

丹池盆地热水成因硅岩的 沉积地球化学特征

周永章

(中国科学院地球化学研究所)

提要 丹池盆地硅岩 (D_3^1) 属于典型的热热水成因沉积物。它的显著地球化学特征之一是 Sb、As 和 Ag 富集, 而 REE 贫乏, 并且从近热水喷口→远离热水喷口, 即沿着类碧玉岩→纹理状硅岩→块状泥质硅岩→硅页岩方向, 元素、元素组合及稀土元素特征出现规律性的变化。

主题词 丹池盆地 热水沉积 硅岩 元素组合

作者简介 周永章 男 24岁 博士生 沉积地球化学与数学地质

丹池盆地位于桂西北部, 是晚古生代至早中生代在浅海碳酸盐台地上发育起来的台盆相沉积盆地。在盆地内, 硅岩的产出层位稳定, 集中产在榴江组 (D_3^1) 中。硅岩的颜色以黑色调为主, 细分散状有机质含量较高。矿物成分比较简单, 主要是隐晶质玉髓和微晶自生石英, 两者通常占矿物总量的 90% 左右; 杂质矿物以粘土、碳酸盐和铁锰氢氧化物为多见。根据岩性特征的不同, 丹池盆地 D_3^1 硅岩可大致分为 4 类: 硅页岩、块状泥质硅岩、纹理状硅岩和类碧玉岩*。

前人的工作表明 (陈先沛等, 1988): 该盆地 D_3^1 硅岩是典型的含 SiO_2 热水沉积物; 据 $\delta^{18}O$ 测温, 类碧玉岩→纹理状硅岩→块状泥质硅岩→硅页岩代表了一个高温到低温, 即近热水喷口至远离热水喷口的硅岩沉积序列。

由于它具有代表性, 充分研究丹池盆地 D_3^1 硅岩的地球化学特征, 将会深化对台盆相地层和热水沉积作用的认识。

一、元素含量特征

表 1 给出了远离矿化区的 D_3^1 硅岩元素含量 (稳健丰度分析的结果) 及其与沉积岩元素丰度值和广西泥盆系硅岩元素平均含量的比值。

从表 1 可以看出:

(1) 与沉积岩丰度值比较, Sb、As、Ag 和 Ga 的含量偏高; Ni、Co 和 V 的含量相近; 而 Cu、Zn、Pb、Cr、B 等元素的含量偏低。

上述结果与前人工作的结论基本上是一致的。Maxchiy (1982) 在研究了现代大洋热水沉积物的微量元素特征后指出, Sb 和 As 富集是热水沉积物区别于正常沉积物的重要标

* 周永章, 台盆相地层的沉积地球化学及数学地质特征研究, 硕士学位论文, 1987.

志。White (1981) 研究了美国内华达州 Steamboat 现代热泉华沉积的金属成矿元素特征, 并指出: 在泉口附近化学沉积的硅质泥中, 富含 Ag (150ppm)、Sb (1.5%)、As (700ppm) 和 Au (510ppb), 甚至这些元素可以形成矿床, 而 Cu、Pb、Zn 的含量并不高 (Cu 20ppm、Pb 7ppm、Zn 50ppm)。

因此, 作出下述结论可能是可靠的: Sb、As、Ag 和 Ga 含量高是丹池盆地热水成因硅岩的重要标志。

表 1 丹池盆地硅岩(D₃)的元素含量及其与有关沉积岩的元素平均含量的比值

Table 1 Element contents of the siliceous rock(D₃) in Nandan-Hechi Basin and their ratios to element abundances of sedimentary rocks and the averages of the siliceous rocks from all the Devonian System strata in Guangxi

