

DOI:10.16788/j.hddz.32-1865/P.2019.03.007

引用格式:罗坤,黎敦朋,肖爱芳,等. 福建李坊重晶石矿床硅质岩地球化学特征及其构造背景[J]. 华东地质, 2019, 40(3): 216-225.

福建李坊重晶石矿床硅质岩地球化学特征及其构造背景

罗坤, 黎敦朋, 肖爱芳, 孔令添

(福州大学紫金矿业学院, 福州 350108)

摘要: 为研究福建李坊重晶石矿床硅质岩的成因和构造背景, 对该矿床9件硅质岩样品进行了主量元素、稀土元素和微量元素地球化学分析。结果显示: 重晶石化硅质岩富 Al、Ti、Fe、Mn 和 Mg, 顶板硅质岩富 Al、Fe, 贫 Mn、Ti、Mg; 重晶石化硅质岩和顶板硅质岩稀土元素含量均较低, 且富集轻稀土元素, Eu 呈弱负异常—正异常, Ce 呈负异常—弱正异常; Ba、Sr、Rb 和 Th 相对富集, Ta、Hf 和 Y 相对亏损。李坊重晶石矿床中硅质岩为热水沉积成因, 硅质岩在沉积过程中受陆源物质输入影响, 形成于酸性氧化的大陆边缘构造环境。

关键词: 硅质岩; 地球化学特征; 重晶石矿床; 热水沉积; 构造背景; 福建李坊

中图分类号: P578.7⁺1

文献标识码: A

文章编号: 2096-1871(2019)03-216-10

硅质岩是指由化学作用、生物和生物化学作用以及火山作用形成的富含二氧化硅(一般>70%)的沉积岩, 包括盆地内经机械破碎再沉积的硅质岩^[1], 其在化学和生物化学沉积岩中所占比例仅次于碳酸盐岩, 且分布较广泛。硅质岩受后期成岩作用和风化作用影响较小, 地球化学特征常被用来讨论硅质岩成因和构造背景, 是研究古环境和古气候的重要载体^[2]。目前, 硅质岩的成因类型^[3-8]、沉积构造背景^[9-13]、古生物特征^[14-15]和同位素特征^[16-17]等方面研究成果较多, 提升了硅质岩的研究程度。

李坊重晶石矿床位于福建省永安市大湖镇李坊村, 是迄今为止在闽浙地区发现的唯一的大型独立重晶石矿床^[18-19]。前人研究认为, 该矿床有海相沉积型成因^[20]、沉积变质成因^[18, 21]和热水或热泉沉积成因^[19, 22]等成因之争, 分歧主要集中于矿床成因是正常海相沉积还是热水沉积。李坊重晶石矿床顶、底板和夹石中均发育硅质岩^[18-19, 22], 硅质岩是重晶石矿床重要的赋矿层位, 作为容矿岩石, 硅质

岩在该矿床的成矿作用中具有重要作用。本文对李坊重晶石矿床硅质岩进行研究, 进一步明确该矿床的成因, 为下一步找矿预测工作提供指导。

1 区域地质背景

南平—宁化断裂带和政和—大埔断裂带将福建省分为闽东火山断陷带、闽西南拗陷带和闽西北隆起带3个构造单元(图1(a)), 李坊重晶石矿床位于闽西南拗陷带中部。矿区出露的地层为下古生界—中生界, 发育志留纪、三叠纪侵入岩和晚侏罗世—早白垩世火山岩^[23]。下古生界主要为浅变质板岩、变质砂岩和石英千枚岩; 上古生界以砾岩、砂岩、泥岩等碎屑岩和石灰岩、白云质灰岩等碳酸盐岩沉积为主; 中生界以陆相沉积砾岩、砂岩、粉砂岩、泥岩、泥灰岩、火山碎屑岩和页岩为主^[24]。

李坊重晶石矿床出露寒武纪林田组变质砂岩、石英千枚岩、板岩、硅质岩和少量大理岩, 东北部被晚侏罗世南园组凝灰岩不整合覆盖^[18-19, 22](图1

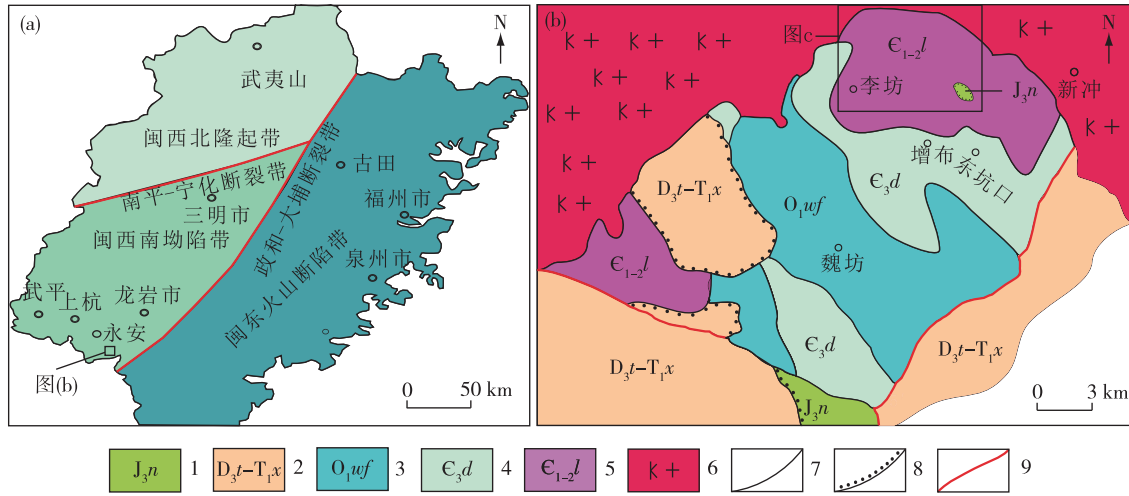
* 收稿日期: 2018-08-28 修订日期: 2018-10-15 责任编辑: 谭桂丽

