

贵州梵净山地区震旦系微量元素特征及沉积环境

熊国庆¹⁾ 王 剑¹⁾ 胡仁发²⁾

1) 成都地质矿产研究所, 四川成都 610082;

2) 贵州省地质调查研究院, 贵州贵阳 550005

摘要 为了详细研究梵净山地区震旦系沉积地球化学特征及沉积环境演化, 笔者对该处永义剖面自下而上进行系统采样。样品分析结果表明该处剖面稀土元素呈轻稀土(LREE)富集, 重稀土(HREE)亏损, 铈总体上表现为亏损, 垂向上逐渐变小, 铈异常发生3次波动, 表明该处震旦系沉积时总体上为氧化环境, 局部沉积环境发生变化。而且陡山沱组底部“碳酸盐帽”稀土元素标准化分配模式不同于冷泉碳酸盐岩分配模式, 表明两者处于不同的沉积环境, 成因上无关。V/Cr、Ni/Co、U/Th及V/(V+Ni)等微量元素比值均表明震旦系沉积时为总体上氧化环境, 但垂向上仍有沉积环境及水体分层性的变化。

关键词 稀土元素; 微量元素; 铈、铈异常; 沉积环境; 水体分层性

中图分类号: P618

文献标识码: A

文章编号: 1006-3021(2008)01-51-10

Trace Element Characteristics and Sedimentary Environment of the Sinian system of the Fanjingshan Area in Guizhou Province

XIONG Guoqing¹⁾ WANG Jian¹⁾ HU Renfa²⁾

1) Chengdu Institute of Geology and Mineral Resources, Chengdu, Sichuan 610082;

2) Guizhou Institute of Geological Survey, Guiyang, Guizhou 550005

Abstract In order to study characteristics of trace elements and evolution of sedimentary environment of Fanjingshan area in Sinian, the authors systematically collected samples from Yongyi section in upward direction. The analytical results of these samples reveal that REE display LREE enrichment and HREE depletion, Ce on the whole exhibits depletion and vertical decrease, and Eu anomaly shows three times of fluctuation, suggesting a general oxidation environment during Sinian deposition, but with local variation. Furthermore, the normalized REE distribution model of cap carbonate at the bottom of Doushantuo Formation is different from that of seep carbonate, implying that they lie in different sedimentary environments and have no genetic connection. The ratios of trace elements such as V/Cr, Ni/Co, U/Th and V/(V+Ni) indicate that the sedimentary environment during Sinian deposition was on the whole oxidation, but with vertical variation of both sedimentary environment and water column stratification.

Key words REE; trace element; Ce, Eu anomaly; sedimentary environment; water column stratification

中古元古代缺氧海洋的氧化还原分层模式为前寒武纪研究提供了平台, 但未能得到氧化还原金属(例如 V/Cr、Ni/Co、U/Th 等)及稀土元素 Ce 异常的进一步证实(Aharon, 2005)。利用沉积地球化学

特征进行沉积环境分析, 国内很多文章已有论述(倪志耀等, 1998; 胡明毅, 1999; 姜立君等, 2004; 旷红伟等, 2005)。但国内外对于某地区沉积序列垂向上沉积环境演化进行探讨的文献并不多(郑文中等,

本文由国家自然科学基金“广丰新元古代早期裂谷充填楔状地层的年代学、沉积层序及对比研究”项目(编号: 40472070)和中国地调局“川渝滇黔地区基础地质综合研究”项目(编号: 1212010510307)联合资助。

收稿日期: 2007-03-20; 改回日期: 2007-04-26。责任编辑: 刘志强。

第一作者简介: 熊国庆, 男, 1975年生, 工程师, 主要从事沉积学研究; 通讯地址: 610082, 四川省成都市一环北路三段2号; 电话: 028-83231616; E-mail: hsiungq@sina.com

