

文章编号: 1000-0550(2010)06-1098-10

桂北泗里口老堡组硅质岩的常量、 稀土元素特征及成因指示^①

常华进^{1 2 3} 储雪蕾³ 冯连君³ 黄晶³ 张启锐³

(1. 青海师范大学生命与地理科学学院 西宁 810008; 2. 青藏高原环境与资源教育部重点实验室 西宁 810008;
3. 中国科学院地质与地球物理研究所 北京 100029)

摘要 桂北泗里口老堡组为一套埃迪卡拉纪—寒武纪过渡时期(大约 550~540 Ma)深水盆地沉积的硅质岩。它们的 SiO₂ 含量普遍高(平均 93.8%); Al₂O₃ 含量为 0.17%~4.92% 沿剖面自下而上明显增加,上部超过 2%; Al/(Al+Fe+Mn) 比值多高于 0.42; Fe/Ti 比值大都小于 16.3; Al₂O₃/(Al₂O₃+Fe₂O₃) 比值多高于 0.4,剖面上部样品的比值为 0.8~0.9; Y/Ho 比值为 26.4~36.9,中、下部样品较高(多高于 32),上部样品的比值接近地壳值(27); Eu/Eu^{*} 平均值为 1.0,正异常不明显。剖面下部样品的 ΣREE 含量低(15.9×10⁻⁶~27.1×10⁻⁶) 具有与现代海水相近的 REE 配分,没有正的 Eu 异常,不同于海底的热液流体和与其有关的碧玉的 REE 配分;中部样品的 ΣREE 含量为 26.2×10⁻⁶~49.4×10⁻⁶,由于所含陆源碎屑的增加,REE 配分变得平坦,但仍有海水 REE 的某些特征;上部样品的 ΣREE 含量为 40.5×10⁻⁶~59×10⁻⁶,显示与平均页岩相似的平坦的 REE 配分,但 ΣREE 含量仅为平均页岩的大约 1/4~1/3。这些常量和稀土元素特征表明,海底热液和陆源碎屑都不可能成为泗里口老堡组硅质岩的重要物源。埃迪卡拉纪—寒武纪过渡时期华南深水盆地厚层硅质岩沉积反映了这一时期大气高 CO₂ 浓度,大量陆源化学风化的硅质流入海洋和大量生物的降解可能是造成这些硅质岩形成的基本原因。

关键词 硅质岩 埃迪卡拉纪—寒武纪过渡时期 老堡组 元素 成因

第一作者简介 常华进 男 1980 年出生 博士 沉积地球化学 E-mail: changhj@163.com。

中图分类号 P534.31; P595 **文献标识码** A

埃迪卡拉纪—寒武纪过渡时期(约 550~540 Ma)中国南方盆地的深水区沉积了一套硅质岩,普遍具有富有机碳和 V、U、Mo 等氧化还原敏感元素相对富集的特征,它与早寒武世沉积的黑色页岩一起共称为黑色岩系。已经有学者^[1~15]对该时期硅质岩进行了研究,但目前对这套硅质岩的成因和物质来源等问题还存在争议,有持热液成因观点的^[4,5,7,9,13],也有认为是生物成因或认为生物作用对硅质岩形成具有重要意义^[2,6,10~12],还有认为物质来源于大陆风化的^[12]。厘清这套硅质岩的成因和物质来源问题,对于探讨这一时期海洋环境以及某些沉积矿产(如 U、Ni、Mo 等矿床及石油、天然气)的形成具有理论和现实意义。

沉积的硅质岩中一些常量元素(如 Al 和 Ti)和稀土元素(REE)在成岩或后期交代作用中保持不变^[16,17]。它们,特别是 REE 作为重要的地球化学指示可应用于硅质岩的岩石成因和沉积环境的研究,以

及相关的构造活动、海洋古地理的研究^[17~24]。笔者拟从广西北部泗里口剖面老堡组硅质岩的常量元素和 REE 地球化学特征入手,探讨埃迪卡拉纪—寒武纪过渡时期中国南方深水盆地沉积的硅质岩的物质来源、成因及地质意义。

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,基底形成以后中扬子地区进入了相对稳定的地台发展阶段^[2,3,25]。从埃迪卡拉纪开始,中上扬子区沉积物由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 1a)。早寒武世早期区内继承了埃迪卡拉纪的岩相古地理格局,广泛沉积了磷块岩、含磷质结核黑色页岩以及碳质页岩,直接覆盖在灯影组的白云岩和与之层位相当的深水相老堡组的硅质岩之上。

^①国家自然科学基金(批准号:40532012,40873007,40603021)和中国科学院知识创新工程项目(编号:KZCX3-SW-141)资助。
收稿日期:2009-09-27; 收修改稿日期:2009-11-20

