

# 湖南安化留茶坡硅质岩的 REE 地球化学特征及其意义

常华进<sup>1,2,3</sup> 储雪蕾<sup>1,2</sup> 冯连君<sup>1,2</sup> 黄 晶<sup>1,2,3</sup> 张启锐<sup>1</sup>

(1.中国科学院地质与地球物理研究所,北京 100029;  
2.中国科学院矿产资源研究重点实验室,北京 100029;3.中国科学院研究生院,北京 100049)

**摘要:**湖南安化留茶坡硅质岩沉积在埃迪卡拉纪末期(551~542 Ma)的深水盆地中,它们具有如下 REE 地球化学特征:和 PAAS 相比,∑REE 含量很低( $8.6 \times 10^{-6} \sim 18 \times 10^{-6}$ ,平均  $13.6 \times 10^{-6}$ ),Y/Ho 比值较高(33.6~43.9,平均 37.4),接近现代海水的 Y/Ho 比值(44);正的 La 异常( $La_N/Ce_N$  平均为 1.46),中等负的 Ce 异常(平均 0.65),弱的正 Eu 异常(平均 1.1),正的 Gd 异常(平均 1.07),正的 Y 异常(平均 1.22),LREE 和 MREE 相对于 HREE 亏损( $La_N/Yb_N$  平均为 0.17, $Gd_N/Yb_N$  平均为 0.45),显示出和现代海水相似的 REE 特征,而与海底热液流体及与热液有关的碧玉的 REE 特征明显不同。这些表明留茶坡硅质岩受陆源碎屑及热液流体的影响很小。留茶坡硅质岩是由风化作用大量带入海洋的溶解的硅质化学沉积而成的。生物作用促进了海水中溶解硅质的沉淀。

**关键词:**硅质岩;海水;热液;REE;埃迪卡拉纪;留茶坡组;湖南

**中图分类号:**P595;P534.31 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-3657(2008)05-0879-09

由于 REE 在成岩过程中的稳定性<sup>[1]</sup>,硅质岩中的 REE 已经作为重要的地球化学指示应用于岩石成因、沉积环境、构造演化及海洋古地理的研究中<sup>[2-9]</sup>。硅质岩的地层记录仅包含了有限的信息,但通过对硅质岩所记录的 REE 的研究,可以揭示诸如岩石成因、物质来源等方面的重要信息,为进一步的古环境研究提供基础支持。

在埃迪卡拉纪末期(551~542 Ma),中国南方盆地中深水区沉积了一套硅质岩,普遍具有高有机碳含量,V、U、Mo 等氧化还原敏感元素富集的特征,和寒武纪沉积的黑色页岩共称为黑色岩系。已经有部分学者<sup>[10-14]</sup>对该时期硅质岩进行了研究,但目前还没有关于湖南安化留茶坡硅质岩的论文公开发表。笔者从湖南安化留茶坡硅质岩的 REE 地球化学特征入手来探讨该硅质岩的物质来源及成因。

## 1 地质背景

中国南方中上扬子地台的基底是中、高级变质的太古宇和古元古界以及浅变质的中元古界。自基底形成以后,中扬子进入了相对稳定的地台发展阶段<sup>[10,11,15]</sup>。从早震旦世开始,中上扬子区沉积物以陆缘碎屑为主转变为碳酸盐岩、硅质岩的配置,沉积相带由北向南依次展布为碳酸盐台地-过渡带-深海盆地(图 1)。早寒武世早期区内继承了晚震旦世的岩相古地理格局,广泛沉积了磷块岩、含磷质结核黑色页岩以及碳质页岩,直接上超在灯影组白云岩和与之层位相当的留茶坡组硅质岩之上。

湖南安化留茶坡硅质岩剖面位于湘中地区,属盆地相(图 1)。该剖面是 1949 年王超翔、边效曾创建留茶坡燧石层的层型剖面,称为留茶坡组,包括晚

收稿日期:2008-03-31;改回日期:2008-05-25

基金项目:国家自然科学基金项目(40532012,40603021)和中国科学院知识创新工程项目(KZCX3-SW-141)资助。

作者简介:常华进,男,1980 年生,博士生,主要从事地球化学研究工作;E-mail:hjchang@mail.iggcas.ac.cn。

通讯作者:储雪蕾,研究员,E-mail:xlchu@mail.iggcas.ac.cn。

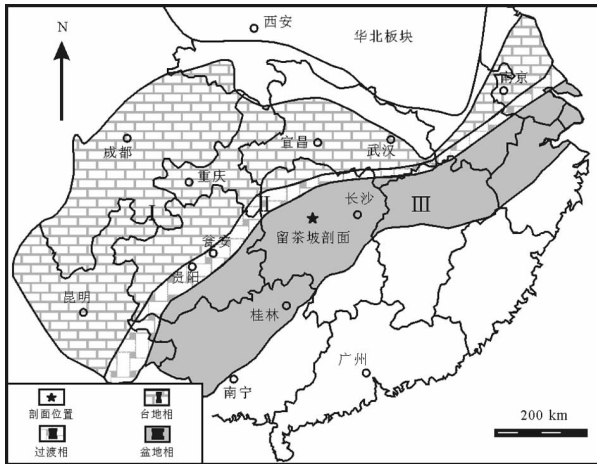


图1 留茶坡剖面及沉积环境简图(据 Steiner 等<sup>[18]</sup>修改)

Fig. 1 Map showing the location and depositional environment of the Liuchapo section of the Yangtze Platform (modified from Steiner et al. <sup>[18]</sup>)

