

湘西黑色岩系地球化学特征和成因意义*

吴朝东 杨承运

陈其英

(北京大学地质学系, 北京 100871) (中国科学院地质研究所, 北京 100029)

主题词 黑色岩系 地球化学 缺氧环境 有机质 湘西

提要 本文采用GC-MS、JCP-MS、形态硫分析、硫同位素、物相分析等方法综合研究了湘西晚震旦世-早寒武世黑色岩系的地球化学特征和形成条件。湘西黑色岩系以富有机质为特征,其来源为藻、菌类生物,形成于缺氧环境。缺氧标志包括有机碳、黄铁矿含量、硫同位素、稀土元素的分布、 δS 、DOP和生物标志物等参数。在黑色页岩中富集V、Ni、Mo等微量元素,并在局部地区形成具有工业价值的矿床。研究认为,生物、有机质对一些元素的吸收、络合作用是黑色岩系中富集多种元素的主要原因。稀土元素的分布和硫同位素的组成表明湘西黑色岩系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。

国内一些学者使用黑色页岩来指颜色较深、含有机质较高的细粒沉积岩^[1-2], Stow 曾将黑色页岩与富有机质和沥青质页岩相混使用^[3], 范德廉首次使用了黑色岩系的概念^[4]。黑色岩系是沉积地壳中广泛存在的一种岩石组合类型,是海相富有机质细粒沉积岩的总称,包括颜色为黑色的各种页岩、硅质泥岩、粉砂岩以及少量碳酸盐、沉积磷块岩重晶石岩,是一种在缺氧或无氧的水底形成的具有一定沉积学、古生态学和地球化学特征黑色细粒泥岩的沉积组合。然而,有些沉积在缺氧或氧受限制环境的细粒沉积岩是不富有机质的,一些学者建议有机质的富集程度不宜用来定义黑色页岩^[5-6]。关于黑色岩系的成因一直是有争议的问题。近年来对黑色岩系型矿床的研究极大地促进了对其成因的研究,但由于黑色岩系的成因涉及诸多方面的因素,许多问题仍未得到完善解决,如对缺氧事件的起因、有机质的保存转化条件以及形成于不同背景条件下的黑色岩系的特征等问题,尚缺乏足够的认识。黑色岩系的沉积结构较为简单,而地球化学特征典型,是黑色岩系成因研究的主要途径。我国南方广泛分布有晚震旦世、早寒武世的黑色岩系,其中不仅赋存有大-超大规模的磷、重晶石、石煤矿床,而且还赋存有罕见的Ni-Mo-PGE层和Au、Ag、REE、Se、Tl、Cd的富集,成矿序列比较清楚,对其地球化学性质已进行了很多的研究^[1-2,7-11]。目前,对湘西黑色岩系的成因主要存在以下不同的认识:①热卤水、火山物质和地外物质模式^[12-13];②海底热泉或其他陆源等未定型模式^[14];③海相热水成因的多阶段模式^①。本文将通过对湘西黑色岩系的地球化学特征的综合研究,来探讨其成因。

* 本文为国家自然科学基金重点资助项目(49132050)。

第一作者简介 吴朝东,男,1965年生,博士后,沉积岩石和地球化学专业。

收稿日期 1998-05-25, 改回日期 1998-10-23

① 李胜荣,湘黔地区下寒武统黑色岩系金银铂族元素地球化学,中国科学院地球化学研究所博士后论文,1994。

1 样品的一般特征

湘西晚震旦世、早寒武世黑色岩系主要由黑色页岩、硅质页岩、硅质岩、粉砂岩、磷块岩、重晶石岩等组成。黑色岩系的颜色随着成分的变化,特别是碳质、钙质和硅质成分的变化而呈深灰色、浅灰色。具纹理或致密块状,断口均匀或参差状。硅质含量较低时,硬度变小,均匀性变差。主要矿物成分为石英、伊利石和黄铁矿以及有机质,另外还有极少量重晶石、磷灰石和方解石(表 1)。有机质含量变化较大,一般为 0.86%~11.98% 之间。根据有机碳、粘土矿物和石英等主要矿物的含量将黑色岩系划分为硅质页岩($C_{org} < 3\%$, 石英一般为 35%~75%)、硅质岩(石英>75%)和富碳硅质页岩($C_{org} = 3\% \sim 5\%$, 石英一般为 35%~75%)、石煤($C_{org} > 5\%$, 石英一般为 35%~75%)、磷块岩和重晶石岩。样品采自湖南新晃和怀化两条剖面。

表 1 湘西震旦-寒武系黑色岩系有机碳含量(%)和 X 射线衍射结果(%)

Table 1 Organic content and X-ray diffraction results of Sinian Cambrian black shales in western Hunan (in percentage)

样品	岩性	C_{org}	粘土矿物	石英	钾长石	钠长石	方解石	氟磷灰石	黄铁矿	重晶石
G ₄₅	硅质页岩	1.55	22.8	35.8	37.0				4.4	
G ₂₂	硅质页岩	2.6	44.4	52.2	1.2	2.2				
G ₁₈	硅质页岩	2.11	39.6	58.5		1.9				
G ₁₄	石煤	11.98	34.8	63.5		1.7				
G ₁₂	磷结核	0.32	26.1	13.9				60.0		
D ₇	石煤	11.54	13.2	35.0	45.2				6.6	
D ₁₀	重晶石	1.89					2.0			98.0
D ₁₁	磷块岩	0.86	3.0	10.7	6.7			79.6		
H ₃₀	硅质页岩	4.41	21.7	38.4	39.9					
H ₂₀	硅质岩	0.43	3.3	88.2	1.6					6.9
H ₁₉	硅质页岩	1.02	49.0	48.8		2.2				
H ₅	硅质页岩	6.41	26.0	65.9					8.1	
H ₃	硅质页岩	8.52	37.1	60.6		2.3				

* 表中数据由石油天然气总公司石油勘探开发科学研究院实验中心郑乃萱、林西生测试

2 微量元素地球化学特征

黑色岩系中含伴生元素较多(表 2),具有一定利用价值的元素包括钒、镉、铀、钇、镓、锌、钼、镍、银、铂、金、锆、钨、硒、钴、铜、磷、钛和铊等共 20 余种^[15]。这些伴生元素除钒、镉呈较大面积分布外,其它均为局部富集,呈点状分布。对于多数微量元素来说,它们主要以硫化物、黄铁矿吸附和有机质络合物的形式存在,富集程度与黑色岩系形成的缺氧条件有直接关系。

富镍、钼等元素是湘西黑色岩系的重要特征,主要富集区分布在湖南古丈一带,发育于石煤层底部,层位较稳定,但厚度小,变化大。镍含量在石煤中一般大于 92×10^{-6} ,钼含量

表 2 湘西黑色岩系微量元素含量(10⁻⁶)
Table 2 Trace elements content of black shales in western Hunan (10⁻⁶)

