

<http://www.geojournals.cn/georev/ch/index.aspx>

南秦岭早古生代地层含硒量及硒的分布规律

雒昆利^{1,2)} 潘云唐³⁾ 王五一¹⁾ 谭见安¹⁾

1) 中国科学院地理科学与资源研究所,北京,100101; 2) 西安科技学院地质系,710054

3) 中国科学院研究生院,北京,100039

内容提要 本文对南秦岭大巴山区主要分布的早古生代地层各种岩石的含硒量的研究表明,含硒量与岩石的岩性和形成时代密切相关,与岩石的含碳量和含硫量成正线性关系。碳质板岩和石煤相对于其他类岩石的含硒量高,碳质板岩一般为 $6 \times 10^{-6} \sim 35 \times 10^{-6}$,石煤的含硒量为 $8 \times 10^{-6} \sim 45 \times 10^{-6}$;中、下寒武统和志留系大贵坪组的碳质板岩和石煤含硒量较高,可达 30×10^{-6} 。同时,下寒武统的含硒量远远大于早古生代其他层位同类岩石的平均含硒量,是同类岩石平均含量的5~10倍。如碳酸盐岩的含硒量为 $2 \times 10^{-6} \sim 4 \times 10^{-6}$;细粒岩石的含硒量较粗粒岩石的含硒量高,下志留统陡山沟组的厚层状到中厚层状砂岩、粉砂岩和上寒武统的砾屑灰岩的含硒量相近,约 $0.05 \times 10^{-6} \sim 0.08 \times 10^{-6}$,是本区最低的。因此,并非本区所有岩石都富硒。

关键词 南秦岭 早古生界 硒分布规律 大巴山

1957年 Schwaczt 提出微量元素硒是人体必需元素,1973年联合国世界卫生组织宣布硒为人体必需元素。随之,中国营养学会也将硒列为膳食中必需的营养元素之一。近几十年来,世界各国的地理和地方病专家对硒与人体健康的关系进行了系统的研究,取得了大量成果,查明缺硒可导致心血管疾病、癌症、大骨节病、克山病等(谭见安等,1988,1989;谭见安,1991;严本武等,1993),硒过量可导致硒中毒并引起的动物脱发等,并对硒缺乏病和硒中毒病的机理进行了系统研究(Thornton et al., 1983; Martens et al., 1997)。

自1985年梅紫青报道了南秦岭大巴山区的紫阳地区水土富硒后,被认为是我国第二个富硒区,引起各方面的重视,以后又在紫阳双安区发现了硒中毒症。地理和地方病专家(李继云等,1982;赵成义等,1993)对陕西省环境中硒的分布,主要是在土壤、粮食、人发中的含量和分布及关系进行了系统的研究,并对土壤、粮食、人发中的硒含量和分布与大骨节病、克山病和硒中毒病的关系等进行了系统研究,取得了许多重大成果。李继云等(1982)对陕西省环境中的硒与大骨节病关系的研究指出:“陕西环境中硒

的分布特点以秦巴山区的变化最大,包括从极低硒到高硒以及有硒中毒地区的多种情况,因而在这大范围内的不同地区,甚至不同地点,水、土、粮及人发中的硒含量均有很大差异”。将这种差异的原因归结为“由于该区地面组成物质的时代和性质显著不同,岩石与土壤类型繁多”等。梅紫青对我国发现的两个富硒区综述中认为紫阳的高硒来源于富硒石煤和富硒地层。总之,他们将陕西秦巴山区和紫阳环境中硒含量差异归结于本区“地面组成物质的时代和性质显著不同”和“富硒石煤与富硒地层”。但大巴山地区分布的地层的含硒量究竟如何?是所有的地层都富硒,还是某个特定层位或某个类别的岩石富硒?地层中的硒分布规律如何?地层中硒的含量和分布差异与环境中的硒的分布和差异的关系如何?这些问题至今仍研究较少。

笔者在前人工作的基础上(卢衍豪等,1974;项礼文等,1981;林宝玉,1984;张爱云等,1987),对本区进行早古生代地层及含矿性的研究中,对早古生代地层不同层段、不同岩石类型中硒的含量、分布规律等进行了研究。对硒含量和富集规律与各层段的岩石类型、矿物成分、化学成分等的关系进行了分

注:本文为煤炭工业部跨世纪学科带头人基金(编号 2300213)、陕西省自然科学基金(编号 ISO3)、国家重点基础研究发展规划项目(973)子课题(编号 G1999022212-02)资助的成果。