震旦世晚期即埃迪卡拉纪末期的硅质岩沉积<sup>[11]</sup>。留茶坡组与下伏的金家洞组及上覆的寒武系下统小烟溪组均呈整合接触(图2)。从层位上看,湖南安化留茶坡组与峡东灯影组、桂北老堡组、皖南皮园村组、黔东南留茶坡组可以对比<sup>[11,16]</sup>。该剖面硅质岩 SiO<sub>2</sub> 含量在 90%以上<sup>[11,12]</sup>,厚 92 m,青灰色或灰色,具纹层;下部为厚层硅质岩,上部为薄层至中层硅质岩,顶部硅质岩的泥质含量增加并夹少量泥岩。在该剖面顶部含有文德带藻类(Vendotaenides)碎片,并共生有异地理藏的海绵骨针<sup>[17]</sup>。

## 2 样品采集与分析测试

在留茶坡剖面中,笔者采集了未风化蚀变的新鲜样品。手标本观察和岩石薄片鉴定均表明留茶坡硅质岩具隐晶质或微晶质结构,没有发现碎屑矿物颗粒,也没有交代残余结构。本次研究共分析了7块样品。在化学分析之前,对样品进行了破碎,仔细地挑选出新鲜无细脉的岩石碎块,均粉碎成200目以下的粉末。

精确称取40 mg粉末样品置于Teflon溶样罐中,加入0.5 mL HNO<sub>3</sub>、1 mL HF,加盖,超声振荡15 min,然后开盖在130~150℃的电热板上蒸至近干;加入0.5 mL HNO<sub>3</sub>、0.5 mL HClO<sub>4</sub>,在200℃的电热板上蒸至近干;加入0.5 mL HNO<sub>3</sub>、1 mL HF于200℃保温5 d;开盖,蒸至近干,加入2 mL HNO<sub>3</sub> 加盖于

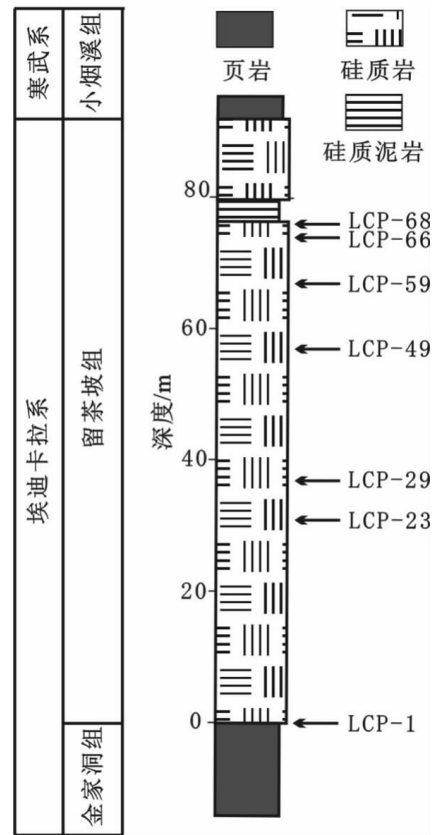


图2 留茶坡硅质岩剖面图及采样位置

Fig. 2 Section and sampling sites of the Liuchapo chert

150℃保温5 h;开盖再次蒸至近干,加入2 mL HNO<sub>3</sub> 加盖于150℃保温5 h;开盖,将溶液转移到50 mL容量瓶中,加入1 mL 500×10<sup>-9</sup> In内标,用1% HNO<sub>3</sub> 稀释至刻度。处理好的样品溶液在中国科学院地质与地球物理研究所岩石圈演化国家重点实验室的Finnigan MAT产ICP-MS上测试完成,采用PAAS<sup>®</sup>来标准化,分析精度优于±3%,分析结果见表1。Ce/Ce\*、Pr/Pr\*、Eu/Eu\*和Y/Y\*比值采用Bau M等<sup>[21]</sup>的公式计算:Ce/Ce\* = Ce<sub>PAAS</sub> / (0.5La<sub>PAAS</sub> + 0.5Pr<sub>PAAS</sub>); Pr/Pr\* = Pr<sub>PAAS</sub> / (0.5Ce<sub>PAAS</sub> + 0.5Nd<sub>PAAS</sub>); Eu/Eu\* = Eu<sub>PAAS</sub> / (0.67Sm<sub>PAAS</sub> + 0.33Tb<sub>PAAS</sub>); Y/Y\* = Y<sub>PAAS</sub> / (0.5Dy<sub>PAAS</sub> + 0.5Ho<sub>PAAS</sub>)。Gd/Gd\*比值采用Bolhar R等<sup>[21]</sup>的公式计算:Gd/Gd\* = Gd<sub>PAAS</sub> / (2Tb<sub>PAAS</sub> + Dy<sub>PAAS</sub>)。

## 3 REE 地球化学特征及讨论

### 3.1 海水及热液流体的 REE 地球化学特征

由于稀土元素(REE)独特的地球化学特性,它们成为了示踪地质过程强有力的手段,已被广泛应

表 1 留茶坡硅质岩 REE 分析( $10^{-6}$ )  
Table 1 REE analysis of the Liuchapo cherts ( $10^{-6}$ )

