

# 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

朱建明<sup>1, 2</sup>, Johnson Thomas M<sup>2</sup>, 罗泰义<sup>3</sup>, 朱祥坤<sup>4</sup>

(1. 中国科学院 地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002; 2. 伊利诺伊大学 厄巴纳-香槟分校地  
质系, 厄巴纳 61801 美国; 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; 4. 中国地  
质科学院 地质研究所 国土资源部同位素地质重点实验室, 北京 100037)

**摘要:**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  $\delta^{82/76}\text{Se}_{\text{SRM}3149}$  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  $-4.35\text{‰} \sim +4.11\text{‰}$  之间; 中间镍钼层及碳质页岩、碳质碳酸盐岩的  $\delta^{82/76}\text{Se}_{\text{SRM}3149}$  变化范围窄, 平均值为  $0.91\text{‰} \pm 0.23\text{‰}$  ( $n=4$ ); 上层碳质页岩为  $-1.24\text{‰}$ 。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硒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。

**关键词:** 硒同位素, 沉积环境, 镍钼多金属富集层, 牛蹄塘组, 贵州遵义

中图分类号: P597<sup>+</sup>.2; P53

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2008)04-0361-06

## A tentative discussion on the variation of selenium isotopes in black shale of Niutitang Formation, Zunyi, Guizhou Province, and its implications for depositional environment

ZHU Jian-ming<sup>1, 2</sup>, JOHNSON Thomas M<sup>2</sup>, LUO Tai-yi<sup>3</sup> and ZHU Xiang-kun<sup>4</sup>

(1. State Key Lab of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. Department of Geology, 245 NHB, University of Illinois at Urbana-Champaign, Urbana, IL 61801, USA; 3. State Key Lab of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 4. Key Lab of Isotopic Geology, Ministry of Land and Resources, Institute of Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China)

**Abstract:** Black shale of the Lower Cambrian Niutitang Formation is widely distributed in the Yangtze Platform of South China, and there is regionally developed a typical conformable polymetallic sulfide horizon. A lower profile of the black shale enriched in Se, Mo and other metal elements in Xiaozhu of Zunyi area was selected for Se isotope determination so as to investigate the probable source of Se and its depositional environment. The results show that remarkable variation of  $\delta^{82/76}\text{Se}_{\text{SRM}3149}$  exists in the studied black shale sequence. The middle carbonaceous shale, Ni-Mo layer and carbonaceous carbonate have a narrow range of  $\delta^{82/76}\text{Se}_{\text{SRM}3149}$ , from  $+0.65\text{‰}$  to  $+1.15\text{‰}$  with a mean of  $0.91\text{‰} \pm 0.23\text{‰}$  ( $n=4$ ); the upper carbonaceous shale has a value of  $-1.24\text{‰}$ ; the

收稿日期: 2008-04-25; 修订日期: 2008-05-14

基金项目: 国家自然科学基金项目(40573050), 国家 863 计划资助项目(2007AA06Z125), 教育部留学回国人员科研启动基金

作者简介: 朱建明(1969-), 博士, 研究员, 研究方向: 环境与生物地球化学、同位素地球化学, E-mail: zhujianming@vip.gyig.ac.cn

bottom K-bentonite and phosphorite have a wide range of  $\delta^{82/76}\text{Se}_{\text{SRM}3149}$  between  $-4.35\%$  and  $+4.11\%$ . Combined with the published  $\delta^{98/95}\text{Mo}_{\text{JMC}}$  data of Ni-Mo layer in the Huangjiawan section, it is held that the middle black shale was deposited in an anoxic/euxinic environment, but an uncertain mixing process between basin seawater and oxic ocean water or hydrothermal fluid must have happened at that time. The bottom K-bentonite experienced a strong weathering and alteration, and the oxidization-reducing process probably occurred near the boundary between oxidizing water and anoxic water. Se in seawater might have been leached from the Se-rich bottom K-bentonite or tuff or from submarine hydrothermal fluid. Se isotopes indicate that the depositional environment of black shale in the Niutitang Formation of Zunyi area was possibly situated on the continental margin of a restricted basin and experienced different evolution stages from oxidizing-suboxic-anoxic/euxinic to suboxic.

