

黔东震旦系一下寒武统黑色岩系 稀土元素地球化学特征

杨兴莲¹⁾, 朱茂炎²⁾, 赵元龙¹⁾, 张俊明²⁾, 郭庆军³⁾, 皮道会³⁾

1) 贵州大学资源与环境工程学院, 贵阳, 550003;

2) 中国科学院南京地质古生物研究所现代古生物学和地层学国家重点实验室, 南京, 210008;

3) 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵阳, 550002

内容提要:通过对黔东丹寨南皋剖面和三都渣拉沟剖面的稀土元素分析发现:两条剖面的梅树村期与筇竹寺期分界处大量稀土元素明显富集,黑色页岩中存在明显的Ce负异常和Eu、Y正异常,表明为缺氧和热水沉积的产物。这套黑色岩系总体沉积于缺氧和具热水注入的环境中,但发生缺氧和热水注入的时间和强度在不同地方会有不同的表现。

关键词:黑色岩系;前寒武纪—寒武纪转换时期;稀土元素;黔东

最近30多年来,稀土元素地球化学日益受到人们重视。一方面,稀土在农业和科学技术中显示出越来越广泛的应用,促进人们对稀土资源的日益增长的需求;另一方面,稀土元素作为示踪剂,显示出他们在成岩和成矿过程中,对物质来源、形成环境和构造位置等有着重要的指示作用(涂光炽等,1998)。

稀土元素的含量、总量及组合规律客观反映地质体的演化过程、地质作用的物理化学条件以及成矿的物质来源,常被用作地球化学作用的指示剂(刘云,1998)。稀土模式可用来指示沉积岩的物源,LREE/HREE比值低,无Eu异常,则物源可能为基性岩石;LREE/HREE比值高,有负Eu异常,则物源多为酸性岩石(赵红格等,2003),因而对其组成和配分的研究是探讨沉积岩岩石物源的重要途径之一。

在我国南方下寒武统广泛发育一套以富含有机质为特征的海相黑色岩系,包括各种暗色页岩、硅质岩、粉砂岩和少量碳酸盐岩(高振敏等,1997)。这套黑色页岩组合,蕴藏着丰富的石煤、钒、磷、钼及多金属富集层等矿产资源,是地质历史发展进程中重要的岩相标志层。近年来不少学者对这套黑色岩系进行了多种地球化学分析,试图解释其物质来源、形成环境和一些地球化学元素的富集机理等(李胜荣等,

1995;彭军等,1999;冯洪真等,2000;曹双林等,2004;杨剑等,2005;Steiner et al., 2001; Feng et al., 2004; Pan et al., 2004; Jiang et al., 2003, 2006),基本都得出了该期沉积主要为缺氧环境,且热水提供了大量多金属元素物质来源的结论。就贵州地区而言,研究主要集中在扬子地台浅水相区,而在扬子地台过渡区和江南区的研究几乎为空白。因此本文对贵州东部深水相区的丹寨南皋剖面和三都渣拉沟剖面进行了系统的稀土元素地球化学研究,旨在探讨该区前寒武纪—寒武纪转换时期沉积的黑色岩系的形成环境和物质来源。

1 地质背景

丹寨和三都地区位于贵州东南部,分属寒武纪华南沉积区的过渡区和江南区(尹恭正,1987),发育了不同的沉积组合及生物组合特征。

丹寨南皋下寒武统地层剖面位于丹寨以北南皋乡九门村(图1),出露较好,剖面层序自下而上为灯影组、老堡组、牛蹄塘组、九门冲组、变马冲组。老堡组由黑色薄层硅质岩及磷块岩组成,厚7.8m;牛蹄塘组由黑色炭质页岩、泥岩、粉砂质泥岩组成,厚121.1m,产大量海绵化石,主要有 *saetaspongia*, *Choia* 和 *Sanshapentella* 等;九门冲组由深灰色、黑

注:本文为国家自然科学基金资助项目(编号40162002)、黔科合J字[2007]2151号、973项目(编号2006CB806401)、中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX3-SW-141)和贵州大学博士启动基金项目的成果。

收稿日期:2007-05-20;改回日期:2007-09-19;责任编辑:章雨旭。

作者简介:杨兴莲,女,1976年生。副教授,博士。古生物学与地层学专业。Email: yangxinglian2002@163.com。

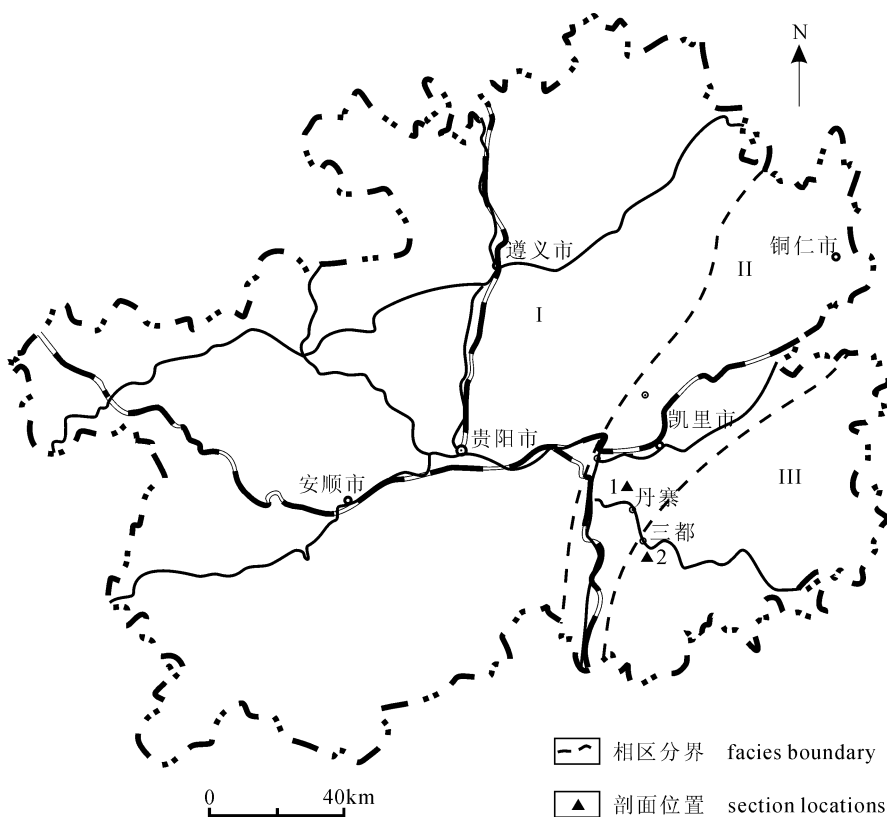


图1 黔东地区丹寨南皋和三都渣拉沟震旦系—寒武系剖面地理位置图

Fig. 1 Location map of the Nangao and Zhalaogou Sinian (Ediacaran)—Cambrian section in Danzhai and Sandu County respectively, Eastern Guizhou area

I—扬子区; II—过渡区; III—江南区; 1—丹寨南皋剖面; 2—三都渣拉沟剖面

I—Carbonate platform; II—transition region; III—Jiangnan basin; 1—Nangao section, Danzhai County; 2—Zhalaogou section, Sandu County

色中薄层灰岩组成,产三叶虫 *Hupei discus*, 厚 14.1m。

三都地区下寒武统全由黑色碳泥质粉砂岩、炭质页岩和钙质泥岩组成,以渣拉沟剖面出露较好(图1),剖面自下而上为灯影组、老堡组上段、渣拉沟组等。老堡组上段由黑色薄层磷质硅质岩、硅质岩组成,偶见海绵骨针,厚 5.1m,与下伏灯影组呈平行不整合接触;渣拉沟组由黑色炭质页岩、碳泥质粉砂岩和钙质泥岩组成,含黄铁矿结核,产少量海绵骨针,厚 88.6m。

根据有机碳同位素分析得出丹寨南皋老堡组上、下段分界处和三都渣拉沟灯影组与老堡组的分界处都有一明显负漂移,与全球许多地方寒武系的底界通常有碳同位素的负漂移相吻合,结合其他多种地层划分和对比方法可知这些分界处即是前寒武系—寒武系界线处(Yang et al., 2007)。贵州及邻区下寒武统牛蹄塘组底部的 Ni—Mo 矿多金属层的

成因,部分学者认为可能为热水喷流作用所致(Steiner et al., 2001; Jiang et al., 2003; Pan et al., 2004; Yang et al., 2004),是一个比较稳定的凝缩层(CS),而且也是最大海泛面的标志,可作地层对比标志层,在扬子地台分布比较稳定,所以也被作为梅树村阶的顶界,即筇竹寺阶底界(Zhu et al., 2003; Yang et al., 2005, 2007)。

2 分析方法

对贵州丹寨南皋剖面和三都渣拉沟剖面上采集的 87 块新鲜样品粉碎至 200 目以下后,进行了稀土元素分析。

本项实验是在南京大学内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室完成。分析采用高分辨率电感耦合等离子质谱分析法,仪器精密密度 $<5\%$,标样结果与推荐值相对误差 $<10\%$ (高剑锋等,2003)。具体步骤如下:将粉碎至 200 目的样品在烘箱内于 105°C 烘干,烘干后

称取 25mg 样品于高压溶样罐 Teflon 内罐中;接着加入 0.5mL 浓氢氟酸,于 120°C 加热蒸干,去除样品中部分 Si;蒸干后加入 1mL 浓氢氟酸和 0.5mL 浓 HNO_3 ,将 PTFE 内罐放入钢套中,旋紧后放入 $180\sim 190^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中加热 96h;然后将溶解样品在 120°C 蒸干至湿盐状,再加入 1mL HNO_3 ,于 140°C 蒸干至湿盐状,去除样品中过量的 HF;再加入 5mL $30\%(\text{v/v}) \text{HNO}_3$,于 140°C 密封加热 4h,使样品充分溶解于酸中,滤去残渣;冷却后加入适量 Rh 内标;最后用 2% 的 HNO_3 溶液稀释到 50mL,并使用 ICP-MS 质谱仪进行分析。

