

# 应用去除碳酸盐法研究滇黔地区“白泥塘层”硅质成分的来源

江冉<sup>1</sup>, 付勇<sup>1,2\*</sup>, 王富良<sup>1</sup>, 裴浩翔<sup>2</sup>, 徐志刚<sup>2</sup>, 温宏利<sup>3</sup>, 周文喜<sup>1</sup>

(1. 贵州大学资源与环境工程学院, 贵州 贵阳 550000; 2. 中国地质科学院矿产资源研究所, 北京 100037; 3. 国家地质实验测试中心, 北京 100037)

**摘要:**滇黔地区的“白泥塘层”与锰矿具有密切的成因联系,前人对其地球化学特征研究时关注的主要是硅质灰岩全岩,并非硅质成分本身,而硅质岩全岩能否真实地反映“白泥塘层”中硅质的来源有待研究。本文以滇黔地区“白泥塘层”硅质灰岩为研究对象,用盐酸去除硅质灰岩中的碳酸盐矿物,获得成分较为单一的硅质组分,采用 ICP-MS 和 ICP-OES 测定全岩与去除碳酸盐的硅质组分中的微量元素,通过对比两者的微量元素地球化学特征研究“白泥塘层”中硅质的来源问题。结果表明:去除碳酸盐的硅质组分的  $Th/U = 0.02 \sim 0.05$ , 低于全岩的  $Th/U$  值 ( $0.08 \sim 0.2$ ),  $Eu/Eu^* = 0.86 \sim 1.54$  (均值 1.15), 显示为正 Eu 异常,此特征不同于全岩 (全岩的  $Eu/Eu^* = 0.87 \sim 0.93$ , 均值 0.90, 显示为弱的负 Eu 异常); 硅质组分及全岩的稀土含量均表现为轻稀土较重稀土富集,但硅质组分中的轻稀土所占比重大于全岩。以上特征确切地表明了“白泥塘层”硅质灰岩中的硅质成分来自于热水,对于解释二叠系时期锰矿的形成具有重要的指示意义。

**关键词:**“白泥塘层”; 硅质组分; 碳酸盐矿物; 热水成因; 电感耦合等离子体质谱/光谱法

**中图分类号:** P588.245; O657.63; O657.31

**文献标识码:** A

滇黔地区的含锰层下均发育了一套以硅质岩、硅质灰岩为主的硅质岩建造,习称“白泥塘层”<sup>[1-3]</sup>,其中硅质成分占 20%~30%,碳酸盐岩占 70%~80%<sup>[2]</sup>。该套硅质灰岩作为遵义锰矿的底板,与锰矿的形成具有密切的联系<sup>[3-8]</sup>,为锰矿的形成提供了物质来源<sup>[3-5]</sup>。研究硅质灰岩的成因对认识遵义锰矿的成矿作用可以提供新的信息,但就目前来看,前人对“白泥塘层”硅质灰岩成因的研究程度还较为薄弱。刘志臣等<sup>[7]</sup>对遵义锰矿区“白泥塘层”硅质灰岩的地球化学特征研究认为,“白泥塘层”硅质灰岩的成因可能属于热水沉积成因。但从其研究的对象来看,刘志臣等关注的是硅质灰岩全岩的地球化学特征,并不是硅质成分本身。硅质灰岩中含有一定成分碳酸盐岩,硅质岩全岩能否真实地反映“白泥塘层”中硅质的来源,这一问题有待研究。皮道会等<sup>[9]</sup>研究发现黑色岩系中有机质的稀土元素特征与全岩的稀土元素特征有很大的不同。裴浩翔等<sup>[10]</sup>对道坨矿区锰矿石全岩及其中的菱锰

矿进行了分离提取实验,发现锰矿石全岩的稀土元素特征与菱锰矿的稀土元素特征亦存在较大区别,而菱锰矿的地球化学特征反映其可能是后期所形成。由此可见,全岩与有机质和菱锰矿的地球化学特征有较大差别。

为了真实地反映硅质灰岩中硅质成分来源问题,本文以遵义南茶锰矿“白泥塘层”硅质灰岩为研究对象,利用盐酸浸泡硅质灰岩样品,得到成分较为单一的硅质成分,并应用电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 和电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-OES) 测定全岩与去除碳酸盐的硅质组分中的微量元素,通过对比去除碳酸盐处理后的样品与全岩的微量元素特征,探讨硅质灰岩中硅质成分的来源问题。

## 1 研究区地质背景

南茶锰矿床是近年来在遵义铜锣井地区发现的又一中型锰矿床,该矿床位于贵州遵义县城南约 12

收稿日期: 2016-01-15; 修回日期: 2016-05-05; 接受日期: 2016-05-20

基金项目: 中国地质大调查项目——全国重要矿产区域成矿规律研究 (121201121037), 中国分矿种 (组) 矿产地质总结研究 (12120114039601), 中国矿产地质与区域成矿规律综合研究 (中国矿产地质志) (1212011220369)

作者简介: 江冉, 硕士研究生, 矿物学、岩石学、矿床学专业。E-mail: 1150142773@qq.com。

通讯作者: 付勇, 副教授, 从事沉积矿床学研究。E-mail: byez1225@163.com。

km,属于铜锣井锰矿床黄土坎矿段的一部分。其大地构造位于扬子准地台西部,黔中台沟的北东端。区域构造上则处于铜锣井背斜南东倾末端的南延部分。区内出露的地层有寒武系、奥陶系、二叠系和三叠系。二叠系茅口组为锰矿的主要赋存层位,根据岩性组合、结构、构造和岩相特征,该层可分为3个岩性段:1段为灰、浅灰色厚层至块状生物灰岩,并夹泥质条带灰岩,偶夹白云质灰岩及燧石条带、团块;2段为灰、深灰、灰黑色薄至中厚层状含炭硅质灰岩(为本次研究的对象,即“白泥塘层”);3段为生物屑灰岩、黏土岩、薄层条带状菱锰矿、含黄铁矿质菱锰矿。

## 2 实验部分

本文所研究的硅质灰岩取自遵义南茶锰矿zk1103钻孔,该岩性段内共取样5件,样品间距为50~70 mm,选取的样品均为新鲜且未经风化的岩石。将其破碎5~10目后放入玛瑙研磨器中进一步研磨到200目左右,分别采用ICP-MS和ICP-OES进行