**Key words:** Se isotopes; depositional environment; Ni-Mo polymetallic layer; Niutitang Formation; Zunyi of Guizhou

在中国西南,从晚震旦世到新生代发育的黑色岩系地层中,都不同程度地存在着硒(Se)的富集,其中最具代表性的地层是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)和二叠纪的茅口组(罗泰义等,2003,2005;朱建明等,2007;Jiang *et al.*,2007)。早寒武世牛蹄塘组及其同期或相邻组的黑色岩系在中国西南广泛出露,延伸约 1 600 km。牛蹄塘组下部黑色岩系除富 Se 外,还典型富集 V、Mo、Ni、U、REE、PGE 等元素(罗泰义等,2003,2005;Jiang *et al.*,2007)。该层位已发现的重要矿床包括天竹-新晃重晶石矿、湘西北 Ni-Mo-PGE 矿化带、遵义 Ni-Mo-PGE 矿化带和织金 P-REE 矿等(Mao *et al.*,2002;罗泰义等,2003;Jiang *et al.*,2007;Pasava *et al.*,2008),是中国南方下寒武统黑色岩系中典型的“多金属富集层”。由于牛蹄塘组多金属富集层属于下寒武统底部,多金属富集层及其赋存的黑色岩系的发育有可能与新元古代“雪球地球”和“寒武纪生命大爆发”等全球事件引起的古海洋变化有关,下寒武统黑色岩系也就有可能是寒武纪全球变化事件的重要信息库(Sterner *et al.*,2001;Jiang *et al.*,2003,2006,2007,2008)。因此,下寒武统黑色岩系及其多金属富集层的成因与古环境是近年来地球化学、地质学与古生物学研究的热点问题。有关多金属元素富集层中的金属来源及其成因模式包括海底热液、海水中金属元素共沉降或捕获成因等(Mao *et al.*,2002;罗泰义等,2003;Jiang *et al.*,2003,2006;Lehmann *et al.*,2007)。Jiang 等(2007)通过 Os 同位素体系和 PGE 指标的研究认为,多金属元素富集层是海底热液成因;Lehmann 等(2007)借助钼同位素的研究认为富集层的金属元素主要来自早寒武世海水,并认为早寒武世海洋环境比现在的更为还原;Jiang 等(2008)又对 Lehmann 等(2007)的成因模式提出了质疑。

硒在自然界中有<sup>74</sup>Se、<sup>76</sup>Se、<sup>77</sup>Se、<sup>78</sup>Se、<sup>80</sup>Se 和<sup>82</sup>Se 6 个稳定同位素,其丰度分别为 0.89%、9.37%、7.64%、23.77%、49.61% 和 8.73%。硒同位素分馏的框架目前已基本建立,均认为硒氧离子( $\text{Se}^{6+}\text{O}_4^{2-}$  或  $\text{Se}^{4+}\text{O}_3^{2-}$ )的无机还原和细菌的异化还原都能够引起较大的硒同位素分馏,且非生物还原过程导致的硒同位素分馏稍大于细菌异化还原过程引起的分馏,如以  $\delta^{80}\text{Se}/^{76}\text{Se}$  表示,前者在  $\text{Se}(\text{IV})$ - $\text{Se}(\text{0})$  单向还原过程中的最大分馏是 12% 左右,而后者约是 8%(Johnson,2004)。与此比较,其他生物地球化学过程导致的硒同位素分馏都相

对很小,如高等植物、藻类等对硒氧离子同化还原和生物挥发引起的分馏通常小于 1%,吸附过程引起的分馏小于 0.5%,元素硒与负 2 价硒间的转化几乎无硒同位素的分馏(Johnson,2004;Johnson and Bullen,2004)。因此,硒同位素的分馏基本是单向过程,即只有硒氧离子还原反应的发生,硒同位素才能够出现明显的分馏,硒同位素可以作为地质与生物地球化学过程的良好示踪剂(Johnson *et al.*,1999,2000)。现阶段硒同位素的应用研究尚未完全开展,仅局限于硒污染区的生物地球化学研究(Johnson,2004;Johnson and Bullen,2004)。本文在调查遵义松林牛蹄塘组下部黑色岩系剖面硒同位素分布的基础上,利用硒同位素初步探讨了牛蹄塘组下部黑色岩系的沉积环境、氧化还原条件和硒的可能物质来源,为牛蹄塘组下部多金属富集层成因及其物质来源探讨提供新的证据。

## 1 地质概况与样品采集

黔北早寒武世牛蹄塘组的特征剖面主要集中在松林-岩孔背斜的两端,在东北端的松林穹隆周边广泛出露。该层位岩性变化较大,罗泰义等(2005)对遵义松林地区牛蹄塘组下部剖面进行详细调查后,划分出 3 套岩性组合:第 1 段主要是磷块岩-火山熔岩-钾质斑脱岩组合,第 2 段是碳质碳酸盐岩-特征碳酸盐(磷酸盐)球体(有内核,发育中间层和壳层)-镍钼金属层-石煤组合,第 3 段主要是产出遵义生物群的碳质页岩和碳质粉砂岩组合。本文研究地点主要选择在遵义松林小竹流水,该地区位于遵义松林镇西偏南 3 km 处,罗泰义等(2003,2005)已给出该区地质剖面的详细描述。小竹流水 1 号坑道中剖面岩石发育良好,且有人工开挖的新鲜露头,坑道内与坑道外围露头采集的上中下部样品主要包括碳质页岩、镍钼矿层和斑脱岩等(表 1)。为了纵向比较黑色岩系中的硒同位素组成,也采集了其他地区早寒武世碳质页岩和碳质硅质岩等样品(表 1)。

