

文章编号: 1000-0550(2011)06-1145-11

秦皇岛地区奥陶纪硅质岩地球化学特征及沉积环境意义^①

肖依¹ 周汉文^{1,2} 刘爱民¹ 吴琪¹

(1. 中国地质大学地球科学学院 武汉 430074; 2. 中国地质大学地质过程与矿产资源国家重点实验室 武汉 430074)

摘要 秦皇岛地区位于华北地台北缘,该区奥陶系亮甲山组和马家沟组主要由细晶白云质灰岩、细晶白云岩、豹皮状灰岩、砾屑灰岩组成,灰岩中普遍含有结核状、条带状和团块状硅质岩。XRD分析显示硅质岩主要矿物成分为石英、方解石和少量白云石,硅质岩显微镜下为蠕虫状、球状、针状玉髓集合体,个别样品可见交代结构。硅质岩贫Mn、Fe, Mn/TiO_2 小于0.5, $Si/(Si+Al+Fe)$ 比值在0.98~0.99之间, U/Th (0.422~1.225), REE总量低;硅质岩经北美页岩标准化的REE配分模式图上无明显Ce负异常,呈现平坦配分曲线;同时 $(La/Ce)_N = (0.98 \sim 1.23)$, $(La/Yb)_N = (0.8 \sim 1.78)$, $Ce/Ce^* = 0.92 \sim 1.02$, 反映奥陶纪亮甲山组和马家沟组中硅质岩团块和条带为生物化学成因,形成于离陆较近的浅海环境。

关键词 硅质岩 地球化学特征 沉积环境 奥陶纪亮甲山组和马家沟组 华北地台

第一作者简介 肖依 女 1987年出生 硕士研究生 岩矿学

通讯作者 周汉文 E-mail: hwzhou@cug.edu.cn

中图分类号 P594 **文献标识码** A

0 引言

硅质岩是指自生硅质矿物体积分数超过50%且以层状产出的沉积岩^[1],层厚一般为几十米到几百米^[2]。硅质岩矿物组成简单,抗风化能力强,形成之后受内外力地质作用改造程度小,保留了丰富的地球化学“指纹”信息,因此,通过对硅质岩的研究对揭示古地理、古环境和古气候具有十分重要的指示意义^[3]。

硅质岩的成因一直是地质学中有争论的问题,其中最关键的问题是硅质来源,其次是二氧化硅形成的机理以及硅质岩形成的沉积环境^[4]。关于硅质岩的成因目前主要有4种认识:(1)生物化学作用成因^[5,6];(2)热液成因^[7~16];(3)富钙岩石被硅质交代成因^[17,18];(4)海水的正常沉积^[19]。

秦皇岛地区位于华北板块的东北缘,连续出露奥陶系亮甲山组和马家沟组,其中灰岩中普遍含有硅质岩。本文研究该区硅质岩岩石学和地球化学特征,并探讨本区硅质岩成因和古环境意义。

1 地质概况

华北地台是我国最大的地台,总体轮廓呈倒三角

形,其范围东邻渤海,南抵秦岭、大别山,西缘贺兰山、六盘山与秦祁海槽相连,北与黑吉海槽和蒙古地槽为邻^[20]。研究区秦皇岛地区位于华北板块东北缘,其地层属于华北型^[21]。区内奥陶系亮甲山组依岩性自下而上可划分为三段^[21]:灰色细晶豹皮状灰岩夹砾屑灰岩及少量黄绿色钙质页岩;灰色豹皮状灰岩含燧石结核及条带微晶灰岩,夹少量砾屑;灰色中厚层豹皮状灰岩。奥陶系马家沟组依岩性自下而上可划分为四段^[21]:黄灰色白云质灰岩夹浅灰白色细晶白云质灰岩,具明显层理,部分含燧石结核和砾屑;黄灰色厚层细晶白云岩夹黄灰色细晶豹皮状白云质灰岩;灰色中厚层含燧石结核细晶白云质灰岩;黄灰色中薄层细晶白云岩(图1)。

本区硅质岩主要呈团块和条带状分布于奥陶系亮甲山组灰岩和马家沟组白云质灰岩中。从石门寨、亮甲山和沙锅店地区分别采得奥陶系亮甲山组中部,奥陶系马家沟组下部及中部硅质岩样品,采样层位如图2。

2 硅质岩的岩石学特征

2.1 硅质岩样品野外产状

本文研究的硅质岩样品共9件,分别采于亮甲山

^①国家重点基础研究发展计划“973”项目(编号:2007CB411307)和中国地质大学(武汉)教学研究项目资助。
收稿日期:2010-05-20;收修稿日期:2011-03-10

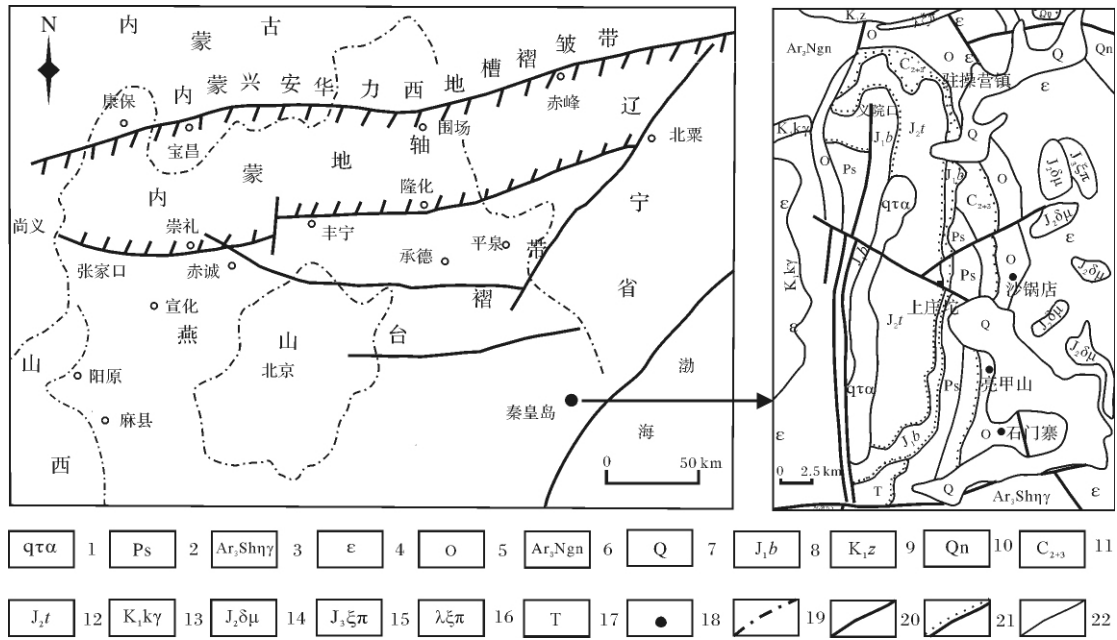


图1 秦皇岛大地构造位置图及采样区地质概况图(大地构造位置图原图据^[22])

1. 潜粗面安山岩; 2. 山西组; 3. 山海关花岗岩; 4. 寒武系(未分); 5. 奥陶系(未分); 6. 牛心山片麻岩; 7. 第四系; 8. 北漂组; 9. 张家口组; 10. 青白口系; 11. 中上石炭统; 12. 髻髻山组; 13. 正长花岗岩; 14. 闪长玢岩; 15. 正长斑岩; 16. 流纹正长斑岩脉; 17. 三叠系(未分); 18. 采样点; 19. 行政区界线; 20. 断层; 21. 角度不整合界线; 22. 整合岩层界线

