

渔塘坝硒矿床富硒硅质岩的成因*

姚林波 高振敏 杨竹森 龙洪波

(中国科学院地球化学研究所矿床地球化学开放研究实验室, 贵阳 550002)

摘要 下二叠统茅口灰岩顶部含碳硅质岩段(P_1^3m)是渔塘坝硒矿床的主要富 Se 层位, 具有水平层理和纹层理构造, 硅质岩平均含 Se $1646 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, 富含有机碳、 Al_2O_3 和 SiO_2 , 而 S 含量较低, 除主要富集 Se 元素外, 其他如 Mo, Cd, V, Co 等也有较高富集. 稀土总量低, 轻稀土略显富集. 样品富集较重的 Si 同位素, $\delta^{30}\text{Si}$ 值变化不大, 范围在 $1.1\text{‰} \sim 1.2\text{‰}$ 之间. 通过常量元素、微量元素、稀土元素以及 Si 同位素组成特征可以判断渔塘坝富硒硅质岩形成于浅海-半深海缺氧环境, 并主要受生物化学作用控制.

关键词 渔塘坝 富硒硅质岩 稀土 微量元素 Si 同位素

早二叠世是华南晚古生代最大的海侵时期, 伴随这次海侵在华南许多地区沉积了一套分布较稳定的层状硅质岩. 层状硅质岩主要分布于下二叠统茅口阶上部以硅质岩为主的孤峰组或当冲组中, 在以碳酸盐岩为主的茅口组上部也有少量分布^[1,2]. 对这套硅质岩成因的讨论, 认识不一, 主要有 3 种观点, 即生物成因^[1~3], 热水沉积成因^[4]以及上升流成因^[5].

在湖北恩施双河乡渔塘坝, 下二叠统茅口灰岩顶部的碳质硅质岩段中 Se 的异常富集形成了独立矿床, 该矿床为我国发现的首例独立硒矿床^[6]. 该矿床发现以来, 大多集中于矿床地质^[6,7]及环境方面的研究, 对其成因的认识尚未有系统的地球化学证据. 富硒硅质岩是渔塘坝硒矿床的主要矿石类型, 本文通过研究富硒硅质岩的岩石化学组成、稀土及微量元素特征以及 Si, O 同位素组成, 结合沉积的构造背景和岩石特征, 来探讨富硒硅质岩的成因, 希望对渔塘坝硒矿床的成因获得新的认识.

1 矿床地质特征

矿区的大地构造位置处在扬子准地台上扬子台坪的北东段. 矿区位于双河向斜北西翼中段, 向斜轴向北东东, 呈舒缓波状展布, 核部为三叠系大冶组灰岩, 两翼为二叠系. 地层走向北东东, 倾向南南东, 倾角 $40^\circ \sim 70^\circ$, 断裂构造不发育, 总体为南南东陡倾的单斜构造(图 1). 矿区出露的地层为二叠系下统茅口组、上统吴家坪组和大隆组以及三叠系下统大冶组^[7]. 渔塘坝富 Se 层为下二叠统茅口组含碳硅质岩段, 与茅口灰岩假整合接触, 与上伏吴家坪组为平行不整合接触, 可分为上、中、下 3 个岩性段, 其特点见表 1.

Se 主要富集在下段上部和中段下部, 主要呈透镜状产出, 产状与围岩一致, 矿体平均品位 0.13%, 储量约 50 t.

2001-03-13 收稿, 2001-05-26 收修改稿

* 国家自然科学基金重点基金资助项目(批准号: 49633110)

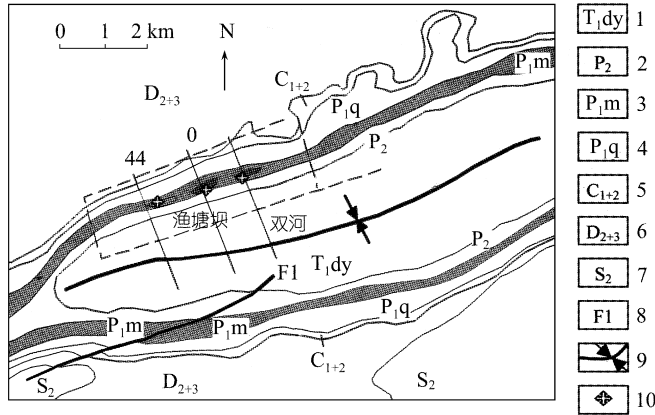


图 1 渔塘坝硒矿床地质简图^[7]

1. 下三叠统(大冶组); 2. 二叠系上统; 3. 二叠系下统(茅口组); 4. 二叠系下统(栖霞组); 5. 石炭系中、下统; 6. 泥盆系中、上统; 7. 志留系中统; 8. 断层; 9. 向斜轴; 10. 采样位置

