

文章编号:1671-5888(2002)01-0021-05

鄂西南双河渔塘坝硒矿区硅质岩地球化学特征

冯彩霞, 刘家军

(中国科学院地球化学研究所, 贵州 贵阳 550002)

摘要:双河渔塘坝硒矿位于扬子准地台、上扬子台褶带的北部,受双河向斜构造控制。本区硅质岩的稀土元素特征表明:稀土总量低,其平均值为 38.945×10^{-6} ,富集轻稀土元素,呈现负的Ce异常和正的Eu异常,表现出一定的热水成因的属性。说明本区含硒的硅质岩主要形成于浅海滞留盆地、缺氧的还原环境,是属于热水成因的一类硅质岩。

关键词:渔塘坝; 硅质岩; 地球化学特征

中图分类号:P618.76 **文献标识码:**A

双河渔塘坝硒矿是目前我国发现的硒的质量分数高达 8.590×10^{-6} 的小型独立硒矿床^[1],其主要成矿元素组合为硒-钒-钼,主要位于湖北下二叠统茅口组含碳硅质岩段(P_1m^3),且易探、易采,属沉积-再造型层控矿床。它的发现不仅填补了湖北省乃至全国无独立硒矿床的空白,而且为进一步寻找同类型矿床也具有重大意义^[2]。关于该类型矿床的基础性研究前人已经做了大量的工作,但成因方面的研究一直是个弱点,本文拟从地球化学特征方面提供一些证据,以进一步探讨其成因及形成环境方面的问题。

1 矿区地质特征

矿区位于扬子准地台上扬子台坪的北东段,地处八面山台褶带的中部偏西,区域上最显著的构造特征是NNE至NE向褶皱和断裂。区内广泛出露沉积岩,寒武系、奥陶系、志留系、泥盆系、二叠系和三叠系均有出露^[2]。

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环境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,长约130 km,宽约60 km,面积可达7 800 km²。

该矿区含矿岩性主要是一套厚13 m左右的浅

海相薄层黑色含碳质硅质岩,间夹含硅质碳质页岩与腐泥煤薄层。上覆地层为二叠系吴家坪组含煤段(P_2w^1),与含矿层为平行不整合接触;下伏地层为茅口组灰岩段(P_1m^1),与含矿层为整合接触(图1)。

界	系	统	组	段	地层代号	柱状图	厚度(m)	岩性描述
古生代	二叠系	上统	吴家坪组	含煤段	P_2w^1		11	灰黑色、杂色泥岩,中部夹有煤线底部有0.20m黄铁矿层
			茅口组	硅质岩段	P_1m^3		3	上部为浅灰色页岩;中部为灰色、黄褐色泥岩;下部为黑色碳质页岩
	下统	茅口组	硅质岩段	P_1m^2		6.55	黑色薄层含碳质硅质岩夹灰色含硅质碳质页岩,底部夹有2-3层薄层腐泥煤,为主要硒矿层。	
			灰岩段	P_1m^1		3.54	黑色薄层含碳质硅质岩夹黑色碳质页岩,为硒矿层	
寒武系	统	组	段	灰岩段	P_1m^1		>3.40	灰色厚层含燧石结核粉晶灰岩

图1 渔塘坝硒矿含矿地层柱状图^[4]

Fig. 1 Stratigraphic column of the Yutangba selenium deposit^[4]

2 硅质岩地球化学特征

为了研究该区含硒矿硅质岩的成因、物质来源及产出的古地理环境等方面的情况,本次工作对渔塘坝地区茅口组灰岩段和硅质岩段、栖霞组含煤矿

收稿日期:2001-05-18

基金项目:国家自然科学基金资助项目(49773197)

