

文章编号:1000-0550(1999)增-0706-06

706-711

碧口群热水沉积硅铁质岩地球化学特征与古流体作用^①

丁振举^{1,2}

刘丛强¹

1(中国科学院地球化学研究所 贵阳 550002) 2(中国地质大学 武汉 430070)

摘 要 研究了碧口群硅铁质岩的地质地球化学特征,认为碧口群硅铁质岩是碧口古洋盆发育过程中海底热液喷流产物,产于类洋脊环境。碧口硅铁岩的REE配分模式,特别是Eu异常及Ce异常变化提供了不同流体相互作用的信息。Eu正异常说明有高温流体参入,其异常程度与古流体和海水的混合程度有关;Ce负异常与Eu正异常出现在同一样品中说明在热液沉积物沉积前热液流体与海水发生了对流混合,异常大小可能反映海水与热液流体对流混合时参与比例不同。

关键词 热水沉积 硅铁质岩 地球化学 古流体 碧口群

第一作者简介 丁振举 1965年生 博士 地球化学专业

中图分类号 P595;P588.24+2

文献标识码 A

分布于陕甘川邻接区的中元古界碧口群是本区重要的铜、金矿床产出层位。碧口群硅铁质岩位于火山岩顶部,是多数碧口群铜矿床(点)的直接赋矿主岩,但目前对这一重要层位的研究程度很低,迄今为止尚未做过系统深入的研究工作。研究硅铁质岩的地球化学特征是揭示硅铁质岩成因、产出环境以及形成硅铁质岩有关的古流体活动特征的重要手段。对其进行研究不仅有助于对古流体地质作用的了解,同时也有助于深化本区铜矿床成因、成矿机制的认识。

1 硅铁质岩石的地质特征及产出背景

碧口地体位于勉略中生代缝合带^①的南侧,主要由元古界地层组成(图1)。其中的碧口群主要为一套细碧角斑岩系,是中元古代伴随地幔上隆及地壳减薄作用,沿扬子古板块北缘由陆缘裂谷发展为有限洋盆的裂陷增生过程中逐渐发育的。其岩性从底部基性、中酸性火山岩互层,到上部基性岩为主,呈渐变趋势。晋宁运动使碧口洋盆消失,碧口地体成为扬子统一陆块的组成部分。随着碧口地体南侧

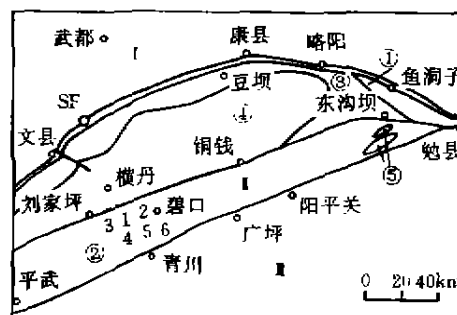


图1 研究区地质略图

SF. 勉略缝合带; I. 秦岭微板块; II. 碧口地体
III. 扬子古陆块; ①. 鱼洞子群; ②. 碧口群; ③. 豆坝群
④. 横丹群; ⑤. 雪花太平群; 采样点1~6

Fig. 1 The geologic sketch map of the study area

古生代后龙门裂陷谷的形成及其北侧晚古生代一中生代勉略新生洋盆的形成,碧口地体作为相对独立的块体而存在。产于碧口群的硅铁质岩石多呈透镜状分布于火山岩系地层中,总体上与火山岩平行分布,遭受低绿片岩相变质作用。其矿物组合主要以石英和磁铁矿为主,与其相伴的细粒黄铁矿纹层理极为发育,表现出明显的沉积特征。不同地点硅铁质岩在矿物组成及含量上表现出一定的差异。

^① 国家“九五”攀登计划预选项目: 项目编号:95-预-39和国家杰出青年科学家基金(批准号:49625304)共同资助
收稿日期:1998-11-11 收修改稿日期:1999-04-06

2 硅铁质岩常量元素地球化学特征及其产出环境

碧口群硅铁质岩主要由石英(16%~84%)、磁铁矿(7%~40%)、赤铁矿(0%~16%)等矿物组成,这些矿物在不同纹层中含量有所变化,因而尽管遭受一定程度的成岩和后期变质作用的影响,但仍显示出比较清楚的沉积特征。由碧口群硅铁质岩的常量元素分析结果(表1)可以看出,碧口群硅铁质岩的化学组成主要以 SiO_2 和铁的氧化物为主,占总组成的90%以上,其中尤以富铁最为特征, Fe_2O_3 (全