基金项目: 福建省自然科学基金“闽西南寒武纪中低温热水沉积作用与成矿效应研究: 以李坊特大型重晶石为例(编号: 2017J01467)”项目资助。

第一作者简介: 罗坤, 1993年生, 男, 硕士研究生, 矿产普查与勘探专业。

(b)),西部和北部被三叠纪花岗岩侵入^[25]。含矿岩系以浅变质砂岩和砂质泥岩复理石为主,夹硅质

岩、重晶石和少量大理岩,局部发育鲍马序列,为典型大陆边缘半深水-深水复理石沉积环境^[22]。



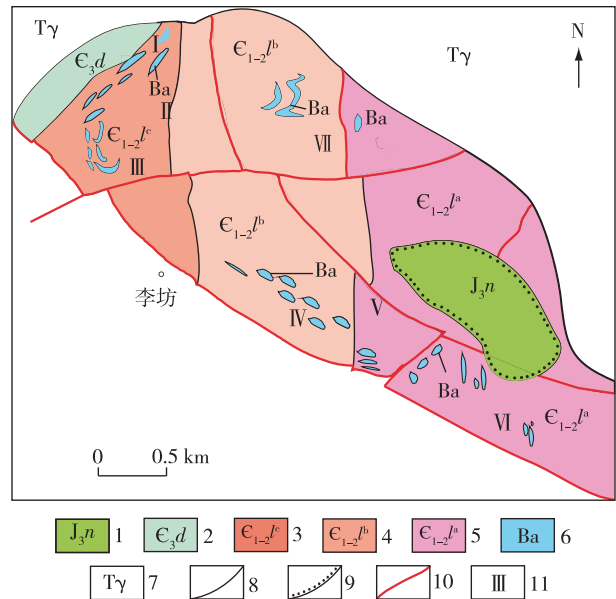
1. 侏罗纪南园组;2. 晚泥盆世桃子坑组—早三叠世溪口组;3. 早奥陶世魏坊组;4. 晚寒武世东坑口组;5. 早—中寒武世林田组;6. 正长花岗岩;7. 地质界线;8. 不整合界线;9. 断层

图 1 福建省大地构造单元划分图(a)和李坊重晶石矿床地质简图(b)^[26-27]

Fig. 1 Division of the tectonic units of Fujian (a) and simplified geological map of the Lifang barite deposit (b)^[26-27]

2 矿床地质特征

矿床含矿岩系延伸长约 6 km,宽 1~3 km,分为 4 个矿区 7 个矿段(图 2),其中 I、II、III 矿段为北矿区,IV、V 矿段为中矿区,VI 矿段为南矿区,VII 矿段为东矿区。重晶石矿床有 3 个含矿层位,各个含矿层厚 50~150 m,沿走向长 300~1 700 m,沿倾向宽 150~400 m;矿体约 200 个,呈似层状、透镜体或长条状,矿层厚度不等,薄者 0.2~0.5 m,厚者 10~30 m。矿体与地层呈整合接触或同步褶曲,接触界线清晰。不同矿段矿体产状差异显著,北矿区矿层倾向约 300°,倾角 30°~50°;中矿区矿层倾向约 240°,倾角 20°~40°;南矿区矿层倾向约 270°,倾角 65°~85°;东矿区矿层倾向约 250°,倾角 30°~40°。矿体顶、底板为硅质岩^[18]、千枚岩、石英千枚岩、板岩或大理岩;矿石主要呈半自形-自形粒状结构,致密块状、条纹状、条带状、蜂窝状及角砾状构造。矿区硅质岩一般呈薄—中层状或透镜状产出,常为重晶石矿的顶、底板或夹石,厚数 cm~数 m。硅质岩以碧玉为主(岩石学特征另文发表),以灰色、灰白色、灰绿色为主,主要成分为石英,次要成分为重晶石及少量绿泥石、白云母;石英呈微粒结构,粒度一般为 0.01~0.05 mm,多呈纹层状构造。



1. 侏罗纪南园组;2. 晚寒武世东坑口组;3. 早—中寒武世林田组第三岩性段;4. 早—中寒武世林田组第二岩性段;5. 早—中寒武世林田组第一岩性段;6. 重晶石矿体;7. 三叠纪花岗岩;8. 地质界线;9. 不整合界线;10. 断层;11. 重晶石矿段编号

图 2 福建李坊重晶石矿床不同矿段地质简图^[18]

Fig. 2 Simplified geological map of different ore sections in the Lifang barite deposit, Fujian^[18]

3 样品与测试方法

在李坊重晶石矿床北矿区Ⅱ矿段 475~495 露采场中共采集 9 件样品,其中样品编号 701~704 为重晶石化硅质岩,样品编号 801~805 为顶板硅质岩。重晶石化硅质岩产于夹石中,顶板硅质岩是重晶石矿床的顶板围岩。样品送至澳实分析检测(广州)有限公司进行主量元素、稀土元素和微量元素测试。主量元素用 X 荧光光谱仪测试,检出限为 0.01%,样品在煅烧后加入 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{-LiBO}_2$ 助熔物,充分混合后,放置在自动熔炼仪中,在 1 050~1 100 °C 熔融;熔融物倒出后形成偏平玻璃片,用 X 荧光光谱仪分析。微量元素和稀土元素用电感耦合等离子质谱仪分析,分析误差均 $\leq 5\%$,将样品加入 LiBO_2 熔剂中,混合均匀,在 1 000 °C 以上的熔炉中熔化。熔液冷却后,用硝酸定容,再用等离子质谱仪进行分析(样品 801~805 的 FeO、Ni、Cu、Zn、Co 含量未测试)。

4 地球化学特征

4.1 主量元素特征

硅质岩主量元素含量及特征参数见表 1。重晶石化硅质岩(编号:701~704) SiO_2 含量为 60.62%~65.45%,平均值为 63.02%; Al_2O_3 含量为 10.44%~12.15%; TiO_2 含量为 0.46%~0.54%; TFe_2O_3 含量为 4.42%~6.41%; MnO 含量为 0.04%~0.06%; MgO 含量为 1.28%~2.84%,总体富 Al、Ti、Fe、Mn 和 Mg。

顶板硅质岩(编号:801~805) SiO_2 含量为 74.83%~87.64%,平均值为 82.46%,低于纯硅质岩的 SiO_2 含量(91.0%~99.8%)^[28],可能受陆源物质输入的影响; Al_2O_3 含量为 0.19%~5.08%,3 件样品(编号:801,802,805)的 Al_2O_3 含量均 $>4\%$; TiO_2 含量均 $\leq 0.09\%$; TFe_2O_3 含量为 0.57%~2.43%, MnO 含量为 0.01%~0.02%; MgO 含量为 0.02%~0.55%,总体富 Al、Fe,贫 Mn、Ti、Mg。

表 1 硅质岩主量元素含量及特征参数

Table 1 Major element contents and characteristic parameters of the siliceous rocks

