

文章编号: 1000- 6524 (2002) 01- 0055- 07

湘西南元古宙高涧群微量元素主成分分析

吴湘滨^{1,2}, 刘义福², 邱冬生¹

(1. 中南大学, 湖南长沙 410083; 2. 华锡集团有限责任公司, 广西柳州 545006)

摘要: 主成分分析法(PCA)是多元样本数据的数理统计方法。本文结合湘西南元古宙高涧群地层剖面等离子光谱分析所得 Au、Ag、As、Sb、Cu、Pb、Zn、Sr、Ba、Mn、Co、Ti、Cr 共 13 个微量元素的主成分计算结果和图解, 解释了主成分参数和图解的地质含义。在 C 剖面和 L 剖面上, 主成分 F1 具有相似的信息量, 反映高涧群“原始”沉积物以铁镁矿物为主要特征。F2 的信息量不同, 在 L 剖面上, F1- F2 图解可以将 13 个“原”变量分为 5 组“原”变量的组合: Co- Zn- Cu(Mn、Ba)、Ti- Cr、As- Sb、Au- Pb- Sr 和 Ag, Ag 主要来自碎屑沉积物; 在 C 剖面上, “原”变量的组合特征不明显, As、Cr、Sb、Ti 与 F2 呈正相关, Sr 与 F2 呈负相关。在 L 剖面上, Au 主要受氧化条件制约; 在 C 剖面上, 海水较深, 还原条件有利于 Au、Ag 的沉积。由于沉积环境不同, 研究区的南部和北部一些微量元素存在明显的差异。根据 $(d_i)^2$ 计算值, Ag、Pb 的分布部分与后期构造破坏有关。

关键词: 主成分分析; 微量元素; 高涧群; 元古宙
中图分类号: P594 **文献标识码:** A

Principal component analysis of trace elements in Proterozoic Gaojian Group of southwestern Hunan

WU Xiang_bin^{1,2}, LIU Yi_fu² and QIU Dong_sheng¹

(1. Central South University, Changsha 410083, China; 2. Liuzhou Huaxi Co. Ltd., Liuzhou 545006, China)

Abstract: Principal component analysis (PCA) is aimed at explaining the covariance structure of multivariate data by way of reducing the whole data set to a smaller number of independent variables. By means of iso-ion spectrometry, the authors have analyzed 56 groups of trace elements data (Au, Ag, Sb, Cu, Pb, Zn, Sr, Ba, Mn, Co, Ti, Cr) along two sections of Gaojian Group in southwestern Hunan, and explained the geological implications of the calculated results and PCA figures. Components F1 in Section C and Section L have similar information, reflecting the main characteristics of original sediments in the two sections. As for the data of section L, 13 kinds of trace elements data are divided into 5 groups: Co- Zn- Cu(Mn, Ba), Ti- Cr, As- Sb, Au- Pb- Sr and Ag, as indicated in F1- F2 diagram. With regard to the

收稿日期: 2000- 10- 15; 修订日期: 2001- 07- 20

基金项目: 国家教育部博士点基金资助项目(9705301); 湖南省自然科学基金资助项目(97jj205)

作者简介: 吴湘滨(1962-), 男, 博士后, 副教授, 地质普查与找矿勘探专业。

data of Section C, the groups of variables are not identified very well. As, Cr, Sb and Ti are correlated closely with component F2, whereas Sr is in negative correction with component F2. The processes controlling the distribution of such noble metals as Au and Ag were complex. The oxidization environment controlled distribution of Au in Section L, and the reduction environment was beneficial to the precipitation of Au and Ag in Section C. As sedimentary environments are different, some trace elements in the northern part of the district are obviously different from those in the southern part. According to the squared distance $(d_i^k)^2$ of the "noise", the distribution of Ag and Pb was partly affected by the late tectonic movement.

