

# 黑色岩系中硒同位素分馏及示踪意义初步研究

温汉捷, 胡瑞忠, 樊海峰, 杨光树, 畅 斌, 张羽旭

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

**关键词:** 黑色岩系; 硒同位素; 分馏; 示踪

20 世纪 60 年代, Krouse 等 (1960) 利用气体同位素质谱法首次建立了硒同位素测试技术, 公布了天然样品中  $^{82}\text{Se}/^{76}\text{Se}$  具有 15‰ 的同位素分馏。随着测试技术的发展, Johnson (1999) 和 Rouxel (2002) 先后建立了基于 N-TIMS 和 MC-ICP-MS 的硒同位素测试技术, 使得硒同位素测试样品用量降到了 10 ng, 测试精度达到 0.20‰ ( $^{82}\text{Se}/^{76}\text{Se}$ ), 几乎目前所有的地质样品和环境样品都能满足测试要求。硒同位素具有多个稳定同位素 ( $^{74}\text{Se}$ 、 $^{76}\text{Se}$ 、 $^{77}\text{Se}$ 、 $^{78}\text{Se}$ 、 $^{80}\text{Se}$ 、 $^{82}\text{Se}$ )、多价态 (-2、0、+4、+6) 和较大分馏效应的这些特点, 使其具有明显的地球化学示踪潜力。

20 世纪 80 年代以来, 在我国南方从浙江经赣北、湘西北、贵州至云南、四川一线近 2000 km 的范围内, 在黑色岩系中相继发现了四川拉尔玛 Se-Au 矿床, 湘西渔塘坝 Se 矿床和一系列高硒层位。然而关于黑色岩系中硒的来源和富集机制一直是有争论的。基于此, 我们选择了若干典型富硒层位, 运用硒同位素理论和方法来示踪硒的来源及其演化机制。

## 1 分析方法

样品采集自渔塘坝硒矿床, 拉尔玛下寒武统富硒层和遵义地区 Ni-Mo-Se 富集层。样品的前处理采用 TCF 技术 (硫醇棉纤维吸附分离技术, Thiol cotton fiber), 详细的实验过程和方法详见文献 (Matin et al., 2003)。硒同位素测试在法国岩石学地球化学研究中心 (CNRS-CRPG) 的 Isoprobe MC-ICP-MS (Isoprobe 型多接收器电感耦合等离子质谱) 上进行。进样系统采用在线氢化物发生器气体进样技术 (online hydride generator)。用 “Sample-Standard Bracketing” 方式校正质量歧视, 测试精度达到  $\pm 0.16\text{‰}$ 。由于目前没有认可的硒同位素国际标样, 我们用新标定的 NIST SRM 3149, Merck, CRPG 作为内部同位素标准。以 NIST SRM3149 作为同位素参照标准, 其  $\delta$  定义为:  $\delta^{82/76}\text{Se} (\text{‰}) = [ (^{82}\text{Se}/^{76}\text{Se})_{\text{sample}} / (^{82}\text{Se}/^{76}\text{Se})_{\text{std}} - 1 ] \times 1000$ 。

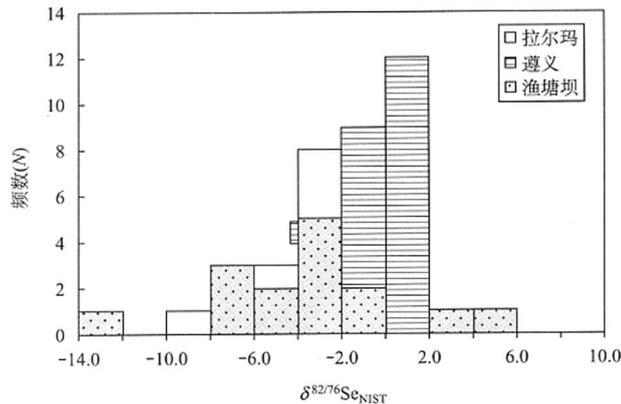


图 1 三个研究区硒同位素分布直方图

## 2 结果和分析

测试结果见图 1。可以看到, 尽管 3 个研究地区硒的赋矿岩石均为黑色岩系, 然而, 它们的硒同位素分布式截然不同, 暗示了其地球化学循环和成矿机制可能是不同的。结合其他地球化学指标, 我们初步总结出硒地球化学循环的 3 个不同模式:

