

中国地质大学“211 工程”学术著作出版基金资助出版

碧口地块古海底热水喷流沉积  
及其成矿作用地球化学示踪

丁振举 姚书振 刘丛强 周宗桂 著

地质出版社  
· 北 京 ·

## 内 容 提 要

碧口地块位于陕甘川三省邻接区,是主要由前寒武纪变质岩系组成的地块。本书是作者参加国土资源部“九五”资源与环境科技攻关项目和科技部“九五”攀登计划项目专题研究成果的总结,是一部系统利用微量元素、稀土元素地球化学研究成矿地质背景、流体作用过程、喷流沉积矿床成因及其沉积机制的著作。本书较系统研究了碧口地块铜多金属矿床主要赋矿层位火山岩、热水沉积岩的地球化学组成、同位素组成特征,探讨了古海底火山岩喷发构造环境、火山岩源区性质、热水喷流岩所记录的古流体活动信息,以及开展利用稀土、微量元素地球化学进行流体活动示踪的方法研究,同时也对其用于成矿作用示踪进行了一些尝试。

本书可供地质、地球化学和矿产勘查的科研工作者和地质院校有关专业师生参考。

## 图书在版编目(CIP)数据

碧口地块古海底热水喷流沉积及其成矿作用地球化学示踪/丁振举等著.-北京:地质出版社,  
2003.7  
ISBN 7-116-03865-5

.碧... .丁... 海底沉积-成矿作用-地球化学-研究-西北地区 .P611

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 053232 号

---

执行编辑:王大军 白 铁  
责任编辑:邢瑞玲 余宏权  
责任校对:李 玫  
出版发行:地质出版社  
社址邮编:北京海淀区学院路 31 号,100083  
电 话:(010)82324508(邮购部)  
网 址:<http://www.gph.com.cn>  
电子邮箱:[zbs@gph.com.cn](mailto:zbs@gph.com.cn)  
传 真:(010)82310759  
印 刷:北京印刷学院实习工厂  
开 本:787mm×1092mm  
印 张:6.25  
字 数:160 千字  
印 数:1—600 册  
版 次:2003 年 7 月北京第一版·第一次印刷  
定 价:20.00 元

ISBN 7-116-03865-5/ P·2386

---

(凡购买地质出版社的图书,如有缺页、倒页、脱页者,本社发行处负责调换)

# 前 言

近年来,国际地学界对流体作用的研究极为重视,被许多国家确定为地学研究的优先领域。由于流体在地壳内部广泛存在,是地壳内部最为活跃的介质之一。流体的参与不仅对化学组分-热量的传输、热液矿床形成、地壳岩石变形机制、发生部分熔融的温度和深度条件等具有重要影响,而且在很大程度上决定着壳幔之间能量的交换、迁移和物质再循环过程,影响着地球内部物理化学状态和动力学演化进程。因此,流体作用的研究已经成为解决固体地球科学重大疑难问题的突破口。

自 20 世纪 60 年代以来,有关现代海底热水系统及其成矿作用的研究,极大地丰富了人们对海底地质作用和流体成矿作用的认识水平,同时也对地质历史中发育的古海底热水喷流成矿作用的研究起到了理论指导和借鉴作用。古海底喷流成矿作用的研究首要的问题是正确识别与喷流沉积相关的含矿建造,并根据建造具有的地球化学组成提取与流体活动有关的信息。因此,基于喷流岩的地球化学组成特征进行古流体信息的提取,是研究古海底流体沉积及成矿作用的关键内容。“九五”期间,我们在国土资源部“九五”资源与环境科技攻关项目“陕甘川邻接区金、铜成矿条件、成矿规律及靶区优选”项目和国家科技部“九五”攀登计划项目“流体地质作用与成矿效应”项目的资助下,在学习和借鉴现代海底热水系统喷口流体及其沉积物地球化学研究成果基础上,重点开展了碧口地块热水沉积岩的稀土元素及同位素地球化学组成、古海底热水沉积物流体活动示踪的地球化学参数、古海底热水系统喷流沉积及成矿作用的地球化学研究。

碧口地块位于陕甘川三省邻接区,是主要由前寒武纪地层组成的变质地质体,同时也是秦岭铜、多金属矿床的重要产地。自 1944 年叶连俊、关士聪在该区首次创建“碧口群”开始,对碧口地块的地质研究已有 50 余年,对该区地层层序、时代的划分几经变化,其时代问题一直未能很好地解决。“七五”期间地矿部曾专门为此设立专题,研究碧口群的层序、时代,从原碧口群中解体出了新太古-古元古“鱼洞子群”和有化石依据的震旦系,仍将由以火山岩为主体的地层部分命名为“碧口群”。新的碧口群与原来老的碧口群无论在分布范围、岩石组成还是形成时代上均有明显的区别。在“八五”期间陕西地勘局综合研究队又对碧口地块陕西部分的地层、构造进行了进一步研究,提出了新的划分方案。然而,由于碧口地块受到了多期构造变形变质的改造,岩石地层多呈岩片形式堆叠在一起,岩石地层单位无论是在纵向上还是横向上均变化较大,同时缺乏可靠的地层对比标志,因此,对碧口群内部地层单位的划分与形成时代仍莫衷一是。与铜多金属矿产有关的地质找矿工作,近几年取得了一定进展,但与矿床形成有关的一些基础问题,如矿床产出的构造环境、成因等缺乏系统的研究。为此,我们通过对碧口地块赋矿的火山岩形成的构造环境、源区性质,以及含矿主岩成因,从热水沉积岩所记录的地球化学特征进行古流体活动示踪等方面开展了系统的地球化学研究,取得了一些新的认识和启示。本书正是上述成果的反映。

本研究工作中得到了王方正教授、杜远生教授、曾佐勋教授、陈守余教授、胡光道教授的

帮助和“陕甘川”项目各位同仁的大力支持。中国地质大学伍刚副教授,陕西地勘局汉中地质大队汪克明高级工程师、李随民博士曾参加部分野外工作,徐启东副教授、王苹副教授也给予了大力支持。样品测试过程中先后得到中国地质大学(武汉)测试中心的王林森高级工程师,中国科学院地质和地球物理研究所的国连杰教授、桑海清研究员,中国科学院地球化学研究所李荪蓉、漆亮高级工程师的帮助。本书出版过程中得到了地质出版社白铁同志的帮助,得到了中国地质大学(武汉)科技处的大力协助。在此,谨一并表示感谢。

# 目 录

## 前 言

第一章 绪 论 .....	( 1 )
第一节 海底热水流体的稀土元素配分模式与形成机理 .....	( 2 )
第二节 热水沉积物稀土元素配分模式与古流体活动 .....	( 5 )
第三节 流体-岩石反应体系中微量元素(包括稀土元素)的地球化学行为 .....	( 5 )
第四节 本文的研究思路 .....	( 6 )
第二章 碧口地块地质概况 .....	( 8 )
第一节 概 述 .....	( 8 )
第二节 碧口地块地层系统与形成时代 .....	( 9 )
第三节 碧口地块岩浆活动与构造热事件 .....	(10)
第四节 碧口地块构造格架 .....	(11)
第三章 碧口地块铜及多金属矿床地质地球化学特征 .....	(13)
第一节 大茅坪铜矿床 .....	(13)
第二节 筏子坝铜矿床 .....	(16)
第三节 阳坝铜矿床 .....	(18)
第四节 东沟坝多金属矿床 .....	(20)
第五节 铜厂铜矿床 .....	(24)
第四章 碧口地块火山岩地球化学特征与古构造环境 .....	(28)
第一节 概 述 .....	(28)
第二节 火山岩样品与分析方法 .....	(28)
第三节 碧口群火山岩地球化学特征与形成环境 .....	(29)
第四节 豆坝群变火山岩地球化学组成与形成环境 .....	(42)
小 结 .....	(44)
第五章 碧口地块热水沉积岩地球化学特征与古流体活动示踪 .....	(46)
第一节 概 述 .....	(46)
第二节 碧口地块热水沉积岩的分布 .....	(47)
第三节 样品处理与分析方法 .....	(47)
第四节 碧口群富铁硅岩元素地球化学特征 .....	(54)
第五节 热水沉积岩微量、稀土元素分异特征与其流体示踪的意义 .....	(57)
第六节 热水沉积岩所记录的环境信息 .....	(65)
第七节 东沟坝重晶石稀土元素配分样式及意义 .....	(69)
小 结 .....	(72)

第六章	碧口地块铜矿床成矿作用时限与成矿系统演化 .....	(73)
第一节	概 述 .....	(73)
第二节	碧口地块铜矿床成矿年代学研究 .....	(74)
第三节	碧口地块金属成矿系统与时空结构 .....	(81)
结 论	.....	(85)
参考文献	.....	(87)

# 第一章 绪 论

自 20 世纪 60 年代中期首次在红海深渊发现含金属的热卤水及其沉积物以来,对海底热水流体及其成矿作用的研究一直在持续不断的进行,目前已在太平洋、大西洋等相继发现了沿洋脊分布的热水活动场所 100 多处 (Herzig et al ., 1995)。热水系统的发现,不仅改变了人们以往把大洋盆地简单地作为陆源物质沉淀场所的传统观念,也使人们意识到海底是岩石圈-水圈发生强烈水-岩交换的场所。某些热水系统正在发生的热液成矿作用,为人类第一次在自然条件下观察热液成矿现象提供了重要场所。

对海底热液成矿作用的调查业已证明,现代海底正在进行的热水系统成矿作用与古代海底块状硫化物矿床无论在成矿机理还是形成环境方面都非常类似,大部分的矿床类型都能在陆地上找到其对应的产物。因此,现代海底成矿作用调查所取得的成果,对研究古海底硫化物矿床具有重要的借鉴作用。发育于地热异常区海底热水系统,是沿裂隙下渗的海水与热的岩石不断反应,且在深部热源驱动下在系统内部对流循环的特殊水文系统。同时它也是重要的水-岩反应系统和热液成岩成矿系统。在这个系统中,海水通过与热的岩石反应,通过改变自身成分、温度、pH 值、 $E_h$  值等物理化学参数逐渐演变为明显不同于海水的热水流体。从已获得热水流体 Sr、Nd 同位素资料进一步证明,海底热水流体 (Hydrothermal fluid) 主要起源于海水,并且从反应的岩石中获得了大部分的溶质组分 (Langmuir et al ., 1997; Piegras et al ., 1985)。

海底热水系统正在进行的水-岩作用及其流体的起源、演化为流体地球化学及成矿过程研究提供了天然场所。不同元素由于地球化学性质不同,在流体中可能会表现出不同的地球化学行为。如:与络阴离子的络合、颗粒的吸附、在流体/岩石(矿物)之间的分配等。元素流体地球化学行为或性质的研究,是矿床研究的基础问题之一。成矿过程的实质就是成矿元素从分散状态,通过活化、迁移到富集的过程。无论是元素从岩石或矿物中的迁出,还是含矿物质的输运,以及到矿质最后的沉淀,无不涉及到元素在流体中的性质和行为。因此,流体地球化学对矿床学研究具有重要的前导作用。对元素流体化学性质和行为的了解,可以根据元素的流体地球化学行为作出更有预见性的预测和发现一些特殊类型的矿床,有助于更好地理解那些现有知识难以合理解释的矿床形成机理。同时,流体地球化学研究,有助于我们建立能够适应固体地球科学各个领域的示踪体系。因为,现有的很多示踪体系是在研究硅酸盐体系中发展和建立起来的,较少或很少考虑到流体作用的影响。因此,现有的示踪体系在解决有流体参与的地质问题时能否得出正确的结论,其可靠性如何,这些是我们在研究地质问题中经常遇见且不可回避的关键问题,又恰恰是我们目前相对薄弱的方面。对热水系统流体开展系统的地球化学研究,不仅有助于了解元素在流体参与条件下的一些特殊的地球化学行为,而且有助于完善已有的示踪体系。

流体的地质地球化学效应是当今固体地球科学研究中不容忽视的重要因素之一,也是解决一些重大疑难地学问题的突破口。研究流体的地质地球化学效应,其关键之一是选取

合适的示踪手段和研究方法。因为,只有适合的示踪手段和得当的研究方法所得到的结果才相对可靠,流体作用的信息才能被正确识别。目前,最重要的流体地球化学示踪手段主要包括同位素地球化学、稀土元素及痕量元素地球化学两种。一般来说,海底热水流体的放射性同位素组成(如 Sr、Nd 等)主要取决于海水下渗过程中流经的路径,即与之反应的岩石类型、组成及所占比例有关,受环境、温度、压力影响不大。因此,放射性同位素方法主要用于示踪流体-岩石反应体系中流体组分的源区( Teagle et al ., 1998a、b; Anschutz et al ., 1995; Coherie et al ., 1994; Piepgras et al ., 1985)。而流体稀土元素组成及其配分模式,主要与岩石性质、结构和环境温度、压力以及流体的酸碱条件、氧化-还原性质等因素有关,主要用于示踪流体化学作用过程的示踪。微量元素虽然在岩浆作用过程研究中被广泛应用,但限于目前流体的微量元素含量分布、配分行为的实验资料相对匮乏,除限于某些特定元素的应用外,远没有稀土元素那样普及。所以在流体作用过程的示踪研究中应用最普遍的方法仍当属稀土元素地球化学。

稀土元素作为离子半径相近、电荷数相同的一组元素,地球化学性质相同,在地球化学过程中表现出相近地球化学行为,因此通常作为一个整体出现在地质地球化学过程中。同时稀土元素具有随原子序数增加离子半径逐渐减小的收缩效应,地球化学行为在总体上保持相似但相互之间又存在着微小的系统差异。这种特性为研究岩浆过程及大陆地壳演化、沉积作用等地质作用提供了重要的示踪手段。同样,水体稀土元素组成及轻/重稀土分异、Eu 异常、Ce 异常特征,也提供了有关水体来源、性质等方面的重要信息。

稀土元素仅以微量或痕量出现在大多数造岩矿物中,除可以占据矿物晶格的位置之外,有相当量的稀土元素出现在矿物颗粒边界、显微裂隙及流体包裹体的子矿物中( Guichard et al ., 1979; Excey, 1980; Joliff et al ., 1980; Freyer et al ., 1987),这部分非晶格位置上的稀土元素表现出的地球化学行为直接影响到岩石总体的稀土元素配分模式或元素的异常特征。最新的一些实验表明,在水-岩反应过程中赋存于晶格以外位置上的稀土元素,容易被流体从矿物或岩石中带出( Bach et al ., 1998; Bau et al ., 1998),所表现出的易活动性与通常将其作为惰性元素的认知存在明显的差异。这些事实表明稀土元素的地球化学行为不仅取决于元素本身的化学性质,还与其在矿物或岩石中的赋存位置息息相关。实验结果也同样显示,发生蚀变的岩石相对未蚀变的原岩更容易被淋滤出稀土元素( Bach et al ., 1998),因此,稀土元素的地球化学行为同样与岩石的性质有关。由此可见,流体体系中影响稀土元素地球化学行为的因素要比硅酸盐体系复杂。有部分学者对在流体参与的地质地球化学过程中稀土元素地球化学行为是否仍遵循晶体场理论提出了质疑( Guichard et al ., 1979; Excey, 1980; Joliff et al ., 1980; Freyer et al ., 1987; Pagel et al ., 1987; Terakado et al ., 1988)。因此,从流体地球化学角度进一步研究稀土元素在流体中轻重稀土分异、Ce 异常、离子半径近乎相等性质相同微量元素对的分异现象,以及这些现象形成机理及控制因素,构成了稀土元素流体地球化学研究的核心问题(刘丛强等, 2001)。

## 第一节 海底热水流体的稀土元素配分模式与形成机理

对现代海底热水系统高温流体稀土元素组成的大量调查表明,不同系统的热水流体尽管在稀土元素含量上存在一定差异,但却具有非常类似配分模式,即相对球粒陨石具有相对

高的 LREE 比值和明显的 Eu 正异常 (Michard, 1983、1986; Compbell, 1988; Klinkhammer, 1994; Douville, 1999), 它们既不同于周围海水的稀土元素配分模式, 也与下伏玄武岩的稀土配分样式不同。高温流体与玄武岩相比, 前者具有相对强的轻/重稀土分异和明显的 Eu 正异常。相对海水, 流体具有高的稀土元素含量和略强的轻/重稀土分异, 不显示 Ce 负异常。对海底热水系统高温流体稀土配分模式的形成机理尚存在不同的认识。Bau(1991)认为流体具有的轻/重稀土分异与颗粒对稀土元素离子的吸附强度差异有关。因为离子的吸附强度与电荷数、半径大小有关, 离子半径越小、电价越高, 颗粒对离子的吸附作用越强。因此, 对随原子序数增加离子半径逐渐减小的三价稀土元素而言, 颗粒对稀土元素的吸附将使流体中重稀土元素相对亏损, 形成  $(La/Yb)_N > 1$  的稀土元素配分模式。Hass 等(1995)提出了流体的稀土元素配分模式主要受稀土与络阴离子络合作用控制的观点。稀土元素络合物一般具有随温度升高、压力降低, 稳定性增加的趋势。稀土元素与不同种类络合介质以及不同稀土元素与相同的络阴离子形成的不同络合物之间, 其稳定性均存在一定的差异。由于流体中形成的稀土元素络合物种类除与络合常数有关外, 更重要的是受流体中络阴离子的种类和含量控制。而络阴离子在流体中的相对含量与 pH 值有关, 偏酸性条件下以  $Cl^-$ 、 $F^-$ 、 $SO_4^{2-}$  为主, 而偏碱性环境中则以  $OH^-$ 、 $CO_2$ 、 $HCO_3^-$ 、 $CO_3^{2-}$  为主。在酸性、中性、碱性条件下, 稀土元素可分别与  $Cl^-$ 、 $F^-$ 、 $OH^-$  形成不同的络合物。在特定的热液系统中, 由于稀土元素只可能与流体中占优势的络阴离子形成重要的络合物, 故不同种类稀土元素络合物或相同种类的不同稀土络合物间的稳定性差异, 被认为是引起海底热水流体稀土元素发生分异的原因(Hass et al., 1995)。按照 Hass 对 EPR 13 N 热水流体稀土组分的计算, 溶液中以  $F^-$  和  $Cl^-$  的稀土元素络合物为主(La、Ce 各占 40%, Er—Lu 的氟络合物占 70% ~ 90%), 而 Eu 主要与 Cl 形成稳定的络合物。由于酸性条件下, 溶液中  $H^+$  对  $F^-$  的竞争将使  $F^-$  的络合作用大大减弱(Wood et al., 1990), 故海底热水流体中稀土元素与  $Cl^-$  的络合作用对配分模式的影响不容忽视。

与 Bau(1991), Hass(1995)的认识不同, Klinkhammer 等(1994)根据玄武岩主要造岩矿物辉石、橄榄石、斜长石的斑晶/熔体分配系数随离子半径的分布特征, 认为流体稀土元素配分模式主要受斜长石斑晶与流体间的离子交换反应和斜长石的不平衡溶解控制。但根据 Bach 等(1998)所做的淋滤实验及其模拟计算的结果, 新鲜玄武岩中单斜辉石和基质是高温流体稀土元素的主要来源而非斜长石斑晶。另一方面, 虽然斜长石具有优先结合 LREE 和 Eu 的能力, 但辉石的溶解会产生与斜长石相反的稀土元素配分效应, 因而单靠斜长石的溶解或斜长石/流体的交换不足以产生流体 LREE 相对富集和正 Eu 异常的特征。Bach 等(1998)依据蚀变岩淋滤液与海底热液喷口流体的稀土元素配分模式对比的结果, 提出在系统深部形成的高温流体, 其稀土元素组成主要受玄武岩基质稀土元素组成的控制, 而喷口附近流体的稀土元素配分模式则是流体在上升过程中受颗粒吸附和矿物沉淀等过程影响而不断调整和演化的结果。实验研究也表明, 流体的稀土元素组成及配分模式与稀土在岩石中的可淋滤性(leachability)、流体对岩石的溶解作用或与蚀变、绿片岩相变质过程中矿物发生的退变质反应以及与流体中络阴离子的络合反应、颗粒对稀土元素的吸附等过程有关。不同热水系统流体稀土元素配分样式相似性表明, 热水流体的稀土模式受到某种类似的因素控制。然而对何种因素控制着流体的稀土元素分异, 目前尚有不同的看法。因此, 对更多的海底热水系统进行调查并系统地研究影响稀土元素分异的因素, 可能是使上述问题得到有

效解决的途径和办法之一。

除轻/重稀土元素明显分异外,明显的 Eu 正异常是高温流体另一个非常重要的标志。由于 Eu 异常的形成与环境的氧化-还原条件有关,所以 Eu 异常是了解流体性质的重要参数。导致流体 Eu 正异常的原因主要有:流体/斜长石的离子交换(Klinkhammer et al., 1994)、颗粒对稀土的吸附(Bau, 1991)、络合作用差异(Hass, et al., 1995)、环境因素控制(Sverjensky, 1984)等。尽管在认识上有所不同,但它们的共同点都是将 Eu 主要以二价态离子出现作为成因解释的前提。根据  $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$  氧化-还原平衡时流体  $f_{\text{O}_2}$  与温度、压力、pH 值关系研究,流体的  $f_{\text{O}_2}$  随着温度的升高而快速增大,随着 pH 值的变大而略有增加,随着压力的增大略有降低(Bau, 1991; Sverjensky, 1984),指示较高的温度是  $\text{Eu}^{2+}$  离子在流体中作为主要形式出现的重要条件。因此,流体的温度条件是影响其是否发育 Eu 正异常的重要因素。尽管目前仍有很多人用流体-斜长石之间的离子交换反应来解释流体出现 Eu 正异常现象,但考虑到洋壳岩石中一些相对亏损 Eu 矿物如辉石、橄榄石等的存在,在离子交换反应时后者将在一定程度上抵消斜长石的 Eu 正异常效应(Bach et al., 1998)。因此,对流体/斜长石离子交换反应是否能够解释高温流体普遍发育的 Eu 正异常现象解释值得推敲。在流体迁移过程中,颗粒或岩石对  $\text{Eu}^{2+}$  之外其他三价稀土的优先吸附或者  $\text{Eu}^{2+}$  与  $\text{Cl}^-$  离子的优先络合都可能引起流体 Eu 正异常的出现。除上述原因之外,热液系统内部矿物的溶解、沉淀同样是影响流体 Eu 异常发育的因素。在 TAG 热液系统集中区,含海水组分较多的白烟囱流体相对含海水组分较少的黑烟囱流体,具有相对低的稀土元素含量和高的 Eu 正异常(Jame et al., 1996)。虽然白烟囱流体稀土元素含量的降低可以由较多海水的稀释解释,但却无法解释其 Eu 正异常的增加。Mills 等(1995)对此的解释是由具较低 Eu 分配系数的石膏在热液系统内部沉淀所引起。因此,某些特殊矿物的沉淀,也同样可能引起 Eu 异常的变化。但无论何种机制,其前提都必须以 Eu 主要以二价态存在于流体作为前提。因此, Eu 以二价态存在是流体发育其正异常的前提。由于温度是控制 Eu 在流体中价态形式的重要条件,因此, Eu 正异常的发育也通常指示流体具有较高的温度和相对还原的性质。

除 Eu、Ce 在流体发生分异外, Y/ Ho 等微量元素对在流体中的分异也成为目前研究流体稀土元素地球化学行为和控制因素的窗口。对热水系统高温流体 Y-Ho 元素对的初步研究表明,黑烟囱流体的 Y/ Ho 比值在 25 ~ 28 之间(Douville, 1999; Bau, 1999),低温扩散流的 Y/ Ho 比值在 30 ~ 35 之间(Bau, 1999)。前者与球粒陨石 Y/ Ho 比值比较接近,而后者与球粒陨石比值存在较大差异。流体的 Y/ Ho 比值变化被认为与流体上升过程中流体与海水混合形成的铁氧化物对 REE 的吸附强于 Y,使 REE 从流体中优先清除或弱酸性流体-岩石反应不彻底而保留较多海水特征有关(Douville, 1999)。黑烟囱流体 Y/ Ho 比值接近球粒陨石比值,表明流体在热液系统深部发生混合的可能性较小,这与通常认为流体与海水的混合主要发生于海底或喷口附近的认识是一致的。另外,对热液萤石和菱铁矿等热液成因矿物 Y/ Ho 分异特征研究也显示,前者具有高于球粒陨石的 Y/ Ho 比值,而后者具有低于球粒陨石的 Y/ Ho 比值(Bau, 1995),反映在不同性质、组成的溶液中 Y、Ho 地球化学行为存在明显的差异,可能与 Y 在以  $\text{F}^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$  为主的络合介质溶液具有不同的络合性质有关。显然,流体中稀土元素所表现出的一些行为并不符合晶体化学理论。因此,通过流体 Y/ Ho 比值分异现象与控制其形成的机理研究,对了解稀土元素流体地球化学行为具有重要帮助。

## 第二节 热水沉积物稀土元素配分模式与古流体活动

海底热水沉积物是海底热水系统流体在海底附近与周围海水发生混合所形成的沉积物,它们在研究古流体活动方面具有独特的作用。因为,除了一些正在活动的海底或陆地上的热水系统可以直接观察到流体活动现象外,绝大部分的古地热流体活动必须依靠流体活动所留下的地质或地球化学标志才能识别。流体活动所留下的地质产物主要包括流体-岩石反应形成的蚀变岩石或矿物、流体通过沉积作用形成的热水沉积物。由于热水沉积物是流体活动过程中的沉积产物,无论从产状特征、岩石结构构造还是岩石组成方面均与围岩差别明显,故较易识别。因此,热水沉积物是获取有关古热水流体活动信息的重要研究对象。热水沉积物所记录的流体活动信息,除一部分被保留在矿物流体包裹中外,大部分信息被记录在岩石组成本身,即以一些特有的地球化学标志表现出来。由于沉积物所捕获同沉积流体包裹体一般较小,且与后期其他地质作用形成包裹体难以区分,因此,依靠流体包裹体方法获得同沉积流体信息有限。由于稀土元素性质稳定,配分模式受成岩或变质作用影响较小,由沉积物稀土元素地球化学所反映的流体活动信息,并不会因沉积物成岩或变质作用而被淹没。因此,稀土元素地球化学是研究与热水沉积物形成有关古流体活动信息的主要示踪手段。

由热液作用形成的矿物在与流体达到化学平衡时,其矿物应继承其母溶液的稀土元素组成特征。世界上主要热水活动场所热水沉积物均显示与热水流体类似的稀土元素配分模式,特别是 Eu 正异常,如红海 (Cocherie et al., 1994)、大西洋 TAG 地热区 (Mills et al., 1995) 等。而其他一些地区的热水沉积物则同时发育着几种不同的稀土元素配分模式,如太平洋 SER (Southern Explorer Ridge) 地区 (Barret et al., 1990)。前者被认为主要是由高温流体沉淀形成,而后者则被认为是由热水流体端员与海水通过不同比例的对流混合形成。所以热水沉积物的稀土元素模式主要反映了其沉淀时热水流体-海水混合的稀土元素组成特征。

由于热水沉积物的稀土元素组成及配分模式主要与沉淀时海水-流体端员的组成和混合比例有关。因此,热水沉积物不仅记录了当时海水的稀土元素组成特点,也反映了热水流体的稀土元素组成特征。不同系统或同一系统不同阶段形成的热水流体在化学组成上存在一定差别,因此,由它们所产生的沉积物在组成上也必定存在系列差异。对热水沉积物稀土元素组成的研究表明,热水沉积物轻/重稀土元素分异、Eu 正异常、Ce 负异常和一些特殊微量元素对的分异特征,是反映流体活动以及沉积物沉淀机制、古流体的性质或来源的重要参数。这些参数的系统变化可提供古海水、流体端员组成的重要信息。

## 第三节 流体-岩石反应体系中微量元素 (包括稀土元素)的地球化学行为

微量元素(包括稀土元素)作为重要的地球化学示踪手段,以广泛应用在岩浆部分熔融、分离结晶、混合作用的定量模拟 (Henderson, 1984), 沉积作用、海洋化学循环 (Fleet, 1984; Murray, 1990、1992、1994; Shimizu, 1977) 和大陆地壳演化 (Taylor, 1985) 等研究领域。但在将其应用于流体参与的地质地球化学体系的研究时却遇到了一些问题,即在水-岩反应体系中,微量元素地球化学行为是否仍像在岩浆体系那样遵循 Goldschmidt 定律,或在多大程度

上符合该定律等。对水-岩反应体系而言,了解微量元素在流体参与条件下的分配行为,是利用其进行流体作用示踪的前提和基础。由于微量元素在岩石-流体之间的分配并不同于硅酸盐体系中晶体-熔体间的元素分配规律,后者通常认为受矿物晶体场能控制,分配系数主要与元素离子半径和电荷数有关,而前者则可能更多地受颗粒物质的溶解/沉淀速率、颗粒的吸附、络合作用等因素控制,因而岩石-流体间的微量元素分配规律也许并不服从或仅部分服从 Goldschmidt 定律。在地球化学研究中经常用于源区示踪的微量元素对比值  $Y/Ho$ 、 $Zr/Hf$ ,大多数的岩浆岩石具有接近球粒陨石的比值[如洋中脊火山岩  $Y/Ho$ 、 $Zr/Hf$  比值分别为  $27.7 \pm 2.7$  ( $n = 75$ ),  $36.6 \pm 2.9$  ( $n = 65$ ) (Jochum, 1986), Cl 球粒陨石  $Y/Ho$ 、 $Zr/Hf$  的比值分别为 28 和 38],其比值与球粒陨石之间没有明显的分异,说明 Y 与 Ho 和 Zr 与 Hf 在岩浆部分熔融或结晶分异过程中一直保持类似的地球化学行为。而自然界的一些含水流体及其沉积物,如海水的  $Y/Ho$ 、 $Zr/Hf$  比值分别在 44 ~ 74 和 85 ~ 130 之间 (Zhang, 1994; Bau, 1995),海相水成的铁锰壳  $Y/Ho$ 、 $Zr/Hf$  比值分别为 17 ~ 25, 50 ~ 90 (Bau, 1996),海相灰岩、热水萤石和热水成因的方解石等显示出非球粒陨石  $Y/Ho$ 、 $Zr/Hf$  比值现象 (Kawabe, 1991; Bau, 1995、1996),说明在流体参与的地球化学过程中  $Y/Ho$ 、 $Zr/Hf$  比值关系被打破,即 Y 与 Ho、Zr 与 Hf 之间元素的性质或行为表现出一定差异。所以,微量元素在岩石-流体之间的分配行为或元素之间的分异特征与岩浆体系有所不同,它们分别受不同的因素控制,在岩浆体系适用的某些理论或认识,应用于水-岩反应体系的研究未必合适。对岩石/流体分配行为的实验研究目前还很有限,且因为不同微量元素间化学性质差异较大,故流体作用过程的示踪研究仍限于稀土元素和某些特殊微量元素对的应用。因此,探讨微量元素在流体参与体系的地球化学行为,研究影响微量元素分配规律的控制因素,对利用微量元素进行流体地球化学过程示踪极其重要。

## 第四节 本文的研究思路

对自然界流体成岩成矿作用的认识,主要来自于对现代热水系统的实际观察和研究。尽管大洋钻探工作已在此方面取得了一定的成果,但已经进行深部钻探研究的热热水系统相对海底大量的热水活动场所而言,毕竟所占比例很小。由于该项工作要求技术高,施工难度大,费用昂贵,对很多国家而言可望不可及。即便对有大洋钻探施工的热热水系统而言,其内部结构也主要是通过钻孔资料与地球物理资料结合进行识别,直接进行内部结构观察是无法实现的。对保留在大陆地层中古地热系统而言,大多暴露在地表或地壳浅部,有详细的区域地质资料或钻孔资料可供内部结构研究利用。因此,对地质历史中保留下来的古地热系统的研究,无疑可以弥补现代海底热水系统研究中的不足。这不仅可从时间尺度上丰富对地热系统形成背景、控制因素、地热系统演化规律的认识,而且可从更广的空间尺度上来考察热水系统的多样性及其所产生的成岩成矿效应。热水成因的沉积岩的存在是指示古热水系统发育的重要标志。热水沉积岩所记录的古流体活动信息,则对利用其进行海底古流体和古海水组成、性质的示踪奠定了物质基础。因此,开展古热水沉积岩识别及其流体活动示踪研究,不仅可以提供与现代海底地热系统对比的实证,而且对认识与此相关的热热水喷流矿床的形成环境、机理和控制因素等具有重要意义。

碧口地块位于秦岭地块与扬子地块主体的构造过渡部位,主体由前寒武纪岩石组成,是

秦岭重要的铜多金属成矿带。本区除少部分与侵入岩有关的铜矿床外,大多数铜多金属矿床都与古海底火山活动有关,且矿床直接赋存于富铁硅岩或重晶石岩建造中,显示矿化与这些特殊建造之间存在密切关系。在长期的找矿实践中,地质工作者已经将其与成矿联系在了一起,将其作为寻找铜矿的重要找矿标志。在国土资源部“九五”资源与环境科技攻关项目“陕甘川邻接区金、铜成矿条件、成矿规律及靶区优选”项目执行过程中,我们对碧口群热水沉积岩及其矿床发育的地质背景、主要成矿时代、富铁硅岩及矿床的成因类型等进行了初步研究。在国家科技部“九五”攀登计划项目“流体地质作用与成矿效应”项目的资助下,我们在原有的工作基础上,对本区的富铁硅岩、重晶石岩和矿床开展了稀土元素地球化学研究,主要包括:热水沉积岩微量元素和稀土元素的化学组成特征,稀土元素的分异及其控制因素,利用热水沉积岩进行古流体、古环境示踪的稀土元素地球化学参数,利用微量元素(稀土元素)地球化学对成矿流体性质和成矿作用过程的限制等。本书正是上述两项目相关内容的系统总结,希望能够促进稀土元素在流体作用及成矿作用研究中的应用水平。

# 第二章 碧口地块地质概况

## 第一节 概 述

碧口地块位于陕、甘、川三省邻接处,北、南和西分别以勉-略断裂带、勉县-阳平关-平武断裂、虎牙关断裂为界,与扬子地块、秦岭微地块和松潘-甘孜地块相接,呈楔形夹持在上述块体之间和各构造单元的交接部位(图 2-1)。自 1944 年叶连俊、关士聪在该区首次创建“碧口群”以来,对其研究的历史已有 50 余年,从最初认为属于震旦-志留纪地层,到后来的古生代、元古宙等归属,其时代问题一直未得到很好的解决。“七五”期间地矿部曾专门为此设立研究专题,专门研究碧口群的层序和时代问题,并将地层进行了新的划分、对比(赵祥生等, 1990),新的划分方案是在原碧口群基础上解体出新太古—古元古代的鱼洞子群(秦克令, 1990)和震旦系后,将剩余以火山岩为主的部分新建为“碧口群”。新建的“碧口群”无论在岩石组合还是形成时代上都与原来的碧口群有着明显的差别。“八五”期间,陕西地矿局综合队在“勉略宁”小三角一带,将“碧口群”进行了进一步解体,划分为下部的大安群、何家岩群和上部“碧口群”三部分,大安群和何家岩群相当于陶洪祥等(1993)所划分的“碧口群”,新划分出的碧口群相当于上部陶洪祥等所划的“豆坝群”。然而,由于碧口地块地层受变质及构

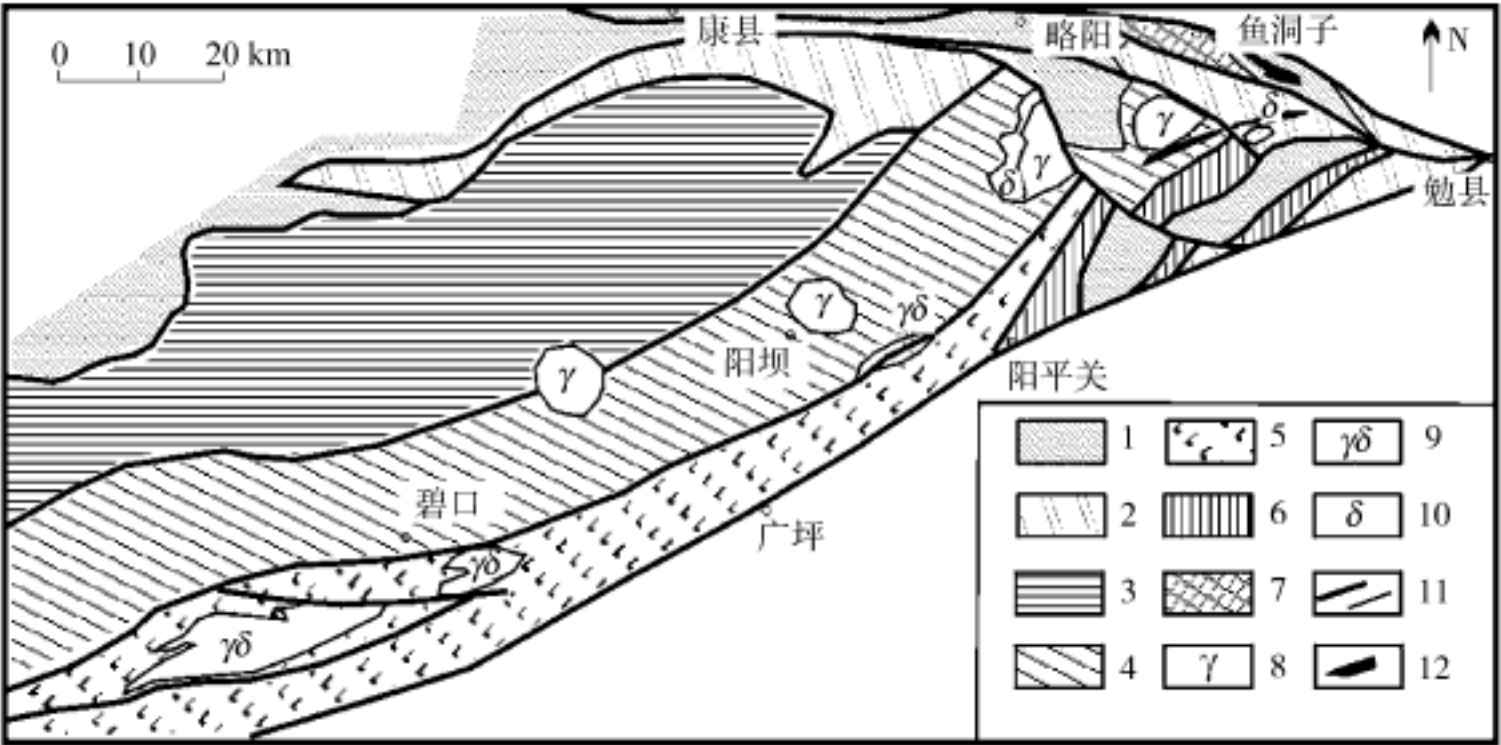


图 2-1 碧口地块地质略图

1—震旦-石炭系;2—豆坝群;3—横丹群;4—碧口群筏子坝岩片;5—碧口群大茅坪岩片;6—碧口群红岩沟岩片;  
7—鱼洞子群;8—花岗岩;9—花岗闪长岩;10—闪长岩;11—断裂或地质界线;12—超基性岩

造变形改造的影响,对其内部岩石地层单位的划分仍莫衷一是。因此,为了碧口地块全区地层对比的方便,我们仍沿用陶洪祥等(1993)的划分方案。

## 第二节 碧口地块地层系统与形成时代

### 1. 鱼洞子群

鱼洞子群分布于碧口地块的勉略宁小三角区的何家岩—阁老岭一带,岩石以角闪岩相变质和强烈的混合岩化为主要特征,以断层与相邻的地质体相接,呈孤立的陆核状产出。下部由斜长角闪岩、绿帘绿泥钠长片岩、磁铁石英岩、含磁铁透闪石片岩组成;中部为混合岩化浅粒岩、混合岩化花岗岩;上部由浅粒岩、绢云石英片岩组成,构成了一套花岗绿岩型建造(秦克令等,1988)。秦克令等(1988)从混合岩化花岗岩中获得  $2657 \pm 9$  Ma 锆石 U-Pb 年龄,并建立了鱼洞子群,张宗清等(1996)在鱼洞子群片麻岩中获得了  $2688 \pm 84$  Ma 的 Sm-Nd 等时线年龄,表明鱼洞子群形成于新太古代。

### 2. 碧口群

碧口群分布于碧口地块铜钱-阳坝断裂以南,主要由变火山岩和少量变沉积岩组成。变火山岩原岩主要为海相细碧-角斑岩,变质程度达绿片岩相,内部发育韧-脆性剪切变形带、紧密同斜褶皱和透入性构造劈理、变质成分分异层等,局部发育固态流变现象,原始层理大部被后期的新生构造面理所置换,构成了由韧-脆性剪切带为边界和其所分划构造岩片共同组成的岩片构造组合体。各岩片的层序关系尚存在一定争议,有“南老北新”与“北老南新”之说。按照陶洪祥等(1993)的划分方案,碧口群可被进一步分为红岩沟组、白水街组、姚渡组、阳坝组,各组分别相当于一个岩片。

红岩沟组分布在陕西境内的雪花太坪两侧,以红岩沟—菜坝剖面为代表,大致构成 5 个较大的火山韵律,每个韵律自下而上由细碧岩变为英安岩、流纹岩和石英角斑岩等,韵律层逐渐减薄,中酸性火山岩比例有所增加。张宗清等(1996)在该组地层中曾获 16 亿年左右的 Sm-Nd 等时线年龄。白水街组以产在白水街北的地层为代表,主要分布在勉县—阳平关—平武断裂的北侧,内部韧性变形发育,是蓝闪片岩的主要产出层位,主体以变玄武岩为主,夹有少量的中酸性火山岩。在青川白水街变玄武岩中曾获全岩 Rb-Sr 等时线年龄为  $970 \pm 24$  Ma。姚渡组主要分布在梅子坝—木座新益—碧口—姚渡北—曾家河上游等地,以碧口—姚渡一带最佳,下部以熔岩为主体,上部以凝灰岩为主体,岩性以玄武岩为主。在姚渡一带获得变玄武岩 Rb-Sr 等时线年龄为  $839 \pm 12$  Ma。阳坝组分布在文县曹字头-黄连树-阳坝-白雀寺岩体东侧,下部为各类绿片岩,上部则主要为凝灰质千枚岩、硅质岩、硅板岩,在阳坝组获得 Rb-Sr 等时线年龄为 844 Ma 左右。从已有的同位素年龄来看,除一个 Sm-Nd 等时线年龄为 16 亿年外, Rb-Sr 等时线年龄主要集中在 8 亿 ~ 10 亿年之间,说明碧口群火山岩主要发育于中新元古代。

### 3. 横丹群

横丹群是指分布于枫相院-铜钱断裂以北、文县-豆坝断裂以南的轻微变质的沉积碎屑

岩系,代表残余海盆的复理石建造。横丹群与下部碧口群呈区域不整合接触,上覆于碧口群各组之上,下部为火山凝灰质碎屑岩,上部为以深水相灰黑色—深灰色含碳细碎屑岩为主体的浊积岩,含有一定的火山碎屑物质,但总体上以陆源碎屑物质为主。除在上述地区大面积分布之外,在青木川—广坪一带有少量分布。横丹群变质程度相对碧口群浅,变形简单,并保存大量原岩结构和层理及“鲍玛层序”等浊积岩典型指相标志。同时在砾岩中,有下伏碧口群的变形砾石,说明横丹群应在碧口群之后形成。

4. 豆坝群

主要分布在武都月照山—琵琶寺—豆坝—岸门口—郭镇之南到勉县一带,与横丹群可能为同时异相产物。按岩性组合差异可分为两部分,下部以岸门口为代表,岩石主要为长英质砂岩、中酸性火山凝灰质砂岩、英安质流纹岩,底部见片理化砾岩。上部在琵琶寺、月照山、韩家磨地区岩石主要由变玄武岩、变安山玄武岩、变中酸性凝灰岩、含砾凝灰岩、变安山岩夹硅质岩和碧玉岩,产古植物化石。在东北部的略阳谢家山—麻柳铺、东沟坝一带上部又可细分为3段,下段仅见出露在麻柳铺的红土石—刘家院一带以变玄武岩、变安山玄武岩、细碧岩等火山角砾岩、集块岩为主;中段以酸性火山岩为主,主要为流纹岩、流纹斑岩、石英角斑岩夹流纹质凝灰岩,主要出露在燕子滩—庄房里,秦家砭—乱石窑及刘家沟、铜厂一带;上段以沉积岩为主体,主要由千枚岩、碳质板岩、硅质碳质板岩、灰岩、泥灰岩等组成,局部夹流纹岩及流纹质凝灰岩。沉积岩以铜厂、谢家山一带最为发育。

5. 震旦系及其以上地层

震旦系主要分布在陕西宁强的雪花太坪、汉源山、勉县鸡公山和略阳九道拐一带,下部为碎屑岩,上部为碳酸盐岩,形成于浅海台地环境。古生界及中生界主要沿地体的周缘地区 and 外围分布。

第三节 碧口地块岩浆活动与构造热事件

碧口地块岩浆活动的时间见表 2-1。根据岩性及活动时间可将碧口地块的岩浆活动分

表 2-1 碧口地块变质岩、侵入岩同位素年龄

采样地点及岩石名称	测试对象	方法	年龄/ Ma	资料来源
大安黑云斜长花岗岩	锆石	U-Pb	141.2	秦克令等,1992
关口垭石英闪长岩	锆石	U-Pb	839~841	秦克令等,1992
花严沟黑云二长花岗岩	锆石	U-Pb	207~209	秦克令等,1992
煎茶岭超基性岩	全岩	Sm-Nd	927.4±49	陈民扬等,1994
煎茶岭花岗斑岩	全岩	Rb-Sr	400±44	庞春勇等,1993
金紫山黑云母花岗岩	锆石	U-Pb	629~691	秦克令等,1992
坪头山石英闪长岩	角闪石	K-Ar	649	赵祥生等,1990
坪头山石英闪长岩	全岩	K-Ar	750	赵祥生等,1990

采样地点及岩石名称	测试对象	方法	年龄/ Ma	资料来源
七里沟黑云二长花岗岩	锆石	U-Pb	445.3 ~ 467.1	秦克令等, 1992
铜厂石英闪长岩	锆石	U-Pb	633 ~ 705	秦克令等, 1992
铜厂石英闪长岩	全岩	K-Ar	494.8	秦克令等, 1992
西沟石英闪长岩	锆石	U-Pb	703 ~ 742	秦克令等, 1992
阳坝黑云母二长花岗岩	锆石	U-Pb	194 ~ 230	秦克令等, 1992
阳坝黑云母二长花岗岩	全岩	K-Ar	223	秦克令等, 1992
花严沟托河变安山玄武岩绿片岩	全岩	Rb-Sr	958 ± 83	赵祥生等, 1990
康县铜钱北变玄武岩安山岩	全岩	Rb-Sr	1230 ± 68	赵祥生等, 1990
白水街变玄武岩安山岩	全岩	Rb-Sr	933 ± 152	赵祥生等, 1990
康县花严沟北绿帘绿泥片岩	全岩	Rb-Sr	844 ± 45	赵祥生等, 1990
略阳红土石变石英角斑岩	全岩	Rb-Sr	829	赵祥生等, 1990
略阳邵家营变火山岩	全岩	<sup>40</sup> Ar/ <sup>39</sup> Ar	260	张宗清等, 1996
略阳邵家营变火山岩	全岩	Rb-Sr	550	张宗清等, 1996
宁强青羊驿变火山岩	全岩	Sm-Nd	1611 ± 118	张宗清等, 1996
宁强青羊驿变火山岩	全岩	Rb-Sr	260	张宗清等, 1996
平武桂花桥沟千枚状沉玻凝灰岩	锆石	蒸发法	764 ~ 853	赵祥生等, 1990
平武黄羊千枚状晶玻凝灰岩	锆石	U-Pb	1367	赵祥生等, 1990
青川大沟变基性火山岩-绿片岩	全岩	Rb-Sr	970 ± 124	赵祥生等, 1990
四川黄羊变细碧岩	全岩	K-Ar	808 ± 20	赵祥生等, 1990
姚渡北变安山凝灰岩	全岩	Rb-Sr	839 ± 112	赵祥生等, 1990
鱼洞子群阁老岭混合岩	锆石	U-Pb	2657 ± 9	赵祥生等, 1990
鱼洞子群片麻岩	全岩	Sm-Nd	2688 ± 84	张宗清等, 1996

为两个主要的活动期,即前震旦岩浆活动期和中生代岩浆活动期。前震旦岩浆活动期以海底火山作用为主,形成了以碧口群和豆坝群为代表的火山-沉积岩系,从新元古代开始发育以煎茶岭为代表的超基性岩、基性岩和偏中性的闪长岩或花岗闪长岩类岩浆为代表的侵入岩浆作用,形成了碧口群内部的侵入岩浆岩带。而在中生代则转变为以酸性岩浆侵入为主的岩浆活动期,形成偏酸性的花岗岩侵入岩,并伴随碧口地块地层的区域热变质事件。碧口地块岩石同位素年龄跨越太古宙到中生代,表明其经历了长期复杂的构造热演化历史。

第四节 碧口地块构造格架

碧口地块构造以 NNE 或近 EW 向为主,在小三角地区发育 NNW 和近 SN 向两组构造,构成了内部构造岩片的边界。地层从太古宇到震旦系盖层,表现出不同变质程度和变形特点,从鱼洞子群发育强烈的混合岩化和角闪岩相变质作用,到碧口群内部韧性变形和紧密褶皱、绿片岩相变质作用,再到横丹群的低绿片岩相变质和脆性变形特点等,显示碧口地块

地层分属于不同的构造层次。碧口地块受 SN 向的构造挤压和近 EW 向的走滑构造的多期叠加,地层被断裂分割成不同的构造岩片,形成了所谓的“ 大层有序小层无序 ”的典型非史密斯地层。地块内部以近 EW 向构造为主,具有南北分带的特点。在略阳—阳平关一线以东,发育 NE、NW 方向两组断裂构造,在该线以西主要以 NE 向断裂为主。在横向上东部小三角地区出露岩层的构造层次偏深,出露了本区形成时间最老、变质变形强度最大的太古宇,而在略阳—阳平关以西地区除南部出露构造层次相对偏深的碧口群外,在其北部出露了大面积较浅变质的浅层次沉积岩系。因此,地块在横向上具有自东向西块断隆升幅度逐渐减小的趋势。

碧口地块自元古宙至今大体经历了元古宙的裂陷-洋盆发育阶段,晋宁期构造拼贴以及其后的陆内构造演化阶段。在元古宙伴随扬子克拉通北缘广泛的裂解,形成了以碧口群、西乡群等为代表的陆缘裂谷到洋盆环境的海底火山-沉积岩系。晋宁期俯冲作用导致碧口古洋盆消亡,分别发育了以碧口地块豆坝群、横丹群为代表的岛弧型火山岩或残余海盆沉积。晋宁运动后碧口地块成为扬子克拉通一部分,并接受统一的震旦系盖层沉积。早古生代龙门断陷的发育,使其与扬子陆块发生一定的分离,在早古生代末—晚古生代初期沿勉略一带新的大陆裂陷增生作用导致了勉-略古生代—中生代新生洋盆的形成。碧口地块与扬子克拉通一道作为洋盆其中一侧的陆缘,参与了洋陆构造作用。中生代开始,伴随勉略洋盆的封闭和陆内造山活动的持续增强,碧口地块作为秦岭陆内逆冲推覆构造的组成部分,卷入到陆内造山作用过程。因此,碧口地块经历了洋盆封闭到陆内造山的复杂构造过程,多期岩浆-构造热事件的发生为本区矿床的形成奠定了重要基础。