收稿日期:2000-06-05;改回日期:2000-10-18;责任编辑:刘淑春。

作者简介:雒昆利,女,1959年生,1989年于长春地质学院地球科学系获博士学位。现为中国科学院地理科学与资源研究所创新基地首批研究员,博士生导师。主要从事地层古生物学和环境地质学的研究工作。通讯地址:100101,北京大屯路917大楼,中国科学院地理科学与资源研究所环境生物地球化学室;电话:010-64889796,64856503;Email:kunliluo@sina.com 或 kunliluo@sohu.com。

析,在此基础上,对大巴山区早古生代地层的硒来源及硒的富集规律进行了探讨。

1 早古生代地层的含硒量

1.1 采样和分析

大巴山区内主要发育和分布早古生代地层,以海相细碎屑岩和碳酸盐岩类为主,夹有多层鸡窝状的石煤层。由于受断层和褶曲的影响,不同时代的地层呈条带状NW—SE向分布。我们在该区内从南到北选择发育和露头较好的早古生代各纪的代表剖面逐层测制。测制了六河中、上寒武统剖面、紫阳毛坝关珍珠河下寒武统剖面、岚皋明珠寒武系剖面、紫阳斑桃奥陶系剖面、紫阳高桥奥陶系剖面、紫阳瓦房店中、下志留统剖面、岚皋白崖垭志留系剖面、蒿坪志留系大贵坪剖面。岩石采样是根据基岩的岩石类型和地质时代(相当于地层单位——组中的岩层段)为单位逐层采集,在同一地区同一时代岩石类型相似的基岩中采集样,然后横向上追索采样。

1.2 含硒量特征

本区寒武系分布较广,下寒武统以黑色碳质板岩、黑色含硅碳质板岩(鲁家坪组)和灰岩(剪竹坝组)为主,它们的含硒量已作过报道(曾贻善,1989)。中、上寒武统主要以泥灰岩、灰岩、钙质板岩为主,中夹有碳质板岩、石煤、辉绿岩及次火山岩岩体和岩层。其中的中、下寒武统的碳质板岩和石煤普遍富硒,是本区早古生代地层含硒量最高的。但上寒武统的砾屑灰岩的含硒量和本区下志留统陡山沟组的砂岩的含硒量相近,是本区最低的(表1)。奥陶系除了石煤和碳质板岩外,硒含量普遍较低(表1)。志留系分布较广,其中的大贵坪组及五峡河组碳质板岩普遍富硒,但除在紫阳蒿坪一带靠近基性岩侵入体及火山岩床附近的石煤和碳质板岩中的硒含量较高,可达 30×10^{-6} ,总体上要比下寒武统鲁家坪组的含量低。下志留统陡山沟组的厚层状到中厚层状砂岩、粉砂岩和粉砂质泥岩的含硒量为 $0.05 \times 10^{-6} \sim 0.08 \times 10^{-6}$,是本区最低的(表1)。

2 硒的分布规律

2.1 岩石含硒量与岩石时代的关系

下寒武统含硒量远高于早古生代其他层位同类岩石的平均含硒量,是同类岩石的5~10倍(南京大学地质系,1979;刘英俊等,1984,1987)。早寒武世碳质板岩含硒量为 $16 \times 10^{-6} \sim 26 \times 10^{-6}$,石煤含硒量为 $18 \times 10^{-6} \sim 45 \times 10^{-6}$,泥质板岩含硒量为 6×10^{-6} 左右,

碳酸盐岩含硒量一般为 $1 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-6}$;中寒武统下部泥灰岩含硒量为 $1 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-6}$,钙质板岩含硒量为 $1 \times 10^{-6} \sim 3 \times 10^{-6}$,高于早古生代其他时代同类岩石的含硒量(表1);晚寒武世竹叶灰岩和中、早奥陶世白云岩含硒量较低,为 $0.05 \times 10^{-6} \sim 0.08 \times 10^{-6}$ 。奥陶纪碳质板岩含硒量为 $6 \times 10^{-6} \sim 8 \times 10^{-6}$,早志留世碳质板岩含硒量为 $3 \times 10^{-6} \sim 35 \times 10^{-6}$,早志留世陡山沟的中、厚层砂岩含硒量最低,为 $0.05 \times 10^{-6} \sim 0.08 \times 10^{-6}$ 。本区辉绿岩平均含硒量为 0.5×10^{-6} ,高于基性火成岩体平均丰度;下寒武统下部的基性火山岩中硒平均含量为 3.8×10^{-6} ,大大高于同类岩石的含硒量;志留纪基性火山岩平均含硒量为 0.5×10^{-6} 。然而,在蒿坪与碳质板岩和石煤接触带的正长斑岩含硒量为 28×10^{-6} ,但分布很局限。

