

渔塘坝富硒硅质岩成因及沉积环境探讨:硅、氧、碳和硫同位素证据*

冯彩霞^{1,3} 刘家军² 刘燊¹ 胡瑞忠¹ 池国祥³

FENG CaiXia^{1,3}, LIU JiaJun², LIU Shen¹, HU RuiZhong¹ and CHI GuoXiang³

1. 矿床地球化学国家重点实验室,中国科学院地球化学研究所,贵阳 550002

2. 中国地质大学地球科学与资源学院,北京 100083

3. 里贾纳大学地质系,里贾纳 S4S0A2

1. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China

2. School of Geosciences and Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China

3. Department of Geology, University of Regina, Regina S4S0A2, Canada

2008-08-04 收稿, 2009-03-03 改回.

Feng CX, Liu JJ, Liu S, Hu RZ and Chi GX. 2009. Petrogenesis and sedimentary environment of the cherts from Yutangba, western Hubei Province: Evidence from silicon, oxygen, carbon and sulfur isotopic compositions. *Acta Petrologica Sinica*, 25 (5): 1253 – 1259

Abstract Yutangba selenium deposit is situated in western Hubei Province, where the carbon-bearing cherts stratum (P_1^3m) is the dominating selenium-bearing layer. The silicon and oxygen isotopes of the cherts are characterized by $\delta^{30}\text{Si} = 0.5\text{‰} \sim 1.8\text{‰}$ (average in 1.25‰) and $\delta^{18}\text{O} = 22.7\text{‰} \sim 27.1\text{‰}$ (average in 25.3‰), respectively. The sulfur isotopes ($\delta^{34}\text{S}$) of the pyrites from cherts vary from -27.7‰ to -5.65‰ , showing a large extent more than 20‰ . In addition, the carbon isotopes ($\delta^{13}\text{C}$) of the calcites from the same layer as cherts range from 4.19‰ to 0.52‰ . On the basis of these isotopic studies, it is suggested that the cherts from Yutangba selenium deposit are mainly derived from SiO_2 sedimentation from hot sea water in semi-closed epicontinental sea or littoral-neritic environment, and the diagenetic temperature is 45°C . Otherwise, the hypoxia would result in large-scale Permian biological death and extinction.

Key words Cherts; Silicon, Oxygen, carbon and sulfur isotope; Petrogenesis; Sedimentary environment

摘要 鄂西渔塘坝含碳硅质岩段(P_1^3m)为硒矿床的主要赋硒层位,其硅、氧同位素组成 $\delta^{30}\text{Si}$ 变化范围为 $0.5\text{‰} \sim 1.8\text{‰}$ (平均 1.25‰); $\delta^{18}\text{O}$ 为 $22.7\text{‰} \sim 27.1\text{‰}$ (平均 25.3‰);硅质岩中黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 的值变化范围为 $-27.7\text{‰} \sim -5.65\text{‰}$,幅度大于 20‰ ;硅质岩层位中方解石样品的 $\delta^{13}\text{C}$ 值范围为 $4.19\text{‰} \sim 0.52\text{‰}$ 。综合研究表明,渔塘坝硅质岩在成因上主要表现为热水沉积特征,成岩温度为 45°C ,形成于半封闭的浅海至滨浅海(滞留的盆地)缺氧沉积环境。

关键词 硅质岩;硅、氧、碳、硫同位素;成因;沉积环境

中图法分类号 P588.2; P597.2

鄂西渔塘坝硒矿床是我国目前发现的含硒量(8590×10^{-6})最高的小型独立分散元素矿床(虞人育,1993),也是世界上唯一发生过爆发性硒中毒的矿区(郑宝山等,1992)。矿区内出露的地层包括二叠系下统茅口组、上统吴家坪组和大

隆组以及三叠系下统大冶组(王鸿发和李均权,1996),主要的赋矿岩石为二叠系茅口组顶部一套厚13m左右的薄层碳质硅质岩,其次为硅质碳质页岩和腐泥煤薄层。因此,该套硅质岩的成因研究对硒矿成因探讨以及进一步找矿都具有

* 本文受国家自然科学基金(40673029和40773020)与贵州省科学技术基金(黔科合J字[2008]2015号)项目资助。

第一作者简介:冯彩霞,女,1976年生,博士,副研究员,主要从事矿床地球化学和分散元素地球化学的研究, E-mail: fengcaixia@vip.gyg.ac.cn

