

文章编号: 1000-4734(2005)03-0275-08

贵州遵义早寒武黑色岩系底部 Se 的超常富集

罗泰义¹, 宁兴贤², 罗远良², 李晓彪^{1,3}, 凌荣祥^{1,3}, 姚林波¹

(1. 中国科学院 地球化学研究所, 贵州 贵阳 550002; 2. 重庆地勘局 205 地质队, 重庆 永川 402360;

3. 中国科学院 研究生院, 北京 100083)

摘要:对遵义松林下寒武统牛蹄塘组黑色岩系部分样品的对比分析表明,应用不同光度法测定的硒和应用 ICP-MS 分析的硒之间存在着良好的相关性,表明应用 ICP-MS 可以快速批量分析黑色岩系样品中的硒,提出用于推导硒含量的经验公式。利用该经验公式对遵义松林牛蹄塘组黑色岩系底部钾质斑脱岩段和中部镍钼金属层段的硒进行了计算,表明在这两个岩性段存在硒的超常富集,局部都达到了工业品位。钾质斑脱岩中硒与铜具有良好的相关性,表明硒可能存在于含铜硫化物中;在镍钼层中硒与镍、铜具有较好的相关性,表明硒主要存在于镍和铜的硫化物中。根据硒的亲硫性,进一步揭示了遵义钾质斑脱岩的原始岩浆可能为含黝方石和(或)钙霞石的粗安岩、粗面岩、响岩;在镍钼富集层中铜镍、铜硒及镍硒之间都具有良好的相关性,表明镍、铜、硒富集的原始物源与超基性岩浆铜镍硫化物的分离富集有关;根据钾质斑脱岩层与多金属富集层的空间相关性及其微量元素组合特征,认为在遵义松林地区早寒武世时期深部存在碱性-超基性岩浆活动。

关键词: Se 的超常富集;碱性-超基性岩浆活动;早寒武世;遵义**中图分类号:** P534.41; P536 **文献标识码:** A**作者简介:** 罗泰义,男,1968年生,博士,副研究员,主要从事矿床地球化学、氮同位素和矿物学研究。

硒是植物、动物和人类必需的微量元素,被联合国卫生组织确定为人体必需的营养元素之一,缺硒或贫硒可引起克山病及大骨节病等多种疾病^[1-4]。在华南,从晚震旦世到新生代发育的大量黑色岩系地层中都存在不同程度的硒的富集,其中晚震旦世的陡山沱组、早寒武世的牛蹄塘组(荷塘组、巴山组、鲁家坪组等)及二叠系茅口组等黑色岩系是最重要的富硒地层^[5],在对这些黑色岩系中的石煤的开发利用中引起的硒中毒比较突出,如陕西安康、湖北恩施等地富硒石煤的利用,都曾发生过人、畜硒中毒事件^[6]。

对这些富硒黑色岩系地层的环境地球化学已经开展了大量的研究,特别是鱼塘坝小型独立硒矿床是目前在黑色岩系中唯一的独立硒矿床,不同研究者从不同角度对该矿床的矿物学、矿床成因及环境意义开展了深入的研究^[7-12]。而对于早寒武世的黑色岩系,除了在镍钼金属层中发现了硒的超常富集外^[13],系统的硒的地球化学研

究还有待深入。

作者最近对在遵义牛蹄塘组镍钼金属层之下发现了一套钾质斑脱岩层位^[14],通过系统的分析发现该层位是镍钼金属层之外的又一套硒的超常富集层位。

1 分析方法讨论

硒及部分硒化物在高温条件下的挥发性是硒精确测定中的一个难题,目前对硒的测试主要采用不同的光度法、ICP-AES 等方法进行分析^[15]。ICP-MS 是目前岩矿样品微量元素快速精确分析的主要手段,但是在普通的 HF-HNO₃ 溶样过程中,在对样品进行蒸干驱赶 F 时,As、Se、Hg 等因具有强烈的挥发性而部分损失,所以 ICP-MS 不能精确测定上述元素。

我们对相同黑色岩系样品采用光度分析及 ICP-MS 分析的硒的数据进行了对比,发现二者之间存在着良好的相关性,这一结果表明在黑色岩系的样品分析中,可以利用 ICP-MS 的分析数据推导样品中真实的硒的含量。

表 1 中列出了平行分析的样品的地质情况

收稿日期: 2004-09-03**基金项目:** 国家 973 项目下属专题(G19990432010);中国科学院创新项目(KZCX3-SW-125)

和两种方法的不同分析结果,由于黑色岩系中存在高硒含量和低硒含量的样品,虽然整体上两种方法的结果也具有良好的相关性,但是应用该相关性对低硒样品的推导存在较大的差异。因此我们将表1中的样品分成两组,高硒样品和低硒样品都具有不同的良好的相关性(图1),而且应用这两个不同的经验关系对已知样

品的推导误差较小。

这两个经验公式分别为:

高硒样品(ICP-MS测试数据大于 50×10^{-6}):

$$Se_{\text{真实}} = Se_{\text{光度法}} = 2.3492 \times Se_{\text{ICP-MS}} + 134.06$$

低硒样品(ICP-MS测试数据小于 50×10^{-6})

$$Se_{\text{真实}} = Se_{\text{光度法}} = 5.592 \times Se_{\text{ICP-MS}} + 0.0554$$

表1 遵义黑色岩系中相同样品不同分析方法测定的硒含量数据 ($w_B/10^{-6}$)

Table 1 Se content comparison between the two analyse methods for same samples from Zunyi lower-cambrian black rocks

分析方法	低硒样品								
	ZY-1	ZY-2	ZT-P	ZZN-PZ	XZ-P	XZC-2	XZ3-1	SG-1	SG-2
	黑色页岩	黑色页岩	磷块岩	磷块岩	磷块岩	黑色页岩	炭质球体	炭质灰岩	炭质灰岩
$Se_{\text{光度法}}$	143.00	68.20	46.50	60.60	216.00	44.00	22.50	10.70	8.20
$Se_{\text{ICP-MS}}$	26.85	12.17	8.30	10.80	37.83	6.95	4.47	1.90	1.46
分析方法	高硒样品								
	ZXZ-C	ZXZ-Ni	XZ3-3	ZN-10	ZNRP3-4	ZNRP3-5	ZNRP3-9	ZNRP3-10	
	镍铝矿	镍铝矿	镍铝矿	镍铝矿	钾质斑脱岩	钾质斑脱岩	黄钾铁矾斑岩	黄钾铁矾斑岩	
$Se_{\text{光度法}}$	1544.00	1517.00	1685.00	2860.00	305.70	402.00	395.00	875.00	
$Se_{\text{ICP-MS}}$	601.12	559.72	660.71	1171.45	77.61	118.38	115.70	318.36	

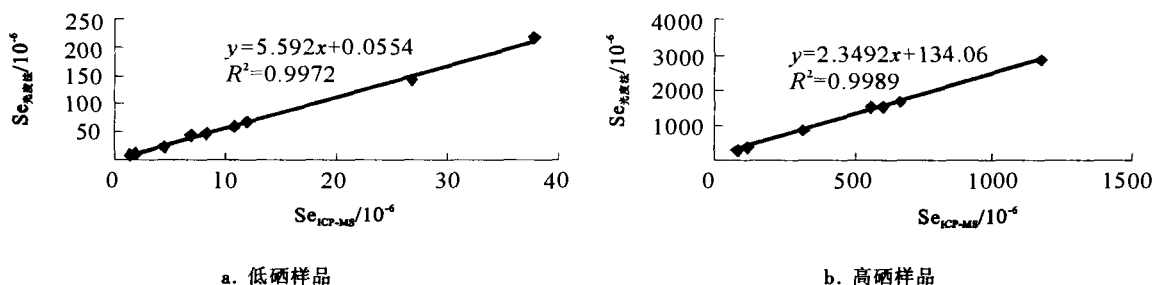


图1 两种分析方法之间的相关性

Fig. 1. The relative between the two analyse methods for lower Se content samples (a) and higher Se content samples (b).

2 遵义早寒武黑色岩系剖面中硒的超常富集分析方法讨论

华南早寒武黑色岩系的岩性变化较大,罗泰义等^[14,16]对遵义松林地区的黑色岩系剖面进行了较详细的描述,遵义松林地区的牛蹄塘组大致可以划分为三套岩性组合,底部和碱性火山岩浆活动有关的磷块岩-火山熔岩-钾质斑脱岩-含磷结核硅质岩组合,中部为炭质碳酸盐岩-特

征的碳酸盐(磷酸盐)球体-镍钼金属层-石煤组合,顶部为产出遵义生物群的黑色页岩、炭质粉砂岩组合。其中与硒的超常富集有关的主要包括了底部和中部的两套岩性,底部的岩性组合及采样情况请参考罗泰义等^[14]的描述,中部的岩性组合及采样情况示于表2中,由于尖峰顶及黑砂坡剖面该段岩性的露头不好,小型的坑道大多已经废弃,而小竹流水则有保存良好的大型坑道,我们在小竹流水1号坑道内采集了两个小剖面的样品。

表 2 遵义松林地区牛蹄塘组中部镍钼金属层岩性组合及采样情况

Table 2. Samples collection and rock strata series of the medium Niutitang group in Songlin district, Zunyi, Guizhou.