Key Words: principal component analysis; trace element; Gaojian Group; Proterozoic

主成分分析法(principal component analysis, 简称 PCA)是在处理多元样本数据时把原始多个指标化为少数几个互不相关、独立的综合指标的一种统计方法。其优点是将原始数据化简,揭示变量之间的关系达到进行统计解释的目的。该方法在地学领域已得到应用,如遥感图像主成分分析的图像处理、多元样本混合地球化学源的主成分分析(Hart, *et al.*, 1992)以及 Butler 和 Woronow(1986)处理三角形图解鉴别玄武岩构造环境时存在的问题、用主成分分析法建立构造环境的鉴别图解等。由于主成分图解中成图参数复杂,并且数据量纲不同或取值范围差异很大,可能导致主成分改变,因而限制了其应用范围。本文结合湘西南元古宙高涧群研究实例,探讨其在岩石地球化学中的应用以及参数、图解的地质含义。

1 地质特征与采样

湘西南元古宙高涧群是该区内生金矿床(点)的主要赋矿层位(图 1),向南倾斜的斜坡相海水较深,海底多在氧化基面之下,发育浅深海-深海相类复理石-复理石型沉积。综合湘西南各地高涧群剖面的岩石组合,可概分为 6 个各具特色的岩段,自上而下依次为:较粗粒碎屑岩段、钙质岩段、黑色炭质板岩段、砂板岩段、长英质杂砂岩段、条带状板岩段。除靖州、通道外,在后两个岩段中各地含有数量不等的凝灰岩。上述 6 个岩段组合成两个沉积旋回,可大致分别与湘北地区的

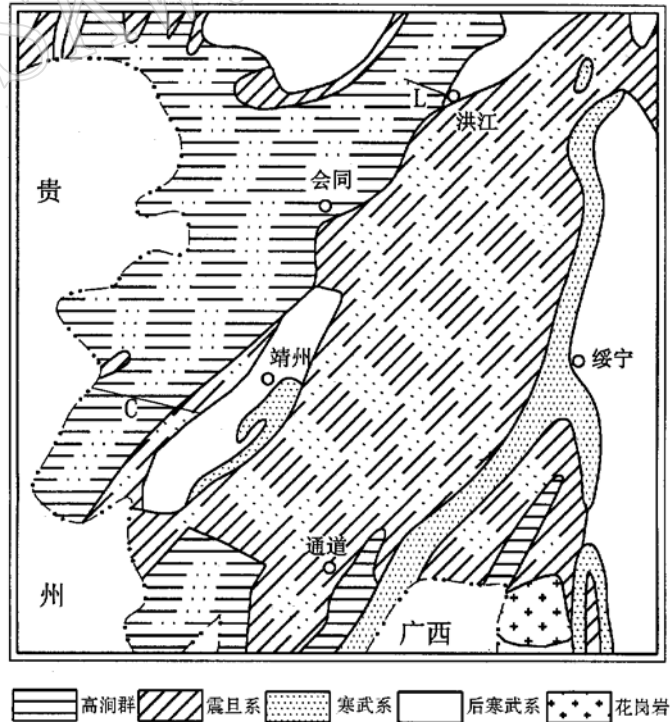


图 1 湘西南地层分布及剖面位置略图

Fig. 1 Sketch geological map showing regional strata in southwestern Hunan and section location

C—靖州塘—菜地—偏坡剖面; L—洪江市炉子塘—洪江市西郊剖面

马底驿组和五强溪组对比。

区内高涧群分布极广,地层走向总体呈北东。布置 2 条北西向地层剖面(图 1), 分别位于湘西南金矿矿化集中区的南边和北边, 相距 85 km。靖州蛤蟆塘—偏坡剖面(C) 位于研究区的南部, 全长约 40 km(图 2)。出露地层以高涧群为主, 构成走向 NE27°的宽缓背斜, 两翼为早震旦世长安组, 二者整合接触。根据区域地层对比, 该剖面出露的属高涧群顶部层位。洪江市炉子塘—洪江市西郊剖面(L) 位于研究区北部, 长约 10 km(图 3)。与剖面 C 类似, 高涧群在此也构成轴向北东的宽缓背斜, 与震旦系假整合—微角度不整合接触。

