

碧口地块富铁硅岩 REE 及 Nd-Sr 同位素组成及其古环境意义

宋史刚^{1,2}, 丁振举¹, 姚书振¹, 周宗桂¹

1. 中国地质大学资源学院,湖北 武汉 430074;
2. 甘肃省国土资源厅,甘肃 兰州 730000

【摘 要】 对碧口地块富铁硅岩进行稀土元素及同位素数据测试证实其 $\delta\text{Eu}=1.02\sim 8.79$, $\delta\text{Ce}=0.44\sim 1.26$, $(\text{La}/\text{Yb})_N=0.071\sim 1.285$, 除个别样品外,大部分样品同时发育程度不等的 Eu 正异常、Ce 负异常和 LREE 相对亏损的特征,其稀土样式总体上与海底热水流体类似,表明富铁硅岩为热水喷流成因。富铁硅岩 Y/Ho 比值在 22~47 之间,与 Ce/Ce^{*} 存在明显的负相关关系,反映二者变化受流体、海水混合过程控制。根据富铁硅岩 Ce/Ce^{*} 和 Y/Ho 的拟合方程,预测古海水端元的 Ce/Ce^{*} 比值为 0.55 左右。富铁硅岩的 Nd 同位素初始比值 $\epsilon_{\text{Nd}}(t)$ 为 4.9~-5.1,与 Ce/Yb 比值呈粗略负相关关系,表明富铁硅岩稀土主要来自古海底热水流体和海水两个端元。⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 比值 0.710 053~0.717 020,不仅高于对应时代地幔 Sr 比值,也较新元古代海水富放射 Sr,表明形成富铁硅岩海水以高放射 Sr 为特征。结合古海水的 Ce 负异常和高放射 Sr 的特征,推断富铁硅岩形成于陆缘到深海盆地之间的过渡位置。

【关键词】 稀土元素;同位素;富铁硅质岩;碧口地块

中图分类号:P597^{+.2} 文献标识码:A

文章编号:1001-6872(2008)03-0057-07

热水沉积岩作为一种特殊类型的岩石,记录了其形成时有关热水流体相关的重要信息。该类岩石的识别和地球化学研究,对了解盆地古流体组成、性质、起源和演化等具有重要作用。稀土元素作为地球化学行为相似的一组元素,已被广泛用于研究与元素分配有关的地质地球化学过程。而 Sr, Nd 同位素作为重要的源区示踪手段,被用于限制流体的

起源和演化以及古海洋环境。因此,可以通过热水沉积岩稀土元素、Sr-Nd 同位素化学研究,追踪其成岩机制和成岩的古环境。

对碧口地块富铁硅岩的常量、稀土元素地球化学研究,已初步确定了其热水喷流岩的属性和形成的古环境^[1],研究在此基础上,根据新获得的 Sr, Nd 同位素数据,希望此富铁硅岩的成因及形成的古海

收稿日期:2008-01-11; 改回日期:2008-06-19

基金项目:国土资源部“九五”地质科技公关项目(95-02-004);国家攀登计划预选项目(编号 95-预-39)

作者简介:宋史刚,男,47岁,高级工程师(博士生),矿床学专业,研究方向:区域成矿学、矿产勘查。E-mail: songshigang@126.com

洋环境能够做进一步探讨。

1 地质概况与分析方法

碧口地块位于秦岭玛曲-略阳古缝合带南侧,呈三角状夹持在南秦岭微地块、扬子古地块和松潘甘孜造山带之间,为一出露的前寒武地块(图1)。该地块前寒武系主要包括新太古代的鱼洞子群杂岩、新元古代碧口群和豆坝群、横丹群等。富铁硅质岩分布于碧口群变质火山岩地层内,呈似层状、透镜状夹持于火山岩地层中,是碧口地块 VMS 型铜矿床的直接赋矿围岩和重要的找矿标志。

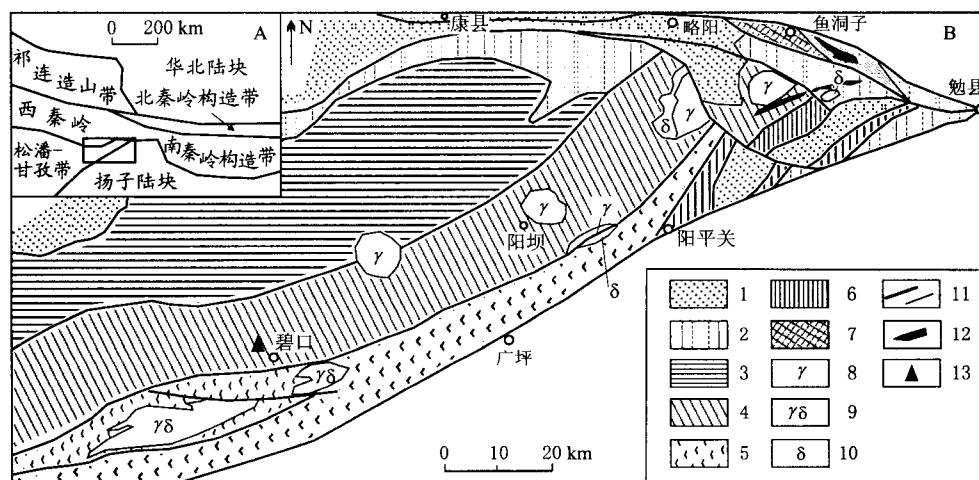


图1 碧口地块地质略图(B)及其所在的构造位置(A)