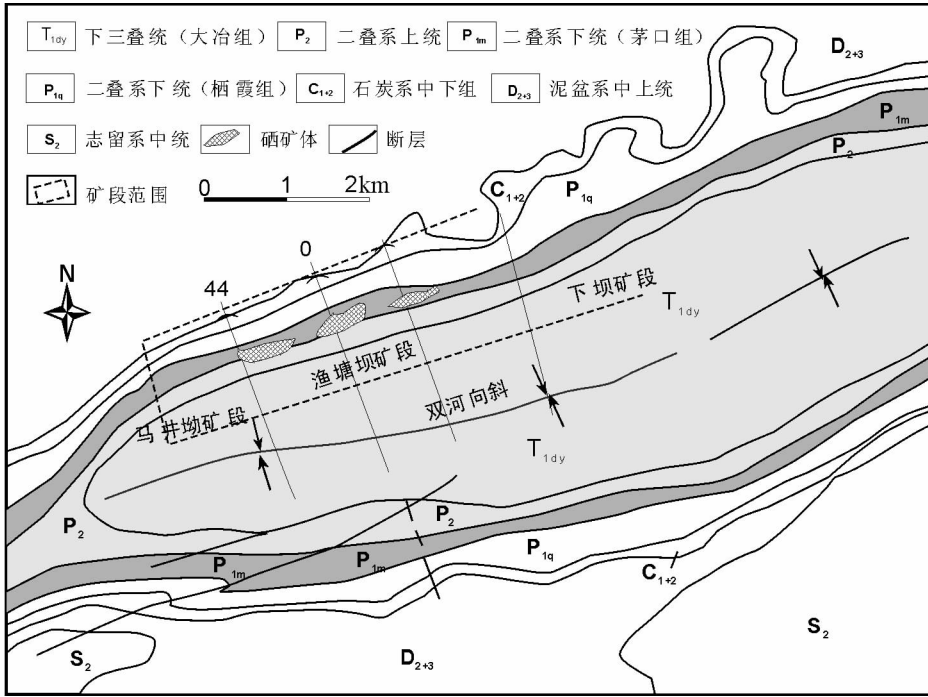


图1 恩施双河硒矿区地质略图(据王鸿发和李均权,1996)

Fig.1 Geological sketch map of Shuanghe selenium ore deposit in Enshi, western Hubei Province(after Wang and Li, 1996)

重要的指导意义。目前,该套硅质岩受到了不同学者的关注(温汉捷,1999;牛志军等,2000;冯彩霞等,2002a, b;姚林波,2002;冯彩霞,2004;郑翔等,2006;Feng *et al.*, 2004, 2007;樊海峰等,2008)。然而,对富硒硅质岩的成因目前虽有了初步认识,但分歧仍然较大。主要表现为:(1)生物沉积(姚林波,2002);(2)热水沉积(冯彩霞等,2002a, b;冯彩霞,2004;Feng *et al.*, 2004, 2007;樊海峰等,2008);(3)火山成因(郑翔等,2006)。这在一定程度上制约了对渔塘坝硒矿床富集机理的深入认识。可见,有必要对该套硅质岩的成因做进一步的研究探讨。

随着硅、氧同位素在地学研究中的应用和发展,其研究的一个重要潜在领域是判断硅质岩的成因以及硅质岩的沉积环境(Kolodny and Epstein, 1976; Blatt *et al.*, 1980; Clayton, 1986; Douthitt, 1982; 刘家军和郑明华, 1993; 彭军等, 1995)。并取得了一些有意义的研究成果(丁梯平等, 1988, 1994; 宋天锐和丁梯平, 1989; 彭军和伊海生, 2000)。另外,硫、碳同位素具有重要的环境和生物方面的指示意义(张同钢等, 2003),通过对硅质岩层位中矿物的硫、碳同位素研究,能很好地判别硅质岩的成因(如,有无生物参与)和沉积环境。遗憾的是,针对研究区硅质岩此方面的研究目前还相对薄弱。因此,本文将硅、氧、硫和碳同位素地球化学方法为研究手段,以期对渔塘坝富硒硅质岩的成因和成岩环境做进一步探讨。

1 地质背景

双河硒矿区位于鄂西南扬子准地台上扬子台坪的 NE

段,双河向斜 NW 翼中段,地层走向 NEE,倾向 SSE,倾角 $40^{\circ} \sim 70^{\circ}$,断裂构造不发育,总体为向 SSE 陡倾的向斜构造。该向斜构造控制赋硒层的展布(图 1)。渔塘坝硒矿区仅是其中的一小部分,整个矿体为层状,厚 8 ~ 10m,长度约为 3km(宋成祖,1989)。矿区划分为马井坳、渔塘坝、下坝三个矿段,其中渔塘坝矿段长 1700 余米,赋硒层沿走向呈波状起伏,沿倾向出现层间滑动、挠曲,发育的 NNE、NE 和 NW 三组节理,对硒的风化、淋滤和富集起一定的作用(虞人育, 1993)。区内主要出露地层有志留系、泥盆系、石炭系、二叠系和三叠系,其中硒矿体主要呈层状分布于二叠系下统茅口组地层中,且产状与地层一致(宋成祖,1989)(图 1)。矿区主要含矿类型可分为三类:含碳质硅质岩型硒矿石、含硅质碳质页岩型硒矿石和半暗腐泥煤型硒矿石;矿石矿物成分比较简单,主要由石英、玉髓、碳质和水云母组成,次要矿物有黄铁矿、赤铁矿和含硒黄铁矿等(宋成祖,1989)。早二叠世晚期的黑色碳质硅质岩系与硒矿化关系最为密切,是区内的主要赋矿层位,它局限于特定的沉积相位,即碳酸盐台地海盆浅部沼泽(藻沼)环境沉积的黑色碳质硅质岩相系(王鸿发和李均权,1996)。该套硅质岩岩层展布广,层位稳定,主要为灰黑色,易污手(含碳量高)。岩石呈薄-中层状,致密坚硬,多具有条纹、条带构造。硅质岩层位中含茅口组灰岩和方解石夹层,硅质岩中常见到一种由微晶石英组成的圆形或椭圆形胶粒状结构,个别硅质岩(OOS-14)中含有丰富的腕足类化石(冯彩霞,2004)。本文的 11 件样品均采自二叠系下统茅口组上部碳质硅质岩地层中。样品采集避开了风化较

严重的剖面,新鲜程度较高。所研究硅质岩具有水平层理和纹层理构造(层厚 3 ~ 11cm), SiO₂ 含量介于 64.69% ~ 94.8% 之间,平均为 79.75% (冯彩霞等,2002b)。硅质岩层位中多见石英、黄铁矿和方解石分布。石英呈脉状分布,且可分为两种:一种与碳质硅质岩互层,厚约 3 ~ 4cm,风化较明显,部分呈梳状;另一种分布较广(如 OOS-2-1 和 OOS-16-1),厚度变化较大(2 ~ 7cm),样品新鲜。方解石呈白色细脉状(厚 2 ~ 3cm)夹于硅质岩层中,为与硅质岩共生沉积形成的,且多与黄铁矿相伴生。黄铁矿主要呈层状(5 ~ 6cm)与硅质岩互层,颗粒大小范围约为 0.5 ~ 1.6 μm。个别黄铁矿呈浸染状、纤维状或结核状分布于硅质岩中。