作者简介:冯彩霞(1976-),女,青海省西宁市人,硕士,主要从事矿床地球化学研究。

层等砾矿含矿地层的硅质岩进行了常量、微量、稀土元素系统分析,其分析方法为:稀土、微量元素样品粒度 <200 目,FeO样品粒度100目左右,其余常量元素(由中国科学院地球化学研究所矿床室李崧蓉高级工程师测定)样品粒度 <160 目;稀土、微量元素用 Finnigan MAT ELEMENT 型高分辨等离子质谱仪(ICP-MS)测定(由中国科学院地球化学研究所矿床室漆亮高级工程师测定),稀土元素样品外检表明,分析结果可靠。

2.1 稀土元素的成因判别

稀土元素的含量特征是区别热水沉积和非热水沉积的重要标志^[3-8]。Shimizu等^[6]研究了属于热水成因的4件深海钻探采集的硅质岩和属于非热水成因(浅水陆源成因)的3件日本、加拿大硅质岩中的Ce含量,发现前者的 δCe 为负异常,质量分数平

均值为0.29;后者的为正异常,质量分数平均值为1.2。Fleet^[5]在深入研究了世界上属于热水成因的金属沉积和属于非热水成因的水成金属沉积中的REE之后,得出前者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。但是上述特点在两类沉积之间有连续性变化。借助北美页岩标准化的REE配分模式可以判断沉积岩中热水沉积与非热水的水成沉积的比例。出现这种规律性特征的原因是热水源主要为向下渗透然后再上升的海水。因此,在热水沉积中能够保留海水固有的REE总量低、Ce负异常等基本特点。

本研究区硅质岩的稀土元素分析结果见表1,其REE总量平均值为 38.945×10^{-6} , $w(\text{轻稀土元素})/w(\text{重稀土元素})[w(\text{LREE})/w(\text{HREE})]>1$ 。

表1 硅质岩稀土元素分析结果
Table 1 The REE contents of cherts

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
00S-1	2.726	3	0.647	2.594	0.544	0.101	0.652	0.102	0.626	0.147	0.479	0.054	0.425	0.055
00S-2	13.993	13.061	3.041	13.038	3.045	0.670	3.539	0.551	3.527	0.821	2.638	0.363	2.224	0.373
00S-3	9.185	13.16	1.863	7.405	1.479	0.298	1.352	0.211	1.285	0.28	0.832	0.142	0.882	0.122
00S-4	9.386	19.2	2.035	8.082	1	0.438	1.633	0.2	1.802	0.376	1.5	0.235	1.655	0.268
00S-5	15.279	29.286	2.837	9.12	1.184	0.294	1.257	0.278	2.023	0.499	1.822	0.315	2.164	0.373
00S-7	4.307	9.328	1.212	4.93	1.692	0.639	1.451	0.205	1.197	0.223	0.625	0.109	0.639	0.114
00S-8	0.431	0.33	0.066	1.973	0.037	0.028	0.06	0.005	0.039	0.01	0.05	0.005	0.018	0.004
00S-16	6.133	8.612	1.317	5.551	1.289	0.262	1.18	0.175	1.247	0.253	0.885	0.098	0.681	0.132
00S-17	3.493	1.822	0.496	2.047	0.382	0.092	1.044	0.079	0.355	0.099	0.256	0.022	0.188	0.022
00S-18	15.504	15.583	3.063	12.002	2.472	0.418	2.408	0.337	2.391	0.523	1.768	0.236	1.69	0.264

2.2 特征元素的成因判别

$w(\text{U})/w(\text{Th})$ 一般情况下,大多数沉积岩与其它地质体中Th的含量高于U的含量。但热水沉积物(岩)中刚好相反,即U含量高于Th含量, $w(\text{U})/w(\text{Th})>1$;而非热水沉积岩中 $w(\text{U})/w(\text{Th})<1$ ^[9,10]。本区 $w(\text{U})/w(\text{Th})>1$ (表2)平均值为6.427,表现出一定热水沉积岩的地球化学特征。

TiO_2 TiO_2 和 Al_2O_3 低含量是热水沉积硅质岩的共性。可用 TiO_2 标准化值来表征硅质岩的化学特征和沉积环境,并可成功地应用于区分热水沉积和正常沉积。Yamamoto^[11]指出, TiO_2 和 Al_2O_3 贫乏是热水沉积硅质岩的重要标志。本区 TiO_2 值的特征比较明显(表3)。