剖面位置	时代	样号	岩性	V	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Sr	Y	Zr	Mo	Sn	Cs	Ba	Pb	Th	U	δU
新晃贡溪	下寒武统	G32	页岩	76.71	239.42	1.31	35.22	11.94	35.06	30.39	15.27	121.21	9.81	3.17	5.26	997.64	35.84	9.85	5.37	1.24
		G26	细砂岩	74.84	571.23	3.26	33.69	30.64	45.90	29.32	41.68	186.77	6.64	3.09	3.13	476.10	10.66	10.56	2.37	0.80
		G22	页岩	944.75	176.45	2.38	94.78	14.81	46.99	26.81	28.20	169.28	32.12	4.29	7.51	927.43	25.43	12.58	10.10	1.41
		G20	细砂岩	67.19	784.82	10.00	128.75	45.52	144.31	35.08	36.22	91.28	4.35	2.00	1.77	1698.60	5.48	4.85	1.30	0.89
		G18	页岩	254.27	176.77	1.55	40.64	13.55	41.36	18.63	30.64	132.27	21.92	2.91	6.95	791.21	19.21	9.90	6.21	1.31
		G15	石煤	1497.60	152.69	1.35	161.59	17.73	125.98	18.71	15.17	102.65	47.10	1.88	5.44	2694.30	23.94	6.69	23.26	1.83
		G14	石煤	1798.00	202.50	1.70	121.01	32.89	349.94	28.50	23.61	153.23	99.40	2.11	6.97	2410.30	22.20	5.86	28.04	1.87
		G13	泥岩	2118.90	251.90	1.87	92.10	28.21	79.10	18.71	33.84	93.90	40.06	2.23	6.26	2189.80	28.99	5.70	38.30	1.91
		G12	磷结核	6574.10	98.24	2.84	171.46	175.45	170.67	797.00	608.84	4.52	6.91	2.53	6.45	10422.00	34.52	6.83	82.68	1.95
		D ₆	黑色页岩	933.05	213.10	15.63	285.15	494.04	152.64	69.29	61.24	175.18	92.41	3.29	3.37	1097.50	39.44	11.46	33.24	1.79
		D ₇	石煤	1775.50	581.83	23.38	312.31	231.34	92.60	58.31	45.99	177.48	187.92	1.94	2.47	1803.60	18.22	6.57	38.31	1.89
		D ₁₀	重晶石	519.00	172.74	3.32	153.61	28.00	164.49	118.40	10.65	12.33	11.47	0.21	0.32	8899.30	3.04	0.49	2.49	1.88
		d ₃	硅质岩	8.07	824.80	3.88	53.05	10.44	75.68	940.44	151.32	3.35	1.11	0.46	0.31	1242.10	4.65	0.36	3.90	1.94
		D ₁₁ U	硅质磷块岩	2463.60	154.75	11.77	678.56	980.33	1522.10	2187.40	1588.70	43.41	54.66	3.58	1.72	8326.70	27.30	1.91	208.18	1.99
		D ₁₁ D	硅质磷块岩	3065.80	305.02	8.83	515.00	497.99	819.80	1825.80	1410.80	13.68	38.08	1.21	1.75	12193.00	29.50	2.07	103.64	1.99
天柱大河边	上震旦统	D ₁	硅质泥岩	160.26	852.78	4.83	83.78	42.46	34.17	14.92	5.01	9.24	3.71	2.26	0.33	1716.60	3.47	0.29	4.01	1.95
		H ₃₃	硅泥质	15.55	1504.40	7.07	95.46	37.89	124.47	103.89	24.15	6.63	5.69	1.65	0.69	2697.00	4.52	0.90	0.60	1.33
		H ₃₀	泥岩	158.32	529.11	16.93	257.77	65.44	131.97	42.05	26.13	142.62	49.40	3.50	4.29	4823.90	40.90	18.64	7.31	1.08
		H ₂₈	泥岩	303.68	164.39	17.70	216.27	123.4	70.86	24.59	11.90	106.82	50.61	3.54	4.84	2317.00	33.34	12.56	10.19	1.42
		H ₂₇	石煤	284.03	267.18	2.37	144.68	48.7	80.37	17.24	18.16	138.63	5.37	4.12	7.15	973.35	10.96	15.68	7.37	1.17
		H ₂₅	泥岩	273.43	645.75	12.91	137.00	51.07	118.17	17.64	21.42	92.17	29.72	3.10	4.68	1055.30	10.81	4.81	3.62	1.39
		H ₂₀	硅质岩	24.15	1077.70	5.26	178.37	222.67	89.60	976.26	6.96	18.08	4.38	1.54	0.67	11855.00	7.49	0.93	0.78	1.43
		H ₁₉	硅质岩	497.93	222.63	2.23	129.99	63.85	641.92	84.71	49.43	169.53	6.69	3.52	9.30	7606.00	22.10	12.94	11.60	1.46
		H ₁₈	硅质岩	268.49	641.42	3.44	27.90	72.95	29.55	5.50	15.12	46.49	4.94	1.94	0.58	454.16	2.40	0.47	3.85	1.92
		H ₉	黑色页岩	276.40	405.69	2.54	85.98	33.56	66.16	173.16	52.42	101.26	34.00	2.58	3.03	906.04	16.74	7.22	7.16	1.50
		H ₆	硅质岩	991.76	180.12	14.46	174.08	29.47	65.84	122.04	15.14	87.58	4.61	3.79	6.13	1302.40	11.18	12.57	7.27	1.27
		H ₅	磷块岩	79.11	339.93	23.75	193.83	65.76	63.05	31.47	11.57	95.80	7.35	1.77	3.75	915.24	16.06	3.79	3.98	1.52
		H ₃	黑色页岩	08.90	253.11	1.79	226.06	21.94	82.13	21.68	67.50	209.36	6.59	4.39	7.10	2140.10	20.31	11.66	10.44	1.46
		SDO-1	页岩平均值	160	324.58	46.8	99.5	60.2	64.1	75.1	40.6	165	134	2.9	6.9	397	27.9	10.5	48.8	

表中数据由中国科学院地质研究所岩石圈构造演化开放实验室张海政、严新测试。SDO-1 引自[16]。

多大于 44×10^{-6} , 但低于 SDO-1 标准值^[16]。钒含量达工业品位的地区主要分布在湖南古岳、沅靖、叙绥和贵州的松桃等地, 钒矿层与石煤层数、厚度基本一致, 或层位稍高。在怀化和贡溪剖面中含钒层位与磷块岩和石煤一致。V₂O₅ 含量一般为 0.65%~0.863%, 在磷结核中最高达 6574×10^{-6} , 在磷块岩中为 3065×10^{-6} , 石煤中为 1798~2118($\times 10^{-6}$), 在碳质页岩中含量一般较低, 为 200~500($\times 10^{-6}$)。Mo 是现代海洋环境中含量较高的元素之一, 可达 10×10^{-9} ^[17], 在黑色页岩中也常为富集, 在湘西石煤中可达 187×10^{-6} , 并与有机质含量呈明显正相关关系。Mo⁵⁺ 常可吸附于腐殖物质中, 一部分在成岩期也可转化为硫化物或结合在黄铁矿中存在。

