DOI: 10.3724/j.1000-4734.2024.44.039 CSTR: 32252.14.j.1000-4734.2024.44.039

黔东地区寒武系纽芬兰统黑色岩系沉积特征及V多金属的富集机制

谯文浪[1,2]，杨瑞东[1*]，付勇[1]，倪莘然[1]，陈武[3]，季国松[2]，马义波[3]

(1. 贵州大学 资源与环境工程学院，贵州 贵阳 550025；2. 贵州省地矿局一〇二地质大队，贵州 遵义 563000；3. 贵州省地质调查院，贵州 贵阳 550081)

摘要：早寒武世贵州普遍沉积了一套黑色页岩，但其沉积相存在明显差异。凯里−三都地区总体为盆地相至斜坡相的寒武系纽芬兰统黑色岩系是区内V多金属元素的重要产出层位。本文选取贵州凯里−三都地区寒武系纽芬兰统典型黑色页岩剖面，对含V岩系展布规律和沉积特征进行综合调查研究。分析测试V及其相关元素的含量以揭示V元素的空间分布规律及其地球化学特征。结果表明，V从北往南富集程度呈降低趋势，垂向从下往上呈降低趋势。Al/(Al+Fe+Mn)值、Y/Ho值及Sm/Nd-Eu/Sm值等地球化学特征，指示该区沉积时的物源是以陆源为主；SiO_2/Al_2O_3、Eu/Eu*值、$w(SiO_2)$-$w(K_2O+Na_2O)$以及不同沉积物中Fe、Mn和微量元素Ni、Co含量等，指示研究区内存在热水沉积作用；Mo、Ba、U等元素富集系数均值，Co、Sr、Ce异常特征，Th/U、Ni/Co和V/Cr值等指示研究区内含V岩石沉积环境趋向于缺氧（还原）环境-弱氧化环境，寒武纪区域古地理演化影响了黑色页岩中V的富集。

关键词：V多金属；黑色岩系；富集规律；寒武系纽芬兰统；黔东

中图分类号：P571; P536 **文献标志码：**A

第一作者：谯文浪，男，1980年生，研究员，博士，主要从事沉积学及其矿床研究。E-mail: qiaowenlang@163.com。

The Sedimentary Characteristics and V Enrichment Mechanism of the Cambrian Terreneuvian Black Shale in the Eastern Guizhou

QIAO Wenlang[1,2], YANG Ruidong[1*], FU Yong[1], NI Xinran[1], CHEN Wu[3], JI Guosong[2], MA Yibo[3]

(1. College of Resources and Environmental Engineering, Guizhou University, Guiyang Guizhou 550025, China; 2. 102 Geological Party, Guizhou Bureau of Geology & Mineral Exploration, Zunyi Guizhou 563000, China; 3. Guizhou Geological Survey, Guiyang Guizhou 550081, China)

Abstract: Black shales are widely deposited in Guizhou Province during the Early Cambrian period, however, their sedimentary facies are significantly different. The typical layer of Cambrian Terreneuvian black shale series of generally basin facies to slope facies in the Kaili-Sandu area, Guizhou Province is an important layer of V-polymetallic hosted rocks in the area. In this paper, a typical section of Cambrian Terreneuvian black shale series in the Kaili-Sandu area of Guizhou Province was selected for undertaking a comprehensive investigation of the distribution regulation and sedimentary characteristics of the V-bearing rock series. The contents of V and its related elements of samples were analyzed to reveal the spatial distribution regulation and geochemical characteristics of vanadium. The results show that the V concentrations are decreased for samples collected from north to south of the horizontal section, and from bottom to top of the vertical profile. Geochemical characteristics including Al/(Al+Fe+Mn) ratios, Y/Ho ratios, Sm/Nd and Eu/Sm ratios indicate that the black shale series was mainly sourced from terrigenous materials during the sedimentation. SiO_2/Al_2O_3 ratios, Eu/Eu*

收稿日期：2023-05-30。

基金项目：贵州省地质矿产勘查开发局地质科研项目（编号：黔地矿科合[2022]5号）；中国地质调查研究项目（编号：KD-[2020]-XZ-036）；国家重点研发计划（编号：2022YFF0800204）；国家自然科学基金资助项目（编号：U1812402）。

*通信作者，E-mail: rdyang@gzu.edu.cn。

values, plot of $w(SiO_2)$-$w(K_2O+Na_2O)$, and contents of Fe, Mn, and trace elements (e.g., Ni and Co) for different black shale samples indicate that there was the hydrothermal sedimentation in the study area. The mean values of enrichment coefficients of Mo, Ba, and U, and abnormal characteristics of Co, Sr, and Ce, Th/U ratios, Ni/Co ratios, and V/Cr ratios of samples indicate that the sedimentation environment of the V-bearing rock in the study area was anoxic (reduced) environment or weakly oxidizing environment. The Cambrian paleogeography evolution had affected the V enrichment in the black shale.

Keywords：V polymetallic; black shale; enrichment law; Cambrian Terreneuvian; Eastern Guizhou

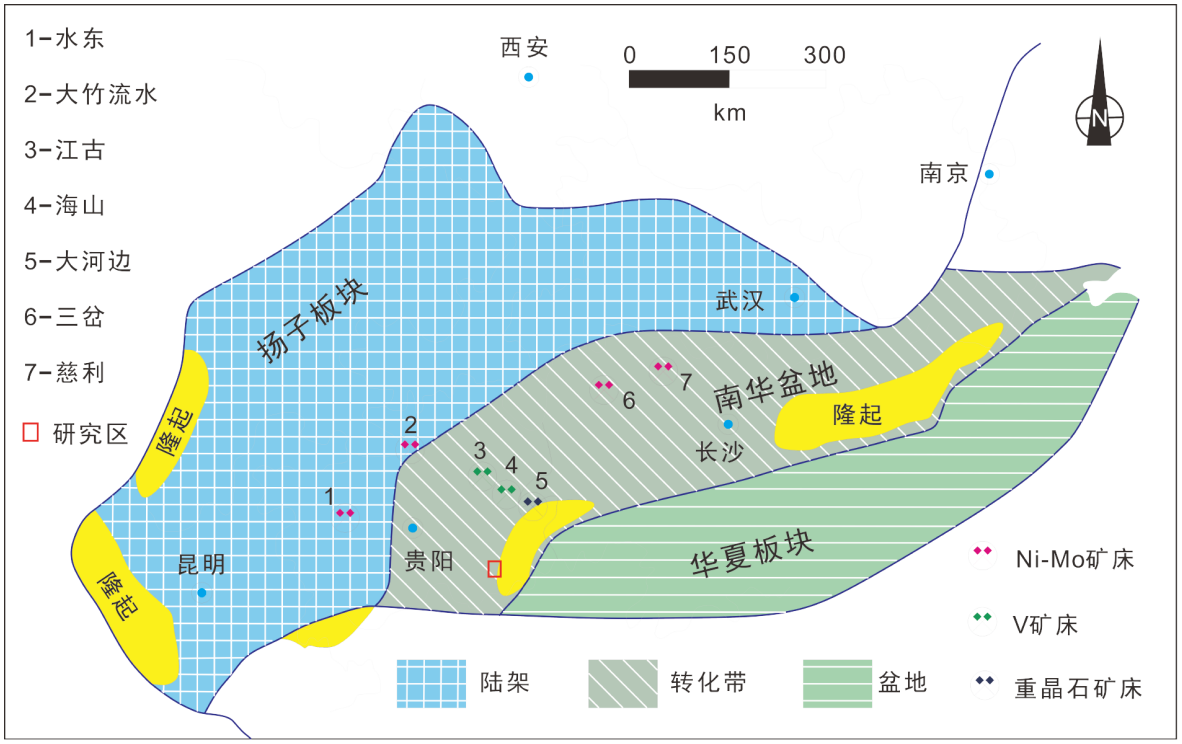
埃迪卡拉纪-早寒武世是地史上重要的转折时期，其界线附近所出现的生物演化、大洋缺氧事件以及大面积的成矿作用，使其成为地学前缘研究的热点之一[1-5]。埃迪卡拉纪-早寒武世时期，大洋缺氧事件使得埃迪卡拉动物群灭绝，同时形成了一套全球范围内均稳定分布的黑色岩系。黑色岩系作为地质事件沉积产物，引起了不少学者的关注。目前已经对这套岩系做了大量而翔实的工作，并取得了卓有成效的成果[4-13]。黑色岩系是一种在缺氧或贫氧的底层水形成的具有一定沉积学、古生态学和地球化学特征的不同粒度黑色泥质岩组合，可以作为低热的燃料，同时其内部赋存了大量的Ni、Mo、V、P、PGE、REE、Ba等重要的金属元素，在特殊沉积环境下形成了大型的磷矿、黑色页岩型Ni-Mo-V-PGE矿床以及重晶石矿床和页岩气能源矿产等。如滇西和黔中的梅树村期磷矿床[14]、滇黔湘赣浙地区广泛分布的Ni-Mo-V-PGE矿床[15-18]、湘西和黔东的重晶石矿床[19,20]、黔东页岩气[21,22]等。研究表明，这些成矿序列在区域内一般沿一定的范围呈现条带状分布。成矿作用受到古海水氧化还原条件、生物活动以及热液活动的控制[8,12]。牛蹄组底部Ni-Mo-V-PGE多金属层作为研究埃迪卡拉纪-寒武纪生物演化、构造活动、大洋海水变迁等重要问题的窗口，倍受学者的关注。

对于黑色页岩中Mo、Ni、V富集成因主要有两种观点：一种是以海底热液作用成因为主。通过对遵义天鹅山寒武系纽芬兰统及第二统元素地球化学研究表明，黑色岩系多金属元素的异常富集并非地外成因，而是海底含矿热卤水沿深大断裂而来，即是海底热卤水与正常海水共同作用的结果，“热”的来源为地内火山喷溢[23]。另一种认为V、Ni的成矿物质来源为多源，稀土元素的分布和硫同位素的组成表明湘西寒武系纽芬兰统及第二统黑色岩形成于缺氧的陆架边缘浅海环境，海底热液活动为其提供了丰富的物质来源[12,16,24]。已有研究对V的物质来源有了初步的探讨[11,17]，但对于黔东地区V的来源以及空间分布特征、富集规律等还有待深入。因此，本文以黔东凯里−三都地区的孟寨、脚开、南皋、排和、稀饭寨、拉朗、姑鲁、姑龙等地的黑色页岩为研究对象，进行地层剖面详细测制，采集样品进行元素地球化学测试分析，进而探究黑色页岩中V的空间分布规律和物质来源，并分析黔东地区寒武纪古地理演化与V富集的关系，为区域上V矿的找矿提供科学指导。

1 区域地质背景

埃迪卡拉-早寒武世过渡时期，华南板块呈两板块夹盆地的古地理格局，即西北部为扬子板块，东南部为华夏板块，南华盆地夹于二者之间[8,25,26]（图1）。早寒武世，扬子板块东南缘广泛有黑色页岩的形成。在当前地理位置上，黑色页岩的分布西起云南，经贵州、湖南、江西，东至浙江一带[7,8]。

研究区内寒武系分布较广、发育完整、化石丰富、相变明显。分布于丹寨普安−上高戎−雄期一线以北西，都匀独坡−麻江基东−凯里一线以南东地区，以丹寨翻仰等地出露最完整，顶底齐全，主要为大陆斜坡沉积环境，中、下部以细碎屑岩为主，上部以碳酸盐岩为主。生物化石丰富，有三叶虫、腕足类和腹足类等。出露地层从老到新分别为青白口系、南华系、寒武系、奥陶系、志留系、泥盆系、石炭系、二叠系、三叠系等相关地层（图2）。



底图据文献[27,28]。

图1　扬子地块区域位置及埃迪卡拉纪晚期至寒武纪早期古地理简图

Fig. 1. A map showing the location and Paleogeography of the Yangtze Block from Late Ediacaran to Early Cambrian