岩性	编号	主量元素含量/%														
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	BaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	烧失量	TFe ₂ O ₃	总量
重晶 石化 硅质岩	701	62.39	10.94	0.51	4.29	1.82	0.04	1.28	1.24	10.76	0.23	1.88	0.14	3.29	6.11	98.81
	702	63.64	10.46	0.5	4.58	1.83	0.04	1.38	1.08	10.13	0.22	2.00	0.16	2.79	6.41	98.81
	703	65.45	10.44	0.46	2.39	1.85	0.04	1.44	1.38	9.88	0.12	2.15	0.18	1.86	4.24	97.64
	704	60.62	12.15	0.54	3.17	2.51	0.06	2.84	2.41	5.93	0.24	3.68	0.26	3.23	5.68	97.64
顶板 硅质岩	801	87.64	4.18	0.06	—	—	0.01	0.42	0.02	2.95	0.13	1.08	0.03	1.42	1.78	97.94
	802	81.11	5.08	0.08	—	—	0.02	0.55	0.02	5.68	0.11	1.10	0.04	2.61	2.43	96.40
	803	74.38	0.19	0.01	—	—	0.02	0.03	0.01	17.10	0.03	0.01	0.02	0.65	0.57	92.45
	804	82.06	0.19	<0.01	—	—	0.01	0.03	0.01	11.60	0.02	0.01	0.01	0.49	0.65	94.43
	805	87.13	4.12	0.09	—	—	0.01	0.02	0.01	3.82	0.15	1.56	0.03	0.96	1.66	97.90
岩性	编号	特征参数														
		Fe ₂ O ₃ / FeO	Al ₂ O ₃ / (Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃)	Al/ (Al+Fe+Mn)	Fe/Ti	(Fe+Mn)/ Ti	Al/(Al+Fe)	MnO/ TFe	MnO/ TiO ₂	SiO ₂ / MgO	SiO ₂ / Al ₂ O ₃					
重晶 石化 硅质岩	701	2.25	0.73	0.57	14.26	14.35	0.57	0.005	0.08	48.74	5.70					
	702	2.39	0.71	0.54	15.24	15.33	0.54	0.004	0.08	46.12	6.08					
	703	1.18	0.83	0.64	11.14	11.27	0.64	0.002	0.09	45.45	6.27					
	704	1.15	0.81	0.60	12.72	12.72	0.61	0.004	0.11	21.35	4.99					
顶板 硅质岩	801	—	—	0.64	34.19	34.36	0.64	0.010	0.17	208.67	20.97					
	802	—	—	0.61	35.00	35.26	0.61	0.010	0.25	147.47	15.97					
	803	—	—	0.20	65.69	67.77	0.20	0.050	2.00	2 479.33	391.47					
	804	—	—	0.18	>74.90	>75.95	0.18	0.020	>1.00	2 735.33	431.89					
	805	—	—	0.65	21.25	21.37	0.65	0.010	0.11	4 356.50	21.15					

注:TFe= TFe_2O_3 ,—表示无数据;顶板硅质岩仅测试 TFe_2O_3 含量。

4.2 稀土元素特征

硅质岩稀土元素含量及特征参数见表 2。重晶石化硅质岩(编号:701~704)的稀土元素总量 ΣREE 为 $(136.71 \sim 163.96) \times 10^{-6}$,平均值为 146.98×10^{-6} ,稀土元素总量较低,轻稀土元素相对富集。其中 3 件样品(编号:702,703,704)Ce 呈正

异常,1 件硅质岩样品(编号:701)Ce 呈弱负异常($\delta\text{Ce}=0.99$)。在北美页岩标准化稀土元素配分曲线图(图 3(a))中,Eu 呈正异常,Ce 的正负异常不明显,曲线呈平坦状,这是由于重晶石化硅质岩形成时热水供应较稳定,所以 4 件样品的稀土元素总量比较集中,且曲线变化较一致。

表 2 硅质岩稀土元素含量及特征参数

Table 2 Rare earth elements contents and characteristic parameters of the siliceous rocks

岩性	编号	稀土元素含量/ 10^{-6}											
		La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm
重晶石化硅质岩	701	32.5	59.9	6.27	23.1	4.50	1.73	4.16	1.10	3.46	0.68	3.46	0.31
	702	29.5	58.0	6.00	22.0	4.54	1.59	4.04	1.10	3.24	0.65	3.24	0.29
	703	31.4	59.3	6.28	23.5	4.95	1.64	4.34	0.90	3.65	0.73	3.65	0.31
	704	34.4	69.0	7.40	28.3	5.59	1.40	4.86	1.00	4.09	0.81	4.09	0.34
顶板硅质岩	801	15.7	31.5	3.41	12.2	2.25	0.46	1.66	0.24	1.19	0.22	0.54	0.08
	802	23.6	50.6	5.42	19.5	3.66	0.83	2.64	0.37	1.71	0.31	0.75	0.11
	803	2.2	2.3	0.23	1.0	0.46	0.33	0.62	0.07	0.30	0.06	0.19	0.04
	804	1.3	1.6	0.17	0.8	0.29	<0.03	0.38	0.04	0.19	0.04	0.12	0.02
	805	7.3	13.2	1.35	4.8	0.92	0.17	0.81	0.12	0.61	0.11	0.28	0.04
岩性	编号	稀土元素含量/ 10^{-6}					特征参数						
		Yb	Lu	ΣREE	LREE	HREE	LREE/HREE	δEu	δCe	(La/Yb) _N	(La/Ce) _N	(La/Lu) _N	
重晶石化硅质岩	701	2.32	0.46	143.95	128.00	15.95	8.03	1.88	0.99	1.32	1.15	0.99	
	702	2.08	0.44	136.71	121.63	15.08	8.07	1.74	1.03	1.34	1.07	0.94	
	703	2.19	0.46	143.30	127.07	16.23	7.83	1.66	1.00	1.35	1.12	0.95	
	704	2.29	0.39	163.96	146.09	17.87	8.18	1.26	1.02	1.42	1.05	1.23	
顶板硅质岩	801	0.60	0.10	70.15	65.52	4.63	14.15	1.11	1.02	2.47	1.05	2.19	
	802	0.80	0.13	110.43	103.61	6.82	15.19	1.25	1.06	2.78	0.98	2.54	
	803	0.37	0.10	8.27	6.52	1.75	3.73	2.84	0.70	0.56	2.02	0.31	
	804	0.21	0.07	5.23	4.16	1.07	3.89	0.98	0.77	0.58	1.72	0.26	
	805	0.30	0.06	30.07	27.74	2.33	11.91	0.92	0.99	2.29	1.17	1.70	

注: $\delta\text{Eu}=2 \times \text{Eu}_{\text{N}}/(\text{Sm}+\text{Gd})_{\text{N}}$, $\delta\text{Ce}=2 \times \text{Ce}_{\text{N}}/(\text{La}+\text{Pr})_{\text{N}}$

顶板硅质岩(编号:801~805)稀土元素总量 ΣREE 为 $(5.23 \sim 110.43) \times 10^{-6}$,平均值为 44.83×10^{-6} ,且分布不均匀,轻稀土元素含量较高且相对富集。3 件样品(编号:801,802,803)Eu 呈正异常($\delta\text{Eu}>1$),2 件样品(编号:804,805)Eu 呈微弱负异常;3 件样品(编号:803,804,805)Ce 呈负异常($\delta\text{Ce}<1$),2 件样品(编号:801,802)Ce 呈弱正异常。在北美页岩标准化稀土元素配分曲线图(图 3(a))中,样品 801、802 和 805 的稀土元素配分曲线演化趋势大体相同,但稀土元素总量变化大,推断由于成矿末期热水供应不稳定引起的;样品 803 和 804 的稀土元素配分曲线演化趋势与 801、802 和

