

文章编号: 1000-0550(2002)04-0727-06

渔塘坝硒矿硅质岩的地球化学特征及成因^①

冯彩霞 刘家军 刘 棨 李志明 李恩东

(中国科学院地球化学研究所矿床地球化学开放实验室 贵阳 550002)

摘 要 渔塘坝硒矿床是目前我国发现含硒量(8.590×10^{-6})最高的小型独立硒矿床,其赋矿岩石主要为硅质岩,且发育程度较高。早二叠世晚期的黑色碳质硅质岩系,是区内的赋矿层位,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带,硒矿化层和这套碳质硅质岩相带密切相关,其矿化相带呈NW向展布。硅质岩的 SiO_2 含量变化较大(64.2%~94.85%),平均为75.9%; Fe_2O_3 、 FeO 、 MnO 、 TiO_2 、 Al_2O_3 和 MgO 等含量相对较高,与其它热水成因硅质岩相近;硅质岩富含As、Sb、Fe和Ag,而贫Cu、Co和Ni;在Al-Fe-(Cu+Co+Ni)三角图、U-Th相关图和 P_2O_5 -Y相关图上的投影特征,也同样显示出硅质岩的热水成因特征。另本区硅质岩中的Cr含量较大,且 $(\text{Fe}+\text{Mn})/\text{Ti}$ 的比值为6.34,这表明硅质岩在成因上还可能和二叠纪峨眉山玄武岩喷发的火山作用有一定的联系。

关键词 硅质岩 地球化学 成因

第一作者简介 冯彩霞 女 1976年出生 博士 矿床地球化学

中图分类号 P59 P611.2⁺2 文献标识码 A

1 引言

硒是一种稀少而又十分分散的元素,在自然界它不易形成自己的独立矿物而分散在其它矿物和介质中。过去认为仅仅在岩浆期后的热液活动阶段、硫逸度低的条件下,才可以形成大量的独立硒矿物^[1,2],近年来发现硒在某些黑色岩系中有富集现象^[3,4]。越来越多的资料表明,在一定地质地球化学条件下,“分散元素不仅能发生富集而且能超常富集,并可以独立成矿,而且,分散元素可以通过非独立矿物形式富集成独立矿床”^[5]。研究表明,硒主要赋存于硅质建造(在自然界中存在一套主要由硅岩、泥质岩/页岩或板岩、碳酸盐岩和粉砂岩组成的沉积建造,并以富含有机质和菌藻类微生物等为特征,沉积厚度较大,其中硅岩为其主要岩石类型)中^[6-9],作者所研究的地区为恩施州双河乡渔塘坝,研究区的主要赋矿岩石也主要为硅质岩,处于扬子地块周边的硅岩建造中。在本区下二叠统茅口组碳质硅质岩段中硒的异常富集形成了独立硒矿床,该矿床为我国首次发现的小型独立硒矿床。通过野外地质调查及对所采样品的测定,发现硒的富集严格受沉积层位控制,采样岩段中的岩石除茅口组和大隆组灰岩及栖霞组的煤层外,其余样品含硒量都高于同一岩性含硒量的世界平均值,且全部含硒量大于100 mg/kg的岩石都位于下二叠统茅口组的硅质岩段

内。因此,深入研究本区富硒硅质岩的地球化学及成因对了解和进一步推断该区硒矿床的形成环境、成矿条件等无疑起着很大的推动作用。

2 研究区概况

双河乡渔塘坝位于湖北省恩施市城东南81 km处,由恩施市至双河乡公路可以直接到达。渔塘坝是双河乡北部一个近于封闭的、北东—西南方向延伸的条形小盆地,总面积约0.03 km²^[10]。渔塘坝硒矿区位于鄂西南扬子准地台上扬子台坪的北东段,区域内最显著的构造形迹是NNE至NE向褶皱和断裂,多期活动较为显著;且沉积岩广泛分布,寒武系、奥陶系、志留系、泥盆系、石炭系、二叠系和三叠系均有出露^[11]。

早二叠世晚期的黑色碳质硅质岩系,是区内的赋矿层位,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带(图1),硒矿化层和这套碳质硅质岩相带密切相关,其矿化相带呈NW向展布^[11]。