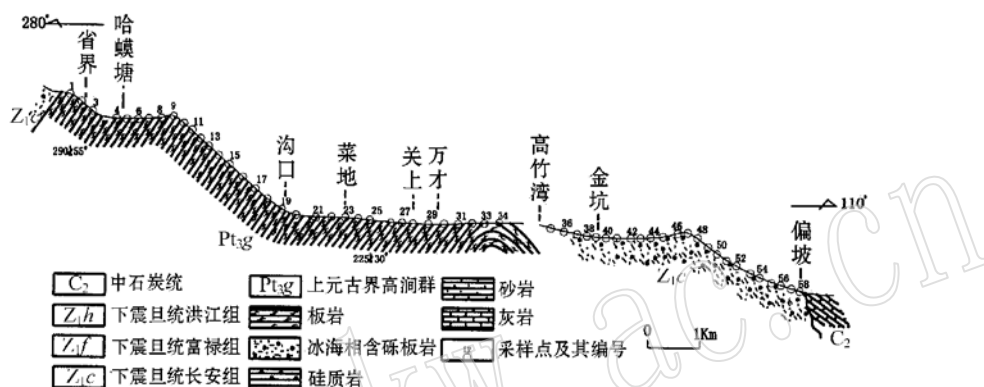


图 2 靖州蛤蟆塘—菜地—偏坡高涧群—长安组剖面图(C 剖面)

Fig. 2 Hamatang-Caidi-Pianpo section of Gaojian Group- Chang'an Formation in Jingzhou area (C section)

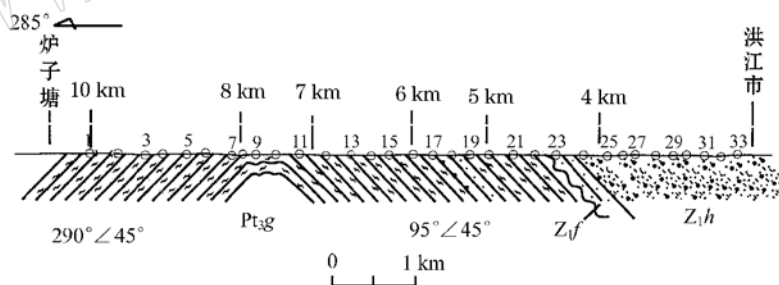


图 3 洪江市炉子塘—洪江市西郊高涧群—洪江组剖面图(L 剖面)

Fig. 3 Luzitang-Xijiao section of Gaojian Group- Hongjiang Formation in Hongjiang City (L section)

根据高涧群厚度大、岩性比较单一的特点, 通常按平距 200 m 一个组合样的间距采取, 样品重 400 g 左右, 多数系新鲜基岩。C 剖面采集样品 34 件, L 剖面采集样品 22 件。

依据岩石化学成分, Herron(1988) 的 $\lg(\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{O}) - \lg(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3)$ 图解说明高涧群浅变质碎屑岩主要由次岩屑砂岩、次杂砂岩和含铁砂岩组成。用鉴别函数图解(图 4) 对湘西南高涧群沉积物进行来源分析, 发现高涧群碎屑岩来源于中性和基性火成岩区(吴湘滨, 1999)。因此, “原始”物质富含铁镁质矿物。

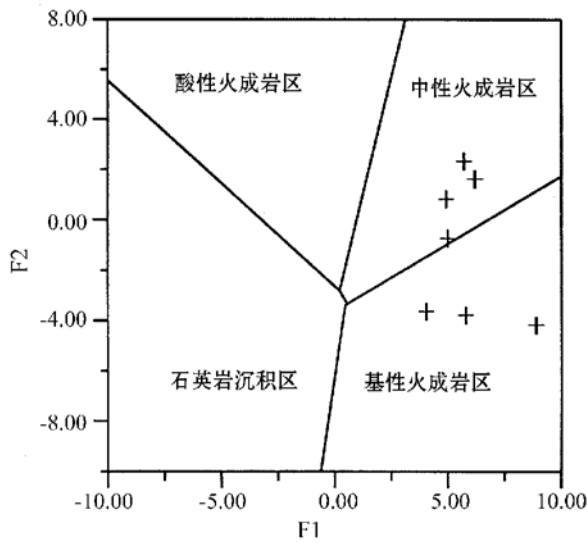


图 4 高涧群沉积物源的判别图解 (据 Roser and Korsch, 1988)

Fig. 4 Discriminant diagram of the provenance of sandstone - mudstone suites based on major elements in Gaojian Group

