

文章编号: 1000-0550(2003)04-0627-07

贵州瓮安陡山沱组磷块岩稀土元素地球化学特征与沉积期后变化^①

解启来^{1,2} 陈多福² 漆亮³ 陈先沛²

1(石油大学盆地与油藏研究中心 北京 102249) 2(中国科学院广州地球化学研究所 广州 510640)

3(中国科学院地球化学研究所 贵阳 550002)

摘要 贵州瓮安陡山沱组磷块岩保存了可能是全球最早的后生动物化石(瓮安动物群),对于瓮安动物群出现过程中的古海洋环境重建具有重要科学意义。但必须对成岩后生作用对磷块岩中的稀土元素改造进行评估。通过对贵州瓮安陡山沱组磷块岩的磷质碎屑、磷质和白云质胶结物、磷条带和泥条带等的稀土元素地球化学特征研究,确定沉积期后变化对稀土元素的改造影响不大。

上矿层磷块岩沉积期形成的磷质碎屑、成岩期形成的白云质和磷质胶结物具相同的稀土元素配分模式,暗示了沉积期后的改造作用对瓮安陡山沱组磷块岩保存的原生沉积信息影响不大。瓮安陡山沱组磷块岩具有显著的重稀土亏损特征。磷块岩的磷质和白云质胶结物、伴生磷质碎屑、强风化磷块岩相近的 Er_N/Lu_N 比值,表明沉积期后的改造作用不是重稀土元素亏损的主要原因。磷块岩的 Er_N/Lu_N 、 La_N/Nd_N 与 Ce/Ce^* 间的相关性,表明越氧化的沉积环境中,轻和重稀土元素亏损越强。

关键词 稀土元素 沉积期后改造 陡山沱组磷块岩 元古代末期 贵州瓮安

第一作者简介 解启来 男 1964 年出生 副研究员 博士 盆地热史 地球化学 沉积学

中图分类号 P595 P588.24⁺4 文献标识码 A

1 引言

海相沉积岩尤其是沉积磷块岩的稀土元素含量、稀土模式、Ce 和 Eu 异常可以提供沉积古环境信息,并作为沉积古环境的指示剂被广泛应用^[1-12]。但在埋藏、成岩^[13-18]或表生风化阶段^[19-21],稀土元素可能发生某些次生变化。此外,岩石成分、沉积环境、海水和孔隙水的氧化还原性、pH 值、年代和水深的变化^[8,15,21-24]也将引起磷块岩稀土模式的改变^[8,18]。因此,沉积期后的改造将影响稀土元素特征对古环境重建的应用。

贵州瓮安超大型磷块岩矿床位于贵州省瓮安和福泉县境内,磷块岩产于陡山沱组地层中(图 1)。陡山沱组发育于南沱冰碛岩之上、灯影组碳酸盐岩之下,由下白云岩段、下矿层(A 矿层)、中白云岩段和上矿层(B 矿层)组成。其中,下矿层主要由条带和条纹状磷块岩组成,上磷矿层(B 矿层)主要由三种磷块岩组成:磷质碎屑磷块岩、白云质碎屑磷块岩、由白云质碎屑磷块岩和磷质碎屑磷块岩不规则交错组成的团块状磷块岩。磷质碎屑磷块岩在上矿层顶部和底部局部发育,

白云质碎屑磷块岩普遍产于上矿层中下部的,团块状磷块岩主要见于上矿层中上部的(图 1)。

上矿层中保存了可能是全球产出层位最低的后生动物群,早于寒武纪生命大爆发几个百万年^[25-34]。因此,在瓮安动物群出现过程中的古海洋环境的重建具有重要科学意义。但必须评价沉积期后作用对磷块

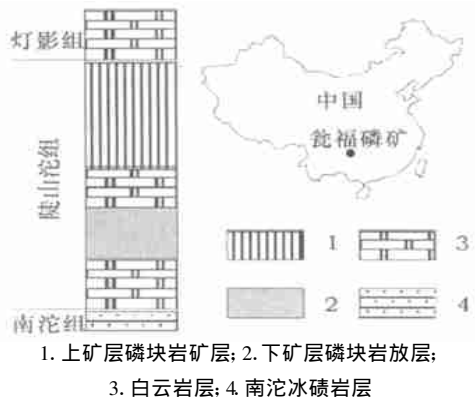


图 1 贵州瓮安陡山沱组磷块岩地层剖面示意图

Fig. 1 Schematic section in the Doushantuo phosphorites in Weng'an deposits

① 国家重点基金(批准号: 49833002)、国家自然科学基金(批准号: 40273032)及中国科学院广州地球化学研究所知识创新项目(GIGCX-03-04)资助

元素的改造影响。本文通过对上矿层磷块岩的岩稀土磷质碎屑、磷质和白云质胶结物,及下矿层条带磷块岩的磷质条带和泥质条带等的稀土元素地球化学研究,探讨稀土元素在沉积后生变化中的改造作用。