1. 震旦系-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; 13. 采样点位置

Fig. 1 The sketch map of Bikou terrane (B) and its tectonic location (A)

富铁硅质岩样品采自碧口地块碧口镇北侧的筏子坝一带。富铁硅质岩呈透镜状、近东西向赋存于变火山岩形成的绿帘泥片岩夹绢云石英片岩的岩性段内,虽经一定的重结晶作用,但其内部由石英及铁氧化物(赤铁矿、磁赤铁矿)构成的纹层结构依稀可见,显示沉积特征。XRF 和化学湿分析显示,构成富铁硅质岩主要矿物为石英、磁铁矿和少量赤铁矿,常量元素主要为 SiO_2 、 Fe_2O_3 和 FeO ,三者占到总量的 95% 以上。

样品的微量元素和同位素测试分别在中科院地球化学研究所和中国科学院地质与地球物理所完成。微量元素测试过程中以 Rh 作内标,以 BCR-1 作为标样,进行分析精度控制,样品处理过程采用了改进的实验流程^[4]。稀土元素的测试精度 $\text{RSD}\% < 5\%$,相对误差 $< 10\%$,仪器型号为 Finnigan MAT 公司 ELEMENT 型高分辨率等离子质谱仪。Sr, Nd 同位素比值由 VG354 型固体质谱仪测定。实验全流程 Sm, Nd 的空白本底为 $0.1 \times 10^{-9} \text{ g}$; Rb, Sr 的空白本底分别为 $0.3 \times 10^{-9} \text{ g}$ 和 $0.2 \times$

碧口群主要由原岩为细碧岩和石英角斑岩的海相岩石构成,自下而上可分为 3 个大的火山旋回,其中下部旋回火山岩主要出露于勉略宁小三角区,中上旋回主要分布在小三角区西侧的碧口-阳坝一带。碧口一带的火山岩下部以熔岩为主,上部以凝灰岩为主,岩性主要为玄武质岩石。根据新近获得的碧口火山岩 SHRIMP 锆石 U-P 年龄数据($776 \text{ Ma} \pm 15 \text{ Ma}$, $776 \text{ Ma} \pm 13 \text{ Ma}$, $840 \text{ Ma} \pm 10 \text{ Ma}$)^[2]和作为碧口蛇绿岩套组成部分的辉长岩的 LA-ICP-MS 锆石 U-Pb 年龄数据($839.2 \text{ Ma} \pm 8.2 \text{ Ma}$)^[3]来看,碧口火山岩主要形成于 $776 \text{ Ma} \sim 840 \text{ Ma}$ 的新元古代中晚期。

10^{-9} g 。测定过程中以 BCR-1 和 NBS987 作为标样监控精度,以 $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.7219$ 为标准化值,对 BCR-1 标样 8 次测定 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 平均值为 $0.512648 \pm 6(2\sigma)$ 。对 NBS987 标样 8 次测定的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 平均值是 $0.710237 \pm 14(2\sigma)$ 。

2 富铁硅质岩的地球化学特征

2.1 REE 配分样式和 Y/Ho 比值

样品稀土元素分析(表1)表明,富铁硅质岩的稀土含量普遍较低,大部分样品的稀土总量在 5×10^{-6} 之下。北美页岩标准化的稀土配分曲线(图2),显示 LREE 相对亏损、HREE 相对富集,具有总体平坦而向上微凸的配分曲线样式,与现代海底热水流体及其沉积物稀土配分模式类似^[5,6]。富铁硅质岩的 $(\text{La}/\text{Yb})_N$ 在 $0.071 \sim 1.285$ 之间,个别大于 1,多数小于 1。Eu 多为正异常、Eu/Eu* 比值范围为 $1.0 \sim 8.9$;而 Ce 多为弱的负异常,Ce/Ce* 比值在 $0.44 \sim 1.26$ 之间。富铁富铁硅质岩 Y/Ho 比值

表 1 富铁硅质岩稀土元素分析结果. $w(B)/10^{-9}$

Table 1 REE data for iron-rich siliceous rocks (in $[\times 10^{-9}]$)

