

扬子东南大陆边缘晚前寒武纪 古海洋演化的稀土元素记录

伊海生 彭 军 夏文杰

(四川成都理工学院, 成都 610059)

提 要 本文采用中子活化方法分析了晚震旦~早寒武纪 19 件样品的稀土元素组成, 发现硅质岩石 REE 配分形式有着复杂的变化, 初步可以划分为五种类型, 包括“台地型”、“红海型”、“海水型”及两种特殊的配分形式。剖面上 Ce 异常由小到大的演变反映了古海洋底层水由缺氧环境向氧化条件的逐渐转化。正 Eu 异常的出现代表了热水沉积事件的存在。

关键词 硅质岩 稀土元素 古海洋 缺氧环境 热水事件

第一作者简介 伊海生 男 36 岁 副教授 沉积学

晚震旦~早寒武世硅质岩在扬子板块的东南大陆边缘有着广泛的分布。通过沉积组合、地层层序和大地构造背景的综合分析, 已建立的古地理格架证实硅质岩沉积出现在台地边缘斜坡至深水盆地的海洋环境中^(1,2)。产于隐生宙与显生宙过渡相地层中的这套硅质岩石单元, 蕴藏着丰富的古海洋环境演化的信息。因此, 有可能利用稀土元素的特殊地球化学行为来探索古海洋环境演化的沉积记录。

利用稀土元素判别沉积环境的研究可以追溯到 Shimizu 和 Masuda(1977)⁽³⁾的工作。他们对比了深海和大陆上燧石样品的稀土元素分布特点, 提出铈(Ce)异常是指示海洋环境的标志。Steinberg 等(1983)⁽⁴⁾试图利用稀土元素确定层状燧石岩沉积的海水深度。最近, Murray 等(1990)⁽⁵⁾根据 Ce 的亏损程度划分出了大陆边缘、洋盆区和扩张洋中脊区三种沉积环境的燧石岩组合。Wang 等(1986)⁽⁶⁾对南大西洋深海碳酸盐沉积物的早期研究建立了用 Ce 异常识别缺氧事件的出现。他们发现, 安哥拉盆地的底层海水在白垩纪是还原条件, 大约在 54My 南大西洋的海水逐渐演变成与现代相似的氧化环境。对这种变化的解释是南大西洋的扩张和阻碍水循环补给的奥格兰德隆起—鲸鱼海岭沉没而使得水循环条件得以改善。采用介壳化石中稀土元素的 Ce 异常做为古海水氧化还原条件波动的标志亦有报导^(7,8)。有关沉积作用过程中稀土元素的地球化学前人进行了系统总结⁽⁹⁾。

在本文中, 我们讨论了以下问题, 大陆边缘型硅质岩中 REE 的分配形式; 海相硅质岩的 Ce 异常作为古海水氧化还原条件的标志及其影响因素; Eu 异常及其可能的热水来源。这些探讨主要以晚震旦~早寒武世留茶坡组样品的元素数据为依据的, 已完成的沉积环境分析和古地理再造为本文的讨论提供了基础。

1 取样位置

留茶坡组硅质岩系统样品采自出露于沅陵县岩屋滩水库西岸,该剖面的生物地层学、沉积特征和矿物组成已进行了详细的描述,并提出硅质岩主要是生物或生物化学成因的^①。留茶坡组在这个剖面上由于河谷切割而暴露出来,露头连续,与上覆下伏地层接触关系十分清楚。剖面最底部为中厚层状(20cm~30cm)硅质岩,纹层和条带构造发育,间夹有白云岩透视镜体,中部由中薄层状(5cm~15cm)硅质岩构成;上部间夹有黑色页岩或二者构成韵律互层;顶部递变为黑色页岩。这套地层记录了从碳酸盐台地边缘斜坡到深水盆地相的转变过程,因而提供了一个探讨稀土元素变化规律和沉积环境之间相互关系的理想剖面。