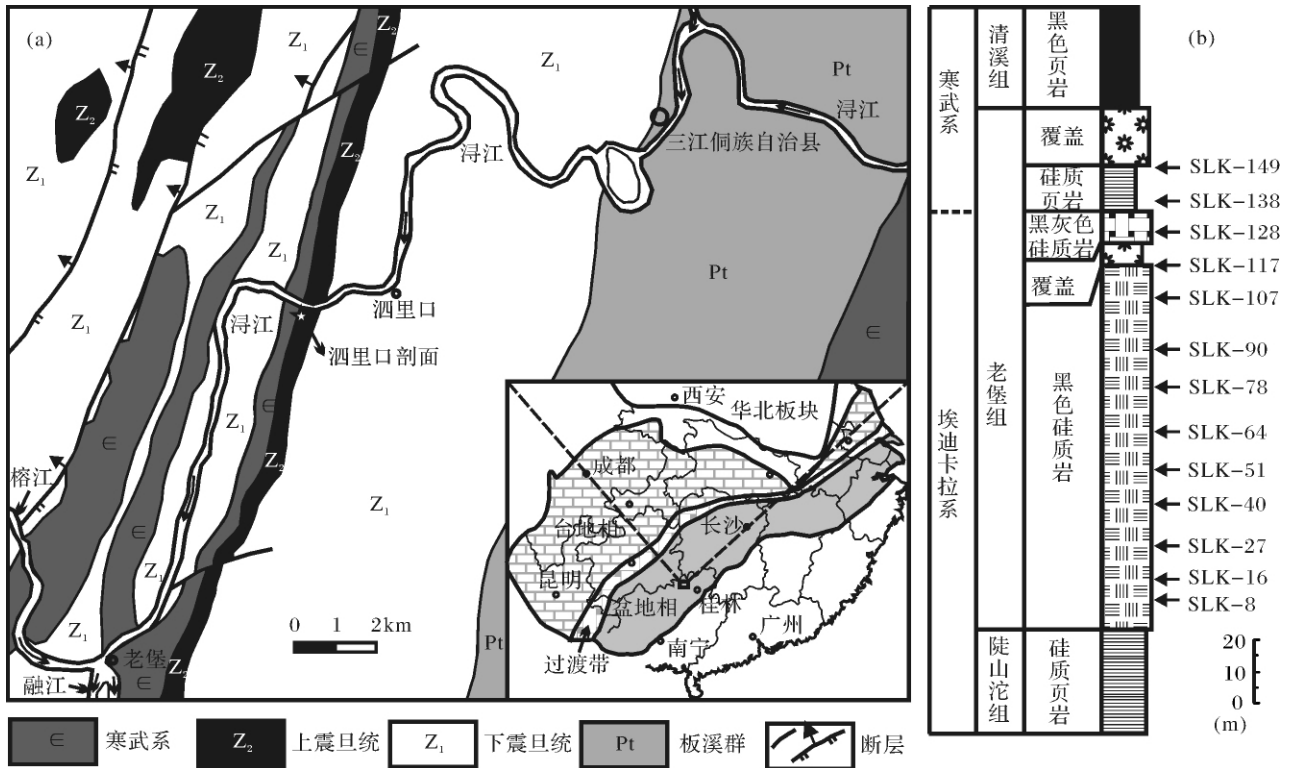


图 1 泗里口剖面位置、区域地质简图 (a) ,以及剖面图和采样位置 (b)

Fig. 1 Geological sketch map and location (a) , lithological profile and samples positions (b) of the Silikou section

泗里口老堡组硅质岩剖面位于广西北部三江侗族自治县的西南部,属于盆地相(图 1a)。在泗里口剖面,地层自下而上由埃迪卡拉系陡山沱组、老堡组以及下寒武统的清溪组组成(图 1b),它们都是深水沉积的产物^[26]。由于缺乏同位素定年的对象,老堡组的年代只能通过地层对比确定,下界年龄大致相当灯影组底界的 550 Ma^[27-28],上界跨入寒武纪^[13-29],估计约为 540 Ma。下伏的陡山沱组硅质页岩和上覆的清溪组黑色页岩都与老堡组硅质岩整合接触(图 1b)。泗里口剖面的老堡组硅质岩厚约 169 m,岩性变化不大,均为黑(灰)色硅质岩,仅上部局部夹少量碳质页岩或碳质硅质页岩。老堡组硅质岩具有水平细纹层理,部分层位富含微古植物化石^[30],层面起伏不平,具瘤状构造。

2 样品采集与分析测试

笔者在泗里口剖面自下而上系统地采集了未风化蚀变的新鲜硅质岩样品(图 1 和表 1) 样品编号中的数字指示在剖面上的真厚度(距老堡组底界,以米为单位)。共完成 13 块样品的化学分析。在化学分析之前,笔者对每块样品进行了破碎,仔细地挑选出

新鲜、无次生岩脉的岩石碎块,均粉碎成 200 目以下的粉末。

称取 2~3g 粉末样品置于烘箱中,在 105℃ 下烘 2h 后取出,待冷却后放入干燥器中备用。精确称取上述烘干的样品 0.5 g 倒入已恒重的小瓷坩埚中,然后将盛有样品的坩埚放入马弗炉,在 1 000℃ 高温下灼烧 1h;取出样品,冷却到一定温度放入干燥器中,30 min 后恒重并记录;将上述处理好的样品与 5.0 g 的四硼酸锂(Li₂B₄O₇) 粉末混合均匀,放入铂金坩埚中,在 1 100℃ 高温下将其熔化制备成均匀的玻璃片。在中国科学院地质与地球物理研究所矿产资源重点实验室的日本岛津公司 XRF1500 型 X 射线荧光光谱仪上进行主成分测试。采用中国国家岩石标准样 GSR-2、GSR-4 和 GSR-5 对数据进行校正。分析精度优于 ±5% 数据见表 1。

精确称取 40 mg 粉末样品置于 Teflon 溶样罐中,加入 0.5 ml 的 8 mol/L HNO₃、1 ml 浓 HF 加盖,超声振荡 15min,然后开盖在 130~150℃ 的电热板上蒸至近干;加入 0.5 ml 的 8 mol/L HNO₃、0.5 ml 浓 HClO₄ 在 200℃ 的电热板上蒸至近干;加入 0.5 ml 的 8 mol/L HNO₃、1 ml 浓 HF 于 200℃ 保温 5d;开盖,蒸

至近干,加入 2 ml 的 8 mol/L HNO₃ 加盖于 150℃ 保温 5h; 开盖再次蒸至近干,加入 2 ml 的 8 mol/L HNO₃ 加盖于 150℃ 保温 5h; 开盖,将溶液转移到 50 ml 容量瓶中,加入 1 ml 的 500 × 10⁻⁹ In 内标,用 1% HNO₃ 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^[31] 来标准化,分析精度优于 ±3%, 数据见表 1。

Ce/Ce*、Pr/Pr*、Eu/Eu* 和 Y/Y* 比值采用 Bau 等的公式计算^[32]: $Ce/Ce^* = Ce_{PAAS} / (0.5La_{PAAS} + 0.5Pr_{PAAS})$; $Pr/Pr^* = Pr_{PAAS} / (0.5Ce_{PAAS} + 0.5Nd_{PAAS})$; $Eu/Eu^* = Eu_{PAAS} / (0.67Sm_{PAAS} + 0.33Tb_{PAAS})$; $Y/Y^* = Y_{PAAS} / (0.5Dy_{PAAS} + 0.5Ho_{PAAS})$ 。Gd/Gd* 比值采用 Bolhar 等的公式计算^[33]: $Gd/Gd^* = Gd_{PAAS} / (2Tb_{PAAS} - Dy_{PAAS})$ 。

表 1 泗里口硅质岩常量元素(wt. %) 和 REE 数据(10⁻⁶)