元素或其氧化物	硅岩(D ₃)	沉积岩丰度	与沉积岩丰度之比	广西泥盆系硅岩平均	广西泥盆系硅岩平均之比	元素或其氧化物	硅岩(D ₃)	沉积岩丰度	与沉积岩丰度之比	广西泥盆系硅岩平均	广西泥盆系硅岩平均之比
SiO ₂	93.1			92.5	1.0	Ni	49	56	0.9	28	1.8
TiO ₂	0.1			0.1	1.0	Ag	0.8	0.07	11.4		
Al ₂ O ₃	1.8			1.8	1.0	Ga	100	15	6.7		
Fe ₂ O ₃	0.4			1.8	0.2	V	77	90	0.9	70	1.1
FeO	0.9			0.4	2.5	Sn	1.1	3.9	0.3		
MnO	0.1			0.3	0.3	Sr	13	410	<0.1		
MgO	0.1			0.3	0.3	Zr(Hf)	2.5	132	<0.1	3.3	0.7
CaO	0.2			0.7	0.3	B	25	81	0.3	31	0.8
Na ₂ O	0.1			0.04	2.5	∑REE	13	184	<0.1		
K ₂ O	0.5			0.5	1.0	Y	77*	32	2.4	69	1.1
P ₂ O ₅	0.05			0.1	0.5	Cr	8	63	0.1	13	0.6
Cu	13	40	0.3	22	0.6	Co	14*	15	1.0	10	1.4
Pb	10	15	0.7	17	0.6	U	1.5*	2.8	0.6	4.2	0.4
Zn	6	72	0.1	2	0.2	Th	1.6*	8.5	0.2	1.8	0.9
Sb	90	1	90			Fe ₂ O ₃ /FeO	0.44			4.5	0.1
As	16	9	1.8			U/Th	0.93	0.33	2.8	2.3	0.4

注: 1) 常量元素和微量元素含量的单位分别是%和 ppm; 2) 沉积岩的元素丰度值引自黎彤 (1982); 3) 参加广西泥盆系硅岩元素含量平均的资料来源于陈先沛 (1988); 4) ∑REE 不含 Y; 5) * 号为中子活化分析结果;

(2) 与广西泥盆系硅岩的元素含量平均值比较, 在常量元素方面, 反映粘土物质部分的元素 Al₂O₃、TiO₂、K₂O 和 SiO₂ 的含量与广西泥盆系硅岩平均值大体相当, 而对环境比较敏感的元素, 如 MgO、MnO、TFe 及 Fe₂O₃/FeO 比值, 则存在偏低的倾向; 在微量元素方面, Ni、Co 偏高, V、Th、B 相近, 而 Cu、Pb、Zn、U 及 U/Th 则偏低。

二、元素组合分析

为能比较客观地提出有意义的元素组合, 作者应用模糊聚类分析和因子分析方法, 对硅岩的原始数据进行了处理。结合因子分析的结果和模糊聚类分析的结果 (图 1), 可得到如下元素组合。

I A: [Al₂O₃, TiO₂, K₂O, MgO, -SiO₂]

II A: [FeO, MnO]

III A: [Fe₂O₃]

I B: [Pb, Zn, Ni, -Ga]

II B: [-Ca, Sb, Ag, V]

III B: [As, -V]

IV B: [Sn]

为理解上述元素组合与岩类的关系, 作者还进行了对应分析。图 2 是丹池盆地 D₃¹ 硅岩对应分析的结果图。图中各区域的圈定依据是前面模糊聚类分析和因子分析的结果。

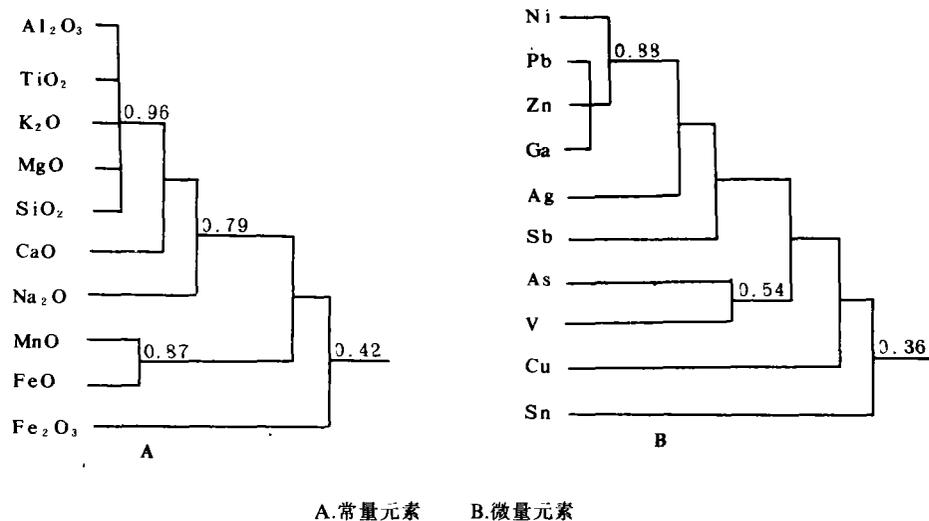


图 1 D₃¹ 硅岩元素模糊聚类结果谱系图

Fig.1 Fuzzy cluster dendrogram of the siliceous rocks of D₃¹ strata in Nanda-Hechi Basin