	LCP-1	LCP-23	LCP-29	LCP-49	LCP-59	LCP-66	LCP-68
La	3.30	1.59	1.16	2.37	1.85	1.81	3.55
Ce	4.76	2.92	1.47	4.36	2.40	2.77	3.89
Pr	0.88	0.38	0.32	0.63	0.48	0.64	0.81
Nd	3.34	1.56	1.38	2.60	1.90	2.57	2.95
Sm	0.70	0.40	0.40	0.60	0.52	0.65	0.73
Eu	0.15	0.11	0.13	0.16	0.18	0.16	0.24
Gd	0.67	0.48	0.57	0.65	1.03	0.78	0.96
Tb	0.13	0.11	0.12	0.13	0.21	0.15	0.19
Dy	0.95	0.97	0.93	0.95	1.53	1.12	1.39
Ho	0.23	0.27	0.23	0.23	0.35	0.27	0.33
Er	0.75	0.94	0.74	0.67	1.05	0.85	1.10
Tm	0.12	0.17	0.12	0.11	0.16	0.15	0.19
Yb	0.80	1.17	0.85	0.71	1.08	1.04	1.40
Lu	0.13	0.20	0.14	0.11	0.18	0.18	0.23
Y	8.59	10.49	8.21	7.56	15.50	10.43	11.24
$\Sigma$ REE	16.9	11.3	8.6	14.3	12.9	13.1	18.0
Ce/Ce <sup>*</sup>	0.64	0.87	0.55	0.82	0.59	0.58	0.53
Pr/Pr <sup>*</sup>	1.26	1.05	1.23	1.09	1.27	1.31	1.35
Eu/Eu <sup>*</sup>	0.99	1.02	1.18	1.15	1.08	1.00	1.30
Gd/Gd <sup>*</sup>	1.05	1.21	1.13	1.01	1.07	1.07	1.01
Y/Y <sup>*</sup>	1.26	1.05	1.23	1.09	1.27	1.31	1.35
Y/Ho	37.2	39.3	35.2	33.6	43.9	39.2	33.7
La <sub>N</sub> /Ce <sub>N</sub>	1.44	1.14	1.65	1.13	1.61	1.36	1.91
La <sub>N</sub> /Yb <sub>N</sub>	0.30	0.10	0.10	0.25	0.13	0.13	0.19
Gd <sub>N</sub> /Yb <sub>N</sub>	0.50	0.25	0.41	0.55	0.58	0.45	0.42

注:样品均由中国科学院地质与地球物理研究所常华进分析。

用于海洋环境及沉积物的研究中。对现代海水及热液流体的 REE 特征的了解是研究海相深水沉积硅质岩的前提。

### 3.1.1 海水的 REE 特征

现代开阔海洋(包括缺氧的大洋盆地)中海水的 REE 丰度和不同的输入源区(陆源、海底热液)及颗粒-溶液的相互作用有关<sup>[22]</sup>。海水的 REE 主要特征概括如下(图 3)。

Ce 相对于相邻 REE 元素的亏损是现代海水的特征之一。这是由于 Ce<sup>3+</sup>被氧化为溶解度低的 Ce<sup>4+</sup>并被水体中的悬浮颗粒清除掉<sup>[23]</sup>。水体中沉降颗粒具有正的 Ce 异常的 REE 配分型式支持了 Ce 优先从 REE 系列中清除行为的存在<sup>[24]</sup>。另外一个特征就是页岩标准化的海水的 REE 配分图解具有非常正的 La 异常,这可能是由于 La 缺乏内层的 4f 电子而具有在溶液中较强的稳定性的缘故<sup>[25,26]</sup>。

页岩标准化的 Gd 和 Tb 异常在各大洋海水中均被观察到<sup>[27]</sup>。和 La 一样,由于内部 4f 电子层结构的改变决定了 Gd 和 Tb 的溶解稳定性<sup>[28]</sup>,这导致颗粒的稳定性降低从而阻碍了它从水体中被清除,使得水体中 Gd 比其相邻的 REE 元素更富集<sup>[29]</sup>。

Y 和 Ho 都具有正 3 价的离子价态和相似的离子半径<sup>[30]</sup>。因此,这两个元素在自然界水体系中表现出一致的地球化学行为。然而,海水的 Y/Ho 比值(重量比,48-59)具有随着海水深度增加而减小,以及比球粒陨石和页岩值(重量比,27)高的特点<sup>[31,32]</sup>。造成这种分离的原因包括大陆物质风化过程中的元素分异,在溶液和/或表面络合行为的差异,Y 相对于 Ho 在磷酸盐中的更大溶解度<sup>[33]</sup>,颗粒物质的清除过程<sup>[32,34]</sup>,或优先结合进入 Fe 的氢氧化物的能力<sup>[35]</sup>。总体上看,所有被分析海水都具有比球粒陨石高得多的 Y/Ho 比值。

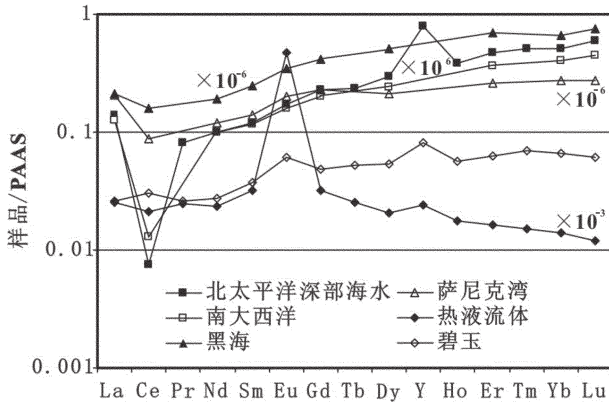


图3 现代大洋海水(包括北太平洋深部海水<sup>[38]</sup>,南大西洋<sup>[39]</sup>,黑海<sup>[36]</sup>,萨尼克湾<sup>[40]</sup>)、海底热液流体(大西洋中脊处样品、东太平洋洋中隆处样品以及 Lau Basin 样品<sup>[41]</sup>)的平均值和与海底热液硫化物矿床有关的碧玉(jasper)<sup>[37]</sup>的 PAAS<sup>[19]</sup>标准化的 REE 图解

Fig.3 PAAS<sup>[19]</sup>-normalized REE patterns for modern seawater (North Pacific Deep Water<sup>[38]</sup>, South Atlantic Ocean<sup>[39]</sup>, Black Sea<sup>[36]</sup> and Saanich Inlet<sup>[40]</sup>), submarine hydrothermal fluids (average of Mid-Atlantic Ridge samples, East Pacific Rise samples and Lau Basin samples)<sup>[41]</sup> and jasper related to seafloor hydrothermal sulfide deposits<sup>[37]</sup>