2 主成分分析的计算结果与解释

对 56 件岩石样品进行了微量元素的定量分析, 并选择亲硫元素 Au、Ag、As、Sb、Cu、Pb、Zn, 亲氧碱性元素 Sr、Ba, 亲石过渡性元素 Mn、Co、Ti、Cr 共 13 个微量元素做了主成分分析。该区与金矿矿化关系密切的成矿元素有 Au、Ag、As、Sb; 在风化作用下, Ba 易于固定, Sr 易于被淋滤; Mn、Pb、Sr 等常常在含碳质的粘土岩类中富集 (Rollinson, 1996)。在成岩阶段, Mn、Pb、Cr 等元素比较活泼 (Wronkiewicz and Condie, 1987)。

首先计算微量元素的平均值和标准差 (表 1)。大部分元素如 Au、Ag、Cu、Sr、Ba、Mn、P、Cr 的平均含量低于地壳丰度值, As、Sb 的平均含量高于地壳丰度值。As 的平均含量低于 NASC 中 As 丰度值, Sb 接近于 NASC 中 Sb 丰度值。南部多数元素如 Au、As、Sb、Zn、Sr、Mn、Co、Ti、Cr 等的含量高于北部, 而 Ag 的含量则相反, Cu、Pb、Ba 在区域上无明显变异。

表 1 湘西南高涧群微量元素的平均值、标准差

Table 1 Mean values and standard deviations of trace elements in Gaojian Group of southwestern Hunan

		Au	Ag	As	Sb	Cu	Pb	Zn	Sr	Ba	Mn	Co	Ti	Cr
		$w_B/10^{-9}$					$w_B/10^{-6}$							
L 剖面	av	0.6	52.9	9.7	2.2	28.6	41.1	78.7	61.5	543	426.1	19.7	3600	45
(22)	sd	0.657	23.63	5.493	1.729	8.381	9.029	21.332	32.004	77.744	182.312	3.467	862.851	14.786
C 剖面	av	1.9	27.3	13.6	5.8	31.1	43.3	128.3	109.3	536.7	1000	28.1	4600	54
(34)	sd	2.809	20.498	8.401	15.492	9.569	10.631	18.217	37.801	112.024	479.53	3.554	583.346	7.043
全区	av	1.4	37.4	12.1	4.4	30.1	42.4	108.8	90.5	539.2	788.2	24.8	4200	50.5
(56)	sd	2.298	24.985	7.586	12.172	9.124	10.007	31.137	42.472	99.233	486.834	5.398	854.616	11.514

原始数据来源: 据张祖圻 (未公开发表); av—平均值; sd—标准差; 括号内数字为样品数。

在实际应用中, 采用相关矩阵 R 代替协相关矩阵。微量元素相关矩阵显示 Au 与其他元素无显著的相关关系。在 C 剖面上, Au 与 Pb 相关系数为 0.307, 其次 Au 与 Sr 的相关系数为 0.281, 说明部分 Au 与 Pb、Sr 可以在含碳质的粘土岩类中富集。Au 与其余元素的相关系数更小。相关性比较显著的元素对有: Zn—Co ($r=0.9$)、Cu—Co ($r=0.872$)、Cu—Zn ($r=0.859$)、Ti—Cr ($r=0.814$)。在 L 剖面上, Au 与 As 相关系数为 0.453, 其次 Au 与 Co 的相关系数为 -0.263, Au 与 Zn 的相关系数为 -0.235。正如下面所讨论的高涧期沉积物的

矿物没有被明显破坏一样, 负相关性说明部分 Au 与高涧期沉积物中的铁镁质矿物含量有一定的消长关系。相关性比较显著的元素对为 Zn- Co($r=0.89$)。相关矩阵 R 为对称型矩阵, 表示为: $R=V^T \Delta V$ 。Δ 是特征值 $\delta_1, \dots, \delta_n$ 的对角型矩阵, V 是 R 的正交特征向量 $V^{(1)}, \dots, V^{(n)}$ 的矩阵。标准化变量的主成分矩阵是: $D=B \cdot V$ 。从表 2 可知, 主成分 F1、F2、F3 解释了原变量(13 个微量元素)的 68.9% (L 剖面)、59.8% (C 剖面), 前 5 个主成分分别解释了原变量的 83.9%、78.5%。

表 2 湘西南高涧群微量元素的特征值与所解释的变量百分率(贡献率)