小竹流水 1 号坑道剖面			尖峰顶及黑砂坡剖面	
顶部	炭质页岩、炭质粉砂岩		炭质页岩、炭质粉砂岩(遵义生物群化石点)	
	石煤层, 20~30 cm	XZRP3-1	XZRP4-1	不明显
	镍钼金属层, 0~200 cm	XZRP3-2	XZRP4-2	发育
	球体层, 30~50 cm	XZRN-1	XZRN-2	发育
中部	炭质页岩, 10~20 cm	XZRP3-3	XZRP4-3	发育
		XZRP3-4	XZRP4-4	发育
	炭质碳酸盐层, 30~50 cm	XZRP3-5	XZRP4-5	厚度减薄, 大部分尖灭
	炭质页岩, 大于 40 cm	XZRP3-6	XZRP4-6	发育
底部	磷块岩-火山熔岩-钾质斑脱岩-含磷结核硅质岩组合, 参考文献[14].			
灯影组	白云岩, 发育古喀斯特风化面, 局部含界线粘土层			

需要说明的是, 在小竹流水的坑道内普遍发育一层厚度 30~50 cm 的炭质碳酸盐岩, 而在露头中由于风化, 该层碳酸盐岩与炭质页岩、粉砂岩很难区分, 在尖峰顶剖面的一些风化坑道中也能识别出这一层碳酸盐岩, 但厚度明显减薄。

用中国科学院地球化学研究所的 ICP-MS 对这些样品进行了微量元素分析, 并利用我们前面的经验公式进行了硒含量计算, 表 3 和表 4 中详细列出了硒和一些相关微量元素的分析结果。

2.1 底部钾质斑脱岩段

从表 3 中的结果看, 底部钾质斑脱岩段的微量元素特征主要受当时的碱性火山活动所控制, 包括与当时火山活动关系比较密切的磷块岩和硅质岩^[14], 主要规律可以概括如下:

(1) 硒的超常富集和成矿: 在黄钾铁矾斑岩和钾质斑脱岩中硒平均含量分别为 473.93×10^{-6} 和 383.30×10^{-6} , 与地壳丰度 (0.05×10^{-6}) 相比较, 富集系数都大于 7000。硒在斑脱岩中的边界工业品位为 $30 \times 10^{-6} \sim 50 \times 10^{-6}$, 已知的矿床类型仅有美国怀俄明州的一系列小型硒矿床^[1], 产于渐新统的两层含中性长石的斑脱岩中, 矿床平均硒含量为 $300 \times 10^{-6} \sim 500 \times 10^{-6}$ 。上述对比表明, 我国华南早寒武纪的钾质斑脱岩层位和美国的斑脱岩型硒矿床相似。该层位在大面积范围内都有分布^[17], 唯一的不利因素是该层位厚度较薄, 但结合上下层位存在多种元素的富集, 该类型硒矿床的综合利用具有一定的前景。

(2) Li、Zr、Nb 的特征: 遵义早寒武纪的碱性火山活动以富 Li 为重要的特征, 特别是黄钾铁矾斑岩中存在极高的 Li 含量, 主要受其中存在大量的

云母类矿物斑晶所控制^[14], 磷块岩中由于存在大量的火山浆屑, 也有较高的 Li 含量, 而经历一定演化(云母类矿物的结晶分异)的钾质斑脱岩的 Li 含量则大幅度下降。钾质斑脱岩以高含量的 Zr 和 Nb 为特征, 平均值分别为 305.53×10^{-6} 和 80.35×10^{-6} , 黄钾铁矾斑岩中这两个元素的含量降低, 平均值分别为 140.32×10^{-6} 和 28.63×10^{-6} , 但是值得注意的是这两种岩性的 Zr/Nb 比值都很低, 平均值分别为 3.8 和 4.9, 和中部镍钼金属层段普遍较高的 Zr/Nb 比值(11.7~16.4)形成明显的差异。

(3) Ni、Cu、Mo 的特征: 这三个元素在底部的钾质斑脱岩段各岩性中普遍具有较低的含量, 唯一具有较高含量的样品是含小磷结核的硅质岩(ZNRP3-1)。但是除了少数样品外, 底部岩性段普遍具有 Ni < Cu 的特征, 而中部镍钼金属层段则除了特殊的碳酸盐、磷酸盐球体外, 普遍表现出 Ni > Cu 的特征。

2.2 中部镍钼金属层段

遵义松林牛蹄塘组中部镍钼金属层段以其中含有厚度 0~200 cm 的镍钼金属层为特征(表 4)。硒及其他特征元素的富集特征概括如下:

(1) Ni、Mo、Se 的超常富集及成矿: 该岩性段在镍钼金属层中镍的平均含量达到 3.48% (1.89%~4.97%), 钼的平均含量达到 4.32% (3.52%~5.59%), 硒的平均含量达到 2080.68×10^{-6} ($1517.0 \times 10^{-6} \sim 2860.0 \times 10^{-6}$), 硒的富集系数平均大于 40000。

(2) Li、Zr、Nb 的特征: Li 不是该岩性段的特征元素, 但是在两个样品(ZN-10, XZRP4-1)中较高的 Li 含量可能暗示了样品中存在较多的火山物质。

表3 遵义松林牛蹄塘组底部钾质斑脱岩各岩性段硒和其他特征元素的含量($w_B/10^{-6}$)Table 3. Content of the selected elements and Se of K-bentonite strata series in lower Niutitang group in Songlin, Zunyi. ($w_B/10^{-6}$)