2 分析方法

2.1 硅、氧同位素

样品硅、氧同位素分析由国土资源部同位素地质开放研究实验室完成。先将样品破碎到 200 目,然后用稀盐酸浸泡,再用蒸馏水反复冲洗,置于空气中干燥。硅同位素测定(对于含 S、C 等杂质的样品)要预先经过化学处理(一般是将样品与 Na₂CO₃ 一起放在铂坩锅中于 1000℃ 下熔融,用 7.4N 的 HCl 溶解,无定形的水化 SiO₂ 就沉淀出来。然后用 3.0N 的 HCl、1.5N 的 HCl 和高纯水反复洗涤,最后在 1200℃ 下灼烧 30 分钟。反应产物中除 SiF₄ 外,还混有少量 Si₂F₆ 等,可用冷阱除去,以提高分析精度),提纯氧化硅,然后进行氧化,将 SiO₂ 用纯化的 BrF₅ 氧化,转化成 SiF₄,在 MAT-251EM 型质谱计上完成,选用美国国家标准局的石英砂样标准 NBS-28 做标样,分析精度为 ±0.1‰。氧同位素测定是用 BrF₅ 法 (Clayton and Mayeda, 1963) 硅质岩粉末中提取氧,然后转化成 CO₂,在 MAT-251EM 型质谱计上完成,采用标准为 SMOW,分析精度为 ±0.2‰。分析结果列于表 1。

2.2 黄铁矿硫同位素和方解石碳、氧同位素

挑选出的黄铁矿样品的硫同位素分析是将样品于氧化亚铜在真空状态下加热,进行氧化反应,生成 SO₂ 气体经纯化后,用 Finnigan MAT251 气体同位素质谱仪分析硫同位素组成。实验在国土资源部地质重点实验室进行,结果用 δ³⁴S 表示,相对标准为 V-CDT;分析精度为 0.2‰。硅质岩层位中方解石的碳、氧同位素分析采用常规的无水磷酸法,水浴温度为 50℃,恒温 24 小时。实验也在国土资源部地质重点实验室进行。方解石碳、氧同位素分析结果均相对于 PDB 标准,分析精度为 ±0.2‰。分析结果见表 2。

3 分析结果

渔塘坝砾矿床中硅质岩的 δ³⁰Si 值范围处于 0.5‰ ~ 1.8‰ 之间(表 1)。其中 OOS-3(硅质泥岩)、OOS-14(硅质岩,

其内含丰富的腕足类化石)、OOS-18(硅质岩,含有一层石煤和多层断层泥)的 δ³⁰Si 值较大(1.5‰ ~ 1.8‰);其余样品的 δ³⁰Si 值变化范围为 0.5‰ ~ 1.4‰。研究区内不同特征的硅质岩及其中部分石英的 δ¹⁸O 值的变化范围为 22.7‰ ~ 27.3‰(表 1)。硅质岩中所选四件黄铁矿样品的 δ³⁴S 的值分别为 -27.7‰、-8.93‰、-10.8‰ 和 -5.65‰,变化幅度大于 20‰。硅质岩层位中四件方解石样品的 δ¹³C 值分别为 2.50‰、4.19‰、3.84‰ 和 0.52‰,同样具有相对较大的变化范围。