2　样品采集与测试方法

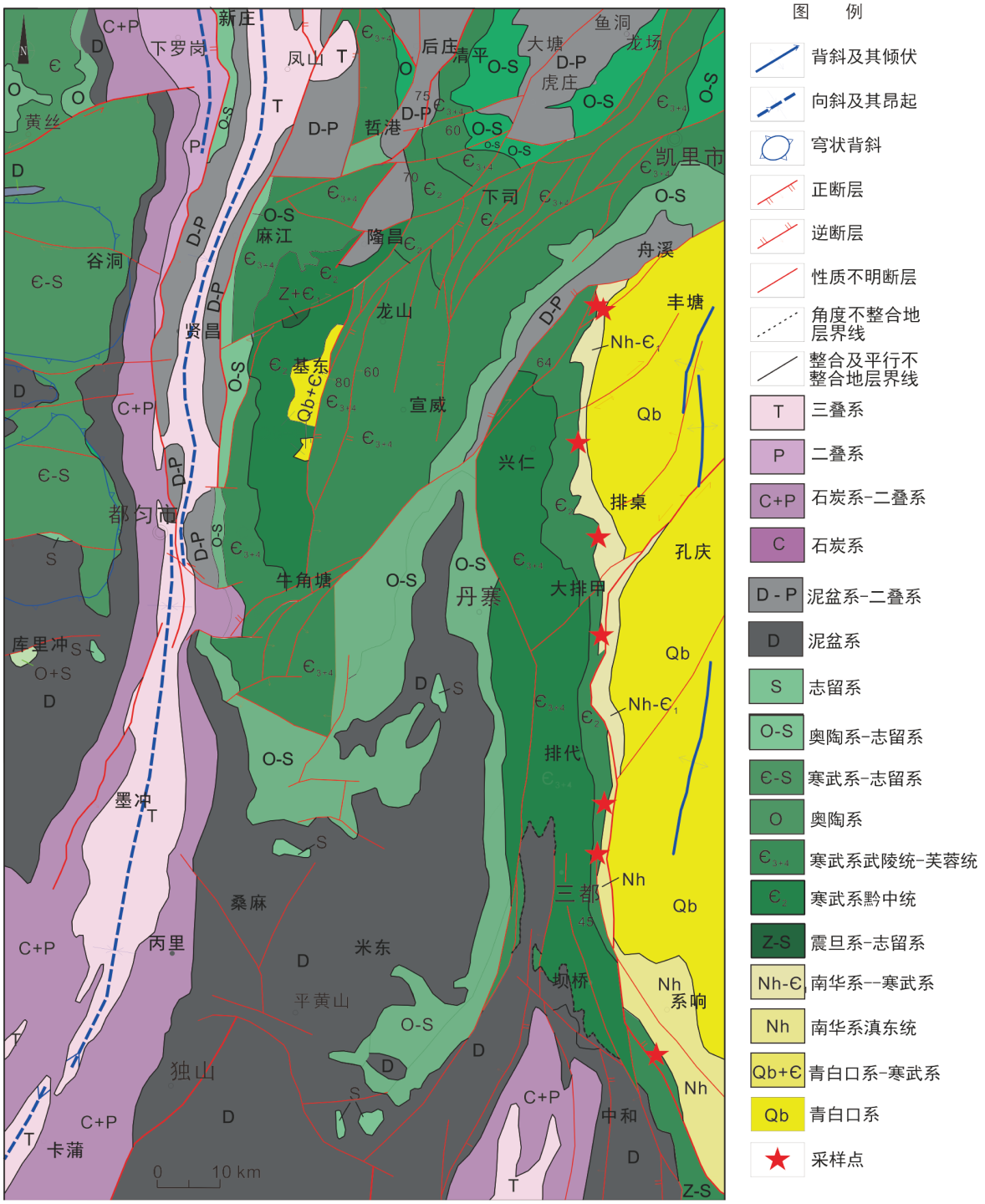
2.1　样品采集

为研究Ni、Mo、V三个元素在研究区中早寒武世黑色岩系中的分布情况和含量变化，对研究区渣拉沟组/牛蹄塘组的黑色岩系进行了垂向和横向的系统采样测试分析（表1和图3）。

2.2　测试方法

微量及稀土元素在中国科学院地球化学研究所采用电感耦合等离子质谱仪测试（Perkin Elmer Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS）。准确称取50 mg样品于聚四氟乙烯坩埚中，加入1mL HF和1mL HNO_3。将坩埚放入钢套中密封，置于烘箱于190 ℃加热36 h消解样品。冷却后取出坩埚，置于低温电热板上蒸干，加入1 mL HNO_3继续蒸干完全后，于坩埚中准确加入500 ng的Rh内标溶液，2 mL HNO_3、3 mL去离子水，重新置于钢套中，于140 ℃加热5 h。冷却后取出坩埚，摇匀，取0.4 mL溶液至离心管中，定容至10 mL，ICP-MS测定，误差<5%。

主量元素在中国科学院地球化学研究所采用帕纳斯公司研制的Axios（PW4400）X射线荧光光谱仪测试：PANalytical Axios-advance X-ray fluorescence spectrometer（XRF）。用电子天平称取0.7 g样品，加入7 g粘结剂（硼酸），充分混合，将混合样品倒入铂坩埚中，并放到熔片机中，在高温熔融条件下形成一种均质的玻璃片，将熔好的熔片放入Axios（PW4400）X射线荧光光谱仪进行测定，精度1%～5%。共检测SiO_2、Al_2O_3、Fe_2O_3、MgO、CaO、Na_2O、K_2O、MnO、P_2O_5、TiO_2等10种氧化物。



底图据贵州省1:25万地质图修改。

图2 研究区构造地质简图

Fig. 2. Sketch map of structural geology of the study area

3 结果与讨论

3.1 Ni、Mo、V元素的含量特征

通过地球化学（主量、微量、稀土元素）测试分析，Ni、Mo、V三元素在研究区内从北往南其富集程度呈降低趋势，相关性较好（表1和图4、5）。早寒武世黑色岩系中下部层位的Ni、Mo、V三

元素富集程度最高，V元素的含量相对较高，这种变化趋势与贵州省该时期沉积相的展布具有高度的耦合性。

表 1　研究区寒武系纽芬兰统黑色岩系样品中V及相关元素（×10^{-6}）统计表

Table 1. Statistical table for contents of Ni, Mo, V and related elements (×10^{-6}) in samples of the Cambrian Terreneuvian black rock series in the study area

样品号	地区	岩性	地层	V	Co	Ni	Mo	Ba	Pb	Th	U
KD001H1	孟寨	硅质炭质页岩	Z_2lc	1.69	0.56	0.46	6.5	4.05	6.71	0.91	1.36
KD001H2	孟寨	炭质页岩	ϵ_1z	1.18	0.15	0.16	7.4	24.13	5.28	0.77	1.78
KD001H6	孟寨	炭质页岩	ϵ_1z	4.53	0.08	0.19	17.52	2.81	3.1	1.28	10.72
KD001H8	孟寨	炭质页岩	ϵ_1z	1.17	0.07	0.1	1.98	2.72	0.98	1.16	1.58
KD001H9	孟寨	粉砂质页岩	$\epsilon_{2\text{-}3}dl$	0.84	1.06	1.11	0.35	1.21	0.29	1.39	1.06
KD002H2	姑鲁	炭质页岩	ϵ_1z	2.18	0.42	2.35	59.98	2.58	8.23	1.53	4.45
KD003H2	姑龙	炭质页岩	ϵ_1z	0.89	0.69	0.66	6.75	2.48	1.69	1.44	1.5
KD004H1	三都城东	硅质页岩	Z_2lc	4.37	0.55	3.6	180.81	13.56	6.14	0.92	22.8
KD004H3	三都城东	炭质页岩	ϵ_1z	13.43	0.9	5.39	223.85	6.68	3.63	0.81	21.7
KD004H5	三都城东	炭质页岩	ϵ_1z	2.62	0.59	1.44	52.25	3.3	3.23	1.28	6.54
KD004H7	三都城东	炭质页岩	ϵ_1z	1.12	0.49	0.85	25.63	6.03	1.89	1.16	2.35
KD004H8	三都城东	炭质页岩	ϵ_1z	0.82	0.92	0.88	0.74	1.09	0.36	1.43	1
JD102-2H2	三都城东	炭质页岩	ϵ_1z	10.31	1.44	5.93	459.49	9.06	9.79	1.22	66.5
KD005H2	拉朗	硅质炭质页岩	ϵ_1z	4.61	0.61	2.71	205	24.94	3.89	1.41	31.08
KD005H5	拉朗	炭质页岩	ϵ_1z	9.07	0.61	1.66	96.21	7.64	1.57	1.06	7.96
KD006H1	排和	硅质岩	Z_2lc	6.01	0.12	2.33	66.34	8.23	6	0.62	18.45
KD006H2-2	排和	炭质页岩	ϵ_1n	1.86	0.05	0.14	18.27	4.71	1.33	1.38	3.85
KD006H4	排和	炭质页岩	ϵ_1n	1.1	0.05	0.08	11.31	7.38	3.91	1.7	3.14
KD006H6	排和	炭质页岩	ϵ_1n	0.98	0.2	0.25	25.15	16.44	2.54	1.45	3.09
KD006H7	排和	粉砂质页岩	$\epsilon_{2\text{-}3}dl$	1.16	0.48	0.47	11.02	11.5	2.33	1.59	2.48
KD007H1	脚开	含炭质硅质岩	Z_2lc	1.14	0.1	0.23	4.99	19.76	1.37	1.33	1.18
KD007H4	脚开	含硅质炭质页岩	ϵ_1n	11.84	0.4	2.49	126.19	14.99	2.53	1.18	14.69
KD007H6	脚开	炭质页岩	ϵ_1n	1.83	1.13	2.22	152.94	17.15	2.86	1.28	25.02
KD007H8	脚开	炭质页岩	ϵ_1n	0.74	0.72	0.75	3.63	13.35	2.1	0.67	1.06
KD007H9	脚开	含炭质页岩	ϵ_1n	1.75	0.48	0.67	14.17	2.68	1.35	1.13	4.86
KD008H1	南皋	硅质页岩	Z_2lc	3.04	0.84	1.24	25.59	4.61	2.42	2.05	8.64
KD008H3	南皋	炭质页岩	ϵ_1n	0.65	0.67	0.71	2.6	11.8	1.88	0.62	0.91
KD008H5	南皋	炭质页岩	ϵ_1n	4.39	0.07	0.21	122.83	15.6	2.73	1.19	23.95
Spm090-11TW2	基东	炭质页岩	ϵ_1n	1.95	0.31	1.11	107.52	4.69	2.25	0.76	11.21
JD020-H2	稀饭寨	炭质页岩	ϵ_1n	6.89	1.22	5.93	189.95	32.82	2.96	1.21	30.47
JD020-H4	稀饭寨	炭质页岩	ϵ_1n	4.08	1.53	7.13	183.75	31.46	3.14	1.14	33.65

3.2 岩石地球化学特征

已有研究表明，沉积岩中Al/(Al+Fe+Mn)值>0.5时，物源应为陆源，而此比值<0.35时为有热水注入[29]。研究区样品Al/(Al+Fe+Mn)值介于0.64～0.92（表2），均大于此标准值，反映该区沉积时的物源可能是以陆源为主。