2 样品与分析

所分析样品采自瓮安磷矿的上矿层和下矿层磷块岩层,除去风化表层后选取新鲜部分,破碎成细小颗粒,在60~80目的颗粒中经双目显微镜挑选质纯样品,经超声波双倍去离子水清洗,100℃干燥数小时,并粉碎至小于200目的粉末。称100mg粉末样置于不锈钢溶样器中,加1mlHF和0.5mlHNO₃,在190℃下放置12小时溶解样品。然后加入0.5mlHNO₃二次将溶液蒸干,细粒残余物加6ml40% HNO₃,加热到140℃并持续3小时,冷却后加入去离子水稀释至100ml。样品溶解使用的分析纯级HF和HNO₃试剂经亚沸蒸馏方法纯化。溶样器经20%的HNO₃加热到110℃,清洗1小时。稀土元素含量分析测定在中国科学院地球化学研究所利用Finnigan MAT ELEMENT公司的高分辨率ICP-MS进行。用于样品分析过程中数据质量控制的标样为GeoPT7的GBPG-1和GeoPT5的AMH-1,14次平均分析值列于表1。分析结果的平均标准离差低于10%,平均相对标准离差优于5%。此外,表1同时列出了内标样DBS-12的分析结果。分析获得的国际标样数据与标样参考值间及二个DBS-12内标间的数据吻合很好,表明本文分析结果是可靠的。 $Ce/Ce^* = 3Ce_N / (2La_N + Nd_N)$, $Ce_{anom.} = \text{Log}(Ce/Ce^*)$, $Eu/Eu^* = Eu_N / (Sm_N \times Gd_N)^{0.5}$,

这里N是指北美页岩^[35]标准化值。

3 结论与讨论

3.1 稀土元素丰度

瓮安陡山沱组磷块岩稀土元素分析结果及特征参数见表2。从表可见,下矿层磷质条带稀土总量最高,为 $131.96 \times 10^{-6} \sim 361.61 \times 10^{-6}$ 。泥质条带为 $81.40 \times 10^{-6} \sim 145.98 \times 10^{-6}$ 。上矿层磷质碎屑稀土总量为 $15.99 \times 10^{-6} \sim 97.10 \times 10^{-6}$,磷质胶结物为 $19.48 \times 10^{-6} \sim 64.47 \times 10^{-6}$ 。白云质胶结物最低,为 $1.65 \times 10^{-6} \sim 11.91 \times 10^{-6}$ (表2)。下矿层条带和条纹磷块岩由95%以上磷质颗粒(直径约0.5mm)构成,磷质颗粒呈次圆—圆状,指示了较长距离的搬运与分选、低速沉积特征。直径约为0.5mm的细小颗粒状结构具有较大的比表面积。而且,磷灰石是全配分型矿物,从而导致下矿层磷质条带具有最高稀土元素含量。上矿层磷质尽管含40%以上的生物碎屑和球状生物化石,但其碎屑呈次圆状和尖角状,大小不均,有大量结构不清晰的块状磷和生物作用形成的磷,说明磷碎屑是经过较短距离的搬运,磷块岩的沉积速度较高。因此,沉积物的稀土元素含量主要与海水间的交换作用有关,沉积物与海水接触的时间长、比表面积大,稀土总量高^[10]。此外,还与矿物组成有关。粘土等陆源物常具有较高的稀土元素丰度,磷灰石是稀土元素的全配分型矿物,一般稀土元素丰度较高,碳酸盐岩常具较低的丰度^[36]。

成岩作用期间形成的磷质胶结物稀土元素含量明显低于其磷质碎屑,白云质胶结物具有极低的稀土元

表1 分析过程中标样的稀土元素分析结果(10^{-6})

Table 1 Abundances of REEs in standards and internal reference sample determined in this study($\times 10^{-6}$)

	GBPG-1			AMH-1			BDS-12		
	参考值	测定值	测定值 ²	参考值	测定值 ¹	测定值 ²	测定值 ³	测定值 ¹	测定值 ²
La	52.95	51.46	51.18	15.87	15.69	16.06	15.72	11.80	11.26
Ce	103.20	104.23	101.66	33.03	33.41	34.73	32.68	15.97	14.60
Pr	11.45	11.25	11.11	4.21	4.04	4.05	4.34	2.84	2.67
Nd	43.30	42.27	41.15	17.69	16.61	16.81	18.15	13.62	13.34
Sm	6.79	6.88	6.64	3.68	3.89	3.78	3.85	3.35	3.34
Eu	1.79	1.68	1.68	1.16	1.04	1.05	1.16	0.88	0.86
Gd	4.74	4.52	4.51	3.34	3.31	3.09	3.57	4.68	4.33
Tb	0.60	0.59	0.60	0.51	0.50	0.52	0.52	0.71	0.68
Dy	3.26	3.06	3.26	2.84	2.92	2.83	3.02	4.16	4.07
Ho	0.69	0.64	0.63	0.57	0.55	0.58	0.59	0.93	0.93
Er	2.01	1.93	1.98	1.52	1.52	1.53	1.61	2.38	2.45
Tm	0.30	0.31	0.29	0.21	0.21	0.23	0.22	0.32	0.29
Yb	2.03	2.10	2.11	1.37	1.41	1.45	1.41	1.67	1.65
Lu	0.31	0.30	0.30	0.21	0.23	0.19	0.21	0.22	0.21

