

文章编号: 1000-4734(2017)03-0258-11

## 宜昌地区埃迪卡拉纪陡山沱组 硒的富集与地质意义

张更<sup>1,2</sup>, 蒋玺<sup>1</sup>, 樊海峰<sup>3\*</sup>, 温汉捷<sup>3</sup>

(1. 贵州大学 资源与环境工程学院, 贵州 贵阳 550025; 2. 贵州大学 研究生院, 贵州 贵阳 550025;  
3. 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, 贵州 贵阳 550002)

**摘 要:** 新元古代一早寒武世过渡时期发生了地质历史上第 2 次大氧化事件, 沉积岩中的氧化还原敏感元素在这一时期出现不同程度的富集。分散元素硒是典型的氧化还原敏感元素, 沉积岩中硒的富集可以指示海洋氧化环境的变化。为了讨论这一时期硒的富集与海洋氧化还原状态的关系, 本文对宜昌地区陡山沱组第 4 段黑色页岩中的 Se 及其他氧化还原敏感元素进行了系统地分析。结果发现, Se 含量范围  $1.0 \times 10^{-6} \sim 58.0 \times 10^{-6}$ , 平均含量  $14.49 \times 10^{-6}$ , 远高于 Se 的地壳丰度 ( $0.05 \times 10^{-6}$ )。Se 元素的富集同 Co、Ag 和 V 等都有不同程度的相关性。利用 Mo-U 关系指示了这一时期为缺氧环境。宜昌地区埃迪卡拉纪陡山沱组硒的富集作用与硫化水体波动、生物作用和不稳定的缺氧海洋环境有关, 不同剖面的区域因素也造成了富集程度的不同。与前寒武纪的黑色页岩相比, Se 含量发生了明显富集, 暗示这一时期强烈的大陆风化输入, 进一步指示大气的氧化。

**关键词:** 埃迪卡拉纪; 硒的富集; 古海洋环境; Mo-U 关系

中图分类号: P595

文献标识码: A

doi: 10.16461/j.cnki.1000-4734.2017.03.002

作者简介: 张更, 男, 1988 年生, 硕士, 地球化学专业。E-mail: adjata@163.com

## Selenium Enrichment in the Ediacaran Doushantuo Formation from Yichang Region, South China and Its Geology Implications

ZHANG Geng<sup>1,2</sup>, JIANG Xi<sup>1</sup>, FAN Haifeng<sup>3\*</sup>, WEN Hanjie<sup>3</sup>

(1. Collage of resource and environmental engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China;  
2. Graduate School, Guizhou University, Guiyang 550025, China; 3. State Key Laboratory of Ore Deposit  
Geochemistry Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China)

**Abstract:** The second Great Oxidation Event (GOE2) had occurred during Neoproterozoic–Early Cambrian transition period, where the redox-sensitive elements of sedimentary rocks had been gradually enriched during this period. Selenium is a typical redox-sensitive element, and selenium-enriched sedimentary rocks may indicate changes in ocean redox environment. In order to discuss the relationship between redox conditions and Se enrichment of this period, Se and other redox-sensitive elements in the black shales of Member IV, the upper Doushantuo Formation in Yichang, South China, were systematically investigated. Results show that average Se value of most samples is  $14.49 \times 10^{-6}$ , which is much higher than the Se crustal abundance ( $0.05 \times 10^{-6}$ ). Se enrichment presents different degrees of relevance with other elements of Co, Ag, V, etc. The Mo–U conversation indicates

收稿日期: 2016-05-31

基金项目: 中国地质调查局项目 (编号: 1212011120354); 国家自然科学基金项目 (编号: 41273024; 40804019); 中国科学院西部之光重点项目 (2014); 贵州大学研究生创新基金项目 (编号: 研理工 2015059)

\* 通讯作者, E-mail: fanhaifeng@mail.gyig.ac.cn

the fluctuating anoxic environment of the Ediacaran Doushantuo Formation in Yichang Area. Selenium enrichment of the Ediacaran Doushantuo Formation in Yichang was controlled by biological activity, sulfidic water floating and instability anoxic marine environment. The local factors also contribute to the different degrees of Se enrichment of individual sections. Compared with Precambrian black shale, Se enrichment is significant, indicating strong input by continental weathering.

**Keywords:** Ediacaran; Se-enrichment; redox environment; Mo-U conversation

自然界中硒元素 (Se) 有 4 种价态 (VI、IV、0 和-II)。Se 作为微量元素 (地壳丰度  $0.05 \times 10^{-6}$ ), 不易发生富集或成矿作用。研究显示在硫化物矿床 (如甘南拉尔玛金硒矿床)<sup>[1]</sup> 和大型硒矿床中 (如湖北恩施渔塘坝硒矿床)<sup>[2]</sup>, Se 作为伴生元素以硒化物或独立矿物形式存在。海洋体系中 Se 主要来自基岩风化作用和热液作用<sup>[2-3]</sup>, 而沉积物、沉积岩中 Se 的富集主要受生物作用及氧化还原条件的影响<sup>[2-7]</sup>。硒形态分布和硒同位素分馏能记录 Se 的地球化学循环<sup>[4-16]</sup>, Se 的形态主要为有机结合态、碳酸盐结合态和硫化物结合态等, 而在沉积型硒矿床中 Se 能够以单质硒进行富集<sup>[3, 14-19]</sup>。沉积黄铁矿中的 Se 对地质历史时期海洋氧化还原条件的变化有良好指示作用<sup>[20-21]</sup>。地质历史时期 Se 具有 2 次幕式的富集, 伴随着第 1 次全球大氧化事件 (GOE1, 约 2 500~2100 Ma) 和第 2 次全球大氧化事件 (GOE2, 约 660 Ma)<sup>[20-22]</sup>。GOE1 时期海相沉积岩中氧化还原敏感元素 (Mo、U、Tl 和 Mn 等) 出现了地质历史时期中的第 1 次积累<sup>[20-23]</sup>。GOE2 时期埃迪卡拉纪 (635~551 Ma) 海洋中的氧化还原敏感元素 (如 Mo、Se、Zn、Cd、Ba、Co、Cu 和 U 等) 含量升高, 沉积岩中的微量元素含量不断增加<sup>[24-25]</sup>, 为部分埃迪卡拉纪—寒武纪的分散元素矿床的形成提供了条件 (如遵义牛蹄塘组黑色页岩、拉尔玛金矿床等)<sup>[20-27]</sup>。

新元古代海洋存在“三明治”型的海洋化学模式, 微量元素循环受到大陆升降、侵蚀和养分流动率影响<sup>[21-28]</sup>。C、S 和 Fe 同位素及微量元素研究显示华南地区埃迪卡拉纪陡山沱组第 4 段的海洋环境为硫化-缺氧环境<sup>[29-31]</sup>。但陡山沱组第 4 段的海洋环境变化对微量元素 (如 Se、Mn 和 Co 等) 含量及化学行为的影响还需探讨, 陡山沱组黑色页岩中的 Se 的富集状况、地球化学行为及 Se 的富集途径等都有待研究。本文选取宜昌地区陡山沱组 3 个剖面 (九龙湾剖面、白果园剖面和

陈家园子剖面) 的第 4 段黑色页岩进行了主量元素 (如 Al)、微量元素 (如 S、Mo、U、Ag、V 和 Co) 测试及总硒含量测试, 以探究埃迪卡拉纪陡山沱组第 4 段黑色页岩中 Se 的富集, 并约束氧化还原条件与 Se 含量的关系。