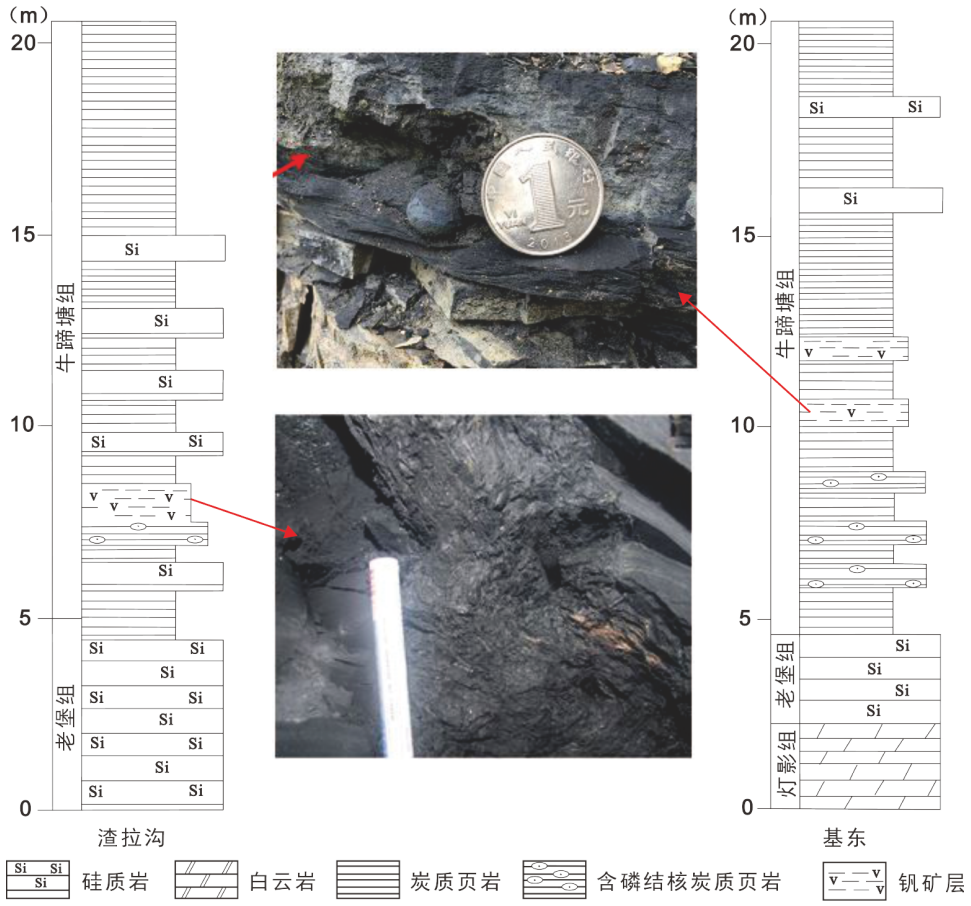


图3 研究区黑色岩系含V层位及其特征

Fig. 3. V-bearing horizons of black rock series in the study area and their characteristics

SiO_2/Al_2O_3值是区分沉积岩物源的重要标志，壳中SiO_2/Al_2O_3值为3.6，>3.6的则认为多是得到了生物或热水作用的补充[30]。研究区中大部分地区（三都城东、稀饭寨、基东、孟寨、姑鲁、姑龙、三都、拉郎、排和、脚开、南皋）炭质黏土岩、硅质炭质黏土岩、粉砂质黏土岩、硅质岩中的SiO_2/Al_2O_3值（3.61～14.56）均>3.6（表2），表明该区普遍存在热水作用的参与。

$w(SiO_2)$-$w(K_2O+Na_2O)$[31]和Fe、Mn和微量元素Ni+Cu+Co判别图解[32]可用于沉积物的来源判别。样品测定值在$w(SiO_2)$-$w(K_2O+Na_2O)$判别图解中位于热水沉积区域内（图6a），反映的是成岩过程中普遍受到了热水作用。在Fe、Mn和微量元素Ni+Cu+Co判别图解中（图6b），孟寨-稀饭寨各类沉积岩均落在热水沉积区内或富集，表明该区明显存在热水沉积作用。

3.3 微量元素组成及环境指示

微量元素蛛网图表明研究区内各区间样品微量元素分布趋势大体一致（图7），且V、Ga、As、Mo、Ag、Sn、Ba、Pb等元素均明显高于对应地壳丰度值。沉积物里微量元素常赋存于金属硫化物、不溶氧化物和氢氧化物、磷酸盐、硫酸盐、有机金属络合物等中，或者吸附于有机物或高比表面积的矿物中[33]。海洋水柱里微量元素的循环、分配与分布，受控于自身化学性质和水体氧化还原条件，或溶解于海水中，或为不溶颗粒和吸附于悬浮物质。其中，赋存状态（溶解、沉淀）及富集程度（富集、亏损）受沉积环境氧化-还原状态控制的元素，被称为氧化-还原敏感元素。通常，氧化环境里的沉积物可能富集Mn（如形成Fe-Mn氧化物），而缺氧环境里的沉积物则倾向于富集Mo、

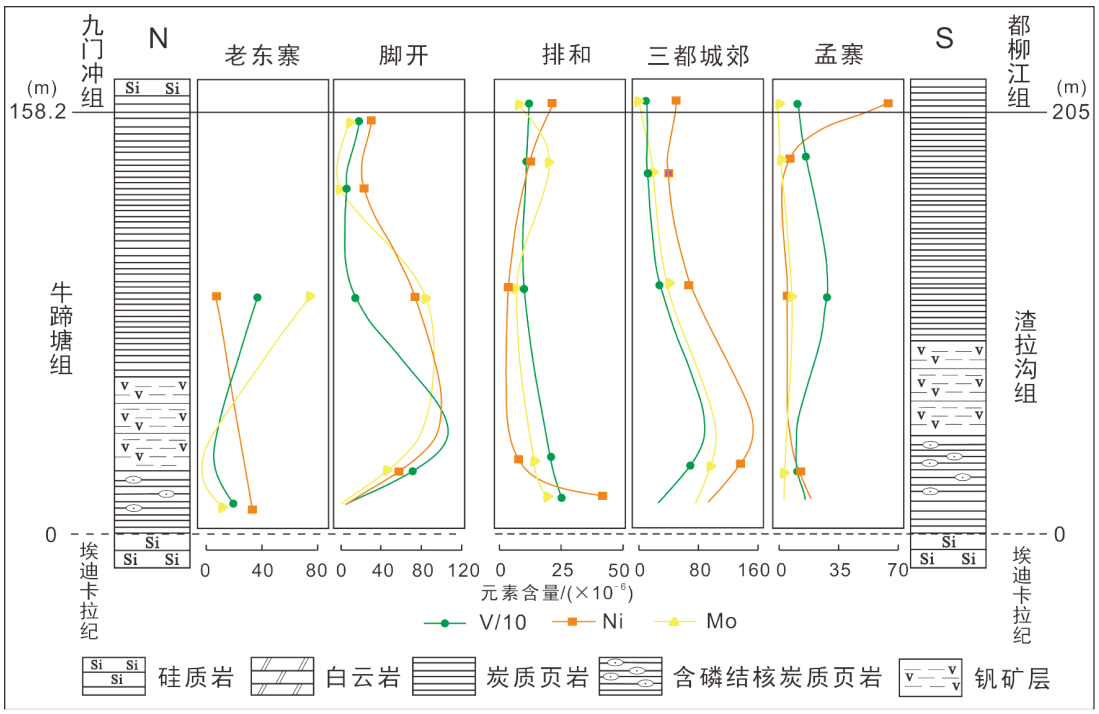


图4　黑色碳质黏土岩中Ni、Mo、V元素含量曲线图

Fig. 4. Curves for contents of Ni, Mo, and V in the black carbonaceous claystones

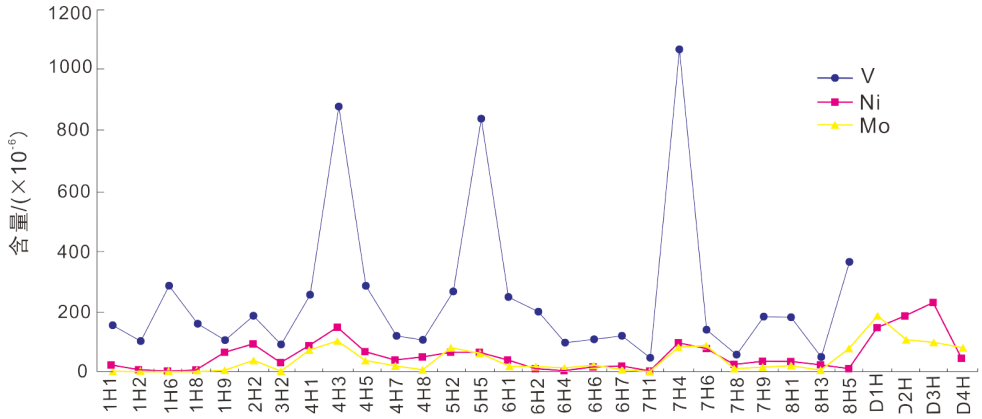


图5　黑色岩系样品中Ni、Mo、V元素含量关系

Fig. 5. Relationships of contents of Ni, Mo, and V in the black shale samples

V、Ni、Cr和U等[33]。据此，这些元素可作为反映古海洋氧化-还原状态及变化的理想指标，可用于重建古海洋环境。为了去除岩石成分对元素富集亏损状况的影响，对富集系数EF的计算，采用公式$EF_X=(X/Al)_{样品}/(X/Al)_{PAAS}$[33]，X是样品微量元素的含量，若该富集系数>1，则说明其相对PAAS来说是富集的；<1则是亏损的。由计算结果可知（表1），研究区内普遍出现富集的元素有V、Ni、Ga、Mo、Ba、Pb、Th、U，其中，Mo、Ba、U较为富集，其富集系数均值均>10；而Co、Sr则出现亏损。由于在缺氧环境下，沉积物中倾向于富集Mo、V、Ni、U元素[33]，因此，富集系数的计算结果表明研究区内各类沉积岩在沉积时的环境更偏向于一个缺氧环境。

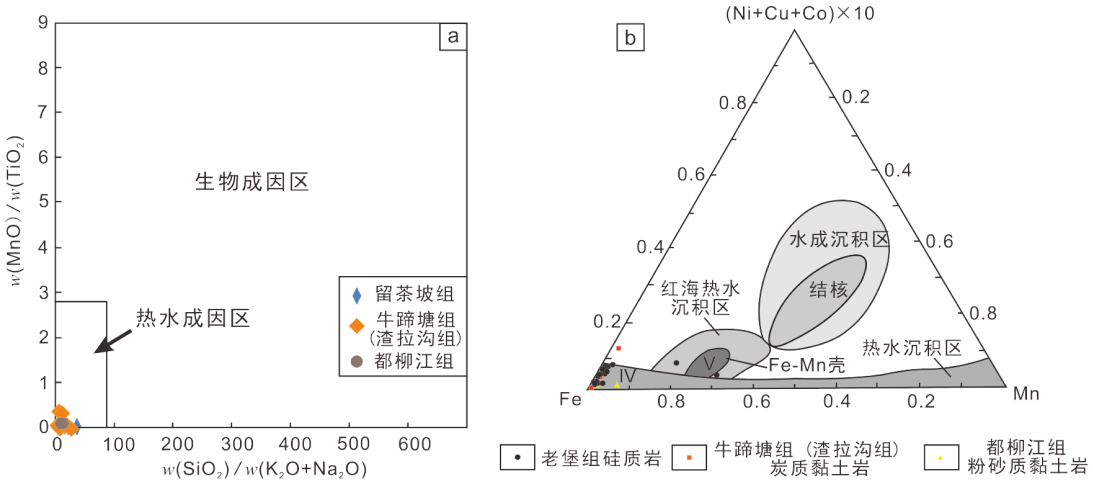
Th、U两元素地球化学性质相似，但在表生地球化学过程中，Th受氧化-还原条件影响相对较弱，在海洋环境中主要以不溶的Th^{4+}形式存在。U在氧化条件下以可溶性U^{6+}（碳酸铀酰）形式存

表 2 研究区寒武系纽芬兰统黑色岩系岩石样品地球化学数据统计分析表

Table 2. Statistical table for geochemical data of samples of Cambrian Terreneuvian black shales in the study area

