

# 渔塘坝硒矿床稀土及微量元素特征\*

## Characterization of Rare Earth and Trace Elements in Yutangba Selenium Deposit

姚林波 高振敏

(中国科学院地球化学研究所矿床地球化学开放研究实验室, 贵州 贵阳 550002)

Yao Linbo and Gao Zhenmin

(Open Lab. of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, Guizhou, China)

**摘 要** 下二叠统茅口灰岩顶部含碳硅质岩段( $P_1m^3$ )是渔塘坝硒矿床的主要富硒层位, 富硒硅质岩为主要矿石类型, 平均含硒  $1646 \times 10^{-6}$ , 富含有机碳、 $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ , 而S含量较低; 稀土总量低, 轻稀土略显富集;  $V/(V+Ni)$  为  $0.908 \sim 0.918$ ,  $U/Th$  比值为  $7.47 \sim 22.1$ , 平均 15.7,  $V/Cr$  比值为  $3.66 \sim 5.26$ 。其形成与缺氧环境有关, 并主要受生物化学作用控制。

**关键词** 渔塘坝 富硒硅质岩 稀土 微量元素

在湖北恩施双河乡渔塘坝, 下二叠统茅口灰岩顶部的碳质硅质岩段中硒的异常富集形成了独立矿床, 该矿床为我国发现的首例独立硒矿床(宋成祖, 1989)。该矿床发现以来, 大多集中于矿床地质(宋成祖, 1989; 王鸿发等, 1996)及环境方面的研究, 对其成因的认识尚未有系统的地球化学证据。富硒硅质岩是渔塘坝硒矿床的主要矿石类型, 本文通过研究富硒硅质岩的岩石化学组成、稀土及微量元素特征, 对其成因进行了初步探讨。

## 1 矿床地质特征

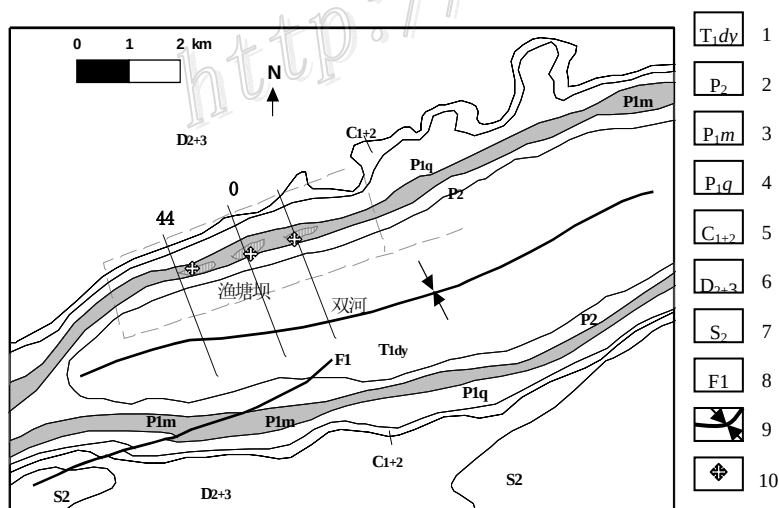


图 1 渔塘坝硒矿床地质简图(据王洪发)

1—下三叠统(大冶组); 2—二叠系上统; 3—二叠系下统(茅口组); 4—二叠系下统(栖霞组);  
5—石炭系中下统; 6—泥盆系中上统; 7—志留系中统; 8—断层; 9—向斜轴; 10—采样位置

矿区的大地构造位置处在扬子准地台上扬子台坪的北东段。矿区位于双河向斜北西翼中段, 向斜轴向北东东, 呈舒缓波状展布, 核部为三叠系大冶组灰岩, 两翼为二叠系。地层走向北东东, 倾向南南东, 倾角  $40 \sim 70^\circ$ , 断裂构造不发育, 总体为南南东陡倾的单斜构造(图 1)。矿区出露的地层为二叠系下统茅口组、上统吴家坪组和大隆组以及三叠系下统大冶组(王鸿发等, 1996)。渔塘坝富硒层为下二叠茅口组含碳硅质岩段, 与茅口灰岩假整合接触, 与上伏吴家坪组为平行不整合接触, 可分为上、中、下 3