## 1 地质背景与样品特征

### 1.1 区域地质背景

本文中的样品均采自湖北省宜昌地区黄陵背斜的 3 个剖面 (图 1)。3 个剖面中陡山沱组第 4 段均为黑色页岩。九龙湾剖面和陈家园子剖面位于湖北省宜昌地区黄陵背斜东南翼, 白果园安桥河剖面位于宜昌地区黄陵背斜西北翼<sup>[29, 31]</sup>。根据古地理划分, 安桥河剖面位于潮坪区域, 九龙湾剖面和陈家园子剖面位于泻湖区域<sup>[29, 31-36]</sup>。

随着全球气温升高, 冰冻海洋解冻蒸发与 CO<sub>2</sub> 共同作用, 含碳酸的雨水侵蚀冰川和地表岩石, 并携带碳酸氢盐和各种离子进入海洋沉淀, 新元古代陡山沱期形成碳酸盐岩<sup>[24]</sup>。扬子板块陡山沱组在南沱组冰碛岩之上, 先沉积的含黄铁矿条带的泥灰岩、厚层白云岩和黑色页岩互层, 都是海侵事件的标志<sup>[30-31, 37]</sup>。其后的海退事件使台地出现沉积间断, 并在陡山沱晚期的海侵事件中沉积磷块岩、含磷结核的白云岩及含黄铁矿的黑色页岩<sup>[24, 32]</sup>, 沉积古地理位置导致不同剖面的沉积序列略有差异<sup>[29, 31-38]</sup>, 岩性包括白云岩、泥质和页岩等, 地层柱状图如图 2 所示。陡山沱组被灯影组白云岩覆盖<sup>[37]</sup>。

### 1.2 样品特征

本次研究样品主要取自宜昌地区埃迪卡拉纪陡山沱组第 4 段黑色页岩。样品富含有机质基质, 伴生黄铁矿和重晶石等矿物。黄铁矿绝大多数粒径 < 1 mm, 为发育较好的立方体晶型, 有金属光泽。白果园剖面第 4 段黑色页岩出露厚度约

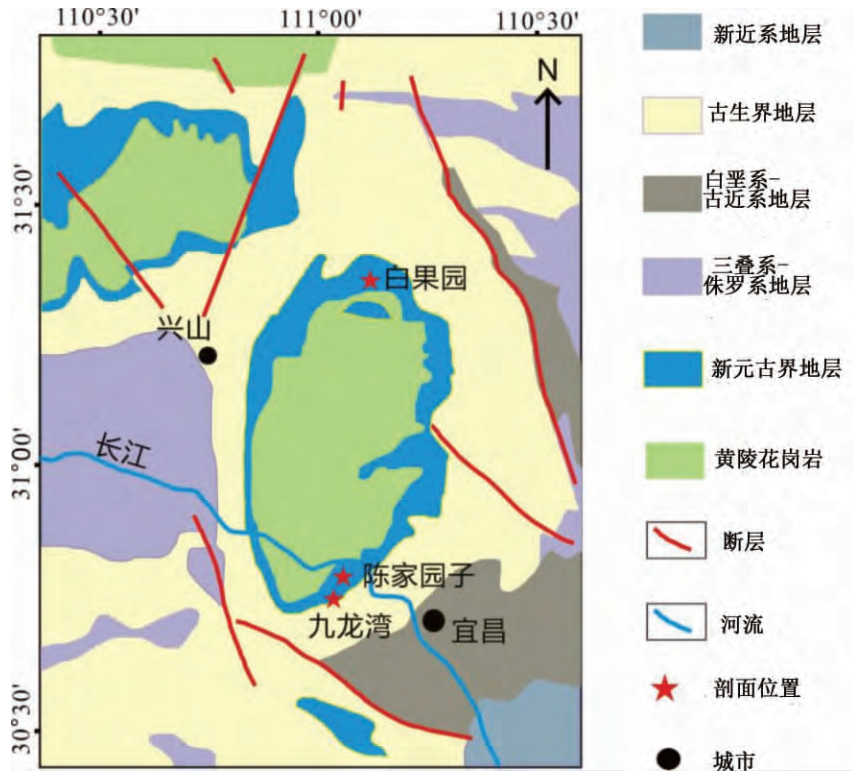


图 1 宜昌地区陡山沱组剖面位置 (据文献 [29, 31])

Fig.1. Locations of the Ediacaran Doushantuo Formation in Yichang Area ,South China( after literature [29, 31] ).

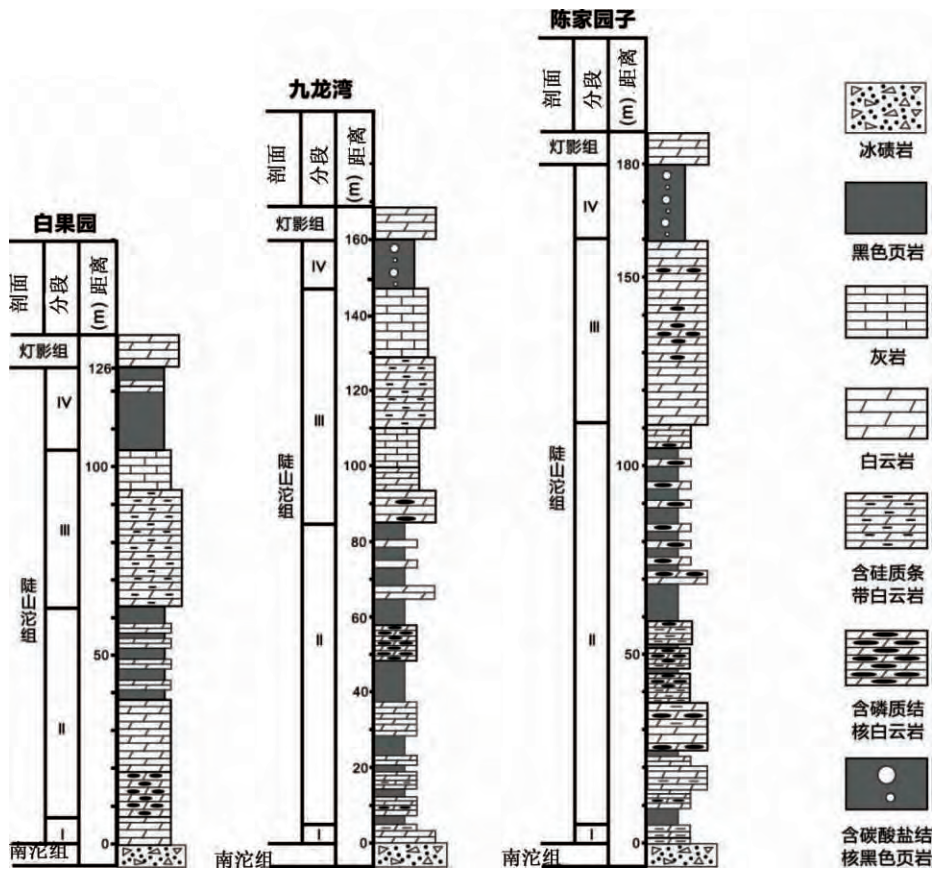


图 2 宜昌地区陡山沱组剖面位置及柱状图 (据文献 [29, 31, 33-38])

Fig.2. Section lithological columns for the Yichang Doushantuo Formation( after literature [29, 31, 33-38] ).