和 HREE 相比, 亏损的 LREE 和 MREE 是现代和古代海水的另一标志性特征。海水中 REE 相对的和绝对的丰度受元素和颗粒表面以及络合物配位基的亲合力控制<sup>[23]</sup>。由于 f 电子层的进一步充填, 离子半径从 LREE 到 HREE 逐渐减小, 使得轻一些的 REE 容易和碳酸盐离子结合, 而重一些的 REE 结合的少<sup>[29]</sup>。结果, 可被表面吸附作用捕获的 REE 从 La 到 Lu 逐渐减少。由此可见, 当颗粒物从水体中沉降时, LREE 和 MREE 优先被吸附而 HREE 则被保留在海水中, 导致海水中 LREE 和 MREE 相对于 HREE 的亏损。

对两个现代缺氧盆地 (Black Sea 和 Saanich Inlet) 海水的 REE 数据研究发现, 它们和氧化的开阔大洋海水的 REE 特征相似。不同的是, 缺氧盆地海水的 LREE 和 MREE 相对于 HREE 的亏损比氧化的开阔大洋海水要弱一些, 这可能与氧化还原界面下面沉积颗粒的部分溶解有关, 从而导致 Ce 的负异常弱化, 甚至出现正异常<sup>[21,36,37]</sup>。

3.1.2 海底热液的 REE 特征

自从第一组关于海底热液流体的 REE 数据发表以来<sup>[4]</sup>, 各洋区海底热液的 REE 调查也相继开展<sup>[43-48]</sup>。

所有的数据表明, 酸性的热液流体的 REE 配分图 (球粒陨石标准化) 展现出 LREE 明显富集 (La<sub>N</sub>/Yb<sub>N</sub> 平均为 2.4, Gd<sub>N</sub>/Yb<sub>N</sub> 平均为 2.57) 和 Eu 的正异常 (Eu/Eu\* 平均为 15.6) 特征。和海水相比, 热液流体具有高得多的 REE 含量<sup>[28,49,50]</sup>。在 PAAS 标准化的 REE 配分图上也可以看到这些特征 (图 3)。热液流体的 REE 配分和斜长石斑晶非常相似<sup>[51,52]</sup>, 这与高温高压下流体对斜长石的交代有关, 最容易蚀变的斜长石的 REE 控制了它在热液中的分布<sup>[53]</sup>; 或者与热液流体中有溶解的斜长石有关<sup>[54-57]</sup>。

3.2 留茶坡硅质岩的 REE 特征、物质来源与成因

海相沉积的硅质岩有多种成因。硅质岩的主要化学组成是二氧化硅, 通常它有 3 种来源: 陆源碎屑、生物来源和水成来源 (hydrogenous)<sup>[58,59]</sup>。通过沉积硅质岩的 REE 研究能够提供其物质来源和成因方面的信息。

3.2.1 陆源碎屑的影响

硅质岩一般形成于较深的水中, 受陆源碎屑 (包括粘土矿物) 的影响一般较小。由于陆源碎屑 (包括粘土矿物) 具有比海水高得多的 REE 组成, 在硅质岩中, 少量陆源物质的加入便能显著影响其 REE 等化学组成, 这和碳酸盐岩系统相似<sup>[60,61]</sup>。留茶坡硅质岩样品中的 REE 含量 (ΣREE) 为 8.6×10<sup>-6</sup>~18×10<sup>-6</sup>, 平均 13.6×10<sup>-6</sup>。和 PAAS 的 ΣREE (184.8×10<sup>-6</sup>) 相比较, 它们具有低得多的 ΣREE 含量, 表明碎屑物质的影响非常小。它们的 Y/Ho 比值 (重量比) 为 33.6~43.9, 平均 37.4, 比较接近现代海水的比值 (44), 表明没有或仅有很少量的陆源碎屑的加入<sup>[61]</sup>。PAAS 标准化的留茶坡硅质岩的 REE 配分 (图 4) 具

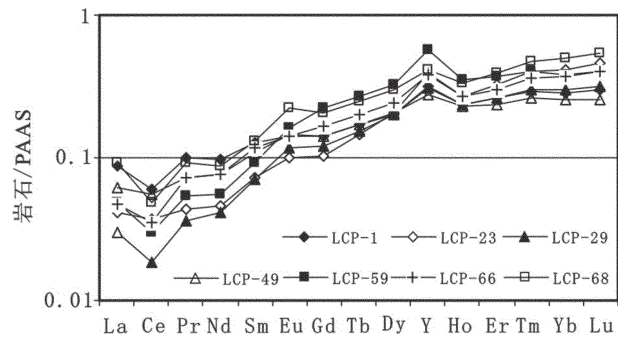


图4 留茶坡硅质岩 PAAS<sup>[19]</sup>标准化的 REE 配分图解  
Fig.4 PAAS<sup>[19]</sup>-normalized REE distribution patterns of the Liuchapo chert



有和海水相似的左倾特征,而与一般页岩平坦型的 REE 配分完全不同。McLennan<sup>[19]</sup>认为受陆源碎屑影响很小的自生沉积矿物保存了其沉积时海水的 REE 特征。据此判断,留茶坡硅质岩受陆源碎屑的影响很小。手标本观察和岩石薄片鉴定均表明留茶坡硅质岩为隐晶质或微晶质结构,既没有交代残余结构,也未发现碎屑及其他矿物颗粒。这也否定了留茶坡硅质岩是在成岩作用期间泥质交代形成的。

### 3.2.2 热液流体的影响

在与下地壳岩浆活动有关的,或是有大量碎屑长石存在的强还原环境中,元素铕一般以  $\text{Eu}^{2+}$  出现,所以正的 Eu 异常仅出现在海底热液系统,而不会出现在没有热液活动的盆地深部的海水中<sup>[42,60,62,63]</sup>。这表明热液流体的正 Eu 异常是热液与岩浆或围岩中的斜长石交代的结果<sup>[44]</sup>。实际上,从海底烟卤中流出热液沉淀的沉积物具有显著的正 Eu 异常和弱的或没有 Ce 的负异常<sup>[62]</sup>,而且 LREE 相对一般海水(典型的 LREE 亏损型)要略富集<sup>[4]</sup>。然而,通常海水中化学沉淀出的硅质沉积物和硅质岩不会具有明显的正 Eu 异常。

