

陆相热水沉积成因硅质岩 与超大型锆矿床的成因*

——以临沧锆矿床为例

戚华文^{①②**} 胡瑞忠^① 苏文超^① 漆亮^① 冯家毅^①

(^①中国科学院地球化学研究所矿床地球化学开放研究实验室, 贵阳 550002; ^②南京大学地球科学系, 南京 210093)

摘要 临沧锆矿床的硅质岩中存在大量的热水沉积构造和植物化石, 该硅质岩富 SiO_2 , 低 TiO_2 和 Al_2O_3 , $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Fe}+\text{Mn})$ 比值平均为 0.010, 明显富集 Ge, Sb, As, W; 其次 Cs, U, Mo 和 Tl 有不同程度的富集, 稀土总量一般小于 $1 \mu\text{g/g}$, 最大 $2.324 \mu\text{g/g}$, 相对富集 LREE; δEu 为 0.452 ~ 5.141, δCe 为 0.997 ~ 1.174; 稀土元素北美页岩标准化模式呈平坦状或向左倾斜; 氧同位素组成与热泉硅华类似. 上述特征表明本区硅质岩属陆相热水沉积成因. 硅质岩作为中寨锆矿体的顶板或夹层, 在空间上与锆矿体紧密接触. 硅质岩中含锆 $5.6 \sim 360 \mu\text{g/g}$, 平均 $78 \mu\text{g/g}$. 靠近硅质岩的煤中锆含量明显升高. 随着煤中锆含量的不断升高, 含矿煤的特征微量元素比值及稀土元素的球粒陨石标准化分配模式与硅质岩越来越相似. 临沧锆矿床煤中锆可能主要由与煤层形成近同时的、以热水成因硅质岩为标志的热水活动带入.

关键词 硅质岩 陆相热水沉积 超大型锆矿床 临沧

目前, 对海相热水沉积的研究已日趋完善, 基本建立了一套完整的(包括结构、构造、地球化学判别图解)热水沉积判别标志^[1-12]; 而对陆相环境中热水沉积的研究则相对薄弱, 探讨陆相热水沉积与成矿关系的研究更是鲜见报道. 临沧锆矿床是我国近年发现的具有独立开采价值、且接近超大型矿床规模的锆矿床^[13]. 作为分散元素成矿的典型, 该矿床自发现以来, 国内已有部分学者对其进行过研究. 以往的研究重点主要侧重于矿床地质特征、锆的分布规律和赋存状态等方面^[13-18]. 已有研究表明, 矿体中的锆主要以有机配合物的形式存在^[16,17]; 临沧锆矿床含锆煤的特征以及锆在煤中的分布及存在形式与世界上其他地区的含锆煤基本相似^[13]. 前人研究还表明, 临沧锆矿的锆源与盆地西缘的二云母花岗岩有关, 但对锆进入成煤盆地的方式争论较大. 我们认为, 临沧锆矿床煤中锆的矿化并不是一个简单、孤立的地质事件, 锆矿体的形成与其周围的地质体具有不可分割的成因联系. 如果仅局限于对含矿煤本身的研究, 则很难揭示临沧锆矿床煤中锆成矿的特殊性. 胡瑞忠等^[13]、Su 等^[15]对帮卖陆相含煤碎屑岩盆地(临沧锆矿床)中的硅质岩进行了研究, 初步定为热水沉积硅质岩. 我们通过进一步的研究, 首次在硅质岩中发现大量植物化石、热水沉积构造, 不仅给出了热水沉积最直接的证据, 同时也明确地界定了热水活动的时间. 结合硅质岩的地质地球化学特征、锆的空间分布规律、含矿

2002-04-08 收稿

* 国家重点基础研究发展规划资助项目(批准号: G1999043210)

** E-mail: qihuawen@sohu.com

煤的地球化学特征等, 初步探讨了硅质岩与锆成矿的关系.

1 矿床地质概况

临沧锆矿床(包括大寨和中寨两个矿床)产在滇西临沧县境内以富锆($\omega_{Ge}=3.9 \mu\text{g/g}$)的印支期花岗岩为基底的帮卖陆相含煤碎屑岩盆地中(图 1)^[13]. 帮卖盆地地层为中新世“帮卖组”, 可划分出 3 个含煤段(N_1b^2 , N_1b^4 和 N_1b^6)(图 2). 目前, 临沧锆矿床的探明储量已达到超大型矿床规模(大寨储量 860 t, 中寨至少 200 t). 勘探资料表明, 临沧锆矿床中的锆无论在纵向还是横向上都非均匀分布. 具有工业意义的锆基本

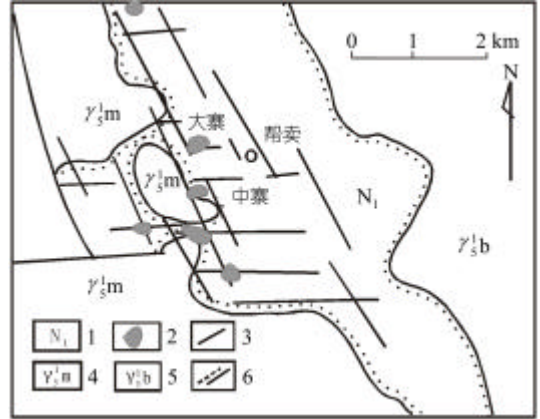


图 1 帮卖盆地地质简图(据文献[13]修改)
1. 上第三系; 2. 富锆煤矿段; 3. 断裂; 4. 二云母花岗岩; 5. 黑云母花岗岩; 6. 不整合面

层位	厚度 /m	岩性柱	岩性描述	矿产
第四系	Q	0~10	残积、坡积、冲积层	
中新世 帮卖组	N_1b^8	0~21	粗砂岩: 胶结不紧, 松散, 局部含砾, 仅在中寨小面积出露	
	N_1b^7	19~81	粉砂岩、泥质粉砂岩: 质软, 铁质细条带发育, 分布于中寨附近	
	N_1b^6	11~346	中细砾岩与细砂岩、粉砂岩、粗砂岩夹煤层, 煤层 3~8 层, 厚 0.3~1m, 为半暗-半亮型煤, 为第 3 含煤段	煤
	N_1b^5	0~179	含硅藻粉砂岩: 质轻, 铁质条带发育	硅藻土
	N_1b^4	44~263	细砂岩、粉砂岩、粗砂岩夹煤层, 煤层 6~17 层, 厚 0.5~3 m, 以半亮型煤为主, 为第 2 含煤段	煤
	N_1b^3	7~95	中细砾岩夹粗砂岩, 深部见透镜状薄煤	
	N_1b^2	19~364	(含砾) 粗砂岩夹碳质细砂岩、粉砂岩、灰岩、硅质岩和煤层, 8~14 煤层, 厚 0.3~14 m, 半亮-亮煤, 属第 1 含煤段	煤和锆
	N_1b^1	20~686	花岗碎屑岩(巨砾岩、含砾粗砂岩、粗砂岩)夹少量细砂岩和粉砂岩	
印支期花岗岩			中粗粒黑云母、白云母、二云母花岗岩, 有硅化带, 石英脉等沿裂隙充填	

