三峡地区埃迪卡拉系至下寒武统地层中硒的含量分布富集规律

田兴磊^{1,2}, 雒昆利^{2*}

1. 中国科学院地理科学与资源研究所, 北京 100101;

2. 中国科学院大学资源与环境学院, 北京 100049

* 通讯作者, E-mail: luokl@igsrr.ac.cn

收稿日期: 2016-10-11; 接受日期: 2017-04-12; 网络版发表日期: 2017-05-25

国家自然科学基金项目(批准号: 41172310, 41472322)和国家重点基础研究发展计划项目(编号: 2014CB238906)资助

摘要 分析了三峡地区埃迪卡拉系至下寒武统(E-C₁)地层中硒(Se)的含量分布富集规律, 探讨了Se的显著和非显著富集层的元素地球化学特征. 结果表明, Se为E-C₁地层中最富集(浓集)的元素, 其富集系数EF(与上地壳平均元素含量相比)和浓集系数CC(与同类岩性相比)均值分别为26.97和48.04. 富集系数EF'(Al标准化之后的EF)指示, Se为第二富集的元素($Se_{EF}=218.73$), 低于Cd($Cd_{EF}=288.46$), 远高于第三富集的微量元素As($As_{EF}=97.49$). Se在E-C₁地层中含量范围为 $<10^{-5}$ ~30.08ppm, 算数均值为1.35ppm. 相对于南沱组($Se_{EF}=2.29$), E-C₁地层中 Se_{EF} 值增加11.78倍. 其EF均值呈现为水井沱组(92.58)>岩家河组(54.45)>陡山沱组(24.72)>灯影组(2.48)>石牌组(1.95)>天河板组下部(1.24). E-C₁地层中Se的含量较服从自然对数正态分布, 表现出正偏态分布类型. Se显著富集($EF>10$)的层位主要包括陡II下部、陡II上部、陡III顶部、陡IV、岩家河组底部和上部、水井沱组下部 and 上部. 元素地球化学特征表明: Se显著富集层中Se含量普遍受陆源碎屑的影响, 还受热液、火山碎屑、深部物源等单一或多因素的共同作用. 此外, 黄铁矿对部分层位(陡II上部、陡IV和水井沱组上部)及有机质对部分层位(陡II下部和水井沱组上部)中Se的富集具有促进作用. Se的非显著富集层(除陡I、水井沱组中部、石牌组和天河板组下部外)中Se含量仍受陆源碎屑影响, 而其他的因素(热液、火山碎屑和深部物源等)的活动普遍较弱.

关键词 埃迪卡拉系-下寒武统, 硒, 分布富集规律, 元素地球化学, 三峡地区

1 引言

扬子地台湖北三峡地区(图1)是中国南方埃迪卡拉系标准剖面的所在地(赵自强等, 1985), 该地区埃迪卡拉系至下寒武统(E-C₁, ca. 635~520Ma)地层出露完整, 并且具有清晰的年代地层学(Condon等, 2005; Yin等,

2005; Liu等, 2009; Okada等, 2014)、岩石地层学(赵自强等, 1985; 项礼文等, 1999)、生物地层学(赵自强等, 1985; McFadden等, 2009; 尹崇玉等, 2009; Liu等, 2013; Guo等, 2014)、同位素地层学(Jiang等, 2007; Ishikawa等, 2008, 2013; Zhu等, 2013)以及古环境(Ishikawa等, 2008; McFadden等, 2008; Scott等, 2008; 黄晶等, 2009)

中文引用格式: 田兴磊, 雒昆利. 2017. 三峡地区埃迪卡拉系至下寒武统地层中硒的含量分布富集规律. 中国科学: 地球科学, 47: 881-898, doi: [10.1360/N072016-00157](https://doi.org/10.1360/N072016-00157)
英文引用格式: Tian X L, Luo K L. 2017. Distribution and enrichment patterns of selenium in the Ediacaran and early Cambrian strata in the Yangtze Gorges area, South China. Science China Earth Sciences, 60: 1268-1282, doi: [10.1007/s11430-016-9045-1](https://doi.org/10.1007/s11430-016-9045-1)

和古地理(Jiang等, 2011)等研究背景. 其中, 对三峡地区E-C₁地层中微量元素的研究主要关注氧化还原敏感微量元素(如Mo、U、V等)及稀土元素的地球化学指示意义, 并运用其所表征的大气-海洋氧气的变化来探究海洋氧化与生物演化之间的耦合关系(Scott等, 2008; Ling等, 2013), 或者关注氧化还原敏感元素及稀土元素的含量变化来探究其沉积环境的变化(黄晶等, 2009; 田兴磊等, 2014; 闫斌等, 2014)及成矿元素如陡山沱组顶部重晶石的成因及其地质指示意义(柳永清等, 2009)等. 近期, Tian和Luo(2017)发现在三峡地区埃迪卡拉系至下寒武统地层中微量元素硒(Se)、砷(As)和钼(Mo)相对于成冰系南沱组显著富集, 其发生显著富集的陡山沱组、岩家河组和水井沱组恰恰是该时期生物发生大变革的层位, 并且, 该地区埃迪卡拉系和下寒武统中Se、As和Mo发生显著富集的层位与该时期生物发生变革事件的层位吻合.

硒作为一类重要的生命必需微量元素, 是谷胱甘肽过氧化物酶(GSH-Px)的重要组成(Rotruck等, 1973), 在预防心血管疾病、抗肿瘤、防癌和抗癌、抗氧化、抗炎和抗感染等方面均有重要作用(Plant等, 2014). 此外, E-C₁地层中的Se对现生环境和人类健康具有重要影响. 如Luo等(2004)报道陕南硒中毒区极高硒土壤中硒的来源为当地埃迪卡拉纪和早寒武世高硒岩层的风化. Ni等(2016)对湖南桃源县环境中的硒资源研究发现, 当地富硒环境中硒的主要来源为早寒武世和埃迪卡拉纪富硒的黑色岩系.

本文将系统分析三峡地区成冰系南沱组、埃迪卡拉系及下寒武统沉积岩中微量元素硒的含量特征及其分布富集规律, 并进一步揭示其显著和非显著富集层的元素地球化学特征. 本研究可为探讨地球关键生物演化时期的环境变化、探讨生物变革的环境因素及揭示硒的富集规律提供科学数据.

2 地质背景和样品

三峡地区E-C₁地层广泛分布于黄陵背斜周边地区(图1a). 地层由老到新依次为埃迪卡拉系陡山沱组、埃迪卡拉系灯影组、穿时地层(前寒武纪/寒武纪)岩家河组、下寒武统水井沱组、石牌组、天河板组和石龙洞组. 本文涉及的组具体如下.

陡山沱组总厚度约170m, 以盖帽白云岩与下伏成

冰系南沱组冰碛岩呈假整合接触(图1b). 陡山沱组自下而上分为4个岩性段: I段(陡I)为一层全球性发育, 厚度不等的碳酸盐岩地层, 称之为“帽碳酸盐岩”(Hoffman等, 1998), 厚约2m, 岩性以灰色厚层状含砾微晶白云岩为主; II段(陡II)厚约100m, 深灰、黑色薄层状细晶白云岩, 具水平微层理, 夹黑色页岩, 富含燧石结核; III段(陡III)厚约50m, 白云岩、夹燧石层及燧石结核和条带白云岩; IV段(陡IV)厚约13m, 黑色炭质页岩夹泥晶白云岩透镜体(Lu等, 2012).

灯影组位于陡山沱组之上, 与下伏陡山沱组整合接触, 厚约400m. 岩性三分明显(赵自强等, 1985; Chen等, 2013), 下部为灰色、灰白色内碎屑白云岩, 含核形石及燧石条带和结核, 称蛤蟆井段, 厚约30m; 中部为黑色薄板状微晶石灰岩, 含石膏层, 称石板滩段, 厚约270m; 上部主要为灰白色块状白云岩, 微晶或粗晶白云岩, 内碎屑白云岩, 夹燧石层, 含燧石团块和燧石结核, 产同生角砾岩, 称白马沱段, 厚约100m(Chen等, 2013).

岩家河组厚约40m, 以深灰色中薄层状白云岩夹薄层硅质岩出现为底, 与灯影组白马沱段整合接触. 其主要岩性特征自下而上为: I段厚约15m, 黑色中薄层硅质岩夹砂质白云岩及灰黑色页岩; II段厚约2m, 为灰白色中层状含硅磷质砾屑白云岩; III段厚约18m, 深灰色中薄层微晶灰岩夹黑色粉砂质页岩; IV段厚约4m, 黑色页中层状灰岩; V段厚约2m, 为灰白色中层状含硅磷质砾屑灰岩(Guo等, 2014). 水井沱组厚约40m, 以黑色页岩和页岩为主, 夹石灰岩透镜体及中厚层石灰岩(项礼文等, 1999). 石牌组厚约100m, 以黄绿色薄层粉砂岩和页岩为主. 天河板组厚约80至90m, 以灰白色泥晶灰岩为主(项礼文等, 1999).

三峡地区埃迪卡拉系至下寒武统地层具有精确的年代地层学约束, 陡山沱组的年代界定于635~551Ma(Condon等, 2005), 水井沱组底部U-Pb年龄为(526.4±5.4)Ma(Okada等, 2014)(图1b).