## 2 样品硒浓度与同位素分析

### 2.1 硒的浓度测定

岩石样品,特别是含有机质较高的碳质页岩,使用  $\text{HNO}_3$

+HF+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的混合消化液,含碳的 Ni-Mo 硫化物样品使用 HNO<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 混合消化液,于高压密闭消化罐中消解。由于样品量与特富龙(Teflon)消解罐的体积有关,且有机质含量最高可达 20%,称样量一般控制在 25~100 mg 之间,消解温度 155℃ 左右,时间约为 16~18 h,橙黄透明的消解液转移于 15 mL 的 PFA 杯中,于 70℃ 蒸至近干后使用 10% 的硝酸定容为 5 mL 并离心后稀释 10~20 mL 保存。取 0.2~1 mL 样品储备液加入 0.5 mL 浓 HNO<sub>3</sub> 后于 70℃ 下蒸至近干,使用 5 M 5 mL HCl 溶解后转移至 25 mL 带盖然后冷却稀释、定容至 20 mL(HCl 浓度 2 M),使用氢化物(HG)-MC-ICP-MS 测定标准与样品中的 <sup>82</sup>Se 强度来计算硒浓度(表 1),即样品硒浓度 = 标准硒浓度 × (<sup>82</sup>Se<sub>样品</sub>/<sup>82</sup>Se<sub>标准</sub>)。

## 2.2 硒同位素的化学分离

取已知硒浓度的样品,加入硒同位素双稀释剂(<sup>74</sup>Se-<sup>77</sup>Se),并使 <sup>77</sup>Se<sub>稀释剂</sub>/<sup>78</sup>Se<sub>样品</sub> ≈ 2。样品与稀释剂均匀混合后静置一段时间,重复上述蒸至尽干步骤,用 5 M 5 mL HCl 溶解样品后稀释为 30 mL 0.83 M 的 HCl 液后进入巯基棉(TCF)化学分离步骤。分离硒的具体流程可参见朱建明等(2008)。简言之就是称取巯基棉(0.145 ± 0.005) g,装于聚丙烯柱中压实,依次用 3 mL 超纯水、1 mL 6 mol/L HCl、1 mL 0.8 mol/L HCl 淋洗柱子后,样品过柱,使用 2 mL 6 mol/L HCl、3 mL 超纯水淋洗柱子,取出吸干水分的巯基棉放入 15 mL 聚丙烯离心管中,滴加 1 mL 的 HNO<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O 混合液,密封离心管后于 95~100℃ 水浴杯中水浴 20 min,冷却后加入 3.5 mL 超纯水,倾倒入上清液于 15 mL PFA 杯中,加入

1 mL 浓 HNO<sub>3</sub>,于 75℃ 下蒸至近干,反复滴加 HNO<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 并蒸至近干,以完全除去有机质,然后用 5 mL 5 mol/L HCl 溶解并转移至 25 mL 带特富龙盖的硼硅玻璃管中于 95~100℃ 下恒温加热 1 h,冷却后通入高纯氮气冒泡,静止后稀释待测硒同位素。

## 2.3 硒同位素的质谱测量

硒同位素分析用美国伊利诺伊大学厄巴纳-香槟分校地质系的 MC-ICP-MS(Nu plasma)完成。硒同位素测定时,样品以 H<sub>2</sub>Se 气体形式引入炬管。H<sub>2</sub>Se 气体的产生由该实验室自行设计的简易连续流氢化物系统完成。本实验中 HCl 的浓度始终保持在(2 ± 0.1) mol/L,NaBH<sub>4</sub> 浓度为 0.3%,样品吸入的流速为 0.25 mL/min。硒同位素测定时使用了 9 个法拉第杯,其中 H6、H4、Ax、L2、L3、L5 分别对应硒的 74、76、77、78、80、82 同位素;L4、H2、H5 对应砷 75、溴 79 和溴 81。待测的样品溶液浓度一般为 4 × 10<sup>-9</sup> ~ 6 × 10<sup>-9</sup>,此时 <sup>78</sup>Se 的信号强度可达到 1.2~2 V。背景和样品校正使用 on-peak zero(OPZ)校正方式。从仪器采集的数据直接输入 EXCEL 数据处理表。校正的 <sup>74</sup>Se/<sup>78</sup>Se、<sup>76</sup>Se/<sup>78</sup>Se、<sup>77</sup>Se/<sup>78</sup>Se 和 <sup>82</sup>Se/<sup>78</sup>Se 比值输入双稀释剂的迭代处理程序中,获得每个 CYCLE 的 δ<sup>82/76</sup>Se 和 δ<sup>82/78</sup>Se 值,并求其均值和内标准误差。本文报道的硒同位素比值均相对于 SRM 3149,其计算公式为: δ<sup>82/76</sup>Se(‰) = [(<sup>82</sup>Se/<sup>76</sup>Se)<sub>样品</sub> / (<sup>82</sup>Se/<sup>76</sup>Se)<sub>标准</sub> - 1] × 1000。样品的分析精度是 ± 0.15‰ ~ ± 0.2‰(2σ),本文使用 ± 0.2‰(2σ)来报道样品的实际精度范围,分析结果见表 1。