硅质灰岩全岩及去除碳酸盐后硅质组分的微量元素测定,分析测试均在国家地质实验测试中心完成。

### 2.1 仪器及主要试剂

X-Series II型电感耦合等离子体质谱仪(美国Thermo公司),Optima 8300型电感耦合等离子体发射光谱仪(美国PerkinElmer公司)。

烘箱,50 mL平底聚丙烯离心管,25 mL聚四氟乙烯坩埚,封闭溶样罐。

硝酸、氢氟酸、盐酸均为优级纯。内标元素为10 μg/L的Rh、Re溶液。

### 2.2 全岩样品微量元素分析

准确称取0.10000 g(误差小于0.00020 g)样品于封闭溶样器的聚四氟乙烯内罐中,加入1 mL硝酸和1.5 mL氢氟酸后,将其装入封闭溶样罐,于190℃烘箱中保温24 h。冷却后取出聚四氟乙烯内罐,置于160℃的电热板上敞口蒸干,以除去其中的氢氟酸。待溶液蒸干后,在罐中加入4 mL 50%的盐酸(保证酸度在10%),再次装入封闭溶样罐,于

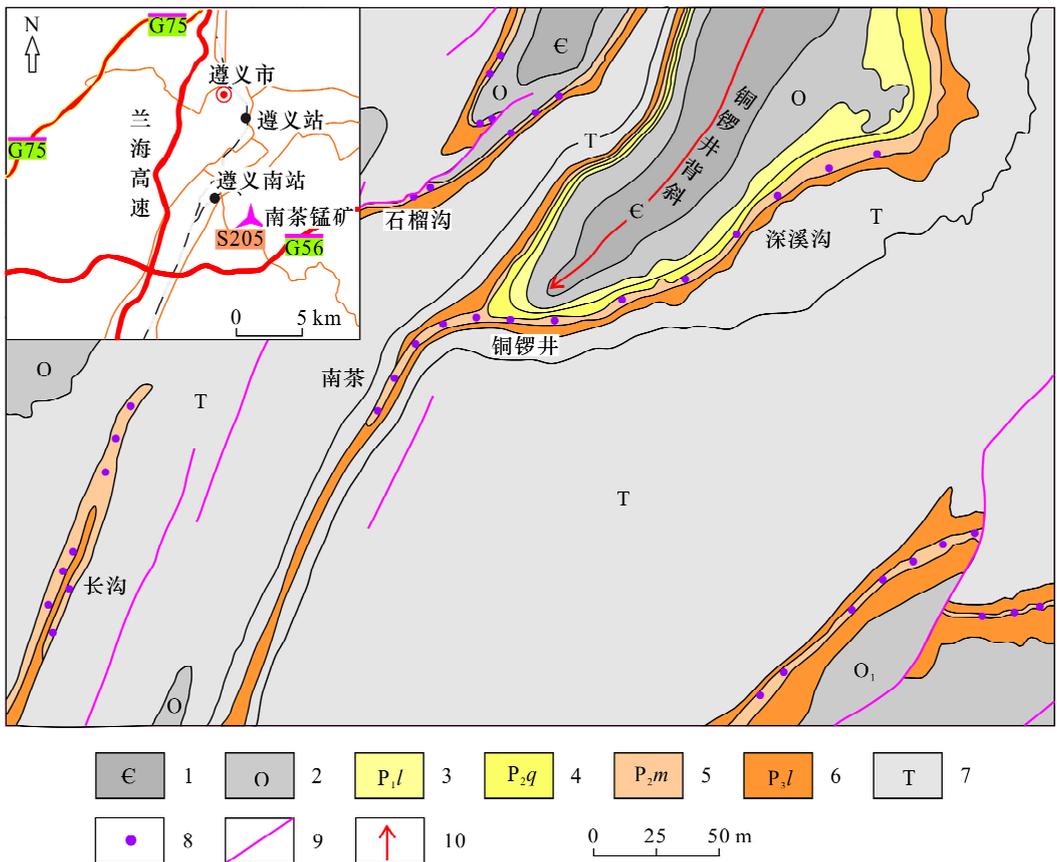


图1 南茶锰矿区地质略图

Fig. 1 Geological map of Nancha manganese ore

1—寒武系;2—奥陶系;3—二叠系上统梁山组;4—二叠系中统栖霞组;5—二叠系中统茅口组;6—二叠系下统龙潭组;7—三叠系;8—锰矿;9—断层;10—背斜。

150℃下封闭溶样 5 h。冷却至室温后定容至 20 mL,用 ICP-OES 测量 Mn、Fe 含量,然后从定容的 25 mL 溶液中取出 2 mL 稀释 5 倍后用 ICP-MS 测量微量元素含量。

### 2.3 去除碳酸盐的硅质组分微量元素分析

准确称取 0.5 g 样品置于离心管中,加入 10% 的盐酸,浸泡至见冒小气泡为止(说明硅质灰岩中的碳酸盐部分已被溶解完全)。然后加水洗涤并在离心机上以 4000 r/min 速率离心 10 min,该过程重复 2 次。离心完毕后,将处理后的样品转移至滤纸中,放于烘箱内烘干 0.5 h,得到去除碳酸盐后的样品。对其微量元素的测定步骤与 2.2 节全岩测定步骤相同。分析结果的单位为  $\mu\text{g/g}$ ,精密度和准确度分别为 5% 和小于 5%,分析质量监控结果表明样品分析质量满足研究要求。

## 3 结果与讨论

硅质岩的形成条件较为苛刻,不仅需要丰富的硅质来源,同时需要特殊的沉积环境。姚旭等<sup>[11]</sup>指出扬子地区二叠系硅质岩形成于缺氧的闭塞沉积环境,因此在讨论“白泥塘层”硅质组分来源时,确定其沉积环境对于硅质岩的成因的研究具有重要意义。此外,“白泥塘层”作为遵义锰矿的底板<sup>[2]</sup>,确定其沉积环境对于探讨遵义锰矿成因具有一定指示意义。本文对硅质灰岩全岩及去除碳酸盐后硅质组分的元素测试结果列于表 1,以下对微量元素和稀土元素的特征作一分析。