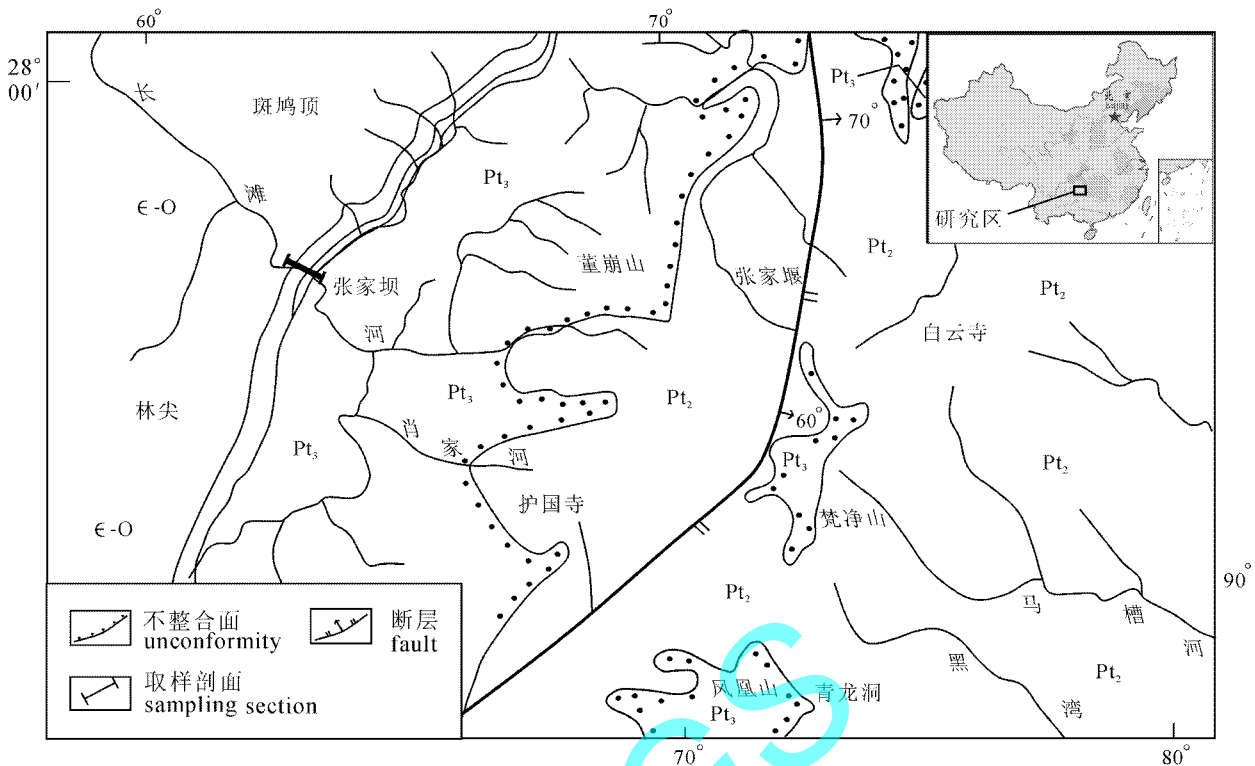


图1 贵州梵净山区域地质略图

Fig. 1 Regional geological sketch map of Fanjingshan, Guizhou

1994;伊海生等,1995;Worash et al.,2002;解启来等 2003)。特别是新元古代 Marinoan 时期,全球普遍沉积了一套碳酸盐帽,该碳酸盐岩直接盖在 Marinoan 期冰碛岩(相当于华南地区南沱组冰川砂砾岩)之上,表明了气候及沉积环境的突变。因此,对该套沉积序列垂向上的沉积地球化学特征及沉积环境演化等研究有着重要的地质意义。笔者通过近年来对贵州梵净山地区新元古代这套震旦系沉积物垂向上沉积地球化学特征研究,从微量元素方面判断该地区震旦纪沉积物沉积环境的演化。

1 区域地质特征

贵州梵净山西北永义震旦系剖面(前人称为张家坝剖面)构造上位于梵净山穹隆背斜西北翼(图1)核部为中元古代梵净山群一套变质砂岩、变质粉砂岩、钙质粉砂岩和绢云母板岩等变质岩系,与上覆新元古代一套低水位体系域的冲洪积相粗碎屑变质岩系不整合接触。永义剖面震旦系层序地层上直接位于下伏低水位体系域南沱组冰川砂砾岩之上,之后震旦系发生两次规模较大的海侵作用,分别沉积了陡山沱组 and 老堡组地层。岩性上为陡山沱组下段“碳酸盐帽”和上段碳质泥岩,碳质泥岩顶部见大小

不等的锰结核顺层分布(图2),及老堡组(与灯影组同期异相)硅质岩,硅质岩分为上、下两段,下段为中薄层层状硅质岩,上段为滑塌变形的硅质岩。寒武系碳质页岩直接覆盖在震旦系之上。其中碳酸盐帽岩性上又可细分为下部含直径约1 mm的碳质球粒的栉壳状白云岩(图3)和上部纹层状白云岩(图4),纹层状白云岩顶部黄铁矿颗粒顺层面局部富集。