3 稀土元素地球化学特征分析

丹寨南皋剖面黑色岩系的稀土元素丰度、比值等地球化学参数(表1)与地壳中同类沉积岩稀土元素地球化学特征相似,稀土总量以磷块岩和石煤层中的磷结核最高,达 $719.2 \times 10^{-6} \sim 675.1 \times 10^{-6}$;

石煤层为 196.8×10^{-6} ; 白云岩为 $66.26 \times 10^{-6} \sim 66.99 \times 10^{-6}$; 硅质岩的稀土总量较低, 为 $21.18 \times 10^{-6} \sim 91.25 \times 10^{-6}$, 其稀土总量随着含磷量的增高而增加; 灰岩最低, 为 $17.09 \times 10^{-6} \sim 70.67 \times 10^{-6}$, 该稀土总量随泥质含量增加而增加。剖面沉积岩的稀土元素以轻稀土相对富集 ($\text{LREE}/\text{HREE} = 3.32 \sim 11.67$), 其中白云岩的轻稀土最富集, 而磷块岩和石煤层的轻稀土富集程度相对较小。在以北美页岩为标准的丹寨南皋剖面沉积岩稀土元素分布模式图和有关稀土参数剖面演化图(图 2, 3)上, 普遍存在 Eu 正异常 ($\text{Eu}/\text{Eu}^* = 0.82 \sim 4.73$) 和明显的 Ce 亏损 ($\text{Ce}/\text{Ce}^* = 0.3 \sim 0.91$), 尤其在剖面 NG-53、48、49 的碳质粉砂岩中 Eu 正异常最高, 呈明显的高峰, 磷块岩和石煤层处, Ce 亏损达最大。稀土元素总量具有随海水深度增加而增高的特点, 梅树村阶与筇竹寺阶分界处大量稀土元素明显富集, 可能反映了同沉积期介质中稀土活度和沉积速率上的过渡状态(向上方向)和岩石类型的差异(向下方向), 代表了一种非正常海水沉积作用, 即热水沉积作用(李胜荣等, 1995)。

三都渣拉沟剖面稀土元素丰度、比值等地球化学特征(表 2)与丹寨南皋剖面相似, 稀土总量仍以磷块岩最高, 达 $710.6 \times 10^{-6} \sim 736.7 \times 10^{-6}$, 其次为黑色碳质页岩, 达 $136.7 \times 10^{-6} \sim 184.0 \times 10^{-6}$, 硅质岩较低, 不超过 100×10^{-6} , 最少可达 4.206×10^{-6} , 白云岩为 38.21×10^{-6} 。剖面沉积岩中的稀土元素以轻稀土相对富集 ($\text{LREE}/\text{HREE} = 1.02 \sim 10.94$), 其中碳质页岩的轻稀土最富集, 而硅质岩的轻稀土富集程度相对较小。在以北美页岩为标准的三都渣拉沟剖面沉积岩稀土元素分布模式图和有关稀土参数剖面演化图(图 4, 5)上, 也以 Eu 正异常 ($\text{Eu}/\text{Eu}^* = 1.13 \sim 4.27$) 和明显的 Ce 亏损 ($\text{Ce}/\text{Ce}^* = 0.27 \sim 0.89$) 为特征, 其中 SD-32、33 的钙质泥岩中 Eu 正异常最高, 呈现高峰。

4 稀土元素地球化学参数

沉积岩的 Ce/Ce^* , Eu/Eu^* 等稀土元素地球化学参数, 可用作判断物质来源和沉积环境演化等的地球化学指示剂。

4.1 Eu 异常 (Eu/Eu^*)

常用 Eu/Eu^* 表示地质体中 Eu 的异常性质特征。Eu 有 Eu^{2+} 和 Eu^{3+} 两种价态。在碱性、氧化条件下, Eu^{2+} 可以氧化成 Eu^{3+} ; 而在强酸性、还原条件下可以还原成 Eu^{2+} 。本文采用公式 $\text{Eu}/\text{Eu}^* =$

$\text{Eu}_\text{N}/(\text{Sm}_\text{N} \times \text{Gd}_\text{N})^{1/2}$, 其中 N 表示以北美页岩标准化。

以 $\text{Eu}/\text{Eu}^* > 1$ 时为正异常, $\text{Eu}/\text{Eu}^* < 1$ 为负异常(王中刚等, 1989)来判断, 丹寨南皋老堡组硅质岩、牛蹄塘组石煤层和炭质页岩 Eu/Eu^* 的值 = $0.82 \sim 4.73$, 基本都大于 1, 与太古宙以后的多数沉积岩的 Eu 负异常相反。剖面中老堡组硅质岩的 Eu/Eu^* 值比较稳定, 在 1 上下浮动, 在石煤层处达 1.2, 进入牛蹄塘组碳质页岩后, 在 NG-32 和 NG-35 处出现两个明显的小峰, 向上又负漂移至和 NG-32 以下的 Eu/Eu^* 值相近, 并持续到 NG-44, 即 19.5m 处时, Eu/Eu^* 值开始呈 3 次周期性的增加后减少, 又增加到 NG-53 处(55m)达最大值 4.73, 说明在此处环境最为还原, 然后向上急剧减小至 1 左右, 显示该地牛蹄塘组黑色页岩氧化还原环境呈波动性变化。

三都剖面的 Eu/Eu^* 值 = $1.13 \sim 4.27$, 均大于 1, 与丹寨南皋剖面类似, 在老堡组和渣拉沟组下部呈很多小锯齿状曲线, 而在渣拉沟组中上部 Eu/Eu^* 值急剧增大至 4.27, 然后向上减小。

所有的酸性热液流体的稀土模式表现出轻稀土富集, Eu 和 Y 的正异常(Douville et al., 1999)。Eu 的正异常在邻近洋中脊的热水溶液海相沉积中是常见的(Ruhlin and Owen, 1986; Murray et al., 1991; Douville et al., 1999; Owen et al., 1999)。丹寨南皋剖面的老堡组硅质岩稀土模式表现出轻稀土富集, Eu 无亏损或微弱亏损, 主要为正常海水沉积的产物, 其上的黑色页岩表现出轻稀土富集, Eu 和 Y 的正异常, 表现出热水沉积岩的地球化学特征, 并且 Eu 的正异常呈现几次明显的波动, 即牛蹄塘组底部石煤层开始至 NG-36 处有一次小峰, Eu/Eu^* 值为 $1.08 \sim 1.95$; 上至牛蹄塘组下部 NG-44 ~ NG-46 处又有一次小峰, Eu/Eu^* 值为 $1.75 \sim 2.26$; 而至牛蹄塘组中部 NG-48 ~ NG-53 时, 热水作用最强烈, Eu/Eu^* 值为 $1.72 \sim 4.73$, 此层位正好紧接于丹寨南皋剖面的牛蹄塘组黑色页岩段明显的由缺氧到氧化环境变化的有机碳同位素组成突变界面(Yang et al., 2007)和大量生物出现层位之下。Eu 和 Y 的正异常研究表明热水事件是多幕次的, 尤其在石煤层上下和紧接大量生物产出层位之下热水作用强烈。三都渣拉沟整条剖面的稀土模式表现出轻稀土富集, Eu 和 Y 的正异常, 说明从老堡组的硅质岩就开始表现出热水沉积岩的地球化学特征, 也为多幕次注入。

表 1 丹寨南皋剖面下寒武统黑色岩系稀土元素分析结果($\times 10^{-6}$)及有关参数
Table 1 Analytical results($\times 10^{-6}$) of REEs and relatable parameter for black shale
series from the Nangao section, Danzhai County, Guizhou Province

地层	灯影组		老堡组											
岩性	白云岩		硅质岩											
样品号	NGYJC -1	NGYJC -2	NGYJC -3	NGYJC -4	NGYJC -5	NGYJC -6	NGYJC -7	NGYJC -8	NGYJC -9	NGYJC -10	NGYJC -11	NGYJC -20	NGYJC -21	NGYJC -22
厚度(m)	—0.5	—0.1	0.55	0.85	1.15	1.45	1.75	2.15	2.45	2.75	3.05	3.35	3.65	4
La	22.37	19.72	10.14	5.65	4.91	4.94	6.17	5.89	8.02	10.37	12.57	16.50	16.87	15.55
Ce	23.26	22.24	16.67	8.59	8.04	8.01	9.92	9.76	13.09	16.90	19.35	27.42	27.28	27.47
Pr	3.10	3.41	2.41	1.20	1.17	1.11	1.42	1.30	1.77	2.38	2.75	4.25	4.10	4.40
Nd	10.70	12.44	10.17	4.57	4.29	4.11	5.15	4.76	6.20	8.61	10.31	17.30	15.64	17.38
Sm	1.80	2.06	1.87	0.67	0.70	0.59	0.73	0.62	0.79	1.20	1.40	2.80	2.39	2.67
Eu	0.48	0.57	0.44	0.20	0.24	0.20	0.27	0.18	0.26	0.27	0.32	0.55	0.48	0.46
Gd	1.80	2.06	1.87	0.77	0.79	0.56	0.79	0.60	0.80	1.28	1.31	2.41	2.24	2.17
Tb	0.24	0.28	0.29	0.12	0.11	0.09	0.12	0.10	0.12	0.19	0.21	0.42	0.38	0.38
Dy	1.23	1.41	1.80	0.66	0.62	0.58	0.73	0.65	0.80	1.12	1.38	2.49	2.32	2.32
Ho	0.25	0.27	0.39	0.15	0.13	0.12	0.17	0.15	0.17	0.21	0.30	0.48	0.49	0.49
Er	0.76	0.79	1.14	0.45	0.39	0.37	0.51	0.44	0.56	0.64	0.91	1.43	1.44	1.49
Tm	0.11	0.11	0.16	0.07	0.06	0.06	0.07	0.07	0.08	0.09	0.13	0.21	0.20	0.22
Yb	0.79	0.79	1.13	0.44	0.39	0.39	0.48	0.46	0.58	0.62	0.89	1.35	1.39	1.43
Lu	0.12	0.12	0.18	0.07	0.06	0.06	0.07	0.07	0.08	0.09	0.14	0.20	0.19	0.20
ΣREE	66.99	66.26	48.66	23.59	21.89	21.18	26.59	25.05	33.33	43.98	51.99	77.80	75.40	76.62
ΣLREE	61.70	60.44	41.70	20.87	19.35	18.95	23.66	22.51	30.13	39.73	46.72	68.82	66.76	67.93
ΣHREE	5.29	5.83	6.95	2.72	2.54	2.23	2.93	2.53	3.19	4.25	5.28	8.98	8.64	8.69
L/H	11.67	10.37	6	7.68	7.62	8.49	8.08	8.88	9.44	9.35	8.86	7.66	7.73	7.82
Ce/Ce*	0.56	0.56	0.73	0.72	0.77	0.79	0.78	0.78	0.78	0.77	0.74	0.73	0.73	0.75
Eu/Eu*	1.14	1.21	1.01	1.19	1.42	1.52	1.57	1.36	1.45	0.96	1.04	0.95	0.92	0.83
Y/Y*	1.38	1.28	1.22	1.6	1.25	1.27	1.45	1.2	1.23	1.15	1.07	1.16	1.1	1.05