\* 国家自然科学基金重点基金(批准号: 49633110)

第一作者简介 姚林波, 男, 1967 年生, 助理研究员, 从事矿床地球化学及矿物学研究。

个岩性段。

富硒层的总体是一套黑色薄层状含碳硅质岩沉积, 硅质岩为典型的层状硅质岩, 具有水平层理和纹层理构造。下段 ( $P_1m^{3-1}$ ) 和中段 ( $P_1m^{3-2}$ ) 为含碳硅质岩和含硅碳质页岩韵律互层, 上段为含硅碳质页岩。中段的微细韵律层更加发育, 其下部发育几层矿化半暗腐泥煤, 总体碳质含量高。韵律层中硅质岩一般厚 3~11cm, 页岩厚 2~8cm。硅质岩具块状构造、微层状构造以及隐晶结构和生物结构。页岩具微层状构造。硅质岩主要由隐晶石英、玉髓、碳质和伊利石组成, 占总量的 97%, 其他矿物有黄铁矿、褐铁矿、硒矿物 (蓝硒铜矿、硒铜蓝、方硒铜矿、单质硒等)、磷灰石、磷钇矿等 (姚林波等, 2001)。

渔塘坝含碳硅质岩的主要化学成分以  $SiO_2$ 、 $C_{org}$  (有机碳) 和  $Al_2O_3$  为主, 三者占总量的 95.97%, 其中  $SiO_2$  平均为 88.72%、 $C_{org}$  为 6.02% 和  $Al_2O_3$  为 1.23%, Mn 含量低, 均小于 0.001, 铁含量平均为 0.32%, 硫平均为 0.35%。K 的含量比 Na 高, 是因为样品中含有伊利石的缘故, 另外, Ca、Mg 的含量均不高 (见表 1)。 $Al/(Al+Fe+Mn)$  比值相对较高, 平均为 0.74, 表明受热水活动的影响极小, 应为正常的生物化学沉积, 且有部分陆源物质的参与。

表 1 渔塘坝 5# 矿体富硒硅质岩化学成分

| 样号    | 层位                              | w <sub>B</sub> /% |                  |                                |                                             |        |       |       |                   |                  |                  |      |                        |       |        |
|-------|---------------------------------|-------------------|------------------|--------------------------------|---------------------------------------------|--------|-------|-------|-------------------|------------------|------------------|------|------------------------|-------|--------|
|       |                                 | SiO <sub>2</sub>  | TiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>*</sup> | MnO    | MgO   | CaO   | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | C <sub>org</sub> | S    | Se(×10 <sup>-6</sup> ) | 烧失**  | 总计     |
| 99-0  | P <sub>1</sub> m <sup>3-1</sup> | 89.80             | 0.059            | 1.07                           | 0.29                                        | <0.001 | 0.15  | 0.21  | 0.044             | 0.22             | 5.23             | 0.38 | 1646                   | 6.83  | 98.67  |
| 99-2  | P <sub>1</sub> m <sup>3-1</sup> | 85.03             | 0.11             | 1.84                           | 0.44                                        | <0.001 | 0.12  | 0.023 | 0.055             | 0.3              | 7.66             | 0.54 | 2582                   | 11.09 | 99.01  |
| 99-9  | P <sub>1</sub> m <sup>3-2</sup> | 89.44             | 0.078            | 0.88                           | 0.27                                        | <0.001 | 0.14  | 0.15  | 0.027             | 0.19             | 5.68             | 0.28 | 621                    | 7.75  | 98.93  |
| 99-13 | P <sub>1</sub> m <sup>3-2</sup> | 88.61             | 0.054            | 1.38                           | 0.40                                        | <0.001 | 0.1   | 0.025 | 0.032             | 0.25             | 6.18             | 0.41 | 1285                   | 9.25  | 100.10 |
| 99-14 | P <sub>1</sub> m <sup>3-2</sup> | 90.70             | 0.06             | 0.99                           | 0.20                                        | <0.001 | 0.073 | 0.044 | 0.032             | 0.16             | 5.37             | 0.13 | 415                    | 7.19  | 99.45  |
| 平均    |                                 | 88.72             | 0.07             | 1.23                           | 0.32                                        | ----   | 0.12  | 0.09  | 0.04              | 0.22             | 6.02             | 0.35 | 1309                   | 8.42  | 99.23  |