表 1 渔塘坝硒矿床富硒地层表

系	统	组	段	代号	岩性
二叠系	上统	吴家坪组	含煤段	P_2^w	上部为黑色硅质结核含炭泥岩, 中部灰色薄层~中层状屑粉~细砂岩, 泥质粉砂岩夹黑色炭质页岩及煤线, 下部为浅灰色含黄铁矿含鲕状黏土岩, 底部为灰质泥岩或薄层黄铁矿. 厚 6.8~13.4 m
			下统	茅口组	含碳硅质岩段(富硒层)
	P_1^{3-2m}	黑色薄层状含碳硅质岩夹含硅质碳质页岩, 下部两者呈互层出现, 中上部夹少量泥质微晶白云岩透镜体, 底部 0.65 m 为黑色薄层含碳硅质岩夹 2~3 层厚 2~70 cm 矿化半暗腐泥煤, 发育纹层状构造及微波状水平层理, 含星散状黄铁矿, 产菊石、放射虫化石. 厚 5.22~8.97 m			
	P_1^{3-1m}	黑色薄层状含碳硅质岩夹少量含硅质炭质页岩, 顶部两者互层状产出, 下部夹少量微晶白云岩透镜体, 具微波状水平层理及纹层状构造, 含星点状黄铁矿, 产菊石及腕足类化石. 厚 2.26~6.30 m			
			灰岩段	P_1^2m	灰色、深灰色厚层含燧石结核灰岩, 生物屑灰岩. 厚大于 20 m

2 富 Se 层的岩石学特征

富 Se 层总体是一套黑色薄层状含碳硅质岩沉积, 硅质岩为典型的层状硅质岩, 具有水平层理和纹层理构造. 下段(P_1^{3-1m})和中段(P_1^{3-2m})为含碳硅质岩和含硅碳质页岩韵律互层, 上段为含硅碳质页岩. 中段的微细韵律层更加发育, 其下部发育几层矿化半暗腐泥煤, 总体碳质含量高. 韵律层中硅质岩一般厚 3~11 cm, 页岩厚 2~8 cm. 硅质岩具块状构造、微层状构造以及隐晶结构和生物结构. 页岩具微层状构造. 硅质岩主要由隐晶石英、玉髓、碳质和水云母组成, 占总量的 97%, 其他矿物有黄铁矿、褐铁矿、硒矿物(蓝硒铜矿、硒铜蓝、方硒铜矿、单质硒等)、磷灰石、磷钇矿等^[8].

富 Se 层岩石水平层理和纹层理发育的特点, 反映了缺氧或贫氧的海相沉积环境; 较高的有机碳含量, 说明生物活动参与了富 Se 层的形成.

3 实验方法

选取富 Se 层下段和中段的较纯硅质岩样品, 除去风化表面, 用蒸馏水去污后粉碎至 200 目, 干燥后备用. 制好的样品作为下一步分析的初始样品. 我们主要进行了常量元素的化学分析、微量及稀土元素的 ICP-MS 分析以及 Si, O 同位素分析. ICP-MS 采用 Finnigan MAT 公司 ELEMENT 型高分辨等离子质谱仪, 等离子功率为 1.2 kW, 进样速率为 $0.65 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, 分辨率为 300, 峰采样次数 10, 扫描方式为跳峰; Si, O 同位素分析使用 MAT 251EM 质谱计. 首先用高温方法烧掉污染的有机碳, 然后分别采用 SiF_4 和 BrF_4 法进行样品前处理, 使用的国际标准分别是 NBS-28 和 SMOW, 分析精密度分别为 $\pm 0.1\%$ 和 $\pm 0.2\%$.

4 富硒硅质岩的地球化学特征

4.1 岩石化学特征

渔塘坝含碳硅质岩的主要化学成分以 SiO_2 , C_{org} (有机碳)和 Al_2O_3 为主, 三者占总量的 95.97%, 其中 SiO_2 平均为 88.72%, C_{org} 为 6.02% 和 Al_2O_3 为 1.23%, Mn 含量低, 均小于 0.001, Fe 含量平均为 0.32%, S 平均为 0.35%. K 的含量比 Na 高, 是因为样品中含有伊利石的缘故, Ca 和 Mg 的含量均不高(见表 2). 另外, P 的抽样分析显示其含量不到 1%.

表 2 渔塘坝富硒硅质岩的化学成分(%)

样号	99-0	99-2	99-9	99-13	99-14	平均
采点	5#矿体	5#矿体	5#矿体	5#矿体	5#矿体	
层位	P_1^{3-1}m	P_1^{3-1}m	P_1^{3-2}m	P_1^{3-2}m	P_1^{3-2}m	
SiO_2	89.80	85.03	89.44	88.61	90.70	88.72
TiO_2	0.059	0.11	0.078	0.054	0.06	0.07
Al_2O_3	1.07	1.84	0.88	1.38	0.99	1.23
$\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{a}}$	0.29	0.44	0.27	0.40	0.20	0.32
MnO	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	—
MgO	0.15	0.12	0.14	0.1	0.073	0.12
CaO	0.21	0.023	0.15	0.025	0.044	0.09
Na_2O	0.044	0.055	0.027	0.032	0.032	0.04
K_2O	0.22	0.3	0.19	0.25	0.16	0.22
C_{org}	5.23	7.66	5.68	6.18	5.37	6.02
S	0.38	0.54	0.28	0.41	0.13	0.35
$\text{Se}(\times 10^{-6})$	1646	2582	621	1285	415	1646
烧失 ^{b)}	6.83	11.09	7.75	9.25	7.19	8.42
总计	98.67	99.01	98.93	100.10	99.45	99.23

a) Fe_2O_3 的值代表全铁(包括 3 价和 2 价铁); b) 烧失包含 C_{org} , S 和 Se 三项. 分析者: 中国科学院地球化学研究所凌宏文

与同期沉积的其他地区华南孤峰组硅质岩^[2,4]相比, 明显富集 Se, C_{org} , 而 Si, Al, Ca, Mg 含量略低于同期孤峰组硅质岩, $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ 比值较高, Fe, Mn, Ti 含量显著低于同期孤峰硅岩.