# 第三章 碧口地块铜及多金属矿床地质地球化学特征

## 第一节 大茅坪铜矿床

### 1. 矿床地质特征

大茅坪铜矿床位于阳平关—勉县断裂带北侧。矿区内出露的地层主要为碧口群白水街组,由海相的基性火山岩组成,局部夹少量中酸性凝灰岩、磁铁石英岩等。原岩经绿片岩相变质作用而变成各种绿片岩。根据岩性组合特征,自南而北可依次划分为绢云绿泥片岩夹绿帘绿泥岩、绿帘绿泥岩夹绢云钠长绿泥片岩和绢云绿泥片岩夹绿帘绿泥石岩 3 个岩性层(图 3-1)。其中绿帘绿泥岩为矿体的直接围岩,具块状构造,鳞片粒状变晶结构、变余斑状结构。斑晶矿物主要为斜长石和辉石(已蚀变),含量约 10% ~ 20%,基质为变余交织结构、纤维鳞片粒状变晶结构,主要由斜长石、绿帘石、阳起石、石英、方解石组成。岩石中不均匀分布的长英质条纹或条带,宽约 2 ~ 4mm,连续性差,同时可见条纹状或网脉状的绿帘石及石英细脉。绢云绿泥片岩以片状构造为主,局部为块状构造,含晶屑凝灰结构、鳞片粒状变晶结构,可见绢云母、绿泥石组成的暗色条带与长英质矿物组成的浅色条纹相间分布。镜下鉴定见大部分岩石矿物具定向排列特征,残留的晶屑被压扁拉长,许多呈眼球状。在矿区南部有少量闪长玢岩脉和石英斑岩脉产出。闪长玢岩脉分布在百垭山碛子沟以北,沿石英角

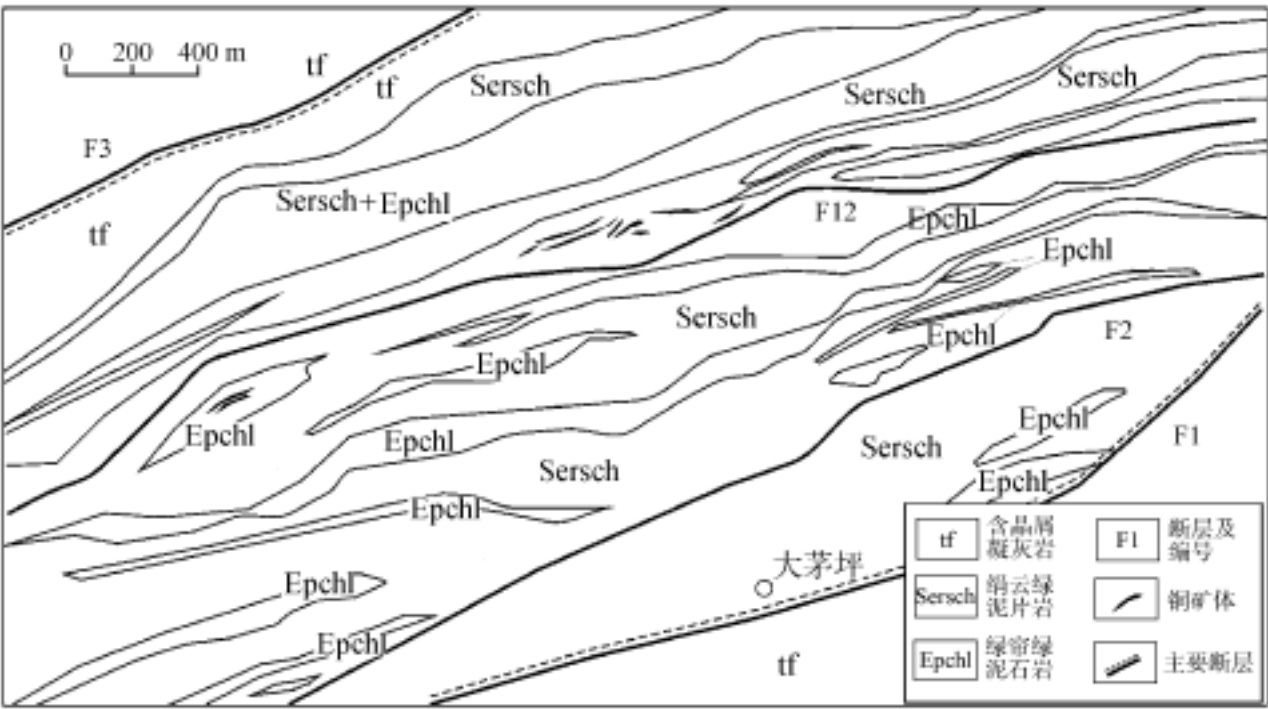


图 3-1 大茅坪铜矿矿区地质图

斑质凝灰岩与细碧岩接触带侵入,沿 NW 向不规则状展布,长 600m,宽 40 ~ 100m。岩石为浅灰绿色,半自形粒状结构,块状构造,矿物成分主要为基性斜长石、角闪石,次为绿帘石、黑云母、磁铁矿、石英等。石英斑岩脉分布在银厂沟北侧到塔寺沟东侧一带,呈钩状,宽约 5 ~ 10m,岩石地表为紫红色,斑状结构,块状构造,斑晶为钠长石,基质为微粒石英、长石、方解石等。

矿区南北分别以 F1、F3 韧性剪切带为界,构造总体呈 NE 向,与地层走向相同,内部被后期脆性断层 F2、F12 所切。根据岩石变形特征,初步认为矿区经历了两期主要的构造变形,即早期于较深层次发育的韧性变形和晚期于较浅层次发生的脆性变形。其中矿体的展布主要受右行走滑挤压片理化带控制,沿走向具有膨胀收缩、尖灭再现(侧现)现象,矿石发育的塑性流动变形也主要与早期韧性变形作用有关。

矿区范围内已查明的铜矿体有 11 个,分为含铜磁铁矿石岩型和绿片岩型两类,呈似层状、透镜状、豆荚状产出,与地层产状基本一致。矿石以浸染状、条带状、脉状、块状构造为主,普遍显示流动变形现象。矿石金属矿物主要为黄铁矿、黄铜矿、磁铁矿和赤铁矿,次为闪锌矿、斑铜矿、辉铜矿和方铅矿等。黄铁矿主要以自形-半自形或他形粒状结构、粒状集合体形式出现,细粒黄铁矿与硅泥质矿物组成韵律构造。镜下可见到黄铁矿包含磁铁矿,并被黄铜矿、赤铁矿、闪锌矿交代以及细粒黄铁矿重结晶现象。磁铁矿多为他形,少数为自形,后者多与黄铁矿、黄铜矿等伴生,并被胶状黄铜矿交代,局部可见磁铁矿环带结构。黄铜矿交代先期形成的黄铁矿、磁铁矿等矿物,主要以胶状结构为主,呈脉状或反应边存在。赤铁矿镜下多呈板状,发育挠皱结构,交代黄铁矿、磁铁矿。在镜下和手标本上均可见到碎斑、压力影,碎斑矿物主要为粗粒他形黄铁矿或细粒黄铁矿集合体和磁铁矿,压力影为胶状黄铜矿,显示类似 型旋斑结构。脉石矿物主要有石英、绿泥石、绢云母,次为绿帘石、方解石、钠长石等。矿化蚀变分带特征不明显,围岩普遍发育绿泥、绿帘石化,近矿体具较强的硅化、黄铁矿化和绢云绿泥石化。

根据矿石结构构造特点,成矿可分为两个主要成矿期:早期以条带状、层纹韵律构造为特征,显示同生沉积特征,主要矿物组合以石英-磁铁矿-黄铁矿为主,含少量黄铜矿。沉积纹层随层面一同发生褶曲,反映成矿发生于塑性变形之前。后期成矿以明显的脉状充填交代作用为主,局部发育黄铜矿-石英-方解石脉组合,矿体产状受片理化带构造控制,显示局部构造-热液叠加成矿特征。

矿区附近分布有银厂沟多金属硫化物矿床、黑窝子铜矿点。其中银厂沟矿床与大茅坪铜矿为同一层位,处于同一向形构造的南翼,中间出露横丹群碎屑岩。矿石的主要金属矿物为闪锌矿、黄铁矿、方铅矿、黄铜矿,少量银黝铜矿、斑铜矿、蓝辉铜矿、纤维锌矿、蓝铜矿等;脉石矿物主要为重晶石、次为石英,少量的绿泥石和方解石等。矿石的 Cu + Pb + Zn 总含量可达 20% 以上,最高可达 50%。其中 Zn 1.42% ~ 44.86%, Cu 0.31% ~ 3.38%, Pb 0.18% ~ 8.94%。矿石以条带状构造为主,发育少量脉状构造。

## 2. 矿石稀土元素与 Pb、Sr 同位素特征

大茅坪矿石、围岩及海水的稀土配分模式曲线见图 3-2。从图中可以看出,矿石稀土配分曲线大部显示明显的上凹特征,轻重稀土具有随原子序数增加而比值分别降低和减小的特点,除一个样品为 Eu 正异常外,多发育弱的负异常。矿石与变质的火山岩相比,显示较强

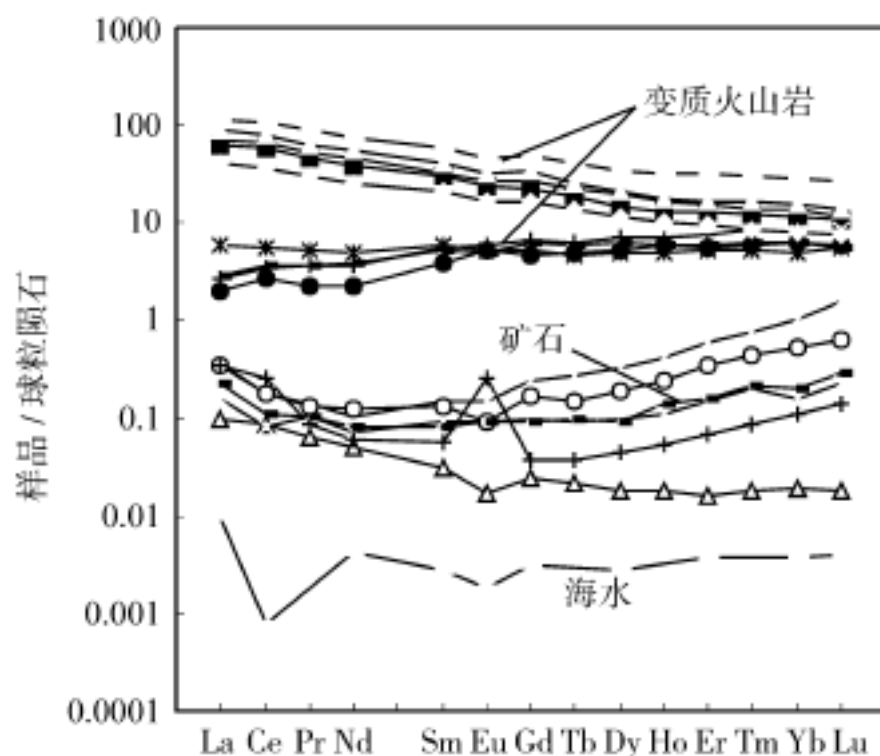


图 3-2 大茅坪铜矿床矿石稀土配分曲线

的 HREE 分异和介于两类火山岩之间的 LREE 分异特征,与火山岩稀土模式存在一定差异。

由于稀土元素之间地球化学性质极为相近,因此,在一般条件下稀土元素配分模式不会发生明显的改变。在矿石形成后热液的进一步作用,可在一定程度上改变矿石的稀土元素组成。但因为流体中稀土元素含量大大低于岩石或矿物的含量,所以流体对岩(矿)石明显的改造作用仅可能发生在有大量流体参与的情况下。且岩石对三价稀土离子的吸附强度具有随原子序数增加而逐渐增强的趋势,故流体对矿石的淋滤作用将导致后者 LREE 的优先丢失。因此,后期流体的改造只会形成 LREE 相对亏损、HREE 相对富集的稀土元素模式。这与个别矿石具有 LREE 相对富集以及大部分矿石显示自 La 到 Sm 富集程度渐降的现象不符,也与个别矿石样品显示明显的 Eu 正异常不符。Eu 异常的出现与其以二价态存在有关,且  $\text{Eu}^{2+}$  的离子半径大于其他三价稀土离子,故矿石出现 Eu 正异常或弱负异常均可排除后期流体改变矿石稀土元素模式的可能。因此,矿石稀土元素配分模式显然不是矿石形成后后期流体淋滤作用的直接结果,而是矿石沉淀时的溶液稀土元素组成的瞬时反映。

由于流体 Eu 正异常的形成与温度关系密切,其出现一般代表高温、还原性质的流体参与了成矿过程(Barret et al., 1990; 丁振举等, 2000)。而大部分样品既不发育明显的 Eu 异常,也不显示明显的 Ce 异常,说明在其沉淀时热液的温度较低和相对偏中性。而矿石与火山岩之间的配分模式差异,则指示矿质除可能来自后者之外,也有来自其他源区的可能。另外,矿质的多来源特点也可由矿石硫化物矿物的铅同位素得到进一步佐证。如在图 3-3 中大茅坪的 3 件铅同位素样品,分别落在地幔、地壳演化线附近及之间,同样显示矿石铅的多源特征。3 件层状矿石硫化物的  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  比值为  $0.71048 \sim 0.72724$ , 拟合等时线获得的年龄为 1209Ma, 对应的初始 Sr 比值  $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i = 0.71006 \sim 0.71018$ , 均高于当时地幔的  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  比值 0.7032(原始地幔)、0.70167(亏损地幔)(原始地幔与亏损地幔值计算分别据:  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.7047$ ,  $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr} = 0.0847$  和  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.7026$ ,  $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr} = 0.0541$ ,  $\lambda = 1.42 \times 10^{-11}/\text{a}$ ), 显示壳源物质参与成矿过程。

综上所述,大茅坪铜矿成矿流体既有高温流体的组分,也有低温流体的组分,矿质除来

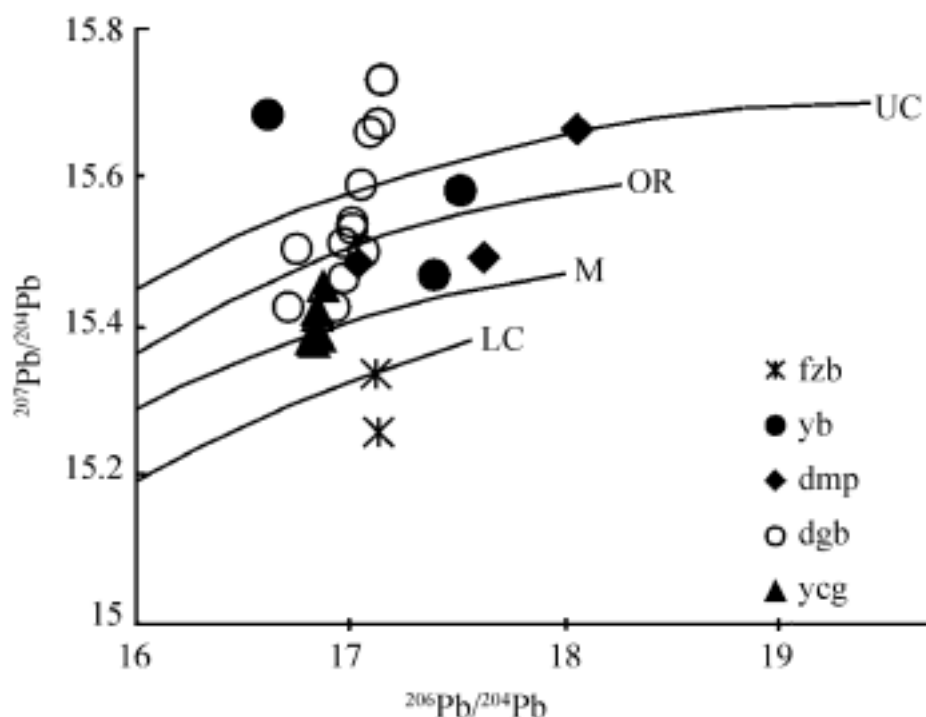


图 3-3 碧口地块铜多金属矿床矿石铅同位素图解

(铅同位素演化曲线据 Zartman et al., 1981)

LC—下地壳; M—地幔; OR—造山带; UC—上地壳; fzb—筏子坝; yb—阳坝; dmp—大茅坪;  
dgb—东沟坝; ycg—银厂沟

自火山岩之外,可能还有另外的来源,显示出多来源特征。

## 第二节 筏子坝铜矿床

### 1. 矿床地质特征

筏子坝铜矿是近几年新发现、控制储量已达小型的铜矿床。矿床位于甘肃文县碧口镇的筏子坝南侧,矿体赋存于碧口群姚渡组火山岩系。地层岩性从南而北依次为绿帘绿泥片岩夹铁白云岩、绢云石英片岩夹绿泥片岩、绿泥绿帘岩夹绢云石英片岩和磁铁石英岩、绢云石英片岩和绿泥片岩等(图 3-4)。含矿地层分布于碧口—玉泉坝韧性剪切带与枫相院—刘家坪韧性剪切带之间并受其控制,内部次级韧性剪切变形发育,构造置换强烈,形成以  $S_{1-2}$  为片理向南倾斜的假单斜构造。

筏子坝地表已圈出铜矿体 3 个,矿化体 4 个,通过坑探发现盲矿体 1 个。含铜磁铁石英岩呈透镜状、脉状,严格受区域构造控制,总体上与片理产状基本一致,近 EW 向延伸,倾向南,倾角  $60^{\circ} \sim 80^{\circ}$ 。其上盘直接围岩为绢云石英片岩、绢云钠长片岩,下盘直接围岩为绿帘绿泥片岩。矿体总长度大于 700m,厚一般为 1.2 ~ 1.5m,最厚可达 7m,沿倾向向下矿体品位、厚度具有变大的趋势。

矿石发育条带状、块状、稀疏浸染状、脉状、角砾状等构造,自形-他形粒状、交代溶蚀、固溶体分离和文象等结构,金属矿物主要由黄铜矿、黄铁矿、磁黄铁矿,次为赤铁矿、斑铜矿、辉铜矿、闪锌矿等组成,其中黄铜矿主要呈脉状集合体交代先期形成的黄铁矿、磁铁矿,局部可见斑铜矿固溶体分离形式。黄铁矿明显可分为两期,早期的细粒黄铁矿与硅铁质矿物互层组成韵律层,晚期黄铁矿呈粗粒与黄铁矿等呈脉状产出。镜下可见早期的黄铁矿被交代成

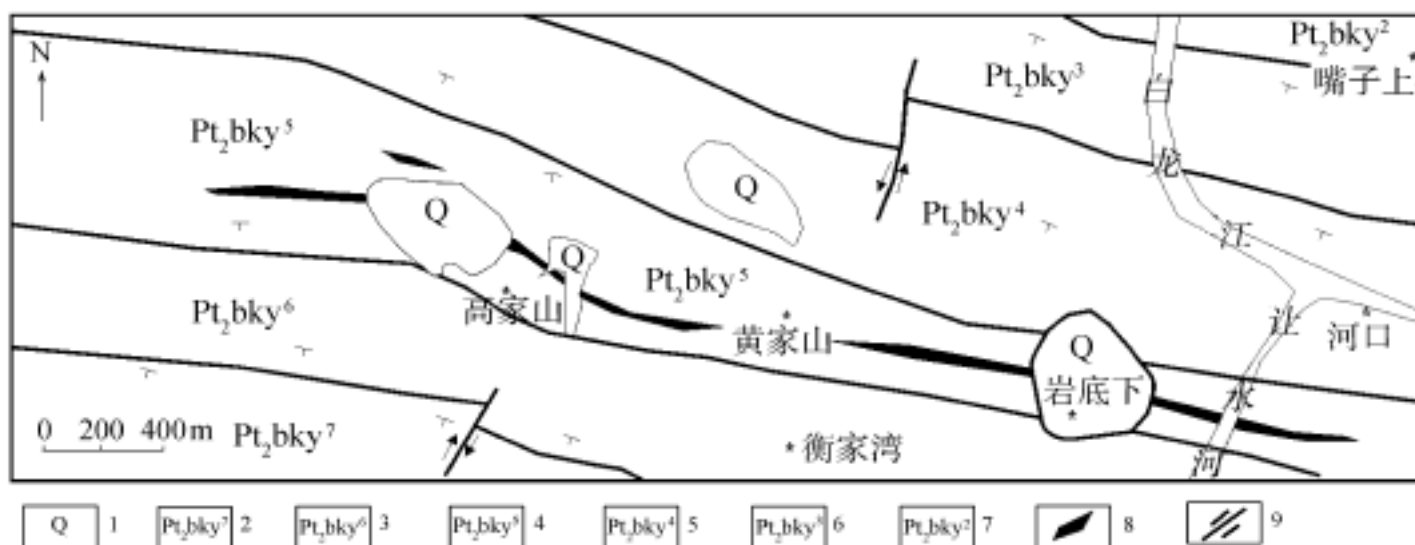


图 3-4 筏子坝铜矿矿区地质图

1—第四系;2—绿帘绿泥片岩、绿泥片岩夹铁白云岩;3—绢云石英片岩夹绿帘绿泥片岩;4—绿帘绿泥片岩夹富铁硅岩、绢云石英片岩;5—绢云石英片岩;6—绿泥片岩夹石英片岩;7—绢云石英片岩;8—铜矿(化)体或含铜磁铁石英岩;9—断层

筛孔状、溶蚀港湾状和细粒黄铁矿重结晶集合体,局部可见黄铁矿次生环带,晚期的黄铁矿一般呈表面光滑的自形-半自形粒状结构。早期的磁铁矿呈他形,晚期被包含于黄铜矿中的磁铁矿具有较好的自形结构。在手标本及镜下均可见到黄铁矿或细粒黄铁矿集合体作为角砾或碎斑具有旋转现象,与脉状的黄铜矿组成旋斑结构。黄铜矿脉沿磁铁石英岩内部裂隙充填,局部与石英脉伴生,具一定的流变变形特征,指示脉状黄铜矿主要形成于区域变质变形期。

矿体与磁铁石英岩紧密共生,围岩普遍遭受绿片岩相变质作用,与矿化有关的围岩蚀变分带不很清楚,靠近矿体构造片理化和硅化作用有增强的特点。矿化依据矿石构造和矿物组成特征,同样可分为同生沉积成矿期和后期构造-热液成矿期。与筏子坝相似的矿点周围还有范坝等铜矿点。

## 2. 矿石稀土元素与 Pb、Sr 同位素特征

筏子坝矿床矿石与容矿围岩的稀土元素配分曲线样式特征见图 3-5。由图可以看出,矿石除发育不同程度的 Eu 异常外,总体上与呈平坦样式的基性火山岩具有相似的稀土元素分布规律,明显不同于酸性火山岩,指示成矿物质主要来自近矿的基性火山岩。矿石中不同程度的正 Eu 异常出现,指示成矿流体具相对还原性质。正如前面已叙述的原因,矿石出现 Eu 正异常,指示矿床成矿过程中相对高温和还原的流体参与了成矿过程。而矿石中 Eu 负异常出现则有两种可能,一种是原始的流体具有 Eu 亏损特征,另一种是矿石形成后流体淋滤作用导致的 Eu 相对亏损。从样品同时具有明显 Eu 负异常和最显著的 LREE 亏损来看,后一种的可能性较大。

筏子坝矿石两件 Pb 同位素组成均位于 Zartman 给出的下地壳演化线附近(图 3-3)。由 4 件脉状硫化物矿石样品拟合得到的 Rb-Sr 等时线年龄为  $342 \pm 75\text{Ma}$ ,代表矿床后期叠加改造的年龄,对应的初始 Sr 同位素比值  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.7113$ ,既大于同时代的地幔与亏损地幔的 Sr 同位素比值,也大于近矿的基性火山岩当时的同位素比值(0.7082)(姚书振等, 1999)。结合 Pb 的同位素组成特征,推断在矿床后期叠加改造成矿过程中变质流体淋滤了

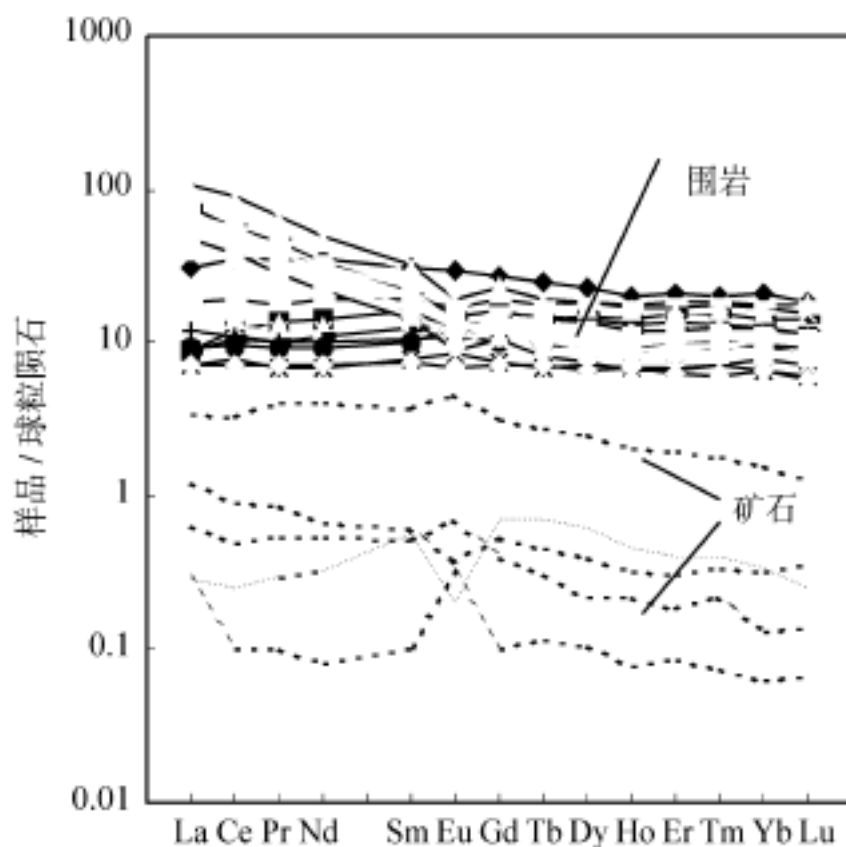


图 3-5 筏子坝铜矿床矿石、围岩稀土元素配分曲线

部分酸性火山岩中的矿质组分。

由上所述可见,筏子坝矿床具有同生沉积成矿与叠加成矿特征,矿质主要来自近矿的火山岩,具多期多源成矿特征。

### 第三节 阳坝铜矿床

#### 1. 矿床地质特征

阳坝铜矿床位于阳坝-太平川断裂之南,阳坝岩体附近的铜矿坡。矿区出露的地层为碧口群阳坝组,由绢云千枚岩、凝灰质千枚岩与细碧岩及其凝灰岩相间组成,夹透镜状磁铁石英岩,中生代阳坝花岗闪长岩在附近分布。含矿火山岩系自下而上为细碧岩、集块细碧岩、细碧质集块岩、细碧质火山角砾岩、细碧质凝灰岩、细碧质凝灰岩夹石英角斑凝灰岩、硅质岩、含矿碧玉岩、细碧质凝灰岩夹石英角斑凝灰岩、凝灰质砂岩等。矿体主要赋存于细碧岩及凝灰岩向凝灰质砂岩过渡部位,与磁铁石英岩紧密共生(图 3-6),矿体呈似层状、透镜状产出,层位稳定,与围岩呈整合接触,具有延伸大于延长、沿层分布的特点。

矿体厚度变化明显,由若干个透镜体组成,沿走向或倾向具有膨胀收缩、分支复合现象。矿石构造既保存早期形成的变余层纹状、层纹状、浸染状构造,又发育晚期形成的脉状、角砾状、网脉状构造,以他形不规则状、交代溶蚀、填充交代结构为主,同时可见压碎结构、交代假象结构等。金属矿物以黄铜矿、黄铁矿、磁铁矿、赤铁矿为主,少量闪锌矿、方铅矿、白铁矿等,脉石矿物主要为石英、绿泥石。其中黄铜矿主要呈他形集合体,沿裂隙交代黄铁矿、磁铁矿等先期矿物。矿石可分 4 种类型,主要为块状硫化物型、含铜磁铁石英岩型,其次为含铜细碧凝灰岩型和含铜石英脉型。矿化明显可分为同生沉积与热液改造两个不同的成矿时

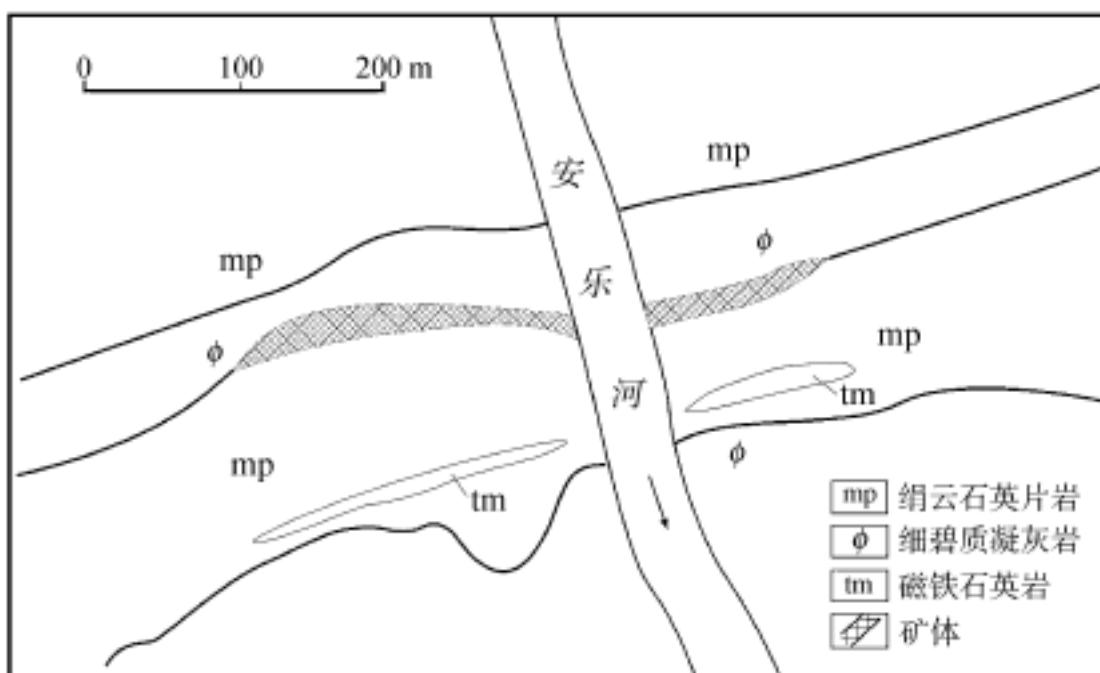


图 3-6 阳坝铜矿坡铜矿地质简图

期。由于后期热液改造主要发生在磁铁石英岩及其周围,因此热液作用仅导致矿化强度在局部增强,但并未从根本上改变其所具有的层控特点。

## 2. 矿石稀土元素与同位素特征

阳坝矿床矿石及容矿围岩的稀土元素配分曲线样式见图 3-7。图中显示,矿石具有相对平坦的稀土元素配分模式,其样式介于角斑岩与细碧岩稀土元素配分样式之间,但与后者更为接近,反映矿床成矿物质主要来自细碧岩。矿石中明显的 Eu 负异常,则指示其沉淀于相对还原的环境。在图 3-3 中,阳坝的 3 件矿石同位素样品,显示矿石铅同位素比值变化范围跨越地幔、造山带和上地壳不同的铅演化线,同样可以证明铜矿床的矿质来源具多源特征。

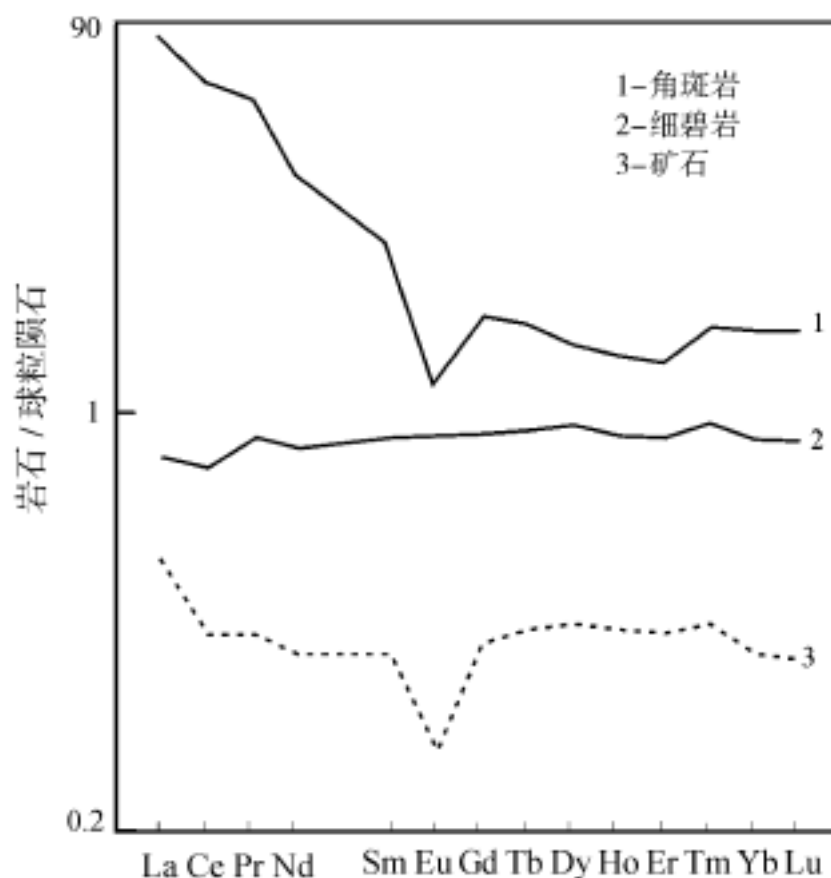


图 3-7 阳坝矿床矿石、围岩稀土元素配分曲线

对矿床矿石的 Rb-Sr 同位素研究显示,3 件硫化物矿物拟合得到的等时线年龄为  $347 \pm 16\text{Ma}$ ,初始 Sr 同位素比值为 0.7105,反映矿床后期叠加改造的时间。初始 Sr 比值大于对应时间的地幔、亏损地幔 Sr 同位素比值,也大于 347Ma 前细碧岩的 Sr 比值(姚书振等,1999),说明矿石中还有细碧岩之外的矿质成分,也就是说在变质变形过程中变质流体淋滤了细碧岩之外的岩石中的矿质组分。这与由矿石中石英和矿石硫化物矿物的 H-O 同位素、S 同位素研究得出有变质流体参与成矿的结论相吻合(邱柱国,1993)。因此,阳坝铜矿床是在早期喷流沉积成矿基础上,经后期热液作用进一步叠加改造而形成的沉积改造型铜矿床。

## 第四节 东沟坝多金属矿床

### 1. 矿床地质特征

东沟坝铅、锌、金、银多金属矿床位于陕西省略阳县东沟坝一带,矿区出露地层为新元古界豆坝群,在其北侧分布新太古—古元古代鱼洞子变质地层,南侧分布峡口驿-铜厂超基性岩带,赋矿岩石主要为硅化、重晶石化石英角斑质凝灰岩、含英角斑质凝灰岩、含英角斑岩、含英角斑质凝灰熔岩、角斑质凝灰岩,下部以角斑质集块岩、熔岩为主,粒度粗,向上酸度增加,火山碎屑增多,粒度变细。有利的赋矿层位主要位于由熔岩向凝灰岩过渡的位置。与东沟坝位于同一地层的矿床还有陈家坝多金属矿床、红土石、二里坝铜硫矿床等。

在矿区范围内,已发现了 11 条矿化带,其中 6 条出露于地表,5 条隐伏于 号矿带的南侧(图 3-8)。矿带总体北倾,倾角  $50^{\circ} \sim 60^{\circ}$ ,呈层状、似层状,近平行地层产出,与区域构造面理小角度相交(一般在  $5^{\circ} \sim 15^{\circ}$  之间)。矿体受构造片理化带控制,长度数十米到千余米,厚

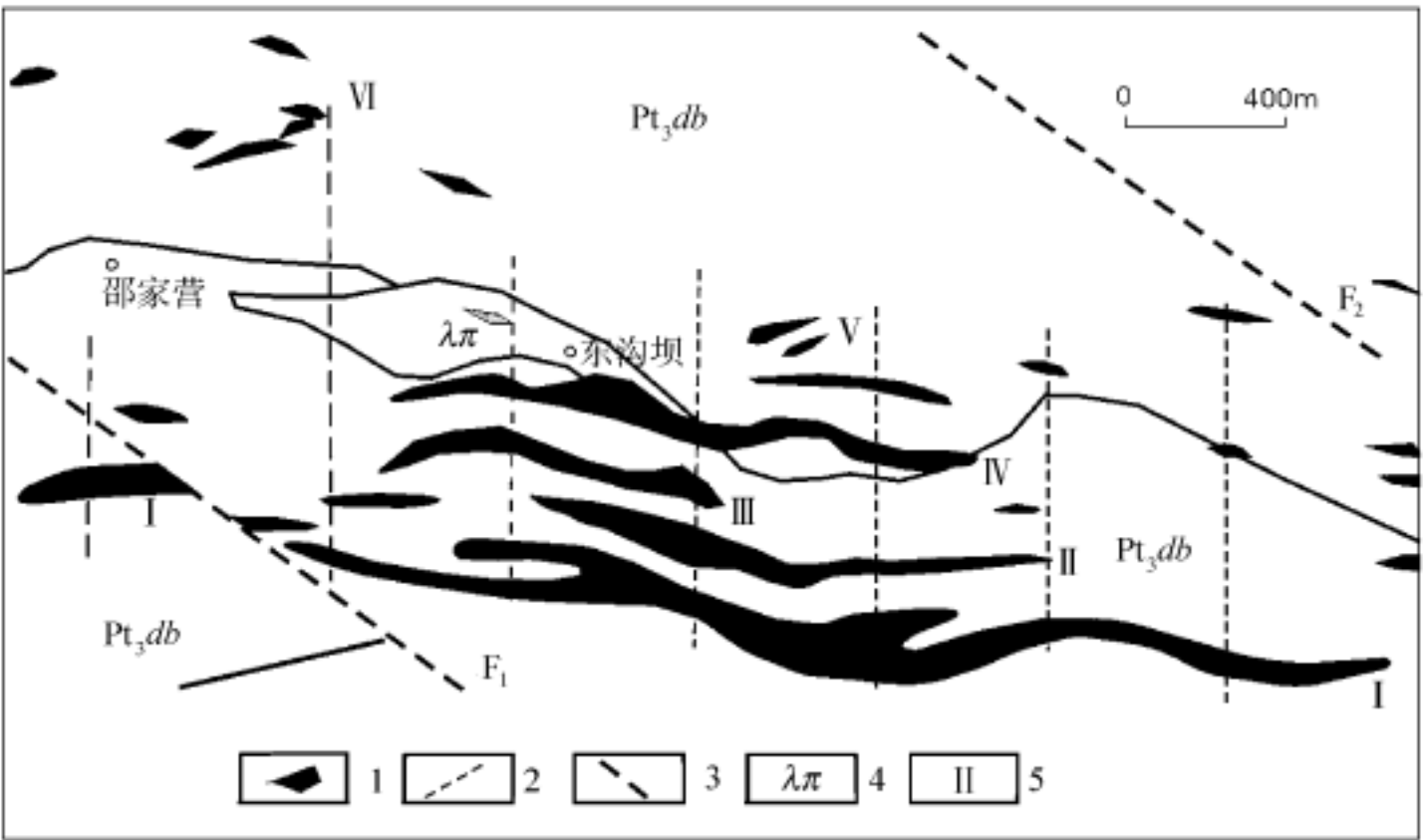


图 3-8 东沟坝矿床地质略图  
(据谢元清,修改)

1—矿体;2—勘探剖面;3—断层;4—石英钠长斑岩;5—矿带编号

度从数厘米到数米不等,呈透镜状、似层状,局部有膨胀和收缩现象。矿石以条带状、纹层状、脉状及块状构造为主,主要蚀变类型为黄铁绢英岩化、硅化。矿石矿物主要由闪锌矿、方铅矿、黄铁矿、重晶石和少量黄铜矿、银金矿、含银黝铜矿、辉银矿、自然银、红锌矿、磁铁矿等组成,而脉石矿物主要为石英、绢云母、绿泥石、方解石等。矿床经历了两个矿化期,3个矿化阶段(汪东波等,1991),早期为同生喷流沉积成矿期,以层状、似层状矿体和胶黄铁矿、细粒重晶石出现为标志;晚期为变质热液叠加改造成矿期,第 阶段为重晶石、方铅矿、黄铁矿、闪锌矿、金银矿化阶段,以矿物粒度变粗为标志;第 阶段为重晶石、闪锌矿、金银黄铁矿化阶段,主要形成脉状矿体;第 阶段为重晶石、碳酸盐、绢云母矿化阶段,形成细脉状矿体。

2. 矿床地球化学特征

图 3-9 为矿石和围岩球粒陨石标准化的稀土元素配分模式图。从图中可以看出,矿石具 LREE 相对富集、明显的 Eu 正异常和弱的 Ce 负异常特征,  $(La/Yb)_N = 4.17 \sim 48.07$ ,  $Eu/Eu^* = 5.08 \sim 28.03$ ,  $Ce/Ce^* = 0.48 \sim 0.63$ , 其中轻稀土分异相对较强,  $(La/Sm)_N = 0.973 \sim 7.717$ , 而重稀土分异相对较弱,  $(Gd/Yb)_N = 0.81 \sim 2.49$ 。豆坝群变火山岩同样具有 LREE 相对富集和分异相对较强的特征, Eu 显示程度不等的负异常,  $(La/Yb)_N = 3.86 \sim 9.10$ ,  $Eu/Eu^* = 0.46 \sim 0.918$ ,  $(La/Sm)_N = 3.23 \sim 5.93$ ,  $(Gd/Yb)_N = 0.77 \sim 1.57$ 。除 Eu、Ce 之外,二者总体上具有类似的稀土元素配分模式特征。矿石发育 Eu 正异常和 Ce 负异常,与现代海底热水系统流体及其沉积物的稀土配分模式类似 (Michard et al., 1983; Mills et al., 1995; Klinhammer et al., 1994; 丁振举等, 2000; 丁振举等, 2001), 可能指示矿石经历了与海底热水系统沉积物类似的形成过程。由于东沟坝矿石(包括重晶石和硫化物)普遍发育 Eu 正异常,与豆坝群火山岩普遍具有 Eu 负异常特征明显不同,矿石的 Eu 正异常不可能是成矿流体与围岩直接作用的结果。因此,矿石 Eu 正异常应是成矿流体较高温、相对还原性质的反映。

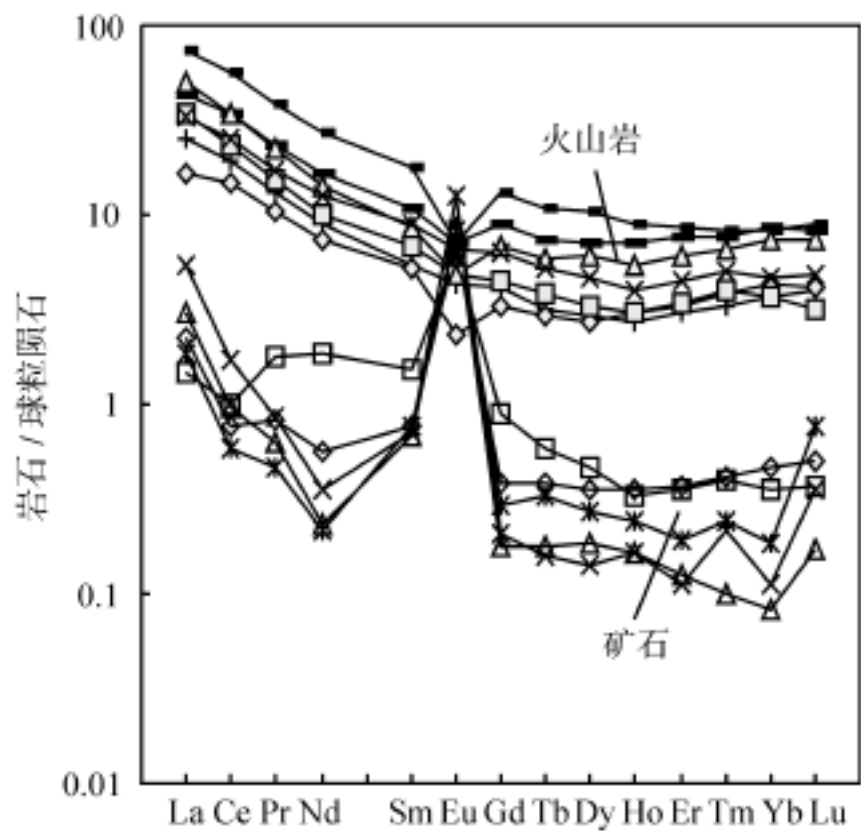


图 3-9 东沟坝多金属矿床矿石、围岩稀土元素配分曲线

为了相对准确地估计东沟坝矿石沉淀时成矿热液的温度范围,可利用图 3-10 作进一步的限定。东沟坝矿床矿石同时发育层状硫化物矿物(方铅矿、闪锌矿等)和硫酸盐矿物(重晶石),说明矿石沉淀时溶液的氧化-还原条件受着  $\text{SO}_4^{2-}$  与  $\text{HS}^-$  平衡的制约。从图中标定的  $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$  和  $\text{SO}_4^{2-}/\text{HS}^-$  的平衡区间可以看出,当  $\text{SO}_4^{2-}/\text{HS}^-$  达到氧化-还原平衡时,常温和高度还原条件下,Eu 在较宽的酸-碱范围内均主要以三价态形式存在;而在温度不太高(100 )和中等还原条件下, $\text{Eu}^{2+}$  主要出现在弱酸-碱性环境中;当温度较高(250 )和相对氧化条件下,Eu 在图中整个 pH 范围内,均以二价态离子形式出现。 $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$  和  $\text{SO}_4^{2-}/\text{HS}^-$  平衡线的交点,随温度的升高而逐渐向高  $f_{\text{O}_2}$  和低 pH 值的方向转移。根据东沟坝矿石普遍发育重晶石和 Eu 正异常的事实,说明在  $\text{SO}_4^{2-}$  为主要阴离子和相对氧化的条件下,成矿流体中 Eu 仍以  $\text{Eu}^{2+}$  离子为主要存在形式。同时,海底热水系统流体一般呈明显的酸性,由图 3-10 可知在酸性条件下只有在较高温下才能使  $\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  在流体中共存。重晶石的流体包裹体测温给出的均一温度范围在 130 ~ 270 之间,主要集中于 170 左右。由于重晶石的沉淀通常是热液与海水混合的结果,因此热液的温度应高于重晶石的均一温度。据此可以推测,东沟坝矿床成矿流体温度应在 250 左右或其上。

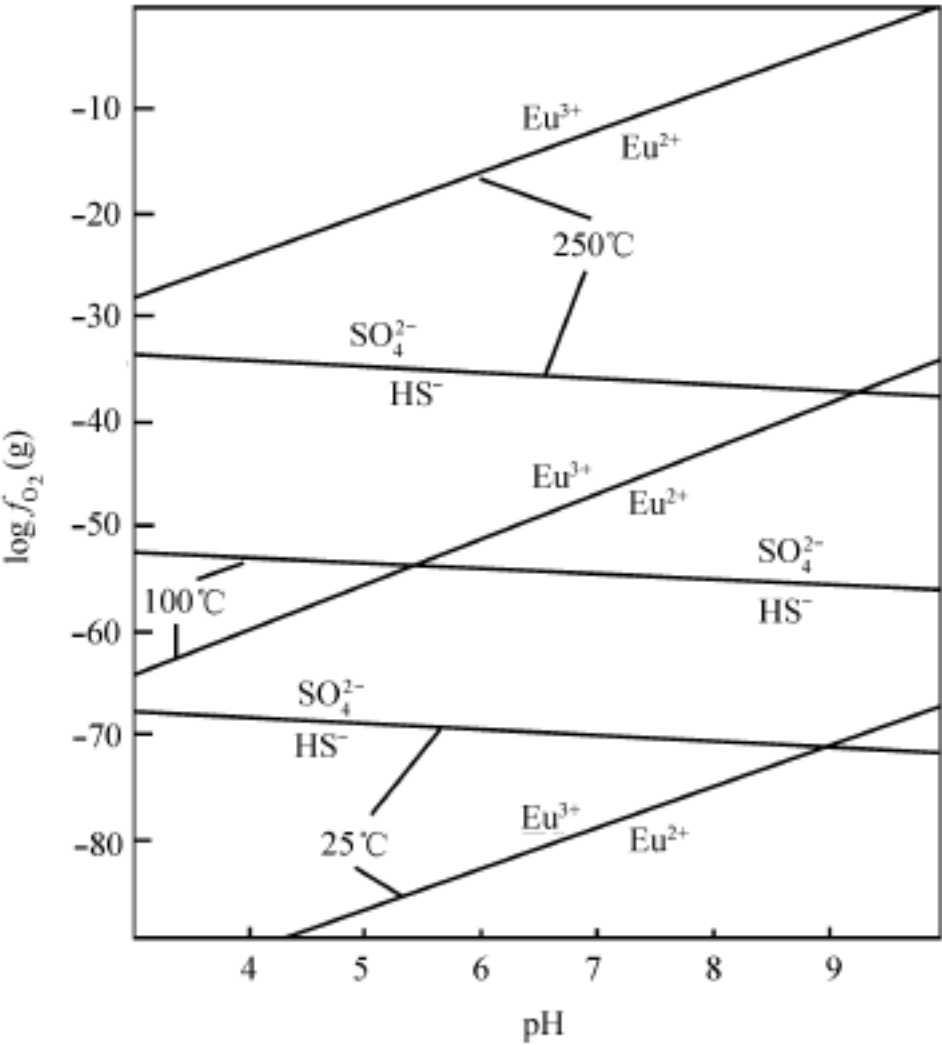


图 3-10 不同温度下  $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{HS}^-$  平衡时  $f_{\text{O}_2}$  和 pH 范围  
(据 Sverjensky, 1984, 综合)

图 3-9 表明矿石具有一定的 Ce 负异常。Ce 异常的产生主要与其在氧化环境下以岩石或矿石颗粒表面对  $\text{Ce}^{4+}$  的吸附强度大于其他的三价稀土元素,因而可以排除由流体淋滤作

用导致矿石 Ce 负异常的可能性。因此矿石中 Ce 的相对亏损,也应是成矿热液 Ce 相对亏损的反映。除靠近大陆边缘的海水不具有明显的 Ce 负异常外,开阔洋盆的海水具有明显的 Ce 负异常。因此成矿热液的 Ce 相对亏损应与海水的加入有关。海底热水系统流体发育 Ce 负异常有两种可能,一种是海水-围岩反应不够彻底,由海水演化生成的热流体继续保留着部分海水的特征;另一种是系统深部高度演化的流体在上升过程中通过与下渗的海水发生混合,被标记上了海水的标志。因为前者不可能使流体同时发育明显的 Eu 正异常,因此由上升的深部热水流体与一定量的海水在浅部的混合应是热液同时发育 Ce 负异常和 Eu 正异常的原因。前已述及,矿石中发育明显的 Eu 正异常和程度不等的 Ce 负异常,分别代表着成矿过程中高温、还原流体和海水的参与。由于还原、高温热水流体不具明显的 Ce 负异常,而海水不发育 Eu 正异常,单靠热水流体的简单传导冷却,不会使流体发育 Ce 负异常,而从海水正常沉淀出的物质也不会发育 Eu 的正异常,因此二者同时在矿石中出现,应指示在矿石沉淀时相对高温的热水流体和较低温的海水在海底附近发生了对流混合 (Mills et al., 1995; Barret et al., 1990)。