Table 1 Major (wt%) and rare earth elements (10⁻⁶) analysis for Silikou chert

	SLK-8	SLK-16	SLK-27	SLK-40	SLK-51	SLK-64	SLK-78	SLK-90	SLK-107	SLK-117	SLK-128	SLK-138	SLK-149
SiO ₂	97.68	97.60	97.72	96.83	92.63	89.41	92.18	94.45	91.37	93.62	92.49	89.99	93.83
TiO ₂	0.02	0.03	0.01	0.04	0.11	0.13	0.09	0.08	0.09	0.13	0.18	0.19	0.12
Al ₂ O ₃	0.17	0.23	0.37	0.73	1.79	2.00	1.32	1.02	1.47	2.12	3.69	4.92	2.46
TFe ₂ O ₃	0.46	0.63	0.38	0.62	0.58	0.62	1.19	0.69	1.13	1.01	0.41	1.05	0.66
MnO	0.004	0.004	0.003	0.002	0.003	0.003	0.005	0.003	0.004	0.002	0.003	0.002	0.010
MgO	0.11	0.11	0.22	0.27	0.44	0.44	0.42	0.28	0.36	0.34	0.48	0.51	0.43
CaO	0.02	0.02	0.02	0.03	0.03	0.02	0.03	0.03	0.03	0.02	0.02	0.02	0.04
Na ₂ O	0.01	0.00	0.03	0.00	0.02	0.04	0.02	0.03	0.03	0.02	0.03	0.04	0.03
K ₂ O	0.11	0.13	0.16	0.29	0.68	0.73	0.51	0.44	0.59	0.89	1.21	1.68	0.89
P ₂ O ₅	0.03	0.01	0.02	0.03	0.02	0.02	0.02	0.01	0.03	0.02	0.02	0.02	0.04
LOI	0.78	0.78	0.54	0.66	3.42	6.35	3.60	2.44	4.40	1.24	0.86	0.90	0.86
TOTAL	99.40	99.55	99.45	99.50	99.72	99.76	99.40	99.48	99.50	99.41	99.39	99.31	99.37
Al/(Al + Fe + Mn)	0.22	0.22	0.42	0.47	0.70	0.71	0.45	0.53	0.49	0.61	0.87	0.78	0.74
Fe/Ti	28.99	25.67	36.41	16.25	6.03	5.56	14.97	9.62	14.06	9.19	2.57	6.50	6.56
Al ₂ O ₃ /(Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃)	0.27	0.27	0.49	0.54	0.75	0.76	0.53	0.60	0.57	0.68	0.90	0.82	0.79
La	1.21	1.94	2.86	5.83	9.21	11.36	7.57	6.20	8.22	8.65	8.50	14.25	9.40
Ce	1.07	3.15	4.80	8.51	11.15	15.49	9.23	7.14	9.84	10.54	12.88	22.61	11.25
Pr	0.41	0.50	0.91	1.59	1.98	2.74	1.59	1.23	1.71	1.67	1.74	2.87	1.94
Nd	1.67	1.99	3.59	5.92	6.99	8.85	4.96	4.22	5.54	5.74	6.41	9.28	7.27
Sm	0.44	0.47	0.84	1.11	1.10	1.38	0.91	0.70	1.03	1.00	1.43	1.45	1.62
Eu	0.10	0.10	0.16	0.22	0.22	0.21	0.22	0.16	0.23	0.15	0.23	0.20	0.32
Gd	0.53	0.61	0.80	1.04	0.72	0.89	0.72	0.49	0.71	0.58	1.12	0.72	1.49
Tb	0.12	0.13	0.16	0.19	0.11	0.14	0.13	0.08	0.13	0.09	0.18	0.12	0.25
Dy	0.96	1.13	1.11	1.30	0.61	0.80	0.84	0.54	0.88	0.60	1.02	0.78	1.43
Ho	0.25	0.30	0.26	0.31	0.14	0.18	0.20	0.12	0.21	0.14	0.21	0.18	0.28
Er	0.78	0.98	0.85	0.98	0.50	0.60	0.70	0.44	0.68	0.46	0.59	0.55	0.77
Tm	0.14	0.17	0.14	0.17	0.10	0.11	0.12	0.08	0.11	0.08	0.09	0.09	0.12
Yb	0.92	1.22	0.99	1.13	0.73	0.83	0.87	0.60	0.75	0.58	0.61	0.61	0.76
Lu	0.15	0.21	0.16	0.18	0.12	0.13	0.14	0.09	0.12	0.10	0.10	0.10	0.12
Y	7.17	10.10	9.49	11.10	5.02	5.71	6.66	4.11	7.86	4.98	5.44	5.22	8.40
ΣREE	15.92	23.01	27.11	39.57	38.68	49.42	34.86	26.20	38.01	35.35	40.51	59.02	45.40
Ce/Ce*	0.34	0.74	0.68	0.64	0.60	0.64	0.61	0.59	0.61	0.64	0.77	0.81	0.61
Pr/Pr*	1.50	1.15	1.24	1.28	1.29	1.36	1.37	1.30	1.35	1.26	1.12	1.17	1.23
Eu/Eu*	0.95	0.86	0.90	0.95	1.16	0.89	1.26	1.25	1.28	0.92	0.86	0.90	0.96
Gd/Gd*	1.04	1.29	1.04	1.06	1.05	1.05	1.01	1.03	1.10	1.16	0.98	1.00	0.95
Y/Y*	1.17	1.38	1.40	1.40	1.39	1.22	1.28	1.27	1.44	1.39	0.95	1.12	1.05
Y/Ho	29.2	34.1	36.1	36.3	36.9	32.6	32.6	33.1	36.8	36.4	26.4	29.5	29.8
La _N /Ce _N	2.35	1.28	1.24	1.43	1.72	1.53	1.71	1.81	1.74	1.71	1.38	1.31	1.74
La _N /Yb _N	0.10	0.12	0.21	0.38	0.93	1.01	0.64	0.76	0.81	1.10	1.03	1.74	0.92
Gd _N /Yb _N	0.35	0.30	0.49	0.55	0.60	0.65	0.50	0.49	0.57	0.61	1.11	0.71	1.19

3 分析结果和讨论

3.1 常量元素的地球化学特征

泗里口老堡组硅质岩的 SiO_2 含量高, 为 89.4% ~ 97.7%, 平均 93.8%。该剖面下部样品的 SiO_2 含量很高, 为 97% 左右。中、上部含量相对于下部稍低, 但基本都高于 90%。硅质岩的 Al_2O_3 含量为 0.17% ~ 4.92%, 平均 1.71%。下部含量很低, 均低于 0.73%; 中部基本在 1% ~ 2% 之间; 上部含量较高, 在 4% ~ 5% 左右。 SiO_2 和 Al_2O_3 含量数据显示, 泗里口剖面老堡组中、下部受陆源碎屑(包括粘土矿物)的影响很小, 上部受它们的影响相对较大, 但和平均页岩的各项指标相比仍是低的, 表明这种影响可能是有限的。

硅质岩中的常量元素, 如 Al、Fe、Mn 等元素的含量常常被用来区分硅质岩的成因类型及构造沉积环境。Bostrom^[34] 在研究了现代热水沉积物和古代类似沉积物之后指出, 热水成因的硅质岩明显富 Si、Fe、Mn, 而贫 Al、Ti 等, 同时提出可以用 $\text{Al}/(\text{Al} + \text{Fe} + \text{Mn})$ 、 Fe/Ti 比值来区分热水沉积物和一般海水沉积物, 当它们的比值分别小于 0.35 和大于 20 时被认为属于热水成因。Adachi 等^[35] 和 Yamamoto^[36] 通过系统地研究热水沉积和硅质生物沉积的硅质岩差别, 提出了实用的 Al—Fe—Mn 三角成因判别图解(图 2)。此外, $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ 比值^[17, 20] 也是判断硅质岩成因和构造环境的一个良好指标, 洋中脊硅质岩一般小于 0.4, 大洋盆地硅质岩一般为 0.4 ~ 0.7, 大陆边缘硅质岩一般为 0.5 ~ 0.9。