图 2 帮卖盆地地层简表(据云南省 209 队资料)

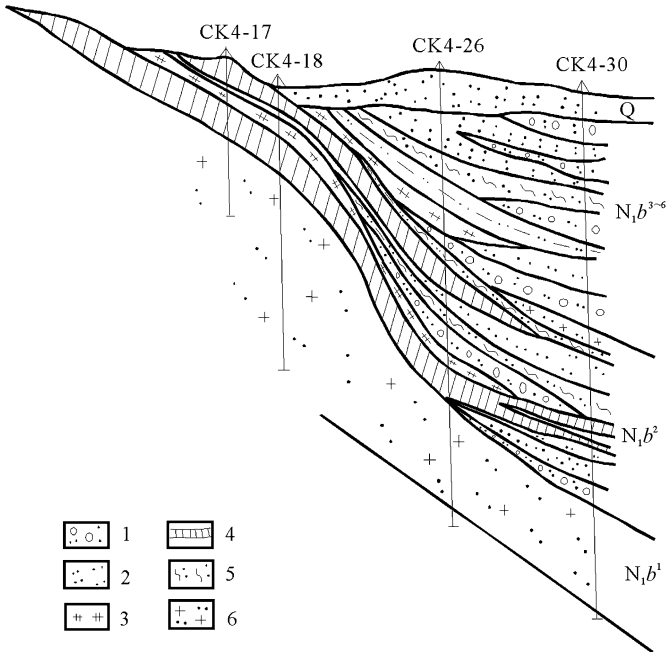


图 3 临沧锆矿 302-21 号勘探剖面图(据云南省 209 队资料)

1. 砾岩; 2. 粉砂岩; 3. 硅质岩; 4. 煤层; 5. 泥岩; 6. 花岗碎屑岩

蒸馏水去污后粉碎至 200 目, 干燥后在中国科学院矿床地球化学开放研究室完成常量元素、微量元素及稀土元素分析, 氧同位素分析在中国地质科学院矿床地质研究所完成. 常量元素分析采用湿化学方法. 微量元素和稀土元素分析采用 Finnigan MAT 公司 ELEMENT 型高分辨率 ICP-MS. 检出限为 10^{-9} . 利用国际标样(GBPG-1, AMH-1)和平行样监控分析结果, 不同微量元素分析精密度列入表 3; 稀土元素的分析精度优于 5%. 氧同位素分析采用 BrF_5 法, MAT 251 EM 质谱仪, SMOW 国际标准, 分析精密度 $\pm 0.2\%$.

3 硅质岩的岩石学特征

硅质岩为灰黑色, 致密块状, 呈层状、透镜状产出, 厚度约 10~60cm, 以夹层或煤层顶板的形式不稳定地分布在中寨锆矿体中. 显微镜下观察发现, 硅质岩的主体为粒状镶嵌结构(明显区别于沉积碎屑石英), 局部可见环带状构造或放射状石英充填构造. 环带状构造的边部由具同心层纹的放射状石英(玉髓)组成, 正交偏光下呈十字状消光, 中部石英结晶完好, 呈颗粒状. 十分类似于涂光炽等提出的广西上泥盆统热水沉积硅质岩中的乳房状构造^[9]. 该构造属热水沉积的特征构造, 可作为热水沉积的主要岩石学特征^[9]. 在硅质岩中还发现许多碳质体、碳质圆环. 碳质多与硅质相互充填. 在碳质圆环中, 发现放射状及斑马纹状石英颗粒, 具直线等角交叉接触, 有时可见碳质圆环被后期脉体切穿. 硅质岩中的高等植物化石(碎片)十分丰富. 此外, 硅质岩中还分布有少量的黄铁矿. 黄铁矿多呈立方体, 集合体呈球状或草莓状.

4 地球化学特征

4.1 岩石化学

临沧锆矿床中的硅质岩化学成分以 SiO_2 为主, 含量为 84.31% ~ 97.60%, 平均 92.77%, 其

上都集中在靠近盆地基底第 1 含煤段(N_1b^2)的煤层中. 该含煤段主要由粗砂岩、含砾粗砂岩(夹碳质细砂岩)、粉砂岩、煤层、层状硅质岩和薄层含碳硅质灰岩组成. 在上部缺乏硅质岩的两个含煤段的煤中并无锆矿化^[13]. 在第 1 含煤段中, 锆矿体呈层状产出, 产状与地层一致, 煤层一般即是锆矿层. 富锆煤矿段与基底同沉积断裂、层状硅质岩的空间分布范围互相重合(图 1, 图 3). 矿体中锆的含量为 20 ~ 2500 $\mu\text{g/g}$, 变化范围较大, 51 件样品平均含锆 852 $\mu\text{g/g}$.

2 实验方法

以第 1 含煤段(N_1b^2)的主煤层(锆矿体)的顶板附近及夹层中的新鲜硅质岩作为样品. 所有的样品用

次为烧失组分(主要为碳质), 其他成分含量都很低. 临沧锆矿床中的陆相硅质岩的岩石化学组成与其他地区的典型海相热水成因硅质岩的岩石化学组成类似(表 1). 大多数海相热水成因硅质岩的 $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} < 1$, 临沧锆矿床硅质岩 $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} > 1$.

表 1 临沧锆矿硅质岩岩石化学成分(%)

样品或产地	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	烧失	总量	Al/(Al+Fe+Mn) ^{a)}	Na/K ^{b)}
ZZ-19	84.31	0.01	0.01	1.00	0.20	0.06	0.11	0.20	0.12	0.02	0.08	13.31	99.43	0.008	6.00
ZZ-27	96.75	0.02	0.02	0.60	0.12	0.07	0.10	0.20	0.11	0.02	0.12	1.50	99.63	0.025	5.50
ZZ-38	97.60	0.01	0.03	0.86	0.10	0.07	0.10	0.40	0.11	0.01	0.11	0.26	99.66	0.028	11.0
ZZ-45	96.39	0.001	0.01	0.75	0.15	0.11	0.10	0.50	0.12	0.03	0.11	1.50	99.77	0.010	4.00
ZZ-57	89.83	0.001	0.01	0.54	0.10	0.07	0.10	0.20	0.11	0.04	0.15	8.70	99.85	0.014	2.75
ZZ-61	95.52	0.002	0.02	1.32	0.32	0.10	0.11	0.10	0.12	0.03	0.08	1.60	99.32	0.011	4.00
ZZ-74	95.60	0.02	0.01	0.39	0.10	0.06	0.10	0.10	0.11	0.04	0.07	3.20	99.80	0.018	2.75
ZZ-79	96.09	0.01	0.02	0.72	0.20	0.08	0.11	0.20	0.12	0.03	0.03	2.10	99.71	0.020	4.00
ZZ-81	89.06	0.001	0.02	0.70	4.70	0.20	0.11	0.70	0.11	0.02	0.15	4.06	99.83	0.004	5.50
ZZ-87	86.59	0.003	0.01	1.32	0.30	0.08	0.10	4.60	0.10	0.02	0.07	6.35	99.54	0.006	5.00
平均	92.77	0.01	0.02	0.82	0.63	0.09	0.10	0.72	0.11	0.03	0.10	4.26	99.65	0.010	5.05
西秦岭 ^[11]	95.30	0.04	0.41	1.03	0.58	0.03	0.19	0.68	0.06	0.08	0.25	1.06	99.71	0.153	0.75
滇西羊拉 ^[12]	98.46	0.006	0.01	0.46	0.14	0.05	0.001	0.26	0.05	0.005	0.02	0.20		0.011	10.0
Franciscan ^[1]	92.30	0.09	1.31	0.27	2.36	0.53	0.28	0.11	0.16	0.35	0.03			0.293	0.46
Shimanto ^[1]	87.87	0.05	1.09	0.52	2.52	1.08	0.86	1.05	0.35	0.24	0.12			0.209	1.46