注:上标为分析过程中加入的标样数

表 2 瓮安陡山沱组磷矿各组成的稀土元素丰度特征($\times 10^{-6}$)

Table 2 REE contents of the Doushantuo phosphorites in Weng'an mine ($\times 10^{-6}$)

样号	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Σ REE	Ce/Ce*	Eu/Eu*	C _{enorm}	Er _N /Lu _N	La _N /Nd _N
BDS-5-p	30.55	65.68	8.80	38.53	8.64	2.03	9.99	1.57	9.91	2.25	6.42	0.81	4.35	0.59	190.10	0.88	0.96	-0.06	1.53	0.82
BDS-4-p	45.91	86.87	10.92	48.31	10.53	2.23	11.58	1.90	11.87	2.70	7.47	0.96	5.22	0.66	247.11	0.82	0.89	-0.08	1.60	0.98
BDS-3-p	28.32	59.61	7.92	36.68	8.13	2.01	10.03	1.55	10.03	2.19	6.50	0.84	4.13	0.56	178.50	0.85	0.98	-0.07	1.65	0.80
BDS-2-p	70.75	127.44	15.89	68.98	15.38	3.07	16.24	2.59	16.89	3.73	10.76	1.40	7.58	0.92	361.61	0.80	0.85	-0.09	1.65	1.06
BDS-1-p	22.34	46.70	6.32	29.50	5.76	1.33	7.21	1.23	7.40	1.63	4.26	0.61	3.23	0.44	137.96	0.84	0.90	-0.08	1.36	0.78
BDS-5-s	20.85	43.69	4.67	19.43	3.43	0.75	3.32	0.56	3.78	0.74	2.43	0.37	2.20	0.33	106.53	0.95	0.97	-0.02	1.03	1.11
BDS-4-s	15.35	33.68	3.64	14.31	2.63	0.60	2.60	0.43	3.24	0.56	2.00	0.27	1.83	0.27	81.40	0.99	1.01	0.00	1.06	1.11
BDS-3-s	23.56	52.64	5.48	22.88	3.85	0.90	3.88	0.64	4.27	0.87	2.71	0.38	2.37	0.36	124.79	1.00	1.02	0.00	1.06	1.06
BDS-2-s	28.17	60.72	6.45	26.95	4.71	1.03	4.43	0.72	4.93	0.98	3.15	0.46	2.86	0.43	145.98	0.97	0.99	-0.01	1.03	1.08
BDS-1-s	24.05	50.45	5.51	22.88	4.11	0.94	3.99	0.66	4.08	0.80	2.79	0.38	2.38	0.38	123.40	0.94	1.02	-0.03	1.02	1.08
YP-6-c	7.15	10.17	1.93	9.69	2.45	0.57	3.35	0.55	3.24	0.69	1.86	0.23	1.25	0.15	43.29	0.56	0.87	-0.25	1.74	0.76
YP-3-c	3.36	4.78	0.93	5.25	1.39	0.34	1.50	0.22	1.28	0.28	0.68	0.09	0.41	0.04	20.53	0.53	1.02	-0.27	2.23	0.66
YP-2-c	12.10	15.88	2.99	15.03	3.49	0.82	4.48	0.66	4.00	0.86	2.20	0.27	1.51	0.19	64.47	0.54	0.91	-0.27	1.65	0.83
YP-1-c	4.44	5.54	0.86	3.91	0.92	0.19	1.13	0.17	0.98	0.22	0.62	0.08	0.38	0.06	19.48	0.58	0.81	-0.24	1.56	1.17
YP-6-s	8.97	13.62	2.51	11.70	3.95	0.77	4.42	0.70	4.53	1.00	2.63	0.29	1.62	0.19	56.89	0.61	0.80	-0.21	2.01	0.79
YP-3-s	15.18	26.57	4.18	20.69	5.42	1.05	6.19	0.99	5.84	1.27	3.39	0.38	1.94	0.24	93.32	0.69	0.80	-0.16	2.02	0.76
YP-2-s	12.84	17.05	3.40	16.35	4.46	1.02	5.47	0.87	5.21	1.13	3.01	0.36	1.84	0.21	73.22	0.54	0.91	-0.27	1.99	0.81
YP-1-s	14.43	23.40	4.63	23.17	6.28	1.29	7.49	1.20	6.88	1.46	4.04	0.44	2.12	0.28	97.10	0.60	0.83	-0.22	2.07	0.64
MF-5-p	5.90	7.75	1.63	7.81	2.41	0.47	2.83	0.44	2.61	0.55	1.48	0.17	0.81	0.09	34.94	0.53	0.79	-0.28	2.29	0.78
MF-4-p	6.47	8.60	1.91	9.75	2.33	0.58	3.09	0.53	2.80	0.55	1.48	0.18	0.86	0.11	39.23	0.51	0.95	-0.30	1.96	0.68
MF-3-p	2.71	3.83	0.81	3.42	1.10	0.24	1.24	0.20	1.09	0.25	0.64	0.07	0.35	0.04	15.99	0.58	0.91	-0.24	2.21	0.82
MF-5-d	1.62	2.10	0.43	2.18	0.71	0.12	0.69	0.11	0.59	0.13	0.34	0.05	0.22	0.02	9.31	0.52	0.77	-0.29	2.49	0.76
MF-4-d	1.95	2.60	0.56	2.80	0.85	0.20	1.01	0.14	0.86	0.17	0.47	0.04	0.23	0.02	11.91	0.52	0.95	-0.29	2.74	0.72
MF-3-d	0.29	0.37	0.08	0.38	0.10	0.02	0.12	0.02	0.12	0.03	0.07	0.01	0.04	0.01	1.65	0.50	0.91	-0.30	1.74	0.80