该图清楚地展示了元素组合 I A 和 (一) III B 是硅页岩的特征, III A 和 III B 是块状泥质硅岩的特征, II A 和 II B 是类碧玉岩的特征。

对各元素组合的讨论如下:

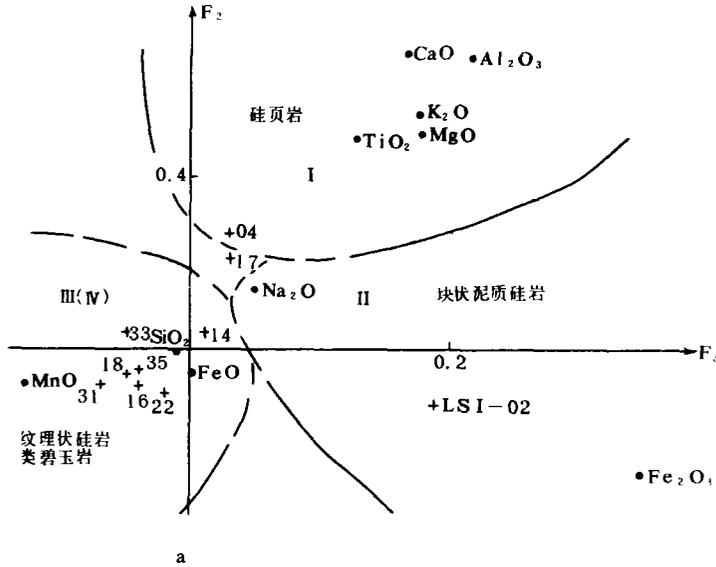
1. I A = [Al₂O₃, TiO₂, K₂O, MgO, -SiO₂]

在这一组合中, Al₂O₃、TiO₂、K₂O、MgO、两两间存在稳定的正相关性, 而与 SiO₂ 形成负相关。

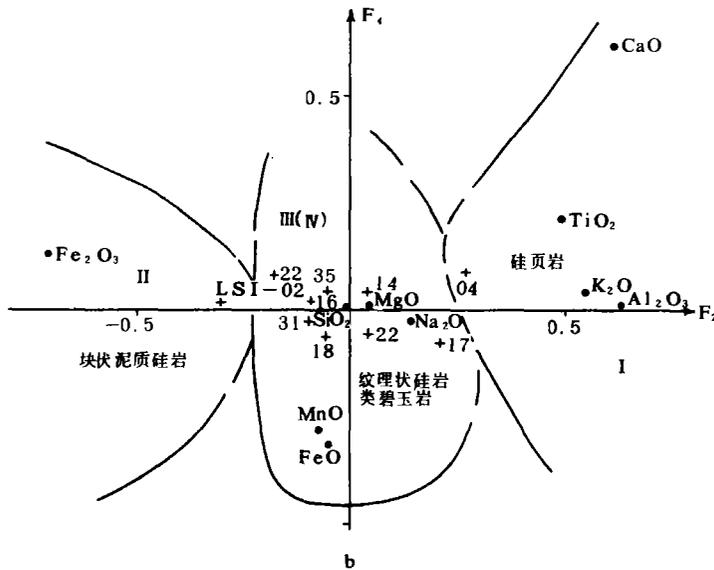
前面曾经指出, 粘土矿物是 D₃¹ 硅岩中常见的非石英混入物; 进一步的工作还发现, 丹池盆地这些粘土矿物主要是含钾的伊利石和绿泥石。一般讲, 沉积岩中的铝要进入石英或碳酸盐矿物晶格是很困难的, 它主要存在于粘土矿物中, 是粘土矿物晶格的重要成员。钾和部分镁与铝相似, 亦主要与粘土矿物结合, 而钽则多与类质同象形式置换铝而存在于粘土矿物中。所以, 可以把 IA 看作是与粘土矿物有关联的特征元素组合, 亦即可以把它看作是正常沉积作用的反映。如果注意到 IA 是硅质岩的特征, 将会更加肯定这一认识。