矿石同时发育 Eu 正异常和弱 Ce 负异常,其稀土元素配分模式与火山岩稀土元素模式接近,说明矿石沉淀时海水的加入对其稀土元素组成影响不大。矿石中含有大量的重晶石矿物,反映矿石沉淀时溶液存在大量的  $\text{SO}_4^{2-}$ 。现代海底水-岩反应体系的调查表明,海水与热的岩石的反应将使  $\text{SO}_4^{2-}$  从流体中清除,因此由水-岩强烈作用形成的热水流体,一般不会含有大量的  $\text{SO}_4^{2-}$ 。大量硫酸盐矿物的沉淀必然有额外的来源。海底热水系统流体  $\text{SO}_4^{2-}$  的来源不外乎两种:一种是来自相对富  $\text{SO}_4^{2-}$  的海水;另一种则是来自热水系统下部的岩浆,即由下伏岩浆脱气释放出  $\text{SO}_2$  气体通过溶于之上的热水流体转化而来。由于海水的大量混入将导致成矿热液的稀土元素模式向着接近海水的方向演化,流体的 Eu 正异常将被削弱甚至消失,这显然与东沟坝矿床重晶石 LREE 富集、显著 Eu 正异常不符,因而,海水大量混入的可能性不大。反推则认为东沟坝矿石的形成有岩浆脱气组分的参与 (Yang et al., 1996)。

东沟坝矿石铅同位素在图 3-3 中呈明显的线性趋势分布,具有高放射性铅与低放射铅的二元混合特征。在 Zartman(1981)全球铅构造演化模式图解中,高放射性铅端员位于上地壳铅演化线之上,显示典型的壳源铅性质,而低放射性铅端员位于地幔铅演化线附近,具有幔源铅同位素的组成特征。矿石铅同位素所表现出的混合组成特征,表明东沟坝矿床成矿金属元素具有多来源性质,与矿区同时发育沉积岩和火山岩事实吻合,也与铅矿化同时发育在沉积岩和火山岩地层中的现象一致,反映成矿金属可能来自火山岩,也可能来自赋矿的沉积岩。

对东沟坝矿床区域变质变形期硫化物矿物、重晶石的硫同位素测定,前者  $^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$  比值范围在  $-2.8\text{‰} \sim 12.4\text{‰}$ ,后者  $^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$  比值在  $11.9\text{‰} \sim 21.5\text{‰}$  (卢武长等, 1998; 汪东波等, 1992),二者具有明显不同的硫同位素组成。基于重晶石与硫化物矿物的共生,估算出的成矿热液  $^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$  分别为  $12\text{‰} \sim 15\text{‰}$  (汪东波等, 1992) 和  $9.8\text{‰}$  左右 (卢武长等, 1998)。成矿热液总硫同位素组成明显偏离地幔硫,这种现象分别被解释为火山成因的还原硫与海相硫酸盐硫同位素交换与分馏 (汪东波等, 1992) 或古海洋水硫酸盐硫和火山岩硫的混合 (卢武长等, 1998) 的结果。显然,与区域变质变形作用有关的硫化物矿物及重晶石的硫同位素组成,仍保留着古海底喷流沉积作用的影响。但由于所有这些样品均受到变质变形作用的影响或是其直接产物,并且硫同位素具有温度分馏效应,故矿石硫同位素反映出的海相硫酸盐硫来

源是否来自海水(卢武长等, 1998)值得进一步研究。

综上所述,不难看出东沟坝矿床有如下特点: 东沟坝矿床的形成与古海底热水喷流沉积作用有关。 矿石的沉淀受古海底热水流体/ 海水的对流混合机制控制。 成矿金属元素主要来自赋矿的围岩。 同生喷流成矿热液温度不低于 250 ,成矿热液包括岩浆流体和海水的组分。

## 第五节 铜厂铜矿床

### 1. 矿床地质特征

铜厂铜矿床位于陕西略阳杨家坝乡,产于峡口驿-铜厂-袁坝子构造-岩浆岩带内铜厂石英闪长岩体的内外接触带附近,是迄今为止在碧口地块内已发现的与侵入岩有关的铜矿床中规模最大的一个。岩体呈岩株状侵位于碧口群和豆坝群,由石英闪长岩、钠长岩构成复合岩体(图 3-11)。李军(1990)对闪长岩所作的 Rb-Sr 全岩定年结果为  $340 \pm 10.93\text{Ma}$ (属海西早期),叶霖等(1997)对钠长岩全岩 Rb-Sr 测定的结果为  $348 \pm 8.47\text{Ma}$ ,说明铜厂复合岩体侵位时间为海西早期。岩体周围为浅变质火山碎屑岩和碳质板岩、白云岩等,在与白云岩接

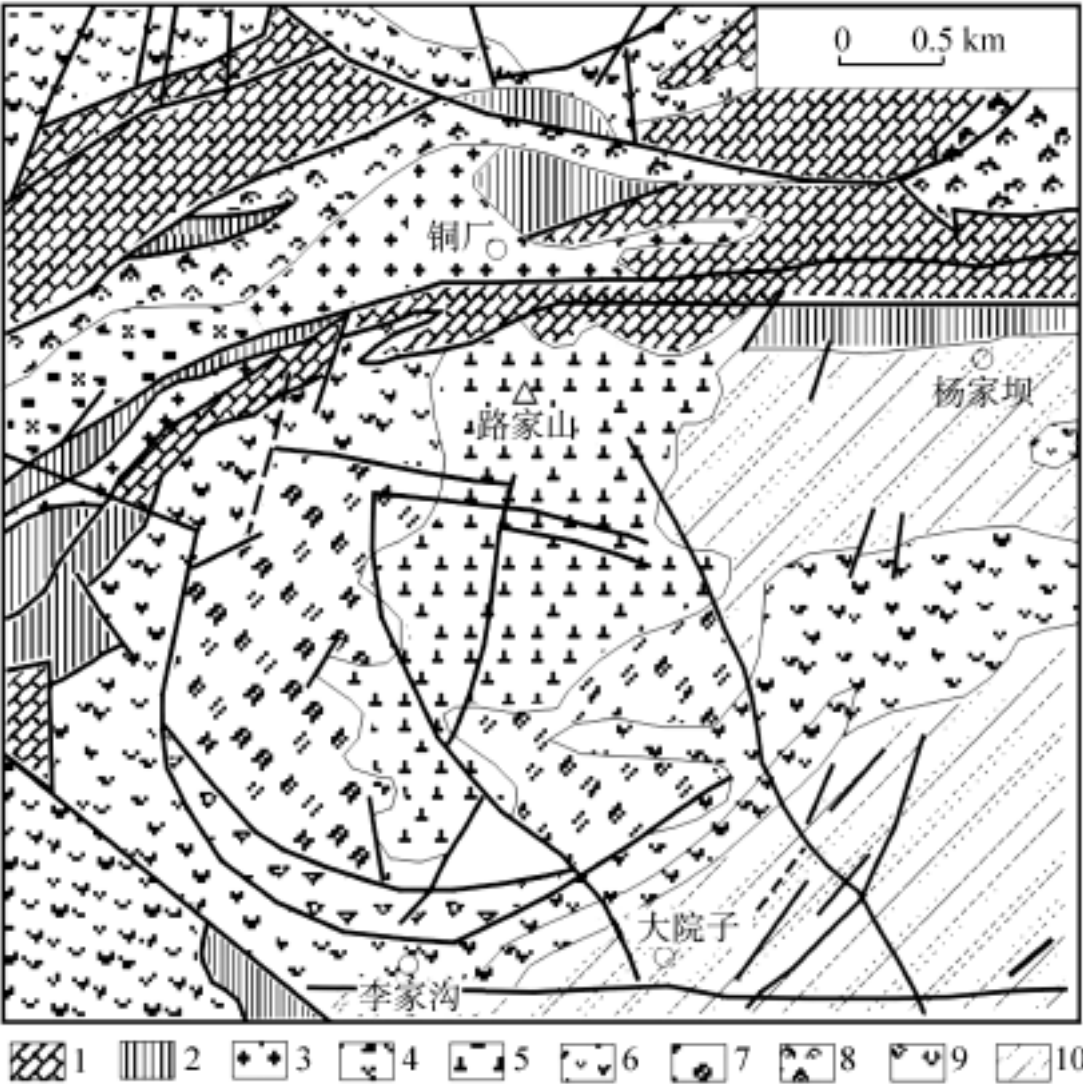


图 3-11 铜厂铜矿矿区地质图

1—厚层白云岩;2—碳质板岩;3—斜长花岗岩;4—辉绿岩;5—石英闪长岩;6—细碧岩;  
7—钠长岩;8—超基性岩;9—细碧质角斑岩;10—混灰质千枚岩夹白云岩透镜体

触部位形成蛇纹岩,构成铜厂铜矿下盘的含蛇纹岩磁铁矿铁矿主矿体。

铜矿体在铁矿体的上盘,主要发育在岩体内接触带或岩体内部,受断裂构造控制,呈脉状、平行脉状,沿走向舒缓波状变化,总体以 EW 向为主,间有 NE 向展布,倾向南,倾角浅部较陡  $60^{\circ} \sim 70^{\circ}$ ,向深部变缓到  $45^{\circ}$  左右(图 3-12)。矿体厚度  $0.2 \sim 4\text{m}$ ,一般为  $1 \sim 2\text{m}$ ,长  $300 \sim 1360\text{m}$  不等,延伸  $300 \sim 500\text{m}$ 。矿石有块状、角砾状、脉状、细脉状、网脉状构造,发育交代、压碎、固溶体分离、自形粒状结构等,铜平均品位  $2.99\% \sim 5.44\%$ 。铜矿石金属矿物主要为黄铜矿、黄铁矿、辉钼矿、辉铜矿、闪锌矿、磁黄铁矿、毒砂等,脉石矿物主要为石英、方解石、绿泥石、阳起石等。其中石英可明显地被分成 3 期:早期石英呈压碎状,被硫化物脉胶结;晚期石英呈脉状,与硫化物、方解石脉一起构成后期糜棱岩构造带;后期无石英粗脉。围岩蚀变主要为硅化、碳酸盐化、绢云母化、黄铁矿化。基于矿石矿物组成、结构构造特征,可将矿石分为表 3-1 所列的四种类型。

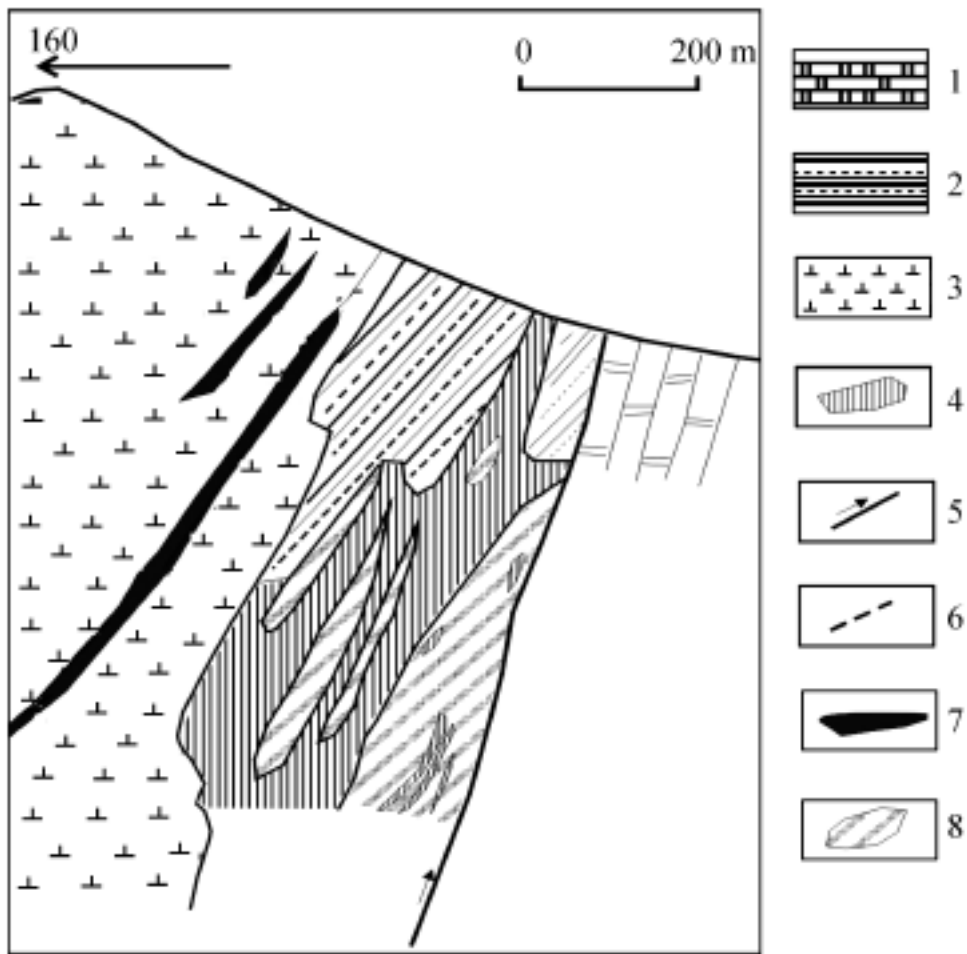


图 3-12 铜厂岩体后沟剖面(北段)  
(据 711 队资料修改)

1—白云岩;2—碳质板岩;3—蛇纹岩;4—石英闪长岩;5—断层;6—推测地质界线;7—铜矿体;8—铁矿体

2. 矿床地球化学特征

铅同位素特征显示,矿石铅分布于上地壳与造山带铅增长线之间,与部分火山岩重叠(图 3-13),指示成矿物质来源与火山岩关系密切。矿石的稀土元素模式显示,除其发育明显的 Eu 负异常外,总体与闪长岩类似(图 3-14),说明矿质来源与闪长岩有成因联系。

表 3-1 铜厂北矿带铜矿石主要类型及简明特征

矿石类型	结构构造	主 要 特 征
石英方解石脉型黄铜矿矿石	块状、角砾状、脉状构造, 交代、压碎结构	热液成因的黄铜矿、黄铁矿、石英、方解石充填构造裂隙, 形成致密块状矿石。在后期构造作用下破碎形成角砾状矿石。该类矿石铜品位高, 是主要矿石类型
细脉浸染型黄铜矿矿石	细网脉状、浸染状构造, 交代港湾状结构、反应边结构	一般位于石英方解石脉型矿石的两侧, 为含矿热液交代近矿围岩的产物, 与矿化围岩呈渐变过渡关系, 铜品位一般不高
粉尘状辉铜矿矿石	土状构造, 粉尘状细粒结构	仅分布于矿体近地表的部位, 为次生富集矿石类型, 铜品位一般都较高
孔洞状孔雀石-蓝铜矿-黄铜矿矿石	角砾状、孔洞状构造	分布于矿体近地表氧化带, 属原生矿石次生氧化作用的产物

(据王东生, 1992)

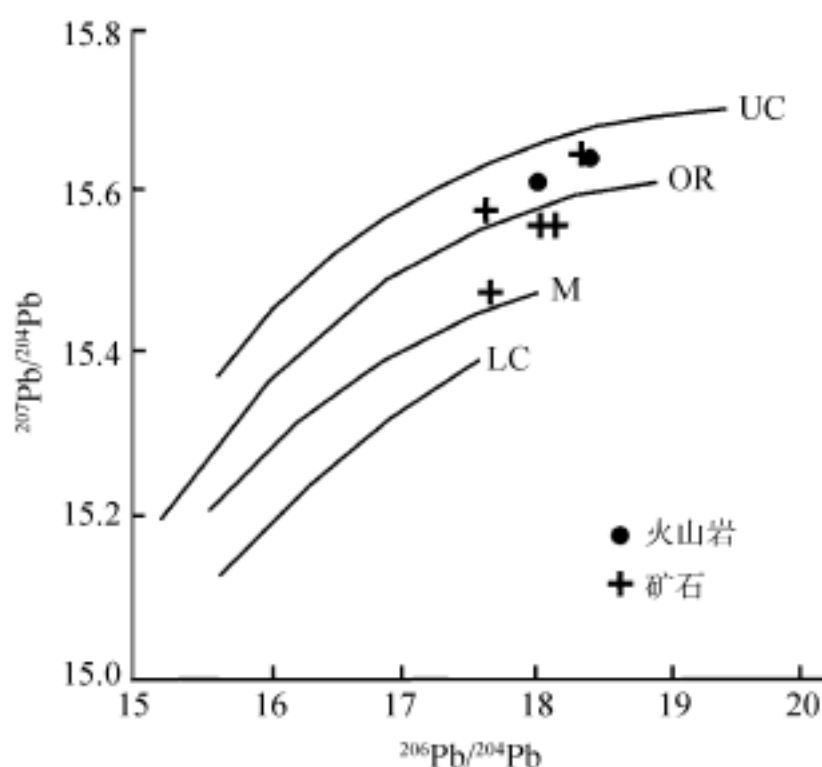


图 3-13 铜厂铜矿铅同位素组成图解

(UC、OR、M、LC 的铅同位素演化曲线据 Zartman 等, 1981)

LC—下地壳; M—地幔; OR—造山带; UC—上地壳

由铜厂铜矿床脉状矿石的 4 件硫化物样品 Rb-Sr 定年得到的等时线年龄为  $(351.9 \pm 52) \text{ Ma}$  ( ), 与钠长岩及闪长岩的 Rb-Sr 等时线年龄在误差范围内相同, 其初始 Sr 同位素比值 0.71264 大于钠长岩初始 Sr 同位素比值 0.7222, 说明矿床形成时间与岩体侵入时间相近, 成矿物质除来自岩体外, 尚有相对更富放射性 Sr 的源区物质混入。矿体周围发育的白云岩地层是富放射性 Sr 的重要储集层, 矿石的高放射性 Sr 特征可能和白云岩-流体作用有关。这与矿石中发育碳酸岩蚀变类型相吻合, 意味着成矿流体可能从岩体以外的围岩中获得了部分成矿物质。与叶霖(1999)对矿床各阶段石英、方解石 H、C、O 同位素的研究得出的“成矿流体主要为岩浆水与天水的混合流体, 在成矿初期主要为岩浆水”结论吻合。因此,

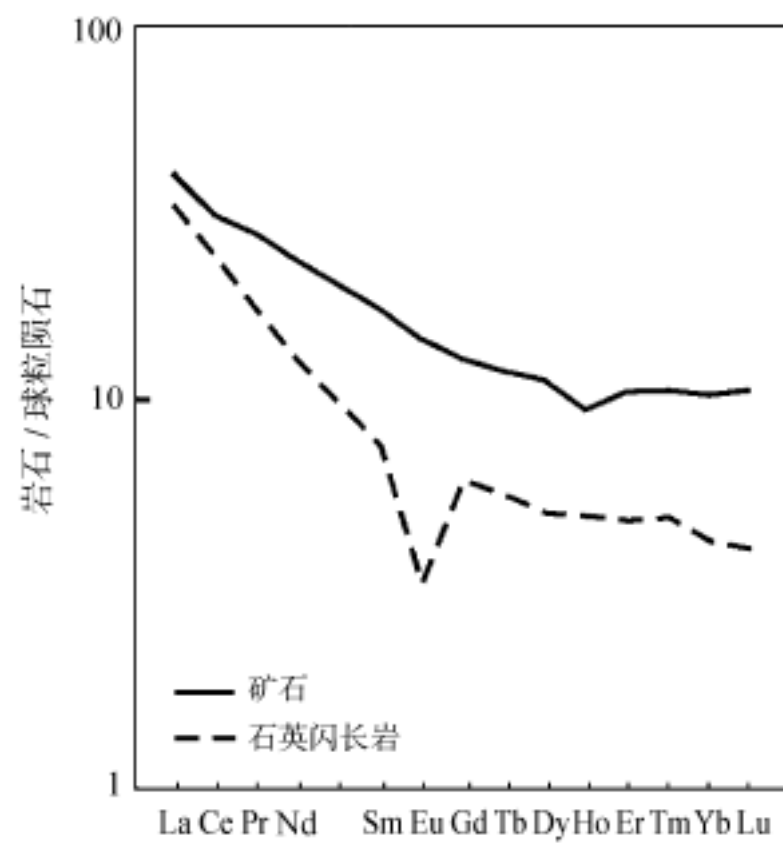


图 3-14 铜厂铜矿床矿石、围岩稀土元素配分曲线

铜厂铜矿床是与岩体侵入活动有关的,在成因上、空间上与岩体密切相关的岩浆热液型铜矿床。

# 第四章 碧口地块火山岩地球化学特征与古构造环境

## 第一节 概 述

碧口地块发育两套火山岩地层,即碧口群火山岩和豆坝群火山岩,受强烈变形作用影响,对火山岩形成时代、层序和产出环境等长期存在不同的认识。已有的观点主要有 蛇绿岩套组合(陶洪祥等,1993;吴利仁等,1998); 类蛇绿岩套组合(严克明等,1993); 大陆喷流(溢)火山岩(夏林圻等,1996); 裂谷-洋盆环境火山岩(张国伟等,1995)等。而张本仁等(1996)则基于碧口群玄武岩和煎茶岭超基性岩与扬子地块西段基底岩石 Pb 同位素均富放射性成因铅,认为碧口群火山岩源区与扬子古陆块地幔同属一个岩石圈地幔,即碧口群为岩石圈板块内部环境的产物。近年来,随着地质调查研究的不断深入,将碧口地块地层作为岩片构造组合体的认识逐渐被接受。另外,对碧口火山岩的形成时代在认识上也有明显的分歧,如赵祥生等(1990)将碧口群火山岩获得的大量 Rb-Sr 等时线年龄(8 亿~10 亿年)作为火山岩的生成年龄,陶洪祥等则将该年龄解释为变质年龄。张宗清等(1996)将获得碧口群全岩 Sm-Nd 等时线年龄 16 亿年作为火山岩的形成时间。大多数学者则认为碧口火山岩形成于中新元古代。很显然,碧口地块火山岩的形成时代仍需要进一步的研究。

## 第二节 火山岩样品与分析方法

为了便于对比研究不同层位热水沉积岩产出的构造环境,在野外详细观察研究基础上,分别采集了不同层位热水沉积岩所对应的变火山岩样品,进行元素与同位素地球化学测定。首先将样品粉碎、研磨至 200 目,并进行样品的前处理,然后分别对常量、微量(包括稀土)元素含量及同位素组成进行了地球化学分析与仪器测试。其中常量、微量元素、稀土元素化学分析在中国科学院地球化学研究所矿床开放实验室完成,常量元素采用常规化学滴定法,微量元素和稀土元素测试采用高精度等离子质谱仪,用 BCR-1 标样监控测试的精度,相对精度误差  $< 5\%$ 。在常量元素、微量元素化学组成研究基础上,选择其中有代表性的样品进行 Sr、Nd 同位素组成测定, Sr、Nd 同位素组成的测定在中国科学院地质研究所 VG354 型固体质谱仪上完成,实验全流程的 Sm、Nd 空白本底均为  $0.1 \times 10^{-9} \text{g}$ , Sr、Rb 的空白本底分别为  $0.2 \times 10^{-9} \text{g}$  和  $0.3 \times 10^{-9} \text{g}$ 。Nd 同位素比值测定以  $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.7219$  为标准比值,对 BCR-1 标样  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  测定平均值为  $0.512648 \pm 6(2)$ 。对 Sr 同位素标样 NBS987 测定的  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  比值的 8 次测定平均值是  $0.710237 \pm 14(2)$ ,符合精度要求。火山岩的分析数据分别见表 4-1、4-2、4-3、4-6。

### 第三节 碧口群火山岩地球化学特征与形成环境

#### 1. 碧口群火山岩系列与岩性组合

碧口群原岩主要为海相的细碧岩、角斑岩或石英角斑岩,主要分布于铜钱-阳坝断裂以南,呈 NNE 到近 EW 向带状分布,普遍遭受绿片岩相变质作用,形成各类片岩。其中沿阳平关-勉县断裂北侧发育硬绿泥石蓝闪片岩。熔岩主要分布于勉略宁小三角区,由东往西火山碎屑岩逐渐增多。陶洪祥等(1993)根据碧口群岩性组合特点,将其分为红岩沟组、白水街组、姚渡组和阳坝组。各组之间在岩性及岩石组合特征方面差异均不很大,且各组之间为断层接触,因此,所划的各组实际上是以断裂为界的构造岩片。

由表 4-1、4-2 可知,筏子坝一带的姚渡组  $\text{SiO}_2$  含量主要在 43% ~ 52% 和 61% ~ 72% 之间,显示明显的“双峰”式组成特征。大茅坪一带分布的白水街组火山岩  $\text{SiO}_2$  含量主要在 43% ~ 53%,个别样品  $\text{SiO}_2$  含量较高。在  $\text{SiO}_2$ -Nb/Y(图 4-1)、 $\text{SiO}_2$ - $\text{FeO}^*/\text{MgO}$ (图 4-2)图解中,碧口群火山岩  $\text{SiO}_2 < 55\%$  的岩石主要属拉斑玄武岩系列或近碱性系列, $\text{SiO}_2 > 55\%$  的岩石主要为钙碱性或拉斑玄武岩系列。在 TAS 岩石化学分类图解中(图 4-3),碧口群火山岩均为非碱性火山岩系列,显示姚渡组主要德基性的玄武岩和中酸性的英安岩组成,缺少典型的安山岩,白水街组主要由玄武岩组成,出现个别的流纹岩类岩石。上述特征表明,大茅坪岩片白水街组与筏子坝岩片姚渡组火山在岩石系列和岩石组合方面存在一定差异。

表 4-1 大茅坪地区姚渡组火山岩常量、微量元素分析结果

样号 成分	dm401-2	dm401-1	dmg-2	dmg-1	dmpd4-1	dmpd4-6	dmpd4-2	dm401-3	dmg-4	dmpd4-3	dmg-3	dmpd4-4
$w_B/\%$												
$\text{SiO}_2$	42.75	44.34	44.78	45.5	45.51	47.09	47.41	48.28	51.18	52.18	52.68	74.47
$\text{TiO}_2$	1.62	1.41	1.74	1.55	0.56	0.49	0.42	0.61	0.61	1.41	1.39	0.2
$\text{Al}_2\text{O}_3$	16.46	16.1	16.65	17.17	15.98	16.22	16	16.94	10.97	15.27	14.07	12.45
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	8.38	8	8.05	8.02	7.03	4.23	5.14	7	5.7	9.26	7.41	1.43
$\text{FeO}$	5.72	5.74	7.48	4.23	3.77	6.07	3.06	3.06	4.26	3.04	3.29	2.17
$\text{MnO}$	0.21	0.22	0.23	0.23	0.19	0.18	0.17	0.2	0.38	0.22	0.2	0.09
$\text{MgO}$	6.4	7.7	5.6	2.1	6.5	6	3.6	6.2	6	3.6	3	0.8
$\text{CaO}$	11.4	9.8	6.2	17.2	14.1	7	16.3	12.4	10.9	6	9	1.9
$\text{Na}_2\text{O}$	1.82	2.53	2.02	0.14	1.17	3.96	1.07	1.8	0.25	4.61	3.07	4.05
$\text{K}_2\text{O}$	0.01	0.01	0.57	0.3	0.01	0.3	0.01	0.01	0.03	0.18	0.16	0.15
$\text{P}_2\text{O}_5$	0.46	0.11	0.65	0.53	0.07	0.07	0.05	0.06	0.09	0.86	0.27	0.06
$\text{CO}_2$	1.22	0.2	0.63	0.64	1.38	3.06	3.05	0.6	3.58	0.91	2.01	
LOS	3	3.27	4.72	1.96	3.1	5.06	3.1	2.15	5.2	2.1	2.74	1.41

续表

样号 成分	dm401-2	dm401-1	dmg-2	dmg-1	dmpd4-1	dmpd4-6	dmpd4-2	dm401-3	dmg-4	dmpd4-3	dmg-3	dmpd4-4
	$w_B/10^{-6}$											
Sc	29.462	26.248	26.06	9.375	39.553	32.23	34.328	38.44	29.456	21.329	20.267	4.026
V	366.854	299.071	317.959	252.112	316.477	205.146	279.911	327.763	242.105	116.431	263.64	23.894
Cr	177.888	224.685	18.517	12.051	488.06	509.549	367.618	520.23	190.715	23.638	39.433	9.718
Co	44.706	48.805	38.424	25.445	48.326	46.423	27.518	47.877	42.344	18.864	34.47	7.697
Ni	77.406	107.058	20.596	23.826	133.366	130.459	86.241	141.941	77.538	22.622	42.517	34.81
Rb			11.52	9.99		6.858			0.464	3.539	3.17	2.621
Sr	271.75	191.507	198.397	2419.87	223.087	59.109	349.347	146.021	230.414	89.834	488.852	183.444
Y	35.654	29.874	41.218	23.05	16.495	9.467	12.296	14.772	13.216	70.594	22.371	36.708
Zr	249.353	224.563	259.776	67.358	30.349	24.42	17.516	23.054	23.3	440.595	152.964	533.181
Nb	29.861	25.301	40.291	57.753	1.817	0.836	0.531	0.804	1.072	35.531	16.948	33.207
Cs	0.013	0.021	0.459	0.255	0.008	0.518	0.005	0.011	0.025	0.153	0.128	0.101
Ba	13.034	31.457	127.903	120.666	26.678	68.906	23.549	28.24	15.434	42.108	36.507	58.823
La	25.942	22.993	32.215	37.739	1.878	2.179	0.735	0.981	1.077	41.221	14.886	35.312
Ce	61.765	54.547	77.801	83.41	5.327	5.42	2.547	3.348	3.577	101.424	35.245	80.627
Pr	7.23	6.233	8.761	8.868	0.704	0.717	0.301	0.494	0.508	12.046	4.035	8.528
Nd	31.939	27.838	38.549	36.11	3.642	3.578	1.6	2.602	2.682	54.462	18.224	34.883
Sm	7.61	6.828	9.167	7.726	1.356	1.344	0.907	1.298	1.241	13.367	4.836	7.319
Eu	2.355	2.017	2.762	2.539	0.603	0.459	0.463	0.529	0.437	3.961	1.474	1.465
Gd	8.415	6.987	10.181	6.925	2.247	1.613	1.447	2.09	1.89	15.397	5.165	7.367
Tb	1.28	1.074	1.495	0.976	0.412	0.274	0.291	0.363	0.349	2.35	0.775	1.222
Dy	7.613	5.659	8.194	5.222	2.779	1.909	2.014	2.695	2.417	13.323	4.46	6.977
Ho	1.383	1.128	1.525	0.928	0.607	0.43	0.491	0.585	0.512	2.803	0.888	1.504
Er	3.816	3.255	4.21	2.395	1.964	1.326	1.425	1.838	1.516	7.819	2.396	4.026
Tm	0.502	0.422	0.601	0.297	0.28	0.181	0.215	0.296	0.217	1.085	0.298	0.639
Yb	3.46	2.806	3.961	1.496	2.02	1.232	1.551	1.935	1.58	7.155	1.993	4.618
Lu	0.441	0.401	0.539	0.226	0.322	0.211	0.223	0.28	0.215	1.032	0.29	0.704
Hf	8.217	7.157	8.431	4.16	1.062	0.991	0.637	0.992	1.017	14.138	4.871	15.901
Ta	1.969	1.665	2.637	3.691	0.14	0.06	0.037	0.059	0.08	2.35	1.074	2.114
W	1.03	0.903	0.72	0.927	0.62	1.27	0.506	0.501	0.613	0.987	0.607	1.179
Pb	4.009	3.69	4.038	24.305	13.969	4.939	20.571	1.989	11.251	12.982	5.097	6.161
Th	3.265	3.002	3.746	4.326	0.189	0.118	0.047	0.078	0.088	5.426	1.759	4.427
U	0.786	0.743	0.946	0.855	0.054	0.168	0.023	0.027	0.035	0.914	0.32	0.685

分析单位: 中国科学院地球化学研究所; 常量元素分析者: 李荪蓉; 微量-稀土元素分析者: 漆亮。

表 4-2 筏子坝地区姚渡组火山岩常量、微量元素分析结果

样号 成分	fapd3-9	fapd3-4	fa-6	fa-1	fa-3	fa-4	fa-2	fag-2	fag-1	fa-5	fy-3
$w_B/\%$											
SiO <sub>2</sub>	43.43	44.99	45.87	46.74	47.11	48.77	49.94	50.36	50.42	51.66	52.27
TiO <sub>2</sub>	1.69	0.13	1.24	1.04	0.85	0.94	0.99	1.28	1.57	0.92	1.43
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.98	19.08	17.17	15.98	13.83	15.98	14.79	14.31	15.5	12.88	15.98
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.51	8.5	4.5	5.6	5.09	5.32	4.35	8.41	12.61	3.36	5.33
FeO	5.09	5.2	9.34	8	4.41	5.98	6.35	5.59	2.09	7.34	3.77
MnO	0.33	0.24	0.44	0.23	0.18	0.19	0.2	0.24	0.3	0.21	0.18
MgO	5.2	4.6	8.6	6.7	3.5	5.2	5.6	5	2.8	7	5.2
CaO	12.4	10.7	3.9	8.7	12.7	11.4	10.6	9.5	8.6	8.9	7.3
Na <sub>2</sub> O	1.86	1.95	1.68	2.19	1.45	2.02	2.28	1.69	3.02	2.67	2.98
K <sub>2</sub> O	0.15	0.001	0.04	0.08	0.05	0.07	0.08	0.03	0.12	0.16	0.46
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.33	0.21	0.26	0.07	0.07	0.09	0.12	0.09	0.22	0.05	0.26
CO <sub>2</sub>	2.61	1.21	0.75	0.86	3.14	0.79	0.9	0.57	0.7	0.87	0.77
LO	2.64	3.1	5.7	3.1	6.75	3	2.98	2.41	1.57	3.31	3.41
$w_B/10^{-6}$											
Sc	33.264	39.534	48.949	48.243	32.683	41.395	39.43	38.943	38.293	34.167	23.087
V	465.427	347.685	445.39	474.14	376.058	444.758	366.859	462.206	412.219	293.448	222.322
Cr	121.687	116.486	127.213	128.909	92.401	116.969	84.677	68.778	12.036	142.435	230.328
Co	34.969	44.577	53.178	60.382	24.605	35.61	37.327	42.223	45.213	49.519	47.886
Ni	62.508	50.848	80.589	81.807	69.642	64.149	62.172	50.626	27.086	86.35	147.013
Rb	3.064	0.121	0.775	1.922	0.789	1.5	1.27	0.163	2.452	3.684	11.099
Sr	342.025	202.909	100.839	78.592	144.637	136.458	94.02	66.344	122.606	52.032	146.316
Y	47.491	29.48	27.124	24.918	14.601	21.376	19.757	32.679	41.084	14.61	20.099
Zr	186.263	92.526	76.172	65.285	43.587	56.156	56.116	65.545	94.11	45.643	135.624
Nb	9.465	3.27	3.826	3.922	2.393	2.906	3.279	2.477	5.422	2.246	16.617
Mo	0.776	0.982	0.248	0.555	0.354	0.641	0.256	0.732	0.381	0.273	0.609
Sn	1.303	0.532	0.706	0.561	0.333	0.378	0.415	0.527	0.541	1.057	0.423
Sb	3.04	0.246	0.929	0.685	0.626	0.581	0.429	0.182	0.523	0.491	0.539
Cs	0.209	0.117	0.036	0.098	0.04	0.074	0.076	0.531	0.122	0.184	0.48
Ba	46.181	11.313	32.655	36.553	33.747	48.186	27.973	18.9	32.31	87.597	90.354
La	11.197	3.256	4.639	4.751	2.601	3.444	4.455	3.282	6.651	2.629	14.738
Ce	33.399	11.504	13.549	12.196	7.333	9.147	10.618	9.989	18.519	6.946	33.275
Pr	4.758	1.852	1.81	1.668	0.948	1.256	1.382	1.406	2.459	0.999	3.664
Nd	24.461	10.108	9.075	8.566	4.881	6.703	7.298	7.865	13.373	5.147	16.206
Sm	7.169	3.724	3.221	2.833	1.766	2.302	2.441	2.924	4.475	1.738	3.822
Eu	2.605	1.027	1.077	1.152	0.726	1.084	0.959	1.145	1.476	0.598	1.217
Gd	8.341	4.767	4.147	3.786	2.293	3.071	3.127	4.753	5.827	2.224	4.193
Tb	1.444	0.872	0.756	0.618	0.401	0.565	0.527	0.831	1.015	0.409	0.64
Dy	8.584	5.383	5.084	4.368	2.739	3.782	3.729	5.758	7.153	2.537	3.898
Ho	1.713	1.095	1.031	0.911	0.584	0.772	0.755	1.234	1.495	0.574	0.778

续表

成分 \ 样号											
	fapd3-9	fapd3-4	fa-6	fa-1	fa-3	fa-4	fa-2	fag-2	fag-1	fa-5	fy-3
Er	5.226	3.335	3	2.716	1.685	2.387	2.187	3.809	4.572	1.576	2.214
Tm	0.725	0.468	0.438	0.397	0.251	0.362	0.336	0.544	0.642	0.215	0.306
Yb	5.127	3.157	2.833	2.626	1.598	2.388	2.358	3.572	4.394	1.606	2.069
Lu	0.689	0.412	0.404	0.386	0.234	0.35	0.313	0.539	0.668	0.224	0.306
Hf	7.752	3.561	2.628	4.028	1.852	2.007	2.822	2.441	3.776	1.545	4.121
Ta	0.63	0.241	0.242	0.231	0.148	0.191	0.197	0.182	0.382	0.146	1.07
W	0.817	0.687	0.24	0.613	0.28	0.704	0.641	0.282	1.495	0.532	0.445
Pb	7.239	2.052	6.913	6.528	2.421	2.142	8.193	1.645	1.533	0.385	3.803
Th	0.722	0.271	0.472	0.427	0.214	0.277	0.421	0.255	0.621	0.205	1.457
U	0.261	0.119	0.209	0.121	0.094	0.092	0.115	0.086	0.08	0.063	0.352
成分 \ 样号											
	fapd3-10	fapd2-2	fapd3-1	fapd3-6	fapd3-7	fy-2	fy-1	fapd2-1	fapd3-2	fapd3-8	fapd3-5
$w_B/\%$											
SiO <sub>2</sub>	61.05	62.53	64.93	65.27	65.76	66.82	68.15	69.73	70.5	70.59	72.31
TiO <sub>2</sub>	0.42	0.56	0.13	0.08	0.45	0.51	0.53	0.48	0.11	0.18	0.09
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.01	17.41	16.22	16.46	17.89	15.5	14.79	14.07	14.31	13.36	11.69
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.3	3.5	1.35	2.13	1.7	1.46	1.4	2	2.4	1	1.07
FeO	2.37	1.12	2.95	2.77	2.05	2.14	2.29	1.39	1.23	1.92	1.73
MnO	0.11	0.08	0.12	0.13	0.08	0.12	0.11	0.06	0.12	0.12	0.09
MgO	1.3	1.1	1.5	1.6	1.4	1.2	1	1	1.52	0.9	0.6
CaO	7	6.6	2.8	2	2.4	1.7	1.2	2.3	1.4	3.3	2.6
Na <sub>2</sub> O	4.08	4.42	3.82	3.46	4.56	3.7	4.55	5.16	3.4	3.57	4.25
K <sub>2</sub> O	0.31	1.21	1.81	1.96	1.5	3.16	2.35	1.21	1.52	1.29	0.87
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.17	0.2	0.11	0.11	0.1	0.17	0.09	0.11	0.06	0.06	0.07
CO <sub>2</sub>	0.68	0.2								0.3	
LO	1.23	0.38	3.36	3.17	1.56	2.68	2.98	1.7	2.7	2.96	3.67
$w_B/10^{-6}$											
Sc	11.154	12.664	7.546	8.966	6.999	7.628	7.521	6.6	8.794	6.877	4.104
V	166.618	84.199	44.734	66.624	82.736	51.976	53.417	53.193	71.863	49.285	34.994
Cr	16.565	14.485	13.513	18.147	20.306	12.881	10.723	253.659	21.882	14.889	9.023
Co	8.438	4.427	6.351	5.787	4.673	5.857	5.879	5.486	11.355	6.535	3.431
Ni	16.33	8.541	12.921	11.188	9.027	8.418	6.41	147.386	14.884	8.053	3.507
Rb	6.434	28.586	34.672	38.813	22.457	51.62	34.834	13.825	39.415	32.567	9.823
Sr	452.755	201.989	95.216	110.595	248.715	166.098	64.123	60.917	164.859	208.56	179.02
Y	37.347	38.933	20.845	18.821	16.324	27.463	24.922	21.162	25.009	19.482	15.766
Zr	153.303	291.362	96.315	127.297	102.063	174.835	171.269	212.076	137.591	99.617	88.74
Nb	9.414	9.65	6.805	6.297	5.602	8.971	6.887	7.407	6.765	5.981	6.595
Cs	0.265	1.15	1.498	1.686	1.396	3.879	1.854	1.009	1.623	1.165	0.693

样号 成分											
	fapd3-10	fapd2-2	fapd3-1	fapd3-6	fapd3-7	fy-2	fy-1	fapd2-1	fapd3-2	fapd3-8	fapd3-5
Ba	73.37	276.592	319.378	400.231	389.956	711.099	530.515	252.718	377.242	360.67	166.296
La	34.174	39.663	27.582	22.56	16.436	28.351	23.246	18.735	25.541	17.86	17.06
Ce	76.949	85.615	53.612	50.177	35.556	54.93	51.991	44.627	52.933	39.377	37.313
Pr	7.818	9.166	5.474	5.296	3.848	6.213	5.868	4.895	5.596	4.067	3.91
Nd	31.998	35.291	20.049	21.559	15.532	23.614	23.263	19.399	23.012	16.594	15.318
Sm	6.887	7.389	4.53	4.609	3.475	5.109	5.289	3.923	4.69	3.423	3.311
Eu	1.422	1.675	1.126	1.053	1.021	1.287	1.157	0.797	1.219	0.967	0.757
Gd	6.896	7.096	4.529	4.055	3.232	4.951	4.892	3.898	4.452	3.31	3.261
Tb	1.041	1.109	0.609	0.604	0.506	0.834	0.699	0.579	0.808	0.548	0.468
Dy	6.313	6.921	3.765	3.389	2.903	5.084	4.513	3.609	4.643	3.39	2.884
Ho	1.356	1.431	0.713	0.728	0.748	1.004	0.914	0.765	0.942	0.674	0.551
Er	3.924	4.129	2.196	2.104	1.815	3.016	2.763	2.393	2.878	2.168	1.659
Tm	0.585	0.622	0.345	0.305	0.301	0.445	0.419	0.35	0.415	0.314	0.256
Yb	3.909	4.248	2.168	2.082	1.915	3.112	2.88	2.535	2.758	2.197	1.964
Lu	0.664	0.603	0.322	0.318	0.305	0.438	0.415	0.377	0.404	0.305	0.275
Hf	5.582	9.596	3.97	4.346	3.61	5.883	5.599	7.083	5.158	3.462	3.14
Ta	0.675	0.601	0.566	0.459	0.361	0.598	0.409	0.472	0.505	0.423	0.488
W	0.297	0.55	0.486	0.408	0.681	0.456	0.399	0.497	0.693	0.448	0.339
Pb	12.343	10.6	11.284	15.716	6.575	11.609	10.3	3.56	21.871	9.248	3.44
Th	8.208	8.028	5.556	5.647	3.43	5.235	4.411	4.092	6.143	4.291	4.894
U	1.226	1.813	1.003	1	0.737	0.949	0.947	0.911	1.069	0.799	0.927

分析单位: 中国科学院地球化学研究所; 常量元素分析者: 李荪蓉; 微量-稀土元素分析者: 漆亮

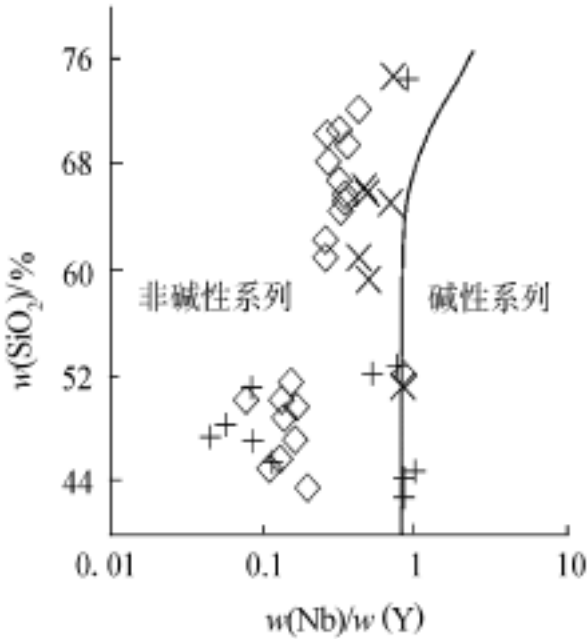


图 4-1  $w(\text{SiO}_2) - w(\text{Nb})/w(\text{Y})$  图解  
(据 Winchester, et al., 1977)  
—姚渡组; + —白水街组; × —豆坝群

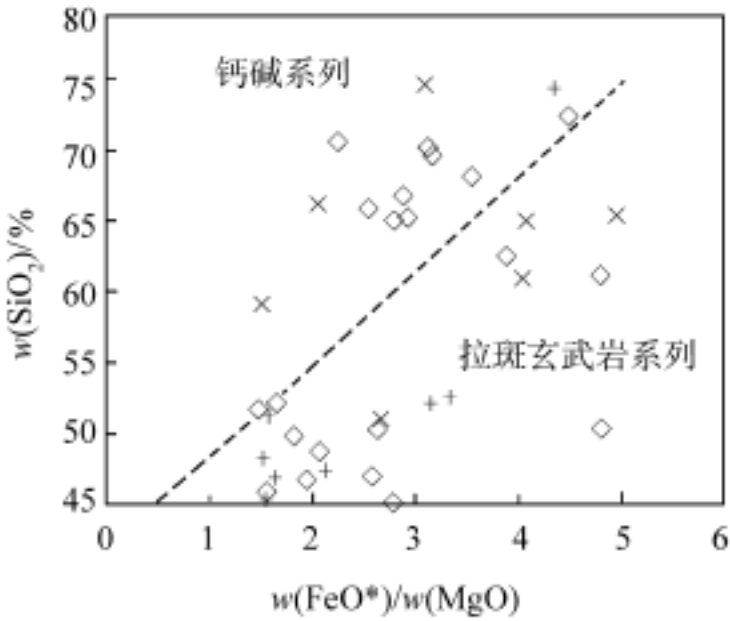


图 4-2  $w(\text{SiO}_2) - w(\text{FeO}^*)/w(\text{MgO})$  图解  
(据 Miyashiro, 1975)  
—姚渡组; + —白水街组; × —豆坝群

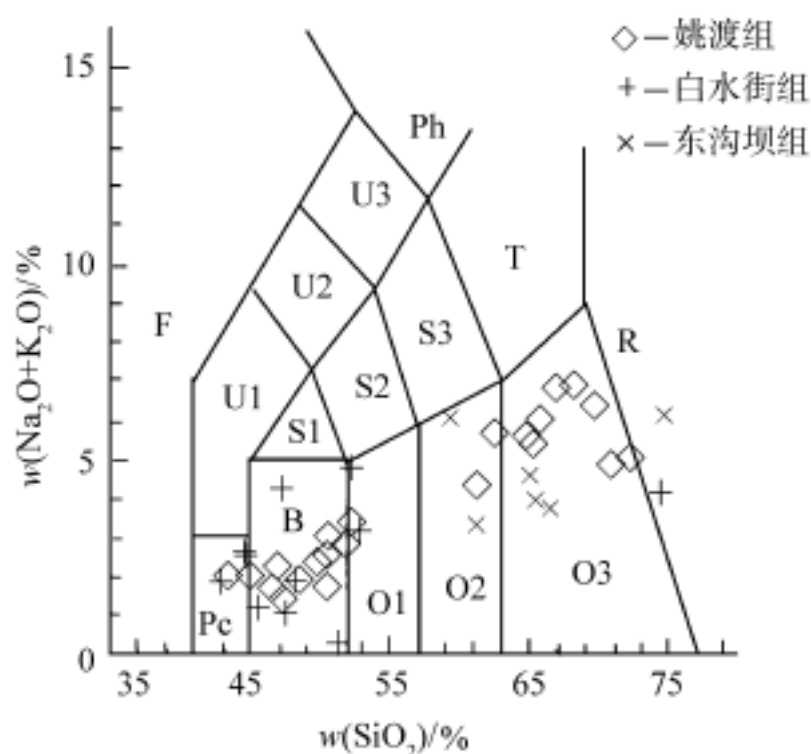


图 4-3 火山岩 TAS 分类图解

(据 BAS 等, 1986; IUGS, 1989)

## 2. 碧口群火山岩稀土元素、微量元素组成特征

图 4-4 为大茅坪白水街组火山岩稀土与微量元素配分曲线。从图中可以看出, 白水街组火山岩具有两种不同的曲线样式。球粒陨石标准化的稀土元素配分曲线特征显示, 近碱性系列的火山岩具有 LREE 相对富集和 HREE 相对亏损的特征, 类似于 OIB 稀土元素配分型式。非碱性系列的火山岩, 则显示 LREE 相对亏损和 HREE 相对富集的稀土元素曲线样式, 与 N-MORB 样式接近。在原始地幔标准化的微量元素蜘蛛网图中, 非碱性与近碱性的火山岩同样表现为两种明显不同的曲线特征。前者具有强不相容元素相对亏损和随元素不相容程度的减小, 元素与原始地幔比值逐渐变大的趋势, 而后者表现为强不相容元素相对富集和随元素不相容程度降低, 元素与地幔比值逐渐减小的趋势。近碱性系列的火山岩除样品普遍发育 Ti 负异常外, 总体与 OIB 微量元素配分曲线样式类似。而非碱性系列火山岩除微量元素含量相对偏低并发育显著的 Nb 正异常外, 具有总体上类似 N-MORB 的曲线样式。

图 4-5 为筏子坝一带发育的碧口群姚渡组基性火山岩与酸性火山岩稀土、微量元素曲线。在球粒陨石标准化的稀土元素配分曲线上, 基性火山岩具有平坦的稀土元素配分曲线样式, 而酸性火山岩则显示 LREE 富集、HREE 相对亏损, 以及普遍发育 Eu 负异常的稀土型式。在原始地幔标准化的蜘蛛网图中, 基性与酸性火山岩同样具有不同的蜘蛛网图样式。基性火山岩总体上显示强不相容元素和弱不相容元素相对亏损, 而高场强元素相对富集的特点, 曲线样式表现为相对平坦而中间略凸的特点。个别样品表现出强不相容元素相对富集的特点。酸性火山岩则显示强不相容元素强烈富集以及随元素不相容程度减小, 富集程度逐渐降低的特点。另外, 酸性火山岩发育明显的 Nb-Ta、Ti 负异常, 与壳源岩石微量元素组成类似, 反映其与基性火山岩存在明显差异。

