

# 秦岭大巴山地区紫阳毒重石矿床成因：矿石组构、氧化还原敏感元素和碳-氧同位素证据\*

罗莉<sup>1</sup> 皮道会<sup>1,2\*\*</sup> 杨竞红<sup>1</sup> 吴赫嫔<sup>1</sup>

LUO Li<sup>1</sup>, PI DaoHui<sup>1,2\*\*</sup>, YANG JingHong<sup>1</sup> and WU HePin<sup>1</sup>

1. 南京大学内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室,地球科学与工程学院,南京 210093

2. 中国地质大学资源学院,武汉 430074

1. State Key Laboratory for Mineral Deposits Research, School of Earth Sciences and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, China

2. Faculty of Earth Resources, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

2012-05-01 收稿, 2012-10-08 改回.

Luo L, Pi DH, Yang JH and Wu HP. 2012. Ore-genesis of the witherite deposit in Ziyang, Shaanxi Province: Evidence from ore texture, redox-sensitive trace elements and C-O isotopes. *Acta Petrologica Sinica*, 28(12):4021–4030

**Abstract** Qinling-Daba Mountains region is extremely rich in mineral resources of barium, characterized by widespread occurrence of the world's unique stratiform witherite deposit. In this study, we found the rose petal-like structure of witherite ores in the witherite deposit at Ziyang, Shaanxi Province. Microscope observation and electron microprobe analysis showed that the rose petal-like structure is composed by slab and column barites. This structure may have formed from pore fluids during early diagenesis. Redox-sensitive trace element analysis indicates high concentrations of V, Ni, Cr, Mo and U in the witherite ores, with low Th/U ratios ( $<0.04$ ), and high  $V/(V+Cr)$  ( $>0.8$ ) and  $V/(V+Ni)$  ratios ( $>0.9$ ), suggesting a reduced sedimentary environment for the witherite deposition. Carbon and oxygen isotope analysis show the witherite ores have  $\delta^{13}C$  values of  $-10.9\text{‰} \sim -16.0\text{‰}$  and  $\delta^{18}O$  values of  $18.1\text{‰} \sim 22.3\text{‰}$ , indicating a  $^{12}C$ -rich biogenic carbon source possibly resulting from degradation, polycondensation and dehydroxylation of bio-organic matter in sediments at the early stage of diagenesis, mixing with a  $^{13}C$ -rich seawater-derived  $HCO_3^-$  or  $CO_3^{2-}$ . In combination all the previous and present data, we suggest that the deposition of the witherite ores were likely related to the Early Cambrian sea-floor hydrothermal fluids.

**Key words** Witherite deposit; Rose petal-like structure; Redox-sensitive trace elements; C-O isotopes; Ziyang deposit; Southern Qinling

**摘要** 秦岭大巴山地区钡矿资源极为丰富,以蕴含世界罕见的层状毒重石矿床为特色。本研究在紫阳毒重石矿床中发现了玫瑰瓣状结构,经显微镜观察和电子探针分析表明,玫瑰瓣体由板柱状重晶石呈放射状排列而成,与前人报道的矿物组成明显不同。紫阳灰黑色毒重石矿石有较高的V、Ni、Cr、U、Mo含量,较低的Th/U比值( $<0.04$ ),较高的 $V/(V+Cr)$ 比值( $>0.8$ )和 $V/(V+Ni)$ 比值( $>0.9$ ),指示寒武纪紫阳毒重石矿床的沉积环境为较还原的环境。紫阳毒重石矿石的C同位素分布在 $-10.9\text{‰} \sim -16.0\text{‰}$ , O同位素分布在 $18.1\text{‰} \sim 22.3\text{‰}$ 之间,表明毒重石中 $CO_3^{2-}$ 是有机质通过氧化作用或脱羧基(生物有机质降解)作用提供的低 $^{13}C$ 的碳与同期海水提供的高 $^{13}C$ 的水溶性 $HCO_3^-$ 或 $CO_3^{2-}$ 的混合来源。综合研究表明,该区毒重石矿床的形成可能与寒武纪早期的海底热液成矿作用有关。

**关键词** 毒重石矿床; 玫瑰瓣状结构; 氧化还原敏感元素; 碳氧同位素; 紫阳矿床; 南秦岭

中图法分类号 P578.61; P595

华南扬子地台周缘广泛分布一套寒武系早期的黑色岩系,其中发育Ni-Mo多金属成矿作用和钡、磷、石煤等非金属

成矿作用(Steiner *et al.*, 2001; Mao *et al.*, 2002; Jiang *et al.*, 2003, 2006, 2007a, b, 2009; Orberger *et al.*, 2007;

\* 本文受科技部973项目(2013CB835000)和国家自然科学基金项目(40803013、41230102)联合资助。

第一作者简介: 罗莉,女,1985年生,硕士生,矿床地球化学专业,E-mail: nju.luoli@gmail.com

\*\* 通讯作者: 皮道会,男,1978年生,副教授,主要从事沉积矿床研究,E-mail: pdaohui@163.com

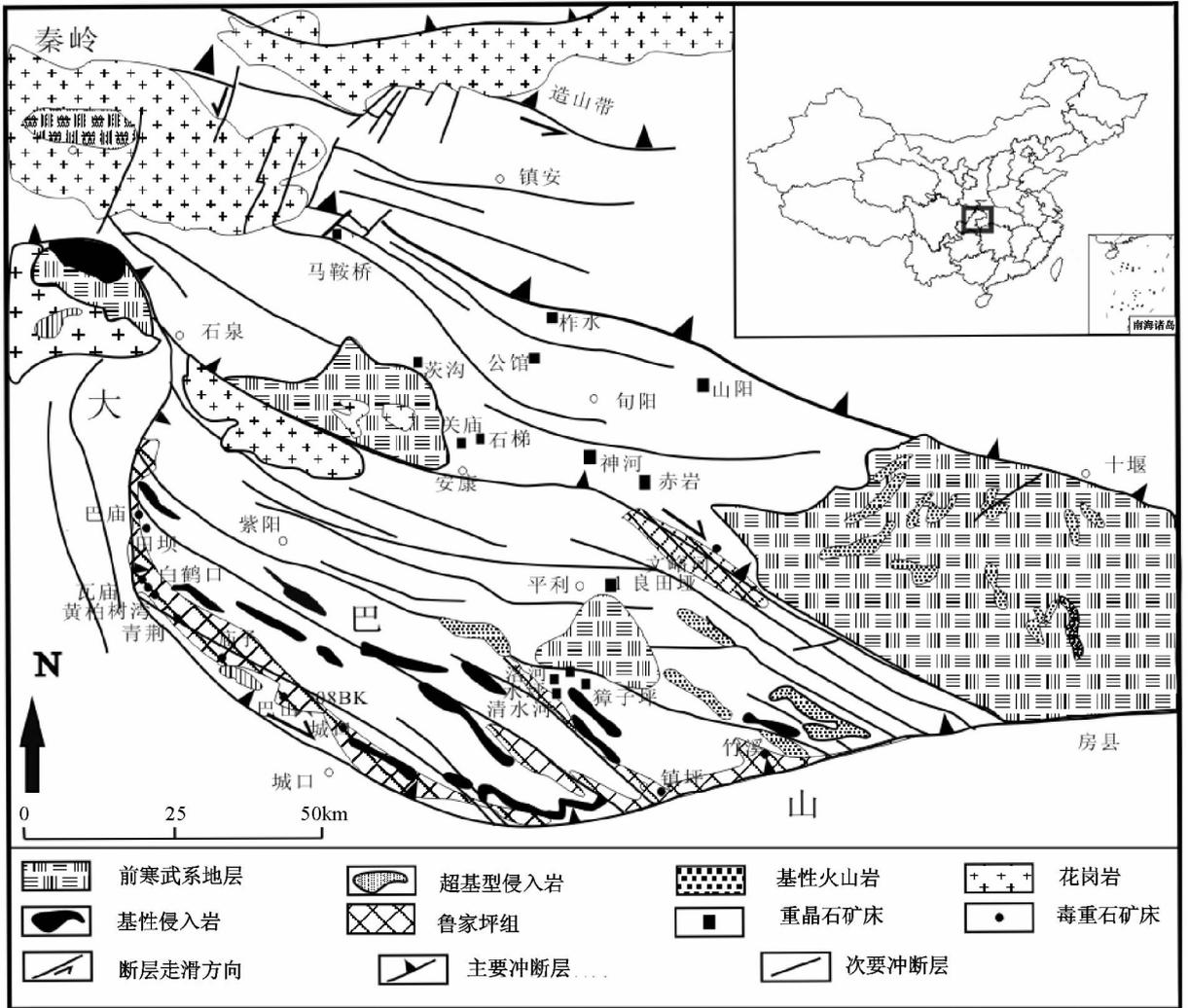


图1 秦岭大巴山地区毒重石成矿带地质图(据吴胜华等,2010 修改)