4 讨论

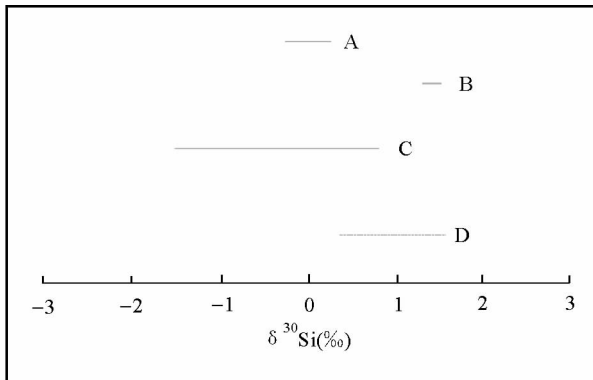
4.1 硅质来源

石英的 δ³⁰Si 值分布范围为 -1.5‰ ~ 1.4‰ (Douthitt, 1982; Clayton, 1986),而且不同成因类型石英的 δ³⁰Si 值不同 (Douthitt, 1982)。低温地下水中自生沉淀的石英 δ³⁰Si 值最大为 1.4‰;热液来源石英 δ³⁰Si 值较小,为 -1.5‰ ~ 0.8‰;成岩过程中的次生加大石英的 δ³⁰Si 值介于二者之间 (-0.2‰ ~ 0.3‰)。硅质岩中的主要矿物组成为石英 (~80%),因此可利用岩石的 δ³⁰Si、δ¹⁸O 值来分析形成石英的硅质来源。研究区硅质岩中 δ³⁰Si 的值为 0.5‰ ~ 1.8‰ (表 1),可与西秦岭寒武系金矿床喷流热水沉积硅质岩 (0.5‰ ~ 1.3‰) (刘家军等,1999) 和湖南石门磺厂雄黄矿区热水沉积型硅质岩 (0.4‰ ~ 1.7‰) (庄龙池等,1997) 相比较。且与热液来源石英和地下水自生沉淀的石英都有部分重叠(图 2)。暗示本区硅质岩硅质可能来源于热水沉积作用。同样,不同成因类型石英的 δ¹⁸O 值也存在差异:火成石英的 δ¹⁸O 值为 8.3‰ ~ 11.2‰,平均为 9‰;变质石英 δ¹⁸O 为 11.2‰ ~ 16.4‰,平均 13‰ ~ 14‰;热泉华石英的 δ¹⁸O 为 12.2‰ ~ 23.6‰;而成岩石英 δ¹⁸O 为 13‰ ~ 36‰,平均 22‰;现代海滩石英砂 δ¹⁸O 为 10.3‰ ~ 12.5‰,平均 12‰;成岩作用过程中,由于石英的重结晶作用变成嵌晶状石英,δ¹⁸O 为 19.3‰ ~ 21.8‰,平均为 20.45‰ (Clayton, 1986)。本区样品的 δ¹⁸O 为 22.7‰ ~ 27.3‰,平均值是 25.3‰,介于热泉华石英和成岩石英的值之间,而与火成石英、变质石英、现代海滩石英砂及嵌晶状石英均有明显区别(图 3)。另外,在地下热水由岩石中淋取 SiO₂ 时一般不表现出明显的硅同位素分馏;而在有热水中沉淀 SiO₂ 时,沉淀物与残余溶液之间则可能产生程度不一的硅同位素分馏(丁梯平等,1994)。从研究区硅质岩的 δ³⁰Si 值变化来看,具有一定的硅同位素分馏现象,表现出典型的热液沉积特征。这与硅质岩的主微量元素研究结果(冯彩霞等,2002a, b)一致。同时,研究区硅质岩的 δ³⁰Si 分布在生物成因硅质岩范围之内,以及个别硅质岩(OOS-14)中含有丰富的腕足类化石,故不排除有部分生物参与了沉积作用。然而,硅质岩层位中方解石碳同位素组成(0.52‰ ~ 3.84‰)明显高于有机碳 (< -7‰) (沈渭洲,1997;郑永飞和陈江峰,2000),暗示成岩过程中不可能存

表1 渔塘坝硅质岩及石英中硅、氧同位素组成

Table 1 Silicon and oxygen isotopic compositions of the cherts and quartz from Yutangba

样品号	测试对象	$^{30}\text{Si}_{\text{NBS-28}} (\text{‰})$	$^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} (\text{‰})$	成岩温度(°C)
00S-1	硅质岩	1.2	25.5	55
00S-2	硅质岩	1.0	23.3	68
00S-3	硅质岩	1.5	25.0	58
00S-5	硅质岩	0.5	22.7	72
00S-12	硅质岩	1.4	24.8	59
00S-13	硅质岩	0.9	27.3	45
00S-14	硅质岩	1.8	25.7	53
00S-16	硅质岩	1.4	26.1	51
00S-18	硅质岩	1.6	24.8	59
00S-2-1	石英	1.3	26.4	50
00S-16-1	石英	1.2	27.1	46
平均值		1.3	25.3	56

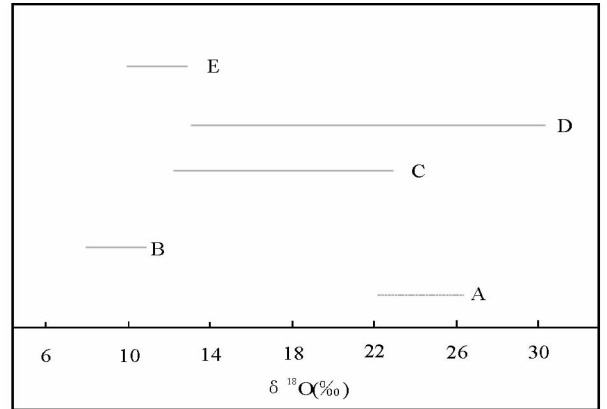
图2 不同成因硅质岩的 $\delta^{30}\text{Si}$ 变化范围(据 Douthitt, 1982 和 Clayton, 1986)

A-热水中溶解硅; B-地下水自生石英; C-热水来源石英; D-本区样品

Fig. 2 $\delta^{30}\text{Si}$ values of cherts from various origins (after Douthitt, 1982 and Clayton, 1986)

A-Soluble silicon in warm fountain; B-Authigenic quartz in underground water; C-The quartz of warm water region; D-Samples in the study area

在大量有机生物的参与。另外, Cr 是典型的地幔元素, 本区个别硅质岩中 Cr 元素含量很高(最高达 1625×10^{-6}) (冯彩霞等, 2002a, b), 暗示地幔物质可能参与了硅质岩的成岩作用, 即硅质岩中的一部分可能是从深部岩浆房中分泌出来的, 这可能与火山作用有一定的联系(夏邦栋等, 1995)。近来, 基于一定数量的火山碎屑和角砾的发现, 郑翔等(2006)认为鄂西恩施州二叠系中统孤峰组砾质硅质岩的硅质来源与来自西南地区同期的峨眉山玄武岩的喷发产物-火山碎屑沉积物有着密切的成因联系。遗憾的是, 我们并未发现渔塘坝赋层岩层中有火山物质的存在, 而且火山喷发-化学沉积硅质岩的 $\delta^{30}\text{Si}$ 值通常较低 ($< 0\text{‰}$) (Clayton, 1986; Douthitt, 1982; 丁梯平等, 1988; 宋天锐和丁梯平, 1989; 彭军等, 1995)。因此, 火山作用对研究区硅质岩的硅质来源贡献不大。综上所述, 我们认为研究区硅质岩的二氧化硅主要来源于热水沉

图3 不同成因石英的 $\delta^{18}\text{O}$ 值(据 Clayton, 1986)

A-本区样品 B-火成石英; C-热泉华石英; D-成岩石英; E-海滩石英沙

Fig. 3 $\delta^{18}\text{O}$ values of quartz from various origins (after Clayton, 1986)