注:  $Fe_2O_3^*$  的值代表全铁 (包括 3 价和 2 价铁); \*\*烧失包含  $C_{org}$ 、S 和 Se 三项。分析者: 中科院地化所凌宏文。

## 2 实验方法

选取富硒层未经风化的矿石样品, 用蒸馏水去污后粉碎至 200 目, 干燥后备用。制好的样品作为下一步分析的初始样品。微量及稀土元素采用 Finnigan MAT 公司 ELEMENT 型高分辨等离子质谱仪, 等离子功率 1.2 kW, 进样速率 0.65 L/min, 分辨率 300, 峰采样次数 10, 扫描方式为跳峰。

## 3 渔塘坝硒矿石的稀土及微量元素特征

### 3.1 微量元素

表 2 为渔塘坝富硒硅质岩的微量元素组成。与克拉克值 (维氏, 1962) 比较, 相对富集的元素有 Se、Mo、Cd、V、Co、Sb、U、Cr、Ni、Tl, 其它元素则相对贫化或亏损。渔塘坝富硒硅质岩代表的是一套 Se、Mo、Cd、V、Co、Sb、U、Cr、Ni 的元素组合, Se 为超常富集 (见表 1), 另外 Mo、V 的平均值分别为  $143 \times 10^{-6}$  和  $939 \times 10^{-6}$ , 分别是克拉克值 130 倍和 10 倍, 达到了工业利用要求。

$V/(V+Ni)$ 、 $V/Cr$  以及  $U/Th$  比值是鉴别古氧相比较可靠的地球化学指标。Jones 对西北欧晚侏罗世沉积古氧相地球化学研究后认为, 当  $U/Th$  比值大于 1.25 和  $V/Cr$  比值大于 4.25 即属贫氧 (suboxic) 或缺氧 (anoxic) 环境 (Jones et al., 1994)。而 Wignall (1994) 认为  $V/(V+Ni)$  比值大于 0.83 即为缺氧环境。渔塘坝硅质岩  $V/(V+Ni)$  为 0.908~0.918,  $U/Th$  比值为 7.47~22.1, 平均 15.7,  $V/Cr$  比值为 3.66~5.26, 说明其形成与缺氧环境有关。另外, Se、Mo、V 均为生物活性元素, 它们的高度富集, 表明渔塘坝硅质岩的形成有生物活动的参与。

### 3.2 稀土元素

稀土分析结果见表 3。

表 2 渔塘坝富硒硅质岩的微量元素组成 ( $w_B/10^{-6}$ )

| 元 素                  | 99-0  | 99-2  | 99-9  | 99-13 | 99-14 | 元 素 | 99-0  | 99-2  | 99-9  | 99-13 | 99-14 |
|----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-----|-------|-------|-------|-------|-------|
| Li                   | 5.03  | 5.49  | 5.02  | 3.32  | 2.51  | Nb  | 2.42  | 1.46  | 1.39  | 1.50  | 1.19  |
| TiO <sub>2</sub> (%) | 0.033 | 0.051 | 0.033 | 0.052 | 0.031 | Mo  | 160   | 99.7  | 82.7  | 200   | 175   |
| V                    | 1043  | 1218  | 931   | 888   | 616   | Cd  | 12.2  | 3.33  | 2.15  | 1.68  | 0.794 |
| Cr                   | 262   | 235   | 254   | 232   | 117   | Sn  | 0.407 |       | 0.011 | 0.336 | 0.002 |
| Co                   | 194   | 66.1  | 109   | 211   | 223   | Sb  | 6.77  | 2.53  | 2.18  | 2.91  | 3.60  |
| Ni                   | 105   | 116   | 90.6  | 79.6  | 56.1  | Cs  | 0.405 | 0.543 | 0.351 | 0.445 | 0.371 |
| Cu                   | 38.3  | 46.0  | 26.6  | 15.0  | 11.2  | Ba  | 28    | 32.2  | 24.6  | 36.1  | 33.5  |
| Zn                   | 82.0  | 27.4  | 7.91  | 13.3  | 2.61  | Hf  | 0.445 | 0.546 | 0.500 | 0.546 | 0.391 |
| Ga                   | 1.06  | 1.51  | 0.731 | 1.52  | 0.82  | Ta  | 0.208 | 0.145 | 0.159 | 0.203 | 0.298 |
| Ge                   | 1.80  | 2.09  | 0.917 | 1.49  | 0.414 | Tl  | 1.73  | 1.07  | 0.901 | 1.32  | 1.13  |
| Rb                   | 8.14  | 11.67 | 7.32  | 9.69  | 6.06  | Pb  | 2.81  | 2.31  | 1.87  | 1.72  | 1.76  |
| Sr                   | 42.0  | 15.2  | 35.3  | 19.4  | 32.7  | Th  | 0.625 | 0.847 | 0.583 | 0.882 | 0.554 |
| Y                    | 13.9  | 4.56  | 9.47  | 4.53  | 3.49  | U   | 13.8  | 8.51  | 13    | 6.59  | 9.08  |
| Zr                   | 17.6  | 16.7  | 17.9  | 17.6  | 14.9  |     |       |       |       |       |       |