泗里口硅质岩的 $\text{Al}/(\text{Al} + \text{Fe} + \text{Mn})$ 比值为 0.22 ~ 0.87, 除剖面下部的两个样品(SLK-8 和 SLK-16)的比值小于 0.35 外, 其余均高于 0.42。可能表明了剖面底部的两个样品受到热液的影响, 而其他样品(几乎)没有受到热液的影响。这在 Al—Fe—Mn 三角图解^[35, 36] 也有直观表现, 即剖面下部样品 SLK-8 和 SLK-16 落入热水沉积硅质岩区(A), 而其他样品则分布在此区域之外, 其中有 7 个样品分布在生物硅质岩区(图 2)。

由于 Mn 容易在成岩或后期交代过程中发生迁移^[17, 37], 应用 $\text{Al}/(\text{Al} + \text{Fe} + \text{Mn})$ 比值可能会产生差错。这样, 可以运用 $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ ^[17, 20] 和 Fe/Ti ^[34] 比值来评估热液和陆源碎屑物质的影响。泗里口硅质岩样品的 $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ 比值为 0.27 ~ 0.9, 其中剖面下部样品 SLK-8 和 SLK-16 的比

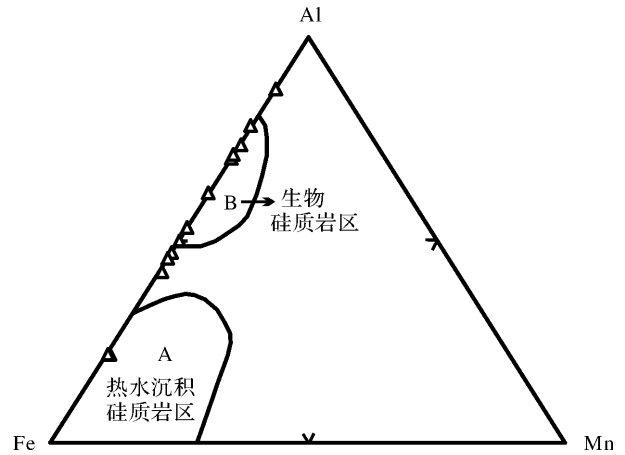


图 2 泗里口硅质岩的 Al—Fe—Mn 图解

(据 Adachi 等^[35] 和 Yamamoto^[36])

Fig. 2 Triangle diagram of Al—Fe—Mn of Silikou chert
(after Adachi, et al. 1986, and Yamamoto, 1987)

值均为 0.27, 可能指示了热液的影响; 上部 3 个样品(SLK-128、SLK-138 和 SLK-149)的比值分别为 0.9, 0.82 和 0.79, 可能暗示沉积于大陆边缘, 受陆源碎屑影响较大; 中部样品的比值范围在 0.49 ~ 0.76, 表明其沉积于盆地环境。另外, 样品的 Fe/Ti 比值为 2.57 ~ 36.4, 其中下部 SLK-8、SLK-16 和 SLK-27 三个样品的比值是高的(分别为 29、25.7 和 36.4), 和上述 $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ 比值一样可能暗示了热液影响的存在; 其他样品的比值都小于 17。泗里口硅质岩样品的 $\text{Al}/(\text{Al} + \text{Fe} + \text{Mn})$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ 和 Fe/Ti 比值一致显示, 剖面下部的样品可能受到热液的影响, 上部样品可能受到陆源碎屑的影响。

3.2 REE 地球化学特征

海相沉积的硅质岩主要化学组成是 SiO_2 , 硅质通常有 3 个可能的来源: 陆源碎屑、生物遗体的硅和海水来源(hydrogenous)的硅^[38, 39]。除陆源碎屑外, 海水中溶解的硅质沉淀, 根据其来源和成因又可分为热水成因、生物成因(生物体提供硅或造成硅质岩沉淀)和化学成因(通过河流搬运到海洋的溶解的硅化学沉淀)。一般来讲, 海水的 REE 含量很低, 且具有明显的左倾和负 Ce 异常的配分特征^[33], 化学或生物成因的硅质岩应继承了海水的 REE 特征。如果是热液或热水成因的硅质岩, 由于水/岩相互作用, 会具有明显的正 Eu 异常, 如洋中脊的硅质岩^[40]。陆源碎屑含有比海水高得多的 REE, 只要有少量碎屑物质加入, 硅质岩中的 REE 含量便明显增加, 且会与 PAAS

的 REE 配分相似。因此,通过沉积硅质岩的 REE 特征分析能够提供其成因和物质来源方面的信息。根据硅质岩的 REE 特征和配分形态,可以将泗里口剖面老堡组样品大致分成三个组(图 3a, b, c)。