地层	老堡组										牛蹄塘组				
岩性	硅质岩						含泥白云岩	白云质泥岩	含云碳质泥岩	含云碳质泥岩	碳质页岩	碳质页岩	白云岩	磷块岩	石煤层
样品号	NGYJC -12	NGYJC -13	NGYJC -16	NGYJC -15	NGYJC -17	NGYJC -18	NGYJC -19	NGYJC -23	NGYJC -24	NGYJC -25	NGYJC -26	NGYJC -27	NGYJC -30	NGYJC -29	
厚度(m)	4.3	4.6	4.9	5.2	5.5	5.8	6.1	6.4	6.7	7	7.3	7.6	7.8	7.9	
La	10.98	21.09	9.33	18.76	14.39	13.33	14.86	17.83	13.36	19.00	19.13	10.55	163.5	42.93	
Ce	17.40	33.93	15.54	27.31	20.45	17.70	21.01	26.15	17.78	28.84	26.37	9.36	119.4	42.92	
Pr	2.59	4.82	2.18	3.92	3.06	3.28	2.93	6.12	2.62	3.89	3.90	1.69	41.23	9.44	
Nd	10.61	17.55	8.31	13.66	12.26	13.72	11.24	26.92	9.51	14.37	15.27	6.64	183.42	44.32	
Sm	2.31	2.37	1.44	1.87	2.62	3.09	2.14	5.69	1.92	2.68	2.86	1.33	38.34	8.89	
Eu	0.54	0.44	0.33	0.41	0.66	0.63	0.58	1.19	0.42	0.52	0.66	0.34	9.21	2.77	
Gd	2.10	2.30	1.20	1.81	2.46	3.02	2.26	5.75	1.93	2.60	3.06	1.43	46.70	11.44	
Tb	0.35	0.45	0.21	0.30	0.39	0.51	0.37	0.90	0.33	0.47	0.52	0.25	7.53	1.90	
Dy	1.96	2.93	1.30	1.79	2.22	2.88	2.28	4.72	2.08	2.93	3.34	1.54	44.66	11.67	
Ho	0.38	0.66	0.28	0.38	0.47	0.54	0.49	0.93	0.46	0.67	0.72	0.33	9.91	2.80	
Er	1.12	2.02	0.85	1.13	1.28	1.55	1.51	2.53	1.51	2.12	2.30	1.05	28.63	8.32	
Tm	0.15	0.30	0.13	0.17	0.18	0.22	0.24	0.32	0.24	0.33	0.37	0.15	3.51	1.14	
Yb	1.10	2.09	0.97	1.19	1.18	1.44	1.65	2.06	1.77	2.48	2.62	1.09	20.46	7.26	
Lu	0.16	0.32	0.14	0.18	0.18	0.21	0.27	0.30	0.27	0.37	0.40	0.17	2.71	1.05	
ΣREE	51.76	91.25	42.20	72.88	61.78	62.11	61.83	101.40	54.21	81.25	81.52	35.92	719.20	196.84	
ΣLREE	44.43	80.19	37.12	65.94	53.44	51.75	52.76	83.89	45.61	69.28	68.19	29.90	555.09	151.27	
ΣHREE	7.32	11.07	5.09	6.94	8.34	10.36	9.07	17.51	8.61	11.96	13.33	6.02	164.11	45.60	
L/H	6.07	7.25	7.3	9.5	6.41	5	5.82	4.79	5.3	5.79	5.12	4.97	3.38	3.32	
Ce/Ce*	0.72	0.75	0.76	0.7	0.66	0.57	0.69	0.56	0.64	0.74	0.65	0.45	0.3	0.44	
Eu/Eu*	1.1	0.82	1.08	0.97	1.14	0.91	1.15	0.91	0.96	0.87	0.99	1.08	0.96	1.2	
Y/Y*	1.11	1.1	1.08	1.1	1.06	1.22	1.11	1.34	1.12	1.06	1.09	1.3	1.91	1.67	

(续表 1)

地层	牛蹄塘组													
岩性	石煤层中的结核	碳质页岩							含云碳质泥岩	碳质页岩				
样品号	NGYJC-28	NGYJC-31	NGYJC-32	NGYJC-33	NGYJC-34	NGYJC-35	NGYJC-36	NGYJC-37	NGYJC-38	NGYJC-39	NGYJC-40	NGYJC-41	NGYJC-42	NGYJC-43
厚度(m)	8	8.3	8.6	8.9	9.2	10.2	11.2	12.5	13.5	14.5	15.5	16.5	17.5	18.5
La	150.0	28.68	31.98	32.24	34.70	31.46	28.66	29.71	17.87	31.67	37.38	38.785	39.38	30.70
Ce	137.4	29.34	50.69	50.14	52.41	47.12	45.59	49.91	29.11	59.21	60.96	67.33	62.91	55.46
Pr	35.01	3.98	6.75	7.41	7.73	6.47	6.04	6.55	4.58	7.92	7.85	9.05	7.89	7.24
Nd	157.8	15.48	28.74	32.37	31.77	25.01	24.82	26.41	20.19	32.56	30.32	39.01	29.91	30.08
Sm	31.97	2.40	5.02	5.85	5.78	4.10	4.48	4.16	4.61	5.22	4.83	7.66	4.02	5.87
Eu	9.13	0.68	2.26	1.48	1.50	1.81	1.24	0.96	1.43	1.26	1.24	2.26	1.38	1.97
Gd	40.13	2.47	5.25	6.24	6.32	4.21	4.81	4.06	5.41	4.37	4.58	7.09	3.75	5.98
Tb	6.72	0.40	0.89	1.00	1.04	0.67	0.82	0.66	0.81	0.69	0.74	1.14	0.62	0.97
Dy	41.77	2.56	5.52	5.89	6.28	4.06	5.06	3.87	4.73	3.95	4.43	6.30	3.96	5.58
Ho	9.87	0.62	1.15	1.30	1.38	0.90	1.08	0.86	0.95	0.84	0.96	1.29	0.88	1.22
Er	28.71	2.12	3.33	3.89	3.91	2.84	3.32	2.58	2.74	2.59	2.97	3.82	2.66	3.72
Tm	3.65	0.36	0.46	0.50	0.55	0.40	0.48	0.37	0.35	0.37	0.40	0.51	0.39	0.51
Yb	20.23	2.68	3.19	3.43	3.63	2.81	2.97	2.56	2.07	2.50	2.66	3.40	2.61	3.51
Lu	2.64	0.44	0.44	0.49	0.52	0.41	0.44	0.36	0.30	0.38	0.39	0.49	0.39	0.51
ΣREE	675.10	92.20	145.69	152.21	157.52	132.28	129.81	133.03	95.14	153.52	159.71	188.13	160.75	153.32
ΣLREE	521.30	80.54	125.46	129.48	133.89	115.97	110.84	117.71	77.79	137.84	142.57	164.10	145.50	131.32
ΣHREE	153.70	11.66	20.23	22.73	23.63	16.31	18.97	15.33	17.35	15.68	17.14	24.04	15.25	22.00
L/H	3.39	6.91	6.2	5.7	5.67	7.11	5.84	7.68	4.48	8.79	8.32	6.83	9.54	5.97
Ce/Ce*	0.4	0.53	0.72	0.69	0.69	0.72	0.73	0.77	0.69	0.82	0.77	0.77	0.77	0.81
Eu/Eu*	1.12	1.2	1.95	1.08	1.09	1.91	1.17	1.03	1.25	1.15	1.16	1.36	1.57	1.46
Y/Y*	1.87	1.25	1.52	1.44	1.64	1.36	1.3	1.27	1.8	1.28	1.24	1.22	1.26	1.26

