

南秦岭主要类型热水沉积岩的 REE 地球化学*

薛春纪 马国良 隗合明 曾章仁

(西安地质学院资源系 710054)

提 要 南秦岭泥盆纪沉积柱中产有多种类型海底热水沉积岩, 它们的 ΣREE 偏低 (平均 63.09×10^{-6}), REE 配分曲线平缓右倾, $\text{La}/\text{Yb}=2\sim 8$, Ce 亏损, 总体上与海水相似。产于 Sedex 含矿层中的热水沉积岩具有正 Eu 异常, 与现代海底热液及红海热液沉积物可比; 而产于 Sedex 含矿层以下地层中的热水沉积岩 Eu 亏损, 与 EPR 热液沉积物相似。 REE 地球化学研究和岩石学研究结果一致, 支持热水沉积岩 REE 来源于海水及部分下伏沉积柱 (包括基底), 含矿热水沉积岩是盆地热演化到一定阶段具有一定深度和规模的循环对流体系在海底的化学沉积, 而 Sedex 含矿层以下地层中的热水沉积岩则是浅部热水对流循环的海底显示, 成岩和变质作用对岩石的 REE 未造成影响。

关键词 热水沉积岩; REE ; 南秦岭

中图分类号 P59, P611

热水沉积是一种对古今金属和非金属聚集都具有重大意义且相当普遍的成岩成矿方式之一。南秦岭泥盆纪沉积柱中产有多种类型热水沉积岩^[1], 笔者最近对它们的 REE 进行了研究, 试图揭示热水沉积岩的 REE 地球化学基本特性, 加深对热水沉积成岩成矿作用的认识, 为南秦岭热水沉积岩的识别与找矿提供 REE 地球化学依据。

1 样品及 REE 分析结果

热水沉积岩样品部分采自南秦岭泥盆系地层, 部分采自其中的 Sedex 型 ZnPb (Cu 、 Ag 、 Au) 含矿层, 分布在陕西的山阳、柞水、凤县和甘肃的成县、西和、徽县等地, 包括了迄今发现的主要类型热水沉积岩。这些样品据其产出的地层位置和矿物组成, 可以分为产于 Sedex 含矿层以下地层中的似碧玉层纹钠长石岩、钠长石质角砾岩和产于 Sedex 含矿层中的硅质岩、重晶石岩、钠长石岩、绿泥石岩等六类。前一大类分布在 Sedex 含矿层以下沉积厚度 $500\sim 1000\text{m}$ 范围内, 不伴生硫化物矿层, 规模较小; 后一大类作为块状硫化物矿体的直接容矿岩

1995—10—15 收稿

作者简介: 薛春纪, 男, 33岁, 副教授, 曾发表《凤太矿田硅质岩与成矿关系》等论文多篇 (陕西·西安)