钒和镍的地球化学行为较为相近, 但它们之间的细微差别却可以反映古环境的变化。一般认为钒可以通过被囊动物富集^[11], 但是被囊动物是以固着方式生存的, 极难在缺氧的黑色岩系形成的环境中生存, 然而钒、镍却可以在干酪根中以卟啉化合物的形式存在。在海相沉积环境及酸性的还原条件下, 卟啉络合物中 V⁴⁺ 的相对稳定性较高, 而镍的活性不受氧化还原条件的限制, 但在缺氧条件下, 常可形成镍的硫化物, 因此在缺氧条件下常造成干酪根中 V/(Ni+V) 值大于 0.5。湘西上震旦统-下寒武统的 V/(Ni+V) 值变化明显(表 2)。然而, 在埋藏成岩作用过程中被还原成的 V³⁺ 易被粘土矿物吸附, 因此, 全岩分析样品的 V/(Ni+V) 值会有所变化。对 Ni、Mo 和 PGE 的来源存在不同认识, 范德廉^[11]根据 Y-¹³C 双异常认为它来自地外物质, Coveney^[14]认为与深大断裂有关, 是海底热泉同生沉积的结果, 从区域资料看, 第二种可能性较大。

镉在湘西桃源、沅陵一带比较富集, 含量在 200~400($\times 10^{-6}$) 之间。镉是沉积成岩改造富集元素, 可呈方硫镉矿存在于富碳硅质岩中。有机碳、粘土矿物和硅的含量与钒、镉的富集程度呈正相关关系。在区域上, 一般钒矿富集区镉矿不一定富集。但镉矿密集区, 通常是钒矿富集的地区。

锶与钡具有一定的相关关系, 大部分锶集中分布在碳酸盐中, 在重晶石中的含量也明显较高。湘西地区 Sr/Ba 值较小, 一般仅为 0.01 左右, 它可能与两方面因素有关, 一是有壳生物在该时期尚不发育, 锶的生物作用较弱, 二是可能此时的洋壳拉张作用致使洋底热液活动, 提供了丰富的钡的来源。

从黑色岩系 U/Th 关系图(图 1)可以看出, 重晶石岩、磷块岩和石煤中的 U/Th 值大部分大于 1, 甚至接近 100, 表明受热液活动的影响较强或由热液提供物源。而其他样品多接近 1, 接近正常远洋沉积的特征, 另一特点是这些样品多是牛蹄塘组靠近底部的样品, 说明该期热液活动明显。分布在 I 区范围内的样品也多是上寒武统的样品。U 和 Th 的相互关系还可以用来指明缺氧条件, 由 U-Th/3 值代表自生铀的相对含量^[18], 可以建立如下关系式:

$$\delta U = \frac{U}{\frac{1}{2} \left[U + \frac{Th}{3} \right]}$$

若 $\delta U > 1$, 表明缺氧环境, $\delta U < 1$, 则说明为正常的海水环境。在湘西地区, δU 值多分布在 1.08~1.9 范围内。

锰也是黑色页岩常为富集的元素之一, 一般为 202~852($\times 10^{-6}$)。锰的硫化物的可溶性较强, 然而在强的还原条件下, 锰可以作为黄铁矿的微量元素的形式存在^[20]。在一些情

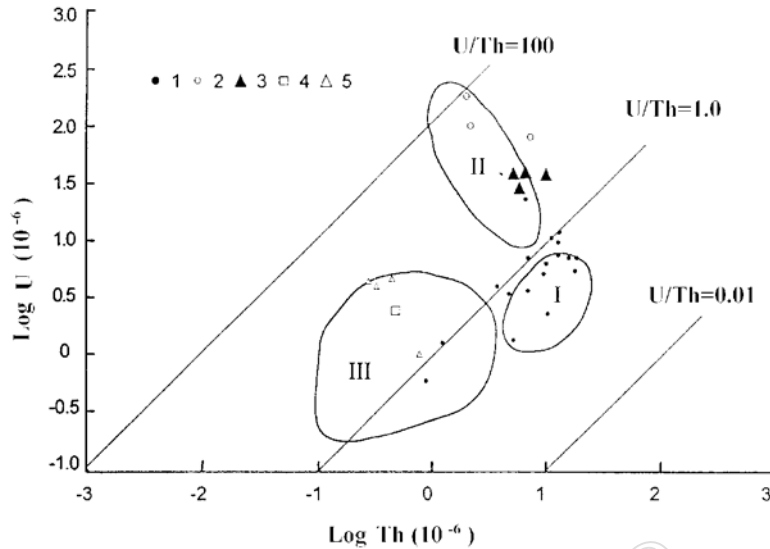


图 1 湘西地区黑色岩系中各类岩石 U/Th 关系图

Fig. 1 U/Th diagram of various rocks in black shales of western Hunan

1—黑色页岩; 2—磷块岩; 3—石煤; 4—重晶石; 5—硅质岩;

I—正常远洋; II—太平洋隆起沉积物; III—古热水喷溢沉积(据参考文献[19])

况下,可溶的锰在缺氧的硫酸盐还原条件下可形成碳酸锰。因此,沉积界面经常变动的氧化还原条件常可造成碳酸锰与黑色页岩相共生,甚至以互层形式存在。在陡山沱组底部的黑色岩系中常有含锰碳酸盐层的分布。

3 稀土元素的地球化学特征

黑色岩系不同类型岩石的稀土元素的含量变化很大,重晶石最低,仅为 52.01×10^{-6} ,硅质岩次之,为 $62.36 \sim 73.16 (\times 10^{-6})$,石煤含量较高,为 $195 \sim 261 (\times 10^{-6})$,磷块岩为最高,达 $866 \sim 1849 (\times 10^{-6})$ 。总体特点是以轻稀土元素含量最高,中稀土元素次之,重稀土元素最低,以轻稀土元素、中稀土元素、重稀土元素三部分的分配相差不大为特征,在三角图中分布比较集中(图 2)。磷块岩比较接近海水中稀土元素分配特点,而石煤则更接近于大洋沉积物的平均值。

磷块岩的稀土元素总量明显高于 SDO-1 平均值,配分型式呈中稀土元素略显富集的较开阔的帽状形态(图 3),曲线较为平缓,具铈异常。这种稀土元素配分型式,与黔中磷灰石中稀土元素的配分型式相类似^[21],表明稀土元素的分布主要由磷灰石的结晶化学所控制,帽状稀土元素配分型式与生物直接或间接参与有关。

石煤稀土元素配分曲线为轻稀土元素低度富集型(图 3), $(La/Yb)_N$ 在 $11.26 \sim 31.45$ 之间。轻稀土元素的相对富集是由于藻类生物对 LREE 吸附作用的结果,这与显微镜下结果相一致。铈在曲线上略呈“谷”型,即属负异常, G_{14} 样品略具铈正异常($\delta Eu = 1.03$)。