2 样品及分析

为详细地了解该剖面震旦系垂向上的沉积地球化学特征及沉积环境演化,笔者自下而上共采集了样品25件,其中下伏南沱组冰川砂砾岩3件,陡山沱组下段碳酸盐帽加密采样15件,陡山沱组上段碳质泥岩3件,老堡组硅质岩3件及上覆寒武系碳质页岩1件。样品分析在国家地质实验测试中心完成,La-Y等14种稀土元素在等离子质谱(ICP-MS)上进行分析,分析精密密度(百分相对标准偏差RSD%)一般小于10%,分析准确度(系统误差)一般不大于10%。Rb、Cs、Nb、Ta、Th、U、Pb、Sc、Co、Ni、Zn等11种微量元素在等离子质谱(X-series)上进行;检测方法依据DZ/T 0223-2001。Sr、Ba、V、Pb、Zn、Mn等6种微量元素在等离子光谱(IRIS)



图 2 锰结核

Fig. 2 Manganese nodule

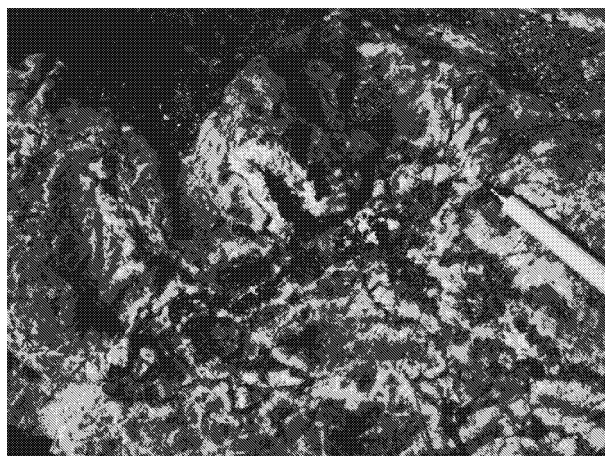


图 3 栉壳状白云岩

Fig. 3 Pectinated dolomite

上分析,检测方法依据 JY/T 015-1996。

3 结果及讨论

贵州梵净山地区震旦纪永义剖面所采集 25 件样品微量元素分析结果列在表 1 中。全部样品稀土元素进行了球粒陨石标准化后,分析及计算结果列在表 2 中(表中 Ce_N 、 La_N 、 Yb_N 、 Lu_N 、 Sm_N 、 Gd_N 和 Nd_N 分别代表该元素实测值的球粒陨石标准化值,下同)。

微量元素在岩石或矿物中含量甚微,在地质地球化学过程中其浓度可发生明显变化,因而可作为地质地球化学过程的“指示剂”、“示踪剂”或“探途元素”。

3.1 稀土元素特征

表 2 中显示所有样品的 δCe 值均小于 1,总体上表现为随剖面垂向上变小的趋势,其中最大值为 0.96,最小值为 0.59,平均值为 0.83; δEu 值随剖面垂向上有 3 次明显的波动,分别出现在岩性突然变化处,表明沉积环境发生过变化,其中最大值为 4.6(硅质岩),最小值为 0.68(南沱砂砾岩),平均值为 1.21; $LREE/HREE$ 最大值为 11.94(陡山沱组上部碳质页岩),最小值为 3.59(硅质岩),平均值为 7.16; $\sum REE$ 最大值为 219.6(陡山沱组上部碳质页岩),最小值为 3.59(栉壳状白云岩),平均值为 81.76。

图 5 中显示了该剖面 25 件样品不同岩性稀土元素标准化模式图垂向上的变化趋势,可见剖面上球粒陨石标准化模式图与后太古代碎屑岩稀土元素含量及分配模式非常类似,均表现为轻、重稀土发生明显分异,强烈的轻稀土(La-Eu)富集,重稀土元素

