

谱学分析在造山带硅质岩中的应用及其地质意义

陈 钰^{1,3,4}, 苏志华², 周永章^{1,3,4*}, 杨志军^{1,3}, 李红中^{3,4*}, 周维丽^{3,4}, 张彦龙^{3,4}

1. 中山大学地球科学与工程学院, 广东 广州 510275
2. 贵州财经大学资源与环境管理学院, 贵州 贵阳 550025
3. 广东省地质过程与矿产资源探查重点实验室, 广东 广州 510275
4. 中山大学地球环境与地球资源研究中心, 广东 广州 510275

摘 要 南秦岭造山带旬阳盆地吕河地区发育有泥盆系硅质岩剖面, 该剖面中的硅质岩以谱学特征为基础的微区特征清晰的记录了硅质岩的形成及后期演变信息。以南秦岭造山带旬阳盆地吕河硅质岩样品为对象, 借助 XRF、拉曼光谱、红外光谱和 X 射线粉晶衍射分析结果表明: 该硅质岩内矿物主要为低温石英并包含极少量的碳酸盐矿物。XRD 分析结果进一步证实该碳酸盐矿物为白云石。在吕河硅质岩内, SiO_2 结构 463 cm^{-1} 附近拉曼特征峰经高斯拟合后的峰面积和 FWHM 值证实发生了低温石英的重结晶作用, 该过程中伴随着流体作用引发的有序度变化和石英颗粒的自身有序度变化。在重结晶过程中, 石英颗粒的自身重结晶伴随着有序度随时间推移而逐渐增高。流体作用对硅质岩的改造表现为硅质岩内碳酸盐脉体的穿插, 该过程还导致低温石英有序度提升, 其中越靠近矿物边缘处的 SiO_2 结构有序度越高。造山带演化过程对硅质岩进行的改造主要体现在两个方面: 一方面, 构造应力破坏了岩石的连续性并为后期热液流体的运移穿插提供了空间; 另一方面, 后期流体作用的参与促进了石英颗粒重结晶的进程。红外光谱可以系统的识别硅质岩内矿物的结构类型, 拉曼光谱分析可以揭示原位 (*in situ*) 微组构特征, XRD 在硅质岩内微量杂质矿物的识别优势明显, 这些谱学手段为研究硅质岩的成岩演化提供了重要示范。

关键词 秦岭造山带; 硅质岩; 微组构; 流体; 重结晶作用

中图分类号: P574 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)04-1128-08

引 言

秦岭造山带内广泛发育的硅质岩记录了造山带的形成演化信息。硅质岩(chert, 也称 siliceous rock)的主要成分为 SiO_2 质矿物“非晶质蛋白石、隐晶质玉髓或细晶-微晶石英”, 这类岩石通常会或多或少的混有碳酸盐、粘土矿物等杂质矿物。硅质岩属于典型的化学沉积岩, 它在造山带内广泛发育并因致密、坚硬的特质而表现出极高的地球化学稳定性^[1], 这为硅质岩成因和形成环境的地球化学示踪研究提供了依据^[2-3]。在秦岭造山带内, 西成地区、勉略地区、旬阳盆地、凤县、南召、嵩县和西峡等地区广泛发育有硅质岩^[2-3, 6-9], 其中旬阳盆地内硅质岩见证了南秦岭造山带古生代的大地构造格局及地质历史演化过程^[2-3]。实地调研结果显示, 大量硅质岩产于南秦岭造山带旬阳盆地内吕河地区的泥盆系石家

沟组地层中。旬阳盆地内硅质岩经历了复杂的碰撞造山过程, 其地球化学特征虽存在一定的多解性^[2]但也成功的揭示了南秦岭造山带的构造环境、热水沉积及成矿作用。尽管前人已经围绕南秦岭旬阳盆地内硅质岩开展了研究^[2-3], 但该硅质岩矿物学尺度下的造山作用响应特征却尚未受到足够的重视, 严重影响了人们对相关硅质岩成岩演化过程的深入认识。

以谱学特征分析为代表的微组构研究方法为探索硅质岩形成演化提供了新思路。在已有研究中, 诸多针对硅质岩进行的全岩地球化学特征分析常常存在或多或少的多解性^[4], 这些偏差可能源于样品预处理、测试方法、实验操作或测试仪器等诸多因素且基本难以避免。相反, 以谱学特征分析为代表的微组构研究方法在揭示岩石及矿物形成演化过程中表现出了显著的优越性。通过利用 Raman 光谱^[6-8]、红外光谱^[5]和 X 射线粉晶衍射(XRD)^[7-8]等谱学分析手段, 硅质岩

收稿日期: 2018-03-03, 修订日期: 2018-07-19

基金项目: 国家自然科学基金项目(41273040)和高校基本科研业务费中山大学科研助手资助计划联合资助

作者简介: 陈 钰, 1989 年生, 中山大学地球科学与工程学院博士生 e-mail: chen92@mail2.sysu.edu.cn

* 通讯联系人 e-mail: zhouyz@mail.sysu.edu.cn; lihongzhong01@aliyun.com

内的微区成分和结构等微组构信息得到了充分揭示^[5-8], 极大的提升了人们对硅质岩成岩演化过程的认识水平。已有研究表明, 硅质岩内矿物随时间的演化而存在重结晶作用导致的有序度变化和对杂质元素的“剔除”作用^[5], 造山带演化伴随的温度、应力及化学活动性流体等因素的综合作用引发了硅质岩的不同程度变质和重结晶作用^[6-7], 硅质岩在构造作用下形成的微裂隙为成矿热液提供了运移通道和矿质沉淀场所^[7-8], 这些关于硅质岩微组构信息成功的诠释了硅质岩的成岩演化及成矿过程。因此, 基于谱学特征的硅质岩微区分析成为了学术界广泛关注的焦点^[5-8], 鉴于此, 本研究以秦岭南秦岭造山带内吕河地区硅质岩为对象, 通过 X 射线荧光光谱(XRF)对硅质岩样品的地球化学特征进行分析, 同时利用 Raman, FTIR 以及 XRD 等微区分析手段提取微区及原位组构信息, 进而揭示南秦岭造山带硅质岩的形成演化和沉积成岩信息。