表 1 遵义牛蹄塘组与其他地区黑色岩系的硒同位素组成

Table 1 Selenium isotope composition of black shale from Niutitang Formation in Zunyi and other areas

松林牛蹄塘组剖面岩石	$\alpha(\text{Se}) \times 10^{-6}$	$\delta^{82/76}\text{Se}/\text{‰}$	$\delta^{82/78}\text{Se}/\text{‰}$	采样地点
顶层碳质页岩	52	-1.24	-0.82	小竹流水 1 号坑道
中层碳质泥岩	32	0.65	0.39	小竹流水 1 号坑道
中层镍钼层	1 271	1.04	0.71	小竹流水 1 号坑道
中层碳酸盐岩球体外层	3.80	-2.25	-1.47	页岩层中透镜体
中层碳质页岩	49.5	0.81	0.59	小竹流水 1 号坑道
中层碳质碳酸盐岩	27.4	1.15	0.77	小竹流水 1 号坑道
底层灰色斑脱岩 BT-1	70.0	4.11	2.69	小竹流水坑道旁露头
底层含碳斑脱岩 BT4-1	101	-3.69	-2.44	尖坡顶露头
底层含碳斑脱岩 BT6-2	409	-4.35	-2.76	尖坡顶露头
底层磷块岩 SL4-2	121	-0.25	-0.24	尖坡顶露头
底层磷块岩 SL6-5	686	3.18	2.11	尖坡顶露头
碳质硅质岩 Han-1	19.2	1.10	0.75	重庆北大巴山巴山组
碳质硅质岩 HA-1	39.2	-0.10	-0.08	陕西紫阳下寒武统
碳质硅质岩 W-4	84.4	0.59	-0.32	陕西紫阳下寒武统

## 3 结果与讨论

遵义松林牛蹄塘组黑色岩系的 δ<sup>82/76</sup>Se<sub>SRM 3149</sub> 变化范围为 -4.35‰ ~ +4.11‰,其中底层斑脱岩和磷块岩的变化最

大,与黑色岩系 δ<sup>82/76</sup>Se<sub>SRM 3149</sub> 的总变化范围一致,即 -4.35‰ ~ +4.11‰,硒含量也相对较高;中间层碳质碳酸盐岩、碳质页岩和镍钼层的 δ<sup>82/76</sup>Se<sub>SRM 3149</sub> 变化范围比较稳定,是 0.65‰ ~ 1.15‰,硒含量除镍钼层外相对较低。在碳质页岩层位中发育的碳质碳酸盐岩球体外层的 δ<sup>82/76</sup>Se<sub>SRM 3149</sub> 为 -2.25‰,

硒含量是  $3.80 \times 10^{-6}$ , 是一异常的数据。上层碳质页岩的  $\delta^{82/76}\text{Se}_{\text{SRM}3149}$  为  $-1.25\%$ , 硒含量与中部岩石相当。Johnson 和 Buller(2004) Rouxel 等(2002, 2004)等均测定过新鲜碳质页岩中 Se 同位素组成,  $\delta^{82/76}\text{Se}_{\text{SRM}3149}$  平均变化范围是  $0.58\% \pm 1.66\%$  ( $n=12$ ), 其中来自钻孔的平均值是  $0.05\% \pm 1.30\%$  ( $n=4$ )。湖北恩施沙地静海相碳质页岩与硅质岩的  $\delta^{82/76}\text{Se}_{\text{SRM}3149}$  平均变化范围是  $0.70\% \pm 0.47\%$  ( $n=13$ )。渔塘坝钻孔中碳质页岩的  $\delta^{82/76}\text{Se}_{\text{SRM}3149}$  值是  $0.08\% \pm 0.98\%$  ( $n=25$ ) (Zhu 等未发表数据), 与牛蹄塘组同期的其他地区碳质硅质岩是  $-0.10\% \sim +1.10\%$  (表1)。遵义牛蹄塘组下部中层的碳质页岩与镍钼层的  $\delta^{82/76}\text{Se}_{\text{SRM}3149}$  平均变化范围是  $0.91\% \pm 0.23\%$  ( $n=4$ ), 与上述报道的结果基本一致。这表明如果以遵义牛蹄塘组下部中层碳质岩系形成的缺氧至无氧环境为正常沉积, 那么上层碳质页岩的沉积环境则有微弱的异常, 而下层斑脱岩和磷块岩的形成环境则存在有明显的变化。