样品号	地区	岩性	地层	Al/(Al+Fe+Mn)	SiO_2 /Al_2O_3	Th/U	Ni/Co	V/(V+Ni)	V/Cr	U*=6U/(3U+Th)	Sr/Ba
KD001H1	孟寨	硅质炭质页岩	Z_2lc	0.71	5.41	0.32	2.48	0.89	3.22	0.98	0.01
KD001H2	孟寨	炭质页岩	ϵ_1z	0.84	3.45	0.49	3.20	0.95	1.56	1.19	0.35
KD001H6	孟寨	炭质页岩	ϵ_1z	0.96	9.65	1.78	6.96	0.98	4.59	1.68	0.02
KD001H8	孟寨	炭质页岩	ϵ_1z	0.88	3.61	0.29	4.66	0.96	1.67	0.93	0.03
KD001H9	孟寨	粉砂质页岩	$\epsilon_{2\text{-}3}dl$	0.54	3.19	0.16	3.14	0.64	1.10	0.65	0.03
KD002H2	姑鲁	炭质页岩	ϵ_1z	0.79	5.94	0.62	16.66	0.68	1.28	1.30	0.03
KD003H2	姑龙	炭质页岩	ϵ_1z	0.60	4.01	0.22	2.87	0.76	1.24	0.80	0.05
KD004H1	三都城东	硅质页岩	Z_2lc	0.71	8.74	5.25	19.70	0.74	4.11	1.88	0.01
KD004H3	三都城东	炭质页岩	ϵ_1z	0.82	8.13	5.71	17.90	0.85	13.82	1.89	0.01
KD004H5	三都城东	炭质页岩	ϵ_1z	0.73	4.57	1.08	7.38	0.81	3.86	1.53	0.02
KD004H7	三都城东	炭质页岩	ϵ_1z	0.83	4.86	0.43	5.20	0.75	1.85	1.13	0.01
KD004H8	三都城东	炭质页岩	ϵ_1z	0.44	3.30	0.15	2.85	0.69	1.10	0.61	0.07
JD102-2H2	三都城东	炭质页岩	ϵ_1z	0.64	8.14	11.59	12.33	0.80	10.40	1.94	0.03
KD005H2	拉朗	硅质炭质页岩	ϵ_1z	0.87	6.38	4.69	13.39	0.80	4.99	1.87	0.07
KD005H5	拉朗	炭质页岩	ϵ_1z	0.65	5.64	1.60	8.20	0.93	8.43	1.65	0.01
KD006H1	排和	硅质岩	Z_2lc	0.96	14.56	6.30	57.40	0.86	7.06	1.90	0.02
KD006H2-2	排和	炭质页岩	ϵ_1n	0.90	4.72	0.59	8.26	0.97	2.09	1.28	0.02
KD006H4	排和	炭质页岩	ϵ_1n	0.00	6.21	0.39	4.71	0.97	1.40	1.08	0.01
KD006H6	排和	炭质页岩	ϵ_1n	0.56	4.42	0.45	3.74	0.90	1.46	1.15	0.02
KD006H7	排和	粉砂质页岩	$\epsilon_{2\text{-}3}dl$	0.66	4.96	0.33	2.93	0.85	1.55	1.00	0.01
KD007H1	脚开	含炭质硅质岩	Z_2lc	0.78	13.91	0.19	7.01	0.92	0.73	0.72	0.01
KD007H4	脚开	含硅质炭质页岩	ϵ_1n	0.76	5.68	2.65	18.67	0.92	12.37	1.78	0.01
KD007H6	脚开	炭质页岩	ϵ_1n	0.72	6.05	4.15	5.89	0.66	2.14	1.85	0.01
KD007H8	脚开	炭质页岩	ϵ_1n	0.79	7.57	0.33	3.12	0.70	1.31	1.00	0.02
KD007H9	脚开	含炭质页岩	ϵ_1n	0.71	4.68	0.91	4.19	0.86	2.18	1.46	0.04
KD008H1	南皋	硅质页岩	Z_2lc	0.66	8.92	0.89	4.42	0.85	2.10	1.46	0.04
KD008H3	南皋	炭质页岩	ϵ_1n	0.81	6.45	0.31	3.21	0.68	1.26	0.97	0.02
KD008H5	南皋	炭质页岩	ϵ_1n	0.00	6.26	4.27	8.95	0.98	4.34	1.86	0.01
Spm090-11TW2	基东	炭质页岩	ϵ_1n	0.00	4.29	3.12	10.68	0.80	2.27	1.81	0.08
JD020-H2	稀饭寨	炭质页岩	ϵ_1n	0.69	6.19	5.36	14.55	0.73	7.30	1.88	0.01
JD020-H4	稀饭寨	炭质页岩	ϵ_1n	0.66	6.21	6.29	13.94	0.57	4.46	1.90	0.01

在，难以固存于沉积物中。在类似于锰、铁还原带的缺氧条件下，U^{6+}被还原为U^{4+}，并多以沥青铀矿（UO_2、U_3O_8）或表面活性很大的羟基络合物形式，沉淀和富集在沉积物中。因此，基于这两种元素的地球化学性质差异，沉积物中的Th/U值可以作为判断氧化-还原状态的指标。在正常氧化条件下，因为有利于形成可溶性U而迁移出沉积物，海洋页岩应具有平均页岩的Th/U值（3.8，综合了上地壳成分）或者更高值（强氧化环境为8）[34,35]。然而，早成岩时期孔隙水里与有机质降解相关的还原条件，可使部分U被捕存。典型的缺氧环境的底层水体，Th/U值介于0～2[34]。由样品测定数据计算可知（表3），稀饭寨的Th/U值介于0.159～0.187之间，表明该区黏土岩沉积时的处于缺氧环境；孟寨的Th/U值为0.561～6.21，表明该区黏土岩沉积时的氧化还原环境由弱氧化-缺氧（还原）-



a. 底图据文献[31]；b. 底图据文献[32]。

图6　$w(SiO_2)$- $w(K_2O+Na_2O)$图解（a）和孟寨-稀饭寨沉积岩石Fe-Mn-(Ni+Cu+Co)×10三角图解（b）

Fig. 6. The diagram of $w(SiO_2)$ -$w(K_2O+Na_2O)$ (a) and the triangle diagram of Fe-Mn-(Ni+Cu+Co)×10 (b) for sedimentary rocks in the Mengzhai-Xifanzhai area

氧化；三都Th/U值介于0.175～6.76之间，反映该区硅质岩沉积时的环境为还原环境，而黏土岩沉积时的环境为还原-氧化；拉郎地区的Th/U值均<2，指示该区黏土岩沉积时处于还原环境（缺氧）；排和Th/U值为0.159～3.016，反映硅质岩的沉积环境为还原环境，而黏土岩沉积时为还原-弱氧化环境；脚开地区的Th/U值为0.241～5.284，表明该区沉积时硅质岩沉积时为氧化环境，而黏土岩沉积时的环境则为还原环境；南皋地区的Th/U值介于0.234～3.177之间，说明该区硅质岩沉积时为还原环境，而黏土岩沉积时则为还原-弱氧化环境。总体上看，研究区内牛蹄塘组（渣拉沟组）黏土岩的Th/U值除个别值较高外，其余都分布于0.086～3.45之间，表明该区黏土岩沉积时的环境为还原（缺氧）-弱氧化环境。

Ni/Co值也被认为是表征海水化学特征的一项指数，该值越大，代表沉积物形成于越缺氧的环境。在沉积过程中形成的黄铁矿中，能发现Co、Ni的存在，且Ni/Co值>1。由此可推知，Ni/Co值>1，代表了缺氧环境，<1代表了相对还原的环境[36,37]。研究表明，无论是老堡组硅质岩、牛蹄塘组炭质黏土岩，还是都柳江组粉砂质黏土岩，它们的Ni/Co值均>1，其中最小值为2.48，最大值为57.39（表3），反映整个地区沉积对应岩石时的环境都趋向于缺氧（还原）环境（图8）。

据前人研究，当V/(V+Ni)为0.83～1时为静海环境；V/(V+Ni)值为0.57～0.83时为缺氧环境；V/(V+Ni)值为0.46～0.57时为弱氧化环境；V/(V+Ni)值<0.46时为氧化环境[34,39]。三都城东、稀饭寨、基东、姑鲁、姑龙地区炭质黏土岩中的V/(V+Ni)值介于为0.57～0.83之间（表3），表明当时沉积环境为缺氧环境；孟寨、拉郎、排和、脚开、南皋地区炭质黏土岩、粉砂质黏土岩、硅质岩中V/(V+N)值介于为0.57～1，表明当时沉积环境为静海环境，局部出现缺氧环境；V/Cr值是环境变化的重要化学指标之一。V/Cr值<2时，指示一个氧化环境；V/Cr>2时，指示缺氧的环境，代表沉积物表面存在含H_2S的水柱。由样品测定数据计算可知，三都城东、稀饭寨、基东、拉朗地区V/Cr值均>2（表3），反映无论是炭质黏土岩还是硅质炭质黏土岩，其沉积的环境均为还原（缺氧）环境。姑鲁、姑龙V/Cr值介于–1.24～1.28之间，反映炭质黏土岩沉积时的环境为氧化环境。孟寨V/Cr值为1.09～4.58之间，反映硅质炭质黏土岩沉积时的环境为还原环境，而炭质黏土岩沉积时的环境为氧化-还原，粉砂质黏土岩沉积时的环境为氧化环境。三都地区V/Cr值介于1.1～13.81之间，说明炭质黏土岩沉积时的环境为还原-氧化。排和地区V/Cr值介于1.39～7.06之间，反映硅质岩沉积时的环境

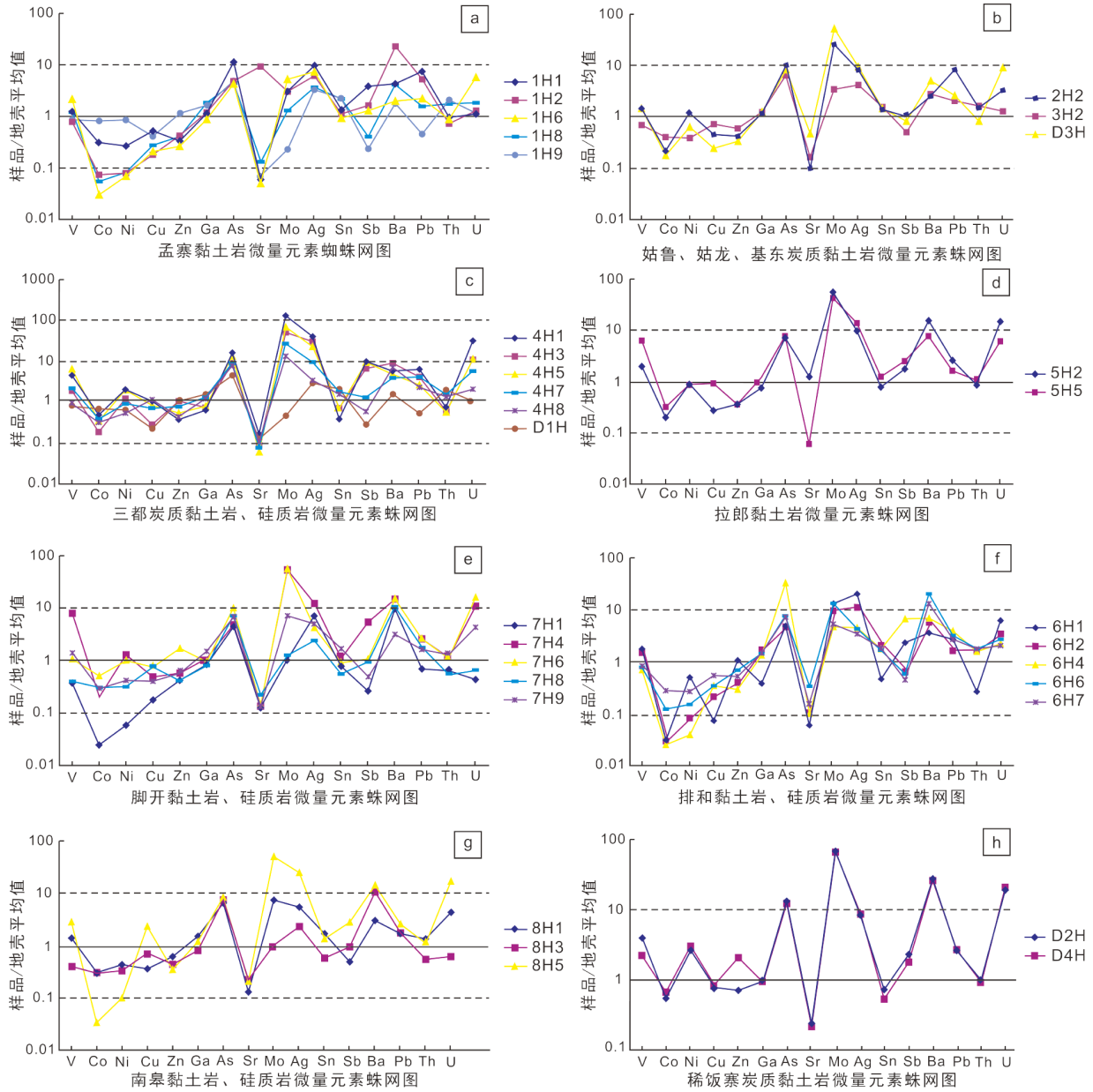


图7 稀饭寨–三都地区微量元素蛛网图

Fig. 7. The trace elements spidergrams of various rocks from the Xifanzhai-Sandu area