样品	Li	Ni	Cu	Se	Rb	Zr	Nb	Mo
ZNRP1-1	7.95	45.11	225.23	33.57	12.49	22.40	7.36	35.61
ZNRP2-1	10.69	81.05	118.02	44.60	37.90	68.59	19.92	61.05
ZNRP3-1	29.08	2483.46	264.54	337.32	99.77	128.56	11.29	2643.12
ZNRP3-7	27.07	33.87	118.95	40.38	20.75	46.78	18.32	45.54
ZNRP6-1	7.31	51.59	59.44	107.01	9.29	18.41	4.54	84.25
硅质岩平均	16.42	539.02	157.24	112.57	36.04	56.95	12.28	573.91
ZNRP1-3	36.31	251.50	156.52	158.30	114.46	187.09	49.69	338.64
ZNRP2-2	87.07	66.35	91.76	186.20	136.20	254.68	66.26	138.45
ZNRP3-2	51.97	53.35	71.61	102.48	176.46	369.56	109.51	70.83
ZNRP3-3	51.29	18.29	131.96	226.05	208.19	365.63	104.76	58.56
ZNRP3-8	172.58	57.05	161.89	106.95	171.49	264.09	68.47	55.06
ZNRP1-2	78.28	141.06	153.18	319.90	112.51	209.39	54.85	114.55
ZNRP2-4	58.40	41.72	74.75	264.96	164.87	343.73	89.57	97.39
ZNRP3-4	54.33	21.91	198.02	316.39	175.42	332.74	95.29	64.39
ZNRP3-5	83.84	65.35	137.80	412.17	119.73	246.99	65.96	90.28
ZNRP3-6	81.31	13.79	216.49	590.82	178.86	369.23	95.00	30.46
ZNRP4-1	51.09	17.24	119.79	291.45	207.27	391.57	95.03	106.23
ZNRP6-2	59.46	76.03	365.09	846.91	138.32	332.89	79.78	64.26
ZNRP6-3	64.31	99.25	623.66	1160.29	134.42	304.34	70.39	117.91
斑脱岩平均	71.56	70.99	192.50	383.30	156.78	305.53	80.35	103.62
ZNRP1-4	464.94	51.76	248.36	524.26	159.31	142.02	33.51	33.83
ZNRP2-5	687.09	21.02	75.65	327.90	172.95	144.58	28.84	73.90
ZNRP3-9	506.95	10.15	28.98	405.86	155.48	149.80	45.05	42.04
ZNRP3-10	517.89	31.00	69.84	881.95	145.40	147.56	25.73	30.70
ZNRP3-11	684.96	16.28	120.77	229.69	157.62	117.64	10.03	25.34
斑岩平均	572.36	26.04	108.72	473.93	158.15	140.32	28.63	41.16
ZNRP1-5	34.72	24.59	139.06	89.69	25.64	53.43	6.77	39.34
ZNRP1-7	31.78	43.57	146.42	53.40	17.63	29.32	2.14	24.86
ZNRP2-6	20.35	69.58	153.90	80.58	11.74	24.52	1.12	34.86
ZNRP2-7	174.16	60.02	143.03	198.90	34.18	36.67	3.13	150.69
ZNRP3-13	278.35	10.84	133.03	265.31	62.15	59.89	6.70	49.67
ZNRP3-14	102.88	43.28	117.70	114.35	21.64	38.39	2.45	18.15
ZNRP3-12	214.00	55.69	250.78	373.58	52.44	66.22	5.59	33.15
ZNRP4-2	226.14	14.66	102.97	313.97	82.99	121.06	28.34	84.34
ZNRP6-5	345.14	74.90	219.47	1124.57	70.98	50.97	8.76	52.84
磷块岩平均	168.68	46.23	173.45	290.48	44.02	55.72	6.93	50.38

该岩性段中存在明显的 Zr、Nb 的低异常,特别是球体和镍钼金属层中 Zr 的低异常非常显著,和周围黑色页岩形成强烈的对比,Steiner 等^[18]正是根据镍钼层中存在的 Zr 的低异常推断其原始的物源与深部的偏碱性超基性岩浆活动关系密切。

(3) Ni、Cu、Mo 的特征:在整个镍钼层岩性段,除了特殊球体及碳酸盐岩中的镍钼含量较低外,石煤层及黑色页岩中都普遍具有较高的镍钼含量,而且除了球体样品外,整个岩性段的其他岩性中都具有 Ni > Cu 的规律,和底部岩性段明显不同。

此外需要说明的是,与金属层紧密共生的特殊球体层的成分是非常复杂的,可能具有特殊的

成因,表 4 中列出的球体数据是两个碳酸盐型球体的数据(分析样品是将球体分成外部、中部和内部分别取样,表 4 中球体的数据是三部分样品的平均值),实际上磷酸盐型球体中各微量元素的含量都比较高,我们将在另外的文章中详细探讨这些特殊球体的微量元素差异及成因。

遵义松林牛蹄塘组底部和中部富硒地层中几个特征元素在剖面上的变化表示于图 2 和图 3 中,图 2 展示了硒和铜在剖面上的不同步变化,底部岩性段明显具有 Se > Cu 的特征,而在中部岩性段则以镍钼层中硒的超常富集和 Cu > Se 为特征。图 3 中 Li 在黄钾铁矾斑岩中形成明显的峰值,Rb 在黄钾铁矾斑岩和钾质斑脱岩中都具有较高的含