该元素组合的意义在于它提示了在热水沉积作用发生的丹池盆地内, 正常沉积作用 (与

热水沉积作用相对而言,下同)仍然存在。它们的可能存在方式有:①正常沉积作用与热水沉积作用交替出现;②在热水沉积作用进行的同时,正常沉积作用也在进行,只是强弱有所不同而已。丹池盆地 D_3 硅岩是两种沉积联合作用的结果。



a.常元素 (I)



b.常量元素 (II)

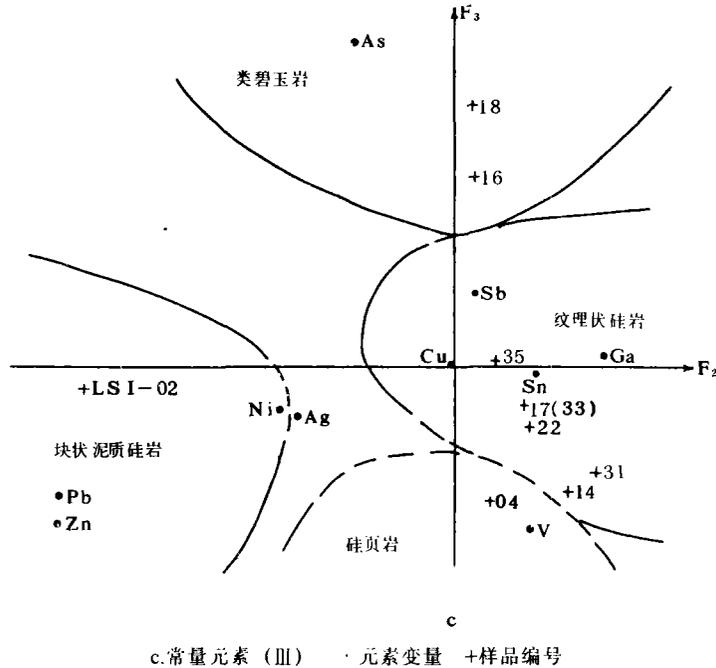
图 2 D₃ 硅岩对应分析结果

Fig.2 Plot of two principal components from correspondence analysis.

The groupings are the element associations derived from fuzzy cluster and factor analysis

2. II A = [FeO, MnO]

这一组合的实质在于 MnO 和 FeO 间表现为良好的正相关关系。

Fe²⁺与 Mn 间的高度正相关关系是高度还原性沉积盆地的特征，而对应分析的结果已表明：A 是类碧玉岩和纹质状硅岩的特征元素组合。因此，可以推断：在热水喷口及其附近典型热水沉积作用出现的地段乃是还原环境占优势的场所。

3. III A = [Fe₂O₃]

这一组合是块状泥质硅岩的特征。关于它的沉积学意义，目前还不十分清楚，但可能与 F³⁺ / Fe²⁺ 比值大体相当，另外可能指示了 Fe—Mn 微细结核的存在（参见稀土元素部分）。

4. IB = [Pb, Zn, Ni, -Ga]

与 [Fe₂O₃] 同是块状泥质硅岩的特征元素组合。Pb、Zn 和 Ni 在块状泥质硅岩中的可能存在形式包括：

(1) 以吸附形式存在于粘土矿物或有机质中 Ni、Pb 和 Zn 等元素可以吸附形式存在于粘土矿物和有机质中，这已是一个被普遍验证了的事实（范德廉）等，1973）。另一个有利的证据是丹池地块状泥质硅岩中粘土矿物和有机质的含量比较高，常可分别达 n%（n 为一位自然数）和 1%，甚至更高。

(2) 与深海微细 Fe—Mn 氢氧化物结核的富集作用有关 支持这一存在形式的证据之一是 [Fe₂O₃] 与 [Pb, Zn, Ni, -Ga] 间存在正相关关系，且都表征了块状泥质硅岩的特