Fig. 1 Geotectonic map and geologic general situation of Qinhuangdao area

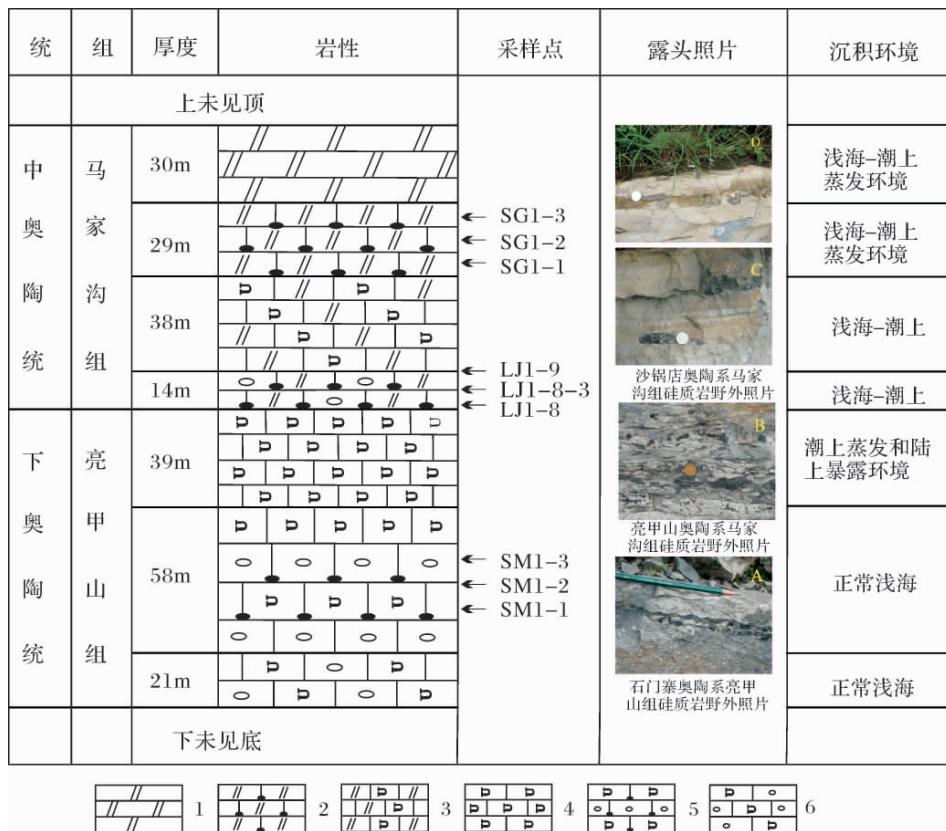


图2 秦皇岛地区硅质岩采样层位图

1. 白云岩; 2. 含燧石结核白云质灰岩; 3. 豹皮状白云质灰岩; 4. 豹皮状灰岩; 5. 豹皮状灰岩夹砾屑灰岩夹燧石结核; 6. 豹皮状灰岩夹砾屑灰岩

Fig. 2 Sampling position of cherts in Qinhuangdao area

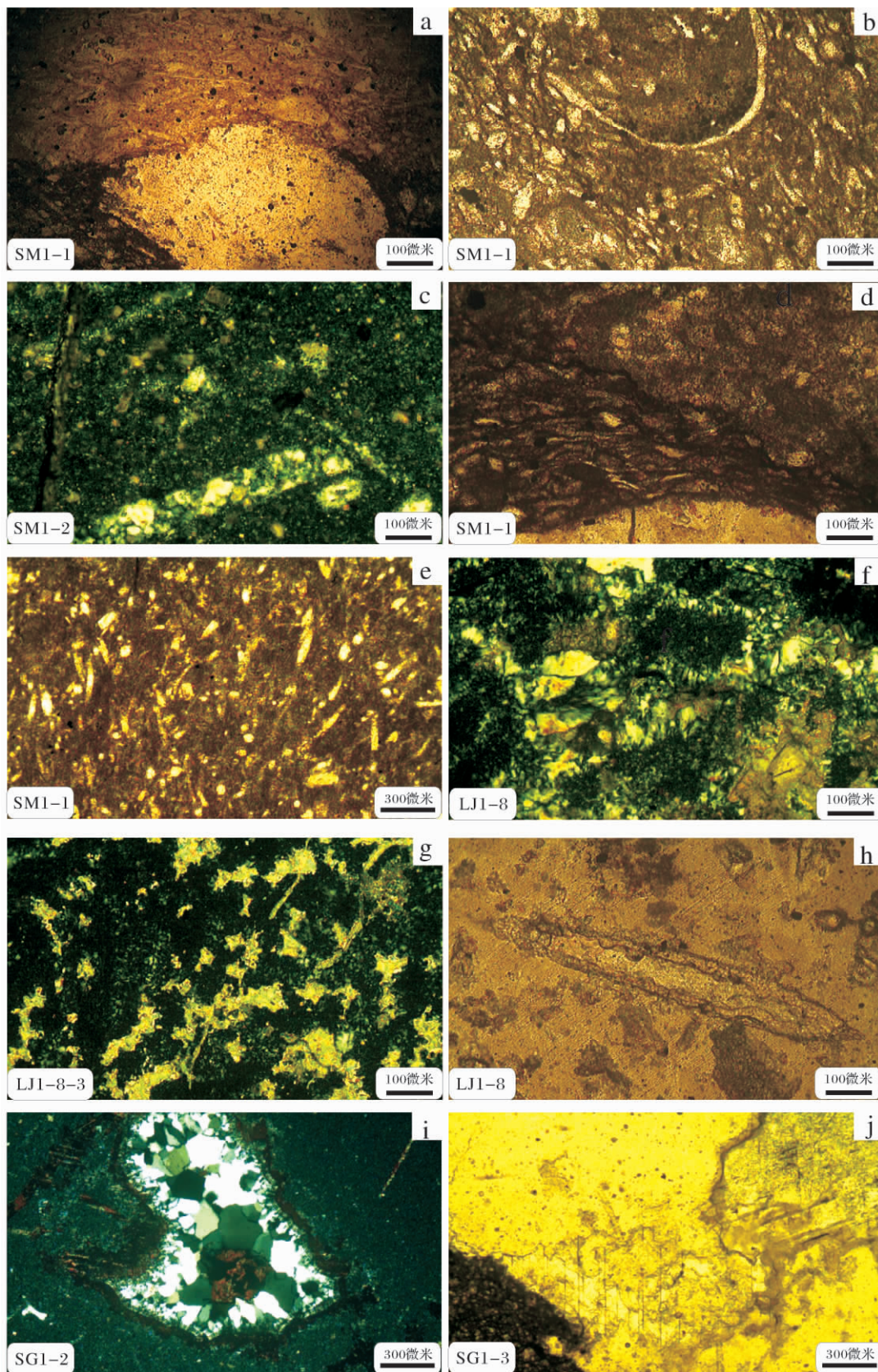


图 3 秦皇岛奥陶纪硅质岩显微镜下照片

Fig. 3 Micrograph of Ordovician cherts in Qinhuangdao area

组和马家沟组,详见图2。3件硅质岩样品(编号SM1-1、SM1-2、SM1-3)采自石门寨地区亮甲山组中部,硅质岩样品在野外露头上表现为灰黑—黑色,呈现不规则团块状,夹持于灰岩层间,且与硅质岩接触部位的灰岩层发生轻微弯曲(图2A);马家沟组中的硅质岩分析样品共计6件,其中3件样品(编号LJ1-8、LJ1-9、LJ1-8-3)采于亮甲山地区,层位为马家沟组下部,硅质岩呈灰黑色,珍珠光泽,团块(6~10 cm)和条带状断续分布于灰岩层间,灰岩岩层可见水平层理(图2B);样品SG1-1、SG1-2、SG1-3采于沙锅店地区,属于马家沟组中上部,硅质岩呈浅黑褐色,为椭球状,具有很好的定向性,长轴与层面平行,结核与围岩接触界限清楚,岩层层理边缘圆滑的绕过结核,结核直径1~5 cm不等,具有同心层结构(图2C、2D)。