Fig.1 The geological map of witherite metallogenic belt in Qinling-Daba Mountains (after Wu *et al.*, 2010)

Lehmann *et al.*, 2007; Zhou and Jiang, 2009; 李胜荣和高振敏,1995; 范德廉等, 2004; 杨瑞东等,2005)。在扬子地台东南缘和南缘的湘黔地区钡的成矿以重晶石( $BaSO_4$ )为主,但在扬子地台西北缘的川陕鄂交界的大巴山地区钡的成矿不但有重晶石,而且发育世界罕见的毒重石( $BaCO_3$ ),构成了一条大型毒重石成矿带,发现了近百处不同规模的毒重石和重晶石矿床(点),构成了世界上一个极为罕见的大型钡成矿带(吕志成等, 2003, 2004, 2005; 刘家军等, 2004, 2007, 2010)。

多年来,前人在大巴山地区毒重石成矿带开展了大量的研究工作,取得了许多重要成果。然而,对于毒重石矿床的成因,还存在较大分歧,曾提出了包括生物化学沉积成因(高怀忠, 1998; 吕志成等, 2004)、热水沉积成因(王忠诚等, 1992; 涂怀奎, 1998; 刘家军等, 2004)、热液改造成因(孙兴文和李瑞贞, 1990)、热化学硫酸盐还原成因(刘家军等, 2010)等多种观点。

本文以大巴山地区毒重石矿床的典型代表-紫阳黄柏树湾矿床为对象,对其开展了系统的矿床结构构造、微量元素地球化学和 C-O 同位素地球化学研究,试图为该地区大规模的钡成矿作用机理研究提供新的证据。

## 1 地质背景及矿床地质特征

整个毒重石成矿带沿大巴山弧形断裂北侧出露,西起陕西西乡富水河,向南东经陕西紫阳、四川城口,进入湖北竹溪、竹山一带(图1),全长达300余千米,已发现毒重石或毒重石-重晶石矿床(点)40余处,是现今世界范围内罕见的毒重石成矿带。

大巴山毒重石成矿带,大地构造上位于北大巴山加里东褶皱带西南缘,南以大巴山断裂为界与扬子地台相毗邻。以毒重石为主的钡矿床,在紫阳县毛坝鲁家坪、黄柏树湾及四川城口巴山一带形成密集区。

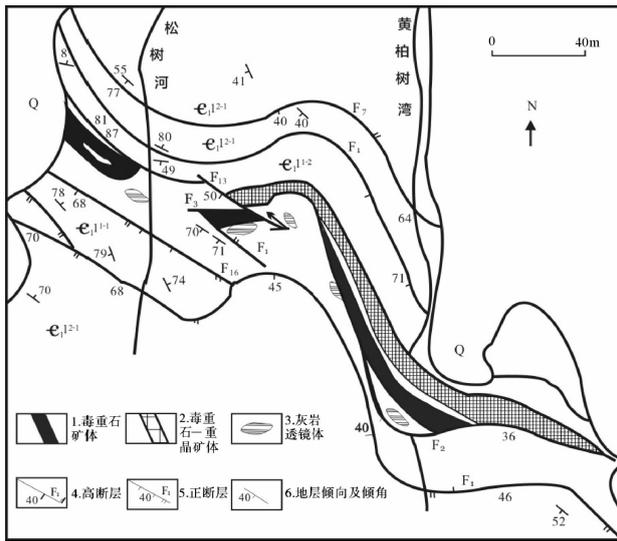


图2 紫阳黄柏树湾毒重石矿床地质图(据吕志成等, 2003)

Fig.2 Geological map of the witherite deposit in Ziyang, Shaanxi province (after Lü *et al.*, 2003)

紫阳黄柏树湾毒重石矿床(图2)赋存于下寒武统鲁家坪组下部的黑色岩系中,由下而上分别为厚层状硅质岩、中薄层状硅质岩夹白云岩、薄层状含碳硅质岩夹碳质板岩、碳质粉砂质板岩及千枚状板岩夹薄层灰岩。硅质岩相由薄层状-中厚层状硅质岩组成,内部缺乏沉积构造,形成于深水环境。碳质页岩相主要由碳质页岩、板岩和泥岩构成,含磷、钒等矿物,内具黄铁矿小晶粒,几乎没有发现底栖生物化石和生物扰动构造,表明其沉积在一种深水缺氧环境。

毒重石矿体呈层状或似层状产于厚层状硅质岩及薄层状硅质岩之间。矿层与顶、底板硅质岩呈整合接触,并与地层发生同步倒转或褶曲。共有三个矿层,即下部的钡解石-重晶石-毒重石矿层、中部的钡解石-重晶石矿层和上部的钡解石矿层所组成,各个矿层之间以纹层状-薄层状硅质岩相隔。

矿石呈深灰色-黑色,矿石类型有四种:毒重石矿石、重晶石矿石、钡解石矿石和交代混合矿石。矿石有用矿物主要为毒重石、钡解石和重晶石,脉石矿物主要为石英、炭质、绢云母、白云母、黄铁矿、闪锌矿、方解石、菱镁矿、胶磷矿、海绿石及绿泥石等。矿石组构较为复杂,以致密块状、球粒状、扁



图3 紫阳毒重石矿床矿石特征

(a)-条带状钡解石-毒重石矿石;(b)-灰黑色块状毒重石矿石;(c)-含扁豆体毒重石矿石;(d)-层纹状矿石,含球粒状毒重石

Fig.3 Photos showing structure and texture of the witherite ores in Ziyang

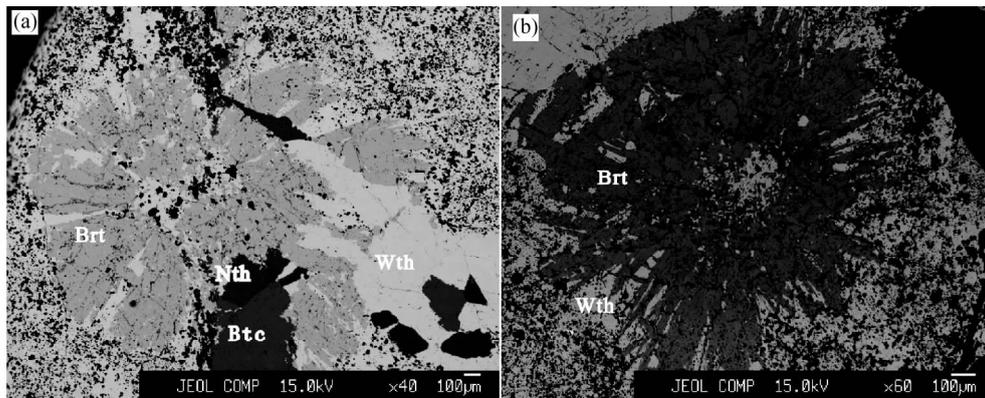


图4 紫阳毒重石矿床矿石玫瑰瓣状结构特征

Brт-重晶石; Wth-毒重石; Bтc-钡解石; Nth-钡白云石

Fig. 4 The characteristics of rose petal-like structure in witherite ores in Ziyang

表1 陕西紫阳毒重石矿石玫瑰瓣状结构的电子探针分析结果 (wt%)