黑色页岩的配分曲线较石煤的分布型式更加平缓(图 3),曲线斜率很低, $(La/Yb)_N$ 在 8

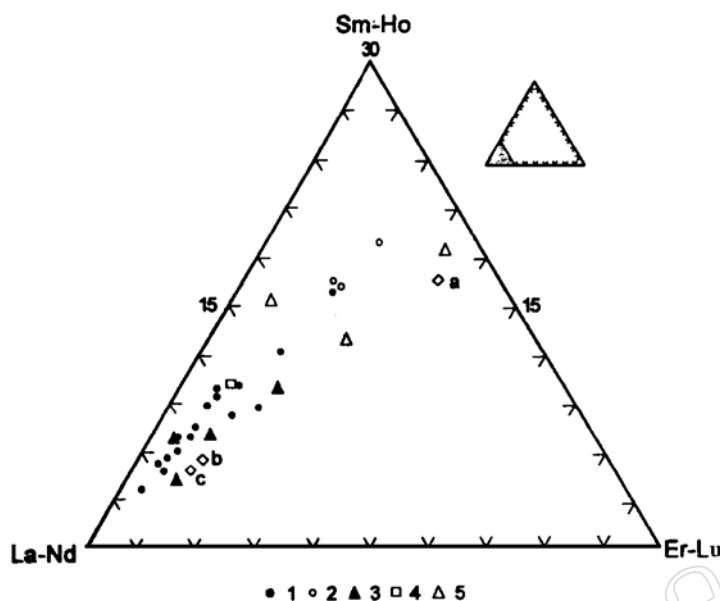


图 2 湘西黑色岩系稀土元素相对含量三组分图

Fig. 2 Three-components diagram for REE relative content of black shales in western Hunan

1—黑色页岩; 2—磷块岩; 3—石煤; 4—重晶石; 5—硅质岩;
a—海水; b—大洋沉积物; c—沉积物平均

~ 14 之间。轻稀土元素和中稀土元素比值 $(La/Sm)_N$ 在 4.04~ 7.76 之间, 分馏异常小, 中稀土元素和重稀土元素分馏也不明显, $(Gd/Sm)_N$ 在 1.74~ 2.68 之间。反映了正常海相沉积物的特点。

重晶石和硅质岩以稀土元素总量较低为特征, 一般在 16.92~ 64.67 之间, 具铈负异常和铕正异常 (δCe 和 δEu 分别为 0.18~ 0.67 和 1.12~ 3.32) (图 3)。可能反映了受热源影响和比碳质页岩形成于游离氧稍高的环境。硅质岩曲线斜率 $(La/Yb)_N$ 小于 10, 曲线形态近于平坦型, 并且由于 REE 丰度低, 而与浮游生物 REE 模式很接近, 说明了

了黑色页岩中的有机质与含硅类的生物有关。

铈亏损是正常海相沉积物的特征。湘西黑色岩系中石煤铈异常非常不明显, 表明其形成于厌氧环境。而硅质岩和磷块岩的铈异常分别为 0.20~ 0.43 和 0.33~ 0.46, 反映在正常海相环境中与藻类的生长和繁殖有关, 也可能与磷块岩形成期的上升洋流有关。Murry 等^[23] 在研究美国西海岸加里福尼亚侏罗-白垩系硅质岩、黑色页岩后认为, 洋中脊、大洋盆地、大陆边缘环境中 Ce/Ce^* 值分别为 0.30、0.55、0.79~ 1.54, 铈负异常逐渐不明显, 从大洋盆地至滨海沉积物中稀土元素的变化规律为 REE 总量降低、HREE 相对于 LREE 富集及铈亏损逐渐不明显。湘西黑色岩系的 Ce/Ce^* 值变化范围为 0.44~ 0.97, 平均值为 0.62, 因此表明湘西黑色岩系是在靠近大陆边缘的浅海环境下形成的。

4 有机地球化学特征

上震旦统、下寒武统黑色岩系中的有机物来源主要为富类脂物的浮游植物和菌类, 不可溶组分以矿物沥青为主, 属腐泥型有机质。在电镜扫描下, 还可见到絮状腐泥组分以及藻类体, 但成熟度较高, 芳构化强烈。黑色岩系中氯仿沥青“A”一般小于 0.1%, 饱和烃 15.29%~ 36.12%、芳烃 1.04%~ 7.13%、非烃 46.57%~ 65.12%、沥青质 14.40%~ 27.87%, 饱和烃 > 芳烃(表 3)。

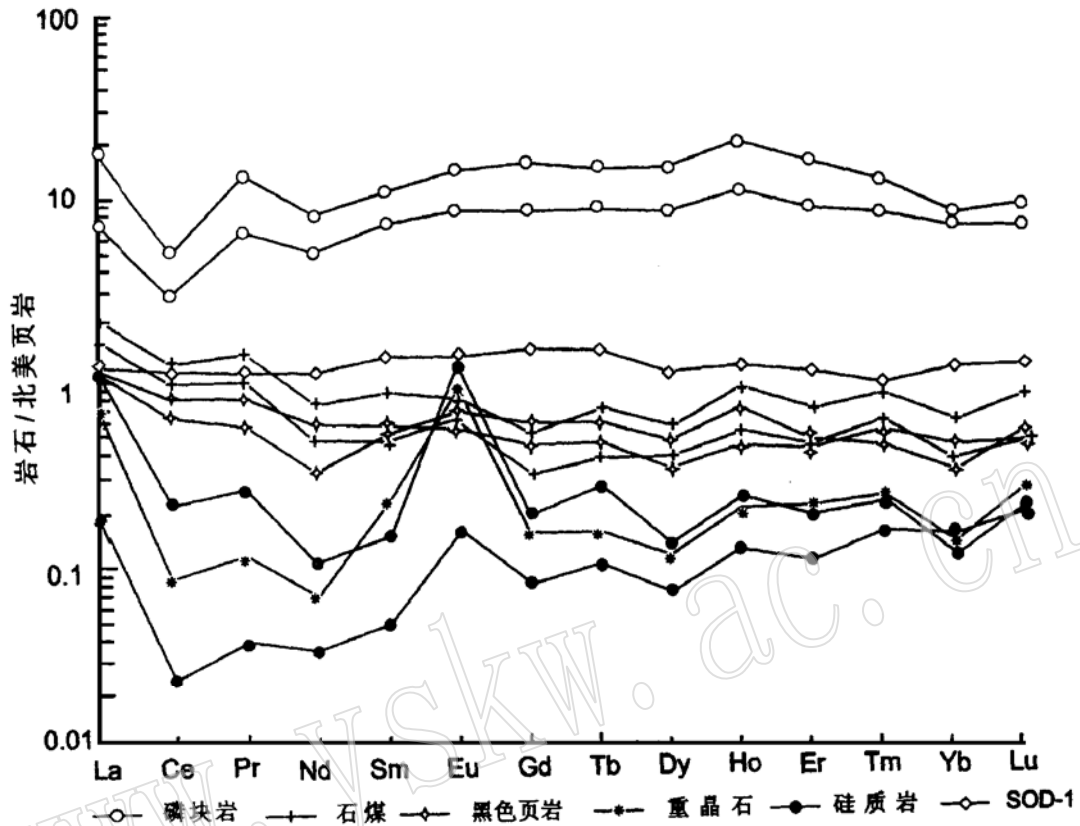


图3 湘西黑色岩系稀土元素配分曲线(北美页岩数据引自参考文献[22])