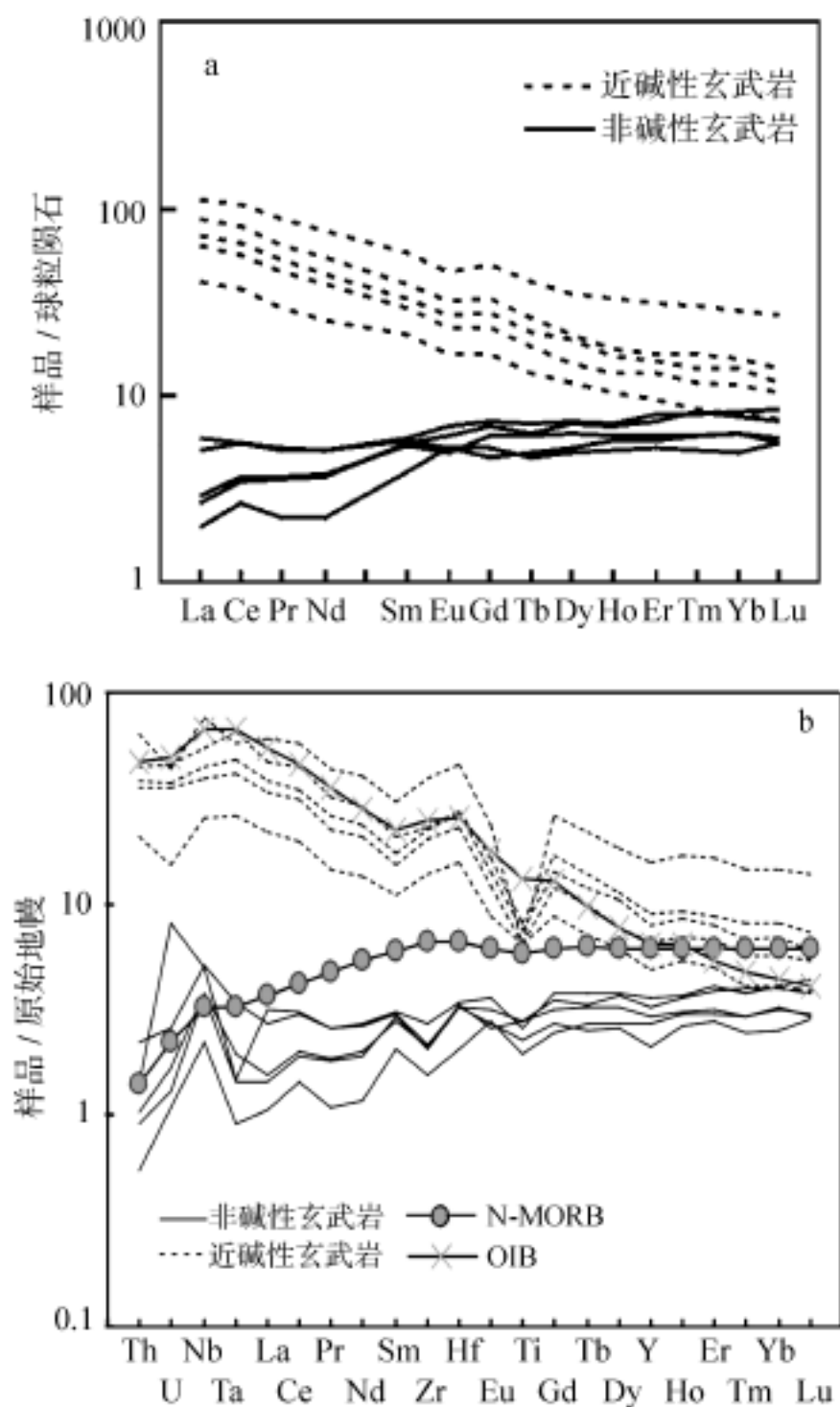


图 4-4 白水街组火山岩球粒陨石标准化的稀土元素配分曲线(a)  
与原始地幔标准化的微量元素蜘蛛网图(b)

### 3. 碧口群火山岩 Nd、Sr 同位素特征

碧口群火山岩 Nd、Sr 同位素组成见表 4-3。由表 4-3 可知,白水街组玄武岩初始 Nd 同位素比值为 0.510375 ~ 0.511099, 相对 1.6Ga 前原始地幔 Nd 同位素组成的偏差  $\epsilon_{Nd}(t)$  为 -3.8 ~ 10.37, 显示岩浆源区既有相对富集的壳源物质, 也有极度亏损的幔源物质。其中属近碱性系列的火山岩样品(Dm401-1)具有最高的放射性 Nd 同位素组成, 不仅高于 1.6Ga 前原始地幔 Nd 同位素比值, 也高于同时代亏损地幔的 Nd 同位素比值, 而属拉斑系列的玄武岩则具有低的同位素比值, 其变化从亏损地幔到地壳岩石范围。Sr 同位素组成变化规律与 Nd 同位素组成完全一致, 但总体上有具高 Nd 同位素比值的火山岩有相对低的 Sr 同位素比值关系。由于 Rb-Sr 同位素体系受后期构造热事件或流体地质作用的影响易发生扰动, Sr 与 Nd 同位素组成变化的不协调现象, 可能反映后期地质作用对火山岩 Sr 同位素的

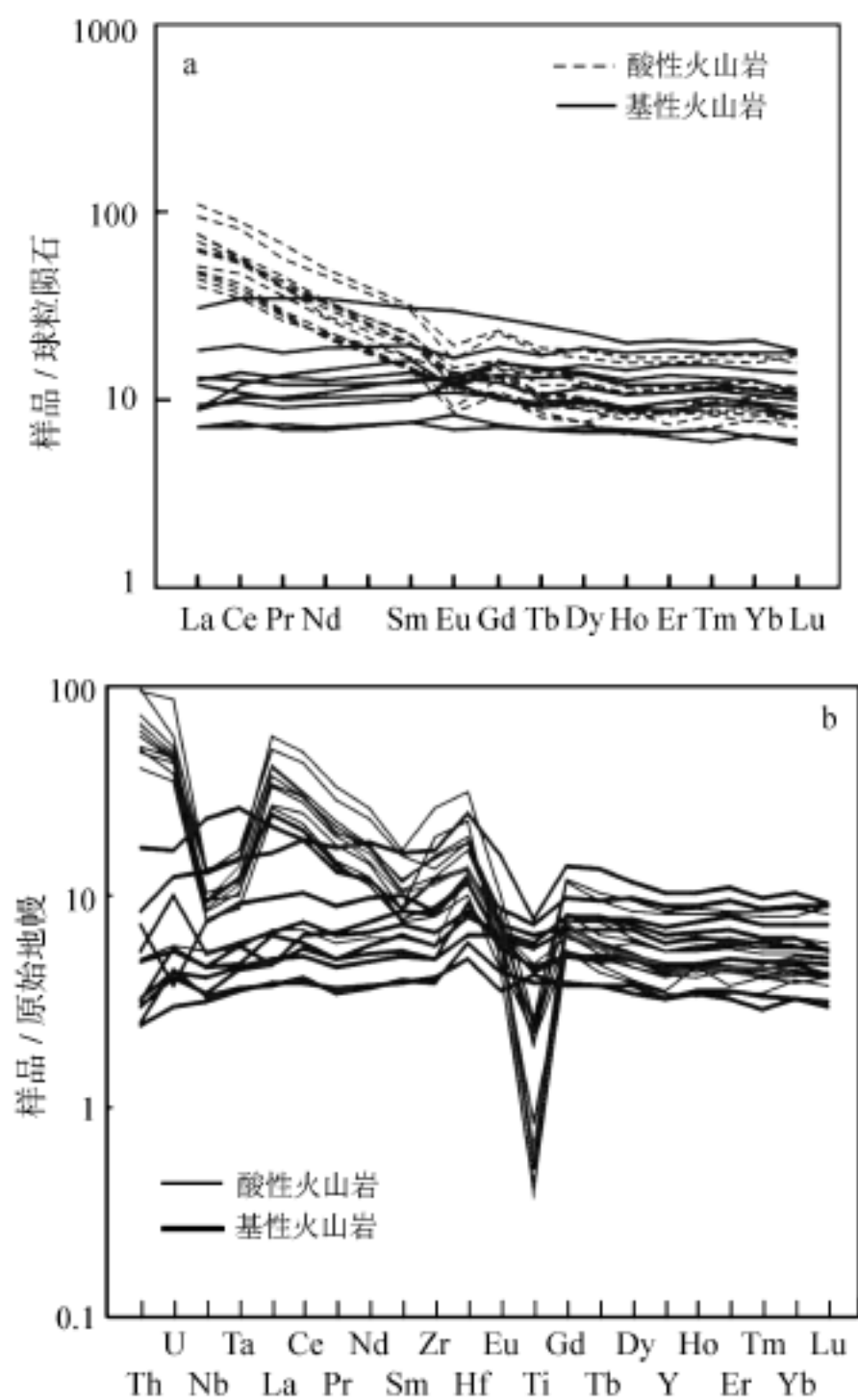


图 4-5 姚渡组火山岩球粒陨石标准化的稀土元素配分曲线(a)  
与原始地幔标准化的微量元素蜘蛛网图(b)

影响。因此,对变质火山岩源区示踪 Sr 同位素仅作参考。姚渡组火山岩的  $\epsilon_{Nd}(1.6\text{Ga})$  值为  $-1.9 \sim 4.7$ ,除显示部分火山岩来自壳源或未亏损的幔源区外,主要源自亏损地幔区。Sr、Nd 同位素组成变化规律不完全一致,但总体上具有高 Nd 同位素比值与低 Sr 同位素比值的对应关系。

#### 4. 碧口群火山岩源区性质

确定火山岩源区性质对正确认识火山岩岩浆起源、演化过程,判别火山岩产出的构造环境具有重要意义。放射性同位素和微量元素地球化学是了解火山岩源区性质的重要手段。由于放射性同位素组成主要与源区性质有关,而微量元素组成则主要受岩浆过程控制,故二者的结合可以对源区性质及其演化作出更准确的限定。

表 4-3 碧口群火山岩 Sr、Nd 同位素组成

样号	测试对象	层位	<sup>143</sup> Nd/ <sup>144</sup> Nd	2	<sup>143</sup> Nd/ <sup>144</sup> Nd <sub>(1.6Ga)</sub>	Nd (1.6Ga)	<sup>87</sup> Sr/ <sup>86</sup> Sr	2	<sup>87</sup> Sr/ <sup>86</sup> Sr <sub>(1.6Ga)</sub>
Fa-1	全岩	YD	0.512687	8	0.51074	3.348115	0.704884	18	0.698298
Fa-3	全岩	YD	0.512479	10	0.510487	- 1.61167	0.704472	14	0.703549
Fa-4	全岩	YD	0.512464	11	0.510472	- 1.90546	0.704553	15	0.702540
fa-6	全岩	YD	0.512645	10	0.510635	1.28936	0.706517	18	0.704980
Fag-1	全岩	YD	0.51294	16	0.510811	4.735579	0.708165	16	0.706835
Fag-2	全岩	YD	0.513135	11	0.510769	3.925795	0.707342	11	0.707179
Dm401-1	全岩	BSJ	0.512564	7	0.511099	10.37493	0.706622	18	0.706460
Dm401-3	全岩	BSJ	0.512947	11	0.510497	- 1.40747	0.706728	20	0.706658
Dmg-4	全岩	BSJ	0.512939	11	0.510562	- 0.14259	0.717960	30	0.717585
Dmpd4-2	全岩	BSJ	0.512876	13	0.510375	- 3.80759	0.709584	24	0.709095
Dmpd4-6	全岩	BSJ	0.512792	13	0.510792	4.374525	0.716191	21	0.705602

注：  $Nd(t) = [ (^{143}Nd / ^{144}Nd)_{样品} / (^{143}Nd / ^{144}Nd)_{球粒陨石} - 1 ] \times 10^4$ ，  $Sm = 0.00654 Ga$ ，其中球粒陨石的现代<sup>143</sup>Nd/ <sup>144</sup>Nd 比值为 0.512638， $(^{147}Sm / ^{144}Nd)_{球粒陨石} = 0.1967$ ，(Faure, 1986)；<sup>143</sup>Nd/ <sup>144</sup>Nd<sub>(1.6Ga)</sub>为消除 Sm 衰变后时的初始 Nd 同位素比值；<sup>87</sup>Sr/ <sup>86</sup>Sr\* 分别对应消除 Rb 衰变后时的初始 Sr 同位素比值， $Rb = 0.142 Ga$ ；YD—姚渡组；BSJ—白水街组。

(1)火山岩同位素组成变化与源区性质:碧口群火山岩  $Nd(t) > 0$  和  $Nd(t) < 0$  的特征,说明火山岩至少存在两个不同的源区，即亏损地幔和地壳。为了进一步判别碧口群火山岩壳源物质的性质，将张宗清等（2001）、张宏飞等（1997）研究鱼洞子群变质岩 Sm-Nd 同位素结果汇集于表 4-4 中，并将岩石的 Nd 同位素换算为 1.6Ga 前的同位素组成和对应的  $Nd(t)$  值。图 4-6 为综合碧口群火山岩和鱼洞子群变质岩同位素组成的图解。图中显示碧口群姚渡组和白水街组火山岩  $Nd(t)$  与  $1/Nd$  之间存在明显的负相关关系，具有火山岩源区混合特征，一端为当时的亏损地幔，另一端则为鱼洞子变质岩。但因姚渡组与白水街组具有不同的混合线，故两者源区可能存在一定差异，形成前者所要求的鱼洞子变质岩 Nd 含量相对偏高。鱼洞子群变质岩原岩为同一源区部分熔融并经结晶分异形成的不同类型火山岩（张宗清等，2001），因此，Nd 含量变化指示鱼洞子不同类型的岩石参与了源区混合。

(2)微量元素组成与源区特征:在火山岩源区化学组成研究中,强不相容元素的比值也能提供源区组成的重要信息。由于火山岩的微量元素组成受源区岩石部分熔融程度或岩浆分离结晶过程控制,与源区组成通常存在一定差异。强不相容元素在岩石部分熔融和结晶分异过程中倾向于优先进入熔体相,故其比值受岩浆过程影响较小,可最大程度地保留源区岩石的组成特征。因此,强不相容元素比值可被用来限制火山岩岩浆源区组成。

强不相容元素 Rb、Ba、Th、Nb、Ta、La、Ce、Pb 之间比值在有限的低压结晶过程中没有明显的分异,且在 N-MORB、OIB、原始地幔、地壳之间存在明显的差别,故它们的比值常被用来研究火山岩的源区特征(Weaver, 1991; Schmidberger et al. ,1999)。然而,其中的某些元素比值(如Ba/ Nb、K/ Nb、Rb/ Nb等)易受热水蚀变或陆壳混染影响而发生改变( Wilson, 1993),

表 4-4 鱼洞子群变质岩 Sm-Nd 同位素分析结果

样号	Sm/ 10 <sup>-6</sup>	Nd/ 10 <sup>-6</sup>	<sup>147</sup> Sm/ <sup>144</sup> Nd	<sup>143</sup> Nd/ <sup>144</sup> Nd	<sup>143</sup> Nd/ <sup>144</sup> Nd <sub>(1.6Ga)</sub>	Nd (1.6Ga)
Q92199-1	0.5382	2.780	0.11710	0.511224	0.509992	- 11.3
Q92199-7	2.1590	10.998	0.11870	0.511176	0.509927	- 12.6
Q92199-8	5.1960	24.092	0.13050	0.511456	0.510083	- 9.5
Q92199-9	5.4600	40.209	0.08214	0.510579	0.509715	- 16.7
Q92199-11	2.5310	14.670	0.10440	0.510954	0.509856	- 14.0
Q92199-12	3.9540	19.819	0.12070	0.511284	0.510014	- 10.9
Q92199-13	0.5644	3.452	0.09890	0.510889	0.509849	- 14.1
Q92199-15	3.0090	14.822	0.12280	0.511348	0.510056	- 10.0
Q92199-16	0.9424	7.913	0.07204	0.510398	0.509640	- 18.2
Q92199-17	1.2610	9.528	0.08006	0.510535	0.509693	- 17.2
Q92199-18	3.0270	14.296	0.12810	0.511396	0.510049	- 10.2
Q92200	0.5210	2.706	0.11650	0.511184	0.509959	- 12.0
Q92201	1.5200	17.171	0.05355	0.510102	0.509539	- 20.2
93207	3.8100	19.400	0.1236	0.511304	0.510004	- 11.1
93237	0.4400	2.300	0.1221	0.511222	0.509938	- 12.4
93114	0.2000	0.900	0.1353	0.511719	0.510296	- 5.4

数据来源：前 10 个为张宗清等,2001;后 3 个为张宏飞等,1997。

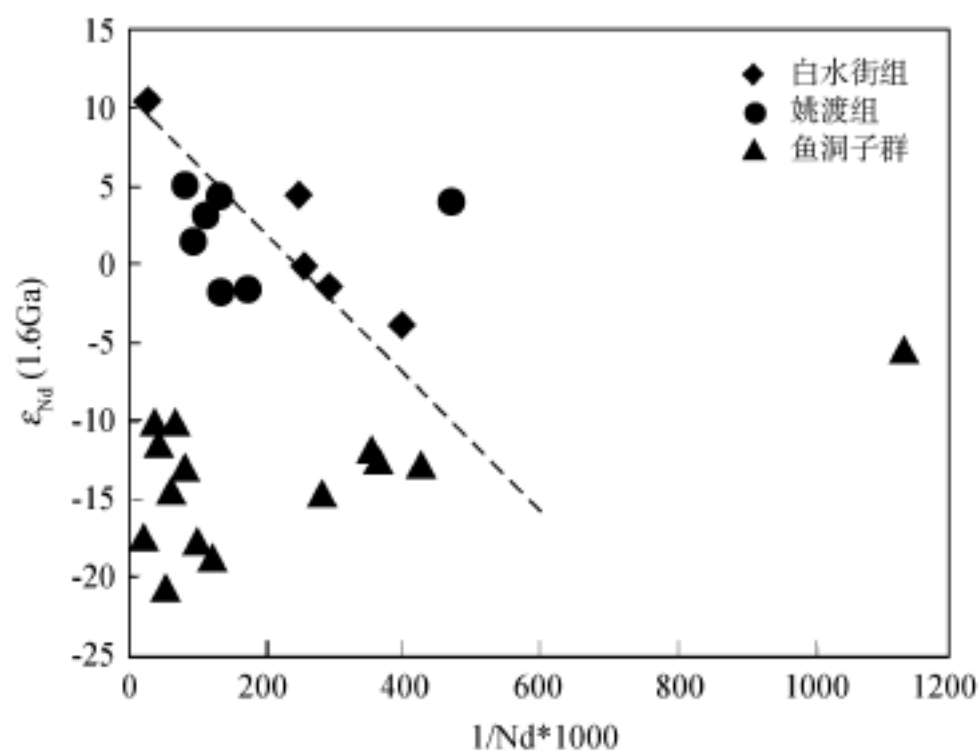


图 4-6 碧口群火山岩  $\epsilon_{Nd}(t)$ -1/ Nd 关系图解

显然不能用这些元素的比值来示踪蚀变或变质火山岩的源区组成特征。另据 Hoffman (1997) 给出的火山岩元素比值在熔体、结晶相之间的关系式：

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{D_2(1 - F) + F}{D_1(1 - F) + F} \cdot \frac{C_{1,0}}{C_{2,0}}$$

式中： $C_1$ 、 $C_2$  分别是元素 1、2 在熔体中的浓度； $C_{1,0}$ 、 $C_{2,0}$  为元素在源区的浓度； $D_1$ 、 $D_2$  为总分配系数 ( $D = C_{固}/C_{液}$ )； $F$  是熔体的份数。

当  $D_{1,2} \gg F$  时，熔体相中的两元素比值将近似等于源区两元素的原始浓度比值  $C_{1,0}/C_{2,0}$ ，也就是  $C_1/C_2 = C_{1,0}/C_{2,0}$ 。由于大多数不相容元素的总分配系数 ( $D$ ) 依 Ba > Rb > Th > U > K > La > Ce 的顺序增大，所以玄武岩的 Ba/La, Rb/La, Th/U, Th/La 的比值一般大于或等于源区对应元素的比值。如果这些元素的比值小于对应的原始地幔的比值，则反映源区岩石先前曾发生过亏损。

由表 4-5 所列的非活动的不相容元素比值范围及 Nb-Nb/Th, Zr/ Nb-La/ Nb, Th/ Nb-Th/ La 图解(图 4-7)看出，白水街组近偏碱性系列的火山岩大于原始地幔的 Nb/Th 比值，小于原始地幔的 Zr/ Nb 比值和近原始地幔的 La/ Nb 比值，主要落于 OIB 范围，而拉斑系列的玄武岩具有大于原始地幔 Zr/ Nb、La/ Nb 比值和近原始地幔的 Nb/Th 比值特征，落在 OIB 和 DM 端员的附近或二者之间。因此，白水街组火山岩分别显示出类 OIB、MORB 的微量元素组成特征。姚渡组玄武岩与白水街组拉斑系列玄武岩类似，但更接近 DM 端员，而中酸性火山岩，以低的 Nb/Th 和高的 La/ Nb 比值明显不同于幔源岩石，显示典型壳源岩石属性。因此，姚渡组变基性火山岩与酸性火山岩为不同源区的产物，而非同源岩浆演化形成的不同系列。

表 4-5 碧口群火山岩微量元素特征参数

	Nb/Th	Zr/ Nb	La/ Nb	Th/ Nb	Th/ La
原始地幔	8.5	14.8	0.94	0.117	0.125
亏损地幔	14.1	30	1.07	0.071	0.067
大陆地壳	2.3 <sup>**</sup>	16.2	2.2	0.44	0.204
OIB	6.3 ~ 17 <sup>*</sup>	2.7 ~ 4.8	0.64 ~ 1.32	0.07 ~ 0.17	0.09 ~ 1.0
姚渡组					
变玄武岩	10.13	20.33	1.20	0.10	0.08
(n = 11)	(7.79 ~ 13.11)	(16.65 ~ 28.3)	(1.00 ~ 1.36)	(0.076 ~ 0.128)	(0.064 ~ 0.102)
变英安岩	1.39	20.23	3.34	0.74	0.22
(n = 11)	(1.10 ~ 1.81)	(13.5 ~ 30.2)	(2.53 ~ 4.11)	(0.552 ~ 0.908)	(0.185 ~ 0.287)
白水街组					
近碱性玄武岩	10.26	6.77	0.82	0.10	0.09
(n = 5)	(8.43 ~ 13.35)	(1.17 ~ 9.03)	(0.65 ~ 0.91)	(0.075 ~ 0.119)	(0.115 ~ 0.131)
非碱性玄武岩	9.51	23.62	1.40	0.11	0.09
(n = 6)	(6.55 ~ 12.18)	(12.4 ~ 32.99)	(1.00 ~ 2.606)	(0.082 ~ 0.153)	(0.054 ~ 0.132)

注：\* 来源于 Sun 等, 1989 资料；\*\* 据 Taylor 等, 1985；端员的其他数据来源于 Weaver, 1991。

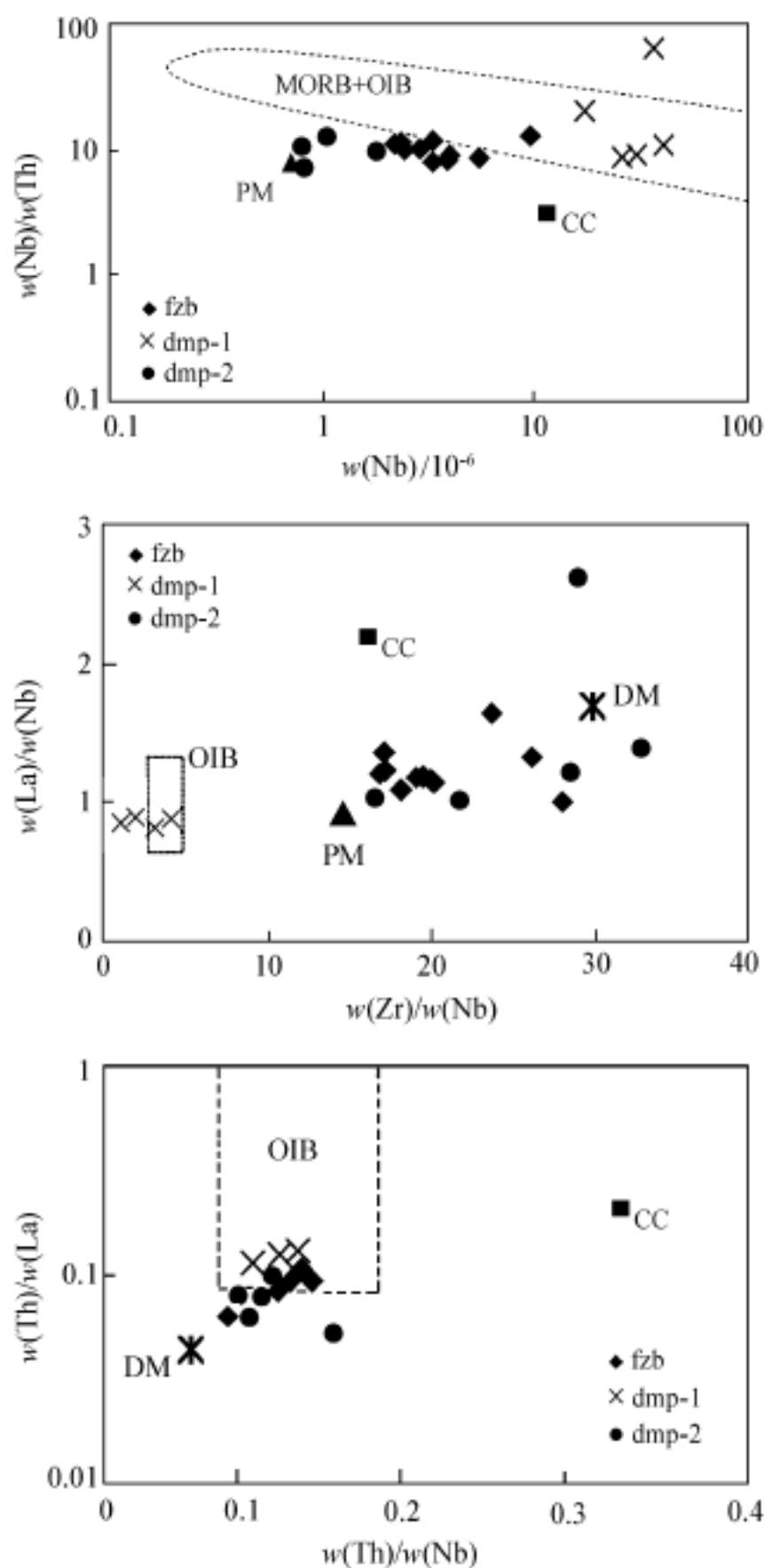


图 4-7 碧口群火山岩微量元素特征

fzb—姚渡组玄武岩；dmp-1—白水街组近碱性玄武岩；dmp-2—白水街组拉斑玄武岩；

DM—亏损地幔；OIB—洋岛火山岩；PM—原始地幔；CC—地壳

从碧口群火山岩  $\text{Th}/\text{La}$  比值的变化范围可知,白水街组近碱性系列玄武岩为 0.115 ~ 0.131, 大于亏损地幔值,与原始地幔比值比较接近,显示源区未亏损或弱亏损性质。而非碱性的玄武岩为 0.054 ~ 0.132, 总体上大于亏损地幔和小于原始地幔和白水街组近碱性玄武岩比值特征,姚渡组基性火山岩  $\text{Th}/\text{La}$  比值变化特征与白水街组非碱性火山岩类似,显示源区弱亏损或未亏损性质。此外, Nb、Ta 作为离子半径相近和电荷数相同的两个强不相容

元素,其比值在通常情况下不受部分熔融或岩浆分离结晶过程的影响,而保持近似球粒陨石的比值。因此,通过火山岩与原始地幔之间 Nb/Ta 比值分异情况,可以对生成岩浆的壳幔作用过程提供重要的限制(Barth et al., 2000)。原始地幔 Nb/Ta 比值与球粒陨石的比值相近为  $17.4 \pm 0.5$ , 亏损地幔 Nb/Ta 比值小于球粒陨石的比值为  $15.5 \pm 1$  (Jochum et al., 1997), 大陆地壳的 Nb/Ta 比值在 11 ~ 12 (Taylor et al., 1985) 或 12 ~ 13 (Barth et al., 2000)。地幔矿物中一般具有  $D_{Nb}/D_{Ta} < 1$  的关系,所以由原始地幔熔融作用生成的岩浆熔体 Nb/Ta 比值理应大于原始地幔的比值,而熔体抽取以后所对应的残留岩石的 Nb/Ta 比值相应的会降低。因此,Plank & White(1995)认为火山岩 Nb/Ta 比值与原始地幔的分异与不同性质源区岩石的熔融作用有关。当这些具有低 Nb/Ta 比值的残留岩石再次发生部分熔融时,所形成岩石的 Nb/Ta 比值必然保留着源区低于原始地幔比值的特征(Münker, 1998)。另外,据 Stolz 等(1996)的研究,当用亏损大离子元素岩石作为熔融作用的起始源岩时,在低度熔融的情况下可使熔体的 Nb/Ta 比值明显降低。因此,MORB 岩石低于球粒陨石的 Nb/Ta 比值特征正是其源于亏损地幔的反映。大陆地壳具有高的 Nb、Ta 丰度和相对大离子亲石元素、高场强元素 Nb-Ta 亏损的微量元素分配型式,Hoffman 等(1997)据此认为大陆地壳主要是通过板块俯冲消减汇聚方式增生。

碧口群白水街组近碱性的玄武岩 Nb/Ta 比值在 15.166 ~ 15.780 之间,拉斑玄武岩的 Nb/Ta 比值为 12.98 ~ 14.19,前者与原始地幔接近而后者更接近于亏损地幔。姚渡组基性玄武岩的 Nb/Ta 比值在 13.57 ~ 16.98 之间,介于原始地幔和亏损地幔比值之间。因此碧口群基性火山岩 Nb/Ta 比值均小于原始地幔比值。由于壳源物质具有较低的 Nb/Ta 比值,因此壳源物质的混入可导致火山岩的 Nb/Ta 比值减小。碧口群白水街组近碱性玄武岩 Nb/Ta 比值大于非碱性玄武岩比值可能与前者源区有较少的壳源物质成分有关。而姚渡组基性火山岩较白水街组非碱性的火山岩具有相对高的 Nb/Ta 比值,指示其源区更接近亏损地幔。由于碧口群基性火山岩 Nb/Ta 比值均不大于原始地幔比值,故它们不应是原始地幔直接熔融的产物,也非直接源自富集地幔。

综上所述,碧口群火山岩 Nd 同位素、Nb/Ta 比值指示其主要来自亏损地幔源区,而其他的微量元素特征则指示白水街组火山岩与 OIB 类似。由于 OIB 的 Nd 同位素同样具有  $\epsilon_{Nd} > 0$  的特征,仅靠 Nd 同位素不能进一步区分火山岩来自 OIB 源和 DM 源,因此,现有的 Nd 同位素数据仅能说明白水街组近碱性的火山岩源自 Nd 相对亏损的地幔。

## 5. 碧口群火山岩产出的古构造环境

从上面的讨论可以看出,白水街组火山岩与姚渡组火山岩在岩石组合、同位素组成以及微量元素组成上均存在一定的差异。火山岩源区示踪也显示其形成于相对亏损的地幔,且受到壳源物质源区混合或岩浆混染的影响,表明它们均产于陆壳发育的构造环境。

在 Zr-Zr/Y 及 Ta/Yb-Th/Yb 图解(图 4-8)可以看出,大茅坪白水街组近碱性与非碱性火山岩分别落于典型的板内火山岩(WPB)区和洋脊玄武岩(MORB)或岛弧玄武岩(IAB)区,反映前者主要形成于板内构造环境,而后者形成于岛弧或洋脊构造环境。由于白水街组非碱性火山岩不具有显著的 Nb-Ta 负异常和富集大离子亲石元素特征(图 4-4),不同于岛弧火山岩微量元素组成特征,故其不是典型岛弧环境的产物。因此,白水街组近碱性火山岩与非碱性火山岩均产于板内裂隙环境。姚渡组基性火山岩在上述图解中,主要落在靠洋脊

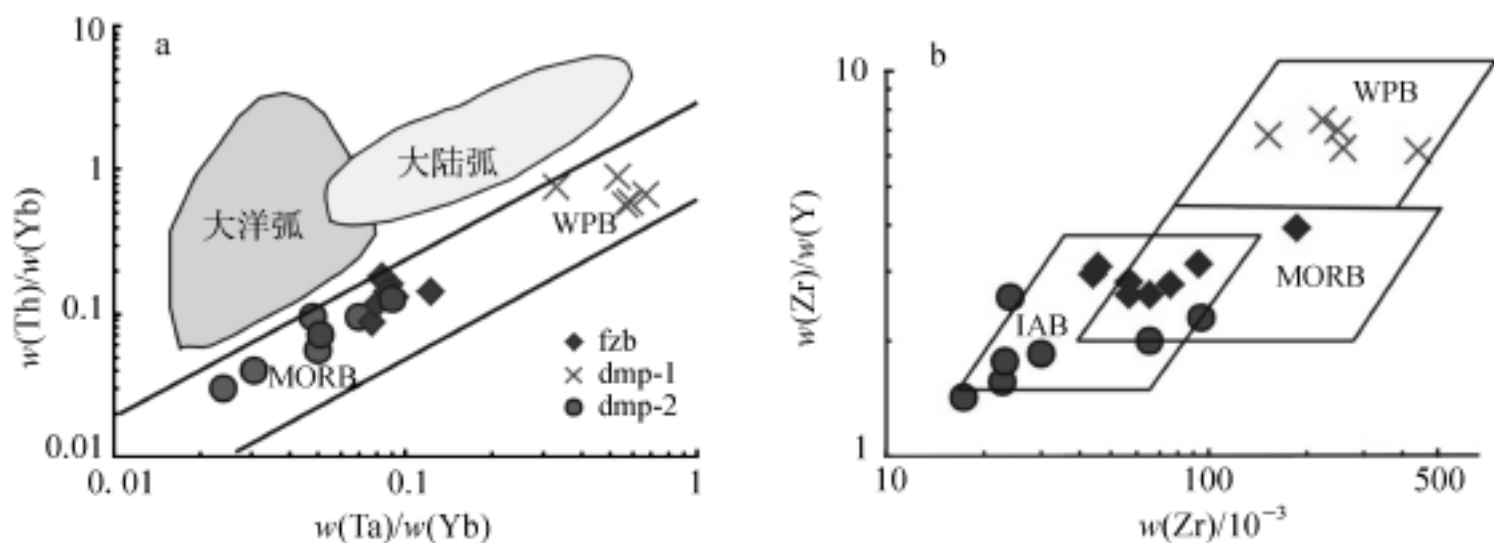


图 4-8 碧口群火山岩构造环境判别图解

(底图据 Pearce, 1982)

fzb—姚渡组玄武岩；dmp-1—白水街组近碱性玄武岩；dmp-2—白水街组拉斑玄武岩；

a— $w(\text{Ta})/w(\text{Yb})$ - $w(\text{Th})/w(\text{Yb})$ 图；b— $w(\text{Zr})/w(\text{Y})$ - $w(\text{Zr})/10^{-3}$ 图

玄武岩(MORB)的位置,反映其形成于与洋脊类似的构造环境。

综上所述,白水街组和姚渡组火山岩在岩石组合、源区组成及产出的构造环境等方面均存在系统差异。白水街组由近碱性与非碱性的玄武质岩石组成,二者分别具有类似 OIB 和 MORB 的微量元素组成,起源于亏损地幔,并受到陆源物质不同程度的混染。偏碱性与非碱性的玄武质岩石分别显示板内火山岩(WPB)与洋脊玄武岩(MORB)的属性,表明白水街组火山岩主要形成于裂谷-初始洋盆环境。姚渡组火山岩由玄武岩与中酸性岩组成,岩石化学显示明显的“双峰式”组成特征,分别具有类似 MORB 和壳源岩石的微量元素型式,为亏损地幔与壳源岩石部分熔融的产物,形成于大陆裂谷环境。因此,可以推断碧口群火山岩主要形成于大陆基础上的裂谷或者有限洋盆环境。

## 第四节 豆坝群变火山岩地球化学组成与形成环境

豆坝群变火山岩主要沿碧口地块的北带分布,岩石化学组成显示  $\text{SiO}_2$  在 51% ~ 75% 之间(表 4-6),属非碱性的钙碱系列和拉斑系列火山岩(图 4-1、4-2),岩性以中酸性的安山岩与英安岩为主,含少量玄武岩(图 4-3)。地幔或球粒陨石标准化的豆坝群火山岩微量元素蜘蛛网图及稀土元素配分曲线(图 4-9)显示类似的配分样式,普遍具有强不相容元素和 LREE 富集特征。

稀土元素配分模式特征显示,火山岩具有 LREE 相对富集 $[(\text{La}/\text{Yb})_{\text{N}} = 3.86 \sim 9.10]$ ,发育不同程度的 Eu 负异常( $\text{Eu}/\text{Eu}^* = 0.46 \sim 0.92$ ),说明在火山岩形成过程中经历了斜长石分离结晶有关的岩浆作用阶段。在微量元素蜘蛛网图中,火山岩普遍具有 Nb-Ta、Ti 负异常和 Zr-Hf 正异常。Nb、Ta、Ti 的负异常一般与形成火山岩的岩浆受到壳源物质混染有关。

豆坝群火山岩 Nb/Ta 比值为 14.89 ~ 12.31, Zr/Hf 比值为 25.37 ~ 29.23,均明显低于地幔岩石或球粒陨石的对应元素对的比值。由于壳源岩石 Zr/Hf 比值与球粒陨石差别不大,因此陆源物质的加入不会导致岩石 Zr/Hf 比值的降低。而流体作用可导致岩石与地幔

表 4-6 东沟坝地区豆坝群变火山岩常量、微量元素分析结果

样号 成分	dgb-9	dgb-12	dgb-2	dgb-1	dgb-3	dgb-10	dgb-11
$w_B / \%$							
SiO <sub>2</sub>	51.05	59.12	61.02	64.95	65.41	66.19	74.57
TiO <sub>2</sub>	0.26	0.4	0.05	0.1	0.07	0.27	0.2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.7	18.13	9.54	14.07	11.45	12.14	14.31
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.56	2.9	1.7	2.7	1.51	1.6	1.23
FeO	9.74	3.5	2.51	3.24	3.59	2.21	1.37
MnO	0.14	0.13	0.23	0.09	0.17	0.12	0.03
MgO	5.2	4	1	1.4	1	1.8	0.8
CaO	4.1	4.7	11	3.5	8.1	9	0.01
Na <sub>2</sub> O	2.18	5.59	3.19	3.67	3.4	3.36	2.25
K <sub>2</sub> O	0.14	0.42	0.17	0.94	0.48	0.32	3.86
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.07	0.07	0.03	0.06	0.07	0.06	0.06
CO <sub>2</sub>	1.54	0.1	6.28	0.3	2.1	1.2	
LOS	3.69	0.28	3.09	4.1	2.23	1.35	0.5
$w_B / 10^{-6}$							
Sc	10.259	14.978	7.21	12.764	6.417	10.455	2.157
V	82.129	159.305	4.403	107.445	18.658	97.912	10.248
Cr	135.496	107.543	7.445	167.557	4.949	56.207	3.586
Co	38.555	17.883	4.644	17.745	5.622	6.535	1.282
Ni	21.349	28.897	7.206	33.467	2.455	11.898	0.387
Rb	3.603	7.975	3.426	25.256	11.843	6.425	63.479
Sr	31.301	244.525	234.803	90.665	138.77	319.655	13.871
Y	6.767	9.956	18.58	6.278	16.76	7.471	13.473
Zr	81.293	81.669	103.78	65.665	122.189	54.068	109.768
Nb	5.496	4.931	7.928	4.346	7.236	3.29	9.869
Cs	0.184	0.415	0.135	1.052	0.447	0.388	2.18
Ba	77.485	151.579	105.708	403.931	250.1	130.837	1260.174
La	6.119	11.849	27.15	9.269	15.671	12.446	18.416
Ce	14.101	24.47	53.724	18.461	33.233	22.623	32.62
Pr	1.441	2.388	5.238	1.783	3.235	2.094	3.078
Nd	5.146	8.97	19.403	6.311	11.52	7.024	10.213
Sm	1.189	2.071	4.036	1.244	2.464	1.565	1.955
Eu	0.204	0.562	0.615	0.381	0.609	0.421	0.418
Gd	1.016	1.918	4.033	1.273	2.69	1.361	2.049
Tb	0.17	0.298	0.638	0.183	0.425	0.225	0.338
Dy	1.037	1.754	3.903	1.103	2.734	1.276	2.332
Ho	0.256	0.345	0.751	0.233	0.593	0.261	0.458
Er	0.803	1.124	2.117	0.76	1.874	0.848	1.504
Tm	0.138	0.176	0.291	0.116	0.275	0.14	0.233
Yb	1.072	1.158	2.077	0.902	2.092	0.924	1.834
Lu	0.155	0.187	0.335	0.151	0.318	0.122	0.282
Hf	2.781	2.821	4.091	2.361	4.236	1.876	4.104
Ta	0.369	0.379	0.577	0.353	0.484	0.243	0.725
W	0.555	0.853	0.945	2.046	0.604	0.854	3.121
Pb	13.098	6.77	13.348	6.655	8.658	5.457	1.882
Th	3.943	2.744	5.504	3.713	4.211	2.117	5.236
U	0.617	0.638	0.875	0.887	1.365	0.551	0.971

分析单位: 中国科学院地球化学研究所; 常量元素分析者: 李荪蓉; 微量-稀土元素分析者: 漆亮。

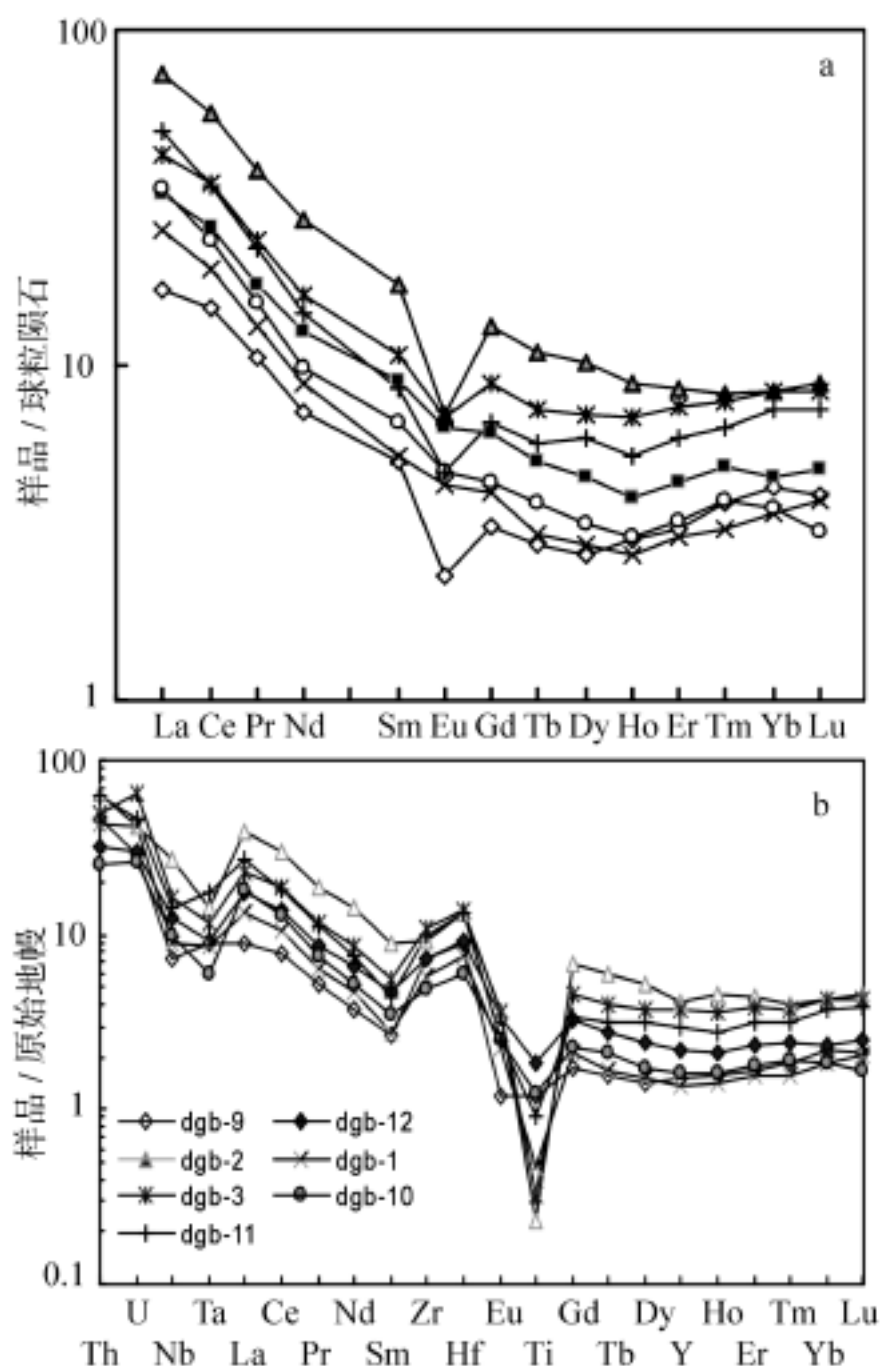


图 4-9 豆坝群火山岩球粒陨石或原始地幔标准化的稀土元素(a)、微量元素(b)配分样式图

或球粒陨石的  $Zr/Hf$  比值分异,所以火山岩低的  $Zr/Hf$  比值特征可能反映岩浆源区曾发生过流体交代作用。根据  $Nb-Nb/Th$  和  $Th/Yb-La/Nb$  图解的判断(图 4-10),豆坝群火山岩源区与岛弧火山岩类似,并落于洋弧与安山弧之间的大陆边缘弧范围。因此,豆坝群中酸性火山岩主要形成在与俯冲作用有关陆缘弧环境。

## 小 结

根据上面讨论可以看出,碧口地块火山岩为不同构造环境和机制下的产物。依照已有的资料,目前至少可以识别出 3 种不同的构造环境,即以白水街组火山岩为代表的裂谷-初始洋盆环境,以姚渡组火山岩为代表的大陆裂谷环境和豆坝群火山岩为代表的陆缘火山弧环境。因此可以初步推断,碧口地块在元古宙经历了大陆裂谷—有限洋盆—俯冲闭合演化过程。

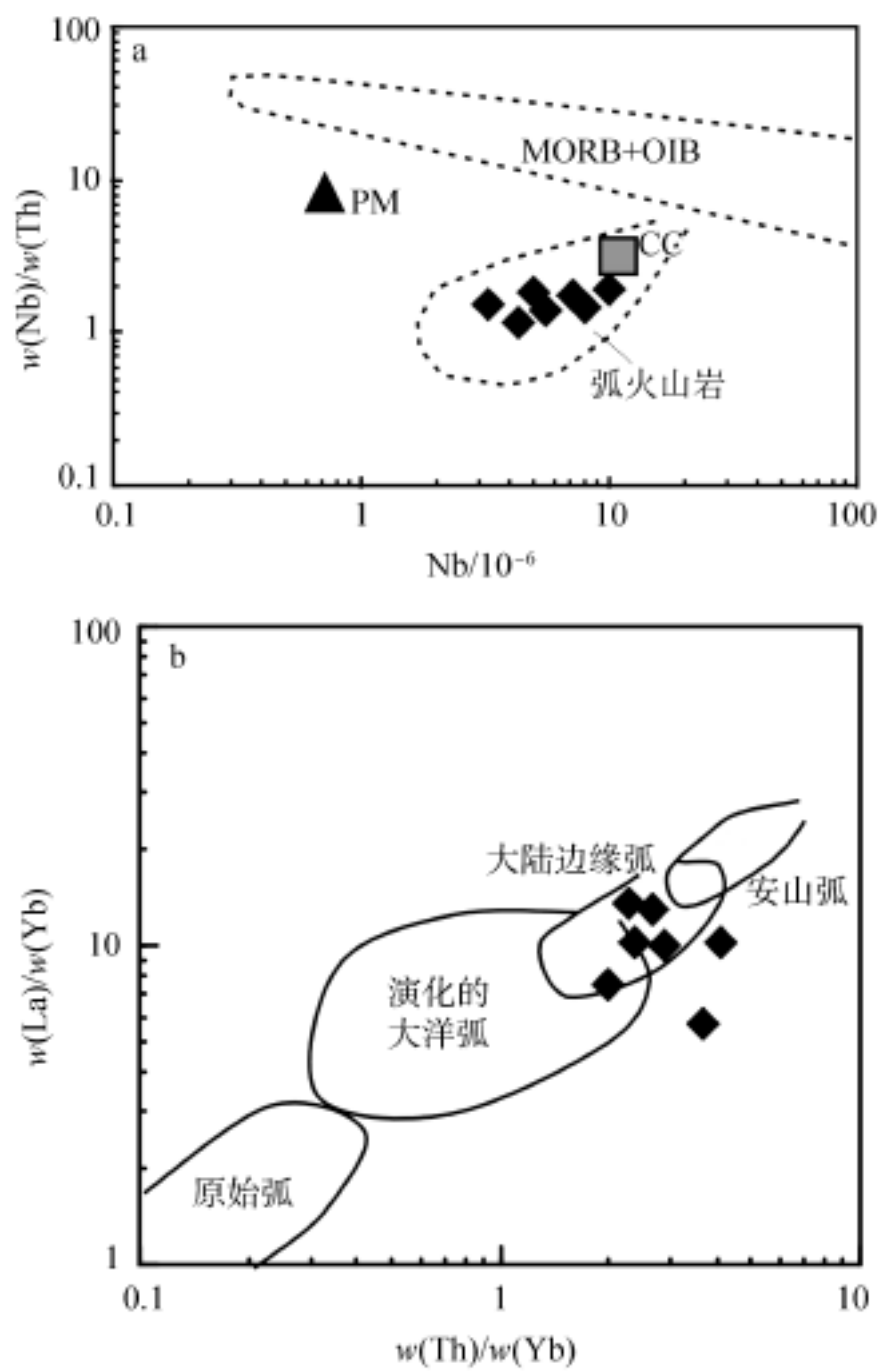


图 4-10 豆坝群火山岩构造环境判别图解

(底图据 Pearce, 1982)

a—  $w(\text{Nb})$ -  $w(\text{Nb})/w(\text{Th})$  图解; b—  $w(\text{Th})/w(\text{Yb})$ -  $w(\text{La})/w(\text{Yb})$  图解

# 第五章 碧口地块热水沉积岩地球化学特征与古流体活动示踪

## 第一节 概述

地壳内部流体活动与其地质效应,已越来越多地受到地质学家的关注。流体是地球内部最活跃的能量介质,它的参与不仅影响到很多地质作用的发生、发展和演化路径,而且可以改变地球内部的物质组成与能量结构。流体的大规模迁移及与岩石之间的相互作用,是地壳内部物质、能量转移和再分配的重要机制,也是矿床(藏)得以形成的重要控制因素。因此,从流体作用角度来研究当今固体地球科学面临的前沿问题,检查已有理论或认识的适用性与局限性,研究矿床(藏)的形成与定位规律,对解决目前社会发展所面临的资源与环境问题具有重要的现实意义。

热水沉积岩作为由热水流体沉积作用形成的特殊产物,具有与正常沉积岩不同的形成机制和元素地球化学特征,蕴藏着与热水流体活动有关的大量重要信息,与流体包裹体、蚀变岩石一样是开展古流体示踪研究和检验流体地球化学行为的重要研究对象。海底高温喷口流体化学元素组成研究已经表明,一些元素在流体中是富集的(如流体中 Fe 的浓度高出周围海水 6~8 个数量级),而另一些元素则相对亏损(Michard, 1989; Von Damm, 1995)。对活动在大西洋、太平洋热水流体浮力柱的大量化学动力学研究显示,柱内的化学反应会导致流体-海水之间元素纯组成效应发生改变(Feely et al., 1990; Feely et al., 1994a, b; German et al., 1991; German et al., 1997)。一些元素受颗粒的吸附而随着沉积物的沉淀作用从流体中带出,使这些元素在流体中呈中等富集或者被完全清除,同时又会在海底通过从海水中持续地吸附,使热水沉淀物中这些元素的浓度主要反映周围海水的组成特征,而使其中流体的元素组成信息丧失殆尽。而另一些元素由于具有较大的溶解度或在海水中具有较长的滞留时间,而不易被结合进热水沉积物中,这些元素在热水沉积物中浓度也不能反映原始流体的组成特征。因此,热水流体与其沉积物中的元素浓度并不总是呈正相关的倍数关系,直接利用热水沉积物的元素浓度研究流体的组成不仅具有很大的不确定性,也不能反映流体的真实组成特征。

稀土元素为离子电荷数相等和半径相近的一组元素,具有类似的地球化学性质,在地球化学过程中表现为一致的地球化学行为。从 La 到 Lu 由于随原子序数的增加离子半径逐渐变小,导致元素的分异呈现平滑的变化趋势。Eu、Ce 在某些特殊的氧化-还原条件下,以  $\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Ce}^{4+}$  的形式出现,其性质不同于其他的三价稀土元素离子,而表现出 Eu、Ce 异常。因此 REE 成为研究涉及到矿物与矿物、矿物与熔体或流体间微量元素分异地球化学过程的有效指示器。稀土元素已在火成岩岩石成因得到成功的应用,相反对热液岩石则缺乏认识上