点。下面将要讨论的稀土元素特征支持了在还原环境占优势的盆地内，局部弱氧化环境及 Fe^{3+} 结核存在的可能性。

5. II B = [-Cu, Sb, Ag, V] 及 III B = [As, -V]

特别值得一提的是 Sb、As 和 Ag 这 3 个元素。前面曾经指出，Sb、As 和 Ag 富集是热水沉积区别于正常沉积的重要标志。因此，可以认为 II B 和 III B 是热水沉积作用的反映。事实上，对应分析的结果已表明，II B 和 III B 分别是作为典型热水沉积物的类碧玉岩和纹理状硅岩的特征元素组合，它们在类碧玉岩和纹理状硅岩中以 As、Sb 和 Ag 富集及 V 和 Cu 相对贫乏为特色。

6. IV B = [Sn]

Sn 是丹池盆地的主要成矿元素之一，但在地层中的背景含量并不高，与其他元素之间亦没有显著的相关性。所以，能否作为沉积作用的指示元素一直存有疑问。

考虑到 [Sn] 与 II B 和 III B 所代表的主因子轴间的交角分别为 $71^{\circ} 30'$ 和 $69^{\circ} 44'$ ，且 [Sn] 在对应分析结果图上落在纹理状硅岩分布区内，笔者认为，含 SiO_2 热水可能是 Sn 的部分来源。

三、近热水喷口→远离热水喷口硅岩递变序列

通过前面的讨论，可以得到这样的认识：从热水喷口及附近同远离热水喷口过渡，亦即从典型的热热水沉积带过渡到正常沉积带，存在着一个递变的沉积序列。

在热水喷口及其附近处，热水沉积作用居主导地位，形成了类碧玉岩和纹理状硅岩，元素组合从 [As, -V]、[-Cu, Sb, As, V] 和 [FeO, MnO] 为特征。具体说来就是 Sb、As 和 Ag 富集，V 和 Cu 相对贫乏，且 FeO 与 MnO 表现为正相关。这一地带属于还原环境占优势的地域。

在热水沉积和正常沉积共同作用的中间地带，形成的硅岩主要为块状泥质硅岩，元素组合以 [Pb, Zn, Ni, -Ga] 和 [Fe₂O₃] 为特色。更具体地说，中间地带的硅岩， Fe^{3+} 、Pb、Zn 和 Ni 的含量相对地高，Ga 相对地低，且 Fe^{3+} 与 [Pb, Zn, -Ga] 中存在显著的正相关性。

在远离热水喷口地段，热水沉积作用的强度较正常沉积作用为弱，硅页岩是其代表性产物，[Al₂O₃, TiO₂, K₂O, MgO, -SiO₂] [-As, V] 是特征，亦即在这一地段，V 相对地高，As 相对地低，且 TiO₂、Al₂O₃、K₂O、MgO 和 SiO₂ 间存在显著的线性相关关系。

四、稀土元素特征

选择有代表性的硅岩样品，并应用中子活化分析方法测定其中的稀土元素含量（表 2）。表 2 还同时给出了与稀土元素有关的几组特征参数。

表中的有限数据表明：

1. 丹池盆地中，热水成因硅岩的 $\sum REE$ 一般并不高，没有超过几十 ppm 的，最低者只有几 ppm（不含 Y），并且似乎还存在着这样的变化趋势：从远离热水喷口形成的块状泥质硅岩向热水喷口及其附近形成的类碧玉岩和纹理状硅岩过渡， $\sum REE$ 减低，也就是说，典型热水沉积物的 $\sum REE$ 要比混有正常沉积物的低。

表 2 稀土元素原始分析数据(ppm)及几组特征参数
Table 2 Ree contents (ppm) and some indices in relation to REE of siliceous rocks in Nandan-Hechi Basin