留茶坡硅质岩具有正的 La 异常 ( $\text{La}_N/\text{Ce}_N$  为 1.13~1.91,平均为 1.46),中等负的 Ce 异常(0.53~0.87,平均 0.65),正的 Gd 异常(1.01~1.21,平均 1.07),正的 Y 异常(1.05~1.35,平均 1.22),和 LREE 与 MREE 亏损( $\text{La}_N/\text{Yb}_N$  平均为 0.17, $\text{Gd}_N/\text{Yb}_N$  平均为 0.45)的特征。这些特征与现代海水的稀土配分特征相似,表明留茶坡硅质岩是海底化学沉积的产物,稀土特征上可能记录了原始沉积时海水的特征(表 1,图 3~4)。

留茶坡硅质岩的  $\text{Eu}/\text{Eu}^*$  比值为 0.99~1.3,平均值为 1.1,正异常不明显。和典型的海底热液系统的 REE 相比,它的 Eu 异常显得非常弱,且 LREE 强烈亏损,所以不具有热液流体的 REE 特征。和与海底块状硫化物矿床有关的碧玉的 REE<sup>[17]</sup>相比( $\text{La}_N/\text{Yb}_N$  平均为 0.44, $\text{Gd}_N/\text{Yb}_N$  平均为 0.81; $\text{Eu}/\text{Eu}^*$  平均为 1.44),它具有更弱的 Eu 异常和强烈亏损的 LREE,表明物质来源及成因上二者明显不同。因此,笔者认为留茶坡硅质岩的形成与海底热液无关,或者说海底热液提供的硅的量微不足道。

### 3.2.3 生物的影响

硅质生物死后其躯体可能成为硅质岩的物质来源。生物成因硅质岩在显生宙比较普遍。然而在埃迪

卡拉纪末期是什么状况呢?赵国连<sup>[13]</sup>认为生物作用在皖南浙西上震旦统硅质岩的聚沉过程中具有重要意义,不仅提供了硅质,也促进了硅质岩的化学沉积。唐世荣等<sup>[10]</sup>在湘、川晚震旦世硅质岩中发现了大量的放射虫、海绵骨针等生物结构。他们认为生物及其降解产物对硅质岩的形成具有不可忽视的作用。Guo 等<sup>[14]</sup>研究贵州松桃剖面留茶坡组硅质岩时认为,硅质生物体可能为硅质岩提供硅质。陈孝红等<sup>[17]</sup>研究发现留茶坡剖面顶部硅质岩含有文德带藻类(Vendotaenides)碎片,并共生有异地埋藏的海绵骨针,说明生物来源的硅质可能是留茶坡剖面顶部硅质岩的物质来源之一,生物对顶部硅质岩的形成具有重要作用。笔者研究的样品覆盖了留茶坡剖面的主体,但可能缺少顶部<sup>[17]</sup>样品(图 2)。在笔者研究的样品中还没有发现生物结构。由于 Ce 的负异常并不一定代表氧化的表层海水环境,像黑海这样典型的缺氧的深水也显示一定的 Ce 的负异常<sup>[21,36,37]</sup>,笔者认为 Guo 等<sup>[14]</sup>依据 Ce 的负异常判断为生物成因的硅质岩可能有误。目前,还不能确定埃迪卡拉纪末期海洋中是否存在大量硅质生物活动并为留茶坡硅质岩的形成提供了硅质。不过,埃迪卡拉纪末期繁盛的生物群落产生了大量的有机物质,这些有机物质下沉或悬浮在水体中,并在异养细菌的帮助下与水体中的  $\text{O}_2$  发生反应形成  $\text{HNO}_3$ ,使得底部海水偏酸性有利于硅质的沉积,如  $(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}\text{H}_3\text{PO}_4+138\text{O}_2\rightarrow\text{H}_3\text{PO}_4+16\text{HNO}_3+106\text{CO}_2+122\text{H}_2\text{O}$ <sup>[64]</sup>。笔者认为埃迪卡拉纪末期生物降解产物对硅质岩的形成具有不可忽视的作用。

在地质历史上埃迪卡拉纪末期的大气含有相当高的  $\text{CO}_2$  浓度<sup>[65]</sup>,导致大陆的化学风化作用非常强烈,如  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  比值所指示的大量的溶解的碱金属离子和硅质被输送到海洋<sup>[66]</sup>。在扬子地区的台地相形成碳酸盐岩(白云岩和石灰岩),如巨厚的灯影组白云岩和灰岩也就约在 9 Ma 期间形成;在深水的斜坡相和盆地相形成了以化学沉积为主的厚度不等的硅质岩,其分布相当广,NE-SW 走向延绵上千千米。如此大范围的深水沉积的硅质岩仅靠热液提供硅质是很难理解的,大陆强烈的化学风化才是其硅质的基本来源。笔者在研究留茶坡硅质岩的 REE 特征证实这一时期的硅质岩是化学沉积的产物,其 REE 配分反映原深部海水的特征。

## 4 结 论

形成于埃迪卡拉纪深水盆地的湖南安化留茶坡硅质岩显示出和现代海水相似的 REE 特征,而与海底热液及与海底热液有关的碧玉的 REE 特征明显不同,表明留茶坡硅质岩受陆源碎屑及海底热液的影响很小,它们为留茶坡硅质岩提供的成岩物质几乎可以忽略不计。埃迪卡拉纪末期大气中具有高的 CO<sub>2</sub> 浓度,导致大陆的化学风化作用非常强烈,大量溶解的硅质被输送到深海盆地。留茶坡硅质岩就是由这些溶解于海水中的硅质化学沉积而成。当时海洋中有丰富的营养物输入,海洋生物繁盛,生物的降解产物对硅质岩的形成起到了一定的作用。这种化学沉积的硅质岩记录了当时海水的地球化学特征,以后的工作可以利用这种化学沉积的硅质岩对埃迪卡拉纪末期的海洋环境进行研究,可能解决早期生物演化的关键理论问题。