注: BDS-x-p 和 BDS-x-s 分别为北斗山剖面下矿层磷质和泥质条带; YP-x-c 和 YP-x-s 分别为英坪剖面上矿层磷质胶结物和磷质碎屑; MF-x-p 和 MF-x-d 分别为磨坊剖面上矿层白云质胶结物和磷质碎屑。

素含量,说明海水界面附近沉积期间的作用对磷块岩稀土元素含量起主要控制作用。

3.2 稀土模式与成岩后生变化

图2为瓮福磷矿各组成的北美页岩标准化稀土元素配分模式。从图可见,上矿层磷块岩的磷质碎屑、白云质和磷质胶结物的稀土元素配分模式基本相同,具有轻和重稀土亏损、中稀土富集、负Ce异常和变化的Eu异常的特征。下矿层的磷质条带具有与上矿层不同的稀土元素配分模式,表现为轻微负Ce异常、轻微的轻和重稀土亏损、中稀土富集的特征。下矿层的泥

质条带的稀土元素配分模式为典型的页岩平坦型模式(图2)。

已有研究表明,稀土元素可能会受到沉积期后阶段改造,稀土元素通过成岩反应可以从碎屑物转移到磷酸岩相^[13-19,37]。下矿层5个条带状磷块岩样品各自的磷质和泥质条带(BDS-x-p与BDS-x-s)具有不同的稀土模式,暗示着条带状磷块岩的磷质条带与泥质条带间可能没有发生稀土元素间的交换(图2),即使这种交换反应可能存在,也应该局限于条带内,不是在条带间。条带状泥灰岩的灰岩(大理岩)与泥质条带间不同的稀土元素配分模式^[9],也表明稀土元素的成岩交换改造作用可能仅发生于条带内,而非条带间。

上矿层碎屑磷块岩的磷质碎屑和磷质胶结物(YP-x-s与YP-x-c)具有相似的稀土元素配分模式(图2),碎屑磷块岩与白云石胶结物(MF-x-a vs. MF-x-b)也表现相似的稀土元素配分模式特征(图3)。这种沉积期与成岩期形成的沉积组成具有相同或相似的稀土元素配分模式,表明成岩期的改造作用对瓮安陡山沱组磷块岩保存的原生沉积特征没有影响。