表 4 遵义松林牛蹄塘组中部镍钼金属层各岩性段硒和其他特征元素的含量 ($w_B/10^{-6}$)

Table 4. Content of the selected elements and Se of Ni-Mo-rich strata series in medium Niutitang group in Songlin, Zunyi. ($w_B \times 10^{-6}$)

样品	Li	Ni	Cu	Se	Rb	Zr	Nb	Mo
XZRP1-1	27.83	175.26	56.25	34.47	120.77	172.12	14.31	143.92
XZRP3-1	22.02	267.85	68.98	57.22	109.77	156.51	12.95	257.71
XZRP4-1	77.32	1847.21	265.45	269.63	94.70	155.64	10.47	1966.23
石煤层平均	42.39	763.44	130.23	120.44	108.41	161.42	12.58	789.29
XZ3-3	16.61	30471.43	2362.00	1685.0	36.63	44.75	4.79	55934.56
ZN-10	155.79	49717.67	3075.32	2860.0	10.65	22.43	2.59	39416.84
ZXZ-Ni	10.21	27149.67	1698.70	1517.0	36.21	48.32	4.23	50399.56
ZXZ-C		18902.05	1094.36	1544.0	14.06	44.01	3.81	42883.40
XZRP3-2	9.17	41258.12	3381.58	2657.54	40.49	73.21	4.86	35188.14
XZRP4-2	18.23	41355.92	3212.17	2220.52	26.58	45.06	3.43	35897.57
镍钼层平均	42.00	34809.14	2470.69	2080.68	27.44	46.30	3.95	43286.68
XZRN-1	3.61	63.12	176.19	20.64	11.59	31.81	1.95	23.57
XZRN-2	3.07	40.25	86.44	20.63	9.37	27.00	1.63	19.86
球体平均	3.34	51.68	131.32	20.63	10.48	29.40	1.79	21.72
XZRP3-3	6.37	1488.19	93.52	284.30	8.20	19.24	1.15	2859.38
XZRP3-4	17.60	597.59	142.87	173.00	115.96	200.40	13.15	147.86
XZRP4-3	17.65	501.58	122.80	181.73	99.55	177.27	11.44	212.89
XZRP4-31	17.59	509.73	157.11	180.70	101.55	192.30	11.61	231.33
XZRP4-4	15.40	226.44	200.98	185.31	106.61	175.03	11.69	171.13
第二页岩层平均	14.92	664.71	143.46	201.01	86.37	152.85	9.81	724.52
XZRP3-5	7.67	124.02	45.64	38.48	33.60	59.70	4.10	51.62
XZRP4-5	19.67	92.50	74.29	34.61	43.71	81.52	5.41	41.76
碳酸盐岩平均	13.67	108.26	59.96	36.54	38.65	70.61	4.76	46.69
XZRP3-6	18.87	301.63	87.01	40.25	119.99	210.92	12.51	103.87
XZRP4-6	16.36	211.64	100.88	59.00	108.28	182.92	12.85	101.32
第一页岩层平均	17.62	256.63	93.95	49.62	114.13	196.92	12.68	102.59

量,代表了火山物质层中硅酸盐矿物含量较高的特征(云母类矿物斑晶、伊利石等)。Zr 在钾质斑脱岩中形成明显的峰值,在黑色页岩和石煤层中具有中等含量,在镍钼层、特殊球体、碳酸盐层、硅

质岩及磷块岩中亏损。Li 和 Zr 在黄钾铁矾斑岩和钾质斑脱岩中的强烈差异分布,揭示了早寒武纪碱性火山活动的原始岩浆物质曾经发生了强烈的分异作用。

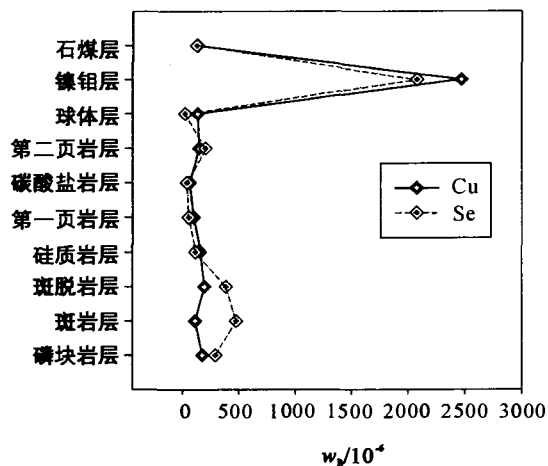


图 2 遵义松林牛蹄塘组富硒地层各岩性段中 Cu、Se 含量的剖面分布图

Fig.2. Profile distribution figure of Cu and Se content $w_B/10^{-6}$ in lower-medium Niutitang group in Songlin, Zunyi.