分析者：中科院地化所漆亮。

表 3 渔塘坝富硒硅质岩稀土组成( $\times 10^{-6}$ )

| 元 素 | 99-0  | 99-2  | 99-9  | 99-13 | 99-14 | 元 素      | 99-0   | 99-2   | 99-9   | 99-13  | 99-14 |
|-----|-------|-------|-------|-------|-------|----------|--------|--------|--------|--------|-------|
| La  | 4.907 | 2.872 | 3.803 | 3.185 | 2.478 | Yb       | 0.854  | 0.365  | 0.697  | 0.32   | 0.313 |
| Ce  | 5.105 | 3.286 | 3.778 | 3.311 | 2.879 | Lu       | 0.121  | 0.053  | 0.099  | 0.053  | 0.041 |
| Pr  | 0.944 | 0.619 | 0.868 | 0.611 | 0.483 | Y        | 13.859 | 4.564  | 9.473  | 4.525  | 3.492 |
| Nd  | 3.665 | 2.564 | 3.303 | 2.19  | 1.866 | REE      | 20.236 | 12.498 | 16.846 | 11.845 | 9.991 |
| Sm  | 0.882 | 0.629 | 0.777 | 0.521 | 0.485 | LREE     | 15.689 | 10.093 | 12.680 | 9.908  | 8.268 |
| Eu  | 0.186 | 0.123 | 0.151 | 0.09  | 0.077 | HREE     | 4.547  | 2.405  | 4.166  | 1.937  | 1.723 |
| Gd  | 0.96  | 0.621 | 0.979 | 0.508 | 0.42  | Eu       | 0.887  | 0.864  | 0.760  | 0.768  | 0.749 |
| Tb  | 0.178 | 0.106 | 0.182 | 0.075 | 0.074 | Ce       | 0.517  | 0.537  | 0.453  | 0.517  | 0.573 |
| Dy  | 1.107 | 0.677 | 1.051 | 0.438 | 0.382 | (La/Yb)N | 0.557  | 0.762  | 0.529  | 0.964  | 0.767 |
| Ho  | 0.278 | 0.129 | 0.253 | 0.112 | 0.097 | (La/Sm)N | 0.991  | 0.813  | 0.872  | 1.089  | 0.910 |
| Er  | 0.926 | 0.392 | 0.794 | 0.382 | 0.352 | (Gd/Yb)N | 0.670  | 1.014  | 0.837  | 0.946  | 0.800 |
| Tm  | 0.123 | 0.062 | 0.111 | 0.049 | 0.044 | LR/HR    | 3.450  | 4.197  | 3.044  | 5.115  | 4.799 |