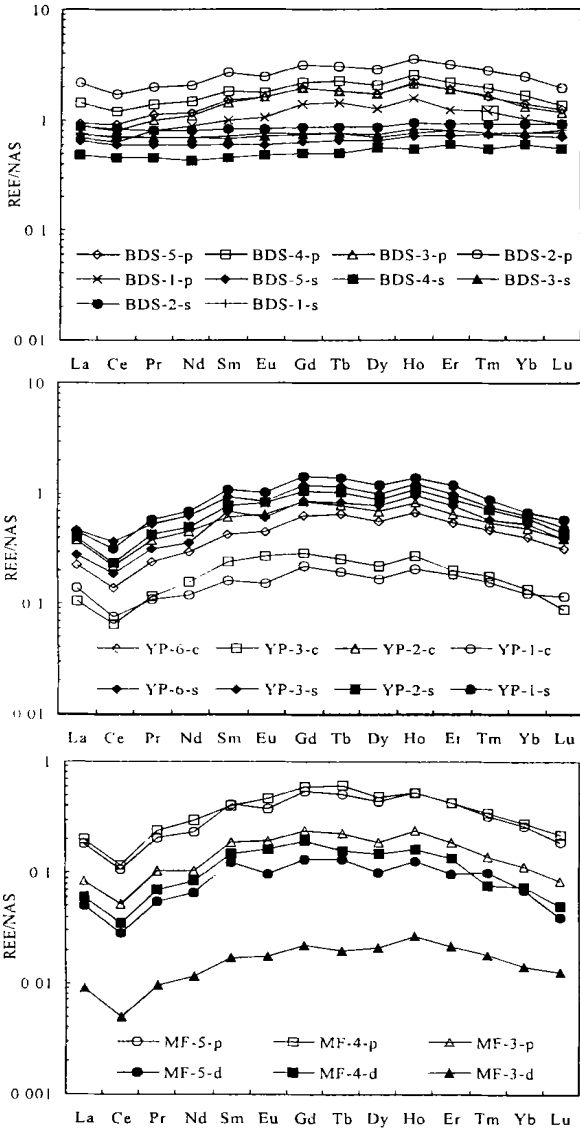
陡山沱组磷块岩的所有磷质相的稀土元素配分模式与下奥陶统磷质化石的中稀土元素富集的“帽型”配分模式相似。这种“帽型”中稀土元素富集的稀土元素配分模式被认为是原生沉积特征,与经过强烈后生改造的“上凸型”模式不同^[37]。此外,瓮安陡山沱组磷块岩保存了非常完美的生物微细结构^[26-33],铅同位素特征显示其为原生沉积铅特征^[34]。表明陡山沱组磷块岩的埋藏和成岩作用可能没有影响其原生的稀土元素信息,即使有改造作用的存在,对稀土元素特征的改变也十分有限。

3.3 稀土元素的分异与成岩后生变化

显生宙磷块岩的重稀土元素亏损已有报道^[10,12,18],认为可能是成岩变化、表生风化作用、不同的海水深度、地史时期海水具有不同的稀土元素模式之故^[10,12,18-19,24]。这种重稀土元素的亏损可以用 E_{Tn}/L_{UN} 表示。瓮安陡山沱组磷块岩下磷矿层磷质条带的 E_{Tn}/L_{UN} 比值为1.36~1.65,上磷矿层为1.56~2.29,有显著的重稀土元素亏损特征。

上磷矿层碎屑磷块岩的磷质胶结物 E_{Tn}/L_{UN} 为1.56~2.23(平均1.79),伴生磷质碎屑为1.99~2.07(平均2.02);白云石质胶结物为1.74~2.74(平均2.32),伴生磷质碎屑为1.99~2.07(平均2.02)。这种沉积期与成岩期相似的 E_{Tn}/L_{UN} 值,表明沉积成岩期的改造微弱(表2)。

瓮安地区的风化作用使陡山沱组磷块岩中的白云质被淋失、磷质发生富集^[38]。我们测定了具有强风化



BDS-x-p和BDS-x-s分别为陡山沱剖面下矿层磷质和泥质条带;YP-x-c和YP-x-s分别为英坪剖面上矿层磷质胶结物和磷质碎屑;MF-x-p和MF-x-d分别为磨坊剖面上矿层白云质胶结物和磷质碎屑。

图2 贵州瓮安磷矿的稀土元素配分模式
Fig. 2 The North American Shale-normalized REE patterns in the Doushantuo phosphorite

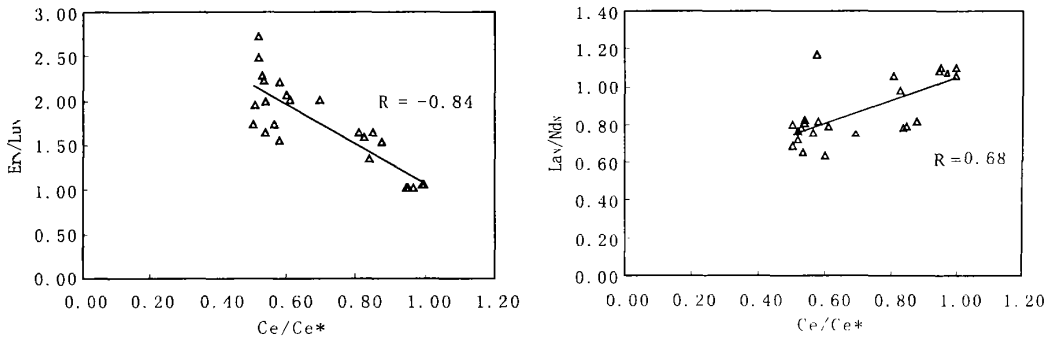


图3 贵州瓮安磷矿的 E_{rN}/L_{uN} 、 L_{aN}/N_{dN} 与 Ce/Ce^* 间的相关性特征

Fig. 4 The negative correlation of E_{rN}/L_{uN} and the positive correlation of L_{aN}/N_{dN} with Ce/Ce^* in the Doushantuo phosphorites