遵义牛蹄塘组镍钼层中的钼来源尚在争议中(Lehmann *et al.*, 2007; Jiang *et al.*, 2007, 2008), 但均不否认其沉积环境是缺氧至无氧。遵义黄家湾镍钼硫化物矿中的  $\delta^{98/95}\text{Mo}_{\text{JMC}}$  平均比值为  $1.06\% \pm 0.11\%$  ( $n=5$ ), 牛蹄塘黑色岩系的  $\delta^{98/95}\text{Mo}_{\text{JMC}}$  变化范围为  $0.81\% \sim 1.90\%$  (Lehmann *et al.*, 2007)。Mo 同位素已证明镍钼层形成于缺氧至无氧环境, 那么遵义松林牛蹄塘组下部中层碳质页岩系列也应当形成于该环境。镍钼矿的形成机制现主要有两种模式: 一种是富含多金属的充氧水团循环到缺氧或无氧水体界面时发生钼与硫的共沉淀, 而  $[\text{H}_2\text{S}]$  是由繁盛的硫酸盐还原菌形成(Lehmann *et al.*, 2007); 另一种是尽管钼来自于海水, 但弥漫于热液通道系统的繁盛微生物群落主要是由固氮或嗜 Mo 微生物组成, 镍钼矿是在生物参与下的热液环境中形成的(Jiang *et al.*, 2007; Orberger *et al.*, 2007)。不管镍钼矿的形成机制如何, 现有的证据均表明镍钼矿的形成与微生物有着直接或间接的关系。Se 同位素的分馏主要由无机氧化还原和微生物的异化还原作用引起, 具有单向分馏的特征, 即反应产物中通常富集轻同位素, 残留物中富集重同位素(Johnson, 2004; Johnson and Bullen, 2004)。现代大洋中脊热液田中发育黄铁矿的  $\delta^{82/76}\text{Se}_{\text{SRM}3149}$  为  $-1.68\% \pm 1.25\%$ , 海洋沉积物 Fe-Mn 结核的  $\delta^{82/76}\text{Se}_{\text{SRM}3149}$  约为  $0.35\%$  (Rouxel *et al.*, 2002, 2004)。Rouxel 等(2004)以 Fe-Mn 结核的  $\delta^{82/76}\text{Se}_{\text{SRM}3149}$  代表海水的 Se 同位素组成为基准, 认为热液田中发育的黄铁矿在形成时捕获的硒经历了部分还原作用。笔者采集的镍钼矿样品中的硒含量为  $1.271 \times 10^{-6}$ ,  $\delta^{82/76}\text{Se}_{\text{SRM}3149}$  值为  $1.04\%$ , 比现代海洋 Fe-Mn 结核的  $\delta^{82/76}\text{Se}_{\text{SRM}3149}$  重。由于硒氧离子 ( $\text{Se}^{6+}\text{O}_4^{2-}$  或  $\text{Se}^{4+}\text{O}_3^{2-}$ ) 的还原过程主要由微生物控制(Stolz *et al.*, 2002), 硫酸盐还原菌的繁盛也必将导致海水中硒氧离子的还原和  $\text{H}_2\text{Se}$  形成, 镍钼矿形成时捕获的硒也基本是  $\text{Se}^{2-}$  (Orberger *et al.*, 2007), 这就说明当时海水 Se 有可能同 S 一样, 以还原的  $[\text{H}_2\text{Se}]$  方式存在, 沉积环境中海水

Se 的  $\delta^{82/76}\text{Se}_{\text{SRM}3149}$  值应当在大于或等于  $1.04\%$  界线上波动。镍钼层下部中层碳质碳酸盐岩中  $\delta^{82/76}\text{Se}_{\text{SRM}3149}$  值是  $1.15\%$ , 似乎也证明了这个推测。与它们互层的碳质页岩和碳质泥岩中的  $\delta^{82/76}\text{Se}_{\text{SRM}3149}$  值分别是  $0.81\%$  和  $0.65\%$ 。由于海水中硒的来源可以是内源如海底热液或海底火山活动、外源如富硒岩石的风化或淋滤(Kulp and Partt, 2004), 而普通的陆源碎屑物中的硒含量极低, 不足以形成如此高硒含量的碳质岩系。硒转化与富集的主要途径是生物作用, 或者海水中本就富含硒。因此推测这有可能是原始缺氧至无氧环境中的海水与热液或充氧水团的混合作用下形成的。如果存在这种混合作用, 原始环境中海水与热液或充氧水团混合在规模上将有所差异, 反映在稳定的沉积层位上将是硒同位素比值在纵向上的波动变化或基本一致。