1 实验部分

1.1 样品和仪器

野外工作在陕西省旬阳县吕河镇进行[图 1(a)]。硅质岩产于泥盆系石家沟组地层中, 野外硅质岩呈层状、似层状和透镜状与上覆岩石整合接触[图 1(b)]。硅质岩手标本呈灰黑色, 致密且坚硬, 并以块状、层状和条带-纹层状构造为主。纯度较高且 90% 以上的矿物为细晶-微晶石英, 局部可见穿插的碳酸盐细脉[图 1(c)]。岩石薄片的制作在中国科学院广州地球化学研究所磨片室完成。选取新鲜且具有代表性的硅质岩样品磨制成厚度 $d \leq 0.03$ mm 的岩石光薄片。另外一部分样品经清洁干燥后用刚玉颚式碎样机初步破碎, 后用玛瑙球磨机(型号 XQN-500x4)按标准程序磨碎至 200~400 目。样品的预处理及分析测试过程参见文献^[9-12]。

X 射线荧光光谱(XRF)分析测试在广东省地质过程与矿产资源探查重点实验室完成。实验仪器为日本 Rigaku 公司生产的 ZSX primus 型 X 射线荧光光谱仪, 分析误差小于 1%。

拉曼光谱(Raman)分析测试在中山大学测试中心表面与结构分析平台完成, 实验仪器为英国雷尼绍公司的激光显微拉曼光谱仪, 其型号为 Renishaw inVia。分析过程中, 采用激发光源为 514.5 nm 的 Ar^+ 激发线, 测试全过程的激光输出功率为 $25 \text{ mW} \times 100\%$, 狭缝宽度 $25 \mu\text{m}$, 光谱扫描范围为 $50 \sim 2000 \text{ cm}^{-1}$, 曝光时间 30 s, 扫描次数 1 次, 光谱分辨率为 1 cm^{-1} 。实验数据处理在 Origin8.5 软件中完成。

红外光谱(FTIR)分析测试在中山大学测试中心有机与药物分析平台完成, 实验仪器为德国 Bruker 公司型号为 EQUINOX 55 的傅里叶变换红外光谱-红外显微镜联用仪, 测试时, 对粉末样品采用 KBr 压片法, 谱峰测定范围为 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$, 光谱分辨率优于 4 cm^{-1} 。实验数据处理在 Origin8.5 软件中完成。

X 射线粉晶衍射(XRD)分析测试在中山大学测试中心材料微区分析平台完成, 实验仪器为荷兰帕纳科公司型号为 Empyrean(锐影)的 X 射线粉末衍射仪, 实验条件为: 工作电

压 40 kV, 电流 40 mA, Cu 靶, $K\alpha$ 射线, 扫描速度 $10^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, 步长 0.02° , 扫描角度范围 $5^\circ \sim 90^\circ$ 。实验数据处理在 MDI JADE6.5 软件中完成, 数据分析时采取主要物相检索结合单峰搜索的方式确定物相信息。

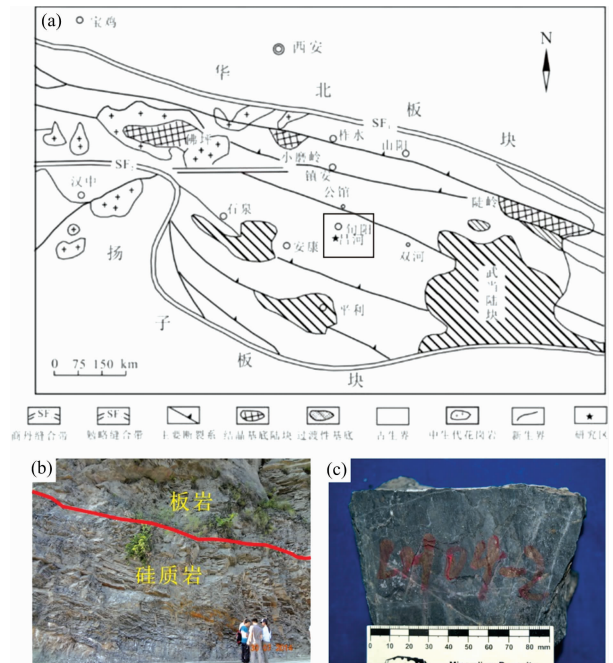


图 1 南秦岭吕河地区地质简图(a, 据张国伟等, 2001 修订), 硅质岩剖面(b)及手标本(c)

Fig. 1 Sketch geological map of Lvhe area in southern Qinling orogenic belt(a, modified from the map made by Zhang et al., 2001), section (b) and hand specimen of the cherts(c)

1.2 主量元素特征分析

硅质岩样品的主量元素分析结果显示, 吕河硅质岩质地较纯, SiO_2 含量较高 ($88.66\% \sim 98.05\%$), 平均 95.50% , 比较接近纯硅质岩的 SiO_2 含量指标 ($91\% \sim 99.8\%$ ^[21]); Al_2O_3 含量较低 ($0.19\% \sim 0.29\%$), 平均 0.23% ; TiO_2 含量较低 ($0.001\% \sim 0.01\%$), 平均 0.004% ; MgO 含量较低 ($0.10\% \sim 2.25\%$, 平均 0.59%); Fe_2O_3 含量较低 ($0.05\% \sim 0.86\%$), 平均 0.54% 。MnO 含量极低 ($<0.01\%$), 表现出贫锰质成分特征。此外, Na_2O 含量为 $0.04\% \sim 2.12\%$, 平均 0.21% ; K_2O 含量为 $0.03\% \sim 0.06\%$, 平均 0.05% ; CaO 含量为 $0.20\% \sim 3.23\%$, 平均 0.88% ; P_2O_5 含量为 $0.01\% \sim 0.15\%$, 平均 0.06% 。