从湖南双溪和泸溪也采集了一些样品(样品 SX、PS),这个地区留茶坡组地层的岩石特征与岩屋滩剖面类似,但其底部发育单层厚约 60cm~130cm 的红色、青灰色富 Fe 和 Mn 的硅质岩,呈隐晶结构,与上述黑色硅质岩形成鲜明的对比。留茶坡组硅质岩及其同期的沉积物也广泛地出露在广西北部 and 贵州东部地区。我们采集的有关样品即有纹层状硅质岩(样品 SX),黑色块状硅质岩(样品 DH、XH、HL),亦有剖面上与碳酸盐岩组合的薄层硅质岩(样品 WH、ZY)以及硅化条带和结核(样品 TD、SD)。所采集的这些样品代表了一系列硅质岩的端元岩石类型,它们分布于从台地边缘到深水、半深水盆地的广大范围内。

2 分析程序

所有 19 个样品用中子活化分析技术检测出 La、Ce、Nd、Sm、Eu、Tb、Yb 和 Lu 8 个稀土元素,分析精度 $0.01^{-6} \sim 1 \times 10^{-6}$ 。

稀土元素按 Piper(1974)^{①②}提出的平均页岩组合样数值标准化来投绘。铈(Ce)和铕(Eu)异常用 $\delta Ce = Ce/Ce^{\text{①}}$ 或 $\delta Eu = Eu/Eu^{\text{②}}$ 计算求得。其中 $Ce^{\text{①}}$ 、 $Eu^{\text{②}}$ 值分别采用标准化了的样品中 La、Nd 或 Sm、Tb 丰度值通过线性内插获得的。

3 分析结果

3.1 稀土元素的配分模式

从中子活化分析结果来看,研究区硅质岩石的稀土元素含量变化极大,稀土总量^③最高达 143.26×10^{-6} ,最低为 5.46×10^{-6} 。一般地,轻稀土元素含量远远大于重稀土元素含量,La/Yb 比值变化于 1.82~15.6 之间,Sm/Eu 和 Yb/Lu 值波动范围分别为 0.13~5.27 和 0.33~7.57。

从样品的页岩标准化配分曲线中可以发现,不同产状和不同的岩石类型之间稀土元素分布具有明显的差异。按轻稀土元素(La—Eu)与重稀土元素(Gd—Lu)或轻稀土(La—Nd)、中组稀土(Sm—Tb)和重稀土(Dy—Lu)的相对富集程度及铈(Ce)和铕(Eu)异常分布,可以

$$\text{① } \delta Ce = Ce/Ce = \frac{Ce_N}{\frac{1}{2}(La+Nd)_N}$$

$$\text{② } \delta Eu = Eu/Eu = \frac{Eu_N}{\frac{1}{2}(Sm+Tb)_N}$$

③ 指 8 个元素含量之和

划分出五类配分模式(图 2)。

I 型: 以明显的负 Ce 异常和正 Eu 异常为特征,轻稀土相对于重稀土有明显的富集,配分曲线向右略有倾斜。代表这一类配分形式的三件样品采自浅水碳酸盐台地边缘相,呈硅化结核、条带和不规则层状出现在碳酸盐岩层中,岩石薄片观察尚可见到残余核形石、砂屑和球粒。这种配分形式可称之为“台地型”。

II 型: 典型的中组稀土亏损而轻重稀土相对富集,配分曲线呈下凹状,Ce 和 Eu 异常不明显。这种配分形式与红海热卤水池中含金属软泥相似,命名为“红海型”。具有这种配分形式的样品主要产于台缘斜坡环境至深水区,一般呈青灰色、黑色。富有机质和泥质,单独成层,少数与黑色页岩构成韵律互层。

III 型: 配分曲线与海水相似,称之为“海水型”。轻稀土相对于重稀土略有亏损,明显的负 Ce 异常,无 Eu 异常。具有这种配分形式的几件样品皆采自留茶坡组顶部与黑色页岩互层段。岩石呈黑色,可观察到海绵骨针化石。