2.2 硅质岩岩相学特征

奥陶纪亮甲山组(O_1l)样品SM1-1、SM1-2、SM1-3镜下为基质支撑,基质中可见不规则排列的砾屑,粒径大于2 mm,砾屑分选差,磨圆好,可能受海岸带海浪多次冲刷。样品中泥质成分较高,软变形发育(图3a),并且可见介形虫(图3b)、双壳类(图3c)、三叶虫、腕足、钙球等古生物碎屑,基质中碳酸盐泥晶排列具有定向性,有流动的特征(图3d),可见方解石胶结物。硅质团块中矿物为微晶石英,内部穿插方解石脉,脉体呈波状消光,玉髓呈蠕虫状(图3e)、条状分布,团块内有轻微白云石化。砾屑的形成需要侵蚀和搬运作用,风暴作用可以产生侵蚀作用^[23],样品中岩石和古生物组合显示该样品可能形成于正常浅海,并且受到海岸带海浪冲刷的高能量动荡环境。

奥陶纪马家沟组(O_1m)下部样品LJ1-8、LJ1-9、LJ1-8-3中硅质团块中玉髓含量极高并且形态多样,可见椭圆状玉髓集合体、沿方解石边生长的玉髓集合体(图3f)、放射状玉髓集合体、沿被溶蚀的方解石边生长的栉壳状玉髓集合体、长条状玉髓集合体、针状、蠕虫状玉髓集合体等。可见方解石被溶蚀后留下的残余结构(图3g),这些残余结构在正交偏光镜下光性方位一致,有机质含量高,可见介形虫(图3h)、双壳类、腕足类等浅海古生物碎屑,显示正常浅海,低能量的浅水潮下环境^[23]。

O_1m 中上部样品SG1-1、SG1-2、SG1-3中泥质含量低,且鲜见古生物碎屑,硅质结核中为微晶石英,玉髓集合体较小,结核中可见明显的方解石被溶蚀现象。硅质岩中主要为隐晶质硅、微晶石英、粗晶石英、玉髓、方解石、白云石。微晶石英呈等粒状集合体,粗

晶石英单晶为放射状针状,由外围向中心粒度由细变粗(图3i)。结核中方解石分为两种形态,一种呈细脉状穿插于燧石结核中,另一种为港湾状、残余状,可见明显的溶蚀边(图3j),这种方解石在正交偏光下光性方位一致,因此判断原为一个整体,可能是由于钙质未被硅质交代完全而留下的残余。白云石多沿结核裂隙发育,为成岩期后产物。上马家沟灰岩和白云质灰岩夹硅质条带和团块形成于浅海—潮上蒸发环境,构成海侵体系域—高水位体系域^[24]。

2.3 硅质岩的矿物组合

硅质岩的X射线粉晶衍射实验在中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室的荷兰X'Pert PRO Dy 2198型粉晶衍射仪上完成。该仪器的工作条件:管压40 kV,管流30 mA,Cu靶 $K\alpha$ 线,Ni滤波,扫描速度 $10^\circ/\text{min}$ 。

X射线粉晶物相分析结果(图4、5)表明,亮甲山组硅质岩(SM1-1、SM1-2、SM1-3)主要矿物组成为石英和方解石,SM1-1和SM1-3中含少量白云石,SM1-1中含少量含铁矿物。马家沟组下部硅质岩(LJ1-9、LJ1-8、LJ1-8-3)的主要矿物组成为石英和方解石,其中LJ1-8-3中方解石含量较高。马家沟组上部硅质岩中普遍轻微白云石化,主要矿物组成为石英、方解石,其中SG1-1和SG1-3中含少量含铁矿物。

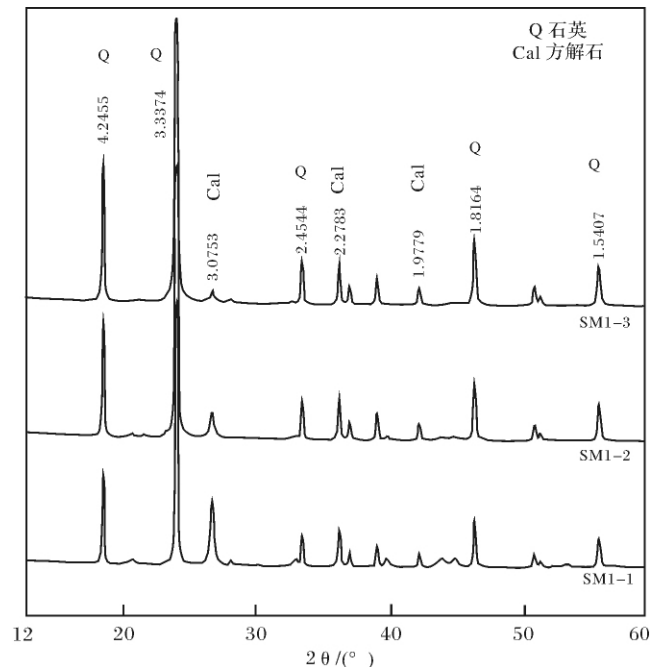


图4 秦皇岛奥陶系亮甲山组硅质岩样品X射线衍射图

Fig. 4 XRD profile of chert's samples from the Liangjiashan group in Ordovician

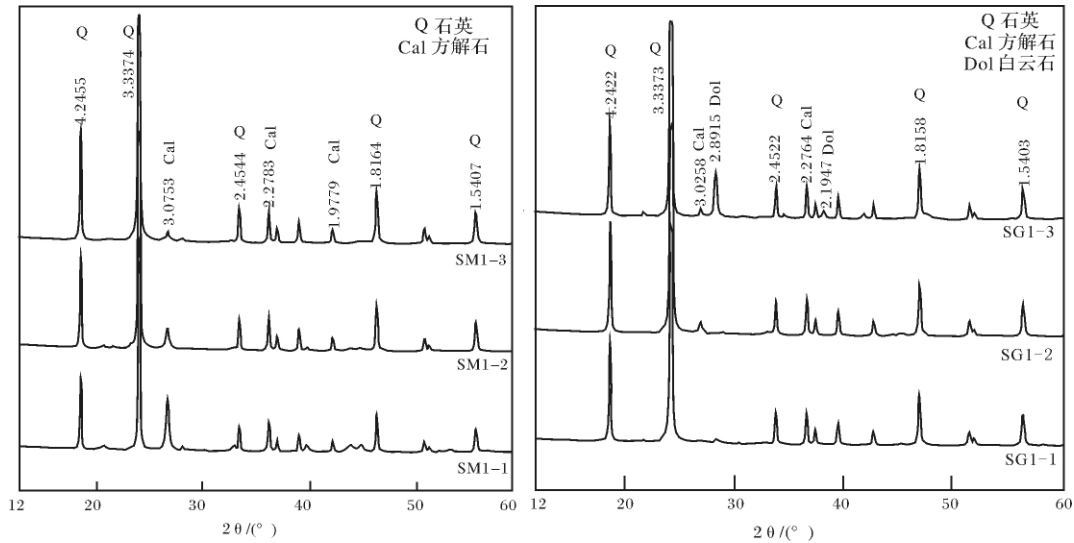


图5 秦皇岛奥陶纪马家沟组硅质岩样品 X 射线衍射图

Fig. 5 XRD profile of chert's samples from the Majiagou group in Ordovician

3 元素地球化学特征

对所有采集的样品严格剔除周围的灰岩或白云质灰岩部分,只选取硅质结核、团块和条带部分制备元素地球化学分析样品。

样品主、微量元素分析在中国科学院广州地球化学研究所进行。主量元素 X 射线荧光光谱法(XRF)测试在 Rigaku100e 型波长色散型光谱仪上进行,灵敏度为 >30 Mcps/mg/L(Rh);微量元素 ICP-MS 测试在 PEELan6000 电耦合等离子质谱仪上进行,XRF 分析精度为 2%,ICP-MS 精度优于 1%~3%。详细的实验方法见文献^[25],分析结果列于表 1。