21 m, 为块状厚层黑色页岩, 含有大量细粒黄铁矿, 顶部黑色页岩出现白云岩夹层 (约 2 m 厚)<sup>[29]</sup>。九龙湾剖面第 4 段黑色页岩出露厚度约 12 m, 为含碳酸盐结核的块状厚层黑色页岩, 并含有粒状黄铁矿<sup>[31, 38]</sup>。陈家园子剖面黑色页岩出露厚度约 20 m, 为含碳酸盐结核的块状厚层黑色页岩, 含有细粒黄铁矿, 中部黑色页岩样品含少量重晶石晶体, 顶部黑色页岩中有少量碳酸盐结核<sup>[33-36]</sup>。

## 2 测试方法及结果

主量元素分析在澳实分析检测 (广州) 有限公司采用 X 射线荧光光谱分析 (XRF) 方法进行, 分析精度优于 10%。九龙湾剖面黑色页岩微量元素及稀土元素测试在中国科学院的高分辨率等离子质谱仪 (ICP-MS) 进行, 分析精度优于 10%。其他剖面微量元素和稀土元素测试在澳实分析检测 (广州) 有限公司采用高分辨率等离子质谱仪 (ICP-MS) 进行, 分析精度优于 10%<sup>[39]</sup>。总硒含量测试在中国科学院地球化学研究所完成。前处理方法为: 取 0.20~0.25 g 样品, 置于聚四氟乙烯烧杯, 加入 10 mL 浓硝酸、2 mL 浓高氯酸。在常温下放置大约 12 h, 随后放置在电热板上消解, 设定温度 120 °C, 加入适量 30% 双氧

水, 至冒高氯酸烟。然后加入 2 mL 浓盐酸, 在沸水中加热 0.5 h, 将 Se(VI) 转化为 Se(IV)。使用原子荧光光谱仪进行 Se 含量测试<sup>[40]</sup>。陡山沱组第 4 段黑色页岩样品进行的主量元素 (Al)、微量元素 (S、Mo、U、Ag、V、Co 和 Se 等) 测试结果见表 1。

## 3 讨论

### 3.1 陡山沱组硒的地球化学

#### 3.1.1 白果园剖面

白果园剖面陡山沱组第 4 段黑色页岩沉积于潮坪区域, 样品中 Se 含量的范围为  $1.0 \times 10^{-6} \sim 58.0 \times 10^{-6}$ , 平均值为  $19.02 \times 10^{-6}$ , 远高于 Se 地壳丰度 ( $0.05 \times 10^{-6}$ )。样品中 Se 与 Al 之间无相关性 (图 3), 暗示 Se 可能并非来自陆源物质的输入<sup>[41]</sup>。

白果园剖面陡山沱组第 4 段黑色页岩 Co 含量的范围为  $3.2 \times 10^{-6} \sim 12.8 \times 10^{-6}$ , 平均值为  $6.53 \times 10^{-6}$ 。Co 对海洋中的含氧量较敏感, 一般在养分富集的海洋 Co 含量较低, 缺乏养分富集的海洋 Co 含量较高<sup>[21, 42-43]</sup>。该剖面样品中 Se 与 Co 之间没有相关性 (图 3), 在 3 个剖面里 Co 含量最低, 营养成分最为富集, 生物作用最强, 导致底层有

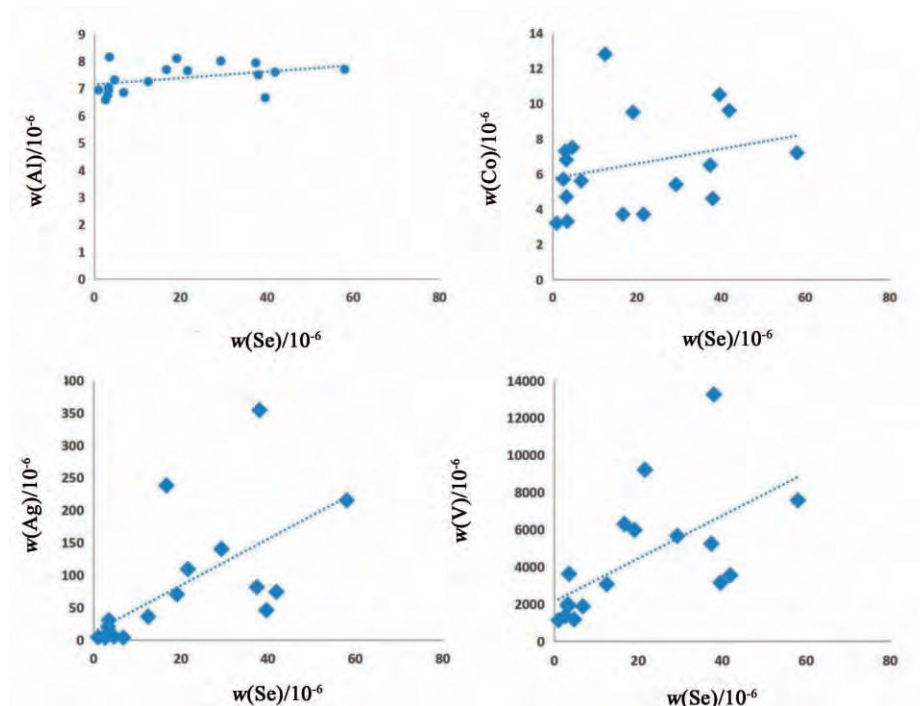


图3 白果园剖面陡山沱组第 4 段黑色页岩 Se 与部分元素的相关性

Fig.3. Relationship between Se and other elements in black shales from Baiguoyuan Section.

表 1 宜昌埃迪卡拉纪陡山沱组第 4 段黑色页岩的主、微量元素测试结果

Table 1. Test results for major and trace elements

样号	$w(\text{Al}) / \%$	$w(\text{S}) / \%$	$w(\text{Mo}) / 10^{-6}$	$w(\text{U}) / 10^{-6}$	$w(\text{Ag}) / 10^{-6}$	$w(\text{V}) / 10^{-6}$	$w(\text{Co}) / 10^{-6}$	$w(\text{Se}) / 10^{-6}$
AQH-02	6.58	0.15	35.8	14.8	3.27	1360	5.7	2.6
AQH-03	6.94	0.16	36.0	8.8	3.87	1140	3.2	1.0
AQH-04	7.31	0.13	21.5	16.1	4.75	1180	7.5	4.7
AQH-05	6.85	0.18	46.1	22.9	3.64	1880	5.6	6.8
AQH-06	7.04	0.18	47.0	22.8	7.34	1900	6.8	3.3
AQH-07	6.75	0.16	27.9	17.7	9.59	1960	7.3	3.1
AQH-08	6.93	0.11	31.9	19.4	20.0	1980	4.7	3.3
AQH-09	7.25	0.10	31.6	18.1	35.8	3070	12.8	12.5
AQH-10	7.60	0.07	49.5	17.7	73.9	3550	9.6	41.9
AQH-11	7.94	0.17	42.8	15.6	81.3	5240	6.5	37.4
AQH-12	8.01	0.15	28.1	16.2	140.00	5660	5.4	29.3
AQH-13	7.50	0.08	53.3	26.7	354.00	13250	4.6	38.0
AQH-15	7.69	0.12	22.9	15.6	238.00	6300	3.7	16.7
AQH-16	7.65	0.16	14.65	16.2	109.00	9210	3.7	21.6
AQH-17	8.10	0.07	14.00	17.8	70.2	5980	9.5	19.1
AQH-18	8.15	0.14	9.30	14.0	30.4	3620	3.3	3.5
AQH-19	7.70	0.07	19.35	17.3	215.00	7570	7.2	58.0
AQH-24	6.66	1.92	2.71	16.0	45.7	3150	10.5	39.6
JLW-03	5.29	3.45	118.00	30.30	0.3	219.22	20.50	15.8
JLW-06	4.16	2.28	98.50	13.20	1.14	790.80	20.40	6.9
JLW-07	5.82	2.87	72.30	15.80	1.48	958.55	26.60	10.7
JLW-08	4.47	2.54	90.80	13.80	1.45	754.41	32.10	10.6
JLW-09	5.72	2.56	73.00	14.30	2.73	1109.43	29.70	13.9
JLW-10	4.86	2.5	127.00	16.30	3.25	967.43	19.80	20.9
JLW-11	5.56	2.72	133.00	17.60	2.12	1269.19	17.50	14.0
JLW-12	5.82	2.71	63.60	15.20	3.01	994.05	24.00	13.6
JLW-13	5.10	2.47	89.40	7.68	2.07	949.67	17.80	17.3
JLW-14	5.09	2.5	71.80	14.90	4.09	1171.56	16.00	18.9
JLW-15	6.14	2.57	291.00	13.30	5.37	1127.18	20.10	13.6
JLW-16	6.46	2.94	65.20	16.80	8.64	1357.95	20.50	23.6
CJYZ-01	4.76	0.19	61.2	22.1	0.24	236	19.6	3.2
CJYZ-02	2.73	0.44	21.0	11.3	0.08	166	30.7	6.1
CJYZ-03	0.39	0.14	7.04	4.4	0.02	27	92.2	1.3
CJYZ-04	1.81	0.20	29.7	9.0	0.06	93	43.4	2.2
CJYZ-05	5.79	0.29	86.5	15.8	3.19	1070	13.7	6.1
CJYZ-06	5.73	0.18	131.0	8.9	3.18	937	16.1	7.2
CJYZ-07	6.76	0.22	39.5	10.6	8.32	1310	6.1	7.9
CJYZ-08	6.40	0.17	92.5	17.1	7.55	1440	14.6	5.1
CJYZ-09	6.58	0.17	21.8	16.2	2.38	1510	8.4	3.8

