

文章编号: 1000-0550(2008)02-0271-12

渔塘坝硒矿床多元素富集与沉积环境^①

樊海峰^{1 2} 温汉捷¹ 胡瑞忠¹

(1. 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 2. 中国科学院研究生院 北京 100039)

摘 要 对采自湖北西部渔塘坝二叠系独立硒矿区的硅质岩和页岩样品进行了元素测试(微量元素、总铁、总有机碳、总硫),分析了该区域的多元素富集及沉积环境。该区域 V、Cu、As、Cd、Tl、Se、Mo、V、Sb、U、Ag、Cr、Ni 相对富集, Ba、Hf、Ta、W、Pb、Th 相对贫化或亏损。全硫—全铁(TS—TFe)的关系表明页岩及部分硅质岩的 S/Fe 比值均大于 1.15 说明有过量的硫存在,可能为有机硫或为其他亲硫元素沉淀提供条件。TOC—TS—TFe 三角图及 V/(V+Ni) 表明该区域的岩石形成于缺氧或静海相环境。U/Th、Zr—Cr、P—Y 等微量元素地球化学参数表明该区域有热水沉积的存在。通过对微量元素可能的来源研究分析,该区域的微量元素可能存在多种来源:热水来源、海水沉积、峨眉山玄武岩。

关键词 渔塘坝 湖北西部 硒矿床 硅质岩和页岩 多元素富集 缺氧或静海环境

第一作者简介 樊海峰 男 1981 年出生 博士研究生 矿物学岩石学矿床学 E-mail: tonyfanhaifeng@yahoo.com.cn

通讯作者 温汉捷 E-mail: werhanjie@vip.sina.com

中图分类号 P595 P512.2 **文献标识码** A

0 引言

黑色岩系是沉积地壳中广泛存在的一种岩石组合类型,为海相富有机质细粒沉积岩的总称,包括页岩、硅质泥岩、粉砂岩以及少量碳酸盐、沉积磷块岩和重晶石岩组合。它是地史演化中多次出现的时限沉积相,是地球内部和外部因素、甚至是地外因素相互作用的产物,往往反映环境变化中的突变和环境事件^[1]。由于其是多种元素(如 PGE、REE、Au、Ag、Ni、Mo、Cu、Pb、Zn、Se、V、U、Tl、Cd 等)的重要载体,并形成石煤、重晶石、磷、多金属等大型、超大型矿床,具有巨大的资源潜力和重要的经济意义^[2],并得到国内外地学界的高度重视。近年来的工作表明,在扬子地台北缘秦岭褶皱带的拉尔玛地区、紫阳—岚皋地区,扬子地台东南缘的湘西北地区、鄂西地区、黔西北地区以及塔里木地台北缘的乌什—阿克苏一带的黑色岩系中均有硒的富集,个别地区已达到一定的工业富集,如拉尔玛硒—金矿床和渔塘坝硒矿床。那么,在这种构造背景如此差异的情况下,为何在同一时期沉积了一套岩性类似,富集元素类似的沉积岩组合?硒在这些黑色岩系中的富集与沉积环境之间有何联系?是需要我们解决的问题。

Leggett 等^[3]、Jenkins 等^[4]最早认识到,早古生

代和侏罗—白垩纪的多层黑色岩系为大洋缺氧环境的产物,并提出了海平面上升导致黑色岩系形成的成因模式。在此学术观点引导下,近 20 年来有关黑色岩系在缺氧环境下导致多金属富集的观点得到了很多学者的认同。范德廉等^[5]认为黑色岩系的形成与生物(特别是微生物)作用有着密切关系,代表了缺氧的沉积环境。然而,一些研究成果表明,黑色岩系的沉积环境可以形成于还原到弱氧化的环境^[6-7]。如 Liu 等^[8]对墨西哥 Molango 侏罗纪和中国桃江奥陶纪锰矿研究表明,原生沉积碳酸锰矿形成在由还原条件向氧化条件转化的过渡带中。同样的,即使在还原环境下,“正常海洋环境”和“静海”环境的沉积演化和金属非金属的累积机制也是不同的^[9]。因此,准确判别黑色岩系的沉积环境对研究其中多元素的富集具有重要的意义。

对黑色岩系沉积环境的判别,除利用传统的地层学,岩相古地理学,古生物学研究手段外,近年来利用一些地球化学指标成为研究趋势。如利用总有机碳和黄铁矿的硫在沉积物(岩)中的含量、比值和同位素来分析沉积地球化学环境,探讨碳、硫在沉积岩成岩、成矿过程中的作用^[8]。一些微量元素的比值也可判别黑色岩系的沉积环境,如 U/Th、Zr—Cr、P—Y 之间的相关性可指示热水沉积环境^[10-11]; Ni/Ca

①中国科学院“西部之光”项目,中国科学院创新奖励项目,贵州省自然科学基金资助。

收稿日期: 2007-04-09 收修稿日期: 2007-05-29

V/Cr V/(V + Ni)比值可以判别黑色岩系的缺氧沉积、静海沉积环境等^[12-13]。基于此,本文将选择和利用一些较成熟的地球化学指标来判断湖北渔塘坝二叠系硒矿床赋矿黑色岩系的沉积环境,可能的物质来源,阐明在不同沉积相下微量元素的迁移和富集过程。

1 地质背景

渔塘坝硒矿床位于湖北省恩施城东南的双河乡,是目前世界上发现的唯一的沉积型硒矿床。矿床位于扬子准地台,上扬子台褶带的东北部,受双河向斜构造控制,矿体主要分布于双河向斜北西翼中段(图1),向斜构造控制赋硒地层的展布,沿走向长数千米

至数十千米。区内主要出露石炭系上段黄龙组,二叠系栖霞组、茅口组、吴家坪组、大隆组和三叠系下段大冶组地层。剖面上,矿体主要分布于茅口组的中下段含炭硅质岩与含炭质页岩,长可达数千米。矿体位于上述岩性界面附近,共圈定9个矿体,长30~150m,厚0.7~5.2m,延伸14~35m,平均品位为0.13%,厚度、品位属不均匀变化类型。矿石具典型同生沉积组构,常具隐晶质结构、生物结构、层纹状构造和块状构造等。

含矿围岩为一套含炭硅质岩和含炭页岩组合,局部有机质含量高达40%,形成半暗腐泥煤。根据岩性变化,又可细分为三段,其岩性描述如下(图2):

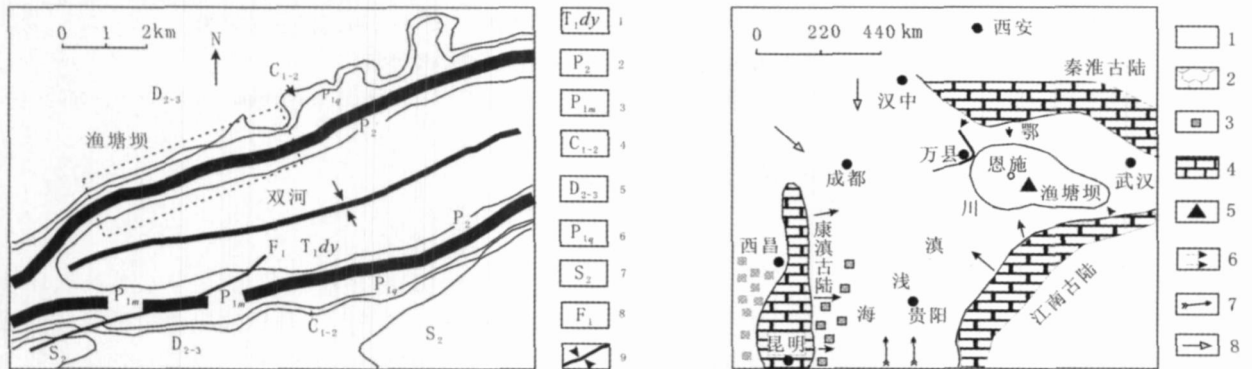


图1 渔塘坝地质略图

- A 矿区地质图,虚线框为研究区;1. 下三叠统;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;
- B 渔塘坝岩相古地理简图;1. 鄂川滇浅海;2. 建松浅海盆地含炭硅质岩相;3. 基性火山岩相;4. 陆地范围;5. 硒矿床;6. 物质来源方向;7 海侵主要方向;8. 海侵次要方向