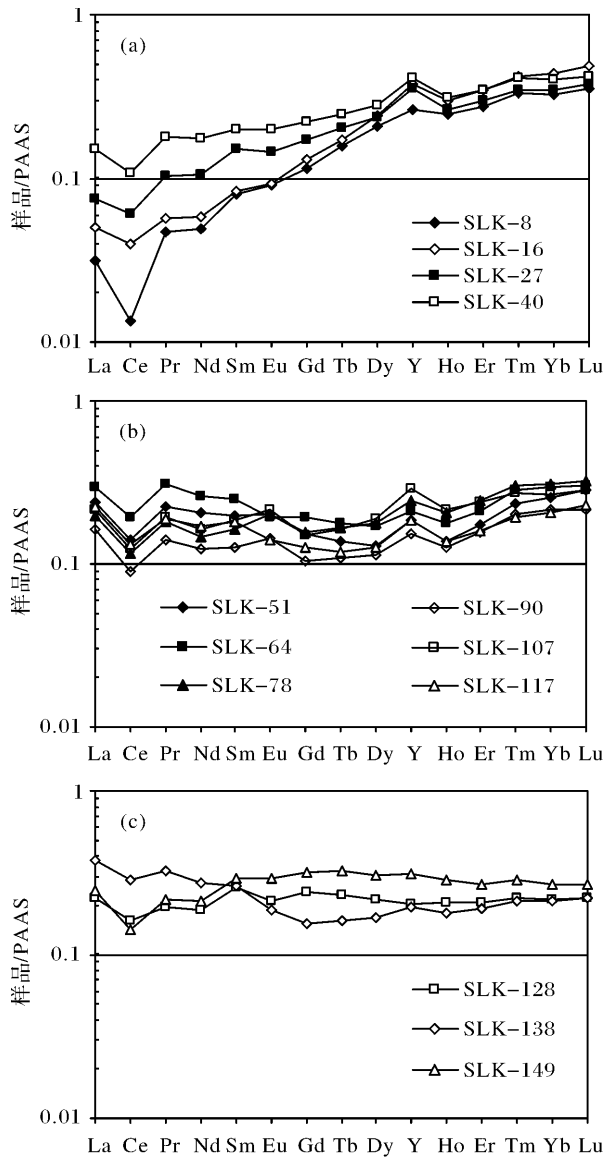


图3 泗里口硅质岩 PAAS^[31] 标准化的 REE 配分图解

Fig. 3 PAAS^[31] - normalized REE distribution diagram of Silikou chert

剖面下部 4 个样品 (SLK-8 ~ SLK-40) 为第一组 (图 3a)。它们的 REE 总量 (Σ REE) 为 $15.9 \times 10^{-6} \sim 27.1 \times 10^{-6}$, 比平均页岩 PAAS (184.8×10^{-6}) 低很多; 具有明显亏损的 LREE 和 MREE (La_N/Yb_N 为 $0.1 \sim 0.38$; Gd_N/Yb_N 为 $0.3 \sim 0.55$), 正的 La 异常 (La_N/Ce_N 为 $1.24 \sim 2.35$), 中等负的 Ce 异常 ($0.34 \sim 0.74$) 正 Gd ($1.04 \sim 1.29$) 和 Y ($1.17 \sim 1.4$) 异

常; Eu/Eu^* 值为 $0.9 \sim 0.95$, 没有正 Eu 异常。这些都与现代缺氧盆地 (黑海和萨尼克湾) 海水的稀土配分型式非常相似^[41, 42], 只是 Ce 异常比现代开阔大洋氧化的海水要弱一些^[43, 44], 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 (图 4)。低的总稀土含量和与现代海水相似的 REE + Y 型式表明这些硅质岩样品保存了古海水的化学特征。

剖面中部 6 个样品 (SLK-51 ~ SLK-117) 为第二组 (图 3b)。它们的 Σ REE 为 $26.2 \times 10^{-6} \sim 49.4 \times 10^{-6}$, 平均 37.1×10^{-6} ; 具有正的 La 异常 (La_N/Ce_N 为 $1.53 \sim 1.81$), 中等负的 Ce 异常 ($0.59 \sim 0.64$), 弱的正 Eu 异常 ($0.89 \sim 1.28$, 平均 1.12), 正 Gd ($1.01 \sim 1.16$) 和 Y ($1.21 \sim 1.44$) 异常; La_N/Yb_N 为 $0.64 \sim 1.1$; Gd_N/Yb_N 为 $0.49 \sim 0.65$ 。它们具有和平均页岩较为相似的平坦配分形态, 但是总稀土含量仍比平均页岩 (184.8×10^{-6}) 低很多, 反映混入了少量陆源碎屑物质。个别样品弱的正 Eu 异常也许是受了海底热液影响, 但这种影响还是比较弱的。

第三组 (图 3c) 即剖面上部 3 个样品 (SLK-128 ~ SLK-149)。它们的 Σ REE 为 $40.5 \times 10^{-6} \sim 59 \times 10^{-6}$; 具有正的 La 异常 (La_N/Ce_N 为 $1.31 \sim 1.74$), 中等负的 Ce 异常 ($0.61 \sim 0.81$), 没有正 Eu 异常 ($0.86 \sim 0.96$), 没有 Gd 异常 ($0.95 \sim 1.0$), 没有或具有弱的正 Y 异常 ($0.95 \sim 1.12$); La_N/Yb_N 为 $0.92 \sim 1.94$; Gd_N/Yb_N 为 $0.71 \sim 1.19$ 。它们也具有平坦的配分形态, 但总稀土含量也比平均页岩低。同第二组样品相比, 它们的 Ce 负异常和 Y 正异常都要小些, 表明剖面上部样品的陆源碎屑比例比中部高。这可能是受海退 (海平面下降) 影响^[45], 泗里口剖面老堡组地层自下而上陆源碎屑物质明显增加。即使是含碎屑物质较多的第三组样品, 其总稀土含量仅大致相当于 PAAS 的 $1/4 \sim 1/3$, 因此在这组硅质岩中陆源碎屑组分仍是次要的。

3.3 讨论

3.3.1 热液流体和陆源碎屑的影响

现代大洋深部氧化的海水和像黑海那样缺氧盆地的深部水体都不具有 Eu 的异常, 只有海底热液和与海底热液活动有关的碧玉显示正 Eu 异常 (图 4)。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^[46]。从海底烟囱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^[40], 而且 LREE 相对一般海水 (典型的 LREE 亏损型) 要略显富集^[20]。通常的海水和生物、

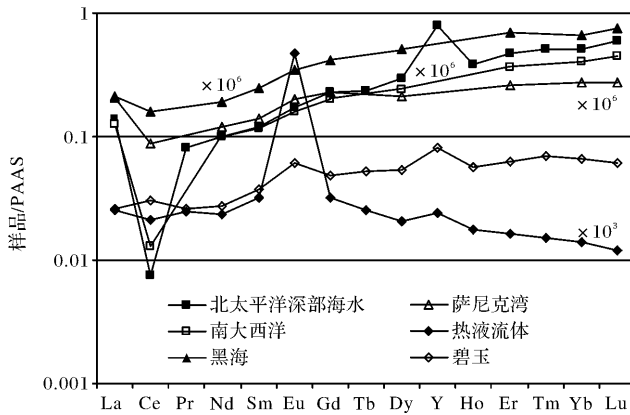


图 4 现代大洋海水(包括北太平洋深部海水^[44]、南大西洋^[43]、黑海^[42]、萨尼克湾^[41])、海底热液流体(大西洋中脊处样品、东太平洋洋中隆处样品以及 Lau Basin 样品^[46])的平均值和与海底热液硫化物矿床有关的碧玉^[47]的 PAAS^[31] 标准化的 REE 图解。

Fig. 4 PAAS^[31] - normalized REE diagram showing representative compositions for modern seawater (North Pacific Deep Water^[44], South Atlantic Ocean^[43], Black Sea^[42] and Saanich Inlet^[41]), deep-sea hydrothermal fluids (average of Mid-Atlantic Ridge samples, East Pacific Rise samples and Lau Basin samples)^[46] and jasper related to seafloor-hydrothermal sulfide deposits^[47].