a) 原子比, b) 指 $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$

沉积岩中的 $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Fe}+\text{Mn})$ 比值是衡量沉积物中热水沉积物含量多少的重要标志, 比值随着热水沉积物含量的增加而减少; 低的 TiO_2 和 Al_2O_3 含量是热水沉积硅质岩的典型特征^[1,2]. 临沧锆矿硅质岩中的 $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Fe}+\text{Mn})$ 比值为 0.004 ~ 0.028, 平均 0.010; TiO_2 含量为 0.001% ~ 0.02%, 平均 0.01%; Al_2O_3 含量为 0.01% ~ 0.03%, 平均 0.02%. 三者均明显低于其他地区典型的热热水成因硅质岩的 $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Fe}+\text{Mn})$ 比值及 TiO_2 和 Al_2O_3 含量(表 2). 在沉积物的 Al-Fe-Mn 成因判别图解中(图 4), 临沧锆矿床硅质岩的投影点落在热水沉积物区. 因此, 临沧锆矿硅质岩岩石化学组成特征反映出本区硅质岩属热水成因.

4.2 微量元素特征

热水沉积物相对富含 Cu 和 Ni, 而贫 Co^[4]. 高含量的 Ba, As, Sb 和 B 等元素可作为热水沉积作用的重要指标^[5,6]. 分析结果(表 2)表明, 临沧锆矿床的硅质岩中明显富集的元素(按照富集系数的从大到小)有 Ge, Sb, As 和 W; Cs, U, Mo 和 Tl 有不同程度的富集. 临沧硅质岩中 Co/Ni 比值小于 1, U/Th 比值大于 1. 在沉积物的 U-Th 判别图解中(图 5), 临沧锆矿床的硅质岩投影点落在热水沉积物区. 在沉积物的 Fe-Mn-(Cu+Co+Ni)判别图解中(图 6), 临沧锆矿床硅质岩投影点落在富铁端员的热水沉积物区. 因此, 微量元素组成及其特征也反映出临沧锆矿床中的硅质岩属热水沉积成因.

4.3 稀土元素特征

稀土元素组成及其特征是判断热水沉积物与非热水沉积物的重要标志^[6]. 稀土元素总量低、北美页岩标准化模式向左倾斜是许多热水沉积硅质岩^[1-12]的共性. 分析结果表明(表 3, 表 4), 临沧锆矿床中硅质岩的稀土总量为 0.200 ~ 2.324 $\mu\text{g}/\text{g}$, 一般小于 1 $\mu\text{g}/\text{g}$ (由于稀土元素含量很低, 对大多数样品重新分析, 取平均值代表硅质岩的稀土元素组成); LREE/HREE > 1;

δEu 为 0.452 ~ 5.141, δCe 为 0.997 ~ 1.174.

表 2 硅质岩微量元素分析结果 ($\mu\text{g/g}$)^{a)}

	AP/%	ZZ-19	ZZ-27	ZZ-38	ZZ-45	ZZ-57	ZZ-61	ZZ-79	ZZ-81	ZZ-87	平均值	CV	F
Li	10	12	7.6	3.0	10	8.1	6.4	11	5.0	11	8.2	13	0.63
V	10	2.9	4.5	4.1	7.1	2.2	1.2	1.0	1.3	1.1	2.8	230	0.01
Cr	5	11.4	4.5	19.6	12.8	9.5	12.5	21	7.5	18.1	13.0	185	0.07
Co	10	1.8	4.5	1.8	2.6	1.6	2.2	1.5	4.9	1.6	2.5	29	0.09
Ni	10	6.0	4.5	4.8	7.3	4.4	7.6	5.4	6.2	5.1	5.7	105	0.05
Cu	3	9.4	4.5	7.7	11.6	9.1	8	7.7	8.5	8.7	8.4	75	0.11
Zn	2	7.2	7.7	3.2	2.97	8.0	2.54	4.43	6	3.29	5.0	80	0.06
Ga	3	0.88	0.58	0.77	0.57	1.06	0.35	0.42	0.39	0.39	0.6	18	0.03
Ge	10	360	25	22	25	160	29	43	5.6	34	78	1.6	48.86
As	10	35	4.7	10	2.9	5.8	5.0	14	4.1	17	11	1	11
Rb	2	3.49	2.55	1.95	2.47	5.4	2.5	2.57	1.61	2.21	2.8	32	0.09
Sr	6	5.8	3.7	2.2	4.1	5.9	4.5	5.2	5.9	nd	4.7	260	0.02
Y	5	0.80	0.17	0.39	0.21	0.68	0.16	0.14	0.20	0.26	0.33	20	0.02
Zr	5	1.66	1.31	1.56	1.75	4.9	0.77	0.6	0.21	0.71	1.5	100	0.01
Nb	3	18.6	6.5	27	3.7	19.3	5.0	6.4	0.31	1.02	9.8	11	0.89
Mo	3	1.68	1.02	1.55	1.56	1.40	1.29	1.82	1.25	2.76	1.6	1	1.59
Cd	10	0.07	0.06	0.04	0.04	0.09	0.08	0.05	0.04	0.09	0.1	0.098	0.67
Sn	10	1.2	2.1	0.9	1.1	1.9	2.2	1.0	1.2	1.8	1.5	2.5	0.60
Sb	2	17.0	4.50	10.8	1.83	28.1	1.57	6.6	1.79	1.69	8.2	0.2	41.04
Cs	2	6.19	4.18	2.47	6.0	5.6	6.9	5.7	3.76	3.32	4.9	1	4.90
Ba	3	70	44	14.8	42	390	40	67	60	210	104	250	0.42
Hf	10	0.12	0.02	0.04	0.05	0.13	0.01	0.01	0.03	0.05	0.05	3.0	0.02
Ta	10	0.03	0.02	0.01	0.01	0.05	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	1.0	0.02
W	10	29	3.7	9.8	6.3	17	2.9	2.6	6.3	7.6	9.5	1.0	9.5
Tl	5	0.66	0.07	0.27	0.05	1.34	0.15	0.66	0.05	0.61	0.43	0.36	1.19
Pb	4	1.25	0.99	0.81	0.75	1.43	0.66	1.08	0.68	1.02	0.96	8.0	0.12
Th	3	0.19	0.09	0.09	0.06	0.45	0.02	0.07	0.04	0.08	0.12	3.5	0.03
U	2	3.25	1.21	5.62	1.35	4.28	1.46	0.84	0.14	0.30	2.05	0.91	2.25

a) AP 为分析精度, CV 为地壳克拉克值, F 为元素平均含量/该元素的地壳克拉克值(富集系数)^[19]