本次研究涉及采自7个典型剖面的岩石样品397件, 地层厚度约900m(图1b). 其中, 在王丰岗剖面采集南沱组底部样品, 在田家园子剖面采集南沱组和陡山沱组样品, 在九龙湾剖面采集陡II上部样品, 在黄牛岩剖面采集陡III上部和陡IV样品, 在雾河剖面采集灯影组样品, 在滚子坳剖面采集岩家河组和水井沱组样品, 在夷陵剖面采集水井沱组、石牌组和天河板组样品.

图1 研究剖面位置示意图及综合地层柱状图

(a) 三峡地区地质简图; (b) 综合地层柱状图. 地质年代数据来源: 1) Condon等(2005); 2) Okada等(2014)

具体的综合岩性柱状图和样品位置见图1b和网络版附录1(<http://earthn.scichina.com>, 下同). 为尽量确保采集的样品能反映埃迪卡拉系至下寒武统地层的整体特征, 我们在岩性变化较大的组段如陡山沱组、岩家河组进行密集采样, 采样间隔约为0.5m, 而在岩性相对单一的组段如灯影组以及在因风化或覆盖而不能在约0.5m的距离上采集样品水井沱组、石牌组及天河板组的部分层位进行稀疏采样, 采样间距5.0~20m.

3 实验方法

3.1 样品前处理

野外采样过程中尽量选择比较新鲜的岩石剖面或岩石面, 避开风化、含后期白云岩或石英脉、有后期溶蚀及重结晶现象的岩石. 室内处理时, 去掉岩石样品表面杂质(泥土、植物、苔藓等), 用去离子水冲洗, 自然风干. 随后对冰碛岩及沉积岩采样不同的前

处理. 对冰碛岩, 轻微敲碎后过10目筛, 尽量挑选不含颗粒的冰碛岩基质, 粉碎至200目, 装在塑料自封袋中待分析; 而对沉积岩, 尽量挑选新鲜的样品粉碎至200目, 装在塑料自封袋中待分析.

3.2 样品分析

常量元素和微量元素(包括稀土元素)的分析测定: 岩石样品(200目)用三酸(HNO_3 - HF - HClO_4)消解法消解(Luo, 2011; 田兴磊等, 2014). 元素含量使用Perkin Elmer公司生产的电感耦合等离子体光谱仪(ICP-OES)及电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)测定. Na、Al、K、Ti、Mn、Fe、Li、Ni、Sr、V和Zn的检测限为0.1ppb, Mg、P和Ca的检测限为1.0ppb, Cd、Co、Tl、Ga、In、Rb、Th、U、Bi、Mo和Be的检出限为0.0001ppb. 砷和硒的含量使用原子荧光光度计法测定, 具体消解方法见(Niu和Luo, 2011; Ni等, 2016). 硒含量的检测限为0.01ppb, 砷含量的检测限为0.05ppb. 总有机碳(TOC)按照国标中沉积岩中总有机碳的测定方法(GB/T19145, 2003)测定. 分析误差优于10%. 以上测试均在中国科学院地理科学与资源研究所理化分析中心测定.

3.3 质量控制

准确的实验数据是研究的重要基础, 质量保证则是实验的最基本要求. 本研究从野外岩石样品的采集到实验室内实验流程和样品的分析测试均严格遵循野外和室内操作规范. 实验中所使用的玻璃器皿均提前在20%左右的硝酸中过夜浸泡, 使用前用去离子水洗净烘干. 实验中使用的聚四氟乙烯(PTEF)烧杯和烧杯盖, 在使用前需用自来水和去离子水清洗干净, 并置于20%的硝酸溶液中煮沸20min, 之后用去离子水冲洗干净后烘干备用. 为控制分析数据的质量, 所有的分析过程中均以国家标准物质: 土壤(GBW07401, GBW07403, GBW07406)¹⁾和岩石(GBW07107, GBW07112)²⁾检验分析结果的准确性, 以平行样、空白实验以及重复测量等手段检测分析结果的平行性和稳定性.

4 结果和讨论

4.1 硒的含量分布富集规律

主量元素、微量元素及稀土元素的含量及相关指标列于网络版附录1~6中. 本研究采用富集系数EF(Enrichment Factor)、富集系数EF'和浓集系数CC(Concentration Coefficient)探讨岩石样品中元素的富集程度. 按照富集情况将微量元素的富集情况分为6类: 显著富集($\text{EF} > 10$)、强富集($10 > \text{EF} > 5$)、弱富集($5 > \text{EF} > 2$)、正常($2 > \text{EF} > 0.5$)以及亏损($0.5 > \text{EF}$). 对CC和EF'也按照此分类标准.

富集系数EF为样品中元素X的含量相对于土地壳或平均页岩(PAAS)中元素X的丰度值, 本文中统一选用土地壳(UCC)的元素含量做为对比标准, 公式 $X_{\text{EF}} = X_{\text{样品}}/X_{\text{UCC}}$, 其中UCC中元素的平均含量引自(Taylor和 McLennan, 1985; McLennan, 2001).

因为沉积岩物质成分变化大, 根据高于或低于地壳(或页岩)值认定微量元素的富集亏损情况会产生偏差, 比如一些生物成因的碳酸盐岩或蛋白石等矿物会起到稀释作用(Tribovillard等, 2006). 为了消除这种影响将元素X通过Al或Th标准化来计算富集系数EF', 计算公式为 $X_{\text{EF}'} = (X/\text{Al})_{\text{样品}}/(X/\text{Al})_{\text{UCC}}$.

浓集系数(CC)为样品中某一元素X的含量与此类样品的同类岩性中的此元素X含量的比值, 计算公式为 $X_{\text{CC}} = X_{\text{样品}}/X_{\text{同类岩性}}$. 其中, 同类岩性采用中国东部同类岩性. 其含量引自迟清华和鄢明才(2007).

结果显示, 相对于土地壳微量元素均值, Se是三峡地区埃迪卡拉系至下寒武统中所研究的23种微量元素中最富集的元素, 其富集系数($\text{Se}_{\text{EF}} = 26.97$)(网络版附录4)显著强于其他微量元素, 是第二富集元素Cd($\text{Cd}_{\text{EF}} = 10.66$)的2.53倍, 并且Se在埃迪卡拉纪至早寒武世地层中富集系数EF的变化较大, 其EF的差值, 即最大富集系数 EF_{max} 与最小富集系数 EF_{min} 的差值为601.2(网络版附录4). 浓集系数均值表明Se在三峡地区埃迪卡拉系至下寒武统中具有最高的CC值($\text{Se}_{\text{CC}} = 48.04$)(表1, 网络版附录5), 是第二浓集微量元素Cd($\text{Cd}_{\text{CC}} = 10.70$)的4.49倍. 富集系数EF'指示, Se为第二富集的元素($\text{Se}_{\text{EF}'} = 218.73$, 网络版附录6), 稍弱于

1) 中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所. 2003. 标准物质证书-土壤成分分析标准物质. 中国, 廊坊

2) 中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所. 2003. 标准物质证书-岩石成分分析标准物质. 中国, 廊坊

表1 三峡地区埃迪卡拉系至下寒武统不同组段中Se的富集程度及Eu/Eu*和Ce/Ce*的值^{a)}

地层系统		Se _{EF}	Se _{CC}	Se _{EF'}	Eu/Eu*	Ce/Ce*
下寒武统	天河板组下部	1.24	0.84	51.08	0.87	0.65
	石碑组	1.95	1.04	10.31	1.00	0.87
	水井沱组	92.58	4.76	124.71	1.12	0.86
	岩家河组	54.45	12.17	265.50	1.16	0.57
埃迪卡拉系	白马沱段	2.57	2.96	1013.14	1.03	0.26
	灯影组 石板滩段	2.04	1.45	394.20	1.09	0.26
	蛤蟆井段	3.43	4.29	175.46	1.07	0.55
	灯影组均值	2.48	2.56	665.95	1.06	0.30
	陡IV	249.70	11.56	328.56	1.38	0.90
	陡III	8.82	6.74	473.89	1.12	0.62
	陡II	13.14	88.66	81.42	1.22	0.73
	陡I	1.36	4.19	14.25	1.42	0.92
	陡山沱组均值	24.72	68.97	148.02	1.22	0.73
	埃迪卡拉系-下寒武统均值	26.97	48.04	218.73	1.18	0.67
成冰系	南沱组	2.29	0.19	2.84	1.21	0.82

a) $Eu/Eu^*=2Eu_N/(Sm_N+Gd_N)$; $Ce/Ce^*=2Ce_N/(La_N+Pr_N)$, 公式参考Bau和Dulski(1996), N代表后太古代澳大利亚平均页岩(PAAS)标准化, PAAS的数据引自Nance和Taylor(1976)

Cd($Cd_{EF}=288.46$), 远高于第三富集的微量元素As($As_{EF}=97.49$).

Se在埃迪卡拉系至下寒武统中含量变化范围为 $<10^{-5} \sim 30.08$ ppm, 算数均值为1.35ppm. Se含量在陡IV黑色页岩中较之前层位中的Se的含量和富集程度均显著增加(表1和2), 最高值出现在岩家河组底部(网络版附录2). Se在三峡地区埃迪卡拉系至下寒武统组间的平均富集系数EF呈现为水井沱组>岩家河组>陡山沱组>灯影组>石碑组>天河板组下部(表1). 其中在水井沱组、岩家河组和陡山沱组中的EF均值远高于其他组. 在整个涉及的E-C₁地层中, Se的EF均值为26.97, 是下伏成冰系南沱组($Se_{EF}=2.29$)的11.78倍.