3.1 主量元素特征

研究的硅质岩样品中 SiO_2 含量的变化范围为 65.10%~94.55%,其中 LJ1-8、LJ1-9、SG1-2 接近纯硅质岩 SiO_2 含量(91.0%~99.8%),其他样品略低于该含量,样品 LJ1-8-3 SiO_2 含量为 65.1%,远低于纯硅质岩 SiO_2 含量。LJ1-8-3 和 SM1-4 的 CaO 分别达到 19.33% 和 15.31%,是由于 LJ1-8-3 和 SM1-4 样品中含较高的灰质残余的缘故。将本区硅质岩与典型的热液成因硅质岩^[26]相比, SiO_2 、 Fe_2O_3^* 、MnO 偏低(平均为 85.64%、0.014% 和 0%),CaO、MgO 偏高(平均为 6.48% 和 0.64%);与典型高硅型生物成因硅质岩^[27]相比, SiO_2 含量偏低,CaO、MgO 和 K_2O 含量偏高(K_2O 平均为 0.31%);本区硅质岩 SiO_2 、 Al_2O_3 、CaO 与典型低硅型生物成因硅质岩^[27]相比相差不大(Al_2O_3 平均为 0.78%), Fe_2O_3^* 、MnO、 Na_2O 、 P_2O_5 含量偏低(Na_2O 平均为 0.06%, P_2O_5 平均为 0.007%),Fe、Mn 含量极低是本区硅质岩的特点。

而 Al 的富集则与陆源物质的介入有关^[28]。样品中 Fe、Mn 含量很低,明显不同于热水沉积硅质岩。

大量统计数字表明,与海底火山作用有密切相关的硅质岩,其 $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ 值小于 1,而以正常生物化学作用为主的硅质岩该比值远远大于 1^[29]。样品中 $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ 比值在 1~11 之间,表明该硅质岩与海底火山作用没有非常密切的关系,为正常生物化学沉积硅质岩。 $\text{Si}/(\text{Si} + \text{Al} + \text{Fe})$ 比值也是判断硅质岩成因的重要参数,生物成因的硅质岩具有高的 $\text{Si}/(\text{Si} + \text{Al} + \text{Fe})$ 比值^[30],一般 >0.9 ,本文硅质岩样品中 $\text{Si}/(\text{Si} + \text{Al} + \text{Fe})$ 比值均大于 0.9,表明本区硅质岩为典型的生物成因硅质岩。

MnO/TiO₂ 比值是判断硅质岩硅质来源及其在海洋中沉古地理位置的重要指标,MnO 作为来自海洋深部的标志,而 TiO₂ 则认为多与陆源物质的介入相关^[31]。已有的研究认为离陆较近的大陆坡和边缘浅海沉积硅质 MnO/TiO₂ 比值一般小于 0.5;而开阔大洋中的硅质沉积物的比值则比较高,可达 0.5~3.5^[32]。本区硅质岩 MnO/TiO₂ 比值均远小于 0.5,显示本区硅质岩形成于离陆较近的边缘浅海环境的特征。

显示本区硅质岩形成于离陆较近的边缘浅海环境的特征。

表1 秦皇岛奥陶纪硅质岩分析结果(主量 wB/% ,微量/($\mu\text{g/g}$))Table 1 Whole rock analyses of Ordovician cherts from Qinhuangdao(main elements% , trace elemens $\mu\text{g/g}$)

样品号	SM1-1	SM1-2	SM1-3	LJ1-8	LJ1-8-3	LJ1-9	SG1-1	SG1-2	SG1-3	热液型	典型生物 成因(高硅)	典型生物 成因(低硅)	北太平洋 DSDPLeg62 燧石岩	北太平洋 DSDPLeg32 燧石岩
层位	O_1l	O_1l	O_1l	O_{1m}	O_{1m}	O_{1m}	O_{1m}	O_{1m}	O_{1m}					
SiO ₂	80.18	90.52	86.79	91.68	65.10	94.55	85.09	91.81	85.05	92.30	95.96	88.04		
TiO ₂	0.04	0.03	0.05	0.02	-	0.04	0.05	0.03	0.03	0.09	0.03	0.016		
Al ₂ O ₃	0.85	0.72	1.29	0.67	0.11	0.83	1.29	0.52	0.76	1.31	0.71	0.84		
Fe ₂ O ₃ *	0.09	-	-	-	-	-	0.03	-	0.01	2.89	0.51	2.54		
MgO	0.57	0.18	0.39	0.10	0.18	0.17	0.52	0.11	3.56	0.28	0.28	0.19		
MnO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.53	0.02	0.30		
CaO	15.31	5.73	2.25	3.61	19.33	1.67	1.21	2.15	7.08	0.11	0.02	5.07		
Na ₂ O	0.07	0.05	0.05	0.05	0.05	0.07	0.11	0.05	0.06	0.16	0.06	0.18		
K ₂ O	0.40	0.29	0.55	0.28	0.05	0.34	0.50	0.16	0.23	0.35	0.05	0.16		
P ₂ O ₅	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.03	0.02	0.03		
烧失量	2.12	2.30	8.90	3.37	15.58	2.06	11.55	5.01	2.87					
总和	99.65	99.84	100.27	99.79	100.40	99.74	100.35	99.84	99.65					
Sc	0.288	0.080	0.173	0.171	0.389	0.297	0.312	0.026	0.236					
V	4.914	3.751	4.708	7.102	3.432	3.726	5.158	8.263	3.931					
Cr	4.611	4.737	5.989	4.949	1.942	5.302	8.229	6.011	3.493					
Mn	13.97	9.097	6.486	4.702	18.02	4.230	6.679	4.159	20.98					
Co	75.30	167.9	299.2	378.5	79.04	376.4	309.9	379.6	137.1				<1	8.6
Ni	3.514	1.294	2.762	2.032	2.680	3.082	9.497	1.537	2.406				2.7	36
Cu	1.093	1.335	1.489	0.726	0.260	1.113	2.244	1.603	2.363				11.4	175
Zn	8.015	32.15	6.598	41.35	1.347	15.21	3.280	3.767	77.44				<15	57
Ga	0.916	0.817	1.476	0.820	0.180	1.114	1.703	0.951	1.041					
Ge	0.705	0.865	0.881	0.561	0.607	2.228	1.669	0.027	1.338					
Rb	5.085	4.714	7.991	3.901	0.844	5.593	10.05	3.641	5.110					
Sr	99.51	36.22	19.91	25.13	147.7	24.76	21.03	33.68	47.86					
Y	0.683	0.365	0.390	0.236	0.709	0.424	0.495	0.391	0.882					
Zr	6.984	6.610	9.208	3.778	2.796	8.845	9.890	5.859	10.30					
Nb	0.735	0.646	0.987	0.511	0.193	1.106	1.365	0.988	1.117					
Ba	30.02	23.63	31.94	14.76	9.273	25.58	29.36	13.90	19.44				10.7	940
Hf	0.209	0.175	0.273	0.123	0.090	0.256	0.309	0.183	0.260					
Ta	0.125	0.195	0.270	0.352	0.073	0.326	0.373	0.349	0.172					
Pb	2.943	0.755	4.384	3.140	10.25	2.149	8.481	2.095	3.802					13
Th	0.727	0.496	0.721	0.424	0.164	0.762	0.962	0.636	0.804					
U	0.703	0.310	0.523	0.271	0.201	0.517	0.406	0.544	0.350					
La	1.184	0.601	0.912	0.561	0.921	0.7	0.723	1.068	0.487					
Ce	2.308	1.098	1.49	0.937	1.902	1.33	1.237	2.174	0.912					
Pr	0.273	0.124	0.156	0.1	0.226	0.168	0.148	0.265	0.104					
Nd	0.991	0.453	0.51	0.365	0.892	0.568	0.522	0.98	0.374					
Sm	0.174	0.08	0.078	0.06	0.154	0.098	0.103	0.192	0.069					
Eu	0.031	0.016	0.018	0.011	0.025	0.016	0.02	0.036	0.011					
Gd	0.144	0.075	0.076	0.055	0.167	0.079	0.086	0.179	0.064					
Tb	0.022	0.011	0.012	0.008	0.027	0.014	0.014	0.03	0.011					
Dy	0.127	0.067	0.077	0.046	0.149	0.081	0.09	0.175	0.075					
Ho	0.025	0.014	0.016	0.009	0.029	0.017	0.02	0.035	0.017					
Er	0.07	0.04	0.047	0.025	0.076	0.048	0.062	0.097	0.049					
Tm	0.01	0.006	0.007	0.004	0.011	0.008	0.01	0.014	0.008					
Yb	0.064	0.04	0.052	0.027	0.065	0.056	0.068	0.093	0.052					
Lu	0.01	0.006	0.008	0.004	0.009	0.009	0.011	0.014	0.008					
ΣREE	5.433	2.631	3.459	2.212	4.653	3.192	3.114	5.352	2.241					