* 中国科学院矿床地球化学开放研究实验室科学基金资助

石,与矿层硫化物岩密切伴生,构成沉积厚度跨越百余米的 Sedex 含矿层,规模相对较大。在海盆沉积柱中,这些岩石产出的相互关系见图 1。

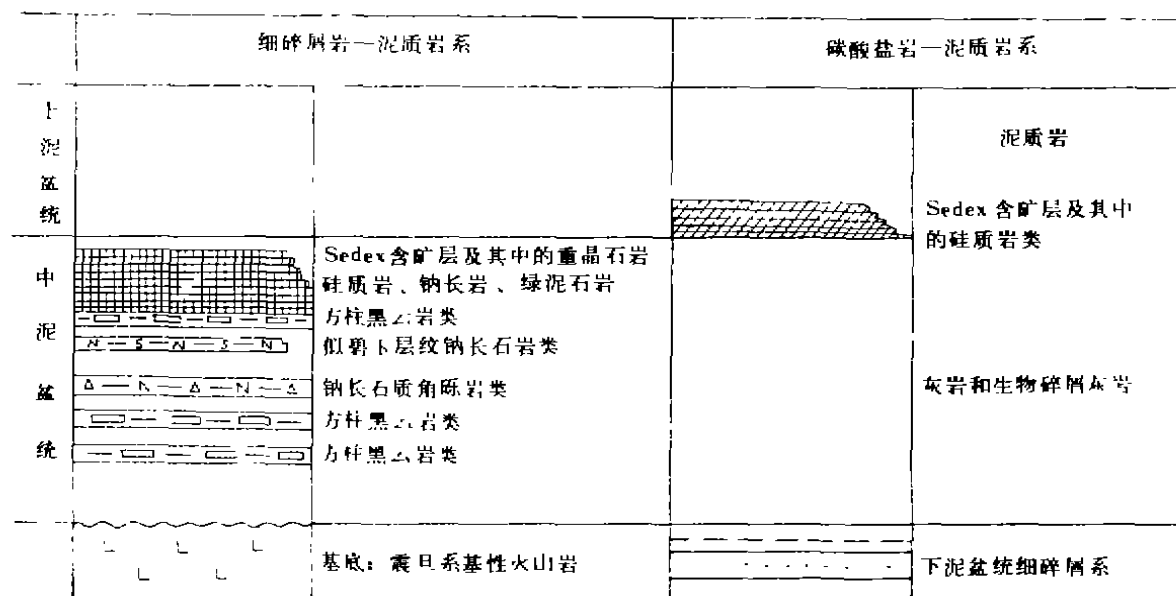


图 1 南秦岭主要类型热水沉积岩在地层中的相互关系示意图

样品的 REE 分析主要在中国科学院矿床地球化学开放研究实验室完成,部分样品在核工业部北京三所分析,采用等离子体光谱法和 x—射线荧光光谱法,分析结果见附表。

附表 南秦岭主要类型热水沉积岩的 REE 分析结果 ($\times 10^{-6}$)

岩石类型	硅质岩	重晶石岩	钠长石岩	绿泥石岩	似碧玉层纹钠长石岩	钠长石质角砾岩
样品数	19 ^a	1 ^b	7 ^c	4 ^d	3 ^e	13 ^f
La	8.29	5.49	16.42	9.98	10.20	14.37
Ce	13.27	15.58	42.20	21.06	21.80	26.50
Pr	2.38	1.14	5.66	4.03	4.42	3.07
Nd	8.10	4.27	22.54	13.95	10.7	14.19
Sm	1.63	0.84	4.57	3.30	2.14	2.64
Eu	0.05	0.31	1.26	1.56	0.82	0.53
Gd	1.25	0.60	3.65	4.1	3.31	3.3
Tb	0.23	0.14	0.75	0.88	0.87	0.38
Dy	1.15	0.57	3.37	3.79	4.54	2.37
Ho	0.26	0.16	0.70	0.74	1.14	0.58
Er	0.63	0.13	1.50	1.86	3.10	1.32
Tm	0.13	0.07	0.29	0.30	0.39	0.22
Yb	0.67	0.35	1.67	1.64	3.19	1.13
Lu	0.13	0.04	0.28	0.31	0.61	0.19
ΣREE	38.83	29.87	104.46	67.48	66.75	70.93

注: a. 银洞子含矿层上部似碧玉岩 3 个, 铅硐山含矿层中铁白云石硅质岩 6 个, 八方山含矿层中铁白云石硅质岩 3 个, 邓家山含矿层中硅岩 3 个, 洛坝含矿层硅岩 4 个;

- b. 银洞子含矿层;
- c. 桐木沟含矿层中方解石钠长石岩 2 个, 银洞子含矿层中铁白云石钠长石岩 3 个, 厂坝—李家沟含矿层中含 Zn、Pb 硫化物似层纹钠长石岩 2 个;
- d. 银洞子含矿层中含黄铁矿绿泥石岩 2 个, 大河沟含矿层中含磁铁矿绿泥石岩 2 个;
- e. 柞水小岭车房沟 2 个, 马耳峡 1 个;
- f. 山阳桐木沟、王庄、中岭三处钠长石质角砾岩的铁磷酸盐胶结物 5 个, 山阳桐木沟钠长石质角砾岩 6 个, 柞水马耳峡钠长石质角砾岩 2 个。