3 常量元素特征

本区硅质岩化学成分以 SiO_2 为主(表1),含量为64.2%~95.84%,其次为 Al_2O_3 、 CaO 和 Fe_2O_3 ,含量分别为0.21%~11.6%、2.6%~2.9%和0.45%~1.9%,其它成分含量很低,与Watanabe等^[12]的热

① 中国科学院1997年度“百人计划”及国家自然科学基金项目(批准号:49773197)资助

收稿日期:2001-10-22 收修改稿日期:2002-02-20

表2 硅质岩主要氧化物和元素比值

Table 2 Main oxide and element ratios of cherts

地点	SiO ₂ /(Na ₂ O+K ₂ O)	SiO ₂ /MgO	(Fe+Mn)/Ti
I	23.5	346	15.5
II	30	65	6.5
III	160	280	40
研究区	167.5	225.2	6.34

I. 生物化学成因硅质岩(据王东安,1981)^[19]; II. 火山成因硅质岩(据 Hein 等,1981)^[18]; III. 热水沉积硅质岩(据 Yamamoto,1987)^[17]; 样品中氧化物含量均为除去烧失量重新计算所得

本区硅质岩中 Cr 元素也比较富集, Cr 是典型的地幔元素, 它的富集说明地幔物质参与了硅质岩的成岩作用, 硅质岩中的一部分可能是从深部岩浆房中分泌出来的^[22], 这可能与火山沉积作用有一定的联系。

另外, 由表3还可以看出, 本区硅质岩中 Co 的含量为 $1.03 \times 10^{-6} \sim 18.226 \times 10^{-6}$, 平均值为 6.56×10^{-6} ; Ni 的含量为 $69.3 \times 10^{-6} \sim 594.65 \times 10^{-6}$, 平均为 229.186×10^{-6} ; Co 和 Ni 的比值为 0.028×10^{-6} ,

明显小于1, 同样反映出热水沉积作用的特征^[23]。

4.2 U 和 Th 的特征

一般情况下, 大多数沉积岩与其它地质体中 Th 的含量都高于 U 的含量, 而热水沉积岩中二者的关系正好相反。由于热水沉积有较高的沉积速率, 常常相对富含 U, 因此热水沉积岩中 $U/Th > 1$, 而水成沉积岩中 $U/Th < 1$ ^[24]。本区 $U/Th > 1$ (表4), 平均值为 6.427。在 U 和 Th 的相关图上(图2), 热水沉积物(岩)与正常沉积物(岩)都有各自的分布区域, 从图2可以看出, 本区硅质岩全部落于热水沉积物区域内。

4.3 Fe、Mn 和 Cu、Co、Ni 特征

用综合比较某些常量元素和微量元素特征是判断热水沉积的主要标志。P. A. Rona^[24]利用 Fe-Mn-(Cu+Co+Ni)三角图解区分热水沉积和非热水沉积。世界上17个地区的21件热水沉积的数据点分布在 Fe-Mn 底线附近狭窄区。热水沉积区富 Fe 和 Al, 贫 Cu、Co 和 Ni, 这是因为热水沉积速率高, 没有充分的时间与海水作用而富集 Cu、Co 和 Ni 等元素。本区9个硅质岩样品中的 Fe、Mn 和 Cu、Co 和 Ni 含量如表5, 在

表3 硅质岩微量元素含量

Table 3 The contents of trace elements of cherts

样品	Cu	Pb	Zn	Ag	V	As	Sb	Cr	Co	Ni	Co/Ni
00S-1	47.38	16.14	16.221	0.238	1 045.77	9.302	2.032	290.6	3.061	107.2	0.029
00S-2	477.16	19.287	72.468	0.325	3 720.12	12.744	9.315	972.1	3.96	434.7	0.009
00S-3	11.194	18.769	9.398	0.223	1147.51	2.537	8.148	260.3	1.032	134.1	0.008
00S-5	52.807	16.851	16.079	0.327	911.506	16.27	6.027	363.3	10.52	129.9	0.081
00S-12	117.29	20.557	78.527	0.215	801.72	17.137	7.237	167.7	12.12	174	0.07
00S-13	42.56	11.728	15.034	0.108	576.584	5.6	1.341	194.5	2.999	60.68	0.049
00S-14	84.29	16.765	110.96	0.3	93.383	9.136	2.786	695.5	18.23	594.7	0.031
00S-16	39.126	28.336	43.249	0.24	210.196	13.868	4.378	272.7	3.612	69.3	0.052
00S-18	79.643	15.178	29.234	0.755	3 095.68	14.087	7.351	1 625	3.555	358.1	0.01
平均值	105.72	18.179	43.463	0.305	1 287.9	11.187	5.402	537.9	6.56	229.2	0.038
沉积丰度	40	15	72	0.07	90	9	1	63	15	56	
比值	2.643	1.121	0.604	4.357	14.31	1.243	5.402	8.538	0.437	4.093	