图 2~4 是本区薄层硅质岩的化学成分(见表 2)与正常生物化学沉积硅质岩、火山沉积硅质岩(凝灰质硅岩)化学成分(数据来自文献[9])对比图. 图 5 是 SiO_2 -TFe 相关图. 表 3 列出了本区硅质岩与不同类型硅质岩化学成分平均比值的对比情况.

海洋沉积物中 Fe, Mn 的富集与热水参与有关, 而 Al 的富集与陆源物质有关, $\text{Al}/(\text{Al} + \text{Fe} + \text{Mn})$ 比值可以作为判断热水组分参与沉积作用的指标, 这一比值随热水沉积物的减少而增加.

对于正常海洋环境中的沉积物, $Al/(Al+Fe+Mn)$ 约为 0.6, 与热水作用有关的沉积物的 $(Al + Fe + Mn)$ 小得多^[10]. Adachi^[11] 指出这一比值的变化由 0.01(纯热水的)到 0.6(纯远海生物成因的). 本区硅质岩的 $Al/(Al+Fe+Mn)$ 比值相对较高, 平均为 0.74, 远大于 0.01, 表明受热水活动的影响极小, 应为正常的生物化学沉积, 且有部分陆源物质的参与.

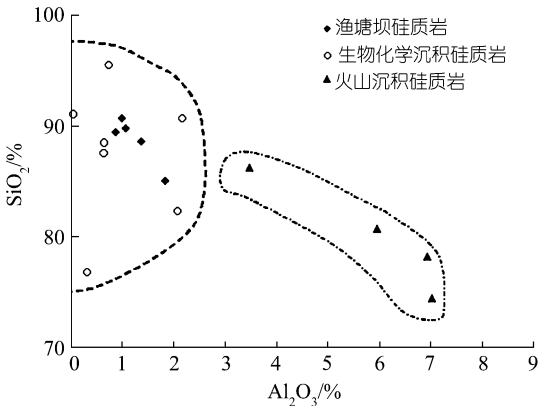


图 2 硅质岩的 $SiO_2-Al_2O_3$ 相关图

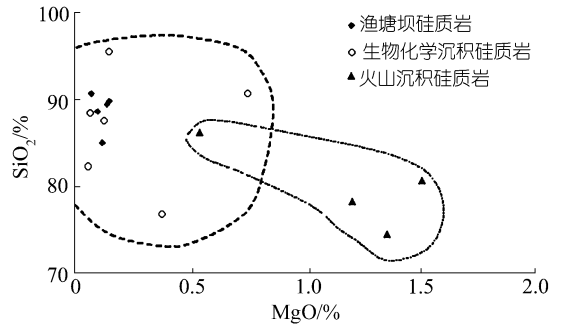


图 3 硅质岩的 SiO_2-MgO 相关图

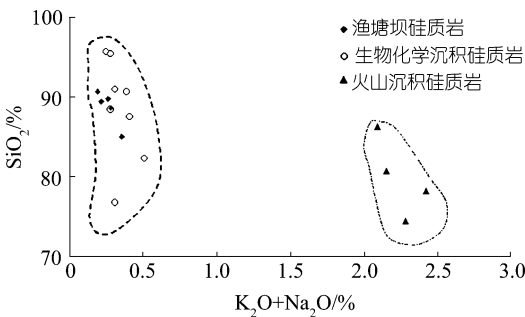


图 4 硅质岩的 $SiO_2-(K_2O+Na_2O)$ 相关图

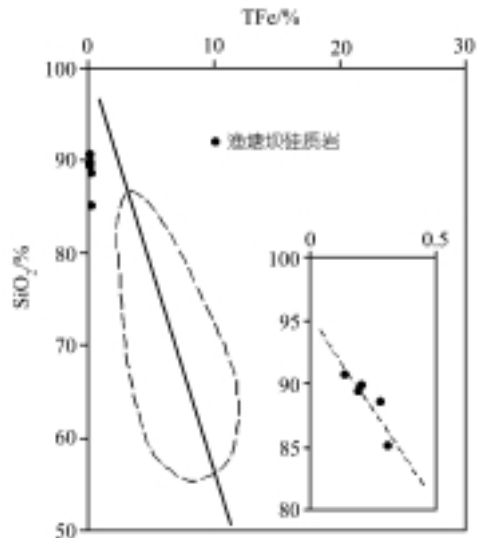


图 5 富硒硅质岩在 SiO_2-TFe 图上的投影点图中回归线由 Mino 地质体样品的数据按最小二乘法计算得出; 虚线内为硅质岩以外的非热水沉积物原图据文献^[11]

本区硅质岩 SiO_2/MgO , SiO_2/Al_2O_3 , $SiO_2/(K_2O+Na_2O)$ 比值与生物化学沉积硅质岩接近(表 3), 在相应的 $SiO_2-Al_2O_3$, SiO_2-MgO 和 $SiO_2-(K_2O+Na_2O)$ 相关图上, 渔塘坝硅质岩的投影点落入生物化学沉积硅质岩区域.

硅质岩 SiO_2 和 TFe(全铁)的含量关系是区分热水沉积与非热水沉积成因的标志. 在图 5 上, 非热水沉积硅质岩在图上均表现良好的负相关性, 硅质岩样品投影点落在近原点回归线的下方.