球粒陨石标准化的岩石和矿石稀土元素配分模式见图 2。

2 REE 配分模式的成因分析

2.1 变质作用的影响

尽管南秦岭泥盆系经受了绿片岩相变质作用, 但研究证明, 存在与海底热水沉积岩有关的变质前热液蚀变晕和同生海底热水蚀变岩^[2], 而且同生海底热水蚀变的温度比区域变质的温度还要高。另外, 作为潜在的 REE 迁移络合剂的挥发份 F、Cl 在区域变质过程中, 被限制在热水沉积岩中有限的范围内, 这种范围可能不大于几毫米^[3], 可以认为区域变质作用是仅发生在封闭系统。Taylor (1986) 证明岩石发生区域变质时, REE 是不活动的, 如果不发生部分熔融, 变质作用就不会影响初始的 REE 配分模式^[4]。因此, 可以认为热水沉积岩 REE 地球化学特征是变质前地质作用的结果。

2.2 变质前地质作用的影响

热液蚀变岩 REE 的分布取决于原岩中 REE 含量、REE 在岩石和流体之间的分配及交代反应的类型; 如果岩石是化学沉积产物, 其 REE 配分型式反映沉积流体的 REE 配分型式^[5]。南秦岭经成岩和变质的热水沉积岩, 它们与地层整合状产出及沿走向在数千米范围内的连续性说明, 热水沉积岩属化学沉积, 而不是火山岩或热液交代的沉积岩。

南秦岭热水沉积岩不同的 Σ REE 可由两方面因素引起, 一是 REE 在不同矿物与热水流

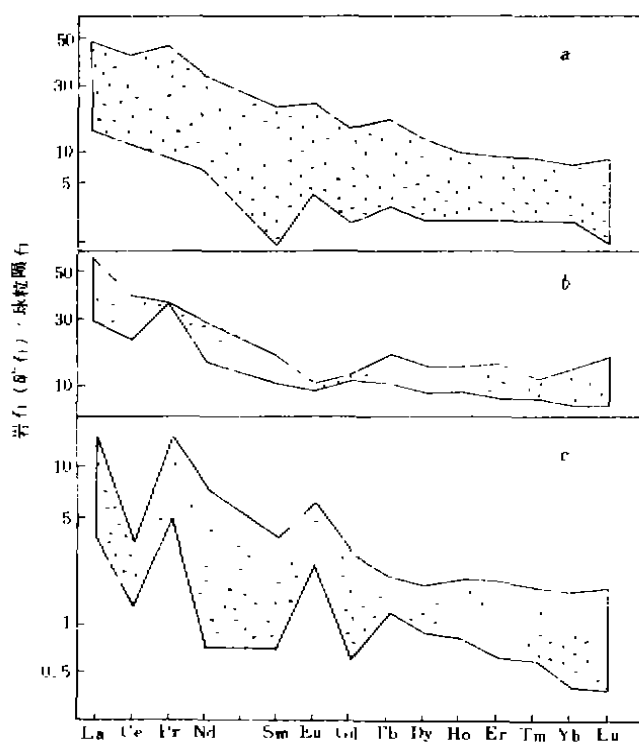


图 2 南秦岭热水沉积岩石和矿石的 REE 配分型式

a. 产于 Sedex 含矿层中的热水沉积硅质岩、重晶石岩、钠长石岩和绿泥石岩, 共计 31 个样品的 REE 分布范围; b. 产于 Sedex 含矿层以下地层中的热水沉积似碧玉层纹钠长石岩、钠长石质角砾岩共计 26 个样品的 REE 分布范围; c. 南秦岭 Sedex 型 Zn、Pb、Ag、Cu 硫化物矿石 16 个样品的分布范围