Mn)值为0.01,北太平洋海底喷流燧石岩的比值仅为0.03~0.04^[1],Galapagos裂谷喷口硅质堆积物比值几乎为0^[3],而正常沉积页岩和Mino地体层状硅质岩分别为0.62和0.60^[4]。本区硅铁质岩的 $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Fe}+\text{Mn})$ 比值全部小于0.2,反映热液贡献较大。在Al-Fe-Mn图解中(图2左),碧口群硅铁质岩石全部落在热水沉积区。在 $\text{Fe}/\text{Ti}-\text{Al}/(\text{Al}+\text{Fe}+\text{Mn})$ 的变异图上(图2右),本区硅铁质岩石也全部落在热水沉积端元一端。同时,在稀土元素特征上(见下)也表明本区硅铁质岩为热液喷流的产物。上述特征均表明,碧口群硅铁质岩为热液喷流成因。

由图3可见 SiO_2 与 Fe_2O_3 、CaO之间为明显的负相关,与MgO之间存在弱负相关关系; Al_2O_3 与MgO和 Fe_2O_3 与CaO具对数正相关。Si与Fe的负相关可能与二者化学性质不同有关,酸性的海底热液体与偏碱性的冷海水在海底混合时,由于温度、Eh、pH的变化使Si、Fe物质等沉淀。温度降低将导致 SiO_2 、Fe氧化物在水溶液中的溶解度减小,但同时pH的增大会增加 SiO_2 在水中的溶解度, Fe^{3+} 溶解度急剧下降,从而使二者产生负相关。CaO、MgO与 SiO_2 的负相关则可能与 CaCO_3 随温度降低而溶解度增大,及随海水混入比例加大而导致Mg的浓度增加有关。 Al_2O_3 与MgO和 Fe_2O_3 与CaO的对数正相关可能分别反映了溶于海水的陆源物质随海水混入量加大而变大,以及铁、钙随流体温度改变近同步变化的特点。

碧口群火山岩形成的构造环境已有多种论述:如张国伟等^[2]认为包括碧口群在内的秦岭早中元古界火山沉积岩是伸展构造体制的产物,代表裂谷与小洋盆并存的构造环境;严克明等^[5]认为碧口群产

表1 碧口群硅铁质岩石的常量元素分析结果($\times 10^{-2}$)

Table 1 Major element contents of the ferruginous silica rocks of Bikou group($\times 10^{-2}$)

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	NaO
1	64.60	0.32	19.48	9.85	0.87	0.20	0.01
2	33.30	10.83	27.11	18.42	2.09	4.36	0.26
3	62.44	1.16	26.56	4.81	0.24	1.51	0.01
4	81.83	0.55	12.75	2.08	0.23	0.09	0.01
5	76.03	3.94	5.27	8.07	1.55	0.26	0.04
6	69.85	0.19	22.71	4.92	0.15	0.38	0.01
	K_2O	MnO	TiO_2	P_2O_5	CO_2	H_2O	
1	0.04	0.16	0.01	0.06	0.18	0.36	
2	0.01	0.09	0.03	0.04	3.27	1.36	
3	0.01	0.02	0.01	0.13	0.31	0.55	
4	0.04	0.03	0.02	0.03	0.12	0.41	
5	0.01	0.46	0.01	0.07	0.12	2.51	
6	0.01	0.02	0.01	0.08	0.93	0.42	

数据由湖北地质实验研究所分析

铁)在13%~44%之间。

在硅铁质岩石地球化学研究中,Al通常被作为陆源物质的代表,而Fe、Mn常用来指示热液的贡献, $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Fe}+\text{Mn})$ 值随远离热液中心逐渐增加^[3,3]。东太平洋洋脊热水沉积物的 $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Fe}+$

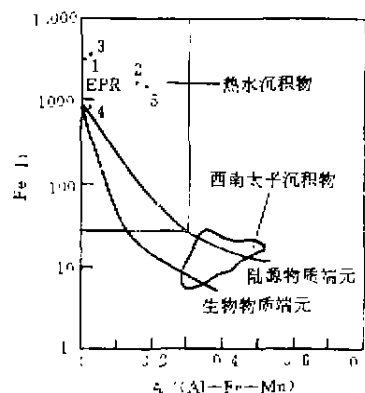
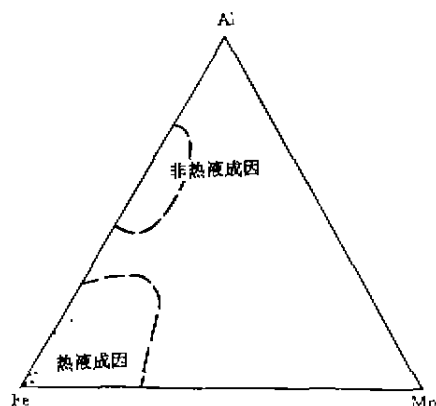