样号	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	(La/Yb) _N	δEu	δCe	Y/Ho
1	152.9	399.5	51.2	312.5	173.8	58.8	249.9	45.2	358.9	78.3	205.1	33.6	174.2	25.8	1 800	0.072	1.21	1.04	23
2	582	1 359.9	177.1	974.4	246.3	68.3	216	33.2	152.6	37.3	118.5	17.3	139.5	25.2	970	0.340	1.30	0.99	26
3	647.7	1 356.7	157.6	773.2	212.1	60.7	243.7	37	224.2	52.5	161.7	39.3	213.8	33.3	1 340	0.247	1.16	1.00	26
4	762.4	1 321.1	170.9	702.9	231.9	72.6	277.5	46.3	289.8	65.8	185.5	31.5	169.3	30	1 950	0.367	1.25	0.86	30
5	566	965	120.3	520.4	170.6	59.3	197.5	30.5	206.3	53	195.8	29.7	192.3	30.8	1 660	0.240	1.41	0.88	31
6	172.7	292	43.9	196.3	78.6	58.8	127.4	20.4	152.5	42.5	145.2	23.9	166.9	25.7	1 267.5	0.084	2.48	0.79	39
7	145.6	263.5	37.8	169.7	73.6	48.8	125	22.8	164.4	45.1	154.7	24.6	143.8	24.4	1 346.8	0.083	2.13	0.84	30
8	754.8	1 689.2	242.4	1 209.3	362.5	85.4	316.7	37.3	177.3	29.1	75.2	12.2	73.7	12.9	798.1	0.836	1.11	0.92	27
9	165.6	290.3	53	240.4	92.9	36	118.9	17.9	104.9	22.4	65.5	9.6	54.5	9.7	703.7	0.248	1.48	0.72	31
10	1 738.2	3 013	439.5	1 824.4	494.6	119.6	556.6	70.7	389	85.1	226.8	28.9	185.3	28.5	2 610	0.765	1.00	0.81	31
11	1 449.7	2 639.3	332.9	1 611.8	390.7	96.9	439.4	65.4	297.2	72.2	228.2	31.4	219.6	40.5	1 990	0.474	1.02	0.90	28
12	79.67	153.02	21.64	98.74	31.82	26.37	30.17	4.27	21.54	3.86	12.13	1.64	11.87	2.26	125.26	0.548	3.74	0.87	32
13	568.9	473.2	94.2	351.6	129.7	60.5	126.5	19.7	123.5	28.4	89.9	19.1	106.9	20.3	1 140	0.434	2.10	0.44	40
14	711.2	1 098	128.2	610.8	151.8	66	180.8	25.6	158.1	35.5	85.3	14.6	86.6	13.9	1 260	0.670	1.73	0.86	35
15	80.81	186.37	37.63	238.06	116.98	227.3	119.22	16.13	79.13	15.79	37.07	5.04	29.12	4.48	506.3	0.226	8.44	0.74	32
16	142.6	269.9	44.5	207	64.2	32.2	62.8	8.6	50.7	10.8	29.2	3.5	22.6	3	270.7	0.515	2.23	0.79	25
17	126.8	224.3	40	203.8	73.2	97.7	72.9	11.6	67.2	16.1	46.3	6.6	43.3	6.2	636.2	0.239	5.87	0.73	40
18	118.6	281.3	39.6	210.8	74.1	154.4	79.8	13	70.9	10.4	19.8	3.4	20.5	4.1	321	0.472	8.79	0.95	31
19	179.07	262.77	39.66	175.71	50.71	30.35	52	7.01	35.9	7.01	16.27	2.02	13.07	2.53	244.15	1.118	2.59	0.74	35
20	103	185.4	27.2	122.1	55	36.3	41.8	6.5	25.4	3.8	11.9	2.1	10.7	1.9	180	0.785	3.31	0.83	47
21	142.92	281.05	46.5	236.25	89.54	56.22	113.77	17.29	103.29	20.19	54.01	7.26	40.51	6.5	620.84	0.288	2.41	0.80	31
22	173.86	390.23	68.56	302.57	86.26	62.9	56.06	6.07	26.57	4.91	12.67	2.04	11.04	2.16	167.49	1.285	3.91	0.81	34
23	361	689.4	85.4	347.1	133	68.5	96.3	14.3	84.5	19.1	58.5	8.5	55.7	7.9	530	0.529	2.64	0.93	28
24	369.5	1 084.4	109.2	534.8	143.8	113.7	111.1	10.7	58.1	9.8	27.2	4.8	26.6	2.9	250	1.133	3.94	1.26	26
25	93.22	172.37	26	110.38	45.63	33.58	38.8	5.11	26.29	5.05	13.49	1.61	11.31	2.1	161.98	0.672	3.50	0.82	32
26	221.26	409.59	55.41	232.04	58.75	21.83	51.26	6.79	33.26	6.04	19.67	2.64	17.89	2.59	168.38	1.009	1.75	0.87	28
27	224	445	46.3	229.5	70.1	31.5	85.5	13.4	97.6	17.9	38.7	5.5	30.8	4.5	390	0.593	1.77	1.04	22

注: ICP-MS 分析由中国科学院地球化学研究所矿床开放实验室独立完成, $\delta Eu = Eu/Eu^* = 2 \cdot Eu_N / (Sm + Gd)_N$, $\delta Ce = Ce/Ce^* = 2 \cdot Ce_N / (La + Pr)_N$, 下标 N 代表北美页岩标准化

在 22~47 之间(平均 31, 标准离差 5.5), 除少数样品接近球粒陨石比值外(Cl 球粒陨石 Y/Ho 比值 28), 大多数样品的 Y/Ho 比值与球粒陨石比值相差较大。

富铁硅质岩显示类似于现代海底热水流体及其沉积物类似的稀土配分模式, 指示其继承了热水流体稀土特征并经历了与海底热水沉积物类似的形成过程。富铁硅质岩相对球粒陨石 Y/Ho 比值的变化, 则表明在其沉积过程中发生了 Y, Ho 之间的元素分异。由于 Y 与 Ho 具有非常接近的离子半径和电负性, 具有相近的地球化学行为, 因而在地球化学过程中多成对出现, 并保持相对固定的比值(即 Y/Ho 比值与球粒陨石的比值接近(28 左右))^[7]。而在一些有流体参与的地质地球化学过程中, Y 与 Ho 常表现出不同的地球化学行为, 经常出现与球粒陨石 Y/Ho 比值不一致的现象^[8,9]。因此, 富铁硅质岩相对球粒陨石的 Y/Ho 比值分异, 可能同样指示其形成与热水流体有关。