805 存在较大差异,且它们的 Al_2O_3 和 TiO_2 含量较其他样品低 5~9 倍,表明其形成于成矿末期,且陆源物质输入较少,是由较纯的热水喷发而成的。

4.3 微量元素特征

硅质岩微量元素含量及特征参数见表 3。硅质岩 Ba 含量均 $>10\,000 \times 10^{-6}$,Sr 含量为 $(76.7 \sim 379.0) \times 10^{-6}$,平均值为 229.2×10^{-6} (表 3),表明硅质岩形成于富 Ba、Sr 的环境。在北美页岩标准化微量元素蛛网图(图 3(b))中,重晶石化硅质岩(编号:701~704)微量元素含量相对较高,且变化趋势一致,说明其形成于稳定的热水环境;而顶板硅质岩(编号 801,802,805)微量元素含量较低,且分布

不均匀,特别是 803 和 804 顶板硅质岩在北美页岩标准化微量元素蛛网图中的曲线演化趋势与其余硅质岩样品差别较大,反映了顶板硅质岩是在成矿末期形成,热水供应不稳定,而 803 和 804 顶板硅质岩是由较纯的热水喷发而成。

此外,所有硅质岩均相对富集 Rb、Th、Ce,相对亏损 Ta、Hf、Y(图 3(b))。富集 Ba、Rb 等大离子亲石元素和 Nb、Th、Zr、P、Ce 等高场强元素,相对亏损 Hf、Ta、Y,部分高场强元素的富集可能反映了硅质岩受到了陆源物质的混染。

表 3 硅质岩微量元素含量及特征参数

Table 3 Trace elements contents and characteristic parameters of the siliceous rocks

岩性	编号	微量元素含量/ 10^{-6}															
		Ba	Ce	Cr	Hf	Nb	Rb	Sm	Sr	Ta	Th	U	V	W	Zr	Yb	Y
重晶石化 硅质岩	701	>10 000	59.9	80	2.8	10.9	49.3	4.50	321.0	1.1	14.95	4.83	134	1.5	88	2.32	19.2
	702	>10 000	58.0	100	2.5	10.4	58.1	4.54	337.0	1.1	14.25	4.84	129	1.7	85	2.08	18.7
	703	>10 000	59.3	90	2.5	10.1	69.6	4.95	199.5	0.9	13.95	4.75	147	1.3	83	2.19	21.8
	704	>10 000	69.0	100	2.9	12.7	156.5	5.59	379.0	1.0	17.50	7.37	220	2.0	97	2.29	24.1
顶板 硅质岩	801	>10 000	31.5	40	0.6	1.3	27.1	2.25	76.7	0.3	2.25	1.77	10	<1	19	0.60	5.6
	802	>10 000	50.6	30	0.4	1.8	35.2	3.66	128.5	0.2	3.70	1.68	22	<1	16	0.80	8.2
	803	>10 000	2.3	30	0.2	<0.2	0.4	0.46	290.0	0.2	0.33	0.22	6	<1	2	0.37	2.2
	804	>10 000	1.6	70	0.2	<0.2	0.4	0.29	209.0	0.1	0.30	0.15	11	<1	<2	0.21	1.4
	805	>10 000	13.2	40	0.8	1.9	39.3	0.92	122.5	0.3	4.01	0.72	22	1	27	0.30	2.7
岩性	编号	微量元素含量/ 10^{-6}									特征参数						
		Ni	P	Pb	Sb	Mn	Co	Cu	Ti	Zn	Ni/Co	Ti/V	Cu/Zn	U/Th	V/Cr		
重晶石化 硅质岩	701	41.3	670	15.7	1.59	254	13.1	80.5	0.27	98	3.15	20.0	0.82	0.32	1.68		
	702	45.2	750	12.6	1.67	251	15.9	81.4	0.24	64	2.80	18.8	1.27	0.34	1.29		
	703	36.4	860	7.2	1.19	326	10.1	57.2	0.26	28	3.60	17.9	2.04	0.34	1.63		
	704	46.1	1 080	13.1	1.38	414	14.5	73.0	0.30	50	3.20	13.8	1.46	0.42	2.20		
顶板 硅质岩	801	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.79	0.25		
	802	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.45	0.73		
	803	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.67	0.20		
	804	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.50	0.16		
	805	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.18	0.55		

注:—表示无数据。

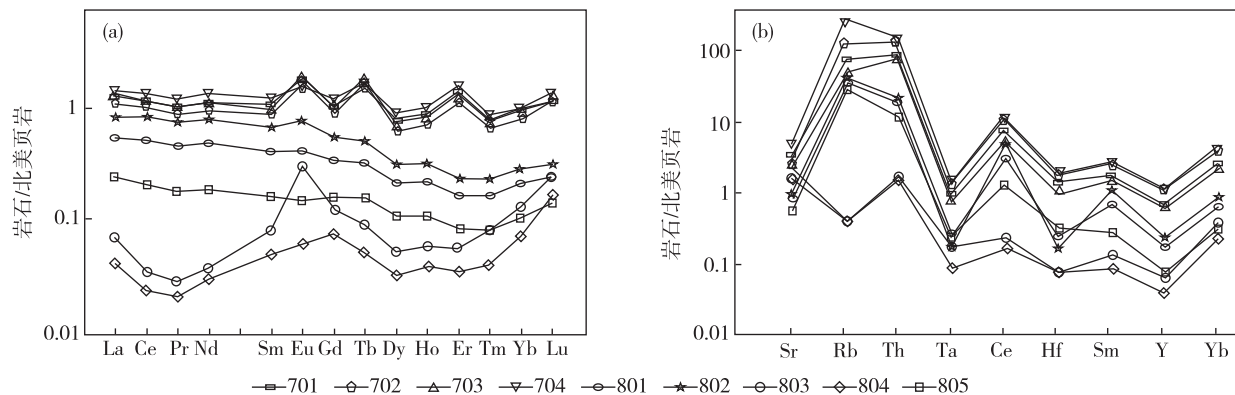


图 3 硅质岩北美页岩标准化稀土元素配分曲线图(a)和北美页岩标准化微量元素蛛网图(b)^[29]

Fig. 3 NASC-normalized REE distribution patterns (a) and trace elements spider diagram (b) for the siliceous rocks^[29]