注: 编号 AQH 样品取自安桥河剖面; 编号 JLW 样品取自九龙湾剖面 (Al、Mo、U 元素数据引用自文献[35]); 编号 CJYZ 样品取自陈家园子剖面。

机质不断积累<sup>[44-46]</sup>。该剖面样品中 Ag 和 V 较为富集且相关性较好 ( $R^2 = 0.8149$ ), 平均值分别为  $80.32 \times 10^{-6}$  和  $0.43\%$ 。Se 与 Ag 和 V 的相关性系数  $R^2$  分别为  $0.4091$  和  $0.3888$ , 具有部分相关性(图 3)。Se/S 值的范围大, 为  $6.25 \times 10^{-4} \sim 828.57 \times 10^{-4}$ , 平均值为  $177.80 \times 10^{-4}$ ,  $H_2S$  浓度变化较大<sup>[35, 38]</sup>。海水中的硫酸盐通过硫酸盐细菌还原转化为  $H_2S$ ,  $H_2S$  与游离的  $Fe^{2+}$  结合在沉积物中形成黄铁矿。金属元素 (Ag、V) 离子可以进入黄铁矿而富集<sup>[44-47]</sup>。在还原环境下, Ag 可以通过与有机 Se(-II) 形成硒化物进入沉积物中, 利于 Ag 和 Se 的共生富集<sup>[44-45]</sup>。

### 3.1.2 九龙湾剖面

九龙湾剖面陡山沱组第 4 段黑色页岩沉积于泻湖区域, Se 含量的范围为  $6.9 \times 10^{-6} \sim 23.6 \times 10^{-6}$ , 平均值为  $14.97 \times 10^{-6}$  (远高于 Se 地壳丰度  $0.05 \times 10^{-6}$ )。样品中 Se 与 Al 无相关性(图 4), 指示 Se 并非来自陆源物质的输入<sup>[41]</sup>。

该剖面样品中 Se 与 Co 的相关性系数  $R^2 = 0.202$ , 几乎不存在相关性(图 4)。Co 含量范围为  $16.00 \times 10^{-6} \sim 32.10 \times 10^{-6}$ , 平均值为  $22.08 \times 10^{-6}$ , 相对较低的 Co 含量指示海洋中营养物质较丰富, 促进了庙河生物群的繁盛, 由 Co 含量可推断该处沉积位置生物密度和生命活动弱于白果园

剖面<sup>[48-49]</sup>。在泻湖环境中有机质富集将导致氧气的大量消耗, 从而形成缺氧-硫化环境<sup>[28, 31-32, 38]</sup>。Se/S 值相对稳定, 范围为  $3.02 \times 10^{-4} \sim 8.36 \times 10^{-4}$ , 平均值为  $5.61 \times 10^{-4}$ , 在 3 个剖面样品中最小, 因此海水中的  $H_2S$  浓度较为稳定<sup>[35, 38]</sup>。该剖面样品中 Ag、V 含量低于白果园剖面, 平均值分别为  $2.97 \times 10^{-6}$  和  $972.45 \times 10^{-6}$ 。Se 与 Ag 的相关性系数  $R^2$  为  $0.4341$ , 有一定的正相关(图 4)。在缺氧的条件下, 氧化态 Se(IV) 和 Se(VI) 向还原态 Se(-II) 转化与 Ag 金属离子充分结合可能是 Se 富集的主要原因<sup>[44-47]</sup>。

### 3.1.3 陈家园子剖面

陈家园子剖面陡山沱组第 4 段黑色页岩沉积于泻湖区域, Se 质量范围为  $1.3 \times 10^{-6} \sim 7.9 \times 10^{-6}$ , 平均值为  $4.8 \times 10^{-6}$ , 富集程度略低于前两者。Se 与 Al 的相关性系数  $R^2 = 0.4603$ , 有部分的相关性(图 5), 指示 Se 源于陆源物质的输入<sup>[41]</sup>。Se 与 Co 的相关性系数  $R^2 = 0.5011$ , 呈现较好的负相关性(图 5), 暗示硒的富集作用与海洋中的营养成分有关。Co 含量范围较大 ( $6.1 \times 10^{-6} \sim 43.4 \times 10^{-6}$ ) 反映了该处海洋营养成分不稳定, 生物作用的发展经历了波动<sup>[42-43]</sup>。Se/S 值平均值为  $21.45 \times 10^{-4}$ , 范围为  $9.29 \times 10^{-4} \sim 35.91 \times 10^{-4}$ ,

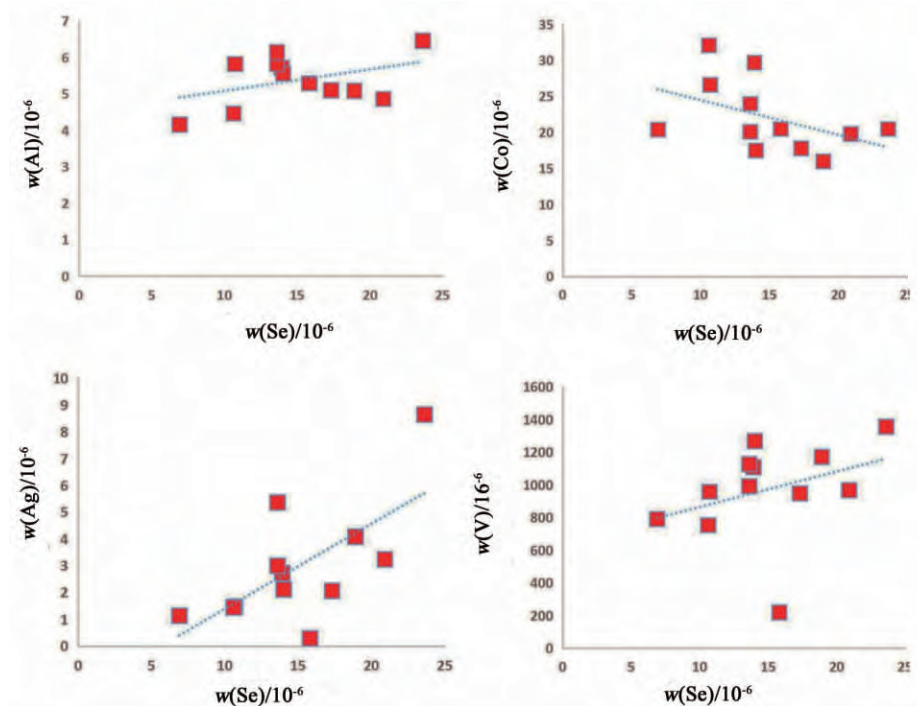


图 4 九龙湾剖面陡山沱组第 4 段黑色页岩 Se 与部分元素的相关性

Fig.4. Relationship between Se and other elements in black shales from Jiulongwan Section.