Fig. 1 Geological sketch of Yutangba selenium deposit

系	统	组	段	代号	柱状图	岩性描述
二叠系	上统	吴家坪组	含煤段	P _{2w} ¹		上部为黑色硅质结核泥岩,中部为灰色薄层-中层状岩屑粉细砂岩,泥质粉砂岩夹黑色炭质页岩及煤线,下部为浅灰色含黄铁矿含鲕状粘土岩,底部为灰质泥岩或薄层黄铁矿。厚6.8~13.4m
			含炭硅质岩段(富层)	P _{1m} ³⁻³		黑色炭质页岩,水平层理发育,具有层纹状构造,含星点状黄铁矿。厚2.40~5.50m
	下统	茅口组	含炭硅质岩段(富层)	P _{1m} ³⁻²		黑色薄层状含炭硅质岩夹硅质炭质岩,下部二者互层产出。中上部夹少量粉晶云岩透镜体,底部为黑色薄层含炭硅质岩夹2~70cm矿化半暗腐泥煤,含散状黄铁矿,含菊石、放射虫化石。
			含炭硅质岩段(富层)	P _{1m} ³⁻¹		黑色薄层状含炭硅质岩夹硅质炭质岩,顶部二者互层产出。下部夹少量粉晶云岩透镜体,具微波状水平层理及纹层构造,含星点状黄铁矿,含菊石及腕足类化石。厚2.26~6.30m
			灰岩段	P _{1m} ²		灰色、深灰色厚层含燧石结核灰岩,生物碎屑灰岩。大于20m

图2 渔塘坝下二叠统地层柱状图

Fig. 2 Stratigraphic succession of the Lower Permian at Yutangba, western Hubei

2 样品采集与实验方法

样品采集于渔塘坝砾矿床 1、3号矿体,沿剖面横切系统采集。将采集的样品除去风化表面,用蒸馏水除污后粉碎至 200目以下。主量元素分析在中国科学院地球化学研究所分析测试中心完成,采用常规湿化学方法分析,分析的误差小于 10%。微量元素和稀土元素在中国科学院地球化学研究所的 Finnigan MAT公司 ELEMENT型高分辨率等离子质谱仪(ICP-MS)上进行测试,方法及流程参考文献^[14],实验过程中插入参考标样 GBPG-1进行分析监测,微量元素的分析误差小于 10%,其中绝大多数元素的误差小于 5%。分析结果见表 1。

岩石中硒的测试采用 HNO₃+HF+HCl₄消解,用氢化物原子荧光光谱法(AFS-920)测定。选用标准参考物质 GWB07105、GWB07107进行质量控制,分析误差小于 10%。详细的方法及流程参考文献^[15]。

有机碳测试样品先用 6 M 的盐酸去除碳酸盐备用,有机碳和总硫均在碳硫分析仪(CS3344T)上测

定,相对标准偏差为 0.5%。

3 结果与讨论

3.1 微量元素的富集

微量元素的分析表明,渔塘坝地区硅质岩和页岩中的微量元素有不同程度的富集。富集系数(EF)由岩石微量元素组成(表 1, 2)与沉积丰度^[16]相比获得。EF=W_{样品}/地壳丰度。不同元素的富集程度见图 3。硅质岩石中富集系数大于 10 的元素包括: V、Se、Cd、Sb,富集系数大于 1 小于 10 的元素包括 Cr、Ca、Ni、Cu、Zn、Ge、As、Tl、U,富集系数小于 1 的元素包括 Ga、Y、Zr、Ba、Ta、Pb、Th。页岩中部分微量元素的富集程度与硅质岩有所不同,如 Cr 的富集系数大于 10、Y、Pb 的富集系数大于 1。无论硅质岩还是页岩,其中 Se 的富集系数接近 2 万(Se 的富集本文未讨论)。微量元素的富集程度的分布变化可能由于早期成岩作用、海水输入通量、沉积环境等地质条件所致。一些学者应用氧化还原敏感的元素 V、Mo、U、Re、Cd 等研究古海洋底部的氧含量变化^[17]。

表 1 硅质岩微量元素数据

Table 1 The data of trace elements and C S Fe of cherts

No	Ytb-1	Ytb-4	Ytb-7	Ytb-9	Ytb-3-3	Ytb-3-8	Ytb-3-9	99-0	99-2	99-9	99-13	99-14	平均值	富集系数
V/(μ g/g)	1926.84	1179.00	1396.85	1484.77	1038.94	638.56	284.60	1043.00	1278.00	956.00	910.00	652.00	1065.71	10.76
Cr/(μ g/g)	540.78	720.91	557.67	222.94	255.28	590.66	321.32	262.00	248.00	267.00	235.00	127.00	362.38	5.75
Co/(μ g/g)	2.01	2.88	0.44	0.22	0.98	2.80	1.71	194.00	66.50	109.00	208.00	246.00	69.54	2.17
Ni/(μ g/g)	222.35	190.77	122.94	84.93	78.96	188.27	74.85	105.00	117.00	94.10	81.00	60.70	118.41	2.08
Cu/(μ g/g)	226.70	90.13	26.46	15.49	42.23	48.22	24.64	38.30	51.70	32.10	24.80	16.00	53.06	1.40
Zn/(μ g/g)	322.90	291.76	295.45	287.77	283.00	299.07	76.08	82.00	34.40	12.30	17.40	8.20	167.53	1.95
Ga/(μ g/g)	2.22	1.90	2.98	2.39	1.07	3.47	1.65	1.06	2.00	1.22	1.75	1.14	1.90	0.10
Ge/(μ g/g)	10.21	6.15	0.79	0.94	0.68	1.15	1.09	1.80	3.12	1.18	1.97	0.66	2.48	2.07
As/(μ g/g)	11.90	11.50	9.48	9.47	10.65	13.22	9.58	—	2.76	1.59	3.73	11.40	8.66	4.56
Se/(μ g/g)	5271.00	3155.26	80.25	359.56	95.00	184.78	51.95	1646.00	2582.00	621.00	1285.00	415.00	1312.23	17732.87
Y/(μ g/g)	13.70	12.78	14.01	4.60	4.16	7.78	8.56	13.90	5.09	10.20	4.66	4.05	8.62	0.32
Zr/(μ g/g)	22.43	24.24	39.18	21.50	14.47	29.82	16.48	17.30	17.30	18.40	17.90	15.50	21.21	0.13
Mo/(μ g/g)	163.37	117.41	28.19	758.48	49.74	23.18	23.48	160.00	98.60	82.00	201.00	179.00	157.04	78.52
Cd/(μ g/g)	4.34	2.76	1.13	1.00	0.75	1.73	2.22	12.20	3.10	2.08	1.53	0.76	2.80	50.91
Sb/(μ g/g)	3.26	5.47	1.19	1.63	2.99	4.45	2.89	6.77	3.55	2.81	3.77	3.98	3.56	23.76
Ba/(μ g/g)	64.82	60.80	90.07	69.60	48.53	81.33	20.81	28.00	33.00	26.70	38.10	36.90	49.89	0.08
Hf/(μ g/g)	0.66	0.61	1.06	0.51	0.53	0.98	0.48	0.45	1.60	3.58	4.47	9.28	2.02	0.40
Ta/(μ g/g)	0.13	0.11	0.25	0.17	0.06	0.21	0.07	0.21	0.12	0.10	0.16	0.14	0.15	0.04
Tl/(μ g/g)	1.25	0.76	1.28	0.72	0.45	1.11	0.59	1.73	1.08	0.91	1.31	1.22	1.03	1.69
Pb/(μ g/g)	5.85	5.03	7.88	4.71	3.34	3.71	2.17	2.81	3.31	3.15	2.71	3.43	4.01	0.27
Th/(μ g/g)	0.88	0.85	1.92	0.96	0.59	1.76	0.66	0.63	0.79	0.52	0.83	0.55	0.91	0.05
U/(μ g/g)	15.60	12.77	28.12	14.00	7.10	5.73	7.42	13.80	8.53	12.70	6.80	9.59	11.85	2.12
TFe/%	0.98	0.50	0.42	0.55	0.41	0.51	0.49	0.20	0.31	0.19	0.28	0.14	0.42	—
TS/%	0.53	0.43	0.32	0.24	0.17	0.92	0.39	0.38	0.54	0.28	0.41	0.13	0.36	—
TOC/%	9.52	9.35	13.23	9.29	7.16	5.09	3.88	5.23	7.66	5.68	6.18	5.37	7.30	—

注: 99-0~99-14^[18]