2.2 富铁硅质岩 Sr, Nd 同位素组成

研究区 8 件富铁硅质岩样品 Sr, Nd 同位素的分析结果(表 2)表明, 其 Sr, Nd 同位素比值明显高于现代地幔 Sr 同位素比值和低于亏损地幔比值($0.704 \pm 0.002, 0.513 \sim 1.14$)^[10], 显示地壳岩石特征。富铁硅质岩因缺少同位素定年数据, 目前尚不能确定其精确的成岩年龄。但从其野外产状和与火山岩共生关系判断, 其沉积成岩的时间应与火山岩喷发时间近似或稍晚。如果取 800 Ma 平均值作为富铁硅质岩同位素沉积成岩年龄, 则对应的富铁硅质岩 Nd 同位素初始比值 $\epsilon_{Nd}(t)$ 为 4.9~5.1, 指示富铁硅质岩的稀土分别来自相对亏损和富集两个源区。除 2 个样品初始 Nd 同位素比值与同时代海水(ϵ_{Nd} 值 -4~-10)^[4] 接近外, 其余均显示较海水富放射性 Nd 特征。由于在变质过程中 Sm-Nd 作为性质近似的

表 2 富铁硅质岩 Sr,Nd 同位素组成. $w(B)/10^{-9}$
Table 2 Isotope compositions of Sr and Nd from iron-rich siliceous rock (in $[\times 10^{-9}]$)

样号	9	7	8	18	19	5	15	25
$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	0.710 053	0.712 681	0.710 922	0.711 945	0.712 003	0.717 020	0.712 090	0.712 015
2 σ	0.000 017	0.000 016	0.000 014	0.000 024	0.000 020	0.000 022	0.000 018	0.000 048
Sm	92.90	73.60	362.50	74.10	50.71	170.60	116.98	0.045 63
Nd	240.40	169.70	1 209.30	210.8	175.71	520.40	238.06	0.110 38
$^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$	0.233 8	0.262 3	0.181 3	0.212 6	0.174 6	0.198 3	0.297 2	0.250 1
$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	0.512 759	0.512 779	0.512 800	0.512 689	0.512 601	0.512 473	0.512 899	0.512 727
2 σ	0.000 008	0.000 011	0.000 007	0.000 009	0.000 011	0.000 007	0.000 008	0.000 010
$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}(0.8\text{ Ga})$	0.511 533	0.511 403	0.511 849	0.511 574	0.511 685	0.511 433	0.511 340	0.511 415
$\epsilon_{\text{Nd}}(0.8\text{ Ga})$	-1.313 96	-3.854 72	4.863 6	-0.516 27	1.666 006	-3.268 78	-5.086 8	-3.611 04

$\epsilon_{\text{Nd}}(t) = [({}^{143}\text{Nd}/{}^{144}\text{Nd})_{\text{样品}} / ({}^{143}\text{Nd}/{}^{144}\text{Nd})_{\text{球粒陨石}} - 1] \times 10^4$, 其中球粒陨石的现代 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 比值为 0.512 638, $({}^{147}\text{Sm}/{}^{144}\text{Nd})_{\text{球粒陨石}} = 0.196 7^{[10]}$

元素对,不易发生明显的分异,故富铁硅质岩 Nd 初始同位素组成主要反映得是其沉淀时流体 Nd 同位素组成变化特点,所以其富放射性 Nd 特征,应主要反映富铁硅岩中含有较多的热水流体稀土组分。

由于样品 Rb 含量普遍低于 ICP-MS 检测限(0.2×10^{-9} 以下),其 Rb/Sr 比值很小,因而由 Rb 衰变引起的硅质岩 Sr 同位素变化可忽略不计,可粗略将现有的 Sr 同位素结果作为初始 Sr 同位素组成。由表 2 可见,其 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值不仅高于同期地幔比值(0.703 6),也高于新元古代海水的 Sr 同位素比值(0.705 5~0.708 5)^[11],反映成岩流体具有明显富 Sr 特点。

3 讨论

3.1 富铁硅质岩的 Sr,Nd 来源

由表 2 所列出的 Sr,Nd 同位素初始比值可以看出,富铁硅质岩 Nd 为幔壳混源,Sr 主要来自壳源。在富铁硅质岩 Ce/Yb~ $\epsilon_{\text{Nd}}(t)$ 关系图中(图 3),二者显示粗略正相关关系,反映富铁硅质岩稀土为两端元混合形成。其中低 Ce/Yb 比值、 $\epsilon_{\text{Nd}} < 0$ 端元,与现代海水类似。由于海水稀土主要源于河流运输的陆源稀土,所以海水的 Nd 同位素组成一般具有 $\epsilon_{\text{Nd}} < 0$ 的特征^[13]。同时海水通常具有程度不等的 Ce 负异常,其 Ce/Yb 比值通常比海底热水流体的对应比值要小。因此 $\epsilon_{\text{Nd}} < 0$ 、低 Ce/Yb 比值端元主要反映古海水特征。热水流体稀土主要来自热水系统内部与其进行水岩交换的岩石,其 Nd 同位素组成主要取决于反应岩石的同位素组成,故其海底热水系统流体一般具有 $\epsilon_{\text{Nd}} > 0$ 特征^[14]。因热水溶液一般不显示明显的 Ce 负异常,故总体上较海水具有大的多的 Ce/Yb 比值。所以,富铁硅质岩高 Ce/Yb 比值、 $\epsilon_{\text{Nd}}(t) > 0$ 端元反映了富铁硅质岩在海底沉淀瞬间继承的热水流体稀土特