体之间的分配系数,二是岩石化学沉积时,介质的物理化学条件。REE 在组成热水沉积岩的几种基本组成矿物:石英、钠长石、重晶石、绿泥石、铁碳酸盐等中的分馏尚不十分清楚,但因它们在原始沉积时是一种雏晶或不定形,估计它们吸附 REE 离子或它们的氢氧化物、碳酸盐是一种最大的可能^[3]; pH 降低有助于 REE 溶解, pH 的升高, REE 以氢氧化物或碳酸盐的形式沉淀,或在矿物的交换位置上交代 H^+ , 或 REE 吸附在矿物表面上^[6]。温度、压力升高有利于 REE 溶解,反之, REE 易沉淀。在海底热水活动过程中,海底局部水介质的温度是渐渐升高的,酸碱度出因深部酸性卤水的溢出而逐步变得偏酸性。钠长石岩类一般产于 Sedex 含矿层的底部,代表了热水活动初期的堆积物,低温和偏碱性是 REE 大量在其中沉淀的原因之一;而硅质岩和重晶石岩一般都产在 Sedex 含矿层的上部和边部,代表了海底热水活动中晚期阶段的化学沉积物,当时水介质相对高温和偏酸性有利于 REE 大量溶解,而能和岩石一起沉淀的 Σ REE 很少。

Svenjendky (1984) 指出,低温时 Eu 的主要价态为三价,温度大于 250°C 时, Eu 主要为二价,还原条件导致 Eu 以 Eu^{+2} 为主。南秦岭 Sedex 含矿层以下地层中的热水沉积岩 Eu 明显亏损(图 2 中 b),可能说明它们形成相对低温或氧化条件;而 Sedex 含矿层中的热水沉积岩 Eu 表现富集可能反映流体富 Eu^{+2} , 进而反映了高温或还原条件^[7]。

2.3 热水沉积岩层以下沉积柱

海水通过在洋壳岩石中对流循环而发生的水-岩反应是洋底一种极普遍而且重要的海洋地球化学现象,它改变着海水的化学平衡。在被动大陆边缘盆地内的热水沉积岩的成岩物质主要是通过海水和下伏沉积柱中岩石的反应被淋滤出来,所以,下伏沉积柱的 REE 组成特征是影响热水沉积岩 REE 地球化学的因素之一。

热水沉积岩层下伏沉积柱的 $\Sigma\text{REE} = (201.46 \sim 161.38) \times 10^{-6}$, $\text{La/Yb} = 16.49 \sim 12.58$, $\delta\text{Eu} = 0.27 \sim 0.77$, $\delta\text{Ce} = 0.75 \sim 0.78$ 。热水沉积岩富 LREE, 贫 HREE, (除重晶石岩外) Ce 普遍亏损等特征可以认为是对下伏沉积柱 REE 配分型式的继承;但是 ΣREE 相对偏低,配分曲线相对平缓,这可用形成热水沉积岩的水介质主要为下渗的海水来解释。Sedex 含矿层中的热水沉积岩 Eu 表现正异常,与下伏沉积柱截然不同,但这种正异常与更下部基底中的基性火山岩表现的正异常^[8]相吻合,说明基底岩石参与了水-岩反应,反映与 Sedex 含矿层中热水沉积岩有关的对流循环体系已达到基底深度和一定规模,这与上面分析的它们形成的相对高温或还原水介质沉积条件是一致的,因为对流循环体的深度和规模大小与还原热水到达海底造成水介质高温或极低 Eh 值成正比;而 Sedex 含矿层以下地层中的热水沉积岩 Eu 亏损,可认为是对下伏沉积柱或海水 REE 配分型式的继承,反映了它们仅与浅部循环体系有关。