镍钼层与其下部碳质碳酸盐岩间夹有一层碳质页岩, 与碳质页岩同期沉积的还包括碳酸盐岩球状体或透镜体。该碳酸盐岩球体外层的  $\delta^{82/76}\text{Se}_{\text{SRM}3149}$  为  $-2.25\%$ , 与同期页岩的  $\delta^{82/76}\text{Se}_{\text{SRM}3149}$  为  $0.81\%$  相比, 存在  $3.06\%$  的差异, 且在硒含量上前者是后者的  $1/13$ 。硒进入碳质碳酸盐岩的主要方式是  $\text{Se}^{4+}$  或有机硒(Kulp and Partt, 2004), 前者是充氧或贫氧条件下 Se 的存在形式 ( $\text{Se}^{4+}$ ), 后者是微生物或浮游生物 ( $\text{Se}^{2-}$ ) 的产物。如果以中层发育的镍钼层至碳质碳酸盐岩的平均值  $\delta^{82/76}\text{Se}_{\text{SRM}3149} = 0.91\%$  为基准, Se 质量以同期页岩和碳酸盐岩球体外层的硒加和为总量硒 ( $53.3 \times 10^{-6}$ ), 按照二端元同位素质量平衡的原理计算, 那么碳酸盐岩球体外层的  $\delta^{82/76}\text{Se}_{\text{SRM}3149} \approx 2.25\%$ , 但实验测定的如此负的  $\delta^{82/76}\text{Se}_{\text{SRM}3149} \approx -2.25\%$  值, 是不能够为上述同位素质量平衡所解释的。因此, 碳酸盐岩球体形成时捕获的硒极可能与微生物的作用有关, 或者碳酸盐球体的形成环境处在陆坡边缘的浅水水域(Pasava *et al.*, 2008)。如果是后者, 碳酸盐岩球体层位的归属有可能与上层碳质页岩层一致而非中间层的碳质页岩层。上层碳质页岩 Se 的  $\delta^{82/76}\text{Se}_{\text{SRM}3149}$  为  $-1.24\%$ , 表现为重 Se 同位素的亏损, 接近现代大洋中脊热液田中黄铁矿的  $-1.68\% \pm 1.25\%$ , 这暗示着要么存在局部水域环境的还原作用, 要么是松林牛蹄塘组下部中上层沉积环境逐渐向氧化环境过渡, 或者是采集的样品已经发生了风化作用或遭受了氧化淋滤。

遵义松林牛蹄塘组底端斑脱岩的  $\delta^{82/76}\text{Se}_{\text{SRM}3149}$  变化范围是  $-4.35\% \sim +4.11\%$ , 磷块岩  $-0.25\% \sim +3.18\%$ 。与小竹牛蹄塘组中间镍钼层及碳质页岩的  $\delta^{82/76}\text{Se}_{\text{SRM}3149}$  为  $0.91\% \pm 0.23\%$  ( $n=4$ ) 相比较, 明显是异常变化的层位。Se 的重同位素亏损的形成一般有两种解释: 一是岩石中  $\text{Se}_e$  的氧化淋滤, 重同位素首先迁移, 如湖北恩施二叠纪茅口组的富硒碳质岩系(朱建明等未发表资料), 此现象的机理还不明确; 二是氧化还原作用的发生, 反应产物和原残留物进入不同沉积相导致 Se 同位素的分异(Johnson, 2004; Johnson and Bullen, 2004)。遵义松林牛蹄塘组底端 3 个斑脱岩样品中硒的含量分别是  $409 \times 10^{-6}$ 、 $101 \times 10^{-6}$  和  $70 \times 10^{-6}$ , 相应的