图2 碧口群硅铁质岩Al-Fe-Mn(左)、 $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Fe}+\text{Mn})-\text{Fe}/\text{Ti}$ (右)图解

Fig. 2 The diagnose of Al-Fe-Mn, $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Fe}+\text{Mn})-\text{Fe}/\text{Ti}$ of ferruginous silica rock of Bikou-group

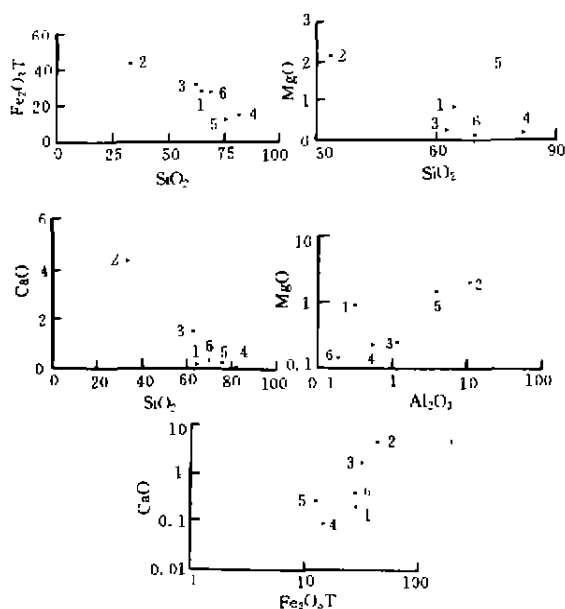


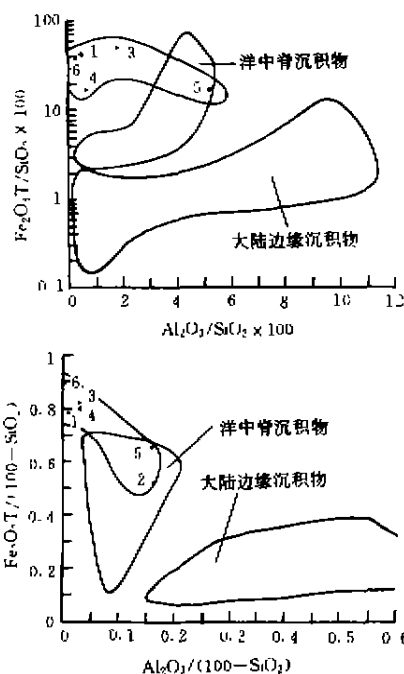
图3 碧口群常量元素关系图

Fig. 3 The relation of two major elements of ferruginous silica rocks of Bikou-group

出在“洋盆化”的裂陷海槽,称其为“类蛇绿岩套组合”;陶洪祥^[6]则认为碧口群为蛇绿岩套组合,为发育完整的沟弧盆体系;夏林析等^[7]认为碧口群火山岩是扬子陆缘伸展体制下的裂谷火山岩和大陆喷溢火山岩;本文作者^[8]曾认为碧口群火山岩代表陆缘基础上的裂谷到有限洋盆的环境。与火山岩伴生的硅铁质热水沉积物,是经下伏火山岩与海水相互作用,并在海底与海水相混合而发生沉淀后形成的。在海底与海水发生混合的过程中,溶入海水的陆源物质亦会伴随这个过程加入到热水沉积物中。其中陆源物质的多少一般取决于与陆缘之间的距离,而热液物质的贡献则与离裂陷中心的远近有关,因而沉积物的化学组成是相对陆缘和裂陷中心之间距离的函数。

因为Al与铝硅酸盐有关,所以可以用来指示陆源的供给。而Fe富集于近洋脊的含金属沉积物中,可被用来衡量洋脊扩张中心热液对沉积物的相对贡献。因此可以利用上述两个指标的相互关系研究沉积物的产出环境。Murray^[9]在对大量不同时代、不同环境的硅质岩样品进行数据处理及综合研究的基础上,提出了硅质岩产出环境的系列图解。本文利用其中 $Al_2O_3/SiO_2 \times 100 \sim Fe_2O_3/SiO_2 \times 100$ 、 $Fe_2O_3/(100-SiO_2) \sim Al_2O_3/(100-SiO_2)$ 的两个图解对所获得的数据进行投点分析(图4),除样品2在