化学成因的硅质岩都不会具有明显的正 Eu 异常,这是区分它们与热液和热液成因硅质岩的主要地球化学指标。

泗里口硅质岩样品一般不具有明显的正 Eu 异常,剖面中部个别样品具有弱的正 Eu 异常,可能受到弱的热液影响,但总体来看不应归于热液成因。另一方面,泗里口硅质岩的 $Al/(Al + Fe + Mn)$ 、 $Al_2O_3/(Al_2O_3 + Fe_2O_3)$ 和 Fe/Ti 比值反映剖面下部有的样品可能落入热液成因的范围。这与埃迪卡拉纪—寒武纪过渡时期盆地深部水体普遍缺氧^[14, 15]且富铁^[48]有关,这样的深海海水 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 含量相对高,使得深水沉积的硅质岩中 $Al/(Al + Fe + Mn)$ 和 $Al_2O_3/(Al_2O_3 + Fe_2O_3)$ 比值降低且 Fe/Ti 比值升高,从而显示出热液成因的特征。新元古代“雪球地球”以来,海洋经历了从硫化向氧化转变的过渡时期,很长时间深海都是缺氧、富铁的^[48]。在这样水体中沉积的硅质岩会继承水体富 Fe 和 Mn 的特征,这是造成 $Al/(Al + Fe + Mn)$ 、 $Al_2O_3/(Al_2O_3 + Fe_2O_3)$ 和 Fe/Ti 等指标误判的原因。判别是否热液成因的最重要指标是是否具有突显的正 Eu 异常。在湘北、湘西等地,一些

学者在晚震旦世和早寒武世的海相地层层序中发现热液或热水成因的硅质岩及海底烟筒^[5, 7, 9, 13]。一般这些硅质岩沉积在外陆架或斜坡相,与板内拉张和盆地断陷作用有关^[3],分布受沉积地区的构造控制。我们不否认局部地区热液成因硅质岩的存在,但像桂北泗里口剖面这样产在盆地相的老堡组硅质岩,明显缺乏正 Eu 异常,整体来看不可能是热液成因的硅质岩。这不排除某段老堡组硅质岩沉积时可能受到热液影响,例如剖面中部某些样品具有弱的正 Eu 异常。

盆地相沉积的硅质岩由于远离陆地,受搬运来的陆源碎屑影响较小。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,少量陆源碎屑的加入便能显著地影响其 REE 等化学组成,这和碳酸盐岩系统相似^[49, 50]。泗里口剖面上部第三组样品的 ΣREE 比中、下部样品高, Y/Ho 比值也靠近页岩的平均值(27), REE 配分显示出和 PAAS 相似的平坦型,而且它们的 Al_2O_3 含量也相对较高(为 2.5% ~ 5%), $Al_2O_3/(Al_2O_3 + Fe_2O_3)$ 比值也高于 0.7, 都指示剖面上部的硅质岩受陆源碎屑的影响大些。

与上部样品不同,剖面下部第一组和中组第二组样品的 Al_2O_3 含量较低, $Al_2O_3/(Al_2O_3 + Fe_2O_3)$ 比值低于 0.7, ΣREE 也较低,而 Y/Ho 比值较高。PAAS 标准化的下部样品的 REE 配分(图 3a)具有和海水相似的左倾特征,而与一般页岩平坦型的 REE 配分不同。McLennan^[31]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,所以第一组硅质岩受陆源碎屑的影响很小。中组第二组样品的 REE 配分虽显平坦,但它们仍表现出一些海水的特征,如 Ce 负异常、Gd 正异常、Y 正异常等,少量陆源碎屑的加入使 REE 配分变得平坦。这些硅质岩为隐晶质或微晶质(图 5),镜下观察也没有发现交代残余结构,它们不是成岩作用期间硅质交代的产物。

3.3.2 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,在埃迪卡拉纪—寒武纪过渡时期尚不清楚。赵国连^[6]认为在皖南浙西上震旦统硅质岩的聚沉过程中生物起了重要作用,不仅提供了硅质,也促进了硅质岩的沉淀。唐世荣等^[2]研究湘、川晚震旦世硅质岩发现了大量的放射虫、海绵骨针等生物结构,提出生物及其降解产物对硅质岩的形成具有不可忽视的作用。陈孝红

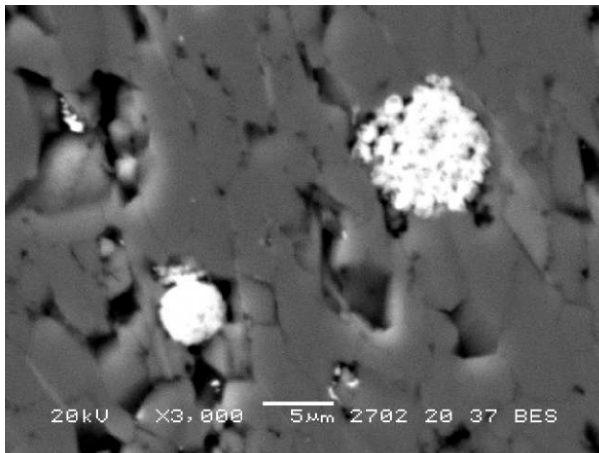


图5 泗里口硅质岩(样品 SLK-117)的扫描电子显微镜背散射图片

Fig. 5 Backscatter SEM image of Silikou chert (SLK-117)

等^[51]在湘西留茶坡组顶部硅质岩中发现了文德带藻类(Vendotaenides)的生物碎片,并有异地埋藏的海绵骨针,认为生物来源的硅质可能是该地区留茶坡组顶部硅质来源之一,而且生物对这些硅质岩的形成起了重要作用。Guo等^[10]研究贵州松桃留茶坡组也指出生物体可能提供了硅质。最近,Love等^[52]在研究阿曼南部 Salt Basin 的新元古代—寒武纪的 Huqf Super-group 时,发现在 635 Ma 之前已经存在海绵(demosponges)并延续了大约 100 Ma 进入早寒武世。因此,埃迪卡拉纪海洋可能已经存在硅矿化的后生动物,为生物成因硅质岩创造条件。但是,到目前为止在中国南方的埃迪卡拉系海相地层中没有确凿硅矿化的后生动物化石被发现,上述文献要不是时代不准确,要不就是化石还存在争议。同样,桂北泗里口剖面老堡组硅质岩中也没有硅矿化生物化石被确定,在这一时期由生物及生物降解来提供大量的硅质目前还是个谜。不过,富有机碳的老堡组硅质岩告诉我们埃迪卡拉纪末期浮游(微)生物非常繁盛,这些生物群落死亡、下沉和降解。产生的有机悬浮物在异养细菌作用下,与水中溶解的氧化剂(O_2 、 SO_4^{2-})发生反应形成 $HNO_3^{[37]}$ 和 H_2S (细菌硫酸盐还原作用,BSR)^[53,54],有利于硅质的沉淀。生物降解对硅质岩的形成具有不可忽视的作用,从这个角度来看老堡组硅质岩也具有生物成因。