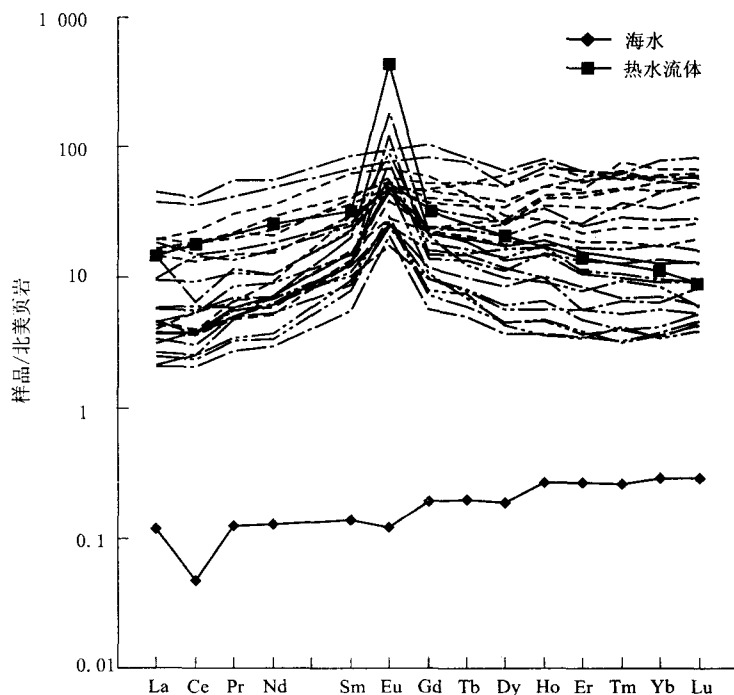


图 2 北美页岩标准化的富铁硅质岩稀土分配曲线(标准化数据据文献[12];海底热水流体、海水数据据文献[7])

Fig. 2 NASA normalized REE distributions for iron-rich siliceous rocks

征。

富铁硅质岩的围岩不仅有基性火山岩,也夹有少量酸性火山岩。因此由围岩与海水反应生成的热流体的 $\epsilon_{\text{Nd}}(t)$ 值既可大于 0,也可小于 0。由于海底高温热水系统和大陆地热系统的热水流体均不发育

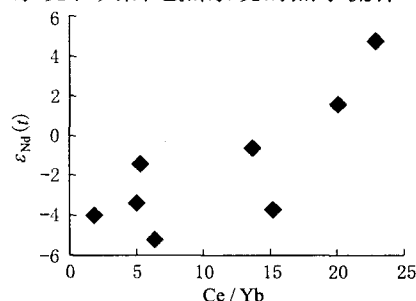


图 3 富铁硅质岩 Ce/Yb- $\epsilon_{\text{Nd}}(t)$ 协变关系

Fig. 3 Covariant diagram of Ce/Yb vs $\epsilon_{\text{Nd}}(t)$ for iron-rich siliceous rocks

明显 Ce 亏损^[15,16]。因此,与酸性火山岩反应形成的热水流体,将具有 $\epsilon_{Nd} < 0$ 、相对大的 Ce/Yb 比值特征,显然,与由图 3 给出的二端元组成特征不符。因此,热水流体稀土应主要来自基性火山岩而非酸性火山岩,这与碧口一带火山岩 $\epsilon_{Nd}(t)$ 以正值为主一致^[2,17]。

富铁硅质岩 Sr 除样品 5 具有明显高的比值外,其他样品的 Sr 同位素比值相对集中,典型的壳源特征,而 Nd 具有壳幔混合属性。两种同位素所指示的源区性质差异,可能与 Nd, Sr 元素性质不同有关。由于 Nd, Sr 在海水中滞留时间相差较大,二者相差几个数量级(Sr 在海水中的滞留时间 5×10^6 年, Nd 滞留时间为 $300 \text{ y}^{[10]}$), Sr 有充足的时间在海水中混合,因而海水 Sr 易于达到同位素的均一化,而 Nd 在海水中的滞留时间较短,在海水中较难达到 Nd 同位素均一化。加之 Sr 含量在岩石与海水之间的差别远远小于 Nd 在二者的差别,因此岩石对流体 Sr 同位素组成影响要远远小于对 Nd 同位素组成的影响。所以热水流体的 Sr 相对 Nd 同位素可能保留更多的海水信息,而 Nd 更多地继承了源区岩石的 Nd 同位素组成特征。富铁硅质岩定义的古海水端元的 ϵ_{Nd} 值为 -5.1 左右,与新元古代海水 Nd 同位素组成区间(ϵ_{Nd} 值 $-4 \sim -10$)^[4] 重叠,但更接近富放射性一端,反映古热水流体对富铁硅质岩 Nd 同位素组成起到重要控制作用。而富铁硅质岩 Sr 同位素比值普遍具有高出同时代海水特征,表明本区古海水含有更多放射性 Sr,反映古海盆周围基底物质供给充足。