的一致性。热液矿物的 REE 样式已被用来限制成矿流体的来源、流体运移和溶解过程中的物理化学性质、热液系统的动力学、晶体生长的机制和矿床的成因类型和成矿流体的性质等。一些学者也在尝试利用热水沉积物的稀土元素模式进行流体作用过程的示踪研究 (Mills et al., 1995; Barrett et al., 1990; Cocherie et al., 1994)。稀土元素之外的其他微量元素, 由于对其热水沉积物中的组成特征能在多大程度上反映流体的原始信息还知之甚少。因此, 稀土元素地球化学仍然是热水流体过程研究的主要手段之一。

## 第二节 碧口地块热水沉积岩的分布

碧口地块热水沉积岩可分为两类, 一类为富铁的硅质岩, 经变质作用已变为磁铁石英岩, 与碧口群火山岩共生, 呈透镜状分布, 总体上与地层呈整合关系。富铁硅岩矿物组成主要为石英、铁氧化物矿物(磁铁矿、赤铁矿), 含少量粘土矿物。石英、铁氧化物矿物组成的层纹构造仍清晰可见。另一类为重晶石岩, 主要由重晶石和硫化物组成, 产出在为碧口群的白水街组和豆坝群中, 主要分布在银厂沟和东沟坝一带, 与方铅矿、闪锌矿或黄铁矿条带一起组成条带状含多金属和重晶石的矿石。

## 第三节 样品处理与分析方法

本次研究的富铁硅岩样品来自筏子坝、大茅坪, 重晶石样品来自东沟坝。对所有的样品经清洗、研磨、粉碎到 200 目后, 按常量元素、微量、稀土元素不同分析方法分别进行了单独的处理分析。常量元素含量采用常规的化学滴定法进行测定, 微量、稀土元素利用高精度 ICP-MS 测试, 仪器型号为 Finnigan MAT 公司 ELEMENT 型高分辨率等离子质谱仪。其中样品的稀土元素分析, 分别进行了常规溶样和改进的溶样方法处理。由于稀土元素含量大都在仪器的检测限附近, 由常规溶样法得到的结果精度较差, 因此, 为了提高稀土元素分析的精度, 本次采用了改进后的溶样方法对样品进行处理。其具体的实验流程为: 首先将样品经 HF、HNO<sub>3</sub> 加热溶解、加 HNO<sub>3</sub> 蒸干, 后用 0.5mL HCl、10mL 水溶解残渣和 40% NaOH (NaOH 经 Mg(OH)<sub>2</sub> 共沉淀提纯) 调整溶液呈强碱性, 再加入 5mL 的三乙醇胺(络合 Fe、Al 等常量元素) 加热至沸、冷却、过滤、沉淀浓缩稀土含量。用 1:1 的热 HNO<sub>3</sub> 淋洗沉淀物, 并对溶液微热蒸至约 2mL 左右供 ICP-MS 测定。除 Y 之外的其他微量元素分析的溶样方法与传统方法相同, 在此不再赘述。重晶石稀土元素分析过程, 首先将重晶石碱溶, 然后再重复上述方法进行。

分析过程中以 Rh 作内标, 以 BCR-1 作为标样, 监控其分析的精度和误差, 分析精度 RSD% < 5, 相对误差 < 10%。在常量、微量元素研究基础上, 选择少量硅岩全岩样品进行了 Nd、Sr 同位素的质谱测定。

质谱分析样品的处理与同位素比值测定在中国科学院地质研究所同位素实验室进行, 仪器型号为 VG354 固体质谱仪。Nd 同位素比值测定以  $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.7219$  为标准化值, 对 BCR-1 标样  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  测定平均值为  $0.512648 \pm 6(2)$ 。对 Sr 同位素标样 NBS987 测定的  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  比值的 8 次测定平均值是  $0.710237 \pm 14(2)$ , 符合计量要求。测试数据见表 5-1 ~ 表 5-4。

表 5-1 筏子坝富铁硅岩常量、微量、稀土元素含量分析结果

成分	样号									
	fa-# -1	fa-# -3	fa-# -4	fa-#	fapd1-1	fapd1-10	fapd1-11	fapd1-3	fapd1-4	
w <sub>B</sub> / %										
SiO <sub>2</sub>	74.5	90.29	75.89	84.28	75.06	65.27	62.92	67.15	62.51	
TiO <sub>2</sub>	0.02	0.06	0.02	0.05	0.01	0.02	0.03	0.01	0.001	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.23	0.22	0.03	0.04	0.11	0.23	0.05	0.02	0.07	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.34	6.31	15.01	12.13	12	22.04	16.5	24	24	
FeO	4.86	0.89	4.29	2.67	1.79	8.06	4.1	5	5.92	
MnO	0.03	0.07	0.05	0.03	0.08	0.05	0.12	0.05	0.03	
MgO	0.001	0.1	0.4	0.1	0.1	0.3	0.5	0.001	0.001	
CaO	0.001	0.001	0.3	0.1	4.4	0.3	6.3	0.001	0.001	
Na <sub>2</sub> O	0.05	0.05	0.05	0.07	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	
K <sub>2</sub> O	0.01	0.01	0.01	0.01	0.04	0.001	0.01	0.001	0.01	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.04	0.03	0.07	0.07	0.09	0.07	0.18	0.09	0.03	
CO <sub>2</sub>					0.15		3.5			
LOS	0.1	1.18	0.5	0.3	5.3	2.75	3.85	0.3	1.88	
S			1.15				0.99	1.5	4.62	
Cu			1.19					1.08		
Zn			0.13							
TOTAL	99.182	99.211	99.09	99.85	99.18	99.141	99.1	99.253	99.123	
w <sub>B</sub> / 10 <sup>-9</sup>										
Y	168.38	2610	1260	390	1950	161.98	1990	180	125.26	
La	221.26	1738.2	711.2	224	762.4	93.22	1449.7	103	79.67	
Ce	409.59	3013	1098	445	1321.1	172.37	2639.3	185.4	153.02	
Pr	55.41	439.5	128.2	46.3	175.1	26	332.9	27.2	21.64	
Nd	232.04	1824.4	610.8	229.5	702.9	110.38	1611.8	122.1	98.74	
Sm	58.75	494.6	151.8	70.1	231.9	45.63	390.7	55	31.82	
Eu	21.83	119.6	66	31.5	72.6	33.58	96.9	36.3	26.37	
Gd	51.26	556.6	180.8	85.5	277.5	38.8	439.4	41.8	30.17	
Tb	6.79	70.7	25.6	13.4	46.3	5.11	65.4	6.5	4.27	
Dy	33.26	389	158.1	97.6	289.8	26.29	297.2	25.4	21.54	
Ho	6.04	85.1	35.5	17.9	65.8	5.05	72.2	3.8	3.86	
Er	19.67	226.8	85.3	38.7	185.5	13.49	228.2	11.9	12.13	
Tm	2.64	28.9	14.6	5.5	31.5	1.61	31.4	2.1	1.64	
Yb	17.89	185.3	86.6	30.8	169.3	11.31	249.6	10.7	11.87	
Lu	2.59	28.5	13.9	4.5	30	2.1	40.5	1.9	2.26	

续表

成分 \ 样号	样号									
	fa- # -1	fa- # -3	fa- # -4	fa- #	fapd1-1	fapd1-10	fapd1-11	fapd1-3	fapd1-4	
w <sub>B</sub> / 10 <sup>-6</sup>										
V	66.543	35.996	69.08	83.602	100.942	143.923	173.887	133.733	121.634	
Cr	8.774	7.051	12.007	5.969	7.211	15.684	11.954	12.541	11.967	
Co	19.338	30.706	31.479	10.558	12.74	47.12	10.78	52.669	89.786	
Ni	4.944	3.953	6.746	0.803	4.67	3.189	7.303	2.867	2.442	
Ga	1.291	0.47	1.293	0.755	0.772	1.633	1.75	1.398	1.255	
Rb				0.306	0.445					
Sr	2.968	1.265	2.371	1.856	17.655	0.569	21.085	0.838	0.514	
Zr	0.243	1.23	0.889	0.777	0.573	0.124	1.375	1.821	0.124	
Nb	0.056	0.106	0.116	0.155	0.236	0.028	0.515	0.032	0.02	
Sb	0.514	0.33	0.759	0.708	0.48	0.237	0.171	1.388	0.425	
Ba	161.162	42.362	16.89	20.004	32.76	14.356	23.851	16.62	18.939	
Hf			0.002				0.016			
Ta	0.002	0.001	0.019	0.004	0.004	0.002	0.008	0.001		
W	0.54	0.377	0.519	0.179	0.575	0.215	1.022	0.429	0.578	
Pb	21.559	5.006	2.024	1.474	10.121	11.476	7.959	34.906	27.257	
Th	0.028	0.025	0.019	0.025	0.018	0.009	0.036	0.005	0.002	
U	0.271	0.301	0.222	0.123	0.175	0.233	0.32	0.199	0.154	
成分 \ 样号	样号									
	fapd1-5	fapd1-6	fapd1-7	fapd1-8	fapd1-9	fapd1-y	fapd2-5	fapd2-6	fapd2-7	
w <sub>B</sub> / %										
SiO <sub>2</sub>	77.05	70.26	70	70.52	65.44	77.99	63.06	72.63	85.82	
TiO <sub>2</sub>	0.03	0.03	0.02	0.02	0.02	0.01	0.03	0.03	0.03	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.02	0.19	0.05	0.09	0.03	0.04	0.09	0.05	0.04	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.03	22	21.75	17.18	29.15	8	27.78	18.81	12.15	
FeO	4.77	2.9	6.05	5.92	3.55	3.45	3.32	5.99	1.25	
MnO	0.14	0.03	0.04	0.04	0.04	0.08	0.03	0.12	0.03	
MgO	0.001	0.2	0.001	0.8	0.001	0.1	0.001	0.001	0.001	
CaO	0.5	0.1	0.001	0.7	0.1	5.4	0.4	0.001	0.001	
Na <sub>2</sub> O	0.05	0.05	0.04	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.04	
K <sub>2</sub> O	0.01	0.04	0.01	0.01	0.01	0.03	0.01	0.01	0.01	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.12	0.2	0.06	0.15	0.11	0.09	0.21	0.13	0.07	
CO <sub>2</sub>										
LOS	0.3	3.18	0.2	1.6	0.19	4.47	2.7	0.3	0.1	
S			1.35	1.97	0.7		1.02	1.21		
Cu							0.2			
Zn							0.17			
TOTAL	99.021	99.18	99.572	99.05	99.391	99.71	99.071	99.332	99.542	
w <sub>B</sub> / 10 <sup>-9</sup>										
Y	506.3	620.84	167.49	530	250	1660	636.2	321	244.15	
La	80.81	142.92	173.86	361	369.5	566	126.8	118.6	179.07	
Ce	186.37	281.05	390.23	689.4	1084.4	965	224.3	281.3	262.77	

续表

成分 \ 样号									
	fapd1-5	fapd1-6	fapd1-7	fapd1-8	fapd1-9	fapd1-y	fapd2-5	fapd2-6	fapd2-7
Pr	37.63	46.5	68.56	85.4	109.2	120.3	40	39.6	39.66
Nd	238.06	236.25	302.57	347.1	534.8	520.4	203.8	210.8	175.71
Sm	116.98	89.54	86.26	133	143.8	170.6	73.2	74.1	50.71
Eu	227.3	56.22	62.9	68.5	113.7	59.3	97.7	154.4	30.35
Gd	119.22	113.77	56.06	96.3	111.1	197.5	72.9	79.8	52
Tb	16.13	17.29	6.07	14.3	10.7	30.5	11.6	13	7.01
Dy	79.13	103.29	26.57	84.5	58.1	206.3	67.2	70.9	35.9
Ho	15.79	20.19	4.91	19.1	9.8	53	16.1	10.4	7.01
Er	37.07	54.01	12.67	58.5	27.2	195.8	46.3	19.8	16.27
Tm	5.04	7.26	2.04	8.5	4.8	29.7	6.6	3.4	2.02
Yb	29.12	40.51	11.04	55.7	26.6	192.3	43.3	20.5	13.07
Lu	4.48	6.5	2.16	7.9	2.9	30.8	6.2	4.1	2.53
$w_B/10^{-6}$									
V	67.488	112.733	60.792	105.871	154.403	93.84	220.496	129.388	66.52
Cr	4.98	99.073	8.697	21.88	19.51	7.703	38.792	5.882	11.939
Co	4.675	31.722	22.699	65.044	15.502	5.574	26.461	3.786	17.414
Ni	0.935	3.021	7.25	5.862	5.383	3.381	6.053	1.108	6.534
Ga	1.708	0.864	1.118	0.911	1.428	0.612	0.936	1.682	0.208
Rb	0.035	0.496		0.234		0.341			
Sr	4.118	1.502	0.571	5.685	1.749	16.359	2.577	2.58	0.996
Zr	0.057	0.24	0.196	2.633	0.575	0.603	0.182	0.195	0.119
Nb	0.036	0.323	0.015	0.107	0.054	0.344	0.055	0.052	0.025
Sb	0.103	1.276	0.493	0.319	0.146	0.272	0.765	1.081	4.993
Ba	15.076	45.062	20.814	122.738	19.303	46.181	24.241	20.969	20.06
Hf				0.055					
Ta		0.001	0.001	0.004	0.003	0.006	0.004	0.009	0.001
W	0.209	7.336	0.475	0.944	1.075	0.76	4.173	0.432	0.727
Pb	0.916	77.638	2.764	9.994	3.747	6.325	8.519	2.032	28.218
Th		0.016	0.01	0.066	0.047	0.017	0.007	0.006	0.006
U	0.622	0.303	0.216	0.363	0.396	0.175	0.562	1.26	0.158
成分 \ 样号									
	fapd3-13	fapd3-14	fapd3-15	fapd3-16	fapd3-17	fapd3-20	fapd3-22	fapd3-23	fa-tc-12
$w_B/\%$									
SiO <sub>2</sub>	59.6	79.64	80.95	81.5	42.91	76.61	11.08	71.49	80.92
TiO <sub>2</sub>	0.03	0.02	0.03	0.05	0.01	0.06	0.01	0.03	0.01
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.05	0.05	0.21	0.24	0.19	0.15	0.02	0.05	0.03
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30.02	7.88	2.58	3.35	33.65	12.11	38	19.18	11.14
FeO	8.98	6.32	3.52	2.05	9.55	4.49	10.6	5.92	1.56
MnO	0.04	0.1	0.22	0.18	0.12	0.1	0.1	0.03	0.11
MgO	0.001	0.001	0.2	0.1	0.3	0.001	1	0.001	0.2
CaO	0.3	3.7	5.3	6.1	1.3	2.4	0.3	0.001	2
Na <sub>2</sub> O	0.04	0.05	0.05	0.04	0.05	0.04	0.06	0.04	0.05
K <sub>2</sub> O	0.01	0.001	0.01	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.01

续表

样号 成分	fapd3-13	fapd3-14	fapd3-15	fapd3-16	fapd3-17	fapd3-20	fapd3-22	fapd3-23	fa-tc-12
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.21	0.07	0.06	0.05	0.06	0.03	0.12	0.05	0.06
CO <sub>2</sub>			1	1.14					
LOS	0.12	1.57	4.91	4.5	0.3	3.16	0.1	0.1	1.62
S	0.84				6.21		20.01	2.49	1.41
Cu					2.86		13.86		
Zn					1.59		5.08		
TOTAL	100.241	99.402	99.04	99.301	99.101	99.152	100.341	99.383	99.12
w <sub>B</sub> / 10 <sup>-9</sup>									
Y	703.7	1346.8	1340	970	798.1	1267.5	1800	270.7	1140
La	165.6	145.6	647.7	582	754.8	172.7	152.9	142.6	568.9
Ce	290.3	263.5	1356.7	1359.9	1689.2	292	399.5	269.9	473.2
Pr	53	37.8	157.6	177.1	242.4	43.9	51.2	44.5	94.2
Nd	240.4	169.7	773.2	974.4	1209.3	196.3	312.5	207	351.6
Sm	92.9	73.6	212.1	246.3	362.5	78.6	173.8	64.2	129.7
Eu	36	48.8	60.7	68.3	85.4	58.8	58.8	32.2	60.5
Gd	118.9	125	243.7	216	316.7	127.4	249.9	62.8	126.5
Tb	17.9	22.8	37	33.2	37.3	20.4	45.2	8.6	19.7
Dy	104.9	164.4	224.2	152.6	177.3	152.5	358.9	50.7	123.5
Ho	22.4	45.1	52.5	37.3	29.1	42.5	78.3	10.8	28.4
Er	65.5	154.7	161.7	118.5	75.2	145.2	205.1	29.2	89.9
Tm	9.6	24.6	39.3	17.3	12.2	23.9	33.6	3.5	19.1
Yb	54.5	143.8	213.8	139.5	73.7	166.9	174.2	22.6	106.9
Lu	9.7	24.4	33.3	25.2	12.9	25.7	25.8	3	20.3
w <sub>B</sub> / 10 <sup>-6</sup>									
V	284.797	434.355	144.651	116.558	134.327	418.176	137.289	420.062	85.14
Cr	14.809	23.414	7.479	4.256	267.482	20.673	4.305	14.73	14.525
Co	34.151	8.703	5.951	4.178	66.543	9.117	203.216	94.375	23.892
Ni	6.325	1.282	6.724	4.368	5.222	2.168	0.049	1.314	10.006
Ga	1.225	0.479	1.089	0.606	2.969	0.621	2.029	0.822	0.458
Rb									
Sr	3.2	16.846	40.016	41.04	12.903	14.593	3.561	0.967	7.364
Zr	0.347	0.279	2.475	0.433	0.554	0.191	1.833	0.305	0.144
Nb	0.031	0.046	0.104	0.076	0.033	0.05	0.121	0.051	0.04
Sb	0.171	1.421	0.275	0.492	0.562	0.564	0.717	0.681	0.716
Ba	16.105	15.758	15.82	26.824	14.695	70.953	6.228	20.312	206.046
Hf			0.034				0.043		
Ta	0.002	0.004	0.004	0.001	0.002	0.001	0.009	0.003	0.001
W	0.361	0.692	0.648	0.39	0.513	0.412	0.146	5.75	1.166
Pb	4.021	6.954	7.299	7.219	26.227	9.862	14.593	11.896	28.417
Th	0.01	0.011	0.049	0.024	0.031	0.01	0.006	0.012	0.013
U	0.462	0.319	0.117	0.05	0.147	0.274	0.803	0.677	0.263

分析者:常量、微量和稀土元素分析由中国科学院地球化学研究所李荪蓉和漆亮完成。

表 5-2 大茅坪富铁硅岩常量、微量和稀土元素含量分析结果

	dm-1	dm-2	dm-5	dm-6	dm-7	dm-8	dm801-2	dm801-3	dm801-4	dm801-6	dm801-8
$w_B/\%$											
SiO <sub>2</sub>	30.22	27.97	28.22	40.76	42.1	35.01	63.85	35.33	30.31	29.2	29.49
TiO <sub>2</sub>	0.05	0.02	0.05	0.05	0.01	0.06	0.05	0.05	0.02	0.06	0.03
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.23	0.28	1.76	1.66	0.05	2.38	0.23	0.33	0.95	2.38	0.09
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	44.3	40.08	40.02	27.34	36.39	40.25	20.58	38.31	41.78	39.77	50.11
FeO	10.03	12.12	8.98	11.36	11.31	9.05	9.62	9.09	6.82	10.83	1.59
MnO	0.08	0.11	0.06	0.1	0.04	0.07	0.05	0.04	0.04	0.07	0.04
MgO	3.9	7	1.7	1.7	0.5	4.1	1.1	1.5	0.8	2.7	0.8
CaO	2.3	5.7	0.4	6.7	0.9	1.1	0.2	0.7	0.001	0.8	0.001
Na <sub>2</sub> O	0.07	0.34	0.07	0.04	0.07	0.12	0.06	0.1	0.05	0.05	0.05
K <sub>2</sub> O	0.01	0.01	0.001	0.01	0.001	0.01	0.01	0.01	0.001	0.001	0.01
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.06	0.05	0.06	0.11	0.2	0.05	0.07	0.13	0.26	0.06	0.2
CO <sub>2</sub>				1.2							
LOS	0.96	0.1	0.15	1.78	0.2	0.12	0.1	1.2	3	3.21	0.1
S	4.86	5.48	18.45	7.05	7.78	7.76	4.01	12.38	15.43	10.26	17.41
Cu	2.44										
TOTAL	99.51	99.26	99.921	99.86	99.551	100.08	99.93	99.17	99.462	99.391	99.921
$w_B/10^{-9}$											
Y	984.38	828.6	940	1450	290	1210	497.4	676.94	349.51	1572.7	295.07
La	114.61	63.79	237.6	37.4	219.4	108.9	95.81	69.92	69.78	83.5	115.43
Ce	156.48	109.84	302.2	85.2	542.5	186.8	172.75	157	116.96	165.9	212.61
Pr	25.75	13.74	51.6	18.2	61.8	35.1	26.72	25.11	17.14	27.2	31.08
Nd	127.6	64.57	240.6	101.5	317.9	199.4	105.48	122.63	62.74	147.4	139.28
Sm	56.9	31.6	91.8	49.6	110.2	82.8	38.7	57.14	31.48	69.7	46.1
Eu	71.4	15.26	36.5	47.4	36.1	26.4	11.25	14.88	11.74	26.6	23.63
Gd	99.59	69.79	119.6	111.1	81.4	172	64.17	82.7	36.5	155.7	46.76
Tb	15.83	13.46	23.2	21.4	9	36.2	11.31	16.02	6.77	32.3	7.78
Dy	123.02	98.12	165	193	57.1	249.3	74.54	105.65	44.49	241.1	50.54
Ho	32.25	27.77	37.1	49.9	17	50.6	18.05	25.86	12.43	56.3	11.95
Er	126.27	108.27	101.9	162.6	48.9	149.2	59.65	85.48	45.55	179	37.31
Tm	22.21	21.94	16.9	35.7	8.1	23.5	10.49	13.06	7.41	28.2	5.78
Yb	184.67	213.29	99.9	220.3	75.1	181.5	78.17	93.21	52.53	195.2	40.48
Lu	38.51	51.56	21.1	49.6	13.4	28.7	16.41	17.95	9.42	34.8	6.84
$w_B/10^{-6}$											
V	102.23	168.137	93.725	119.23	45.896	126.86	93.335	76.712	114.209	118.704	88.477
Cr	11.992	5.044	32.681	30.05	9.724	45.651	17.355	16.699	7.841	29.139	9.112
Co	193.211	144.097	213.482	192.421	339.693	287.784	119.926	318.029	446.438	339.697	868.929
Ni	19.734	20.473	25.502	17.997	30.47	23.646	14.195	13.367	23.933	23.736	36.116
Ga	1.639	1.38	2.166	2.635	1.034	3.835	1.214	1.652	1.989	3.756	1.619
Rb			0.119				0.015				
Sr	23.878	3.404	2.492	36.496	4.049	1.764	1.514	1.942	2.025	7.301	3.726
Zr	0.875	0.589	1.34	1.508	0.395	4.084	0.914	0.919	0.332	1.416	0.422
Nb	0.038	0.007	0.067	0.061	0.04	2.007	0.221	0.105	0.108	0.066	0.039
Sb	0.638	0.655	1.165	0.955	0.711	0.476	1.627	0.978	1.121	1.226	0.81
Ba	953.519	93.708	101.156	257.778	265.222	61.437	84.773	114.983	133.229	142.271	314
Hf	0.009		0.035	0.037		2.256	0.178	0.139	0.06	0.026	
Ta	0.003	0.002	0.008	0.003		1.391	0.034	0.039	0.04	0.004	0.001
W	0.447	1.362	0.517	1.013	0.288	0.681	0.402	3.891	1.023	0.541	0.28
Pb	53.117	7.841	47.747	30.248	29.513	8.057	53.846	15.139	52.56	31.081	158.563
Th	0.013	0.007	0.011	0.005	0.017	0.008	0.015	0.011	0.003	0.007	0.001
U	0.141	0.108	0.083	0.058	0.232	0.085	0.121	0.077	0.083	0.179	0.113

分析者：常量、微量和稀土元素分析由中国科学院地球化学研究所李荪蓉和漆亮完成。

表 5-3 筏子坝硅岩 Sr、Nd 同位素组成

	Fapd3-13	Fapd3-14	Fapd3-17	Fapd2-6	Fapd2-7	Fapd1-y	Fapd1-5	Fapd1-10
$w(\text{Rb})/10^{-6}$						0.341		
$w(\text{Sr})/10^{-6}$	3.2	16.846	12.903	2.58	0.996	16.359	4.118	0.569
$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	0.710053	0.712681	0.710922	0.711945	0.712003	0.717020	0.712090	0.712015
2	17	16	14	24	20	22	18	48
$w(\text{Sm})/10^{-6}$	0.09290	0.07360	0.36250	0.07410	0.05071	0.17060	0.11698	0.04563
$w(\text{Nd})/10^{-6}$	0.24040	0.16970	1.20930	0.21080	0.17571	0.52040	0.23806	0.11038
$^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$	0.2338	0.2623	0.1813	0.2126	0.1746	0.1983	0.2972	0.2501
$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	0.512759	0.512779	0.512800	0.512689	0.512601	0.512473	0.512899	0.512727
2	8	11	7	9	11	7	8	10
$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}(1.6\text{Ga})$	0.510300	0.510019	0.510893	0.510452	0.510765	0.510387	0.509772	0.510097
$f_{\text{Sm}/\text{Nd}}$	0.188394	0.333752	- 0.07817	0.081003	- 0.11248	0.00814	0.511139	0.271274
$\text{Nd}(1.6\text{Ga})$	- 5.266219	- 10.7651	6.339084	- 2.28522	3.832231	- 3.56305	- 15.6034	- 9.25169

测试单位: Sr、Nd 同位素比值由中国科学院地质与地球物理研究所同位素室测定, 元素含量由地球化学研究所 ICP-MS 测定。 $f_{\text{Sm}/\text{Nd}} = (^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd})_{\text{样品}} / (^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd})_{\text{球粒陨石}} - 1$ ,  $\text{Nd}(t) = [ (^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{样品}} / (^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{球粒陨石}} - 1 ] \times 10^4$ , 其中球粒陨石的现代  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  比值为 0.512638,  $(^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd})_{\text{球粒陨石}} = 0.1967^{[21]}$ 。

表 5-4 东沟坝重晶石-矿石常量元素、稀土元素含量

	dgb-5	dgb-7-1 *	dgb-7-2 *	dgb-6	dgb-8
$w_B/10^{-2}$	矿石	Pb-Zn 硫化物	重晶石	重晶石岩	重晶石岩
SiO <sub>2</sub>	9.28			1.42	3.54
TiO <sub>2</sub>	0.05			0.02	0.05
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.23			0.05	0.47
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.41			0.42	2.92
FeO	0.39			0.48	0.28
MnO	0.03			0.01	0.04
MgO	0.001			0.001	0.001
CaO	0.1			0.1	0.4
Na <sub>2</sub> O	0.19			0.04	0.12
K <sub>2</sub> O	0.13			0.02	0.22
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.03			0.01	0.03
LOS	7.75			0.1	1.48
BaSO <sub>4</sub>	53.9			97.03	82.48
Pb	3.2				1.72
Zn	8.57				5.35
总量	99.261			99.701	99.101
$w_B/10^{-9}$					
Y	958.6	861.8	560.91	372.01	755.35
La	835.6	545.4	1126.07	1978.8	666.5
Ce	719.6	969.2	911.28	1634.9	559.84
Pr	113.6	239.2	84.95	117.04	62.71
Nd	398.1	1331.4	167.53	249.21	151.56
Sm	175.4	352.7	155.6	161.4	175.6
Eu	598.8	534.3	732.69	1109.12	728.73
Gd	116.9	272	54.56	62.62	90
Tb	22.6	33.9	10.32	9.14	19.16
Dy	136.9	177.7	71.52	54.48	102.05
Ho	30.7	28	13.76	13.79	20.72
Er	91.8	88.5	31.46	27.65	47.74
Tm	14.8	14.1	3.6	7.62	8.74
Yb	116.4	88.4	20.56	27.82	46.05
Lu	19.4	14.2	6.64	13.33	29.26

注: \* 为同一件样品的不同组分。

## 第四节 碧口群富铁硅岩元素地球化学特征

### 1. 富铁硅岩常量、微量和稀土元素组成与成因

筏子坝、大茅坪富铁硅岩的常量元素以 Si、Fe 为主,与一般的沉积岩相比,显示明显的富 Fe、贫 Al 和  $\text{Na}_2\text{O}$  大于  $\text{K}_2\text{O}$  的特征(表 5-1、5-2),其  $\text{Al}/(\text{Al} + \text{Fe} + \text{Mn})$  比值较低,分别为  $0.0001 \sim 0.035$ 、 $0.001 \sim 0.048$ 。在 Al-Fe-Mn 三角图解中(未给出)全部集中于 Fe 端员附近,显示为热水沉积属性。由于 Al 主要赋存于铝硅酸盐矿物中且相对富集于陆壳,而 Fe、Mn 主要赋存在富铁镁的矿物中,主要在洋壳中相对富集,因此  $\text{Al}/(\text{Al} + \text{Fe} + \text{Mn})$  比值可作为衡量沉积物中陆源物质的相对贡献(Bostrom & Peterson, 1969; Adzchi M et al., 1986),该比值具有随离开热水系统中心距离的增大而逐渐增大的特点。如东太平洋洋脊热水沉积物的该比值为 0.01,北太平洋喷流沉积成因的燧石比值仅为  $0.03 \sim 0.04$ , Galapagos 裂谷热流体喷口附近的  $\text{SiO}_2$  堆积物比值接近 0(Bostrom & Peterson, 1969),而非热水成因的页岩和 Mino 地体层状硅岩平均比值分别是 0.62 和 0.60(Yamamoto, 1987)。筏子坝、大茅坪硅岩样品的  $\text{Al}/(\text{Al} + \text{Fe} + \text{Mn})$  比值与喷流成因的燧石或喷口附近的  $\text{SiO}_2$  沉积物比值比较接近,明显小于页岩和正常沉积硅岩的该比值,指示其主要形成于热水系统喷口附近。

富铁硅岩除个别微量元素高出或接近地壳平均含量外,大部分明显低于地壳的平均含量。筏子坝富铁硅岩中相对富集的微量元素为 V、Co、Sb,其平均含量分别是上地壳丰度的 2.5、3.5、3.7 倍,W 与地壳丰度接近。大茅坪富铁硅岩相对富集元素为 V、Co、Sb,分别是上地壳丰度的 1.7、4.7 和 30 倍,Ni 含量略大于上地壳丰度,是上地壳丰度的 1.13 倍,W 与地壳丰度相近。相对上地壳的平均含量而言,V、Co、Sb 为富铁硅岩的富集元素,W 为持平元素,其他微量元素为明显亏损元素。硅岩中相对富集元素正是洋壳岩石中相对富集的元素,说明硅岩非正常沉积形成而与热水喷流沉积有关。

富铁硅岩的稀土元素含量普遍较低,其总量均小于  $10 \times 10^{-6}$ ,明显低于正常沉积岩的稀土元素含量。在球粒陨石标准化的稀土元素配分曲线上(图 5-1a、b),筏子坝硅岩显示较强的 LREE/HREE 分异,除少量样品外绝大多数样品具有 LREE 的相对富集、HREE 相对亏损的样式,多数样品发育显著的 Eu 正异常。而大茅坪硅岩总体表现为弱的 LREE/HREE 分异,显示 HREE 相对富集和 LREE 相对亏损的样式特征,仅少数样品发育 Eu 正异常。在北美页岩标准化的稀土元素配分曲线中(图 5-2a、b),筏子坝硅岩稀土元素配分样式相对平坦,中稀土元素略显富集,Eu 正异常明显;而大茅坪硅岩稀土元素显示 LREE 相对亏损、HREE 相对富集的样式,大多数样品具有 Eu 正异常。硅岩的上述特征与海底热水沉积物稀土元素组成特征类似,预示二者之间具有成因上的相似性。

### 2. 硅岩 Nd、Sr 同位素特征与来源

表 5-3 列出了筏子坝硅岩 8 个样品的同位素分析结果。校正由 Sm 衰变引起的 Nd 同位素变化后,得到 1.6Ga 前硅岩的初始 Nd 同位素比值, $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  为  $0.510019 \sim 0.5109772$ ,对应  $\epsilon_{\text{Nd}}(1.6\text{Ga}) = 6.34 \sim -15.6$ ,反映硅岩稀土元素分别来自相对亏损和相对富集两个源区的岩石。亏损源区特征可能与流体与海底来自亏损地幔的玄武岩反应有关,

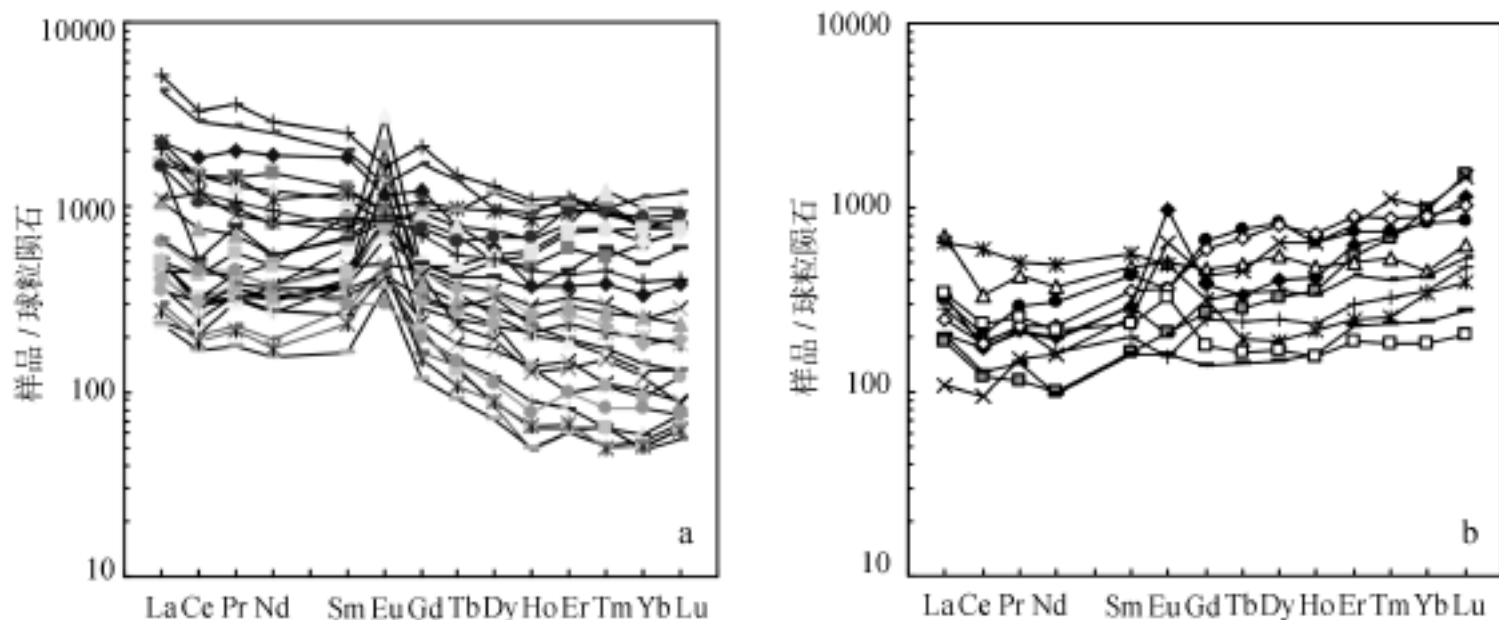


图 5-1 球粒陨石标准化的硅岩稀土元素配分曲线

a—筏子坝；b—大茅坪

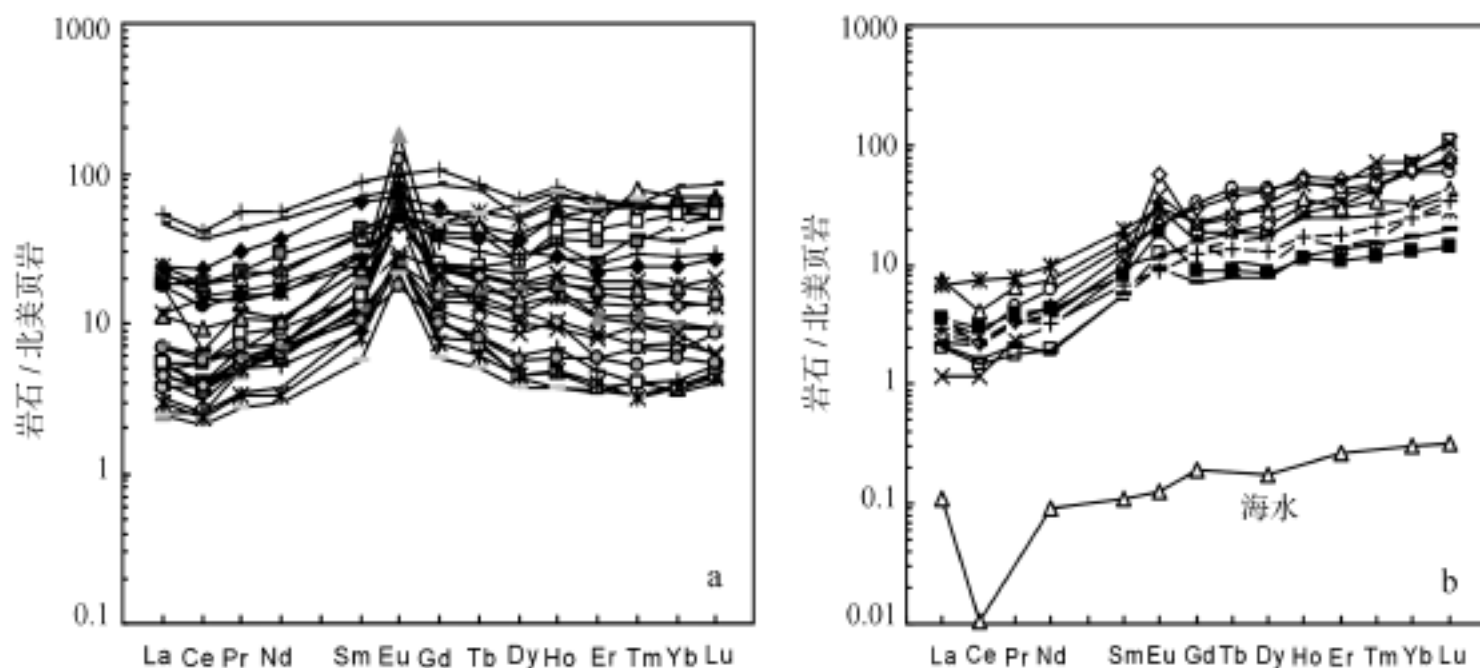


图 5-2 北美页岩标准化的硅岩稀土元素配分曲线

a—筏子坝；b—大茅坪

而壳源特征可能与流体与海底壳源岩石反应或海水稀土元素混入有关。硅岩 Sr 同位素组成为  $0.710053 \sim 0.717020$ , 由于样品的 Rb 含量普遍低于 ICP-MS 检测限 ( $0.2 \times 10^{-9}$ ), 其 Rb/Sr 比值很小, 因而由 Rb 衰变引起的硅岩 Sr 同位素变化可以忽略不计, 可粗略将其作为初始 Sr 同位素组成。硅岩的 Sr 同位素具有明显的高放射性特征, 不仅高于 1.6Ga 以前的地幔 Sr 同位素比值, 也明显大于元古宙海水 Sr 同位素比值 (0.709 左右), 显示明显的壳源属性。

热水硅岩是热水流体在海底喷流沉积的产物, 其 Nd、Sr 同位素组成不仅取决于加热后的海水与岩石水-岩交换所产生的流体同位素组成, 也与流体在海底与海水的混合程度以及混入的其他来源颗粒物质多少等有关。海水或热流体的稀土含量远远低于岩石的稀土含量, 二者达到 Nd 同位素平衡时需要较大的水/岩比值, 因此一般情况下流体对岩石 Nd 同位素的组成影响并不显著。相反, 岩石稀土元素组分的微小变化都会导致流体 Nd 同位素的根本改变。

图 5-3a 显示硅岩 Nd、Sr 同位素非同步变化， $\epsilon_{Nd}(t)$  值在  $+6 \sim -15.6$  之间，离散程度较大，而  $^{87}Sr/^{86}Sr$  比值除个别样品偏离外，主要集中在  $0.710 \sim 0.712$  左右，显示较小的离散程度，Sr 同位素组成变化相对 Nd 同位素组成变化要小的多。Sr、Nd 同位素变化的非同步性表明它们对硅岩来源的示踪具有不同的意义。热水沉积硅岩在海底沉淀过程中海水的混入是不可避免的，海水混入的多少直接决定了硅岩的同位素组成。由于海水较玄武岩富放射性 Sr，且二者之间 Sr 含量差别远远小于二者在 Nd 含量上差别，Sr 在海水中滞留的时间也远远长于 Nd，因此进入硅岩的 Sr 相对 Nd 而言，前者更能反映海水的影响，而后者则可能较多的保留热水流体的同位素特征。硅岩 Sr、Nd 同位素的非协调变化，可能与两元素在海水中具有不同性质和行为有关。

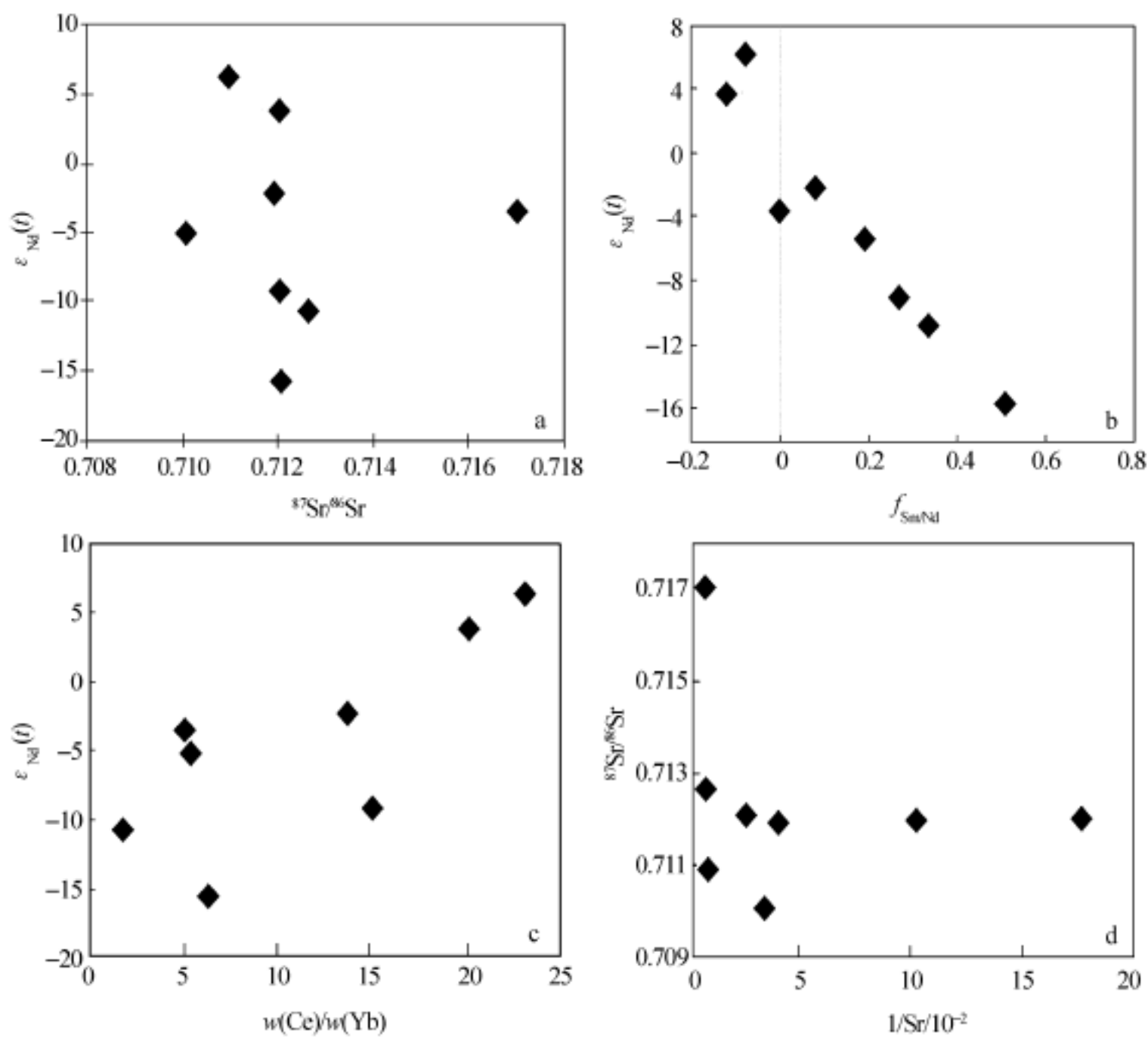


图 5-3 硅岩同位素组成变化图解

a— $^{87}Sr/^{86}Sr$ - $\epsilon_{Nd}(t)$ ; b— $f_{Sm/Nd}$ - $\epsilon_{Nd}(t)$ ; c— $w(Ce)/w(Yb)$ - $\epsilon_{Nd}(t)$ ; d— $1/Sr$ - $^{87}Sr/^{86}Sr$

由  $^{87}Sr/^{86}Sr$ - $1/Sr$  之间关系(图 5-3d)可以看出，硅岩 Sr 同位素比值并不随 Sr 含量变化而明显改变，反映 Sr 同位素组成变化并不是由热水流体、海水的二元混合过程所决定，其较一致的 Sr 同位素组成，可能与受到海水较强的影响有关。在图 5-3b 中，硅岩样品主要落于

$\epsilon_{Nd}(t) - f_{Sm/Nd}$ 图解中的二、四象限,反映硅岩 Nd 同位素组成具有典型的幔、壳二源区混合特征。硅岩  $\epsilon_{Nd}(t)$  与 Ce/Yb 比值呈同步增长趋势(图 5-3c),同样反映了硅岩 Nd 为两个不同性质端员的混合,两端员分别具有高  $\epsilon_{Nd}(t)$  正值、高 Ce/Yb 比值和  $\epsilon_{Nd}(t)$  负值、低 Ce/Yb 比值的性质,前者  $\epsilon_{Nd} > 0$  具有现代洋脊热水系统喷口流体类似的同位素组成(Piepgras et al., 1985),与碧口群姚渡组火山岩的  $\epsilon_{Nd}(t)$  值接近,其 Ce/Yb 比值也高出正常海水比值许多,反映其具有原始流体端员的性质。后者与元古宙海水 Nd 同位素组成类似,因为海水稀土元素主要来源于河流运输的陆源物质(Piepgras et al., 1980),具有  $\epsilon_{Nd} < 0$  的组成,且 Ce 在海水相对亏损,因此后者主要反映了热液系统周围海水的同位素组成特征。新元古代的海水  $\epsilon_{Nd}(t)$  在  $-4 \sim -10$  之间(Asmerom et al., 1991),与大部分的筏子坝硅岩的  $\epsilon_{Nd}(t)$  值变化区间重叠。由于热水系统周围海水的 Nd 同位素组成相对稳定,同一热水系统流体的 Nd 同位素在短时间内也不会出现大的波动,因此硅岩 Nd 同位素组成的变化应主要反映流体与海水在海底附近不同比例的混合特征。 $\epsilon_{Nd} > 0$  的硅岩显示由相对原始的热水流体产生,而  $\epsilon_{Nd} < 0$  的硅岩则主要由多量海水参与混合的产物。因此,硅岩  $\epsilon_{Nd}$  的系统变化主要反映了流体-海水不同程度的混合特征。

## 第五节 热水沉积岩微量、稀土元素分异特征 与其流体示踪的意义

### 1. 硅岩中微量元素的分异与流体过程中的元素再分配

已有的资料表明,在有流体参与的地质地球化学作用中微量元素的地球化学行为并不一定遵循已在岩浆体系证明正确的那些定律或规律。因此,进一步调查微量元素在流体参与的地球化学体系的分配规律和行为,检验已有定律或规律的正确性或适合程度,对利用微量元素地球化学进行流体作用过程的示踪具有重要的理论和现实意义。热水沉积硅岩作为热水流体的产物,对其微量元素组成特点的调查,无疑可以从一个侧面理解流体喷流沉积过程中微量元素的某些地球化学行为。

在硅酸盐体系中一些微量元素对,像 Y-Ho, Zr-Hf, U-Th, Nb-Ta 等,由于具有相同的电荷数和类似的离子半径(在六面体配位时  $Y^{3+}$  与  $Ho^{3+}$  的离子半径分别为 0.900 和 0.901,  $Zr^{4+}$  与  $Hf^{4+}$  离子半径分别为 0.72 和 0.71,  $Nb^{5+}$  和  $Ta^{5+}$  的离子半径分别为 0.69 和 0.68,  $U^{4+}$  和  $Th^{4+}$  的离子半径分别为 1.0 和 1.05),具有相近的地球化学性质,以及在地质地球化学过程中通常表现出相似的地球化学行为,其比值与球粒陨石比值接近。在岩石部分熔融或岩浆结晶分离过程或单一旋回的沉积碎屑岩中,尽管岩石发生了明显改变,但上述元素的比值变化不大,都保持类似球粒陨石的比值。而在某些流体参与的地球化学过程中,如在海相碳酸岩、海水、高度分异演化的岩浆岩或热液成因的萤石中,上述某些元素对的比值则产生了相对球粒陨石比值的明显分异(Bau, 1996)。由源区经过不同过程所形成的岩石与源区物质之间元素对比值的分异,意味着这些元素原有配分规律在流体参与的地质地球化学过程中被打破,元素组成关系被调整。这说明流体作用是元素进行再分配的

重要地质应力。这些元素对比值变化特征,构成了研究流体地球化学行为的重要组成部分。

根据对碧口群富铁硅岩元素对比值的调查,筏子坝硅岩  $Y/Ho$ 、 $Nb/Ta$ 、 $U/Th$  比值分别为 21~47, 6~323 和 2.2~133; 大茅坪硅岩的  $Y/Ho$ 、 $Nb/Ta$ 、 $U/Th$  比值分别为 17~31、1.5~39 和 7~113, 显示非球粒陨石比值的特征。从  $Y/Ho$ - $U/Th$ 、 $Y/Ho$ - $Nb/Ta$ 、 $U/Th$ - $Nb/Ta$  图中可以发现, 筏子坝、大茅坪硅岩与下伏的碧口群火山岩相比, 无论  $Y/Ho$ 、 $Nb/Ta$  还是  $U/Th$  比值均存在明显的差别(图 5-4a、b、c), 说明热水硅岩尽管其物质主要源于下伏的火山岩, 但其微量元素比值却已发生了显著的变化。

由于流体的微量元素组成不仅取决于从矿物或岩石溶解或淋滤出的元素含量的多少, 而且与流体中不同微量元素溶解度、络合性质等因素有关。因此, 某些元素尽管在初始流体中含量较大, 但在流体后期演化过程中或被颗粒物质吸附、或与阴离子络合等过程使元素的溶解度发生改变。对等价、离子半径类似的微量元素对而言, 由于赋存状态比较接近, 流体对矿物的溶解或与矿物离子的交换不会引起元素比值发生大的变化。因此, 热液物质微量元素对比值的分异, 除与源区组成、流体中络合行为、氧化-还原条件等因素有关外, 可能还受到一些目前尚不被我们所知的因素控制。尽管对引起元素化学分异的原因和机理尚不清楚, 但有一点至关重要, 即流体中微量元素的地球化学行为不同于岩浆体系, 微量元素在流体作用下将发生再分配。认识到这一点, 对正确认识微量元素的一些定律非常重要。