分析者：中科院地化所漆亮。

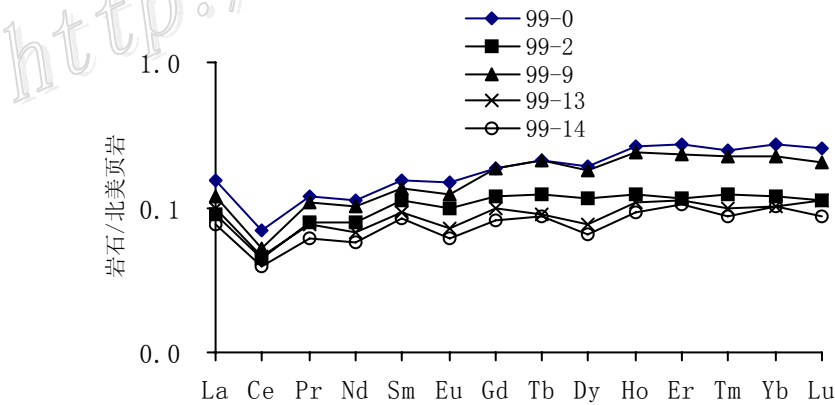


图 2 渔塘坝富硒硅质岩的稀土配分模式

渔塘坝硒矿石稀土总量较低，轻重稀土分异不显著，轻稀土略显富集。具中度的 Ce 负异常和微弱的 Eu 负异常。由于 HREE 比 LREE 更易在海水中溶解而迁移，加上有机质参与吸附承载 REE，而且侧重吸附 HREE，这就造成了渔塘坝硅质岩中轻稀土相对富集的现象。

典型的海相热水沉积物具有稀土总量低，重稀土富集，具明显的负 Ce 异常。渔塘坝硅岩北美页岩标

准化稀土配分型式表现为近水平并略微左倾(图 2)。从图 2 可以看出,渔塘坝硅岩的形成过程中几乎不受热水活动影响,而以正常的生物化学沉积为主。

## 4 结 论

二叠纪时,华南大陆板块构造活动频繁强烈,基本以板内裂谷作用和升降作用为主。在板内裂谷作用下,板块的不同部位形成了一些裂谷性深水盆地。前述各地球化学证据已证实渔塘坝硅矿床形成于半深海到浅海的缺氧环境。由于沉积环境的差异,本区的硅质沉积与裂谷性深水盆地发育的硅质岩沉积(孤峰组)有着显著区别,其特征是沉积厚度小,仅 10~20 m 左右,磷、锰含量低,碳含量高,说明沉积的水体深度并不大。

基于以下几点证据可以充分说明渔塘坝硅矿床为生物化学成因:①本区硅质岩的化学成分以 $\text{SiO}_2$ 、Corg(有机碳)和 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 为主,Mn含量低, $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Fe}+\text{Mn})$ 比值相对较高,平均为 0.74,与热水沉积硅质岩有明显区别,应为正常的生物化学沉积;②硅矿石有机碳含量高,平均达 6.02%,另外Se、Mo、V等微量元素高度富集,说明生物活动非常明显。③硅质岩 $\text{V}/(\text{V}+\text{Ni})$ 为 0.908~0.918, $\text{U}/\text{Th}$ 比值为 7.47~22.1,平均 15.7, $\text{V}/\text{Cr}$ 比值为 3.66~5.26,说明其形成与生物大量聚集导致的缺氧环境有关;④硅质岩稀土总量较低,轻重稀土分异不显著,轻稀土略显富集。具中度的Ce负异常和微弱的Eu负异常,北美页岩标准化稀土配分型式表现为近水平,不同于热水沉积硅质岩的稀土特征。

## 主 要 参 考 文 献

宋成祖. 1989. 鄂西南渔塘坝沉积硅矿化区概况. 矿床地质, 8(3): 83~88.

王鸿发, 李均权. 1996. 湖北恩施双河硅矿床地质特征. 湖北地质, 10(2): 10~20.

姚林波, 高振敏. 2001. 渔塘坝独立硅矿床中硅赋存形式的电子探针分析研究. 矿物学报, 21(1): 49~52.

Jones B L and Manning A C. 1994. Comparison of geochemical indices used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstones. Chemical Geology, 111: 111~129.

Wignall P B. 1994. Black shales. Oxford: Clarendon Press.