3.2 富铁硅质岩的沉积古地理环境

富铁硅质岩既显示弱的 Ce 负异常、相对球粒陨石 Y/Ho 比值的分异,又具有典型热水沉积物 Eu 正异常。Ce 和 Eu 是变价稀土元素,其正异常或负异常与其形成时特定的氧化-还原环境有关。当 Eu 在还原条件、Ce 在氧化条件分别以 Eu^{2+} , Ce^{4+} 形式存在于溶液时,因其电荷数和离子半径的改变,将导致其各自的地球化学性质与行为不同于相邻的稀土元素,而在溶液中出现 Ce 或 Eu 的异常。因为 Eu^{2+} , Ce^{4+} 相对其他 REE^{3+} 分别具有少的电荷、大的离子半径和多的电荷、小的离子半径,如果富铁硅质岩的 Eu 主要以 Eu^{2+} 形式存在,则因岩石对 Eu^{2+} 吸附强度小于其他 REE^{3+} , 在受到流体作用改造时, Eu^{2+} 相对其他 REE^{3+} 将优先被带出岩石,导致岩石的 Eu 的相对亏损,而形成 Eu 负异常。相反的,如果富铁硅质岩中 Ce 主要以 Ce^{4+} 形式存在,则因岩石对 Ce^{4+} 吸附强度大于对其他 REE^{3+} 吸附,因

此流体的作用将使 Ce 较其他 REE^{3+} 更容易保留在岩石而较少的被流体带出,从而使岩石 Ce 相对富集而其他 REE^{3+} 亏损。因此富铁硅质岩的 Eu 正异常、Ce 负异常不可能是其成岩后地质地球化学作用的结果,而只能是从流体中继承而来,即热水流体本身发育 Eu 正异常、Ce 负异常。Eu 异常产生需要偏还原的环境,而 Ce 异常形成需要偏氧化的环境,因此二者不应同时出现。由于 Eu 正异常广泛出现海底高温热水溶液中(在 $200^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$ 以上)^[15,18~20], Ce 负异常普遍出现于海水中^[21], 因此富铁硅质岩 Eu 正异常和 Ce 负异常应分别指示有热水流体和海水组分的参与,而二者的同时出现则表明其沉淀为热水流体与海水的对流混合所致^[22]。

Y/Ho 比值是与 Ce, Eu 异常性质不同的参数,其变化和流体的氧化-还原条件关系不大,而主要与元素络合行为差异有关^[7]。如 Y 在富 F 的溶液中相对 Lu 具有更明显的重稀土元素行为,而在富碳酸根离子溶液中的行为则相反,故热液萤石和菱铁矿 Y/Ho 比值分别大于和小于球粒陨石的比值^[7]。同样现代深海热水流体及海水均表现出可变的 Y/Ho 比值^[8,9]。这些现象表明 Y/Ho 比值是除 Ce, Eu 之外,又一重要的地球化学特征参数。

已有的研究表明,海底热水流体的 Y/Ho 比值变化,除与低酸度流体和岩石反应不够彻底而保留海水 Y/Ho 比值特征外,也可能与流体和海水不同比例混合以及铁氧化物对流体 Y, Ho 吸附程度不同有关^[8,23]。富铁硅质岩的 Y/Ho 比值在 $22 \sim 47$ 之间,与 Ce/Ce* 存在较明显的负相关关系(相关系数 -0.67) (图 4a)。由于海水具有较高的 Y/Ho、低 Ce/Ce* 比值,热水流体具有相对低的 Y/Ho、高 Ce/Ce* 比值,因此在流体-海水发生对流混合过程中,将随着海水混入比例的加大,混合流体的 Y/Ho 比值增大、Ce/Ce* 比值减小。同时,铁氧化物对 Ho 的吸附强度大于 Y, 对 Ce^{4+} 的吸附作用强于其他稀土元素,因此铁氧化物持续吸附的结果将使其自身 Y/Ho 比值逐渐减小、Ce/Ce* 比值逐渐变大。所以,富铁硅质岩的吸附和流体的对流混合,都可以显示图 4a 的变化规律。但由于绝大部分富铁硅质岩的 Y/Ho 比值接近或大于球粒陨石的比值,因此吸附作用的效应极为有限。故此可以推断,富铁硅质岩的 Y/Ho 比值变化主要受流体/海水混合作用控制。这同样可以从硅岩 $\text{Ce}/\text{Ce}^* \sim {}^{143}\text{Nd}/{}^{144}\text{Nd}$ (0.8 Ga), $\text{Y}/\text{Ho} \sim {}^{143}\text{Nd}/{}^{144}\text{Nd}$ (0.8 Ga) 之间表现出某种程度的正相关或负相关趋势得到进一步佐证(图 4b, c)。

由于热水硅岩并不象一般海相沉积物那样稀土

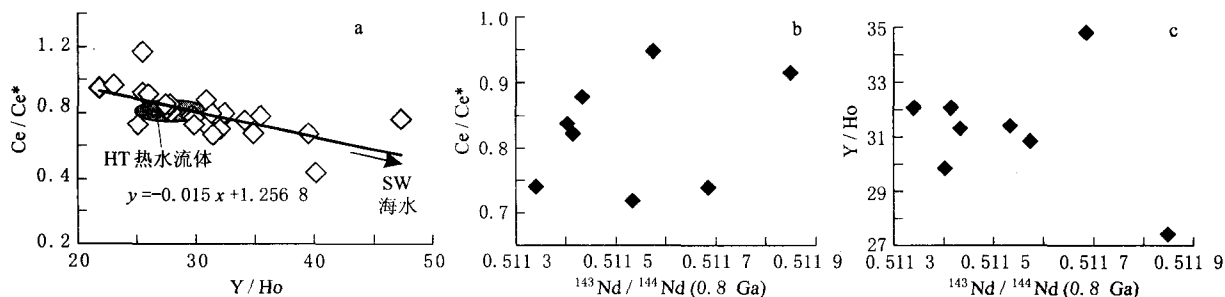


图4 富铁硅质岩 Ce/Ce^* - Y/Ho (a), Ce/Ce^* - $^{143}Nd/^{144}Nd$ (b), Y/Ho - $^{143}Nd/^{144}Nd$ (c) 协变关系