Table 2 Eigenvalues and percentage of explained variables of trace elements in Gaojian Group of southwestern Hunan

主成分	F _j	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9	F10	F11	F12	F13
L 剖面	δ_j	4.762	2.23	1.667	1.225	0.912	0.664	0.37	0.319	0.193	0.103	0.074	0.034	0.018
	P _j /%	37.9	17.7	13.3	9.7	7.3	5.3	2.9	2.5	1.5	0.8	0.6	0.3	0.1
C 剖面	δ_j	3.932	1.92	1.559	1.364	0.935	0.773	0.63	0.538	0.301	0.184	0.123	0.073	0.03
	P _j /%	31.8	15.5	12.6	11	7.6	6.3	5.1	4.3	2.4	1.5	1	0.6	0.2

从“载荷”矩阵(表 3)主成分与“原”变量之间相关系数可知, 在 L 剖面和 C 剖面上, 主成分 F1 具有相似的地质信息特征, 与微量元素 Co、Zn 和 Cu 具有强的正相关性, 与 Ti、Mn、Cr 正相关。在蚀变和流体作用下, Mn、Zn、Cu 趋于活泼, Co、Cr 则表现不活泼, 尤其温度比较高 (Seewald and Seyfried, 1990)。但是该区在高涧期沉积物的矿物没有被明显地破坏, 特别是 Ti 为高场强元素, 化学性质稳定, 不易迁移。Ti 与 Ti-Fe 矿物有关, Co、Cr 等元素分布受铁镁矿物的控制 (Culler, 1988)。这些微量元素共生, 在一定程度上反映了高涧群沉积物“原始”物质的特征(铁镁质矿物)。不同之处, 在 L 剖面上 Ag 与 F1 呈负相关性, 说明 Ag 与 Co、Ti 和 Cr 具有一定的消长关系, 铁镁质矿物增多, Ag 含量降低; 铁镁质矿物减少, Ag 含量增高。在 C 剖面上 Ag 与 F1 无相关性, 铁镁质矿物对 Ag 没有明显的控制作用, F2 主要反映元素 Ag 和 Pb 的信息量。这说明研究区北部 Ag 来自碎屑沉积物本身, 而南部可能来自海水的化学沉淀。As、Cr、Sb、Ti 与 F2 为正相关, Sr 与 F2 呈负相关。主成分 F2 主要反映 As、Sb 元素一方面受沉积物“原始”物质本身的控制, 另一方面受元素 Sr 的控制。“原”变量 Au 受多种因素控制, 在 L 剖面上 Au、Ba、Mn 元素是主成分 F4 的主要“载体”, 在 C 剖面上主成分 F4 与 As、Au、Sb 呈正相关, 意味着研究区北部氧化条件对 Au 的控制, 南部在还原条件下 Au、As、Sb 元素可以共生。

在研究区的北部, F1- F2 图解可以将 13 个“原”变量分为 5 组“原”变量的组合: Co-Zn-Cu(Mn、Ba)、Ti-Cr、As-Sb、Au-Pb-Sr 和 Ag, Ag 的主要分布与 Co、Zn、Cu、Ti、Cr 呈反消长关系, 部分 Au 的分布则与 As、Sb 呈反消长关系(图 5a), 在研究区的南部, “原”变量的组合特征不明显(图 5d), 因为主成分 F2 主要反映 Ag 和 Pb 的信息量。2 条剖面上主成分 F2 所“载荷”的信息内涵不同。除了 F1、F2 外, 其他主成分的贡献率太小, 不宜作为“原”变量组合的划分依据。在主成分图解中“原”变量坐标轴越接近单位圆周, 所包含这一“原”变量的信息量就越大。

为了研究“有意义”的主成分与“噪声”之间的关系, 我们截取 $K=6$, 计算“噪声”的平方 $(d_k^k)^2$ (Albarède, 1995)。结果发现 2 条剖面 56 个样品中, $(d_k^k)^2 > 1$ 的有 16 个样品; $(d_k^k)^2 > 2$

表 3 湘西南高涧群微量元素变量与主成分之间的相关系数(“载荷”)

Table 3 Correlation coefficients (loading) between the original variables and the main components of trace elements in Gaojian Group of southwestern Hunan