2.2 硒与地层岩性的关系

在该区早古生代地层中,含硒量最高的岩石为碳质板岩及石煤,石煤含硒量为 $8 \times 10^{-6} \sim 45 \times 10^{-6}$,碳质板岩的含硒量 $6 \times 10^{-6} \sim 35 \times 10^{-6}$,其中细粒岩石的含硒量较粗粒岩石的含硒量高。一般板岩含硒量为 $0.08 \times 10^{-6} \sim 3 \times 10^{-6}$,砾屑和浅色碳酸盐岩的含硒量较低,一般为 $0.08 \times 10^{-6} \sim 1.1 \times 10^{-6}$;如竹叶状灰岩和白云岩含硒量较低, $0.05 \times 10^{-6} \sim 0.08 \times 10^{-6}$,深色碳酸盐岩含硒量一般为 $1 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-6}$,高于碳酸盐岩的平均含硒量。泥灰岩的含硒量一般为 $0.1 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-6}$,浅灰色泥灰岩含硒量为 0.1×10^{-6} ,较深色泥灰岩含硒量为 $1 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-6}$ 。中、厚层砂岩中含硒量最低,为 $0.05 \times 10^{-6} \sim 0.08 \times 10^{-6}$ 。

2.3 岩石含硒量与岩石含硫量、含碳量关系

本区早古生代地层中碳质板岩和石煤含硫量普遍较高,特别是下寒武统下部的碳质板岩的含硫量一般为0.1%~17%,主要以黄铁矿或黄铁矿结核的形式存在。我们对紫阳瓦庙下寒武统下部这层富含黄铁矿结核或黄铁矿颗粒的黑色页岩层(厚约4~8m,延伸远,在整个陕南及南秦岭区均能找到相应的层位)不同部位的黄铁矿结核及围岩(碳质板岩)含硒量进行了分析,同时对岚皋相应层位的黑色碳质板岩的硫、硒含量进行了分析。岩石含硒量与含硫量正线性相关,相关系数为0.76267(表2)。含硫量小于1%的板岩含硒量为 $0.08 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-6}$ 。但硒的含量与黄铁矿结晶颗粒(与黄铁矿结核大小没有关系)大小成反线性相关,在含细分散状黄铁矿的碳质板岩中,硒含量高;而在含黄铁矿大斑晶的板

表 1 南秦岭大巴山区早古生代地层不同岩石含硒量($\times 10^{-6}$)

Table 1 Selenium contents of Paleozoic strata in Daba region, South Qinling Mountains($\times 10^{-6}$)

地层时代	板岩	页岩	硅板岩	含碳质硅片岩	含碳质板岩	碳质板岩	石煤	砂岩	粉砂岩	钙质板岩	泥灰岩	粉晶灰岩	灰岩	砾屑灰岩	白云岩	辉石玢岩	辉绿岩	基性火山岩
S ₂ 五峡河组	0.2				2	6			0.5									
S ₁₋₂ 大贵坪组					2.6	8 ~ 35	8 ~ 12									0.8		0.5 ~ 0.8
S ₁ 陡山沟组		0.1						0.05	0.08									
S ₁ 斑鸠关组	0.08 ~ 1								0.08									
O ₃					3	6	10										0.5	
O ₂						6 ~ 8	12											
O ₁	0.2								0.04		0.2 ~ 0.3	0.08	0.06					
Є ₃ 八仙组					3				0.08 ~ 0.2		0.1	0.08	0.06	0.06	0.06		0.5	
Є ₂ 八卦庙组									0.3		0.08 ~ 0.1	0.1	0.08					
Є ₁ 毛坝关组					3 ~ 4				2 ~ 3		1 ~ 2							
Є ₁ 剪竹坝组				12		16	18.6					2	1.1				0.8	
Є ₁ 鲁家坪组	2 ~ 3	3	4	12	6	16 ~ 26	40 ~ 45										1.0	3.8

注:Se 处理:HNO₃+H₂SO₄;测试方法:原子荧光吸收;相对误差:10%~20%;测试精度:10⁻⁹;样品由西北有色金属地质测试中心(NWGLAB)测试。

岩中,含量相对较低。

本区早古生代岩石的含硒量与岩石的含碳量也成正线性相关,相关系数为0.64964。石煤和碳质板岩含硒量相对于其他类岩石含硒量要高(表1,2)。含碳量小于1%、并远离火成岩岩体的一般板岩含硒量为 $0.08 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-6}$,深色(含碳1%~5%)碳酸盐岩含硒量一般为 $1 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-6}$,高于碳酸盐岩的平均含硒量。砾屑和浅色碳酸盐岩(含碳<1%)含硒量较低,一般为 $0.08 \times 10^{-6} \sim 1.1 \times 10^{-6}$;泥灰岩含硒量一般为 $0.1 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-6}$,浅灰色泥灰岩(含碳<0.5%)含硒量为 0.1×10^{-6} ,较深色泥灰岩(含碳0.5%~1%)含硒量为 $1 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-6}$ 。硒含量和硫含量的相关系数大于与碳含量的相关系数(表2)。但本区早古生代石煤含碳量低于华北地台区石炭纪、二叠纪煤中的(表3),但含硒量却是它们的5~10倍。蒿坪志留纪火成岩体相夹的碳质板岩(含碳量为5%~10%)含硒量大于石煤的含硒量,因此,含碳量高并不是岩石富硒的唯一因素。