作用特征的磷块岩样品, 样品的白云石全部被淋失, 两个样品的 E_{rN}/L_{uN} 值分别为 1.82 和 1.78, 处于上磷矿层的磷质样品 E_{rN}/L_{uN} 的 1.56 ~ 2.74 范围内, 这暗示陡山沱组磷块岩的表生风化作用可能与重稀土元素的亏损无关。

磷质页岩的淋滤(浸析)实验表明, 中稀土元素比其它稀土元素更易被淋出, 使得滤液富集中稀土元素^[21], 这或许暗示了风化残余物应该具有中稀土元素亏损或富集轻和重稀土元素。因此, 中稀土元素的富集可能与表生风化作用无关。

图3显示了所分析样品的 E_{rN}/L_{uN} 与 Ce/Ce^* 间具有负相关性($R = -0.84$)。由于 Ce/Ce^* 值与氧化还原条件有关, 这种 E_{rN}/L_{uN} 与 Ce/Ce^* 间的负相关性特征, 可能反映了重稀土元素的亏损与古海水的氧化还原条件有关, 在越氧化的条件下, 重稀土元素亏损越强。轻稀土元素的亏损程度可以用 L_{aN}/N_{dN} 来表示, 分析样品的 L_{aN}/N_{dN} 与 Ce/Ce^* 表现为正相关($R = 0.68$) (图3), 表明轻稀土元素的亏损可能有与重稀土元素同样的成因。

4 结论

贵州瓮安陡山沱组磷块岩下矿层磷质条带稀土总量最高, 为 $131.96 \times 10^{-6} \sim 361.61 \times 10^{-6}$, 泥质条带为 $81.40 \times 10^{-6} \sim 145.98 \times 10^{-6}$ 。上矿层磷质碎屑稀土总量为 $15.99 \times 10^{-6} \sim 97.10 \times 10^{-6}$, 磷质胶结物为 $19.48 \times 10^{-6} \sim 64.47 \times 10^{-6}$, 白云质胶结物最低, 为 $1.65 \times 10^{-6} \sim 11.91 \times 10^{-6}$ 。磷块岩的稀土元素含量主要与海水间的交换作用和矿物组成有关。

上矿层磷块岩的磷质碎屑、白云质和磷质胶结物的稀土元素配分模式基本相同, 具有轻和重稀土元素亏损和中稀土元素富集、负 Ce 异常和变化的 Eu 异常的特征。下矿层的磷质条带具有与上矿层磷质不同的

稀土元素配分模式, 表现为轻微负 Ce 异常、轻微的轻和重稀土元素亏损和中稀土元素富集的特征。下矿层的泥质条带稀土元素配分模式为典型的页岩平坦型模式。

下矿层条带状磷块岩的磷质和泥质条带具有不同的稀土元素配分模式, 暗示着条带状磷块岩的磷质条带与泥质条带间没有发生稀土元素的交换。上矿层磷质碎屑、磷质和白云质胶结物具有相似的稀土元素配分模式, 表明成岩期的改造作用对瓮安陡山沱组磷块岩保存的原生沉积信息没有影响。磷质样品富集中稀土元素的“帽型”稀土元素配分模式是原生沉积特征。瓮安陡山沱组磷块岩下磷矿层磷质条带的 E_{rN}/L_{uN} 比值为 1.36 ~ 1.65, 上磷矿层磷质样品为 1.56 ~ 2.29, 具有显著的重稀土亏损特征。上磷矿层碎屑磷块岩的磷质和白云质胶结物、伴生磷质碎屑、强风化残余磷质具有相近的 E_{rN}/L_{uN} 比值, 表明沉积期后的改造不是重稀土元素亏损的主要原因。磷块岩的 E_{rN}/L_{uN} 、 L_{aN}/N_{dN} 与 Ce/Ce^* 间的相关性特征, 表明轻和重稀土元素的亏损主要与氧化-还原条件有关, 在越氧化的沉积环境中, 轻和重稀土元素亏损越强。

致谢 在野外工作期间得到了瓮福磷矿任才云工程师的帮助, 全体作者表示感谢。陈光谦、卢家烂、叶杰参加了野外工作。

参考文献(References)

- 1 Piper D Z. Rare earth elements in the sedimentary cycle; a summary [J]. *Chemical Geology*, 1974, 14: 285 ~ 304
- 2 Fleet A J. Aqueous and sedimentary geochemistry of the rare earth elements [A]. In: Henderson P ed. *Rare Earth Element Geochemistry* [C]. Amsterdam: Elsevier, 1984. 343 ~ 373
- 3 Wright J, Seymour R S, Shaw H F. REE and Nd isotopes in conodont apatite variations with geological age and depositional environment [A]. In: Clark D L ed. *Conodont Biofacies and Provinces* [C]. *Geol*