在埃迪卡拉系和下寒武统中Se的富集系数EF的具有强烈的波动变化, 其中发生显著富集的层位(表2)包括: 陡II下部, 即盖帽白云岩之上2.4~10.8m的层位; 陡II上部, 即陡II上部距陡II/陡III界线约30m的层位; 陡III顶部距陡III/陡IV界线约0.2m的层位; 陡IV整段; 岩家河组底部0.9m的层位; 岩家河组上部24.05m的层位; 水井沱组下部11.0m的层位; 水井沱组上部9m的层位. 此外, CC和EF'在这些显著富集层位中同样出现峰

值(图2; 表1, 网络版附录5和6).

4.2 硒的含量分布模式

直方图是最常用的描述数据分布的图解之一, 并被广泛的应用的地学领域(Zhang等, 2005; Rawlins等, 2012). 它由并排的直方条组成, 可以直观的显示数据的单峰或多峰分布模式. 直方图两侧偏离主体的部分数据为尾翼数据, 在直方图的一端或两端可直接检测出离群数据即偏离数据主体的数据点.

频率分布直方图表明, 三峡地区埃迪卡拉系-下寒武统微量元素Se的含量数据属非正态分布, 而是表现出正偏态分布类型(图3a), 表明在低浓度范围内的值占大多数(<2.5 ppm), 而偏离主体的尾翼数据主要在右侧, 即高浓度的数据为尾翼数据, 与上文提及的硒的显著富集层位主要集中在个别层位如埃迪卡拉系陡山沱组IV段、岩家河组下部和水井沱组下部和上部一致.

那么, 该套地层中Se的含量服从哪种类型的分布呢? 下面我们运用分位数图(简称Q-Q图)检验其分布模式. 分位数是指某一期望分布函数的反函数值. Q-Q图是x轴为样本的分位数, y轴为某一期望分布形式的

图2 三峡地区南沱组顶部至天河板组下部地层中Se的富集程度及相应的古环境指标的变化曲线

表2 三峡地区埃迪卡拉系至下寒武统Se显著富集(EF>10)的层位及相应的参数值

	水井沱组 上部	水井沱组 下部	岩家河组 上部	岩家河组 底部	陡IV全部	陡III顶部	陡II上部	陡II下部
Se(ppm)	0.92~8.08	0.35~15.82	0.14~8.05	0.66~30.08	4.80~25.08	0.97~2.55	0.17~4.0	0.55~2.53
Se均值(ppm)	3.83	7.2	2.12	6.69	12.49	1.76	1.76	1.39
Se _{EF}	76.63	144.09	42.3	133.73	249.7	35.2	35.27	27.79
Se _{CC}	4.8	6.67	7.9	33.26	11.56	25.14	230.32	191.89
Se _{EF*}	126.87	174.11	199.38	663.36	328.56	279.75	162.38	269.64
Eu/Eu [*]	1.03~1.14	0.96~1.96	0.68~2.72	1.01~1.56	1.06~1.89	1.40~2.21	0.97~1.33	1.17~4.04
Eu/Eu [*] 均值	1.09	1.18	1.17	1.17	1.38	1.81	1.12	1.59
Ce/Ce [*]	0.70~0.92	0.77~0.90	0.39~0.72	0.36~0.60	0.83~0.99	0.73	0.48~0.82	0.67~0.91
Ce/Ce [*] 均值	0.84	0.83	0.57	0.50	0.90	0.73	0.71	0.78
U/Th	3.3~11.55	2.33~7.19	0.46~17.01	1.24~13.22	0.8~5.22	0.80~1.20	0.09~0.97	0.10~1.29
U/Th均值	5.82	4.54	4.48	5.33	2.27	1.0	0.32	0.43
V/Cr	1.19~33.73	5.5~71.01	0.01~42.72	0.5~2	3.53~40.93	5.61~5.91	0.29~5.98	0.55~2.70
V/Cr均值	12.39	32.66	8.20	1.18	12.96	5.76	1.57	1.43
V/(V+Ni)	0.43~0.89	0.73~0.95	0.03~1	0.52~0.81	0.83~0.98	0.92~0.94	0.13~0.95	0.74~1.0
V/(V+Ni)均值	0.73	0.86	0.87	0.68	0.92	0.93	0.25	0.87

图3 三峡地区埃迪卡拉系-下寒武统地层中Se含量的分布模式检验

(a) 频率分布直方图; (b) Q-Q图检验; (c) 自然对数值的频率分布直方图

分位数. 若数据服从某一分布模式如正态分布、对数分布、自然对数分布或其他分布模式, 则投点应该是呈一条围绕第一象限对角线的直线. Q-Q图可以直观检验元素是否服从正态或对数正态分布, 在地学领域应用广泛(Zhang等, 2005; Rawlins等, 2012). 本文中, 对三峡地区埃迪卡拉系至下寒武统微量元素Se的含量数据进行检验, 发现Se较符合自然对数正态分布模式(图3b). Se含量的自然对数值的频率分布直方图同样显示其较符合正态分布的类型(图3c).

4.3 硒显著富集层和非显著富集层的元素地球化学特征

4.3.1 陡II下部硒显著富集层

大多数沉积岩中, 总有部分微量元素来自于陆源碎屑(Tribouillard等, 2006). 在陆源细碎屑沉积岩中, Al、Th和Ti等元素主要来自陆源风化物, 且在次生作用中不易迁移, 因此非常适合用于进行陆源碎屑检验(Tribouillard等, 2006). 如果某个元素的含量与Al、Th或Ti的含量表现出良好的正相关关系, 说明该元素的含量主要受陆源碎屑控制.

陡II整段陆源碎屑指示元素Al与Th和Ti的相关性分析(图4a和b)显示, 陡II整段中Al与Th和Ti线性关系较好, 具有显著正相关关系($R_{Al-Th}=0.73$, $R_{Al-Ti}=0.92$, $P<0.01$, $n=169$), 表明陡II中陆源碎屑物质的源区稳定. 在陡II整段中, Se与Al和Th均表现出显著正相关关系($R_{Se-Al}=0.19$, $R_{Se-Th}=0.33$, $P<0.05$, $n=169$), 指示在该段中Se的含量受陆源碎屑的影响显著.

相比海水提供的硒而言, 热液能提供大量的硒

(Auclair等, 1987), 在热液环境下形成的硅酸盐矿物和硫化物集合体中的硒含量可高达1640ppm(Rouxel等, 2004). 热液最显著的特征是具有非常明显的Eu的正异常(Bau和Dulski, 1996). Eu是稀土元素中唯一可以从三价态Eu³⁺还原为二价态Eu²⁺的元素(Brookins, 1989), Eu的正异常往往与高温(>250℃)(Sverjensky, 1984)和还原性热液流体相关(Michard和Albarède, 1986; Olivarez和Owen, 1991; Bau和Dulski, 1996). 在陡II下部Se显著富集层中, 具有轻微的Eu的正异常(Eu/Eu^{*}平均=1.59)(表2), 其中在盖帽白云岩之上6.5m处具有明显的Eu的正异常(Eu/Eu^{*}=4.03)(网络版附录3). 全球范围内海底热液流体普遍具有LREE富集和具有异常高Eu的正异常的特点(丁振举等, 2000). 在该Eu明显正异常的层位, 稀土配分表现出HREE略富集的特点(田兴磊等, 2014), 与海底热液流体的特点不尽一致. 海底热液流体进入海洋环境之后会被海水稀释1000至10000倍, 甚至更高(Nozaki, 1997). 此外, 受热液喷出口附近的金属离子吸附作用的影响, 稀土配分呈现出热液和海水混合的模式(van Kranendonk等, 2003), 热液的LREE富集特征被海水严重稀释, 甚至受金属离子的沉淀作用导致轻重稀土重新分馏(Bau和Dulski, 1996), 而呈现出HREE富集, 接近海水的Y/Ho值(Alibo和Nozaki, 1999), Eu正异常得以保留, La正异常, 低 Σ REE的特征. 而微弱的正异常指示沉积物受热液改造作用较小, 一种可能性是热液与海水的混合, 造成当时的海水中具有Eu的正异常, 并且这种正异常被自生沉积物保存下来.

此外, 在此段富集层位中, P含量亦显著增加(网络版附录1). P的最高值(13690.0ppm)出现在Eu具有显著

正异常的层位中. 海洋中P的主要有陆源和上升流两种来源(Filippelli, 2008). 陡II中P与Al表现出微弱的负相关关系($R=-0.14$)(图5a), 指示该段中P含量不受陆源碎屑的影响. 因此, 该段P的来源主要为深部海水的上涌. 由于该富集层位中P与Se均无显著正相关关系(图5b), 因此Se不具有深海来源.