(1) 渔塘坝 Se 矿床: 渔塘坝西矿床的硒同位素显示了一个较大的分馏, 其  $\delta^{82/76}\text{Se}_{\text{NIST}}$  范围从  $-12.77\text{‰}$  至  $4.93\text{‰}$ , 总变化为  $17.7\text{‰}$ 。这是迄今所发现的自然界中最大的同位素分馏, 同时其中的一个样品  $\delta^{82/76}\text{Se}_{\text{NIST}}$  为  $-12.77\text{‰}$ , 这也是目前所发现的自然界中最富硒轻同位素的样品。研究已经证实硒同位素的主要分馏作用是硒酸盐和亚硒酸盐的无机和微生物 (细菌) 还原过程造成的。Johnson (2004) 综合目前的模拟实验, 认为从 Se (VI) 到 Se (IV) 和 Se (IV) 到 Se (0) 的无机还原分别能造成  $10\text{‰} \sim 18\text{‰}$  和  $9\text{‰} \sim 18\text{‰}$  的同位素分馏, 在微生物还原作用下的同位素分馏稍小, 分别为  $4\text{‰} \sim 7\text{‰}$  和  $9\text{‰} \sim 14\text{‰}$ , 而硒的氧化作用则不会造成明显的硒同位素分馏。勘探结果表明, 渔塘坝硒矿床中全部矿体均位于现代潜水面以上, 并且从地表到潜水面下, 硒含量呈低 (上部氧化带) —高 (下部氧化带) —低 (原生带) 的分布模式 (王鸿发, 1996)。因此, 根据实际的勘探结果, “无机氧化-还原模式” 可能较好地解释存在的硒同位素分馏。当原先赋存于原岩中的低价态硒 (有机结合态和硫化物结合态) 在潜水面上下被富含氧的地下水氧化到高价态的硒时, 氧化作用并不会发生明显的同位素分馏。然而当高价态的含硒溶液在向下渗滤的过程中, 由于氧化还原条件的改变, 特别是碳质的强还原作用, 使得高价态硒重新被还原, 将 Se 重新还原成 0 价 (单质 Se), 部分被还原成  $-2$  价呈硒化物或类质同象形式存在。在这一过程中, 以无机还原为主, 硒同位素可发生较大的同位素分馏。这与目前矿床中发现大部分硒以纳米级的单质硒赋存在干酪根中的地质事实是吻合的 (Wen and Carignan, 2006)。

(2) 拉尔玛下寒武统黑色岩系: 拉尔玛地区下寒武统太阳顶群地层显示了较大的同位素分馏, 并且富集轻同位素, 其  $\delta^{82/76}\text{Se}_{\text{NIST}}$  变化于  $-2.44\text{‰}$  至  $-9.35\text{‰}$ , 平均  $-4.80\text{‰} \pm 2.92\text{‰}$ 。根据先前的研究, 大约 75% 的硒是以有机结合形态存在在干酪

根中 (温汉捷等, 1999)。能谱分析表明, 拉尔玛下寒武统黑色岩系中干酪根含 S 较高, 岩石中一般为  $0.02\% \sim 0.07\%$ , 干酪根中的有机硫可达到  $1.8\%$ 。S 与 Se 的化学性质相似, 因此很容易互相取代, 使 Se 参与到干酪根中。同时, 可溶有机质的色谱-质谱分析也鉴别出大量的含硫有机化合物, 如烷基噻吩系列化合物、烷基四噻吩系列化合物、二苯并噻吩、甲基二苯并噻吩和烷基苯并噻吩系列化合物 (林丽, 1994)。高硫干酪根的形成主要与成岩时嗜硫细菌的大量发育有关 (刘家军, 1996; 林丽, 1998)。因此, 拉尔玛下寒武统黑色岩系的硒同位素组成可能表明了硒的富集主要与细菌 (微生物) 的还原吸收作用有关, 这一过程可造成较大的同位素分馏, 并且富集轻同位素。