3.3.3 泗里口老堡组硅质岩的成因

桂北泗里口老堡组硅质岩受陆源碎屑的影响十分有限,这些硅质岩既不是成岩作用期间硅质交代的

产物,也不是热液成因的,也没有确凿的证据表明生物为其形成提供了大量的硅质。那么,它们是如何形成的呢?值得注意的是,埃迪卡拉纪—寒武纪过渡时期大气 CO_2 浓度达到了显生宙以来最高的浓度^[55]。大气中高 CO_2 含量会导致大陆的化学风化非常强烈,大量的碱质、重碳酸根、硫酸盐和硅质(即溶解的 SiO_2) 会通过河流被带入到海洋中。正如全球海相碳酸盐岩的 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 长期变化曲线所指示的^[56],埃迪卡拉纪—寒武纪过渡时期大陆的化学风化特别强烈,洋中脊扩张和海底热液活动相对较弱。在这样的地质背景下我们不难解释为什么中国南方的碳酸盐台地会有大量的碳酸盐岩(白云岩和石灰岩)形成,而在深水的斜坡和盆地相形成了大量的硅质岩。这些深水沉积的硅质岩沿 NE—SW 向延绵上千千米。根据我们对泗里口剖面老堡组硅质岩的常量、稀土元素特征的分析,不排除有陆源碎屑的加入,也不排除海底热液局部活动提供了一些硅质,但深水沉积的硅质岩其硅质主要来源于这一时期加强的大陆化学风化。生物和有机质可能对硅质岩的沉淀起了重要作用。

4 结论

形成于埃迪卡拉纪—寒武纪过渡时期深水盆地的老堡组硅质岩受海底热液的影响小。剖面上部受陆源碎屑影响稍大,下部的硅质岩几乎没有受到陆源碎屑的影响。桂北泗里口剖面老堡组硅质岩的物质主要来源于河流搬运到海洋中的溶解 SiO_2 。这与埃迪卡拉纪—寒武纪过渡时期大气高 CO_2 浓度,大陆化学风化作用强烈是一致的。强烈的化学风化造成大量碱质、硅质和营养物流入海洋,造成浮游(微)生物繁盛。浮游(微)生物死亡、降解,改变了海水的 pH 值,造成大量的硅质岩沉淀在深水盆地中。

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李禾和靳新娣分别指导完成了常量元素和 REE 的分析测试,审稿人对本文的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 伊海生,彭军,夏文杰. 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[J]. 沉积学报,1995,13(4): 131-137 [Yi Haisheng, Peng Jun, Xia Wenjie. The late Precambrian paleo-ocean evolution of the Southeast Yangtze continental margin REE record[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 1995, 13(4): 131-137]
- 2 唐世荣,王东安,李任伟. 湘川地区震旦—寒武系硅质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
- 3 陈孝红, 汪啸风, 毛晓冬. 湘西地区晚震旦世黑色岩系地层层序、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]
- 4 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]
- 5 彭军, 夏文杰, 伊海生. 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[J]. *岩相古地理*, 1999, 19: 29-37 [Peng Jun, Xia Wenjie, Yi Haisheng. Geochemical characteristics and depositional environments of the Late Precambrian bedded siliceous rocks in western Hunan [J]. *Sedimentary Facies and Palaeogeography*, 1999, 19: 29-37]
- 6 赵国连. 生物作用在二氧化硅聚集沉淀过程中的意义——以皖南浙西的硅质岩为例[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]
- 7 彭军, 伊海生, 夏文杰. 扬子板块东南大陆边缘上震旦统热水成因硅质岩的地球化学标志[J]. *成都理工学院学报*, 2000, 27: 8-14 [Peng Jun, Yi Haisheng, Xia Wenjie. Geochemical criteria of the upper Sinian hydrothermal chert on the southeast continental margin of the Yangtze Plate [J]. *Journal of Chengdu University of Technology*, 2000, 27: 8-14]
- 8 彭军, 徐望国. 湘西上震旦统层状硅质岩沉积环境的地球化学标志[J]. *地球化学*, 2001, 30: 293-298 [Peng Jun, Xu Wangguo. Geochemical characteristics of depositional environment of the Upper Sinian bedded siliceous rocks in western Hunan [J]. *Geochimica*, 2001, 30: 293-298]
- 9 江永宏, 李胜荣. 湘、黔地区前寒武—寒武纪过渡时期硅质岩生成环境研究[J]. *地学前缘*, 2005, 12: 622-629 [Jiang Yonghong, Li Shengrong. A study of the fluid environment of silicalite of transitional Precambrian-Cambrian age in Hunan and Guizhou Provinces [J]. *Earth Science Frontiers*, 2005, 12: 622-629]
- 10 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
- 11 胡杰. 桂东北较深水相前寒武纪之交的硅质微生物岩[J]. *微生物古生物学报*, 2008, 25 (3): 291-305 [Hu Jie. The cherty microbomite in the deeper water facies during the Precambrian-Cambrian transitional period in Northeast Guangxi Province, China [J]. *Acta Micropalaeontologica Sinica*, 2008, 25 (3): 291-305]
- 12 常华进, 储雪蕾, 冯连君, 等. 湖南安化留茶坡硅质岩的 REE 地球化学特征及其意义[J]. *中国地质*, 2008, 35: 879-887 [Chang Huajin, Chu Xuelei, Feng Lianjun, *et al.* REE geochemistry of the Liuchapo chert in Anhua County, Hunan [J]. *Geology in China*, 2008, 35: 879-887]
- 13 Chen D Z, Wang J G, Qing H R, *et al.* Hydrothermal venting activities in the Early Cambrian, South China: Petrological, geochronological and stable isotopic constraints [J]. *Chemical Geology*, 2009, 258: 168-181
- 14 常华进, 储雪蕾, 冯连君, 等. 华南老堡组硅质岩中草莓状黄铁矿——埃迪卡拉纪末期深海缺氧的证据[J]. *岩石学报*, 2009, 25: 1001-1007 [Chang Huajin, Chu Xuelei, Feng Lianjun, *et al.* Framboidal pyrites in cherts of the Laobao Formation, South China: Evidence for anoxic deep ocean in the terminal Ediacaran [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2009, 25: 1001-1007]
- 15 Chang H J, Chu X L, Feng L J, *et al.* Terminal Ediacaran anoxia in deep-ocean: Trace element evidence from cherts in the Liuchapo Formation, South China [J]. *Science in China: Series D*, 2009, 52: 807-822
- 16 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
- 17 Murray R W. Chemical criteria to identify the depositional environment of chert: General principles and applications [J]. *Sedimentary Geology*, 1994, 90: 213-232
- 18 Shimizu H, Masuda A. Cerium in chert as an indication of marine environment of its formation [J]. *Nature*, 1977, 266: 346-348
- 19 Murray R W, Tenbrink M R B, 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
- 20 Murray R W, Tenbrink M R B, 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
- 21 Ding L, Zhong D. Rare earth elements and Ce anomalies in the chert of the Paleotethys Ocean, Changning-Menglian belt, western Yunnan [J]. *Science in China: Series B*, 1995, 25: 93-100
- 22 Armstrong H A, Owen A W, Floyd J D. Rare earth geochemistry of Arenig cherts from the Ballantrae Ophiolite and Leadhills Imbricate Zone, southern Scotland: Implications for origin and significance to the Caledonian Orogeny [J]. *Journal of the Geological Society*, 1999, 156: 549-560
- 23 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
- 24 Chen D Z, Qing H R, Yan X, *et al.* Hydrothermal venting and basin evolution (Devonian, South China): Constraints from rare earth ele-