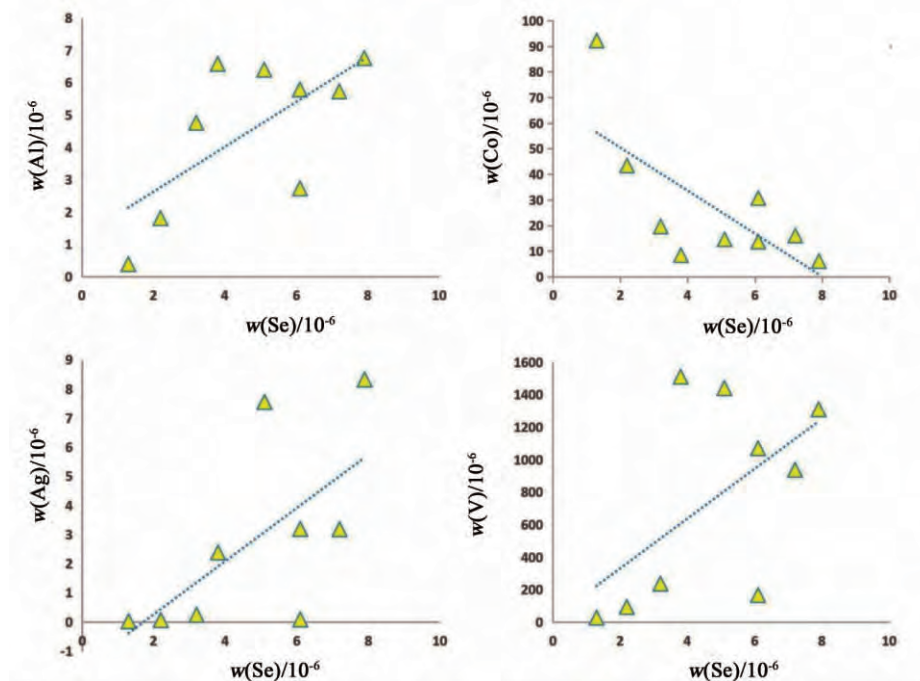


图5 陈家园子剖面陡山沱组第4段黑色页岩中Se与部分元素的相关性  
Fig.5. Relationship between Se and other elements in black shales from Chenjiayuanzi Section.

表明该处海水中的  $H_2S$  浓度有波动<sup>[35,38]</sup>。Ag 和 V 含量的平均值分别为  $2.78 \times 10^{-6}$  和  $754.3 \times 10^{-6}$ ，在 3 个剖面样品中最小，该剖面沉积于较深的海水位置，海水中的 Ag、V 和 Se 可能在前 2 个剖面位置经历了部分沉淀，因此 Se 的富集水平相对弱于前 2 个剖面<sup>[35,38]</sup>。该处样品中 Se 与 Ag、V 的相关性系数  $R^2$  分别为 0.417 和 0.318，有部分的相关性(图 5)，指示在海洋生物作用下形成的  $H_2S$  可能促使氧化态 Se(IV) 和 Se(VI) 还原成 Se(-II) 与 Ag、V 金属离子形成硒化物<sup>[44-47]</sup>。

### 3.2 Mo-U 体系对古海洋环境的指示

#### 3.2.1 Mo、U 含量

沉积岩中 Mo 含量范围在  $1 \times 10^{-6} \sim 25 \times 10^{-6}$  之间，指示其成岩环境为弱的硫化环境(孔隙水中偶尔出现溶解  $H_2S$ )。若 Mo 含量超过  $100 \times 10^{-6}$ ，则指示其沉积环境为稳定的硫化环境，Mo 含量在  $25 \times 10^{-6} \sim 100 \times 10^{-6}$  之间，其沉积环境为间歇性的硫化环境<sup>[50]</sup>。白果园样品 Mo 含量范围为  $2.71 \times 10^{-6} \sim 49.5 \times 10^{-6}$ ，平均值为  $29.69 \times 10^{-6}$ ，指示其成岩环境为间歇性硫化环境；九龙湾样品 Mo 含量范围为  $63.60 \times 10^{-6} \sim 291.00 \times 10^{-6}$ ，平均值为  $107.8 \times 10^{-6}$ ，指示其沉积环境为硫化环境；陈家园子样品 Mo 含量范围为  $7.0 \sim 131.0 \times 10^{-6}$ ，

平均值为  $54.4 \times 10^{-6}$ ，指示其沉积环境为波动的硫化环境。在氧化条件下沉积岩中 U 含量较低，富集程度被限制在  $1 \times 10^{-6} \sim 10 \times 10^{-6}$  内，但缺氧条件下 U 能够在富有机质沉积物中形成富集<sup>[51]</sup>。宜昌地区 3 个剖面样品的 U 含量集中在  $10.00 \times 10^{-6} \sim 30.30 \times 10^{-6}$  (除少部分样品 U 含量低于  $10 \times 10^{-6}$ )，指示其沉积环境均为缺氧环境。

#### 3.2.2 $Mo_{EF}-U_{EF}$ 关系

现代海洋体系中  $Mo/U$  比值、 $Mo_{EF}/U_{EF}$  比值、Mo 与 Mo-U 关系可以示踪古海洋环境<sup>[50-54]</sup>。氧化还原敏感元素富集系数(EF):  $EF_{元素X} = (X/Al)_{样品} / (X/Al)_{PAAS}$ , PAAS (post-Archean average shale) 为澳大利亚后太古代平均页岩中元素含量(如  $Mo_{PAAS}$  值为  $1.0 \times 10^{-6}$ ,  $U_{PAAS}$  值为  $3.1 \times 10^{-6}$ )<sup>[55]</sup>。在氧化环境下沉积岩中 Mo 和 U 含量很低(接近上陆壳平均含量)，低氧环境下沉积岩中 U 相对富集大于 Mo 含量，富集系数小于 10,  $Mo_{EF}/U_{EF}$  比值小于现代海水的  $Mo_{EF}/U_{EF}$  比值的 0.3 倍；在缺氧至硫化环境中，沉积岩中 Mo 的富集程度大于 U，富集系数通常大于 10，其  $Mo_{EF}/U_{EF}$  比值接近或超过现代海洋的  $Mo_{EF}/U_{EF}$  比值<sup>[52,54]</sup>。