表 2 黑色页岩微量元素数据

Table 2 The data of trace elements and C, S, Fe of black shales

No	Ytb-2	Ytb-3	Ytb-5	Ytb-6	Ytb-8	Ytb-3-5	Ytb-2-1	Ytb-2-2	Ytb-3-12	平均值	富集系数
V/($\mu\text{g/g}$)	7140.62	3189.27	2654.74	7209.48	9248.05	8735.47	50.55	4460.68	130.83	4757.75	48.06
Cr/($\mu\text{g/g}$)	1766.95	1303.98	2271.90	2137.62	2849.60	2684.47	238.76	4453.83	74.77	1975.77	31.36
Co/($\mu\text{g/g}$)	4.29	0.13	4.75	0.39	3.97	0.89	2.89	1.34	17.59	4.02	0.13
Ni/($\mu\text{g/g}$)	693.41	254.37	648.62	502.08	432.18	525.19	116.69	142.66	46.96	373.57	6.55
Cu/($\mu\text{g/g}$)	83.40	76.57	117.44	225.34	44.82	76.86	25.27	141.10	56.69	94.17	2.48
Zn/($\mu\text{g/g}$)	340.04	316.42	302.11	325.99	303.07	425.81	349.16	316.49	89.56	307.63	3.58
Ga/($\mu\text{g/g}$)	8.30	5.51	7.24	11.66	15.97	13.13	0.88	19.07	23.66	11.71	0.59
Ge/($\mu\text{g/g}$)	13.82	1.93	5.03	7.90	2.84	1.63	1.72	2.55	2.72	4.46	3.72
As/($\mu\text{g/g}$)	17.21	15.50	20.15	15.73	9.60	24.32	10.31	13.45	12.19	15.38	8.10
Se/($\mu\text{g/g}$)	7007.24	343.39	2375.00	2816.54	81.41	185.70	126.91	86.23	14.06	1448.50	19574.27
Y/($\mu\text{g/g}$)	37.10	22.05	105.90	56.80	43.29	35.96	9.25	96.00	18.34	47.19	1.75
Zr/($\mu\text{g/g}$)	71.48	48.69	73.14	88.94	143.37	141.68	19.09	133.92	189.55	101.10	0.63
Mo/($\mu\text{g/g}$)	498.37	90.78	394.38	99.88	33.04	199.80	7.51	69.64	0.69	154.90	77.45
Cd/($\mu\text{g/g}$)	6.84	0.94	11.11	0.67	5.53	8.09	0.61	3.17	0.47	4.16	75.63
Sb/($\mu\text{g/g}$)	6.67	5.99	7.39	6.21	3.55	13.27	1.49	4.60	1.47	5.63	37.51
Ba/($\mu\text{g/g}$)	107.20	91.43	137.65	143.50	191.57	164.81	50.58	222.91	422.96	170.29	0.28
Hf/($\mu\text{g/g}$)	1.95	1.19	2.00	3.70	6.47	5.62	0.52	2.61	6.09	3.35	0.66
Ta/($\mu\text{g/g}$)	0.38	0.28	0.40	1.19	1.30	1.13	0.08	0.60	1.41	0.75	0.21
Tl/($\mu\text{g/g}$)	4.01	1.37	2.13	2.41	8.21	2.85	0.19	3.33	0.81	2.81	4.61
Pb/($\mu\text{g/g}$)	14.11	13.31	24.05	21.97	27.58	21.67	4.91	18.51	18.35	18.27	1.22
Th/($\mu\text{g/g}$)	3.61	3.61	4.11	17.25	14.58	12.96	0.47	6.17	14.46	8.58	0.50
U/($\mu\text{g/g}$)	32.30	24.73	96.43	64.03	50.00	37.72	4.25	44.75	2.52	39.64	7.08
TFe/%	0.56	0.40	0.44	0.34	0.49	0.43	0.43	0.47	—	0.45	—
TS/%	1.48	0.40	1.56	0.62	0.5	0.60	0.34	0.53	—	1.04	—
TOC/%	28.26	19.26	33.38	32.12	33.15	33.27	33.20	31.43	—	32.23	—

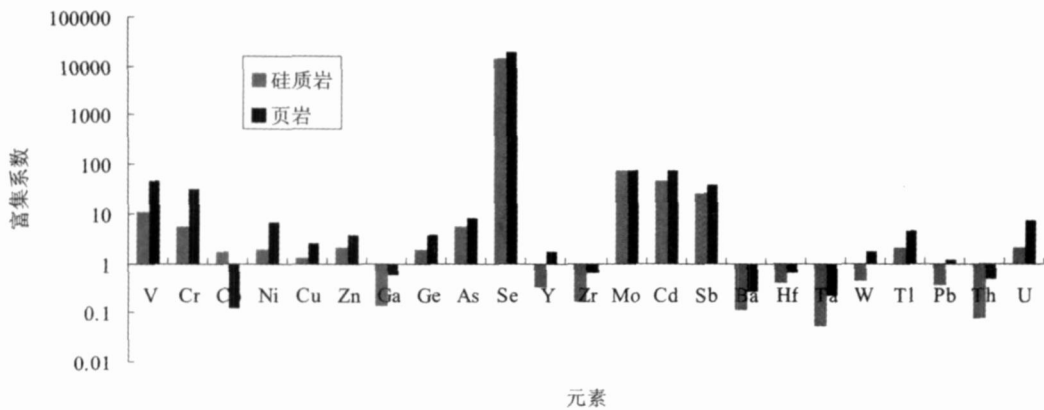


图 3 微量元素富集系数

Fig 3 Enrichment factors of trace elements at Yutangba selenium deposit

3.2 古氧化还原条件证据—碳、硫、铁

有机碳含量能独立用于缺氧条件的识别, 归因于有机质主要在缺氧条件下才得以最好的保存^[9]。本区含炭硅质岩的有机碳含量变化范围 3.88% ~ 13.23%, 平均 7.30%, 炭质页岩中的碳、硫含量总体高于硅质岩, 其有机碳含量变化范围 28.26% ~ 33.38%, 平均值 32.23% (图 3)。考虑到目前岩层中有机质数量是经

历演化和地表风化氧化作用的残留产物, 所以原始有机质含量更加丰富, 这样高的有机质对 Se, Mo, V 等元素的富集提供了巨大的物质基础。有机地球化学证据表明该区大量有机碳来源于菌藻类生物, 并且沉积成岩的条件为缺氧的还原环境^[18]。

本区含炭硅质岩总硫含量范围为 0.13% ~ 0.54%, 平均 0.36%。炭质页岩中总硫含量为 0.5%

~1.56%, 平均 1.04% (图 3)。样品中硫主要富存于硫化物中 (主要是霉球状黄铁矿或含硒黄铁矿), 而这些硫化物主要呈细分散状分布在富有机质的页岩或硅质岩中。硫化物硫同位素组成 ($\delta^{34}S_{\text{硫化物}}$) 在 -3.14‰ ~ -13.08‰ 之间, 具有较高的负值。挪威 Framvaren 海湾是分层的缺氧海相盆地, 缺氧层中 $\delta^{34}S_{\text{硫酸盐}}$ (22.8‰ ~ 42.2‰) 和 $\delta^{34}S_{\text{硫化物}}$ (-3.1‰ ~ -13.4‰) 值较氧化层明显偏重, 且随缺氧程度的增强 (H_2S 浓度增加) 而稳定增加^[19]。

在矿床沉积过程中碳—硫关系可作为一种氧化还原条件的指示^[20], 区分正常海与静海环境。在正常海沉积环境中黄铁矿的形成受有机质的控制, 有机碳和有机硫呈良好的正相关性, 硫轴截距为 0 左右, 相关趋势线倾向于穿过原点; 而静海环境中由铁的有效度控制, 当有机碳含量低和硫 (S) 轴有正截距 (黑海中高达 1% ~ 2% 时尤为显著^[21])。

研究区的样品中总硫与有机碳总体呈现微弱的相关关系 ($R=0.47$, $n=20$), 硫 (S) 轴有正截距 (0.29)。正截距反映缺氧环境, H_2S 存在于水沉积物界面或水柱中; 截距的大小反映水柱中含 H_2S 层的厚度。较小的截距说明该区水柱中含 H_2S 层较薄, 低氧条件可能间歇性存在。有机碳与硫之间较差的相关关系可能由于沉积过程中幕式缺氧事件或整个沉积物缺氧允许成岩黄铁矿的形成及有机质热演化程度高所致。本区大部分样品落在缺氧区, S/C 比值大部分介于 0.1 ~ 0.01 之间 (图 4 阴影区), 低的 S/C 比值说明黄铁矿的形成受有效铁的控制。低 S/C 比值可能由多种因素导致, 如有机质的低反应率、高速率的硫化物再氧化、较低的硫埋葬率等。一些学者^[22~24] 认为是在幕式缺氧条件下的正常海沉积。