为还原环境，而炭质黏土岩沉积时的环境为还原-氧化，粉砂质黏土岩沉积时的环境为氧化环境。脚开地区V/Cr值介于0.72～12，说明含炭质硅质岩沉积时的环境为氧化环境，而含硅质炭质黏土岩沉积时的环境为还原环境，炭质黏土岩沉积时的环境为还原-氧化，含炭质黏土岩沉积时的环境为还原环境。南皋地区V/Cr值介于1.26～4.34之间，反映硅质岩沉积时的环境为还原环境，而炭质黏土岩沉积时的环境为氧化-还原（缺氧）。总体上看，研究区内老堡组硅质岩V/Cr值均>2，表明沉积时的环境为缺氧环境，牛蹄塘组（渣拉沟组）黏土岩的V/Cr值除个别较高外，其余都分布于1.1～4.9之间，表明该区黏土岩沉积时的环境为弱氧化-还原（缺氧）环境。

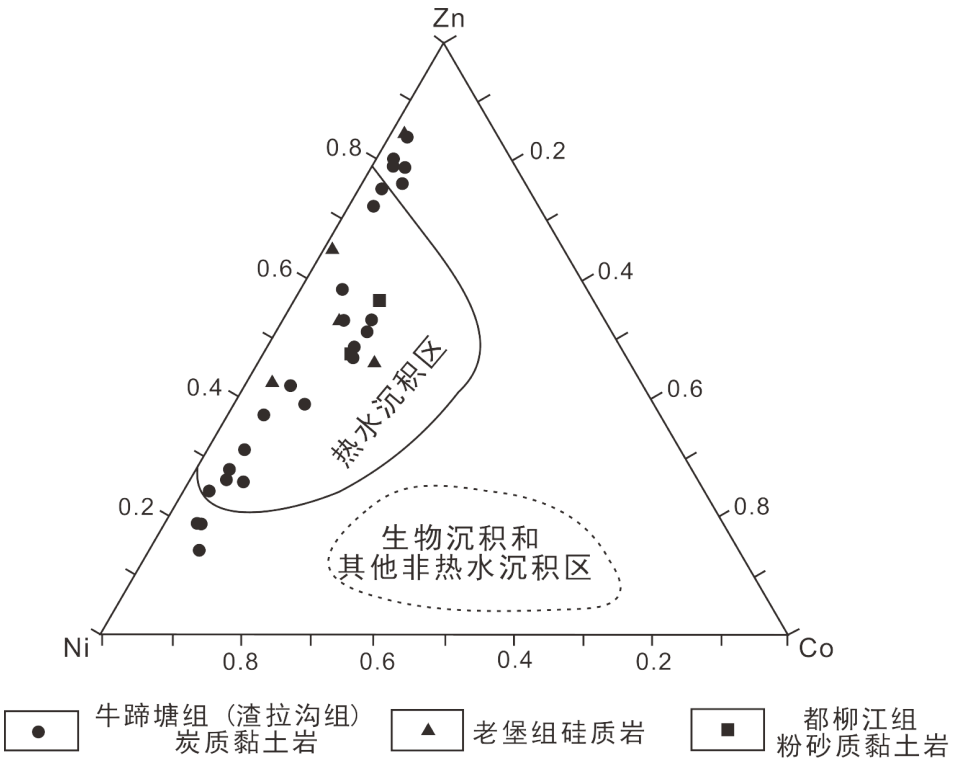
U*值可以作为古氧化还原环境的判标志，U*=6U/(3U+Th)，若U*值>1，表明缺氧环境，U*值<1，则说明为氧化环境。由样品测定数据计算可知：三都城东、稀饭寨、基东、姑鲁、拉朗、排和地区的U*值均>1（表2），表明这些地区岩石沉积时所处的环境为缺氧（还原）环境。孟寨U*值介

表 3　研究区寒武系纽芬兰统黑色岩系岩石样品稀土元素 （×10^{-6}）统计分析表

Table 3. Statistical table for contents of rare earth elements (×10^{-6}) in samples of the Cambrian Terreneuvian black rock series in the study area

样品号	地区	岩性	地层	Y/Ho	Ce/Ce*	Eu/Eu*	LREE	HREE	LREE/HREE
KD001H1	孟寨	硅质炭质页岩	Z_2lc	28.97	0.87	0.85	116.92	31.28	3.74
KD001H2	孟寨	炭质页岩	$Є_1z$	26.28	0.78	1.24	112.50	39.21	2.87
KD001H6	孟寨	炭质页岩	$Є_1z$	28.55	0.83	0.90	108.72	30.80	3.53
KD001H8	孟寨	炭质页岩	$Є_1z$	26.04	0.84	0.89	205.84	46.57	4.42
KD001H9	孟寨	粉砂质页岩	$Є_{2\text{-}3}dl$	25.31	0.71	0.94	215.89	64.16	3.36
KD002H2	姑鲁	炭质页岩	$Є_1z$	25.12	0.88	0.72	121.31	26.76	4.53
KD003H2	姑龙	炭质页岩	$Є_1z$	26.05	0.85	0.81	111.13	21.82	5.09
KD004H1	三都城东	硅质页岩	Z_2lc	34.74	0.79	1.14	85.77	35.09	2.44
KD004H3	三都城东	炭质页岩	$Є_1z$	34.87	0.80	1.03	85.12	35.11	2.42
KD004H5	三都城东	炭质页岩	$Є_1z$	27.96	0.87	0.91	158.28	47.28	3.35
KD004H7	三都城东	炭质页岩	$Є_1z$	25.74	0.85	0.94	135.04	32.72	4.13
KD004H8	三都城东	炭质页岩	$Є_1z$	28.00	0.83	0.95	213.87	64.98	3.29
JD102-2H2	三都城东	炭质页岩	$Є_1z$	34.58	0.70	1.04	100.95	72.08	1.40
KD005H2	拉朗	硅质炭质页岩	$Є_1z$	32.93	0.79	1.03	122.80	48.55	2.53
KD005H5	拉朗	炭质页岩	$Є_1z$	28.65	0.85	1.05	106.71	34.53	3.09
KD006H1	排和	硅质岩	Z_2lc	32.78	0.78	0.97	70.89	29.47	2.41
KD006H2-2	排和	炭质页岩	$Є_1n$	27.43	0.87	0.98	179.88	47.75	3.77
KD006H4	排和	炭质页岩	$Є_1n$	25.40	0.87	0.93	158.63	38.40	4.13
KD006H6	排和	炭质页岩	$Є_1n$	25.23	0.86	1.11	151.44	33.70	4.49
KD006H7	排和	粉砂质页岩	$Є_{2\text{-}3}dl$	26.53	0.84	0.92	162.34	38.69	4.20
KD007H1	脚开	含炭质硅质岩	Z_2lc	26.09	0.69	1.19	57.37	16.12	3.56
KD007H4	脚开	含硅质炭质页岩	$Є_1n$	21.39	0.80	1.13	134.67	33.20	4.06
KD007H6	脚开	炭质页岩	$Є_1n$	28.90	0.81	1.04	118.64	44.71	2.65
KD007H8	脚开	炭质页岩	$Є_1n$	29.76	0.69	1.08	91.08	36.80	2.47
KD007H9	脚开	含炭质页岩	$Є_1n$	25.54	0.85	0.84	135.67	36.88	3.68
KD008H1	南皋	硅质页岩	Z_2lc	26.60	0.86	0.89	140.77	36.98	3.81
KD008H3	南皋	炭质页岩	$Є_1n$	29.77	0.70	1.28	91.52	36.03	2.54
KD008H5	南皋	炭质页岩	$Є_1n$	29.44	0.85	1.12	137.58	45.47	3.03
Spm090-11TW2	基东	炭质页岩	$Є_1n$	30.23	0.89	1.15	124.88	32.51	3.84
JD020-H2	稀饭寨	炭质页岩	$Є_1n$	32.61	0.79	1.05	131.10	56.43	2.32
JD020-H4	稀饭寨	炭质页岩	$Є_1n$	33.26	0.78	1.18	124.06	63.78	1.95

于0.65～1.68，反映该地区炭质黏土岩沉积时的环境为还原-氧化。三都地区U*值为0.61～1.89之间，表明炭质硅质岩沉积时的环境为还原-氧化环境。脚开地区U*值介于0.72～1.85，反映含炭质硅质岩沉积时的环境是氧化-还原环境，而炭质黏土岩和含硅质炭质黏土岩沉积时的环境为还原环境。南皋U*值介于0.97～1.85之间，说明硅质岩沉积时的环境为还原环境，而炭质黏土岩的沉积时的环境为氧化-还原环境。从整体上看，研究区老堡组硅质岩U*值介于0.72～1.89之间，反映该区硅质岩沉积时的环境为氧化-还原环境；研究区牛蹄塘组（渣拉沟组）黏土岩除个别偏低外，U*值均>1，反映该区黏土岩沉积时的环境为还原环境；研究区都柳江组黏土岩U*值均<1，表明该区黏土岩沉积时的环境为氧化环境。



底图据文献[38]。

图8 孟寨-稀饭寨硅质岩、黏土岩Ni-Co-Zn三角图解

Fig. 8. The triangle diagram of Ni-Co-Zn for siliceous rocks and clay rocks in the Mengzhai-Xifanzhai area

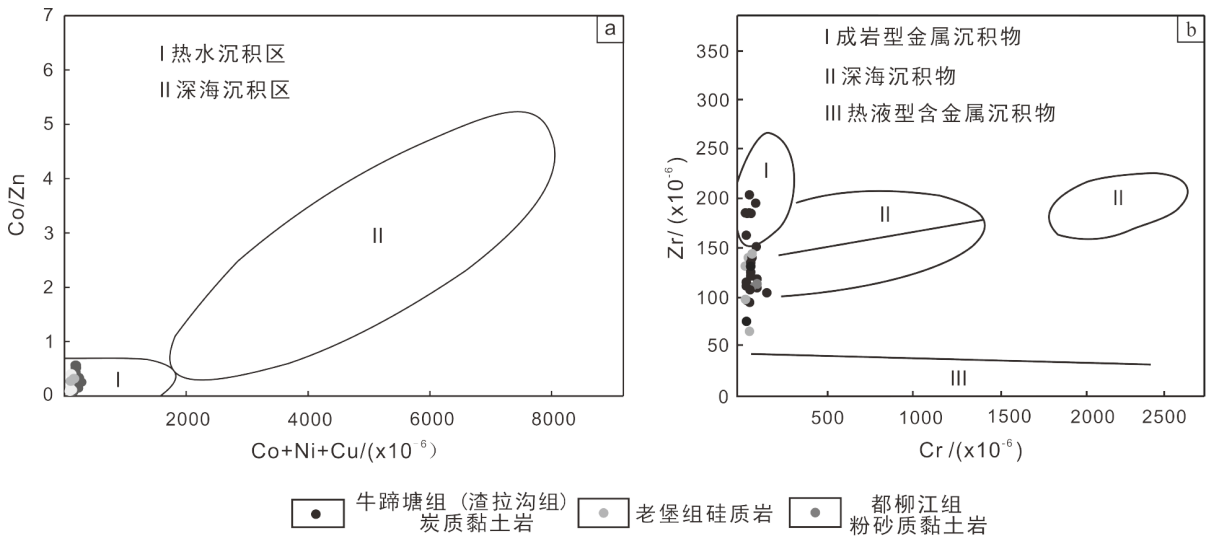
在Ni-Co-Zn三角图上投点（图9a），研究区内黏土岩、硅质岩样品投影点大部分均位于热水沉积区或附近，表明区内各类岩石沉积时均伴有热水来源的混入。此外，在Co/Zn-(Co+Ni+Cu)相关图解上，区内所有测试样品均落入了热水沉积区的范围，再次表明了热水作用的存在。