硒的产出往往与火山作用相关(Floor和Román-Ross, 2012). 研究表明, 高的Rb/K的值是古代高度风化物的特征(Plank和Langmuir, 1998), 而低的Rb/K的值则是富火山物质沉积物的典型特征或者是沉积物经过钾的交代(如沸石成岩作用导致的结果)(Plank和Langmuir, 1998). 将陡II下部Se显著富集层样品落入在

图4 陡II中Al与Th(a)和Ti(b)的相关性分析

图5 陡II中陆源碎屑及火山碎屑的判别图解

(a) 陡II中P与Al的相关性分析; (b) 陡II下部Se显著富集层中P与Se的相关性分析; (c) 陡II下部Se显著富集层中K₂O-Rb判别图解; (d) 陡II上部Se显著富集层中K₂O-Rb判别图解

K₂O-Rb图解中(图5c), 样品具有较低的Rb/K的值, 落在富火山碎屑沉积物一侧, 推测Se可能具有火山碎屑源. 此外, 陡II中Se与TOC表现出显著正相关($R_{\text{Se-TOC}}=0.66$, $P<0.01$, $n=26$), 表明该段中有机质含量的升高促进Se的富集.

4.3.2 陡II上部硒显著富集层

此段Se含量受陆源碎屑控制(讨论见4.3.1). Eu异常表现出轻微的正异常, 未见明显的正异常, 表明热液作用不明显. 另外, 陡II中P含量的来源主要为深部海水(讨论见4.3.1). 而在陡II上部中Se与P仅具有轻微的正相关性($R=0.09$), 因此排除Se的深部来源. 该富集层中Se与TOC具有较强的正相关($R_{\text{TOC-Se}}=0.63$), 表明有机质对Se的富集具有一定的促进作用. 同时, 该富集层中S与Fe具有显著正相关($R_{\text{Fe-S}}=0.68$, $P<0.01$, $n=30$), 证明S主要是黄铁矿硫. 黄铁矿是Se的重要载体(Large等, 2014), 而Se与S仅具有轻微的正相关($R=0.15$), 表明黄铁矿的存在对该层位中Se的显著富集有一定的贡献, 但不显著. 此外, K₂O-Rb图解(图5d)指示陡II上部Se显著富集层中受火山碎屑的影响.

4.3.3 陡III顶部硒显著富集层

陡III整段中, Al与Th具有显著的正相关关系($R_{\text{Al-Th}}=0.88$, $P<0.01$, $n=32$), 表明陡III中陆源碎屑物质的源区稳定. 而陡III与陡II中Al/Th(%/ppm)的均值分别为0.7和1.36, 表明陡III和陡II陆源碎屑物质的成分发生了变化, 陡III的陆源碎屑来自于一个相对富Th的源区.

陡III中Se与Al表现出显著正相关($R_{\text{Se-Al}}=0.42$, $P<0.05$, $n=32$), 指示Se含量受陆源碎屑输入的作用显著. 该段中P与Al和Th均不具有正相关性($R_{\text{P-Al}}=-0.16$; $R_{\text{P-Th}}=-0.12$), 表明P不具有陆源碎屑的来源, 而是受深部物源的控制. 而Se和P同样没有表现出明显正相关($R_{\text{P-Se}}=0.09$), 因此Se不受深部物源的影响.

在Se显著富集的陡山沱组III段顶部样品DST3-0中, Eu具有较明显的正异常($\text{Eu}/\text{Eu}^*=2.21$)(网络版附录3), 暗示热液作用的存在. 而DST3-0的稀土配分曲线呈现出无明显的轻重稀土富集的特征($(\text{La}/\text{Yb})_{\text{N}}=1.02$)(网络版附录3), 均与典型的海底热液流的LREE富集及明显的Eu的正异常的特点有所差别. 与陡II下部的探讨一致, 说明热液流并非直接影响沉积物, 而是经过与海

水的混合后, Eu正异常得以保留, La正异常, 低 ΣREE 的特征. 热液活动也会显著影响沉积物或沉积岩中微量元素含量. 通常海底热液携带相当高含量的Ba、Sr、Pb和Zn等金属元素(Marchig等, 1982), 造成这些元素在热液活动区域形成的沉积物或沉积岩中含量明显增加. 在陡山沱组III段顶部Se显著富集层中Ba、Sr、Pb和Zn具有明显增加的现象(网络版附录2). 此外, 具有较高的Rb/K的值, 指示未受明显的火山物质的影响.

4.3.4 陡IV硒显著富集层

陡IV黑色页岩中Ce/Ce*的变化区间为0.83~0.99, 均值为0.90(表2), $(\text{La}/\text{Ce})_{\text{N}}$ 的范围为1.06~1.38, 均值为1.21, 而页岩中 $(\text{La}/\text{Ce})_{\text{N}}$ 在0.5~1.5, Ce/Ce*在0.84±0.12时指示其构造环境为大陆边缘(Murray等, 1990; Murray, 1994), 因此, 陡IV黑色页岩沉积构造背景为大陆边缘, 这与前人研究一致(Jiang等, 2011). 而陡IV整段中Se与Al表现出一定的正相关关系($R_{\text{Se-Al}}=0.48$)(图6a), 表明Se含量在一定程度上受到陆源碎屑的影响, 但不显著.

陡IV中Fe与S具有显著正相关($R_{\text{Fe-S}}=0.92$, $P<0.01$, $n=12$), 证明该段黑色页岩中S主要是黄铁矿硫. 该段中Se与S表现出一定的正相关关系($R_{\text{Se-S}}=0.40$), 但不显著, 指示黄铁矿对陡IV的Se的富集有一定的贡献, 但不是Se富集的主要因素.

P与Al和Th不具有显著正相关关系($R_{\text{P-Al}}=0.39$; $R_{\text{P-Th}}=0.45$), 推测其受陆源输入的影响较弱, 主要来源为上升流(Filippelli, 2008). 陡IV沉积阶段恰好是陡山沱期第三次海侵期(McFadden等, 2008). 其中Se与P具有较强的负相关($R_{\text{Se-P}}=-0.47$), 表明Se不具有深部来源.

K₂O-Rb图解指示陡山沱组IV段黑色页岩落在富火山碎屑沉积物区(图6b), Se具有一定的火山碎屑源. 陡IV黑色页岩中Se与TOC表现出较强的负相关关系($R_{\text{Se-TOC}}=-0.64$), 表明三峡地区陡IV的黑色页岩中高的有机质含量并未对Se的显著富集有所贡献.

陡IV黑色页岩中普遍具有Eu的轻微的正异常(表2). 需要注意的是, 在极度缺氧硫化(euxinic)的环境中如现代黑海中Eu也能达到稳定的二价态(Sverjensky, 1984). 氧化还原敏感元素U、V和Mo的是氧化还原环境的很好的指示元素, 它们与TOC仅在缺氧环境下形成的沉积物或者沉积岩中具有较好的正相关关系(Tribovillard等, 2006). 陡IV黑色页岩中U、

Mo、V与TOC的相关性依次为0.12、0.35和-0.66,指示陡IV黑色页岩的沉积环境为硫化的环境. 沉积物中U/Al、Mo/Al及V/Al的值通过与标准页岩(PAAS和黑海静海沉积物)的比较,在现生沉积物和古代页岩中判别沉积环境时应用广泛(Algeo和Maynard, 2004; Pi等, 2013). 此外,陡IV黑色页岩中Al与Ti具有显著正相关($R_{Al-Ti}=0.98$, $P<0.01$, $n=12$),表明Al具有正常的碎屑来源. 因此,运用Al标准化探讨沉积环境是合适的. 陡IV黑色页岩中U/Al、V/Al及Mo/Al的变化范围分别为1.75~8.06、41.18~194.25和0.37~24.88ppm/%,均值分别为4.01、101.01和12.52ppm/%,均高于黑海静海沉积物的值(U/Al=3.3ppm/%; V/Al=28.8ppm/%; Mo/Al=4.3ppm/%),同样表明陡IV黑色页岩的沉积环境为极为缺氧的硫化的环境. 此外,陡IV黑色页岩中热液特征元素Ba、Pb和Zn的富集系数EF'的值分别为4.61、6.88和3.0, Pb表现出强富集,而Ba和Zn为弱富集. 因此,不能排除硫化环境对Eu正异常的干扰. 故推

测陡IV黑色页岩中Se受热液作用不明显.

4.3.5 岩家河组硒显著富集层

硅质岩中Ce/Ce*和(La/Ce)_N比值可以区分构造环境(Murray等, 1990; Murray, 1994). 其中, Ce/Ce*的值为0.60±0.11和(La/Ce)_N比值范围在1.0~2.5,指示构造环境为盆地底部. 岩家河组中硅质岩中Ce/Ce*和(La/Ce)_N比值(表3)表明岩家河组沉积时期其构造环境为盆地底部. 岩家河组Se与Al未显示出显著正相关($R_{Se-Al}=0.28$),表明陆源碎屑对该组Se的富集有一定的贡献,但不是Se富集的主要因素,同时也说明岩家河组Se的富集还受其他因素的影响.