注:1)微量元素含量单位为 $\times 10^{-6}$;2)沉积岩的元素丰度值引自黎彤(1992)^[20];样品由中国科学院地球化学研究所矿床开放实验室采用 ICP-MS 测定

表4 硅质岩 U/Th 比值

Table 4 The U/Th of cherts

样品号	00S-1	00S-2	00S-3	00S-4	00S-5	00S-7	00S-16	00S-17	00S-18	平均值
U	7.107	42.163	18.768	3.573	11.12	2.483	7.733	5.697	27.984	14.069
Th	0.533	1.898	8.158	1.789	5.141	2.675	1.264	0.17	3.72	2.189
U/Th	13.33	22.214	7.454	1.997	2.163	0.928	6.118	33.512	7.523	6.427

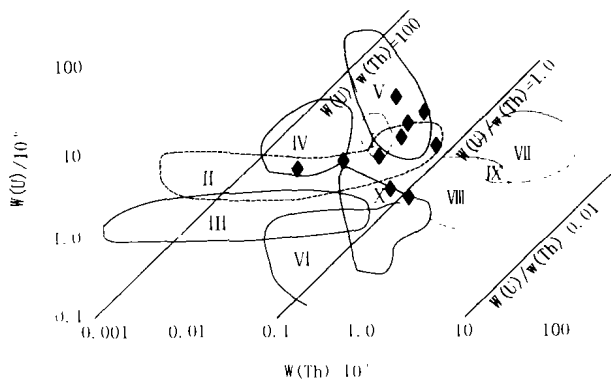
表5 硅质岩若干特征元素含量

Table 5 The contents of some characteristic of cherts

样品号	Fe	Mn	Cu	Co	Ni	Cu+Co+Ni	P ₂ O ₅	Y
00S-1	5 790	690	47.38	3.061	107.18	157.624	0.19	5.922
00S-2	5 070	230	477.16	3.96	434.69	915.805	0.29	36.31
00S-3	3 620	230	11.149	1.032	134.09	146.269	0.087	10.78
00S-5	1 376	230	52.807	10.517	129.91	193236	0.095	16.64
00S-12	20 280	150	117.29	12.118	174.04	303.445	0.226	19.26
00S-13	6 520	850	42.65	2.999	60.682	106.331	0.001	3.102
00S-14	12 310	310	84.293	18.226	594.65	697.169	0.87	57.67
00S-16	10 140	69.7	39.126	3.612	69.3	112.038	0.209	11
00S-18	8 690	310	79.643	3.555	358.13	441.331	0.346	21.95

注:1)表中各元素的单位为 $\times 10^{-6}$;2)微量元素由中国科学院地球化学研究所矿床开放实验室漆亮用 ICP-MS 测定;
3)氧化物含量由中国科学院地球化学研究所矿床开放实验室李荪蓉测试

的趋势线左下侧附近,表现了热水成因的特征。



- I. TAG 热水沉积物区 II. Galapagos 热水沉积物区
- III. Amphitrite 热水沉积物区 IV. 红海热水沉积物区
- V. 中太平洋中脊热水沉积物区 VI. Langban 热水沉积物区
- VII. 锰结合区 VIII. 普通深海沉积物区 IX. 铝土矿区
- X. 古老石化的热水沉积物区