地层	牛蹄塘组											九门冲组		
岩性	碳质页岩				碳质粉砂岩	泥岩		碳质粉砂岩			泥岩	灰岩		
样品号	NGYJC-44	NGYJC-45	NGYJC-46	NGYJC-47	NGYJC-48	NGYJC-49	NGYJC-51	NGYJC-52	NGYJC-53	NGYJC-54	NGYJC-55	NGYJC-56	NGYJC-57	
厚度(m)	19.5	20.5	21.5	26.5	32	37	43	49	55	65	88	129	142	
La	30.75	31.06	34.56	28.99	40.96	35.30	26.13	36.51	29.94	26.68	34.33	15.23	3.93	
Ce	52.33	56.72	59.09	48.51	63.34	62.65	46.58	62.97	52.10	46.47	60.27	29.42	7.12	
Pr	6.65	7.18	7.15	6.29	8.07	6.89	5.65	7.13	5.80	5.42	6.90	3.33	0.74	
Nd	24.56	27.17	27.10	23.91	30.20	25.19	22.25	26.92	22.59	20.62	25.49	13.34	2.97	
Sm	3.13	3.64	3.57	3.45	4.33	3.30	3.82	3.70	4.02	3.07	2.97	2.34	0.49	
Eu	1.60	1.64	1.38	0.98	3.64	2.36	2.31	1.46	4.45	0.80	0.88	0.55	0.16	
Gd	3.08	3.34	3.37	3.30	4.80	3.60	4.03	3.75	4.22	3.00	2.57	2.20	0.55	
Tb	0.51	0.55	0.58	0.55	0.73	0.60	0.58	0.59	0.56	0.49	0.45	0.32	0.08	
Dy	3.16	3.44	3.59	3.39	4.71	3.44	3.46	3.54	3.31	3.07	2.97	1.69	0.44	
Ho	0.71	0.76	0.79	0.78	1.11	0.77	0.74	0.78	0.69	0.65	0.68	0.33	0.09	
Er	2.26	2.42	2.48	2.44	3.50	2.40	2.22	2.46	2.09	2.03	2.27	0.90	0.25	
Tm	0.32	0.37	0.35	0.35	0.50	0.34	0.31	0.35	0.30	0.29	0.35	0.12	0.03	
Yb	2.26	2.53	2.40	2.39	3.42	2.30	2.00	2.38	1.90	1.96	2.55	0.79	0.227	
Lu	0.33	0.37	0.37	0.34	0.51	0.35	0.29	0.34	0.27	0.28	0.39	0.12	0.03	
ΣREE	131.63	141.18	146.79	125.65	169.82	149.44	120.36	152.88	132.24	114.84	143.07	70.67	17.09	
ΣLREE	119.02	127.40	132.84	112.12	150.54	135.69	106.73	138.69	118.90	103.06	130.85	64.21	15.41	
ΣHREE	12.61	13.79	13.94	13.53	19.28	13.75	13.62	14.19	13.34	11.78	12.23	6.46	1.68	
L/H	9.44	9.24	9.53	8.28	7.81	9.87	7.84	9.78	8.91	8.75	10.7	9.94	9.15	
Ce/Ce*	0.81	0.85	0.82	0.78	0.75	0.87	0.83	0.83	0.83	0.84	0.86	0.88	0.91	
Eu/Eu*	2.26	2.06	1.75	1.28	3.5	3.01	2.58	1.72	4.73	0.84	1.41	1.06	1.31	
Y/Y*	1.25	1.21	1.23	1.28	1.26	1.21	1.23	1.33	1.33	1.25	1.04	1.23	0.13	

表 2 三都渣拉沟剖面下寒武统黑色岩系稀土元素分析结果($\times 10^{-6}$)及有关参数

Table 2 Analytical results($\times 10^{-6}$) of REEs and relatable parameter for black shale series from the Zhalagou section, Sandu County, Guizhou Province

地层	老堡组														
岩性	含磷白云岩	硅质磷块岩		硅质岩											
样品号	SDYJC-1	SDYJC-3	SDYJC-4	SDYJC-5	SDYJC-6	SDYJC-7	SDYJC-8	SDYJC-9	SDYJC-10	SDYJC-11	SDYJC-12	SDYJC-13	SDYJC-14	SDYJC-15	SDYJC-16
厚度(m)	—0.3	0.1	0.3	0.6	0.9	1.2	1.5	1.8	2.1	2.4	2.7	3	3.3	3.6	3.9
La	10.56	166.81	159.75	0.63	19.27	11.98	1.76	3.56	5.30	5.09	12.14	2.90	3.18	0.87	1.19
Ce	9.10	156.53	155.49	0.72	17.67	13.53	2.42	4.39	6.48	6.34	13.60	2.80	3.04	0.73	0.92
Pr	1.65	37.91	37.66	0.17	4.65	4.10	0.66	1.08	1.78	1.67	3.26	0.69	0.97	0.22	0.22
Nd	7.57	176.31	164.45	0.78	22.50	21.07	3.04	5.10	8.54	8.03	14.50	3.21	4.93	1.04	1.00
Sm	1.65	35.60	33.31	0.18	5.45	5.06	0.56	1.02	1.86	1.71	2.55	0.67	1.19	0.25	0.23
Eu	0.81	13.87	13.36	0.10	1.53	1.58	0.21	0.40	0.59	0.62	0.73	0.31	0.42	0.12	0.13
Gd	1.96	43.21	41.27	0.23	6.46	6.12	0.65	1.16	2.15	1.95	2.78	0.84	1.53	0.31	0.40
Tb	0.31	6.90	6.59	0.05	1.12	1.06	0.12	0.21	0.37	0.31	0.42	0.14	0.26	0.06	0.10
Dy	1.79	40.26	39.52	0.37	6.97	6.52	0.77	1.30	2.28	1.90	2.41	0.87	1.74	0.42	0.82
Ho	0.38	8.86	8.75	0.09	1.56	1.44	0.18	0.30	0.52	0.41	0.53	0.19	0.41	0.10	0.23
Er	1.12	25.70	25.46	0.34	4.68	4.27	0.57	0.93	1.57	1.21	1.54	0.60	1.25	0.34	0.81
Tm	0.16	3.26	3.19	0.06	0.64	0.58	0.08	0.14	0.22	0.17	0.20	0.09	0.17	0.06	0.13
Yb	1.00	18.87	19.18	0.43	4.06	3.64	0.52	0.92	1.42	1.07	1.28	0.59	1.09	0.41	0.97
Lu	0.16	2.59	2.59	0.07	0.60	0.52	0.08	0.14	0.20	0.16	0.19	0.09	0.15	0.06	0.16
ΣREE	38.21	736.66	710.55	4.21	97.14	81.47	11.61	20.62	33.29	30.63	56.11	13.97	20.33	4.99	7.29
ΣLREE	31.34	587.02	564.02	2.57	71.06	57.32	8.64	15.54	24.56	23.46	46.77	10.57	13.73	3.23	3.68
ΣHREE	6.87	149.64	146.54	1.64	26.08	24.16	2.97	5.08	8.74	7.17	9.35	3.40	6.61	1.76	3.61
L/H	4.56	3.92	3.85	1.56	2.72	2.37	2.91	3.06	2.81	3.27	5	3.11	2.08	1.84	1.02
Ce/Ce*	0.4	0.41	0.43	0.5	0.38	0.41	0.47	0.49	0.45	0.48	0.48	0.43	0.34	0.33	0.27
Eu/Eu*	1.96	1.55	1.58	2.31	1.13	1.24	1.49	1.61	1.3	1.48	1.21	1.8	1.34	2.04	1.77
Y/Y*	1.68	1.85	1.76	1.77	1.32	1.33	1.57	1.45	1.38	1.37	1.4	1.58	1.61	1.43	1.71

地层	老堡组			渣拉沟组											
岩性	硅质岩	碳质硅质岩	硅质岩	碳质页岩				钙质泥岩							
样品号	SDYJC-17	SDYJC-18	SDYJC-19	SDYJC-20	SDYJC-21	SDYJC-22	SDYJC-30	SDYJC-31	SDYJC-32	SDYJC-33	SDYJC-34	SDYJC-35	SDYJC-36	SDYJC-37	SDYJC-38
厚度(m)	4.2	4.5	4.8	5.4	6	6.3	€ ₂ /€ ₁ 下 3.5	€ ₂ /€ ₁ 下 9.2	€ ₂ /€ ₁ 下 13	€ ₂ /€ ₁ 下 19.1	€ ₂ /€ ₁ 下 24	€ ₂ /€ ₁ 下 29	€ ₂ /€ ₁ 下 33.4	€ ₂ /€ ₁ 下 39	€ ₂ /€ ₁ 下 42.5
La	4.25	12.73	6.32	45.77	45.82	47.26	35.37	31.48	32.93	29.38	34.41	30.48	35.72	40.90	38.29
Ce	3.24	13.25	5.39	42.72	54.12	57.62	63.51	57.45	60.82	51.94	62.73	55.78	68.60	76.60	70.54
Pr	0.84	4.11	1.11	6.48	8.06	8.69	7.34	6.57	7.30	6.05	7.46	6.53	7.99	8.82	8.21
Nd	3.46	20.57	4.45	22.43	29.82	34.34	28.76	25.64	29.32	23.23	30.84	25.26	31.08	33.50	31.79
Sm	0.63	4.95	0.85	2.94	4.25	5.47	5.43	4.64	5.28	4.01	6.22	4.35	5.34	5.30	5.48
Eu	0.23	2.38	0.39	1.38	1.77	1.99	1.46	2.18	4.94	3.76	3.36	2.85	1.81	1.35	1.35
Gd	1.04	6.02	1.28	4.20	5.16	5.97	5.10	4.38	4.91	4.26	6.24	3.99	5.07	4.49	4.91
Tb	0.23	1.00	0.27	0.88	1.00	1.09	0.81	0.66	0.68	0.61	0.90	0.59	0.78	0.69	0.78
Dy	1.82	6.04	1.95	6.54	7.06	7.21	4.63	3.66	3.71	3.43	4.82	3.37	4.37	3.88	4.30
Ho	0.51	1.35	0.51	1.71	1.75	1.74	0.92	0.73	0.74	0.71	0.96	0.68	0.89	0.79	0.84
Er	1.86	3.98	1.70	5.68	5.80	5.60	2.72	2.12	2.16	2.09	2.70	2.06	2.59	2.35	2.44
Tm	0.30	0.53	0.25	0.83	0.83	0.80	0.39	0.30	0.31	0.30	0.38	0.29	0.36	0.34	0.35
Yb	2.09	3.44	1.62	5.60	5.57	5.43	2.68	2.04	2.11	2.00	2.50	2.05	2.50	2.34	2.32
Lu	0.32	0.50	0.25	0.84	0.82	0.81	0.39	0.30	0.31	0.30	0.37	0.30	0.37	0.35	0.34
ΣREE	20.83	80.84	26.33	147.99	171.83	184.03	159.51	142.13	155.51	132.07	163.87	138.59	167.47	181.68	171.93
ΣLREE	12.66	57.98	18.51	121.71	143.84	155.37	141.86	127.95	140.59	118.38	145.02	125.25	150.53	166.47	155.66
ΣHREE	8.17	22.86	7.82	26.28	27.99	28.66	17.65	14.19	14.92	13.69	18.86	13.34	16.94	15.22	16.27
L/H	1.55	2.54	2.37	4.63	5.14	5.42	8.04	9.02	9.42	8.65	7.69	9.39	8.89	10.94	9.57
Ce/Ce*	0.33	0.38	0.4	0.5	0.59	0.59	0.84	0.86	0.84	0.84	0.83	0.85	0.89	0.88	0.87
Eu/Eu*	1.28	1.91	1.65	1.71	1.66	1.53	1.22	2.13	4.27	4.01	2.37	3.01	1.53	1.22	1.15
Y/Y*	1.85	1.3	1.74	1.71	1.65	1.46	1.02	1.08	1.05	1.11	1.05	1.1	1.17	1.05	1.01