硅质岩中的常量元素Al、Fe、Mn等可以用来区分硅质岩的成因类型和构造沉积环境. Boström(1983)根据现代热水沉积物和古代类似的沉积物中的常量元素特点,提出热水成因的硅质岩明显富Si、Fe、Mn,而贫Al和Ti,可以用Al/(Al+Fe+Mn)及Fe/Ti的比值来区

图 6 陡IV中陆源碎屑及火山碎屑的判别图
(a) Se与Al的相关性分析; (b) K₂O-Rb判别图解

表 3 岩家河组硅质岩中Se的富集程度及相应的参数值

样品号	地层	Mn(%)	Al(%)	Fe(%)	Fe/Ti	Al/(Al+Fe+Mn)	Se _{EF}	Se _{CC}	Se _{EF'}	(La/Ce) _N	Ce/Ce*
YJH-8	岩家河III段	0.02	0.17	0.60	33.44	0.22	17.8	0.34	819.16	2.14	0.51
YJH-14	岩家河I段	0.03	0.34	0.57	23.92	0.36	13.2	0.25	313.23	1.63	0.70
YJH-16	岩家河I段	0.02	0.19	0.35	19.44	0.33	0.60	0.01	26.03	1.44	0.66
YJH-21	岩家河I段	0.04	0.49	0.65	15.50	0.42	1.40	0.03	22.86	1.35	0.71
YJH-23	岩家河I段	0.03	0.78	0.71	13.09	0.51	4.20	0.08	43.39	1.76	0.59
YJH-25-1	岩家河I段	0.05	0.79	0.98	20.42	0.43	109.0	2.10	1110.97	1.68	0.60

分热水沉积物和一般海水沉积物,认为当比值分别小于0.35和大于20时属于热水成因. 岩家河组I段底部三件硅质岩(YJH-25-1、YJH-23和YJH-21)中Fe/Ti的比值均大于0.35(表3),除YJH-25-1的 $Al/(Al+Fe+Mn)$ 的值略高于20之外,其他两个硅质岩中 $Al/(Al+Fe+Mn)$ 的值均低于20(表3),表明岩家河组I段底部硅质岩非热水成因. 硅质岩YJH-16(岩家河组下部)中 $Al/(Al+Fe+Mn)$ 略小于0.35,而Fe/Ti略小于20. 岩家河组上部(YJH-14)中 $Al/(Al+Fe+Mn)$ 的值略高于0.35,而Fe/Ti大于20. 岩家河组上部(YJH-8)中 $Al/(Al+Fe+Mn)$ 的值小于0.35,而Fe/Ti值大于20,为典型的热液硅质岩.

岩家河组硅质岩成因上从下至上发生了明显的变化. 进一步将硅质岩落在Al-Fe-Mn判别图解上(图7),指示岩家河组底部YJH-25-1和YJH-21为非热液和非生物沉积硅质岩,而YJH-23为典型的生物硅质岩. 岩家河组上部(YJH-16、YJH-14和YJH-8)为热液硅质岩. 岩家河组底部Se显著富集层中Se不具有热液来源,而从岩家河组I段下部开始沉积受到了热液影响(图7),推测岩家河组上部Se显著富集层中Se具有热液来源.

图7 岩家河组硅质岩的Al-Fe-Mn图解
据Adachi等(1986)

K_2O -Rb图解(图8a)指示岩家河组底部Se显著富集层中Se可能受到了火山碎屑物质输入的影响. 此外,在该富集层中P与Al和Th无显著正相关(图8b和c),而Se与P显著正相关(图8d). 故推测Se可能受深部物源的

图8 岩家河组陆源碎屑及火山碎屑的判别图解
(a) K_2O -Rb判别图解; (b)~(d) P与相关元素的相关性分析

影响。

K₂O-Rb图解(图8a)指示岩家河组上部仍有部分火山碎屑物质的影响。岩家河组上部Se显著富集层中, P与Al和Th无明显正相关关系($R_{P-Al}=-0.04$; $R_{P-Th}=0.06$), 并且Se与P无显著正相关关系($R=0.13$), 推测Se不受深部物源的影响。

4.3.6 水井沱组硒显著富集层

根据水井沱组黑色页岩中Ce/Ce*和(La/Ce)_N的值(网络版附录3), 推测水井沱组时期构造环境为大陆边缘。整个水井沱组中Al与Th和Ti显著正相关($R_{Al-Ti}=0.94$; $R_{Al-Th}=0.95$, $P<0.01$, $n=16$), 表明水井沱组中陆源碎屑的物源区稳定。

水井沱组下部Se显著富集层中Se与Al显著正相关($R_{Al-Se}=0.81$, $P<0.05$, $n=7$), 表明该段层位中Se含量主要受陆源碎屑的控制。该富集层中Se与TOC显示出较强的负相关($R_{TOC-Se}=-0.65$), 指示高有机质并未对Se的富集有贡献。该富集层中Fe与S具有显著正相关关系($R_{Fe-S}=0.81$, $P<0.01$, $n=7$), 指示S主要为黄铁矿硫。而Se与S表现出较强的负相关($R_{Se-S}=-0.49$), 说明黄铁矿并未对Se的富集有贡献。该富集层中P与Al表现出非显著的正相关关系($R_{Al-P}=0.43$), 表明P受陆源输入的影响不显著, 主要来源为深部物源。而Se与P仅表现出一定的非显著的正相关关系($R_{Se-P}=0.39$), 指示Se可能还受一定的深部物源的影响。

水井沱组上部Se显著富集层中Se与Al呈现较强的正相关($R_{Al-Se}=0.60$), 表明Se含量在一定程度上受到陆源碎屑的影响, 同时说明还受别的因素的影响。该富集层中Se与TOC具有显著正相关($R_{TOC-Se}=0.94$, $P<0.01$, $n=6$), 表明高有机质对Se的显著富集贡献明显。该富集层中Fe与S具有一定的正相关关系, 但不显著($R_{Fe-S}=0.66$), Se与S同样表现出非显著的正相关关系($R_{Fe-S}=0.36$), 说明黄铁矿的存在对Se的富集有一定的贡献, 但不显著。该富集层中P与Al具有微弱的负相关($R_{Al-P}=-0.03$), 表明P的主要来源为深部物源。而Se与P具有较强的负相关关系($R_{Se-P}=-0.70$), 说明Se含量不受深部物源的影响。

整个水井沱组表现出轻微Eu正异常($Eu/Eu^*_{平均}=1.12$)(表1)。TOC与Mo和U表现出显著正相关关系($R_{TOC-Mo}=0.72$, $R_{TOC-U}=0.68$, $P<0.01$, $n=16$), 指示该组的沉积环境为缺氧环境, 并未达到硫化的状态, 因此排除硫化状态对Eu正异常的干扰。轻微的Eu的正异常表

明水井沱组中受热液作用的影响并不显著。K₂O-Rb图解(图9a)指示, 水井沱组中仍受火山碎屑物质的影响, Se可能具有火山碎屑的来源。

4.3.7 其他硒的非显著富集层

(1) 陡I。该段Se与Al和Th具有较弱的正相关关系($R_{Se-Al}=0.21$, $R_{Se-Th}=0.16$), 表明Se受陆源碎屑输入影响小。P与Al和Th具有较弱的正相关($R_{P-Al}=0.40$, $R_{P-Th}=0.41$), 说明P受陆源影响较小, 可能受到深部物源的影响, 这与当时的海侵一致(McFadden等, 2008; 田兴磊等, 2014)。Se与P表现出微弱的负相关($R=-0.15$), 表明Se受深部物源影响较小。该段Eu异常以轻微正异常为主($Eu/Eu^*_{平均}=1.41$), 而在陡I底部0.4m处出现一次明显的正异常($Eu/Eu^*=3.18$), 研究认为该异常受到了深海热液流的影响(田兴磊等, 2014)。在该Eu明显正异常的层位中, Se的富集程度均出现峰值($Se_{EF}=1.00$, $Se_{CC}=0.71$, $Se_{EF}=15.99$), 暗示Se具有热液来源。而该层位中Se的富集程度低于陡II下部Se显著富集层中Se的富集程度, 可能跟陡I盖帽白云岩沉积早期受到冰融淡水稀释的影响(黄晶等, 2009; 田兴磊等, 2014)有关。K₂O-Rb图解(图9b)指示, 陡I中几乎无火山碎屑物质影响, Se基本不受火山碎屑物质输入的影响。

(2) 陡II中部。此段Se非显著富集层中Se含量受陆源碎屑控制(讨论见4.3.1)。Eu异常表现出轻微的正异常, 未见明显的正异常, 表明热液作用不明显。另外, 该段P的来源主要为深部海水的上涌。陡II中部Se与P具有显著正相关关系($R=0.48$, $P<0.01$), 表明Se的含量可能受深部物源的控制。K₂O-Rb图解(图9b)指示, 该段部分层位中Se可能受火山碎屑物质输入的影响。

(3) 陡III下部及中部和上部。前文分析表明(见4.3.3)陡III中Se受陆源碎屑输入的作用显著, 并且Se不具有深部来源。该段Se非显著富集层中Eu表现为轻微的正异常或轻微的负异常, Eu/Eu^* 的范围为0.81至1.33, 均值为1.07, 未见明显的正异常。并且, 热液特征元素Ba、Sr、Pb和Zn除个别层位外并未表现出明显的增加, 说明热液作用并不明显。K₂O-Rb图解(图9b)指示, 该段未受明显的火山碎屑物质的影响。

(4) 灯影组。该组中Se与Al和Th表现出显著正相关关系($R_{Se-Al}=0.69$, $R_{Se-Th}=0.53$, $P=0.01$), 表明Se含量受到陆源碎屑的影响显著。该段中Eu表现为轻微的正异常或轻微的负异常, Eu/Eu^* 的范围为0.89~1.78, 均值为

图9 水井沱组(a)和Se非显著富集层(b)火山碎屑物质影响判别图解

1.06, 无明显的正异常, 暗示热液作用存在但影响不明显. 该组中P与Al和Th未表现出显著正相关关系($R_{P-Al}=0.15$, $R_{P-Th}=0.03$), 而Se与P无显著正相关关系($R=0.10$), 指示Se不受深部物源影响. K_2O -Rb图解(图9b)指示, 该组未受明显的火山碎屑物质的影响.