IV 型: 这是一种最常见的稀土配分模式,表现出强烈的轻稀土亏损、重稀土富集的配分形式,标准化曲线向左陡倾斜,具有明显的负 Ce 异常和正 Eu 异常。岩石产于深水盆地相带,呈黑色、毫米级纹层极为发育,呈薄层状产出。

V 型: 稀土配分模式与 IV 型相似,但缺乏明显的铕异常。具有这种配分形式的硅质岩是留茶坡组的一个特殊岩类。见于湖南泸溪蒲市,黔阳双溪和广西泗里口剖面的最底部,岩石呈青灰色、灰白色,隐晶结构,具壳状断口,少杂质,SiO₂ 含量常在 98% 以上。

3.2 铈和铕异常在剖面上的变化

图 3 是岩屋滩剖面硅质岩的稀土元素页岩标准化模式曲线,样品是按岩性段采集的。由图中可见,它们的变化有如下规律:

(1)剖面最底部的 14 层硅质岩是产于黑色页岩之中的夹层,其稀土配分曲线呈上凸状,以中组稀土明显富集为特征。具有这种分布模式的样品在广西三江泗里口剖面底部也可见到,这似乎是留茶坡组底部硅质岩的普遍特征,这种配分形式与深水铁锰结核相似,推测在碳酸盐溶跃层(Lysocline)之下 REE 的差异性再溶解或 REE 浓度不同的载体的混合造成了这中 REE 模式^[9,10]。剖面中部 19、22 和 25 层具有 IV 型分布,出现轻稀土相对重稀土的强烈亏损。29 层与 14 层形成明显的对比,与 II 型分布相似,出现中组稀土的亏损。31 层和 32 层位于晚前寒武纪和寒武纪的过渡层段,配分曲线具有海水型分布,呈平坦状或重稀土略有富集。

(2)从剖面底部到顶部,清楚地显示了负 Ce 异常逐渐增加,代表了沉积环境的逐渐演变过程。沉积于剖面底部的硅质岩不显 Ce 异常或极低的正异常,接近于剖面顶部的 31 层具有最大的负 Ce 异常,该层中已鉴定出海绵骨针化石。向上到薄层硅质岩与黑色页岩互层段的 32 层时,负 Ce 异常略有减少的趋势,区域上该层常含磷结核或磷块岩。整个剖面上,负 Ce 异常从下部的 0.94 变动至顶部的 0.51 之间,从距底部 14m 到 40m 这一连续而急剧变化的层段(19 层~31 层), δCe 波动于 0.40~0.62 范围内。

(3)Eu 异常的变化相对要复杂。剖面底部硅质岩几乎不显示 Eu 异常,19 层和 22 层开始出现正 Eu 异常,25 和 29 层硅质岩沉积是 Eu 异常的转换期,表现出弱的正 Eu 异常或负 Eu 异常。从剖面的这一段向上,岩石中菌藻类微体化石逐渐发育, Eu 异常消失。因此,岩屋滩剖面上 Eu 异常呈现出从接近于 1.0 到 1.15,再到 0.81,最后又变为约为 1.0 的完整周

