zr、Ti 亏损。U/Th 比值在剖面上均大于 1,矿层处更富集 U,其比值接近 70,代表了一种非正常海水沉积作用,这些成矿元素来源于深部的基岩。

(2) 有机硫在矿层处的异常富集及其与金属元素含量沿剖面变化趋势的一致性,表明有机硫为华南黑色岩系中硫化物的成矿提供了丰富的硫源。

(3) 显微镜下红藻囊果的发现及其与金属矿物之间的共生关系,为生物参与下寒武统黑色岩系 Ni-Mo 矿床的成矿作用提供了证据。

志 谢 采样工作得到贵州省地矿局 102 地质大队的热情帮助和指导,在此深表感谢。

References

- Bian L Z, Zhang Y C, Zhang B M and Wang D R. 2005. Red algal fossils discovered from the Neoproterozoic Xiamaling oil shales, Xiahuayuan Town of Hebei Province[J]. Acta Micropalaeontologica Sinica, 22(3): 209-216 (in Chinese with English abstract).
- Bostrom K. 1983. Genesis of ferromanganese deposits-diagnostic criteria for recent and old deposits[A]. Rona P A, Bostrom K, Larbier L, Smith K L, ed. Hydrothermal processes at seafloor spreading cen-

- ters[C]. New York : Plenum Press. 473-489.
- Brumsack H J and Meerwasser C. 1989. Neuere Erkenntnisse zum Verhalten ausgewählter spurenmateriale seawater chemistry : A new understanding of the behavior of trace metals [J]. *Naturwissenschaften*, 76(3) : 99-106.
- Cao S L, Pan J Y, Ma D S and Xia F. 2004. Trace element geochemical characteristics of the Lower Cambrian black rock series in north-western Hunan, South China[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 24(4) : 415-419(in Chinese with English abstract).
- Coveney R M Jr, Murowchick J B, Grauch R I, Michael D, Glascock D and Denison J D. 1992. Gold and platinum in shales with evidence against extraterrestrial sources of metals[J]. *Chemical Geology*, 99 : 101-114.
- Coveney R M Jr. 2003. Re-Os dating of polymetallic Ni-Mo-PGE-Au mineralization in Lower Cambrian black shales of South China and its geological significance : A discussion[J]. *Econ. Geol.*, 98 : 661-662.
- Jiang S Y, Chen Y Q, Ling H F, Yang J H, Feng H Z and Ni P. 2006. Trace- and rare-earth element geochemistry and Pb-Pb dating of black shales and intercalated Ni-Mo-PGE-Au sulfide ores in Lower Cambrian strata, Yangtze Platform, South China[J]. *Mineralium Deposita*, 41(5) : 453-467.
- Jiang S Y, Yang J H, Ling H F, Feng H Z, Chen Y Q and Chen J H. 2003. Re-Os isotopes and PGE geochemistry of black shales and intercalated Ni-Mo polymetallic sulfide bed from the Lower Cambrian Niutitang Formation, South China[J]. *Progress in Natural Science*, 13 : 788-794.
- Lehmann B, Mao J W, Li S, Zhang G and Zeng M. 2003. Re-Os dating of polymetallic Ni-Mo-PGE-Au mineralization in Lower Cambrian black shales of South China and its geological significance : A Reply[J]. *Econ. Geol.*, 98 : 663-665.
- Liu Y J, Cao L M and Li Z L. 1986. *Element geochemistry*[M]. Beijing : Science Press. 1-548(in Chinese).
- Lott D A, Coveney R M Jr and Murowchick J B. 1999. Sedimentary exhalative nickel-molybdenum ores in south China[J]. *Econ. Geol.*, 94 : 1051-1066.
- Luo T Y, Zhang H, Li X B and Zhu D. 2003. Mineralization characteristics of the multi-element-rich-strata in the Niutitang Formation black shale series, Zunyi, Guizhou, China[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 23(4) : 296-302(in Chinese with English abstract).
- Mao J W, Lehmann B, Du A, Zhang G, Ma D, Wang Y, Zeng M and Kerrich R. 2002. Re-Os dating of polymetallic Ni-Mo-PGE-Au mineralization in Lower Cambrian black shales of South China and its geologic significance[J]. *Econ. Geol.*, 97 : 1051-1061.
- Rollinson H R. 1993. Using geochemical data : Evaluation, presentation, interpretation [J]. Longman Scientific Technical, Harlow, United Kingdom. 343.
- Rona P A. 1988. Hydrothermal mineralization of oceanic ridges[J]. *Canadian Mineralogist*, 26(3) : 447-465.
- Steiner M, Wallis E, Erdtmann B D, Zhao Y L and Yang R D. 2001. Submarine-hydrothermal exhalative ore layers in black shales from South China and associated fossils-insight into a Lower Cambrian facies and bio-evolution[J]. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 169 : 165-191.
- Toth J R. 1980. Deposition of submarine crusts rich manganese and iron [J]. *Geological Society of America Bulletin*, 91 : 44-54.
- Warning B and Brumsack H J. 2000. Trace metal signatures of eastern Mediterranean sapropel[J]. *Palaeos*, 158 : 293-309.
- Wu C D, Chen Q Y and Lei J J. 1999a. The genesis factors and organic petrology of black shale series from the Upper Sinian to the Lower Cambrian, Southwest of China[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 15(3) : 453-462(in Chinese with English abstract).
- Wu C D, Zeng F G, Lei J J and Zhao R. 1999b. Different form sulfur separation and isotope implication of black shales in Western Hunan [J]. *Chinese Science Bulletin*, 44(6) : 661-665(in Chinese).
- Yarincik K M, Murray R W, Lyons T W, Peterson L C and Huang G H. 2000. Oxygenation history of bottom waters in the Cariaco Basin, Venezuela, over the past 578,000 years : Results from redox-sensitive metals(Mo, V, Mn and Fe [J]. *Paleoceanography*, 15 : 593-604.
- Zhang G D, Li J L, Xiong Q Y, Qi F and Zeng M G. 2002. Enrichment features and patterns of PGE metals in black shale from Zunyi, Guizhou Province[J]. *Mineral Deposits*, 21(4) : 377-386(in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 边立曾, 张永昌, 张宝民, 王大锐. 2005. 河北张家口下花园地区新元古代下马岭组油页岩中的红藻化石[J]. *微体古生物学报*, 22(3) : 209-216.
- 曹双林, 潘家永, 马东升, 夏菲. 2004. 湘西北早寒武世黑色岩系微量元素地球化学特征[J]. *矿物学报*, 24(4) : 415-419.
- 刘英俊, 曹励明, 李兆麟. 1986. *元素地球化学*[M]. 北京 : 科学出版社. 1-548.
- 罗泰义, 张欢, 李晓彪, 朱丹. 2003. 遵义牛蹄塘组黑色岩系中多元素富集层的主要矿化特征[J]. *矿物学报*, 23(4) : 296-302.
- 吴朝东, 陈其英, 雷家锦. 1999a. 湘西震旦-寒武纪黑色岩系的有机岩石学特征及其形成条件[J]. *岩石学报*, 15(3) : 453-462.
- 吴朝东, 曾凡刚, 雷家锦, 赵瑞. 1999b. 湘西黑色页岩多种形态硫的分离与同位素指示意义[J]. *科学通报*, 44(6) : 661-665.
- 张光弟, 李九玲, 熊群尧, 许锋, 曾明果. 2002. 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*, 21(4) : 377-386.