(3) 遵义地区下寒武统 Ni-Mo-Se 富集层: 遵义地区下寒武统黑色岩系硒同位素分馏较小, 变化于  $-1.56\text{‰}$  至  $2.44\text{‰}$ , 平均  $0.59\text{‰} \pm 1.17\text{‰}$ , 并且干酪根相比硫化物相略富集轻同位素。根据目前的研究, 这一套 Ni-Mo-Se 多金属层是海底喷流的结果, 其形成模式较类似于现代海底热液区的硫化物沉淀 (Jiang et al., 2006)。同时, 研究也发现硒主要以类质同象的形式赋存在硫化物相中 (以针镍矿和碳硫钼矿为主, 热液黄铁矿中次之, 生物成因的黄铁矿几乎不含硒)。尽管遵义地区下寒武统 Ni-Mo-Se 富集层中有机碳的含量很高 (平均  $10\%$  左右), 然而在干酪根相中, 硒的配分比例一般为  $10\% \sim 25\%$ , 显示有机质对硒的富集作用不明显。因此, 我们认为当硒通过海底喷流作用释放后, 首先以类质同象的方式结合到硫化物相中, 这一过程不会造成硒同位素的大分馏 (Rouxel et al., 2004)。剩余的少部分硒与海水混合, 并且为藻类吸附而沉淀下来, 这一过程会造成约  $1\text{‰} \sim 2\text{‰}$  的硒同位素分馏 (Hagiwara, 2000; Herbel, 2002)。这一模式可较好地解释遵义地区下寒武统 Ni-Mo-Se 富集层的硒同位素组成特征。

可见, 尽管三个地区硒的地质背景有一定的相似性, 然而, 通过硒同位素示踪, 其地球化学演化可能是完全不同的, 这也造成了三个地区硒以完全不同的形式存在 (自然硒, 有机态硒和类质同象形式), 并且有机质在三个地区所起的作用也是不同的。更深入的解释有待进一步的工作, 然而, 通过这些实例显示了硒同位素潜在的示踪能力。

# 黑色岩系中硒同位素分馏及示踪意义初步研究

作者: [温汉捷](#), [胡瑞忠](#), [樊海峰](#), [杨光树](#), [畅斌](#), [张羽旭](#)  
 作者单位: [中国科学院, 地球化学研究所, 矿床地球化学国家重点实验室, 贵阳, 550002](#)  
 刊名: [矿物岩石地球化学通报](#) **ISTIC PKU**  
 英文刊名: [BULLETIN OF MINERALOGY, PETROLOGY AND GEOCHEMISTRY](#)  
 年, 卷(期): 2007, 26(z1)  
 引用次数: 1次