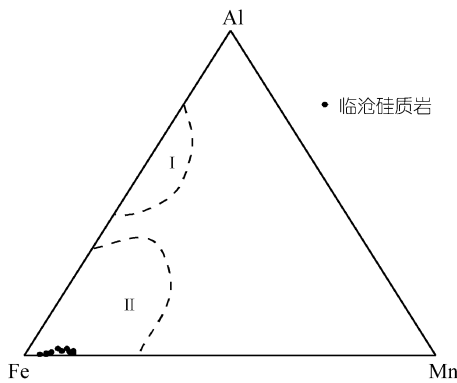


图 4 硅质岩成因的 Al-Fe-Mn 判别图解^[1,11]

I. 生物成因及其他非热水沉积物区; II. 热水沉积区
 果(表 5)表明, $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 变化范围为 10.9‰ ~ 15.7‰, 平均值 13.5‰. 与火山成因硅质岩的

临沧硅质岩稀土元素的北美页岩标准化分配模式呈平坦状或向左倾斜(图 7), 与典型的热热水沉积硅质岩的稀土元素分配模式基本类似. 临沧锆矿床硅质岩的稀土元素北美页岩标准化模式缺乏典型的热热水沉积硅质岩所具有的负 Ce 异常^[1-12], 相反具弱的正 Ce 异常. 这可能与临沧硅质岩形成于陆相环境有关. 已有研究表明, 形成于扩张洋中脊附近及大洋盆地环境燧石中的 δCe (平均值)分别为 0.29 和 0.55, 而大陆边缘环境 Ce 负异常不明显, 甚至为正异常(δCe 为 0.90 ~ 1.30)^[7].

4.4 氧同位素特征

临沧锆矿床中 11 件硅质岩样品的氧同位素分析结果

$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 值(1.9‰ ~ 5.2‰, 3.3‰ ~ 12.4‰)^[11] 以及生物化学成因硅质岩的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 值(21.6‰ ~ 26.7‰)^[21] 存在明显差异, 但与热泉硅质岩中的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 值(12.2‰ ~ 23.6‰)^[22] 比较接近。

5 硅质岩与锆成矿

5.1 热水携带锆的可能性

由于锆和硅具有特征的最外层电子结构、相近的原子或离子半径、在溶液中以类似的羟酸配合物($\text{Ge}(\text{OH})_4$ 和 $\text{Si}(\text{OH})_4$)形式存在, 锆在许多低温过程中的地球化学行为类似于硅的“重稳定同位素”。多数情况下, 大陆地壳岩石和矿物中含锆 1 ~ 2 $\mu\text{g}/\text{g}$, Ge/Si 原子比接近 1×10^{-6} 。淡水、海水和生物成因的蛋白石中的 Ge/Si 原子比

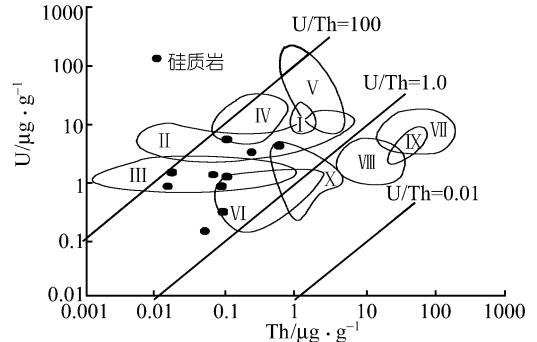


图 5 沉积物 U-Th 图解^[5,11]

I. TAG 热水沉积物区; II. Galapagos 热水沉积物区; III. Amfhitrite 热水沉积物区; IV. 红海热水沉积物区; V. 东太平洋中脊热水沉积物区; VI. Langban 热水沉积物区; VII. 锰结核区; VIII. 普通深海沉积物区; IX. 铝土矿区; X. 古老石化的热水沉积物区

$(\text{Cu}+\text{Co}+\text{Ni}) \times 10$

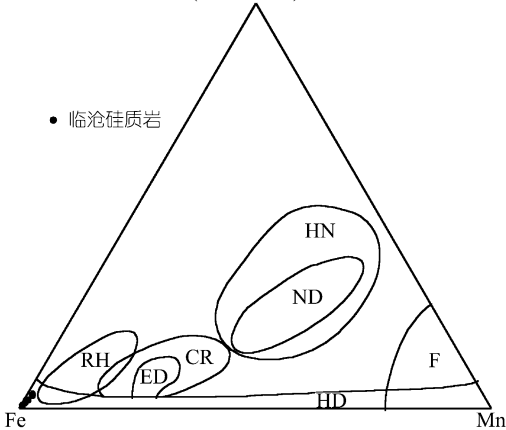


图 6 沉积物的 Fe-Mn-(Cu+Co+Ni) × 10 三角图解^[4]

HN, 水成沉积物; ND, 水成结核; ED, 东太平洋热水金属沉积物; CR, 热水铁锰壳沉积物; HD, 热水沉积物区; RH, 红海热水沉积物区; F, Franciscan 热水沉积硅岩区

约为 1×10^{-6} , 与地壳值接近^[23]。与河流、海洋和大陆岩石中的 Ge/Si 原子比相比较, 热液中的 Ge/Si 原子比要高出许多, 而且在大多数热水中, Ge/Si 原子比和 Ge 浓度随温度的增高而增加^[23 ~ 26]。例如, 东太平洋海底黑烟囱的 Ge/Si 原子比为 $(8 \sim 14) \times 10^{-6}$, 较入海河水中的 Ge/Si 原子比 (0.54×10^{-6}) 及循环海水中的 Ge/Si 原子比 (0.7×10^{-6}) 高出许多^[24]。冰岛地热系统的 Ge/Si 原子比为 10^{-5} , 法国 Massif Central 热泉水中的 Ge/Si 原子比甚至高达 $10^{-4} \sim 10^{-3}$ ^[25]。海水和河水中的锆含量分别为 0.05 ng/g 和 0.03 ~ 0.10 ng/g ; 与河水和海水相比, 锆在地热水和一些地下水中相对富集。日本地热水中一般含锆 1 ~ 15 ng/g , 最高可达 40 ng/g 。冰岛地热水中锆含量变化范围为 2 ~ 30 ng/g , 并且锆含量