而热水沉积硅质岩在图上不显示相关性, 投影点落在回归线上方近原点端. 本区硅质岩投影点落在非热水沉积硅质岩区域, 且表现出良好的负相关性.

许多学者认为 Mn 是来自大洋的标志元素, 甚至把 MnO/TiO₂ 比值作为判断沉积物离大陆远近的标志^[12]. 本区硅质岩 Mn 含量极低, 暗示渔塘坝硅质岩形成于离大陆较近的沉积环境.

综合以上的分析, 可以获得的结论是渔塘坝硅质岩属于正常的生物化学沉积, 并且形成于离大陆较近的环境之中.

表 3 不同成因硅质岩的化学成分平均比值对比

成因类型	$\frac{\text{MnO}}{\text{TiO}_2}$	$\frac{\text{Fe}_2\text{O}_3}{\text{FeO}}$	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{MgO}}$	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$	$\frac{\text{SiO}_2}{(\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O})}$	$\frac{\text{Al}}{(\text{Al} + \text{Fe} + \text{Mn})}$
生物化学沉积 ^[9]	2.3	4.4	346	107	235	
火山沉积 ^[9]	0.24	0.46	69.5	13.7	36	
热水沉积 ^[4]	1.44		68	23	82	0.109
渔塘坝硅质岩	<0.01		814.9	77.52	355.69	0.74

4.2 微量元素

表 4 为渔塘坝富硒硅质岩的微量元素组成. 与克拉克值(维氏, 1962)比较, 相对富集的元素有 Se, Mo, Cd, V, Co, Sb, U, Cr, Ni 和 Tl, 其他元素则相对贫化或亏损. 渔塘坝富硒硅质岩代表的是一套 Se, Mo, Cd, V, Co, Sb, U, Cr 和 Ni 的元素组合, Se 为超常富集(见表 2), 另外 Mo, V 的平均值分别为 143 和 939 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, 分别是克拉克值 130 倍和 10 倍, 达到了工业利用要求.

表 4 渔塘坝富硒硅质岩的微量元素组成^{a)}($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)

元素	99-0	99-2	99-9	99-13	99-14	元素	99-0	99-2	99-9	99-13	99-14
Li	5.03	5.49	5.02	3.32	2.51	Nb	2.42	1.46	1.39	1.50	1.19
TiO ₂ /%	0.033	0.051	0.033	0.052	0.031	Mo	160	99.7	82.7	200	175
V	1043	1218	931	888	616	Cd	12.2	3.33	2.15	1.68	0.794
Cr	262	235	254	232	117	Sn	0.407		0.011	0.336	0.002
Co	194	66.1	109	211	223	Sb	6.77	2.53	2.18	2.91	3.60
Ni	105	116	90.6	79.6	56.1	Cs	0.405	0.543	0.351	0.445	0.371
Cu	38.3	46.0	26.6	15.0	11.2	Ba	28	32.2	24.6	36.1	33.5
Zn	82.0	27.4	7.91	13.3	2.61	Hf	0.445	0.546	0.500	0.546	0.391
Ga	1.06	1.51	0.731	1.52	0.82	Ta	0.208	0.145	0.159	0.203	0.298
Ge	1.80	2.09	0.917	1.49	0.414	Tl	1.73	1.07	0.901	1.32	1.13
Rb	8.14	11.67	7.32	9.69	6.06	Pb	2.81	2.31	1.87	1.72	1.76
Sr	42.0	15.2	35.3	19.4	32.7	Th	0.625	0.847	0.583	0.882	0.554
Y	13.9	4.56	9.47	4.53	3.49	U	13.8	8.51	13	6.59	9.08
Zr	17.6	16.7	17.9	17.6	14.9						

a) 分析者: 中国科学院地球化学研究所漆亮

V/(V+Ni), V/Cr 以及 U/Th 比值是鉴别古氧相比较可靠的地球化学指标. Jones^[13]对西北欧晚侏罗世沉积古氧相地球化学研究后认为, 当 U/Th 比值大于 1.25 和 V/Cr 比值大于 4.25 即属贫氧(suboxic)或缺氧(anoxic)环境. 而 Wignall^[14]认为 V/(V+Ni)比值大于 0.83 即为缺氧环境. 渔塘坝硅质岩 V/(V+Ni)为 0.908~0.918, U/Th 比值为 7.47~22.1, 平均 15.7, V/Cr 比值为 3.66~5.26, 说明其形成与缺氧环境有关. 另外, Se, Mo 和 V 均为生物活性元素, 它们的高度富集, 表明渔塘坝硅质岩的形成有生物活动的参与.

4.3 稀土元素

稀土分析结果见表 5.