样号	L1-14(1)	D ₃ -2	D ₃ -4	LSI-17
岩性	类碧玉岩	类碧玉岩	纹理状硅岩	块状泥质硅岩
La	1.4	2.4	0.6	1.6
Ce	0.4	<0.5	<0.5	9.4
Pr	<3.0	<5.8	<6.1	<2.6
Nd	4.0	8.0	<5.8	<5.0
(Pm)				
Sm	0.4	0.6	0.15	0.4
Eu	0.09	0.2	0.06	0.1
Gd	—	—	—	—
Tb	0.09	0.2	0.15	<0.08
Dy	—	—	—	—
Ho	0.1	0.4	<0.2	0.6
Er	—	—	—	—
Tm	—	—	—	—
Yb	0.4	0.6	0.3	0.7
Lu	0.08	0.1	0.08	0.2
∑REE	10.3	17.7	4.8	30.2
LREE	8.0	12.5	1.7	13.9
HREE	2.3	5.2	3.1	16.2
LREE/HREE	3.56	2.41	0.56	0.86
(La/Yb) _N	0.34	0.38	0.19	0.22
δCe	(-)0.08	(-)0.01	(-)0.01	(+)2.71
δEu	(-)0.57	(-)0.80	(-)0.47	(-)0.20

送样: 鲁观清、周永章

分析: 北京高能所

1) ∑REE 不含 Y; δCe 和 δEu 值以北美页岩 REE 平均值⁽³⁾为标准

2) ∑REE、LREE 和 HREE 对缺项元素采用球粒陨石标准化数据的线性内插值

2. 硅岩中, 常可见到 Ce 极负异常 (以北美页岩稀土元素含量平均为比较标准), 这与前人工作的结果是一致的。但块状泥质硅岩例外, 它的 Ce 呈正异常。

讨论块状泥质硅的 Ce 正异常是很有意义的。现代海水及海底沉积物的稀土元素的测定表明, 海水中强烈地亏损 Ce; 海底沉积物, 除 Fe—Mn 结核外, 也普遍存在着 Ce 亏损。Elderfield (1984) 认为, Fe—Mn 结核的 Ce 正异常主要是因为 Ce 与 Fe⁺⁺的絮状氢氧化物有关, Ce 可以直接地被结合于结核中。丹池盆地块状泥质硅岩中出现 Ce 正异常指示了: 该类硅岩中可能存在微细粒的 Fe—Mn 氢氧化物结核, 它们出现在还原环境占优势的盆地内的局部弱氧化环境中。

Fleet (1983) 在解释东太平洋沉积物的 Ce 异常时指出, 沉积物中 δCe 的大小与沉积速率成反比。陈先沛等 (1988) 对广西泥盆系硅岩的工作支持了这一看法。而表 2 展示了随着类碧玉岩、纹理状硅岩向块状泥质硅岩过渡, δCe 值由小变大。这表明, 在热水喷口及其附近, 硅质泥的沉积速率要比在远离热水喷口地带的大。

五、结 语

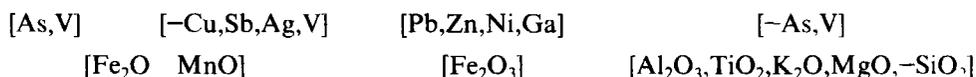
自 60 年代深海钻控发现大洋热水活动以来,对热水沉积作用及热水沉积物的研究已越来越受到人们的重视。热水沉积这一概念的广泛传播将会给沉积学和矿床学的一些基本观念带来深刻的影响。

丹池盆地硅岩 (D_1^3) 属于含 SiO_2 的热水沉积产物。本工作的结果表明:

1. 热水沉积体系的重要标志之一是它的 Sb、As、Ga 和 Ag 含量高,而 REE 的含量低。

2. 据多元统计分析结果,硅岩与元素组合间出现下列对应关系:

类碧玉岩→纹理状硅岩→块状泥质硅岩→硅页岩



3. 沿着近热水喷口→远离热水喷口方向,存在特征的地球化学递变序列:富 Sb、As 和 Ag,相对贫 V 和 Cu,且 FeO 与 MnO 显示正相关→Pb、Zn 和 Ni 含量相对地高,并与 Fe_2O_3 呈正相关关系→富 V,相对贫 Sb、As 和 Ag,且 Al_2O_3 、 TiO_2 、 K_2O 、 MgO 和 SiO_2 两两间表现为线性关系。