与水温总体上呈正相关^[25]。临沧锆矿田内现代温泉水中的锆含量为 3.5 ~ 44.1 ng/g ^[1]。

Kraynov^[27]发现最高含量的锆出现在具有下述一个或多个特征的水体中: 高温、溶解固形物含量高和高碱度。锆含量与诸如 Cl^- , HCO_3^- , H_2S 和 Na^+ 等重要的无机配位体的含量之间缺乏正相关, 表明锆不与这些配位体形成配合物。大多数地热水和地表环境的氧化能太高, 以致于不能有效地形成如 Ge^{2+} , GeOH^+ 或 $\text{Ge}(\text{OH})_2$ 等二价锆的配合物。因此, 与硅类似的四价锆以氢氧配合物的形式存在于除海水和富含有机质的地表水外的大多数天然水体中^[23]。四面体二氧化锆的溶解度与温度呈明显正相关, 锆的氢氧配合物的分布与 pH 和温度的函数关系和硅的氢氧配合物类似。但是, $\text{Ge}(\text{OH})_4(\text{aq})$ 和 $\text{Si}(\text{OH})_4(\text{aq})$ 生成焓及热容的显著差别, 能导致与含锆硅

1) 张琳, 韩延荣, 袁庆邦. 云南省临沧县锆矿田锆源及地球化学特征(项目报告). 1996

酸盐平衡的溶液中的 Ge/Si 比随温度变化出现很大变化. 例如, 计算表明, 当温度从 25°C 升高到 500°C, 与含锆硅灰石(Ca(Si, Ge)O₃)平衡的溶液的 Ge/Si 比增加了一个数量级. 这与高温地壳流体中测量到的高 Ge/Si 比相对应^[23].

表 3 临沧锆矿床硅质岩稀土元素含量(μg/g)^{a)}

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
ZZ-19	0.301	0.589	0.033	nd	0.061	0.006	0.064	0.013	0.068	0.021	0.067	0.014	0.079	0.014
	0.269	0.574	0.059	0.162	0.076	0.020	0.057	0.009	0.067	0.019	0.063	0.008	0.075	0.013
ZZ-27	0.144	0.253	nd	nd	0.017	0.004	0.014	0.005	0.024	0.002	0.021	0.002	0.013	0.003
	0.118	0.259	0.026	nd	0.033	0.010	0.021	0.003	0.020	0.004	0.015	0.001	0.013	0.003
ZZ-38	0.068	0.139	0.012	nd	0.013	0.005	0.013	0.004	0.021	0.005	0.017	0.003	0.027	0.006
	0.082	0.149	0.011	nd	0.017	0.004	0.018	0.002	0.022	0.005	0.015	0.002	0.032	0.006
ZZ-45	0.220	0.348	nd	nd	0.020	0.003	0.021	0.004	0.027	0.005	0.015	0.004	0.016	0.002
ZZ-57	0.566	1.242	0.096	nd	0.108	0.016	0.104	0.017	0.089	0.018	0.048	0.011	0.061	0.007
	0.544	1.394	0.141	0.406	0.114	0.024	0.101	0.015	0.087	0.021	0.047	0.009	0.059	0.011
ZZ-61	0.056	0.089	nd	nd	0.002	0.002	0.005	0.002	0.013	0.002	0.014	0.003	0.017	0.002
	0.032	0.073	0.006	nd	0.015	0.011	0.009	0.002	0.012	0.003	0.006	0.002	0.019	0.003
ZZ-79	0.167	0.275	nd	nd	0.032	0.003	0.013	0.003	0.018	0.004	0.013	0.003	0.015	0.002
	0.121	0.271	0.029	nd	0.025	0.013	0.020	0.004	0.023	0.004	0.009	0.001	0.015	0.002
ZZ-81	0.092	0.144	nd	nd	0.009	nd	0.007	0.001	0.014	0.005	0.021	0.004	0.016	0.002
	0.059	0.120	0.009	nd	0.013	0.016	0.015	0.003	0.019	0.005	0.018	0.002	0.019	0.004
ZZ-87	0.259	0.413	0.007	nd	0.003	0.013	0.025	0.005	0.046	0.006	0.020	0.004	0.025	0.006
	0.129	0.249	0.024	nd	0.022	0.035	0.027	0.006	0.034	0.006	0.012	0.004	0.025	0.003
ZZ-88	0.030	0.063	0.005	nd	0.009	0.010	0.004	0.002	0.011	0.003	0.013	0.001	0.018	0.003
球粒隕石	0.34	0.91	0.121	0.64	0.195	0.073	0.26	0.047	0.3	0.078	0.2	0.032	0.22	0.034

a) nd 表示实际未检测出, 球粒隕石标准为 Wataki 数据^[20]

表 4 临沧锆矿床硅质岩稀土元素地球化学参数^{a)}

	ΣREE	LREE	HREE	LREE/HREE	δEu	δCe	(La/Yb) _N	(La/Sm) _N	(Gd/Yb) _N
ZZ-19	1.482	1.156	0.326	3.551	0.623	1.132	2.395	2.386	0.665
ZZ-27	0.633	0.551	0.082	6.722	1.032	0.978	6.520	3.005	1.139
ZZ-38	0.404	0.305	0.099	3.078	0.910	1.093	1.645	2.868	0.445
ZZ-45	0.810	0.716	0.094	7.615	0.452	1.000	8.897	6.309	1.111
ZZ-57	2.324	2.058	0.266	7.725	0.567	0.967	6.328	3.152	1.406
ZZ-61	0.233	0.176	0.057	3.083	2.599	1.111	1.582	2.969	0.329
ZZ-79	0.677	0.602	0.075	8.084	1.138	0.942	6.212	2.898	0.931
ZZ-81	0.362	0.285	0.078	3.677	4.487	1.129	2.792	3.936	0.532
ZZ-87	0.762	0.635	0.127	5.000	4.106	1.345	5.021	8.901	0.880
ZZ-88	0.200	0.145	0.055	2.635	5.141	1.147	1.078	1.912	0.188

a) 利用球粒隕石标准化计算出实际未检测出元素含量后计算获得各参数. ΣREE, LREE 和 HREE 单位为 μg/g

表 5 临沧锆矿床硅质岩氧同位素分析结果

样品岩性	样号	δ ¹⁸ O/‰(SMOW)	样品岩性	样号	δ ¹⁸ O/‰(SMOW)
硅质岩	ZZ-19	13.9	硅质岩	ZZ-61	15.7
	ZZ-27	13.8		ZZ-74	12.6
	ZZ-38	13.6		ZZ-79	14.3
	ZZ-45	10.9		ZZ-81	13.3
	ZZ-57	13.3		ZZ-87	13.5
	ZZ-89	13.6		平均	13.5