**致谢:**中国科学院地质与地球物理研究所岩石圈演化国家重点实验室靳新娣和李东升指导完成了 REE 的分析测试,审稿人对本文修改提供了建设性意见,在此表示衷心的感谢!

## 参考文献(References):

- [1] Murray R W, Buchholtz ten Brink M R, Gerlach D C, et al. Rare earth, major, and trace element composition of Monterey and DSDP chert and associated host sediment: assessing the influence of chemical fractionation during diagenesis [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1992, 56:2657-2671.
- [2] Shimizu H, Masuda A. Cerium in chert as an indication of marine environment of its formation [J]. *Nature*, 1977, 266:346-348.
- [3] Murray R W, Buchholtz ten Brink M R, Jones D L, et al. Rare earth elements as indicators of different marine depositional environments in chert and shale [J]. *Geology*, 1990, 18:268-271.
- [4] Murray R W, Buchholtz ten Brink M R, Gerlach D C, et al. Rare earth, major, and trace elements in chert from the Franciscan complex and Monterey group, Californian: assessing REE sources to fine-grained marine sediments [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1991, 55: 1875-1895.
- [5] Murray R W. Chemical criteria to identify the depositional environment of chert: general principles and applications [J]. *Sedimentary Geology*, 1994, 90:213-232.
- [6] Ding L, Zhong D. Rare earth elements and Ce anomalies in the chert of the Paleo-Tethys Ocean, Changning-Menglian belt, western Yunnan [J]. *Sci. China (Series B)*, 1995, 25:93-100.
- [7] Armstrong H A, Owen A W, Floyd J D. Rare earth geochemistry

- of Arenic cherts from the Ballantrae Ophiolite and Leadhills Imbricated Zone, southern Scotland: implications for origin and significance to the Caledonian Orogeny [J]. *J. Geol. Soc. Lond.*, 1999, 156:549-560.
- [8] Owen A W, Armstrong H A, Floyd J D. Rare earth elements in chert clasts as provenance indicators in the Ordovician and Silurian of the Southern Uplands of Scotland [J]. *Sedimentary Geology*, 1999, 124: 185-195.
  - [9] Chen D, Qing H, Yan X, et al. Hydrothermal venting and basin evolution (Devonian, South China): Constraints from rare earth element geochemistry of chert [J]. *Sedimentary Geology*, 2006, 183: 203-216.
  - [10] 唐世荣, 王东安, 李任伟. 湘川地区震旦-寒武系硅岩的有机岩石学研究[J]. *沉积学报*, 1997, 15(1):54-59.  
Tang Shirong, Wang Dong'an, Li Renwei. Organic petrology of the Cambrian-Sinian chert from the Xiangchuan region [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 1997, 15 (1):54-59 (in Chinese with English abstract).
  - [11] 陈孝红, 汪啸风, 毛晓冬. 湘西地区晚震旦世黑色岩系地层序列、沉积环境与成因[J]. *地球学报*, 1999, 20(1):87-95.  
Chen Xiaohong, Wang Xiaofeng, Mao Xiaodong. Sequence stratigraphy and depositional environments of the late Sinian-early Cambrian black rock series in Western Hunan and its origins [J]. *Acta Geoscientia Sinica*, 1999, 20 (1):87-95 (in Chinese with English abstract).
  - [12] 彭军, 伊海生, 夏文杰. 湘黔桂地区晚前寒武纪层状硅质岩地球化学特征及成因[J]. *地质地球化学*, 1999, 27(4):33-39.  
Peng Jun, Yi Haisheng, Xia Wenjie. Origin and geochemical characteristics of late Precambrian bedded silicalites in Hunan, Guizhou and Guangxi [J]. *Geology-Geochemistry*, 1999, 27 (4): 33-39(in Chinese with English abstract).
  - [13] 赵国连. 生物作用在二氧化硅聚集沉淀过程中的意义[J]. *沉积学报*, 1999, 17(1):30-37.  
Zhao Guolian. The influence of biogenic procession on the accumulation and precipitation of silica-An example from south of Anhui and west of Zhejiang [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 1999, 17 (1):30-37(in Chinese with English abstract).
  - [14] Guo Q J, Shields G A, Liu C Q, et al. Trace element chemostratigraphy of two Ediacaran-Cambrian successions in South China: Implications for organosedimentary metal enrichment and silicification in the early Cambrian [J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2007, 254:194-216.
  - [15] 汪建国, 陈代钊, 王清晨, 等. 中扬子地区晚震旦世-早寒武世转折期台-盆演化及烃源岩形成机理 [J]. *地质学报*, 2007, 81(8): 1102-1109.  
Wang Jianguo, Chen Daizhao, Wang Qingchen, et al. Platform evolution and marine source rock deposition during the terminal Sinian to early Cambrian in the middle Yangtze region [J]. *Acta Geologica Sinica*, 2007, 81(8):1102-1109(in Chinese with English abstract).