Table 1 The electron microprobe analytical results of rose petal-like structure in the witherite ores in Ziyang deposit, Shaanxi Province (wt%)

| 测点号                            | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     | 8     | 9     | 10    | 11    | 12    | 13    |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 矿物                             | 重晶石   |       |       |       | 毒重石   |       |       | 钡解石   |       | 钡白云石  |       |       |       |
| BaO                            | 65.44 | 65.06 | 65.42 | 65.48 | 77.16 | 75.00 | 74.96 | 57.70 | 58.94 | 55.76 | 55.97 | 55.52 | 53.23 |
| MgO                            | 0.04  | 0.02  | 0.00  | 0.01  | 0.12  | 0.02  | 0.02  | 16.06 | 17.32 | 0.07  | 0.08  | 0.03  | 0.04  |
| CaO                            | 0.46  | 0.09  | 0.16  | 0.01  | 0.10  | 0.00  | 0.05  | 0.33  | 0.15  | 21.13 | 20.97 | 21.57 | 20.30 |
| SO <sub>3</sub>                | 34.72 | 34.37 | 34.67 | 34.24 | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  |
| SrO                            | 0.11  | 0.34  | 0.00  | 0.00  | 0.19  | 0.97  | 2.76  | 0.00  | 0.02  | 0.05  | 0.05  | 0.03  | 0.31  |
| SiO <sub>2</sub>               | 0.04  | 0.05  | 0.07  | 0.01  | 0.04  | 0.03  | 0.04  | 0.03  | 0.01  | 0.05  | 0.05  | 0.01  | 0.01  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.05  | 0.07  | 0.07  | 0.07  | 0.05  | 0.04  | 0.03  | 0.01  | 0.03  | 0.04  | 0.04  | 0.04  | 0.03  |

豆体状、纹层状和条带状构造为主(图3)。

紫阳毒重石矿床中发育的一种奇特的玫瑰瓣状矿石结构。王忠诚等(1992)研究发现,玫瑰瓣状结构是由板柱状钡解石呈放射状排列而成。范德廉等(2004)根据电子图像结果,认为玫瑰瓣状结构(放射球粒状)是由针状钡解石组成呈放射状排列而成。而吕志成等(2004)在显微镜下详细观察后发现,玫瑰瓣状结构由呈放射状分布的毒重石或钡解石组成。本次研究发现,玫瑰瓣状结构是由呈放射状排列的板柱状重晶石组成。具有玫瑰瓣状结构的矿石样品采自紫阳黄柏树湾毒重石矿床下部的钡解石-重晶石-毒重石矿层。

根据碳酸盐矿物在正交光下为高级白干涉色的特性,我们识别出了毒重石( $\text{BaCO}_3$ )和钡解石( $\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$ )。毒重石,在薄片中大面积分布,为主要矿石矿物;在透射光下为无色,它形粒状,解理 $\{010\}$ 中等, $\{110\}$ 和 $\{012\}$ 不完全,二轴晶负光性,光轴面平行 $\{010\}$ , $2V$ 角约为 $16^\circ$ 。钡解石,在薄片零星分布,为次要矿石矿物;在透射光下为无色,略带玫瑰红色,正突起比毒重石明显,为它形粒状,一般为粒度 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ ,二轴晶负光性, $2V$ 角约为 $15^\circ \sim 17^\circ$ ,光轴面垂直于 $\{010\}$ ,以此区别于毒重石。

显微镜下见明显的玫瑰瓣状结构,由板柱状矿物围绕一个核心呈放射状排列而成,直径大小约为 $2\text{mm}$ (图4a, b),零

星分布于矿石中。板柱状矿物在透射光下为无色,二轴晶正光性, $2V$ 角约为 $37^\circ$ ,在正交光下呈波状消光,鉴定为重晶石( $\text{BaSO}_4$ )。

## 2 样品及分析方法

本次研究采集的毒重石矿石样品来自紫阳黄柏树湾毒重石矿床。矿石为深灰色,致密块状构造。在手标本观察的基础上,我们采用显微镜和电子探针(型号:JXA-8800M)对玫瑰瓣状结构的矿石矿物组成进行了分析。元素定量分析时测试条件为:加速电压 $15 \sim 20\text{kV}$ ,电子束直径 $1 \mu\text{m}$ ,激发电流 $20\text{nA}$ ,测试时间 $100\text{s}$ ,ZAF法修正。分析标样采用重晶石和毒重石。所有的测试分析在南京大学内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室完成。分析结果列于表1。

为了只提取毒重石( $\text{BaCO}_3$ )和钡解石( $\text{BaMg}(\text{CO}_3)_2$ )等碳酸盐矿物中的微量元素信息,本次研究用10%冰醋酸(HAc)溶解毒重石矿石样品。具体步骤为:1)称取 $100\text{mg}$ 样品于特氟龙溶样罐,用 $6\text{mL}$ 10%的HAc溶解 $2\text{h}$ ;2)离心、提取上清液于洁净的特氟龙溶样罐里;保留残余未溶解样品,用去离子水清洗后,在 $70^\circ\text{C}$ 的烘箱里烘至少 $72\text{h}$ ,称量残余未溶解样品,然后计算出样品的碳酸盐含量;3)将提取的上

表2 陕西紫阳毒重石矿石氧化还原敏感微量元素含量( $\times 10^{-6}$ )及C-O同位素组成(‰)分析结果Table 2 The analytical results of redox-sensitive trace elements ( $\times 10^{-6}$ ) and C-O isotopic compositions (‰) of the witherite ores in Ziyang deposit, Shaanxi Province

| 样品号                     | Wth-1  | Wth-1 | Wth-2 | Wth-3 | Wth-4 | Wth-5 | Wth-6 | Wth-6 | Wth-7  | Btc-1 | Btc-2 | Btc-3 | H-1   | H-2   | H-3   | H-5   | H-4   |
|-------------------------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 岩性                      | 灰黑色毒重石 |       |       |       |       |       |       |       | 灰白色钡解石 |       |       | 矿化硅质岩 |       |       | 矿化板岩  |       |       |
| 碳酸盐(wt%)                | 61.76  | 61.76 | 66.92 | 62.79 | 97.18 | 74.03 | 85.69 | 85.68 | 83.66  | 87.24 | 99.29 | 100.0 | 16.99 | 27.67 | 36.20 | 14.51 | 39.18 |
| V                       | 99.5   | 104   | 180   | 93.6  | 135   | 50.0  | 12.3  | 11.0  | 21.6   | 1.49  | 16.3  | 1.17  | 904   | 457   | 174   | 346   | 367   |
| Cr                      | 5.54   | 5.29  | 36.9  | 5.98  | 11.0  | 5.08  | 2.68  | 2.72  | 3.78   | 9.50  | 2.16  | 2.71  | 78.7  | 24.2  | 20.1  | 40.7  | 41.2  |
| Mn                      | 25.2   | 25.7  | 86.9  | 133   | 71.3  | 24.4  | 12.9  | 12.7  | 15.1   | 18.4  | 251   | 9.07  | 235   | 65.9  | 57.0  | 157   | 162   |
| Co                      | 3.11   | 3.36  | 3.74  | 3.85  | 8.47  | 0.58  | 0.37  | 0.29  | 0.46   | 0.47  | 3.85  | 0.24  | 7.39  | 1.43  | 1.32  | 3.22  | 2.70  |
| Ni                      | 18.6   | 19.28 | 20.37 | 22.27 | 51.2  | 1.48  | 2.39  | 2.17  | 2.26   | 32.7  | 23.75 | 3.06  | 144   | 7.24  | 16.31 | 60.5  | 22.44 |
| Mo                      | 2.90   | 2.66  | 3.73  | 4.68  | 0.96  | 1.75  | 2.50  | 2.44  | 1.23   | 0.62  | 0.29  | 0.13  | 13.32 | 6.30  | 44.5  | 57.5  | 33.67 |
| Th                      | 0.09   | 0.07  | 0.10  | 0.11  | 0.11  | 0.01  | 0.00  | 0.01  | 0.00   | 0.01  | 0.03  | 0.01  | 0.04  | 0.12  | 0.01  | 0.15  | 0.18  |
| U                       | 10.19  | 9.99  | 2.99  | 13.07 | 3.63  | 2.43  | 1.38  | 1.24  | 1.04   | 1.10  | 3.02  | 0.44  | 27.21 | 26.72 | 16.04 | 65.0  | 43.0  |
| Th/U                    | 0.009  | 0.007 | 0.035 | 0.009 | 0.029 | 0.006 | 0.001 | 0.009 | 0.001  | 0.012 | 0.011 | 0.029 | 0.001 | 0.004 | 0.001 | 0.002 | 0.004 |
| V/(V+Cr)                | 0.95   | 0.95  | 0.83  | 0.94  | 0.92  | 0.91  | 0.82  | 0.80  | 0.85   | 0.14  | 0.88  | 0.30  | 0.92  | 0.95  | 0.90  | 0.89  | 0.90  |
| V/(V+Ni)                | 0.84   | 0.84  | 0.90  | 0.81  | 0.73  | 0.97  | 0.84  | 0.84  | 0.91   | 0.04  | 0.41  | 0.28  | 0.86  | 0.98  | 0.91  | 0.85  | 0.94  |
| $\delta^{13}C_{V-PDB}$  | -11.8  |       | -10.9 | -12.0 |       | -13.9 | -16.0 |       | -11.9  | -21.1 |       | -21.4 |       | -16.1 |       |       |       |
| $\delta^{18}O_{V-PDB}$  | -8.3   |       | -12.3 | -8.6  |       | -9.9  | -10.5 |       | -10.1  | -11.5 |       | -10.0 |       | -10.5 |       |       |       |
| $\delta^{18}O_{V-SMOW}$ | 22.3   |       | 18.1  | 22.0  |       | 20.6  | 20.0  |       | 20.4   | 19.0  |       | 20.5  |       | 20.0  |       |       |       |