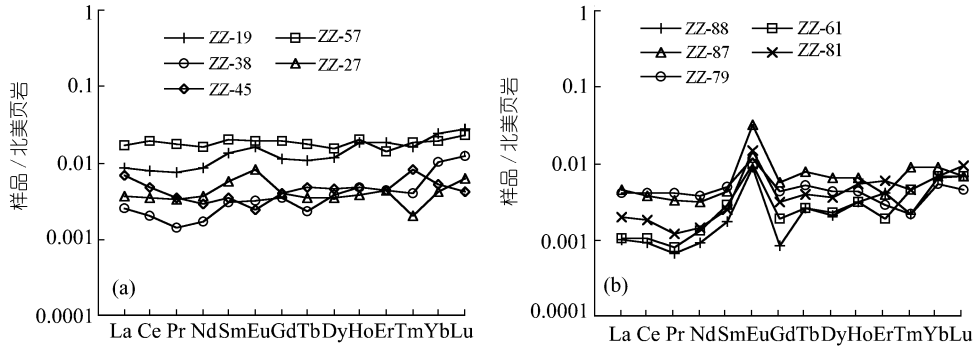


图 7 临沧锆矿硅质岩稀土元素北美页岩标准化分配模式

这些事实说明, 在有充足锆源供给的条件下, 热水具备携带大量锆(硅)的能力. 临沧硅质岩中含锆 5.6 ~ 360 $\mu\text{g/g}$, 平均 78 $\mu\text{g/g}$, 是地壳克拉克值的 49 倍, 表明形成硅质岩的热水确实携带了大量的锆.

5.2 硅质岩与锆矿体的空间分布

在 N_1b^2 煤中, 根据主矿体顶、底板的变化情况, 选取 4 个典型实测剖面进行对比(图 8). 大

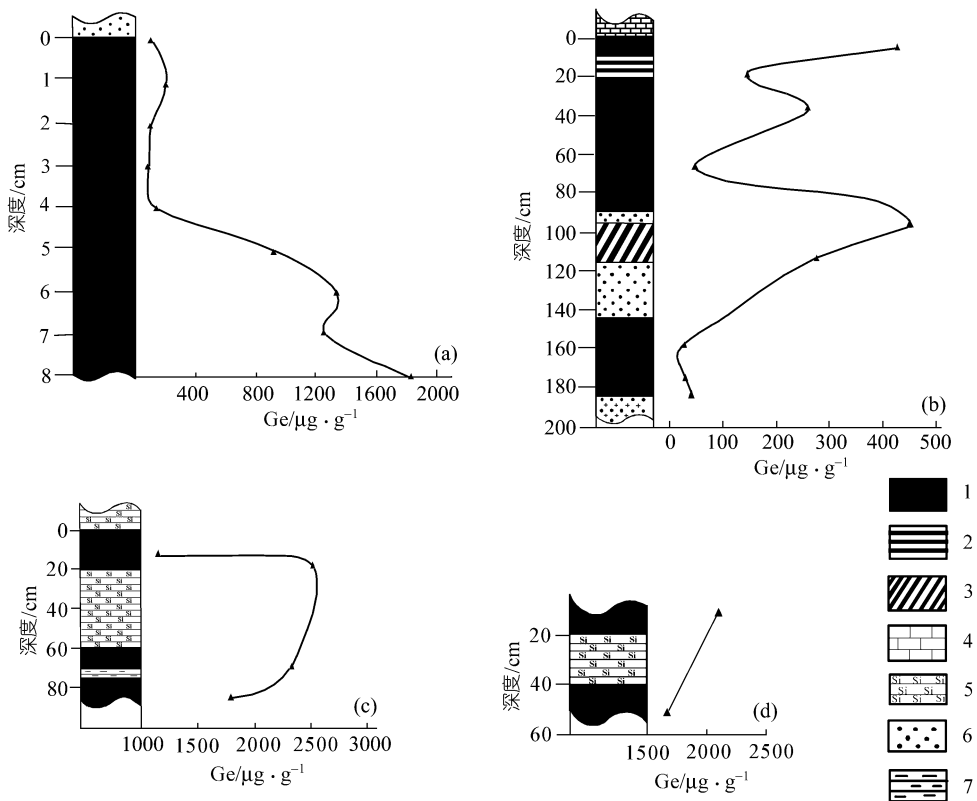


图 8 临沧锆矿床主矿体煤中锆含量随深度变化曲线

(a) 大寨, (b) 中寨 I, (c) 中寨 II, (d) 中寨 III. 1. 煤; 2. 薄层煤; 3. 斜层煤; 4. 含碳硅质灰岩; 5. 硅质岩; 6. 砂岩; 7. 粘土岩

寨剖面煤层顶板为砂岩,煤层厚约 10 m,以半亮煤、亮煤为主,不含夹矸;锆含量变化范围为 78 ~ 1800 $\mu\text{g/g}$,锆明显在煤层底部富集.中寨 I 剖面煤层以含碳硅质灰岩为顶板,含砂岩夹层,煤层含锆 31 ~ 440 $\mu\text{g/g}$,锆在煤层顶部和底部明显富集.硅质岩作为中寨锆矿体的顶板或夹层,在空间上与锆矿体紧密接触.靠近热水成因硅质岩的煤中,锆含量急剧升高.中寨 II 剖面煤层以层状硅质岩为顶板,中部具硅质岩和粘土岩夹层,煤中锆含量为 1100 ~ 2500 $\mu\text{g/g}$.中寨剖面 III 中硅质岩附近两件煤样的含锆量分别为 1600 和 2100 $\mu\text{g/g}$.勘探资料表明,富锆煤矿段与同沉积断裂、热水成因硅质岩在空间上高度耦合.这些事实说明,当富硅、富锆热水进入成煤盆地时,由于锆具有强烈富集在有机质中的倾向,锆将被煤中的腐殖酸等吸附而转入煤层,并在煤中发生富集和矿化.与此同时,硅由于有机亲合性小而被残留下来,形成热水沉积的标志物(硅质岩).

5.3 微量元素和稀土元素

前人研究表明,临沧锆矿床煤中锆的来源与盆地西缘的二云母花岗岩有关,但对锆进入成煤盆地的方式争论较大,可以概括为成煤植物吸收锆^[16]、花岗岩风化带入^[18]和热水活动带入^[13]三种观点.已有研究发现,过量的锆是植物生长的毒性元素,高等植物不可能富集大量锆^[28].成煤植物富集对锆矿化的贡献小于 4%^[18].在近似相同的陆源输入背景下,花岗岩风化带入的观点无法解释锆矿化只赋存在含有热水成因层状硅质岩的第一含煤段(N_1b^2)的煤中,而在上部缺乏热水沉积岩的两个含煤段(N_1b^4 和 N_1b^6)中无锆矿化.