	L 剖面							C 剖面						
	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7
Au	0.045	-0.421	0.384	0.573	-0.373	-0.391	0.176	-0.08	0.311	0.609	-0.397	-0.388	-0.331	0.248
Ag	-0.782	-0.221	-0.029	0.083	0.321	0.175	0.348	-0.157	0.91	-0.229	0.116	0.022	0.196	0.077
As	-0.34	0.733	0.334	0.212	0.12	0.262	0.21	0.468	0.336	0.714	-0.085	-0.099	0.187	-0.047
Sb	-0.312	0.559	0.636	0.18	0.03	0.071	-0.23	-0.134	0.014	0.544	-0.044	0.754	0.262	0.142
Cu	0.879	-0.051	-0.116	0.095	-0.127	0.298	-0.225	0.775	0.193	-0.074	-0.225	0.057	0.20	0.019
Pb	0.303	-0.462	0.683	-0.029	-0.115	0.395	-0.136	-0.096	0.761	-0.185	0.552	-0.041	-0.015	-0.055
Zn	0.904	-0.064	-0.199	0.23	0.022	0.169	-0.005	0.857	-0.286	-0.132	0.179	0.053	-0.07	0.238
Sr	-0.177	-0.587	0.636	-0.293	0.197	-0.124	0.11	0.563	0.0006	0.359	0.575	-0.145	-0.011	-0.027
Ba	0.498	0.018	0.017	0.538	0.627	-0.197	-0.12	0.342	0.329	-0.41	-0.545	0.258	-0.182	0.099
Mn	0.653	-0.226	0.114	-0.501	0.366	-0.078	0.012	0.66	0.171	0.05	-0.354	-0.009	0.048	-0.608
Co	0.934	-0.166	0.071	0.209	0.012	0.124	0.12	0.842	-0.289	-0.067	0.242	-0.032	0.043	-0.053
Ti	0.654	0.522	0.209	-0.312	-0.265	-0.184	0.097	0.783	0.087	-0.214	-0.148	-0.181	0.256	-0.359
Cr	0.642	0.561	0.272	-0.155	0.141	-0.213	0.69	0.548	0.232	0.065	0.186	-0.354	-0.641	-0.011

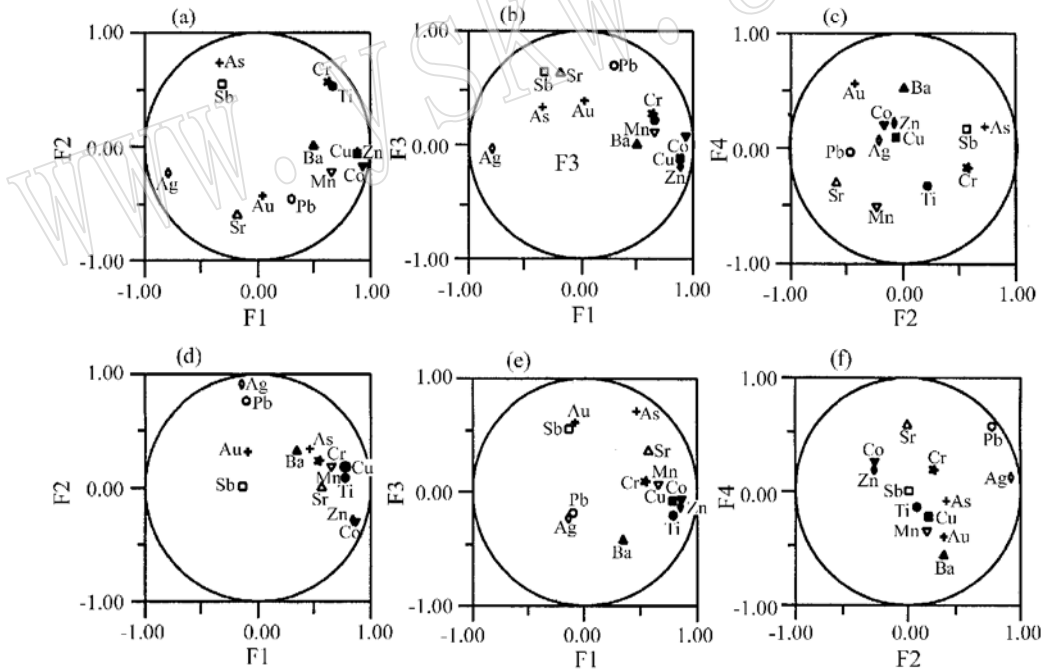


图 5 主成分 F1、F2、F3、F4 与“原”变量之间的相关系数图解

Fig. 5 Plot of correlation coefficients between the components F1, F2, F3, F4 and the original variables