A-Samples in the study area; B-Igneous quartz; C-Quartz from hot sinters; D-Diagenetic quartz; E-Quartz sand from beach

积作用, 由于硅质岩中的由微晶石英组成的胶粒状结构是胶体沉积形成的, 说明了硅质岩是凝胶状的 SiO_2 化学沉淀的直接产物(韩发和哈钦森, 1989), 在成岩过程转变成石英。

4.2 沉积环境

从中国南方早二叠世茅口期的岩相古地理图上, 可以看出广大的中西部地区为浅水碳酸岩台地(冯增昭等, 1993), 而研究区恩施双河渔塘坝晒矿正好处于该区。

地球上碳同位素组成的总体变化规律是: (1) 氧化碳富 $\delta^{13}\text{C}$, 还原碳亏损 $\delta^{13}\text{C}$; (2) 大气 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 平均值为 -7‰ , 而有机碳的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为更明显的负值; (3) 地壳岩浆碳的 $\delta^{13}\text{C}$ 值大多集中在 $-5 \pm 2\text{‰}$; (4) 就沉积碳酸盐的碳来讲, 海相碳酸盐岩石的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 $0.56 \pm 1.55\text{‰}$, 陆相碳酸盐岩石的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 $-4.93 \pm 2.75\text{‰}$ (沈渭洲, 1997; 郑永飞和陈江峰, 2000)。本区硅质岩层位中四件碳酸盐矿物(方解石)的 $\delta^{13}\text{C}$ 值分别为 2.50‰ 、 4.19‰ 、 3.84‰ 和 0.51‰ , 跟有机碳和地壳岩浆碳的值有很大的区别, 同海相碳酸盐岩石的值一致(图4)。暗示硅质岩来源于海相沉积作用。研究区碳酸盐矿物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值较大, 这可能是由于: (1) $\delta^{13}\text{C}$ 的变异较大, 在成岩和变质过程中, 变质形成的 CH_4 较轻, 优先逸出体系, 结果使 $\delta^{13}\text{C}$ 值变大(郑永飞和陈江峰, 2000); (2) 从早古生代到二叠纪, 碳酸盐岩与页岩的相对比例降低, 即富含有机质的页岩大量沉积, 使沉积盆地中 $\delta^{13}\text{C}$ 的含量相对增加, 使这一时期形成的碳酸盐岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 值升高(沈渭洲, 1997)。我们通过包裹体成分测定, 发现包裹体中存在部分未逃逸掉的 CH_4 (图5), 暗示第一种的可能性较大。

据现代湖泊中硅藻的组成, 含硅生物优先从溶液中吸取 ^{28}Si , 使海水的 $\delta^{30}\text{Si}$ 值升高。这样, 不同深度的海水有不同

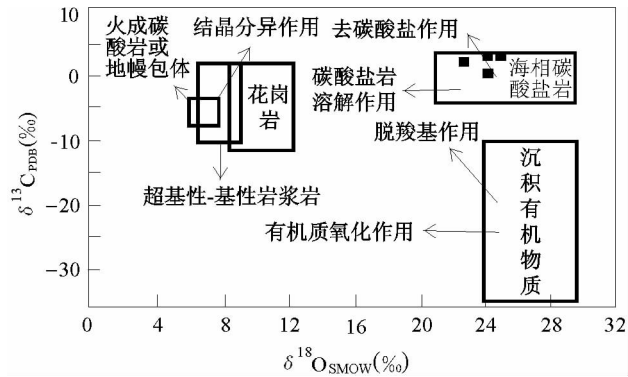


图4 方解石的 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 相关图 (据刘建明和刘家军, 1997)

Fig. 4 The correlated diagram between $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ of calcite (after Liu and Liu, 1997)

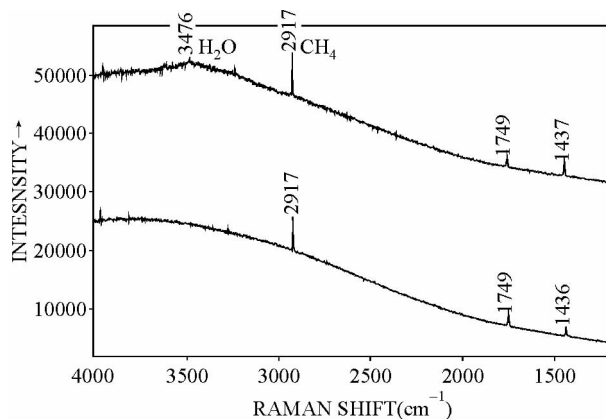


图5 方解石包裹体拉曼光谱图

Fig. 5 The Raman spectrum of fluid inclusion from calcite

表2 方解石 C、O 同位素和黄铁矿 S 同位素组成

Table 2 Carbon and oxygen isotopes of calcites and sulfur isotopes of pyrites

样品号	矿物名称	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}(\text{‰})$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}(\text{‰})$	样品号	矿物名称	$\delta^{34}\text{S}$
00S-7	方解石	2.50	22.8	00S-5	黄铁矿	-27.7
00S-10	方解石	4.19	24.4	00S-6	黄铁矿	-8.93
00S-11	方解石	3.84	24.9	00S-7	黄铁矿	-10.8
00S-17	方解石	0.52	24.2	00S-8	黄铁矿	-5.65