表 5 渔塘坝富硒硅质岩稀土组成^{a)}($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)

REE	99-0	99-2	99-9	99-13	99-14	REE	99-0	99-2	99-9	99-13	99-14
La	4.907	2.872	3.803	3.185	2.478	Yb	0.854	0.365	0.697	0.32	0.313
Ce	5.105	3.286	3.778	3.311	2.879	Lu	0.121	0.053	0.099	0.053	0.041
Pr	0.944	0.619	0.868	0.611	0.483	Y	13.859	4.564	9.473	4.525	3.492
Nd	3.665	2.564	3.303	2.19	1.866	Σ REE	20.236	12.498	16.846	11.845	9.991
Sm	0.882	0.629	0.777	0.521	0.485	LREE	15.689	10.093	12.680	9.908	8.268
Eu	0.186	0.123	0.151	0.09	0.077	HREE	4.547	2.405	4.166	1.937	1.723
Gd	0.96	0.621	0.979	0.508	0.42	δ Eu	0.887	0.864	0.760	0.768	0.749
Tb	0.178	0.106	0.182	0.075	0.074	δ Ce	0.517	0.537	0.453	0.517	0.573
Dy	1.107	0.677	1.051	0.438	0.382	(La/Yb)N	0.557	0.762	0.529	0.964	0.767
Ho	0.278	0.129	0.253	0.112	0.097	(La/Sm)N	0.991	0.813	0.872	1.089	0.910
Er	0.926	0.392	0.794	0.382	0.352	(Gd/Yb)N	0.670	1.014	0.837	0.946	0.800
Tm	0.123	0.062	0.111	0.049	0.044	LR/HR	3.450	4.197	3.044	5.115	4.799

a) 分析者: 中国科学院地球化学研究所漆亮

渔塘坝硒矿石稀土总量较低, 轻重稀土分异不显著, 轻稀土略显富集. 具中度的 Ce 负异常和微弱的 Eu 负异常. 由于 HREE 比 LREE 更易在海水中溶解而迁移, 加上有机质参与吸附承载 REE, 而且侧重吸附 HREE, 这就造成了渔塘坝硅质岩中轻稀土相对富集的现象.

典型的海相热水沉积物具有稀土总量低, 重稀土富集, 具明显的负 Ce 异常. 渔塘坝硅质岩北美页岩标准化稀土配分型式表现为近水平并略微左倾(图 6), Fleet^[15]在系统研究了世界属热水成因的金属沉积和非热水成因的水成金属沉积之后, 认为前者 REE 总量低, Ce 为负异常, HREE 有富集趋势; 后者 REE 总量高, Ce 为正异常, HREE 不富集, 而且这一特点在两类沉积之间有连续性变化. 在北美页岩标准化稀土配分型式图上, 随着热水沉积比例的减少, Ce 负异常逐渐减少, 稀土配分曲线由左倾逐渐变化为水平^[15]. 因此, 从图 6 可以看出, 渔塘坝硅岩的形成过程中几乎不受热水活动影响, 而以正常的生物化学沉积为主.

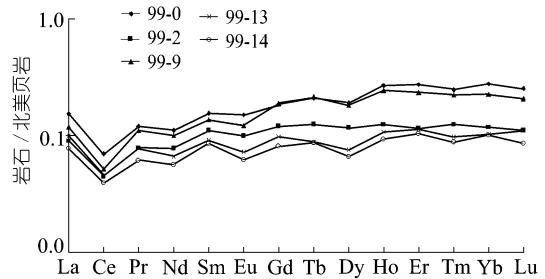


图 6 渔塘坝富硒硅质岩的稀土配分模式

4.4 Si, O 同位素

我们选择了 5#矿体富硒层不同部位的样品进行了 Si, O 同位素测定, 脉-1 为在 I 段($P_1^{3-1}m$) 顺层节理发育的晶洞中呈晶簇状产出的晶形完好石英, 这种石英是成岩期后构造作用中形成的. 99-a, sh-45 和 sh-48 为新鲜样品, 脉-1 产在 99-a 样品所属层位中, sh-52 样品因接近地表, 受到一定程度的风化. 测量结果见表 6.

从表 6 看出, 所有样品 $\delta^{30}\text{Si}$ 值均 ≥ 0 , $\delta^{18}\text{O}$ 值为 17.3‰~26.7‰. 对于新鲜硒矿石样品, 不论是硅质岩或是硅质页岩样品, $\delta^{30}\text{Si}$ 值变化不大, 范围在 1.1‰~1.2‰之间, 表明渔塘坝硅质岩样品富集较重的 Si 同位素. 而构造石英和受风化淋滤影响的样品 $\delta^{30}\text{Si}$ 值均为 0.0, 未产生同位素的分馏.

表 6 渔塘坝含硒硅质岩的 O, Si 同位素组成

样品号	说明	取样位置	$\delta^{30}\text{Si}_{\text{NBS-28}}/\text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}/\text{‰}$
脉-1	石英	P ₁ ³⁻¹ m	0.0	26.7
99-a	碳质硅质岩	P ₁ ³⁻¹ m	1.2	24.7
sh-45	碳质硅质页岩	P ₁ ³⁻² m	1.2	21.3
sh-48	碳质硅质岩	P ₁ ³⁻² m	1.1	21.6
sh-52	碳质硅质页岩	P ₁ ³⁻¹ m	0.0	17.3

不同来源的 Si 具有不同的 Si 同位素组成, 例如热水来源硅质岩的 $\delta^{30}\text{Si}$ 值较小, 为 $-1.5\text{‰} \sim 0.8\text{‰}$, 交代成因硅质岩为 $2.4\text{‰} \sim 3.4\text{‰}$ ^[16, 17]. 深海放射虫硅质岩往往有较低的 $\delta^{30}\text{Si}$ 值, 而浅海或半深海放射虫硅质岩往往有较高的 $\delta^{30}\text{Si}$ 值^[18]. 对中国不同时代硅质岩的研究表明, $\delta^{30}\text{Si}$ 值主要集中在两个区间, 一个为 $0.1\text{‰} \sim 0.5\text{‰}$, 与火山岩及深海放射虫硅质岩的范围一致, 这类岩石多半具有喷气沉积(热水沉积)成因; 另一类 $\delta^{30}\text{Si}$ 值为 $0.3\text{‰} \sim 1.3\text{‰}$, 与浅海及半深海放射虫硅质岩的变化范围一致, 这类岩石往往与碳酸盐岩伴生, 表现出浅海相岩石特征^[19]. 渔塘坝硅质岩 $\delta^{30}\text{Si}$ 具有较高的正值, 与喷气沉积硅质岩有显著区别, 其 Si 同位素组成处在浅海与半深海硅质岩范围之内(图 7).