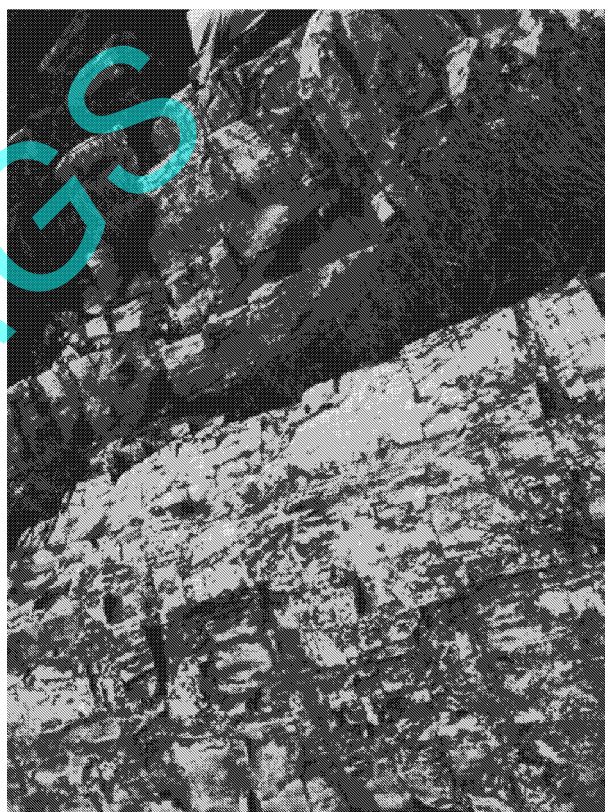


图 4 纹层状白云岩

Fig. 4 Laminated dolomite

(Gd-Lu)亏损,同时具有明显铈负异常,铕异常。

图 6 显示了 $\sum REE$ 、 $LREE/HREE$ 、 La_N/Lu_N 、 La_N/Yb_N 、 La_N/Sm_N 、 Gd_N/Yb_N 、 Ce_N/Nd_N 和 Sm_N/Yb_N 等稀土元素比值随剖面向上变化趋势,所有曲线显示在不同时代地层之间发生明显的突变,因此在遇到缺少化石定位的哑地层时,可以采取稀土元素比值的地球化学方法进行地层时代的划分。其中

表 1 贵州印江永义剖面稀土元素及其他微量元素分析结果/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ Table 1 Analytical results of REE and other trace elements from Yongyi section in Yinjiang County, Guizhou Province/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$