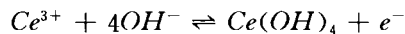
期。

4 讨论

海相沉积物中的 REE 及 Ce、Eu 异常为研究古海洋的演化提供了新的标志。然而,古代岩石记录中的 REE 有两种成因类型:陆成的和水成的两种。岩石中泥质组分中的 REE 是典型陆源起源的,并保存了源岩的记录。太古代后泥质岩研究的一个重要发现是,REE 的含量相当一致,其配分形式总的特征与北美页岩相似^[11,12]。因此,硅质岩石中 REE 的变化在很大程度上反映了化学或生物组分中的 REE 分布情况。如果这些组分中稀土非海水来源的话,或者是在成岩阶段捕获的并且重结晶期间发生活动迁移,那么海水中 REE 的任何记录,特别是 Ce, Eu 异常,都被掩盖了。现代海洋研究证实,硅质、钙质生物及水成化学沉积物的 REE 都与海水相似,似乎成岩、重结晶作用仅引起了 REE 的丢失,但并不影响它的分配形式^[3,5]。聚类分析表明,REE 中轻稀土 La、Ce、Nd、Sm 与 Hf、Th、U 的相关性最好,重稀土 Eu、Tb、Yb、Lu 一般与 U、Hf、Sc 紧密共生。铀是一个典型的水成元素,多呈吸附形式出现,而象 Hf, Sc, Th 等元素很少能在成岩作用过程产出。推测岩石中大部分 Hf, Sc, Th 是残余碎屑物质,部分是碎屑矿物与底层海水作用后的难溶氢氧化物被吸附或沉淀的^[6]。在所分析的 19 件样品中,一般 SiO₂ 含量都在 90% 以上,我们认为纯硅质岩石中的稀土元素的大部分是直接来自海水中的,或是在埋藏之前从底层海水或孔隙水中沉淀出来。由此可以推测 Ce、Eu 异常所反映的古海水演变。

4.1 Ce 异常与古海洋氧化还原条件

稀土元素是一类地球化学行为相似的元素组,它们以三价态出现并且在沉积环境中表现出连续的变化。铈是一个例外,它在海水中要发生明显的氧化,呈不溶的四价态而优先沉淀,从而产生强烈的与其它 REE 的分馏效应。Goldberg 等^[13](1963)首先发现了海底 Fe—Mn 结核中有 Ce 的富集,提出 Ce 从海水中析出并聚积在这些自生矿物相中,后来对大洋海水的研究证实了这个观点^[14]。Klinkhammer^[15](1983)对热水活动区 Ce 异常的研究进一步支持了 Ce 与 Fe、Mn 相共沉淀的机理。由于 Ce³⁺ 氧化为不溶的 Ce⁴⁺,可以认为 Ce 异常的变化与底层海水的氧化还原电位有关。在海水中,Ce³⁺ 氧化成 Ce⁴⁺ 可以下述反应方程式表示:



由于 CeO₂ 比 Ce(OH)₄ 更稳定,实际上 CeO₂ 控制着上述反应的进行。在 pH 值为 8.0 时,上述反应的 Eh 值是 0.34V^[16],根据稍有不同的热力学数据计算,上述反应的 Eh 值变化于 0.13~0.27V 之间。海水和沉积物中测量地 Eh 范围为 0.25~0.47V,平均约 0.35V,因此 Ce³⁺ 的氧化可以出现在大部分海洋环境,现代的开阔大洋都是以负 Ce 异常为特征。然而,在 Eh 值低于 0.25V 以下的海水中,可能没有 Ce 的充分氧化发生,也不会出现负 Ce 异常。如测量的波罗的海底层水的 Eh 和 pH 值分别为 0.28V 和 8.3,而其中的海底锰结核中就没有 Ce 的富集。在太平洋红色粘土沉积物中,Eh 值可高达 0.4V,相应地,Fe—Mn 结核中有高的正 Ce 异常^[1]。由于吸附作用是将溶于海水中的 REE 转移至沉积物的主要机制,所以古海洋中 REE 的标型特征和底层水的氧化还原条件波动也记录在这些海相水成化学沉积物中。