宜昌地区 3 个剖面陡山沱组第 4 段黑色页岩

样品中  $Mo_{EF}-U_{EF}$  关系图见图 6<sup>[35]</sup>。白果园样品  $Mo_{EF}/U_{EF}$  比值范围 1.59~38.01, 平均值为 5.39, 大部分高于现代海水平均值, 指示其沉积环境为波动的硫化环境<sup>[35]</sup>。九龙湾样品  $Mo_{EF}/U_{EF}$  比值范围 11.64~65.64, 平均值为 22.35, 超过现代海水  $Mo_{EF}/U_{EF}$  比值 3 倍, 指示其为所测 3 个剖面沉积环境中相对稳定的缺氧环境<sup>[35]</sup>。陈家园子样品  $Mo_{EF}/U_{EF}$  比值范围 4.05~13.41, 平均值为 13.41, 均高于现代海水水平, 但介于白果园样品和九龙湾样品的  $Mo_{EF}/U_{EF}$  比值之间, 指示其沉积环境为相对稳定的缺氧环境<sup>[35]</sup>。

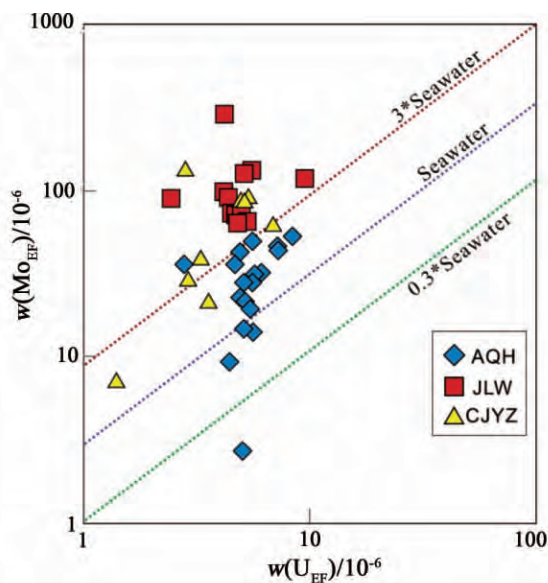


图 6 宜昌陡山沱组第 4 段黑色页岩  $Mo_{EF}-U_{EF}$  关系图 (底图据文献<sup>[35]</sup>)

Fig.6.  $Mo_{EF}-U_{EF}$  conversation for Black Shales from the Ediacaran Doushantuo Formation Member IV.

### 3.3 陡山沱组第 4 段硒的富集

#### 3.3.1 海洋中 Se 的地球化学循环

海洋中硒的形态受河流注入影响, 硒的挥发和大气迁移可以影响大气、雨水中的硒形态分布, 从而导致不同形态硒在海洋、大气和大气降水之间循环<sup>[2-3, 16]</sup>。现代海洋中溶解的硒有 3 种形态: 亚硒酸盐、硒酸盐和有机硒 (可能由缩合肽中的硒氨基酸构成)<sup>[2, 3, 5, 6]</sup>。河水注入会增加海水中的  $Se(IV)$  和  $Se(VI)$ , 在海洋内部  $Se(IV)$  和  $Se(VI)$  通过生物作用和悬浮颗粒吸附在海洋沉积物与海水之间循环<sup>[2-3]</sup>。在缺氧、富  $H_2S$  的条件下, 部分  $Se(IV)$  和全部  $Se(VI)$  被颗粒物吸附迁移出深水层。有机态硒随生物遗体在海洋沉

积物积累, 随后海洋沉积物被海水淋滤使部分 Se 重新进入海水再次参与海洋内部循环<sup>[56-57]</sup>。海水中的 Se 主要通过浮游植物的选择性吸收和生物迁移产生挥发态的硒化合物 (如  $MeSeH$ 、 $DMS_e$  和  $DMDSe$ ) 进入大气,  $DMS_e$  是进入大气的主要形态, 大气中部分硒又通过大气降水进入海洋或地面<sup>[2-3, 56-57]</sup>。古代海洋中, 在浅海环境中无机态硒  $Se(IV)$  和  $Se(VI)$  一部分通过生物同化作用形成有机态硒, 而在深海低氧至缺氧/硫化环境中, 有机态硒以  $DSe_{org}$  形态存在于深部水体中。大部分有机态硒随生物遗骸进入沉积物, 少量转化为  $DMS_e$  进入大气; 另一部分无机态硒  $Se(IV)$  和  $Se(VI)$  在缺氧或硫化环境中则会转化为  $Se(0)$  或  $Se(-II)$  进入沉积物<sup>[58]</sup>。在含氧环境中,  $Se(IV)$  和  $Se(VI)$  也可以通过吸附作用进入深海水体或进入沉积物中被还原为  $Se(0)$  或  $Se(-II)$ <sup>[58]</sup>。

#### 3.3.2 埃迪卡拉纪古海洋化学模式

埃迪卡拉纪海洋为“三明治”型的海洋化学模式, 由表层氧化的水体、动态的硫化物带水体和深部铁化水体组成<sup>[28, 38]</sup>。在硫酸盐和有机质充足的海洋条件中, 上升洋流携带的营养盐促进了海洋生产力的提高, 导致海水中的溶解氧、 $NO_3^-$  和铁锰氧化物等消耗形成缺氧环境。硫酸盐细菌利用有机质还原海水中的硫酸盐产生  $H_2S$ , 并与周围海水中活性铁等物质反应到达化学平衡状态, 形成硫化带水体<sup>[28-29, 38, 59]</sup>。由于埃迪卡拉纪华南板块海平面逐步上升, 造成陡山沱组沉积时期海洋氧化还原环境多次变化, 而在经历了陡山沱组第 3 段氧化事件后, 第 4 段黑色页岩沉积时期海洋环境逐渐变为缺氧环境并存在硫化带水体波动现象<sup>[30-31]</sup>。结合 3 个剖面的 S 含量和  $Mo_{EF}/U_{EF}$  值分析, 白果园沉积环境为波动的缺氧环境,  $H_2S$  含量不稳定, 硫化带水体位置有波动<sup>[28, 38]</sup>。九龙湾沉积环境处于稳定的缺氧环境,  $H_2S$  含量较高且相对稳定, 硫化带水体位置相对稳定<sup>[35, 38]</sup>; 陈家园子沉积环境处于相对稳定的缺氧环境,  $H_2S$  含量相对稳定, 硫化带水体位置相对稳定但存在波动<sup>[28, 38]</sup>。

#### 3.3.3 陡山沱组黑色页岩 Se 的富集

埃迪卡拉纪陡山沱组第 4 段黑色页岩的 Se 含量范围  $1.0 \times 10^{-6} \sim 58.0 \times 10^{-6}$ , 平均为  $14.49 \times 10^{-6}$ , Se 含量发生了明显富集。这一时期由于大气氧化造成强烈的大陆风化, 陆源物质 (如岩石



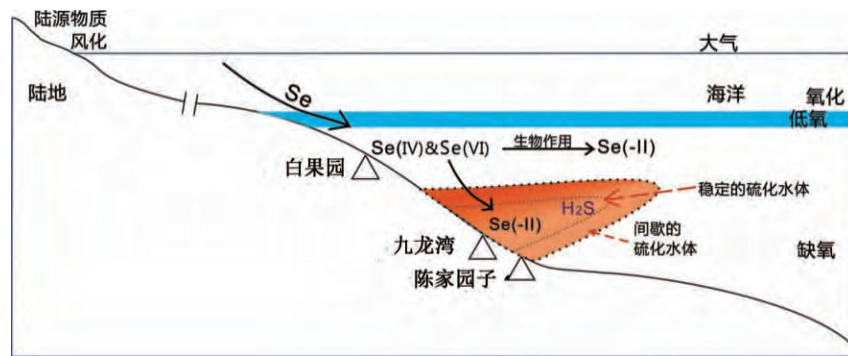


图7 宜昌地区埃迪卡拉纪陡山沱期海洋中硒的富集途径示意图

Fig.7. Se enrichment model for Ediacaran ocean of the Doushantuo Formation Member IV in Yichang.