$Al_2O_3/SiO_2 \times 100 \sim Fe_2O_3/SiO_2 \times 100$ 图中位于作图的范围之外,碧口群硅铁质岩群全部落在洋脊区或者附近,并且更贫Al富Fe,说明本区硅铁质岩石是类洋脊环境的产物。其成因与裂陷增生体制下海水在下伏火山热的作用下沿扩张中心发生循环对流,被加热的海水与岩石发生水岩交换,由富铁的热液与海水混合有关。硅铁质岩反映的环境与下伏火山岩产出环境相吻合,说明硅铁质岩的地球化学特征在一定程度上反映了产出环境的地质特征。

图4 碧口群硅铁质岩产出环境的 $Al_2O_3/SiO_2 \times 100 - Fe_2O_3/SiO_2 \times 100$ (左), $Al_2O_3/(100-SiO_2) - Fe_2O_3/(100-SiO_2)$ (右)图解Fig. 4 The environment diagnostic diagram of $Al_2O_3/SiO_2 \times 100 - Fe_2O_3/SiO_2 \times 100$, $Al_2O_3/(100-SiO_2) - Fe_2O_3/(100-SiO_2)$ of the ferruginous silica rocks of Bikou-group

3 硅铁质石的REE的组成特征及其对古流体作用的示踪

表2为碧口群硅铁质岩的REE分析结果。本区硅铁质岩的稀土总量很低, $\Sigma REE 2.115 \times 10^{-6} \sim 10.676 \times 10^{-6}$, $(Nd/Yb)_N = 0.37 \sim 7.43$ 。球粒陨石标准化的稀土配分曲线(图5)有如下特征:硅铁质岩的LREE相对于HREE表现为从亏损到富集;Ce从显著负异常到(0.392)到正异常(1.392);Eu从负异常(0.493)到正异常(3.965),呈逐渐过渡形式。Eu正异常的存在可能指示了有高温流体参与了成

岩作用,而 Ce 负异常的出现则反映了有海水的参与。

沉积岩的稀土元素配分模式取决于沉积物源岩的 REE 特征、沉积环境、水介质的物理化学性质等多种因素^[9-13]。而热水沉积硅铁质岩的 REE 配分模式则主要受热水流体的 REE 特征、海水混合比例的控制,是下伏岩石与热液水/岩反应强度以及热液/海水混合程度的综合体现,记录着流体作用过程的多种信息。现代海底热液流体及沉积物的稀土元素特征表明,不同地热活动场所的热液流体以富 LREE 和 Eu 正异常为特征,并且具有非常类似的配分模式^[14]。热液沉积物一般与热液流体具相似的配分模式, Eu 正异常被认为是热水流体参与的佐证。热液沉积物 Eu 异常随流体性质、海水混合程度、暴露在海水中时间、氧化程度、REE 寄主矿物含量变化等会发生一系列的变异^[15-19]。

表 2 碧口群硅铁质岩石的 REE 分析结果($\times 10^{-6}$)

Table 2 REE contents of the ferruginous silica rocks of Bikou group($\times 10^{-6}$)

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
1	5.154	3.252	0.373	0.973	0.219	0.254	0.170
2	0.154	0.442	0.087	0.263	0.112	0.023	0.183
3	1.058	0.692	0.231	0.924	0.306	0.110	0.365
4	0.305	1.110	0.117	0.846	0.153	0.064	0.154
5	0.736	1.319	0.215	0.869	0.311	0.107	0.474
6	0.379	1.000	0.186	0.622	0.182	0.202	0.159
	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
1	0.031	0.111	0.027	0.052	0.008	0.045	0.009
2	0.041	0.241	0.058	0.186	0.036	0.242	0.045
3	0.069	0.459	0.108	0.308	0.053	0.294	0.050
4	0.026	0.105	0.025	0.062	0.012	0.054	0.010
5	0.092	0.516	0.119	0.280	0.039	0.191	0.030
6	0.036	0.124	0.041	0.104	0.026	0.130	0.027