样品 编号	Mo	M1-1	M1-2	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	M10	M11	M12	M13	M14	M15	M16	M17	ZP10B1	ZP11B1	ZP12B1	ZP13B1	ZP14B1	ZP15B1
岩性	南沱 砂砾岩	南沱 砂砾岩	南沱 砂砾岩	栲壳 白云岩	栲壳 白云岩	栲壳 白云岩	栲壳 白云岩	栲壳 白云岩	微晶 白云岩	微晶 白云岩	微晶 白云岩	微晶 白云岩	微晶 白云岩	微晶 白云岩	微晶 白云岩	微晶 白云岩	微晶 白云岩	微晶 白云岩	碳质 页岩	碳质 页岩	碳质 页岩	硅质岩	硅质岩	硅质岩	碳质 页岩
La	36.1	19.6	21.0	3.55	2.27	1.53	8.48	9.22	28.3	23.2	20.7	22.8	27.2	20.3	18.1	17.7	9.11	9.33	18.6	58.0	13.6	17.8	13.0	3.41	33.2
Ce	71.5	37.8	41.5	5.58	4.53	2.63	15.0	18.4	52.4	43.6	36.0	38.8	47.3	33.9	30.2	27.2	13.0	12.2	35.6	63.9	13.7	20.5	16.9	4.60	56.8
Pr	9.06	4.71	5.29	0.68	0.59	0.33	2.25	2.37	6.33	5.35	5.43	5.21	6.82	5.29	4.12	3.77	1.75	1.85	4.29	11.7	1.75	3.45	2.59	0.90	7.59
Nd	33.7	18.4	20.4	2.34	2.26	1.33	9.26	10.2	22.6	18.9	21.3	19.0	26.2	21.2	14.9	13.9	6.35	7.11	15.3	45.8	4.77	12.6	9.24	3.87	28.5
Sm	6.58	4.13	4.37	0.45	0.46	0.31	1.90	2.61	3.69	3.02	4.45	3.28	5.08	4.55	2.66	2.80	1.10	1.37	2.62	8.12	0.58	2.47	1.76	0.93	5.58
Eu	1.41	0.99	1.03	0.23	0.29	0.19	0.50	0.74	1.06	0.90	1.26	0.92	1.58	1.17	1.11	1.04	0.31	0.35	0.58	1.98	0.50	3.80	0.65	0.24	1.80
Gd	6.06	4.05	4.13	0.49	0.50	0.33	2.06	2.70	3.35	2.69	4.01	3.18	4.50	3.91	2.44	2.68	1.14	1.46	2.09	7.82	0.73	2.58	1.40	0.86	5.05
Tb	0.96	0.66	0.67	0.08	0.08	0.05	0.34	0.45	0.54	0.39	0.64	0.50	0.71	0.59	0.37	0.42	0.19	0.22	0.27	1.23	0.12	0.38	0.24	0.15	0.78
Dy	5.45	4.04	3.79	0.44	0.41	0.24	1.95	2.68	3.14	2.30	3.71	2.95	3.74	3.16	2.24	2.32	1.12	1.41	1.45	7.39	0.90	2.44	1.54	0.97	4.81
Ho	1.10	0.77	0.75	0.09	0.07	0.05	0.40	0.53	0.64	0.46	0.71	0.59	0.67	0.59	0.46	0.44	0.23	0.29	0.31	1.62	0.23	0.51	0.31	0.22	0.94
Er	3.46	2.50	2.32	0.27	0.23	0.16	1.25	1.58	2.15	1.54	2.22	1.89	1.96	1.82	1.45	1.33	0.74	0.87	1.02	5.26	1.01	1.65	0.98	0.70	3.09
Tm	0.51	0.36	0.32	<0.05	<0.05	<0.05	0.17	0.22	0.30	0.21	0.31	0.26	0.26	0.24	0.21	0.20	0.10	0.12	0.16	0.74	0.19	0.25	0.14	0.11	0.45
Yb	3.35	2.45	2.18	0.24	0.20	0.13	1.05	1.32	1.95	1.43	2.10	1.80	1.62	1.68	1.51	1.24	0.62	0.69	0.99	5.20	1.52	1.65	0.99	0.75	3.16
Lu	0.51	0.36	0.33	<0.05	<0.05	<0.05	0.16	0.19	0.29	0.22	0.32	0.28	0.23	0.25	0.22	0.19	0.09	0.10	0.16	0.83	0.28	0.27	0.15	0.13	0.47
Y	32.1	24.0	21.5	2.84	2.60	2.09	14.6	19.2	19.9	14.4	22.2	17.4	18.7	17.7	13.4	12.6	8.51	11.1	9.23	52.7	9.75	17.0	9.73	6.99	30.2
Zr	226	148	123	21.1	13.9	7.99	16.6	21.0	97.0	72.1	129	124	111	107	145	121	21.2	13.1	67.8	175	93.8	61.0	47.9	22.8	121
Hf	6.55	3.94	3.51	0.55	0.37	0.17	0.44	0.53	2.89	2.03	3.46	3.49	3.26	2.89	4.06	3.19	0.54	0.33	1.65	4.84	2.43	1.68	1.29	0.39	3.45
V	65.3	18.5	17.8	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	24.0	131	47.4	38.6	45.9	22.0	42.5	52.1	37.7	54.8	24.6	107	149	92.5	44.2	35.9	96.5	994
Sc	13.1	8.54	8.56	1.70	1.21	0.54	2.36	3.30	15.3	11.6	9.65	11.5	20.4	12.6	14.4	12.1	2.65	2.19	5.38	17.6	10.3	8.26	5.91	1.31	15.9
Cr	44.6	25.8	23.0	8.17	7.99	5.93	9.64	11.2	40.5	32.2	33.6	31.8	22.9	32.3	35.7	28.7	21.5	16.7	48.0	161	63.2	43.0	28.5	45.0	143
Mn	1119	2349	2190	705	729	364	946	2520	1414	1137	136	622	755	455	642	591	1280	1214	46.6	31.7	21.6	26.5	37.0	19.7	49.5
Co	13.0	14.2	27.8	10.2	27.1	41.1	8.92	5.29	10.4	8.49	17.6	9.17	12.1	9.28	32.7	13.5	6.95	4.11	36.1	3.02	8.05	31.7	27.0	34.0	8.76
Ni	19.3	19.0	31.7	12.8	8.8	5.77	13.9	11.2	13.3	11.0	12.7	10.4	19.3	14.4	44.2	21.2	13.1	12.2	4.33	45.5	3.30	9.77	8.20	18.7	68.6
Zn	112	44.3	61.9	9.24	11.9	13.4	24.5	14.7	18.6	34.3	29.1	92.9	63.6	24.7	30.9	38.0	33.4	14.0	15.7	184	61.3	94.5	21.0	64.6	218
Rb	141	76.3	74.3	4.41	2.54	1.08	9.58	17.2	97.1	65.0	63.0	61.6	52.6	57.0	75.5	55.5	15.5	9.71	59.8	108	50.4	30.8	27.4	9.21	128
Cs	17.2	7.12	6.91	0.35	0.29	0.21	0.65	1.37	8.40	6.05	5.15	5.80	5.31	4.53	6.48	6.09	1.47	0.79	4.85	13.3	4.79	2.86	1.93	1.13	16.4
Sr	100	124	110	236	179	86.3	222	532	128	158	158	277	309	227	180	210	141	197	43.1	78.7	36.3	108	44.0	21.7	62.8
Nb	10.8	6.17	5.86	0.75	0.50	0.17	0.83	1.63	8.37	5.91	7.90	7.03	11.2	5.85	13.9	10.7	1.43	0.87	6.23	15.1	6.96	3.80	3.12	0.89	9.39
Ba	2218	1571	113	742	297	114	320	903	2607	3176	2566	3100	196	2380	137	103	568	240	1762	5751	2823	148	3647	718	5581
Ta	0.87	0.47	0.48	0.05	<0.05	<0.05	0.06	0.09	0.69	0.47	0.72	0.15	0.66	0.17	0.92	0.71	0.09	0.07	0.55	1.14	0.52	0.28	0.28	<0.05	0.81
Pb	13.1	25.9	45.5	6.54	8.98	5.72	12.5	13.0	11.2	27.0	11.3	40.5	14.9	13.2	31.2	23.4	12.0	9.62	21.2	27.6	14.1	84.7	82.6	50.7	57.6
Th	10.6	6.10	6.08	0.56	0.43	0.16	0.89	1.46	8.20	5.90	6.70	5.58	4.43	4.91	7.50	4.96	1.82	1.19	7.78	7.86	3.88	2.28	2.44	0.78	10.5
U	1.57	2.38	2.16	0.57	0.66	0.44	0.90	1.16	2.07	1.38	1.27	1.14	0.58	1.27	3.85	1.39	2.47	1.26	8.69	4.18	1.18	2.03	1.21	4.01	14.8