### 3.1 微量元素特征及其对沉积环境和硅质组分来源指示意义

#### 3.1.1 硅质灰岩与全岩中微量元素特征

南茶锰矿赋矿层下伏硅质灰岩经过去除碳酸盐

处理后,测试结果显示:去除碳酸盐后的样品 V、Mo、U 值较高,分别为 169.98 ~ 249.40  $\mu\text{g/g}$ 、2.97 ~ 5.47  $\mu\text{g/g}$ 、1.53 ~ 8.08  $\mu\text{g/g}$ ; Ni/Co = 11.60 ~ 13.76; Th/U = 0.02 ~ 0.05; V/Cr = 2.91 ~ 3.33; V/(V + Ni) = 0.90 ~ 0.93; Sr/Ba = 0.46 ~ 0.72。与全岩的数据对比, Ni/Co、V/Cr、V/(V + Ni) 值相当,但在 Sr、Th、U 值上出现了较大的差异,具体表现为:全岩的 Sr 值为 880.20 ~ 1472.0  $\mu\text{g/g}$ , Th 值为 0.40 ~ 1.95  $\mu\text{g/g}$ ; 而去除碳酸盐的硅质组分其 Sr 值为 3.45 ~ 4.56  $\mu\text{g/g}$ , Th 值为 0.02 ~ 0.08  $\mu\text{g/g}$ 。由微量元素蛛网图(图 2)也能看出这一差异,在 Sr 值处,去除碳酸盐硅质组分高于全岩, Th 值的下降幅度高于全岩,而 U 值的下降幅度不大。

#### 3.1.2 硅质灰岩与全岩中微量元素的指示意义

通常情况下, Al、Ti、Th、Zr 等元素常被用于指示陆源碎屑物质<sup>[12]</sup>。研究区内去除碳酸盐后的硅质组分 Ti、Th、Zr 的值较低,明显低于其对应的澳大利亚后太古平均页岩(PAAS, Ti 值为 600  $\mu\text{g/g}$ , Th 值为 14.6  $\mu\text{g/g}$ , Zr 值为 210  $\mu\text{g/g}$ ),表明该区“白泥塘层”硅质组分沉积时陆源碎屑物质的加入量较低。Sr/Ba 值在全岩及去除碳酸盐硅质组分中的巨大差异主要表现在 Sr 值的差异上(表 1)。这可能是因为富 Ca 矿物中(碳酸钙)常容纳 Sr,而硅质岩中 Sr 的含量低所造成的。

Ni/Co 值被认为是表征海水化学特征的一项指数<sup>[13-14]</sup>,该值越大,代表沉积物形成于越缺氧的环境。在沉积过程中形成的黄铁矿能发现 Co、Ni 的存在,且 Ni/Co > 1。因此,当 Ni/Co > 1 时代表了缺氧环境, Th/U < 1 则代表了相对氧化的环境<sup>[15]</sup>。南茶地区硅质灰岩全岩与去除碳酸盐后的硅质组分整体上 Ni/Co 值分别介于 11.60 ~ 13.76 及 10.02 ~

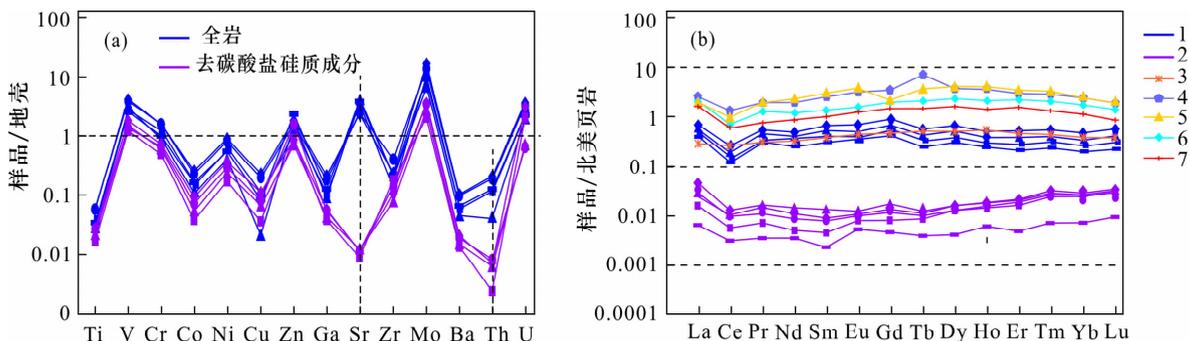


图 2 (A) 去除碳酸盐硅质组分与全岩微量元素蛛网图; (B) 去除碳酸盐硅质灰岩与全岩稀土元素配分图

Fig. 2 (A) The trace element spider diagrams of the whole rock and siliceous composite of removing carbonate minerals;

(B) The NASC normalized REEs patterns of the whole rock and siliceous composite of removing carbonate minerals

1—全岩; 2—去除碳酸盐硅质组分; 3—白泥塘层硅质岩<sup>[7]</sup>; 4—铜锣井锰矿石; 5—水城锰矿石; 6—纳雍锰矿石<sup>[5]</sup>。

表1 去除碳酸盐后硅质组分与全岩的微量元素(包括稀土元素)数据

Table 1 Trace elements data (including rare earth element) in siliceous components removing carbonate minerals and total rock