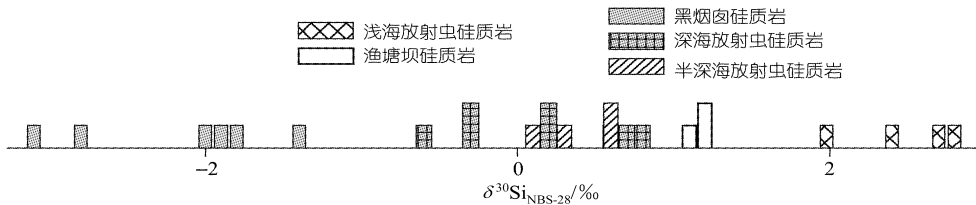


图 7 渔塘坝硅质岩与其他成因硅质岩的 Si 同位素组成对比

其他数据引自文献[19]

渔塘坝新鲜硒矿石样品 $\delta^{18}\text{O}$ 值为 $21.6\text{‰} \sim 26.7\text{‰}$. 而同期孤峰组生物化学成因硅岩的 $\delta^{18}\text{O}$ 在 $20.9\text{‰} \sim 26.4\text{‰}$, $\delta^{30}\text{Si}$ 在 $1.1\text{‰} \sim 1.6\text{‰}$ ^[2]. 渔塘坝硒矿石的 Si, O 同位素组成与之基本是一致的.

生物活动产生的动力同位素分馏效应, 使得硅质岩 Si 同位素组成更富含较重的同位素, $\delta^{30}\text{Si}$ 值表现为正值. 通过 Si 同位素的研究进一步印证了前述的观点: 渔塘坝富硒硅质岩为浅海~半深海相生物沉积硅质岩.

5 讨论

5.1 渔塘坝富硒硅质岩的层位划分

关于茅口组硅质岩的划分, 前人已有很多论述, 这套硅质岩在湖南称为当冲组, 江西称为鸣山层, 桂中称为孤峰组, 在湖北被命名为珞珈组和胭脂街组. 层位上多出现在龙潭组(吴家坪)与栖霞组之间, 这套沉积在中、下扬子地区岩性及厚度均变化较大, 因而命名较多, 冯增昭^[1]把它归纳为 3 种类型, 即以石灰岩为主的茅口组、以硅岩为主的孤峰组和以碎屑岩为主的堰桥组. 按此分类方法, 则可将渔塘坝茅口组顶部的硅质岩归属到茅口组.

关键的问题是这套硅质岩与茅口组灰岩的接触关系, 传统的观点认为它们是连续沉积, 整合接触, 于是把它归置为茅口灰岩的同期异相沉积^[20]. 最近有证据显示, 两者的接触关系

为假整合, 证据是在鄂西建始黄岩孤峰组底部发现陆源碎屑岩, 说明孤峰组与茅口组之间存在沉积间断^[21]. 因此, 我们认为把它作为一个独立的岩石地层单位, 归为孤峰组更具合理性. 只是因为孤峰组在鄂西分布不广, 常相变为灰岩而统称茅口组^[22]. 对二叠纪海平面全球变化的对比研究结果显示瓜达卢普晚期(相当于早二叠世晚期)的海平面下降对我国华南古地理格局有重大的影响, 大部分暴露地表, 遭受风化剥蚀, 造成下二叠统茅口组顶部缺失和 0~50 m 不等的风化残积相^[23]. 渔塘坝硅质岩的沉积特征也反映了水体由深到浅的过程: 下段为薄层硅质岩(厚度大于中段硅质岩), 中段为薄层硅质岩与页岩互层, 底部出现腐泥煤层(石煤层)和顶部少量微晶白云岩透镜体, 最后是上段的碳硅质页岩.

5.2 渔塘坝富硒硅质岩的沉积环境

二叠纪时, 华南大陆板块构造活动频繁强烈, 基本以板内裂谷作用和升降作用为主^[24]. 在板内裂谷作用下, 板块的不同部位形成了一些裂谷性深水盆地. 下二叠统的层状硅质岩(孤峰组)正是形成于这些裂谷性深水盆地. 在早二叠世茅口期, 本区隶属利川-九江浅海碳酸盐岩台地沉积区^[1], 有人认为茅口组中的层状硅质岩(类似渔塘坝硅质岩)是在碳酸盐岩台地上发生拉张形成的台盆^[2]或断陷盆地^[25]中形成的.

前述各地球化学证据已证实渔塘坝硒矿床形成于半深海到浅海的缺氧环境. 由于沉积环境的差异, 本区的硅质沉积与裂谷性深水盆地发育的硅质岩沉积(孤峰组)有着显著区别, 其特征是沉积厚度小, 仅 10~20 m 左右, P 和 Mn 含量低, C 含量高, 出现了石煤层. 石煤是高变质的腐泥煤, 其中常发现多种超微体和菌藻植物化石, 主要成煤母质是低等的生物(以藻类为主的浮游和底栖微植物群), 海相石煤一般在边缘浅海斜坡静水的还原环境中形成^[26]. 渔塘坝硅质沉积中出现石煤, 说明沉积的水体深度并不大.