Fig. 3 Chondrite-normalized REE patterns of black shales in western Hunan

表3 湘西黑色岩系氯仿沥青“A”及族组成

Table 3 The group constitutes and contents of chloroform bitumen "A" of the black shale series in west Hunan

样号	有机碳(%)	氯仿沥青“A”含量(%)	氯仿沥青“A”组成				饱/芳经
			饱和烃	芳烃	非烃	沥青质	
D ₇	11.54	0.0163	15.29	1.04	65.21	18.45	14.70
D ₁₀	1.89	0.0114	27.87	3.55	48.11	20.50	7.85
G ₄₅	1.55	0.0109	25.55	4.63	53.06	16.75	5.52
G ₂₂	2.60	0.0186	20.76	4.50	55.50	19.23	4.61
G ₁₄	11.98	0.0056	26.70	7.13	60.44	5.74	3.74
G ₁₂	0.32	0.0072	22.66	2.47	47.40	27.46	9.17
H ₃₀	4.41	0.0096	36.12	2.90	46.57	14.40	12.46
H ₅	6.41	0.0121	25.76	4.20	47.16	27.87	6.13

* 表中数据由石油天然气总公司石油勘探开发科学研究院实验中心李海玲、王升彤测试。

湘西黑色岩系正构烷烃一般在 nC_{17} 形成主峰, 反映低等植物藻类的特点, OEP 值为 1.2 ~ 2.48, 为过成熟的特点, 但也反映了物源的变化, 贡溪石煤层的 OEP 值较高(表 4), C_{22}/C_{23} 值也高达 5.01, 表明了藻类富集的特点, 与镜下见到丰富的藻类体相一致。G₂₂ 样品是与

受到海水变浅、水底牵引流的发育以及陆架盆地的物源补充有关。Pr/Ph 小于 1 和近于 1, 表现了黑色岩系形成时的还原环境特点。一般而言, 热成熟度也会改变 Pr/Ph 值, 即 Pr/Ph 值随成熟度增加而升高, 而 Ph/nC₁₈ 降低。

三环萜烷的分布较为普遍, 以 C₁₉-C₂₅、13β(H)、14α(H) 构型的三环萜烷占优势, C₂₅ 以上的含量很低。所测样品除 G₁₄ 外, C₂₁、C₂₃ 和 C₂₄ 三环萜烷组成倒“V”字形分布, 即相对丰度 C₂₁ < C₂₃ > C₂₄。丰富的三环萜烷类化合物可能是由于原始母质中丰富的藻类物质贡献所致^[24, 25], 尤以 G₁₄ 的石煤为典型。三环萜烷与环境有很强的依赖关系, 较强的还原环境有利于藻类母质的发育和三环萜烷的保存。三环萜烷/17α(H)-藿烷比值主要用来比较细菌或藻类脂体(三环萜烷)和来源于不同原核生物的生物标志物(藿烷)。湘西地区三环萜烷/17α(H)-藿烷比值范围为 0.17~0.47, 以石煤的含量较高, 反映藻类母源的特点。尽管该地区震旦-寒武系的藻类很发育, 有的样品呈藻席状, 细菌也发育, 但 C₂₈ 三环萜烷/C₃₀ 藿烷比值仅 0.02~0.05, 表明与三环萜烷有联系的藻类, 可能与该时期的主要藻类不同。

表 4 黑色岩系正构烷烃综合参数表

Table 4 Composite parameters of n-heptane hydrocarbon of black shales

样号	OEP	Pr/Ph	三环萜烷/17α(H)-藿烷	重排/规则藿烷	C ₂₇ 甾烷 20R/C ₂₉ 甾烷 20R	规则甾烷/17α(H)-藿烷	17α(H)-重排藿烷/18α(H)-30-降新藿烷	孕甾烷/C ₂₉ 甾烷 20R	T _m /(T _m +T _s)
D ₇	1.21	0.83	0.17	0.11	2.04	1.30	0.35	0.01	0.54
D ₁₀	1.33	0.89	0.23	0.11	2.28	1.38	0.35	0.01	0.54
H ₅	1.38	0.82	0.32	0.12	2.13	0.92	0.39	0.03	0.52
H ₃₀	2.03	0.94	0.33	0.18	1.75	0.37	0.45	0.08	0.46
G ₁₂	1.72	0.79	0.24	0.13	1.98	0.92	0.39	0.02	0.52
G ₁₄	1.76	0.8	0.47	0.17	1.81	0.40	0.48	0.14	0.47
G ₂₂	2.48	0.82	0.35	0.17	1.84	0.35	0.43	0.06	0.51
G ₄₅	1.81	0.77	0.32	0.17	1.87	0.39	0.42	0.08	0.47

重排甾烷由重排甾烯在酸性、氧化的沉积环境演化而来, 重排甾烷/C₂₉14α、17α 甾烷 20R 比值高表明沉积岩中富含粘土^[26]。湘西黑色岩系中该比值偏低, 为 0.1~0.35, 多数为 0.2 左右, 重排甾烷/甾烷比值也较低, 一般在 0.11~0.18 之间, 共同指明了缺氧环境。

C₂₇甾烷被认为主要来自浮游生物, 而 C₂₉甾烷则主要来自植物生源^[27-30]。由于泥盆纪以前缺乏陆生植物, 所以无法解释泥盆纪以前岩石和原油中的 C₂₉甾烷。Grantham^[31] 曾将阿曼南部前寒武系甾烷的来源归因于藻类。湘西黑色岩系 C₂₉含量相对较高, 一般在 44% 左右, C₂₇、5α、14α、17α 甾烷 20R/C₂₉、5α、14α、17α 甾烷 20R 比值也偏高, 一般为 1.75~2.28, 因此, 湘西黑色岩系 C₂₉甾烷的来源可能与震旦-寒武纪的藻类有关。

湘西地区规则甾烷/17α(H)-藿烷比值为 0.37~1.38, 以 D₇、D₁₀ 均大于 1 和 G₁₂ 接近 1 为特征。规则甾烷/17α(H)-藿烷比值反映真核生物(主要是藻类和高等植物)与原核生物(细菌)对源岩的贡献。一般情况下, 高含量的甾烷以及高的甾/藿比值(≥1)似乎是主要来源于浮游或底栖类生物的海相有机质特征^[29]。相反, 低含量甾烷和低的甾/藿比值主要指示陆源和(或)微生物改造过的有机质^[32]。

17α(H)-重排藿烷与氧化、亚氧化富含粘土的沉积环境有关, 在偏碱性、还原条件下一

般不利于重排藿烷的形成。湘西黑色岩系中 17 α (H) - 重排藿烷/18 α (H) - 30- 降新藿烷比值的范围变化为 0.39~ 0.48 之间,以贡溪的石煤值最高,反映了石煤的富含陆源粘土并较黑色岩系形成水体相对较浅的环境。

