

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国家科技部“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

I .碧… II .丁… III 海底沉积-成矿作用-地球化学-研究-西北地区 IV .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

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、王萃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; Piepgras 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、稀土元素及微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_{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),指示较高的温度是 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 Eu^{2+} 之外其他三价稀土的优先吸附或者 Eu^{2+} 与 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 F^- 、 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 ± 2.7 ($n = 75$), 36.6 ± 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液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

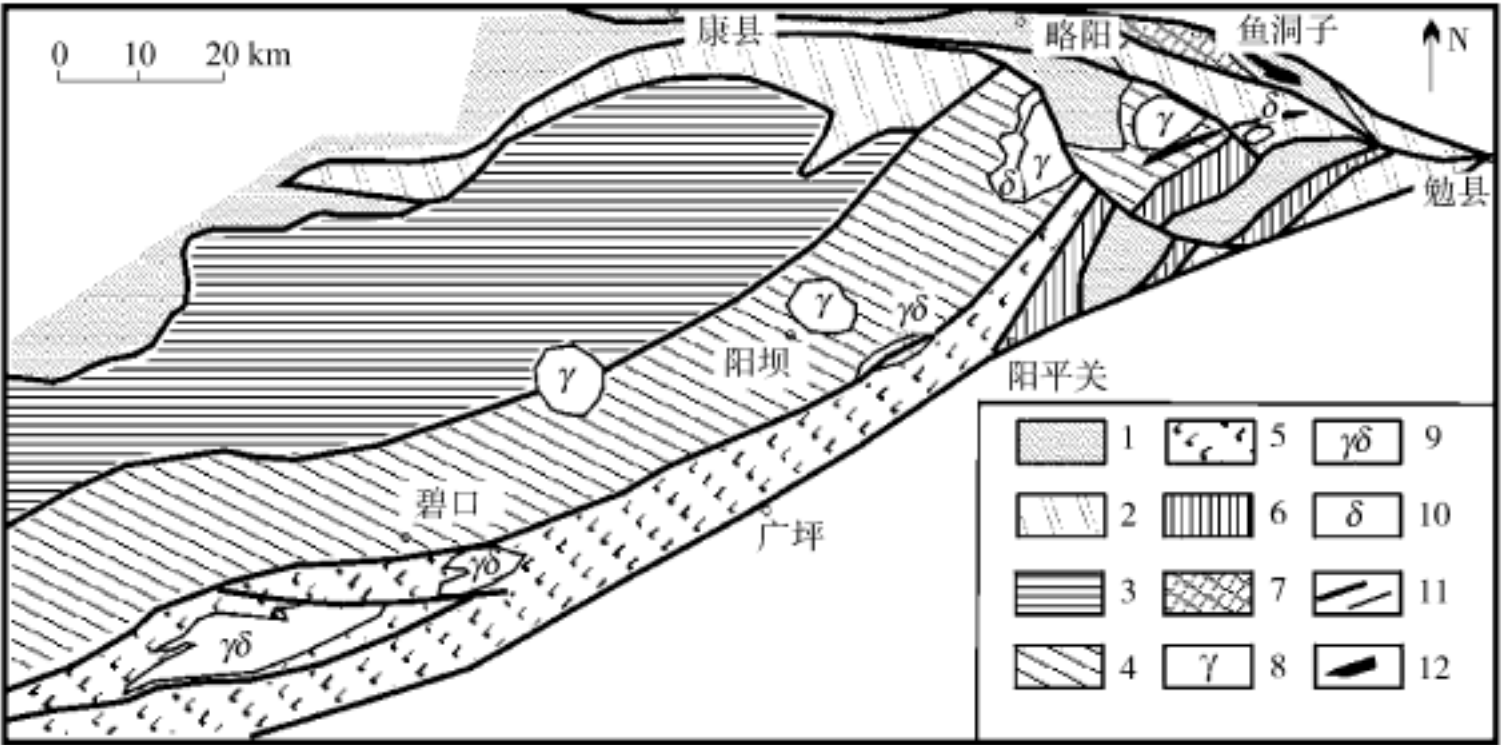


图 2-1 碧口地块地质略图

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 ± 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 ± 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 ± 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 ± 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和外围分布。

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	⁴⁰ Ar/ ³⁹ 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