2.4 海水

海水是热对流循环体系中主要流体相,是热水沉积岩中 REE 的主要来源之一,也是水-岩反应从下伏沉积柱中萃取成岩成矿物质和 REE 的主要介质,它对热水沉积岩的 REE 分布产生重要影响。正常海水中 REE 浓度很低,变化范围为 $1 \sim 100 \text{Pmol/Kg}$ ^[9,10]。球粒陨石标准化的海水 ($\times 10^6$) REE 配分模式(图 3)随原子序数的增加富集程度降低,虽然 HREE 稍有富集,但其极平缓的右倾形式相对稳定。海水明显亏损 Ce, Ce 是可以氧化成 Ce^{+4} 状态, Ce 很可能是经海水的氧化作用而分馏进入沉积物中^[11]。海水的 Eu 也表现亏损。

南秦岭热水沉积岩的球粒陨石标准化 REE 配分模式(图 2 中 a, b)与海水的 REE 配分

型式相似,反映了这些岩石 REE 的海水来源。所不同的是:①热水沉积岩 LREE 与 HREE 的分异相对海水较强,La/Yb 值大于海水,低于下伏沉积柱,这可能说明岩石的 REE 除受海水 REE 组成支配外,也同时受到下伏沉积柱影响,是两种因素共同作用的结果;②热水沉积岩 Ce 的亏损比海水弱的多,甚至出现 Ce 的富集(重晶石岩),这可以用热水化学沉积时,深部来源的还原卤水和快速热水沉积覆盖保持的极低 Eh 值条件,使 Ce 以 Ce^{+3} 价态为主,从而不会造成它与相邻元素的显著分离来解释。而海水中自由氧使 Ce 以 Ce^{+4} 形式大量进入沉积物,造成海水本身极显著的亏损 Ce。

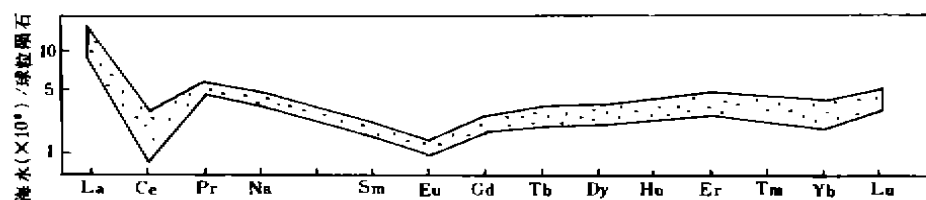


图3 海水 ($\times 10^6$) REE 配分型式

为太平洋1个样品^[9]、近赤道大西洋16个样品平均值^[10]和北大西洋2个样品平均值^[10]的分布范围

南秦岭 Sedex 含矿层以下地层中的热水沉积岩和海水一致, Eu 表现亏损,可认为是浅部循环中海水 REE 特征的反映。而 Sedex 含矿层中的热水沉积岩不同于海水, Eu 表现富集,这可能与深部(例如基底中基性火山岩) REE 来源有关,反映 Sedex 含矿层中热水沉积的生成与盆地热演化中规模和深度较大的对流循环体系有关,这与上文的分析相吻合。

2.5 现代海底热液及沉积物

人们已经知道,海水通过洋壳循环的热液对流发生在海底扩张的中心,成矿热液系统较为局限,并产生酸性还原的富金属热水溶液^[12]。一系列沉积物以结壳和热液沉积的方式形成热液系统的排泄带。

东太平洋中脊、赤道大西洋和红海的含金属沉积物 REE 变化大,REE 分馏趋势明显。大多数已发表的东太平洋脊含金属沉积物的 REE 配分型式与海水相似(图4中1),只是在绝对丰度上有差异^[11,13]。包括 Ce、Eu 异常在内的球粒陨石标准化 REE 配分曲线的这种相似性,可能用来指示 REE 的海水来源。

与东太平洋脊热液沉积相反,红海^[14]的热液沉积极富 LREE 和 Eu (图4中2),红海海底的含金属沉积物代表一套相对较纯的热液沉积^[12],表明其 REE 配分形式为热液成因。海底热液流体(图5) REE 组成出表现为极富 LREE 和显著的正 Eu 异常^[15]、这表明富集 LREE 和 Eu 为热液成因标志。