微量元素	去除碳酸盐样品( $\times 10^{-6}$ )					未去除碳酸盐样品( $\times 10^{-6}$ )				
	Jhl-28	Jhl-29	Jhl-30-2	Jhl-31	Jhl-32	Jhl-28	Jhl-29	Jhl-30	Jhl-31	Jhl-32
Ti	152.54	152.80	127.70	99.30	153.84	330.80	196.60	226.00	146.30	328.50
V	223.20	185.46	201.80	169.98	249.40	510.90	356.60	387.90	381.30	573.40
Cr	70.42	63.66	60.64	51.68	73.18	155.40	101.90	120.80	83.48	153.80
Co	1.97	1.87	1.35	0.95	2.28	5.76	4.10	3.85	2.73	6.58
Ni	23.74	21.72	17.14	13.02	26.98	61.26	41.09	45.56	29.14	69.60
Cu	5.70	4.38	3.60	2.03	6.14	11.06	4.80	5.79	1.13	12.88
Zn	46.98	116.74	50.88	65.42	59.56	109.70	163.90	91.01	110.90	128.30
Ga	0.81	0.82	0.64	0.58	0.85	2.62	1.89	1.52	1.26	3.22
Sr	3.94	4.37	4.56	3.45	4.48	914.90	1472.00	1274.00	1459.00	880.20
Zr	25.64	22.64	12.89	29.04	17.59	67.58	35.26	21.72	33.29	40.50
Mo	4.48	5.24	4.08	2.97	5.47	20.31	13.77	15.41	9.79	24.98
Ba	8.52	8.44	6.31	5.84	8.90	41.47	27.72	25.25	18.15	43.51
Th	0.06	0.08	0.06	0.02	0.07	1.81	1.20	1.17	0.40	1.95
U	1.53	1.73	1.89	5.56	8.08	8.92	5.99	6.79	5.26	9.88
Sr/Ba	0.46	0.52	0.72	0.59	0.50	22.06	53.10	50.46	80.39	20.23
Ni/Co	12.08	11.60	12.71	13.76	11.84	10.64	10.02	11.83	10.66	10.58
Th/U	0.04	0.05	0.03	0.02	0.04	0.20	0.20	0.17	0.08	0.20
V/Cr	3.17	2.91	3.33	3.29	3.41	3.29	3.50	3.21	4.57	3.73
V/(V + Ni)	0.90	0.90	0.92	0.93	0.90	0.89	0.90	0.89	0.93	0.89
La	1.03	0.94	0.59	0.24	1.49	25.97	22.75	17.57	15.34	27.45
Ce	0.72	0.77	0.43	0.24	0.94	20.92	15.91	12.65	9.958	21.72
Pr	0.09	0.13	0.06	0.03	0.12	4.797	4.103	3.066	2.529	4.969
Nd	0.28	0.46	0.17	0.11	0.34	16.98	13.53	10.22	8.466	17.08
Sm	0.04	0.07	0.02	0.01	0.05	3.56	2.855	2.136	1.662	3.718
Eu	0.0106	0.0128	0.0088	0.0056	0.0106	0.758	0.572	0.438	0.353	0.791
Gd	0.05	0.07	0.04	0.02	0.06	4.11	3.172	2.547	1.89	4.428
Tb	0.0072	0.0092	0.0064	0.003	0.008	0.438	0.328	0.252	0.192	0.449
Dy	0.06	0.07	0.06	0.02	0.07	3.126	2.403	1.834	1.421	3.335
Ho	0.0134	0.0166	0.0136	0.0048	0.0158	0.539	0.402	0.314	0.241	0.582
Er	0.05	0.05	0.04	0.01	0.06	1.419	1.09	0.844	0.624	1.56
Tm	0.0088	0.01	0.0096	0.0028	0.0114	0.211	0.156	0.124	0.094	0.232
Yb	0.06	0.07	0.06	0.02	0.08	1.259	0.958	0.721	0.56	1.441
Lu	0.0096	0.0126	0.0126	0.0038	0.0138	0.244	0.187	0.142	0.099	0.267
Y	0.97	1.01	0.70	0.52	0.94	29.44	23.29	16.46	14.18	32.42
$\Sigma$ LREEs	2.18	2.38	1.28	0.64	2.95	72.99	59.72	46.08	38.31	75.73
$\Sigma$ HREEs	0.25	0.31	0.24	0.09	0.31	11.35	8.70	6.78	5.12	12.29
$\Sigma$ LREEs/ $\Sigma$ HREEs	8.64	7.64	5.24	7.37	9.52	6.43	6.87	6.80	7.48	6.16
REEs + Y	17.01	18.48	11.16	6.23	20.99	113.77	91.71	69.32	57.61	120.44
Y/Ho	72.70	60.80	51.69	107.75	59.52	54.62	57.94	52.42	58.84	55.70
Pr/Pr*	1.24	1.31	1.32	1.05	1.25	1.42	1.55	1.51	1.53	1.45
Ce/Ce*	0.48	0.49	0.49	0.64	0.45	0.43	0.38	0.39	0.36	0.43
Eu/Eu*	1.05	0.86	1.35	1.54	0.92	0.92	0.89	0.87	0.93	0.90

11.83 之间,明显高于阈值,表明当时的沉积环境为一缺氧环境。

V/Cr 值是环境变化的重要化学指标之一<sup>[15]</sup>。当 V/Cr < 2 时指示一个氧化环境, V/Cr > 2 则指示缺氧的环境,代表沉积物表面存在含 H<sub>2</sub>S 的水柱<sup>[15]</sup>。研究区内硅质灰岩及硅质组分的 V/Cr 值均

超过了 2,也指示了其沉积时的环境为缺氧环境。

V 倾向于富集于 Fe、Mn 还原带之下、次氧或缺氧环境的沉积物中<sup>[16]</sup>,通常采用 V/(V + Ni) 值来指示水体的氧化还原环境。当 V/(V + Ni) = 0.83 ~ 1 时为硫化环境; V/(V + Ni) = 0.57 ~ 0.83 时为缺氧环境; V/(V + Ni) = 0.46 ~ 0.57 时为弱氧化环

境;  $V/(V + Ni) < 0.46$  时为氧化环境<sup>[15]</sup>。南茶地区硅质灰岩全岩、去除碳酸盐后的硅质组分的  $V/(V + Ni)$  值分别介于 0.89 ~ 0.93 及 0.90 ~ 0.93 之间, 同样说明了其沉积时所处的环境为缺氧环境。

沉积物中的 Th/U 值可以作为判断氧化-还原状态的指标<sup>[17]</sup>。在正常的氧化条件下,  $U^{4+}$  易氧化成为  $U^{6+}$  而迁移出沉积物, 海洋页岩应具有平均页岩的 Th/U 值(3.8, 综合了上地壳成分) 或者更高值(强氧化环境 Th/U 值为 8), 而在典型缺氧环境地层水体中, U 易被还原而赋存下来, 造成 Th/U 值下降, 此时 Th/U 值常介于 0 ~ 2 之间<sup>[18]</sup>。研究区内硅质组分的 Th/U 值介于 0.02 ~ 0.2 之间, 表明其沉积时的环境为缺氧环境。此外, 在正常的深海沉积物中, 由于沉积速率缓慢使得其能从海水中汲取大量的 Th, 沉积岩中的 Th 含量增高, 最终导致 Th 含量高于 U; 而在热水沉积物中, 因沉积堆积过快, Th 不能被沉积物充分吸收而造成沉积体系富 U 贫 Th, 因此热水沉积的 Th/U < 1, 而非热水沉积岩的 Th/U > 1<sup>[19]</sup>。在刘志臣等<sup>[7]</sup> 所测硅质岩全岩中, Th/U = 0.21 ~ 2.31, 变化幅度较大, 均值为 1.013, 与本文实测值存在差异。虽然研究区内全岩及去除碳酸盐硅质组分的 Th/U 值均小于 1, 但硅质组分的 Th 及 U 值相比于全岩表现出来的特征(Th 值下降幅度大, U 值下降较小) 更能充分反映硅质组分的来源可能来自于热水。