表2 硅质岩 $w(\text{U})/w(\text{Th})$ 比值
Table 2 The $w(\text{U})/w(\text{Th})$ of cherts

样号	$w(\text{U})/10^{-6}$	$w(\text{Th})/10^{-6}$	$w(\text{U})/w(\text{Th})$
1	7.107	0.533	13.33
2	42.163	1.898	22.214
3	18.768	2.518	7.454
4	3.573	1.789	1.997
5	11.12	5.141	2.163
7	2.483	2.675	0.928
16	7.733	1.264	6.118
17	5.697	0.17	33.512
18	27.984	3.72	7.523
平均值	14.069	2.189	6.427

表 3 硅质岩的 TiO₂ 值
Table 3 The TiO₂ value of cherts

成分	西班牙 含铁硅质岩	秦岭泥盆系 硅质岩	DSDPLeg32 硅质岩	塞浦路斯黏土	日本放射虫 硅质岩	DSDPLeg62 硅质岩	本区硅质岩 (平均值)
w(TiO ₂)/%	0.03	0.11	0.10	0.04	1.10	0.74	0.09
成因	热水沉积	热水沉积	热水沉积	热水沉积	生物沉积	非热水沉积	热水沉积

Zr-Cr 热液中含金属沉积物量不同于深海及成岩中,其 Zr 的质量分数一般小于 50×10^{-6} ,并不随 Cr 的升高而升高;而深海及成岩中 Zr 的质量分数一般大于 100×10^{-6} [9],本区硅质岩中的 Zr 的质量分数介于 $(0.576 \sim 129.903) \times 10^{-6}$ 之间,平均值为 30.08×10^{-6} ,与热液中含金属沉积物的 Zr 质量分数相似,小于 50×10^{-6} [12]。本区硅质岩的大多数投点均落于现代热水沉积物的趋势线范围内(图 2),这也说明本区硅质岩有热水成因的特性。

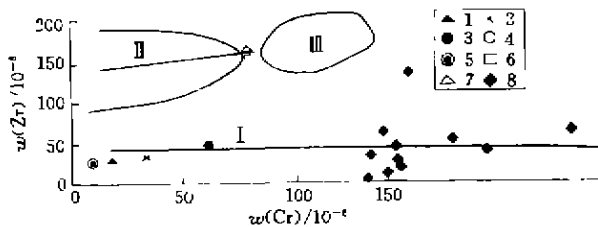


图 2 现代沉积物的 Zr-Cr 关系图[13]

Fig. 2 The correlation of Zr-Cr in modern sediment[13]

I. 现代热水沉积物的趋势线; II. 现代水成沉积物的趋势线及集中区; III. 现代水成成岩含金属沉积物的分布区; 1. DSDPLeg32 燧石岩; 2. 湖南寒武纪热水沉积物燧石岩; 3. 拉尔玛燧石岩; 4. Shimanto 地体燧石岩; 5. Franciscan 地体燧石岩; 6. 深海沉积粘土平均值; 7. 页岩平均值; 8. 研究区硅质岩

$w(V)/w(Ni)$ 对 $w(V)/w(Ni)$ 比值的古氧相意义目前还认识不一。Jones[14] 等认为它易受成岩作用的影响,可靠性差。而 Tribovillard 等人[15] 对英国约克郡相同层位地层的岩石地球化学研究发现,由于 $w(V)/w(Ni)$ 不仅反映了氧化还原环境特征,而且还可以用来区分黑色页岩的成因(是含有机质含量所致还是环境缺氧所致)。Hatch 等对北美堪萨斯州上宾西法尼亚系黑色页岩的研究也表明, $w(V)/w(V+Ni)$ 值与 DOP(黄铁矿矿化程度)等均为环境氧化还原条件的反映,高的 $w(V)/w(V+Ni)$ 值(0.84~0.89)反映水体分层,底层水体中出现 H₂S 的厌氧环境;中等比值(0.54~0.82)为水体分层不强烈的厌氧环境;低值时(0.46~0.60)为水