由Cr-Zr相关图可见（图9b），研究区内测定样品值大部分集中分布于深海沉积物边缘，部分落入成岩型含金属沉积物内，表明区内岩石沉积时可能为靠近深海的区域。

3.4 稀土元素地球化学及环境指示

由于稀土元素（REE）在成岩过程中的稳定性，沉积岩中的REE特征，尤其是REE配分模式、Ce和Eu异常等，可用于解译古环境[3,31,41]。

研究结果表明，区内各类岩体稀土元素配分模式整体一致（图10），表明各类岩石具有类似成因。研究区样品稀土元素统计分析见表3，孟寨地区的LREE含量为108.72×10^{-6}～215.89×10^{-6}，HREE含量为30.80×10^{-6}～64.16×10^{-6}，LREE/HREE值介于2.87×10^{-6}～4.41×10^{-6}之间，HREE与LREE最高值均出现在都柳江组粉砂质黏土岩中，Y/Ho值为25.31～28.97，Ce/Ce*值为0.71-0.87，Eu/Eu*值为0.85～1.24，显示为Eu的弱正异常；三都地区LREE含量为85.12×10^{-6}～213.87×10^{-6}，HREE含量为32.72×10^{-6}～72.08×10^{-6}，LREE/HREE值介于1.40～4.13之间，Y/Ho值为25.73～34.87，Ce/Ce*值为0.79～0.87，Eu/Eu*值为0.91～1.14，显示为Eu的弱正异常；拉郎地区LREE含量为106.71×10^{-6}～122.80×10^{-6}，HREE含量为34.53×10^{-6}～48.55×10^{-6}，LREE/HREE值为2.53～3.09，Y/Ho值介于28.64～32.93之间，Ce/Ce*值为0.78～0.87。Eu/Eu*值为1.03～1.05，显示为Eu的弱正异常；排和地区LREE含量为70.89×10^{-6}～179.88×10^{-6}，HREE含量为29.47×10^{-6}～47.75×10^{-6}，LREE/HREE值介于2.41～4.49之间，其中LREE与HREE的较低值均出现于老堡组硅质岩中，Y/Ho值为25.22～32.78，



底图据文献[40]。

图9　孟寨-稀饭寨硅质岩、黏土岩Co/Zn-(Co+Ni+Cu)相关图（a）和孟寨-稀饭寨沉积岩系Cr-Zr相关图（b）

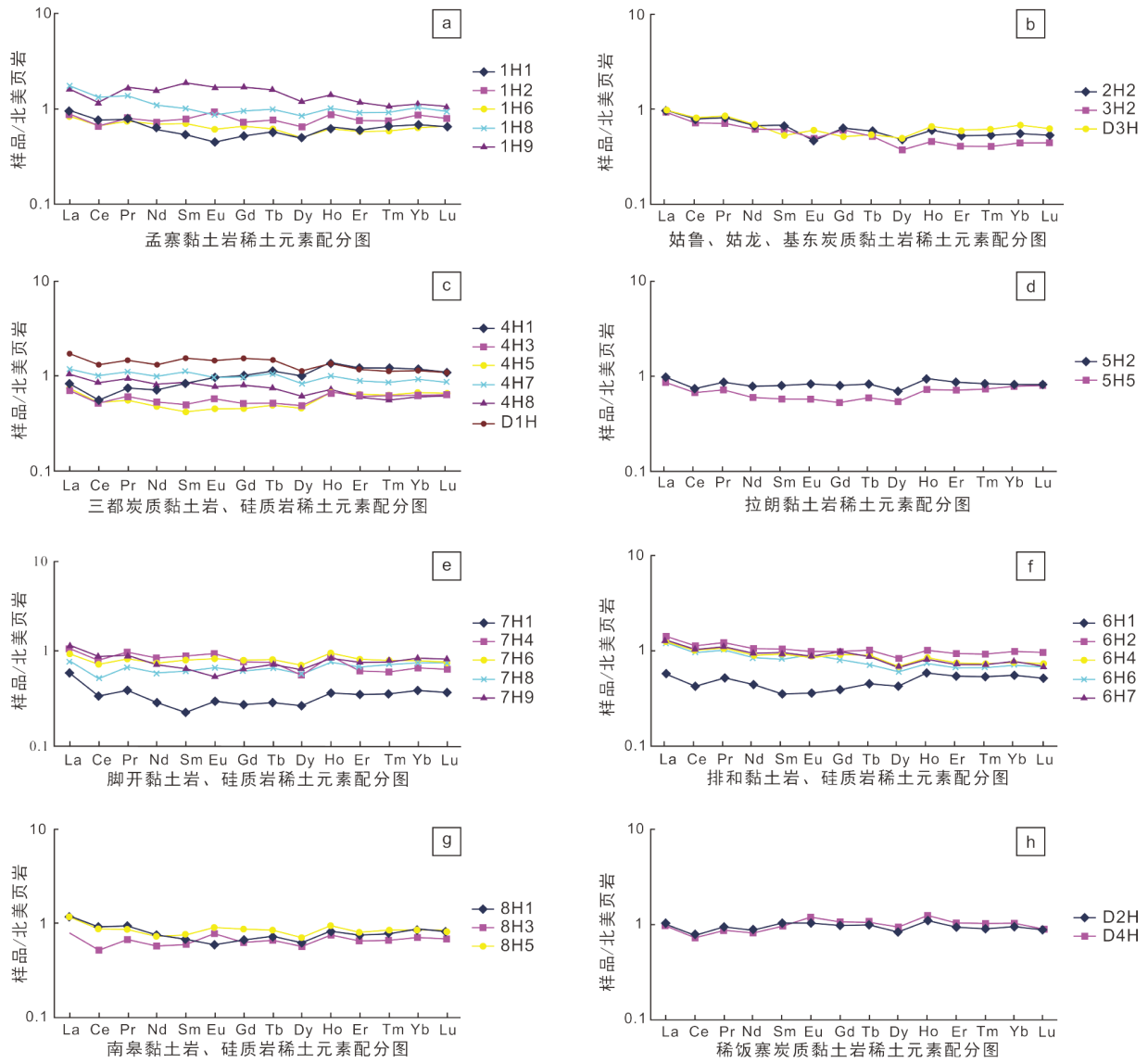
Fig. 9. Diagrams for the correlation of Co/Zn- (Co+Ni+Cu) of silicaceous rocks and clay stones (a) and the correlation of Cr-Zr of sedimentary rocks (b) in the Mengzhai-Xifanzhai area

Ce/Ce*值为0.78～0.87，Eu/Eu*值为0.92～1.11，显示为Eu的弱正异常；脚开地区的LREE含量为57.37×10^{-6}～135.67×10^{-6}，HREE含量为16.12×10^{-6}～44.71×10^{-6}，LREE/HREE值介于2.47～4.06之间，LREE与HREE的较低值均出现于老堡组含炭质硅质岩中，Y/Ho值为21.39×10^{-6}～29.76×10^{-6}，Ce/Ce*值为0.69～0.85，Eu/Eu*值为0.84～1.18，显示为Eu的弱正异常；南皋地区LREE含量为91.52×10^{-6}～140.77×10^{-6}，HREE含量为36.02×10^{-6}～45.46×10^{-6}，LREE/HREE值介于2.54～3.81之间，Y/Ho值为26.59～29.77，Ce/Ce*值为0.70～0.86，Eu/Eu*值为0.89～1.27，显示为Eu的弱正异常。总体上看，整个研究区内样品稀土元素的轻稀土含量均较重稀土含量高，配分曲线呈左倾，Eu则表现为弱的正Eu异常。

Y/Ho值可以评估陆源碎屑的影响情况。通常，沉积物总的Y/Ho值接近太古界平均澳大利亚页岩（PAAS值），则认为受到了陆源碎屑的影响；Y/Ho值显著偏离PAAS值时则认为主要源于海水特征[43]。本地区岩石样品测定的Y/Ho值介于21.39～34.87之间（表3），均值为28.54，与球粒陨石或平均页岩值（约为27）相近，说明研究区内岩石在成岩的过程中均受到了陆源碎屑物质输入的影响（图11）。

Ce异常一定程度上可以示踪氧化还原状态，但其受控于多种因素、复杂而多解。在现代氧化海水，Ce相对于其它REE，易被氧化为不溶的Ce^{4+}形态[44,45]。在锰的氧化物和氢氧化物的调节作用（催化优先氧化、吸附或捕获），Ce^{4+}（易于清除出水柱，在现代海洋的铁锰结壳Ce为正异常值。而海水具有显著的负Ce异常（0.06～0.16）。海洋自生沉淀矿物（碳酸盐、磷酸盐、燧石）可以捕获海水REE及相应的Ce异常信号。因此，Ce异常作为海洋氧化还原环境的指标，被广泛用于地质历史时期各种化学沉积岩（硅质岩、碳酸盐岩、磷块岩等）[46,47]。

研究区内的样品测定值均落入了Ce负异常的范围内（图12），由于在氧化条件下，Ce^{4+}在沉积物中能够保持稳定，但当环境由氧化变为还原时，Ce^{4+}则更倾向于迁出而造成沉积物中Ce的亏损，因此当Ce显示为负异常时，指示沉积环境属还原环境；当Ce显示为正异常时，指示沉积环境属氧化环境[48]。据此，研究区内各类岩石沉积时的环境更趋向于还原（缺氧）环境。此外，Ce/Ce*也可用于判别成矿过程中陆源的影响程度。这是由于大洋中脊-大洋盆地-大陆边缘，Ce/Ce*值在不断增高[32,45]。因此，Ce/Ce*越大，表明受到陆源的影响就越大。研究区内各类岩石的Ce/Ce*值介于0.69～0.89之间



北美页岩标准化数据来源文献[42]。

图10 孟寨-稀饭寨各地区稀土元素北美页岩标准化配分图

Fig. 10. The NASC-normalized REE distribution patterns of samples in the Mengzhai-Xifanzhai area

（表3），略大于大洋盆地Ce/Ce*值（均值为0.6），表明研究区内各类岩石沉积时所处的环境可能为靠近洋盆的区域。

海洋沉积物中Eu异常通常是由于火山碎屑物质或者海底热液输入所造成的[50,51]。研究区内测试样品计算得到Eu/Eu*值普遍显示其具有弱的Eu正异常特征，因此，可认为研究区内各类沉积岩沉积时均受到了热液作用的影响。

不同成因或来源的岩石，Eu/Sm值存在一定差异[52]。本文将收集到的地球化学数据整合[53-55]，做出了Sm/Nd-Eu/Sm关系图（图13）。从该Sm/Nd-Eu/Sm关系图中，本次研究可以看出，研究区内各分区Sm/Nd-Eu/Sm值大部分都落在泥岩或碎屑沉积岩的区域，还有一部分落入东秦岭二郎组热水沉积硅质岩中。这个结果可能说明了研究区内岩石沉积时的物质来源可能以陆源为主。

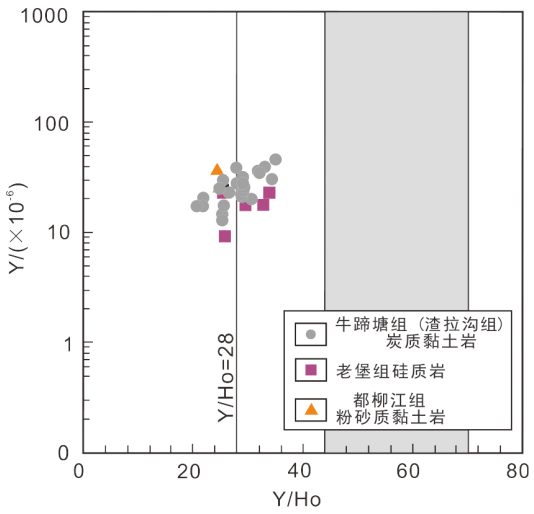
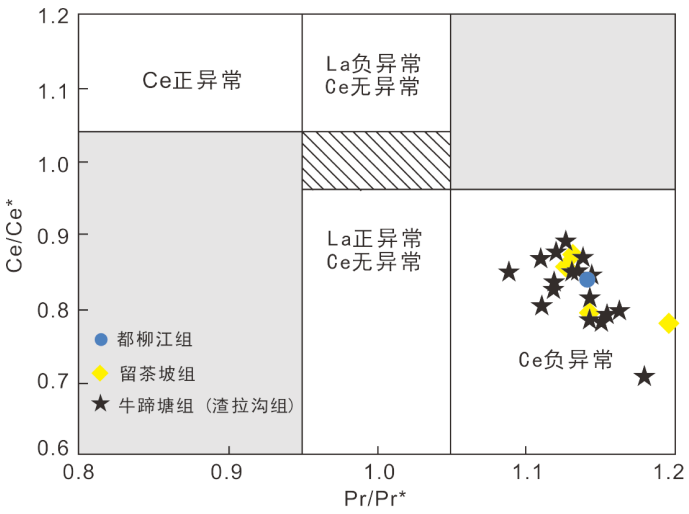