注 本次测试是在国家地质实验测试中心完成。La-Y 等 14 种稀土元素在等离子质谱 (ICP-MS) 上进行分析 检测方法依据 DZ/T 0223-2001 Rb, Cs, Nb, Ta, Th, U, Pb, Sc, Co, Ni, Zn 等 11 种微量元素在等离子质谱 (X-series) 上进行 检测方法依据 DZ/T 0223-2001 Sr, Ba, V, Pb, Zn, Mn 等 6 种微量元素在等离子光谱 (IRIS) 上分析 检测方法依据 JY/T 015-1996。

表 2 贵州印江永义剖面稀土元素及其他微量元素计算结果

Table 2 Calculated results of REE and other trace elements from Yongyi section in Yinjiang County, Guizhou Province

样品	岩性	δCe	δEu	$\frac{\text{LREE}}{\text{HREE}}$	$\frac{\sum\text{REE}}{\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}}$	$\frac{\text{La}_N}{\text{Lu}_N}$	$\frac{\text{La}_N}{\text{Yb}_N}$	$\frac{\text{La}_N}{\text{Sm}_N}$	$\frac{\text{Gd}_N}{\text{Yb}_N}$	$\frac{\text{Ce}_N}{\text{Nd}_N}$	$\frac{\text{Sm}_N}{\text{Yb}_N}$	$\frac{\text{V}}{\text{Cr}}$	$\frac{\text{Ni}}{\text{Co}}$	$\frac{\text{U}}{\text{Th}}$	$\frac{\text{V}}{\text{V}+\text{Ni}}$
M0	南沱砂砾岩	0.95	0.68	7.4	179.8	7.58	7.26	3.45	1.46	1.58	2.10	1.46	1.48	0.15	0.77
M1-1	南沱砂砾岩	0.95	0.74	5.64	100.8	5.83	5.40	2.99	1.33	1.53	1.81	0.72	1.34	0.39	0.49
M1-2	南沱砂砾岩	0.95	0.74	6.46	108.1	6.81	6.49	3.02	1.53	1.51	2.15	0.77	1.14	0.36	0.36
M2	栉壳白云岩	0.87	1.5	7.97	14.44		9.96	4.96	1.64	1.77	2.01		1.25	1.02	
M3	栉壳白云岩	0.94	1.85	6.98	11.89		7.63	3.10	2.01	1.49	2.46		0.32	1.53	
M4	栉壳白云岩	0.89	1.82	6.58	7.28		7.97	3.11	2.05	1.46	2.56		0.14	2.75	
M5	栉壳白云岩	0.85	0.77	5.07	44.77	5.67	5.45	2.81	1.58	1.20	1.94		1.56	1.01	
M6	栉壳白云岩	0.95	0.85	4.5	53.21	5.20	4.71	2.22	1.65	1.34	2.12	2.14	2.12	0.79	0.68
M7	微晶白云岩	0.94	0.92	9.25	126.7	10.46	9.78	4.83	1.39	1.72	2.03	3.23	1.28	0.25	0.91
M8	微晶白云岩	0.94	0.96	10.28	104.2	11.29	10.94	4.83	1.52	1.71	2.26	1.47	1.30	0.23	0.81
M9	微晶白云岩	0.82	0.91	6.36	103.2	6.93	6.64	2.93	1.54	1.25	2.27	1.15	0.72	0.19	0.75
M10	微晶白云岩	0.86	0.87	7.86	101.5	8.72	8.54	4.37	1.43	1.52	1.95	1.44	1.13	0.20	0.82
M11	微晶白云岩	0.84	1.01	8.34	127.9	12.66	11.32	3.37	2.24	1.34	3.36	0.96	1.60	0.13	0.53
M12	微晶白云岩	0.79	0.85	7.06	98.65	8.70	8.14	2.81	1.88	1.19	2.90	1.32	1.55	0.26	0.75
M13	微晶白云岩	0.84	1.33	7.99	79.99	8.81	8.09	4.28	1.30	1.51	1.89	1.46	1.35	0.51	0.54
M14	微晶白云岩	0.8	1.16	7.53	75.23	9.98	9.63	3.98	1.75	1.45	2.42	1.31	1.57	0.28	0.64
M15	微晶白云岩	0.78	0.85	7.48	35.85	10.85	9.90	5.21	1.48	1.52	1.90	2.55	1.88	1.36	0.81
M16	微晶白云岩	0.71	0.76	6.24	37.37	10.00	9.12	4.28	1.71	1.27	2.13	1.47	2.97	1.06	0.67
M17	碳质页岩	0.96	0.76	11.94	83.44	12.45	12.66	4.46	1.70	1.73	2.84	2.23	0.12	1.12	0.96
ZP10B1	碳质页岩	0.59	0.76	6.36	219.6	7.48	7.52	4.49	1.21	1.04	1.67	0.93	15.07	0.53	0.77
ZP11B1	碳质页岩	0.68	2.35	7.01	39.88	5.20	6.03	14.77	0.39	2.13	0.41	1.46	0.41	0.30	0.97
ZP12B1	硅质岩	0.63	4.6	6.23	70.35	7.06	7.28	4.53	1.26	1.21	1.61	1.03	0.31	0.89	0.82
ZP13B1	硅质岩	0.7	1.26	7.68	49.89	9.28	8.85	4.64	1.14	1.36	1.91	1.26	0.30	0.50	0.81
ZP14B1	硅质岩	0.63	0.82	3.59	17.84	2.81	3.06	2.31	0.92	0.88	1.33	2.14	0.55	5.14	0.84
ZP15B1	碳质页岩	0.86	1.04	7.12	152.2	7.56	7.08	3.74	1.29	1.48	1.89	6.95	7.83	1.41	0.94