## 相似文献(4条)

1. 期刊论文 [朱建明](#), [Johnson Thomas M.](#) [罗泰义](#), [ZHU Xiang-kun](#), [ZHU jian-ming](#), [Johnson Thomas M.](#) [LUO Tai-yi](#), [ZHU Xiang-kun](#) [贵州遵义牛蹄塘组黑色岩系的硒同位素变化及其环境指示初探](#) -[岩石矿物学杂志](#)2008, 27(4)  
 西南早寒武世牛蹄塘组是分布在中国南方扬子地台的一套黑色岩系, 区域上发育有典型富集多金属元素的硫化物矿化层. 选取遵义松林小竹牛蹄塘组下部富硒、钼、镍等元素的黑色岩系剖面, 利用Se同位素初步探讨了该剖面岩石的沉积环境和硒的可能来源. 结果表明, 小竹牛蹄塘组下部剖面黑色岩系的  $\delta^{82}/76\text{SeSRM3149}$  比值变化较大, 下部底层含碳斑脱岩与磷块岩的变化范围在-4.35%~+4.11%之间; 中间镍钼层及碳质页岩、碳质碳酸盐岩的  $\delta^{82}/76\text{SeSRM3149}$  变化范围窄, 平均值为  $0.9\% \pm 0.23\%$  ( $n=4$ ); 上层碳质页岩为-1.24%. 结合已发表的钼同位素数据, 认为中间岩石沉积于缺氧/无氧环境, 但存在盆地海水与热液或充氧水团的混合; 下层的岩石曾一度位于充氧与贫氧环境的边界面, 局部岩石曾暴露地表经历了较强的风化和蚀变作用, 海水中硒有可能来自底部富碳斑脱岩的氧化淋滤或海底热液. 据此推测遵义松林小竹牛蹄塘组下部岩石的沉积环境极可能处在局限盆地靠近陆地的边缘部分, 经历了充氧→贫氧→缺氧/无氧→贫氧的演化阶段.
2. 会议论文 [温汉捷](#), [胡瑞忠](#), [樊海峰](#), [杨光树](#), [畅斌](#), [张羽旭](#) [黑色岩系中硒同位素分馏及示踪意义初步研究](#) 2007  
 本文对黑色岩系中硒同位素分馏及示踪意义进行了研究. 文章指出, 尽管不同地区硒的地质背景有一定的相似性, 然而, 通过硒同位素示踪, 其地球化学演化可能是完全不同的, 这也造成了不同地区硒以完全不同的形式存在, 并且有机质在不同地区所起的作用也是不同的.
3. 期刊论文 [温汉捷](#), [Jean Carignan](#), [胡瑞忠](#), [樊海峰](#), [畅斌](#), [杨光树](#) [湖北渔塘坝硒矿床中最大硒同位素分馏的发现及其指示意义](#) -[科学通报](#)2007, 52(15)  
 对渔塘坝硒矿床中高硒的碳质硅质岩和碳质页岩样品进行了硒同位素测定. 测定结果显示, 其  $\delta^{82}/76\text{SeNIST}$  范围从-12.77% ~ 4.93%, 总变化为17.7%. 这是迄今所发现的自然界中最大的同位素分馏, 同时样品Ytb-5(高硒碳质页岩)的  $\delta^{82}/76\text{SeNIST}$  为-12.77%, 也是目前所发现的自然界中最富硒轻同位素的样品. 根据硒同位素的分布特征, 结合其他地质证据和地球化学指标, 认为“氧化-还原模式”是对矿床中自然硒大量出现的合理解释. 同时, 硒同位素在自然界中较大的分馏效应也证明其作为一种新的地球化学示踪剂有其独特的应用潜力.
4. 期刊论文 [朱建明](#), [JOHNSON Thomas M.](#) [罗泰义](#), [朱祥坤](#) [遵义牛蹄塘组黑色岩系的硒同位素变化及其环境指示初探](#) -[矿物岩石地球化学通报](#)2008, 27(z1)  
 西南早寒武纪牛蹄塘组是分布在中国南方扬子地台的一套黑色岩系, 在区域上发育有典型富集多金属元素的硫化物矿化层. 本研究选取遵义松林小竹牛蹄塘组下部富硒、钼、镍等元素的黑色岩系剖面, 利用Se同位素初步探讨了该剖面岩石的沉积环境和Se的可能来源.

## 引证文献(1条)

1. [樊海峰](#), [温汉捷](#), [胡瑞忠](#), [张羽旭](#) [氧化还原敏感元素\(Se, Cr, Mo\)稳定同位素](#) [期刊论文] -[地学前缘](#) 2007(05)

本文链接: [http://d.wanfangdata.com.cn/Periodical\\_kwysdqhxtb2007z1138.aspx](http://d.wanfangdata.com.cn/Periodical_kwysdqhxtb2007z1138.aspx)

下载时间: 2009年12月29日