5 讨 论

5.1 硅质岩成因

研究表明,硅质岩的形成与热水作用有关^[30]。在 $\text{TFe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ - MnO/TiO_2 图解(图 4(a))中,硅质岩样品均落入热水沉积物区。在 SiO_2 - Al_2O_3 图解(图 4(b))中,样品 801~805 落入热水区,样品 701~704 落入水成区。研究表明,洋中脊热水沉积物 $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Fe}+\text{Mn})$ 平均值为 0.01,深海热水硅质岩 $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Fe}+\text{Mn})$ 平均值为 0.12,生物成因硅质岩 $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Fe}+\text{Mn})$ 平均值为 0.60^[32]。本文 9 件硅质岩样品 $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Fe}+\text{Mn})$ 值为 0.18~0.65,平均值为 0.51,具有生物硅质岩的特征。在 $\text{SiO}_2/(\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O})$ - MnO/TiO_2 图解(图 5(a))

中,9 件硅质岩样品均落入热水成因区。在 Al - Fe - Mn 图解(图 5(b))中,7 件样品落入非热水沉积成因区,2 件样品(803,804)落在热水沉积物区。 $(\text{Fe}+\text{Mn})/\text{Ti}$ 和 Fe/Ti 可判别热水和正常沉积物^[33],样品 701~704 和样品 805 $(\text{Fe}+\text{Mn})/\text{Ti} < 25$, $\text{Fe}/\text{Ti} < 20$,表现出非典型热水沉积的特征,而样品 801~804 显示出典型热水沉积物特征(表 1)。在 $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Fe}+\text{Mn})$ - Fe/Ti 图解中(图 6(a)),7 件硅质岩样品热水物质所占比例约 20%,2 件样品热水物质所占比例约 40%,陆源物质所占比例约 60%~80%,表明硅质岩沉积时受陆源物质输入影响较大。样品富 Al_2O_3 ,富 Nb、Th、Zr、P、Ce 等高场强元素,也反映成岩时受陆源物质输入影响,导致 Al - Fe - Mn 图、 SiO_2 - Al_2O_3 图解中投点、 $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Fe}+\text{Mn})$ 值、 $(\text{Fe}+\text{Mn})/\text{Ti}$ 值和 Fe/Ti 值漂移。

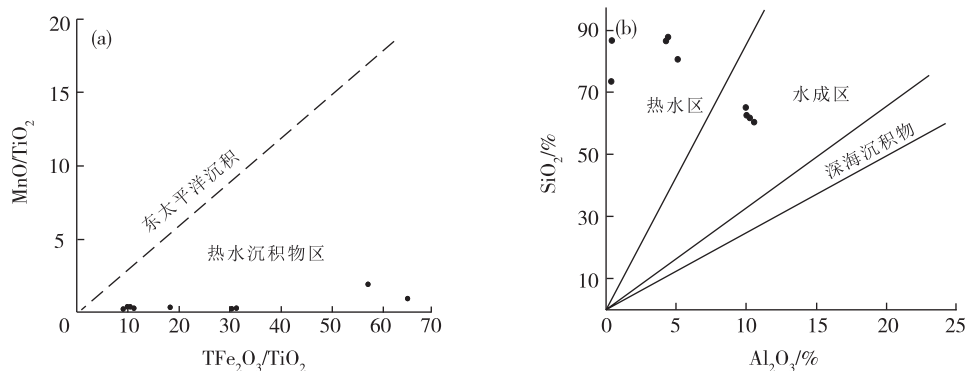


图 4 硅质岩 $\text{TFe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ - MnO/TiO_2 图解(a)和 SiO_2 - Al_2O_3 图解(b)^[28,31]

Fig. 4 Diagrams of $\text{TFe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ - MnO/TiO_2 (a) and SiO_2 - Al_2O_3 (b) for the siliceous rocks^[28,31]

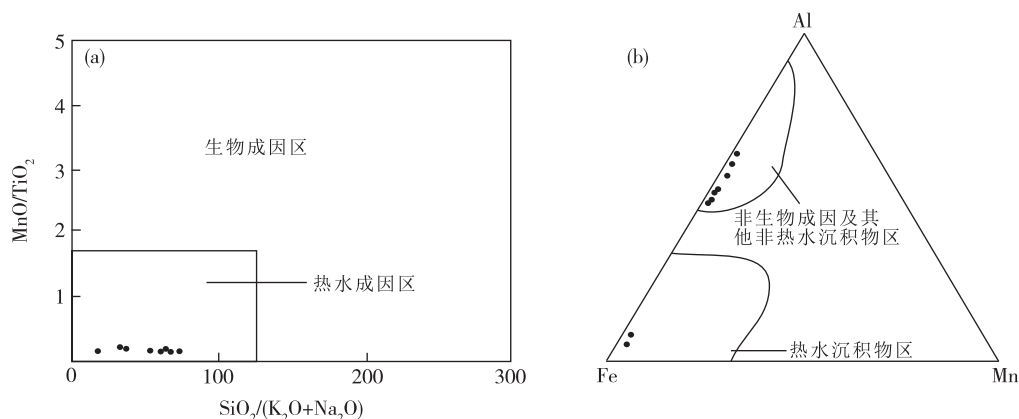
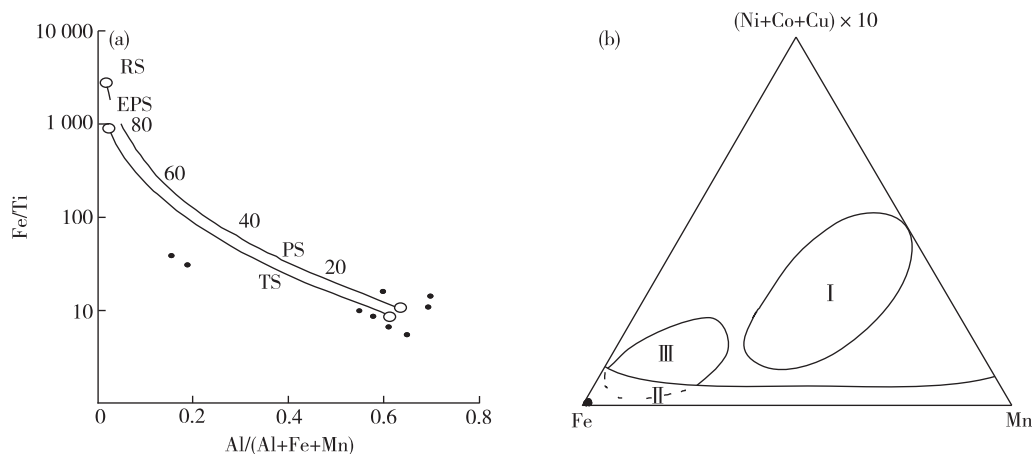