5.3 Se 和 Si 的来源及富集机理

正常情况下, 河流是 Se 和 Si 的主要来源, Se 的另一个来源渠道是大气降水. 二叠纪, 我国南方及其外围地区均有火山活动, 川滇黔桂地区在茅口晚期开始有大量玄武岩喷溢, 中、下扬子许多地区发现凝灰质沉积, 孤峰组硅质岩夹层中发现数量众多泥化的火山碎屑岩及熔岩层^[4]. 因此, 大规模的玄武岩喷溢和局部性火山及热水活动, 提供了大量 Se 和 Si. 下二叠统扬子北缘区和中南区的地层岩性、古生物化石面貌皆可与青海西部、滇西古特提斯洋和古太平洋情况对比, 说明北缘区、中南区的裂谷性盆地与古特提斯洋和古太平洋是连成一片的. 这些额外增加的 Se 和 Si 可随着水平洋流迁移到沉积区.

对现代海洋的研究证实, 透光带或含氧层(oxic)一般在 0~100 m 范围, 贫氧层(suboxic)在 100~200 m 范围, 缺氧层(anoxic)(O_2/H_2S 界面之下)在 200 m 以下. 在透光带, 溶解硒以 Se(VI) (6 价硒)为主, 随深度增加, 还原态的有机硒(溶解的肽即含硒氨基酸, 如硒蛋氨酸和硒胱氨酸的缩合物)迅速增加, 而 Se(VI)则逐渐减少^[27]. 海洋中 Se 循环的研究表明 Se 是一个生物活性元素, 它经生物(主要是浮游生物)固定作用(氧化态的硒种类被还原)进入不稳定的有机态. 表水中(含氧层或透光层), 海洋有机质吸收并使 Se 结合成微粒有机质, 有机体死亡之后, 在深水水域沉淀分解, Se 得以再生. 上升海流把溶解的 Se 带到表水区, 重被生物结合, 开始了再循环过程. 生物对 Se 的代谢作用维持了整个海洋中 Se 的平衡. 有机物使 Se 进入沉积物的循环过程很慢, 被有机质固定的 Se 绝大部分获得再生, 只有少部分 Se 被运移到沉积物中^[28,29].

因此, 海洋中 Se 的循环, 生物活动是关键的限制因素. 某个区域性异常富 Se 层的形成,

必须具备这样的条件: (1) 充足的 Se 的来源破坏原有的动态平衡; (2) 缺氧环境造成大量生物繁殖聚集和死亡堆积; (3) 特殊的沉积环境——相对滞留的浅海盆地, 缺少上升海流, 以阻断沉积物中 Se 的再生循环。

海洋中 Se 总的含量是 2.2×10^5 kt, 洋底中脊热液活动喷出的 Se 含量为 15~103 nmol/kg, 洋中脊玄武岩中平均含 Se 0.2^[28]。玄武岩的喷溢可为 Se 成矿提供丰富的矿质来源。

而 Si 的海洋循环具有相似的制约因素, 主要是硅质浮游生物(硅藻、放射虫、海绵等)控制了硅在海洋中的富集和沉淀, 即形成硅质岩的主要硅质来源是生物成因的硅质化石(遗体)。而热液活动和海底火山带来的 Si 只是一个辅助的来源^[10]。根据是否含有放射虫化石, 难以正确区分热水沉积和生物成因的硅质岩, 因为放射虫从浅海到深海均有分布, 但以深海为主。微体化石生态学证据的确定需要准确的鉴定出化石种类, 而对于时代较老, 加上成岩期后的各种变化, 增加了鉴别难度。因此, 各种岩石化学、地球化学的方面证据更加可靠, 并且相对容易获得。

基于以下几点证据可以充分说明渔塘坝硅质岩具有生物化学沉积成因: (1) 本区硅质岩的化学成分以 SiO_2 , C_{org} (有机碳)和 Al_2O_3 为主, Mn 含量低, $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Fe}+\text{Mn})$ 比值相对较高, 平均为 0.74, 与热水沉积硅质岩有明显区别, 在相应的 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ 和 $\text{SiO}_2\text{-(K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O)}$ 相关图上, 渔塘坝硅质岩的投影点落入生物化学沉积硅质岩区域, 应为正常的生物化学沉积。(2) 硅质岩有机碳含量高, 平均达 6.02%, 另外 Se, Mo, V 等生物活性元素高度富集, 说明生物活动非常明显。(3) 硅质岩 $\text{V}/(\text{V}+\text{Ni})$ 为 0.908~0.918, U/Th 比值为 7.47~22.1, 平均 15.7, V/Cr 比值为 3.66~5.26, 说明其形成与生物大量聚集导致的缺氧环境有关。(4) 硅质岩稀土总量较低, 轻重稀土分异不显著, 轻稀土略显富集。具中度的 Ce 负异常和微弱的 Eu 负异常。北美页岩标准化稀土配分型式表现为近水平, 不同于热水沉积硅质岩的稀土特征。(5) 硅质岩的 Si 同位素组成($\delta^{30}\text{Si}_{\text{NBS-28}}$)为正值, 范围在 1.1‰~1.2‰之间, 介于浅海到半浅海放射虫硅质岩范围。而热水成因硅质岩的硅同位素组成一般为负值, 表明渔塘坝硅质岩受正常的生物化学作用控制。