清液在电板上蒸至近干,加入 1mL HNO<sub>3</sub> 后再蒸至近干,再加 1mL HNO<sub>3</sub> 后蒸至近干,然后用 1mL 50% HNO<sub>3</sub> 溶解,转移至 50mL 的容量瓶中,加入  $50 \times 10^{-9}$  Rh 作为内标稀释至 50mL,待 ICP-MS 上机测试。本次样品测试在南京大学内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室完成,测试仪器 Finnigan 公司型号为 Element II 的 HR-ICP-MS,分析精度为 10%。分析结果列于表 2。

样品的 C-O 同位素分析测试在南京大学内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室连续流质谱仪实验室进行,分析仪器为 Finnigan 公司型号为 Delta Plus XP 的稳定同位素连续流质谱仪。采用的方法是磷酸分解法,该方法的原理是将样品在恒温下与纯磷酸反应生成 CO<sub>2</sub> 气体,用 Delta Plus XP 对气体进行碳、氧同位素测定,分析精度为  $\pm 0.2\%$ 。碳同位素标准为 V-PDB,氧同位素标准为 V-PDB。其中碳酸盐矿物的  $\delta^{18}O_{V-SMOW}$  用  $\delta^{18}O_{V-SMOW} = 1.03091 \times \delta^{18}O_{V-PDB} + 30.91$  公式进行换算。分析结果列于表 2。

## 3 结果与讨论

### 3.1 玫瑰瓣状结构矿石结构特征及电子探针分析结果

电子探针元素定量分析表明,玫瑰瓣状结构的组成物质为重晶石(表 1、图 4)。主要由 BaO 和 SO<sub>3</sub> 组成,可含极微量 CaO 和 SrO(表 1)。除了重晶石外,还有毒重石、钡解石及少量钡白云石(BaCa(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>),其中毒重石含 SrO 可高达 2.76%(表 1)。

详细的镜下观察表明(图 4):①玫瑰瓣状结构重晶石发育在含黑色斑点状有机质的毒重石基体上,其内部花瓣间隙

及核心也被该种毒重石充填;②局部地方见花瓣被不含黑色斑点状有机质的毒重石切割呈破碎状;③钡解石和钡白云石出现在不含黑色斑点状有机质的毒重石中,甚至作为切割花瓣的毒重石脉的一部分。由此,可以判断出这些矿物之间有如下的先后形成关系:组成玫瑰瓣结构的重晶石最早形成,而后被含黑色斑点状有机质的毒重石充填,晚期发育钡解石-钡白云石脉体。

毒重石矿床中的玫瑰瓣状结构最早为王忠诚等(1992)所注意并进行了研究,他们在陕西紫阳毒重石矿床中发现,玫瑰瓣状结构是由板柱状钡解石围绕某种核心(核心可能为生物)呈放射状排列而成。王忠诚等(1992)将这种结构作为同生沉积的可靠标志,认为钡解石或重晶石形成于沉积物的早期成岩演化阶段。范德廉等(2004)在陕西鲁家坪毒重石矿床中也发现了玫瑰瓣状结构(放射球状结构),由针状钡解石围绕核心(由重晶石、钡解石和白云石组成)呈放射状排列而成,针状体内含重晶石的微粒,被认为是毒重石交代作用后的残余(见范德廉等(2004)照片 7-9)。吕志成等(2004)研究了陕西紫阳黄柏树湾毒重石矿床中的玫瑰瓣状结构,由板柱状毒重石或钡解石围绕核心(重晶石和有机质)呈放射状排列而成(见吕志成等(2004)图版 I(c))。吕志成等(2004)认为核心内的重晶石为生物成因,因被后期的毒重石或钡解石交代而呈微小颗粒残余;提出玫瑰瓣状结构是重晶石在成岩作用早期形成,而毒重石是在早期成岩阶段交代重晶石的基础上形成的。从这些研究结果可以看到两个明显的特点:首先是,玫瑰瓣状结构的主要组成矿物既有钡解石,又有毒重石,唯独没有重晶石;其次是,研究者都认为这种结构形成于早期成岩演化阶段。

本文所发现的玫瑰瓣状结构是由重晶石组成,与前人报道的矿物组成明显不同。这一发现表明,玫瑰瓣状结构是重晶石在成岩作用早期形成的。然而,重晶石的板柱状晶形,以及放射状的排列表明,重晶石不可能是生物成因的,而是在有足够生长空间的环境中通过化学沉积形成的。此外,我们也不认为毒重石是交代重晶石的基础上形成的,主要是因为多数的玫瑰瓣状结构保存完整,并未见到残缺现象,而且毒重石主要是充填在玫瑰瓣状结构中,并没有明显的交代现象,比如港湾状等。此外,毒重石中含有大量的有机质,而重晶石内有机质含量相对较少,这种差别很难用毒重石交代重晶石来解释。结合前人发现的以毒重石为花瓣的玫瑰瓣状结构矿石,我们认为毒重石和重晶石具有类似的成因,很可能均是从热水溶液中生长形成的,毒重石可能形成于相对更富  $\text{CO}_3^{2-}$  而  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度不高的环境。

### 3.2 毒重石矿石的氧化还原敏感微量元素组成

氧化还原敏感微量元素包括 Mo、V、Ni、Cr、Co、U、Mn 等,这些元素具有可变价态,其在沉积物中的富集程度受沉积环境氧化还原程度控制。因此,在缺氧(还原)海水中形成的自生沉积物或沉积岩通常含有更高的氧化还原敏感微量元素含量,氧化还原敏感元素的含量及元素对比值高低作为判定沉积环境的一个重要指标而被广泛应用(Wignall and Twitchett, 1996; Algeo and Maynard, 2004; Yang *et al.* 2004; Tribovillard *et al.* 2006; Zhou and Jiang, 2009; Zhang *et al.*, 2011)。本文利用毒重石矿石中所含氧化还原敏感元素的特征来判定毒重石矿床形成时的沉积环境。

许多研究者运用 Th/U 比值评估沉积环境的氧化还原条件(Wignall and Twitchett, 1996)。铀元素在氧化海水中以  $\text{U}^{6+}$  的铀酰根离子  $\text{UO}_2^{2+}$  存在,并通常与碳酸根离子络合形成  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$  溶于海水。在还原环境下,  $\text{U}^{6+}$  转化为不溶于水的  $\text{U}^{4+}$  并沉淀到海洋沉积物中,造成沉积物中的 U 的富集。Algeo and Maynard(2004)认为, U 元素被还原而沉淀富集的过程发生在沉积物中,而不是在水体里。在还原(非硫化)环境中,有机质与 U 的相互作用会加速 U 在沉积物中的富集过程。