图 5 硅质岩 $\text{SiO}_2/(\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O})$ - MnO/TiO_2 图解(a)和 Al - Fe - Mn 图解(b)^[28,32]

Fig. 5 Diagrams of $\text{SiO}_2/(\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O})$ - MnO/TiO_2 (a) and Al - Fe - Mn (b) for the siliceous rocks^[28,32]



(a): 曲线代表东太平洋隆起(EPR)、红海(RS)热水沉积物与陆源矿井屑(TS)、深海黏土(PS)热水沉积物的混合曲线,数据代表热水沉积物所占比例,%;(b): I. 正常沉积区;II. 热水沉积区;III. 红海沉积区

图 6 硅质岩 $Al/(Al+Fe+Mn)$ - Fe/Ti 图解(a)和 $(Ni+Co+Cu) \times 10$ - Fe - Mn 图解(b)^[31,36]

Fig. 6 Diagrams of $Al/(Al+Fe+Mn)$ - Fe/Ti (a) and $(Ni+Co+Cu) \times 10$ - Fe - Mn (b) for the siliceous rocks^[31,36]

研究区硅质岩稀土元素总量相对较低(表 2, 图 3(a)), 轻稀土元素较富集, Eu 正异常, Ce 负异常, 具有热水沉积硅质岩的特征^[34]; 它们的 Ba、Sr 富集程度较高, 具有热水注入特征^[2]。热水沉积 U/Th 值 >1 , 非热水沉积 U/Th 值 <1 ^[35]。研究区 9 件硅质岩 U/Th 值均 <1 , 推断它们均形成于氧化环境, 导致 U 淋失而具有非热水沉积的特点。此外, Ni/Co 值 <3.6 是现代热水沉积物的典型特征^[13], 研究区样品 701、702、703 和 704 的 Ni/Co 值分别为 3.15、2.80、3.60 和 3.20, 均 ≤ 3.60 (样品 801~805 未测 Ni 、 Co), 具有现代热水沉积物的特征。在 $(Ni+Co+Cu) \times 10$ - Fe - Mn 图解(图 6(b))中, 样品 701~704 全部落入了热水成因区。

综上所述, 李坊重晶石矿床硅质岩为热水沉积成因, 形成过程中有较多的陆源物质输入。

5.2 硅质岩沉积环境

研究表明, 当 $Fe_2O_3/FeO > 1$ 时为氧化环境, 当 $Fe_2O_3/FeO < 1$ 时为还原环境^[37]。研究区重晶石化硅质岩(编号: 701~704) Fe_2O_3/FeO 为 1.15~2.39, 说明其形成于氧化环境。当 $SiO_2/Al_2O_3 > 3.6$ 时为氧化环境, 当 $SiO_2/Al_2O_3 < 3.6$ 时为还原环境^[38]。研究区重晶石化硅质岩(编号: 701~704) SiO_2/Al_2O_3 为 4.99~6.27(表 1), 表明其形成于氧化环境; 801、802 和 805 顶板硅质岩的 SiO_2/Al_2O_3 分别为 20.97、15.97 和 21.15, 表明形成于较强的氧化环境中; 样品 803 和 804 的 SiO_2/Al_2O_3 为

391.47 和 431.89, 反映其形成于强氧化环境。

研究表明, 当 $U/Th > 1.25$ 时为还原环境, 当 $U/Th < 0.75$ 时为氧化环境^[17]; $V/Cr > 4.25$ 为还原条件, V/Cr 为 2~4.25 为亚还原条件, $V/Cr < 2$ 时为氧化环境^[39]。此外, 氧逸度不同时 Cu 和 Zn 发生分离, 因此 Cu 和 Zn 也可指示氧化还原条件^[40]。由表 3 可知, 研究区 9 件硅质岩样品的 U/Th 为 0.18~0.79, 平均值为 0.45; V/Cr 为 0.2~2.2, 平均值为 1.0; 样品 701~704 的 Cu/Zn 为 0.82~2.40 (样品 801~805 的 Cu 、 Zn 未测)(表 3), 表明研究区硅质岩形成于氧化环境。

微量元素受 pH 影响较大, 在沉积过程中易受 pH 影响产生分离。因此, MnO/TFe 值可指示介质的 pH 值。研究区 9 件硅质岩样品的 MnO/TFe 为 0.002~0.050, 平均值为 0.013, 且有 7 件样品的 MnO/TFe 均 < 0.013 , 2 件样品(编号: 803、804)的 $MnO/TFe > 0.013$ (表 1), 表明研究区硅质岩形成于酸性环境^[32]。

5.3 硅质岩构造背景

利用地球化学特征可恢复岩石形成的构造背景^[41-45], 判别硅质岩产出环境^[41-43]。研究区硅质岩样品 701~704 的 $Al_2O_3/(Al_2O_3 + Fe_2O_3)$ 分别为 0.73、0.71、0.83 和 0.81, 平均值为 0.77 (801~805 未测试 Fe_2O_3), δCe 平均值为 0.95, $(La/Ce)_N$ 平均值为 1.26; MnO/TiO_2 平均值为 0.36; $(La/Lu)_N$ 平均值为 1.23; $Al/(Al+Fe)$ 为 0.18~0.65 (平均值

为0.52); $(La/Yb)_N$ 平均值为1.57, δEu 平均值为1.52(表1,表2),这些比值与大陆边缘硅质岩特征值相近^[39-41],表明李坊重晶石矿床的硅质岩形成于大陆边缘环境。此外,样品701~704在 $Al_2O_3/(100-SiO_2)$ - $Fe_2O_3/(100-SiO_2)$ 图解(图7(a))、 $Al_2O_3/(Al_2O_3+Fe_2O_3)$ -($La/Ce)_N$ 图解(图7(b))和 $Al_2O_3/(Al_2O_3+Fe_2O_3)$ - Fe_2O_3/TiO_2 图解(图7(c))中,均落入大陆边缘区域。