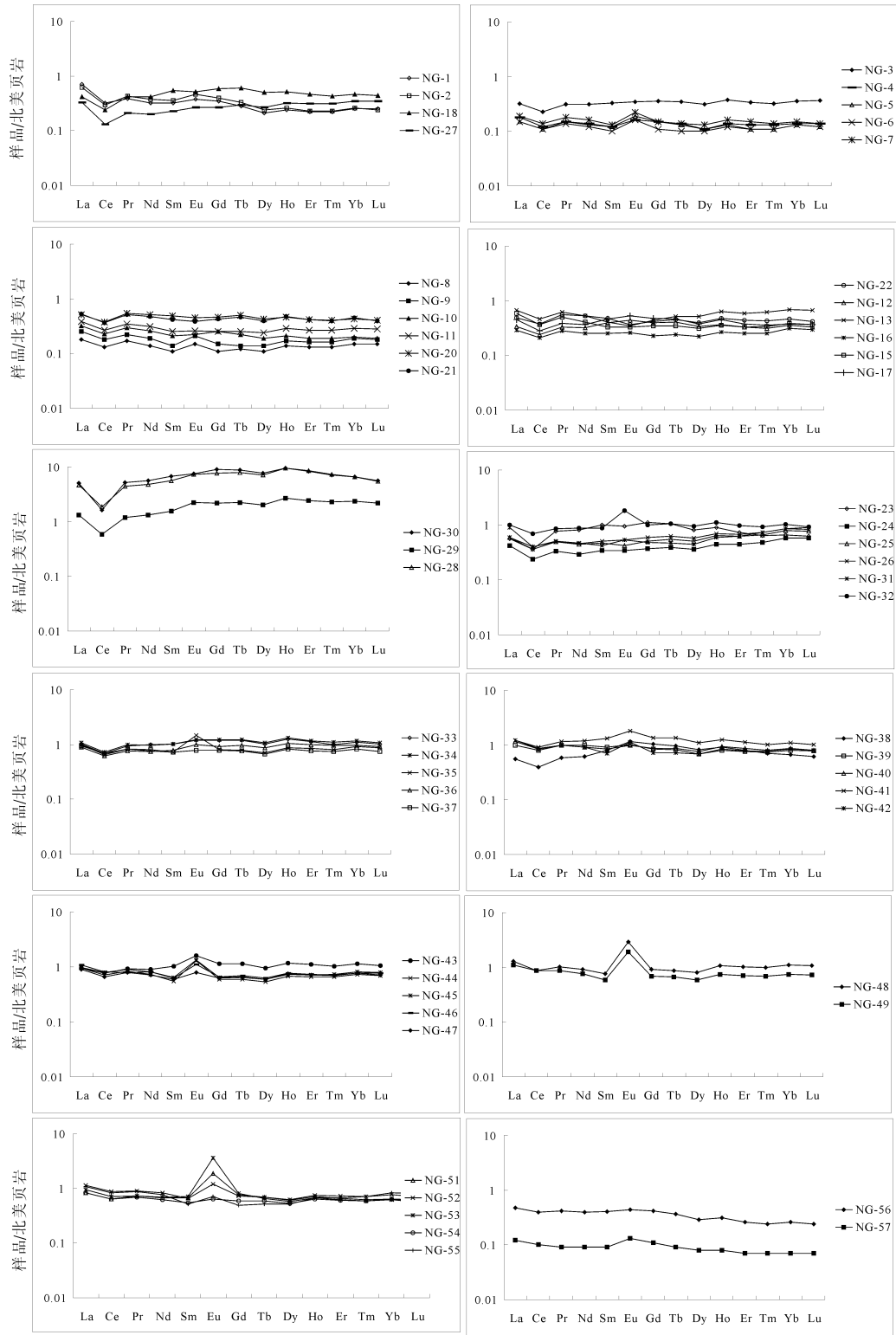


图 2 丹寨南皋下寒武统黑色岩系北美页岩标准化稀土元素分布模式：(a)—白云岩；(b)—(d)—硅质岩；(e)—磷块岩和石煤层；(f)—(i)—碳质页岩；(j)—(k)—碳质粉砂岩和泥岩；(l)—灰岩

Fig. 2 NASC—normalized REE distribution patterns of the Lower Cambrian black shale series in Nangao section, Danzhai County, Guizhou Province: (a)—dolomite; (b)—(d)—chert; (e)—phosphorite and stone coal bed; (f)—(i)—black shale; (j)—(k)—siltstone and mudstone; (l)—limestone

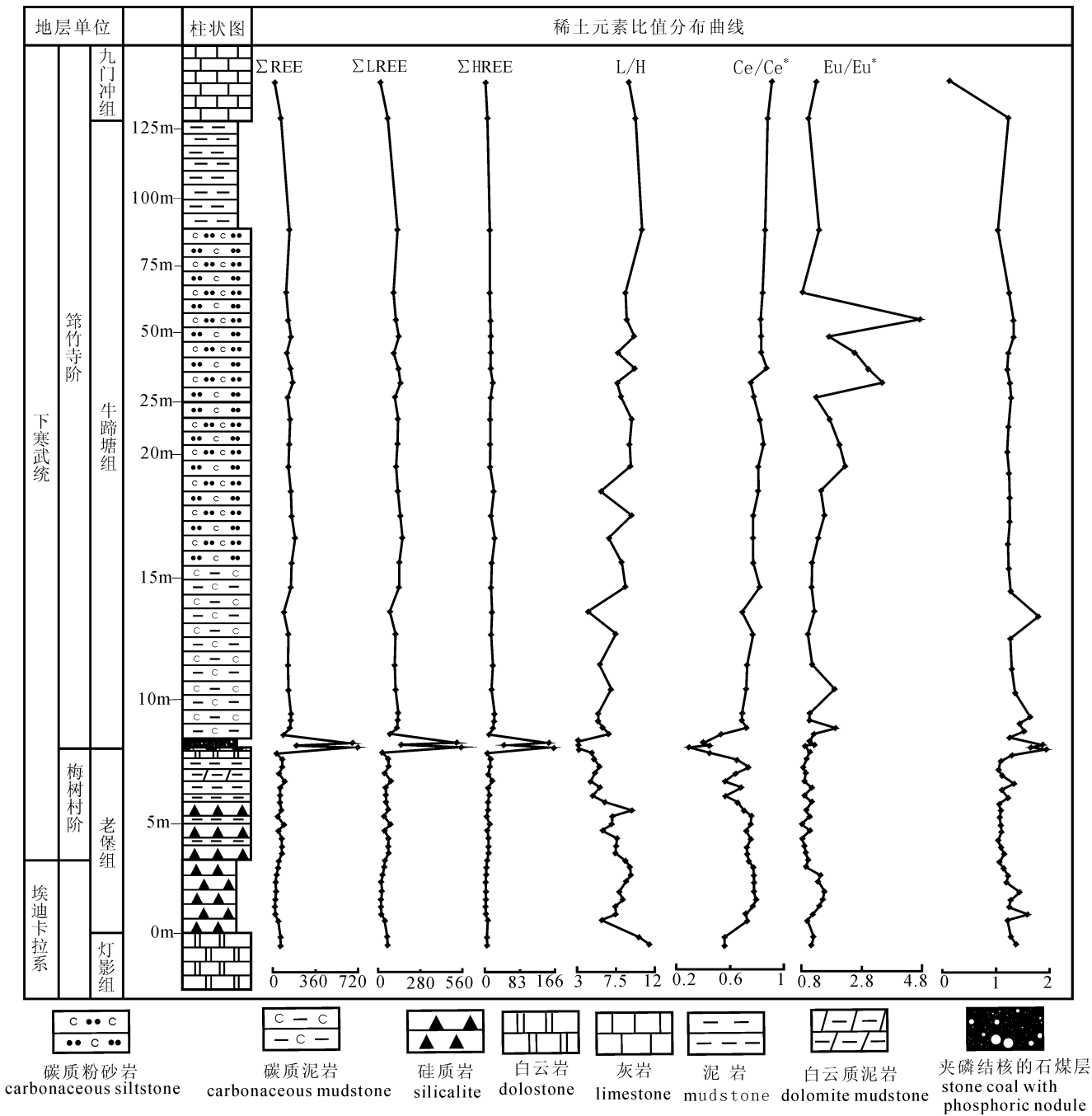


图 3 丹寨南皋剖面北美页岩标准化稀土元素参数剖面演化图

Fig. 3 NASC—normalized REE evolution in the Lower Cambrian black shale series at Nangao section, Danzhai County