1.3 拉曼光谱分析

图 2(a)和(b)是特别选择的穿插有后期碳酸盐脉体的硅质岩样品, 是分析硅质岩中石英颗粒遭受后期流体影响的理想样品。参考原位分析(*in situ*)的思想, 沿近似垂直于碳酸盐脉体的方向进行原位 Raman 光谱分析(从 A 点→I 点)。Raman 分析结果见图 2(c), 测试区域(A 点→I 点)内均不同程度地显示出了石英和碳酸盐两种矿物相的特征拉曼位移。

(1) 石英矿物在本研究拉曼光谱分析结果中造就了 463,

206, 154, 124 cm^{-1} 四处峰位。在本研究中,“A 点→C 点”和“G 点→I 点”对应了脉体两侧的石英颗粒范围[图 2(b)]。石英族矿物是由 $[\text{SiO}_4]$ 四面体结构按照一定的空间排列特征所构成,其中每个 Si 原子被四个 O 原子包围。前人研究表明^[9], Si—O 结构造就的 Raman 特征谱峰主要有以下四个范围,分别是 1 200~1 000 cm^{-1} 的 Si—O—Si 键 ν_3 晶带的不对称伸缩振动, 800~600 cm^{-1} 的 Si—O—Si 键的对称伸缩振动, 600~300 cm^{-1} 的 Si—O 键的对称伸缩振动以及 300~100 cm^{-1} 的低频峰带。本研究结果显示, 463 cm^{-1} 归属于 α -石英的本征拉曼位移, 反映了 Si—O—Si 键的对称伸缩振动; 206, 154, 124 cm^{-1} 等峰位则归属于 Si—O 结构 300~100 cm^{-1} 的低频 Raman 峰带。因此, α -石英的特征结构得到了本研究拉曼光谱分析结果中 463, 206, 154, 124 cm^{-1} 四处峰位及相应振动模式的证实。

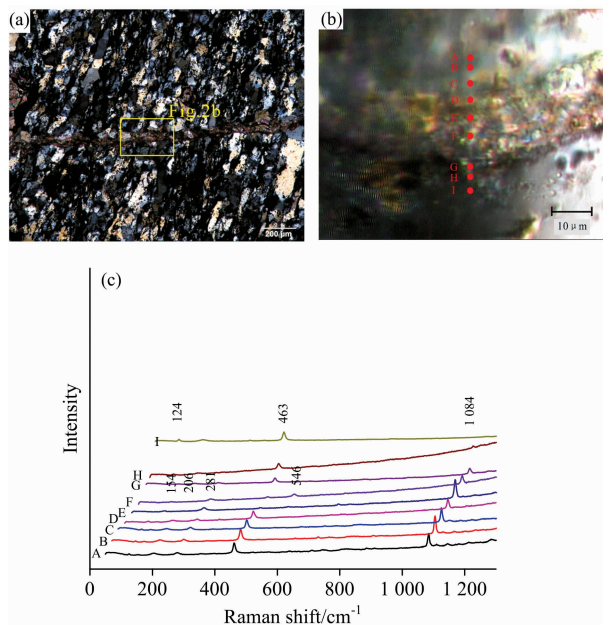


图 2 吕河硅质岩拉曼测试区域(a), 点位(b)和分析结果(c)
Fig. 2 Area (a), position (b) and analytical results (c) of Raman analysis of cherts in Lvhe area

(2) 碳酸盐矿物产生了 1 084 和 281 cm^{-1} 两处峰位。D 点→F 点对应了硅质岩内穿插的碳酸盐脉, 它们与两侧的石英颗粒紧密接触。前人研究显示^[6], 碳酸盐矿物中, 金属阳离子和络阴离子碳酸根(CO_3^{2-})分别占据了晶格位置, 并以离子键结合, 形成岛状、链状和层状三种结构类型, 并以岛状结构碳酸盐为主。 C^{4+} 位于 CO_3^{2-} 的中心, 且 C 和 O 之间通过 C—O 共价键的形式相结合, 构成了半径 $r=0.255$ nm 的平面等边三角形的稳定体系。该结构在 1 800~250 cm^{-1} 波长范围内共具有五组 Raman 位移, 分别为 $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4$ 和 ν_5 , 分别对应于碳酸根(CO_3^{2-})的 $\nu_{\text{ob}}, \nu_{\text{ib}}, \nu_s, \nu_{\text{as}}$ 振动模和 $\nu_{\text{ib}} + \nu_s$ 耦合振动模。据报道^[1], 1 115~1 050 cm^{-1} 的拉曼峰归属于碳酸根(CO_3^{2-} , 对称型 D_{3h}) ν_1 带(晶态)的对称伸缩 ν_s 振动(R 振动)模。350~250 cm^{-1} 的拉曼峰归属于碳氧面外弯曲的 ν_{ob} 振动模, 该 ν_s 和 ν_{ob} 振动模的特征拉曼位移会随碳酸

盐矿物内金属阳离子半径的增大而增大^[10]。碳酸盐矿物的拉曼谱峰中 1 084 cm^{-1} 归属于 ν_s 振动模, 281 cm^{-1} 归属于 ν_{ob} 振动模。另外, 以上特征峰的拉曼位移与纯净的方解石对应的 1 080 和 274 cm^{-1} 相比明显偏高, 该现象与前人研究成果中碳酸盐晶格 Mg^{2+} 的存在形成了极好的呼应。