- [16] 湖南省地质矿产局. 湖南省区域地质志[M]. 北京:地质出版社, 1988:25-40.  
Hunan Bureau of Geology and Mineral Resources. Regional Geology of Hunan Province [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1988:25-40 (in Chinese).
- [17] 陈孝红, 汪啸风. 湘西地区晚震旦世-早寒武世黑色岩系的生物和有机质及其成矿作用[J]. 华南地质与矿产, 2000, (1):16-23.  
Chen Xiaohong, Wang Xiaofeng. Biota and organic matter in late Sinian and early Cambrian black rock series of West Hunan and their significance to metallization [J]. Geology and Mineral Resources of South China, 2000, (1):16-23 (in Chinese with English abstract).
- [18] Steiner M, Wallis E, Erdtmann B D, et al. Submarine-hydrothermal exhalative ore layers in black shales from South China and associated fossils-insights into a Lower Cambrian facies and bio-evolution [J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 2001, 169: 165-191.
- [19] McLennan S M. Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes [C]// Lipin B R and McKay G A (eds.). Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements. Mineralogical Society of America, Reviews in Mineralogy, 1989, 21:169-200.
- [20] Bau M, Dulski P. Distribution of yttrium and rare-earth elements in the Penge and Kuruman iron-formations, Transvaal Supergroup, South Africa [J]. Precambrian Research, 1996, 79:37-55.
- [21] Bolhar R, Kamber B S, Moorbath S, et al. Characterisation of early Archaean chemical sediments by trace element signatures [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2004, 222:43-60.
- [22] Elderfield H. The oceanic chemistry of the rare-earth elements [J]. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 1988, A325:105-126.
- [23] Sholkovitz E R, Landing W M, Lewis B L. Ocean particle chemistry:the fractionation of rare earth elements between suspended particles and seawater [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1994, 58: 1567-1579.
- [24] Masuzawa T, Koyama M. Settling particles with positive Ce anomalies from the Japan Sea [J]. Geophysical Research Letters, 1989, 16 (6):503-506.
- [25] De Baar H J W, Schiff J, Byrne R H. Solution chemistry of the rare earth elements in seawater [J]. European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry, 1991, 28:357-373.
- [26] Zhang J, Nozaki Y. Rare earth elements and yttrium in seawater: ICP-MS determination in the East Caroline, Coral Sea, and South Fiji basins of the western South Pacific Ocean [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1996, 60 (23):4631-4644.
- [27] De Baar H J W, Brewer P G, Bacon M P. Anomalies in rare earth distributions in seawater:Gd and Tb [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1985a, 49:1961-1969.
- [28] De Baar H J W, Bacon M P, Brewer P G. Rare earth elements in the Pacific and Atlantic Oceans [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1985b, 49:1943-1959.
- [29] Lee J H, Byrne R H. Complexation of trivalent rare earth elements (Ce, Eu, Gd, Tb, Yb) by carbonate ions [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1992, 57:295-302.
- [30] Shannon R D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides [J]. Acta Crystallographica, 1976, A32:751-767.
- [31] Byrne R H, Lee J H. Comparative yttrium and rare earth element chemistries in seawater[J]. Marine Chemistry, 1993, 44:121-130.
- [32] Nozaki Y, Zhang Y S, Amakawa H. The fractionation between Y and Ho in the marine environment [J]. Earth and Planetary Science Letters, 1997, 148:329-340.
- [33] Bau M, Dulski P, Möller P. Yttrium and holmium in South Pacific seawater:vertical distribution and possible fractionation behaviour [J]. Chemie der Erde, 1995, 55:1-15.
- [34] Zhang Y S, Amakawa H, Nozaki Y. The comparative behaviours of yttrium and lanthanides in the seawater of the North Pacific [J]. Geophysical Research Letters, 1994, 21 (24):2677-2680.
- [35] Bau M. Scavenging of dissolved yttrium and rare earths by precipitating iron oxyhydroxide:experimental evidence for Ce oxidation, Y-Ho fractionation, and lanthanide effect [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1999, 63 (1):67-77.
- [36] German C R, Holliday B P, Elderfield H. Redox cycling of rare earth elements in the suboxic zone of the Black Sea [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1991, 55:3535-3558.
- [37] Slack J F, Grenne T, Bekker A, et al. Suboxic deep seawater in the late Paleoproterozoic:Evidence from hematitic chert and iron formation related to seafloor-hydrothermal sulfide deposits, central Arizona, USA [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2007, 255: 243-256.
- [38] Alibo D S, Nozaki Y. Rare earth elements in seawater:particle association, shale normalization, and Ce oxidation [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1998, 63:363-372.
- [39] German C R, Masuzawa T, Greaves M J, et al. Dissolved rare earth elements in the Southern Ocean:cerium oxidation and the influence of hydrography [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1995, 59:1551-1558.
- [40] German C R, Elderfield H. Rare earth elements in Saanich Inlet, British Columbia, a seasonally anoxic basin [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1989, 53:2561-2571.
- [41] Douville E, Bienvenu P, Charlou J L, et al. Yttrium and rare earth elements in fluids from various deep-sea hydrothermal systems [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1999, 63 (5):627-643.
- [42] Michard A, Albarède G, Michard G, et al. Rare-earth elements and uranium in high-temperature solutions from East Pacific Rise hydrothermal vent field (13°N) [J]. Nature, 1983, 303:795-797.
- [43] Michard A, Albarède F. The REE content of some hydrothermal fluids [J]. Chemical Geology, 1986, 55:51-60.
- [44] Campbell A C, Palmer M R, Klinkhammer G P, et al. The chemistry of hot springs on the Mid-Atlantic Ridge [J]. Nature,