钍(Th)元素表现的非常稳定,不受氧化还原条件的影响,始终以不易溶解的价态( $\text{Th}^{4+}$ )形式存在。因此,沉积物中低 Th/U 比值反应了当时沉积环境为较还原的条件。前人研究表明,Th/U 比值在 0~2 之间分布时,通常指示缺氧环境,而氧化环境下 Th/U 比值在 2~7 之间,强烈氧化的环境下,Th/U 比值会达到 8 以上(Jones and Manning, 1994; Wignall and Twitchett, 1996)。

毒重石矿床在形成过程中,由于成矿溶液中含有大量  $\text{CO}_3^{2-}$  离子,故铀以  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$  溶解于水体中迁移,如果毒重石沉淀时处于还原环境,那么成矿溶液中的铀也会随毒重石一块沉淀富集。从分析结果数据表 2 中我们看到,所有样品的 Th/U 比值均小于 0.04,表明是在还原条件下沉积

的。其中毒重石矿石的 U 含量为  $1.04 \times 10^{-6} \sim 10.2 \times 10^{-6}$ ; 钼解石矿石的 U 含量为  $0.44 \times 10^{-6} \sim 3.02 \times 10^{-6}$ ,而矿化围岩硅质岩中 U 更为富集,含量高达  $16.04 \times 10^{-6} \sim 65 \times 10^{-6}$ 。这可能记录了含矿溶液与富有机质的代表强还原环境的黑色硅质岩相互作用的结果。

钒(V)元素具有多个氧化价态。在氧化环境下,以  $\text{V}^{5+}$  的钒酸根离子  $\text{HVO}_4^{2-}$  或  $\text{H}_2\text{VO}_4^-$  形式存在;在弱还原环境下,  $\text{V}^{5+}$  被还原成  $\text{V}^{4+}$ ,形成可溶的  $\text{VO}^{2+}$  或  $\text{VO}(\text{OH})_3^-$  或  $\text{VO}(\text{OH})_2$ ;在海相沉积环境中,  $\text{V}^{4+}$  离子态可被有机质吸附。前人研究表明(Algeo and Maynard, 2004; Tribovillard *et al.*, 2006),在还原环境(硫化环境)中,由细菌还原作用形成的  $\text{H}_2\text{S}$  可使 V 还原成  $\text{V}^{3+}$ ,形成不溶的钒氧化物  $\text{V}_2\text{O}_3$  或钒氢氧化物  $\text{V}(\text{OH})_3$  而在沉积物中富集。

镍(Ni)元素在氧化海洋环境中以可溶于水的  $\text{Ni}^{2+}$  或  $\text{NiCl}^+$  离子形式存在(Algeo and Maynard, 2004)。在缺氧非硫化的环境中,有机质降解过程 Ni 与有机质形成有机金属配位体在沉积物中富集。在硫化环境中, Ni 与硫氢根反应生成  $\text{NiS}$ ,与黄铁矿一同富集在沉积物中(Tribovillard *et al.*, 2006)。

铬(Cr)元素在氧化海水里主要以  $\text{Cr}^{4+}$  的可溶态存在,在缺氧环境下,  $\text{Cr}^{4+}$  被还原成  $\text{Cr}^{3+}$ ,形成 Cr 的氢氧根离子,或被铁锰氢氧化物吸附而沉淀富集(Algeo and Maynard, 2004)。

相较 Ni 和 Cr 而言, V 元素在还原环境条件下更有利于富集在含有机质的沉积岩中。因此,  $\text{V}/(\text{V} + \text{Ni})$  和  $\text{V}/(\text{V} + \text{Cr})$  比值的变化能够指示水体的氧化还原程度,高的  $\text{V}/(\text{V} + \text{Ni})$  和  $\text{V}/(\text{V} + \text{Cr})$  比值( $>0.6$ )表明了较强的还原(缺氧)条件(Joachimski *et al.*, 2001; Zhang *et al.*, 2011)。紫阳黑色毒重石矿石和矿化围岩具有较高的  $\text{V}/(\text{V} + \text{Ni})$  比值( $>0.9$ )和  $\text{V}/(\text{V} + \text{Cr})$  比值( $>0.8$ ),明显高于灰白色钼解石脉的比值(表 2、图 5),说明早期毒重石矿石形成时的环境

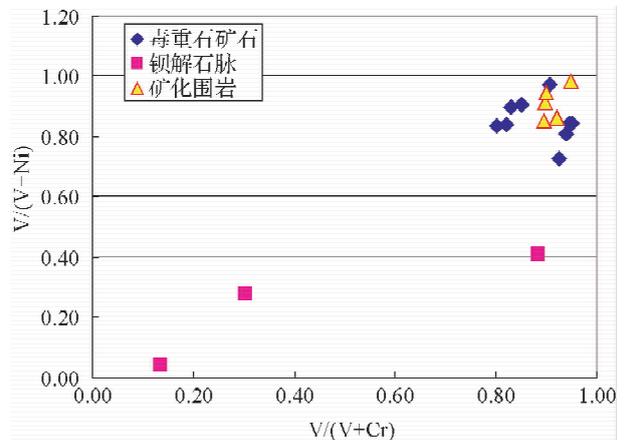


图 5 紫阳毒重石矿床的  $\text{V}/(\text{V} + \text{Ni})$ - $\text{V}/(\text{V} + \text{Cr})$  关系图  
Fig. 5 Plot of  $\text{V}/(\text{V} + \text{Ni})$  vs.  $\text{V}/(\text{V} + \text{Cr})$  for the witherite ores in Ziyang

比晚期钼解石脉形成时更为还原。

在氧化环境下, Mo 元素在海水中以  $\text{Mo}^{4+}$  的离子价态, 主要以  $(\text{MoO}_4^{2-})$  氧化物形式存在。在缺氧硫化环境下, S 通常会取代钼酸根中的 O 而形成硫代钼酸根:  $\text{MoO}_4^{2-} \rightarrow \text{MoO}_x\text{S}_{4-x}$  ( $x=0-3$ ), 若硫化环境很强则可能进一步形成  $\text{MoS}_4^{2-}$ , 被有机质或沉积物颗粒吸附或者与黄铁矿一起沉淀, 导致沉积物 Mo 的富集 (Algeo and Maynard, 2004)。

在本文研究中, 矿化围岩硅质岩的 Mo 含量最高, 为  $6.3 \times 10^{-6} \sim 57.5 \times 10^{-6}$ ; 而黑色毒重石矿石的含量也较高, 为  $0.96 \times 10^{-6} \sim 4.68 \times 10^{-6}$ ; 晚期白色钼解石脉的含量最低 ( $< 0.6 \times 10^{-6}$ )。Mo 含量与 V、U、Cr 的含量呈很好的正相关关系 (图 6), 与海底水体的还原环境条件相吻合 (Yang *et al.*, 2004)。

以往的研究表明, 可以综合利用多种氧化还原敏感元素如 U、V 和 Mo 来进一步区分氧化-亚氧化-还原-甚至硫化环境 (Algeo and Maynard, 2004; Tribouillard *et al.*, 2006)。在 Mo 含量很低时但同时又富集 U、V、Cr 的情况下, 沉积环境为亚氧化-还原并且没有自由的  $\text{H}_2\text{S}$ 。相反的, 在沉积物中同时富集 U、V、Cr 和 Mo 时则表示当时沉积环境为极其还原的甚至硫化的环境条件下 (图 6)。