4.2 Ce 异常(Ce/Ce(

现代海水中 Ce 异常的研究表明 Ce 对于判断氧化还原环境来说是一个敏感的因素 (DeBaar et al., 1985; Elderfield and Sholkovitz, 1987; DeBaar et al., 1988; Sholkovitz and Elderfield, 1988; Sholkovitz et al., 1989; German and Elderfield, 1989; German et al., 1991; Schijf et al., 1991)。Ce/Ce* 值反映 Ce 富集和亏损的情况。在

海水及沉积物中稀土元素主要呈 Ce³⁺ 形式存在。但由于原子结构的差异和环境氧化—还原条件的变化,Ce 元素还可以呈 Ce⁴⁺ 离子形式存在于海水及沉积物中,与其他三价稀土元素发生分离,出现异常。通常在氧化条件下,Ce³⁺ 氧化成 Ce⁴⁺,Ce⁴⁺ 易发生水解和被 Fe、Mn 的氧化物吸附而沉淀,与其他稀土元素分离,造成海水中 Ce 亏损;在缺氧还原条件下,Fe 的氧化物溶解,Ce⁴⁺ 还原为 Ce³⁺,导致 Ce

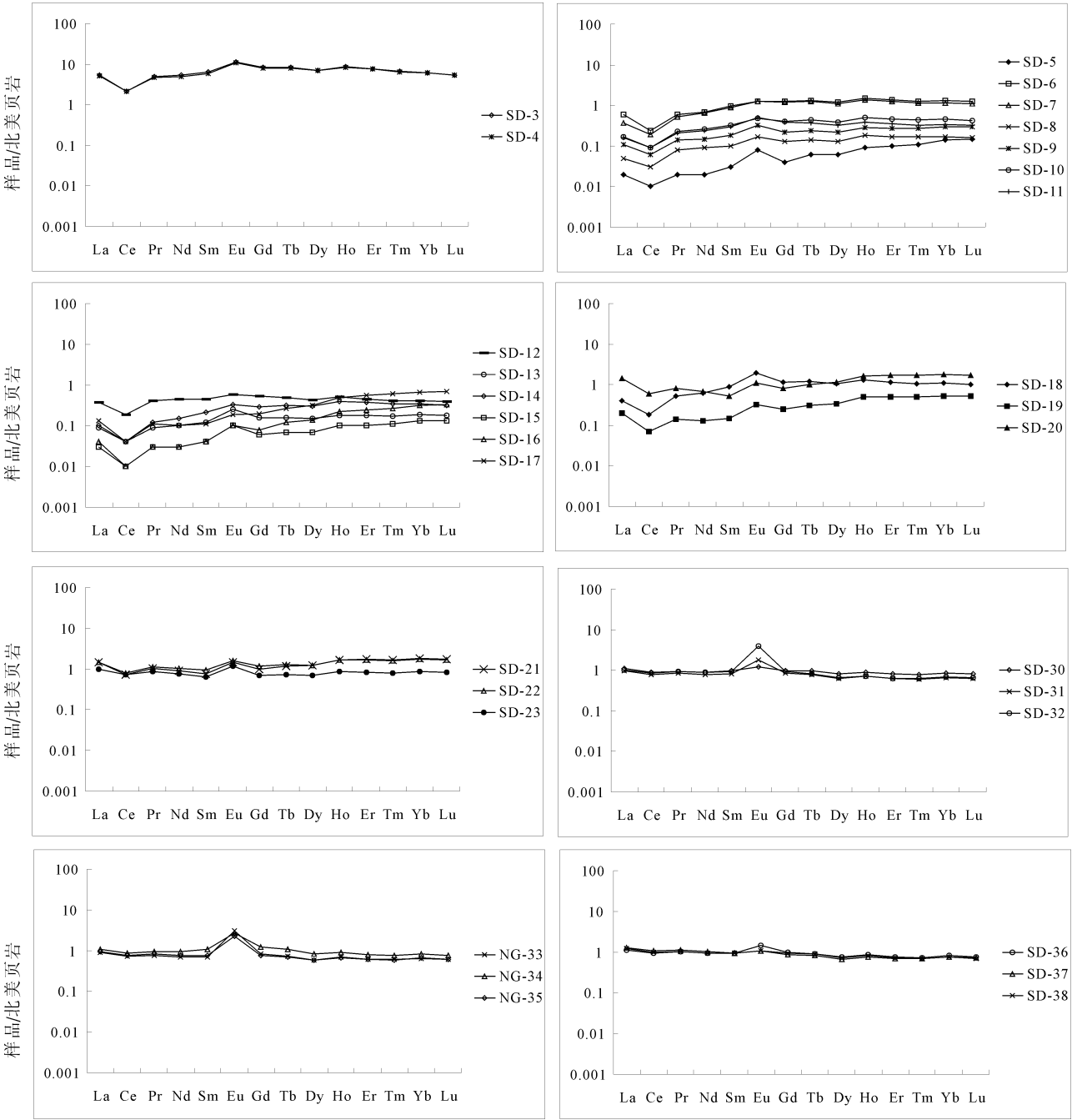


图 4 三都渣拉沟剖面下寒武统黑色岩系北美页岩标准化稀土元素分布模式：(a)—老堡组硅质磷块岩；(b)——(c)——老堡组硅质岩；(d)——(e)——渣拉沟组底部黑色页岩；(f)——(h)——渣拉沟组顶部钙质泥岩
Fig. 4 NASC—normalized REE distribution patterns of the Lower Cambrian black shale series in Zhalagou, Sandu County, Guizhou Province (a)—Phosphorite (b)——(c)——Chert (d)——(e)——Black shale (f)——(h)——Calcareous mudstone

在海水中富集呈现正异常。

早寒武世的 CO_2 浓度是今天的 20 倍 (Crowley and Berner, 2001), 高浓度的 CO_2 增加温室效应, 导致全球海平面的上升。在温室效应下, 海洋水循环非常缓慢, 造成深水盆地的缺氧海水盐度的分层性 (Tucker, 1992)。在现代分层海盆中 (如黑海),

浅水层中部水中 REE 浓度明显降低, 并且出现非常明显的 Ce 负异常; 而在现代氧化性大洋的浅水层中不存在 Ce 负异常或者甚至是 Ce 正异常。氧化性大洋环境水体中形成的化学或生物沉积物 (如碳酸盐) 应该具有与水体一样 Ce 异常 (即 Ce 负异常); 而分层性海盆氧化水体沉积物也具有 Ce 负异常。

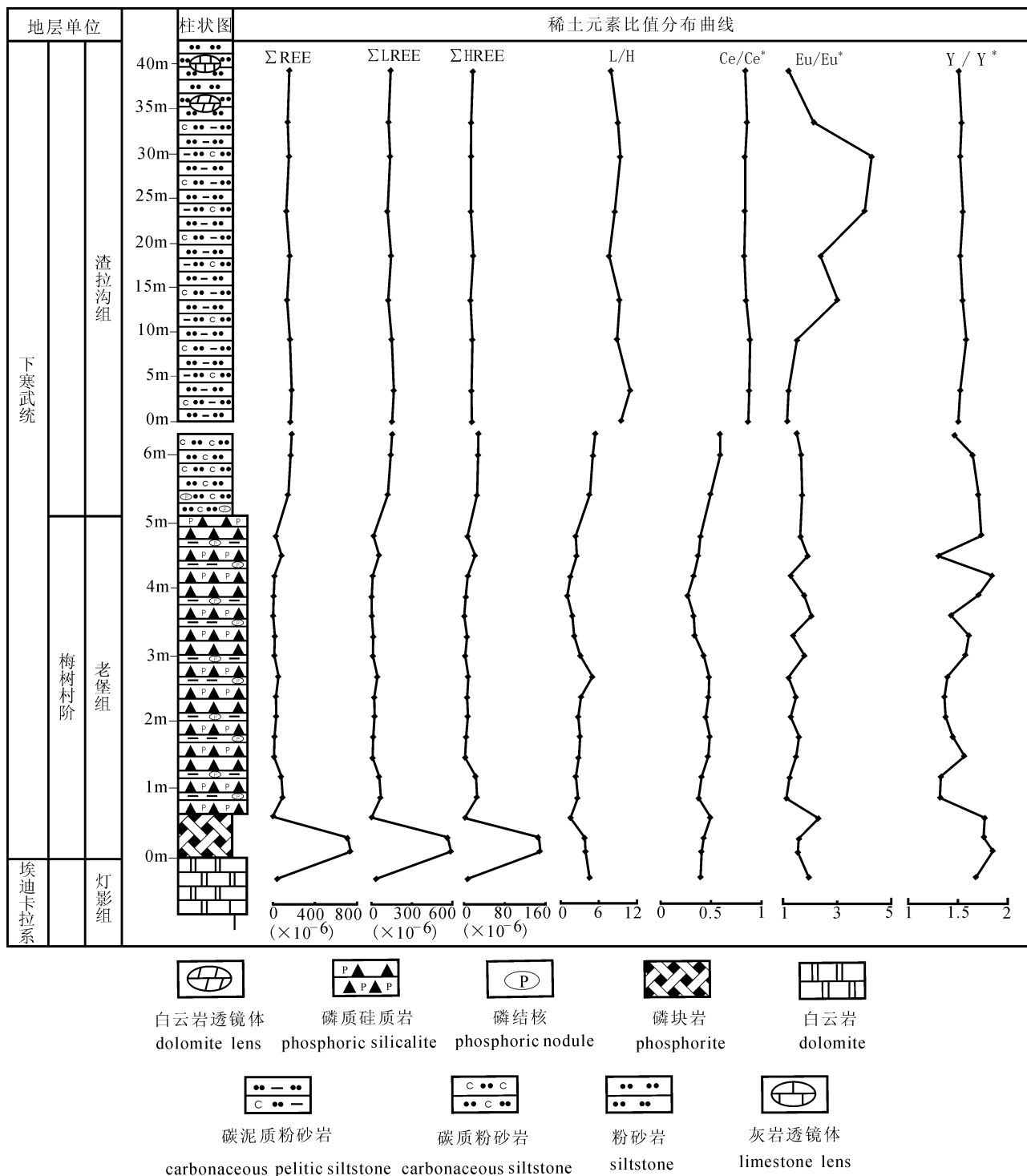


图 5 三都渣拉沟剖面北美页岩标准化稀土元素参数剖面演化图

Fig. 5 NASC—normalized REE evolution in the Lower Cambrian black shale series at Zhalagou section, Sandu County