研究结果显示, 吕河硅质岩脉体内存在石英和碳酸盐两种矿物组分。虽然矿物特征峰的大小与物质成分之间存在紧密联系, 但不同测试点位的特征峰强度往往会在一定程度上受测试条件差异的影响, 导致单纯的谱峰强度大小与直接的物质含量不具完全对应关系。为消除测试条件带来的强度误差, 已有研究提出了同一曲线上不同成分特征峰强度的比值(即相对强度 E)^[10]。在本研究中, 相对强度的定义公式为 $E=I_Q/I_C$, 其中, I_Q 代表石英矿物的特征峰位 463 cm^{-1} 处的绝对拉曼强度, 而 I_C 代表碳酸盐矿物的特征峰位 1 084 cm^{-1} 处的绝对拉曼强度。计算结果表明(图 3 和表 1), 脉体两侧(点 A-C 和 G-I)的相对强度 E 值较高(>0.5 , 平均值 0.77), 而脉体内部(D 点→F 点)的相对强度 E 值较低(<0.45 , 平均值 0.36), 且相对强度 E 值沿脉体两侧至中心方向(A 点→E 点和 I 点→E 点)呈现出近似对称的逐渐降低

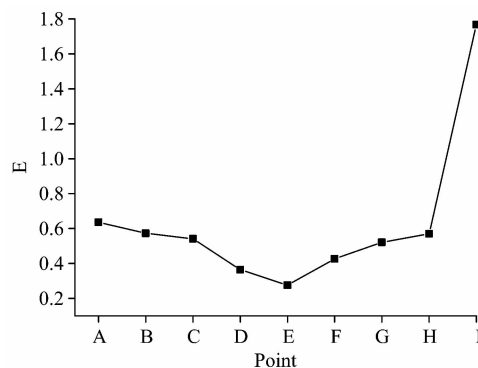


图 3 吕河硅质岩拉曼测试相对强度变化图
Fig. 3 Relative intensity of Raman analysis of cherts in Lvhe area

表 1 各个测试点位特征拉曼位移的峰强度比值

Table 1 Ratios of the relative intensity of characteristic Raman shifts at different points

测试点位	强度/a. u.		相对强度 E
	I_{Q-463}	I_{C-1084}	
A	8 385.55	13 176.90	0.64
B	8 736.05	15 247.80	0.57
C	7 165.41	13 238.90	0.54
D	12 384.70	33 999.00	0.36
E	5 302.93	19 211.40	0.28
F	7 850.32	18 422.10	0.43
G	5 202.74	9 981.07	0.52
H	11 748.30	20 606.10	0.57
I	5 993.66	3 391.54	1.77

Note: $E=I_Q/I_C$, I_Q represents the intensity of Raman peak at 463 cm^{-1} of quartz; I_C represents the intensity of Raman peak at 1 084 cm^{-1} of silicate mineral

趋势。该现象反映吕河硅质岩脉体中的碳酸盐流体和两侧石英之间存在成分的混合作用，可能类似于前人研究中应力导致的机械混合^[7]，也可能类似于成分间的相互交换或反应^[6]。根据图 3 和表 1，矿物含量从外向内(或是两侧向中心)逐渐升高，其中尤以中心部位的碳酸盐结构成分含量最高。与此相对应的，石英含量从外向内(两侧向中心)逐渐降低，中心部位的石英成分含量最低。

伴随着地质作用的进行和时间的推移，硅质岩内石英等矿物颗粒的有序度和结晶程度往往会产生一定的变化^[11-15]。已有研究显示，矿物特征谱峰的半高宽(full width at half maximum, FWHM)^[14]以及拟合峰积分强度(area value)^[15]与其结晶程度和有序度具有显著的呼应关系，这两个指标可以有有效的反映矿物的结晶和有序程度^[13-14]。对 A 点→I 点的石英 463 cm⁻¹ 处的本征拉曼位移进行了高斯拟合(Gauss fitting)[图 4(a)]，计算不同测试点高斯拟合石英特征谱峰的 FWHM 值和拟合峰积分强度见表 2。根据图 4(b)，石英 463 cm⁻¹ 附近特征谱峰的高斯拟合 FWHM 值和拟合峰积分强度沿 A 点→I 点总体表现出先减小后增大的趋势，这与谱峰尖锐程度沿 A 点→I 点总体先增大后减小形成了极好的呼应[图 2(b)]。从 A 点→I 点的 9 个点当中，位于碳酸盐脉中心部位的 E 点对应测试曲线的 FWHM 值和拟合峰积分强度最小且谱峰尖锐程度最大，这充分说明 E 点附近 α-石英的 Si—O 结构结晶程度和有序度最高。根据石英特征峰的 FWHM 值和拟合峰积分强度，硅质岩内的石英颗粒在沉积成岩后应该发生了两大类变化：一类是自边缘向中心呈升高趋势的 FWHM 值所反映的后期流体对石英有序度的改造(E 点→B 点和 E 点→I 点)类似于文献[8-9]，另一类是 FWHM 值自中心向边缘递增现象所揭示的低温石英的自身重结晶现象类似于文献[5,10]。理论上，石英颗粒的边缘部位与流体的接触和相互作用更充分，这无疑加快了石英重结晶作用的进程，进而导致该处结晶程度和有序度出现类似于文献[8]的自身重结晶现象。这与本研究中石英颗粒的 FWHM 值和拟合峰积分强度自脉体两侧石英颗粒内部至与流体接触的边缘部位(B 点→C 点和 H 点→G 点)逐渐降低的变化趋势形成了极好的呼应。此外，硅质岩中的石英颗粒自身在成岩后的重结晶作用过程中会随时间推移发生对杂质元素的“剔除”作用^[5]，从而导致低温石英由中心向边缘晶格有序度逐渐提高的现象，这与本研究中脉体上侧 B 点→A 点石英结构的 FWHM 值和拟合峰积分强度逐渐降低的变化趋势相吻合。

1.4 红外光谱分析

红外光谱(FTIR)分析能够有效获取矿物的化学组成和分子结构等信息，这主要归因于红外光照射能够引起分子振动和转动能级的跃迁，并同时对于矿物中特定官能团振动的倍频与合频产生吸收^[5]。吕河硅质岩样品 LH02-1 和 LH04-1 的红外光谱测试结果见图 5。FTIR 分析测试表明，红外吸收谱带主要包括两部分，即波数相对较低的硅氧(Si—O)吸收峰带和波数相对较高的水(H₂O)及氢氧根(OH⁻)吸收峰带：