图11　Y/Ho-Y关系图解

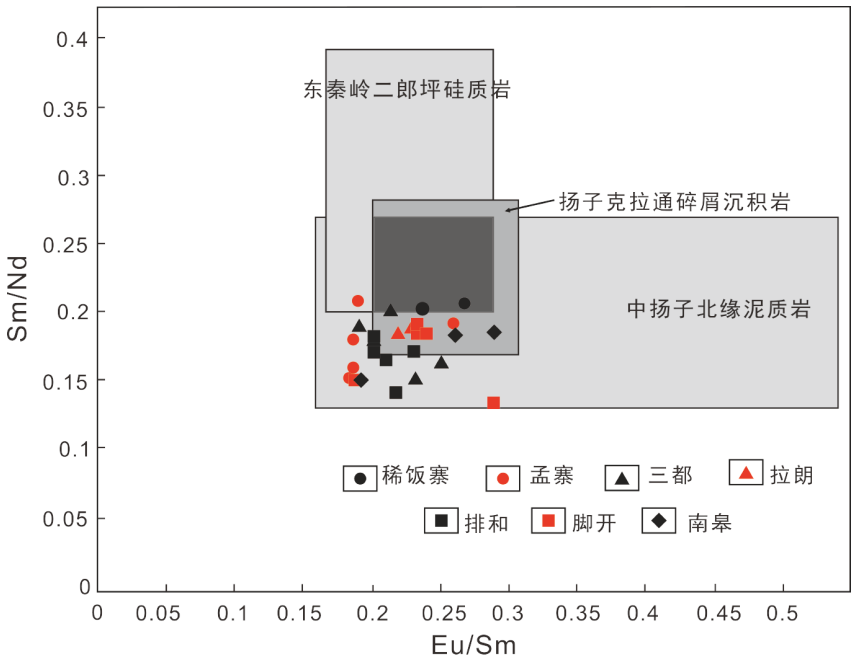
Fig. 11. The relationship diagram of Y/Ho-Y



底图据文献[43,49]。

图12　研究区内各类沉积岩Ce负异常的判别图解

Fig. 12. The discrimination diagram of negative Ce anomalies of various sedimentary rocks in the study area



底图据文献[52]。

图13　研究区各类岩石Eu/Sm-Sm/Nd图解

Fig. 13. Diagram of Eu/Sm-Sm/Nd for various rocks in the study area

3.5 V多金属富集机制

研究区及周边在寒武纪期间沉积环境为海相沉积，经历了两个阶段，分别为寒武纪都匀阶早期之前阶段和寒武纪都匀阶晚期-牛车河阶晚期阶段。

主量元素、微量元素、稀土元素数据的分析结果表明，研究区在老堡期-牛蹄塘期-都柳江期的沉积阶段内，普遍处于缺氧或贫氧的状态，岩石沉积时所处的环境可能位于大洋盆地附近的次级凹

陷盆地内，各类沉积岩在成岩过程中的物源有陆源，同时也伴有热水来源的混入。在此沉积背景下，V、Mo、U等异常富集。

1）Ba元素对海洋表层生产力的指示：微量元素研究表明，Ba元素十分的富集（富集系数>10）。沉积物中的Ba元素多以硫酸钡的形式存在于沉积物和水体中[56]。微还原环境是有机质分解过程中所造成的，因此，硫酸钡晶体沉淀的数量越多，表明有机质的输入量就越大。因此，富有机质的沉积物中Ba的升高与生物生产力的提高相关[57]。微量元素Ba常用来估算海洋初级生产力的变化[58,59]。计算生源Ba的公式常采用$Ba_{bio}=Ba_{total}-Al_{Sed}\times(Ba/Al)_{alusilicate}$。这里的$Ba_{bio}$为生源Ba，$Ba_{total}$为沉积物中的总钡，$Al_{Sed}$为沉积物中的总Al，$(Ba/Al)_{alusilicate}$为陆源Ba/Al值，常取为0.0075。通过这种方法计算得到研究区内各类沉积岩的生源Ba值除个别值外，仍较高，介于41.03×10^{-6}～11 288.25×10^{-6}之间，均值为3438.5×10^{-6}，相对于地壳丰度值（425×10^{-6}），呈显著富集，反映了当时成岩的环境中有机质的含量可能也十分高。

2）海洋表层生产力对V、Mo富集的影响：生物在其生命活动过程中，可以不断地从介质中选择性地吸收、吸附V元素，存储于生物体内。由于生理需要，生物从各种浓度的稀溶液中聚集V元素，如V元素在藻类和细菌组成的海洋生物群中富集系数达到1000倍[60]。海水中的细菌不仅是富有生命力的个体，还是具有胶体特征的微粒，以吸收、化学吸附、物理吸附三种形式对海水中的V进行聚集，这样V元素进入到生物体中[7,17]。另外，藻类生物的代谢活动，可以使沉积环境的物理化学条件（Eh值、pH值）发生变化，从而影响古海水中成矿物质的稳定型，使其沉淀富集。生物死亡后，V元素随遗体沉积于海底，形成V的初步富集。生物遗体在下沉过程中部分发生分解，能够生成出大量的氨基酸和卟啉等有机质。这些有机质与海水中的V元素可以形成有机络合物和V-卟啉等有机质，迁移和富集[61]。在成岩作用中，由于温度、压力、酸碱度的变化，这些有机络合物和化合物变产生离解，释放出V元素，V元素以硫化物的形式沉淀下来，从而造成V元素的进一步的富集。另外，低等生物在分解过程中，消耗大量的氧气，放出硫化氢气体。同时海水中的还原型细菌还原海水中的硫酸也生成硫化氢气体，在碱性条件下，促使V^{5+}转变为V^{3+}而进入到沉积岩中。

对于Mo元素，一般认为其可通过与干酪根或硫化氢结合而沉淀下来。在许多黑色页岩和缺氧的海洋盆地中，Mo与有机质常呈正相关关系[62,63]。而沉积物中的Mo在一定程度上也能作为海洋初级生产力的指标。

3）V、Mo的富集模式：陆源区风化剥蚀、搬运为表层海水中的生物活动带来了丰富的营养物质，也带来了V、Mo、Ba等元素，它们在表层海水生物的作用下，被吸附、吸收。随着生物有机体进入海水相对较深的区域，热水作用也为沉积区内带来了大量的成矿物质。这些区域处于缺氧（还原）-贫氧的状态，V、Mo、Ba等元素以及有机质在这样的环境中，不断地沉积富集于岩石中。而后在洋流循环的作用下，有机质分解后，磷等元素被释放到水体中，大多数P等元素被保存到沉积物中，少量返回到上层水体中，促进生产力水平提高，从而使有机质的含量增加，有机质的增加再次使V、Mo、Ba等元素发生富集，这样往复循环，最终造成岩石中V、Mo、Ba等元素的异常富集现象的发生（图14）。

4 结论

1）V、Ni、Mo三元素的相关性表现较好且V元素的含量相对较高，V、Ni、Mo三元素在研究区内从北往南其富集程度呈降低趋势，在纵向上表现为早寒武世黑色岩系中下部层位的Ni、Mo、V三元素富集程度最高，且由下往上呈降低趋势。

2）研究区内各类测试样品Al/(Al+Fe+Mn)值介于0.64～0.92，均大于标准值，Y/Ho值介于

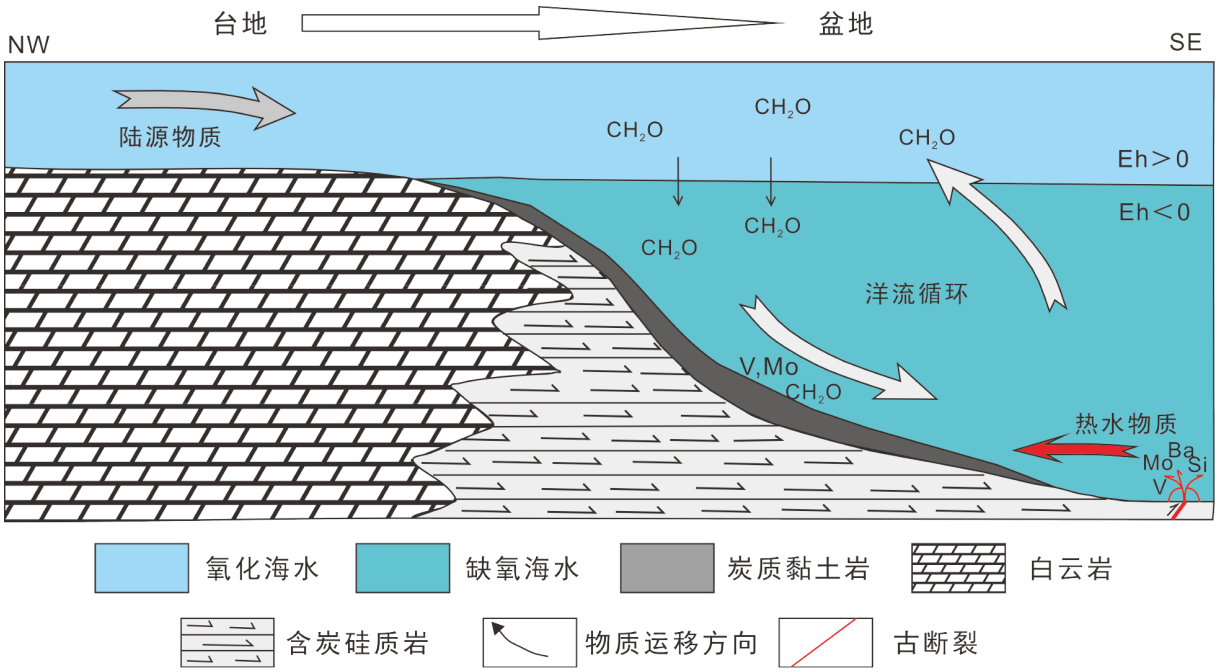


图14　V元素富集模式图

Fig. 14. The enrichment pattern diagram of the V element

21.39～34.87之间，平均值为28.54，与球粒陨石或平均页岩值（约为27）相近，而且研究区内各分区Sm/Nd-Eu/Sm值大部分都落在泥岩或碎屑沉积岩的区域，该区沉积时的物源可能是以陆源为主。

3）通过SiO_2/Al_2O_3、Eu/Eu*、$w(SiO_2)$-$w(K_2O+Na_2O)$判别以及不同沉积物中Fe、Mn和微量元素Ni、Cu、Co的含量的判别，判定研究区内存在热水沉积作用。

4）研究区内普遍出现富集的元素有V、Ni、Ga、Mo、Ba、Pb、Th、U，其中，Mo、Ba、U较为富集，其富集系数均值均>10，而Co、Sr则出现亏损，Ce为负异常，表明研究区内各类沉积岩在沉积时的环境更偏向于一个缺氧环境。同时，利用Th/U、Ni/Co和V/Cr值计算，得出研究区内相应岩石的沉积环境趋向于缺氧（还原）环境-弱氧化环境。

5）陆源区风化剥蚀、搬运为表层海水中的生物活动带来了丰富的营养物质，也带来了V、Mo、Ba等元素，它们在表层海水生物的作用下，被吸附、吸收，而后随着生物有机体进入海水相对较深的区域，热水作用也为沉积区内带来了大量的成矿物质，这些区域处于缺氧（还原）-贫氧的状态，V、Mo、Ba等元素以及有机质在这样的环境中，不断地沉积富集于岩石中。

参考文献：

[1] Goldberg T, Strauss H, Guo Q J, et al. Reconstructing marine redox conditions for the Early Cambrian Yangtze Platform: Evidence from biogenic sulphur and organic carbon isotopes[J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 2007, 254(1/2): 175–193.

[2] Feng L J, Li C, Huang J, et al. A sulfate control on marine mid-depth euxinia on the early Cambrian (ca. 529–521Ma) Yangtze platform, South China[J]. Precambrian Research, 2014, 246: 123–133.

[3] Wang J G, Chen D Z, Yan D T, et al. Evolution from an anoxic to oxic deep ocean during the Ediacaran–Cambrian transition and implications for bioradiation[J]. Chemical Geology, 2012, 306: 129–138.

[4] Li C, Shi W, Cheng M, et al. The redox structure of Ediacaran and early Cambrian Oceans and its controls[J]. Science Bulletin, 2020, 65(24): 2141–2149.