的溶解硅浓度和硅同位素组成,在靠近陆地的浅海地区溶解硅应有较高的 $\delta^{30}\text{Si}$ 值;而深海中由于离河水补给较远,海底热液活动带来的硅、生物遗体析出的硅以及海底岩石析出的硅对其贡献较大,溶解硅应有较低的 $\delta^{30}\text{Si}$ 值(丁梯平等, 1994)。宋天锐和丁梯平(1989)通过对 20 余件已知沉积相的典型硅质岩样品的 $\delta^{30}\text{Si}$ 分析表明, $\delta^{30}\text{Si}$ 值在深海、半深海和浅海沉积环境中硅质岩的平均 $\delta^{30}\text{Si}$ 值从深海→半深海→

滨浅海环境具有逐渐增大(0.16~0.4~1.3)的趋势。本区硅质岩的 $\delta^{30}\text{Si}$ 值介于 0.5‰~1.8‰ 之间,平均值为 1.25‰,接近于地台型硅同位素的分布范围,表明其沉积环境为半封闭的浅海至滨浅海。这与主微量元素的研究结果——硅质岩主要是在大洋盆地及大陆边缘环境之间沉积成岩的,即属于浅海滞留盆地的沉积环境(冯彩霞等,2002a, b)一致。

从表 2 可见,研究区硅质岩中黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值变化范围很大(-5.65‰~-27.7‰),变化幅度大于 20‰,显示出明显的硫酸盐细菌还原特征,暗示当时海水硫酸盐的浓度至少在局部地区已达到 1mmol/L 以上(Canfield *et al.*, 2000; Habicht *et al.*, 2002; 侯可军等,2007)。同时也暗示当时为一种滞留、缺氧和分层的大洋环境(周树青等,2008),且大气氧水平相当于现代大气氧水平的 10^{-5} (Frimmel, 2005; 侯可军等,2007)。也正是由于水体严重缺氧,致使原有的生态环境急剧恶化,从而导致晚二叠世早期的生物大规模灭绝和死亡(Wignall, 2001)。

4.3 成岩温度

硅质岩致密坚硬,抗交换能力强,其同位素组成自形成后变化不大,因此可以利用硅质岩的氧同位素组成来测定其形成温度(彭军等,1995)。根据燧石-海水的氧同位素平衡分馏方程(Knauth and Epstein, 1976):

$$1000\ln\alpha_{\text{燧石-水}} = 3.09 \times 10^6 T^{-2} - 3.29$$

可估算硅质岩的形成温度,计算结果见表 1,温度范围为 45~72℃,平均为 56℃。与红海大西洋深渊(Atlantic Deep) II 槽谷热水喷口附近水温 56℃ 相同(Rona, 1978)。然而, Kolodny and Epstein (1976) 的研究表明,燧石是在成岩过程中由蛋白石经白陶土转化而成的,由于受形成时液相的同位素组成和温度的影响,因此由蛋白石经由白陶土转化成燧石的过程中,燧石的氧同位素组成($\delta^{18}\text{O}$)含量将逐步减少。所以,燧石测定的是成岩温度,而不代表沉积时的温度。另外,燧石在成岩后,经历重结晶作用和暴露地表的淡水稀释, $\delta^{18}\text{O}$ 值要降低,因此, $\delta^{18}\text{O}$ 含量最高的燧石最能代表燧石形成时的同位素组成。9 件硅质岩样品的 $\delta^{18}\text{O}$ 值,27.3‰ 最能代表岩石的氧同位素组成,计算出的温度为 45℃,最接近岩石的形成温度,显然沉积温度要低于 45℃。

5 结论

通过对渔塘坝富硒硅质岩硅和氧同位素、硅质岩中黄铁矿的硫同位素以及相同层位中方解石的碳、氧同位素研究,得出以下结论性认识:

- (1) 渔塘坝砾岩床中富硒硅质岩主要为热水沉积作用的产物,生物沉积和火山沉积作用对成岩的贡献很小;
- (2) 硅质岩的形成环境主要是半封闭的浅海至滨浅海(滞留的盆地)缺氧沉积环境,成岩温度为 45℃,沉积温度相对较低(<45℃)。

致谢 本文受国家自然科学基金(40673029 和 40773020)以及贵州省科学技术基金(黔科合 J 字[2008]2015 号)项目资助。感谢两位评审人以及编辑对本稿提出的建设性修改意见。

References

Blatt H, Middleton GV and Murray RC. 1980. Origin of Sedimentary Rocks. New Jersey: Prentice-Hall, 570–586

Canfield DE, Habicht KS and Thamdrup B. 2000. The Archean sulfur cycle and the early history of atmosphere oxygen. *Science*, 288:658

Clayton RN and Mayeda TK. 1963. The use of bromine pentafluoride in the extraction of oxygen from oxide silicates for isotopic analysis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 27:43–52

Clayton RN. 1986. High temperature isotope effects in the early solar system. In: Valley *et al.* (eds.). *Review in Mineralogy*, 16:129–139

Ding TP, Jiang SY and Wan DF. 1994. Silicon Isotopic Geochemistry. Beijing: Geological Publishing House, 17–88 (in Chinese)

Ding TP, Wan DF, Li JC *et al.* 1988. The measurement method and geological application of Si isotope. *Mineral Deposits*, 7(4):90–95 (in Chinese with English abstract)

Douthitt CB. 1982. The geochemistry of the stable isotopes of silicon. *Geoch. Cosmoch. Acta.*, 46(8):1449–1458

Fan HF, Wen HJ and Hu RZ. 2008. Enrichment of multiple elements and depositional environment of selenium-rich deposits in Yutangba, western Hubei. *Acta Sedimentologica Sinica*, 26(2):271–282 (in Chinese with English abstract)

Feng CX. 2004. The enriching-mechanism of selenium of Cambrian and Permian silicalite formation in the peripheral margins of Yangtze Block: Taking Yutangba and Ziyang selenium-rich areas as an example. Ph. D. Dissertation. Guiyang: Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences (in Chinese with English abstract)