体分层弱的贫氧环境。

表 4 渔塘坝 Se 矿床中硅质岩样品的 w(V)/w(V+Ni) 值

Table 4 The w(V)/w(V+Ni) of cherts in Yu Tangba selenium deposit

样号	w(V)/10 ⁻⁶	w(Ni)/10 ⁻⁶	w(V)/w(V+Ni)
1	1 045.769	107.183	0.907
2	3 720.118	434.685	0.895
3	1 147.505	134.088	0.895
4	23.766	219.336	0.098
5	911.506	129.912	0.875
7	37.888	28.942	0.567
16	210.196	69.3	0.752
17	19.78	15.802	0.556
18	3 095.684	358.133	0.896
平均值			0.716

本区 $w(V)/w(V+Ni)$ 平均值(表 4)为 0.716,介于 0.54~0.82 之间,说明本区硅质岩属于分层不强烈的厌氧环境,属于还原环境,有利于低等厌氧生物的繁殖,并使大量有机质得以保存。

2.3 稀土元素配分模式

硅质岩稀土元素的 δCe 值,不仅是区分热水沉积和非热水沉积的重要标志,而且也是判别硅质岩沉积大地构造环境的有效指标[3~7]。许多专家认为虽然热水沉积物一般总是表现为一定的 Ce 亏损,但由于 Ce 从海水中的大量迁移主要发生在开阔的大洋中,而在靠近大陆的海湾口或大陆架,Ce 迁移的能力相对较弱,故 Ce 亏损的强度在不同的沉积大地构造环境中各不相同[3~7]。Murray 等[3]、Shimizu 等[6] 在研究了大洋中脊、大洋盆地和大陆边缘等不同沉积大地构造环境中的硅质岩 δCe 值后认为,从大洋中脊到大陆边缘,Ce 亏损逐渐不明显。Murray[4] 在对美国西海岸加利福尼亚州侏罗-白垩纪硅质岩研究后进一步指出,洋中脊环境表现为强负 Ce 异常, δCe 值平均为 0.29;大洋盆地 Ce

负异常明显, δCe 值平均为 0.50 左右; 大陆边缘环境由无明显 Ce 异常到出现 Ce 正异常, 且不同沉积环境间的 δCe 呈连续变化趋势, δCe 值变化范围为 0.79~1.54。

从稀土元素配分模式(图 3, 4)看出渔塘坝地区 δCe 值变化范围为 0.312~1.005, 平均值为 0.693, 负异常较明显, 由此表明本区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。