- ment geochemistry of chert [J]. *Sedimentary Geology*, 2006, 183: 203-216
- 25 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]
- 26 蒲心纯, 张继庆, 罗安屏, 等. 上扬子区震旦世沉积岩沉积相及矿产 [M]. 重庆: 重庆出版社, 1987 [Pu Xinchun, Zhang Jiqing, Luo Anping, *et al.* *Sedimentary Rocks, Sedimentary Facies and Minerals in Late Epoch of Sinian in Upper Yangtze Region* [M]. Chongqing: Chongqing Publishing House, 1987]
- 27 Condon D, Zhu M, Bowring S, *et al.* U-Pb Ages from the Neoproterozoic Doushantuo Formation, China [J]. *Science*, 2005, 308: 95-98
- 28 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 [Hunan Bureau of Geology and Mineral Resources. *Regional Geology of Hunan Province* [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1988, 25-40]
- 29 Zhu M Y, Zhang J M, Yang A H. Integrated Ediacaran (Sinian) chronostratigraphy of South China [J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2007, 254: 7-61
- 30 广西壮族自治区地质矿产局. 广西壮族自治区区域地质志 [M]. 北京: 地质出版社, 1985 [Bureau of Geology and Mineral Resources of Guangxi Zhuang Autonomous Region. *Regional Geology of Guangxi Zhuang Autonomous Region* [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1985]
- 31 McLennan S M. Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes [C] // Lipin B R, McKay G A, eds. *Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements*. Mineralogical Society of America, *Reviews in Mineralogy*. 1989: 169-200
- 32 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
- 33 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
- 34 Bostrom K. Genesis of ferromanganese deposits—diagnostic criteria for recent and old deposits [C] // Rona P A ed. *Hydrothermal processes at seafloors spreading centers*. New York: Plenum Press, 1983: 473-483
- 35 Adachi M, Yamamoto K, Sugisaki R. Hydrothermal chert and associated siliceous rocks from the Northern Pacific: Their geological significance as indication of ocean ridge activity [J]. *Sedimentary Geology*, 1986, 47: 125-148
- 36 Yamamoto K. Geochemical characteristics and depositional environments of cherts and associated rocks from the Franciscan and Shiman-to Terranes [J]. *Sedimentary Geology*, 1987, 52: 65-108
- 37 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
- 38 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
- 39 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
- 40 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
- 41 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
- 42 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: 3553-3558
- 43 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
- 44 Alibo D S, Nozaki Y. Rare earth elements in seawater: Particle association, shale-normalization, and Ce oxidation [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, 63: 363-372
- 45 薛耀松, 周传明. 扬子区早寒武世早期磷质小壳化石的再沉积和地层对比问题 [J]. *地层学杂志*, 2006, 30: 64-74 [Xue Yaosong, Zhou Chuanming. Resedimentation of the early Cambrian phosphatized small shell fossils and correlation of the Sinian-Cambrian boundary strata in the Yangtze region, Southern China [J]. *Journal of Stratigraphy*, 2006, 30: 64-74]
- 46 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: 627-643
- 47 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
- 48 Canfield D E, Poulton S W, Knoll A H, *et al.* Ferruginous conditions dominated later neoproterozoic deep-water chemistry [J]. *Science*, 2008, 321: 949-952
- 49 Taylor S R, McLennan S M. *The Continental Crust: Its Composition and Evolution* [M]. Oxford: Blackwell, 1985
- 50 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: 1557-1565
- 51 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]
- 52 Love G D, Grosjean E, Stalvies C, *et al.* Fossil steroids record the appearance of Demospongiae during the Cryogenian period [J]. *Nature*, 2009, 457: 718-721
- 53 Thamdrup B, Canfield D E. Pathways of carbon oxidation in continental margin sediments off central Chile [J]. *Limnology and Oceanography*, 1996, 41: 1629-1650
- 54 Jiang G Q, Kaufman A J, Christie-Blick N, *et al.* Carbon isotope variability across the Ediacaran Yangtze platform in South China: Implications for a large surface-to-deep ocean $\delta^{13}\text{C}$ gradient [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2007, 261: 303-320
- 55 Berner R A. A model for atmospheric CO_2 over Phanerozoic time [J]. *American Journal of Science*, 1991, 291: 339-376
- 56 Shields G, Veizer J. Precambrian marine carbonate isotope database: Version 1.1 [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2002, 3: 1031

The Major and REE Geochemistry of the Silikou Chert in Northern Guangxi Province

CHANG Hua-jin^{1 2 3} CHU Xue-lei³ FENG Lian-jun³ HUANG Jing³ ZHANG Qi-rui³

(1. School of Life and Geography Sciences, Qinghai Normal University, Xining 810008;

2. Key Laboratory of Qinghai-Xizang Plateau Environment and Resources (Qinghai Normal University), Ministry of Education, Xining 810008;

3. Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100029)

Abstract The Silikou chert in Northern Guangxi Province was deposited in a terminal Ediacaran to early Cambrian (about 550 ~ 540 Ma) deep ocean basin. It has high SiO_2 concentration (average 93.8%). Al_2O_3 content ranges from 0.17% to 4.92% and increases from the lower to the upper section which is more than 2%. $\text{Al}/(\text{Al} + \text{Fe} + \text{Mn})$ and Fe/Ti ratios for most of the chert are more than 0.42 and less than 16.3, respectively. $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ ratios for most of the chert exceeds 0.4 and the ratios are 0.8 ~ 0.9 for chert in the upper section. Y/Ho ratios (26.4 ~ 36.9) are high (more than 32) for chert in the lower and middle section, and are similar to that of the upper crust (27) for chert in the upper section. It has no positive Eu anomalies (average 1.0) for the chert samples. REE concentrations for chert in the lower section ($15.9 \times 10^{-6} \sim 27.1 \times 10^{-6}$) are low relative to PAAS, which are similar to that of the seawater but hydrothermal fluids or jasper related to seafloor-hydrothermal sulfide deposits. Although REE patterns for chert in the middle section become flat since the increase of terrigenous detrital input, they have low REE concentrations ($26.2 \times 10^{-6} \sim 49.4 \times 10^{-6}$) and seawater characteristics. REE concentrations for chert in the upper section range from 40.5×10^{-6} to 59×10^{-6} and they have flat REE patterns that are similar to PAAS, yet REE concentrations are just 1/4 ~ 1/3 of the PAAS. The major and rare earth elements characteristics of the Silikou chert suggest hydrothermal fluids and terrigenous detrital input were not main sources of the silica. In fact, huge amounts of dissolved silica derived from chemical weathering due to high CO_2 concentration in the atmosphere and degradation of organic matter were the basic cause for the basinal chert in South China.

Key words chert; Ediacaran-Cambrian transition period; the Laobao Formation; element; petrogenesis