- Soc Am Spec Paper, 1984, 196: 325~340
- 4 Wright J, Schrader H, Holser W T. Paleoredox variations in ancient oceans recorded by rare earth elements in fossil apatite [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1987, 51: 637~644
 - 5 Grandjean P, Cappetta H, Albarede F. The rare earth and (Nd of 40~70 Ma old fish debris from the West African platform [J]. *Geophysica Research Letters*, 1988, 15: 389~392
 - 6 Grandjean P, Cappetta H, Michard A, *et al.* The assessment of REEs patterns and $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratios in fish remains [J]. *Earth Planet Science Letters*, 1987, 84: 181~196
 - 7 Bertram C J, Elderfield H, Aldridge R J, *et al.* $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ and REEs in Silurian phosphatic fossils [J]. *Earth Planet Science Letters*, 1992, 113: 239~249
 - 8 Jarvis I, Burnett W, Nathan Y, *et al.* Phosphorite geochemistry: state-of-the-art and environment concerns [J]. *Eclogae Geol Helv*, 1994, 87: 643~700
 - 9 Bellanca A, Masetti D, Neri R. Rare earth elements in limestone/marble couplets from the Albian-Cenomanian Cismon section (Venetian region northern Italy): assessing REE sensitivity to environmental changes [J]. *Chemical Geology*, 1997, 41: 141~152
 - 10 Ilyin A V. Rare earth geochemistry of 'old' phosphorites and probability of syngenetic precipitation and accumulation of phosphate [J]. *Chemical Geology*, 1998, 144: 243~256
 - 11 Yang J, Sun W, Wang Z, *et al.* Variations in Sr and C isotopes and Ce anomalies in successions from China: evidence for the oxygenation of Neoproterozoic seawater? [J] *Precambrian Research*, 1999, 93: 215~233
 - 12 Mazumdar A, Banerjee D M, Schidowski M, *et al.* Rare-earth elements and stable isotope geochemistry of early Cambrian chert-phosphorite assemblages from the Lower Tal Formation of the Krol Belt (lesser Himalaya India) [J]. *Chemical Geology*, 1999, 156: 275~297
 - 13 Elderfield H, Pagett R. Rare Earth elements in Ichthyoliths: variations with redox conditions and depositional environment [A]. In: Riley J P ed. *Science of the Total Environment* [C]. Amsterdam: Elsevier, 1986. 175~197
 - 14 Elderfield H, Sholkovitz E R. Rare earth elements in the pore waters of reducing nearshore sediments [J]. *Earth Planet Science Letters*, 1987, 82: 280~288
 - 15 German C R, Elderfield H. Application of the Ce anomaly as a paleoredox indicator: the ground rules [J]. *Paleoceanography*, 1990, 5: 823~833
 - 16 Murray R W, Buchholtz M R, Gerlach D C, *et al.* Rare earth, major, and trace element composition of Monterey and DSDP chert and associated host sediments: assessing the influence of chemical fractionation during diagenesis [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1992, 56: 2657~2671
 - 17 Reynard B, Lecuyer C, Grandjean P. Crystal-chemical controls on rare-earth element concentrations in fossil biogenic apatites and implications for paleoenvironmental reconstructions [J]. *Chemical Geology*, 1999, 155: 233~241
 - 18 Shields G, Stille P. Diagenetic constraints on the use of cerium anomalies as palaeoseawater redox proxies: an isotopic and REE study of Cambrian phosphorites [J]. *Chemical Geology*, 2001, 175: 29~48
 - 19 McArthur J M, Walsh J N. Rare-earth geochemistry of phosphorites [J]. *Chemical Geology*, 1984, 47: 191~220
 - 20 Bonnoit-Courtois C, Flicoteaux R. Distribution of rare-earth and some trace elements in Tertiary phosphorites from the Senegal Basin and their weathering products [J]. *Chemical Geology*, 1989, 75: 311~328
 - 21 Hannigan R E, Sholkovitz E R. The development of middle rare earth element enrichments in freshwaters: weathering of phosphatic minerals [J]. *Chemical Geology*, 2001, 175: 495~508
 - 22 Bertrand-Sarfati J, Flicoteaux R, Moussine-Pouchkine A, *et al.* Lower Cambrian apatitic stromatolites and phosphorites related to the glacioreustatic cratonic rebound (Sahara, Algeria) [J]. *Journal of Sedimentary Research*, 1997, 67: 957~974
 - 23 Tricca A, Stille P, Steinmann M, *et al.* 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 [J]. *Chemical Geology*, 1999, 160: 139~158
 - 24 Picard S, Lecuyer C, Barrat J, *et al.* Rare earth element contents of Jurassic fish and reptile teeth and their potential relation to seawater composition (Anglo-Paris Basin, France and England) [J]. *Chemical Geology*, 2002, 186: 1~16
 - 25 安德鲁·诺尔, 肖书海. 论陡山沱组的年代 [J]. *古生物学报*, 1999, 16(3): 225~236 [Knoll A. H., Xiao, S. H., 1999. On the age of the Doushantuo Formation [J]. *Acta Micropalaeontologica Sinica*, 1999, 16: 225~236]
 - 26 薛耀松, 唐天福, 俞丛流. 贵州晚震旦世陡山沱组具骨骼动物化石的发现及地质意义 [J]. *古生物学报*, 1992, 31(5): 530~539 [Xue Y, Tang T, Yu C. Discovery of oldest skeletal fossils from Upper Sinian Doushantuo Formation in Weng'an, Guizhou and its significance [J]. *Acta Palaeontologica Sinica*, 1992, 31(5): 530~539]
 - 27 Yin L M, Xue Y S. An extraordinary microfossil assemblage from terminal Proterozoic phosphate deposits in South China [J]. *Chinese Journal Botany*, 1993, 5: 168~175
 - 28 Li C W, Chen J Y, Hua T E. Precambrian Sponges with Cellular Structures [J]. *Science*, 1998, 279: 879~882
 - 29 Xiao S H, Zhang Y, Knoll A H. Three-dimensional preservation of algae and animal embryos in a Neoproterozoic phosphorite [J]. *Nature*, 1998, 391, 553~558
 - 30 Xiao S H, Yuan X L, Knoll A H. Eumetazoan fossils in terminal Proterozoic phosphorites? [J] *Proc Natl Acad Sci USA*, 2000a, 97: 13684~13689
 - 31 Zhang Y, Yuan X L, Yin L M. Interpreting late Precambrian microfossils [J]. *Science*, 1998, 282: 1783
 - 32 Chen J Y, Oliveri P, Li C W, *et al.* Precambrian animal diversity: Putative phosphatized embryos from the Doushantuo Formation of China [J]. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2000, 97: 4457~4462
 - 33 Yin C, Gao L. The microfossils in phosphate deposit in Doushantuo Sinian System, Weng'an, Guizhou Province [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2000, 45: 279~284
 - 34 Barfod G H, Albarede F, Knoll A H, *et al.* New Lu-Hf and Pb-Pb age constraints on the earliest animal fossils [J]. *Earth Planet Science Letters*, 2002, 201: 203~212
 - 35 Taylor S R, McLennan S M. The continental crust: Its composition