2.4 硒与火成岩体关系

本区岩石含硒量最高的岩层位于与火成岩体接触部位的石煤、碳质板岩或火成岩体。在南秦岭早古生代地层中,发育了大量的基性火成岩岩体和岩床,它们都是加里东期构造运动的产物。从表1、2可以看出,本区含硒量最高的岩石与火成岩体紧密相关。如毛坝关朱夕河剖面的基性火山岩附近的碳质板岩含硒量达 $22 \times 10^{-6} \sim 26 \times 10^{-6}$,蒿坪早志留世晚期到中志留世早期的石煤和碳质板岩的含硒量与火成岩的距离成反比(表3),在与正长斑岩接触部位的碳质板岩的含硒量为 35×10^{-6} ,大大高于碳质板岩的平均含硒量,是当地碳质板岩平均丰度的5倍。距该岩体较远的碳质板岩的含硒量为 6×10^{-6} 左右,在该剖面与碳质板岩接触部位的正长斑岩的含硒量为 28×10^{-6} ,大大高于火成岩的平均含硒量,是当地正长斑岩平均丰度的50倍。非接触带的正长斑岩的含硒量为 0.5×10^{-6} 左右。但火成岩体影响的范围有限,仅对接触部位及附近的岩石影响比较大,并不影响同时代、同类岩石的平均含硒量(表4)。

表 2 早古生代地层硒含量与岩石含碳量、含硫量关系
Table 2 Selenium, sulfur and carbon content in Paleozoic strata in Daba Mountains

分析样数	采样方式	采样点	岩石类别	时代	Se($\times 10^{-6}$)	C (%)	S (%)
6	刻槽样	紫阳瓦房店	细砂岩	S ₁	0.08	0	0.01
4	刻槽样	平利梅子垭	板岩	S ₁	0.25	0.09	0.77
6	刻槽样	吴家河组	粉砂页岩	S ₂	0.23	0.06	0.01
4	刻槽样	平利梅子垭	粉砂质板岩	S ₂	0.4	0.09	0.78
4	刻槽样	紫阳蒿坪	石煤	S ₁₋₂	14	46.62	2.06
4	刻槽样	紫阳蒿坪	石煤底板	S ₁₋₂	8.2	7.56	1.42
4	刻槽样	紫阳蒿坪	碳质板岩	S ₁	34	4.63	1.37
4	刻槽样	紫阳蒿坪	含碳质板岩	S ₁	2.6	2.73	0.12
2	刻槽样	岚皋	辉绿岩	S	0.1	0.11	0.26
6	刻槽样	岚皋小镇	板岩	S ₂	0.5	0.1	0.04
4	刻槽样	紫阳瓦房	板岩	S	0.3	0.1	0.01
6	刻槽样	紫阳高滩	含碳质板岩	O ₃	3	1	0.42
2	刻槽样	紫阳六河	碳质板岩	O ₂	6	5	2.12
6	刻槽样	紫阳六河	白云岩	O ₁	0.06	0	0.01
6	刻槽样	紫阳六河	砾屑灰岩	Є ₃	0.08	0	0.01
4	刻槽样	紫阳毛坝	泥灰岩	Є ₂	1.5	0.05	0.1
2	刻槽样	紫阳毛坝	灰岩	Є ₁	1.1	0.1	0.5
2	刻槽样	紫阳瓦庙	火山岩	Є ₁	3.8	0.1	1.41
6	刻槽样	紫阳毛坝	石煤	Є ₁	15.8	30.1	2.2
6	刻槽样	紫阳瓦庙	石煤	Є ₁	35	46.1	4.6
6	刻槽样	紫阳瓦庙	碳质板岩	Є ₁	24	10.1	4.9
2	块样	岚皋	碳板岩	Є ₁	13	5.2	4.49

注: 硒含量与碳和硫含量正线性相关, 相关系数分别为 0.64964、0.76267; Se 处理: HNO₃+H₂SO₄; 测试方法: 原子荧光吸收; 相对误差: 10%~20%; 测试精度: 10⁻⁹; 样品由西北有色金属地质测试中心(NWGLAB)和陕西质量检查中心煤炭测试中心测试。

表 3 地层的硒含量与岩石含碳量、含硫量关系
Table 3 Relation between selenium, sulfur and carbon content of Paleozoic strata in Daba Mountains