- 1988, 335:514-519.
- [45] Mitra A. Rare Earth Element Systematics of Submarine hydrothermal Fluids and Plumes [D]. PhD thesis. Univ. Cambridge, 1991:119.
- [46] Fouquet Y, Von Stackelberg U, Charlou J L, et al. Metallogenesis in Back-Arc Environments: The Lau Basin example [J]. *Econ. Geol.*, 1993, 88:2154-2181.
- [47] Mitra A, Elderfield H, Greaves M J. Rare earth elements in submarine hydrothermal fluids and plumes from the Mid-Atlantic Ridge [J]. *Marine Chemistry*, 1994, 46:217-235.
- [48] James R H, Elderfield H, Palmer M R. The chemistry of hydrothermal fluids from the Broken Spur site, 29°N Mid-Atlantic Ridge [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59 (4):651-659.
- [49] Elderfield H, Greaves M J. The rare earth elements in seawater [J]. *Nature*, 1982, 296:214-219.
- [50] Piepgras D J, Jacobsen S B. The behavior of rare earth elements in seawater: Precise determination of variations in the North Pacific water column [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1992, 56:1851-1862.
- [51] Phinney W C, Morrison D A. Partition coefficients for calcic plagioclase: implications for Archean anorthosites [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1990, 54:1639-1654.
- [52] Papike J J, Fowler G W, Shearer C K, et al. Ion microprobe investigation of plagioclase and orthopyroxene from lunar Mg-suite norites: implications for calculating parental melt REE concentrations and for assessing postcrystallization REE redistribution [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, 60 (20):3967-3978.
- [53] Klinkhammer G P, Elderfield H, Edmond J M, et al. Geochemical implications of rare earth element patterns in hydrothermal fluids from mid-ocean ridges [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1994, 58 (23):5105-5113.
- [54] Berndt M E, Seyfried Jr W E, Janecky D R. Plagioclase and epidote buffering of cation ratios in mid-ocean ridge hydrothermal fluids: Experimental results in and near the supercritical region [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1989, 53:2283-2300.
- [55] Muir I J, Bancroft G M, Shotyky W, et al. A SIMS and XPS study of dissolving plagioclase [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1990, 54:2247-2256.
- [56] Hellmann R, Eggleston C M, Hochella M F, et al. The formation of leached layers on albite surfaces during dissolution under hydrothermal conditions [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1990, 54:1267-1281.
- [57] Berndt M E, Seyfried Jr W E. Calcium and sodium exchange during hydrothermal alteration of calcic plagioclase at 400°C and 400 bars [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1993, 57:4445-4451.
- [58] Piper D Z. Seawater as the source of minor elements in black shales, phosphorites and other sedimentary rocks [J]. *Chemical Geology*, 1994, 114:95-114.
- [59] Piper D Z, Isaacs C M. Minor elements in Quaternary sediments from the Sea of Japan: a record of surface-water productivity and intermediate-water redox conditions [J]. *Geological Society of America Bulletin*, 1995, 107:54-67.
- [60] Taylor S R, McLennan S M. *The Continental Crust: its Composition and Evolution* [M]. Blackwell, Oxford, 1985.
- [61] Webb G E, Kamber B S. Rare earth elements in Holocene reefal microbialites: a new shallow seawater proxy [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, 64:1557-1564.
- [62] German C R, Klinkhammer G P, Edmond J M, et al. Hydrothermal scavenging of rare earth elements in the ocean [J]. *Nature*, 1990, 345:516-518.
- [63] German C R, Hergt J, Palmer M R, et al. Geochemistry of a hydrothermal sediment core from the OBS ventfield, 218N East Pacific Rise [J]. *Chemical Geology*, 1999, 155:65-75.
- [64] Tribouillard N, Algeo T J, Lyons T, et al. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update [J]. *Chemical Geology*, 2006, 232:12-32.
- [65] Berner R A. A model for atmospheric CO<sub>2</sub> over Phanerozoic time [J]. *Am. Jour. Sci.*, 1991, 291:339-376.
- [66] Shields G, Veizer J. Precambrian marine carbonate isotope database: Version 1.1 [J]. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 2002, 3, DOI:10.1029/2001GC000266.



## REE geochemistry of the Liuchapo chert in Anhua, Hunan

CHANG Hua-jin<sup>1,2,3</sup>, CHU Xue-lei<sup>1,2</sup>, FENG Lian-jun<sup>1,2</sup>, HUANG Jing<sup>1,2,3</sup>, ZHANG Qi-rui<sup>1</sup>

(1. *Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100029, China;*

2. *Key Laboratory of Mineral Resources, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100029, China;*

3. *Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China*)

**Abstract:** The Liuchapo chert in Anhua County, Hunan Province, South China, was deposited in a terminal Ediacaran (551–542 Ma) deep-sea basin. It has the following REE geochemical characteristics: it has very low REE concentrations (range  $8.6 \times 10^{-6}$ – $18 \times 10^{-6}$ ; average  $13.6 \times 10^{-6}$ ) and high Y/Ho ratios (range 33.6–43.9; average 37.4), indicating that the ratio is close to that of modern seawater. They are also characterized by positive La anomalies ( $L_{a_N}/C_{e_N}$  1.46 on average), moderate negative Ce anomalies (average 0.65), weak positive Eu anomalies (average 1.1), positive Gd anomalies (average 1.07), positive Y anomaly (average 1.22) and depletion of LREE and MREE relative to HREE ( $L_{a_N}/Y_{b_N}$  0.17 on average;  $Gd_N/Y_{b_N}$  0.45 on average). These characteristics are similar to those of modern seawater but notably different from those of hydrothermal fluids or jasper related to seafloor hydrothermal sulfide deposits, suggesting the influence of terrigenous detrital input and hydrothermal fluids on is trivial and negligible. The Liuchapo chert formed by chemical deposition of huge amount of dissolved silica that was produced by chemical weathering and brought to the sea. Biological processes promoted precipitation of dissolved silica in seawater.

**Key words:** chert; seawater; hydrothermal fluids; rare earth elements (REE); Ediacaran; Liuchapo Formation; Hunan Province

---

**About the first author:** CHANG Hua-jin, male, born in 1980, Ph.D. candidate, mainly engages in geochemical research; E-mail: [hjchang@mail.iggcas.ac.cn](mailto:hjchang@mail.iggcas.ac.cn).

**Corresponding author:** CHU Xue-lei, professor, E-mail: [xlchu@mail.iggcas.ac.cn](mailto:xlchu@mail.iggcas.ac.cn).