岩屋滩剖面在区域上位于北部碳酸盐台地与南部深水沉积之间的斜坡地带。从早期的

碳酸盐浊流沉积经过硅质沉积阶段最终为黑色页岩覆盖,代表了一个海水变深的加积或退积层序。在沉积环境的演变过程中, δCe 值的增加可以解释为古海洋底层水由还原条件逐渐变化为氧化环境。没有证据表明河口径流影响着 Ce 异常,因为无论台地边缘、斜坡和深水盆地环境的硅质岩都表现出不同程度的负 Ce 异常。而且代表正常海洋条件的负 Ce 异常也与古生物演化资料是吻合的,海绵骨针产出的最低层位也是 δCe 极剧变化的地段,Ce 异常也曾被认为是指示海底热水活动的一个标志,如东太平洋隆起区和马里亚纳海沟的海水就比大西洋海水更贫 Ce^[15]。然而,东太平洋隆起和 Galapagos 裂谷区含金属软泥页岩标准化模式与海水相似,并且负 Ce 异常被用作为 REE 海水来源的判据^[17]。热卤水池的金属沉积物没有负 Ce 异常或 Ce 异常极小,而显正 Eu 异常,但其特征与东太平洋北纬 13°热液喷口群流体的 REE 极为相似^[18,19]。总体看来,无论是水成或是热水沉积物,其稀土元素配分模式反映的是底层水稀土元素分布特点,Ce 异常波动代表了底层水的氧化还原条件。

研究区古海水氧化还原条件的演变可能有几种解释:(1)晚前寒武纪的海水总体面貌是缺氧的,它与寒武纪之后的海水具有不同的化学性质,而留茶坡组沉积正好位于缺氧到富氧这一转换期;(2)随着海侵扩大,海平面上升,底层海水的循环程度改善;(3)海底喷流的热卤水在水柱中分层造成了底层海水中的缺氧沉积。已知与留茶坡组同时沉积的碳酸盐岩类型与显生宙的基本相似。这似乎排除了晚前寒武纪大洋具有独特化学性质这一说法。底层海水循环改善和热卤水分层的共同作用是古海洋底层水由缺氧逐渐演变为氧化条件的可能机理,其细节有待于进一步研究。

4.2 Eu 异常与热水沉积事件

Fryer(1977,1983)和 Graf(1978)^[20,21]发现正 Eu 异常是太古界含铁硅质岩建造的一个显著特征,而在元古界同类化学沉积物中并不存在。他们提出正 Eu 异常的产生是在还原条件下 Eu^{3+} 转变成 Eu^{2+} 所致。然而,研究证实在氢氧化铁沉淀的环境中 Eu^{3+} 是主要的;同时,一般的海水也不具备促使 Eu 还原的 E_h 值。因此太古代的条带状铁硅质建造的 Eu 异常被解释为强还原的热液流体注入或大洋玄武岩经受海底蚀变而继承了来源区的特征^[22]。上述观点也得到了现代海洋研究的支持,例如 Michard 等报导的东太平洋洋底热液喷口群中的热水就具有明显的正 Eu 异常,Galapagos 裂谷和红海热卤水池中金属沉积物亦具有类似的特征^[18,19]。因此,研究区硅质岩石普遍发育的正 Eu 异常反映了海底热泉喷流的影响。剖面上,以典型的 Eu 异常为代表的热水沉积更多地见于留茶坡组中下部,而上部则与海水的分布形式类似,正常海相的骨针化石和菌藻类微生物的发育为上述解释提供了依据。

5 结 论

(1)硅质岩的 REE 配分形式有着复杂的变化,文中初步提出了五种类型的分布模式,它们除了受古海洋水化学性质的控制之外,还可能与沉积环境、水深、碎屑注入物质、有机质含量等因素有关。