Moldovan^[29]认为 Ts/(Tm+ Ts) 比值的变化可能受沉积相的控制,当其沉积环境的 Eh 值较低时, Ts/(Tm+ Ts) 值增加,而当 Eh 较高时, Ts/(Tm+ Ts) 值则降低。湘西地区石煤的 Ts/(Tm+ Ts) 值较低,为 0.47,而深海泥岩相对较高,为 0.51,说明石煤形成环境的 Eh 值要高于深海泥岩的形成条件。大河边重晶石岩 Ts/(Tm+ Ts) 值较高,可能反应了 Eh 较低的环境背景。

在样品中检测出的芳烃主要有萘、菲、芘、蒽、联苯、芴、氧芴、硫芴、蒽烯、荧蒽等系列的烷基取代基同系物组成,另外还有一定含量的苯并荧蒽、苯并芘、苯并噻吩、苯并蒽,总体具有高菲含量(53.13% ~ 67.45%,除 H₅ 样品中菲占 29.15% 之外)、高荧蒽(4.54% ~ 19.83%)、高芘、高硫芴和低萘的特点(表 5)。

表 5 湘西黑色岩系芳烃沉积环境的地球化学参数

Table 5 Geochemical parameters for arene sedimentary environment of black shales in western Hunan

样品	系列化合物 / SUM*								三芴相对含量(%)		
	海西松	萘烯	荧蒽	芘	蒽	苯并(K) 荧蒽	4- 甲基二 苯并噻吩	三芳甾烃	氧芴	硫芴	芴
D ₇	0.0013	0.31	1.61	0.82	0.11	0.05	0.12	0.06	0.17	99.31	0.52
D ₁₀	0.0012	0.45	2.17	1.28	0.21	0.07	0.14	0.03	0.48	98.49	1.03
H ₅	0.0006	0.12	0.87	0.12	0.06	0.02	3.24	0.01	1.11	63.81	35.08
H ₃₀	0.0051	0.19	2.04	0.10	0.25	0.01	0.17	0.01	0.26	99.14	0.61
G ₁₂	0.0007	0.20	1.88	0.78	0.09	0.03	0.05	0.03	0.77	97.38	1.86
G ₁₄	0.0015	0.40	0.62	0.81	0.05	0.01	0.38	0.03	0.21	98.87	0.92
G ₂₂	0.0024	0.31	1.20	0.96	0.13	0.04	0.08	0.04	0.16	94.99	4.85
G ₄₅	0.0027	0.59	2.96	2.63	0.29	0.11	0.07	0.18	5.93	75.57	18.5

* SUM = (菲 + 甲基菲异构体之和) / 5, 作为各芳烃化合物含量的参比值

湘西黑色岩系萘烯含量较高,萘烯/SUM 值为 0.12~ 0.58,反映了较强的藻类和细菌作用,该特征与下扬子区黑色页岩的芳烃分布相一致。姜乃煌(个人通讯)通过对下扬子页岩干酪根热解物的色质测定证明,萘烯确实是该地层的产物,并非由其它地层的萘烯运移进去,因此萘烯可能来源于晚震旦世、早寒武世的藻类和细菌。湘西黑色岩系中藻类非常发育,在火山喷发热或岩浆活动热的作用下,常可形成多环芳烃,致使芘、荧蒽、蒽、苯并芘、苯并荧蒽等芳烃含量增高。

三芴系列(芴、氧芴、硫芴)相对比可作为黑色岩系形成环境的良好指标(表 5)。湘西地区硫芴含量比值普遍较高,为 0.04~ 3.24,表明沉积环境具有还原性, S²⁻ 离子取代芴结构的 9 位碳原子,形成丰富的含硫芳烃。因此二苯并噻吩及甲基二苯并噻吩的含量与沉积时期水介质的矿化度,特别是 SO₄²⁻ 的浓度有关。SO₄²⁻ 的浓度高,为磷酸盐还原菌提供生存条件,同时也有更多的噻吩类化合物产生。

5 硫和硫同位素

硫的不同形态组成和同位素分析对研究黑色岩系的生成环境与成因具有重要意义。黑色岩系中的黄铁矿或呈莓球状或呈细粒状, 并顺层理分布, 体现了至少是早期成岩阶段产物的特征。仅有少量粒粗而密集、略有晶形或胶团状, 并挤压纹层的现象, 在测试过程中已被剔除。黑色岩系各形态硫含量的结果列于表 6, 其中有机硫是用有机碳含量校正后所得的占纯有机质中的百分比。磷块岩、重晶石中有机硫少, 但 S_{org}/TOC 却高于其他岩石类型。石煤、磷块岩中黄铁矿、可溶性硫酸盐硫含量一般较高。硅质岩可溶性硫酸盐和黄铁矿一般较低。重晶石中可溶性硫酸盐含量较低, 说明与黑色岩系中的藻类作用形式有关。藻类可改变环境的 pH 值、离子平衡系统及氧化还原电位, 促进硫酸盐还原细菌的活动, 从而使厌氧细菌 SO_4^{2-} 离子还原而增加硫离子的浓度。另一方面, 藻类对硫的机械富集与捕集也是造成黑色岩系中硫含量高的原因。Raiswell 等^[33]利用岩石和沉积物中有机碳与黄铁矿硫的关系曲线图来区别一般的海相(氧化)沉积条件与闭塞环境(缺氧, 含 H_2S 、深水)条件下的沉积。但是由于有机碳后期成岩变化较大, 以及黄铁矿的形成受环境和 Fe^{2+} 供给等的影响因素较多, 在古代沉积中很难发现其规律性。由于花桥较贡溪更接近于盆地环境, 致使花桥黑色岩系中黄铁矿硫含量高于贡溪黑色岩系。

表 6 湘西上震旦统—下寒武统黑色岩系形态硫含量

Table 6 Morphological sulfur content of Upper Sinian-Lower Cambrian black shales in western Hunan

样品	总硫 (%)	占全硫 (%)					S_{org}/C_{org} (%)
		单硫物	硫酸盐	黄铁矿 ^a	有机硫	重晶石	
G ₄₅	1.51	1.65	4.61	91.56	1.84	0.33	1.80
G ₃₈	0.99	2.52	29.65	61.83	5.00	1.01	3.06
G ₂₈	0.17	—	41.55	27.90	25.60	4.94	4.26
G ₂₂	0.11	1.22	17.89	39.08	37.48	4.33	1.53
G ₁₅	0.58	2.19	22.87	1.00	31.93	2.01	2.14
G ₁₄	0.65	1.06	55.97	13.73	28.21	1.03	1.53
D ₆	2.54	0.27	0.94	37.29	40.94	20.57	7.46
d ₁₀	3.21	0.44	1.66	10.61	2.65	84.65	4.50
d ₁₁₋₁	0.88	1.54	23.42	63.67	10.77	0.60	10.98
d ₁	0.15	—	30.44	16.71	23.06	29.79	4.40
HG ₂₈	2.89	0.87	20.95	72.85	3.06	2.27	3.10
HQ ₂₇	0.36	3.21	39.43	45.00	11.34	1.02	0.88
H ₂₅	1.45	0.95	23.13	65.33	9.39	1.20	2.07
H ₁₉	0.05	—	—	28.57	59.52	11.90	2.70
H ₁₈	0.21	1.82	—	30.00	28.55	39.64	3.50
H ₉	0.17	—	17.63	16.46	61.28	4.63	1.36
H ₆	2.91	0.13	6.93	89.35	3.47	0.13	1.75
h ₀	0.42	—	36.40	43.82	18.45	1.33	1.23
H ₃	0.23	—	23.07	19.86	51.63	5.45	1.38