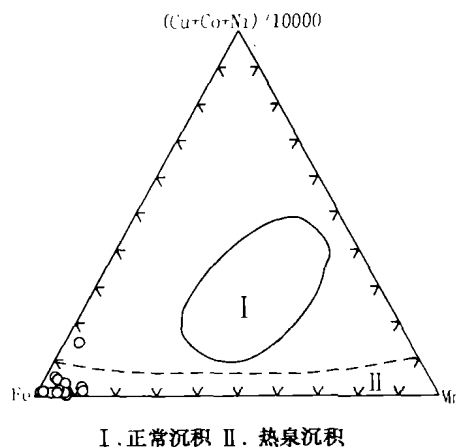
图2 不同类型沉积物的 U-Th 相关图
(据 Bostrom, 1979^[25])

Fig.2 The diagram of U-Th of different kinds of sediments
(after Bostrom, 1979^[25])

三角图解中除一点外,其余均位于热水沉积区的富 Fe 端(图3)。

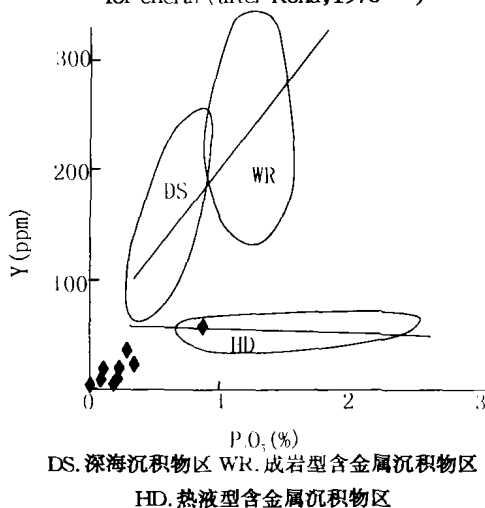
4.4 P 和 Y 特征

据 Marchig^[21]研究,现代深海沉积物中大部分 P 由生物成因骨骸残余物产生,并伴有 Y 和 REE 的富集;且 P 在碱性溶液中溶解度很低,因而沉积成岩过程中容易富集(图4,线 a);相反,在有热水沉积物中,P 因热水活动活化迁移而得到了富集,但 Y 并不随 P 的富集而升高(图4,线 b)。热水沉积硅质岩的投影点落于现代热水沉积物的趋势线左下侧附近,而远离现代水成沉积物趋势线及集中区^[25]。研究区中硅质岩 P₂O₅ 和 Y 的量列于表5,投影点落于现代水成沉积物



- I. 正常沉积 II. 热泉沉积

图3 硅质岩 Fe-Mn-(Ni+Co+Cu)三角图(据 Ronal, 1978^[24])
Fig.3 Trangle diagram of Fe-Mn-(Ni+Co+Cu) for cherts (after Rona, 1978^[24])



- DS. 深海沉积物区 WR. 成岩型含金属沉积物区
- HD. 热液型含金属沉积物区

图4 现代海洋不同类型沉积物 P₂O₅ (%) - Y ($\times 10^{-6}$)图解
(据 Marchig, 1982^[21])

Fig.4 The diagram of P₂O₅ (%) - Y ($\times 10^{-6}$) of different kinds of sediments in modern ocean(after Marchig, 1982^[21])

5 结论

通过对渔塘坝硒矿区中硅质岩的地球化学特征的分析,可以看出:

1) 研究区内硅质岩的常量元素和微量元素特征都反映出其成因主要为热水沉积类型。2) 硅质岩中Cr的富集以及 $(Fe + Mn)/Ti$ 和 $Al/(Al + Fe + Mn)$ 比值分别为6.34和0.644来看,反映出硅质岩在成岩过程中与火山作用有一定的联系,作者认为这可能与二叠纪峨眉山玄武岩喷发的火山活动有成因上的联系。

参考文献(References)