注 表中结果根据 Boynton(1984)球粒陨石标准化推荐值计算而得。

$\sum\text{REE}$ 表现为泥、页岩总含量最大,砂岩次之,碳酸盐岩最小,表明 $\sum\text{REE}$ 值与岩石的岩性有关。 LREE/HREE 、 La_N/Lu_N 和 La_N/Yb_N 均表明该剖面轻稀土富集,重稀土亏损,表现为垂向上微小的增加,这种变化可能由源区物质组分的变化引起,或者由沉积物沉积或风化期间 REE 分异造成(Worash et al., 2002)。 La_N/Sm_N 和 Gd_N/Yb_N 反映了轻中稀土元素和中重稀土元素的分馏程度(Worash et al., 2002)。 Ce_N/Nd_N 和 δCe_N 具有相似的变化(Worash et al., 2002),均表现为垂向上逐渐变小的趋势,反映出沉积环境的逐渐变化。 Sm_N/Yb_N 比值的大小与古海水深度有关。研究表明(Lécuyer et al., 2004),小于 80 Ma 现代海水的 Sm_N/Yb_N 比值低于 1,且与现代海水深度呈逆相关性。而白垩纪到寒武纪海水中 Sm_N/Yb_N 介于 1~10 之间,与古海水深度

呈正相关性,可能是前白垩纪海水中存在着有效的 HREE 分馏过程。

墨西哥湾典型水合物富集区冷泉碳酸盐岩(Lanoil et al., 2001)和南海北部海域冷泉碳酸盐岩的酸可溶相(碳酸盐矿物)稀土元素(陈多福等, 2005)均无铈负异常。而梵净山地区震旦系陡山沱组底部碳酸盐岩帽的稀土元素不仅具有铈负异常,还具有强烈的正铈异常。因此,该地区碳酸盐帽与冷泉成因的碳酸盐岩沉积环境不同,其成因也不一致,表明该“碳酸盐帽”与冷泉无关。