### 3.2 稀土元素特征及其对沉积环境和硅质组分来源指示意义

#### 3.2.1 硅质灰岩与全岩中稀土元素特征

由表 1 及图 3 可知, 硅质组分的(LREEs = 0.64 ~ 2.95  $\mu\text{g/g}$ , (HREEs = 0.09 ~ 0.31  $\mu\text{g/g}$ , Y/Ho = 51.69 ~ 107.75, Pr/Pr\* = 1.05 ~ 1.32, Ce/Ce\* = 0.45 ~ 0.64, Eu/Eu = 0.86 ~ 1.54, 显示为正 Eu 异常。全岩的(LREEs = 38.31 ~ 75.73  $\mu\text{g/g}$ , (HREEs = 5.12 ~ 12.29  $\mu\text{g/g}$ , Y/Ho = 52.42 ~ 58.84, Pr/Pr\* = 1.42 ~ 1.55, Ce/Ce\* = 0.36 ~ 0.43, Eu/Eu\* = 0.87 ~ 0.93, 显示为弱的负 Eu 异常。整体上来看, 当硅质灰岩经去除碳酸盐处理后, 其稀土元素相比于全岩也发生了明显的降低, 但去除碳酸盐后的硅质组分中的轻稀土含量比重增大。

#### 3.2.1 硅质灰岩与全岩中稀土元素的指示意义

稀土元素在成岩的过程中具有较好的稳定性, 因此稀土配分模式、Y/Ho 值、Ce 异常及 Eu 异常等可用于解译古环境信息<sup>[20-22]</sup>。海水的 Y/Ho 值(约 40 ~ 80) 随着海水深度的增加而减小, 但显著不同

于球粒陨石和平均页岩的 Y/Ho 值(约 27)<sup>[23]</sup>。通常情况下, 如果沉积物的 Y/Ho 值接近 PAAS 值, 则认为其受到了陆源碎屑物质的较大影响; 而当 Y/Ho 值显著偏离 PAAS 值, 则认为其主要源于海水特征<sup>[24-25]</sup>。南茶地区硅质灰岩全岩 Y/Ho 均值为 55.90; 去除碳酸盐后的硅质组分 Y/Ho 均值为 70.79, 均介于 40 ~ 80 之间, 表明了其沉积时受到陆源碎屑物质的影响较小, 而主要是继承了海水特征。

由于在氧化条件下,  $Ce^{4+}$  在沉积物中能够保持稳定, 但当环境由氧化变为还原时,  $Ce^{4+}$  则更倾向于迁出而造成沉积物中 Ce 的亏损<sup>[26]</sup>。因此, Ce 异常通常作为海洋氧化还原环境的指标<sup>[27]</sup>, 被广泛用于地质历史时期各种化学沉积岩的研究中<sup>[28-30]</sup>。需要指出的是, 由于海水中常具过量的 La, 因此采用传统的 Ce/Ce\* 值计算方法[  $Ce/Ce^* = 2Ce_n / (La_n + Pr_n)$  ]可能会导致 Ce 假象异常<sup>[24]</sup>。理论上, Nd 和 Pr 十分稳定, 并无异常现象, 因此可通过 Pr/Pr\* 来判别 Ce 是否存在异常现象: 真实 Ce 异常也应导致 Pr 的异常(Pr/Pr\* < 0.95 或 Pr/Pr\* > 1.05), 当 0.95 < Pr/Pr\* < 1.05 时, 则 Pr 不具异常, 也表明了 Ce 的异常可能不真实。研究区内硅质灰岩全岩及去除碳酸盐硅质组分的测试结果显示 Pr/Pr\* 值均 > 1.05, 表现为 Pr 异常, 说明了 Ce 异常是真实存在的。当 Ce 显示为负异常时, 指示沉积环境属还原环境; 当 Ce 显示为正异常时, 指示沉积环境属氧化环境。南茶锰矿区硅质灰岩全岩与去除碳酸盐硅质组分整体上呈现为中等 Ce 负异常, 反映其当时的沉积环境可能为相对还原的状态, 这与前述微量元素比值所揭示的现象是相一致的。Murray 等<sup>[31]</sup> 研究表明现代大洋硅质岩和造山带古海洋硅质岩的 Ce/Ce\* 值从大洋中脊(0.29) 到大洋盆地(0.55), 再到大陆边缘沉积环境(0.9 ~ 1.30) 呈递增规律。研究区内去碳酸盐硅质组分的 Ce/Ce\* 值介于 0.45 ~ 0.64 之间, 均值为 0.51, 与大洋盆地的 Ce/Ce\* 值相近, 表明硅质沉积时处于靠近洋盆的深海海域。

南茶锰矿区去除碳酸盐硅质组分与硅质灰岩全岩相比, 表现出不同的 Eu 异常特征, 如图 3 所示, 但我们在对其评价时应当注意其异常的真实性。这是因为通过 ICP-MS 测试稀土元素含量时, Ba 的各种复合物可能会干扰 Eu 的测量, 进而造成 Eu 异常的假象<sup>[32]</sup>。对于这种假象的判定, 可以通过 Ba 和 Eu/Eu\* 的相关关系来加以说明: 当 Ba 与 Eu/Eu\* 正相关时, 说明存在 Ba 的叠加干扰, Eu 的异常不可靠; 反之则相对可靠。由图 3 可知, 研究区内硅质灰