分析样数	采样方式	采样点	岩石类别	时代	Se ($\times 10^{-6}$)	C (%)	S (%)
2	刻槽样	韩城	煤 5#	C	0.1	60	2.21
2	刻槽样	韩城	煤 3#	P	0.1	60	0.55
2	刻槽样	铜川	煤 T11	C	0.6	65	6.25
2	刻槽样	浦白	煤 5#	C	2.7	70	2.62
2	刻槽样	韩城	煤 11#	C	2.7	70	3.99
2	刻槽样	韩城	煤 2#	P	2.1	70	0.39
2	刻槽样	铜川	黄铁矿 5#	C	7.4	3	23.91

注: Se 处理: HNO₃+H₂SO₄; 测试方法: 原子荧光吸收; 相对误差: 10%~20%; 测试精度: 10⁻⁹; 样品由西北有色金属地质测试中心(NWGLAB)和陕西质量检查中心煤炭测试中心测试。

3 硒的来源

3.1 早古生代同期岩浆活动是硒的来源

在南秦岭大巴山地区的早古生代地层中, 发育了大量的基性火成岩体, 但仅在震旦系至下寒武统下部和早志留世晚期到中志留世早期地层层位中, 有火山岩发育, 其余的均为正长斑岩和浅成辉绿岩。

特别是在鲁家坪组中部发育一套 20~30 m 厚的基性火山岩, 以普通辉石、绿泥石、方解石和阳起石等组成。该岩层层位稳定, 延伸远, 在陕西紫阳、岚皋、平利等地都有分布, 甚至在被认为不属于同一沉积区的几百公里之外的河南浙川南部的相应层位中, 也发现了一层厚约 20 m 的薄层的基性火山熔岩, 这层基性火山岩的平均含硒量在大巴山为 3.8×10^{-6} , 大大高于基性火成岩的平均含硒量 (0.13×10^{-6})。本区下寒武统中硅质岩发育, 同时在下寒武统的其他岩石中, 含有 10%~20% 的非晶质石英, 蒙脱石含量很高。玄武岩-海水热液实验的结果表明, 蚀变组合岩石中蒙脱石是常见矿物。

表 4 早古生代地层含硒量与火成岩体的关系 ($\times 10^{-6}$)

Table 4 Relation between selenium content and igneous rock of Paleozoic strata in Daba Mountains ($\times 10^{-6}$)

样品号	采样点	分析样数	采样方式	岩石类型	含硒量	时代	距离 (m)	取样厚度 (m)
1Sd	岚皋小镇	3	刻槽样	板岩	0.1	S ₁	100	20
2XH ₁	岚皋小镇	2	块样	碳质板岩	10.6	S ₁	1	0.2
3XH ₈	岚皋小镇	2	刻槽样	碳质板岩	6.0	S ₁	10	2
4	岚皋小镇	4	刻槽样	火山岩	0.8	S ₁	30	2
5	岚皋小镇	4	刻槽样	辉绿岩	0.6	S ₁	30	10~30
6	岚皋小镇	4	刻槽样	火山岩	0.8	S ₁	2	1
7W ₁₋₁	岚皋小镇	4	刻槽样	辉绿岩	2.0	S ₁	1	0.5
8	紫阳瓦庙	4	刻槽样	基性火山岩	3.8	Є ₁	5	8~10
9	紫阳瓦庙	4	刻槽样	石煤	13	O ₂	50	3
10L ₃	紫阳瓦庙	8	刻槽样	碳质板岩	22	Є ₁	10	3
11J ₂₃	紫阳毛坝	6	刻槽样	碳质板岩	26	Є ₁	10	3
10M ₃	紫阳毛坝	5	刻槽样	灰色板岩	6	Є ₂	100	10~20
11L ₀₁	紫阳瓦庙	3	刻槽样	灰色板岩	3	Є ₁	70	10
12TF	岚皋铁佛	3	刻槽样	碳质板岩	6	Є ₂	10	3
13	紫阳瓦庙	6	刻槽样	黄铁矿结核	35	Є ₁	2	3
14	紫阳蒿坪	2	刻槽样	正长斑岩	0.5	S ₁	50	10~20
15	紫阳蒿坪	2	刻槽样	正长斑岩	28.6	S ₁	0.2	0.2
16	紫阳蒿坪	2	刻槽样	火成岩	0.5	S ₁	10.1	10
17	紫阳蒿坪	2	刻槽样	碳质板岩	35	S ₁	0.1	0.1
18	紫阳蒿坪	2	刻槽样	碳质板岩	31.1	S ₁	0.2	0.2
19	紫阳蒿坪	2	刻槽样	石煤顶	20.0	S ₁	0.5	0.2
20	紫阳蒿坪	5	刻槽样	石煤	18.57	S ₁	2.0	3
21	紫阳蒿坪	5	刻槽样	石煤底	8.2	S ₁	5.4	0.2
22	紫阳蒿坪	5	刻槽样	含碳板岩	2.6	S ₁	50	10
23	紫阳瓦房	3	刻槽样	板岩	0.2	S ₁	20 ^①	10