- and evolution[M] . Boston: Blackwell, 1985. 1 ~ 312
- 36 王中刚, 于学元, 赵振华. 稀土元素地球化学[M] . 北京: 科学出版社, 1989. 247 ~ 278[Wang Zhonggang, Yu Xueyuan, Zhao Zhenhua. Rare earth element geochemistry[M] . Beijing: Science Press, 1989. 247 ~ 278]
- 37 Lecuyer C, Grandjean P, Barrat J, *et al.* ^{18}O and REE contents of phosphatic brachiopods: A comparison between modern and lower Paleozoic populations[J] . *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1998, 62: 2 429 ~ 2 436
- 38 叶连俊. 生物有机质成矿作用和成矿背景[M] . 北京: 科学出版社 1998. 1 ~ 462[Ye L J. Biomineralization and its geologic background[M] . Beijing: Science Press, 1998. 1 ~ 462]

REEs Geochemistry of Doushantuo Phosphorites and Modification during Post Sedimentary Stages in Weng' an Area, South China

XIE Qi-lai^{1, 2} CHEN Duo-fu² QI Liang³ CHEN Xian-pei²

¹(Basin & Reservoir Research Center, University of Petroleum, Beijing 102249)

²(Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640)

³(Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002)

Abstract The Neoproterozoic Doushantuo phosphorites in Weng' an, South China, preserved a unique assemblage of a most likely the earliest metazoan in the world. The reconstruction of paleoenvironmental change, when the Weng' an metazoan fauna emerged, is most important. But REE diagenetic modification of the Doushantuo phosphorites must be evaluated. This paper is to discuss the REE modification in the Weng' an phosphorites during post sedimentary stages by REE geochemistry of phosphatic and dolomitic cements, phosphatic clasts in the upper phosphorites, phosphorite and shale bands in the lower phosphorites.

The later diagenetic mineral phases: dolomitic and phosphatic cements display similar North American Shale normalized REE patterns with associated authigenic phosphatic phases and suggest that the REE geochemical characteristics in the Doushantuo phosphorites could be taken as primary signatures of paleoseawater conditions and may imply that the REE in the authigenic phosphatic phases were not modified during their burial, diagenesis and surface weathering. The different REE characteristics in the phosphatic bands and associated shale bands in couplet samples suggested that the REE diagenetic reaction might be only taken place within strata but not between strata. Negative correlation of $\text{Er}_\text{N}/\text{Lu}_\text{N}$ and positive correlation of $\text{La}_\text{N}/\text{Nd}_\text{N}$ with Ce/Ce^* suggests that the HREE and LREE depletions may derive from the change of paleoseawater redox condition, and HREE, LREE appear to be more depletion in the more oxidizing condition caused more Ce depletion.

Key words rare earth elements, modification in post sedimentary stages, Doushantuo phosphorites, terminal Proterozoic, Weng' an, South China