(1) 硅氧(Si—O)吸收峰带：已有研究显示^[9]，石英矿物的红外基本吸收谱带有三个，且集中于较低波数区段，分别为 1 100~1 000，830~750 及 540~460 cm⁻¹。其中，1 100~

表 2 吕河硅质岩中石英 463 cm⁻¹ 附近高斯拟合后特征峰半高宽和积分强度

Table 2 Gauss fitting FWHM and area values of the 463 cm⁻¹ Raman shift of quartz from cherts in Lvhe area

测试点位	FWHM	Area	测试点位	FWHM	Area
A	9.58	47 604.74	F	9.30	4 652.09
B	9.76	52 357.67	G	9.84	20 017.50
C	9.58	40 120.88	H	10.26	25 072.46
D	9.23	11 244.92	I	10.72	43 314.03
E	8.13	3 179.68			

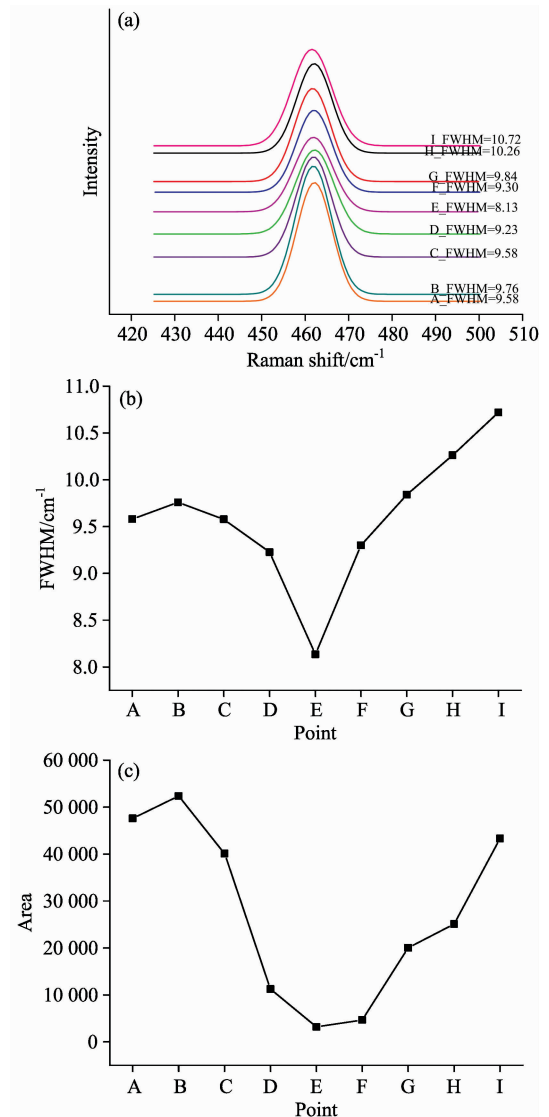


图 4 吕河硅质岩中石英 463 cm⁻¹ 附近高斯拟合结果(a)，特征峰半高宽(b)和积分强度(c)变化图

Fig. 4 Gauss fitting results(a) and FWHM(b) and area values (c) of the 463 cm⁻¹ Raman shift of quartz from cherts in Lvhe area

1 000 cm⁻¹ 归属于石英矿物的 Si—O—Si 非对称伸缩振动，830~750 cm⁻¹ 归属于 Si—O—Si 对称伸缩振动，540~460

cm^{-1} 则归属于 Si—O 弯曲振动谱带。红外吸收光谱图呈现出典型的石英红外谱线特征(图 5)。其中, $1\ 084\ \text{cm}^{-1}$ 附近为强吸收峰, 归属于 Si—O—Si 非对称伸缩振动。在 $800\ \text{cm}^{-1}$ 即石英族矿物的特征峰附近, 特征吸收谱峰分裂为 796 和 $779\ \text{cm}^{-1}$ 一对中强的锐双峰且高频峰比低频峰的强度略高, 该波段反映了 Si—O—Si 结构的对称伸缩振动。 $700\sim 400\ \text{cm}^{-1}$ 范围内 694 和 $461\ \text{cm}^{-1}$ 等谱峰则归属于 Si—O 弯曲振动的谱带。

(2) 水(H_2O)和氢氧根(OH^-)吸收峰带: 据报道^[5], 水(H_2O)和氢氧根(OH^-)的吸收峰带主要分布于高波数区段: $3\ 650\ \text{cm}^{-1}$ 附近归属于氢氧根(OH^-)的伸缩振动峰, $3\ 455\sim 3\ 400\ \text{cm}^{-1}$ 显示出宽吸收谱带并归属于水分子(H_2O)的 O 变形相关的伸缩振动, $1\ 680\sim 1\ 600\ \text{cm}^{-1}$ 归属于氢氧根(OH^-)的弯曲振动。在本研究中, $3\ 425$ 和 $3\ 421\ \text{cm}^{-1}$ 对应于水(H_2O)的伸缩振动峰, $1\ 618\ \text{cm}^{-1}$ 是氢氧根(OH^-)的弯曲振动峰。