注: ①单位: km; Se 处理: HNO₃+H₂SO₄; 测试方法: 原子荧光吸收; 相对误差: 10%~20%; 测试精度: 10⁻⁹; 距离指距岩体或距碳质板岩距离; 样品由西北地质研究所西北地质测试中心和陕西质量检查中心煤炭测试中心测试。

硒是火山喷气的主要元素, 早寒武世和早志留世晚期到中志留世早期的火山活动给沉积盆地带来了大量的硒, 特别是邻区和本区震旦纪和早寒武世的

火山喷发形成的富硒沉积物和富硒岩浆给早寒武世及中寒武世早期的海盆带来了丰富的硒,使得本区早寒武世和中寒武世的岩石均富含硒。但由于早寒武世和早志留世晚期到中志留世早期的火山活动的范围不同,早寒武世的范围大,早志留世晚期到中志留世早期的基性火山岩的分布范围小,造成了早寒武世的原始沉积物的含硒量普遍高于其他时代地层的含硒量。

3.2 藻类和粘土的吸附作用使硒在本区富集

本区的岩石中碳含量相对于地台区的同期地层要高,特别是中寒武统下部和下寒武统含碳量普遍高于本区早古生代其他时代岩石的含碳量,碳酸盐岩的含碳量也大于1%。除上寒武统和下志留统下部分外,大都以细粒沉积为主。高倍显微镜下可在黑色板岩及石煤中发现一些藻类的形态分子,但多数碳质以基质的形式存在,较难分辨。有机质作为还原剂,易于将硒自循环水中析出(刘英俊等,1984),低等生物本身的吸附元素的能力高于高等植物。黑海现代富含有机质腐泥沉积中的金属元素含量高。细粒的粘土矿物和石英的吸附作用也是本区地层中富硒的原因之一。

3.3 深水滞留的古沉积和古地理环境使硒在本区富集

本区早、中寒武世和晚奥陶世至早志留世地层发育了大量的富含黄铁矿和碳质的碳质板岩和石煤,以粘土矿物和石英及粉晶灰泥等细粒沉积为主,缺少像华北地台及扬子地台那样丰富的底栖三叶虫化石、亮晶和砂屑石灰岩等粗粒的地台型沉积。本区沉积物以水平纹层为主,富含黄铁矿颗粒,说明当时沉积速度缓慢,水体较深,盆地的下层水体处于还原状态的深水滞留环境(雒昆利等,1995),不利于底栖生物生存,只有一些藻类等一些低等生物生活在浅层水或水体上部的生物得以生存。藻类生物、粘土矿物和其吸附的硒在深水滞留的沉积环境中沉积后,由于底部水缺氧,这些沉积物不易被分解,而滞留环境使这些沉积物不易被海流或流水带走,在原地沉积下来,得以保存(雒昆利,1992,1995)。快速的沉积环境使得单位体积内的有机质的含量少,动荡的浅水环境使得沉积的有机质难以保存。晚寒武世至中奥陶世发育的砾屑灰岩和白云岩等的浅水动荡环境不利于硒的富集。下志留统的陡山沟和五峡河下部的浊流快速沉积环境也不利于硒在该环境中聚集。

3.4 后期岩浆活动和构造使硒在特定部位富集

在靠近火山岩及辉绿岩体的碳质板岩和石煤中,含有长英质矿物,其中方英石被认为是典型的高温相矿物。硒和硫的沸点分别为682.9℃及444.6℃。“实验证明,在高温条件下能扩大硒的类质同象的范围”。志留纪及后期的岩浆活动中的岩浆侵入到下伏的老地层中使得地层中的硒进一步活化迁移,在局部部位富集,但这些富集部位的岩石的分布范围都不大,仅局限于火成岩与碳质板岩(或石煤)接触带的火成岩、碳质板岩或石煤中。因此在侵入岩体与碳质板岩和石煤接触带的岩石硒含量大大高于其他部位同类岩石的含硒量。

4 结论及讨论

本区早古生代地层的碳质板岩和石煤普遍富硒,但并非所有的岩石都富硒,砂岩、粉砂岩和砾屑灰岩的含硒量相近,约 $0.05 \times 10^{-6} \sim 0.08 \times 10^{-6}$,是本区最低的。不同时代、不同类型岩石的含硒量差别较大。岩石的含硒量与岩石的岩性和形成时代密切相关,与岩石的含碳量和含硫量成正线性相关。