常,但分层性海盆还原环境中的沉积物无 Ce 负异常(Shields and Stille, 2001)。

本文采用公式 $Ce/Ce^* = 3Ce_N/(2La_N + Nd_N)$ 来计算 Ce 异常,其中 N 表示以北美页岩标准化。Ce/Ce* 值变化过程反映了沉积环境还原—氧化变

化过程,并以 Ce/Ce* 值为 0.78 作为划分氧化还原环境的参考值(Wright et al., 1987)。丹寨南皋剖面的老堡组硅质岩 Ce/Ce* 值从 0.66~0.79 变化,无明显负异常,应为弱还原到弱氧化环境;而老堡组顶部的碳酸盐透镜体和其上牛蹄塘组底部石煤层附

近的Ce的负异常非常明显,从0.3~0.74,平均值为0.53,明显的氧化环境;石煤层之上的牛蹄塘组炭质页岩从0.69~0.87,即牛蹄塘组下部Ce/Ce*值为0.72~0.69,而上至中、上部Ce/Ce*值为0.81~0.88,局部出现0.77和0.75,表明丹寨牛蹄塘组沉积时期由早一晚为氧化—弱还原环境。三都渣拉沟剖面的老堡组上段硅质岩Ce/Ce*值从0.27~0.5,平均值为0.4,为强氧化环境,其上渣拉沟组底部炭质页岩Ce/Ce(值从0.5~0.59,仍为强氧化环境,而到渣拉沟组上部钙质泥岩,Ce/Ce(值全部大于0.78,从0.89~0.83,明显的还原环境。然而全球早寒武世这段富含有机碳的黑色页岩地层沉积时期普遍处于缺氧环境中,相当低的 $\delta^{13}\text{C}$ 值主要是由于当时在大气和海洋中高的 CO_2 浓度和缺氧海水环境引起的(Cao et al., 2004; Goldberg et al., 2007; Yang et al., 2007),与Ce/Ce(值判断的情况正好相反。之所以会出现这种矛盾的解释,本文认为可能受热水作用的影响。而且地层中Ce异常的影响因素颇多:包括形成沉积岩的海洋是否分层,以及沉积岩是否存在成岩作用及后期风化作用等(Shields and Stille, 2001)。所有的酸性热液流体的稀土模式表现出轻稀土富集,Eu和Y的正异常(Douville et al., 1999),经北美页岩组合样标准化后,Ce常有明显负异常,LREE/HREE较小,北美页岩组合样标准化曲线近于水平或左倾(李胜荣等, 1995;杨剑等, 2005)。而且海水中的Ce亏损程度不仅仅取决于氧化潜力(German and Elderfield, 1990)、微生物的活动(Moffett, 1990)、pH值(Brookins, 1989; Tricca et al., 1999; Stille et al., 2000)、水体深度(Piepgas and Jacobsen, 1992; Fig. 1b)和海洋的时代(German and Elderfield, 1990)也能将 Ce^{3+} 氧化到 Ce^{4+} ,造成Ce亏损。早寒武世处于最大海侵时期,海平面迅速上升,大大提高了表层水生物繁育率(蒲心纯等, 1993)。Ce异常与海平面升降的依赖关系说明水深控制了底层水体的氧化还原程度和Ce的亏损程度:海平面上升,底层水体溶解氧浓度降低,沉积物的Ce异常值趋负;海平面下降,底层水体溶解氧浓度升高,沉积物的Ce异常值趋正(Wilde et al., 1996; 冯洪真等, 2000)。鉴于上述解释,我们认为丹寨南皋剖面的老堡组硅质岩未受热水作用,为弱还原到弱氧化环境,牛蹄塘组的黑色页岩系由于受到热水作用,海水环境发生明显变化,已由原来的正常海水环境变化为强还原逐渐向氧化环境过渡;三都渣拉沟剖

面由于该期整套黑色页岩系都受到热水的影响而表现出强烈的缺氧环境。

Ce的负异常是指示燧石形成海洋环境的良好指标(Shimizu and Masuda, 1977; 彭军等, 1999)。在干燥气候条件下,Ce的迁移能力低,导致沉积海盆中Ce的亏损,进而沉积岩中出现Ce的负异常(于学元等, 1996)。据Murray等(1991)研究报道,在扩张洋脊、大洋底以及大陆边缘这三种不同沉积背景中沉积的硅质岩,其平均Ce/Ce(值分别为0.29、0.58和1.03。丹寨南皋的硅质岩Ce/Ce(比值为0.66~0.79,平均值为0.75来判断硅质岩的沉积环境,处于深水盆地和斜坡边缘之间,结合岩相古地理分析,说明本区硅质岩主要是在干燥气候的上斜坡环境下形成的,与湘西的晚前寒武纪的层状硅质岩(彭军等, 1999)形成环境相似。牛蹄塘组下部黑色页岩的Ce/Ce(比值为0.4~0.87,平均值为0.75,与其下的硅质岩的沉积环境相似,但在牛蹄塘组上部海水相对变浅,并稳定持续至九门冲组灰岩。三都剖面的硅质岩的Ce/Ce(比值为0.27~0.5,平均值为0.41,处于扩张洋脊和大洋底之间,说明本区的硅质岩的沉积环境主要是在较深的深海环境下形成,结合当时的古地理环境,应为下斜坡底靠近海盆的沉积。渣拉沟组顶部的黑色钙质泥岩的Ce/Ce(比值为0.83~0.89,平均值为0.86,环境明显较浅。

5 结论

研究表明丹寨南皋剖面并不像先前大多数学者所认为的都处于缺氧的大陆架边缘,而是老堡组的硅质岩仍为正常的弱氧化到弱还原海水环境,主要沉积在大洋盆地的深海环境至大陆边缘斜坡的半深海环境,并且不具热水沉积特征,进入牛蹄塘组以后海水环境发生明显变化,随着热水沉积物的加入,已由原来的正常海水环境变化为强还原逐渐向氧化环境过渡。与黔北下寒武统牛蹄塘组黑色岩系主要表现为Ce负异常的干燥气候的较深浅海的还原环境,黑色岩系为正常海水与岩浆热卤水混合沉积的产物(Feng et al., 2004; 杨剑等, 2005)的稀土模式特征相似。三都的水体在同期内明显比丹寨深,这可表现在老堡组硅质岩的沉积环境主要是在靠近盆地的水体较深的下斜坡底部环境,已为缺氧环境,且三都生物化石明显较丹寨南皋剖面少得多,说明同时期内比丹寨更为缺氧,且主要为海底热水沉积的产物。