注: 热液型数据引自[26], 典型生物成因(高硅)、典型生物成因(低硅)数据引自[27], 北太平洋 DSDPLeg62 燧石岩数据引自[33], 北太平洋 DSDPLeg32 燧石岩数据引自[34]

表 2 秦皇岛奥陶纪硅质岩部分主量、微量元素比值及不同构造环境硅质岩特征比值

Table 2 Ratios of some major and trace elements from Ordovician cherts in Qinhuangdao and different tectonic settings

样品	Si/ (Si + Al + Fe)	Al ₂ O ₃ / (Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃)	MnO/TiO ₂	K ₂ O/Na ₂ O	U/Th	Ce/Ce*	(La/Yb) _N	(La/Ce) _N	Eu/Eu*
SM1-1	0.986	0.904	0	5.71	0.967	0.994	1.592	1.038	0.839
SM1-2	0.991	0	0	5.8	0.625	0.982	1.293	1.108	0.884
SM1-3	0.983	0	0	11	0.725	0.952	1.510	1.239	0.999
LJ1-8-3	0.998	0	0	5.6	1.225	1.022	1.219	0.980	0.663
LJ1-8	0.991	0	0	1	0.639	0.957	1.788	1.212	0.820
LJ1-9	0.990	0	0	4.86	0.678	0.950	1.076	1.065	0.779
SG1-1	0.982	0.977	0	4.54	0.422	0.923	0.915	1.183	0.910
SG1-2	0.993	0	0	3.2	0.855	0.991	0.806	1.081	0.708
SG1-3	0.989	0.987		3.83	0.435	1.001	0.988	0.994	0.831
洋中脊*		0.05 ~ 0.4				0.3 ± 0.13	0.3	3.5	
大洋盆地*		0.4 ~ 0.7				0.6 ± 0.13	0.3 ~ 1.4	1.0 ~ 2.5	
大陆边缘*		0.55 ~ 0.9				1.09 ± 0.25	1.1 ~ 1.4	0.5 ~ 1.5	
太平洋*						0.5	0.8 ~ 1		0.97 ~ 1.23
大西洋*						0.19 ~ 0.61	0.82 ~ 1.86		0.97 ~ 1.63
南极*						1	1.27 ~ 1.45		0.8

注: 加* 数据来源于文献[31]、[36]、[37]及[38], N代表北美页岩(NASC)的标准

3.2 微量元素特征

本区硅质岩微量元素含量总体较低,仅 Co、Sr、Ba 含量稍高。将本区硅质岩与北太平洋和 DSDP-Leg62 生物成因硅质岩^[33]和 DSDPLeg32^[34]热水沉积硅质岩对比,本区硅质岩 Ba、Ni、Cu、Zn 的含量明显偏低,而 Co 含量则偏高,不同于热水沉积物相对富含 Cu 和 Ni 而贫 Co^[35]的特征。

一般情况下,大多数沉积岩中 Th 的含量都高于 U,热水沉积岩中两者正好相反,由于热水沉积有较高的沉积速率,常常相对富集 U,因此热水沉积中 U/Th > 1,而非热水沉积岩中 U/Th < 1^[36],本区硅质岩除 LJ1-8-3 的 U/Th 比值略大于 1,其余样品该比值均小于 1,显示本区硅质岩为非热水作用硅质岩的特征。

3.3 稀土元素特征

硅质岩经北美页岩和标准化 REE 配分模式图见图 6,文中经北美页岩标准化数据均用下标 N 表示。

硅质岩中稀土元素配分模式、Ce 异常以及 (La/Yb)_N、(La/Ce)_N、Ce/Ce* 比值可以用来有效的判别硅质岩的成因及形成环境^[37~39]。通常情况下,深海沉积环境形成的硅质岩有明显的 Ce 负异常,远洋环境中形成的硅质岩具中等 Ce 负异常,大陆边缘环境的硅质岩基本没有 Ce 负异常,与大陆边缘有关的硅质岩经北美页岩标准化的稀土模式一般都表现为无 Ce 异常的平坦型^[39]。Murray 等^[37~39]的研究表明,在大陆边缘 (La/Yb)_N 值为 1.1 ~ 1.4; 在洋脊附近,

(La/Yb)_N 平均值为 0.3; 深海平原硅质岩的 (La/Yb)_N 值介于上述两者之间。大陆边缘硅质岩 (La/Ce)_N 为 0.5 ~ 1.5, Ce/Ce* = 1.09 ± 0.25, 洋中脊附近硅质岩 (La/Ce)_N 约为 3.5, Ce/Ce* = 0.3 ± 0.13, 大洋盆地硅质岩 (La/Ce)_N = 1.0 ~ 2.5, Ce/Ce* 为 = 0.6 ± 0.13。

本区稀土元素总量 (2.212 × 10⁻⁶ ~ 5.433 × 10⁻⁶) 远低于北美页岩 REE 含量,说明沉积速率较高,硅质岩暴露于海水的时间较短,吸收的稀土元素较少。硅质岩样品经北美页岩标准化的 REE 配分模式均呈现无明显 Ce 负异常的平坦配分曲线 (SM1-3 样品出现轻微 Eu 正异常,可能受轻微陆源物质混入影响) 轻重稀土分异不明显。硅质岩 (La/Yb)_N 的值为 0.80 ~ 1.78, 平均值为 1.2, Ce/Ce* 值在 0.90 ~ 1.02 之间变化, 平均值为 0.97, (La/Ce)_N 值在 0.98 ~ 1.23 之间变化, 平均值为 1.1, 明显不同于洋中脊和远洋盆地硅质岩而与大陆边缘硅质岩特征相近,表明研究区硅质岩形成大陆边缘环境。

本文将本区硅质岩样品稀土元素特征与北祁连造山带老虎山奥陶纪硅质岩生物化学成因硅质岩^[5]、浙江西裘热水成因硅质岩^[15]、四川宣汉陆源成因硅质岩^[40]及浙江江山丁家山组正常地下水交代成因硅质岩^[17]进行对比,本区硅质岩样品经北美页岩标准化后的 REE 分布曲线与北祁连造山带老虎山奥陶系下部形成于大陆边缘的生物化学成因硅质岩 C9(9) 具有相似的 REE 分布曲线,而明显不同于四