- 1 Sudeeva N D. Mineralogy and Type of Deposits of Selenium and Tellurium[M]. New York: Interscience Publishers, 1964
- 2 刘英俊等.元素地球化学[M].北京:科学出版社,1984[Liu Yingjun, Cao Liming, Li Zhaolin, et al. Elements Geochemistry [M]. Beijing: Science Press, 1984]
- 3 郑宝山等.鄂西的富硒碳质硅质岩与地方性硒中毒[J].科学通报,1992,11:1 027~1 029[Zheng Baoshan. Selenium-rich silicalite and local selenium poisoning in western Hubei province [J]. Chinese Sci Bull, 1992, 11: 1 027~1 029]
- 4 李有禹.湘西下寒武统黑色页岩伴生元素研究进展[J].矿床地质,1995,14(4):346~354[Li Youyu. New advance in the study of associated elements in lower Cambrian black shale of northern Hunan[J]. Mineral Deposits, 1995,14(4): 346~354]
- 5 涂光炽.分散元素可以形成独立矿床——一个有待开拓的新领域[A].见:欧阳自远.中国矿物岩石学地球化学研究新进展[C].兰州:兰州大学出版社,1994.234[Tu Guangchi. Disperse elements can form specialty deposits—a new field await to be exploit [A]. In: OuYang Zhi-yuan, ed. The new advance for the research in Mineralogy, Petrology and Geochemistry of China [C]. Lanzhou: Lanzhou University Press, 1994. 234]
- 6 郑明华,周渝峰,刘建明等.喷流型与浊流型层控金矿床[M].成都:四川科学出版社,1994.273[Zheng Minghua, Zhou Yufeng, Liu Jianming, et al. Cascade and turbid flow layer deposits[M]. Chengdu: Sichuan Science Press, 1994. 273]
- 7 刘家军,刘建明,郑明华等.利用岩石地球化学特征判断西秦岭寒武系硅岩建造的沉积环境[J].沉积学报,1998,15(4):42~49[Liu Jiajun, Liu Jianming, Zheng Minghua, et al. Judging the sedimentary environment of the silicalite formation on the chemical characteristics of the rocks in western Qinling [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 1998, 15(4): 42~49]
- 8 刘家军,刘建明,郑明华等.西秦岭寒武系硅岩建造的喷流沉积作用与矿质聚集[J].高校地质学报,1998,4(1):20~33[Liu Jiajun, Liu Jianming, Zheng Minghua, et al. Submarine exhalative sedimentation and mineralization of the silicalite formation in western Qinling, China [J]. Geological Journal of China Universities, 1998,4(1): 20~33]
- 9 刘家军,郑明华.西秦岭寒武系硅岩建造的喷流沉积作用[A].见:理工科技新进展[C].成都:四川科学技术出版社,1996.108~114[Liu Jiajun, Zheng Minghua. The exhalative sedimentation of Cambrian silicalite formation in western Qinling [A]. In: New advance of Science and Technology [C]. Chengdu: Sichuan Science and Technology Press, 1996. 108~114]
- 10 朱建明.自然硒矿物的形貌特征及其成因研究[J].矿物岩石地球化学通报,2000,19(4):353~355[Zhu Jianming. The body characteristics and genesis study of natural selenium mineral [J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2000, 19(4): 353~355]
- 11 虞人育.湖北双河硒矿地质特征及成因浅析[J].湖北地质,1993,7(1):50~56[Yu Renyu. Preliminary analysis of the Geological Characteristics and Origin of The Shuanghe Selenium Ore beds, Hubei[J]. Hubei Geology, 1993,7(1): 50~56]
- 12 Watanabe T, Shunzo Y, Akiva K. Metamorphosed bedded manganese deposits of the Noda-Tamagawa Mine[J]. Volcanism and Ore Genesis, 1970
- 13 徐跃通等.浙西石炭纪层状硅质岩地球化学特征及其意义[J].地层学杂志,1997,21(1):47~54[Xu Yaotong, Xu Keqin, Hu Shouxi, et al. The geochemical characteristics of the Carboniferous bedded silicalites in west Zhejiang and their sedimentary environment [J]. Journal of Stratigraphy, 1997, 21(1): 47~54]
- 14 Yongzhang Zhou. Geology and geochemistry of Hetai gold field, Southern China[M]. Guangzhou: South China University of Technology Press, 1993.53~107
- 15 张国林,蔡宏渊.广西大厂沟多金属矿床成因探讨[J].地质论评,1987,33(5):426~435[Zhang Guolin, Cai Hongyuan. The genesis discuss of Dachanggou polymetal deposit in Guangxi province[J]. Geological Review, 1987, 33(5): 426~435]
- 16 Adachi M, Yamamoto K, Suigiski R. Hydrothermal chert and associated siliceous rocks from the Northern Pacific: Their geological significance as indication of ocean ridge activity[J]. Sediment Geology, 1987, 52:65~108
- 17 Yamamoto K. Geochemical characteristics and deposition environment of cherts and associated rocks in the Franciscan and Shimena terranes [J]. Sediment Geology, 1987, 52:65~108
- 18 Hein J R, Vallier T L, Allan M A. Chert petrology and geochemistry, Mid-Pacific Mountain Band Hess Rise, deep sea drilling project Log62. Initial reports of the deep sea drilling project[R]. 1981,62: 711~748
- 19 王东安.雅鲁藏布江深断裂带所产硅质岩的特征及其成因[M].见:中国科学院青藏高原综合科学考察队.西藏南部的沉积岩[C].北京:科学出版社,1981.52~72,1~86[Wang Dongan. The characteristics and genesis of the silicalite coming from Brahmaputra deep fault [A]. In: Qinghai-Tibet plateau synthesis Science review team of CAS. ed. The sedimentary rocks of southern Tibet [C]. Beijing: Science Press, 1981. 52~72, 1~86]
- 20 黎彤.地壳元素丰度的若干统计特征[J].地质与勘探,1992,28(10):1~7[Li Tong. Some Statistic characteristics for the abundance of crust elements [J]. Geology and prospecting, 1992, 28(10): 1~7]
- 21 Marchig V, et al. Some geochemical indication for determination between diagenetic and hydrothermal metalliferous sediments[J]. Marine Geology, 1982,50(3):241~256
- 22 夏邦栋等.下扬子区早二叠世孤峰组层状硅质岩成因[J].地质学报,1995,69(2):125~137[Xia Bangdong. The genesis of early Permian Gufeng group layer silicalite in lower Yangtze region[J]. Acta