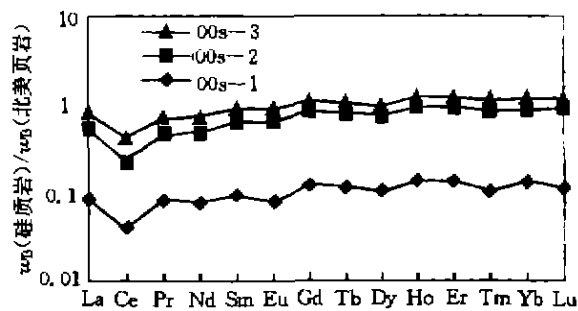


图 3 硅质岩硒矿石 REE 配分模式

Fig. 3 The REE patterns of selenium ores existing in cherts

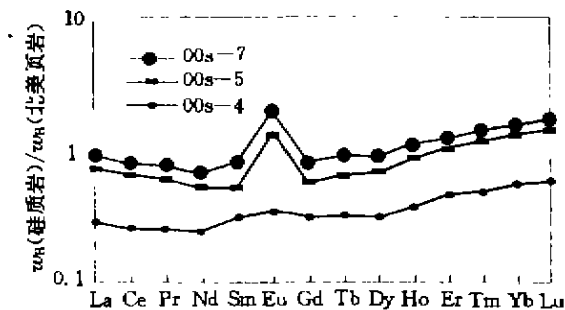


图 4 含黄铁矿硅质岩的 REE 配分模式

Fig. 4 The REE patterns of the brat cherts

Eu 的异常变化范围为 0.644~4.941, 平均为 1.263, 从无明显 Eu 异常到出现正 Eu 异常, 通过对太古代含铁建造及现代海洋裂谷热卤水沉积物和大洋中脊热液喷口附近海水稀土元素的研究^[16], 发现 Eu (以北美页岩为标准) 的正异常通常与热水活动有关, 表明有中温流体参与了成岩作用, 这与二叠纪峨眉山玄武岩的火山喷发有很密切的关系, 由于火山喷发, 使得海底流体升温。另外, 在与本区毗邻的地区茅口组碳质硅质岩段 (P_1m^3) 中发现了蒙脱石矿床, 因此, 这也说明本区硅质岩的成因与火山喷发有密切的关系。

3 赋矿层的沉积环境

早二叠世晚期, 本区总体上处于浅海滞留盆地的沉积环境(图 5)。生物大量繁殖、有机质聚集以及碱金属组分的贫乏, 使水介质呈现弱碱性的还原环境, 为赋硒层的原始沉积创造了有利条件, 在成岩阶段, 由于细菌对有机质的菌解, 产生大量的 H_2S 气体, 使介质转化为酸性的强还原环境, 溶解其中的硒元素等化学组分, 并迁移、渗透到合适的 pH-Eh 部位 (通常为 P_1m^{1-3} 与 P_1m^{3-2} 接口附近) 沉淀下来, 形成原始丰度较高的赋硒层。

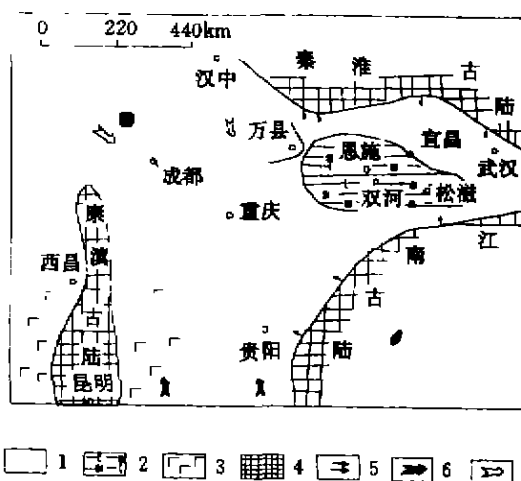


图 5 鄂西南地区早二叠世晚期岩相古地理略图^[1]

Fig. 5 Lithofacies-paleogeographical sketch map in late age of Early Permian Epoch in southwestern Hubei^[1]

1. 浅海碳酸盐古地相; 2. 浅海滞留盆地碳质硅质岩相; 3. 基性火山喷发相; 4. 古陆; 5. 物质来源方向; 6. 海侵主方向; 7. 海侵次方向

4 结论

综上所述, 渔塘坝硒矿床具有如下特征:

(1) 矿区与矿区外围的矿化点均严格受地层层位和岩性的控制, 同时并位于局部海退层位中下部的特定部位, 赋硒矿层具有相当的规模, 可延伸长度达数十千米; (2) 本区稀土元素总量 ΣREE 较低, 平均为 38.945×10^{-6} , δCe 为负异常, δEu 为从无明显异常到正异常, $w(LREE)/w(HREE) > 1$; (3) δEu 的正异常说明, 本区赋矿岩石硅质岩的成因与二叠纪峨眉山玄武岩的火山喷发有密切的关系, 火山喷发使得海水升温, 形成与热液有关的沉积硅质岩。另外, 在与本区毗邻的地区茅口组碳质硅质岩段