我们对临沧锆矿床中不同层位、不同类型岩石进行了微量元素和稀土元素分析.结果表明,与 N_1b^4 含煤段中的无矿煤相比,随着锆矿化程度的加深,临沧锆矿 N_1b^2 含煤段中含矿煤的特征微量元素比值(尤其是 U/Th, Nb/Ta 和 Ga/Ge)与硅质岩更为接近,无矿煤的微量元素特征比值与花岗碎屑岩比较接近(表 6).与非热水沉积物相比,热水沉积物的稀土元素北美页岩标准化模式以相对富集 HREE 为特征,如果煤中锆是由形成硅质岩的热水带入的,那么随着煤中锆的富集或热水影响程度的增加,含锆煤的稀土元素分配模式应该更接近热水沉积物(硅质岩)的稀土元素分配模式.从表 7 中可以看出,随着煤中锆含量的增加,含矿煤的 LREE/HREE 逐

表 6 临沧锆矿床中不同岩石类型的微量元素比值(平均值)

岩性	层位	样品数	锆品位/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	Rb/Cs	Zr/Hf	Ba/Sr	U/Th	Nb/Ta	Ge/Ga
大寨 含矿煤	N_1b^2	1	< 100	0.740	1.984	1.649	10.24	8.038	73.46
		5	100 ~ 200	1.013	2.194	2.604	2.766	6.951	62.24
		6	200 ~ 1000	1.019	6.028	2.741	7.182	14.99	144.9
		6	1000 ~ 1500	1.178	5.378	2.412	18.68	51.39	313.7
		6	> 1500	1.520	5.697	2.223	9.477	78.10	334.8
		平均		1.171	4.656	2.437	9.654	37.56	210.9
中寨 含矿煤	N_1b^2	8	< 100	1.262	11.56	24.29	18.22	12.92	10.28
		8	100 ~ 1000	1.799	8.179	4.037	5.179	38.16	75.41
		7	1000 ~ 1500	1.369	14.10	3.120	7.759	181.8	260.5
		4	> 1500	1.464	48.51	10.34	22.92	1530	644.7
		平均		1.478	20.64	11.57	14.03	458.9	252.8
无矿煤	N_1b^4	5		2.545	20.90	4.755	0.771	14.07	0.565
硅质岩	N_1b^2	10		0.584	35.12	15.81	27.15	497.9	106.6
花岗碎屑岩	N_1b^1	1		16.89	15.43	3.023	0.593	2.885	0.127
二云母花岗岩	基底	3				5.087			1.700

表 7 临沧锆矿床中不同岩石类型的稀土元素地球化学参数(平均值)^{a)}

岩性	样品数	Ge 品位 / $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	Ge / $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	ΣREE / $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	LREE / $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	HREE / $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	LR/HR	δEu	δCe	$(\text{La}/\text{Yb})_N$	$(\text{La}/\text{Sm})_N$	$(\text{Gd}/\text{Yb})_N$
大寨 含矿煤	1	< 100	79	8.866	7.594	1.272	5.970	0.538	1.111	5.596	3.681	1.122
	5	100~200	130	18.52	15.98	2.539	6.294	0.394	1.079	6.910	3.047	1.612
	6	200~1000	490	28.74	23.27	5.469	4.254	0.435	1.049	5.037	2.515	1.262
	6	1000~1500	1300	48.49	36.53	11.96	3.054	0.285	1.133	2.065	2.002	0.876
	6	> 1500	1600	30.05	19.96	10.09	1.978	0.248	1.064	1.245	1.876	0.594
中寨 含矿煤	8	< 100	45	29.16	25.21	3.955	6.373	0.389	1.152	5.465	2.473	1.461
	8	200~1000	340	25.45	21.33	4.120	5.177	0.379	1.032	4.836	2.261	1.412
	7	1000~2000	1400	19.16	13.39	3.462	3.748	0.347	1.086	2.385	2.043	0.827
	4	> 2000	2400	18.22	14.43	3.785	3.813	0.335	1.095	2.672	2.243	0.777
无矿煤	5	< 1	0.64	40.61	34.94	5.675	6.157	0.457	1.104	6.196	2.652	1.777
硅质岩	10		78	0.840	0.702	0.151	4.637	0.529	1.136	4.671	3.889	0.834
花岗岩	3		3.7	82.50	72.46	10.04	7.216	0.222	0.888	6.429	2.068	1.741
碎屑岩	1		2.52	118.0	96.36	21.68	4.445	0.109	0.910	3.599	2.303	1.006

a) LR/HR=LREE/HREE

渐降低, $(\text{La}/\text{Yb})_N$ 和 $(\text{Gd}/\text{Yb})_N$ 与中寨热水成因硅质岩的越来越接近. 低锆煤 (< 100 $\mu\text{g}/\text{g}$)、无矿煤的稀土元素的球粒陨石标准化分配模式与基底二云母花岗岩的稀土分配模式相似, 表明它们的稀土元素主要来自基底的二云母花岗岩; 高锆煤 (> 1000 $\mu\text{g}/\text{g}$) 的稀土元素球粒陨石标准化分配模式与热水成因硅质岩的稀土分布模式相似(图 9). 这表明高锆煤在与无矿煤、低锆煤类似的物源补给的基础上, 又叠加了热水活动所带来的微量元素(包括稀土元素、锆及其他元素).

6 讨论

以下几点证据可以充分说明临沧锆矿床中的硅质岩属热水沉积成因: (1) 硅质岩中发育典型的热热水沉积构造, 硅质岩中大量高等生物化石的存在则表明形成硅质岩的热水的活动时间与煤层的形成时间大致相同. (2) 硅质岩的化学成分以 SiO_2 (平均 92.77%) 为主, $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Fe}+\text{Mn})$ 比值为 0.004 ~ 0.028, 平均 0.010. 在沉积物的 Al-Fe-Mn 成因判别图解中, 本区硅质岩的投影点落在热水沉积物区. (3) 硅质岩中明显富集的元素有 Ge, Sb, As 和 W, Cs, U, Mo 和 Tl 有不同程度的富集, Co/Ni 比值小于 1, U/Th 比值大于 1. 在沉积物的 Fe-Mn-(Cu+Co+Ni) 和 U-Th 判别图解中, 本区硅质岩投影点落在富铁端员的热热水沉积物区. (4) 硅质岩的稀土总量很低, 一般小于 1 $\mu\text{g}/\text{g}$, 稀土元素的北美页岩标准化分配模式呈平坦状或向左倾斜. (5) 本区硅质岩的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 值为 10.9‰ ~ 15.7‰, 平均值 13.5‰, 与热泉硅华中的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 值比较接近. 硅质岩作为中寨锆矿体的顶板或夹层, 在空间上与锆矿体紧密接触. 硅质岩中含锆 5.6~360 $\mu\text{g}/\text{g}$, 平均 78 $\mu\text{g}/\text{g}$. 靠近硅质岩的煤中锆含量明显升高. 随着煤中锆含量的不断升高, 含矿煤的特