(5) 岩家河组中部. 岩家河组中Se受陆源物质的影响不明显(见讨论4.3.4), 岩家河组中部Se与Al表现出不显著的正相关性($R=0.67$), 表明Se受陆源碎屑影响, 但不明显. 岩家河组中部Eu表现为轻微正异常或基本无异常($Eu/Eu^*_{均值}=1.11$)以及硅质岩(YJH-21)的非热水成因(图7), 表明热液作用并不十分明显. K_2O -Rb图解(图9b)指示, 该段可能仍受部分火山碎屑物质的影响. 该段中P与Al和Th显著正相关($R_{P-Al}=0.88$, $R_{P-Th}=0.92$, $P<0.01$), 推测P的不受深部物源控制, 而Se与P表现出显著的正相关性($R=0.83$, $P<0.05$), 表明Se不具有深部物源.

(6) 水井沱组中部. 该段中Se与Al表现出负相关性($R=-0.22$), 表明Se含量不受陆源碎屑的影响. 水井沱组中部Eu表现为轻微正异常或无异常($Eu/Eu^*_{均值}=1.06$), 指示热液作用并不十分明显. K_2O -Rb图解(图9a)指示, 该段仍受部分火山碎屑物质的影响. 该段中P与Al表现出较强的负相关性($R_{P-Al}=-0.82$), 推测P的含量受深部物源控制, 而Se与P具有一定的负相关性($R=-0.37$), 因此Se不具有深部物源.

(7) 石碑组. 该组中Se与Al和Th表现出微弱的负相关关系($R_{Se-Al}=-0.11$, $R_{Se-Th}=-0.19$), 表明Se基本不受

陆源碎屑输入的影响. P与Al表现出较弱的正相关($R_{P-Al}=0.21$), 指示P受到陆源碎屑输入的影响, 主要受深部物源的控制. 而Se与P基本无相关性($R=-0.01$), 推测Se受深部物源的控制不明显. 石碑组下部Eu具有轻微的正异常($Eu/Eu^*_{平均}=1.05$), 而石碑组上部Eu表现为微弱的负异常($Eu/Eu^*_{平均}=0.96$), 暗示该组中热液作用的影响开始变弱, 甚至基本无热液作用的影响. K_2O -Rb图解(图9b)指示石碑组样品 K_2O -Rb落在PAAS附近, 表明基本不受火山碎屑物质的影响, 因此Se基本无火山碎屑的物源.

(8) 天河板组下部. 该段中Se与Al和Th表现出微弱的负相关关系($R_{Se-Al}=-0.34$, $R_{Se-Th}=-0.04$), 表明Se基本不受陆源碎屑输入的影响. 该段 K_2O -Rb落在PAAS附近(图9b), 表明基本不受火山碎屑物质的影响. P与Al表现出较弱的正相关($R_{P-Al}=0.31$), 但均不显著, 指示P含量受到陆源碎屑的影响, 主要受深部物源的控制. 而Se与P基本无相关性($R=0.09$), 暗示Se受深部物源影响较小. 该段中Eu表现为微弱的负异常($Eu/Eu^*_{平均}=0.87$), 表明无热液活动的影响.

4.4 氧化还原条件对硒富集的可能影响

在用微量元素判别沉积环境的氧化还原条件之前, 首先必须评估碎屑物质的影响(Tribouillard等, 2006). 根据前文4.3.1中所述, 将主要关注的氧化还原指标元素V、Cr、Ni和U与Th、Al做相关性(表4). 对其中显示出显著正相关关系的元素X的自生含量按公式 $X_{碎屑} =$

表4 三峡地区埃迪卡拉系至下寒武统不同组段中氧化还原敏感元素与陆源指示元素的相关性分析

元素	陡I		陡II		陡III		陡IV		蛤蟆井段		石板滩段	
	Al	Th	Al	Th	Al	Th	Al	Th	Al	Th	Al	Th
V	0.96**	0.64*	0.95**	0.79**	0.53**	0.62**	0.53	0.25	0.90*	0.77	-0.17	-0.07
Cr	0.73**	0.75*	0.53**	0.44**	-0.16	-0.08	0.63*	-0.08	0.90	0.72	0.51*	0.51*
Ni	-0.51	-0.06	0.46**	0.38**	-0.33	-0.24	-0.08	0.44	0.87*	0.90*	0.71**	0.70**
U	-0.75*	-0.30	0.38**	0.72**	0.40*	0.45**	0.11	-0.06	0.63	0.44	0.10	0.08
元素	白马沱段		岩家河组		水井沱组		石牌组		天河板组下部			
	Al	Th	Al	Th	Al	Th	Al	Th	Al	Th		
V	0.07	0.15	0.51**	0.46*	0.32	0.34	0.97**	0.82**	0.92*	0.70		
Cr	0.98**	0.98**	0.59**	0.52**	0.71**	0.70**	0.94**	0.83**	0.91*	0.87		
Ni	0.52*	0.56**	0.62**	0.53**	0.13	0.10	0.99**	0.83**	0.91*	0.94*		
U	-0.06	-0.04	0.49**	0.52**	0.22	0.11	0.64*	0.82**	0.08	0.45		

* $P < 0.05$; ** $P < 0.01$

$(X/Al)_{\text{上地壳}} \times Al_{\text{样品}}, X_{\text{自生}} = X_{\text{总}} - X_{\text{碎屑}}$ (Tribovillard等, 2006), 其中上地壳的含量引自(McLennan, 2001), 进行处理之后, 运用微量元素自生值的相关比值重建古海洋沉积水体氧化还原环境。

Th和U在还原状态下地球化学性质相似, 在氧化状态下差别很大(Wedepohl和Correns, 1969; Guo等, 2007; Pi等, 2014)。在表生环境下, Th只有+4价一种价态且不易溶解, 而U则不一样。U在强还原状态下为+4价, 不溶于水, 导致它在沉积物中富集; 而在氧化状态下, U以易溶的+6价存在, 造成沉积物中U的丢失。依据U、Th化学行为差异, U/Th可以作为鉴别氧化还原环境的一个参数, 在缺氧(还原)环境下, U/Th大于1.25, 而在贫氧条件下在0.75~1.25, 氧化条件下小于0.75(Jones和Manning, 1994; Rimmer等, 2004; Pattan等, 2005)。U/Th作为一类重要的古环境指标被广泛应用于沉积环境的氧化还原条件的判定中(Jones和Manning, 1994; Rimmer等, 2004; Pattan等, 2005)。

钒是一种优先在缺氧和近似缺氧水体中富集的氧化还原敏感元素(Calvert和Pedersen, 1993)。V/Cr和V/(V+Ni)一直被用作为判别古环境氧化还原条件的重要指标(Hatch和Leventhal, 1992; Jones和Manning, 1994; Algeo和Maynard, 2004; Rimmer, 2004; Rimmer等, 2004; Guo等, 2007; Pi等, 2014)。Jones和Manning(1994)把V/Cr小于2指示氧化环境, 2至4.25指示贫氧环境, 大于4.25指示次氧化的至缺氧环境。V/(V+Ni)不仅能反映沉积

物的沉积环境, 还能反映古海洋水体的分层性, 其中V/(V+Ni)大于0.84指示为静海相还原环境, 而且古海洋水体分层强烈, 小于0.6指示古海洋水体呈弱分层的贫氧环境(Hatch和Leventhal, 1992; Rimmer, 2004)。

在陡II底部Se显著富集层, U/Th和V/Cr指示沉积环境为氧化的至贫氧的环境(表2; 图2), V/(V+Ni)指示海洋水体分层较强, 而部分显示强烈的分层。陡II上部Se显著富集层, 整体上U/Th和V/Cr指示沉积环境为氧化的至贫氧的环境, V/(V+Ni)指示水体分层性较弱(表2; 图2)。陡III顶部Se显著富集层, V/Cr和V/(V+Ni)指示沉积环境为缺氧的并且分层性强的沉积环境, U/Th指示贫氧的沉积环境。陡IV的Se显著富集层, 3个指标整体上指示缺氧的分层性较强的环境, 同时指示发生过贫氧的波动事件(表2; 图2)。

对于岩家河底部Se显著富集层, U/Th指示缺氧环境, V/Cr指示氧化环境, V/(V+Ni)指示弱分层(表2; 图2)。岩家河组上部Se显著富集层U/Th和V/Cr指示沉积环境氧化至贫氧的波动转变, 在岩家河组顶部及随后的水井沱组下部又指示为分层较强的缺氧环境, 水井沱组中部沉积环境以较强分层的氧化条件为主, 之后在水井沱组上部(Se富集层)为缺氧环境(表2, 图2)。

尽管用微量元素比值判断氧化还原条件在个别层位中有一定的矛盾, 但仍可以看出, Se的显著富集与贫氧及缺氧环境有一定的关系, 在缺氧条件下更利于富集。但仅仅用微量元素比值判断古环境的氧化还