($P_1 m^3$)中发现了蒙脱石矿床,这也说明本区硅质岩的成因与火山喷发有密切关系;(4)从 $w(U)/w(Th)$, $w(V)/w(V+Ni)$, 低的 TiO_2 , δCe 以及 Zr 与 Cr 的关系图来看,本区赋硒矿层的硅质岩属于浅海滞留的盆地中形成的,与热水活动有一定的成因联系。

参考文献:

- [1] 王鸿发,李均权. 湖北恩施双河硒矿矿床地质特征[J]. 湖北地质, 1996, 10(2): 10-20.
- [2] 宋成祖. 鄂西南渔塘坝沉积硒矿化区概况[J]. 矿床地质, 1989, 8(3): 83-89.
- [3] MURRAY R W. Rare earth element as indicators of different marine depositional environments in chert and shale[J]. *Geology*, 1990, 18: 268-271.
- [4] MURRAY R W. 美国加利福尼亚弗朗西斯杂岩和蒙特雷群中燧石的稀土元素、主元素和微量元素: 海相细粒沉积物中稀土元素来源的确定[J]. 董维全, 张倩译. 地质地球化学, 1993, (3): 45-46.
- [5] FLEET A J. Hydrothermal and hydrogeneous ferromanganese deposits[A]. In: Rona P A, et al, eds. Hydrothermal process at sea floor spreading centres[C]. Amsterdam: Elsevier Science Publishers B V, 1983. 537-570.
- [6] SHIMIZU H, MASUDA A. Cerium in chert as an indication of marine environment of its formation[J]. *Nature*, 1977, 266: 346-348.
- [7] HENDERSON P. Rare earth element geochemistry [M]. Amsterdam: Elsevier Science Publishers B V, 1984. 195-211.
- [8] 徐跃通. 浙江西裘晚元古代层状硅质岩热水沉积地球化学标志及其沉积环境意义[J]. 地球化学, 1996, 25(6): 600-608.
- [9] RONA P A. Criteria for recognition of hydrothermal mineral deposits in ocean crust[J]. *Econ Geol*, 1978, 73: 135-160.
- [10] 刘家军, 郑明华. 硅质岩的新成因——热水沉积作用[J]. 四川地质学报, 1991, 11(4): 251-254.
- [11] YAMAMOTO K. Geochemical characteristics and depositional environment of cherts and associated rocks in the Franciscan and Shiment terranes[J]. *Sediment Geol*, 1987, 52: 65-108.
- [12] 刘家军, 郑明华. 热水沉积硅岩的地球化学[J]. *Acta Geologica Sichuan*, 1993, 13(2): 110-118.
- [13] MARECHING V. Some geochemical indicators for discrimination between diagenetic and hydrothermal metalliferous sediments[J]. *Marine Geology*, 1982, 50: 241-256.
- [14] JONES B J, MANNING A C. Comparison of geochemical indices used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstones[J]. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol*, 1994, 111: 111-129.
- [15] TRIBOVILLARD N P, DESPRAIRIES A, LALLIER-VERGES E, et al. Geochemical study of organic matter-rich cycles from the Kimmeridge clay formation of Yorkshire(UK)[J]. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol*, 1994, 108: 165-181.
- [16] KLINKHAMMER G, ELDERFIELD H, HUDSON A. Rare earth elements in seawater near hydrothermal vents[J]. *Nature*, 1983, 305: 185-188.

THE GEOCHEMISTRY OF CHERT FROM YUTANGBA SELENIUM DIGGING IN SHUANGHE, HUBEI PROVINCE

FENG Cai-xia, LIU Jia-jun

(*Geochemistry Institute, Chinese Academy of Sciences, Guoyang 550002, China*)

Abstract: This digging is located in upper-Yangtze fold belt of north of Yangtze platform and controlled by Shuanghe syncline. The content of REE of chert are low, average abundance is 38.945×10^{-6} . Comparative speaking, it is rich in LREE and has Ce negative anomaly and Eu positive anomaly. All the evidences show a character of hot water genesis. It is suggested that the Se-bearing chert in this region was formed in arrested basin of shallow sea, under a reduction environment.

Key words: Yutangba; chert; geochemical characteristics