## 2. 硅岩稀土元素配分样式与流体混合过程示踪

海底热水系统流体的稀土元素配分模式及其控制因素研究表明, 稀土元素配分样式与流体温度、络阴介质的种类与含量、流体氧化-还原条件和酸碱度有关, 同时受稀土元素流体中的络合行为、与矿物的离子交换反应、吸附过程等流体地球化学过程控制(Michard et al., 1983; Michard et al., 1986; Michard, 1989; Campbell, 1988; Klinkhammer et al., 1994; Bau, 1990; Hass et al., 1995)。在不同热水系统喷口高温热水流体的稀土元素含量变化较大, 但彼此间却具有非常类似的配分样式。其球粒陨石标准化的配分样式普遍具有 LREE 相对富集、HREE 相对亏损的特征, Eu 表现为显著的正异常, Ce 一般为弱的负异常。而海水一般显示明显的 Ce 负异常。Eu 正异常表明流体性质相对还原, 而 Ce 负异常则说明海水性质相对氧化。由于海水与热水流体是两种温度、性质、组成不同的溶液, 当它们在喷口附近的海底或靠近海底的喷口内部相遇时, 会发生一系列物理化学反应, 导致热水流体产生沉淀作用。由于热水沉积物的稀土元素主要来源于流体-海水的混合溶液, 因此沉积物的稀土元素组成变化反映了所继承的混合流体组成变化特征。热水沉积岩在沉淀后仍有可能与海水发生水-岩交换, 随在海底暴露的时间长短而发生不同程度的后生变异, 因此热水硅岩的稀土元素组成除受流体-海水的混合流体组成控制外, 尚与在海底暴露的时间长短有关。

### (1) 硅岩 $Eu/Eu^*$ 、 $Ce/Ce^*$ 、 $Y/Ho$ 参数特征

$Eu/Eu^*$ 、 $Ce/Ce^*$ 、LREE/HREE、 $Y/Ho$  是热水硅岩几个非常重要的地球化学参数。由于这些参数受不同因素制约, 因此, 从这些参数的不同变化规律中可以得到与流体有关的不同信息。由于岩石的稀土元素配分模式一般不会受成岩或变质作用的影响(Taylor et al., 1985), 所以富铁硅岩稀土元素配分样式应主要反映成岩流体的稀土元素特征。Eu 正异常的普遍发育, 代表硅岩形成过程中有高温还原流体的参与(Sverjensky, 1984; Barrett et al., 1990)。

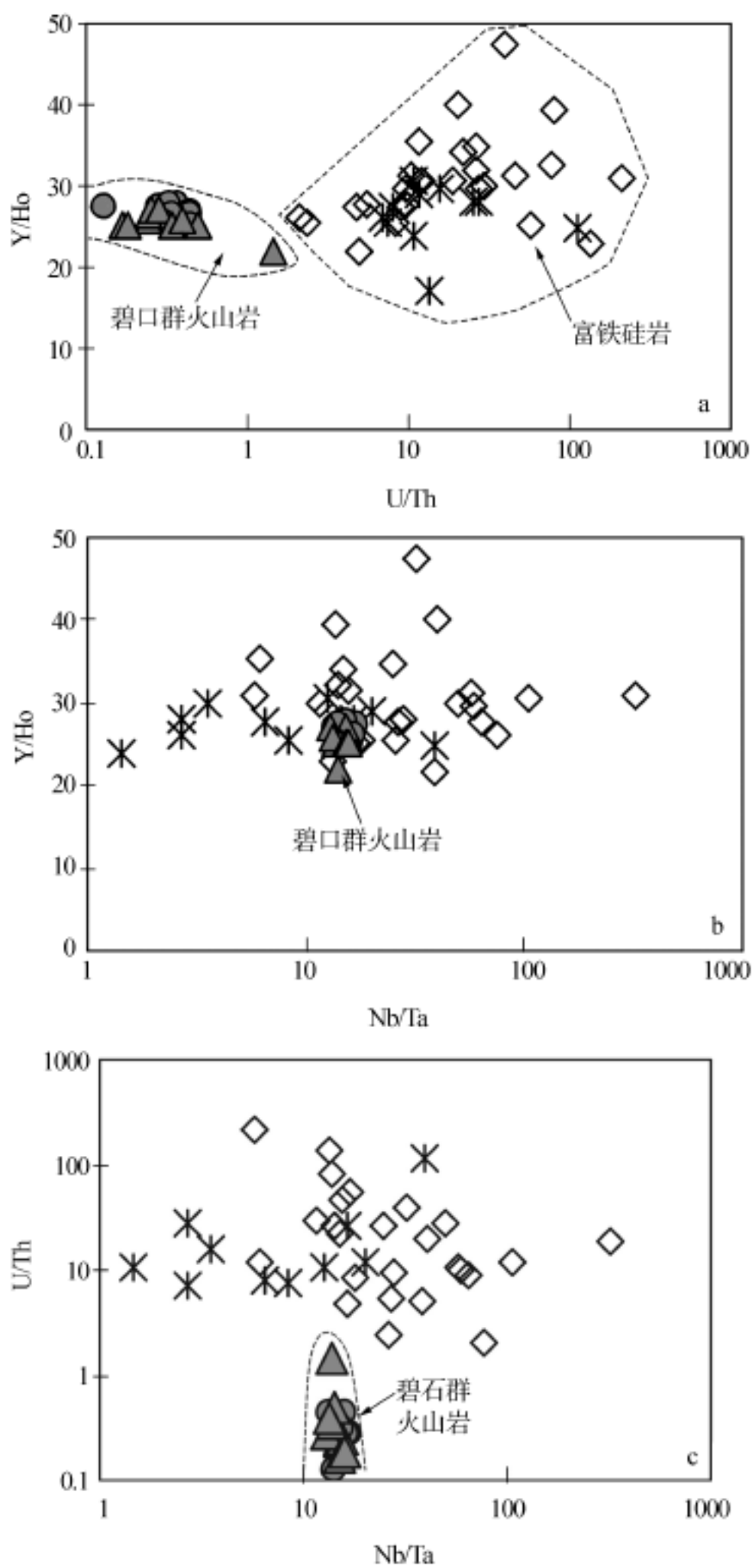


图 5-4 筏子坝、大茅坪热水硅岩与火山岩微量元素组成对比

— 筏子坝硅岩；| — 大茅坪硅岩

a—  $w(Y)/w(Ho)-w(U)/w(Th)$ ; b—  $w(Y)/w(Ho)-w(Nb)/w(Ta)$ ; c—  $w(U)/w(Th)-w(Nb)/w(Ta)$

Eu、Ce 是对环境变化反应敏感的两个变价稀土元素, 在环境条件变化时由于价态的变化而表现出有别于相邻稀土元素的地球化学行为, 导致其与相邻元素的分离, 使岩石或流体产生 Eu 或 Ce 的异常。在氧化、偏碱性现代海水中,  $Ce^{3+}$  常被氧化为相对难溶的  $Ce^{4+}$ , 因  $Ce^{4+}$  离子具多的电荷数和减小的离子半径, 其与铁锰物质之间吸附作用强度大于其他三价稀土, 而导致 Ce 被铁锰物质从海水中被优先吸附, 使海水发育 Ce 相对亏损的稀土元素配分样式 (Elderfield et al., 1982)。现代洋脊热水系统喷口高温流体 ( $> 250$  ) 稀土元素配分模式, 普遍显示明显的 Eu 正异常 (Michard et al., 1983; Sverjensky, 1984; Bau, 1991; Klinkhammer et al., 1994; Hass et al., 1995; Mills et al., 1995), 反映 Eu 正异常是这些温度相对较高的热水流体重要特征。对流体 Eu 正异常产生的原因目前存在着不同的解释, 如长石斑晶与流体离子交换反应 (Klinkhammer et al., 1994); 流体迁移过程中颗粒或岩石对  $Eu^{2+}$  离子相对弱的吸附 (Bau, 1991); 高温下  $Eu^{2+}$  与  $Cl^-$  的优先络合 (Hass et al., 1995) 或吸附与络合的复合作用 (Bach et al., 1998) 等。尽管解释不同, 但其共同点都是将 Eu 主要以二价态离子存在作为前提。根据对  $Eu^{2+}/Eu^{3+}$  氧化-还原平衡时的流体  $f_{O_2}$  与温度、压力、pH 值关系研究, 流体的  $f_{O_2}$  随着温度的升高而快速增大, 随着 pH 值的变大而略有增加, 随着压力的增大略有降低 (Bau, 1991; Sverjensky, 1984), 说明较高的温度是  $Eu^{2+}$  离子在流体中以主要形式出现的重要条件。因此温度条件是影响流体是否发育 Eu 正异常的重要因素。尽管目前仍有很多人用流体-斜长石之间的离子交换反应来解释流体 Eu 正异常现象, 但考虑到洋壳岩石中一些相对亏损 Eu 矿物如辉石、橄榄石等的存在, 在流体-斜长石反应的同时也在与流体发生离子交换, 将在一定程度上抵消流体-斜长石的离子交换效应 (Bach et al., 1998), 因此, 该机制能否适合于洋脊高温热水流体 Eu 正异常普遍发育的现象解释受到质疑。流体运移过程中颗粒或岩石对 Eu 之外的其他稀土元素的优先吸附或与  $Cl^-$  离子的络合 (Bau, 1991; Hass et al., 1995), 其前提也必须是 Eu 于流体中主要以二价态存在。综上所述, 流体较高的温度、相对还原环境是其发育 Eu 正异常的重要前提, Eu 正异常是高温流体的重要标志之一。硅岩中同时发育 Eu 正异常和负 Ce 异常, 与沉淀时高温流体和海水对流混合过程有关。因为单由热水流体冷却引起的沉淀不会发育 Ce 负异常, 单由海水参与形成的沉积物则不会发育 Eu 正异常, 所以二者同时发育意味着高温流体与海水发生了对流混合过程。

由图 5-5a 可以看出筏子坝硅岩主要组分  $SiO_2$ 、铁氧化物与  $Eu/Eu^*$ 、 $Ce/Ce^*$  的协变关系, 随着  $SiO_2$  含量的相对增加或铁氧化物含量的相对降低, 硅岩  $Eu/Eu^*$  值逐渐变小,  $Eu/Eu^*$  比值与铁氧化物相对含量之间呈同步增长的关系。硅岩  $Ce/Ce^*$  比值与  $SiO_2$ 、铁氧化物相对含量的变化关系不大,  $Ce/Ce^*$  值变化幅度较小。铁氧化物相对含量与  $Eu/Eu^*$  值正相关关系表明,  $Eu/Eu^*$  值的大小反映了流体-海水端员之间混合比例的变化。硅岩  $Ce/Ce^*$  比值变化相对不明显, 则反映周围的海水端员也许并不具有明显的 Ce 负异常或者与暴露海底的时间较长有关。因为 Ce 是优先从海水中析出的元素, 因此硅岩暴露在海底的时间越长, 其 Ce 负异常将越不明显。

由于海水中  $CO_3^{2-}$  与 HREE 的络合强于 LREE, 因而 LREE 更容易被硅岩吸附, 因此硅岩对海水稀土元素的吸附作用将使 LREE/HREE 比值增大。另外, 悬浮颗粒对海水稀土元素的吸附, 常表现为优先吸附海水 MREE 的特点, 因此颗粒中可溶态的稀土元素相对海水

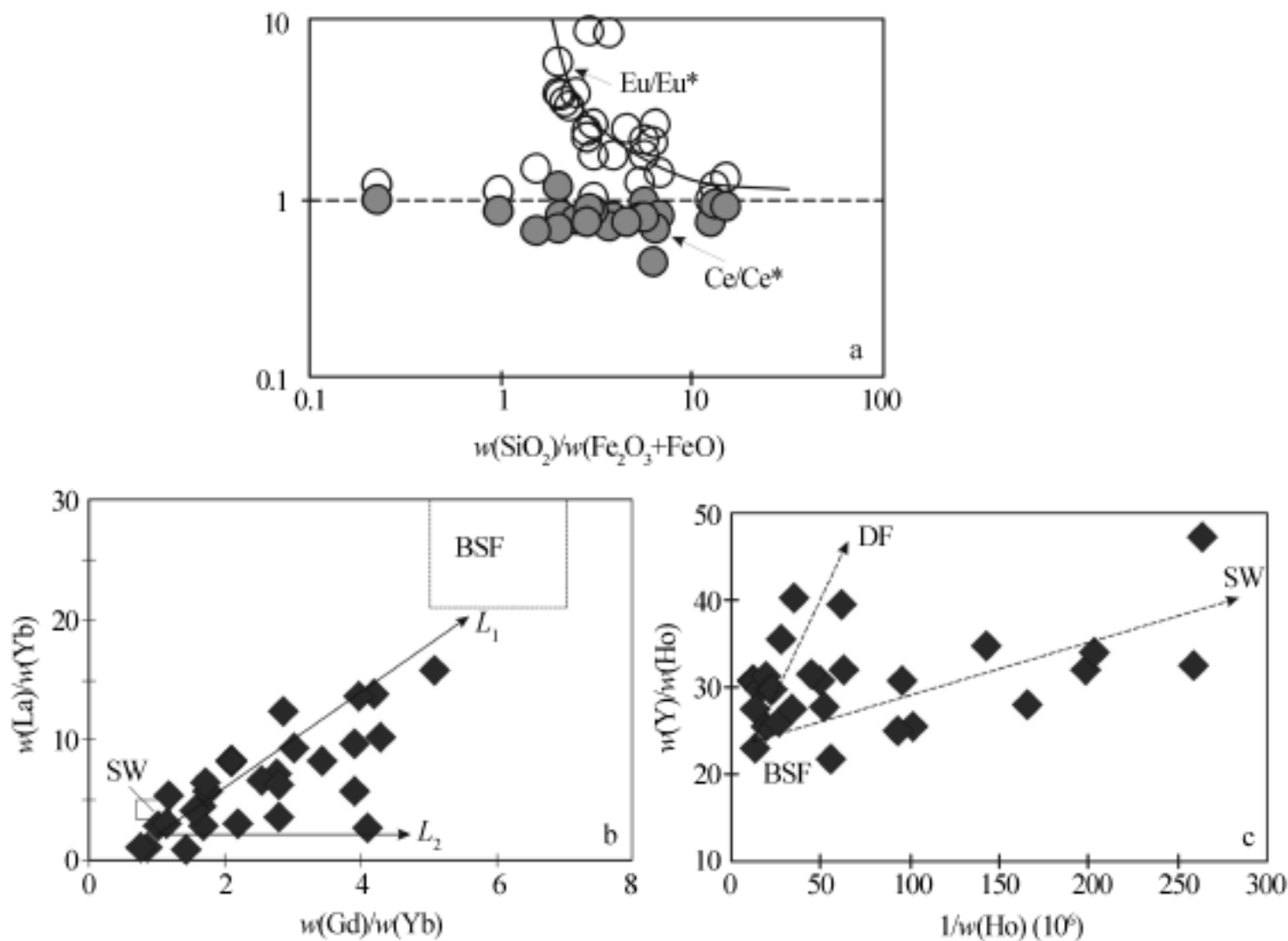


图 5-5 筏子坝富铁硅岩常量、稀土元素参数协变关系图解

a—  $w(\text{SiO}_2)/w(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}) - w(\text{Eu})/w(\text{Eu}^*)$ 、 $w(\text{Ce})/w(\text{Ce}^*)$ ; b—  $w(\text{La})/w(\text{Yb}) - w(\text{Gd})/w(\text{Yb})$ ;  
c—  $w(\text{Y})/w(\text{Ho}) - 1/w(\text{Ho})$ ; BSF—黑烟囱流体; DF—扩散流流体; SW—海水

通常具有明显 MREE 富集的“驼峰”现象 (Sholkovitz et al., 1994; De Carlo et al., 1992; Palmer et al., 1985)。因此,硅岩沉积过程中悬浮的颗粒物质在沉降过程中对海水的吸附,将使硅岩的稀土元素配分样式叠加这种“驼峰”成分。反过来,这种“驼峰”现象也可用来指示岩石稀土元素所受吸附作用的影响。在  $\text{La}/\text{Yb}-\text{Gd}/\text{Yb}$  (图 5-5b) 中,筏子坝硅岩样品除沿相对富集和亏损 LREE 的二端员混合线 ( $L_1$ ) 附近分布外,尚有部分亏损 HREE 的样品相对混合线发生向右的偏离 ( $L_2$ ),其偏离的原因可能与颗粒-海水作用过程中优先吸附 MREE 有关。另外从图中还可以看出,除个别 LREE 亏损的硅岩样品受吸附影响较大外,绝大多数样品受吸附的影响较小,主要处在海水 (SW) 和黑烟囱流体 (BSF) 端员之间,反映出硅岩的 LREE/HREE 分异主要受流体-海水混合过程控制。

除上述  $\text{Eu}/\text{Eu}^*$ 、 $\text{Ce}/\text{Ce}^*$  以及轻重稀土之间的分异程度可提供流体有关的信息之外,  $\text{Y}/\text{Ho}$  比值是一种与流体氧化-还原性质变化无关的地球化学参数。由于 Y、Ho 的三价离子半径几乎一致,在地球化学过程中通常表现出相近性质和行为,因而其比值常常与球粒陨石比值接近。但在某些条件下,如有以氟为主的热水溶液形成的氟化物,其  $\text{Y}/\text{Ho}$  比值高于球粒陨石比值,而以  $\text{CO}_3^{2-}$  离子为主的溶液所形成的菱铁矿则具低于球粒陨石的  $\text{Y}/\text{Ho}$  比值。现代海底高温流体的  $\text{Y}/\text{Ho}$  比值与球粒陨石比值接近,而海水则远远高于球粒陨石的比值 (Bau et al., 1998; Douville et al., 1999)。表明流体的  $\text{Y}/\text{Ho}$  通常具有非球粒陨石比值的特

征,其可能与两元素电子构型差异所导致的不同络合行为有关。因此,流体中 Y、Ho 两元素的分异可提供其他参数不能提供的信息。对铁氧化物的 Y/ Ho 比值特征研究证明,铁氧化物对稀土元素的吸附强度高于 Y(Bau et al ., 1998), 因此,水成的铁氧化物和热液铁氧化物优先吸附流体的稀土元素,而使铁氧化物 Y/ Ho 分别具有低于海水和热水流体的比值。所以对热水沉积物而言, Y/ Ho 比值的变化可能与流体的络阴离子种类、吸附差异、流体-海水不同程度的混合等有关。

从图 5-5c 中可以看出,筏子坝硅岩样品主要分布在 BSF、SW、DF 三端员组成的两条混合线上,3 个端员分别具有近球粒陨石的 Y/ Ho 比值、低 Ho 含量;中等 Y/ Ho 比值、中等 Ho 含量;和高 Y/ Ho 比值、低 Ho 含量的特征,其分别与现代海底黑烟囱流体(BSF)、海底扩散流(DF)和海水(SW)的组成特征类似(Bau et al ., 1995; Zhang et al ., 1994; Bau et al ., 1999)。筏子坝富铁硅岩 Y/ Ho 比值除个别样品小于球粒陨石比值,可能与较多的吸附稀土元素组成有关,余者均大于球粒陨石比值。因此,筏子坝硅岩颗粒对海水稀土吸附不是 Y/ Ho 变化的主要影响因素,而主要是受流体-海水的混合过程及混合比控制。

图 5-6 展示了大茅坪富铁硅岩的 3 个参数的一些特征。从图 5-6a 可以看出,大茅坪硅岩的  $Eu/Eu^*$ 、 $Ce/Ce^*$  比值与  $SiO_2$ 、铁氧化物含量之间的关系与筏子坝硅岩类似,但前者  $Eu/Eu^*$ 、 $Ce/Ce^*$  比值相对较小,而且相对富含铁氧化物。后者的  $SiO_2/(FeO + Fe_2O_3)$  比值

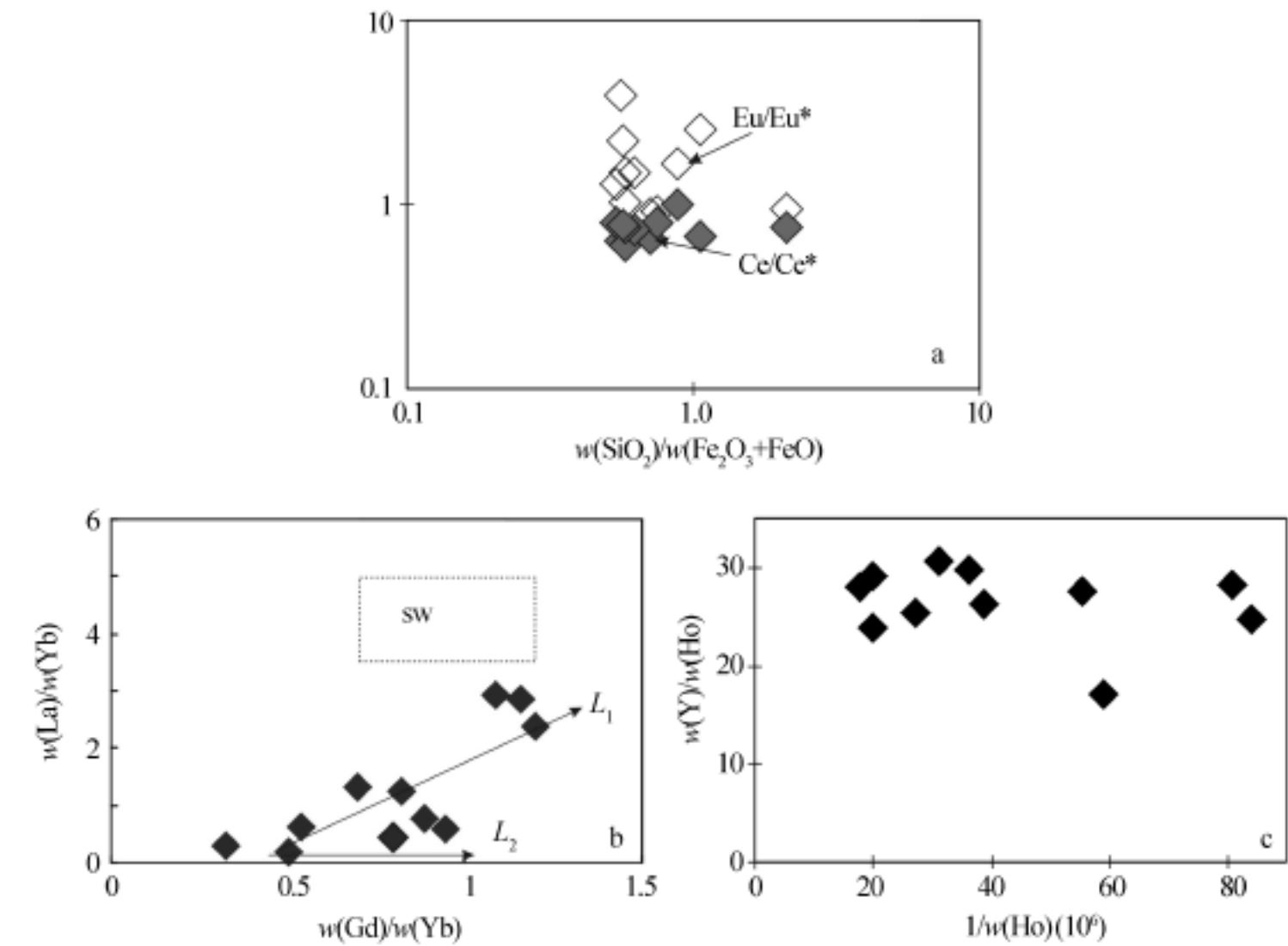


图 5-6 大茅坪富铁硅岩常量、稀土元素参数协变关系图解

a—  $w(SiO_2)/w(Fe_2O_3 + FeO)$  -  $w(Eu)/w(Eu^*)$ 、 $w(Ce)/w(Ce^*)$ ; b—  $w(La)/w(Yb)$  -  $w(Gd)/w(Yb)$ ;  
c—  $w(Y)/w(Ho)$  -  $1/w(Ho)$ ; SW—海水

范围与前者靠近热水端员附近的样品接近,但  $\text{Eu}/\text{Eu}^*$  则明显偏小。另外,图 5-6b 显示大茅坪富铁硅岩具有比现代海水更强的 LREE 亏损特征,反映为极度亏损 LREE 的流体端员与类似海水的端员的混合。极度亏损 LREE 端员的存在表明形成大茅坪硅岩的热水流体极度亏损轻稀土。图 5-6c 显示大茅坪硅岩的  $\text{Y}/\text{Ho}$  比值并不随  $\text{Ho}$  含量的变化而变化,具有相对较窄的波动范围。

综合上述讨论可以看出,碧口群富铁硅岩的稀土元素组成主要受其沉淀时热水流体与海水二端员混合程度控制,受沉淀后吸附作用的影响较小,说明硅岩是在海底通过快速混合形成的,快速的沉积速率避免了与海水较长时间的接触。筏子坝硅岩与大茅坪硅岩地球化学参数存在系统差异,可能预示二者的成岩过程或流体性质或组成存在一定的差异。

## (2) 筏子坝、大茅坪硅岩稀土元素配分样式的差异与可能的原因

大茅坪硅岩与筏子坝硅岩相比,前者相对富 Fe、Al 和 Mg 而相对贫 Si,具有较明显的 LREE 亏损和较低的  $\text{Eu}$  正异常(图 5-1、5-2),二者的稀土元素配分样式存在明显差异。前者除  $\text{Eu}$ 、 $\text{Ce}$  显示一定异常外,总体上类似于海水的稀土元素配分样式,而后者中的大部分样品显示与现代海底热水流体类似的稀土元素配分样式。大茅坪硅岩虽然稀土元素配分模式总体与海水接近,但其较海水有高的多  $\text{Eu}$  正异常,反映出形成大茅坪硅岩的热水流体性质明显不同于海水。在具有  $\text{Eu}$  正异常的样品中,大茅坪硅岩和筏子坝硅岩仍显示不同的稀土元素配分样式,前者 LREE 的相对亏损,而后者相对富集(球粒陨石标准化),说明二者具有的不同稀土元素配分样式特征应是热水流体稀土元素组成差异的反映。

在发育正  $\text{Eu}$  异常的大茅坪硅岩样品中,仍显示与现代海水类似 LREE 亏损特征,指示热水流体稀土元素组成具有 LREE 亏损特征,不同于海底高温热水流体普遍具有的稀土元素配分模式。导致热水流体具有 LREE 亏损样式的原因可能有: 流体与亏损 LREE 岩石反应; 流体在运移过程中受到某种机制的控制,使其 LREE 相对亏损; 流体中含有较多的海水组分。根据 Bach 等(1998)对蚀变玄武岩淋滤实验的结果,蚀变岩石相对新鲜岩石明显亏损 LREE,流体对岩石稀土元素的可淋滤性(leachability)主要取决于岩石本身的蚀变程度和稀土元素在矿物中的赋存状态。蚀变的岩石相对新鲜岩石其稀土元素更容易被流体淋滤出来,显示从 La 到 Lu 元素可淋滤性逐渐降低的特点,淋滤液相对主岩显示 LREE 相对富集和  $\text{Eu}$  负异常,指示在流体-岩石初始反应阶段,流体相对容易淋滤岩石的 LREE。所以形成大茅坪硅岩的流体稀土元素如果是来自淋滤的下伏岩石的话,则流体稀土元素应出现 LREE 相对富集的样式。Bau(1990)、Bach 等(1998)的研究表明,稀土元素在随流体迁移过程中受颗粒吸附作用的影响,其配分样式将发生一定的调整。由于颗粒对稀土元素的吸附强度随原子序数增加而逐渐增强,因此吸附作用将引起流体 LREE、HREE 之间的分异程度增加。从白水街组火山岩标准化的硅岩稀土元素配分曲线可以看出(图 5-7),大茅坪硅岩的多数样品(包括  $\text{Eu}$  正异常样品),并不显示 LREE 相对富集的配分模式,说明硅岩流体并未直接继承淋滤岩形成的初始流体稀土元素配分模式,在迁移过程中也未达到通常热水流体具有的轻重稀土元素分异程度。显然,LREE 相对亏损稀土元素配分样式的形成,与淋滤或吸附过程关系不大。

硅岩流体稀土元素分异除与前述的作用有关外,其同样可能受流体的络合介质或稀土元素络合行为控制。根据对稀土元素在流体中的络合行为研究,稀土元素的络合行为与温度、pH 值、盐度、络阴离子的相对丰度等因素有关。在 100 °C、中等 pH 值条件下,主要与 F

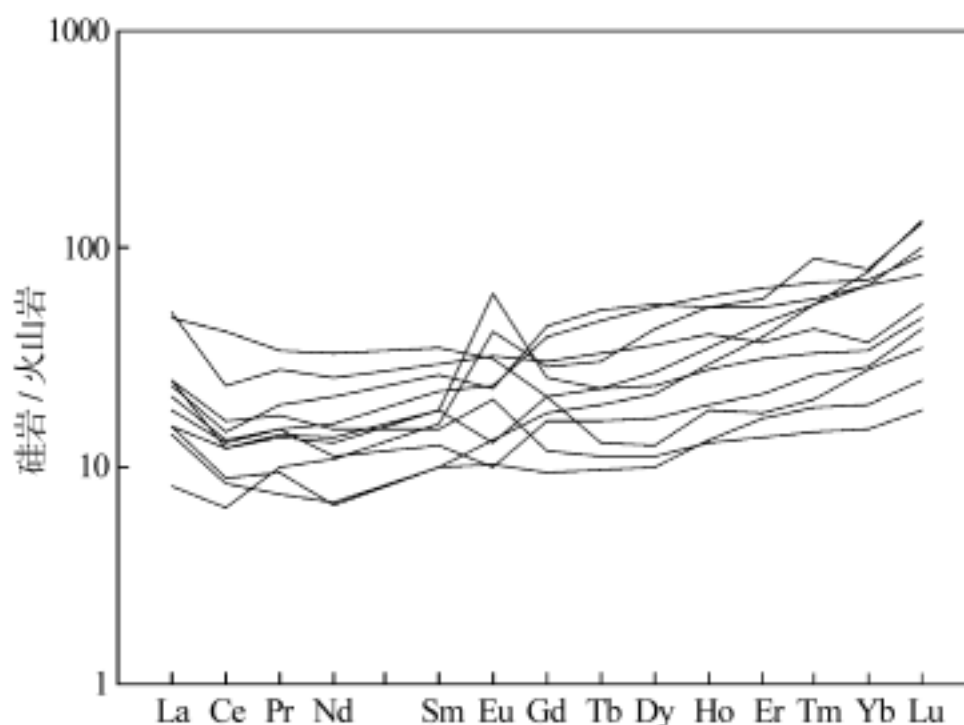


图 5-7 白水街组火山岩标准化的大茅坪硅岩稀土配分曲线

形成络合物;在低 pH 和高 pH 值条件下,稀土元素则分别与  $\text{Cl}^-$  和  $\text{CO}_3^{2-}$  形成主要络合物 (Hass et al., 1995; Wood, 1990a、1990b)。而在大于 200 情况下,氟的稀土元素络合物随温度升高而稳定性增加,相对其他络合物而言在较宽的 pH 范围内占主导地位 (Wood, 1990b)。在 300 及低、中、高 pH 值条件下,流体中的稀土元素络合物种类分别以  $\text{Cl}^-$  络合物、 $\text{F}^-$  络合物、氢氧化物为主 (Hass et al., 1995)。在低温 ( $\sim 25^\circ\text{C}$ ) 条件下,氟络合物较氯络合物的稳定常数高,因此在低温条件下和流体中氟含量足够高时,氟络合物为主要络合物。但在  $\text{pH} < 3.5$  时,由于  $\text{H}^+$  对  $\text{F}^-$  的有效竞争,氟络合物重要性将被降低,而稀土元素的自由离子或者硫酸盐离子也许扮演着更重要角色,相反在近中性和高 pH 值条件下 REE 主要以碳酸盐和氢氧络合物存在 (Wood, 1990b)。由于稀土元素络合物稳定常数在元素之间具有系统差异,  $\text{F}^-$  与 HREE 的络合强于与 LREE 的络合 (Wood, 1999b), 而  $\text{Cl}^-$  与 LREE 的络合强于与 HREE 的络合, LREE、HREE 间硫酸盐离子络合稳定常数相似 (Hass et al., 1995; Wood, 1990b)。在偏酸性的热水流体中,稀土元素主要与  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{F}^-$  或  $\text{SO}_4^{2-}$  形成不同种类的络合物。由于在高温条件下  $\text{Cl}^-$  与 LREE 的络合强于 HREE (Hass et al., 1995), 所以流体的 LREE 亏损不可能由  $\text{Cl}^-$  的络合引起。  $\text{F}^-$  在高温下与 LREE 的络合弱于 HREE (Wood, 1990), 但  $\text{F}^-$  离子在酸性条件下主要以  $\text{HF}$  形式存在 (Bau, 1991), 同时以  $\text{F}^-$  为主的流体形成的热液产物应具有高于球粒陨石的  $\text{Y}/\text{Ho}$  比值。由于大茅坪硅岩的  $\text{Y}/\text{Ho}$  比值集中在 24 ~ 31 之间, 与球粒陨石比值接近, 显然其轻稀土元素亏损与  $\text{F}^-$  的络合无关。综上所述, 稀土元素间的络合行为差异也不是流体 LREE 相对亏损的原因。

一般情况下较多的海水混入可以使热水流体的 LREE 趋向亏损, 但对于形成大茅坪硅岩的热水流体而言, 由于具有极度亏损的 LREE 特征, 因此多量海水的混入无法解释上述现象。

近年来对 Manus 弧后盆地热水系统的 PacManus 喷口和 Desmos 喷口流体稀土元素配分样式研究发现, PacManus 喷口流体显示 Eu 正异常和 LREE 亏损, 而 Desmos 喷口流体具 LREE 亏损但不具 Eu 正异常 (球粒陨石标准化) (Douville et al., 1999), 两流体均显示

LREE 相对亏损的稀土元素配分样式,与形成大茅坪硅岩的热水流体具有相似之处。LREE 相对亏损的原因被认为稀土与  $\text{SO}_4^{2-}$  络合和硫酸盐矿物从流体中先期沉淀有关 (Douville et al., 1999)。由于在海水-玄武岩反应过程中,  $\text{SO}_4^{2-}$  趋向于从流体中清除,因此,如果没有海水以外的其他来源的  $\text{SO}_4^{2-}$ ,那么,  $\text{SO}_4^{2-}$  一般不会对热水流体中占据优势。热水流体除通过由海水与热的岩石反应途径生成外,热水系统下伏岩浆在上侵过程中,因温度、压力的减小引起岩浆发生脱气作用,使部分富  $\text{SO}_2$  的流体从岩浆中出溶而加入到上覆的热水流体中 (Yang et al., 1996)。  $\text{SO}_2$  通过氧化、水解形成溶于水的  $\text{SO}_4^{2-}$ ,在此基础上与  $\text{Ca}^{2+}$  或  $\text{Ba}^{2+}$  结合生成石膏、重晶石等硫酸盐矿物。由于二者均富含 LREE,它们在流体中的先期沉淀,将增加流体 LREE 的亏损程度 (Barrett et al., 1990; Mills et al., 1995)。所以  $\text{SO}_4^{2-}$  与稀土元素的络合及硫酸盐矿物的沉淀是导致热水流体 LREE 亏损的可能原因之一。但由于石膏在高温流体中沉淀而在低温的海水中溶解,在沉积地层中不易被保存,因此大茅坪硅岩沉积之前是否曾经发生过石膏的沉淀已无从考证。如果大茅坪流体曾发生过重晶石沉淀的话,在富铁硅岩中应该出现重晶石矿物,但从矿物成分分析看大茅坪硅岩本身并不含重晶石矿物。所以大茅坪硅岩沉淀时流体稀土元素配分,是否受到  $\text{SO}_4^{2-}$  与 REE 之间络合行为影响还缺乏直接的岩石学证据。

根据上面的讨论可以看出,大茅坪富铁硅岩流体与筏子坝硅岩的流体存在明显的差异,形成大茅坪硅岩的热水流体显示 LREE 亏损的原因可能稀土元素与  $\text{SO}_4^{2-}$  络合并有硫酸盐矿物沉淀有关,但尚需其他证据的佐证。

## 第六节 热水沉积岩所记录的环境信息

### 1. 热水硅岩中反映古海洋组成的地球化学参数

利用沉积物所记录的地球化学组成示踪其产出的古地理环境已有较多的研究,特别是由沉积物稀土元素配分样式和 Ce 负异常变化特征恢复沉积古地理环境方面获得了成功应用 (Shimizu et al., 1977; Murray et al., 1990、1991、1994; Armstrong et al., 1999)。Ce 在氧化性质的海水环境中,可由  $\text{Ce}^{3+}$  氧化为相对不溶的  $\text{Ce}^{4+}$ ,较容易被颗粒物吸附,而优先从海水中析出,使 Ce 在海水中相对亏损而形成 Ce 负异常,所以 Ce 负异常是衡量海水环境氧化-还原性质的重要参数。

海相沉积物中的稀土元素一般认为来自其沉降过程中所吸附的海水稀土元素,沉积物的稀土元素组成主要反映了其经过的上覆剖面海水的稀土元素组成特征 (Murray et al., 1994)。对不同海水剖面 REE 组成变化规律研究显示,不同地点和不同深度海水由于温度、盐度的不同和风力搬运或河流搬运物质影响差异,其 REE 组成存在系统的差异 (Elderfield et al., 1990; Piepgras et al., 1992; Alibo et al., 1999; Alibo et al., 1999)。稀土元素含量一般随海水深度的增加而增加,Ce 含量在表层水柱中随深度增加而逐渐降低,然后趋于随深度的增加缓慢增加,负异常值随深度增加逐渐变小,海底附近的海水发育明显的负 Ce 异常 (Piepgras et al., 1992; Alibo et al., 1999)。页岩标准化的海水稀土元素配分样式,随在海洋中的位置变化显示规律性变化。靠近大陆边缘的海水,因受河水搬运的陆源稀土元素影响明显,一般只出现弱的 Ce 负异常和轻稀土元素相对平坦的样式 (Elderfield et al., 1990)。所

以,陆缘附近的海水或开阔洋盆的表层海水一般显示弱的 Ce 负异常、弱的 LREE 亏损特征。而远离大陆的海水,因受陆源稀土元素的影响较小,一般显示明显的 Ce 负异常和 LREE 相对亏损的特征。与海水的稀土元素组成变化相对应,海相沉积物的稀土元素组成随地点改变而出现规律性变化。在陆缘区河流输运的陆源物质较多,因此主要反映陆源物质的稀土元素组成特征。而在远离大陆的开阔洋盆中,由于陆源物质组分较少,沉积物主要由海相的自生矿物组成,因此显示与海水类似的稀土元素配分样式。Murray 等(1992)对包括太平洋、印度洋、大西洋、南极洲陆缘附近海相燧石、页岩的稀土元素配分样式的系统对比得出,不同地点沉积物由于陆源物质的供应差异,其稀土元素含量、轻重稀土元素分异、Ce 负异常等参数表现出明显的不一致。在陆源物质充足的南极洲陆缘附近,沉积物稀土元素含量较高,LREE 相对富集,Ce 负异常不明显( $Ce/Ce^* = 0.8 \sim 1.3$ )(北美页岩标准化,下同)。而在远离陆缘物质影响的太平洋,盆地内部的沉积物稀土元素含量较低,LREE 显示相对亏损,Ce 负异常较明显( $Ce/Ce^* < 0.5$ )。印度洋、大西洋沉积物稀土元素组成具有介于上述两者之间过渡性质。所以,沉积物轻/重稀土元素之间的分异程度、Ce 负异常特征是示踪海相沉积物沉积环境的重要地球化学参数。

与正常的海相沉积物有所不同,热水沉积物的稀土元素由于来源于流体、海水的混合溶液,因此,其 Ce 负异常和轻重稀土元素分异程度与周围海水的稀土元素组成都存在一定差异,因此,不能直接用热水沉积物稀土元素参数特征来推断其沉积的古地理环境。海底热水流体稀土元素总量一般高出海水稀土元素几个数量级,相对后者富集 LREE 和 Eu 和弱的 Ce 负异常(Klinhammer et al., 1994; Michard et al., 1983)。由流体、海水通过流体混合作用所形成热水沉积物,其轻/重稀土元素分异、Ce 的负异常、Eu 正异常直接决定于海水-流体的混合溶液的稀土元素组成特征,也就是说直接与两端元混合比变化有关。一般而言,热水沉积物具有大于周围海水的  $La/Yb$ 、 $Ce/Ce^*$ 、 $Eu/Eu^*$  比值,因此直接根据热水沉积物的上述参数推断沉积环境是不合适的。另外,Ce 对环境变化特别敏感,在高温、酸性和还原条件的流体中以  $Ce^{3+}$  存在,当喷口的热水浮力柱与低温、偏碱性和氧化条件的海水混合时,氧化-还原条件的改变会导致流体的 Ce 由  $Ce^{3+}$  态转变为  $Ce^{4+}$ ,可能被富铁的热液沉积物表面优先吸附。同时富铁的热液沉积物在沉淀过程中对海水  $Ce^{4+}$  的优先吸附,也会进一步掩盖参与的海水组分的 Ce 负异常特征。所以热水沉积物的  $Ce/Ce^*$  比值仅可能作为参与混合过程海水  $Ce/Ce^*$  比值的上限。

流体-海水稀土元素组成在轻/重稀土元素分异特征方面也存在明显的差别,某些热水系统流体受系统内部矿物沉淀的影响(如重晶石、石膏),其 LREE 明显亏损,甚至超过海水的亏损程度(Douville et al., 1999)。在这种情况下,流体的  $La/Yb$  比值与海水的比值差别较小,此参数有时难以用来判断热水沉积物中流体、海水端元相对贡献。海水以其具有极高的  $Y/Ho$  比值而有别于热水流体,在流体中 Ho 与颗粒之间的亲和力比 Y 强,所以海水的  $Y/Ho$  比值明显高于球粒陨石的比值(Zhang et al., 1994; Bau, 1995),而海水中金属氧化物(Fe、Mn 氧化物)对 Y 的吸附强度高于 Ho,所以水成金属氧化物具有低于球粒陨石比值的特征(Bau et al., 1996)。而海底热水系统黑烟囱流体  $Y/Ho$  具有接近球粒陨石对应的比值(Bau et al., 1999)。因此, $Y/Ho$  比值变化范围与变化规律可用来评价沉积物沉淀时混合溶液中混入的海水比例以及沉积物暴露在海底过程中受海水影响的程度。同时由于  $Y/Ho$  比值不受环境的氧化-还原条件影响,因此,用其比值可以提供有关古流体-海水混合和沉积物

次生变化的重要信息。

综上所述,LREE/ HREE、Ce/ Ce<sup>\*</sup>、Y/ Ho 和 Eu/ Eu<sup>\*</sup> 比值是与环境密切相关的地球化学参数,其比值变化受不同的因素控制,因此,多参数的综合应用与相互印证,对古地理环境的示踪具有重要意义。

2. 碧口富铁硅岩产出的古地理环境与古海水性质

从上面的讨论可以看出,硅岩 LREE/ HREE、Ce/ Ce<sup>\*</sup>、Eu/ Eu<sup>\*</sup>、Y/ Ho 比值变化规律对沉积环境的示踪具有重要意义。从筏子坝、大茅坪富铁硅岩(La/ Yb)<sub>N</sub>-Ce/ Ce<sup>\*</sup> (图 5-8)协变关系可以看出,大部分硅岩具有 Ce 的负异常和 LREE 相对亏损特征,Ce/ Ce<sup>\*</sup> 比值与 (La/ Yb)<sub>N</sub> 比值不显示明显的相关关系,表明二者受不同的因素控制。在 Y/ Ho-Ce/ Ce<sup>\*</sup> 关系图中(图 5-9),筏子坝硅岩显示出较明显的线性关系(相关系数为 - 0.634),而大茅坪硅岩显示相对较弱的线性相关(相关系数为 - 0.616)。筏子坝、大茅坪富铁硅岩的 Y/ Ho 比值,除极个别样品明显低于球粒陨石比值外,其余均接近或大于球粒陨石比值,反映受吸附作用的

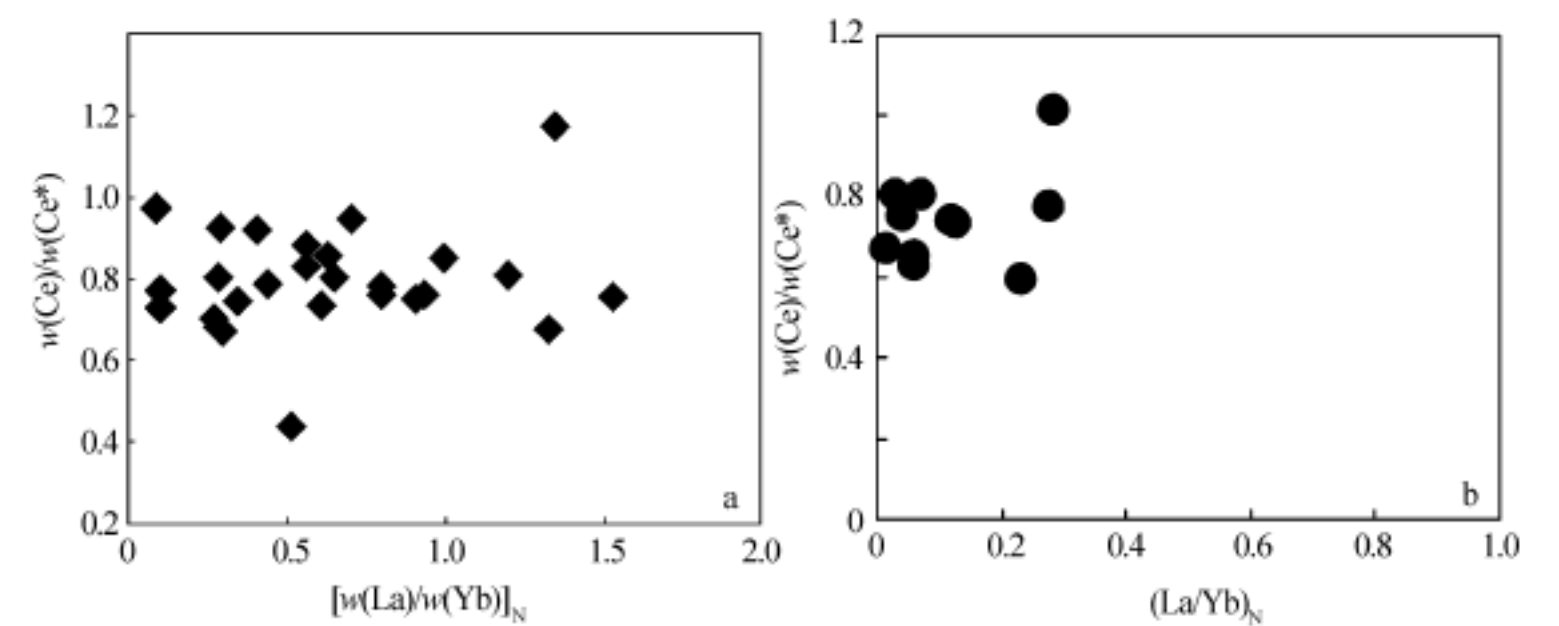


图 5-8 硅岩 (La/ Yb)<sub>N</sub>-Ce/ Ce<sup>\*</sup> 变化关系  
- 大茅坪硅岩    筏子坝硅岩

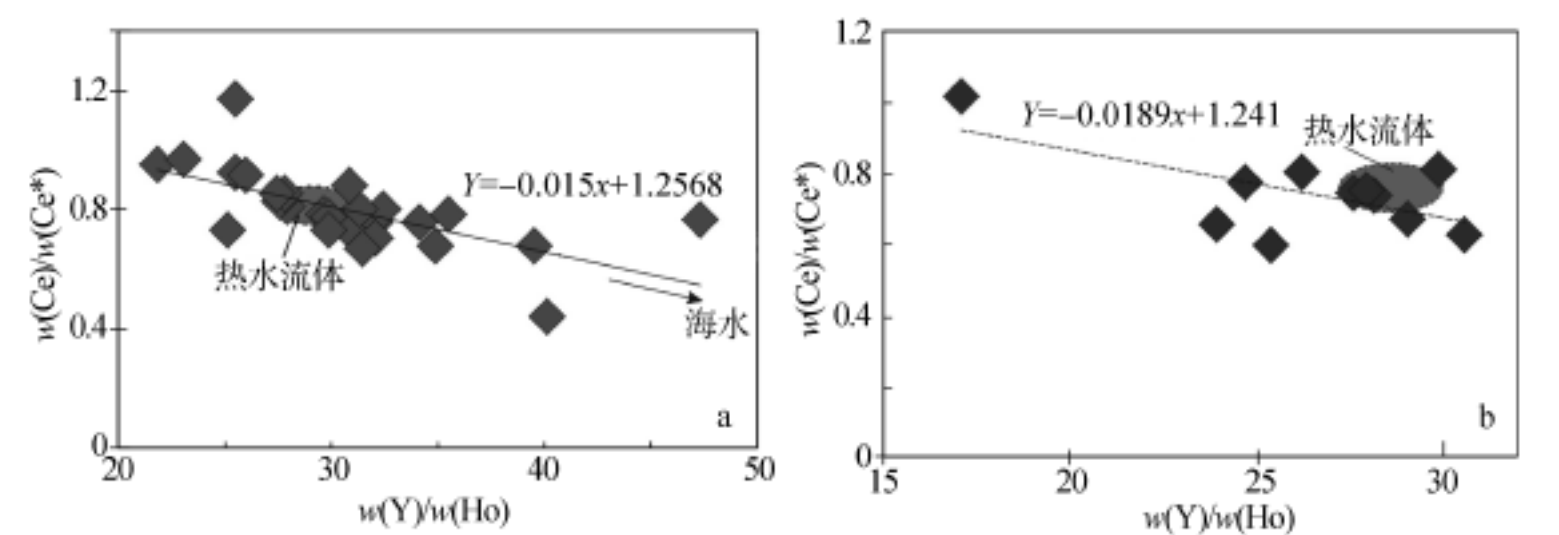


图 5-9 筏子坝(a)与大茅坪(b)硅岩 Y/ Ho-Ce/ Ce<sup>\*</sup> 协变关系图

影响较小,其线性关系主要反映了硅岩沉淀时流体、海水端员间的混合特征。筏子坝硅岩  $Y/Ho$ 、 $Ce/Ce^*$  之间线性关系明显,反映硅岩为两端员混合产物。其中一个端员具有高  $Y/Ho$  比值、低  $Ce/Ce^*$  比值特征,另一个端员具有相对低的  $Y/Ho$  比值、相对高的  $Ce/Ce^*$  比值。筏子坝硅岩  $Y/Ho$  具有的非球粒陨石比值特征(22 ~ 47),可能主要与混合过程中铁氧化物表面吸附和海水的混入有关。因为铁氧化物对稀土元素的优先吸附将使铁氧化物  $Y/Ho$  比值低于流体,而海水的混入又会增大混合溶液的  $Y/Ho$  比值。 $Ce/Ce^*$  比值正好与  $Y/Ho$  比值变化趋势相反。