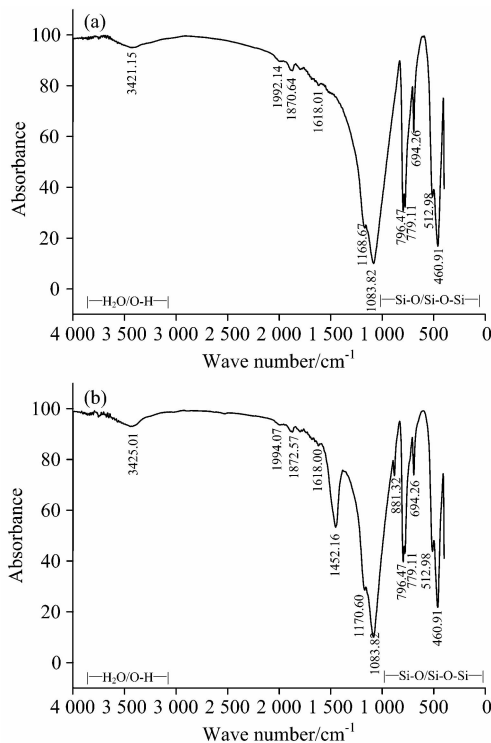


图 5 吕河硅质岩样品 LH02-1 (a) 和 LH04-1 (b) 的红外吸收光谱图

Fig. 5 FTIR spectra of LH02-1 (a) and LH04-1 (b) of cherts in Lvhe area

对比两组硅质岩样品 LH02-1 和 LH04-1 的红外吸收光谱图可以发现, 两组曲线在整体形态和主要吸收峰的波数区间以及尖锐程度上都较为一致, 但也存在两处明显差异, 硅质岩样品 LH04-1 在中低波数区间具有 $1\ 452$ 和 $881\ \text{cm}^{-1}$ 两个明显的吸收峰[图 5(b)], 而硅质岩样品 LH02-1 在对应位置则不具有这两个吸收峰[图 5(a)]。已有研究表明^[17], $1\ 452\ \text{cm}^{-1}$ 附近归属于碳酸根(CO_3^{2-})的 ν_3 (C—O) 伸缩振动峰, 而 $881\ \text{cm}^{-1}$ 则归属于碳酸根(CO_3^{2-})的 ν_2 (C—O) 弯曲振

动峰。据此, 吕河硅质岩样品 LH04-1 中含有碳酸盐矿物, 这与拉曼光谱分析结果形成了相互呼应。

1.5 XRD 分析

X 射线粉晶衍射(XRD)的分析测试结果表明(图 6), 吕河硅质岩中的主要物相有两种, 分别为低温石英和白云石。尽管 XRD 分析结果中尚未明确显示有其他物质的存在, 但也不排除有存在的可能性, 只是含量太低而未能检出。这是因为, 本研究吕河硅质岩样品的纯度极高, SiO_2 含量很高(平均值达到 95.77%)。

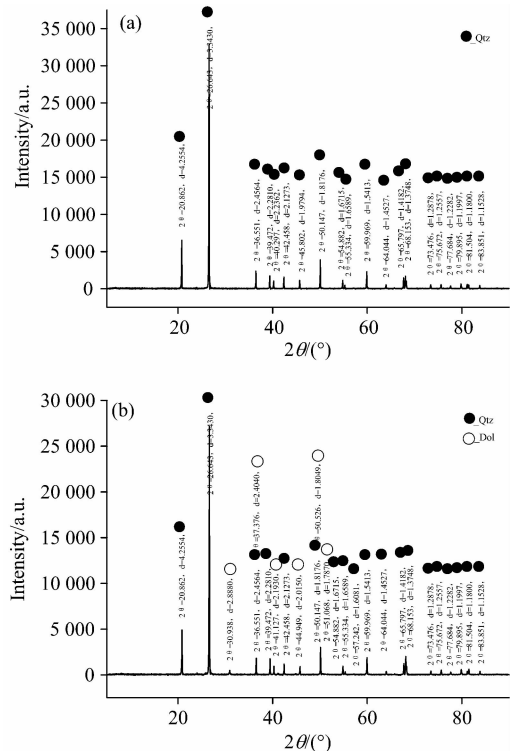


图 6 吕河硅质岩样品 LH02-1 (a) 和 LH04-1 (b) 的 X 射线粉晶衍射图

Fig. 6 XRD pattern and interpretation of LH02-1 (a) and LH04-1 (b) of cherts in Lvhe area

Note: Qtz: Quartz; Dol: Dolomite

吕河硅质岩中的主要矿物为低温石英, 该石英颗粒与 PDF 卡片号 87-2096 的低温石英相吻合, 其空间群为 $P321(154)$, 晶胞参数为 $a=b=4.913$, $c=5.405$, $Z=3$ 。白云石(Dolomite)的化学式为 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, PDF 卡片号为 36-0426, 其空间群为 $R-3(148)$, 晶胞参数为 $a=b=4.809$, $c=16.020$, $Z=3$ 。X 射线粉晶衍射(XRD)分析进一步证实了吕河硅质岩样品 LH04-1 中白云石矿物[图 6(b)]的存在, 这与前文中拉曼光谱和红外光谱部分的研究结论形成了极好的呼应。

2 结果与讨论

2.1 矿物生长与演化

硅质岩的成岩作用是一个有序程度不断上升的过程。在

成岩过程中,原始硅质沉积体系会因为陈化作用而逐渐脱水、成键,形成早期的硅质岩。在硅质岩的成岩演化过程中,石英矿物自身会随着时间的推移而发生重结晶。造山带构造作用导致了复杂的应力、温度及化学活性流体,这些作用也可能加快矿物重结晶作用进程^[8]。随着重结晶的发生,低温石英的结晶程度和晶格有序度会逐渐提高,同时还伴随着对杂质元素的“剔除”作用^[5]。拉曼光谱的结果证实了吕河硅质岩中低温石英发生过重结晶作用,并且该过程中矿物的结晶程度和有序度发生了逐渐升高的变化,而定向、原位的分析测试发现低温石英由中心向边缘晶格有序度逐渐提高的现象也极好地证实了前人研究提出的硅质岩重结晶过程中存在的对杂质元素的“剔除”作用[图 4(b, c)]。因此,造山带演化过程中诸多因素共同对硅质岩产生影响,最终造成了矿物晶格有序度和结晶程度升高的现象。Raman 光谱分析表征的矿物有序度等参数的变化揭示了吕河硅质岩中石英颗粒发生的重结晶,也充分显示了拉曼光谱在研究矿物生长与演化过程中的意义。