Zachos 等^[25]、Arthur 等^[26] 设计了 TOC—TS—TFe 三角图 (图 5) 近似衡量 DOP 的值。Arthur 等^[26] 应用这个方法所得结果与盐酸溶解所测定的一些古环境的 DOP 是一致的。图中直线 $S/C=0.36$ 代表正常海沉积趋势线; 直线 $S/Fe=1.15$ 代表样品中所有的反应铁都被黄铁矿硫固定。根据样品在图中的分布可以区分不同的沉积环境。黄铁矿形成时硫保存在富有机质的沉积物中, 它的形成与硫酸盐的还原有关。硫酸盐被还原为 H_2S 与有效的反应铁形成黄铁矿。图 5 显示本区所有样品均远离正常海沉积线 $S/C=0.36$ 均分布在直线 $S/Fe=0.30$ 的右下方, 代表 $DOP > 0.56$ 沉积于缺氧环境。样品在图中分布比较分散, 没有明显位于某条线的趋势, 在 $S/Fe=$

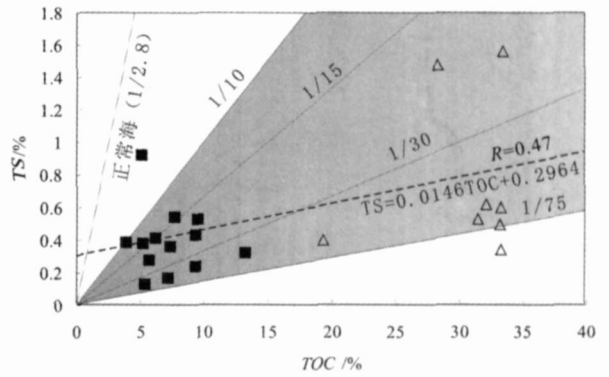


图 4 TOC—TS 关系图, S/C 比值从 1/75 到 1/2.8 (正常海比值)。虚线代表 TOC—TS 的相关性。

黑色方框代表硅质岩, 三角形代表页岩
Fig. 4 Scatter plot of TS vs. TOC in shale and the siliceous rocks. Lines for S/C ratios from 1/75 to 1/2.8 (normal marine ratio) are shown as references. The dotted line represents TOC—TS correlation. The black squares represent the siliceous rocks and the triangles represent shales

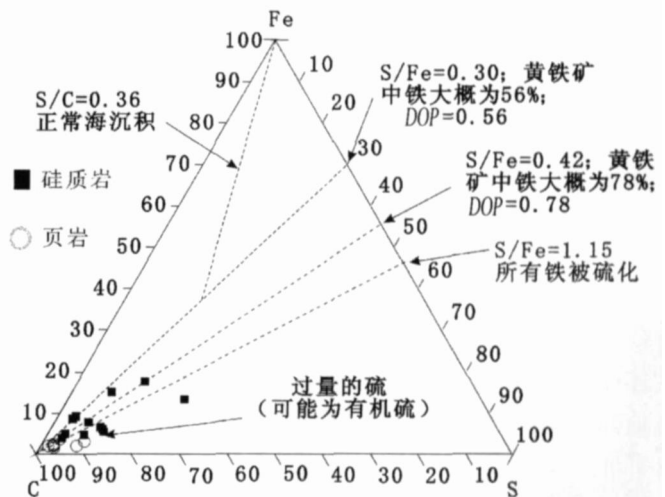


图 5 TOC—TS—TFe 三角图, (S/C=0.36) 代表正常海比值线, S/Fe=1.15 代表黄铁矿形成比值线

Fig. 5 TOC—TS—TFe ternary diagrams for recognition of limitations for pyrite formation. The normal marine line (S/C=0.36) and the pyrite line (S/Fe=1.15) are shown

0.30 线到 $S/Fe=1.15$ 线之间凌乱分布, 这部分样品中黄铁矿的形成可能受有机质的控制; 部分样品分布在 $S/Fe=1.15$ 线下方, 有效的反应铁不足以固定所有 H_2S 形成黄铁矿, 过量的硫可能以有机硫的形态或其他金属硫化物形态存在 (扫描电镜证据, 未发表)。大量的过量硫也可能为当时海底游离 H_2S 的增加提供基础, 导致静海环境的形成。TS—Fe 的关系 (图

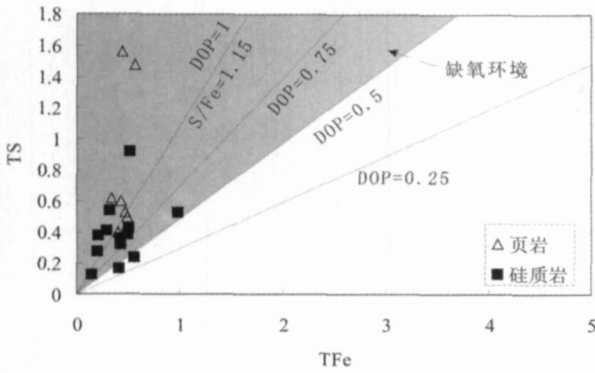


图 6 TS-TFe关系图, DOP=0.25~1 线代表不同的黄铁矿矿化度, 阴影区为缺氧到静海环境
 Fig. 6 Diagram of TS-TFe relationship. Lines for DOP from 0.25 to 1 are shown as references. The shadow area represents anoxic to euxinic condition.

6)和 TOC-TS-TFe关系(图 5)说明该区域的硅质岩和页岩都落在偏离正常海沉积的趋势线的区域, 沉积于缺氧到静海环境。

3.3 古氧化还原条件证据—微量元素比值

在海洋环境中, Ni/V 从高稳定结构的叶绿素中析出并选择性地保存在有氧条件下^[27]。Lewan 等^[28]认为由于这些元素与高分子量的有机质间有较强的键, V、Ni 在原油中的含量就不会随热成熟度、迁移、蚀变过程而变化, 可以很好的记录沉积环境。V 可以被一些黏土矿物吸附, 可能是顺序埋葬的结果^[29]。Cr 被认为仅仅与碎屑部分联系紧密^[30], 不会被氧化还原条件影响。Ni/Co 存在与黄铁矿中, 高 Ni/Co 比值与缺氧环境有联系^[12]。

一些研究中 Ni/Co、V/Cr、V/(V+Ni) 指数已被用来评价古氧化还原条件^[13], Jones 等^[12]认为这些参数易受成岩作用的影响, 可靠性差。而 Tribouillard 等^[31]对英国 Yorkshire 的 Kinmeridge Clay 地层的岩石地球化学研究发现 V/Ni 不仅反映了氧化还原环境, 而且还可以用来区分黑色页岩的成因(是高有机质含量所致还是环境缺氧所为)。

Hatch 等^[13]研究北美堪萨斯州上宾西法尼亚系黑色页岩时比较了 V/(V+Ni) 比值与其他地球化学氧化还原参数(包括黄铁矿的矿化度), 发现 V/(V+Ni) 值与 DOP (黄铁矿矿化程度) 等均可以指示古环境的氧化还原条件。高 V/(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(静海环境), 中等比值(0.54~0.82) 为水体分层

不强烈的厌氧环境(缺氧环境); 低值(0.46~0.60) 指示含氧环境。Lewan 等^[28]认为有机质在静海条件下富集, V/(V+Ni) 比值应大于 0.5。本区绝大部分硅质岩和页岩的 V/(V+Ni) 比值大于 0.84 说明本区硅质岩及页岩的沉积环境为水体分层强烈、底层水体中出现 H₂S 的厌氧环境(静海环境), 有利于低等厌氧生物的繁殖, 并使大量有机质得以保存(图 7)。

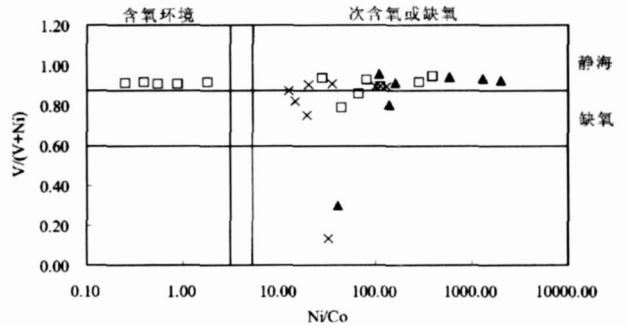


图 7 V/(V+Ni)-Ni/Co 值与氧化—还原条件关系图
 Fig. 7 Diagram showing of the relationship between V/(V+Ni)-Ni/Co ratios and redox conditions from which the sediments deposited.