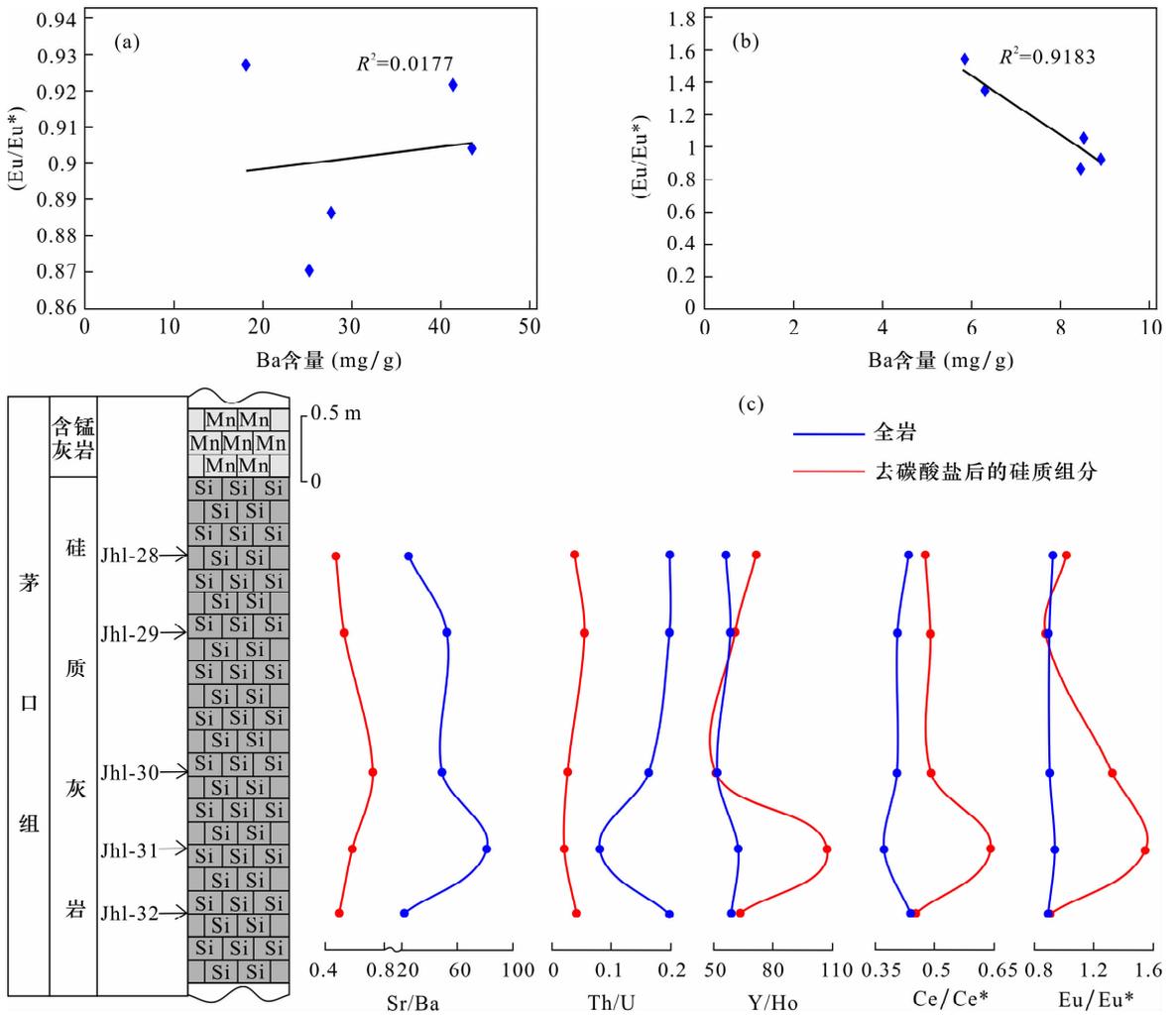


图3 (A)硅质灰岩与全岩的 Ba - Eu/Eu\* 相关性;(B)去除碳酸盐硅质组分的 Ba - Eu/Eu\* 相关性;(C)去除碳酸盐硅质组分各数据指标变化图

Fig. 3 (A)The correlation between Ba and Eu/Eu\* of carbonate and the whole rock;(B)The correlation between Ba and Eu/Eu\* of siliceous composite of removing carbonate minerals;(C) Illustration of changes of data of siliceous composite of removing carbonate minerals

岩全岩的 Eu/Eu\* 与 Ba 相关性较差 (相关系数为 0.0177), 而去除碳酸盐硅质组分的 Eu/Eu\* 与 Ba 表现负相关关系 (相关系数为 0.9183), 表明 Eu 的异常值相对可靠。

理论上, Eu 只在高温的条件下 (>250°C) 才能从 +3 价还原为 +2 价<sup>[33]</sup>, 因此 Eu 异常通常只出现于海底热液流体中<sup>[34]</sup>, 或者出现于岩浆、火山及其变质矿物中, 这在海洋热液相关的沉积物中十分常见<sup>[35-36]</sup>。研究区内去除碳酸盐硅质灰岩样品的 Eu/Eu\* 测定值 (介于 0.86 ~ 1.54 之间, 均值为 1.15) 与硅质灰岩全岩 ( $\delta Eu$  值介于 0.87 ~ 0.93, 均值为 0.90) 和刘平等<sup>[5]</sup> 所测值 (0.56) 具有显著的不同, 也与刘志臣等<sup>[7]</sup> 所测值存在明显差别 (其认为 Eu 的异常不显著)。造成这种差异的原因可能是后

三者的研究对象均为硅质岩或硅质灰岩全岩, 而本文在经过去除碳酸盐处理后,  $\delta Eu$  呈现为正异常 ( $\delta Eu > 1$ ), 表明其硅质组分有热水来源的特征。相比之下, 去除碳酸盐后的硅质组分更能真实地反映出“白泥塘层”硅质灰岩硅质的来源, 即应为热水来源。

与此同时, 将本文实测稀土元素与前人所测的“白泥塘层”硅质岩进行对比后发现, 本文所测的硅质灰岩全岩的稀土配分曲线与前人<sup>[7]</sup> 所做的“白泥塘层”硅质岩大体一致, 而与格学锰矿石、水城锰矿石、纳雍锰矿石、铜锣井锰矿石的稀土配分曲线也具有相似分布趋势, 表明它们可能为相似的成因, 这也说明了“白泥塘层”硅质岩与黔中台沟内锰矿床的形成具有密切的成因联系。

## 4 结论

去除碳酸盐处理后的硅质组分与硅质灰岩全岩研究结果显示,硅质灰岩中硅质成分可能来自热水,但在一些关键性的元素特征上,去除碳酸盐处理后的硅质组分与硅质灰岩全岩存在显著差异。如:经过去除碳酸盐处理后的样品,其硅质组分中 Sr、Th 显著减少,轻稀土比重增大;Th/U 测定值波动范围(0.02 ~ 0.2)小于前人所测硅质岩全岩(0.21 ~ 2.31),较低的 Th/U 值反映硅质组分可能来源于深部;去除碳酸盐处理后硅质灰岩的 Eu/Eu\* 值(0.86 ~ 1.54),表现为正 Eu 异常特征,而本文实测硅质灰岩全岩及前人所测硅质岩的 Eu/Eu\* 值表现为 Eu 的负异常或 Eu 的不显著异常,由于硅质灰岩中含有碳酸盐矿物成分,因此本文通过去除碳酸盐的方法所得的“白泥塘层”硅质组分的各项指标参数可能更能真实地反映出其沉积时所具有的一些特征。