南秦岭主要类型热水沉积岩富 LREE, 贫 Ce, δEu 可正可负,球粒陨石标准化的 REE 配分模式总体上与海水相似等一些特点都与现代海底热水沉积物可比(虽然这里是无典型大洋地壳的被动大陆边缘盆地)。Sedex 含矿层中热水沉积岩与现代海底热流体及红海热液沉积物具有极为相似的 REE 配分型式(图2中a、图5、图4中2),表明它们的 REE 配分曲线是热液成因;而 Sedex 含矿层以下地层中的热水沉积岩与东太平洋脊热液沉积物相似,富 LREE, 贫 HREE、Ce 和 Eu, 或者说明它们是浅部对流循环体系的产物,更多的继承了海水的 REE

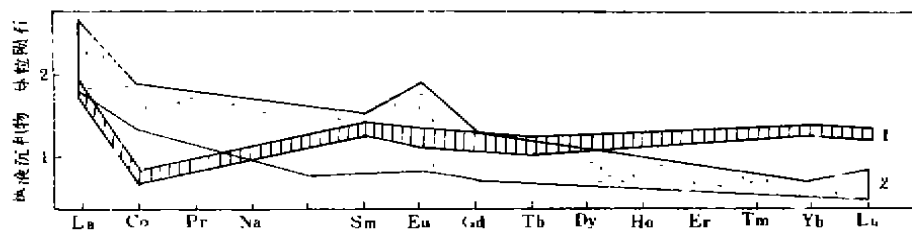
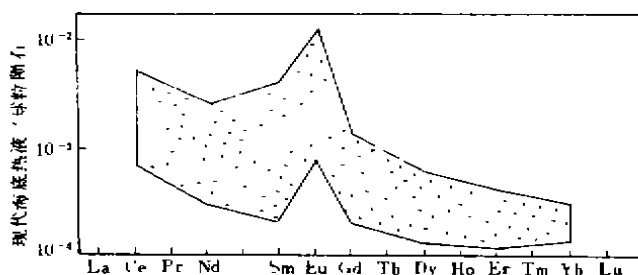


图4 现代海底热液沉积的REE配分型式

1. 从东太平洋海的21个岩芯中采得的45个样品的分布范围^[13];2. 从红海洋中脊8个岩芯中采得的10个样品的分布范围^[14]

配分型式,或者说明其中混有一定量的水成正常沉积物。Sedex含矿层以下地层热水沉积岩具有负Eu异常,而Sedex含矿层中热水沉积岩Eu正异常,这一截然变化的原因,结合上文的讨论,笔者认为前者是盆地热演化早期阶段小规模浅部对流循环体系的海底排放物,当时海底热水活动强度小,水介质温度低,Eh相对较高,

图5 东太平洋脊海底热液的REE配分型式^[15]

所以它们更多的继承了海水的REE配分型式,而且其混入一定量的水成沉积REE;而后者则是盆地热演化到一定阶段大规模深部对流循环体系在海底的堆积物,当时海底热水活动强烈,水介质温度较高,更还原,沉积作用以热水化学沉积为主,水成沉积的混入量很小,它们的REE配分型式除受海水REE组成支配外,同时受下伏地层和基底火山岩REE配分型式的影响。

3 结论

南秦岭主要类型热水沉积岩不同的REE配分模式是变质前地质作用的结果。热水沉积岩REE配分模式同时受海水和下伏沉积柱(部分基底岩石)REE配分型式的支配,REE主要来源于海水,其次为下伏沉积柱及基底的掺和。Sedex含矿层以下地层中的热水沉积岩REE配分型式不同于Sedex含矿层中的热水沉积岩,前者是对流体系浅部循环的海底堆积物,代表了盆地热演化的初期阶段,后者则是盆地热演化一定阶段对流循环体系具有相当规模和深度时的海底热水沉积物,它所造成的海底水介质酸性和还原强度相对前者更大。总体上,这些热水沉积岩的 ΣREE 较低,球粒陨石标准化的REE配分曲线平缓右倾,Ce亏损,与海水的REE配分曲线相似;Eu可显正、负异常。

本文承蒙祁思敬教授指导,谨致谢意!