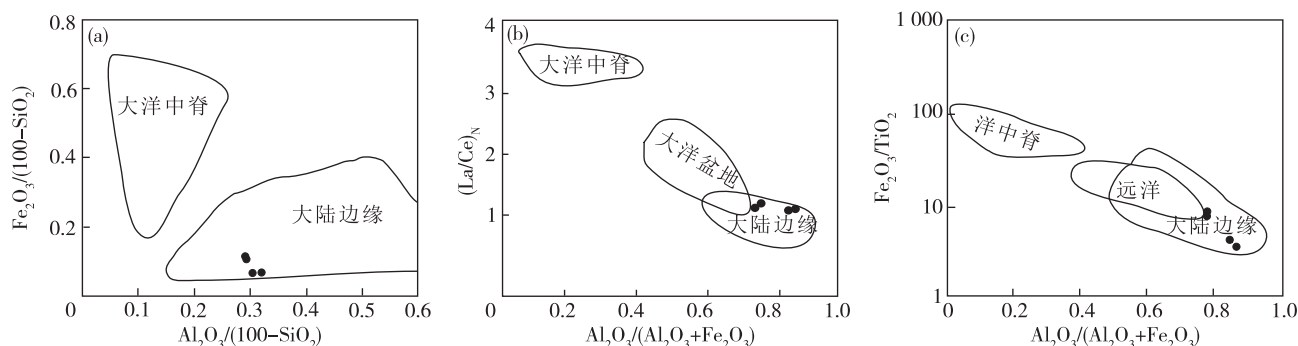


图7 重晶石化硅质岩 $Al_2O_3/(100-SiO_2)$ - $Fe_2O_3/(100-SiO_2)$ 图解(a)、 $Al_2O_3/(Al_2O_3+Fe_2O_3)$ -($La/Ce)_N$ 图解(b)和 $Al_2O_3/(Al_2O_3+Fe_2O_3)$ - Fe_2O_3/TiO_2 图解(c)^[42]

Fig. 7 Diagrams of $Al_2O_3/(100-SiO_2)$ - $Fe_2O_3/(100-SiO_2)$ (a), $Al_2O_3/(Al_2O_3+Fe_2O_3)$ -($La/Ce)_N$ (b) and $Al_2O_3/(Al_2O_3+Fe_2O_3)$ - Fe_2O_3/TiO_2 (c) for the siliceous rocks^[42]

值得注意的是,研究区硅质岩V/Y平均值为5.89,Ti/V平均值为17.63,与大陆边缘环境硅质岩的标准值^[43]具有较大差距。由V/Y和Ti/V值可知,V含量较多,而V是黏土矿物的主要元素,说明研究区受陆源物质影响较大。由图5(a)可知,硅质岩热水成分所占比例仅为20%~40%,陆源物质输入较多,从而导致V富集。陈先沛等^[22]对李坊重晶石矿床进行研究,发现矿床下部发育良好的鲍玛浊积岩序列,表明李坊重晶石矿床形成于半深海—深海相的复理石盆地,进一步证实李坊重晶石矿床形成于大陆边缘构造环境。

综上所述,根据硅质岩地球化学特征和构造环境判别图解,结合含矿岩系的沉积建造特征,认为李坊重晶石矿床硅质岩形成于大陆边缘热水沉积构造环境。

5.4 指示意义

运用地球化学方法研究李坊重晶石矿床硅质岩的成因、沉积环境和构造背景,对了解永安地区构造和古环境演化具有指示作用,丰富了李坊重晶石矿床的理论研究,完善了“李坊式”重晶石矿床学和地质学方面的内容。此外,李坊重晶石矿床中重晶石与硅质岩为共生组合^[18-22],指示李坊重晶石矿床可能是热水沉积形成的,形成于大陆边缘构造环境,为李坊重晶石矿床是热水沉积成因提供了有力

证据。

6 结 论

(1)李坊重晶石矿床硅质岩 SiO_2 、BaO、 Al_2O_3 、 TFe_2O_3 、MgO和LREE相对富集,Eu弱负异常—正异常,Ce负异常—弱正异常。李坊重晶石矿床硅质岩为热水沉积成因,且硅质岩在沉积过程中受陆源物质输入的影响。

(2)李坊重晶石矿床硅质岩形成于大陆边缘酸性氧化环境。

(3)李坊重晶石矿床硅质岩地球化学研究,对了解永安地区构造和古环境演化具有指示作用。

参考文献

- [1] 桑隆康,马昌前. 岩石学[M]. 北京:地质出版社, 2012: 373-378.
- [2] 杨海生,周永章,杨志军,等. 热水沉积硅质岩地球化学特征及意义:以华南地区为例[J]. 中山大学学报(自然科学版), 2003, 42(6): 111-115.
- [3] 吕志成,刘丛强,刘家军,等. 北大巴山下寒武统重晶石矿床赋矿硅质岩地球化学研究[J]. 地质学报, 2004, 78(3): 390-406.
- [4] 朱杰,杜远生. 北祁连造山带老虎山奥陶系硅质岩地球化学特征及古地理意义[J]. 古地理学报, 2007, 9(1): 69-76.