Feng CX and Liu JJ. 2002a. The geochemistry of chert from Yutangba selenium digging in Shuanghe, Hubei Province. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 32(1):21–25 (in Chinese with English abstracts)

Feng CX, Liu JJ, Liu S *et al.* 2002b. The geochemistry and genesis of siliceous rocks of selenium diggings in YuTangba. *Acta Sedimentologica Sinica*, 20(4):727–732 (in Chinese with English abstract)

Feng CX, Liu JJ, Hu RZ *et al.* 2004. Geochemistry of the Yutangba Se deposit in western Hubei, China. *Chinese Journal of Geochemistry*, 23(3):255–264

Feng CX, Liu JJ, Hu RZ *et al.* 2007. Introduction of Yutangba selenium deposit in Enshi, China. Annual meeting of Korea Society of Economic and Environmental Geology (abstract), 20

Feng ZZ, He YB and Wu SH. 1993. Lithofacies paleogeography of Permian Middle and Lower Yangtze region. *Acta Sedimentologica Sinica*, 11(3):13–23 (in Chinese with English abstracts)

Frimmel HE. 2005. Archean atmospheric evolution; Evidence from the Witwatersrand gold field, South Africa. *Earth Sci. Rev.*, 70:1–46

Habicht KS, Gade M, Thamdrup B *et al.* 2002. Calibration of sulfate levels in the Archean ocean. *Science*, 298:2372–2375

Han F and Hutchinson RW. 1989. Evidence for exhalative origin for rocks and ores of the Dachang tin polymetallic field, the ore bearing formation and hydrothermal exhalative sedimentary rocks. *Mineral Deposits*, 8(2):25–40 (in Chinese with English abstract)

Hou KJ, Li YH and Wan DF. 2007. Constraints on the Archean atmospheric oxygen and sulfur cycle from mass-independent sulfur records from Anshan-Benxi BIFs, Liaoning Province, China. *Science in China (Series D)*, 50(10):1471–1478

Knauth PL and Epstein S. 1976. Hydrogen and oxygen isotope ratios in nodular and bedded cherts. *Geoch. Cosmoch. Acta*, 40(9):1095

– 1108

Kolodny Y and Epstein S. 1976. Stable isotope geochemistry of deep sea cherts. *Geoch. Cosmoch. Acta*, 40(10):1195–1209

Liu JJ, Zheng MH, Liu JM *et al.* 1999. The geological and geochemical characteristics of Cambrian chert and their sedimentary environmental implications in western Qinling. *Acta Petrologica Sinica*, 15(1):145–154 (in Chinese with English abstract)

Liu JJ and Zheng MH. 1993. Geochemistry of hydrothermal sedimentary silicalite. *Acta Geologica Sichuan*, 13(2):110–118 (in Chinese with English abstract)

Liu JM and Liu JJ. 1997. Basin fluid genetic model of sediment-hosted micro-disseminated gold deposit in the gold-triangle area, between Guizhou, Guangxi and Yunnan. *Acta Mineralogica Sinica*, 17(4):448–456 (in Chinese with English abstract)

Niu ZJ, Xu AW, Duan QF *et al.* 2000. Origin and enrichment of selenium in Permian strata in the North part of Jianshi, Hubei. *Regional Geology of China*, 19(4):396–401 (in Chinese with English abstract)

Peng J, Xia WJ and Yi HS. 1995. Silicon and oxygen isotope compositions and origin analysis of Late Precambrian bedded cherts in western Hunan. *Geological Review*, 41(1):34–41 (in Chinese with English abstract)

Peng J and Yi HS. 2000. Geochemical criteria of the upper Sinian hydrothermal chert on the southeast continental margin of the Yangtze plate. *Journal of Chengdu University of Technology*, 27(1):8–14 (in Chinese with English abstract)

Rona PA. 1978. Criteria for recognition of hydrothermal mineral deposits in ocean crust. *Economic Geology*, 73(2):135–160

Shen WZ. 1997. *Isotopic Geology Tutorial*. Beijing: Atomic Energy Press, 183–255 (in Chinese)

Song CZ. 1989. A brief description of the Yutangba sedimentary type selenium mineralized area in southwestern Hubei. *Mineral Deposits*, 8(3):83–89 (in Chinese with English abstract)

Song TR and Ding TP. 1989. The trying application of silicon isotope of silicalite to analyzing sedimentary faces. *Chinese Science Bulletin*, 34(18):1408–1411 (in Chinese)

Wang HF and Li JQ. 1996. Geological characteristic of Shuanghe selenium ore deposit in Enshi, Hubei Province. *Hubei Geology*, 10(2):10–21 (in Chinese with English abstract)

Wen HJ. 1999. Organic minerogenesis of disperse element- selenium. *Acta Geoscientia Sinica*, 20(2):190–194 (in Chinese with English abstract)

Wignall PB. 2001. Large igneous provinces and mass extinctions. *Earth Science Review*, 53(1–2):1–33

Xia BD, Zhong LR, Fang Z *et al.* 1995. The origin of cherts of the early Permian Gufeng Formation in the Lower Yangtze area, eastern China. *Acta Geologica Sinica*, 69(2):125–137 (in Chinese with English abstract)

Yao LB. 2002. The geochemistry of Yutangba selenium deposit and its origin. Ph. D. Dissertation. Guiyang: Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences (in Chinese with English abstract)

Yu RY. 1993. Preliminary analysis of the geological characteristics and origin of the Shuanghe selenium ore beds. *Hubei Geology*, 7(1):50–56 (in Chinese with English abstract)

Zhang TG, Chu XL, Zhang QR *et al.* 2003. The S and C isotope change of paleo-seawater in Doushantuo Formation. *Chinese Science Bulletin*, 48(8):850–855 (in Chinese)

Zhen BS, Hong YT, Zhao W *et al.* 1992. Selenium-rich silicalite and local selenium poisoning in western Hubei Province. *Chinese Science Bulletin*, 37(11):1027–1029 (in Chinese)

Zheng X, Qian HD and Wu XM. 2006. Geochemical and genetic characteristics of selenium ore deposit in Shuanghe, Enshi, Hubei Province. *Geological Journal of China University*, 12(1):83–92 (in Chinese with English abstract)

Zheng YF and Chen JF. 2000. *Stable Isotopic Geochemistry*. Beijing: Science Press, 260–265 (in Chinese)

Zhou SQ, Huang HP, Shi XY *et al.* 2008. Stable isotopic records vs. important events in life evolution and the concurrent environment.