根据现代海底热水流体、海水  $Y/Ho$  比值的调查,黑烟囱流体的  $Y/Ho$  比值在 28 ~ 30 之间,与球粒陨石的比值类似,白烟囱流体与扩散流流体由于含有较多的海水成分,  $Y/Ho$  比值大于 30,而海水的  $Y/Ho$  比值平均为 57 左右(Bau et al., 1995)。同时,海水一般具有明显的 Ce 负异常(较小的  $Ce/Ce^*$  比值),而热水流体一般显示较弱的 Ce 负异常(较大的  $Ce/Ce^*$  比值)。同时硅岩对海底周围海水 Ce 的优先吸附,将降低其 Ce 负异常的程度。因此,  $Y/Ho$ 、 $Ce/Ce^*$  之间明显的线性关系,其实质是反映了吸附与海水混入在混合过程中的竞争。由图 5-9 反映出,随海水混入量的增加,  $Ce/Ce^*$  变小。除两个样品  $Y/Ho$  比值小于 25 之外,其余都在 25 之上。由于  $Y/Ho$  比值并不受成岩或变质的影响,所以硅岩  $Y/Ho$  比值的增加主要反映了硅岩沉淀时流体-海水的混合特性。根据  $Y/Ho$ - $Ce/Ce^*$  之间的线性关系,可以分别预测出筏子坝硅岩沉淀时:热水端员  $Ce/Ce^* = 0.8 \sim 0.83$  (取热水端员的  $Y/Ho = 28 \sim 30$ ),海水端员  $Ce/Ce^* < 0.546$  (以硅岩  $Y/Ho$  最大比值 47.368 作为海水值的下限取值)。由大茅坪硅岩确定的  $Y/Ho$ - $Ce/Ce^*$  线性关系,预测海水端员  $Ce/Ce^*$  比值为 0.6646 (大茅坪硅岩  $Y/Ho$  比值的最大值 30.5 来近似代替对应海水的  $Y/Ho$  比值),显示弱的 Ce 负异常。由于大茅坪硅岩的  $Y/Ho$  比值最大值与黑烟囱流体的比值近似,且比值离散程度较小,反映形成硅岩的流体  $Y/Ho$  比值波动不大,海水的影响较小。因此由大茅坪硅岩所推断的海水 Ce 负异常值可靠性较差。而筏子坝硅岩  $Y/Ho$  比值变化范围较大,其推断的 Ce 负异常特征则相对可靠。

根据现代洋盆不同地点海水 Ce 异常变化情况的调查,陆缘海海水  $Ce/Ce^*$  比值在 0.72 ~ 1.2,开阔洋盆海水  $Ce/Ce^*$  比值在 0.2 ~ 0.3 (Murray et al., 1992),自陆缘环境到开阔洋盆的内部,海水 Ce 负异常值呈规律性变化。筏子坝、大茅坪硅岩所记录的海水  $Ce/Ce^*$  比值均指示其处在陆缘海和远洋海环境之间,应为大陆边缘向远洋海盆地过渡的位置。这与根据下伏火山岩组合所得出古构造环境结论一致。本区的热流体端员 Ce 异常不明显,说明流体相对海水表现为还原性质,与现代海底热水系统喷口流体的 Ce 异常特征(校正到  $Mg = 0$ ) 类似。

除 Ce 之外, Eu 是反映环境变化的另一个重要元素,因此,可用二者之间存在的关系来进一步对硅岩形成的海水环境作出限制。我们分别用  $Eu/Sm$  和  $La/Ce$  比值来衡量 Eu、Ce 的异常程度,分别取硅岩  $Eu/Sm$  最大比值、 $La/Ce$  最小比值作为流体 Eu 正异常值的上限和 Ce 负异常比值的下限,用硅岩  $Eu/Sm$  最小比值、 $La/Ce$  最大比值作为海水 Eu 正异常值上限和 Ce 负异常比值的下限来模拟流体的混合过程(图 5-10)。由于海水端员以 Ce 负异常变化最为明显,其变化主要取决于海水中携带陆源稀土元素的多少,而热水端员以 Eu 异常变化最为显著,所以在模拟流体-海水混合作用时,主要考虑海水  $La/Ce$  比值、流体的  $Eu/Sm$  比值取值变化对硅岩稀土的影响。由模拟结果看出,除个别样品落在  $= 0.1 \sim 1$  曲线

区间之内,大部分样品落于其左下方,且样品跨越了不同曲率的混合曲线。由于混合曲线曲率  $= (Ce/Sm)_{海水}/(Ce/Sm)_{流体}$  的变化直接受端员 Ce、Sm 分异程度控制,并不直接与端员 La/Ce、Eu/Sm 的取值相关。如果当时海水的 Ce 负异常较模拟所用的海水端员明显,则参与混合的海水 Ce/Sm 比值趋向变小;如果形成硅岩的热水流体具有更大的 Eu 正异常,即较少海水的影响,则流体端员的 Ce/Sm 比值相对变大。两种取值的改变都会导致曲率 值变小,说明形成硅岩的流体和海水都较所采用端员具有更明显的 Eu 正异常和 Ce 负异常。因此,所预测的海水端员 Ce/Ce\* 比值,应是参与硅岩形成过程海水 Ce 异常比值的上限。其中的一些样品具有接近现代海水的 Y/Ho 比值,反映古海洋的海水分异特征与现代海水类似,也意味着其与现代海水具有类似的性质。

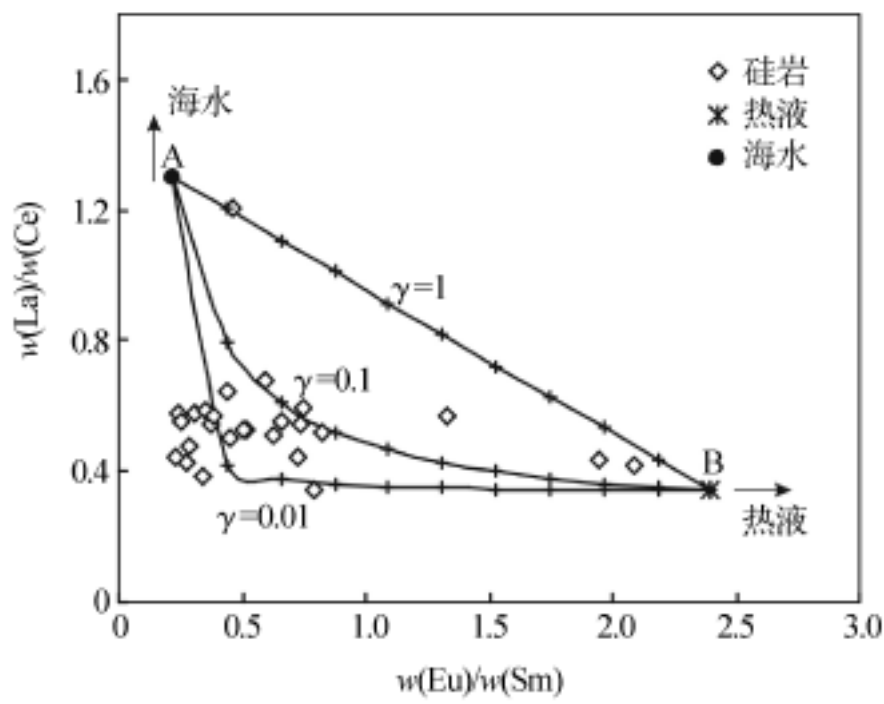


图 5-10 筏子坝硅岩混合过程模拟图解

根据筏子坝硅岩海水端员 Ce/Ce\* 比值范围,推断其形成于大陆边缘—远洋海过渡的古地理环境,这可从硅岩中具有高的 Sr 同位素比值和部分样品显示极低的 Nd(t) 值同样得到佐证。图 5-3 显示海水端员的 Nd(t) 为 -15.6,小于元古宙海水的 Nd,反映硅岩沉淀场所周围的海水相对元古宙海水更富壳源稀土元素。硅岩记录的 Sr 同位素比值均大于元古宙海水的 Sr 同位素比值(0.709),同样显示硅岩周围的海水相对元古宙海水富壳源物质。因此,筏子坝硅岩产出的古地理环境为较开阔的远洋海盆地具有相对较多陆源物质供应的靠陆一侧,即大陆边缘—远洋海过渡位置。

## 第七节 东沟坝重晶石稀土元素配分样式及意义

### 1. 重晶石的热液成因证据

表 5-4 为重晶石-矿石常量、稀土元素分析结果。常量元素含量显示,重晶石-矿石样品主要由 BaSO<sub>4</sub> 和硫化物组成,伴有少量的 SiO<sub>2</sub> 和其他的常量元素。稀土元素含量较低,球

粒陨石标准化的重晶石具有明显的 LREE 富集和 HREE 亏损的稀土元素配分样式,较明显的 Ce 负异常( $Ce/Ce^* = 0.48 \sim 0.55$ )和强烈的 Eu 正异常( $Eu/Eu^* = 15.1 \sim 28.2$ )(图 3-9)。相对北美页岩重晶石岩同样显示 LREE 富集(La—Nd)、MREE 的强烈富集(Sm—Dy),显示显著的 Eu 正异常( $Eu/Eu^* = 18 \sim 44$ )和 Ce 的负异常( $Ce/Ce^* = 0.49 \sim 0.58$ )(图 5-11)。重晶石普遍同时发育显著的 Eu 正异常和 Ce 负异常,指示形成重晶石的高温流体与海水发生了混合。重晶石 Y/ Ho 比值在 27 ~ 41 之间,显示较大的变化区间,与  $Ce/Ce^*$ 、 $Eu/Eu^*$  之间并不显示简单的相关关系(图 5-12),说明重晶石稀土元素组成并不简单的受流体、海水的混合过程控制。

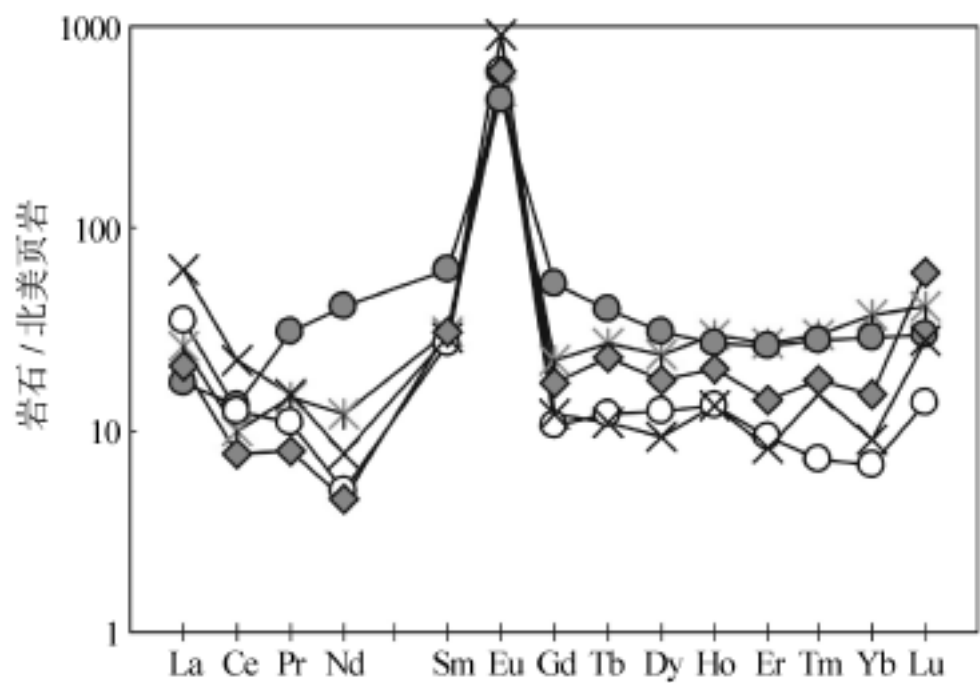


图 5-11 北美页岩标准化的重晶石稀土元素配分样式

与正常海相水成的重晶石相比,热液重晶石具明显的 LREE 富集和 Eu 正异常、低的稀土元素含量。水成重晶石稀土元素总量一般高出后者 1 ~ 2 个数量级,缺乏 Eu 正异常,相对海水显示 LREE 富集。该样式的形成与矿物具有缓慢形成速率有关(Guichard et al., 1979)。而热液成因的重晶石一般继承了高温流体的稀土元素特征,Eu 正异常明显,具有较低的稀土元素含量,与其快速的混合形成机制有关。因此不同成因的重晶石具有不同的稀土元素配分样式。

2. 重晶石稀土元素分配行为及其控制因素

重晶石与硅岩不同,后者缺乏寄主 REE 的矿物,而重晶石的  $Ba^{2+}$  或  $Sr^{2+}$  离子与  $Eu^{2+}$  半径接近,因而  $Eu^{2+}$  在重晶石中相对容易替换  $Ba^{2+}$  或  $Sr^{2+}$  离子(Mogan et al., 1980)。由球粒陨石标准化的稀土元素配分曲线(图 3-9)看出,相对球粒陨石重晶石显示明显的  $D_{LREE} > D_{HREE}$  的特征,尤以 Eu 的分配系数最大。由  $Ba^{2+}$  与  $REE^{3+}$  半径差别与重晶石相对球粒陨石的富集程度的对数值之间的关系(图 5-13)可见,随稀土元素离子与  $Ba^{2+}$  半径差别越大(八面体配位,Eu 作为二价态),重晶石相对球粒陨石的富集程度越弱,反映出  $Eu^{2+}$ 、三价稀土元素离子在重晶石的富集程度主要受离子半径差异控制,其中尤以 Eu 最为突出。由于高温、还原性质的流体,Eu 主要以  $Eu^{2+}$  离子存在,与  $Ba^{2+}$  离子半径差别最小,很容易替换

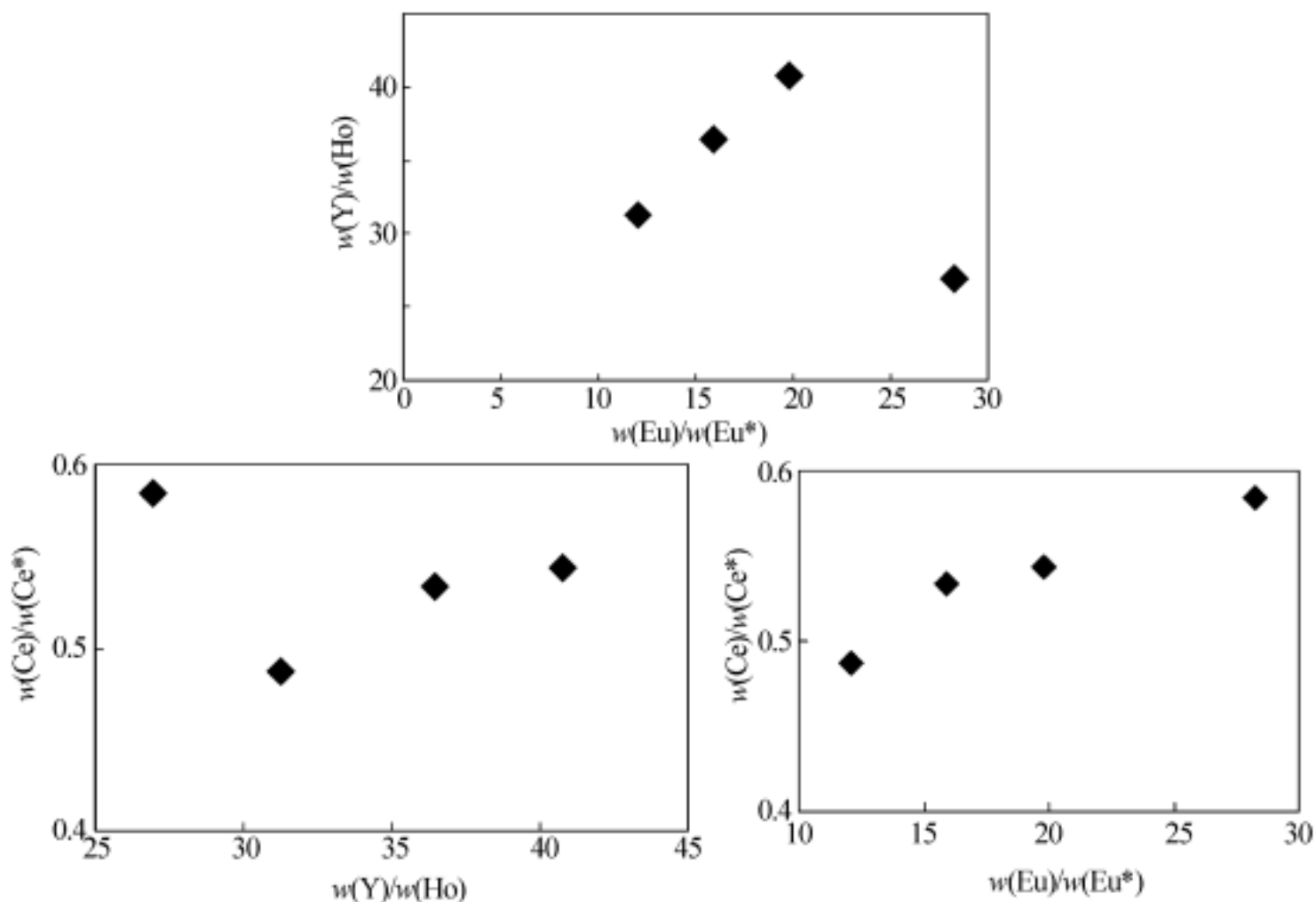


图 5-12 重晶石  $w(Y)/w(Ho)$  与  $w(Ce)/w(Ce^*)$ 、 $w(Eu)/w(Eu^*)$  和  $w(Ce)/w(Ce^*)$ - $w(Eu)/w(Eu^*)$  协变关系图

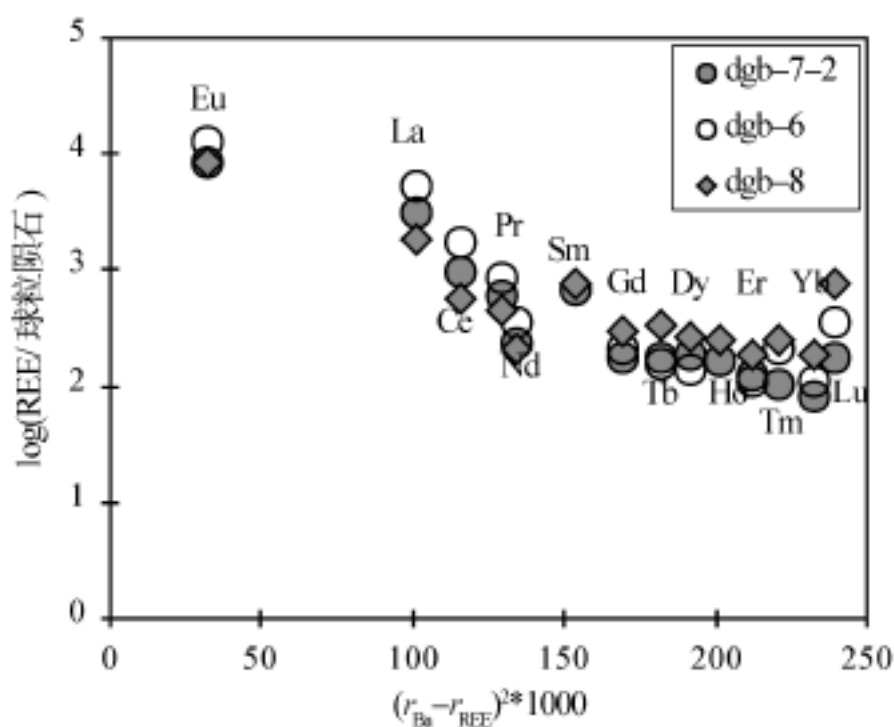


图 5-13 相对球粒陨石的重晶石富集系数与离子半径的关系

$Ba^{2+}$  或  $Sr^{2+}$  而进入矿物晶格内部。所以热液成因的重晶石通常显示 LREE 富集、Eu 正异常的配分样式。

水成的重晶石由于 Eu 主要以  $Eu^{3+}$  离子形式存在, 其离子半径大小处在两相邻稀土元

素之间,因而 Eu 相对相邻元素不产生明显的分异。另外,水成重晶石的稀土元素主要来自海水,而海水不具有 Eu 正异常,因此水成重晶石尽管同样具有 LREE 的相对富集,但缺少 Eu 正异常是其有别于热液成因重晶石的主要标志。

### 3. 重晶石稀土元素配分模式与流体来源

从前面第三章的讨论中,我们已经得到如下结论:形成重晶石的热液是岩浆热液与部分海水形成的混合流体,流体的温度在 250℃ 以上。图 5-12 所展示的  $Ce/Ce^*$ -Y/Ho 和  $Eu/Eu^*$ -Y/Ho 的变化规律,可用来进一步限制形成重晶石的流体性质。从图中可以看出, Y/Ho 比值与球粒陨石比值接近的样品,具有明显的 Eu 正异常、弱的 Ce 负异常,而 Y/Ho 大于球粒陨石比值的样品,具有相对弱的 Eu 正异常和相对明显的 Ce 负异常。其中非球粒陨石比值的样品反映出 Y/Ho 与  $Eu/Eu^*$ 、 $Ce/Ce^*$  存在明显的正相关关系,与前面讨论的硅岩所展示负相关关系明显不同,同时  $Eu/Eu^*$ - $Ce/Ce^*$  之间显示明显的正相关,显然不能用简单的海水、热水流体的二元混合来解释 Y/Ho 变化的原因。由于 Eu 正异常是与流体性质、温度有关的参数,而 Ce 负异常则主要与流体的性质有关,因此  $Eu/Eu^*$ 、 $Ce/Ce^*$  较明显的线性关系,可能反映了流体温度、性质的逐渐变化。而非球粒陨石 Y/Ho 比值的重晶石, Y/Ho 比值变化与 Eu 正异常值、Ce 负异常值的关系,不能用外部海水参与的多少来解释。因此上述特点或者反映了系统内部流体的复杂过程或者反映了在以  $SO_4^{2-}$  为主要络阴离子热水流体中 Y、Ho 之间的络合行为差异。

## 小 结

综合以上讨论我们可以看出: 热液成因的硅岩或重晶石均与通常水成的对应产物在常量或微量、稀土元素组成特征上存在系统的差异; 热水沉积物所展示出不同于硅酸盐体系的微量或稀土元素分异特征,意味着在研究流体参与的地质地球化学过程中,不能直接套用现有的某些定律或理论; Y/Ho、 $Ce/Ce^*$ 、 $Eu/Eu^*$  是指示热水流体作用的重要参数,参数的联合运用可提供流体有关的大量信息; 热水硅岩包含着丰富的环境信息,利用上述参数的变化规律,可推断其形成时的古地理环境; Y、Ho 在以  $SO_4^{2-}$  为主要阴离子的高温热水溶液中可能具有不同的络合行为。

# 第六章 碧口地块铜矿床成矿作用时限与成矿系统演化

## 第一节 概 述

成矿年代是矿床学研究的主要内容之一,也是研究矿床形成控制因素及成矿系统时空演化规律的重要依据。以矿床形成时间为主要研究对象的成矿年代学的出现和应用,为矿床学研究提供了新的手段和新的视野。矿床作为地质作用的特殊产物,其形成主要受一定地球动力学背景和伴生的构造、岩浆、变质地质作用等因素的制约,而成矿年代学作为研究成矿作用时间的学科,是研究地质热事件与成矿作用之间时间先后关系的纽带,可对不同地质事件成矿作用大小提供时间方面的限制。

受同位素定年传统技术方法和精度的限制,成矿年代学的研究一直未取得重大进展。传统的成矿定年方法通常是通过测定与矿床有关的围岩或围岩蚀变矿物或岩体的年代来间接确定矿床形成时间。但由于矿床与赋矿岩石之间通常存在一定的时差或二者甚至无任何成因联系,因此通过围岩时代来间接推断成矿年代的方法存在很大的局限性和不确定性,显然也是不科学的。

近年来随着一些新的同位素定年方法的应用和测试精度的提高,成矿年代学研究取得了一些进展。如 U-Pb、Th-Pb 同位素系统用于成矿阶段的热液矿物,如锆石、金红石、独居石、磷灰石、方解石、萤石等定年 (Fanning et al., 1990; Ansdell et al., 1992; Kerrich et al., 1994; Brannon et al., 1995、1996; Leach et al., 2001); Sm-Nd 同位素系统用于白钨矿、萤石定年 (张宗清., 1991、1994; Kent, 1995; Leach et al., 2001); 金属硫化物或石英流体包裹体 Rb-Sr 定年方法 (Nakai et al., 1990、1993; 李华芹, 1993; 陈好寿, 1994; Christensen et al., 1993、1995)、石英  $Ar^{39}/Ar^{40}$  定年方法 (邱华宁等, 1994; Perkins et al., 1995; Perkins, 1996)、古地磁定年方法 (McCabe et al., 1989; Symons et al., 1996; )、裂变轨迹定年方法 (Leach et al., 2001) 和金属硫化物 Re-Os 同位素定年方法 (Shirey et al., 1994; Suzuki et al., 1996; McCandless et al., 1993; 黄典豪等, 1994; Foster et al., 1996; 李红艳等, 1996; Zhao et al., 1996) 等用来确定金属矿床的成矿年代。但由于不同同位素定年方法的结果往往不尽一致,且对数据代表的地质意义的解释往往存在多解,因此成矿时代确定远比获得同位素年代数据要复杂的多。多种同位素方法的配合和与地质事实的密切结合,可能是目前情况下正确厘定成矿时代的有效方法之一。

成矿年代的确定不仅有助于分析研究矿床形成的地质条件和制约因素,而且也有助于矿床勘查战略的制定。碧口地块铜矿床自形成到最终定位,经历了不同阶段地质作用的影响,确定构造热事件与不同阶段成矿作用之间的耦合关系,对研究区域成矿系统的演化规律

具有重要意义。对此,我们对铜矿床开展了硫化物 Rb-Sr、石英<sup>39</sup>Ar/<sup>40</sup>Ar 和辉钼矿 Re-Os 同位素定年方法的初步研究,其结果表明海西期是碧口地块铜矿的主要热液叠加成矿时间,也是矿床富集和最终定位的时间。

## 第二节 碧口地块铜矿床成矿年代学研究

### 1. 硫化物矿物 Rb-Sr 同位素定年

硫化物 Rb-Sr 同位素定年主要有两种方法,一种是通过直接测定硫化物的 Rb、Sr 同位素比值,利用 Rb-Sr 同位素等时线法求得成矿作用的时间;另一种是测定硫化物矿物圈闭的流体包裹体 Rb、Sr 同位素比值,然后利用等时线方法求得流体活动的时间。两种方法虽然都得到了成功运用(Nakai et al., 1990、1993; Christensen et al., 1995),但在技术上都存在一定的难题需要解决。如前者经常存在混入的其他矿物包体的排除问题,后者则因单个包裹体的 Rb、Sr 含量远远低于目前质谱仪测试的下限,为满足测试要求就必须增加包裹体的数量,而面临如何排除次生包裹体问题、不同来源的包裹体,以及流体 Rb、Sr 回收问题等。虽然利用硫化物 Rb-Sr 同位素系统进行矿床定年在目前还有一些问题需要解决,在技术上还需要进一步完善,但由于硫化物本身就是组成矿床的主要金属矿物,其生成年龄可以准确反映矿床的形成时间,因此硫化物定年方法相对蚀变矿物的定年方法也具有其独特之处(姚书振等,1999)。

#### (1) 实验条件与流程

本次选择碧口群变质火山岩地层中赋存的硫化物矿床作为研究对象,样品为来自垭子坝铜矿、大茅坪铜矿、阳坝铜矿、铜厂铜矿脉状矿体的黄铜矿单矿物。单矿物的挑选经过了室内的粗选、碎分、水洗、磁选和双目镜下的单矿物分离,保证样品的纯度在 99% 以上。矿物中的 Rb、Sr 采集主要通过溶解法进行,即在熔样的坩埚中准确称取一定量的样品,加入准确称量的一定量的 Rb 和 Sr 混合稀释剂,用王水溶解样品,然后分离出样品的 Rb 和 Sr,在质谱仪上分析其同位素组成。

#### 实验方法选择

为了检验黄铜矿可能的包体对 Rb-Sr 定年的影响,王林森等(2002)进行了如下实验:从每件样品中选取一定量的黄铜矿放入石英坩埚中,在 500 ~ 600 °C 温度下加热数小时,使矿物内部包裹体全部爆裂;冷却后用高纯水和丙酮反复清洗,在低温下烘干,然后准确称重并定量加入稀释剂,按照溶解法的流程测定其 Rb 和 Sr 的含量。12 件样品的 Rb、Sr 含量均在  $1 \times 10^{-10} \sim 2 \times 10^{-10}$ ,与实验室日常样品分析 Rb、Sr 流程空白相当。由此可见样品中的固态包体的 Rb、Sr 含量较低。用同位素稀释法草测未经爆裂的黄铜矿样品,其 Rb、Sr 含量为  $n \times 10^{-8} \sim n \times 10^{-6}$ ,比爆裂后高两个数量级。上述实验结果表明,黄铜矿中的 Rb、Sr 主要赋存于流体包裹体中。因此本次实验采用溶解法来获取硫化物矿物的 Rb、Sr。

#### 样品制备过程中 Rb、Sr 本底的监控

a. 试剂:用优级纯的 HCl 和 HNO<sub>3</sub> 通过亚沸腾蒸馏器进一步纯化,用同位素稀释法测定,纯化后试剂的 Rb、Sr 空白为  $3 \times 10^{-12}$  g。蒸馏水通过阴、阳离子树脂柱,使其电阻率达到 4M $\Omega$ ·cm,再通过 E-Pure 高纯水制备装置,使制出的高纯水电阻率达到 18M $\Omega$ ·cm。为进一步降

低 Rb、Sr 空白,再通过用高纯石英制的亚沸腾蒸馏器进一步纯化,用同位素稀释法测定,使 Rb、Sr 空白达到  $10^{-12}$  g。

b.实验容器:溶样坩埚和小烧杯均用 F46 塑料制成,离子交换树脂柱用高纯石英制成。使用前经过仔细清洗:先在王水中浸泡 48h 以上,用高纯水冲洗后再置于装有高纯水的大烧杯中,在低于 100 的温度下加热 24h 以上,再置于浓度为 6mol/L 的高纯 HCl 中低温加热 48h,用高纯水冲洗干净后备用。

c.离子交换树脂柱的制备:取一定量的 200~400 目的 AG50×8 阳离子树脂,放入烧杯中,用高纯水浸泡、淘洗,去掉过粗和过细的颗粒,加入高纯的浓硝酸和浓度为 6mol/L 的高纯 HCl,在超声波振荡器中加热振荡 2h,用高纯水反复洗涤。离子交换柱的内径为 6mm,底下装有分子筛板。在柱里装入 2g 按上述方法处理过的干树脂,用浓度为 6mol/L 的高纯 HCl 和高纯水交替注满离子交换柱淋洗,反复淋洗 3 次,最后用高纯度水洗至中性备用。

采用上述措施后,5 次测定的制样过程中全流程 Rb、Sr 本底平均结果为:  $Rb = 3 \times 10^{-10}$  g;  $Sr = 2 \times 10^{-10}$  g。

#### 溶样

用精度为 1/10 万的天平,在溶样的坩埚内准确称量 2g 左右的黄铜矿样品,根据最佳稀释度称重并加入  $^{85}\text{Rb}$  和  $^{84}\text{Sr}$  混合稀释剂及 6mL 王水,拧紧坩埚盖,在室温下放置一周。待样品完全溶解后,开盖蒸干样液,加入 3mL 高纯水溶解已蒸干的样品,并静置 24h。

#### 样品的 Rb、Sr 分离

- 用微量移液器将样品转移至备好的离子交换树脂内,弃去流出液;
- 用 14mL 浓度为 1mol/L 的 HCl 淋洗,弃去流出液;
- 用 6mL 浓度为 1mol/L 的 HCl 解析 Rb,收集 Rb 解析液,蒸干供质谱分析;
- 用 20mL 浓度为 1mol/L 的 HCl 进一步淋洗残余的 Rb,弃去流出液;
- 用 6mL 浓度为 2.5mol/L 的 HCl 淋洗 Ca、Mg、Fe 等杂质,弃去流出液;
- 用 6mL 浓度为 2.5mol/L 的 HCl 解析 Sr,收集 Sr 解析液,蒸干供质谱分析。

#### 质谱分析

质谱分析是在 Finnigan MAT261 质谱仪上完成的,用标准样 NBS987 监控仪器工作状态,用  $n(^{88}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr}) = 8.375209$  对  $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$  测定值的质量分馏效应进行正常化校对。对 NBS987 标样 10 次测定结果的平均值:  $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr}) = 0.71028 \pm 0.00004$ ,与 NBS987 证书推荐值 [ $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr}) = 0.71034 \pm 0.00020$ ] 相对误差为 0.08%。

#### (2)测试结果

4 个矿床 15 件黄铜矿样品的 Rb-Sr 同位素测试结果和拟合的等时线图分别见表 6-1 和图 6-1。拟合结果表明,筏子坝、阳坝、大茅坪铜矿 Rb-Sr 等时线年龄分别为:  $342 \pm 75\text{Ma}$ 、 $347 \pm 16\text{Ma}$ 、 $1209 \pm 5\text{Ma}$ ,所对应的 Sr 同位素初始比值分别为:  $0.71127 \pm 0.00082$ 、 $0.71054 \pm 0.0020$  和  $0.711010 \pm 0.0004$ 。铜厂铜矿的 4 件样品(TC12 未参与)拟合的等时线年龄为  $351.9 \pm 52\text{Ma}$ ,对应的 Sr 同位素初始比值为  $0.71264 \pm 0.00039$ 。其中位于同一构造岩片的筏子坝、阳坝两铜矿的等时线年龄在误差范围内一致,初始同位素比值接近。由于测定对象均为黄铜矿,因此其年龄应反映成矿的时间,二者年龄的一致性可能反映了受同一成矿事件的作用,这可在图 6-1C 中得到进一步的验证。图 6-1C 显示两个矿床的 7 件样品拟合出较好的等时线,其对应的年龄为  $329 \pm 29\text{Ma}$ ,初始的 Sr 同位素比值为  $0.7112 \pm 0.0004$ ,与两矿

床的等时线年龄和初始比值接近。

表 6-1 碧口地块铜矿床黄铜矿 Rb-Sr 同位素组成

样品号	测试对象	位置	Rb/ 10 <sup>-6</sup>	Sr/ 10 <sup>-6</sup>	$\frac{n(^{87}\text{Rb})}{n(^{86}\text{Sr})}$	$\frac{n(^{87}\text{Sr})}{n(^{86}\text{Sr})}$	2
Fa-4	黄铜矿	筏子坝	0.16167	0.61456	0.75894	0.71475	0.00023
Fa-6	黄铜矿	筏子坝	0.31706	0.51403	1.78044	0.72008	0.00031
Fa-8	黄铜矿	筏子坝	0.03357	0.75268	0.12864	0.71048	0.00009
Fa-9	黄铜矿	筏子坝	0.01491	0.66653	0.06453	0.71308	0.00006
Yb-9	黄铜矿	阳坝	3.72280	3.7730	2.8494	0.72456	0.00006
Yb-11	黄铜矿	阳坝	0.55038	1.0651	1.4913	0.71570	0.00011
Yb608-4	黄铜矿	阳坝	0.13691	0.36550	1.0808	0.71814	0.00020
Pd-7-3	黄铜矿	大茅坪	0.13704	0.40001	0.98962	0.72724	0.00023
Pd-19-1	黄铜矿	大茅坪	0.01363	1.94420	0.02022	0.71048	0.00009
Pd-19-9	黄铜矿	大茅坪	0.02288	0.74481	0.08861	0.71159	0.00011
Hn-2	黄铜矿	铜厂	0.07095	0.52985	0.38631	0.71483	0.00012
Hn-3	黄铜矿	铜厂	0.02984	1.3559	0.06349	0.71313	0.00019
Hn-6	黄铜矿	铜厂	0.11173	0.48357	0.6666	0.71513	0.00016
Tc9-11	黄铜矿	铜厂	0.23196	0.30659	2.1837	0.71946	0.00016
Tc9-12	黄铜矿	铜厂	0.13599	1.6952	0.23150	0.71764	0.00011

样品分析: 中国地质大学测试中心同位素室王林森分析;  $_{\text{Sr}}^{87} = 1.42 \times 10^{-11}/\text{a}$ 。

2. 石英<sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar 年龄

(1)样品采集与制备

样品采自筏子坝铜矿床的含矿石英脉,其中硫化物呈脉状分布于石英中。经矿物分离和镜下鉴定无次生包裹体的情况下,选择一件样品作<sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar 年龄测定。取 0.4g 的石英在中国原子能科学研究院经中子照射(照射参数  $J=0.01038$ ),而后作质谱分析。其中样品的前处理、阶段加温和质谱分析在中国科学院地质研究所 Ar-Ar 定年实验室进行,测试仪器为英国 VSS 公司 RCA-10 气体源质谱计,实验的流程见桑海清等(1992)采用的国际标样 BSP-1 角闪石,  $t=2060 \pm 9\text{Ma}$ ; 中国标样 ZBH-25 黑云母,  $t=132.7 \pm 1.2\text{Ma}$ ; ZBJ 角闪石,  $t=132.8 \pm 1.4\text{Ma}$ 。

(2)测试结果

分析数据和年龄谱系图分别见表 6-2 和图 6-2。从图 6-2 可以看出,石英 Ar-Ar 年龄谱系图呈宽阔的“马鞍”状,其中石英分阶段加热的低温(460 ~ 640 )和高温(1250 ~ 1600 )阶段,<sup>39</sup>Ar 的析出率较低,对应的视年龄变化大,而其余 4 个阶段的析出率较高,占总析出量的 71%,构成稳定的年龄坪,其主坪年龄为  $211.3 \pm 1.1\text{Ma}$ 。由构成坪年龄的 4 加热阶段点拟合得到的等时线年龄为  $206.1 \pm 3.3\text{Ma}$ ,其相关系数  $r$  为 0.9999,与主坪年龄相近。其初始值(<sup>40</sup>Ar/<sup>36</sup>Ar)<sub>i</sub> 为  $295.7 \pm 3.3$ ,与尼尔值  $295.5 \pm 5$  在误差范围内一致,可以排除定年石英样品中存在明显过剩氩的可能性。因此,  $211.3 \pm 1.1\text{Ma}$  年龄数据代表了石英的形成时间。

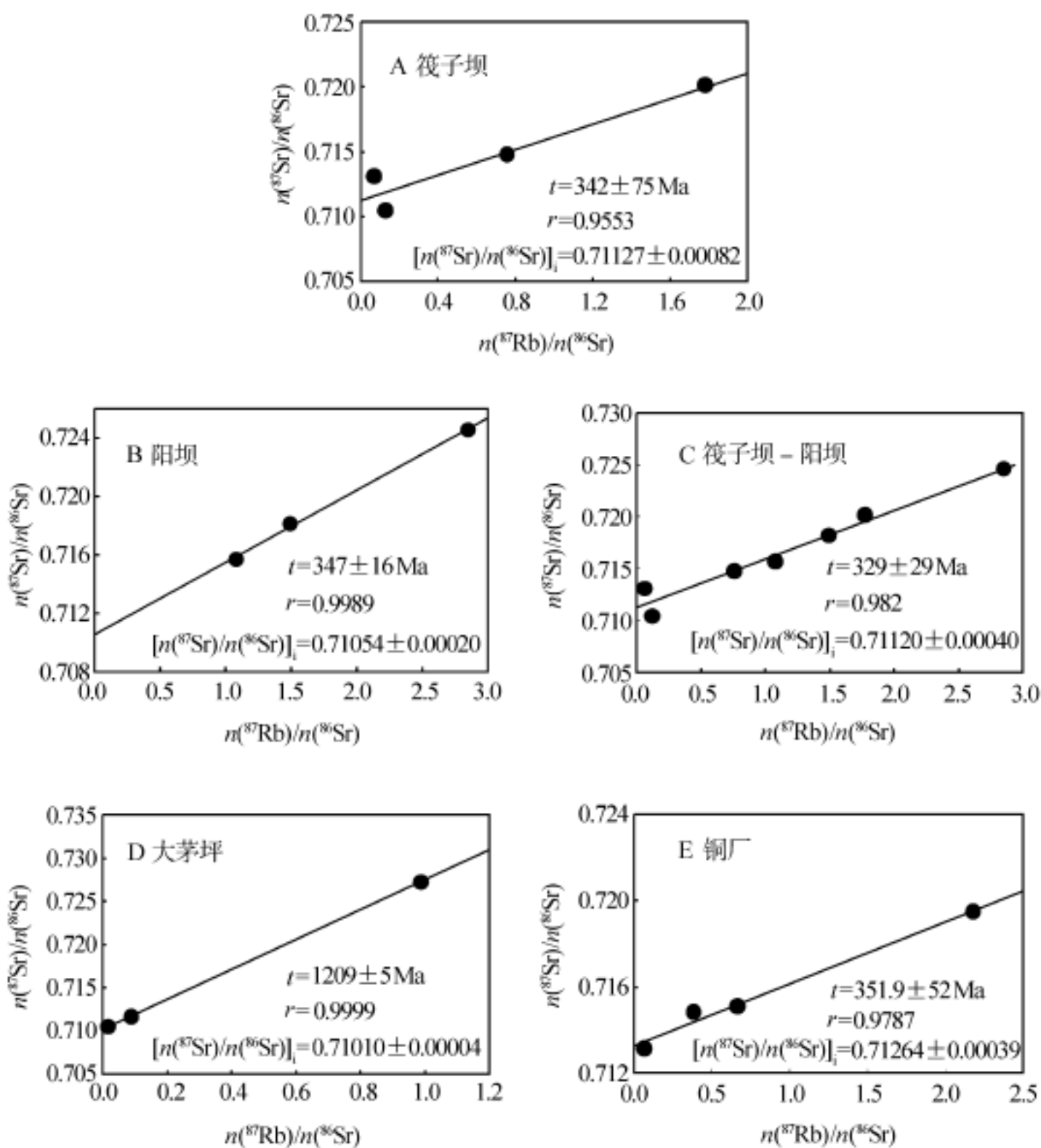


图 6-1 碧口地块铜矿床 Rb-Sr 等时线图

表 6-2 石英 Ar-Ar 同位素分析数据

加热阶段	温度/	$(^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar})_m$	$(^{36}\text{Ar}/^{39}\text{Ar})_m$	$(^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar})_m$	$(^{38}\text{Ar}/^{39}\text{Ar})_m$	$\frac{^{39}\text{Ar}_K}{10^{-12}\text{mol}}$	$\frac{(^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}_K)}{\pm 1}$	$\frac{^{39}\text{Ar}_K}{\%}$	视年龄/ Ma ( $t \pm 1$ )
1	460	151.43	0.3714	3.1074	0.2143	0.08	$42.5 \pm 0.47$	3.95	$658.7 \pm 2$
2	640	101.08	0.2473	4.0964	0.2043	0.11	$28.7 \pm 0.31$	5.42	$470.2 \pm 1$
3	780	35.676	0.0811	3.3127	0.1622	0.17	$12.1 \pm 0.11$	8.37	$213.0 \pm 4$
4	900	23.273	0.0394	2.4819	0.1030	0.38	$11.8 \pm 0.07$	18.7	$209.5 \pm 3$
5	1000	20.335	0.0293	2.8597	0.0962	0.55	$11.9 \pm 0.07$	27.1	$210.7 \pm 3$
6	1100	27.931	0.0552	5.4678	0.2552	0.34	$12.2 \pm 0.09$	16.7	$214.1 \pm 4$
7	1250	57.037	0.1173	10.472	0.6914	0.19	$23.5 \pm 0.18$	9.36	$393.5 \pm 8$
8	1400	98.077	0.2115	11.062	0.5192	0.12	$36.9 \pm 0.31$	5.97	$585.7 \pm 8$
9	1600	152.37	0.3553	10.101	0.4474	0.09	$48.9 \pm 0.49$	4.43	$741.1 \pm 2$

质谱分析: 中国科学院地质研究所桑海清、裴冀分析。

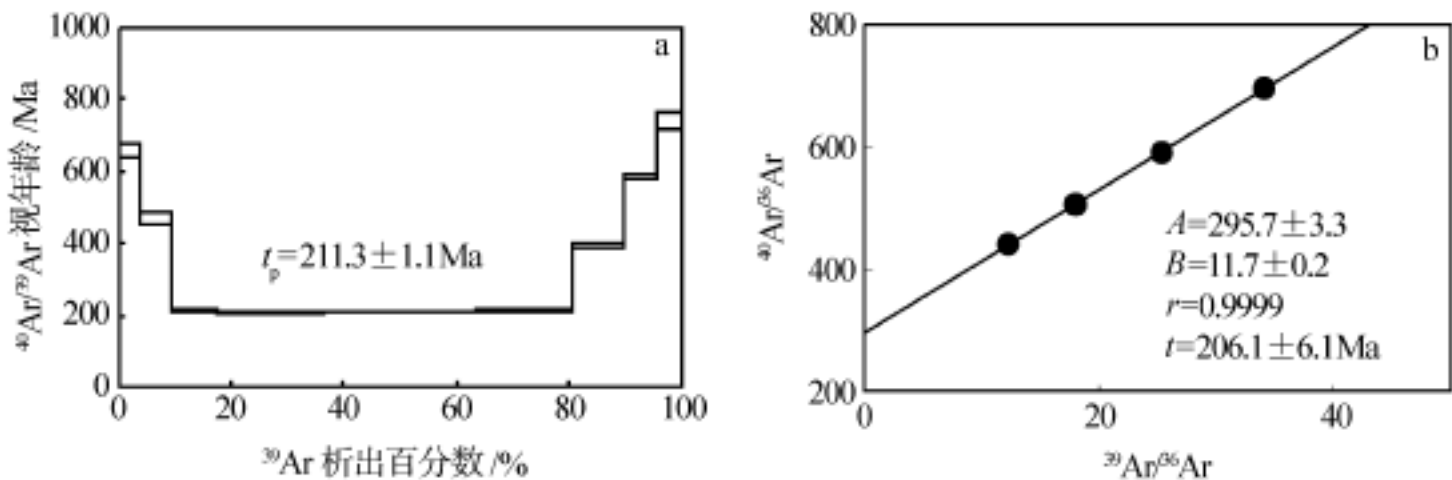


图 6-2 筏子坝铜矿床石英 Ar-Ar 年龄谱系图(a)和等时线图(b)

### (3)辉钼矿 Os 同位素测定与模式年龄

#### 样品的处理与 Os 同位素测定

用于 Os 同位素分析的样品采自铜厂铜矿床,样品采集部位为铜矿体下盘靠近矿体的岩体内部,辉钼矿呈团块状、浸染状分布于岩体中,产出在铜矿化外侧。样品经镜下观察、单矿物分离,所选单矿物新鲜、光泽度好,结晶程度高。样品的前处理与测试在中国地质科学院测试研究所同位素实验室进行。主要流程包括:

- a .将挑纯辉钼矿单矿物样品清洗去污染;
- b .在样品加入<sup>185</sup>Re 和<sup>190</sup>Os 稀释剂后,采用碱溶法分解样品,防止分解过程中 Os 挥发损失,使样品与稀释剂中的 Re、Os 充分交换平衡并达到价态统一;
- c .用热水提取熔块后再用丙酮萃取 Re,加入三氯甲烷和水反萃取 Re 于水相;
- d .通过蒸馏法分离 Os,用冰浴水吸收蒸出的 OsO<sub>4</sub>,并保持 Os 的最高价态。以使 Os 的 ICP-MS 测量信号增强 50 倍,实现纳克级 Os 的精确测定。

质谱测定过程中用普通钨作为标准,采用 Nier 丰度值进行仪器质量歧视效应校正。Re 和<sup>187</sup>Os 空白值分别为 0 .07ng 和 0 .01ng,分析精度为 3%。Re-Os 年龄误差为 3% ~ 4%。辉钼矿中的 Re、Os 含量采用稀释-等离子体质谱法测量。

#### Os 同位素测定结果与模式年龄

辉钼矿的 Re、Os 同位素的测定结果与模式年龄见表 6-3。由于辉钼矿富铼,而几乎不含“普通钨”,辉钼矿中所含的钨均为<sup>187</sup>Re 衰变的产物,因此,通过直接测定辉钼矿的 Re、Os 含量来定出辉钼矿形成的时间。根据公式:

表 6-3 铜厂铜矿床辉钼矿 Re-Os 同位素组成

样号	W/ g	Re ± 2 / 10 <sup>-6</sup>	<sup>187</sup> Re ± 2 / 10 <sup>-6</sup>	<sup>187</sup> Os ± 2 / 10 <sup>-6</sup>	模式年龄 ± 2 / Ma
HN-5	0 .02017	94 .6 ± 1 .1	58 .2 ± 1 .1	869 .6 ± 57 .5	889 ± 60

分析单位:中国地质科学院岩矿测试研究所;<sup>187</sup>Re 衰变常数  $\lambda_{Re} = 1 .64 \times 10^{-11} a^{-1}$ 。

$$^{187}\text{Os} = ^{187}\text{Os}_i + ^{187}\text{Re}(e^{-\lambda_{Re}t} - 1)$$

其中<sup>187</sup>Os 和<sup>187</sup>Re 为辉钼矿中<sup>187</sup>Os 和<sup>187</sup>Re 含量,<sup>187</sup>Os<sub>i</sub> 为<sup>187</sup>Os 初始值,  $\lambda_{Re}$  为 Re 的衰

变常数,  $t$  为辉钼矿形成到现在的时间。由于辉钼矿的 $^{187}\text{Os}_i$  近于 0, 故上式可简化为下式:

$$t = \frac{1}{\lambda_{\text{Re}}} \ln \left[ 1 + \frac{^{187}\text{Os}}{^{187}\text{Re}} \right]$$

根据表 6-3 中所列的辉钼矿测试数据, 依据上式求出辉钼矿的模式年龄为  $(889 \pm 60)$  Ma。该年龄代表辉钼矿的形成年龄。

#### (4) 矿石 Pb 同位素组成测定

##### 样品的处理

进行 Pb 同位素分析的黄铜矿样品来自 4 个矿床, 单矿物样品的挑选经过了碎分、磁选、双目镜观察和清洗等过程, 最后将挑纯的样品在玛瑙钵中研磨至 200 目。同位素质谱分析的前处理与质谱分析均在中国地质大学测试中心同位素室进行。样品处理流程和测试条件如下:

- 称取 200 目的黄铜矿样品 0.1g 左右, 放至聚氯乙烯坩埚内;
- 加入王水溶解样品, 待样品全部溶解后蒸干;
- 用 1mol/L HBr + 2mol/L HCl (比例 1:2) 共 5 mL 溶解样品, 静置 24h, 清夜上柱;
- 样液洗干后, 用浓度 1 mol/L 的 HBr 共 15 mL 分 3 次淋洗, 直至树脂无杂色;
- 用 6 mol/L 的 HCl 溶解 Pb, 将样品蒸干后供质谱分析。

全程 Pb 空白为  $2.5 \times 10^{-9}$ , 质谱分析用 NBS987 标准样进行仪器监控, NBS981  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  的实测值为  $0.91463 \pm 0.00002$  (标准值为  $0.91464 \pm 0.00033$ ),  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  的测量精度误差小于 0.03%,  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  测量精度误差小于 0.05%。

##### 测试结果及解释

筏子坝、阳坝、大茅坪和铜厂 4 个铜矿床的 10 件 Pb 同位素样品与收集到的东沟坝、银厂沟两个多金属矿床的 20 件 Pb 同位素样品的分析数据一同列于表 6-4 中。由于普通铅的模式年龄存在多个假设条件, 而实际工作中又难以判断地质过程是否满足那些条件, 因此铅的模式年龄意义难以判断, 一般仅作参考。从表中所列的 Stacey-Kramers 模式年龄值可以看出, 筏子坝、阳坝、大茅坪和铜厂铜矿模式年龄分别为: 665 ~ 628Ma、678 ~ 907Ma、535 ~ 972Ma、226 ~ 448Ma, 而东沟坝、银厂沟多金属矿床的模式年龄分别为: 953 ~ 1305Ma、937 ~ 1049Ma。其中筏子坝、阳坝、大茅坪铜矿床铅同位素模式年龄小于围岩的 Sm-Nd 等时线年龄, 也低于围岩的 Rb-Sr 等时线年龄, 年龄值相对分散。而东沟坝、银厂沟多金属矿床模式年龄值相对集中, 与碧口火山岩 Rb-Sr 年龄值接近。为了进一步说明碧口地块铜矿床的形成时限, 我们借助于铅的三阶段模式来作说明。