4. 丹池盆地的重要成矿元素 Sn 可能部分来源于含 SiO_2 的热水溶液。

5. 据稀土元素分析,典型热水成因的硅质泥的形成速率大于混有正常沉积的硅质泥的形成速率。

本工作是在导师杨蔚华副研究员的指导下完成的,并曾得到陈先沛研究员、刘友梅助理研究员和鲁观清同学的支持和帮助,特此致谢。

收稿日期: 1988 年 2 月 11 日

参 考 文 献

- (1) 范德廉、杨秀珍等, 1973, 地球化学, 第3期, 143—164页。
- (2) 黎彤, 1982, 地质与勘探, 第11期, 插页。
- (3) 赵振华, 1985, 地质地球化学, 增刊, 11—14 页。
- (4) 陈先沛、杨秀珍等, 1988, 中国层控矿床地球化学 (第三卷, 涂光炽主编), 科学出版社。
- (5) Fleet, A.J., 1985, 地质地球化学, 增刊, 55—60页。
- (6) Maxchiy, V., *et al.*, 1982, *Marine Geology*, Vol.50, No.3, p.241—256.
- (7) White, D.E., 1980, *Econ. Geol.*, 75th Ann., p.392—423.

ON SEDIMENTARY GEOCHEMISTRY OF SILICEOUS ROCKS ORIGINATED FROM THERMAL WATER IN NANDAN-HECHI BASIN

Zhou Yongzhang

(Institute of Geochemistry, Academia Sinica)

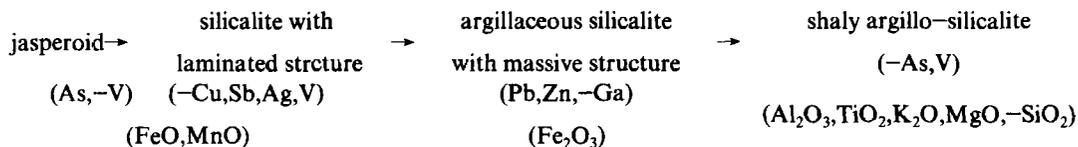
Abstract

The Nandan-Hechi Basin in Guangxi Province is an elongated extensional basin, which came to existence in a carbonate platform in the Late Palaeozoic Era. During the Late Devonian, the "intra-platform trough" facies, a special type of sedimentary facies, was developed. The siliceous rocks (D_3^1), which are an important part of the facies, were typically deposited by silicon-bearing thermal water.

The paper indicates that:

(1) Sb (90ppm), As (16ppm), Ag (800ppb) and Ca (100ppm) --richer, and REE (13ppm) --poorer, compared with the element abundances of sedimentary rocks (Sb 1ppm, Ag 9ppm, Ag70ppb, Ga 15ppm, REE184ppm), is one of the most important characteristics of thermal water sediments.

(2) According to the results of Fuzzy Cluster, Factor Analysis and Correspondence Analysis, the relations between types of siliceous rocks and element associations can be described as below:



(3) From near the spring open of silicon-bearing thermal water outward, is such a typical sedimentary and geochemistry sequence as: Sb, As, Ag and Ga rich, V and Cu poor, and good positive correlation between FeO and MnO ($r(\text{FeO}, \text{MnO}) = 0.87$; $n = 10$, below is the same) → Pb, Zn and Ni relatively rich, and correlated with Fe₂O₃ ($r(\text{Pb}, \text{Fe}_2\text{O}_3) = 0.91$; $r(\text{Zn}, \text{Fe}_2\text{O}_3) = 0.88$; $r(\text{Ni}, \text{Fe}_2\text{O}_3) = 0.71$) → V rich, Sb, As and Ag relatively poor, and excellent linear correlation between Al₂O₃, TiO₂, K₂O, MgO and SiO₂ ($r(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{TiO}_2) = 0.86$; $r(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{K}_2\text{O}) = 0.99$; $r(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{MgO}) = -0.95$; $r(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2) = -0.95$).

(4) Sn is one of the most important ore-forming elements in the basin, and its content (1.1ppm), which is not high compared with Sn abundance of sedimentary rocks (3.9ppm), may be derived partly from silicon-bearing thermal water.

(5) The values of δCe , Standardized by the rare earth element average of the shales in Northern America, of jasperoid and silicalite with laminated structure are higher than those of argillaceous silicalite with massive structure. This suggests that the depositional velocity of siliceous muds near the spring open of thermal water is higher than that far away from the spring open.