早寒武世和早志留世晚期到中志留世早期的火山活动给沉积盆地带来了丰富的硒,藻类和粘土的吸附作用使得硒进一步富集,半深海滞留环境使得富硒的藻类和粘土沉积物得以保存。

参 考 文 献

- 范德廉等. 1981. 南方几省下寒武统黑色岩系及层状多金属富集层. 沉积岩石学研究(论文集). 北京: 科学出版社.
- 李继云, 任尚学, 陈代中. 1982. 陕西省环境中的系与大骨节病关系的研究. 环境科学学报, 2(2): 91~100.
- 林宝玉. 1984. 中国的志留系. 北京: 地质出版社.
- 刘英俊等. 1984. 元素地球化学. 北京: 科学出版社, 46~47.
- 刘英俊, 邱得同等. 1987. 勘探地球化学. 北京: 科学出版社, 24~27.
- 卢衍豪, 朱兆玲等. 1974. 生物环境控制论及其在寒武纪生物地层学上和古动物地理上的应用. 南京地质古生物研究所所刊, (5): 59~60.
- 雒昆利. 1992. 陕南五峡河组的沉积环境与笔石生存和保存的关系. 沉积学报, 10(2): 79~87.
- 雒昆利. 1995. 陕西紫阳、岚皋下寒武统地层中硒的分布规律. 地质地球化学, (1): 64~68.
- 雒昆利等. 1995. 南秦岭下古生界石煤的富硒性及意义. 长春地质学院学报, (2): 68~75.
- 梅紫青. 1985. 我国发现的两个硒区综述. 中国地方病杂志, (4): 379~385.
- 南京大学地质系. 1979. 地球化学. 北京: 科学出版社, 78~79.
- 谭见安, 朱文郁, 伊昭汉, 屈翠辉等. 1988. 楚雄地区克山病生态环境研究. 见: 楚雄克山病综合性科学考察文集. 北京: 人民卫生出版社, 48~82.
- 谭见安, 李日帮, 侯少范等. 1989. 环境硒与健康. 北京: 人民卫生出版社.
- 谭见安. 1991. 中国人们共和国地方病与环境图集. 北京: 科学出版

社.

- 项礼文等. 1981. 中国的寒武系. 北京:地质出版社.
 严本武, 吴天. 1993. 恩施高硒地区的环境硒水平调查. 中国地方病杂志, 12(3): 155~158.
 曾贻善. 1989. 实验地球化学. 北京大学出版社, 228~277.
 张爱云等. 1987. 海相黑色页岩建造地球化学与成矿意义. 北京: 科学出版社.
 赵成义, 任景华, 薛澄泽. 1993. 紫阳富硒区土壤中的硒. 土壤学报, 30(3): 253~259.