$\delta^{82/76}\text{Se}_{\text{SRM}3149}$  是  $-4.35\%$  (尖坡顶)  $-3.69\%$  (尖坡顶) 和  $4.11\%$  (小竹)。由于这 3 个斑脱岩属于同一层位, 相同的沉积环境下形成  $\delta^{82/76}\text{Se}$  相差  $8.46\%$  的可能性极小, 推测它们的沉积环境存在差异, 野外地质调查也证实了该推测。尖坡顶斑脱岩中发育有大量黄钾铁帆, 黄钾铁帆是表生风化过程中比较典型的产物, 表明该地斑脱岩一度暴露于地表或处于氧化环境中 (罗泰义等未发表资料), 遭受了风化作用, 这样在凝灰岩向钾质斑脱岩的蚀变过程中发生了硒的淋滤, 残留相呈现负同位素, 淋滤迁移相是正同位素。尖坡顶距离小竹流水仅 300 m, 硒的迁移有可能经历了氧化至还原环境的急剧变化, 这种现象与恩施渔塘坝富硒岩石风化剖面中  $\delta^{82/76}\text{Se}_{\text{SRM}3149}$  在 20 m 范围内存在  $-13.53\% \sim +11.37\%$  的变化类似 (朱建明等未发表资料)。Pasava 等 (2008) Jiang 等 (2007) 也认为牛蹄塘组金属富集层中的金属元素存在陆源风化产物的输入。因此, 从 Pasava 等 (2008) 给出的牛蹄塘组沉积环境的模型来看, 遵义松林地区牛蹄塘组下部底层斑脱岩有可能曾一度处在充氧 (oxic) 至贫氧 (suboxic) 环境 (Poulson *et al.* 2006) 的边界面上。与此类似, 磷块岩中  $\delta^{82/76}\text{Se}$  的较大变化也意味着其沉积处在充氧至贫氧环境的边界面附近, 硒同位素负值较为接近局限盆地的陆地浅水域, 正值则处在相对较深和还原的环境。有关这方面的认识是否合理, 还有待进一步的剖面数据证明。

根据上述分析, 认为遵义松林小竹地区牛蹄塘组黑色岩系的沉积环境处在局限盆地靠近陆地的边缘部分, 从底层磷块岩和斑脱岩至中层碳质页岩-镍钼层和上层的碳质页岩, 经历充氧  $\rightarrow$  贫氧  $\rightarrow$  缺氧 (anoxic)  $\rightarrow$  无氧 (euxinic)  $\rightarrow$  贫氧的演化阶段。

## 4 结论

遵义松林小竹地区牛蹄塘组下部黑色岩系剖面的  $\delta^{82/76}\text{Se}_{\text{SRM}3149}$  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  $-4.35\% \sim +4.11\%$ , 中间镍钼层及碳质页岩、碳质碳酸岩的  $\delta^{82/76}\text{Se}_{\text{SRM}3149}$  变化范围窄, 平均值为  $0.91\% \pm 0.23\%$  ( $n=4$ ); 上层碳质页岩为  $-1.24\%$ 。结合已发表的钼同位素数据, 认为中层岩石沉积于局限盆地的缺氧/无氧环境, 但存在盆地海水与热液或充氧水团的不定期混合; 下层岩石曾一度位于局限海盆充氧与贫氧环境的边界面附近, 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下层富硒斑脱岩的氧化淋滤或海底热液的淋滤作用, 推测其沉积环境极可能处在局限盆地靠近陆地的边缘部分。从底层磷块岩和斑脱岩至中层碳质页岩-镍钼层和上层的碳质页岩, 经历了充氧  $\rightarrow$  贫氧  $\rightarrow$  缺氧/无氧  $\rightarrow$  贫氧的演化阶段。遵义松林小竹地区牛蹄塘组下部黑色岩系的硒同位素变化表明硒同位素有可能应用于古沉积环境的重建和物质来源的判别, 其更加合理的解释和模型完善还有待多个剖面综合对比的进一步研究。

致谢 在实验和使用 MC-ICP-MS 过程中得到美国 UIUC 大学地质系 Lundstrom 副教授、Glessner 先生、黄方博士、张兆峰博士的帮助, 谨此致谢。