原条件出现一定的矛盾,今后还需用其他的指标等进一步研究古环境的氧化还原条件,进而讨论氧化还原条件与Se的富集的关系。

5 结论

(1) 相对于上地壳微量元素均值, Se是三峡地区埃迪卡拉系至下寒武统(E-C₁)中所研究的23种微量元素中最富集的元素,其富集系数($Se_{EF}=26.97$)显著强于其他微量元素,是第二富集元素Cd($Cd_{EF}=10.66$)的2.53倍,并且Se在埃迪卡拉纪至早寒武世地层中富集系数EF的变化较大,其富集系数EF的差值为601.2。浓集系数(与同类岩性相比)均值表明, Se在三峡地区E-C₁地层中具有最高的CC值($Se_{CC}=48.04$),是第二浓集微量元素Cd($Cd_{CC}=10.70$)的4.49倍。富集系数EF'(Al标准化之后的富集系数)指示, Se为第二富集的元素, EF'均值为218.73,稍微小于Cd($Cd_{EF'}=288.46$),但远高于第三富集的微量元素As($As_{EF'}=97.49$)。

(2) Se在该地区E-C₁地层中含量变化范围为 $<10^{-5}$ ~30.08ppm, 算数均值为1.35ppm。其平均富集系数EF呈现为水井沱组($Se_{EF}=92.58$)>岩家河组($Se_{EF}=54.45$)>陡山沱组($Se_{EF}=24.72$)>灯影组($Se_{EF}=2.48$)>石牌组($Se_{EF}=1.95$)>天河板组下部($Se_{EF}=1.24$)。其中在水井沱组、岩家河组和陡山沱组中的富集系数EF均值远高于其他组。在整个涉及的E-C₁的地层中, Se的平均富集系数EF值为26.97,是下伏成冰系南沱组Se平均富集系数EF的11.78倍。

(3) Q-Q图和频率分布直方图指示三峡地区E-C₁地层中Se的含量服从自然对数正态分布,并且表现出正偏态分布类型,即低浓度样品数量居于多数(<2.5 ppm),而高浓度主要出现在个别层位内。而Se显著富集($EF>10$)的层位主要包括陡II下部、陡II上部、陡III顶部、陡IV、岩家河组底部和上部、水井沱组下部和上部。

(4) Se显著富集层的元素地球化学特征表明: 陡II下部Se含量受陆源碎屑、热液及火山碎屑的影响,并且有机质对Se的富集有贡献。陡II上部Se含量受陆源碎屑的影响和火山碎屑的影响,此外,黄铁矿促进Se的富集。陡III顶部Se含量受陆源碎屑和热液的影响。陡IV中Se含量在一定程度上受陆源碎屑的影响,但不显著,此外Se还受火山碎屑源的影响,并且黄铁矿对Se的富集有一定的贡献。岩家河组底部Se受陆源碎屑、火山碎屑和深部物源的影响,而岩家河组上部Se含量

受到陆源碎屑、热液和火山碎屑的影响。水井沱组下部Se含量主要受陆源碎屑的影响,此外还受部分深部物源和火山碎屑的影响,而水井沱组上部高有机质对Se的富集有促进作用,其含量受陆源碎屑和火山碎屑的影响,此外,黄铁矿对Se的富集有一定的贡献。Se的非显著富集层的元素地球化学特征表明: 陡I中Se含量受热液影响。陡II中部Se含量受陆源碎屑显著,此外还受火山碎屑的影响。陡III下部、中部和上部Se含量受陆源碎屑影响显著。灯影组Se含量受陆源碎屑影响显著。岩家河组中部Se受陆源碎屑和火山物质的影响。水井沱组中部Se含量受火山碎屑影响,并且有机质对Se的富集有一定的促进作用。石牌组和天河板组下部中Se基本不受外源因素的影响。

(5) 通过与氧化还原敏感元素的比值U/Th、V/Cr和V/(V+Ni)等反映的氧化还原条件的对比,发现该时期该地区Se的显著富集与贫氧环境有一定的关系,在缺氧条件下更利于富集。

致谢 中国科学院地理科学与资源研究所郭庆军研究员在岩石总有机碳测试中给予指导和帮助,中国科学院地理科学与资源研究所理化分析中心张宏志高工在ICP-OES和ICP-MS实验测试过程中给予指导,王少彬博士和倪润祥博士在采样过程中提供帮助,在此一并致谢。

参考文献

- 迟清华, 酈明才. 2007. 应用地球化学元素丰度数据手册. 北京: 地质出版社
- 丁振举, 刘丛强, 姚书振, 周宗桂. 2000. 海底热液系统高温流体的稀土元素组成及其控制因素. 地球科学进展, 15: 68-73
- 黄晶, 储雪蕾, 常华进, 冯连君. 2009. 三峡地区埃迪卡拉系陡山沱组帽碳酸盐岩的微量元素和稀土元素研究. 科学通报, 54: 3498-3506
- 柳永清, 旷红伟, 彭楠. 2009. 峡东伊迪卡拉纪陡山沱组顶部重晶石特征与地质意义研究. 地球学报, 30: 487-494
- 田兴磊, 雒昆利, 王少彬, 倪润祥. 2014. 长江三峡地区成冰纪-埃迪卡拉纪转换时期微量元素和稀土元素地球化学特征. 古地理学报, 16: 483-502
- 项礼文, 朱兆玲, 李善姬. 1999. 中国地层典 寒武系. 北京: 地质出版社
- 闫斌, 朱祥坤, 张飞飞, 唐索寒. 2014. 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. 地质学报, 88: 1603-1615
- 尹崇玉, 刘鹏举, 陈寿铭, 唐烽, 高林志, 王自强. 2009. 峡东地区埃迪

- 卡拉系陡山沱组疑源类生物地层序列. 古生物学报, 48: 146–154
- 赵自强, 邢裕盛, 马国干. 1985. 长江三峡地区生物地层学(1). 震旦纪分册. 北京: 地质出版社
- Adachi M, Yamamoto K, Sugisaki R. 1986. Hydrothermal chert and associated siliceous rocks from the northern Pacific their geological significance as indication of ocean ridge activity. *Sediment Geol*, 47: 125–148
- Algeo T J, Maynard J B. 2004. Trace-element behavior and redox facies in core shales of Upper Pennsylvanian Kansas-type cyclothems. *Chem Geol*, 206: 289–318
- Alibo D S, Nozaki Y. 1999. Rare earth elements in seawater: Particle association, shale-normalization, and Ce oxidation. *Geochim Cosmochim Acta*, 63: 363–372
- Auclair G, Fouquet Y, Bohn M. 1987. Distribution of selenium in high-temperature hydrothermal sulfide deposits at 13°N, East Pacific Rise. *Can Mineral*, 25: 577–587
- Bau M, Dulski P. 1996. Distribution of yttrium and rare-earth elements in the Penge and Kuruman iron-formations, Transvaal Supergroup, South Africa. *Precambrian Res*, 79: 37–55
- Boström K. 1983. Genesis of Ferromanganese Deposits-Diagnostic Criteria for Recent and Old Deposits. New York: Plenum Press. 473–489
- Brookins D. 1989. Aqueous geochemistry of rare earth elements. *Rev Mineral Geochem*, 21: 201–225
- Calvert S E, Pedersen T F. 1993. Geochemistry of Recent oxic and anoxic marine sediments: Implications for the geological record. *Mar Geol*, 113: 67–88
- Chen Z, Zhou C M, Meyer M, Xiang K, Schiffbauer J D, Yuan X L, Xiao S H. 2013. Trace fossil evidence for Ediacaran bilaterian animals with complex behaviors. *Precambrian Res*, 224: 690–701
- Condon D, Zhu M Y, Bowring S, Wang W, Yang A H, Jin Y G. 2005. U-Pb ages from the Neoproterozoic Doushantuo Formation, China. *Science*, 308: 95–98
- Filippelli G M. 2008. The global phosphorus cycle: Past, present, and future. *Elements*, 4: 89–95
- Floor G H, Román-Ross G. 2012. Selenium in volcanic environments: A review. *Appl Geochem*, 27: 517–531
- Guo J F, Li Y, Li G X. 2014. Small shelly fossils from the early Cambrian Yanjiahe Formation, Yichang, Hubei, China. *Gondwana Res*, 25: 999–1007
- Guo Q J, Shields G A, Liu C Q, Strauss H, Zhu M Y, Pi D H, Goldberg T, Yang X L. 2007. Trace element chemostratigraphy of two Ediacaran-Cambrian successions in South China: Implications for organosedimentary metal enrichment and silicification in the Early Cambrian. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol*, 254: 194–216
- Hatch J R, Leventhal J S. 1992. 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. *Chem Geol*, 99: 65–82
- Hoffman P F, Kaufman A J, Halverson G P, Schrag D P. 1998. A Neoproterozoic snowball Earth. *Science*, 281: 1342–1346
- Ishikawa T, Ueno Y, Komiya T, Sawaki Y, Han J, Shu D G, Li Y, Maruyama S, Yoshida N. 2008. Carbon isotope chemostratigraphy of a Precambrian/Cambrian boundary section in the Three Gorge area, South China: Prominent global-scale isotope excursions just before the Cambrian Explosion. *Gondwana Res*, 14: 193–208
- Ishikawa T, Ueno Y, Shu D, Li Y, Han J, Guo J, Yoshida N, Komiya T. 2013. Irreversible change of the oceanic carbon cycle in the earliest Cambrian: High-resolution organic and inorganic carbon chemostratigraphy in the Three Gorges area, South China. *Precambrian Res*, 225: 190–208
- Jiang G Q, Kaufman A J, Christie-Blick N, Zhang S H, Wu H C. 2007. Carbon isotope variability across the Ediacaran Yangtze platform in South China: Implications for a large surface-to-deep ocean $\delta^{13}\text{C}$ gradient. *Earth Planet Sci Lett*, 261: 303–320
- Jiang G Q, Shi X Y, Zhang S H, Wang Y, Xiao S H. 2011. Stratigraphy and paleogeography of the Ediacaran Doushantuo Formation (ca. 635–551 Ma) in South China. *Gondwana Res*, 19: 831–849
- Jones B, Manning D A C. 1994. Comparison of geochemical indices used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstones. *Chem Geol*, 111: 111–129
- Large R R, Halpin J A, Danyushevsky L V, Maslennikov V V, Bull S W, Long J A, Gregory D D, Lounejeva E, Lyons T W, Sack P J, McGoldrick P J, Calver C R. 2014. Trace element content of sedimentary pyrite as a new proxy for deep-time ocean-atmosphere evolution. *Earth Planet Sci Lett*, 389: 209–220
- Ling H F, Chen X, Li D, Wang D, Shields-Zhou G A, Zhu M Y. 2013. Cerium anomaly variations in Ediacaran-earliest Cambrian carbonates from the Yangtze Gorges area, South China: Implications for oxygenation of coeval shallow seawater. *Precambrian Res*, 225: 110–127
- Liu P J, Yin C Y, Chen S M, Tang F, Gao L Z. 2013. The biostratigraphic succession of acanthomorphic acritarchs of the Ediacaran Doushantuo Formation in the Yangtze Gorges area, South China and its biostratigraphic correlation with Australia. *Precambrian Res*, 225: 29–43
- Liu P J, Yin C Y, Gao L Z, Tang F, Chen S M. 2009. New material of microfossils from the Ediacaran Doushantuo Formation in the Zhongcunping area, Yichang, Hubei Province and its zircon SHRIMP U-Pb age. *Chin Sci Bull*, 54: 1058–1064
- Luo K L. 2011. Arsenic and fluorine contents and distribution patterns of Early Paleozoic stoneliike coal in the Daba Fold Zone and Yangtze Plate, China. *Energy Fuels*, 25: 4479–4487