数据由地矿部武汉综合测试中心测试,分析仪器为 ICP-AES

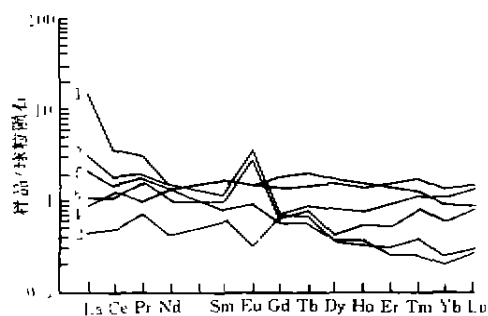


图 5 碧口群硅铁质岩稀土元素配分曲线

Fig. 5 The chondrite-normalized REE patterns of ferruginous silica rocks of Bikou-group

由图 5 可以看出,碧口群硅铁质岩的其中两个样品同时出现 Eu 正异常 Ce 负异常。由于下伏的碧

口群火山岩既无 Eu 异常也无 Ce 异常,所以直接继承源岩 REE 特征的可能性不大,可能主要反映了高温流体与海水在沉淀前的对流混合特征。由图 6 可见 Eu 异常与 Al_2O_3 为负相关,与 Fe_2O_3T/Al_2O_3 为正相关, $(Nd/Yb)_n$ 与 Al_2O_3 负相关,说明随热液影响程度的降低, Eu 异常逐渐从正变为负, LREE 从富集逐渐变为亏损,反映了热液流体与海水之间混合比例的相对变化。Ce 异常并未显示其同步变化趋势(图 6),既没有显示随陆源物质的相对增加 Ce 异常降低,也未显示相对富铁沉积物对 Ce 的强烈吸附,说明硅铁质沉积物沉淀后受暴露在海水的长时间长短的影响微弱,主要反映在沉积物沉淀前流体与海水混合的特点。

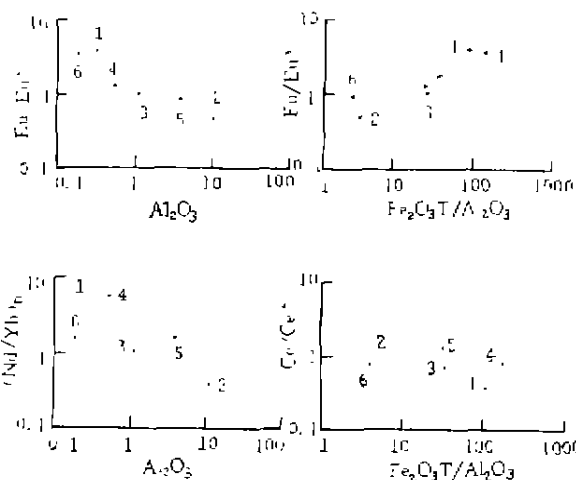


图 6 碧口群硅铁质岩稀土元素特征参数与常量元素之间变异图

Fig. 6 The variation show the REE's characteristic parameter and the major elements of ferruginous silica rocks of Bikou-group

4 结 论

碧口群硅铁质岩的常量元素以富铁贫铝为主要特征,说明其产于类洋脊构造环境。稀土元素的配分模式、Eu 异常、Ce 异常变化特征表明,硅铁质岩是加热海水经与火山岩相互作用循环回海底后与海水发生对流循环,由于物理化学条件的变化而引起沉淀的产物。随海水的混入比例不同,显示出稀土元素配分模式、Ce 及 Eu 异常的差异,反映了形成硅铁质岩的水岩作用、流体混合等特征的变化。本研究结果表明,硅铁质岩的地球化学组成及变化特征记录着成岩环境、流体活动的重要信息。对其进行研究不仅有助于了解硅铁质岩本身在流体作用下的成岩机制及水岩作用特点,而且对进一步研究与其共生的