- [5] 邓昆,周立发,曹欣,等. 香山群狼嘴子组硅质岩地球化学特征及形成环境[J]. 中国地质, 2007, 34(3): 497-505.
- [6] 马文辛,刘树根,黄文明,等. 渝东地区震旦系灯影组硅质岩结构特征与成因机理[J]. 地质学报, 2014, 88(2): 239-253.
- [7] 史冀忠,卢进才,魏建设,等. 银额盆地及邻区二叠系硅质岩岩石学、地球化学特征及沉积环境[J]. 地质通报, 2018, 37(1): 120-131.
- [8] 张亚冠,杜远生,徐亚军,等. 湘中震旦纪—寒武纪之交硅质岩地球化学特征及成因环境研究[J]. 地质论评, 2015, 61(3): 499-510.
- [9] 彭军,伊海生. 扬子板块东南大陆边缘上震旦统热水成因硅质岩的地球化学标志[J]. 成都理工大学学报(自然科学版), 2000, 27(1): 8-14.
- [10] 王小红,杨建国,谢燮,等. 甘肃北山地区红山铁矿硅质岩的地球化学特征及沉积环境[J]. 地质通报, 2012, 31(7): 1178-1183.
- [11] 冯胜斌. 豫西东秦岭二郎坪群地质特征及其与铜多金属成矿作用关系研究[D]. 北京:中国地质大学(北京), 2006.
- [12] 邱振,王清晨. 湘黔桂地区中上二叠统硅质岩的地球化学特征及沉积背景[J]. 岩石学报, 2010, 26(12): 3612-3628.
- [13] 王红军,郑有业,许荣科. 青海省绿梁山铜矿成因新证据——来自硅质岩地球化学特征及其沉积环境[J]. 地质与勘探, 2017, 53(1): 63-77.
- [14] TEKIN U K, GONCUOGLU M C. Late Middle Jurassic (Late Bathonian-early Callovian) radiolarian cherts from the Neotethyan Bornova flysch zone, Spil Mountains, Western Turkey[J]. Stratigraphy & Geological Correlation, 2009, 17(3): 298-308.
- [15] KRINGS M, TAYLOR T N. A fungal reproductive unit from the Lower Devonian Rhynie chert (Aberdeenshire, Scotland) that demonstrates an unusual hyphal investment pattern[J]. Scottish Journal of Geology, 2015, 51(2): 131-139.
- [16] MARSHALL C P, EMRY J R, MARSHALL A O. Haematite pseudomicrofossils present in the 3.5-billion-year-old Apex Chert[J]. Nature Geoscience, 2011, 4: 240-243.
- [17] KIMURA H, WATANABE Y. Ocean anoxia at the Precambrian-Cambrian boundary[J]. Geology, 2001, 29(11): 995-998.
- [18] 许诚贤,吴家聪. 福建李坊重晶石矿床成因探讨[J]. 福建地质, 1983(3): 47-55.
- [19] 詹柏松. 福建李坊重晶石矿床地质特征及成矿条件探讨[J]. 福建地质, 1985(2): 17-37.
- [20] 褚有龙. 中国重晶石矿床的成因类型[J]. 矿床地质, 1989, 8(4): 91-96.
- [21] 施满堂,陈文彬,林辉,等. 李坊受变质沉积重晶石矿区(着重于Ⅳ矿段)构造分析[J]. 福建地质, 1986(2): 18-35.
- [22] 陈先沛,高计元,曹俊臣. 中国重晶石和萤石矿床[M]. 北京:地质出版社, 1994: 281-314.
- [23] 福建省地质调查研究院. 中国区域地质志福建志[M]. 北京:地质出版社, 2016: 1-976.
- [24] 李兼海. 福建省岩石地层[M]. 北京:中国地质大学出版社, 1997.
- [25] 肖爱芳,王治洪,黎敦朋. 闽西南新冲正长花岗岩 LA-ICP-MS 锆石 U-Pb 测年及其找矿意义[J]. 地球科学前沿, 2017, 7(3): 349-355.
- [26] 肖爱芳,黎敦朋. 闽西南下古生界东坑口组与魏坊组地层层序与物源区特征[J]. 地质通报, 2017, 36(10): 1750-1759.
- [27] 黄长煌. 福建港里地区变质岩与南园组火山岩地球化学特征及锆石 U-Pb 年龄对比[J]. 华东地质, 2017, 38(1): 12-20.
- [28] MURRAY R W, JONES D L, BUCHHOLTZ M R. Diagenetic formation of bedded chert: Evidence from chemistry of the chert-shale couplet [J]. Geology, 1992, 20: 271-274.
- [29] GROMET L P, DYMEK R F, HASKIN L A, et al. The "North American shale composite": its compilation, major and trace element characteristics [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1984, 48: 2469-2482.
- [30] EDMOND J M, DAMM K V. Hotspring at the Sea floor[J]. Science, 1993(8): 37-50.
- [31] SCHREYER W, BERNHARDT H J, MEDENBACH O. Petrologic Evidence for a rhodochrosite precursor of spessartine in Coticules of the Venn-Stavelot massif, Belgium[J]. Mineralogical Magazine, 1992, 56(385): 527-532.
- [32] ADACHI M, YAMAMOTO K, SUGISAKI R. Hydrothermal chert and associated siliceous rocks from the northern Pacific their geological significance as indication of ocean ridge activity[J]. Sedimentary Geology, 1986, 47(1/2): 125-148.
- [33] BOSTROM K. Genesis of ferromanganese deposits—diagnostic criteria for recent and old deposits[M]. New York: Plenum Press, 1983: 473-489.
- [34] 常华进,储雪蕾,冯连君,等. 湖南安化留茶坡硅质岩的 REE 地球化学特征及其意义[J]. 中国地质, 2008,

- 35(5): 879-887.
- [35] 加娜提古丽·吾斯曼,周瑶琪,姚旭,等. 安徽省巢湖地区二叠纪栖霞组、孤峰组硅质岩地球化学特征对比及大地构造背景分析[J]. 现代地质, 2017, 31(4): 734-745.
- [36] GIBBS A E, HEIN J R, LEWIS S D, et al. Hydrothermal palygorskite and ferromanganese mineralization at a central California margin fracture zone[J]. Marine Geology, 1993, 115(1): 47-65.
- [37] 李强. 风-太盆地硅质岩系地球化学特征及热水成矿效应[J]. 岩石矿物学杂志, 2009, 28(3): 243-250.
- [38] 范喆. 杂斯库勒湖泊钻孔记录的地球化学元素变化及古环境演化[D]. 兰州: 兰州大学, 2010.
- [39] 李广之,胡斌,邓天龙,等. 微量元素 V 和 Ni 的油气地质意义[J]. 天然气地球科学, 2008, 19(1): 13-17.
- [40] 杨瑞东. 贵州晚二叠世硅质岩类型及其沉积地球化学环境[J]. 贵州地质, 1990, 7(2): 171-176.
- [41] SUGISAKI R, MIZUTANI S, HATTORI H, et al. Late Paleozoic geosynclinal basalt and tectonism in the Japanese Islands[J]. Tectonophysics, 1972, 14(1): 35-56.
- [42] PETER J M, SCOTT S D. Mineralogy, composition, and fluid-inclusion microthermometry of seafloor hydrothermal deposits in the southern trough of Guaymas Basin, Gulf of California[J]. Canadian Mineralogist, 1988, 26: 567-587.
- [43] MURRAY R W. Chemical criteria to identify the depositional environment of chert: general principles and applications[J]. Sedimentary Geology, 1994, 90(3/4): 213-232.
- [44] 胡元邦,侯中健,邓江红,等. 滇西昌宁更戛乡下泥盆统向阳寺组硅质岩地球化学特征及构造环境探讨[J]. 中国地质, 2016, 43(2): 650-661.
- [45] 孙建东,骆学全,张雪辉,等. 江西省铅山县二叠纪海相火山岩锆石 U-Pb 年龄及 Lu-Hf 同位素组成[J]. 华东地质, 2016, 37(4): 246-251.

Geochemical characteristics of the siliceous rocks in the Lifang barite deposit, Fujian Province, and its implications for tectonic settings

LUO Kun, LI Dun-peng, XIAO Ai-fang, KONG Ling-tian
(Zijin Mining College, Fuzhou University, Fuzhou 351018, China)

Abstract: In order to understand the genesis and tectonic settings of the Lifang barite deposit, this study carried out major elements, rare earth elements and trace elements analysis for nine siliceous rocks samples from the deposit. The results show that baritized siliceous rocks are rich in Al, Ti, Fe, Mn, Mg, and roof siliceous rocks are rich in Al, Fe and poor in Mn, Ti and Mg. Both siliceous rocks are characterized by relatively low Σ REEs (but rich LREEs), weak negative to positive Eu anomalies and negative to weak positive Ce anomalies, and enrichment of Ba, Sr, Rb and Th, and depletion of Ta, Hf and Y. The siliceous rocks in the Lifang barite deposit was hydrothermal in origin, and deposited in the tectonic settings of continental margin and affected by addition of continental material during sedimentation.

Key words: siliceous rocks; geochemical characteristic; barite deposit; hydrothermal sedimentation; tectonic settings; Lifang of Fujian