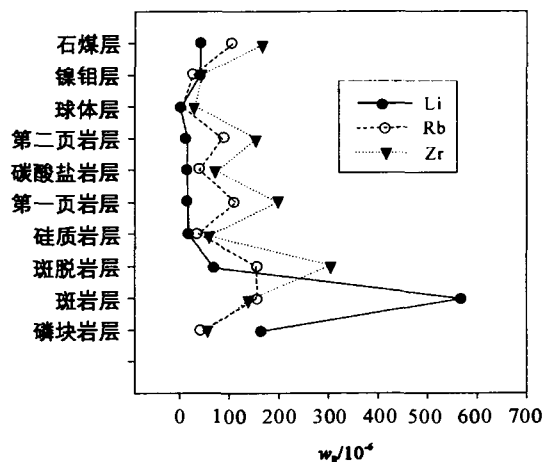


图 3 遵义松林牛蹄塘组富硒地层各岩性段中 Li、Rb、Zr 含量的剖面分布图

Fig.3 Profile distribution figure of Li、Rb、Zr content $w_B/10^{-6}$ in lower-medium Niutitang group in Songlin, Zunyi.

3 成因探讨

硒在大部分岩浆岩中的含量都很低(在酸性岩中平均含量为 0.14×10^{-6} , 在基性和超基性岩石中平均为 0.13×10^{-6} , 碱性岩中平均为 0.10×10^{-6})。在岩浆的结晶分异过程中, 硒一般不发生富集, 岩浆作用中硒的富集仅仅和基性超基性岩石中硫化物熔体的分离作用有关, 可以在岩浆铜镍硫化物矿床中得到富集。实际上肖德伯里这样的铜镍硫化物矿床中就含有几千吨的硒储量, 形成大型的硒矿床, 而且目前该类型矿床也是硒的主要工业来源^[1]。

遵义牛蹄塘组底部的钾质斑脱岩组合代表了一种特殊的碱性火山作用, 研究表明, 该组合代表了一套碱性的粗安岩、粗面岩、响岩组合^[14]。碱性岩存在非常复杂的岩石分类, 虽然已有的数据表明大部分碱性岩中硒的含量不高, 但如果存在含硫的造岩矿物组合, 如黝方石、钙霞石等特殊矿物, 这些矿物中存在大量的气体组分, 由于硒可以对硫进行置换, 而且硒本身具有高温射气性质, 可能这样的岩石(黝方石响岩、钙霞石响岩等)中会有较高的硒含量。因此, 根据遵义钾质斑脱岩系列中异常的硒含量, 可以认为其原始岩浆性质与含有黝方石、钙霞石的粗面岩、响岩类岩浆相似。

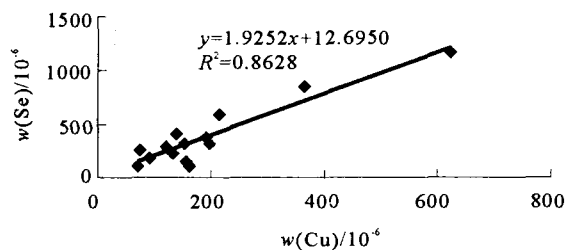


图4 钾质斑脱岩中铜和硒之间的相关性

Fig.4. The relativity between Cu and Se in K-bentonite.

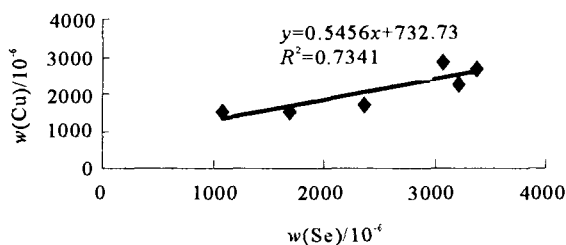


图6 镍钼金属层中铜和硒之间的相关性

Fig.6. The relativity between Cu and Se in Ni-Mo-rich strata.

黄钾铁矾斑岩经历了强酸性氧化环境的风化作用, 其较高含量硒可能应归因于大量黄钾铁矾对硒的吸附和硒对其中硫的置换; 钾质斑脱岩还保存了较多的原始的岩浆信息, 其中的硒和铜之间具有良好的相关性(图4), 但是镍-铜、镍-硒之间相关性都很差, 表明钾质斑脱岩中现在保存的硒可能主要与含铜的硫化物有关。

在镍钼金属层中铜镍、铜硒及镍硒之间都具有良好的相关性(图5, 6, 7), 表明硒与镍、铜的原始成因具有紧密的关系, 暗示了在镍钼金属层中这三个元素具有相同的原始来源。已知的铜镍硫化物型矿床中如肖德伯里和金川等矿床中都富集了一定的硒, 这些相关性表明镍钼金属层中的镍、铜的富集和超基性岩浆中镍铜硫化物的分离富集关系密切。可以佐证的是, Pasava等^[19]通过对遵义等地镍钼金属层中的铂族元素的研究也认为其中的镍、铜、铂族元素等来源于层状超基性岩体的演化, 而 Steiner等^[18]通过对Zr等微量元素的研究则认为镍钼金属层的原始物源与偏碱性的超基性岩浆有关系。虽然镍钼金属层中镍铜之间具有良好的相关性, 但是镍铜的含量还是存在巨大的差异, 这种镍铜分异在超基性岩浆铜镍硫化物型矿床中比较普遍, 如力马河、白马寨镍矿就以强烈富集镍为特征, 金川等则以铜镍共同富集为特征, 金宝山以富集PGE贫铜镍为特征。