- Luo K L, Xu L R, Tan J A, Wang D H, Xiang L H. 2004. Selenium source in the selenosis area of the Daba region, South Qinling Mountain, China. *Environ Geol*, 45: 426–432
- Marchig V, Gundlach H, Möller P, Schley F. 1982. Some geochemical indicators for discrimination between diagenetic and hydrothermal metalliferous sediments. *Mar Geol*, 50: 241–256
- McFadden K A, Huang J, Chu X, Jiang G, Kaufman A J, Zhou C, Yuan X, Xiao S. 2008. Pulsed oxidation and biological evolution in the Ediacaran Doushantuo Formation. *Proc Natl Acad Sci USA*, 105: 3197–3202
- McFadden K A, Xiao S H, Zhou C M, Kowalewski M. 2009. Quantitative evaluation of the biostratigraphic distribution of acanthomorphic acritarchs in the Ediacaran Doushantuo Formation in the Yangtze Gorges area, South China. *Precambrian Res*, 173: 170–190
- McLennan S M. 2001. Relationships between the trace element composition of sedimentary rocks and upper continental crust. *Geochem Geophys Geosyst*, 2: 1021–24
- Michard A, Albarède F. 1986. The REE content of some hydrothermal fluids. *Chem Geol*, 55: 51–60
- Murray R W. 1994. Chemical criteria to identify the depositional environment of chert: General principles and applications. *Sediment Geol*, 90: 213–232
- Murray R W, Buchholtz ten Brink M R, Jones D L, Gerlach D C, Russ III G P. 1990. Rare earth elements as indicators of different marine depositional environments in chert and shale. *Geology*, 18: 268–271
- Nance W B, Taylor S R. 1976. Rare earth element patterns and crustal evolution—I. Australian post-Archean sedimentary rocks. *Geochim Cosmochim Acta*, 40: 1539–1551
- Ni R X, Luo K L, Tian X L, Yan S G, Zhong J T, Liu M Q. 2016. Distribution and geological sources of selenium in environmental materials in Taoyuan County, Hunan Province, China. *Environ Geochem Health*, 38: 927–938
- Niu C X, Luo K L. 2011. Relationship of selenium, arsenic and sulfur in soil and plants in Enshi County, China. *J Food Agric Environ*, 9: 646–651
- Nozaki Y. 1997. A fresh look at element distribution in the North Pacific Ocean. *Eos Trans AGU*, 78: 221
- Okada Y, Sawaki Y, Komiya T, Hirata T, Takahata N, Sano Y, Han J, Maruyama S. 2014. New chronological constraints for Cryogenian to Cambrian rocks in the Three Gorges, Weng'an and Chengjiang areas, South China. *Gondwana Res*, 25: 1027–1044
- Olivarez A M, Owen R M. 1991. The europium anomaly of seawater: Implications for fluvial versus hydrothermal REE inputs to the oceans. *Chem Geol*, 92: 317–328
- Pattan J N, Pearce N J G, Mislankar P G. 2005. Constraints in using Cerium-anomaly of bulk sediments as an indicator of paleo bottom water redox environment: A case study from the Central Indian Ocean Basin. *Chem Geol*, 221: 260–278
- Pi D H, Jiang S Y, Luo L, Yang J H, Ling H F. 2014. Depositional environments for stratiform witherite deposits in the Lower Cambrian black shale sequence of the Yangtze Platform, southern Qinling region, SW China: Evidence from redox-sensitive trace element geochemistry. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol*, 398: 125–131
- Pi D H, Liu C Q, Shields-Zhou G A, Jiang S Y. 2013. Trace and rare earth element geochemistry of black shale and kerogen in the early Cambrian Niutitang Formation in Guizhou Province, South China: Constraints for redox environments and origin of metal enrichments. *Precambrian Res*, 225: 218–229
- Plank T, Langmuir C H. 1998. The chemical composition of subducting sediment and its consequences for the crust and mantle. *Chem Geol*, 145: 325–394
- Plant J A, Bone J, Voulvoulis N, Kinniburgh D G, Smedley P L, Fordyce F M, Klinck B. 2014. 11.2 arsenic and selenium. In: Turekian H D H K, ed. *Treatise on Geochemistry*. 2nd ed. Oxford: Elsevier. 13–57
- Rawlins B, McGrath S, Scheib A, Breward N, Cave M, Lister T, Ingham M, Gowing C, Carter S. 2012. *The Advanced Soil Geochemical Atlas of England and Wales*. British Geological Survey
- Rimmer S M. 2004. Geochemical paleoredox indicators in Devonian-Mississippian black shales, Central Appalachian Basin (USA). *Chem Geol*, 206: 373–391
- Rimmer S, Thompson J, Goodnight S, Robl T. 2004. Multiple controls on the preservation of organic matter in Devonian-Mississippian marine black shales: Geochemical and petrographic evidence. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol*, 215: 125–154
- Rotruck J T, Pope A L, Ganther H E, Swanson A B, Hafeman D G, Hoekstra W G. 1973. Selenium: Biochemical role as a component of glutathione peroxidase. *Science*, 179: 588–590
- Scott C, Lyons T W, Bekker A, Shen Y, Poulton S W, Chu X, Anbar A D. 2008. Tracing the stepwise oxygenation of the Proterozoic ocean. *Nature*, 452: 456–459
- Sverjensky D A. 1984. Europium redox equilibria in aqueous solution. *Earth Planet Sci Lett*, 67: 70–78
- Taylor S R, McLennan S M. 1985. *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*. Oxford: Blackwell. 312
- Tian X L, Luo K L. 2017. Selenium, arsenic and molybdenum variation and bio-radiation in the Ediacaran-Cambrian interval. *Precambrian Res*, 292: 378–385
- Tribouillard N, Algeo T J, Lyons T, Riboulleau A. 2006. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update. *Chem Geol*, 232: 12–32
- van Kranendonk M J, Webb G E, Kamber B S. 2003. Geological and trace element evidence for a marine sedimentary environment of de-

- position and biogenicity of 3.45 Ga stromatolitic carbonates in the Pilbara Craton, and support for a reducing Archaean ocean. [Geobiology](#), 1: 91–108
- Wedepohl K H, Correns C W. 1969. Handbook of Geochemistry. Berlin: Springer Verlag
- Yin C Y, Tang F, Liu Y Q, Gao L Z, Liu P J, Xing Y S, Yang Z Q, Wan Y S, Wang Z Q. 2005. U-Pb zircon age from the base of the Ediacaran Doushantuo Formation in the Yangtze Gorges, South China: Constraint on the age of Marinoan glaciation. *Episodes*, 28: 48–49
- Zhang C, Manheim F T, Hinde J, Grossman J N. 2005. Statistical characterization of a large geochemical database and effect of sample size. [Appl Geochem](#), 20: 1857–1874
- Zhu M Y, Lu M, Zhang J M, Zhao F C, Li G X, Yang A H, Zhao X, Zhao M J. 2013. Carbon isotope chemostratigraphy and sedimentary facies evolution of the Ediacaran Doushantuo Formation in western Hubei, south China. [Precambrian Res](#), 225: 7–28