风化产物和火山物质等) 持续输入海洋,使海洋体系中微量元素 (Mo、Se、Ag、V、Co 和 U 等) 浓度上升,促进了瓮安生物群 (陡山沱组第 2 段) 和九龙湾生物群 (陡山沱组第 2 段) 的繁荣,使海洋营养物质增多,古海洋有机质含量增加<sup>[48-49]</sup>。Se 进入海洋之后,在氧化环境中,Se(IV) 氧化成为 Se(VI) 的速度较慢,但 Se(IV) 能够通过悬浮微粒表面吸附作用 (如有机微粒、无机磷酸盐及含铁微粒等) 迁移到沉积物中(图 7)<sup>[60]</sup>。生物活动使得 Se(IV) 和 Se(VI) 转化为溶解的有机形态的 Se(-II) 结合物<sup>[56-57]</sup>,并在硫化/缺氧环境里被埋葬或在成岩早期与其他金属 (如 Ag 和 V) 离子结合形成硒化物<sup>[15]</sup>。Se 的地球化学行为受区域环境的影响,所以本文研究的 3 个剖面的样品中呈现出程度不同的元素富集组合。

白果园沉积位置生物作用程度较强但存在波动, H<sub>2</sub>S 含量高但程度有波动,硫化带水体随之波动。硫化环境下 Se(-II) 与 Ag 和 V 离子结合,形成 Ag-V-Se 组合并在沉积物中富集。此外, Se 还可以氧化态的 Se(IV) 和 Se(VI) 通过被悬浮颗粒吸附沉积而富集。九龙湾剖面 Se 的富集程度较高且 Se/S 值范围稳定,生命活动更加旺盛, H<sub>2</sub>S 含量最高且稳定,硫化带水体稳定存在。Se 的富集主要是通过 Se(-II) 与 Ag 和 V 离子形成金属硒化物而富集。陈家园子沉积位置最深,陆源的 Se 在下沉至该处之前,微量元素已经在浅的沉积位置被大量富集而进入沉积物,因此该处样品 Se 含量平均值最低,该处 Se 的富集途径与九

龙湾类似,但硫化带水体的波动使 Se(-II) 转化,其与 Ag 和 V 离子结合不稳定,而氧化态的 Se(IV) 和 Se(VI) 则被海水中的颗粒吸附并携带至沉积物中形成富集。因此,埃迪卡拉纪陡山沱组第 4 段黑色页岩中 Se 的富集及差异是物质输入、缺氧水体波动、硫化环境、生物作用及区域因素等互相影响的综合结果。

#### 4 结 论

本次研究对宜昌地区陡山沱组第 4 段黑色页岩中总硒含量及其他主、微量元素进行系统分析,结果显示样品中 Se 含量范围  $1.0 \times 10^{-6} \sim 58.0 \times 10^{-6}$ , 平均含量  $14.49 \times 10^{-6}$ , 远高于 Se 的地壳丰度 ( $0.05 \times 10^{-6}$ )。Mo-U 关系指示 3 个剖面为不同程度的缺氧环境,探讨了 3 个剖面中 Se 的富集途径和影响因素。白果园沉积环境主要为缺氧环境并存在较大波动, Se 的富集程度最大,可能以 Se(-II) 结合物和颗粒吸附氧化态 Se(IV) 和 Se(VI) 的方式富集。九龙湾沉积环境为稳定的缺氧环境,其 Se 的富集程度仅次于白果园,主要以 Se(-II) 结合物形态富集。陈家园子沉积环境为缺氧环境,该处沉积位置最深因而物质输入较少, Se 的富集程度最低,通过 Se(-II) 结合物和颗粒吸附氧化态 Se(IV) 和 Se(VI) 的方式富集。宜昌地区埃迪卡拉纪陡山沱组第 4 段黑色页岩 Se 的富集及差异是物质输入、硫化水体波动、缺氧环境、生物作用及区域因素共同作用的结果。

## 参考文献:

- [1] 刘家军, 郑明华. 拉尔玛海底喷流成因硒-铜-钼-镍-钨-铂族元素-金矿床[J]. 贵金属地质, 1993, 2(2): 100-103.
- [2] 姚林波, 高振敏, 龙洪波. 分散元素硒的地球化学循环及其富集作用[J]. 地质地球化学, 1999, 27(3): 62-67.
- [3] 樊海峰, 温汉捷, 凌宏文, 等. 表生环境中硒形态研究现状[J]. 地球与环境, 2006, 34(2): 19-26.
- [4] Wen H J, Carignan J. Reviews on atmospheric selenium: Emissions, speciation and fate[J]. Atmospheric Environment, 2007, 41(34): 7151-7165.
- [5] Wen H J, Carignan J. Selenium isotopes trace the source and redox processes in the black shale-hosted Se-rich deposits in China[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2011, 75(6): 1411-1427.
- [6] Wen H J, Carignan J, Chu X L, et al. Selenium isotopes trace anoxic and ferruginous seawater conditions in the Early Cambrian[J]. Chemical Geology, 2014, 390: 164-172.
- [7] Zhu J M, Johnson T M, Clark S K, et al. Selenium redox cycling during weathering of Se-rich shales: A selenium isotope study[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2014, 126: 228-249.
- [8] 涂光炽. 过去 20 年矿床事业发展的概略回顾[J]. 矿床地质, 2001, 20(1): 1-9.
- [9] 涂光炽, 高振敏. 分散元素成矿机制研究获重大进展[J]. 中国科学院院刊, 2003(5): 358-361.
- [10] 胡瑞忠, 彭建堂, 马东升, 等. 扬子地块西南缘大面积低温成矿时代[J]. 矿床地质, 2007, 26(6): 583-596.
- [11] 胡瑞忠, 温汉捷, 苏文超, 等. 矿床地球化学近十年若干研究进展[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2014, 33(2): 127-144.
- [12] 温汉捷, Carignan J, 胡瑞忠, 等. 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[J]. 科学通报, 2007, 52(15): 1845-1848.
- [13] 樊海峰, 温汉捷, 胡瑞忠, 等. 氧化还原敏感元素 (Se, Cr, Mo) 稳定同位素[J]. 地学前缘, 2007, 14(5): 264-276.
- [14] 朱建明, 梁小兵, 李社红, 等. 湖北恩施渔塘坝自然硒的分布及其环境意义[J]. 地质论评, 2005, 51(4): 428-434, 442.
- [15] 朱建明, 谭德灿, 王静, 等. 硒同位素地球化学研究进展与应用[J]. 地学前缘, 2015, 22(5): 102-114.
- [16] Fan H F, Wen H J, Hu M Z, et al. Selenium speciation in Cambrian Cambrian Se-enriched strata in South China and its geological implications[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2011, 75(23): 7725-7740.
- [17] 朱建明, 梁小兵, 凌宏文, 等. 环境中硒存在形式的研究现状[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2003, 22(1): 75-81.
- [18] 樊海峰, 温汉捷, 胡瑞忠. 渔塘坝硒矿床多元素富集与沉积环境[J]. 沉积学报, 2008, 26(2): 271-282.
- [19] 秦海波, 朱建明, 李社红, 等. 环境中硒形态分析方法的研究进展[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2008, 27(2): 180-187.
- [20] Large R R, Halpin J A, Danyushevsky L V, et al. Trace element content of sedimentary pyrite as a new proxy for deep-time ocean-atmosphere evolution[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2014, 389: 209-220.
- [21] Large R R, Gregory D D, Steadman J A, et al. Gold in the oceans through time[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2015, 428: 139-150.
- [22] Stüeken E E, Buick R, Bekker A, et al. The evolution of the global selenium cycle: Secular trends in Se isotopes and abundances[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2015, 162: 109-125.
- [23] Planavsky N J, Reinhard C T, Wang X L, et al. Low mid-Proterozoic atmospheric oxygen levels and the delayed rise of animals[J]. Science, 2014, 346(6209): 635-638.
- [24] 杨瑞东. 贵州新元古代-寒武纪早期生命演化的环境动力学[M]. 贵阳: 贵州科技出版社, 2008.
- [25] Fike D A, Grotzinger J P, Pratt L M, et al. Oxidation of the Ediacaran ocean[J]. Nature, 2006, 444(7120): 744-747.
- [26] 温汉捷, 裘愉卓, 胡耀国. 拉尔玛硒-金矿床中硒矿物形成的地质地球化学环境[J]. 矿物学报, 1999, 19(4): 418-425.
- [27] 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.
- [28] Li C, Love G D, Lyons T W, et al. A stratified redox model for the Ediacaran ocean[J]. Science, 2010, 328(5974): 80-83.
- [29] Fan H F, Zhu X K, Wen H J, et al. Oxygenation of Ediacaran ocean recorded by iron isotopes[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2014, 140: 80-94.
- [30] 陈孝红, 李华芹, 陈立德, 等. 三峡地区震旦系碳酸盐岩碳氧同位素特征[J]. 地质论评, 2003, 49(1): 66-73.
- [31] 闫斌, 朱祥坤, 张飞飞, 等. 峡东地区埃迪卡拉系黑色页岩的微量元素和 Fe 同位素特征及其古环境意义[J]. 地质学报, 2014, 88(8): 1603-1615.
- [32] 雍自权, 张旋, 邓海波, 等. 鄂西地区陡山沱组页岩段有机质富集的差异性[J]. 成都理工大学学报(自然科学版), 2012, 39(6): 567-574.
- [33] Zhu M Y, Lu M, Zhang J M, et al. Carbon isotope chemostratigraphy and sedimentary facies evolution of the Ediacaran Doushantuo Formation in western Hubei, South China[J]. Precambrian Research, 2013, 225: 7-28.
- [34] Liu P J, Xiao S H, Yin C Y, et al. Ediacaran acanthomorphic acritarchs and other microfossils from chert nodules of the upper Doushantuo