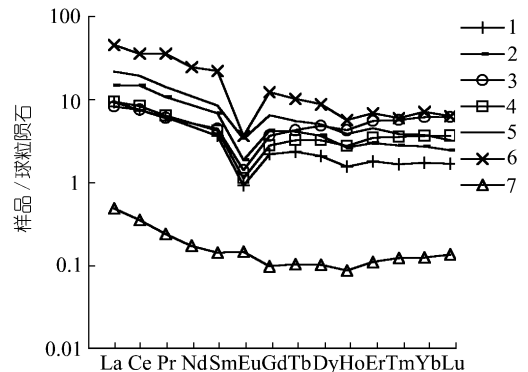


图 9 中寨锆矿床不同岩石类型的稀土元素球粒陨石标准化分配模式

1. 锆含量小于 10 $\mu\text{g}/\text{g}$ 的煤;
2. 锆含量为 10~100 $\mu\text{g}/\text{g}$ 的煤;
3. 锆含量为 1000 ~ 2000 $\mu\text{g}/\text{g}$ 的煤;
4. 锆含量大于 2000 $\mu\text{g}/\text{g}$ 的煤;
5. 无矿煤;
6. 二云母花岗岩;
7. 硅质岩

征微量元素比值及稀土元素的球粒陨石标准化分配模式与硅质岩越来越相似。硅质岩可作为临沧锆矿床锆矿化的勘探标志。

综上所述,我们认为临沧锆矿床中的硅质岩属陆相热水沉积成因,煤中锆主要是由与煤层形成近同时的、以热水成因硅质岩为标志的热水活动携带进入成煤盆地的。

参 考 文 献

- 1 Yomamoto K. Geochemical characteristics and depositional environments of cherts and associated rocks in the Franciscan and Shimanto terranes. *Sedimentary Geology*, 1987, 52 (1/2): 65 ~ 108
- 2 Boatrom K, Kraemer T, Gartner S. Provenance and accumulation rates of opaline silica, Al, Fe, Ti, Mn, Ni, and Co in Pacific pelagic sediment. *Chemical Geology*, 1973, 11(1/2): 123 ~ 148
- 3 Rona P A. Hydrothermal mineralization of oceanic ridges. *Canadian Mineralogy*, 1988, 26(3): 447 ~ 465
- 4 Crerar D A, Namson J, Chyi M S, et al. Manganiferous chert of the Franciscan assemblage: I. General geology ancient and modern analogues and implications for hydrothermal convection at oceanic spreading centers. *Econ Geol*, 1982, 77(3): 519 ~ 540
- 5 Bostrom K, Rydell H, Joensuu O. Langbank: An exhalative sedimentary deposit. *Econ Geol*, 1979, 74(5): 1002 ~ 1011
- 6 Marchig V, Gundlach H, Moller P, et al. Some geological indicators for discrimination between diagenetic and hydrothermal metalliferous sediments. *Marine Geology*, 1982, 50 (3): 241 ~ 256
- 7 Murray R W, Buchholtz T, Jones D L, et al. Rare earth elements as indicators of different marine depositional environments in chert and shale. *Geology*, 1990, 18: 268 ~ 271
- 8 宋天锐, 丁梯平. 硅质岩中硅同位素($\delta^{30}\text{Si}$)应用于沉积相分析的新尝试. *科学通报*, 1989, 34(18): 1408 ~ 1411
- 9 涂光炽. 中国层控矿床地球化学(第三卷). 北京: 科学出版社, 1988. 196 ~ 197
- 10 张 乾, 张宝贵, 潘家勇, 等. 粤西大降坪黄铁矿床热水沉积硅质岩特征及稀土模式. *科学通报*, 1992, 17: 1588 ~ 1592
- 11 刘家军, 郑明华, 刘建明, 等. 西秦岭寒武系金矿床中硅岩的地质地球化学特征及其沉积环境意义. *岩石学报*, 1999, 15(1): 145 ~ 154
- 12 潘家勇, 张 乾, 马东升, 等. 滇西羊拉铜矿区硅质岩特征与成矿的关系. *中国科学, D 辑*, 2001, 31(1): 10 ~ 16
- 13 胡瑞忠, 毕献武, 叶造军, 等. 临沧锆矿床成因初探. *矿物学报*, 1996, 16(2): 97 ~ 102
- 14 Hu Rui-zhong, Bi Xian-wu, Su Wen-chao, et al. Ge-rich hydrothermal solution and abnormal enrichment of Ge in coal. *Chinese Science Bulletin*, 1999, 44(supplement 2): 257 ~ 258
- 15 Su Wen-chao, Hu Rui-zhong, Qi Hua-wen, et al. Geochemistry of siliceous rocks and germanium mineralization of Lincang superlarge germanium deposit in Yunnan province. *Chinese Science Bulletin*, 1999, 44(supplement 2): 156 ~ 157
- 16 张淑苓, 尹金双, 王淑英. 云南帮矣盆地煤中锆存在形式的研究. *沉积学报*, 1988, 6(3): 29 ~ 40
- 17 庄汉平, 刘金钟, 傅家谟, 等. 临沧超大型锆矿床锆赋存状态研究. *中国科学, D 辑*, 1998, 28(增刊): 37 ~ 42
- 18 卢家烂, 庄汉平, 傅家谟, 等. 临沧超大型锆矿床的沉积环境、成岩过程和热液作用与锆的富集. *地球化学*, 2000, 29(1): 36 ~ 42
- 19 Taylor S R, McClennan S M. *The continental crust: its composition and evolution*. Blackwell Scientific Publications, 1985. 67
- 20 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. 10 ~ 11
- 21 姚林波, 高振敏, 杨竹森, 等. 渔塘坝钨矿床富钨硅质岩的成因. *中国科学, D 辑*, 2002, 32(1): 54 ~ 63
- 22 徐跃通. 浙江西裘晚元古代层状硅质岩热水沉积地球化学标志及其沉积环境意义. *地球化学*, 1996, 25(6): 600 ~ 608
- 23 Pokrovski G S, Schott J. Thermodynamic properties of aqueous Ge(IV)hydroxide complexes from 25 to 350°C: Implications for behavior of germanium and the Ge/Si ratio in hydrothermal fluids. *Geochem Cosmochem Acta*, 1998, 62: 1631 ~ 1642
- 24 Mortlock R A, Froelich P N, Feely R A, et al. Silica and germanium in Pacific Ocean hydrothermal vents and plums. *Earth and Planetary Science Letters*, 1993, 119: 379 ~ 386
- 25 Arnorsson S. Germanium in Icelandic geothermal systems. *Geochem Cosmochem Acta*, 1984, 48: 2489 ~ 2502
- 26 Murnane R J, Leslie B L, Hammond D E. Germanium geochemistry in the Southern California Borderlands. *Geochem Cosmochem Acta*, 1989, 53: 2873 ~ 2882
- 27 Kraynov S R. Geochemistry of fluorine, tungsten and germanium in nitrogenous thermal waters of crystalline rocks. *Geochem Int*, 1965, 2: 1001 ~ 1011
- 28 Bernstein L R. Germanium geochemistry and mineralogy. *Geochemica et Cosmochemica Acta*, 1985, 49: 2409 ~ 2422