2.2 成因与沉积环境

拉曼光谱分析结果显示,吕河硅质岩内碳酸盐矿物晶格中存在 Mg^{2+} 。红外光谱研究表明,样品具有碳酸根(CO_3^{2-})的(C—O)伸缩振动峰和弯曲振动峰。XRD 分析结果进一步证实了吕河硅质岩样品中存在矿物相白云石[化学式为 $CaMg(CO_3)_2$]。白云石(dolomite)是具有由 Ca 和 Mg 组成的交替互层(由 CO_3^{2-} 分隔开的)的晶格,属于三方晶系的碳酸盐矿物。前人研究表明,碳酸盐矿物能够提供其沉积环境的信息,尤其是海相碳酸盐矿物的分布特征对其沉积深度范围的确定具有重要意义^[17]。碳酸盐补偿深度(CCD)也称碳酸钙补偿深度,它是指海洋中碳酸钙(生物钙质壳的主要组分)输入海底的补给速率与溶解速率相等的深度界面,它是反映海洋中海水深浅的一个重要物理化学界面。海水表层碳酸钙是饱和的,海水中多余的碳酸盐成分会发生沉淀析出。随着水深增大,温度降低和 CO_2 含量增加导致碳酸钙溶解度增大,直至某一临界深度时的溶解量与补给量相抵平衡,水深超过这一临界深度后就再也无法发生碳酸钙的沉淀。事实上,前人关于吕河硅质岩的地球化学特征研究就已证实该硅质岩形成于大陆边缘的海相环境^[2-3],这与本研究 XRD 分析结果浅海环境沉积的碳酸盐矿物构成了极好的呼应(图 6)。已有研究表明,热水中 SiO_2 的溶解度较高,而 Al_2O_3 , TiO_2 和 MgO 的含量较低^[20]。其中, Al_2O_3 , TiO_2 与铝硅酸盐矿物具有良好的亲缘性,是陆源性指示元素,其含量能够指示陆源物质加入的相对多少,在热水沉积中, Al_2O_3 和 TiO_2 的含量明显偏低^[21]; MgO 在现代大洋中脊热水体系中严重亏损,甚至在现代东太平洋中脊 350 °C 热水中含量接近于 0^[22]。本研究 XRF 分析显示,吕河硅质岩具有高 SiO_2 含量(88.66%~98.05%,平均 95.50%),符合纯硅质岩的 SiO_2 含量指标

(91%~99.8%^[19])。而 Al_2O_3 含量(0.19%~0.29%,平均 0.23%)、 TiO_2 含量(0.001%~0.01%,平均 0.004%)和 MgO 含量(0.10%~2.25%,平均 0.59%)均较低,以上指标均反映硅质岩具热水沉积成因。作为地球化学示踪结果的补充,本研究中揭示的碳酸盐脉后期穿插现象为地球化学示踪指标离散的现象提供了最可能的解释[图 2(b)]。因此,造山带硅质岩地球化学分析前的样品选择和预处理过程非常重要,剔除可能遭受热液改造的硅质岩是提升地球化学示踪可靠性的重要途径之一。

2.3 流体改造作用

硅质岩在秦岭造山带演化过程中遭受了改造。构造作用对岩石的改造具有多种形式,其中应力作用会导致硅质岩发生破碎并形成裂隙,而硅质岩内局部也可能出现似于文献[18]中 SiO_2 组份发生溶出形成类脉体。在本研究中,与硅质岩成分明显不同的碳酸盐脉反映了进入裂隙中沉淀下来的后期化学活性流体,最终形成了穿插于硅质岩内的碳酸盐脉体。流体对硅质岩的改造作用体现在:一方面,流体作用对硅质岩中低温石英的结晶程度和有序度产生了显著的影响(图 4),这体现在流体对矿物的部分溶解能够加快矿物边缘的重结晶作用^[5],具体表现为石英颗粒边缘部位的接触更充分,流体的改造作用强烈并表现为结晶程度和有序度升高。另一方面,流体与低温石英之间相互混合,也可能发生相互作用生成新物质。尽管在脉体中碳酸盐矿物的特征谱峰强度明显高于石英矿物的特征谱峰强度(图 3),但脉体中仍然存在石英 463 cm^{-1} 的特征拉曼位移,这表明后期碳酸盐流体与硅质岩内先期存在的低温石英之间发生了混合。

3 结 论

(1) 谱学特征可以清晰的揭示硅质岩矿物尺度下的组构信息。XRF、拉曼光谱、红外光谱和 XRD 分析结果揭示吕河硅质岩主要包含低温石英和少量碳酸盐矿物,而 XRD 分析结果则进一步证实该碳酸盐矿物为白云石。这些矿物尺度下的组构信息记录了硅质岩在造山作用过程中的演变轨迹。

(2) 造山作用过程中的流体作用对吕河硅质岩进行了改造。以碳酸盐热液为代表的流体作用对本研究硅质岩进行了改造,它表现为硅质岩中穿插的后期碳酸盐热液脉体。原位分析结果表明,拉曼特征峰的高斯拟合面积及 FWHM 值证实低温石英的晶格有序度得到了增高。

(3) 硅质岩内低温石英的有序度在造山作用过程中发生了变化。该有序度的变化表现在两个方面:一方面时间的推移伴随了矿物有序度的提升和杂质剔除作用,另一方面流体作用的参与加快了石英矿物的重结晶速度,表现为越靠近矿物边界处的结晶程度和有序度越高。