(2)沉积记录中 Ce 异常的波动反映了晚前寒武纪底层海水由缺氧到氧化环境的转变,水循环状态的改善可能与海平面上升有关。

(3)正 Eu 异常的发现证实了热水作用的存在。

收稿日期:1994年3月12日

参 考 文 献

- [1] 夏文杰等,1993,湘西地区震旦纪菌藻硅质岩特征及形成机理探讨;矿物岩石,13(3):21~28.
- [2] 伊海生,1994,扬子地台东南大陆边缘上震旦统硅质岩的超微结构及其成因;地质学报,68(2):132~141.
- [3] Shimizu, H. et al., Cerium in chert as an indication of marine environment of its formation. *Nature*, 266(1977):346~348.
- [4] Steinberg, M. et al., In: Iijim A. Hein, J. R., Siever, R. ed: Siliceous deposits in the Pacific Region. Amsterdam, Elsevier, 193~210.
- [5] Murray, R. W. et al., Rare earth elements as indicators of different marine depositional environments in cherts and shale. *Geology*, 18(1990):268~271.
- [6] Wang, Y. L. et al., Rare earth element geochemistry of south Atlantic deep sea sediments: Ce anomaly change at 54My. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 50(1986), 1337~1355.
- [7] 赵振华等,1989,大阳岔寒武-奥陶系界线层剖面的无纹钢及沉积岩微量元素地球化学,中国科学B辑,8:877~887.
- [8] 吴明清等,1992,塔里木盆地西缘古海洋氧化还原条件的变化-介壳化石的稀土元素铈异常证据;中国科学B辑,2:206~215.
- [9] 沉积地球化学编写组,1989,沉积作用过程中稀土元素的地球化学;岩相古地理,39(1):58~66,40(2):44~51.
- [10] Piper, D. Z., Rare earth elements in the sedimentary cycle: a summary. *Chem. Geol.* 14(1974):285~304.
- [11] Haskin, M. A. et al., Rare earth in sediments. *J. Geophys. Res.*, 71(1966):6091~6105.
- [12] Nance, w. b. et al., Rare earth element patterns and crustal evolution-Archean sedimentary rocks from Kalgoorlie, Australia. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 41(1977):225~231.
- [13] Goldberg, e. D. et al., Rare-Earth distributions in the Marine environment. *J. Geophys. Res.* 68(1963):4209~4217.
- [14] Elderfield, H. et al., The rare earth elements in seawater. *Nature*, 296(1982):214~219.
- [15] Klinkhammer, G. et al., Rare earth elements in seawater near hydrothermal vents, *Nature*, 305(1983):185~188.
- [16] Addy, S. K., Rare earth element patterns of manganese nodules and micronodules from northwest Atlantic. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 43(1979):1105~1118.
- [17] Marchig, V. et al., Sediments from a hydrothermal field in the central valley of the Galapagos Rift spreading center. *Marine Geol.*, 76(1987):243~251.
- [18] Michard, A. et al. Rare earth elements and uranium in high-temperature solutions from East Pacific Rise hydrothermal vent field (13 N). *Nature*, 303(1983):795~797.
- [19] Fryer, B. J., Rare earth evidence in iron-formations for changing Precambrian oxidation states. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 41(1977):361~367.
- [20] Graf, Jr., Rare earth elements, iron formations and sea water. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 42(1978):1845~1850.
- [21] Courtois, C. et al., Distribution des terres rares et de quelques elements en trace dans les sediments recents des fosses de la Mer Rouge. *Chemical Geology*, 20(1977):57~72.
- [22] Fleet, A. J., In: P. A. Rona (Editor), Hydrothermal processes at seafloor spreading centers. plenum, New York, N. Y., 1983, 539~555.

The Late Precambrian Paleo-Ocean Evolution of the Southeast Yangtze Continental Margin: REE Record

Yi Haisheng Peng Jun and Xia Wenjie

(Chengdu College of Geology, Chengdu 610059)

Abstract

We report REE (rare earth elements) data of 19 samples from Upper Sinian – Lower Cambrian cherts by neutron activation analysis. The REE patterns with respect to an average shale show complicate changes and are preliminarily classified into different types, including “platform-type”, “Red Sea-type”, “seawater-type” and two distinctive types. The Ce depletion in the section exhibits a progressive increase from the lower to upper beds. The Ce anomaly, as an indicator of redox conditions, reveals that paleo-ocean bottom seawater in this area was anoxic during Late Precambrian and an oxidizing environment occurred in Early Cambrian. The occurrence of positive Eu anomaly may indicate submarine hydrothermal deposition.

Key Words: Chert REE Paleo-ocean Anoxic environment Submarine hydrothermal event.