L 剖面(a) (b) (c); C 剖面(d) (e) (f)

的只有 7 个样品。从采样部位分析, $(d_i^k)^2 > 2$ 主要是构造破坏产生的“噪声”。例如, C 剖面 34 号样品 $(d_i^k)^2 = 8.733$, 样品采自背斜转折端, 位于高涧群与震旦系不整合面附近。从地层

微量元素分析角度看,绝大多数样品的数据值与研究目的吻合。由此可见,根据研究目标进行“噪声”检测,可以作为样品数据筛选的一种新的方法。

3 主要认识

涂光炽等(1993)研究了江南—雪峰隆起湘北、赣北区前寒武系各地层单元和岩性的微量元素特征。由于条件的限制,本文仅针对湘西南区域地层剖面所采集的样品,按地层单元和剖面位置采用主成分分析方法讨论研究区的微量元素特征,主要认识如下:

(1) 主成分分析方法是岩石地球化学研究的一种有效方法,实践证明合理使用这种方法有助于对某些地质特征的认识。

(2) 湘西南高涧群中,主成分 F1、F2 反映了沉积物的“原始”物质特征。

(3) Au、Ag 等元素受多种因素控制,在研究区具有明显差异。在北部 Au 主要由氧化条件制约,Ag 则主要由铁镁质矿物控制;南部海水较深,强还原环境有利于 Au、Ag 的沉淀。根据计算值,Ag、Pb 的分布部分可能与后期构造破坏有关。

本文得到张祖圻教授的指导和帮助,在此表示衷心的感谢。

Reference

- Albarède F. 1995. Introduction to Geochemical Modeling[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 237~ 247.
- Butler J C and Woronow A. 1986. Discrimination among tectonic settings using trace element abundances of basalts[J]. J. Geophys. Res., 91(B): 10 289~ 10 300.
- Cullers R L. 1988. Mineralogical and chemical changes of soil and stream sediment formed by intense weathering of the Danburg granite, Georgia[J]. Lithos, 21: 301~ 314.
- Hart S R, Huarri E H, Oschmann L A, *et al.* 1992. Mantle plumes and environment: isotopic evidence[J]. Science, 256: 517~ 520.
- Herron M M. 1988. Geochemical classification of terrigenous sands and shales from core or log data[J]. J. Sed. Petrol., 58: 820~ 829.
- Rollinson H R. 1996. Using Geochemical Data: Evaluation, Presentation, Interpretation[M]. England: Addison Wesley Longman Limited, 148~ 150.
- Roser B P and Korsch R J. 1988. Provenance signatures of sandstone– mudstone suites determined using discriminant function analysis of major element data[J]. Chem. Geol., 67: 119~ 139.
- Seewald J S and Seyfried W E. 1990. The effect of temperature on metal mobility in subseafloor hydrothermal systems: constraints from basalt alteration experiments[J]. Earth Planet. Sci. Lett., 101: 388~ 403.
- Tu Guangchi. 1993. The Evolution and Mineralization of South China Proterozoic Basements[M]. Beijing: Science Press, 35 ~ 47(in Chinese).
- Wronkiewicz D J and Condie K C. 1987. Geochemistry of Archaean shales from the Witwatersrand supergroup, South Africa: source– sea weathering and provenance[J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 51: 2 401~ 2 416.
- Wu Xiangbin. 1999. Geological and geochemical characteristics and metallogenic conditions of quartz vein type gold deposits in southwestern Hunan[D]. Changsha: Central South University (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 涂光炽. 1993. 华南元古宙基底演化和成矿作用[M]. 北京: 科学出版社, 35~ 47.
- 吴湘滨. 1999. 湘西南石英脉型金矿的地球化学特征与成矿地质条件分析[D]. 长沙: 中南大学.