形态硫的同位素组成对了解黑色岩系的生成环境与成因具有重要意义。样品各形态硫

同位素的分析结果见表7。由于岩性差别较大,但总体仍反映了比较清楚的规律。在同一样品中,有机硫 $\delta^{34}\text{S}$ 大于黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$,差值为1‰~14‰,说明黄铁矿先于有机硫形成。可溶性硫酸盐与黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 相近,差值小于4‰(花桥磷块岩为10‰)。可溶性硫酸盐多是由后期黄铁矿氧化而成。由于磷灰石结合了部分硫,致使磷块岩的可溶性硫酸盐同位素较高。 BaSO_4 的硫同位素变化反映了沉积物中孔隙水的特点,其中以牛蹄塘组底部样品(D₁₀, D₁₁)分馏作用明显,可达32.34‰~41.65‰。不同含硫相以及不同的含硫单元都具有不同的硫同位素组成,但在一定的地质条件下又可能发生不同的同位素分馏效应。在黑色岩系中的硫富集过程中,沉积物埋深不断增加,渗透性差,体系对 SO_4^{2-} 的开放性减弱,从而导致黄铁矿硫和有机硫的 $\delta^{34}\text{S}$ 增加。黄铁矿形成于较开放时期, $\delta^{34}\text{S}$ 较低,而有机硫形成于较封闭时, $\delta^{34}\text{S}$ 值相对较高。

表7 湘西黑色岩系的硫同位素组成 $\delta^{34}\text{S}$ (CDT)(‰)

Table 7 Sulfur isotopic composition (CDT) of black shales in western Hunan

样品	有机硫	黄铁矿硫	可溶硫酸盐	BaSO ₄
D ₇	17.10	3.92	—	12.24
D ₁₀	—	14.21	—	41.65
D ₁₁	—	16.86	20.27	32.34
G ₁₅	4.39	5.22	5.55	—
H ₀	2.90	-2.20	7.83	19.03

硫酸盐同位素组成同海平面升降有明显的相关关系。从分析样品的结果可以看出,陡山沱组磷块岩中的有机硫(2.9‰)和黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ (-2.2‰)均低于牛蹄塘组石煤(G₁₅, D₇)的 $\delta^{34}\text{S}$ 值(表7)。除此之外,牛蹄塘组石煤(D₇)有机硫 $\delta^{34}\text{S}$ 和黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 的差值大于14‰,也可能表明了最大海平面期的相对缺氧环境、滞留环境,导致产物中硫同位素值的分馏较强。海平面升高意味着陆地面积减小,因剥蚀带入海洋的轻的硫化物的量显著减少,生物大量发育,细菌还原硫酸盐作用加强,因而导致黄铁矿大量形成和海水硫酸盐 $\delta^{34}\text{S}$ 值升高。

6 结 论

从以上分析可以得出黑色岩系的成因主要包括两方面因素,一是热液活动提供了丰富的物质来源,二是缺氧环境为有机质的保存和元素的长时间活化和富集提供了条件。黑色岩系中多数微量元素除了与有机碳呈正相关关系外,还与硫化物,尤其是黄铁矿存在密切的相关性,说明它们共同受控于低速的沉积环境,硫化物多形成于沉积物的表面,而金属卤水多由上覆水来提供,因此,只有在低速的缺氧条件下才有利于硫化物的形成和金属元素的富集。

从生物标志物的沉积环境参数可以看出,这些参数各反映沉积环境的某一个方面,但它们之间关系密切,互相补充。在不同地层中上述参数所反映沉积环境的规律性,与扬子地壳运动的规律相符合,即在震旦-寒武纪,地壳处于相对稳定和下降的状态,促使了细菌和藻

类的大量发育,并在缺氧的条件下得以保存、转化,形成了一套富有机质的黑色岩系。

在震旦纪/寒武纪的转折期存在一次较大规模的缺氧事件,缺氧事件对有机质的保存和演化较为有利,形成了一套富有机质的黑色岩系。湘西黑色岩系的形成是全球性的缺氧背景条件与有机质造成的缺氧环境共同作用的结果。早寒武世缺氧与生物的浮游藻类的繁盛与小壳动物的灭绝有关。导致早古生代全球性生物灭绝事件的原因可能是灾变事件,这些活动(尤其是洋中脊扩张)使海水介质的 Eh、pH 值发生了显著的改变,远远超出了生物的耐性,从而使海洋生物大规模的绝灭。鲍学昭等^[34]研究也表明海底喷流作用带来的大量的 U 和 Th 元素,而这些元素也是引起生物灭绝的原因之一,因此,在湘西黑色岩系中 U 的含量也明显偏高。庞大数量的生物的堆积成为主要的还原剂。这里的自由氧和化合氧不仅消耗于有机质的氧化、降解,也消耗于微生物活动。结果造成含有大量有机质、有机气体、 H_2S 、 FeS_2 的典型还原型黑色沉积物和缺氧的还原环境:高价铁转变为低价铁, SO_4^{2-} 还原为 S^0 和 S^{2-} ,高价铀转变为低价铀以及铜、银等皆以自然形式出现等等。全球的地质条件也类似,因在生物大爆发时期,大量生物的死亡、降解,大量消耗游离氧,使本来自由氧含量就较低的震旦-寒武纪的背景条件下,水介质难以提供大量的氧,进而促进了缺氧环境的全球范围的形成。因此,一般所说的缺氧造成的还原环境并不确切,较确切的说法应当是有机质导致缺氧,从而也是造成还原环境的主要因素。