本文在前人研究的基础上,采用去除硅质灰岩中碳酸盐成分的方法,获得了成分较为单一的硅质组分,通过研究其微量元素特征的变化进一步探讨了遵义二叠系锰矿“白泥塘层”的硅质来源,研究结果表明该方法能够更加清晰地重现硅质沉积时的一些重要特征,所获得的结论对于解释该时期锰矿的形成具有重要的指示意义。

## 5 参考文献

- [1] 贵州省地质矿产局编著. 贵州省区域地质志[M]. 北京:地质出版社,1987:558-560.  
Bureau of Geology and Mineral Resources of Guizhou Province. Regional Geology of Guizhou Province [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1987: 558-560.
- [2] 刘巽锋,王庆生,高兴基等编著. 贵州锰矿地质[M]. 贵阳:贵州人民出版社,1989:7-56.  
Liu X F, Wang Q S, Gao X J, et al. Manganese Deposits of Guizhou [M]. Guiyang: Guizhou People's Publishing House, 1989: 7-56.
- [3] 陶平,杜昌乾,马荣,等. 贵州及邻区二叠系锰矿地质特征及成矿作用探讨[J]. 贵州地质, 2005, 22(2): 102-108.  
Tao P, Du C Q, Ma R, et al. The Research on Geologic Feature and Metallogenesis of the Permian Manganese Ore Deposits in Guizhou and the Vicinages [J]. Guizhou Geology, 2005, 22(2): 102-108.
- [4] 林贵生,李赉. 遵义锰矿地质特征及找矿潜力分析[J]. 中国锰业, 2006, 24(3): 26-30.  
Lin G S, Li Y. Geological Characteristics and Prospectives of Zunyi Manganese Ores [J]. China's

- Manganese Industry, 2006, 24(3): 26-30.
- [5] 刘平,廖友常,殷科华,等. 与火山活动有关的热液沉积锰矿——以贵州二叠纪锰矿为例[J]. 中国地质, 2008, 35(5): 992-1006.  
Liu P, Liao Y C, Yin K H, et al. Hydrothermal Sedimentary Deposits Associated to Volcanic Activities—Permian Manganese Deposit in Guizhou [J]. Geology in China, 2008, 35(5): 992-1006.
- [6] 铁永洪,刘志臣,张远国,等. 遵义锰矿地质特征及富集规律[J]. 矿业工程研究, 2013, 28(3): 63-67.  
Tie Y H, Liu Z C, Zhang Y G, et al. Geological Characteristics and Enrichment Regularity of Zunyi Manganese Ore [J]. Mineral Engineering Research, 2013, 28(3): 63-67.
- [7] 刘志臣,张远国,陈登,等. 贵州遵义锰矿区“白泥塘层”硅质岩地球化学特征及其地质意义[J]. 矿物学报, 2013, 33(4): 665-670.  
Liu Z C, Zhang Y G, Chen D, et al. Geochemical Characteristics and Geological Significance of 'Bainitangceng' Siliceous Rocks in Zunyi Manganese Ore Fields, Guizhou Province, China [J]. Acta Mineralogica Sinica, 2013, 33(4): 665-670.
- [8] 杜小全. 黔北二叠纪锰矿成矿条件与找矿方向[J]. 矿产勘查, 2011, 2(3): 249-253.  
Du X Q. Metallogenic Conditions and Prospecting Direction for Permian Manganese Deposit in Northern Guizhou [J]. Mineral Exploration, 2011, 2(3): 249-253.
- [9] 皮道会,刘从强,邓海琳,等. 贵州遵义牛蹄塘组黑色岩系有机质的稀土元素地球化学研究[J]. 矿物学报, 2008, 28(3): 303-310.  
Pi D H, Liu C Q, Deng H L, et al. REE Geochemistry of Organic Matter from Black Shales of the Niutitang Formation, Zunyi, Guizhou Province [J]. Acta Mineralogica Sinica, 2008, 28(3): 303-310.
- [10] 裴浩翔,付勇,徐志刚,等. 贵州道坨锰矿菱锰矿的稀土元素特征[J]. 沉积与特提斯地质, 2015, 35(1): 76-85.  
Pei H X, Fu Y, Xu Z G, et al. REE Characteristics of Rhodochrosite from the Daotuo Manganese Deposit in Guizhou [J]. Sedimentary Geology and Tethyan Geology, 2015, 35(1): 76-85.
- [11] 姚旭,周瑶琪,李素,等. 硅质岩与二叠纪硅质沉积事件研究现状及进展[J]. 地球科学进展, 2013, 28(11): 1189-1200.  
Yao X, Zhou Y Q, Li S, et al. Research Status and Advances in Chert and Permian Chert Event [J]. Advances in Earth Science, 2013, 28(11): 1189-1200.
- [12] Tribouillard N, Algeo T J, Lyons T, et al. Trace Metals as Paleoredox and Paleoproductivity Proxies: An Update