Fig. 4 Diagram of covariant parameters for iron-rich siliceous rocks Ce/Ce^* vs Y/Ho (a), Ce/Ce^* vs $^{143}Nd/^{144}Nd$ (b), Y/Ho vs $^{143}Nd/^{144}Nd$ (c)

主要源于上覆的海水,而是由海水与热水流体两组分构成,因此其稀土参数不象一般海相沉积物那样可以直接用来示踪海水性质或组成特征,而必须依据能够指示海水特征的一些地球化学参数的变化趋势进行推断。综合富铁硅质岩 Ce/Ce^* 值、 Y/Ho 比值之间以及二者与 $^{143}Nd/^{144}Nd$ (0.8 Ga) 之间所显示出的相关关系,可以看出碧口富铁硅质岩不同样品之间稀土元素比值、同位素组成差异主要受海水/流体不同程度混合控制。据此,可以根据上述参数的变化趋势推断参与成岩的海水特征。 Ce/Ce^* 、 Y/Ho 比值作为反映海水的参与程度的重要参数,可以根据二者之间表现出的规律性变化趋势,定义海水端元的某些特征。从富铁硅质岩 $Ce/Ce^* \sim Y/Ho$ 所拟合的方程,可以粗略推断当时海水的 Ce/Ce^* 值 0.55 左右,相当于现代洋盆内陆缘与远洋海盆地之间的过渡位置^[24,25]。

在以往的研究中,沉积物的 δCe 异常值通常被用来示踪其沉积古地理环境,但因为热水成因硅质岩稀土在成岩过程中除部分来自混合的海水外,还

有部分来自热水流体,所以由热水成因的硅质岩所记录的海水端元 δCe 值仅仅可能代表海水 Ce/Ce^* 值的上限,也就是说海水端元的 Ce 负异常应当比富铁硅质岩所定义的 Ce 负异常更显著。

综合富铁硅质岩 Sr 同位素组成特征和古海水 δCe 特点,碧口富铁硅质岩应形成于具有较多陆缘物质供给的大陆边缘向深海过渡的环境中。

4 结 论

4.1 富铁硅质岩的 Nd, Sr 同位素由于元素性质差异,前者主要记录了热水流体的信息,后者则主要反映了海水特征,其稀土来自下伏的火山岩和古海水。

4.2 Y/Ho - Ce/Ce^* 、 Ce/Ce^* - $^{143}Nd/^{144}Nd$ (0.8 Ga), Y/Ho - $^{143}Nd/^{144}Nd$ (0.8 Ga) 的相关趋势,表明富铁硅质岩为热水流体与海水通过对流混合形成。

4.3 由富铁硅质岩定义的古海水 δCe 异常特征和古海水富放射 Sr 特征,指示其产出于陆缘到深海盆地之间的过渡位置。

参考文献

- [1] 丁振举,刘丛强.碧口群古热水系统发育的富铁富铁硅质岩稀土元素地球化学证据[J]. *自然科学进展*, 2000, 10(5): 427-434.
- [2] 闫全人,王宗起,闫 臻,等.碧口群火山岩的时代——SHRIMP 锆石 U-Pb 测年结果[J]. *地质通报*, 2003, 22(6): 456-458.
- [3] 姚绍聪,李永飞,秦江锋.碧口群西段董家河蛇绿岩地球化学及 LA-ICP-MS 锆石 U-Pb 定年. *中国科学 D 辑*[J]. *地球科学*, 2007, 37(增 I): 262-270.
- [4] Asmerom Y, Jacobsen S B, Knoll A K, *et al.* Strontium isotopic variation of Neoproterozoic seawater: implication for crustal evolution[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1991, 55: 2 883-2 894.
- [5] Michard A, Albarede F, Michard G, *et al.* Rare earth elements and uranium in high-temperature solutions from East Pacific Rise hydrothermal vent field (13°N)[J]. *Nature*, 1983, 303: 795-797.
- [6] Mills R, Elderfield H. Rare earth element geochemistry of hydrothermal deposits from the active TAG Mount, 26°N mid-Atlantic Ridge [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1995, 59(17): 3 551-3 524.
- [7] Bau M, Dulski P. Comparative study of yttrium and rare-earth element behaviors in fluorine-rich hydrothermal fluids[J]. *Contrib Mineral Petrol*, 1995, 119: 213-223.
- [8] Bau M, Koschinsky A, Dulski P, *et al.* Comparison of partitioning behaviours of yttrium, rare earth elements, and titanium between hydro-genetic marine ferromanganese crusts and seawater[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, 60: 1 709-1 725.
- [9] Bau M, Dulski P. Comparing yttrium and rare earths in hydrothermal fluids from the Mid-Atlantic Ridge: implication for Y and REE behavior during near-vent mixing and for the Y/Ho ratio of Proterozoic seawater[J]. *Chemical Geology*, 1999, 155: 77-90.
- [10] Faure G. *Principles of Isotope Geology* (second edition)[M]. New York: John & Sons, 1986.
- [11] Galen P, Halverson A, Francis Ö, *et al.* Evolution of the $^{87}Sr/^{86}Sr$ composition of Neoproterozoic seawater[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2007, 256: 103-129.
- [12] Taylor S R, McLennan S M. *The continental crust: Its composition and evolution*[M]. Oxford: Blackwell Scientific Publication, 1985.
- [13] Piepgras D J, Wasserburg G J. Neodymium isotopic variations in seawater[J]. *Earth Planet Sci Lett*, 1980, 50: 128-138.
- [14] Piepgras D J, Wasserburg G J. Strontium and neodymium isotopes in hot springs on the East Pacific Rise and Guaymas Basin[J]. *Earth Planet Sci Lett*, 1985, 72: 341-356.