由于矿石 Pb 同位素体系的形成与演化至少经历了 3 个阶段: (a) 初始均一地球形成—壳-幔发生分离与世界主要地壳形成阶段; (b) 地球发生分异后至碧口火山岩喷发阶段; (c) 硫化物 Pb 同位素体系从火山岩分离到现代阶段。因此, 黄铜矿的 Pb 同位素组成可用下式表示:

$$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = a_0 + \mu_1(e^{\lambda_1 t} - e^{\lambda_1 t_1}) + \mu_2(e^{\lambda_1 t_1} - e^{\lambda_1 t_2}) + \mu_3(e^{\lambda_1 t_2} - e^{\lambda_1 t_3})$$

式中:  $t_2$  为碧口群火山岩的形成年龄;  $a_0$  为 9.307,  $\mu_1$  为地球形成后到亏损地幔形成时 ( $t_1$ ) 的 U/Pb 比值 (7.19);  $\mu_2$  为亏损地幔形成后至碧口群火山岩喷发时 ( $t_2$ ) 的 U/Pb 比值 (7.9);  $\mu_3$  为火山岩形成到脉状硫化物形成时 ( $t_3$ ) 的 U/Pb 比值 (8.32);  $t_1$  为壳幔分离和太古宙地壳形成时间 (2.7Ga) (Taylor et al, 1985)。

表 6-4 碧口地块铜多金属矿床矿石铅同位素数据

样品号	测试对象	矿床	<sup>206</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb	<sup>207</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb	<sup>208</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb	S-K 模式年龄/ Ma	资料来源
FA-6	黄铜矿	筏子坝	17.134	15.257	36.638	665	1
FA-8	黄铜矿	筏子坝	17.114	15.336	36.585	628	1
YB-11	黄铜矿	阳坝	16.610	15.684	37.832	907	1
YB608-4	黄铜矿	阳坝	17.389	15.469	37.30	678	1
YB-9	黄铜矿	阳坝	17.512	15.580	37.551	794	1
PD19-1	黄铜矿	大茅坪	17.041	15.483	37.262	972	1
PD19-9	黄铜矿	大茅坪	17.63	15.491	37.603	535	1
PD7-3	黄铜矿	大茅坪	18.056	15.665	37.765	554	1
HN-3	黄铜矿	铜厂	18.378	15.639	37.485	266	1
TC-12	黄铜矿	铜厂	17.994	15.607	37.624	448	1
DGB-1	方铅矿	东沟坝	16.966	15.465	37.076	997	2
DGB-2	黄铁矿	东沟坝	17.012	15.529	37.281	1075	2
DGB-3	黄铁矿	东沟坝	17.070	15.499	37.302	979	2
DGB-4	方铅矿	东沟坝	17.097	15.660	37.657	1230	3
DGB-5	方铅矿	东沟坝	17.145	15.730	37.888	1305	3
DGB-6	方铅矿	东沟坝	16.928	15.425	37.067	953	3
DGB-7	方铅矿	东沟坝	17.152	15.731	37.890	1302	3
DGB-8	方铅矿	东沟坝	17.130	15.671	37.701	1224	3
DGB-9	方铅矿	东沟坝	17.047	15.588	37.433	1150	3
DGB-10	方铅矿	东沟坝	16.747	15.502	37.237	1228	3
DGB-11	方铅矿	东沟坝	16.965	15.512	37.170	1081	3
DGB-12	方铅矿	东沟坝	16.706	15.425	36.951	1126	3
DGB-13	方铅矿	东沟坝	17.013	15.540	37.207	1094	3
JY-1	方铅矿	银厂沟	16.844	15.412	37.845	995	3
JY-2	闪锌矿	银厂沟	16.872	15.454	36.911	1049	3
JY-3	闪锌矿	银厂沟	16.821	15.384	36.751	961	3
JY-4	方铅矿	银厂沟	16.822	15.382	36.746	956	3
JY-5	黄铁矿	银厂沟	16.855	15.386	36.777	937	3
JY-6	方铅矿	银厂沟	16.848	15.422	36.872	1010	3
JY-7	黄铁矿	银厂沟	16.838	15.378	36.753	936	3

注：1—为本次测试结果；2—据汪东波；3—陕西第二地质队。

将筏子坝、阳坝、大茅坪黄铜矿 Rb-Sr 等时线年龄值,分别代入上式的  $t_3$ ,可分别求出火山岩的喷发时间在 0.757 ~ 1.395Ga 之间。该年龄值与碧口群火山岩的 Rb-Sr 年龄值 0.76 ~ 1.367Ga(赵祥生等,1990)非常接近,一方面反映了赋矿火山岩主要形成于元古宙,另一方面也佐证了黄铜矿 Rb-Sr 等时线年龄所反映的改造成矿时间属性。

### 3. 讨论

由上面硫化物 Rb-Sr、石英 Ar-Ar 同位素定年结果分别与南秦岭海西、印支强烈改造时间(张宗清等, 1996)相对应, 也与碧口地块内部海西、印支两个变质-岩浆活动高峰时间相吻合, 反映了碧口地块火山岩型铜矿床在初始喷流沉积后, 后期至少受到了两阶段的构造-热事件改造。筏子坝、阳坝两矿床的黄铜矿脉主要形成于 340Ma, 筏子坝矿床的石英<sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar 年龄为 211Ma, 既明显晚于赋矿火山岩的 Sm-Nd 等时线年龄 1611Ma(张宗清等, 1996), 也明显晚于变质火山岩的 Rb-Sr 等时线年龄 1364 ~ 764Ma(赵祥生等, 1990)。由于用于定年的对象均为脉状金属硫化物或含金属硫化物的脉状石英, 因此, 其年龄应主要反映热液叠加成矿的时间。

铜厂铜矿辉钼矿的 Os 模式年龄为 899Ma, 硫化物 Rb-Sr 等时线年龄为 351Ma, 前者既不同于侵入岩锆石 U-Pb 年龄 633 ~ 705Ma, 也不同于角闪石<sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar 年龄(1335Ma)(秦克令等, 1992), 与石英闪长岩的全岩 Rb-Sr 等时线年龄  $340 \pm 10.93$ Ma 以及钠长岩全岩 Rb-Sr 等时线年龄  $348 \pm 8.47$ Ma 均存在明显的差异(叶琳等, 1999)。显然, 辉钼矿的 Os 模式年龄介入岩体锆石 U-Pb 及角闪石 Ar-Ar 年龄之间, 远远大于岩体的 Rb-Sr 年龄。而硫化物 Rb-Sr 等时线年龄在误差范围内与岩体的 Rb-Sr 年龄完全一致, 指示铜成矿与岩浆活动在时间上几乎同时, 矿床的形成与岩浆活动存在密切的关系, 也与流体研究得出的“成矿的初始热液来源于岩浆水”结论(叶琳等, 1999)相吻合。因此, 辉钼矿 Os 模式年龄可能反映了更早期的矿化事件, 但非主要成矿时间, 而硫化物 Rb-Sr 年龄数据主要由热液成因的黄铜矿得到, 其更能反映铜矿化的时间。

大茅坪铜矿的 Rb-Sr 等时线年龄为 1208Ma, 该数据落于碧口群火山岩的 Rb-Sr 年龄范围内, 可能反映早期的喷流成矿时间(姚书振等, 1999)。由于参与等时线年龄计算的数据点较少, 因此所计算出的年龄数据仅具参考意义。

综上所述, 碧口群铜、多金属矿床经历了至少两阶段成矿作用过程, 早期与火山或岩体侵入活动关系密切的海底喷流沉积成矿系统和岩浆热液成矿系统, 在前期成矿系统基础上伴随海西—印支期大规模的构造-岩浆活动叠加了后期构造-热液改造成矿系统。其中后期改造成矿作用对碧口铜多金属矿床的金属元素进一步富集和矿体定位具有重要意义。

## 第三节 碧口地块金属成矿系统与时空结构

### 1. 碧口地块构造属性

碧口地块自元古宙以来先后经历了元古宙的裂陷增生、洋盆俯冲消减及闭合、勉略有限洋盆的主动陆缘和陆内造山等不同阶段的构造演化。不同时期构造体制与转化不仅控制了盆地的格局、盆地建造、岩浆活动和变质作用, 而且对地块内生金属矿床的形成和分布规律具有重要的控制作用。地块的演化特点可由图 6-3 表示。

从前面第四章的讨论中可以看出, 碧口地块既发育裂谷-洋盆性质的碧口群火山岩, 也发育了具有陆缘火山弧性质的豆坝群火山岩, 二者在“小三角区”内以峡口驿—黑木林超基性-基性岩浆岩带相接, 组成了空间上并列、构造性质迥异的两构造带, 前者以伸展体制为

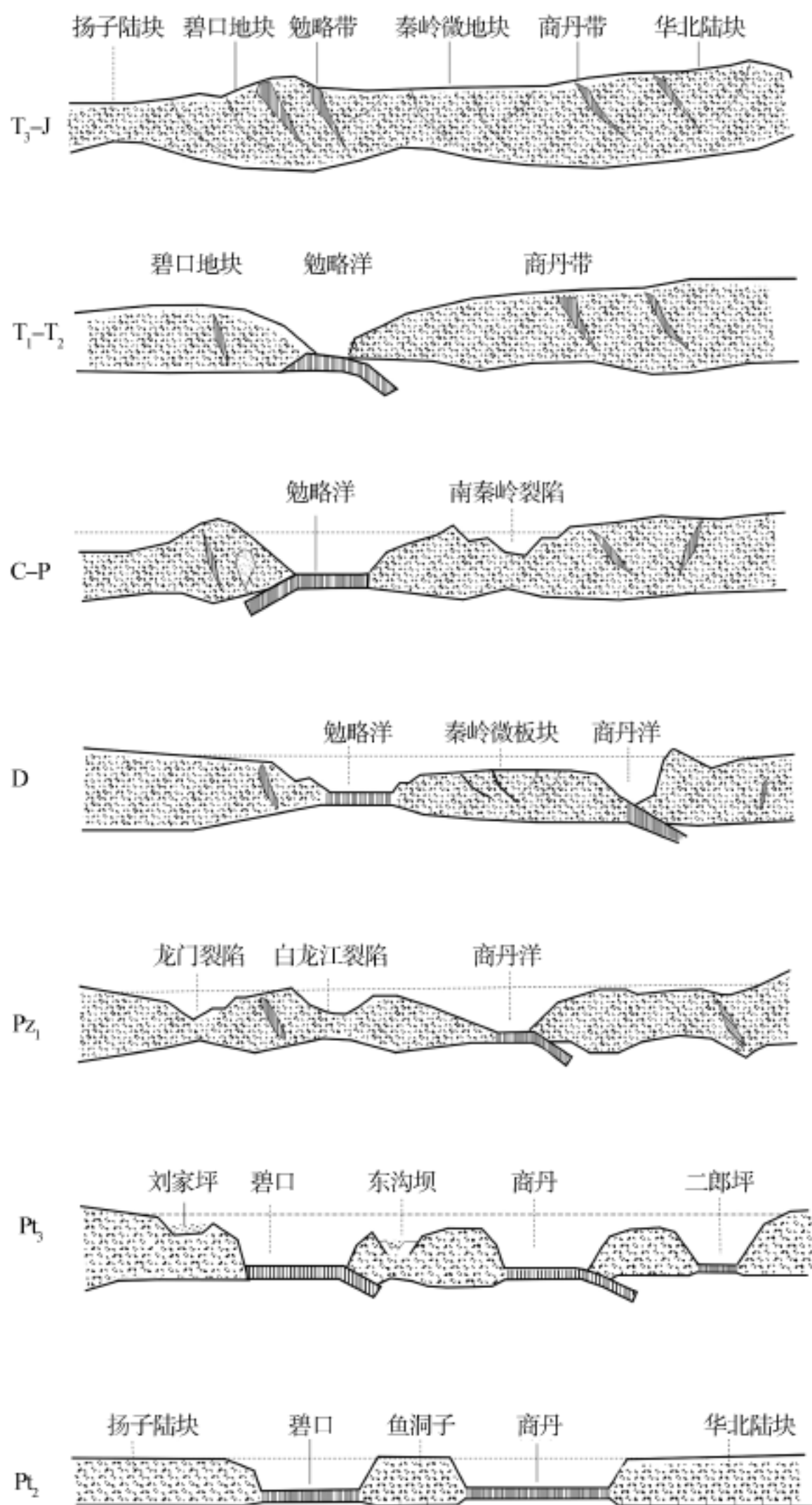


图 6-3 碧口地块及其临近地区构造演化模式示意图

主,而后者则以收缩挤压体制为主,构成了元古宙碧口洋盆由裂离增生到收缩闭合的相对完整的构造旋回。在新元古代伴随洋盆的收缩,发育了以横丹群为代表的浊积岩系列,早期的有限洋盆逐渐转化为残留海盆地。而伴随在震旦-早寒武纪碧口地块与扬子陆块完成拼贴过程,碧口地块之上发育了与扬子主体相似的碳酸盐岩台地相沉积。同时也表明碧口地块已经成为扬子陆块的一部分。

进入早古生代后,南秦岭进入新的裂陷增生期。在碧口地块北侧的南秦岭,裂陷作用开始于东秦岭逐渐向西秦岭扩展,发育了以东秦岭安康—紫阳早古生代双模式火山岩(黄月华等,1992;殷鸿福等,1995)和秦岭大堡群火山岩和火山碎屑岩(杜远生,1999)为标志的板内火山建造。在碧口地块与扬子陆块主体之间龙门一带发生裂陷,发育了早古生界巨厚沉积。这些事实说明南秦岭在早古生代主要受伸展构造体制控制,碧口地块主体普遍缺失 O-S 地层。

泥盆纪在秦岭早古生代洋盆向华北陆块南缘俯冲消减,早期的洋盆萎缩和逐渐变为残留洋盆或边缘海盆的背景下,原作为被动陆缘的南秦岭则开始了新一轮的裂解过程。其中裂解的结果之一是沿勉略一带发育成了新的有限小洋盆,使南秦岭从扬子板块裂离出来逐渐发育成相对独立的秦岭微板块。勉略洋盆在早石炭世晚期出现俯冲,逐渐于印支期闭合、碰撞造山(杜远生等,1998)。而作为洋盆一侧的碧口地块不可避免地卷入了该造山过程,与俯冲和碰撞阶段相对应,在地块内部分别发育了海西期铜厂石英闪长岩体和印支-燕山期阳坝岩体、鹰咀山岩体、大安岩体等为代表的侵入岩浆活动。同时中生代以来的陆内造山作用,不仅使碧口地块发生强烈的隆升,侵入岩体脱顶而出露于地表,而且使碧口地块相对周围构造单元发生强烈的剪切走滑。

## 2. 铜多金属成矿系统的形成与演化

### (1) 区域成矿时限

根据碧口地块构造演化特征及区内已有的同位素年代资料,可将本区的成矿时限划分为两个不同的时段,早期的同火山喷流沉积阶段和后期构造改造成矿阶段。本区火山岩地层中发育似层状含矿热水沉积富铁硅岩或硫酸盐岩的事实,表明早期成矿作用主要受控于与同海底火山活动相关的热系统。根据火山岩岩石提供的同位素年代学信息,推断本区同生成矿作用的时限应在中-新元古代。

根据脉状矿体硫化物 Rb-Sr 同位素和石英<sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar 提供的年龄 330Ma 和 213Ma,分别与地块内部和整个南秦岭强烈的海西-印支构造热事件对应,表明地块内部铜多金属矿床在前期同生成矿基础上,在后期又受到海西-印支期构造热事件的进一步改造,使铜元素进一步富集,并沿裂隙充填贯入形成主要的工业富矿体。铜厂矿床的脉状硫化物 Rb-Sr 同位素体系所提供的成矿年龄为 350Ma,与形成于火山岩中的脉状硫化物铜矿体矿化年龄基本一致,也与石英闪长岩、钠长岩的侵位年龄相同,显示出与岩浆活动的密切关系,说明海西期是地块内部铜矿化的主要发生时间。

### (2) 成矿系统的形成与叠加

碧口地块火山岩型铜多金属矿床是早期同生喷流成矿系统与后期改造成矿系统叠加作用的产物。早期的同生成矿系统按照其发育的构造环境性质的差异,可进一步划分为:受伸展构造动力学体制控制、形成于裂谷-有限洋盆环境的海底热水喷流沉积成矿亚系统和受挤

压构造体制控制、形成于火山弧裂陷环境的海底热水喷流成矿亚系统。前者矿床主要赋存于碧口群,而后者矿床主要赋存于豆坝群。

中新元古代碧口地块受发生在扬子陆缘裂解作用的影响,沿现今碧口地块南带形成了以基性或“双峰式”性质的碧口群火山岩以及与此相关的古海底热水系统。海底火山作用不仅提供了热水成矿系统发育所需要的能量,同时热的火山岩通过与海水反应使部分成矿物质从其中转移到海水,使海水逐渐演化为含矿的流体,并通过流体对流循环和在海底附近与海水的对流混合作用,使成矿流体在海底沉淀并形成似层状、透镜状含矿富铁硅质岩或硫酸盐岩等海相的热水沉积岩。在碧口群火山岩喷发过程中,分别在白水街组、姚渡组、阳坝组发育了多个层位的热水沉积岩以及伴生的银厂沟锌铜多金属矿床、大茅坪铜矿床、筏子坝铜矿床和阳坝铜矿床及一些铜多金属矿(化)点。因此,裂谷-洋盆化过程对碧口地块古海底火山岩的形成和热水成矿系统的发育起到了重要的控制作用。

新元古代伴随碧口洋盆的俯冲、萎缩,碧口地块由原先的伸展体制逐渐转化为挤压收缩体制,沿东沟坝-岸门口一带发育了陆缘火山弧型的中酸性火山岩,形成了以热水成因重晶石岩为标志,以铅锌多金属矿化为特色的海底喷流成矿亚系统。与该系统有关的矿床主要有:东沟坝、陈家坝、红土石、二里坝等多金属矿床。这些矿床与碧口群的铜矿床相比,不仅成矿元素组合复杂,且热水喷流岩组成及岩石类型也明显不同,反映出二者无论在成矿流体的组成、性质和矿床产出的构造环境方面都存在一定差异,是与裂谷-洋盆环境海底喷流成矿亚系统并列的同生成矿系统。

海西期-印支期是碧口地块铜多金属矿床叠加改造成矿系统发育时期。脉状硫化物提供的 Rb-Sr 年代学信息和石英<sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar 年龄给出了本成矿系统发育的时限。硫化物的 Rb-Sr 年龄与勉略洋盆俯冲发生于早石炭世(杜远生等,1998)的时间相吻合,也与南秦岭构造热事件在海西期形成峰期一致,而石英<sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar 年龄与南秦岭广泛发育的印支期碰撞型花岗岩的年龄相似,因此区域变质变形和局部的岩浆侵入活动是改造成矿系统形成和发育的动力来源。除与岩浆活动有关的矿床,成矿流体部分来自岩浆流体外,大部分矿床成矿流体以变质流体为主,在后期强烈构造剪切和改造过程中,成矿物质进一步富集并沿同期构造变形产生的张裂隙充填,形成具有典型后生特征的脉状矿体。由于晚期的铜多金属矿化基本上是在先期矿化基础上的叠加,因此,晚期改造成矿系统仅起到了矿质进一步局部富集的作用,并未从根本上改变矿床的总体面貌。

综上所述,本区铜多金属矿床从矿质初始富集到最终定位,普遍受到了同生成矿系统和改造成矿系统两成矿系统作用的叠加,其中早期的同生成矿系统决定了铜矿化的层位,晚期改造成矿系统决定了矿体的展布和工业富矿体的位置。因此对本区铜多金属矿床的勘查研究,不仅需要研究其产出的层位,还要注意构造改造引起的局部矿化富集现象。

# 结 论

本文在对碧口地块古海相火山岩、热水沉积岩野外地质观察基础上,通过学习和借鉴现代海底热水系统研究成果以及流体地球化学的基本知识,对本区铜多金属矿床及其热水沉积岩产出的构造环境、地球化学特征开展了较为系统的研究工作,对火山岩性质、构造背景以及古流体活动示踪、成矿系统演化等方面取得了一些新的认识。

## 1. 碧口地块古海相火山岩构造属性

根据碧口地块不同岩片构造特征,本次重点研究了与铜多金属矿床成矿关系密切的大茅坪岩片白水街组变质火山岩、筏子坝岩片姚渡组变质火山岩以及东沟坝附近的豆坝群变质火山岩进行了常量、微量元素和 Nd、Sr 同位素地球化学的系统研究,结果表明三者岩石组合特征、岩浆源区组成、性质及产出的构造环境等方面均存在系统差异。白水街组由近碱性与非碱性的玄武质岩石组成,二者分别具有类似 OIB 和 MORB 的微量元素组成,起源于亏损地幔,并受到陆源物质不同程度的混染。偏碱性与非碱性的玄武质岩石分别显示板内火山岩(WPB)与洋脊玄武岩(MORB)的属性,表明白水街组火山岩主要形成于裂谷-初始洋盆环境。姚渡组火山岩由玄武岩与中酸性岩组成,岩石化学显示明显的“双峰式”组成特征,分别具有类似 MORB 和壳源岩石的微量元素型式,为亏损地幔与壳源岩石部分熔融的产物,形成于大陆裂谷环境。Nd 同位素组成指示碧口群形成与鱼洞子群具有一定的关系,后者可能参与了前者岩浆源区混合,说明了鱼洞子群可能是碧口群的基底岩石。因此,推断碧口群火山岩主要形成于大陆基础上的裂谷或者有限洋盆环境。豆坝群主要以中酸性火山岩为主,火山岩岩石 Nb/Ta、Zr/Hf 比值特征、微量元素配分样式和 Nb-Nb/Th 和 Th/Yb-La/Nb 图解的判断结果,表明火山岩源区与岛弧火山岩类似,并落于洋弧与安山弧之间的大陆边缘弧范围。推断豆坝群中酸性火山岩主要形成在与俯冲作用有关陆缘弧环境。

根据不同岩片火山岩地球化学研究的结果,以及碧口地块火山岩的空间展布关系初步认为碧口地块火山岩是不同构造环境和体制下的产物。依照现有的资料,目前至少可以识别出 3 种不同的构造环境,即以白水街组火山岩为代表的裂谷-初始洋盆环境,以姚渡组火山岩为代表的大陆裂谷环境和以豆坝群火山岩为代表的陆缘火山弧环境。碧口地块在元古宙可能经历了大陆裂谷—有限洋盆—俯冲闭合演化过程。

## 2. 热水沉积岩稀土元素地球化学与流体活动示踪

对本区热水沉积岩系统的常量、微量元素和同位素地球化学研究表明,富铁硅岩、重晶石岩为古海底热水喷流沉积成因,它们与正常的水成沉积物在常量或微量、稀土元素组成特征上存在系统的差异,特别是在稀土元素配分样式方面与现代海底流体或热水沉积物非常类似,为根据现代热水沉积物或流体稀土元素地球化学研究取得的成果或认识开展热水沉积物流体活动示踪奠定了基础。

$Y/Ho$ 、 $Ce/Ce^*$ 、 $Eu/Eu^*$  是示踪热水流体活动的重要参数,它们分别与流体活动过程中的颗粒吸附、海水与流体的混合、流体的性质或温度等因素有关,这些参数的联合运用可提

供流体活动有关的大量信息。本区的热水沉积岩稀土元素配分样式大多具有 Eu 正异常和弱的 Ce 负异常,保留着参与喷流沉积的热水系统流体和海水的地球化学信息。根据热水沉积岩的轻/重稀土元素分异、Eu 异常、Ce 异常和 Y/Ho 比值的变化规律,推断热水沉积岩的稀土元素配分样式主要受沉积时流体-海水的混合过程控制,热水沉积岩主要通过热水流体-海水在海底附近的对流混合过程产生。富铁硅岩中 Y/Ho、Ce/Ce\* 所表现出的线性关系,不仅进一步证明流体-海水混合过程是控制热水沉积岩稀土元素组成的控制因素,而且为示踪古海洋海水组成、性质提供了先决条件。由上述两参数线性关系特征,所推断的古海水端元 Ce/Ce\* 比值介于宽阔的洋盆与陆缘海水 Ce/Ce\* 比值之间,反映古海底热水系统形成的构造环境与由火山岩地球化学特征得到的裂谷-有限洋盆或大陆裂谷结论基本一致,同时也与硅岩 Sr 同位素反映出其中含有较多的陆源物质相吻合。

硅岩 Nd 同位素反映出的从亏损地幔到地壳物质来源的变化范围,除其中含有大量海水成分外,同样指示了有少量火山热液或与火山达到同位素平衡的热流体组分。热水硅岩中微量元素对如 Y/Ho、Nb/Ta、Th/U 等比值与球粒陨石之间的明显差异,表明这些元素在流体体系中具有的地球化学行为明显不同硅酸盐体系,受不同的因素制约。反过来,这些元素对的分异现象,可以作为古流体活动或与流体有关地质作用的地球化学示踪剂。

### 3. 矿床定年与成矿系统演化

对本区铜多金属矿床首次进行成矿大地构造环境、热水沉积岩成因和矿石 Pb 同位素、稀土元素示踪以及 Rb-Sr、 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  同位素定年等研究基础上,提出了本区与海底火山活动有关的铜多金属矿床,经历了古海底热水喷流沉积成矿阶段和后期改造成矿阶段,矿床为海底喷流沉积-改造型矿床的认识。早期的铜多金属成矿作用主要受元古宙裂谷-洋盆成矿系统和陆缘火山弧构造成矿系统控制,分别构成了以铜为主和以多金属为主的金属成矿系列。早期成矿的流体主要来自海水演化而成的热水流体,少量可能来自同火山活动的岩浆流体,成矿物质主要来自下伏的火山岩,形成了同生含矿热水喷流沉积岩,奠定了地块铜多金属成矿的基础。

后期的成矿作用则主要受与区域动力热变质作用有关的改造成矿系统控制,与火山活动有关的铜矿床和与侵入岩有关的铜矿床,脉状硫化物 Rb-Sr 同位素系统定年结果均显示形成于海西期,石英  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  同位素系统定年的结果为印支期,反映后期与矿化有关的热液改造成矿作用主要发生在海西期和印支期。改造成矿的时间与南秦岭强烈的构造-岩浆和变质热事件主要发生在海西-印支期的时间相吻合,说明区域的动力变质及岩浆活动与后期改造成矿关系密切。由于后期改造成矿作用仅使成矿物质在早期矿体内局部富集,在总体上并未改变矿体的根本特征,因此与同生成矿系统相比,后生改造成矿系统对矿床的贡献要弱得多。

## 参 考 文 献

- 陈好寿. 1994. 同位素地球化学研究. 杭州: 浙江大学出版社
- 陈民扬, 庞春勇. 1994. 煎茶岭镍矿成矿作用同位素地球化学. 陈好寿主编. 同位素地球化学研究. 杭州: 浙江大学出版社, 56~81
- 丁振举, 刘丛强. 2000. 碧口群古热水系统发育的富铁硅岩稀土元素地球化学证据. 自然科学进展, 10(5): 427~434
- 杜远生, 盛吉虎, 冯庆来, 等. 1998. 南秦岭勉略带非史密斯地层和古海洋新知. 现代地质, 12(1): 25~31
- 杜远生. 1999. 陕甘川邻接区古海洋盆地格局、构造演化及控矿作用. 地球科学, 24(增刊): 1~5
- 黄典豪, 吴澄宇, 杜安道, 等. 1994. 东秦岭地区钼矿床的铼-钨同位素年龄及其意义. 矿床地质, 13(3): 221~230
- 黄月华, 伍肴祥, 夏林圻, 等. 1992. 北大巴山早古生代双模式火山岩套. 岩石学报, 8: 243~256
- 李红艳, 毛景文, 孙亚利, 等. 1996. 柿竹园钨多金属矿床的 Re-Os 同位素等时线年龄研究. 地质论评, 42(3): 261~267
- 李华芹, 刘家齐, 魏林. 1993. 热液矿床流体包裹体年代学研究及地质应用. 北京: 地质出版社
- 李军. 1990. 陕南铜厂矿区古火山机构和铁铜矿床成矿特征. 西北金属矿产地质, (1): 24~29
- 刘丛强, 吴佳红, 于文辉. 2001. 氢氧化铁胶体/水界面作用与地表水中稀土元素的分异——pH 控制机理的实验研究. 中国科学(D 辑), 31(10): 873~880
- 卢武长, 张萍, 杨绍全. 1998. 东沟坝多金属矿床同位素地质特征. 成都理工学院学报, 25(3): 447~456
- 庞春勇, 陈民扬. 1993. 煎茶岭地区同位素地质数据及地质意义. 矿产地质, 7(5): 354~360
- 秦克令, 宋述光, 何世平. 1992. 陕西勉略宁地区鱼洞子花岗岩-绿岩地体地质特征及含金性. 西北地质科学, 13(1): 65~73
- 秦克令, 邹湘华, 何世平. 1990. 陕甘川交界处摩天岭区碧口群层序及时代划分. 中国地质科学院西安地质矿产研究所所刊 30 号, 1~60
- 邱华宁, 戴 谟, 蒲志平. 1994. 滇西泸水钨锡矿床 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 法成矿年龄研究. 地球化学(增刊), 23: 93~102
- 邱柱国, 刘永丰. 1993. 甘肃康县阳坝金矿床地质特征与成矿机制. 秦巴金矿论文集, 北京: 地质出版社, 147~161
- 桑海清, 王松山, 胡世玲, 等. 1992.  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  定年方法及 Ar 同位素质谱分析. 质谱学报, 5(1): 17~27
- 陶洪祥, 何恢亚, 王全庆, 等. 1993. 扬子板块北缘构造演化史. 西安: 西北大学出版社
- 汪东波, 李树新. 1991. 略阳东沟坝金、银、铅、锌、黄铁矿-重晶石型矿床的成因——成矿物理化学条件及稳定同位素地球化学研究. 西北地质, 12(3): 25~32
- 王东生. 1992. 陕西省略阳县铜厂铜矿床地质特征及矿床成因分析. 西北金属矿产地质, (2): 8~20
- 吴利仁, 徐贵忠. 2000. 东秦岭-大别山碰撞造山带的地质演化. 北京: 科学出版社
- 夏林圻, 夏祖春, 徐学义. 1996. 南秦岭中-晚元古代火山岩性质与前寒武大陆裂解. 中国科学(D 辑), 26(3): 237~243
- 严克明, 耿树方. 1993. 秦巴及邻区构造研究的新进展和新认识. 中国区域地质, (4): 289~301
- 姚书振, 丁振举, 周宗桂. 1999. 碧口群铜矿床成矿过程的 Sr、Pb 同位素地球化学示踪. 地球科学, 24(增刊): 6~11
- 叶霖, 刘铁庚. 1997. 陕西勉略宁地区铜厂矿区的钠长岩. 矿物岩石, 17(4): 9~14

- 叶霖,刘铁庚.1999.铜厂铜矿稳定同位素研究.矿物岩石,19(4):74~77
- 殷鸿福,黄定华.1995.早古生代镇浙地块与秦岭多岛小洋盆的演化.地质学报,69(3):193~204
- 张本仁,张宏飞,赵志丹,等.1996.东秦岭及邻区壳幔地球化学分区和演化
- 张国伟,孟庆任,于在平,等.1996.秦岭造山带的造山过程及其动力学特征.中国科学(D辑),26(3):193~200
- 张宏飞,张本仁,凌文黎,等.1997.南秦岭新元古代地壳增生事件:花岗质岩石钨同位素示踪.地球化学,26(5):16~24
- 张宗清,张国伟,付国民,等.1996.秦岭变质地层年龄及其构造意义.中国科学(D辑),26(3):216~222
- 张宗清,张国伟,唐索寒,等.2001.鱼洞子群变质岩年龄及秦岭造山带太古宙基底.地质学报,75(2):198~204
- 张宗清.1994.白云鄂博矿床形成年龄的新依据.地球学报,(1~2):85~94
- 张宗清.1991.白云鄂博稀土矿床形成时代:Sm-Nd同位素数据.岩石矿物学杂志,10(1):80~83
- 赵祥生,马少龙,邹湘华,等.1990.秦巴地区碧口群时代层序,火山作用及含矿性研究.中国地质科学院西安地质矿产研究所所刊.29:55~812
- Adzchi M, Yamamoto K, Suigiski R.1986. Hydrothermal cherts and associated siliceous rocks from the Northern Pacific: Their geological significance as indication of ocean ridge activity. *Sedimentary Geology*, 47:125~148
- Alibo D S, Nozaki Y.1999. Rare earth elements in seawater: Particulate association, shale-normalization, and Ce oxidation. *Geochim Cosmochim Acta*, 63(3/4):363~372
- Anschutz P, Blanc G, Stille P.1995. Origin of fluids and evolution of the Atlantis deep hydrothermal system, Red Sea: Strontium isotope study. *Geochim Cosmochim Acta*, 59(23):4799~4808
- Ansdeil K M, Kyser T K.1992. Mesothermal gold mineralization in a Proterozoic greenstone belt: Western Flin Flon domain, Saskatchewan, Canada. *Economic Geology*, 87:1496~1524
- Armstrong H A, Owen A W, Floyd J D.1999. Rare earth geochemistry of Arenig cherts from the Ballantrae Ophiolite and Leadnill Imbricate Zone, southern Scotland: Implications for origin and significance to the Caledonia Orogeny. *Journal of the Geological Society*, 156: 549~560
- Asmerom Y, Jacobsen S B, Knoll A K, et al.1991. Strontium isotopic variations of Neoproterozoic seawater: Implications for crustal evolution. *Geochim Cosmochim Acta*, 55: 2883~2894
- Bach W, Irber W.1998. Rare earth element mobility in the oceanic lower sheeted dyke complex: evidence from geochemical data and leaching experiments. *Chemical Geology*, 151:309~326
- Barrett T, Jarvis I, Jarvis K E.1990. Rare earth element geochemistry of massive sulfide-sulfates and gossans on the Southern Explorer Ridge. *Geology*, 18: 583~586
- Barth M G, McDonough W F, Rudnick R L.2000. Tracking the budget of Nb and Ta in the continental crust. *Chemical Geology*, 165: 197~213
- Bau M, Dulski P.1995. Comparative study of yttrium and rare-earth element behaviours in fluorine-rich hydrothermal fluids. *Contrib Mineral Petrol*, 119: 213~223
- Bau M, Dulski P.1999. Comparing yttrium and rare earths in hydrothermal fluids from the Mid-Atlantic Ridge: implications for Y and REE behaviour during near-vent mixing and the Y/Ho ratio of Proterozoic seawater. *Chemical Geology*, 155: 77~90
- Bau M, Koschinsky A, Dulski P et al.1996. Comparison of partitioning behaviours of yttrium, rare earth elements, and titanium between hydrogenetic marine ferromanganese crusts and seawater. *Geochim Cosmochim Acta*, 60(10): 1709~1725
- Bau M, Usui A, Pracejus B, et al.1998. Geochemistry of low-temperature water-rock interaction: Evidence

- from natural waters, andesite, and iron-oxyhydroxide precipitates at Nishiki-numa iron-spring, Hokkaido, Japan . *Chemical Geology*, 151: 293 ~ 307
- Bau M . 1991 . Rare-earth element mobility during hydrothermal and metamorphic fluid-rock interaction and significance of the oxidation state of europium . *Chemical Geology*, 93: 219 ~ 230
- Bau, M . 1996 . Controls on the fractionation of isovalent trace elements in magmatic and aqueous systems: Evidence from Y/ Ho, Zr/ Hf, and lanthanide tetrad effect . *Contrib Mineral Petrol*, 123: 323 ~ 333
- Bostrom K, Peterson M N A . 1969 . The origin of Al-poor ferromanganese sediments in areas of high heat flow on the East Pacific Rise . *Marine Geology*, 7:189 ~ 201
- Brannon J C, Cole S C, Podosek F A et al . 1995 . Radiometric dating of ancient calcite: Th-Pb and U-Pb isochrones for ore-stage and late-stage calcite from central Tennessee zinc district, an Appalachian-Ouachita age MTV deposit . *Geol Soc Am Abstr Program*, 27: 118
- Brannon J C, Cole S C, Podosek F A et al . 1996 . Th-Pb and U-Th dating of ore-stage calcite and Paleozoic fluid flow . *Science*, 271: 491 ~ 493
- Campbell A C . 1988 . Chemistry of hot springs on the Mid-Atlantic Ridge . *Nature*, 335:514 ~ 519
- Christensen J N, Halliday A N, Kesler S E, et al . 1993 . Further evaluation of the Rb-Sr dating sphalerite: The Nanisivik Precambrian MVT deposit, Baffin Island, Canada . *Geol Soc Am Abstr Program*, S25: 471
- Christensen J N, Halliday A N, Leigh K E, et al . 1995 . Direct dating of sulfides by Rb-Sr: A critical test using the Polaris Mississippi Valley-type Zn-Pb deposit . *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59:5191 ~ 5197
- Cocherie A, Calvez J Y, Oudin-Dunlop E . 1994 . Hydrothermal activity as recorded by Red Sea sediments: Sr-Nd isotopes and signatures . *Marine Geology*, 118: 291 ~ 302
- De Carlo E H, McMurtry G M . 1992 . Rare-earth element geochemistry of ferromanganese crusts from the Hawaiian archipelago, central Pacific . *Chemical Geology*, 95: 235 ~ 250
- Douville E, Bienvenu P, Charlou J L et al . 1999 . Yttrium and rare earth elements in fluids from various deep-sea hydrothermal systems . *Geochim Cosmochim Acta*, 63(5): 627 ~ 643
- Elderfield H, Greaves M J . 1982 . The rare earth elements in seawater . *Nature*, 296:214 ~ 219
- Elderfield H, Upstill-Goddard R, Sholkovitz E R . 1990 . The rare earth elements in rivers, estuaries, and coastal seas and their significance to the composition of ocean waters . *Geochim Cosmochim Acta*, 54: 971 ~ 991
- Excey R A . 1980 . Microprobe studies of REE-rich accessory minerals: Implications for skye granite petrogenesis and REE mobility in hydrothermal systems . *Earth Planet Sci Lett*, 48: 97 ~ 110
- Fanning C M, McCulloch M T . 1990 . A comparison of U-Pb isotopic systematics in early Archaean zircons using isotope dilution thermal ionization mass spectrometry and the ion microprobe . Third international Archaean Symposium . 15 ~ 17
- Fleet A J . 1983 . Hydrothermal and hydrogeneous ferromanganese deposits . In: Rona P A, et al (ed .), Hydrothermal process at seafloor spreading center . 537 ~ 570
- Foster J G, Lambert D D, Frick L R, et al . 1996 . Re-Os isotopic evidence for genesis of archaean nickel ores from uncontaminated komatiites . *Nature*, 382:703 ~ 706
- Fryer B J, Taylor R P . 1987 . Rare-earth element distributions in uraninites: implications for ore genesis . *Chemical Geology*, 63: 101 ~ 108
- German C R, Fler A P, Bacon M P, et al . 1991 . Hydrothermal scavenging at the Mid-Atlantic Ridge: Radionuclide distribution . *Earth Planet Sci Lett*, 105: 170 ~ 181
- Guichard F, Church T M, Treuil M, et al . 1979 . Rare earths in barite: Distribution and effects on aqueous partitioning . *Geochim Cosmochim Acta*, 43: 983 ~ 997

- Hass J R, Shock E L, Sassani D C . 1995 . Rare earth elements in hydrothermal systems: Estimates of standard partial modal thermodynamic properties of aqueous complexes of the rare earth elements at high pressures and temperature . *Geochim Cosmochim Acta*, 59(21): 4329 ~ 4350
- Henderson P . 1984 . General geochemical properties and abundances of the rare earth elements . In: P Henderson (ed .), Rare earth element geochemistry . Amsterdam: Elsevier, 1 ~ 32
- Herzig P M, Hannington M D, Arribas Jr A . 1998 . Sulfur isotopic composition of hydrothermal precipitates from the Lau back-arc: implications for magmatic contributions to seafloor hydrothermal systems . *Mineralium Deposita*, 33: 226 ~ 237
- Herzig P, Hannington M . 1995 . Polymetallic massive sulfides at the modern seafloor: A review . *Ore Geology Reviews*, 10: 95 ~ 115
- Hofmann A W . 1997 . Mantle geochemistry: the message from oceanic volcanism . *Nature*, 385: 219 ~ 229
- James R H, Elderfield H . 1996 . Chemistry of ore-forming fluids and mineral formation rates in an active hydrothermal sulfide deposit on the Mid-Atlantic Ridge . *Geology*, 24(12): 1147 ~ 1150
- Jochum K P, Seufert H M, Spettel B, et al . 1986 . The solar system abundances of Nb, Ta, and Y, and the relative abundances of refractory lithophile elements in differentiated planetary bodies . *Geochim Cosmochim Acta*, 50: 1173 ~ 1183
- Kawabe I, Kitahara Y, Naito K . 1991 . Non-chondritic yttrium/ holmium ratio and lanthanide tetrad effect observed in pre-Cenozoic limestones . *Geochemical Journal*, 25: 31 ~ 44
- Kent A J R, Campbell I H, McCulloch M T . 1995 . Sm-Nd systematics of hydrothermal scheelite from the Mount Charlotte mine, Kalgoorlie western Australia: An isotopic link between gold mineralization and komatiites . *Economic Geology*, 90: 2329 ~ 2335 .
- Kerrick R, Cassidy K . 1994 . Temporal relationships of lode gold mineralization to accretion, magmatism, metamorphism and deformation-Achean to present: A review . *Ore Geology Reviews*, 9: 263 ~ 310
- Klinkhammer G P, Elderfield H, Edmond J M, et al . 1994 . Geochemical implications of rare element patterns in hydrothermal fluid from mid-ocean ridges . *Geochim Cosmochim Acta*, 58(23): 5105 ~ 5113
- Langmuir C, Humphris S, Fornari D, et al . 1997 . Hydrothermal vents near a mantle hot spot: the Lucky Strike vent field at 37°N on the Mid-Atlantic Ridge . *Earth Planet Sci Lett*, 148: 69 ~ 91
- Leach D L, Bradley D, Lewchuk M T, et al . 2001 . Mississippi valley-type lead-zinc deposits through geological time: Implications from recent age-dating research . *Mineralium Deposita*, 36: 711 ~ 740
- Li jiren, Zhao Xiaoqie, Sun Yali, et al . 1994 . The Re-Os isotope system of the Jinchuan Copper-Nickel sulfide deposit . *The 9th symposium of international association on the genesis of ore-deposits Abstracts*, 2: 674 ~ 675
- Liu C-Q, Masuda A, Okada A, et al . 1993 . A geochemical study of loess and desert sand in Northern China: Implications for continental crust weathering and composition . *Chemical Geology*, 106: 359 ~ 374
- McCandless T E, Ruiz J . 1993 . Rhenium-osmium evidence for regional mineralization in southwestern North America . *Science*, 261: 1282 ~ 1286
- Michard A, Albarède F, Michard G, et al . 1983 . Rare-earth elements and uranium in high-temperature solutions from East Pacific Rise hydrothermal vent field (13°N) . *Nature*, 303: 795 ~ 797
- Michard A, Beaucaire C, Michard G . 1987 . Uranium and rare earth elements in CO<sub>2</sub>-rich waters from Vals-les-Bains (France) . *Geochim Cosmochim Acta*, 51: 901 ~ 909
- Michard A, Michard G, Stoffers P, et al . 1993 . Submarine thermal springs associated with young volcanoes: The Teahitia vents, Society Islands, Pacific Ocean . *Geochim Cosmochim Acta*, 57: 4977 ~ 4986
- Michard A . 1989 . Rare earth element systematics in hydrothermal fluids . *Geochim Cosmochim Acta*, 53: 745 ~ 750
- Miller W M, Fallick A E, Leake B E, et al . 1991 . Fluid disturbed hornblende K-Ar ages from the Dalrobian

- rocks of Connemara western Ireland . *Journal of the Geological Society*, 148: 985 ~ 992
- Mills R, Elderfield H . 1995 . Rare earth element geochemistry of hydrothermal deposits from the active TAG Mount, 26°N mid-Atlantic Ridge . *Geochim Cosmochim Acta*, 59(17): 3511 ~ 3524
- Morgan J W, Wandless G A . 1980 . Rare earth element distribution in some hydrothermal minerals: Evidence for crystallographic control . *Geochim Cosmochim Acta*, 44: 937 ~ 980
- Münker C . 1998 . Nb/ Ta fractionation in a Cambrian arc/ back arc system, New Zealand: Source constraints and application of refined ICPMS techniques . *Chemical Geology*, 144: 23 ~ 45
- Murray R W, Buchholtz Ten Brink M R, Gerlach D C, et al . 1991 . Rare earth, major, and trace elements in chert from the Franciscan Complex and Monterey Group, California: Assessing REE sources to fine-grained marine sediments . *Geochim Cosmochim Acta*, 55: 1875 ~ 1895
- Murray R W, Buchholtz ten Brink M R, Gerlach D, et al . 1992 . Interoceanic variation in the rare earth, major, and trace element depositional chemistry of chert: Perspectives gained from the DSDP and ODP record . *Geochim Cosmochim Acta*, 56: 1897 ~ 1913
- Murray R W, Buchholtz ten Brink M R, Jones D L, et al . 1990 . Rare earth elements as indicators different marine depositional environments in chert and shale . *Geology*, 18: 268 ~ 271
- Murray R W, Buchholtz Ten Brink M, Gerlach D, et al . 1992 . Rare earth, major, and trace element composition of Monterey and DSDP chert and associated host sediment: Assessing the influence of chemical fractionation during diagenesis . *Geochim Cosmochim Acta*, 56: 2657 ~ 2671
- Murray R W . 1994 . Chemical criteria to identify the depositional environment of chert: General principles and applications . *Sedimentary Geology*, 90: 213 ~ 232
- Nakai S, Halliday A N, Kesler S E, et al . 1990 . Rb-Sr dating of sphalerite and genesis of MVT deposits . *Nature*, 346: 354 ~ 357
- Nakai S, Halliday A N, Kesler S E, et al . 1993 . Rb-Sr dating of sphalerites from Mississippi Valley-type (MVT) ore deposits . *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57: 417 ~ 427
- Pagel M, Pinte C, Rotach-Toulhoat N . 1987 . The rare earth elements in natural uranium oxides . Gebrüder Bornträger, Stuttgart, Monogr . Series on mineral deposits, 27: 81 ~ 85
- Palmer M R . 1985 . Rare earth elements in foraminifera tests . *Earth Planet Sci Lett*, 73: 285 ~ 298
- Pearce J A . 1982 . Trace element characteristics of lavas from destructive plate boundaries . In: Thorpe R S (ed .), *Andesites* . Chichester: John Wiley and Sons, 525 ~ 548
- Perkins C, Walshe J L, Morrison G . 1995 . Metallogenic episodes of the Tasman fold belt system, Eastern Australia . *Economic Geology*, 90: 1443 ~ 1466
- Perkins C . 1996 .  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  age constraints on deformation and mineralization, Rosebery Zn-Pb-Cu and Mount Lyell Cu deposits, Tasmania, Australia . *Mineral Deposita*, 31: 71 ~ 83
- Piepgoas D J, Jacobsen S B . 1992 . The behavior of rare earth elements in seawater: Precise determination of variations in the North Pacific water column . *Geochim Cosmochim Acta*, 56: 1851 ~ 1862
- Piegras D J, Wasserburg G J . 1980 . Neodymium isotopic variations in seawater . *Earth Planet Sci Lett*, 50: 128 ~ 138
- Plank T, White W M . 1995 . Nb and Ta in arc and mid-ocean ridge basalts . *EOS*, 76: 655
- Schmidberger S S, Hegner E . 1999 . Geochemistry and isotope systematics of calc-alkaline volcanic rocks from the Saar-Nahe basin (SW Germany)-Implications for Later-Vaiscan orogenic development . *Contrib Mineral Petrol*, 135: 373 ~ 385
- Shimizu H, Masuda A . 1977 . Cerium in chert as an indication of marine environment of its formation . *Nature*, 266: 346 ~ 348 .

- Shirey S B, Barnes S J . 1994 . Re-Os and Sm-Nd isotopic constrains on basaltic komatiitic volcanism and magmatic sulphide formation in the Cap Smith Foldbelt, Quebec . *5th Annu VM Goldschmidt conf Mineral Mag*, 58A:535 ~ 536
- Sholkovitz E R, Landing W M, Lewis B L . 1994 . Ocean particle chemistry: The fractionation of rare earth elements between suspended particulates and seawater . *Geochim Cosmochim Acta*, 58: 1567 ~ 1579
- Stolz A J, Jochum K P, Spettel B, et al . 1996 . Fluid- and metal-related enrichment in the subarc mantle: Evidence from Nb/ Ta variations in island-arc basalts . *Geology*, 24: 587 ~ 590
- Sun S-S, McDonough W F . 1989 . Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: Implications for mantle composition and processes . In Saunders A D, Norry M J, ed . *Magmatism in the ocean basins* . Geological Society Special Publication, Blackwell: 42: 277 ~ 299
- Suzuki K, Shimizu H, Masuda A . 1996 . Re-Os dating of molybdenites from ore deposits in Japan: Implication for the closure temperature of the Re-Os system for molybdenites and the cooling history of molybdenum ore deposits . *Geochim Cosmochim Acta*, 60: 3151 ~ 3159
- Sverjensky D A . 1984 . Europium redox equilibria in aqueous solution . *Earth Planet Sci Lett*, 67: 70 ~ 78
- Symons D T A, MacDonald M, Lewchuk M T, et al . 1996 . Late Cretaceous age for the Monarch-Kicking Horse Mississippi Valley-Type deposit in the southern Rocky Mountains of Canada from paleomagnetism . *EOS*, 77: 160
- Taylor S R, McLennan S C . The continental crust: Its composition and evolution . Blackwell: *Scientific Publications*
- Teagle D A H, Alt J C, Chiba H, et al . 1998 . Strontium and oxygen isotopic constraints on fluid mixing, alteration and mineralization in the TAG hydrothermal deposit . *Chemical geology*, 149: 1 ~ 24
- Teagle D A H, Alt J C, Halliday A N . 1998 . Tracing the chemical evolution of fluids during hydrothermal recharge: Constraints from anhydrite recovered in ODP Hole 504B . *Earth Planet Sci Lett*, 155: 167 ~ 182
- Terakado Y, Fujitani T . 1998 . Behavior of the rare earth elements and other trace elements during interactions between acidic hydrothermal solutions and silicic volcanic rocks, southwestern Japan . *Geochim Cosmochim Acta*, 62(11): 1903 ~ 1917
- Von Damm K L, Oosting S E, Kozlowski R, et al . 1995 . Evolution of East Pacific Rise hydrothermal fluids following a volcanic eruption . *Nature*, 375: 47 ~ 50
- Weaver B L . 1994 . The origin of ocean island basalt end-member compositions: Trace element and isotopic constraints . *Earth Planet Sci Lett*, 104: 381 ~ 397
- Wilson M . 1993 . Geochemical signatures of oceanic and basalts: A key to mantle dynamics ? *Journal of Geological Society*, 150: 977 ~ 990
- Wood S A . 1990 . Aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium 1 . Review of available low-temperature data inorganic complexes and the inorganic REE speciation of natural waters . *Chemical Geology*, 82: 159 ~ 186
- Wood S A . 1990 . The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium 2 . Theoretical predictions of speciation in hydrothermal solutions to 350 °C at saturation water vapor pressure . *Chemical Geology*, 88: 99 ~ 125
- Yamamoto K . 1987 . Geochemical characteristics and depositional environments of cherts and associated rocks in the Franciscan and Shimanto Terrances . *Sedimentary Geology*, 52:65 ~ 108
- Yang K, Scott S D . 1996 . Possible contribution of a metal-rich magmatic fluid to a sea-floor hydrothermal system . *Nature*, 383: 420 ~ 422
- Zartman R E, Doe B R . Plumbtectonics-the model . 1981 . *Tectonophysics* . 75: 135 ~ 162
- Zhang J, Amakawa H, Nozaki Y . 1994 . The comparative behaviors of yttrium and lanthanides in the seawater of the North Pacific . *Geophys Res Lett*, 21: 2677 ~ 2680