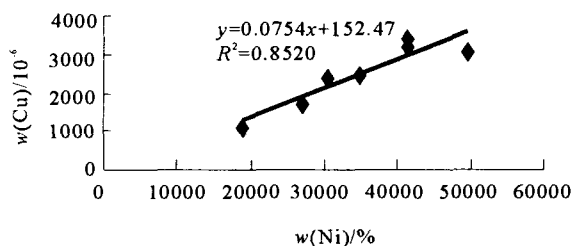


图5 镍钼金属层中铜和镍之间的相关性

Fig.5. The relativity between Cu and Ni in Ni-Mo-rich strata.

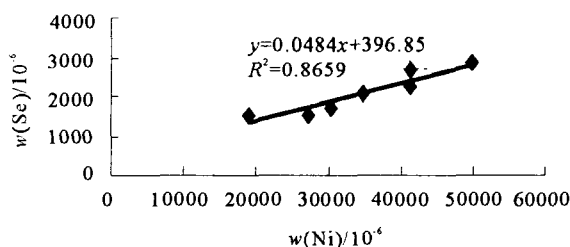


图7 镍钼金属层中镍和硒之间的相关性

Fig.7. The relativity between Ni and Se in Ni-Mo-rich atrata.

遵义牛蹄塘组底部和中部的两套富硒地层在空间上紧密共生,但是存在较大的微量元素差异,底部的硒富集与碱性火山岩的喷发有关,中部的镍钼硒富集的原始物源则与超基性岩浆铜镍硫化物的分离富集有关,将这两种差异结合起来,暗示了在早寒武纪遵义松林地区深部存在一套复杂的碱性-超基性岩浆演化体系。

4 主要结论

(1)根据 ICP-MS 测定的硒的结果,可以分别用如下经验公式推导样品中的真实硒含量:

高硒样品(ICP-MS 测试数据大于 50×10^{-6}):

$$Se_{\text{真实}} = Se_{\text{光度法}} = 2.3492Se_{\text{ICP-MS}} + 134.06$$

低硒样品(ICP-MS 测试数据小于 50×10^{-6})

$$Se_{\text{真实}} = Se_{\text{光度法}} = 5.592Se_{\text{ICP-MS}} + 0.0554$$

(2)在遵义牛蹄塘组底部和中部岩性段都存在硒的超常富集层位,在黄钾铁矾斑岩和钾质斑脱岩中硒平均含量分别为 473.93×10^{-6} 和 383.30

$\times 10^{-6}$,富集系数都大于 7000;在镍钼金属层中硒的平均含量达到 2080.68×10^{-6} ($1517.0 \times 10^{-6} \sim 2860.0 \times 10^{-6}$),硒的富集系数平均大于 40000。

(3)根据遵义钾质斑脱岩系列中异常的硒含量,可以认为其原始岩浆性质与含有黝方石和(或)钙霞石的粗面岩、响岩类岩浆相似。

(4)在底部岩性段明显的具有 $Se > Cu$ 的特征,在钾质斑脱岩中硒和铜之间具有良好的相关性,表明钾质斑脱岩中现在保存的硒可能主要与含铜的硫化物有关;而在中部岩性段则主要以 $Cu > Se$ 为特征,在镍钼富集层中铜镍、铜硒及镍硒之间都具有良好的相关性,表明镍、铜、硒富集的原始物源与超基性岩浆铜镍硫化物的分离富集有关。这两种差异结合起来,暗示了在早寒武纪遵义松林地区深部存在一套复杂的碱性-超基性岩浆演化体系。

致谢:曾明果、饶文波等同志参加了野外工作,感谢凌宏文、冯家毅、王亚萍、胡静等同志在样品分析上的大力支持。

参 考 文 献:

- [1] 涂光炽,等.分散元素地球化学及成矿机制[M].北京:地质出版社,2003:176-194.
- [2] 吴永尧,彭振坤,罗泽民. Se 的多种生物学功能与人和动物的健康[J]. 湖南农业大学学报,1997,23(3):294.
- [3] 李日邦,谭见安,王五一,等. 提高食物链硒通量防治大骨节病和克山病示范研究[J]. 地理学报,1999,54(2):158-164.
- [4] Thangavel P, et al. Interactive effects of selenium and mercury on the restoration potential of leaves of the medicinal plant, *Portulaca oleracea* Linn [J]. *The Sci Total Environ*, 1999,243/244:1-8.
- [5] 梁有彬,朱文凤,王宗学. 我国黑色岩系中硒矿产资源及其前景分析[J]. 矿产与资源,1994,8(4):266-272.
- [6] 杨光圻,王淑真,周瑞华,孙淑庄. 湖北恩施地区原因不明脱发脱甲症病因的研究[J]. 中国医学科学院学报,1981,3(增刊2):1-61.
- [7] 朱建明,郑宝山,苏宏灿,李社红,毛大均,雷平, Finkelman R B. 自然硒的发现及其初步研究[J]. 地球化学,2001,30(3):236-241.
- [8] 冯彩霞,刘家军,刘荣. 渔塘坝硒矿硅质岩的地球化学特征及成因[J]. 沉积学报,2002,20(4):727-732.
- [9] 姚林波,高振敏. 恩施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.
- [10] 姚林波,高振敏,杨竹森,等. 渔塘坝独立硒矿床中硒赋存形式的电子探针分析研究[J]. 矿物学报,2001,21(1):49-51.
- [11] 姚林波,等. 渔塘坝富硒硅质岩的成因[J]. 中国科学(D),2002,32(1):54-63.
- [12] 郑宝山. 鄂西富硒岩层中硒富集规律及成因研究[J]. 矿物岩石地球化学通报,1991,(3):129-131.
- [13] 李有禹. 湘西北镍钼多金属喷气沉积矿床的地球化学特征[J]. 地球化学,1997,26(3):89-95.
- [14] 罗泰义,等. 贵州遵义下寒武钾质斑脱岩的发现和初步研究[J]. 岩石学报,2005,(Accepted).
- [15] 冯彩霞. 扬子地块周边、P 硅岩建造中硒的富集机理对比研究—以渔塘坝、紫阳富硒区为例[D]. 贵阳:中国科学院地球化学研究所,2004.
- [16] 罗泰义,等. 遵义牛蹄塘组黑色岩系中多元素富集层的主要矿化特征[J]. 矿物学报,2003,23(4):296-302.
- [17] 张俊明,等. 滇东早寒武世梅树村期浅色粘土岩层的地球化学特征和地质意义[J]. 岩石学报,1997,13(1):100-110.
- [18] Steiner M, et al. Submarine-hydrothermal exhalative ore layers in black shales from south China and associated fossils—insights into a lower Cambrian facies and bio-evolution[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2001,169:165-191.
- [19] Pasava J, et al. The use of the mantle normalization and metal ratios in the identification of the sources of platinum-group elements in various metal-rich black shales[J]. *Mineralium Deposita*, 2003,38(6):775-783.

SUPER-ENRICHMENT OF Se IN THE BOTTOM BLACK SHALES LOWER CAMBRIAN AT ZUNYI, GUIZHOU PROVINCE, CHINA

LUO Tai-yi¹, NING Xin-xian², LUO Yuan-liang², LI Xiao-biao^{1,3},
NING Rong-xiang^{1,3}, YAO Lin-bo¹

(1. *The Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry Chinese Academy of Science, Guiyang, 550002, China;*

2. *The No. 205 Geological Team, Chongqing Geology Bureau, Yongchuan 402360, China;*

3. *Graduate School, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)*

Abstract: Spectral analysis is one of the traditional methods to analyze Se in rocks. However, ICP-MS can provide qualitative Se data in a quick way. Based on the contrast between the quantitative Se contents by spectral analysis and the qualitative Se data by ICP-MS from a batch of typical samples of Lower Cambrian black shales at Zunyi, Guizhou Province, the authors put forward two experiential formulae to compute real Se contents in terms of the ICP-MS data: (1) for high-Se samples ($Se_{ICP-MS} > 50 \times 10^{-6}$): $Se_{real} = Se_{spectral\ analysis} = 2.3492 Se_{ICP-MS} + 134.06$; (2) For low-Se samples ($Se_{ICP-MS} < 50 \times 10^{-6}$): $Se_{real} = Se_{spectral\ analysis} = 5.592 Se_{ICP-MS} + 0.0554$. Se contents have been calculated by these formulae for the profile samples from K-bentonite strata and Ni-Mo-rich strata of the Lower Cambrian Niutitang Formation at Songlin dome, Zunyi, Guizhou Province. The results suggested that the element Se has been super-enriched in these two strata, and the average Se contents in K-bentonite and Ni-Mo strata are 473.93×10^{-6} and 2080.68×10^{-6} , respectively. The excellent correlation between Se and Cu contents in K-bentonites shows that Se occurs in Cu-sulfides, implying the initial magma of K-bentonites should be attributed to trachyte, trachyte andesite, phonolite bearing noselite and (or) cancrinite. The good correlations between Se and Cu, Se and Ni, Cu and Ni in the Ni-Mo-rich strata show that Se occurs in Ni-Cu-sulfides, implying the initial mineralization sources of Ni-Mo metals are related to immiscible separation of Cu-Ni-sulfides during ultra-mafic magmatism. In light of the spatial relationship and geochemical characters of the K-bentonite strata and Ni-Mo-rich strata in Songlin dome, the authors suggest that some kind of complex alkaline ultra-mafic magmatism had occurred during the Early Cambrian at Songlin dome.

Key words: Se; super-enrichment; alkaline ultra-mafic magmatism; Early Cambrian; Zunyi, Guizhou