致谢: 贵州大学王约副教授、剑河八郎农民刘峰和刘冲协助野外工作;南京大学杨竞红副教授、潘家永博士给予帮助并提供有益建议,在此一并致谢。

参 考 文 献 / References

- 曹双林,潘家永,马东升,夏菲. 2004. 湘西北早寒武世黑色岩系微量元素地球化学特征. *矿物学报*, 24(4): 415~419.
- 冯洪真, Erdtmann B-D, 王海峰. 2000. 上扬子区早古生代全岩 Ce 异常与海平面长缓变化. *中国科学(D辑)*, 30(1): 66~72.
- 高剑峰, 陆建军, 赖鸣远, 林雨萍, 濮巍. 2003. 岩石样品中微量元素的高分辨率等离子质谱分析. *南京大学学报(自然科学)*, 39(6): 844~850.
- 高振敏, 罗泰义, 李胜荣. 1997. 黑色岩系中贵金属富集层的成因: 来自固定铍的佐证. *地质地球化学*, 1: 18~23.
- 李胜荣, 高振敏. 1995. 湘黔地区牛蹄塘组黑色岩系稀土特征——兼论海相热水沉积岩稀土模式. *矿物学报*, 15(2): 225~229.
- 刘云. 1998. 皖南晚震旦世硅质岩的成因研究. *地层学杂志*, 22(2): 154~160.
- 彭军, 夏文杰, 伊海生. 1999. 湘西晚前寒武纪层状硅质岩的热水沉积地球化学标志及其环境意义. *岩相古地理*, 19(2): 29~37.
- 蒲心纯, 周浩达, 王熙林, 罗安屏, 李善姬等. 1993. 中国南方寒武纪岩相古地理与成矿作用. 北京: 地质出版社, 1~191.
- 涂光炽, 等. 1998. 低温地球化学. 北京: 科学出版社, 1~267.
- 王中刚, 于学元, 赵振华. 1989. 稀土元素地球化学. 北京: 科学出版社, 1~278.
- 杨剑, 易发成, 刘涛, 李虎杰. 2005. 黔北黑色岩系稀土元素地球化学特征及成因意义. *地质科学*, 40(1): 84~94.
- 尹恭正. 1987. 寒武系. 见: 贵州省地质矿产局. 编著. 贵州区域地质志, 地质专报(7). 北京: 地质出版社, 4~163.
- 于学元, 郑作平, 牛贺才, 郭健. 1996. 八卦庙大型金矿床稀土元素地球化学研究. *地球化学*, 25(2): 140~149.
- 赵红格, 刘池洋. 2003. 物源分析方法及研究进展. *沉积学报*, 21(3): 409~415.
- Brookins D G. 1989. Aqueous geochemistry of rare earth elements. In: Lipin B R, McKay G A. Eds. *Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements*. Min. Soc. Am., Rev. Mineral., 21: 221~225.
- Cao Shuanglin, Ma Dongsheng and Pan Jiayong. 2004. Stable isotopic geochemistry of organic carbon and pyrite sulfur from the Early Cambrian black shales in Northwestern Hunan, China. *Progress in Natural Science*, 14(2): 181~187.
- Crowley T J and Berner R A. 2001. Palaeoclimate: CO₂ and climate change. *Science*, 292(5518): 870~872.
- DeBaar H J W, Bacon M P, Brewer P G. 1985. Rare earth elements in the Pacific and Atlantic oceans. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 49: 1943~1959.
- DeBaar H J W, German C R, Elderfield H, Van Gaans P. 1988. Rare earth element distributions in anoxic waters of the Cariaco Trench. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52: 1203~1219.
- Douville E, Bienvenu P, Charlou J I, Donval J P, Fouquet Y, Appriou P, Gamo T. 1999. Yttrium and rare earth elements in fluids from various deep-sea hydrothermal systems. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 63: 627~643.
- Elderfield H, Sholkovitz E R. 1987. Rare earth elements in the pore waters of reducing nearshore sediments. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 82: 280~288.
- Feng Hongzhen, Ling Hongfei, Jiang Shaoyong, Yang Jinghong. 2004. $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ and Ceanom excursions in the post-glacial Neoproterozoic and Early Cambrian interval in Guizhou, South China. *Progress in Natural Science*, 14(2): 188~192.
- German C R, Elderfield H. 1989. Rare earth elements in Saanich Inlet, British Columbia, a seasonally anoxic basin. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53: 2561~2571.
- German C R, Elderfield H. 1990. Application of the Ce anomaly as a paleoredox indicator: the ground rules. *Paleoceanography*, 5: 823~833.
- German C R, Holliday B P, Elderfield H. 1991. Redox cycling of rare earth elements in the suboxic zone of the Black Sea. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55: 3553~3558.
- Goldberg T, Strauss H., Guo Qingjun, Liu Congqiang. (in press). Reconstructing marine redox conditions for the Early Cambrian Yangtze Platform: evidence from biogenic sulphur and organic carbon isotopes. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*.
- Jiang Shaoyong, Yang Jinghong, Ling Hongfei, Feng Hongzhen, Chen Yongquan and Chen Jianhua. 2003. Re-Os isotopes and PGE geochemistry of black shales and intercalated Ni—Mo polymetallic sulfide bed from the Lower Cambrian Niutitang Formation, South China. *Progress in Natural Science*, 13(10): 788~794.
- Jiang Shaoyong, Chen Yongquan, Ling Hongfei, Yang Jinghong, Feng Hongzhen, Ni Pei. 2006. Trace- and rare-earth element geochemistry and Pb—Pb dating of black shales and intercalated Ni—Mo—PGE—Au sulfide ores in Lower Cambrian strata, Yangtze Platform, South China. *Mineralium Deposita*, 41: 453~467.
- Moffett J W. 1990. Microbially mediated cerium oxidation in seawater. *Nature*, 345: 421~423.
- Murray R W, Buchholtz ten Brink M R, Gerlach D C, Russ G P, Jones D L. 1991. Rare earth, major and trace elements in chert from the Franciscan Complex and Monterey Group, California: Assessing REE sources to fine-grained marine sediments. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 55: 1875~1895.
- Owen A W, Armstrong H A, Floyd J D. 1999. Rare earth element geochemistry of upper Ordovician cherts from the Southern Upland of Scotland. *Journal of the Geological Society, London*, 156: 191~204.
- Pan Jiayong, Ma Dongsheng, Cao Shuanglin. 2004. Trace element geochemistry of the Lower Cambrian black rock series from northwestern Hunan, South China. *Progress in Natural Science*, 14(1): 64~70.
- Piepgas D J, Jacobsen S B. 1992. The behavior of rare earth elements in seawater: precise determination of variations in the North Pacific water column. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56: 1851~1862.
- Ruhlin D E, Owen R M. 1986. The rare earth element geochemistry of hydrothermal sediments from the East Pacific Rise: examination of a seawater scavenging mechanism. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 50: 393~400.
- Schiff J, DeBaar H J W, Wijbrans J R, Landing W M. 1991. Dissolved rare earth elements in the Black Sea. *Deep Sea Res.* 38: S805~S823.
- Shields G, Stille P. 2001. Diagenetic constraints on the use of cerium anomalies as palaeoseawater redox proxies: an isotopic and REE study of Cambrian phosphorites. *Chemical Geology*, 175: 29~

48

Shimizu H, Masuda A. 1977. Cerium in chert as an indication of marine environment of its formation. *Nature*, 266(5600): 346~348.

Sholkovitz E R, Elderfield H. 1988. Cycling of dissolved rare earth elements in Chesapeake Bay. *Global Biogeochem.* 2, 157~176.

Sholkovitz E R, Piegras D J, Jacobsen S B. 1989. The pore water chemistry of rare earth elements in Buzzards Bay sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53, 2847~2856.

Steiner M, Wallis E, Erdtmann B-D, Zhao Yuanlong, Yang Ruidong. 2001. Submarine-hydrothermal exhalative ore layers in black shales from South China and associated fossils—insights into a Lower Cambrian facies and bio-evolution. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 169: 165~191.

Stille P, Gauthier-Lafaye F, Jensen K A, Gomez P, Ewing R, Louvat D. 2000. REE migration in groundwaters close to the natural fission reactor or Bangombé (Gabon); Sm-Nd isotope evidence. *Earth Planet. Sci. Lett.* (submitted).

Tricca A, Stille P, Steinmann M, Eikenberg J, Kiefel B. 1999. Rare earth elements and Sr and Nd isotopic compositions of dissolved and suspended loads from small river systems in the Vosges mountains (France), the river Rhine and groundwater. *Chem. Geol.*, 160: 139~158.

Tucker M E. 1992. The Precambrian—Cambrian boundary: seawater chemistry, ocean circulation and nutrient supply in metazoan, extinction and biomineralization. *J. Geol. Soc., London*, 149: 655.

Wilde P, Quinby-Hunt M S, Erdtmann B-D. 1996. The whole-rock cerium anomaly: a potential indicator of eustatic sea-level changes in shales of the anoxic facies. *Sediment Geol.*, 101: 43~53.

Wright J, Schrader H, Holser W T. 1987. Paleoredox variations in ancient oceans recorded by rare earth elements in fossil apatite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51: 631~644.

Yang Jinghong, Jiang Shuanglin, Ling Hongfei, Feng Hongzhen, Chen Yongquan and Chen Jianhua. 2004. Paleoceano-graphic significance of redox — sensitive metals of black shales in the basal Lower Cambrian Niutitang Formation in Guizhou Province, South China. *Progress in Natural Science*, 14(2): 152~157.

Yang Xinglian, Zhao Yuanlong, Wang Yue and Wang Pingli. 2005. Discovery of sponge body fossils from the late Meishucunian (Cambrian) at Jinsha, Guizhou, South China. *Progress in Natural Science*, 15(8): 708~712.

Yang Xinglian, Zhu Maoyan, Guo Qingjun, Zhao Yuanlong. 2007. Organic Carbon Isotopic evolution during the Ediacaran—Cambrian transition interval in eastern Guizhou, South China: Paleoenvironmental and Stratigraphic implications. *Acta Geologica Sinica*, 81(2): 194~203.

Zhu Maoyan, Zhang Junming, Steiner M, Yang Aihua, Li Guoxiang and Erdtmann B-D. 2003. Sinian—Cambrian stratigraphic framework for shallow- to deep-water environments of the Yangtze Platform: an integrated approach. *Progress in Natural Science*, 13(12): 951~960.

REE Geochemical Characteristics of the Ediacaran—Lower Cambrian Black Rock Series in Eastern Guizhou

YANG Xinglian¹⁾, ZHU Maoyan²⁾, ZHAO Yuanlong¹⁾, Zhang Junming²⁾, GUO Qingjun³⁾, PI Daohui³⁾

1) College of Resource and Environment of Guizhou University, Guiyang, 550003;

2) State Key Laboratory of Palaeobiology and Stratigraphy, Nanjing Institute of Geology and Palaeontology, Chinese Academy of Sciences, Nanjing, 210008

3) State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang, 550002

Abstract

Analyses of REEs from the Ediacaran—Cambrian transition interval black rock series on Nangao section and Zhalagou section, eastern Guizhou, South China, characterized by: (1) lots of REEs enriched at the boundary between the Meishucunian and Qiongzhusian; (2) a distinct negative Ce anomaly and a positive Eu anomaly, indicate anoxic conditions with hydrothermal inputs. However, oxygen—deficient environment and hydrothermal inputs varied between the sections. The black shale of the Niutitang Formation in Danzhai was deposited in an oxygen—deficient environment gradually transformed to an oxic environment in the area of shallow shelf area, with occasional upwelling and hydrothermal fluid input. The black chert of the underlying Laobao Formation formed in an oxic environment between the shelf and slope. In contrast, the silicestone of the Laobao Formation in Sandu formed in an anoxic environment in deeper water with frequent hydrothermal activity, as in western Hunan and the Tarim Basin.

Key words: black rock series; Ediacaran—Cambrian transition interval; REEs; eastern Guizhou