### 3.3 毒重石矿石的 C-O 同位素组成

本次研究我们对紫阳毒重石矿石进行了 C-O 同位素组成测试 (表 2), 来探讨毒重石中碳的来源。紫阳灰黑色毒重石矿石的  $\delta^{13}\text{C}$  值为  $-10.9\text{‰} \sim -16.0\text{‰}$ , 一个矿化围岩硅质岩中毒重石的  $\delta^{13}\text{C}$  值为  $-16.1\text{‰}$ , 与毒重石矿石的  $\delta^{13}\text{C}$  值一致。而 2 个灰白色钼解石脉的  $\delta^{13}\text{C}$  值明显较低 ( $-21.1\text{‰} \sim -21.4\text{‰}$ ), 所有样品的  $\delta^{18}\text{O}$  值变化范围相同, 为  $18.1\text{‰} \sim 22.3\text{‰}$  (表 2)。这一结果与前人报道的紫阳黄柏树湾毒重石矿石的  $\delta^{13}\text{C}$  值结果相同 ( $-11.6\text{‰} \sim -16.6\text{‰}$ , 吕志成等, 2003;  $-11.8\text{‰} \sim -23.6\text{‰}$ , 柳振江等, 2007), 说明形成毒重石的碳为生物成因, 主要来自沉积有机质脱羧基作用或细菌降解作用所释放的  $\text{CO}_2$ 。已有的研究 (王启军, 1987; 吕志成等, 2003) 表明有机质的脱羧基及脱羧基作用主要发生在水-岩界面以下的沉积物介质中, 具体指沉积物中的生物有机质碎屑经细菌和微生物的降解作用所形成的小分子在进一步缩合形成腐泥质的过程中发生的有机小分子的去官能团作用。在这一过程中, 沉积物中的生物有机质通过微生物和细菌的降解作用及无氧呼吸作用形成大量富  $^{12}\text{C}$  的甲烷气和  $\text{CO}_2$  气体。这些富  $^{12}\text{C}$  的甲烷气和  $\text{CO}_2$  气体通过与沉积物中孔隙水作用或向海水扩散过程中通过氧化作用而最终形成水溶性的  $\text{HCO}_3^-$  或  $\text{CO}_3^{2-}$  离子, 从而提供大量形成毒重石或钼解石所必须的  $\text{CO}_3^{2-}$  离子。

有机质通过氧化作用或脱羧基作用提供的  $\text{CO}_3^{2-}$  的  $\delta^{13}\text{C}$  一般小于  $-25\text{‰}$ , 而要形成  $\delta^{13}\text{C}$  为  $-10.9\text{‰} \sim -23.6\text{‰}$  左右的毒重石, 显然还需要一个相对富  $^{13}\text{C}$  的碳源。而同期海水的  $\delta^{13}\text{C}$  为  $0\text{‰}$  左右, 则形成毒重石的碳源可能是有机质

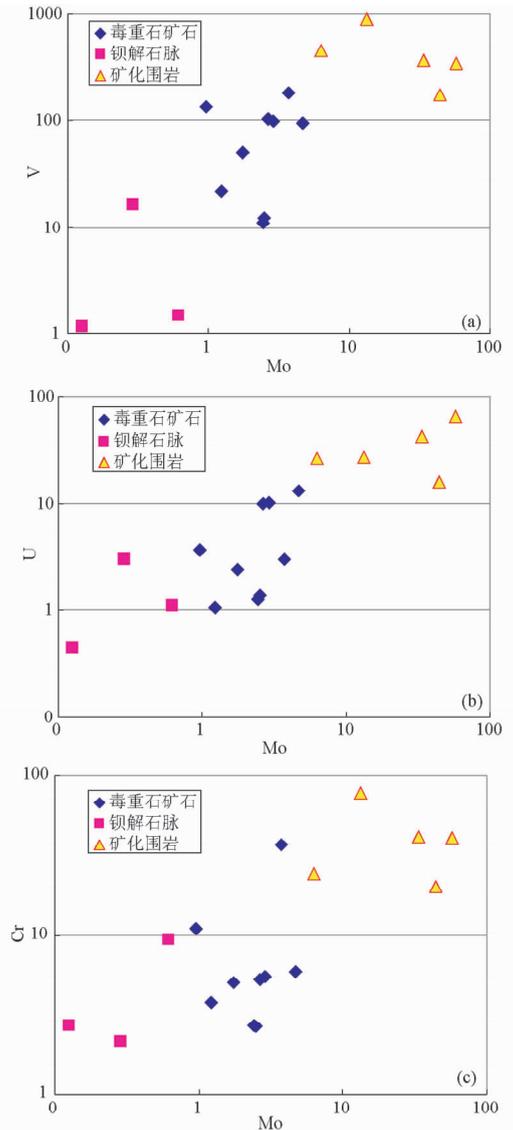


图 6 紫阳毒重石矿床的 Mo-V (a)、Mo-U (b)、Mo-Cr (c) 关系图

Fig. 6 Plots of Mo-V (a), Mo-U (b), Mo-Cr (c) for the witherite ores in Ziyang

通过氧化作用或脱羧基作用提供的低  $^{13}\text{C}$  的碳与同期海水提供的高  $^{13}\text{C}$  的水溶性  $\text{HCO}_3^-$  或  $\text{CO}_3^{2-}$  混合的结果。

### 3.4 毒重石矿床成因讨论

结合前人和本文的研究成果, 秦岭大巴山地区钼矿床的形成可能受海水组分 ( $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{CO}_3^{2-}$  浓度)、热液温度 (温度会影响矿物结晶沉淀)、热液组分 ( $\text{Ba}^{2+}$  是否充足)、生物活动和有机质含量以及氧化还原沉积环境等多重因素控制。

前人已系统总结出秦岭大巴山地区毒重石矿床的地质特征, 这些特征表明成矿作用很可能与海底热液作用有关 (刘家军等, 2004)。矿床产于扬子地台北缘与南秦岭之间的裂隙盆地中, 矿体呈层状、似层状、透镜状赋存在碳质硅

质岩建造中,一些矿床中可见层状矿体与围岩地层同步褶曲和倒转。矿床中同生沉积组构十分发育,矿石组成除毒重石、重晶石、钡解石外,还有少量黄铁矿、斜钡钙石、闪锌矿和胶磷矿等。

秦岭大巴山紫阳和城口一带,在早寒武世时期发育裂陷槽盆地,形成了一套富含有机质的深水陆棚相硅质岩至边缘陆棚相碳硅质板岩及碳酸盐岩,同时发育由盆地基底控制的同生断裂,有利于海底热液的对流循环。

早期成岩阶段正常海水沿同生断裂下渗,遇到海底热源加热后上涌,萃取下伏地层中火山物质或沉积物质,加上深海海水中的生物成因  $\text{Ba}^{2+}$ ,最终生成富含  $\text{Ba}^{2+}$  的成矿热液。成矿热液上涌进入海底低洼盆地或富有机质沉积岩体系中,  $\text{Ba}$  与海水或孔隙水中  $\text{SO}_4^{2-}$  离子聚集形成重晶石 ( $\text{BaSO}_4$ ) 沉淀。据吴胜华等(2010)热力学计算表明,当热液与海水的混合液的温度急剧下降至  $162^\circ\text{C}$  以下,更利于重晶石的形成,高于这个温度则利于形成毒重石。由于  $\text{BaSO}_4$  的溶度积 ( $K_{\text{sp}} = 1.08 \times 10^{-10}$ ) 比  $\text{BaCO}_3$  的溶度积 ( $K_{\text{sp}} = 5.1 \times 10^{-9}$ ) 小一个数量级,因而  $\text{BaSO}_4$  常常优先于  $\text{BaCO}_3$  发生沉淀形成重晶石,可形成重晶石矿层。