海底热液喷流型矿床的成因、成矿过程都有重要帮助。

参考文献

- 1 张国伟,孟庆任,赖绍聪. 秦岭造山带的结构构造[J]. 中国科学(B),1995,25(9):994~1003
- 2 Adachi M, Yamamoto K, Suigiski R. Hydrothermal cherts and associated siliceous rocks from the Northern Pacific; Their geological significance as indication of ocean ridge activity[J]. *Sedimentary Geology*, 1986, 47:125~148
- 3 Bostrom K, Peterson M N A. The origin of Al-poor ferromanganese sediments in areas of high heat flow on the East Pacific Rise[J]. *Marine Geology*, 1969, 7:189~201
- 4 Yamamoto K. Geochemical characteristics and depositional environments of cherts and associated rocks in the Franciscan and Shimanto Terranes[J]. *Sedimentary geology*, 1987, 52:65~108.
- 5 严克明,耿树方. 秦巴及邻区构造研究的新进展和新认识[J]. 中国区域地质, 1993, (4):289~301.
- 6 陶洪祥,何恢亚,王全庆等. 扬子板块北缘构造演化史[M]. 西安:西北大学出版社,1993
- 7 夏林折,夏祖春,徐学义. 南秦岭中一晚元古代火山岩性质与前寒武纪大陆裂解[J]. 中国科学(D), 1996, 26(3):237~243
- 8 丁振举,姚书振,周宗桂. 碧口群地体中元古代构造属性[J]. 大地构造与成矿, 1998, 22(3):219~226
- 9 Murry R W. Chemical criteria to identify the depositional environment of chert; general principals and applications[J]. *Sedimentary Geology*, 1994, 90:213~232
- 10 Murray R W, 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]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1992, 56:1897~1913
- 11 Shimizu H, Masuda A. Cerium in chert as an indication of marine environment of its formation[J]. *Nature*, 1977, 266:346~368
- 12 Rangin C, Steinberg M, Bonnot Courtois C. Geochemistry of the Mesozoic bedded cherts of central Baja California[J]. *Earth and Planetary Science Letter*, 1981, 54:313~322
- 13 McLennan S M. Rare earth elements in sedimentary rocks; Influence of provenance and sedimentary processes[A]. In: Lipin B R, McKay G A, eds. *geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements*[C]. *Rev. Mineral*, 1989, 21:169~200
- 14 Klinkhammer G P, Elderfield H, Mitra A. Geochemical implications of rare earth element patterns in hydrothermal fluids from mid-ocean ridges[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1994, 58:5105~5133
- 15 Cocherie A, Calvez J Y, Oudin-Dunlop E. Hydrothermal activity as recorded by Red Sea sediments; Sr-Nd Isotopes and REE signatures[J]. *Marine Geology*, 1994, 118:291~302
- 16 Hekinian R, Hoffert M, Larqué P, *et al.* Hydrothermal Fe and Si oxyhydroxide deposits from South Pacific intraplate volcanoes and East Pacific Rise axial and off-axial regions[J]. *Economic Geology*, 1993, 88:2099~2121
- 17 Mills R A, Elderfield H. Rare earth element geochemistry of hydrothermal deposits from the active TAG Mound, 26°N mid-Atlantic Ridge[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59:3511~3524
- 18 Olivarez A M, Owen R M. The europium anomaly of seawater; implications for fluvial versus hydrothermal REE inputs to the oceans[J]. *Chemical Geology*, 1991, 92:317~328
- 19 Ruhlin D E, Owen R M. The rare earth element geochemistry of hydrothermal sediments from the East Pacific Rise; examination of a seawater scavenging mechanism[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1986, 50:393~400

Geochemical Characteristics of Hydrothermal Ferruginous Silica Rocks in Bikou Group, Implications for Ancient Geofluid Processes

DING Zhen-ju^{1,2} LIU Cong-qiang¹

1(Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences Guiyang 550002)

2(China University of Geosciences, Wuhan 430074)

Abstract

Bikou terrane, located on the south side of Mian(xian)-Lue(yang) suture zone which divides south Qinling paleo-plate into two parts during the later Paleozoic and early Mesozoic era, is a part of Qinling orogenic belt. The terrane is composed of Bikou-group volcanic rocks and other Proterozoic stratum. Bikou group is the main host stratum of copper deposits and hydrothermal ferruginous silica rocks. The origin of the ferruginous silica rocks has been identified according to their geologic and geochemical characteristics. It is thought that the ferruginous silica rocks are the paleo-seafloor hydrothermal exhalative products during development of Bikou paleo-ocean. The geological setting of the ancient seafloor hydrothermal system is similar to modern oceanic ridge.

The REE patterns of the rocks possess Eu and Ce anomalies, which reflect an interaction between hydrothermal water and seawater. The positive Eu anomaly and its various magnitude show a mixing of high-temperature fluid with ambient seawater. Those samples with both negative Ce and positive Eu anomalies indicate that during their formation, a circulating and convecting mixing process prior to the precipitation of the ferruginous silica matter was involved. Meanwhile, the variable magnitudes of the Ce anomalies most likely reflect the participation of seawater with different proportions.

Key words hydrothermal deposit ferruginous silica rock geochemical characteristics geofluid Bikou-group