V/Cr 比值小于 2 指示含氧环境, 2~4.25 为弱氧环境, 大于 4.25 为微氧环境或缺氧环境; V/Cr 比值指示页岩和硅质岩从含氧到弱氧到微氧或缺氧环境均有沉积(图 8)。Ni/Co 比值小于 5 指示含氧环境, 5~7 为弱氧环境, 大于 7 为微氧环境或缺氧环境^[12]; Ni/Co 比值指示所有页岩都在微氧到缺氧环境中沉积, 部分硅质岩在该区域也有分布(图 7、8)。这两个参数作为氧化还原条件指示时, 应与 TOC 呈正相关关系, 而本区内没有(图 9), 这可能由沉积成

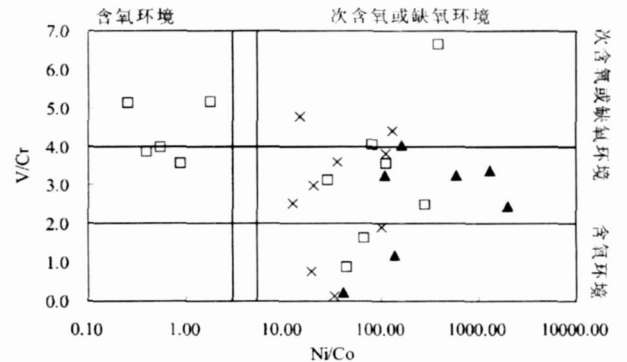


图 8 V/Cr-Ni/Co 值与氧化—还原条件关系图
 Fig. 8 Diagram showing the relationship between V/Cr-Ni/Co ratios and redox conditions from which sediments deposited.

岩过程中 Ni Co V、Cr含量的变化或生物产率对有机质的影响所致。

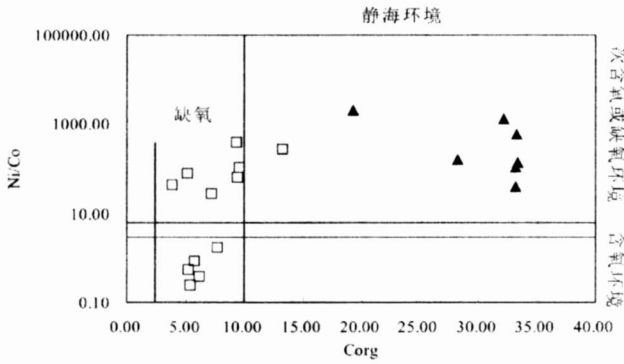


图 9 Ni/Co- TOC关系图

Fig 9 The relationship between Ni/Co ratios and TOC contents in sediments

图 7、8、9 注释: 黑色三角形代表硅质岩, 方框代表页岩, 十字代表硅质岩^[45] Note of Fig 7 & 9 The black triangles represent the shales the squares represent the siliceous rocks and the cross represent the siliceous rocks^[45]

Ni/Co V/Cr V/(V + Ni)之间没有很好的统一。与 Ni/Co和 V/Cr相比, V/(V + Ni)比值指示更低的含氧环境^[12]。对于页岩和硅质岩 V/(V + Ni)比值都指示缺氧到静海环境沉积。这种矛盾的产生可能由于间歇性的或强度浮动较大的热液活动。

另外, Th/U比值在缺氧环境为 0~2 在强氧化环境达 8^[10]。吴朝东等^[32]利用铀总量和自生铀含量

关系建立了 $\theta = 2U/(U+Th/3)$ 若 $\theta > 1$ 为缺氧环境, $\theta < 1$ 为正常的海水环境。研究区内, 页岩的 Th/U比值介于 0.04~0.27之间, 平均值为 0.18 硅质岩的 Th/U比值介于 0.05~0.63之间, 平均值为 0.16 Th/U比值都接近于 1 显示强的缺氧环境。页岩和硅质岩的 θ 分别为 1.89、1.91 大于 1 指示缺氧环境。

3.4 古氧化还原条件证据—微量元素与有机碳的关系

很多有关沉积岩^[9, 33, 34]或现代沉积物^[35]的研究可以看出 U、V、Mo、Ni、Cu含量与 TOC的关系可以解释不同的氧化还原相。沉积物和沉积岩的有机碳含量范围较大 (<1% 至 >15%~40%), TOC较低时 (<1%), Ni、Cu富集与 TOC之间存在较好的正相关关系。当 TOC < 10% 时, U、V 与 TOC 呈现很好的相关关系, 当 TOC > 10%, 这种相关关系消失。TOC > 10%, Mo的富集伴随着 U、V富集^[36], 这可以佐证静海环境的演化。

本文对微量元素与有机碳相关性的解释见图 10。有氧环境 (TOC < 2%), 微量元素主要为碎屑沉积, 与 TOC 无相关性。在缺氧但非硫化物相, Ni、Cu 大量以有机金属络合物复杂化合物沉淀, 而且可以作为古生产率的指示^[36]。本区样品中 Ni随 TOC的变化其相对富集程度变化很大, 可能存在其他形式的沉积过程。在缺氧的条件下, Ni形成的不溶硫化物 (NiS) 在固溶液中可以被无定形黄铁矿吸收^[37]。

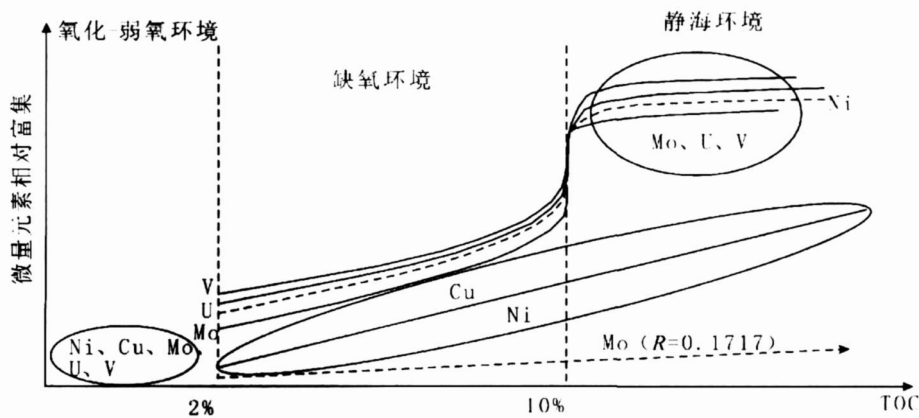


图 10 Ni Cu Mo U V与有机碳的关系解释, 虚线代表 Mo Ni的实际增长趋势, V U Cu的实际增长趋势为实线, 据 [36 41]

Fig 10 Schematic diagram illustrating the relative enrichment of Ni Cu Mo U and V versus total organic carbon (TOC). The dotted lines represent the real increasing trend of Mo Ni the real increasing trend of V U Cu is the real line

部分 U、V 扩散进入沉积物作为自生相沉淀在氧化还原边界。这种环境导致 TOC 含量的变化,但 TOC 与微量元素有更强的相关关系,因为微量元素的吸收主要受有机质饱和程度的限制^[9]。在富里酸和胡敏酸存在的条件下 V(V) 转化为 V(IV) 是很容易的^[38]。表面吸附过程或有机金属复杂物的形成可能将 V(IV) 的离子迁移到沉积物中^[17]。静海环境下,游离 H₂S 的存在导致 V 进一步还原为 V(III),它可能被卟啉吸收或作为固体氧化物沉淀^[29,39]。U(VI) 还原需要由沉积物中的铁和硫酸盐还原细菌特殊酶的表面催化^[40]。在水柱中 U 不会被 Mn、Fe 的氧化还原循环影响。静海条件,游离 H₂S 存在而且微量都被还原为自己的最低价态,不溶解的金属硫化物和氢氧化物直接从水柱或水沉积物界面沉积。这种条件导致了 U、V 更加富集以及与 TOC 微弱的相关性(由于它们主要存在于自生矿物相而非有机相中)^[9]。本区样品中 U、V 与有机碳整体呈良好的相关性,相关系数分别为 0.86、0.89。但静海环境中 U、V 与有机碳含量相关性较弱,且含量高于氧化及缺氧环境,体现了多余硫为这两个元素沉淀提供的有利条件。