## References

- Jiang S Y, Chen Y Q, Ling H F, *et al.* 2006. Trace- and rare-earth element geochemistry and Pb-Pb dating of black shales and intercalated Ni-Mo-PGE-Au sulfide ores in Lower Cambrian strata, Yangtze Platform, South China [J]. *Mineralium Deposita*, 41(5): 453~467.
- Jiang S Y, Yang J H, Ling H F, *et al.* 2003. Re-Os isotopes and PGE geochemistry of black shales and intercalated Ni-Mo polymetallic sulfide bed from the Lower Cambrian Niutitang Formation, South China [J]. *Progress in Natural Sciences*, 13(10): 788~794.
- Jiang S Y, Yang J H, Ling H F, *et al.* 2007. Extreme enrichment of polymetallic Ni-Mo-PGE-Au in lower Cambrian black shales of South China: An Os isotope and PGE geochemical investigation [J]. *Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology*, 254: 217~228.
- Jiang S Y, Zhao K D, Li L, *et al.* 2008. Highly metalliferous carbonaceous shale and Early Cambrian seawater: Comment [J]. *Geology*, 35: 158~159.
- Johnson T M. 2004. A review of mass-dependent fractionation of selenium isotopes and implications for other heavy stable isotopes [J]. *Chemical Geology*, 204: 201~214.
- Johnson T M and Bullen T D. 2004. Mass-dependent fractionation of selenium and chromium isotopes in low-temperature environments [A]. Rosso J J. *Geochemistry of Non-traditional Stable Isotopes* [C]. Washington D C: The Mineralogical Society of America, 289~317.
- Johnson T M, Bullen T D and Zawislanski P T. 2000. Selenium stable isotope ratios as indicators of sources and cycling of selenium: results from the northern reach of San Francisco Bay [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 34: 2 075~2 079.
- Johnson T M, Herbel M J, Bullen T D, *et al.* 1999. Selenium isotope ratios as indicators of selenium sources and bio-geochemical cycling [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63: 2 775~2 783.
- Kulp T K and Partt L M. 2004. Speciation and weathering of selenium in Upper Cretaceous chalk and shale from South Dakota and Wyoming, USA [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 68: 3 687~3 701.
- Lehmann B, Nagler T F, Holland H D, *et al.* 2007. Highly metalliferous carbonaceous shale and Early Cambrian seawater [J]. *Geology*, 35(5): 403~406.
- Luo Taiyi, Ning Xingxian, Luo Yuanliang, *et al.* 2005. Super-enrichment of Se in the bottom of black shales lower Cambrian at Zunyi, Guizhou Province, China [J]. *Acta Mineralogical Sinica*, 25(3): 276~282 (in Chinese with English abstract).
- Luo Taiyi, Zhang Huan, Li Xiaobiao, *et al.* 2003. Mineralization characteristic of the multi-element-rich strata in the Niutitang Formation black shale series, Zunyi, Guizhou, China [J]. *Acta Mineralogical*

- Sinica, 23(4): 296~302 (in Chinese with English abstract).
- Mao Jingwen, Lehmann B, Du A, *et al.* 2002. Re-Os dating of polymetallic Ni-Mo-PGE-Au mineralisation in Lower Cambrian black shales of South China and its geological significance[J]. Economic Geology, 97(5): 1051~1061.
- Orberger B, Vymazalova A, Wagner C, *et al.* 2007. Biogenic origin of intergrown Mo-sulphide- and carbonaceous matter in Lower Cambrian black shales (Zunyi Formation, southern China) [J]. Chemical Geology, 238: 213~231.
- Pasava J, Kribek B, Vymazalova A, *et al.* 2008. Multiple Sources of Metals of Mineralization in Lower Cambrian Black Shales of South China: Evidence from Geochemical and Petrographic Study [J]. Resource Geology, 58(1): 25~42.
- Poulson R L, Siebert C, McManus J, *et al.* 2006. Authigenic molybdenum isotope signatures in marine sediments [J]. Geology, 34: 617~620.
- Rouxel O, Fouquet Y and Ludden J. 2004. Subsurface process at the lucky strike hydrothermal field, Mid-Atlantic ridge: evidence from sulfur, selenium and iron isotopes [J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 68: 2295~2311.
- Rouxel O, Ludden J, Carigan J, *et al.* 2002. Natural variations of Se isotopic composition determined by hydride generation multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 66: 3191~3199.
- Stern M, Wallis E, Erdtmann B, *et al.* 2001. Submarine-hydrothermal exhalative ore layers in black shales from South China and associated fossils: insight into a Lower Cambrian facies and bio-evolution [J]. Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology, 169: 165~191.
- Stolz J F, Basu P and Oremland R S. 2002. Microbial transformation of elements: the case of arsenic and selenium [J]. International Microbiology, 5: 201~207.
- Zhu Jianming, Johnson T M, Clark S K, *et al.* 2008. High precision measurement of selenium isotopic composition by hydride generation multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry (HG-MC-ICP-MS) with a  $^{74}\text{Se}$ - $^{77}\text{Se}$  double spike [J]. Chinese Journal of Analytical chemistry (in press).
- Zhu Jianming, Qin Haibo, Luo Taiyi, *et al.* 2007. A comparative study of selenium fractionation in Se-rich carbonaceous Rocks of Lower Cambrian and Permian in Southwest China [J]. Geological Journal of China Universities, 13(1): 69~74 (in Chinese with English abstract).

#### 附中文参考文献

- 罗泰义, 宁兴贤, 罗远良, 等. 2005. 贵州遵义早寒武黑色岩系底端 Se 的超常富集 [J]. 矿物学报, 25(3): 276~282.
- 罗泰义, 张欢, 李小彪, 等. 2003. 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, 23(4): 296~302.
- 朱建明, Johnson T M, Clark S K, 等. 2008. 氢化物-多接收杯电感耦合等离子体质谱同位素稀释法测定硒同位素 [J]. 分析化学 (待刊).
- 朱建明, 秦海波, 罗泰义, 等. 2007. 西南寒武、二叠富硒碳质岩中硒结合态的比较研究 [J]. 高校地质学报, 13(1): 69~74.