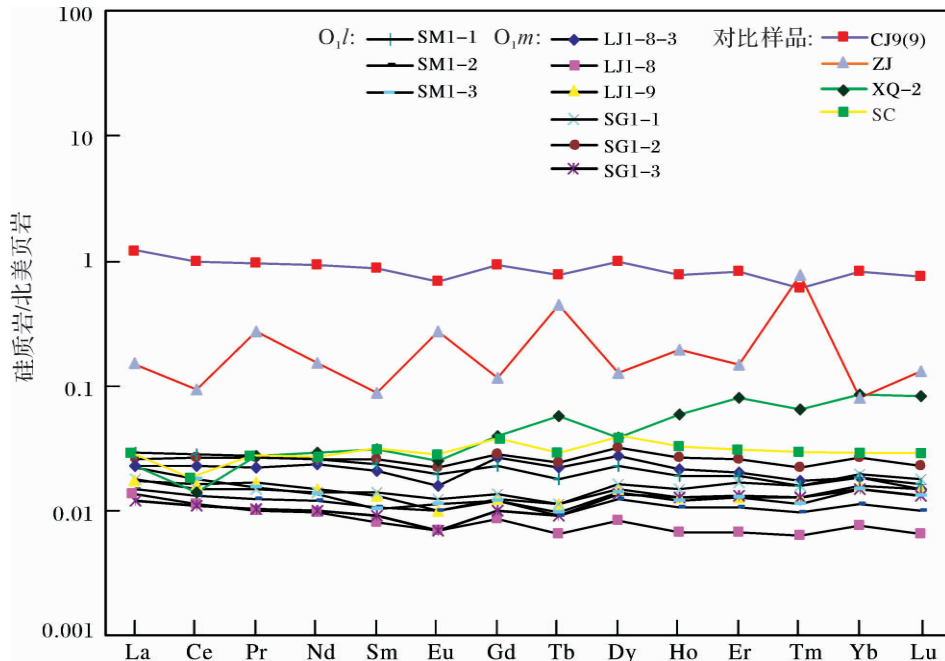


图6 硅质岩稀土元素经北美页岩标准化配分模式图

(NASc数据引自文献[36], CJ9(9), ZJ, XQ-2, SC原始数据引自文献[5], [15], [17], [40])

Fig. 6 NASC-normalized REE patterns for cherts

川宣汉陆源成因硅质岩^[40]、浙江西裘热水沉积硅质岩^[15]及浙江江山丁家山组正常地下水交代成因硅质岩^[17],可能表明本区硅质岩硅质来源于生物化学作用,而非来源于陆源及热水。

在大洋中,随水体的加深 Eu 负异常明显增加^[39], O_{1m} 下部硅质岩样品 Eu/Eu^* 平均值为0.754; O_{1m} 中上部硅质岩样品 Eu/Eu^* 平均值为0.817, O_{1l} 下部硅质岩样品 Eu/Eu^* 平均值为0.907,说明从亮甲山组到马家沟组,硅质岩样品的沉积环境海水深浅发生变化, O_{1l} 硅质岩样品沉积环境海水较深, O_{1m} 硅质岩样品沉积环境海水较浅。镜下观察到的 O_{1l} 硅质岩围岩砾屑灰岩中发育大量的磨圆好的砾屑显示高能的浅海环境以及 O_{1m} 硅质岩围岩白云质灰岩中出现白云石化现象显示浅海—潮上环境的结论与样品元素地球化学特征基本吻合。

4 讨论

产于碳酸盐岩中的团块状、结核状和条带状硅质岩的成因及其硅质来源一直是学术界的争论点。一些学者认为这种硅质岩是交代成因,他们认为形成这种团块状和条带状硅质岩的硅质来源于生物壳,并指出生物化学作用形成的氧化硅与碳酸盐沉积在一起,在成岩分异的过程中发生溶解富集并交代碳酸盐沉

积物,也有学者认为这种硅质岩是直接由海水中的硅胶沉淀而来,硅质可能来源于陆源^[18],也可能来源于热水^[15]。

不同成因的硅质岩在野外特征、岩相学特征以及元素地球化学特征上存在明显的差异。在本次硅质岩样品中发现大量的介形虫、双壳类等,这些原本是钙质壳体的介形虫均已经硅化,同时硅质岩中明显的交代结构均可以作为本区硅质岩为交代成因的一个有力证据。在元素地球化学方面,本区硅质岩具有较低的 Fe、Mn 含量,贫与热水成因有关的元素,说明本区硅质岩并没有受到明显的热热水作用的影响;同时硅质岩的 Al 与 Si 没有明显的相关性,在北美页岩标准化的配分模式图上,配分曲线轻重稀土没有明显的分异,并且 REE 总量低于北美页岩几个数量级,薄片镜下观察缺乏陆源碎屑颗粒均说明本区硅质岩非陆源成因; Ca 与 Si 负相关,同时交代结构清晰可见,可以证明本区硅质岩是交代成因,是硅质交代碳酸盐岩的产物。

奥陶纪时期华北板块东南缘的秦皇岛地区沉积环境相对稳定,沉积物以碳酸盐岩、砂岩、页岩为主,厚度较小,岩相稳定,生物化石丰富,底栖、底栖游泳和浮游生物群交替出现^[24],这些海洋中的生物对凝聚、保护和沉积 SiO_2 起到了重要作用,它们在适当的

PH 值、Eh 值以及适当的温度下, 聚集保存于间隙水中, 饱和后再沉积为蛋白石- α -方石英-玉髓-微晶 α -石英, 或者交代其他成分^[41]。与硅质岩伴生的碳酸盐岩的孔隙度大, 有利于由生物硅来源在其孔隙中聚集并且交代碳酸盐岩, 从而有利于本区硅质岩的形成。

本区奥陶系硅质岩从亮甲山组到马家沟组, 硅质岩在岩相学、矿物组成和元素地球化学方面存在明显的差异。亮甲山组豹皮状灰岩夹砾屑灰岩中生物碎屑发育, 泥质成分高, 可见分选较差磨圆好的砾屑, 形成于潮间带受海岸带海浪冲刷的动荡环境; 马家沟组下部为含燧石结核白云质灰岩夹砾屑灰岩, 仍然反映了硅质岩形成环境高能动荡的特点, 而到马家沟组上部则反映了一种浅海—潮上带环境。

研究区下、中奥陶统硅质岩均显示生物化学成因, 形成于离陆较近的浅海环境, 将本区硅质岩与北祁连造山带老虎山奥陶系下部生物化学成因硅质岩对比, 两者 REE 配分模式曲线具有相似的趋势, 均显示本区硅质岩硅质来源主要为生物来源, 为生物化学沉积硅质岩。

5 结论

(1) 秦皇岛地区奥陶纪硅质岩岩相学特征表明本区硅质岩属交代成因, 为成岩作用过程中硅质交代钙质形成的结果;

(2) 本区奥陶纪硅质岩贫 Fe、Mn, Mn/TiO₂ 为 0, Si/(Si + Al + Fe) 比值在 0.98 ~ 0.99 之间, 硅质岩样品 REE 总量低, 经北美页岩标准化的 REE 配分模式均呈现无明显 Ce 负异常的平坦配分曲线, (La/Ce)_N (0.98 ~ 1.23), (La/Yb)_N (0.8 ~ 1.78), Ce/Ce* (0.92 ~ 1.02), 显示本区硅质岩为生物成因硅质岩, 形成于离陆较近的边缘浅海环境。

致谢 感谢中国科学院广州地球化学研究所刘颖老师、韦刚健老师实验过程中给予的帮助, 另外, 在本文编写过程中得到了余振兵老师、以及王锦荣和李飞等同学的帮助, 在此表示感谢!