- [15] Klinkhammer G P, Elderfield H, Mitra A. Geochemical implications of rare earth elements patterns in hydrothermal fluids from mid-ocean ridges[J]. *Geochim Cosochim Acta*, 1994, 58: 5 105-5 113.
- [16] L Lewis A J, Komninou A, Yardley B W D, *et al.* Rare earth element speciation in geothermal fluids from Yellowstone National Park, Wyoming, USA[J]. *Geochim Cosochim Acta*, 1998, 62(4): 657-663.
- [17] 夏林圻, 夏祖春, 徐学义, 等. 碧口群火山岩岩石成因研究[J]. *地学前缘*, 2007, 14(3): 84-101.
- [18] Hass J R, Shock E L, Sassani D C. Rare earth elements in hydrothermal systems: Estimates of standard partial molal thermodynamic properties of aqueous complexes of the rare earth elements at high pressure and temperatures[J]. *Geochim Cosochim Acta*, 1995, 59: 4 329-4 350.
- [19] Sverjensky D A. Europium equilibria in aqueous solution[J]. *Earth Planet Sci Lett*, 1984, 67: 70-78.
- [20] Bau M. Rare-earth element mobility during hydrothermal and metamorphic fluid-rock interaction and the significance of the oxidation state of europium[J]. *Chemical Geology*, 1991, 93: 219-230.
- [21] Byrne R H, Kim K-H. Rare earth elements scavenging in seawater[J]. *Geochim Cosochim Acta*, 1990, 54: 2 654-2 656.
- [22] Barrett T J, Jarvis I, Jarvis K E. Rare earth element geochemistry of massive sulfides-sulfates and gossans on the Southern Explorer Ridge [J]. *Geology*, 1990, 18: 583-586.
- [23] Douville E, Bienvenu P, Charlou J L, *et al.* Yttrium and rare earth elements in fluids from various deep-sea hydrothermal systems[J]. *Geochim Cosochim Acta*, 1999, 63: 627-643.
- [24] Murray R, Buchholtz Ten Brink M R, Gerlach D C, *et al.* Rare earth, major, and trace elements in chert from the Franciscan Complex and Monterey Group, California: Assessing REE sources to fine-grained marine sediments[J]. *Geochim Cosochim Acta*, 1991, 55: 1 875-1 895.
- [25] Murray R, Buchholtz Ten Brink M R, Gerlach D C, *et al.* Inter-oceanic variation in the rare earth, major, and trace element depositional chemistry of chert: Perspectives gained from the DSDP and ODP record[J]. *Geochim Cosochim Acta*, 1992, 56: 1 897-1 913.

REE AND Nd-Sr ISOTOPIC COMPOSITIONS OF THE IRON-RICH SILICEOUS ROCK IN BIKOU TERRANE: IMPLICATION TO ANCIENT SEDIMENTARY ENVIRONMENT

SONG Shi-gang^{1,2}, DING Zhen-ju¹, YAO Shu-zhen¹, ZHOU Zong-gui¹

{ 1. Faculty of Earth Resources, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China; }
 { 2. Bureau of Land and Resources of Gansu Province, Lanzhou 730000, China }

Abstract: The REE distribution patterns of iron-rich siliceous rock samples in Bikou terrane showed commonly with Eu positive anomalies, $\delta\text{Eu} = 1.02 \sim 8.79$, varied Ce negative anomalies, $\delta\text{Ce} = 0.44 \sim 1.26$, and relative depleted LREE and enriched HREE, $(\text{La}/\text{Yb})_N = 0.071 \sim 1.285$. These parameters are similar to those of hydrothermal vent fluid on modern seafloor and indicate that the siliceous rocks were hydrothermal exhalative sedimentation generated by the convectonal mixing of seawater and hydrothermal fluid on ancient seafloor. Y/Ho ratio in siliceous rock samples ranges from 22 to 47, correlating with Ce/Ce* ratios obviously, reflecting that both ratios were controlled by two end members of hydrothermal fluid and seawater. Moreover, based on the fitting equation, the ancient seawater end member Ce/Ce* value (0.55) was deduced. The initial $\epsilon_{\text{Nd}}(t)$ values of iron-rich siliceous rock compared with contemporaneous mantle are between 4.9 to -5.1, roughly negative correlation with Ce/Ce* ratios, indicating that siliceous rock REE mainly comes from hydrothermal fluid and seawater. Meanwhile, the Sr isotopic composition with $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios from 0.710 053 to 0.717 020 were higher than not only contemporaneous mantle Sr ratio but also contemporaneous seawater Sr. These characteristics revealed that the ancient seawater forming the siliceous rock is of high radiogenic Sr. Based on the Ce negative anomaly and Sr isotope composition, the rock-forming setting of iron-rich siliceous rock was considered as the transition from continental margin to ocean basin.

Key words: REE; isotopic composition; iron-rich siliceous rock; Bikou terrane