References

- [1] Li H Z, Zhai M G, Zhang L C, et al. *The Scientific World Journal*, 2013, 2013: 949603.
- [2] XUE Chun-ji, LIU Shu-wen, FENG Yong-zhong, et al(薛春纪, 刘淑文, 冯永忠, 等). *Geological Bulletin of China(地质通报)*, 2005, 24(10-11): 927.
- [3] LÜ Zhi-cheng, LIU Cong-qiang, LIU Jia-Ju, et al(吕志成, 刘丛强, 刘家军, 等). *Acta Geologica Sinica(地质学报)*, 2004, 78(3): 390.
- [4] YANG Zhi-jun, ZHOU Yong-zhang, ZHANG Cheng-bo, et al(杨志军, 周永章, 张澄博, 等). *Bulletin of Mineralogy Petrology & Geochemistry(矿物岩石地球化学通报)*, 2003, 22(3): 255.
- [5] ZHOU Yong-zhang, FU Wei, YANG Zhi-jun, et al(周永章, 付 伟, 杨志军, 等). *Acta Petrologica Sinica(岩石学报)*, 2006, 22(3): 742.
- [6] LI Hong-zhong, ZHOU Yong-zhang, YANG Zhi-jun, et al(李红中, 周永章, 杨志军, 等). *Earth Science Frontiers(地学前缘)*, 2010, 17(4): 290.
- [7] LI Hong-zhong, ZHOU Yong-zhang, YANG Zhi-jun, et al(李红中, 周永章, 杨志军, 等). *Earth Science(地球科学—中国地质大学学报)*, 2009, 34(2): 299.
- [8] LI Hong-zhong, ZHOU Yong-zhang, YANG Zhi-jun, et al(李红中, 周永章, 杨志军, 等). *Journal of Jilin University • Earth Science Edition(吉林大学学报 • 地球科学版)*, 2011, 41(3): 715.
- [9] Li H Z, Zhai M G, Zhang L C, et al. *The Scientific World Journal*, 2014, 2014: 780910.
- [10] Li H Z, Zhai M G, Zhang L C, et al. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2014, 94: 267.
- [11] Lynne B Y, Campbell K A, Moore J N, et al. *Sedimentary Geology*, 2005, 179(3-4): 249.
- [12] Ostroumov M, Faulques E, Lounejeva E. *Comptes Rendus Geoscience*, 2002, 334(1): 21.
- [13] Champagnon B, Panczer G, Chemarin C, et al. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1996, 196, 221.
- [14] Arguirov, Mchedlidze T, Akhmetov V D, et al. *Applied Surface Science*, 2007, 254: 1083.
- [15] YANG Zhi-jun, LI Hong-zhong, LIN Feng, et al(杨志军, 李红中, 林 峰, 等). *Superhard Material Engineering(超硬材料工程)*, 2009, 21(6): 4.
- [16] CHEN Quan-li, QI Li-jian, ZHANG Yan(陈全莉, 亓利剑, 张 琰). *Journal of Gems & Gemmology(宝石和宝石学杂志)*, 2006, 8(1): 9.
- [17] CHEN Rong-hua, XU Jian, MENG Yi, et al(陈荣华, 徐 建, 孟 翊, 等). *Acta Oceanologica Sinica(海洋学报)*, 2003, 25(2): 48.
- [18] Takeshita T, Hara I. *Journal of Structural Geology*, 1998, 20(4): 417.
- [19] Murray R W. *Sedimentary Geology*, 1994, 90(3-4): 213.
- [20] Sugisaki R. *The Journal of Geology*, 1984, 92(3): 235.
- [21] LIU Jia-jun, ZHENG Ming-hua, LIU Jian-ming, et al(刘家军, 郑明华, 刘建明, 等). *Geotectonica et Metallogenia(大地构造与成矿学)*, 1997, 21(4): 307.
- [22] Sugisaki R, Kinoshita T. *Geol. Surv. Jpn., Cruise Rep.*, 1982, 18: 293.

Application of Analytical Techniques of Spectroscopy on Cherts in Orogenic Belt and Its Geological Significances

CHEN Shuo^{1, 3, 4}, SU Zhi-hua², ZHOU Yong-zhang^{1, 3, 4*}, YANG Zhi-jun^{1, 3}, LI Hong-zhong^{3, 4*}, ZHOU Wei-li^{3, 4}, ZHANG Yan-long^{3, 4}

1. School of Earth Science and Geological Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China

2. School of Resource & Environmental Management, Guizhou University of Finance and Economics, Guiyang 550025, China

3. Guangdong Provincial Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resource Survey, Guangzhou 510275, China

4. Research Center for Earth Environment & Resources, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China

Abstract The Devonian cherts profile was developed in Lvhe area, Xunyang basin of southern Qinling orogenic belt, and the microfabric features based on spectroscopy characteristics clearly recorded information of diagenesis and later stage evolution of the cherts. Cherts in Lvhe area, Xunyang basin of southern Qinling orogenic belt were taken as object, by means of Raman spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy and X-ray powder diffraction, and the results of this study showed that: low temperature quartz and a small quantity of carbonate minerals were the two main mineral phases of the cherts, and XRD analysis further proved the carbonate minerals were dolomites. Within the cherts in Lvhe area, Gauss fitting FWHM and Area values of the 463 cm^{-1} Raman shift of SiO_2 texture confirmed that recrystallization had occurred in the SiO_2 minerals. Along with this process, variations of degree of order were triggered by fluid effects as well as the quartz itself. During the recrystallization process of the quartz, degree of order went up. The cherts were altered by later fluids, apart from the intersected late vein, the alteration reflected in that the closer to the edge of the fluids in the quartz, the higher the crystallinity and degree of order. In this study, alteration of cherts made by orogeny mainly reflected in two aspects: on the one hand, tectonic stress destroyed the continuity of the cherts and provides space for migration and intersection of later stage hydrothermal fluids; On the other hand, participation of the late fluids accelerated the recrystallization of quartz. In this study, infrared spectroscopy is capable of identifying mineral structure type systematically, and Raman spectrum analysis can reveal in situ microfabric characteristics, and XRD shows significant advantage in discriminating trace impurity minerals in cherts. These spectroscopy methods provide important demonstrations in studying the diagenetic evolution of the cherts.

Keywords Qinling orogenic belt; Cherts; Microfabric features; Fluids; Recrystallization

(Received Mar. 3, 2018; accepted Jul. 19, 2018)

* Corresponding authors