Mo 的富集跟黄铁矿和富硫的有机质有关^[41]。非静海条件下,Mo 随着浓度势的变化缓慢的向下扩散并被形成于沉积物水界面下的无定形硫化物吸收;而在静海环境中,Mo 更快的被水柱中游离的 H₂S 形成的硫化物吸收^[42,43]。静海相中,Mo 的富集与 Mo(VI) 到 Mo(IV) 的还原没有多大的关系,而与 HS⁻ 活度较大的条件下 Mo 转化为元素态颗粒有关^[44]。在 Mo 形态的转化过程中硫醇和 HS⁻ 是一个地球化学阀,可以把不活泼 MoO₄²⁻ 转化为反应的颗粒元素态。本研究区内,没有进行 Mo 形态分析,推测 Mo 的富集可能主要与 HS⁻ 活度有关,可能以硫化物形式沉淀,因为在静海环境 Mo 的富集程度与 TOC 的关系微弱;而与 TS 的呈现良好的相关关系 (R=0.96 n=5)。另外沉积速率也可能影响该区的 Mo 富集。

3.5 热水沉积证据—微量元素地球化学参数

Fe—S—C、Ni/Co V/Cr V/(V + Ni) 及微量元素 (U、V、Mo、Ni、Cu) 与有机碳的关系研究已经表明该区域页岩和硅质岩的沉积环境属于缺氧、静海的非正常海沉积环境。过量硫的存在、Ni/Co V/Cr V/(V + Ni) 指示的不一致性及某些微量元素 (Mo、Ni) 随有机碳不正常的增加关系都证明当时可能有海底热液活动。Se 的富集本身可以反映了热液来源,但

由于 Se 在热液中的含量变化较大,使得 Se 作为来源的指示有一定的困难。冯彩霞等^[45]、郑翔等^[46] 利用 U/Th Zr—Cr Fe—Mn—(Cu+Co+Ni)、P—Y 微量元素的地球化学参数,指出该区域硅质岩有热水沉积特征。

热水沉积岩中 U/Th > 1, 而水成沉积岩中 U/Th < 1^[10], 该指标主要反映的是强还原的条件,但也有些学者用来指示热水成因^[45,46]。本区硅质岩和页岩的 U/Th > 1, 表现出一定热水沉积岩的地球化学特征。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, 且不随 Cr 的升高而升高。本区硅质岩中的 Zr 平均值为 22.9 × 10⁻⁶, 与热液中含金属沉积物的 Zr 质量分数有所差异;页岩中的 Zr 平均值为 76.7 × 10⁻⁶;但在页岩中 Zr 与 Cr 呈现良好的相关关系 (R=0.8631)。热水溶液中, P 被滤取转移出来而得到富集,但并不和 Y、La、Sc 等元素共同富集,表现为 P 与 Y 无相关性^[11]。本区样品的投影点,均落于热水沉积物趋势线,而远离正常水成沉积物趋势线。但样品中 Y 含量随 P 含量的增高而显著升高 (R=0.8548)。这与热水沉积中 P 与 Y 无相关性矛盾,这可能是由磷钇矿的存在或海洋沉积在微量元素的富集过程中巨大的贡献所致。

Cr 是典型的亲地幔元素,本区硅质岩和页岩中 Cr 元素比较富集,富集系数分别为 5.75、31.36 Cr 的富集说明地幔物质可能参与了硅质岩和页岩的沉积过程。Marchig 等^[11] 指出 As 和 Sb 的富集是热水沉积物区别与正常沉积物的重要标志。从表 1、2 中可以看出本区硅质岩和页岩中 As 的富集系数分别为 4.56、8.10 Sb 的富集系数分别为 23.76、37.51, As 和 Sb 的富集也体现了热水沉积的参与。

3.6 微量元素的可能来源

3.6.1 沉积物附近的成岩过程

本区页岩在缺氧的硫化物条件下(静海)沉积,一些亲硫元素及氧化还原敏感元素在静海环境富集在页岩中,而这些元素在次含氧的沉积物中是比较活跃的。如果成岩是页岩中微量元素富集的唯一原因,我们可以通过总的微量元素的重新分配来计算沉积物中原始的元素含量^[47]。计算结果显示,部分元素的假设含量低于实际含量,因此作者认为沉积物附近的成岩作用不是微量元素富集的唯一原因。

3.6.2 热液的输入

在地质历史时期,有效微量元素的总量会随热液的加入而增加,热液输入可能是该区域硅质岩和页岩

中微量元素的一个来源。Zn 是典型的与热液活动有关的元素^[48], 在该区域的样品中其富集程度较小(富集系数 1.95~3.58)(表 1.2); VonDamm 等^[49]指出热水作用可以提供 25%~50% 的 Cd 进入海洋, 使其在水沉积物界面富集, 本区硅质岩和页岩中 Cd 的富集系数分别为 50.91, 75.63(表 1.2), 这体现了热液对微量元素富集的贡献。与热液活动无关的元素如 Mo, V, 它们的富集程度很高, Mo 的富集系数分别高达 78.52 而 V 的富集系数在硅质岩中仅为 10.76 页岩中的富集系数为 48.06(表 1.2)。热液活动会将 V 从海水中移入沉积物^[50] 这可能是页岩中 V, Cd 比硅质岩富集的原因。本区页岩与硅质岩互层产出, 说明热液输入在该区域的活动可能是间歇型或活动强度有所浮动。

3.6.3 海水

根据平均海水的微量元素含量, 至少需要上百倍的海水的含量来补充岩石中的微量元素。根据现代水的输入量 ($40 \times 10^3 \text{ km}^3 \text{ yr}^{-1}$)^[51], 至少需要 50 000 年的交换才能达到微量元素的富集含量。V 是这个转换过程中一个重要的元素, 因为它的水含量 (1.8×10^{-9}) 和河水含量 ($0.5 \sim 1.0 \times 10^{-9}$) 比较确切。Cr, Cu, Ni 三个元素富集需要的时间比 V, As, Mo, Sb, Zn 更容易计算。在静海环境中, 亲硫元素及氧化还原敏感的元素可能被有机质固定 (Cr, Mo, V, Cu, Zn) 或与硫化物共沉淀 (As, Cd, Ca, Cu, Ni, Zn)。的确, Cd, Cu, Mo, Se, V, Zn 含量在缺氧海水比有氧海水要低, 通过有机质和硫化物的沉淀, 微量元素可能

从海水中迁移到沉积物。这种机制经常被用来解释微量元素在沉积物或腐泥或海相沉积岩中的富集^[47]。

3.6.4 峨眉山玄武岩的输入

冯彩霞等^[46] 研究渔塘坝硅质岩中 Cr 的富集以及 $(\text{Fe} + \text{Mn}) / \text{Ti}$ 和 $\text{Al} / (\text{Al} + \text{Fe} + \text{Mn})$ 比值, 认为硅质岩在成岩过程中与火山作用有一定的联系; 姚林波等^[18] 通过研究渔塘坝区域的页岩和峨眉山玄武岩在地层, 地球化学特征上的相似性, 认为峨眉山玄武岩是该区沉积物质的一个来源。

总之, 早期成岩仅仅可以解释一小部分微量元素的富集; 浅海大陆架和斜坡沉积很难量化, 但对于元素 Ca, Cr, Zn 可能是比较重要的; 热液活动可能为 Cd, As, Sb, Cr, Se 元素富集的原因; 海水沉积可能是 U, Mo, V, Cu, Ni 等元素富集的主要来源; 峨眉山玄武岩可能是该区沉积物质的另一个来源 (图 11)。

4 结论

通过微量元素及其与 TOC 的关系和 C-S-Fe 体系的分析, 对渔塘坝独立砾矿床的多元素富集及沉积环境进行了详细的解释。TS-TFe 的关系表明样品中有过量的硫存在, 可能为有机硫或为其他亲硫元素提供沉淀的条件 (增加游离 H_2S 的浓度)。C-S-Fe 的三角图及微量元素指数 $\text{V} / (\text{V} + \text{Ni})$ 说明本区硅质岩和页岩的沉积环境为缺氧到静海环境, Ni/Ca, V/Cr 几乎不能作为该区缺氧环境的指示参数。