参考文献 (References)

- 1 陆凤香, 桑隆康. 岩石学 [M]. 北京: 地质出版社, 2002: 236-240 [Lu Fengxiang, Sang Longkang. Petrology [M]. Beijing: Publishing House, Geological, 2002: 236-240]
- 2 刘家军, 郑明华, 刘建明. 西秦岭寒武系金矿床中硅岩的地球化学特征及其沉积环境意义 [J]. 岩石学报, 1999, 15(1): 145-154 [Liu Jiajun, Zheng Minghua, Liu Jianming, et al. The geological and geochemical characteristics of Cambrian chert and their sedimentary environmental implications in western Qinling [J]. Acta Petrologica Sinica, 1999, 15(1): 145-154]
- 3 雷卞军, 阙洪培, 胡宁, 等. 鄂西古生代硅质岩的地球化学特征及沉积环境 [J]. 沉积与特提斯地质, 2002, (2): 70-79 [Lei Bianjun, Que Hongpei, Hu Ning, et al. Geochemistry and sedimentary environments of the Palaeozoic siliceous rocks in western Hubei [J]. Sedimentary Geology and Tethyan Geology, 2002, 22(2): 70-79]
- 4 唐朝辉, 曾允孚. 西秦岭中志留统含铀岩系中硅质岩的岩石学、地球化学及其成因 [J]. 岩石学报, 1990, 5(2): 62-71 [Tang Zhao-hui, Zeng Yunfu. Petrology, geochemistry and origin of cherts in the Uraniferous formations, middle Silurian west Qinling range [J]. Acta Petrologica Sinica, 1990, 5(2): 62-71]
- 5 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, 2002, 9(1): 69-76 [Zhu Jie, Du Yuansheng. Geochemistry characteristics and palaeogeographic significance of the Ordovician siliceous rocks from Laohushan area, North Qilian orogenic belt [J]. Journal of Palaeogeography, 2002, 9(1): 69-76]
- 6 刘新宇, 颜佳新. 华南二叠纪栖霞组燧石结核成因研究及其地质意义 [J]. 沉积学报, 2007, 25(5): 730-736 [Liu Xingyu, Yan Jiabin. Nodular chert of the Permian Chixia Formation from South China and its geological implications [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2007, 25(5): 730-736]
- 7 杨瑞东, 张传林, 罗新荣, 等. 新疆库鲁克塔格地区早寒武世硅质岩地球化学特征及其意义 [J]. 地质学报, 2006, 80(4): 598-605 [Yang Ruidong, Zhang Chuanli, Luo Xinrong, et al. Geochemical characteristics of early Cambrian cherts in Quruqtagh, Xinjiang, West China [J]. Acta Geologica Sinica, 2006, 80(4): 598-605]
- 8 丁振举, 姚书振, 周宗桂. 碧口岩群硅质岩成因及地质意义 [J]. 矿物学报, 1998, 18(3): 331-336 [Ding Zhenju, Yao Shuzhen, Zhou Zonggui. Genesis of the Bikou group siliceous rocks and geological significance [J]. Acta Mineralogica Sinica, 1998, 18(3): 331-336]
- 9 冯胜斌, 周洪瑞, 燕长海, 等. 东秦岭二郎坪群硅质岩地球化学特征及其沉积环境意义 [J]. 现代地质, 2007, 21(4): 675-682 [Feng Shengbin, Zhou Hongrui, Yan Changhai, et al. The geochemical characteristics of cherts of Erlangping group in East Qinling and their sedimentary environment importance [J]. Geoscience, 2007, 21(4): 675-682]
- 10 徐跃通. 广东茂名地区二叠纪层状硅质岩成因地球化学特征及其沉积环境意义 [J]. 西安地质学院学报, 1997, 19(3): 27-33 [Xu Yuetong. Geochemistry and sedimentary environment of cherts in the Permian period in Maoming area [J]. Journal of Xi'an College of Geology, 1997, 19(3): 27-33]
- 11 张位华, 姜立军, 高慧, 等. 贵州寒武系底部黑色硅质岩成因及沉积环境探讨 [J]. 矿物岩石地球化学通报, 2003, 22(2): 174-178 [Zhang Weihua, Jianglijun, Gao Hui, et al. Study on sedimentary environment and origin of black siliceous rocks of the lower Cambrian in Guizhou province [J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2003, 22(2): 174-178]