前人及本文的研究表明,强还原环境及沉积物中富集有机质很可能对形成大型钡矿床十分有利。刘家军等(2007)研究表明,赋矿岩石有机碳含量为  $0.5\% \sim 10.32\%$ ;矿化围岩有机碳含量为  $0.78\% \sim 6.74\%$ ;而毒重石矿石中有机碳含量为  $0.41\% \sim 4.3\%$ 。矿石中的有机碳明显低于赋矿围岩,则可能是毒重石形成过程中消耗了大量有机质造成的 (Schenau *et al.*, 2001; 刘家军等, 2007)。在富有机质沉积岩体系中,由于重晶石的先期沉淀及甲烷厌氧氧化反应的持续进行,当体系相对封闭时,很易耗尽  $\text{SO}_4^{2-}$  离子,特别是由于富有机质沉积岩体系中经生物有机质降解或氧化作用,可以大量提供富含  $^{12}\text{C}$  的  $\text{HCO}_3^-$  或  $\text{CO}_3^{2-}$  离子的微环境,此时热液中的  $\text{Ba}^{2+}$  离子与由生物有机质降解提供大量富含  $^{12}\text{C}$  的  $\text{HCO}_3^-$  或  $\text{CO}_3^{2-}$  离子以及海水中的富含  $^{13}\text{C}$  的  $\text{HCO}_3^-$  或  $\text{CO}_3^{2-}$  离子聚集形成毒重石,最终形成毒重石矿体。当热液中的  $\text{Ba}^{2+}$  离子逐渐被耗尽,热液中  $\text{Ca}$ ,  $\text{Mg}$  等离子优先代替  $\text{Ba}^{2+}$  离子与  $\text{HCO}_3^-$  或  $\text{CO}_3^{2-}$  离子形成沉淀,进而形成钡解石矿层或矿脉。

前人在研究华南下寒武统黑色岩系中 Ni-Mo 多金属矿床的成因时,曾提出了两种不同的海底热液成矿模式,一种是成矿流体沿同生断裂直接喷流至盆地水体中,再通过化学沉积方式成矿 (Jiang *et al.*, 2006, 2007a); 另一种是成矿流体以弥散形式和微通道进入盆地底层的富含有机质的沉积柱中,并通过生物化学的方式聚集成矿 (Orberger *et al.*, 2007)。借鉴这些成矿模型,并考虑到海水中往往含较多的硫酸根离子,而在沉积物孔隙流体中,硫酸根的快速消耗更利于形成富碳酸根的微环境,有利于毒重石的形成。因此,我们认为第二种成矿模式可能更适用于毒重石矿床的形成。当然,有关地质-地球化学工作还需更深入地开展,才能为解

决毒重石矿床的成因问题提供更坚实的证据。特别值得一提的是,前人已对华南新元古代-早寒武世黑色岩系地层及其中的 Ni-Mo 多金属硫化物矿获得了 Pb-Pb 和 Re-Os 等多种同位素定年结果 (Mao *et al.*, 2002; Jiang *et al.*, 2003, 2006, 2007a, 2009; Chen *et al.*, 2009; Zhu *et al.*, 2012), 但对该区的毒重石-重晶石矿床至今还没有可靠的年龄证据。

## 4 结论

(1) 在紫阳毒重石矿床中发现玫瑰瓣状结构,经镜下观察和电子探针分析表明,玫瑰瓣是由板柱状重晶石围绕一个核心呈放射状排列而成,不同于前人发现的由毒重石组成的玫瑰瓣状结构。

(2) 毒重石矿床氧化还原敏感微量元素分析表明,紫阳灰黑色毒重石矿石和矿化围岩硅质岩的 Mo, V, Ni, U 等元素含量较高,  $\text{Th}/\text{U} < 0.04$ ,  $\text{V}/(\text{V} + \text{Ni}) > 0.9$ ,  $\text{V}/(\text{V} + \text{Cr}) > 0.8$ ; 表明其形成于较强的还原(缺氧)条件。相对而言,晚期形成的灰白色钡解石脉这些元素含量较低,形成环境不如前者还原。

(3) C-O 同位素组成分析表明,紫阳灰黑色毒重石矿石的  $\delta^{13}\text{C}$  值为  $-10.9\text{‰} \sim -16.0\text{‰}$ , 而 2 个灰白色钡解石脉的  $\delta^{13}\text{C}$  值更低 ( $-21.1\text{‰} \sim -21.4\text{‰}$ ), 所有样品的  $\delta^{18}\text{O}$  值变化范围相同,为  $18.1\text{‰} \sim 22.3\text{‰}$ 。形成毒重石的碳源可能是有机质通过氧化作用或脱羧基作用提供的低  $^{13}\text{C}$  的碳与同期海水提供的高  $^{13}\text{C}$  的水溶性  $\text{HCO}_3^-$  或  $\text{CO}_3^{2-}$  混合的结果。