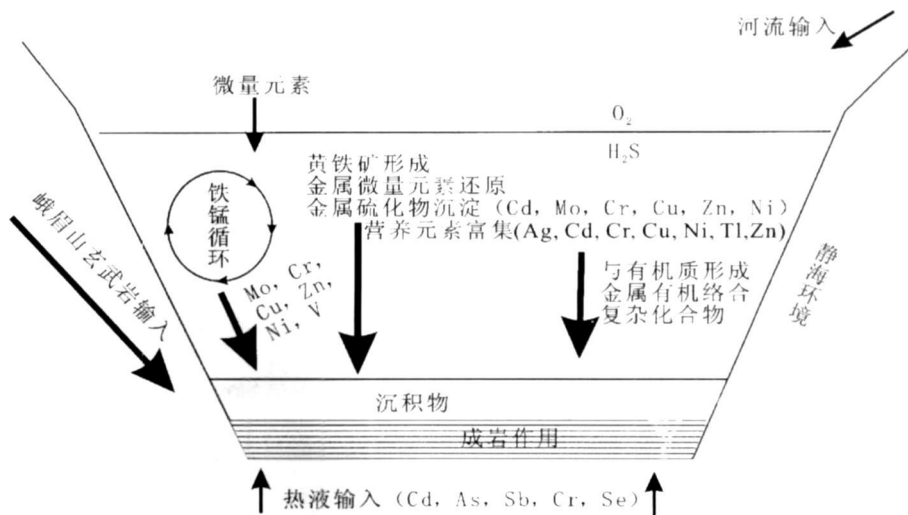


图 11 微量元素可能的来源示意图

Fig 11 The possible source of trace elements

微量元素(U、V、Mo、Ni、Cu)与有机碳的关系及V/(V+Ni)、Ni/Ca、V/Cr指示的不一致性说明该区曾有热水沉积出现。U/Th>1、Zr—Cr关系、P—Y关系等微量元素的地球化学参数也证明了热液提供的物质。所以,本区沉积环境为存在热液活动的缺氧到静海环境。微量元素可能的来源为早期成岩作用、热液输入、海水沉积、峨眉山玄武岩。

参考文献(References)

- 杨兢红, 蒋少涌, 凌洪飞, 等. 黑色页岩与大洋缺氧事件的 ReOs同位素示踪与定年研究[J]. 地学前缘, 2005, 12(2): 143-150 [Yang Jinghong, Jiang Shaoyong, Ling Hongfei, et al. ReOs isotope tracing and dating of black shales and oceanic anoxic events[J]. Earth Science Frontiers, 2005, 12(2): 143-150]
- 毛景文. 与黑色页岩系有关的矿床研究的动向[J]. 矿床地质, 2001, 20(4): 402-403 [Mao Jingwen. The research situation of deposit about black shale[J]. Mineral Deposits, 2001, 20(4), 402-403]
- Leggett J K, Smith T K. Fe-rich deposits associated with Ordovician basalts in the Southern Uplands of Scotland: Possible lower Paleozoic equivalents of modern active ridge sediments[J]. Earth and Planetary Science Letters, 1980, 47(3): 431-440
- Jerkyns H. Diagenesis of deep-sea biogenic sediments (benchmark papers in geology 40). G J van der Linde (editor). Dowden, Hutchinson and Ross, Stroudsburg, Pa., 1977, 385 (distributed by Academic Press, New York, N. Y.) [J. Marine Geology, 1979, 32(1-2): 161-162]
- 范德廉, 叶杰, 杨瑞英, 等. 扬子地台前寒武—寒武纪界限附近的地质事件与成矿作用[J]. 沉积学报, 1987, 5(3): 81-92 [Fan Delian, Ye Jie, Yang Ruiying, et al. The geological events and mineralization relation by the Precambrian-Cambrian boundary in Yangtze platform[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 1987, 5(3): 81-92]
- Ejiluba G, Heubeck G, Hulka C. Facies analysis and basin architecture of the Neogene Subandean synorogenic wedge, southern Bolivia [J. Sedimentary Geology, 2005, 180(3-4): 91-123]
- Wilde R, Quinby-Hunt M S, Erdtman B-D. The whole-rock cerium anomaly: a potential indicator of eustatic sea-level changes in shales of the anoxic facies [J. Sedimentary Geology, 1996, 101(1-2): 43-53]
- Liu T. C-S relationships in shales hosting manganese ores from Mexico, China, and Newfoundland: implications for depositional environment and mineralization [J. Ore Geology Reviews, 1990, 5(4): 325-340]
- Algeo T J, Maynard J B. Trace-element behavior and redox facies in core shales of Upper Pennsylvanian Kansas-type cyclothem [J. Chemical Geology, 2004, 206(3-4): 289-318]
- Rona P A. Criteria for recognition of hydrothermal mineral deposits in oceanic crust [J. Economic Geology, 1978, 73(2): 135-160]
- Mardig V, Gurdach H, Moller P, et al. Some geochemical indicators for discrimination between diagenetic and hydrothermal metalliferous sediments [J. Marine Geology, 1982, 50(3): 241-256]
- Jones B, Manning D A C. Comparison of geochemical indices used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstones [J. Chemical Geology, 1994, 111(1-4): 111-129]
- Hath J R, Leventhal J S. Relationship between inferred redox potential of the depositional environment and geochemistry of the Upper Pennsylvanian (Missourian) Stark Shale Member of the Dennis Limestone, Wabaunsee County, Kansas, U.S.A. [J. Chemical Geology, 1992, 99(1-3): 65-82]
- Liang Q, Jing H, Gregoire D C. Determination of trace elements in granites by inductively coupled plasma mass spectrometry [J. Talanta, 2000, 51(3): 507-513]
- 樊海峰, 温汉捷, 凌宏文, 等. 氢化物—原子荧光光谱法测定地质样品中的痕量硒: 不同溶样方式的比较 [J. 矿物岩石地球化学通报, 2006, 24(3): 200-203 [Fan Haifeng, Wen Hanjie, Ling Hongwen, et al. Determination of trace amount selenium in geological samples by hydride generation atomic fluorescence spectrometry—comparison of different methods of digestion [J. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2006, 24(3), 200-203]
- 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]
- Morford J L, Emerson S. The geochemistry of redox sensitive trace metals in sediments [J. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1999, 63(11-12): 1735-1750]
- 姚林波, 高振敏, 杨竹森, 等. 渔塘坝硒矿床富硒硅质岩的成因 [J. 中国科学(D辑), 2002, 32(1): 54-63 [Yao Linbo, Gao Zhengmin, Yang Zhusen, et al. Origin of seleniferous cherts in Yutangba Se deposit, Southwest Enshi, Hubei province, China [J. Science in China (series D), 2002, 32(1): 54-63]
- Mandernack K W, Krouse H R, Skei J M. A stable sulfur and oxygen isotopic investigation of sulfur cycling in an anoxic marine basin, Franvaren Fjord, Norway [J. Chemical Geology, 2003, 195(1-4): 181-200]
- Morse J W, Bener R A. What determines sedimentary C/S ratios [J. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1995, 59(6): 1073-1077]
- Bener R A, Raiswell R. Burial of organic carbon and pyrite sulfur in sediments over Phanerozoic time: a new theory [J. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1983, 47(5): 855-862]
- 姚林波, 高振敏. 恩施双河渔塘坝硒矿床成因探讨 [J. 矿物岩石地球化学通报, 2000, 19(4): 350-352 [Yao Linbo, Gao Zhemin. The discussion of ore deposit genesis in Enshi, Yutangba, Hubei province [J. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2000, 19(4): 350-352]
- 姚林波. 渔塘坝硒矿床地球化学特征及其成因 [R]. 中国科学院地球化学研究所, 2002 [Yao Linbo. The geochemical character and genesis of selenium ore deposit in Yutangba [R]. Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, 2002]
- 温汉捷, 裴榆卓, 姚林波, 等. 中国若干下寒武统高硒地层的有机地球化学特征及生物标志物研究 [J. 地球化学, 2000, 29(1): 28-35 [Wen Hanjie,裴榆卓,姚林波, et al. Organic geochemistry and biomarkers of lower Cambrian high-selenium formations in China]