[5] Li C, Zhang Z H, Jin C S, et al. Spatiotemporal evolution and causes of marine euxinia in the early Cambrian Nanhua Basin (South China)[J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 2020, 546: 109676.

[6] Jiang S Y, Yang J H, Ling H F, et al. Extreme enrichment of polymetallic Ni–Mo–PGE–Au in Lower Cambrian black shales of South China: An Os

isotope and PGE geochemical investigation[J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 2007, 254(1/2): 217–228.
[7] 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, 2(3): 143–164.
[8] Mao J. Re-Os dating of polymetallic Ni-Mo-PGE-Au mineralization in lower Cambrian black shales of South China and its geologic significance[J]. Economic Geology, 2002, 97(5): 1051–1061.
[9] Jiang S Y, Pi D H, Heubeck C, et al. Early Cambrian Ocean anoxia in South China[J]. Nature, 2009, 459(7248): E5-E6;discussionE6.
[10] Han T, Zhu X Q, Li K, et al. Metal sources for the polymetallic Ni–Mo–PGE mineralization in the black shales of the Lower Cambrian Niutitang Formation, South China[J]. Ore Geology Reviews, 2015, 67: 158–169.
[11] Han T, Fan H F, Wen H J. Dwindling vanadium in seawater during the early Cambrian, South China[J]. Chemical Geology, 2018, 492: 20–29.
[12] Shi C H, Cao J, Han S C, et al. A review of polymetallic mineralization in lower Cambrian black shales in South China: Combined effects of seawater, hydrothermal fluids, and biological activity[J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 2021, 561: 110073.
[13] Fu Y, Yang Z, Li C, et al. Enrichment of platinum group elements in lower Cambrian polymetallic black shale, SE Yangtze Block, China[J]. Frontiers in Earth Science, 2021, 9: 651948.
[14] 叶连俊, 范璞, 马宝林, 等. 中、新生代陆相沉积盆地生物地球化学循环、古环境与成矿[J]. 地球科学进展, 1995, 10(5): 427–431.
[15] Han T, Fan H F, Zhu X Q, et al. Submarine hydrothermal contribution for the extreme element accumulation during the early Cambrian, South China[J]. Ore Geology Reviews, 2017, 86: 297–308.
[16] Han T, Fan H F, Wen H J, et al. Petrography and sulfur isotopic compositions of SEDEX ores in the early Cambrian Nanhua Basin, South China[J]. Precambrian Research, 2020, 345: 105757.
[17] Xu L G, Mao J W. Trace element and C-S-Fe geochemistry of Early Cambrian black shales and associated polymetallic Ni-Mo sulfide and vanadium mineralization, South China: Implications for paleoceanic redox variation[J]. Ore Geology Reviews, 2021, 135: 104210.
[18] 付勇, 周文喜, 王华建, 等. 黔北下寒武统黑色岩系的沉积环境与地球化学响应[J]. 地质学报, 2021, 95(2): 536–548.
[19] 吴朝东, 陈其英, 雷家锦. 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, 1999, 15(3): 453–461.
[20] 杨瑞东, 魏怀瑞, 鲍淼, 等. 贵州天柱上公塘—大河边寒武纪重晶石矿床海底热水喷流沉积结构、构造特征[J]. 地质论评, 2007, 53(5): 675–680 +725–726.
[21] Liu Z B, Gao B, Feng D J, et al. Mineral composition of the Lower Cambrian black shale in the Upper Yangtze Region and its significance in oil and gas exploration[J]. Natural Gas Industry B, 2017, 4(5): 340–345.
[22] Yang W, He S, Zhai G, et al. Shale-gas accumulation and pore structure characteristics in the lower Cambrian Niutitang shales, Cen-Gong Block, South China[J]. Australian Journal of Earth Sciences, 2019, 66(2): 289–303.
[23] 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.
[24] Xu L G, Lehmann B, Mao J W. Seawater contribution to polymetallic Ni–Mo–PGE–Au mineralization in Early Cambrian black shales of South China: Evidence from Mo isotope, PGE, trace element, and REE geochemistry[J]. Ore Geology Reviews, 2013, 52: 66–84.
[25] Pi D H, Liu C Q, Shields-Zhou G A, et al. Trace and rare earth element geochemistry of black shale and kerogen in the early Cambrian Niutitang Formation in Guizhou Province, South China: Constraints for redox environments and origin of metal enrichments[J]. Precambrian Research, 2013, 225: 218–229.
[26] Wen H J, Fan H F, Zhang Y X, et al. Reconstruction of early Cambrian Ocean chemistry from Mo isotopes[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2015, 164: 1–16.
[27] Jin C S, Li C, Algeo T J, et al. Evidence for marine redox control on spatial colonization of early animals during Cambrian Age 3 (*c*. 521–514 Ma) in South China[J]. Geological Magazine, 2017, 154(6): 1360–1370.
[28] Chang H J, Chu X L, Feng L J, et al. Marine redox stratification on the earliest Cambrian (ca. 542–529 Ma) Yangtze Platform[J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 2018, 504: 75–85.
[29] Jewell P W, Stallard R F. Geochemistry and paleoceanographic setting of central Nevada bedded barites[J]. Journal of Geology, 1991, 99(2): 151–170.
[30] Ridge G H G D L. Provenance and depositional setting of Paleozoic chert and argillite, sierra Nevada, California[J]. SEPM Journal of Sedimentary Research, 1996, 66(1): 107-118.
[31] Murray R W, Buchholtz ten Brink M R, Jones D L, et al. Rare earth elements as indicators of different marine depositional environments in chert and shale[J]. Geology, 1990, 18(3): 268.
[32] Crerar D A, Namson J, Chyi M S, et al. Manganiferous cherts of the Franciscan assemblage; I, General geology, ancient and modern analogues, and implications for hydrothermal convection at oceanic spreading centers[J]. Economic Geology, 1982, 77(3): 519–540.
[33] Tribovillard N, Algeo T J, Lyons T, et al. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update[J]. Chemical Geology, 2006, 232(1/2): 12–32.
[34] Twitchett R J, Wignall P B. Trace fossils and the aftermath of the Permo-Triassic mass extinction: Evidence from northern Italy[J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 1996, 124(1/2): 137–151.
[35] Chen Z Q, Benton M J. The timing and pattern of biotic recovery following the end-Permian mass extinction[J]. Nature Geoscience, 2012, 5: 375–383.
[36] Bajwah Z U, Seccombe P K, Offler R. Trace element distribution, Co: Ni ratios and genesis of the big cadia iron-copper deposit, new South Wales, Australia[J]. Mineralium Deposita, 1987, 22(4): 292–300.

[37] 巩鑫, 魏小勇, 赵元艺, 等. 上黑龙江盆地虎拉林金矿床黄铁矿LA-ICP-MS原位测试及其对矿床成因的制约[J]. 大地构造与成矿学, 2021, 45(4): 745–760.
[38] Zhao Z H, Bao Z W, Zhang B Y. Geochemistry of the Mesozoic basaltic rocks in southern Hunan Province[J]. Science in China Series D: Earth Sciences, 1998, 41(1): 102–112.
[39] Jones B, Manning D A C. Comparison of geochemical indices used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstones[J]. Chemical Geology, 1994, 111(1/2/3/4): 111–129.
[40] Toth J R. Deposition of submarine crusts rich in manganese and iron[J]. Geological Society of America Bulletin, 1980, 91(1): 44.
[41] Chen D Z, Qing H R, Yan X, et al. Hydrothermal venting and basin evolution (Devonian, South China): Constraints from rare earth element geochemistry of chert[J]. Sedimentary Geology, 2006, 183(3/4): 203–216.
[42] L. PETER GROMET, ROBERT F. DYMEK* et al, The “North American shale composite”: Its compilation, major and trace element characteristics. Geochimica et Cosmochimica Acu, 1984, Vol.48.pp.2469–2482
[43] Bau M, Koschinsky A, Dulski P, et al. Comparison of the partitioning behaviours of yttrium, rare earth elements, and titanium between hydrogenetic marine ferromanganese crusts and seawater[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1996, 60(10): 1709–1725.
[44] Ling H F, Chen X, Li D, et al. Cerium anomaly variations in Ediacaran–earliest Cambrian carbonates from the Yangtze Gorges Area, South China: Implications for oxygenation of coeval shallow seawater[J]. Precambrian Research, 2013, 225: 110–127.
[45] Hodgskiss M S W, Lalonde S V, Crockford P W, et al. A carbonate molybdenum isotope and cerium anomaly record across the end-GOE: Local records of global oxygenation[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2021, 313: 313–339.
[46] Kamber B S, Webb G E. The geochemistry of late Archaean microbial carbonate: Implications for ocean chemistry and continental erosion history[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2001, 65(15): 2509–2525.
[47] 陈知, 陈波. 三峡地区埃迪卡拉纪的浅海氧化还原环境变化: 来自碳酸盐岩Ce异常的证据[J]. 地层学杂志, 2022, 46(2): 109–117.
[48] Wilde P, Lyons T W, Quinby-Hunt M S. Organic carbon proxies in black shales: Molybdenum[J]. Chemical Geology, 2004, 206(3/4): 167–176.
[49] Meng J, Li H M, Li L X, et al. Petrological and geochemical constraints on the protoliths of serpentine-magnetite ores in the zhaoanzhuang iron deposit, southern North China Craton[J]. Acta Geologica Sinica - English Edition, 2018, 92(2): 627–665.
[50] 王卓卓, 陈代钊, 汪建国. 广西南宁地区泥盆纪硅质岩稀土元素地球化学特征及沉积背景[J]. 地质科学, 2007, 42(3): 558–569.
[51] 李军, 孙治雷, 黄威, 等. 现代海底热液过程及成矿[J]. 地球科学, 2014, 39(3): 312–324.
[52] Allègre C J, Minster J F. Quantitative models of trace element behavior in magmatic processes[J]. Earth and Planetary Science Letters, 1978, 38(1): 1–25.
[53] 周炼, 陈孝红, 李志宏, 等. 三峡地区寒武纪—三叠纪古海水Sm/Nd变化特征: 来自牙形石的证据[J]. 地球科学, 2006, 31(1): 136–142.
[54] 冯胜斌, 周洪瑞, 燕长海, 等. 东秦岭二郎坪群硅质岩热水沉积地球化学特征及其地质意义[J]. 沉积学报, 2007, 25(4): 564–573.
[55] 姚纪明, 于炳松, 陈建强, 等. 中扬子北缘上侏罗统-白垩系沉积岩地球化学特征与构造背景分析[J]. 地球化学, 2009, 38(3): 231–241.
[56] 董志国, 张帮禄, 石方平, 等. 新疆西天山莫托萨拉热水沉积型铁锰矿床矿物学与地球化学特征[J]. 岩石学报, 2021, 37(4): 1099–1121.
[57] Collier B, Dymond J, Conard R, et al. Analysis of particulate matter collected by sediment traps and from sediment cores[M]//Marine Particles: Analysis and Characterization. Washington, D. C.: American Geophysical Union, 2013: 235–242.
[58] 邹亮, 韦刚健, 李军. 海洋沉积物中生物成因Ba的海洋生产力研究[J]. 第四纪研究, 2011, 31(2): 307–315.
[59] 向雷, 蔡春芳, 贺训云, 等. 华南李家沱剖面寒武纪纽芬兰世海水氧化还原性质演化及其驱动因素[J]. 地球科学, 2015, 40(7): 1197–1214.
[60] Alexandra K, Johnathan C, Brian K. Molybdenum isotope constraints on the origin of vanadium hyper-enrichments in Ediacaran–Phanerozoic marine mudrocks[J]. Minerals, 2020, 10(12): 1075.
[61] 陈淑珍. 大庸大坪钒矿床的地质特征及成因探讨[J]. 湘潭矿业学院学报, 1989, 4(2): 129–134.
[62] Werne J P, Sageman B B, Lyons T W, et al. An integrated assessment of a “type euxinic” deposit: Evidence for multiple controls on black shale deposition in the Middle Devonian Oatka Creek Formation[J]. American Journal of Science, 2002, 302(2): 110–143.
[63] Cheng M, Li C, Zhou L, et al. Marine Mo biogeochemistry in the context of dynamically euxinic mid-depth waters: A case study of the lower Cambrian Niutitang shales, South China[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2016, 183: 79–93.