综合以上观点, 我们对渔塘坝富硒硅质岩的形成有如下认识: 早二叠世晚期的东吴运动使本区地壳平缓上升, 由于升降幅度的差异, 使盆地具有相对封闭的缺氧条件, 海水不流畅, 加上我国西南峨眉山玄武岩喷发, 同时伴随局部的海底热液活动及火山喷发, 这些远源的岩浆、热液活动带来了大量的 Si 和 Se 等元素, 必然破坏原有的正常循环机制, 动态平衡被打破, 造成硅质浮游生物的大量繁殖(以浮游植物为主), 以消耗多余的 Se 和 Si, 同时, 这些生物迅速死亡, 在海底沉积下来, 最终形成了富 Se 的含碳硅质岩层。

参 考 文 献

- 1 冯增昭, 何幼斌, 吴胜和, 等. 中下扬子地区二叠纪岩相古地理. 北京: 地质出版社, 1991
- 2 杨玉卿. 华南下二叠层状硅质岩的形成及意义. 岩石学报, 1997, 13(1): 111~119
- 3 宋天锐. 广东曲江-仁化地区早二叠世当冲组放射虫硅质岩. 地质科学, 1977, (4): 390~393
- 4 夏帮栋. 下扬子区早二叠世孤峰组层状硅岩成因. 地质学报, 1995, 69(2): 125~137
- 5 吕炳全, 瞿建忠. 下扬子地区早二叠世海进和上升流形成的缺氧环境沉积. 科学通报, 1989, (22): 1721~1724
- 6 宋成祖. 鄂西南渔塘坝沉积硒矿化区概况. 矿床地质, 1989, 8(3): 83~88
- 7 王鸿发, 李均权. 湖北恩施双河硒矿床地质特征. 湖北地质, 1996, 10(2): 10~20
- 8 姚林波, 高振敏. 渔塘坝独立硒矿床中硒赋存形式的电子探针分析研究. 矿物学报, 2001, 21(1): 49~52

- 9 王东安. 雅鲁藏布江深断裂带所产硅岩的成因, 见: 中国科学院青藏高原综合考察队著. 西藏南部的沉积岩. 北京: 科学出版社, 1981
- 10 Bostrom K. Provenance and accumulation rates of opaline silica: Al, Fe, Ti, Mn, Cu, Ni, and Co in Pacific pelagic sediment. *Chemical Geology*, 1973, 11: 123~148
- 11 Adachi M, Yamamoto K, Sugisaki R. Hydrothermal chert and associated siliceous rocks the northern Pacific: their geological significance as indication of oceanic ridge activity. *Sedimentary Geology*, 1986, 47: 125~148
- 12 Sugisaki R, Yamamoto K, Adachi M. Triassic bedded cherts in central Japan are not pelagic. *Nature*, 1982, 298: 644~647
- 13 Jones B L, Manning A C. Comparison of geochemical indices used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstones. *Chemical Geology*, 1994, 111: 111~129
- 14 Wignall P B. *Black Shales*. Oxford: Clarendon Press, 1994
- 15 Fleet A J. Hydrothermal and hydrogeneous ferromanganese deposits. In: Rona P A, et al, eds. *Hydrothermal Process at Sea Floor Spreading Centers*, 1983. 537~570
- 16 Douthitt C B. The geochemistry of the stable isotopes of the silicon. *Geochim Cosmochim Acta*, 1982. 16: 129~139
- 17 潘家永, 张 乾, 马东升, 等. 滇西羊拉铜矿区硅质岩特征及与成矿的关系. *中国科学, D辑*, 2001, 31(1): 10~16
- 18 宋天锐, 丁悌平. 硅质岩中的硅同位素($\delta^{30}\text{Si}$)应用于沉积相分析的新尝试. *科学通报*, 1989, 34(18): 1408~1411
- 19 丁悌平. *硅同位素地球化学*. 北京: 地质出版社, 1994
- 20 盛金章. *中国的二叠纪*. 北京: 科学出版社, 1962
- 21 陈立德, 李志宏, 等. 湖北建始黄岩二叠系孤峰组底部陆源碎屑岩的发现. *地层学杂志*, 2000, 24(3): 207~209
- 22 冯少南. *长江三峡地区生物地层学(3), 晚古生代分册*. 北京: 地质出版社, 1984
- 23 覃健雄, 陈洪德, 田景春. 二叠纪海平面变化研究. *岩相古地理*, 1998, 18(6): 40~47
- 24 罗志立. 试论上扬子地台的峨嵋地裂运动. *地质论评*, 1988, 34(1): 11~24
- 25 朱洪发. 论华南孤峰组和大隆组硅质岩成因、分布规律及其构造机制. *石油实验地质*, 1989, 11(4): 341~348
- 26 韩德馨. *中国煤岩学*. 北京: 中国矿业大学出版社, 1996
- 27 Cutter G A. Selenium in Reducing Waters. *Science*, 1982, 217(27): 829~831
- 28 Herring J R. *Selenium Geochemistry—a Conspectus*. US Geological Survey Circular, 1991, 1064: 7~33
- 29 姚林波, 高振敏. 分散元素硒的地球化学循环及其富集作用. *地质地球化学*, 1999, 27(3): 62~67