- [J.]. *Geochimica* 2000 29(1): 28-34
- 25 Zachos J C Arthur M A Dean W E Geochemical and paleoenvironmental variations across the Cretaceous/Tertiary boundary at Bragg, Alabama[J.]. *Palaogeography Palaoclimatology Palaecology*, 1989 69: 245-266
 - 26 Arthur M A Sageman B B Marine Black Shales: Depositional mechanisms and environments of ancient deposits[J.]. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 1994 22: 499-551
 - 27 Lewan M D Maynard J B Factors controlling enrichment of vanadium and nickel in the bitumen of organic sedimentary rocks[J.]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1982 46(12): 2547-2560
 - 28 Lewan M D Factors controlling the proportionality of vanadium to nickel in crude oils[J.]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1984 48(11): 2231-2238
 - 29 Breit G N Wanty R B Vanadium accumulation in carbonaceous rocks: A review of geochemical controls during deposition and diagenesis[J.]. *Chemical Geology* 1991 91(2): 83-97
 - 30 Dill H. Metallgenesis of early Paleozoic graptolite shales from the Graefenthal Horst (northern Bavaria-Federal Republic of Germany)[J.]. *Economic Geology* 1986 81: 889-903
 - 31 Tribouillard N-P Despraires A Lallier-Verges E et al Geochemical study of organic matter rich cycles from the Kimmeridge Clay Formation of Yorkshire (UK): productivity versus anoxia[J.]. *Palaogeography Palaoclimatology Palaecology* 1994 108(1-2): 165-181
 - 32 吴朝东, 陈其英. 湘西黑色岩系地球化学特征和成因意义[J.]. *岩石矿物学杂志*, 1999 18(1): 26-39 [Wu Chaodong Yang Chengyun The origin and geochemical characteristics of Upper Sinian-Lower Cambrian black shales in Western Halia[J.]. *Acta Petrologica et Mineralogica* 1999 18(1): 26-39]
 - 33 Riboulleau A Baudin F Deconinck J F et al Depositional conditions and organic matter preservation pathways in an epicontinental environment: the Upper Jurassic Kashpir Oil Shales (Volga Basin, Russia)[J.]. *Palaogeography Palaoclimatology Palaecology* 2003 197(3-4): 171-197
 - 34 Cruse A M Lyons T W Trace metal records of regional paleoenvironmental variability in Pennsylvanian (Upper Carboniferous) black shales[J.]. *Chemical Geology* 2004 206(3-4): 319-345
 - 35 Robinson R S Meyers P A Murray R W. Geochemical evidence for variations in delivery and deposition of sediment in Pleistocene light-dark color cycles under the Benguela Current Upwelling System[J.]. *Marine Geology* 2002 180(1-4): 249-270
 - 36 Tribouillard N Algeo T J Lyons T et al Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update[J.]. *Chemical Geology* 2006 232(1-2): 12-32
 - 37 Huerta-Diaz M A Morse J W. Pyritization of trace metals in anoxic marine sediments[J.]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1992 56(7): 2681-2702
 - 38 Daniel Templeton G Demis Chasteen N Evaluation of extraction schemes for organic matter in anoxic estuarine sediments[J.]. *Marine Chemistry* 1980 10(1): 31-46
 - 39 Wanty R B Goldhaber M B Thermodynamics and kinetics of reactions involving vanadium in natural systems: Accumulation of vanadium in sedimentary rocks[J.]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1992 56(4): 1471-1483
 - 40 Barnes C E Cochran J K. Uranium removal in oceanic sediments and the oceanic U balance[J.]. *Earth and Planetary Science Letters* 1990 97(1-2): 94-101
 - 41 Tribouillard N Riboulleau A Lyons T et al Enhanced trapping of molybdenum by sulfurized marine organic matter of marine origin in Mesozoic limestones and shales[J.]. *Chemical Geology* 2004 213(4): 385-401
 - 42 Morse J W Luther G W. Chemical influences on trace metal-sulfide interactions in anoxic sediments[J.]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1999 63(19-20): 3373-3378
 - 43 Adelson J M Helz G R Miller C V. Reconstructing the rise of recent coastal anoxia: molybdenum in Chesapeake Bay sediments[J.]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2001 65(2): 237-252
 - 44 Helz G R Miller C V Chamock J M et al Mechanism of molybdenum removal from the sea and its concentration in black shales: EXAFS evidence[J.]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1996 60(19): 3631-3642
 - 45 冯彩霞, 刘家军. 鄂西南双河渔塘坝砾矿区硅质岩地球化学特征[J.]. *吉林大学学报(地球科学版)*, 2002 32(1): 21-25 [Feng Caixia Liu Jiajun The geochemistry of chert from Yutangba selenium digging in Shuanghe Hubei province[J.]. *Journal of Jilin University (Earth science edition)* 2002 32(1): 21-25]
 - 46 郑翔, 钱汉东, 吴雪枚. 湖北恩施双河砾矿床地球化学特征及成因探讨[J.]. *高校地质学报*, 2006 12(1): 83-92 [Zheng Xiang Qian Handong Wu Xuemei Geochemical and genetic characteristics of selenium ore deposit in Shuanghe Enshi Hubei Province[J.]. *Geological Journal of China Universities* 2006 12(1): 83-92]
 - 47 Nijenhuis I A Bosch H J Sinnighe Damste J S et al Organic matter and trace element rich sapropels and black shales: a geochemical comparison[J.]. *Earth and Planetary Science Letters* 1999 169(3-4): 277-290
 - 48 James R H Elderfield H Palmer M R The chemistry of hydrothermal fluids from the Broken Spur site 29[degree sign] NM mid-Atlantic ridge[J.]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1995 59(4): 651-659
 - 49 Von Danm K L Edmond J M Measures C I et al Chemistry of submarine hydrothermal solutions at Guaymas Basin, Gulf of California[J.]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1985 49(11): 2221-2237
 - 50 Elderfield H Schultz A Mid-ocean ridge hydrothermal fluxes and the chemical composition of the ocean[J.]. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 1996 24: 191-224
 - 51 Stavev E V Beckers J M Mean fluxes across sections in the Mediterranean Sea derived from GCM results[J.]. *Journal of Marine Systems* 1991 1(4): 343-357

Enrichment of Multiple Elements and Depositional Environment of Selenium-rich Deposits in Yutangba, Western Hubei

FAN Hai-feng^{1,2} WEN Han-jie¹ HU Rui-zhong¹

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

2. The Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

Abstract Total organic carbon (TOC), and total sulfur (TS), total iron (TFe) contents were analyzed in the siliceous rocks (bedded chert) and shales sampled from the selenium deposit of Yutangba, western Hubei, based on which the mechanism of enrichment of multiple elements and depositional environments (i.e., redox conditions) are documented. The enrichment factors of V, Se, Cd, Sb are larger than 10; those of Co, Ni, Cu, Zn, Ge, As, Tl, U are in the range between 1 and 10. The S/Fe ratios are generally greater than 1.15, suggesting that surplus sulfur may have occurred, which may have accelerated the precipitation of organic-bound sulfur and some chalcophile elements. The triangular diagram of TOC-TS-TFe, the ratios of V/(V+Ni), and the relationship between some elements and TOC suggest that the selenium-rich black rocks (black shales and bedded chert) were deposited in anoxic and euxinic environments. In addition, some geochemical parameters, such as U/Th ratios, Zr/Cr, P/Y abundances in the sediments, suggest that hydrothermal processes might have occurred during the deposition. Multiple sources of trace elements, i.e., marine, hydrothermal inputs and Emeishan basalts, were likely responsible for deposition of the selenium-rich deposits at Yutangba, western Hubei.

Key words Yutangba, western Hubei, selenium deposits, black shale and bedded chert, enrichment multiple elements, anoxic or euxinic, hydrothermal activity

(Continued from page 264)

Through the analysis on the burial history, geothermal history, and diagenetic process, the porosity evolutionary model of Enping Formation could be built. At the crucial moment, the lower part of the Enping Formation was at the late A period of the middle diagenetic stage, its mean porosity was 10% or so. At the moment, the pore throats were so narrow that the acid fluid and the oil were hard to be injected in. On the basis of all data above mentioned, we dynamically assessed the reservoir of Enping Sag using diagenetic facies in combination with sedimentary facies. The area in the vicinity of the Well PY14-5-1, located in the south slope of the sag, is less compacted, so the physical property is better than anywhere else. The area nearby the Well PY14-5-1 is the important destination of oil and gas, but the diagenetic intensity of the other areas is very high, so there is only fit for gas prospecting.

Key words paleo-porosity, paleo-intensity of diagenesis, diagenetic sequences, diagenetic process, crucial moment