- 12 周永章,何俊国,杨志军,等. 华南热水沉积硅质岩建造及其成矿效应[J]. 地学前缘,2004,11(2): 373-377 [Zhou Yongzhang, He Junguo, Yang Zhijun, *et al.* Hydrothermally sedimentary formations and related mineralization in south China [J]. *Earth Science Frontiers*, 2004, 11(2): 373-377]
- 13 江永宏,李胜荣. 湘、黔地区前寒武—寒武纪过渡时期硅质岩生成环境研究[J]. 地学前缘,2005,12(4): 622-629 [Jiang Yonghong, Li Shengrong. A study of the fluid environment of sialicite of transitional Precambrian-Cambrian age in Hunan and Guizhou province [J]. *Earth Science Frontiers*, 2005, 12(4): 622-629]
- 14 毛晓东,段其发,陈泽云. 湘桂地区泥盆系硅质岩稀土元素地球化学及沉积环境[J]. 岩石矿物学杂志,1999,18(3): 229-23 [Mao Xiaodong, Duan Qifa, Chenzeyun. REE geochemistry and sedimentary environment of Devonian cherts in Guangxi and Hunan [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 1999, 18(3): 229-236]
- 15 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[J]. 地球化学,1996,25(6): 600-608 [Xu Yuetong. The geochemical characteristics of hydrothermal sediment chert of the Late Proterozoic era and their sedimentary environmental implication in Xiqiu area, Zhejiang province [J]. *Geochimica*, 1996, 25(6): 600-608]
- 16 李晓彪,罗远良,罗素义,等. 重庆城口地区早前寒武系黑色岩系研究: (2) 早寒武世硅质岩的沉积环境研究[J]. 矿物学报,2007,27(3/4): 302-314 [Li Xiaobiao, Luo Yuanliang, Luo Taiyi, *et al.* Pre-Early Cambrian black rock series in Chengkou district, Chongqing: (2) Sedimentary environment study of chert in Lower Cambrian Bashan formation [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2007, 27(3/4): 302-314]
- 17 曹秋香,郭福生,刘向铜,等. 浙江江山丁家山组层状硅质岩阴极发光特征及成因探讨[J]. 沉积学报,2008,26(5): 797-803 [Cao Qiuxiang, Guo Fusheng, Liu Xiangtong, *et al.* Origin of bedded chert from Dingjiashan Formation in Jiangshan region, Zhejiang province: evidence from cathodoluminescence [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2008, 26(5): 797-803]
- 18 朱同兴. 安徽南部二叠统结核状硅质岩和层状硅质岩的沉积学特征及其成因探讨[J]. 岩相古地理,1989(5): 1-8 [Zhu Tongxing. Sedimentological features and the genesis of lower Permian Nodular and thin-bedded siliceous rock in Southern Anhui [J]. *Journal Palaeogeography*, 1989(5): 1-8]
- 19 杜远生,朱杰,顾松竹. 北祁连肃南一带奥陶纪硅质岩沉积地球化学特征及其多岛洋构造意[J]. 地球科学-中国地质大学学报,2006,31(1): 101-109 [Du Yuansheng, Zhu Jie, Gu Songzhu. Sedimentary geochemistry and significance of Ordovician cherts in Sunan, North Qilian mountains [J]. *Earth Science-Journal of China University of Geosciences*, 2006, 31(1): 101-109]
- 20 陈荣坤,孟祥化. 华北地台早古生代沉积建造及台地演化[J]. 古地理学报,1993,13(4): 46-55 [Chen Rongkun, Meng Xianghua. Early Palaeozoic sedimentary suites and the evolution of the north China platform [J]. *Journal of Palaeogeography*, 1993, 13(4): 46-55]
- 21 柳成志. 北戴河地区地质实习指导书[M]. 武汉: 中国地质大学出版社,2006: 72-74 [Liu Chengzhi. Beidaihe Geological-Practice Instruction [M]. Wuhan: China University of Geosciences Press, 2006: 72-74]
- 22 张维昕,赵国荣. 燕山地区金成矿条件分析[J]. 黄金科学技术,2009,17(2): 29-50 [Zhang Weixin, Zhao Guorong. Analysis on the Metallogenic condition of gold in Yanshan region [J]. *Gold Science and Technology*, 2009, 17(2): 29-50]
- 23 马永生主译. 碳酸盐岩微相-分析、解释及应用[M]. 北京: 地质出版社,2006: 548-664 [Ma Yongsheng. Microfacies of Carbonate Rocks [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2006: 548-664]
- 24 刘本培,全秋琦. 地史学教程[M]. 北京: 地质出版社,1996: 96-126 [Liu Benpei, Quan Qiuqi. Historical Geology [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1996: 96-126]
- 25 刘颖,刘海臣,李献华. 用 ICP-MS 准确测定岩石样品中的 40 余种微量元素[J]. 地球化学,1996,25(6): 552-558 [Liu Ying, Liu Haichen, Li Xianhua. Simultaneous and precise determination of 40 trace elements in rock samples using ICP-MS [J]. *Geochimica*, 1996, 25(6): 552-558]
- 26 Yamamoto K. Geochemical characteristics and depositional environments of cherts and associated rocks in the Franciscan and Shimanto terranes [J]. *Sedimentary Geology*, 1987, 52: 65-108
- 27 韩发, Hutchinson R W. 大厂锡多金属矿床热液喷气沉积的证据—含矿建造及热液沉积岩[J]. 矿床地质,1989,8(2): 25-27 [Han Fa, Hutchinson R W. Evidence for exhalative origin for rocks and ores of the Dachang tin polymetallic field: the ore-bearing formation and hydrothermal exhalative sedimentary rocks [J]. *Mineral Deposits*, 1989, 8(2): 25-27]
- 28 徐勇航,赵太平,胡俊良,等. 华北陆块南部古元古代熊耳群硅质岩地球化学特征及其沉积环境[J]. 沉积学报,2008,26(4): 602-609 [Xu Yonghang, Zhao Taiping, Hu Junliang, *et al.* Geochemical characteristics and sedimentary environments of cherts from the Paleoproterozoic Xiong'er Group in the Southern part of the North China Block [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2008, 26(4): 602-609]
- 29 张汉文. 秦岭泥盆系的热液沉积岩及其与矿产的关系—概论秦岭泥盆纪的海底热水作用[C]. 中国地质科学院西安地质矿产研究所所刊,北京: 地质出版社,1991, (13): 15-37 [Zhang Hanwen. On hydrothermal sedimentary rocks and their relationships with mineral resources in Devonian Period of Qinling Area, China [C]. Beijing: Geological Publishing House, 1991, (13): 15-37]
- 30 Aitchison J C, Flood P G. Geochemical constraints on the depositional setting of Paleozoic cherts from the New England orogeny, NSW, Eastern Australia [J]. *Marine Geology*, 1990, 94: 79-95
- 31 Murray R W. Chemical criteria to identify the depositional environment of chert: general principles and applications [J]. *Sedimentary Geology*, 1994, 90: 213-232
- 32 周永章,涂光炽,Edward H Chown,等. 粤西古水剖面震旦系顶部层状硅质岩的热液成因属性: 岩石学和地球化学证据[J]. 沉积学报,1994,12(3): 1-11 [Zhou Yongzhang, Tu Guangzhi, Edward H Chown, *et al.* Hydrothermal origin of top Sinian Chert Formation at Gushui, Western Guangdong, China: petrologic and geochemical evi-

- dence [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 1994, 12(3): 1-11]
- 33 Hein J R, Vallier T L, Allan M A. Chert petrology and geochemistry, Mid-Pacific Mountains and Hess Rise, Deep Sea Drilling Project Leg 62 [J]. *Init. Repts. DSDP*. 1981, 62: 711-748
- 34 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
- 35 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 [J]. *Economic Geology*, 1982, 7(3): 519-540
- 36 Murray R W, Marilyn R, Buchholtz ten Brink M R, *et al.* Inter-oceanic variation in the rare earth, and trace element depositional chemistry of chert: Perspectives gained from the DSDP and ODP record [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1992, 56: 1897-1913
- 37 Murray R W, Marilyn R, Buchholtz ten Brink M R, *et al.* Inter-oceanic variation in the rare earth, and trace element depositional chemistry of chert: Perspectives gained from the DSDP and ODP record [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1992, 56: 1897-1913
- 38 Murray R W, Buchholtz Ten Brink M R, *et al.* Rare earth, major, and trace elements in chert from the Franciscan Complex and Monterey Group: Assessing REE sources to fine-grained marine sediments [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1991, 55: 1875-1895
- 39 Armstrong H A, Owen A W, Floyd J D. Rare earth geochemistry of Arenig cherts from the Ballantrae ophiolite and leadhills Imbricate Zone, southern Scotland: Implications for origin and significance to the Caledonian Orogeny [J]. *Journal of the Geological Society, London*, 1999, 156: 549-560
- 40 周新平, 何幼斌, 杜红权, 等. 四川宣汉地区二叠系硅质岩地球化学特征及成因研究 [J]. *古地理学报*, 2009, 11(6): 670-680 [Zhou Xinping, He Youbin, Du Hongquan, *et al.* Geochemical characteristics and origin of Permian siliceous rocks in Xuanhan region of Sichuan Province [J]. *Journal Palaeogeography*, 2009, 11(6): 670-680]
- 41 王东安. 硅的生物聚集作用 [J]. *地球科学进展*, 1990, 3: 19-21 [Wang Dong'an. Bio-accumulation of silicon [J]. *Advances in Earth Science*, 1990, 3: 19-21]

Geochemistry Characteristic and the Environmental Implications of Chert from Ordovician in Qinhuangdao Area

XIAO Yi^{1 2} ZHOU Han-wen^{1 2} LIU Ai-ming¹ WU Qi¹

(1. China University of Geosciences, Wuhan 430074;

2. State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, China University of Geosciences, Wuhan 430074)

Abstract The Qinhuangdao area is located in the northeastern margin of the North China Block. The Liangjiashan and Majiagou Formation in this area are mainly composed of fine-grained dolomitic limestone, fine-grained dolomite, leopard-like limestone and calcirudite, which generally contain nodular, striped and lump cherts. XRD analyses show that the major minerals of the silicalite are quartz, calcite and some dolomite. The silicalite samples are worm-like, spherical and needle-like chalcedony aggregates with metasomatic structure in some of them under the microscope. The silicalites are poor in Mn and Fe, with Si / (Si + Al + Fe) ratios of 0.98 - 0.99, low Σ REE, and very weak negative Ce anomalies in the NASC-normalized flat REE patterns. The characteristics of Mn / TiO₂ (< 0.5), U / Th (0.422 - 1.225), Ce / Ce* (0.92 - 1.02), (La / Ce)_N (0.98 - 1.23), and (La / Yb)_N (0.8 - 1.78) reflects a bio-chemical origin rather than hydrothermal origin formed in a setting of continental margin.

Key words chert; geochemistry; sedimentary environment; the Liangjiashan and Majiagou Formation; the North China Block