**致谢** 野外工作得到中国地质大学(北京)地球科学与资源学院刘家军教授的支持和帮助;实验室分析测试工作得到南京大学地球科学与工程学院张文兰教授级高工和杨涛副教授的指导;在此深表谢意。

## References

- Algeo TJ and Maynard JB. 2004. Trace-element behavior and redox facies in core shales of Upper Pennsylvanian Kansas-type cyclothems. *Chemical Geology*, 206 (3-4): 289-318
- Chen YQ, Jiang SY, Ling HF and Yang JH. 2009. Pb-Pb dating of black shales from the Lower Cambrian and Neoproterozoic strata, South China. *Chemie der Erde-Geochemistry*, 69(2): 183-189
- Fan DL, Zhang T and Ye J. 2004. Chinese Black Shale and Associated Deposits. Beijing: Science Press, 1-441 (in Chinese)
- Gao HZ. 1998. The biochemical sedimentary metallogenic model of baritic and witheritic deposits in Lower Cambrian in China. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 18(2): 70-77 (in Chinese with English abstract)
- Jiang SY, Yang JH, Ling HF, Feng HZ, Chen YQ and Chen JH. 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. *Progress in Natural Science*, 13(10): 788-794
- Jiang SY, Chen YQ, Ling HF, Yang JH, Feng HZ 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. *Mineralium Deposita*, 41(5): 453–467
- Jiang SY, Yang JH, Ling HF, Chen YQ, Feng HZ, Zhao KD and Ni P. 2007a. Extreme enrichment of polymetallic Ni-Mo-PGE-Au in Lower Cambrian black shales of South China: An Os isotope and PGE geochemical investigation. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 254(1–2): 217–228
- Jiang SY, Zhao HX, Chen YQ, Yang T, Yang JH and Ling HF. 2007b. Trace and rare earth element geochemistry of phosphate nodules from the Lower Cambrian black shale sequence in the Mufu Mountain of Nanjing, Jiangsu Province, China. *Chemical Geology*, 244(3–4): 584–604
- Jiang SY, Pi DH, Heubeck C, Frimmel H, Liu YP, Deng HL, Ling HF and Yang JH. 2009. Early Cambrian ocean anoxia in South China. *Nature*, 459(7248): E5–E6
- Joachimski MM, Ostertag-Henning C, Pancost RD, Strauss H, Freeman KH, Littke R, Sinninghe Damsté JS and Racki G. 2001. Water column anoxia, enhanced productivity and concomitant changes in  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{34}\text{S}$  across the Frasnian-Famennian boundary (Kowala-Holy Cross Mountains/Poland). *Chemical Geology*, 175(1–2): 109–131
- Jones B and Manning DAC. 1994. Comparison of geochemical indices used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstones. *Chemical Geology*, 111(1–4): 111–129
- Lehmann B, Naegler TF, Holland HD, Wille M, Mao JW, Pan JY, Ma DS and Dulski P. 2007. Highly metalliferous carbonaceous shale and Early Cambrian seawater. *Geology*, 35(5): 403–406
- Li SR and Gao ZM. 1995. REE characteristics of black rock series of the Lower Cambrian Niutitang Formation in Hunan-Guizhou provinces, China, with a discussion on the REE patterns in marine hydrothermal sediments. *Acta Mineralogica Sinica*, 15(2): 225–229 (in Chinese with English abstract)
- Liu JJ, Feng CA, Xie H, Lü ZZ and Wang JP. 2004. Geological characteristics and ore genesis of the barite-witherite deposits in southern Qingling. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 23(S1): 37–38 (in Chinese)
- Liu JJ, Liu ZJ, Yang Y, Yang D, Feng CX and Xie H. 2007. Research on the organic geochemistry and biomarkers of the large-scale barium metallogenic belt in the southern Qinling Mountains, China. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 27(3): 39–48 (in Chinese with English abstract)
- Liu JJ, Wu SH, Liu ZJ, Su WC and Wang JP. 2010. A discussion on the origin of witherite deposits in large-scale barium metallogenic belt, southern Qinling Mountains, China: Evidence from individual fluid inclusion. *Earth Science Frontiers*, 17(2): 222–238 (in Chinese with English abstract)
- Liu ZJ, Liu JJ, Yang Y and Wang JP. 2007. Stable isotope geochemistry of the witherite deposits in southern Qinling. *Acta Mineralogica Sinica*, 27(Suppl. 1): 295–297 (in Chinese)
- Lü ZC, Liu CQ, Liu JJ and Zhao ZQ. 2003. Carbon, oxygen and boron isotopic studies of Huangbaishuan witherite deposit at Ziyang and Wenyuhe witherite deposit at Zhushan. *Science in China (Series D)*, 33(3): 223–235 (in Chinese)
- Lü ZC, Liu CQ, Liu JJ and Wu FC. 2004. The bio-barite in witherite deposits from southern Qinling and its significance. *Progress in Natural Science*, 14(8): 892–897 (in Chinese)
- Lü ZC, Liu CQ, Liu JJ, Zhao ZQ, Wu FC and Li J. 2005. Carbon, oxygen and strontium isotopic studies of Huangboshuwan witherite deposit at Ziyang and Wenyuhe witherite deposit at Zhushan, China. *Geochimica*, 34(6): 557–573 (in Chinese with English abstract)
- Mao JW, Lehmann B, Du AD, Zhang GD, Ma DS, Wang YT, Zeng MG 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. *Economic Geology*, 97(5): 1051–1061
- Orberger B, Vymazalova A, Wagner C, Fialin M, Gallien J, Wirth R, Pasava J and Montagnac G. 2007. Biogenic origin of intergrown Mo-sulphide- and carbonaceous matter in Lower Cambrian black shales (Zunyi Formation, southern China). *Chemical Geology*, 238(3–4): 213–231
- Schenau SJ, Prins MA, De Lange GJ and Monnin C. 2001. Barium accumulation in the Arabian Sea: Controls on barite preservation in marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(10): 1545–1556
- Steiner M, Wallis E, Erdtmann BD, Zhao YL and Yang RD. 2001. Submarine-hydrothermal exhalative ore layers in black shales from South China and associated fossils: Insights into a Lower Cambrian facies and bio-evolution. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 169(3–4): 165–191
- Sun XW and Li RZ. 1990. The geological characteristics of the Huangboshuwan witherite deposit in Ziyang County of Shaanxi. *Geology of Shaanxi*, 8(1): 77–88 (in Chinese with English abstract)
- Tribouillard N, Algeou TJ, Lyons T and Riboulleau A. 2006. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update. *Chemical Geology*, 232(1–2): 12–32
- Tu HK. 1998. Minerizing conditions and mechanism of the barite deposits in the meeting area of Shaanxi, Gansu and Sichuan provinces. *Geology of Chemical Minerals*, 20(4): 295–300 (in Chinese with English abstract)
- Wang QJ. 1987. *Geochemistry of Petroleum and Gas*. Beijing: Geological Publishing House, 83–96 (in Chinese)
- Wang ZC, Fan DL and Chen JS. 1992. Origin of witherite ore deposits in Early Cambrian Dabashan black shale series. *Scientia Geologica Sinica*, (3): 237–248 (in Chinese with English abstract)
- Wignall PB and Twitchett RJ. 1996. Oceanic anoxia and the end Permian mass extinction. *Science*, 272(5265): 1155–1158
- Wu SH, Liu JJ, Zhang N and Liu ZJ. 2010. Metallogenic characteristics of barite and witherite of the barium metallogenic belt in southern Qinling Mountains. *Geoscience*, 24(2): 237–244 (in Chinese with English abstract)
- Yang JH, Jiang SY, Ling HF, Feng HZ, Chen YQ and Chen JH. 2004. Palaeoceanographic significance of redox-sensitive metals of black shales in the basal Lower Cambrian Niutitang Formation in Guizhou Province, South China. *Progress in Natural Science*, 14(2): 152–157
- Yang RD, Zhu LJ, Gao H, Zhang WH, Jiang LJ, Wang Q and Bao M. 2005. A study on characteristics of the hydrothermal vent and relating biota at the Cambrian bottom in Songlin, Zunyi County, Guizhou Province. *Geological Review*, 51(5): 481–492 (in Chinese with English abstract)
- Zhang TG, Wieslaw T, Jiang SY, Nielsen JK and Shen YN. 2011. Major oceanic redox condition change correlated with the rebound of marine animal diversity during the Late Ordovician. *Geology*, 39(7): 675–678
- Zhou CM and Jiang SY. 2009. Palaeoceanographic redox environments for the lower Cambrian Hetang Formation in South China: Evidence from pyrite framboids, redox sensitive trace elements, and sponge biota occurrence. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 271(3–4): 279–286
- Zhu B, Becker H, Jiang SY, Pi DH, Fischer-Gödde M and Yang JH. 2012. Re-Os geochronology of black shales from the Neoproterozoic Doushantuo Formation, Yangtze platform, South China. *Precambrian Research*, doi: 10.1016/j.precamres.2012.02.002

## 附中文参考文献

- 范德廉, 张焘, 叶杰. 2004. 中国的黑色岩系及其有关矿床. 北京: 科学出版社, 1–441
- 高怀忠. 1998. 中国早寒武世重晶石及毒重石矿床的生物化学沉积成矿模式. *矿物岩石*, 18(2): 70–77
- 李胜荣, 高振敏. 1995. 湘黔地区牛蹄塘组黑色岩系稀土特征——兼论海相热水沉积岩稀土模式. *矿物学报*, 15(2): 225–229
- 刘家军, 冯彩霞, 谢敬, 吕志成, 王建平. 2004. 南秦岭毒重石-重晶

- 石成矿带的特征与成因意义. 矿物岩石地球化学通报, 23(增刊): 37-38
- 刘家军, 柳振江, 杨艳, 杨丹, 冯彩霞, 谢徽. 2007. 南秦岭大型钼成矿带有机地球化学特征与生物标示物研究. 矿物岩石, 27(3): 39-48
- 刘家军, 吴胜华, 柳振江, 苏文超, 王建平. 2010. 南秦岭大型钼成矿带中毒重石矿床成因新认识——来自单个流体包裹体证据. 地学前缘, 17(2): 222-238
- 柳振江, 刘家军, 杨艳, 王建平. 2007. 大巴山寒武系毒重石成矿带稳定同位素地球化学研究. 矿物学报, 27(增刊): 295-297
- 吕志成, 刘从强, 刘家军, 赵志琦. 2003. 紫阳黄柏树湾和竹山文峪河毒重石矿床碳、氧及硼同位素研究. 中国科学(D辑), 33(3): 223-235
- 吕志成, 刘从强, 刘家军, 吴丰昌. 2004. 南秦岭毒重石成矿带矿床中的生物成因重晶石及其意义. 自然科学进展, 14(8): 892-897
- 吕志成, 刘从强, 刘家军, 赵志琦, 吴丰昌, 李剑. 2005. 紫阳黄柏树湾和竹山文峪河毒重石矿床锶同位素及碳氧同位素研究. 地球化学, 34(6): 557-573
- 孙兴文, 李瑞贞. 1990. 陕西紫阳黄柏树湾毒重石矿床地质特征. 陕西地质, 8(1): 77-88
- 涂怀奎. 1998. 陕、甘、川邻区不同类型重晶石成矿条件与成因机理的讨论. 化工矿床地质, 20(4): 295-300
- 王启军. 1987. 油气地球化学. 北京: 地质出版社, 83-96
- 王忠诚, 范德廉, 陈锦石. 1992. 大巴山下寒武统黑色岩系中毒重石矿床的成因探讨. 地质科学, (3): 237-248
- 吴胜华, 刘家军, 张翊, 柳振江. 2010. 南秦岭钼成矿带重晶石与毒重石成矿特征. 现代地质, 24(2): 237-244
- 杨瑞东, 朱立军, 高慧, 张位华, 姜立君, 王强, 鲍森. 2005. 贵州遵义松林寒武系底部热液喷口及与喷口相关生物群特征. 地质论评, 51(5): 481-492