致谢 本文在完成过程中得到了叶连俊院士的悉心指导,在此深表衷心感谢。

参 考 文 献

- 1 张爱云,伍大茂,郭丽娜等.海相黑色页岩建造地球化学与成矿意义.北京:科学出版社,1987,1~10.
- 2 高振敏,罗泰义,李胜荣.黑色岩系中贵金属富集层的成因:来自固定氮的佐证.地质地球化学,1997,(1):18~23.
- 3 Stow D A V. South Atlantic organic-rich sediments: facies, processes and environments of deposition. ed. J. R. V. Brooks and A. J. Fleet, Marine petroleum source rocks Geological Society Special Publication, 26. 1987: 287~300.
- 4 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.地球化学,1973,3:143~163.
- 5 Kemp A E S. Mid Silurian pelagic and hemipelagic sedimentation and palaeoceanography. ed. M. G. Bassett et al. The Murchison Symposium, Special Papers in Palaeontology, 44. 1991: 261~299.
- 6 Wignall P B and Hallam A. Anoxic as a cause of the Permian/Triassic extinction: facies evidence from northern Italy and the western United States. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 1992, 93: 21~46.
- 7 叶连俊,陈其英,刘魁悟.工业磷块岩物理富集成矿说.沉积学报,1986,4(3):1~29.
- 8 李任伟.扬子地台早古生代沉积有机质的聚集、热演化及成矿作用研究.见:叶连俊主编.生物成矿作用研究.北京:海洋出版社,1993:65~83.
- 9 陈其英.中国东部主要成矿时代的磷块岩组成.沉积学报,1987,5(3):135~148.
- 10 王东安.扬子地台晚元古代以来硅岩地球化学特征及其成因.地质科学,1994,29(1):41~54.
- 11 范德廉,叶杰,杨瑞英等.扬子地台前寒武-寒武纪界线附近的地质事件与成矿作用.沉积学报,1987,5(3):81~95.
- 12 Fan Delian. Polyelements in the lower Cambrian black shale series in southern China. ed. S. S. Augustithis, The significance of trace elements in solving petrogenetic problems and controversies, The Phrastus publications S. A., Athens, Greece, 1983: 447~474.
- 13 Fan Delian. The Lower Cambrian black shale series and the iridium anomaly in south China. In: Developments in

- geosciences, Science Press, Beijing, China, 1984: 215~ 224.
- 14 Coveney R M Jr and Nansheng C. Ni- Mo- PGE- Au- rich ores in Chinese black shales and speculations on possible analogues in the United States. *Mineralium Deposita*, 1991, 26 (2): 83~ 88.
 - 15 范德廉, 杨秀珍. 南方几省下寒武统黑色页岩系及层状多元素富集层. *沉积岩石学研究*. 北京: 科学出版社, 1981: 23~ 45.
 - 16 Kane J S, Arbogast B and Leventhal J. Characterization of Devonian Ohio shale SDO- 1 as a USGS geochemical reference sample. *Geostandards Newsletter*, 1990, 14 (N1): 169~ 196.
 - 17 Brumsack H J. Geochemistry of recent TOC- rich sediments from the Gulf of California. *Geologische Rundschau*, 1989, 78: 851~ 882.
 - 18 Wignall P B. *Black shales*, Clarendon press. OXFORD, 1994, 46.
 - 19 Bostrom K. Genesis of Ferromanganese deposits- diagnostic criteria for recent and old deposits. ed. P. A. Rona, K. Bostrom, L. Laubier and K. L. Jr. Smith, *Hydrothermal processes at seafloor spreading centers*, Plenum Press, 1983: 473~ 489.
 - 20 Huerta_Diaz M A and Morse J W. Pyritisation of trace metals in anoxic marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1992, 56: 2681~ 2702.
 - 21 陈其英. 黔中含磷岩系的沉积分带及生物成矿作用. 见: 叶连俊主编. *生物成矿作用研究*. 北京: 海洋出版社, 1993: 30~ 40.
 - 22 Haskin L A, Frey F A, Schmitt R A and Smith R H. Meteoritic, Solar and terrestrial rare earth distribution. ed. L. H. Ahrens, F. Press, S. K. Runcorn and H. C. Urey, *Physics and Chemistry of the earth*, Pergamon Press, Oxford, 7, 1966: 107~ 321.
 - 23 Murry R W, Brink M R B, Gerlach D C. Rare elements as indicators of different marine depositional environments in chert and shale. *Geology*, 1990, 18 (3): 268~ 271.
 - 24 Aquino Neto F R, Triguís J, Azevedo D A, Rodrigues R and Simoneit B R T. Organic geochemistry of geographically unrelated Tasmanites. 14th International Meeting on Organic Geochemistry, Paris, September 18~ 22, 1989, Abstract 189.
 - 25 Volkment J K. Biological marker compounds as indicators of the depositional environments of petroleum source rocks. ed. A. J. Fleet, K. Kelts and M. R. Talbot, *Lacustrine Petroleum Source Rocks Geological Society Special Publication No. 40*, 1988: 103~ 122.
 - 26 Rubinstein I and Goad L J. Regarded sterenes in a shale: Occurrence and simulated formation, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transaction I*, 1975: 1833~ 1836.
 - 27 Czochanska Z, Gilbert T D, Philp R P, Sheppard C M, Weston R J, Wood T A and Woolhouse A D. Geochemical application of sterane and triterpane biomarkers to a description of oils from the Taranaki Basin in New Zealand. *Organic Geochemistry*, 1988, 12: 123~ 135.
 - 28 Huang W Y and Meinschein W G. Sterols as ecological indicators. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1979, 43: 739~ 745.
 - 29 Moldowan J M, Albrecht P and Philp R P (eds.). *Biological markers in sediments and petroleum*. Prentice- Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1991, 268~ 280.
 - 30 Volkmen J K. A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter. *Organic Geochemistry*, 1986, 9: 84 ~ 99.
 - 31 Grantham J A. The occurrence of unusual C₂₇ and C₂₉ sterane predominances in two types of Oman crude oil. *Organic Geochemistry*, 1986, 9: 1~ 10.
 - 32 Tissot B and Welte D H. *Petroleum formation and occurrence*. (1st ed) Springer- Verlag, Berlin, 1978, 139.
 - 33 Raiswell R and Berner R A. Pyrite formation in euxinic and semi- euxinic sediments. *American Journal of Science*, 1985, 285: 710~ 724.
 - 34 鲍学昭, 张阿利. 铀钍的地球化学及对地壳演化和生物进化的影响. *岩石矿物学杂志*, 1998, 17 (2): 160~ 172.

The Origin and Geochemical Characteristics of Upper Sinian_Lower Cambrian Black Shales in Western Hunan

Wu Chaodong Yang Chengyun

(Department of Geology, Peking University, Beijing 100871)

Chen Qiying

(Institute of Geology, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029)

Key words: black shales; geochemistry; organic matter; anoxic environment; western Hunan

Abstract

This paper deals with the formation conditions of black shales based on such analytical techniques as ICP_MS, GC_MS, isotope, organic carbon, element facies and micropetrology. Studies show that the Upper Sinian_Lower Cambrian black shales were formed in an anoxic environment, and the organic sources were algae and fungi (Thallophyta). The paper points out five geochemical indicators of anoxic environment. The organic matter, especially lipids, can be well preserved in an anoxic environment. Black shale is also an indicator of the oceanic anoxic event. During the slow degradation of organism, the organic matter absorbed and combined many elements. At the early diagenetic stage, the organic matter was decomposed, and some elements were remobilized. Hence the elements exhibit multi-stage enrichment and varied forms. The key factor is the adsorption of organism and the combination with the organic matter. The strata of Ni_Mo, coal stone, barite and phosphorite deposits are controlled by the change of sea level, and the ore-bearing sets are developed in the transgressive series and condensed sections. The black shales are characterized by high content of Ni, Mo and Mn, lower total REE, comparative enrichment of HREE, and negative Ce anomaly. Geochemical and REE features indicate that black shales were deposited in an epeiric sea environment.