References

- Azaizeh H A. 1997. Microbial selenium volatilization in rhizosphere and bulk soils from a constructed wetland. *J. Environmental Quality*, 26: 666~672.
- Dept. of geoscience of Nanjing University. *Geochemistry*. 1979. Beijing: Science Press, 78~79 (in Chinese).
- Fan Delian, et al. 1981. Metal enrichment-layer in lower cambrian black rock in south China. *Study on Sediment and Petrology (Thesis Volume)*. Beijing: Science Press (in Chinese).
- Li Giyun, Ren Shangxue, Chen Daizhong. 1982. Study on relation between selenium in Shaanxi environment and big-condyle illness. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2(2): 91~100 (in Chinese with English Abstract).
- Lin Baoyu, et al. 1984. The Silurian system of China. In: *Stratigraphy of China*. Beijing: Geol. Publ. House (in Chinese).
- Liu Yingjun. 1984. *Element geochemistry*. Beijing: Science Press, 46~47 (in Chinese).
- Liu Yingjun, Qiu Detong. 1987. *Prospect geochemistry*. Beijing: Science Press, 24~27 (in Chinese).
- Luo Kunli, Deng Bao. 1992. Relation between the depositing environment with the life and preservative of graptolites of Wuxiahe Formation of Silurian, South Shaanxi. *Acta Sedimentologica Sinica*, 10(2): 79~87 (in Chinese with English Abstract).
- Luo Kunli. 1995. Distributing pattern of selenium of lower cambrian in Ziyang and Langao County, Shaanxi, China. *Jour. Geology-geochemistry*, (1): 64~68 (in Chinese with English Abstract).
- Luo Kunli, et al. 1995. Rich in selenium of Early Paleozoic stone coal and its significance, South Qinling Mountain. *Journal of ChangChu University of Geosciences*, (2): 68~75 (in Chinese with English Abstract).
- Lu Yanhao, Zhu Zhaoling, Lin Huanling, et al. 1974. Bio-environment control hypothesis and its application to the Cambrian biostratigraphy and palaeozoogeography. *Mem. Nanjing Inst. Geol. Palaeont.*, 5: 27~116 (in Chinese with English Abstract).
- Martens D A, Suarez D L. 1997. Selenium speculation of marine shales, alluvial, and evaporation basin soils of California. *J. Environmental Quality*, 26: 424~434.
- Mei Ziqing. 1985. Summarize on two rich in selenium area of our county. *Chinese Journal of Endemic*, (4): 379~385 (in Chinese with English Abstract).
- Tan Jianan, Li Ribang, Hou Shaofan, et al. 1989. *Selenium in environment and health*. Beijing: People's Health Publishing House (in Chinese).
- Tan Jiana. 1991. *Atlas of endemic diseases and their environment in People's Republic of China*. Beijing: Science Press, 1~74 (in Chinese).
- Thornton I, David G. 1983. Kinniburgh, Geoffrey Pullen and Christopher A. Smiyh, *Geochemical Aspects of Selenium in British Soils and Implications to Animal Health*, Reprinted from *Trace Substances In Environment Health-XV-II. A symposium*. Hemphill D D, ed. University of Missouri, Columbia.
- Xiang Liwen, Aan Taixiang, Guo Zhenming, Li Sanji, et al. 1981. *The Cambrian System of China*. In: *Stratigraphy of China*. Beijing: Geol. Publ. House (in Chinese).
- Yan Benwu, Wu Tan. 1993. Investigate on selenium level of environment in rich selenium area, Enshi. *Chinese Journal of Endemic*, 12(3): 155~158 (in Chinese with English Abstract).
- Zhang Aiyun, et al. 1987. *Geochemistry of sea facies black shale construct and its significance in mineralize*. Beijing: Science Press (in Chinese).
- Zhao Chengyi, Ren Jinhua, Xue Chengze. 1993. Selenium of soil in rich selenium area, Ziyang. *Acta Pedologica Sinica*, 30(3): 253~259 (in Chinese with English Abstract).
- Zheng Yishan. 1989. *Experiment geochemistry*. Beijing University Publ. House, 228~277 (in Chinese with English Abstract).

Selenium Content and Distribution Pattern in the Palaeozoic strata in the Southern Qinling Mountains

LUO Kunli^{1,2)}, PAN Yuntang³⁾, WANG Wuyi¹⁾, TAN Jian'an¹⁾

1) *Institute of Geographical Sciences and Natural Resources, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100101*

2) *University of Xi'an Science and Technology, Xi'an, Shaanxi, 710054*

3) *College of Graduate Student, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100039*

Abstract

The content and distribution pattern as well as the source of the selenium in the early Palaeozoic strata of the southern Qinling and Daba regions are studied in this paper. The results show that the selenium content of the early Paleozoic strata is closely related with the age and lithologic characters of rocks, and is directly proportional to the carbon and sulphur contents in the rocks. The selenium content of carbonic slate is $6 \times 10^{-6} \sim 35 \times 10^{-6}$ and that of stone coal is $8 \times 10^{-6} \sim 45 \times 10^{-6}$, which are more abundant than other types of rocks in this

region. The selenium content of the lower Cambrian strata is 5~10 times that of strata of other ages, and it is much higher than the average selenium content of the same type of rocks of the early Palaeozoic in other horizons, such as lower Cambrian limestone (selenium content; $2 \times 10^{-6} \sim 4 \times 10^{-6}$). Fine-grained rocks are more abundant in selenium than coarse-grained rocks. The selenium content of lower Silurian sandstone and fine sandstone as well as upper Cambrian gravel limestone are about $0.05 \times 10^{-6} \sim 0.08 \times 10^{-6}$, which is the lowest in this region. So, one can see that not all rocks are rich in selenium in this region. The contemporaneous volcano activity brought plenty of selenium to the sedimentary basin and the absorption of algae and clay furthers such selenium enrichment. The bathyal stagnant environment is favourable for the preservation of selenium-rich algae and clay sediments. Rocks enriched in selenium the most are closely related to igneous rocks. Igneous rocks, carbonic slate or stone coal occurring in their contact zones have selenium content of $28 \times 10^{-6} \sim 35 \times 10^{-6}$, which is higher than that of stone coal and carbonic slate far away from igneous rocks. The late-stage magmatic intrusion and tectonic movement readjusted the selenium content in rocks around structural positions or contact zones with igneous rocks to enrich the selenium in local areas, but no more selenium was added to the strata, so the average selenium content was not changed significantly in the strata.

Key words: South Qinling Mountains; Palaeozoic strata; distribution pattern of selenium; Daba region