Geological Review, 54 (2): 225 - 231 (in Chinese with English abstract)

Zhuang LC, Zheng L and Chen WF. 1997. Genesis of the silicalites in Huangchang realgar ore district, Shimen, Hunan Province. *Geology and Mineral Resources of South China*, 2: 51 - 53 (in Chinese with English abstract)

附中文参考文献

丁悌平, 蒋少涌, 万德芳. 1994. 硅同位素地球化学. 北京: 地质出版社, 17 - 88

丁悌平, 万德芳, 李金城等. 1988. 硅同位素测量方法及其地质应用. *矿床地质*, 7(4): 90 - 95

樊海峰, 温汉捷, 胡瑞忠. 2008. 渔塘坝硒矿床多元素富集与沉积环境. *沉积学报*, 26(2): 271 - 282

冯彩霞, 刘家军. 2002a. 鄂西南双河渔塘坝硒矿区硅质岩地球化学特征. *吉林大学学报(地球科学版)*, 32(1): 21 - 25

冯彩霞, 刘家军, 刘燊等. 2002b. 渔塘坝硒矿硅质岩的地球化学特征及成因. *沉积学报*, 20(4): 727 - 732

冯彩霞. 2004. 扬子地块周边 C、P 硅岩建造中硒的富集机理对比研究——以渔塘坝、紫阳富硒区为例. 博士学位论文. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所

冯增昭, 何幼斌, 吴胜和. 1993. 中下扬子地区二叠纪岩相古地理. *沉积学报*, 11(3): 13 - 23

韩法, 哈钦森 RW. 1989. 大厂锡多金属矿床热液喷气沉积的证据——含矿建造及热液沉积岩. *矿床地质*, 8(2): 25 - 40

侯可军, 李延河, 万德芳. 2007. 鞍山-本溪地区条带状硅铁建造的硫同位素非质量分馏对太古代氧水平和硫循环的制约. *中国科学(D辑)*, 37(8): 997 - 1003

刘家军, 郑明华, 刘建明等. 1999. 西秦岭寒武系金矿床中硅岩的地质地球化学特征及其沉积环境意义. *岩石学报*, 15(1): 145 - 154

刘家军, 郑明华. 1993. 热水沉积硅岩的地球化学. *四川地质学报*, 13(2): 110 - 118

刘建明, 刘家军. 1997. 滇黔桂金三角区微细浸染型金矿床的盆地流体成因模式. *矿物学报*, 17(4): 448 - 456

牛志军, 徐安武, 段其发等. 2000. 湖北建始北部二叠纪地层硒的来源

与富集. *中国区域地质*, 19(4): 396 - 401

彭军, 夏文杰, 伊海生. 1995. 湘西晚前寒武纪层状硅质岩硅氧同位素组成及其成因分析. *地质论评*, 41(1): 34 - 41

彭军, 伊海生. 2000. 扬子板块东南大陆边缘上震旦统热水成因硅质岩的地球化学标志. *成都理工学院学报*, 27(1): 8 - 14

沈渭洲. 1997. 同位素地质学教程. 北京: 原子能出版社, 183 - 255

宋成祖. 1989. 鄂西南渔塘坝沉积型硒矿化区概况. *矿床地质*, 8(3): 83 - 89

宋天锐, 丁悌平. 1989. 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*, 34(18): 1408 - 1411

王鸿发, 李均权. 1996. 湖北恩施双河硒矿床地质特征. *湖北地质*, 10(2): 10 - 21

温汉捷. 1999. 分散元素硒的有机成矿作用初析. *地球学报*, 20(2): 190 - 194

夏邦栋, 钟立荣, 方中等. 1995. 下扬子区早二叠世孤峰组层状硅质岩成因. *地质学报*, 69(2): 125 - 137

姚林波. 2002. 渔塘坝硒矿床地球化学特征及其成因. 博士学位论文. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所

虞人育. 1993. 湖北双河硒矿地质特征及成因浅析. *湖北地质*, 7(1): 50 - 56

张同钢, 储雪蕾, 张启锐等. 2003. 陡山沱期古海水的硫和碳同位素变化. *科学通报*, 48(8): 850 - 855

郑宝山, 洪业汤, 赵伟等. 1992. 鄂西的富硒碳质硅质岩与地方性硒中毒. *科学通报*, 37(11): 1027 - 1029

郑翔, 钱汉东, 吴雪梅. 2006. 湖北恩施双河硒矿床地球化学特征及成因探讨. *高校地质学报*, 12(1): 83 - 92

郑永飞, 陈江峰. 2000. 稳定同位素地球化学. 北京: 科学出版社, 193 - 265

周树青, 黄海平, 史晓颖等. 2008. 稳定同位素记录与环境、生命演化中的重大事件. *地质论评*, 54(2): 225 - 231

庄龙池, 郑兰, 陈文芳. 1997. 湖南石门磺厂雄黄矿区硅质岩的硅、氧同位素研究和成因. *华南地质与矿产*, 2: 51 - 53