- formation in the Yangtze Gorges Area ,South China[J]. *Journal of Paleontology* ,2014 ,88( S1) : 1-139.
- [35] Han T ,Fan H F.Dynamic evolution of the Ediacaran ocean across the Doushantuo Formation ,South China[J]. *Chemical Geology* ,2015 ,417: 261-272.
- [36] Wen H J ,Fan H F ,Tian S H , *et al.* The formation conditions of the early Ediacaran cherts ,South China[J]. *Chemical Geology* ,2016 ,430: 45-69.
- [37] 陈寿铭,尹崇玉,刘鹏举,等. 峡东地区埃迪卡拉系陡山沱组碳同位素特征研究进展与国内外对比[J]. *地球学报* ,2009 ,30( 4) : 475-486.
- [38] Li C ,Planavsky N J ,Shi W , *et al.* Ediacaran marine redox heterogeneity and early animal ecosystems [J]. *Scientific Reports* ,2015 ,5: 17097.
- [39] Qi L ,Hu J ,Xu D Y.Determination of rare earth elements and trace elements in manganese concretion by laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Analytical Laboratory* ,2000 ,19( 4) : 56-59.
- [40] 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* ,2005 ,24( 3) : 200-203.
- [41] Lyons T W ,Severmann S.A critical look at iron paleoredox proxies: New insights from modern euxinic marine basins [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* ,2006 ,70( 23) : 5698-5722.
- [42] Monterey Bay Aquarium Research Institute. 436 search results for: Monterey bay aquarium research institute: summary table of mean ocean concentrations and residence times ,2014 [EB/OL].<http://www.mbari.org/chemsensor/summary.html>.
- [43] Nozaki Y.Elemental distribution: Overview [A]. Steele J H ,Thorpe S A ,Turekian K K.*Marine Chemistry and Geochemistry: A Derivative of Encyclopedia of Ocean Sciences* [M]. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier/Academic Press ,2010: 7-12.
- [44] 陈开旭,杨振强,金光富,等. 湖北白果园银钒矿床中银的成岩富集机制探讨[J]. *矿床地质* ,1997 ,16( 1) : 53-60.
- [45] 庄汉平,卢家烂,傅家谟,等. 湖北兴山白果园黑色页岩型银钒矿床改造成矿作用的证据[J]. *科学通报* ,1998 ,43( 12) : 1328-1332.
- [46] 卢家烂,庄汉平,傅家谟,等. 湖北兴山白果园黑色页岩型银钒矿床中银钒赋存状态研究[J]. *地球化学* ,1999 ,28( 3) : 222-230.
- [47] 谭满堂,丁振举,姚书振,等. 鄂西白果园银钒矿床地球化学特征与成矿作用[J]. *地质科技情报* ,2013 ,32( 2) : 50-57.
- [48] 赵元龙,何明华,陈孟毅,等. 新元古代陡山沱期庙河生物群在贵州江口的发现[J]. *科学通报* ,2004 ,49( 18) : 1916-1918.
- [49] 王约,何明华,喻美艺,等. 黔东北震旦纪陡山沱晚期庙河型生物群的生态特征及埋藏环境初探[J]. *古地理学报* ,2005 ,7( 3) : 327-335.
- [50] Scott C ,Lyons T W.Contrasting molybdenum cycling and isotopic properties in euxinic versus non-euxinic sediments and sedimentary rocks: Refining the paleoproxies [J]. *Chemical Geology* ,2012 ,324-325: 19-27.
- [51] Calvert S E ,Pedersen T F.Geochemistry of recent oxic and anoxic sediments: Implications for the geological record [J]. *Marine Geology* ,1993 ,113( 1-2) : 67-88.
- [52] Tribouillard N ,Algeo T J ,Baudin F , *et al.* Analysis of marine environmental conditions based on molybdenum-uranium covariation-Applications to Mesozoic paleoceanography [J]. *Chemical Geology* ,2012 ,324-325: 46-58.
- [53] 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.
- [54] Algeo T J ,Tribouillard N.Environmental analysis of paleoceanographic systems based on molybdenum-uranium covariation [J]. *Chemical Geology* ,2009 ,268( 3-4) : 211-225.
- [55] Taylor S R ,McLennan S M.The Continental Crust: Its Composition and Evolution [M]. Oxford: Blackwell ,1985: 1-312.
- [56] Yao Q Z ,Zhang J.Species and distribution of inorganic selenium in the BoHai sea [J]. *Oceanologia et Limnologia Sinica* ,2004 ,35( 3) : 221-229.
- [57] Sherrard J C ,Hunter K A ,Boyd P W.Selenium speciation in subantarctic and subtropical waters east of New Zealand: Trends and temporal variations [J]. *Deep Sea Research Part I* ,2004 ,51( 3) : 491-506.
- [58] Mitchell K ,Mason P R D ,Van Cappellen P , *et al.* Selenium as paleo-oceanographic proxy: A first assessment [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* ,2012 ,89: 302-317.
- [59] Johnston D T ,Poulton S W ,Dehler C , *et al.* An emerging picture of Neoproterozoic ocean chemistry: Insights from the Chuar Group ,Grand Canyon ,USA [J]. *Earth and Planetary Science Letters* ,2010 ,290( 1-2) : 64-73.
- [60] Cutter G A ,Cutter L S.Behavior of dissolved antimony ,arsenic , and selenium in the Atlantic Ocean [J]. *Marine Chemistry* ,1995 ,49( 4) : 295-306.