- Geologica Sinica, 1995, 69(2): 125~137]
- 23 潘家永, 张乾等. 滇西羊拉铜矿区硅质岩特征及与成矿的关系[J]. 中国科学(D辑), 2001, 31(1): 10~16 [Pan Jiayong, Zhang Qian l. The silicalite characteristics and the relation between it and mineralization of Yangla copper ore beds in western Yunnan province [J], Science in China (Series D), 2001, 31(1): 10~16]
- 24 Rona P A. Criteria for recognition of hydrothermal mineral deposits in ocean crust[J]. Econ. Geol., 1987, 73: 135~160
- 25 刘家军, 郑明华. 热水沉积硅岩的地球化学[J]. 四川地质学报, 1993, 13(2): 110~118 [Liu Jiajun, Zheng Minghua. Geochemistry of Hydrothermal Sedimentary Silicalite [J]. Acta Geological Sichuan, 1993, 13(2): 110~118]

The Geochemistry and Genesis of Siliceous Rocks of Selenium Diggings in Yutangba

FENG Cai-xia LIU Jia-jun LIU Shen LI Zhi-ming LI En-dong

(Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002)

Abstract The selenium diggings in Yutangba is the small independent deposit, which has the highest contents of selenium (8.590×10^{-6}). The selenium-hosted rock is siliceous rocks, and its development degree is very high. The location of selenium-hosted stratum is carbolic and siliceous rock series, which is in the early time of Permian Period. It is limited in a given sedimentary facies, named as carbon-bearing siliceous rock facies belt, which is closely related with NW selenium mineralizing layer, was deposited in swamp environment of neritic basin of carbonate platform. The SiO_2 contents of siliceous rocks are from 64.2% ~ 94.85%, the average value of which (75.9%) and the relatively high Fe_2O_3 , FeO , MnO , TiO_2 , Al_2O_3 and MgO values are similar to hydrothermal cherts. The enrichment of As, Sb, Fe and Ag, while depletion of Cu, Co and Ni in the siliceous rocks, along with the projection of the cherts in Al-Fe-(Cu + Co + Ni) ternary diagram, in U-Th relative diagram and P_2O_5 -Y relative diagram, all show the characteristics of hydrothermal cherts. Moreover, due to the characteristics of Cr-enriched and the ratios of $(\text{Fe} + \text{Mn})/\text{Ti}$, the genesis of the siliceous rocks in this selenium diggings may be related with Permian volcanism when erupting basalts in E'mei mountain.

Key words siliceous rocks, geochemistry, genesis