参 考 文 献

- 1 薛春纪, 祁思敬, 马国良等. 秦岭泥盆纪海底热液沉积岩的岩石学和地球化学 (《秦岭热水沉积型铅锌(铜)矿床》. 北京: 地质出版社, 1993
- 2 薛春纪, 马国良. 东秦岭泥盆纪成矿海盆中一种(准)同生热水蚀变岩研究. 矿物岩石, 1993; 13 (1)
- 3 Henserson P. Rare Earth Element Geochemistry. Elsevier Science Publoshers B. V. 1984
- 4 Taylor S R, Rudnick R L, Melennan S M and Eriksson K A. Rare earth element patterns in Archean high-grade metasediments and their tectonic significance. Geochim Cosmochim Acta. 1986, 50
- 5 Graf J L. Rare earth elements as hydrothermal tracers during the formation of massive sulfide deposits in volcanic rocks. Econ Geol. 1977, 72: 527~548
- 6 王中刚, 于学元, 赵振华等. 稀土元素地球化学. 北京: 科学出版社, 1989
- 7 Lottermoser B G. Rare earth element study of exhalites within the Willyama Supergroup Broken Hill Block Australia. Mineral deposita. 1989, 24: 92~99
- 8 张本仁等. 陕西山阳柞水成矿带区域地球化学. 武汉: 中国地质大学出版社, 1989
- 9 Goldberg E D, Koide M, Schmitt R A and Smith R H. Rare earth distributions in the marine envionment, J Geophys Res. 1963, 68: 4209~4217
- 10 Høgdahl O T, Melsom S and Bowen V T. Neutron activation analysis of lanthanode elements in sea water. Adv Chem Series. 1968, 73: 308~325
- 11 Piper D Z. Rare earth elements in the sedimentary cycle; a summary. Chem Geol. 1974, 14 (4)
- 12 Rona P A et al. Hydrothermal mineralization at oceanic ridges. The Canadian Mineralogist—Seafloor Hydrothermal Mineralization. 1988, 26 (3): 431~466
- 13 Marchig V, Erzinger J and Heinze P M. Sediments in the black smoker area of East Pacific Rise (18. 5° S). Earth Planet Sci Lett. 1986, 79: 93~106
- 14 Courtis C and Treuil M. Distribution des terres rares et de quelques elements en trace dans les esdiments recents des fisses de la mer riuge. Chem Geol. 1977, 20: 57~72
- 15 Michard A and Albarede F. The REE content of some hydrothermal fluids. Chem Geol. 1986, 55

REE GEOCHEMISTRY OF MAIN TYPES OF HYDROTHERMAL SEDIMENTARY ROCKS IN SOUTH QINLING

Xue Chunji Ma Guoliang Wei Heming Zeng zhangreng
(Xi'an College of Geology)

Abstract

There are many types of seafloor hydrothermal sedimentary rocks in Devonian column, South Qinling. Their ΣREE are low (average 63.09×10^{-6}), the REE patterns are gently right deviation, $\text{La/Yb}=2\sim 8$, Ce is deficit and the overall tendency of the pattern are similar to the REE patterns of sea water. The hydrothermal sedimentary and can be compared to modern seafloor hydrothermal sedimentary rocks within the the stratum below Sedex ore-bearing bed possess Eu deficit and are similar to EPR hydrothermal Sediments. The REE geochemical study and geological and petrological study have the same result and suport that the hydrothermal sedimentary rocks REE came from the sea water and the partial REE mixing of under sedimentary column (including the base), the ore-bearing hydrothermal sedimentary rocks were seafloor chemical stdimtns of the convection systim with certain scale and depth during the cettain tine of the basin heat evolution and the hydrothermal sedimentary rocks in the stratum below the Sedex ore-bearing bed were seafloor shows of hydrothermal shallow convection and circulation. The diagenesis and metamorphism had not influence on the REE of the rocks.

Key words Hydrothermal Sedimentary Rocks, REE, South Qinling