- [J]. *Chemical Geology*, 2006, 232(1): 12–32.
- [13] Dypvik H. Geochemical Compositions and Depositional Conditions of Upper Jurassic and Lower Cretaceous Yorkshire Clays [J]. *England Geology*, 1984, 121(5): 489–504.
- [14] Dill H. Metallogenesis of Early Palaeozoic Graptolite Shales from the Graefenthal Horst (Northern Bavaria-Federal Republic of Germany) [J]. *Economic Geology*, 1986, 81: 889–903.
- [15] Liu K, Yang R D, et al. Trace Element and REE Geochemistry of the Zhewang Gold Deposit, Southeastern Guizhou Province, China [J]. *Chinese Journal of Geochemistry*, 2014, 33: 109–118.
- [16] Morford J L. Diagenesis of Oxyanions (V, U, Re, and Mo) in Pore Waters and Sediments from a Continental Margin [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69(21): 5021–5032.
- [17] Kimura H, Watanabe Y. Oceanic Anoxia at the Precambrian-Cambrian Boundary [J]. *Geology*, 2001, 29(11): 995–998.
- [18] Wignall P B, Twitchett R J. Oceanic Anoxia and the End Permian Mass Extinction [J]. *Science*, 1996, 272(5265): 1155–1158.
- [19] Rona P A. Criteria for Recognition of Hydrothermal Mineral Deposits in Ocean Crust [J]. *Economic Geology*, 1987, 73: 135–160.
- [20] Owen A, Armstrong A H, Floyd D J. Rare Earth Element Geochemistry of Upper Ordovician Cherts from the Southern Uplands of Scotland [J]. *Journal of the Geological Society*, 1999, 156(1): 191–204.
- [21] Chen D Z, Qing H R, Yan X, et al. Hydrothermal Venting and Basin Evolution (Devonian, South China): Constraints from Rare Earth Element Geochemistry of Chert [J]. *Sedimentary Geology*, 2006, 183(3–4): 203–216.
- [22] Wang J G, Chen D Z, Wang D, et al. Petrology and Geochemistry of Chert on the Marginal Zone of Yangtze Platform, Western Hunan, South China, during the Ediacaran-Cambrian Transition [J]. *Sedimentary Geology*, 2012, 59(3): 809–829.
- [23] Nozaki Y, Zhang J, Amakawa H, et al. The Fractionation between Y and Ho in the Marine Environment [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1997, 148(1–2): 329–340.
- [24] Dieudonne C I I, Cheo E H, Ghogomu R T. Textures and Rare Earth Elements Composition of Banded Iron Formations at Njweng Prospect, Mbalam Iron Ore District, Southern Cameroon [J]. *International Journal of Geosciences*, 2013, 4: 146–165.
- [25] Lawrence M G, Kamber B S. The Behaviour of the Rare Earth Elements during Estuarine Mixing-revisited [J]. *Marine Chemistry*, 2006, 100(1): 147–161.
- [26] Chen L, Lin A T S, Da X J, et al. Sea-level Changes Recorded by Cerium Anomalies in the Late Jurassic (Tithonian) Black Rock Series of Qiangtang Basin, North-Central Tibe [J]. *Oil Shale*, 2012, 29(1): 18–35.
- [27] German C R, Elderfield H. Application of the Ce Anomaly as a Paleoredox Indicator: The Ground Rules [J]. *Paleoceanography*, 1990, 5(5): 823–833.
- [28] Kamber B S, Webb G E. The Geochemistry of Late Archaean Microbial Carbonate: Implications for Ocean Chemistry and Continental Erosion History [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001, 65(15): 2509–2525.
- [29] Bolhar R, Van Kranendonk M J. A Non-marine Depositional Setting for the Northern Fortescue Group, Pilbara Craton, Inferred from Trace Element Geochemistry of Stromatolitic Carbonates [J]. *Precambrian Research*, 2007, 155(3–4): 229–250.
- [30] Jeans C V, Wray D S, Williams C T, et al. Redox Conditions in the Late Cretaceous Chalk Sea: The Possible Use of Cerium Anomalies as Palaeoredox Indicators in the Cenomanian and Turonian Chalk of England [J]. *Acta Geologica Polonica*, 2015, 65(3): 345–366.
- [31] Murray R W, Brink M R B, Jones D L, et al. Rare Earth Elements as Indicators of Different Marine Depositional Environment in Chert and Shale [J]. *Geology*, 1990, 18(3): 268–271.
- [32] Dulski P. Interferences of Oxide, Hydroxide and Chloride Analyte Species in the Determination of Rare Earth Elements in Geological Samples by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry [J]. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 1994, 350(4): 194–203.
- [33] Anja G, Dirk M, Georg B. Origin of Middle Rare Earth Element Enrichment in Acid Mine Drainage-impacted Areas [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2014, 21: 6812–6823.
- [34] Dubinin A. Geochemistry of Rare Earth Elements in the Ocean [J]. *Lithology and Mineral Resources*, 2004, 39(4): 289–307.
- [35] German R C, Higgs C N, Thomson J. A Geochemical Study of Metalliferous Sediment from the TAG Hydrothermal Mound, 26°08' N, Mid-Atlantic Ridge [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1993, 98(B6): 9683–9692.
- [36] Laurila T E, Hannington M D, Petersen S, et al. Early Depositional History of Metalliferous Sediments in the Atlantis II Deep of the Red Sea: Evidence from Rare Earth Element Geochemistry [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, 126: 146–168.

## Application of Removing Carbonate in the Origin Study of Silica in ‘Binitangceng’ of Yunnan-Guizhou Area

JIANG Ran<sup>1</sup>, FU Yong<sup>1,2\*</sup>, WANG Fu-liang<sup>1</sup>, PEI Hao-xiang<sup>2</sup>, XU Zhi-gang<sup>2</sup>,  
WEN Hong-li<sup>3</sup>, ZHOU Wen-xi<sup>1</sup>

- (1. College of Resource and Environmental Engineering, Guizhou University, Guiyang 550000, China;  
2. Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Science, Beijing 100037, China;  
3. National Research Centre of Geoanalysis, Beijing 100037, China)

**Abstract:** ‘Binitangceng’ in Yunnan and Guizhou area has a close relationship with genesis of manganese ore. And, the predecessor’s attention is the whole rock of siliceous limestone not the silica component. However, the problem that the whole rock of siliceous limestone really reflect the source of siliceous component needs further discussion. Binitangceng’s siliceous limestone in Yunnan and Guizhou area is researched in the article, and the origin of siliceous components is discussed with the method of removing the carbonate minerals in siliceous limestone. Testing trace element of the whole rock of siliceous limestone and siliceous components after removing carbonate uses the CP-MS and ICP-OES in the article. Later, the origin of siliceous components is discussed with contrasting the trace elemental geochemical characteristics of the whole rock of siliceous limestone and siliceous components after removing carbonate. The results are shown below, firstly, the value of Th/U (0.02 – 0.05) in siliceous component is lower than the value (0.08 ~ 0.2) in whole rock of siliceous limestone. Secondly, the value of Eu/Eu\* (0.86 – 1.54) of siliceous components after removing the carbonate minerals show positive Eu anomaly. But, the value of Eu/Eu\* (0.87 – 0.93) of the whole rock of siliceous limestone show negative Eu anomaly. Thirdly, the rare earth content of whole rock of siliceous limestone and siliceous components are characterized by enriching the light rare earth, but the proportion of light rare earth in siliceous components is larger than that in total rock. The above features show exactly that the siliceous composition of Binitangceng’s is from hydrothermal fluid, and that has important significance to explain the formation of Permian period of manganese ore.

**Key words:** ‘Binitangceng’; silica component; carbonate minerals; hydrothermal fluid origin; Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry/Optical Emission Spectrometry