3.2 其他微量元素特征

V/Cr 、 Ni/Co 、 U/Th 和 $\text{V}/(\text{V}+\text{Ni})$ 等微量元素比值列在表 2 中,其中 V/Cr 和 $\text{V}/(\text{V}+\text{Ni})$ 栉壳状白云岩由于 V 含量极小,因此其比值可能接近于零,忽略不计,最大值分别为 6.95(寒武纪碳质页岩)

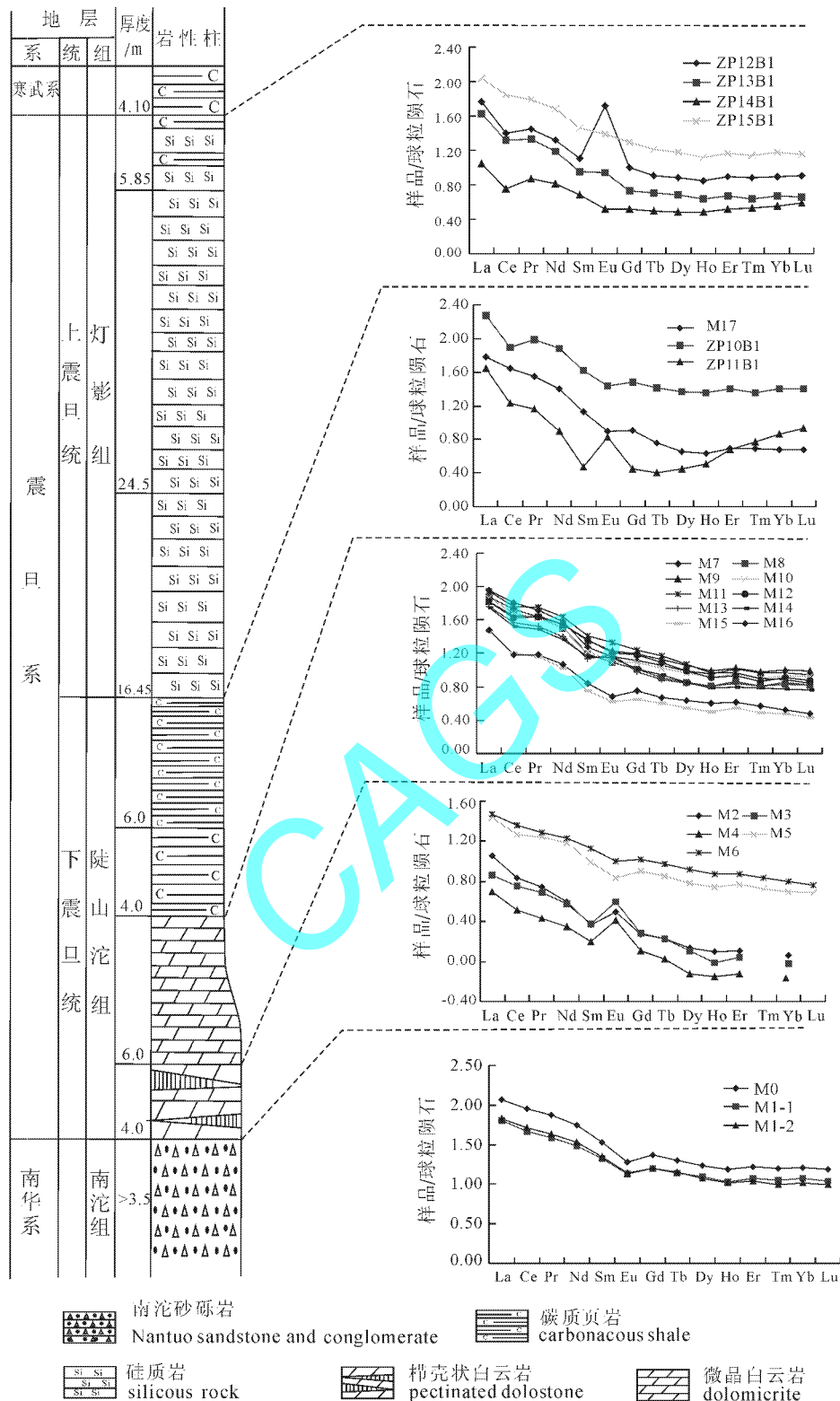


图5 贵州梵净山地区永义剖面震旦系不同岩石球粒陨石标准化模式图

Fig. 5 Chondrite-normalized REE patterns of different Sinian rocks from Yongyi section in Fanjingshan area , Guizhou Province

岩)和0.97(陡山沱组上部碳质页岩),平均值为1.5和0.63 ;Ni/Co和U/Th最大值分别

(陡山沱组上部碳质页岩)和5.14(硅质岩),平均值为1.97和0.89。V/Cr、Ni/Co、U/Th和V/(V

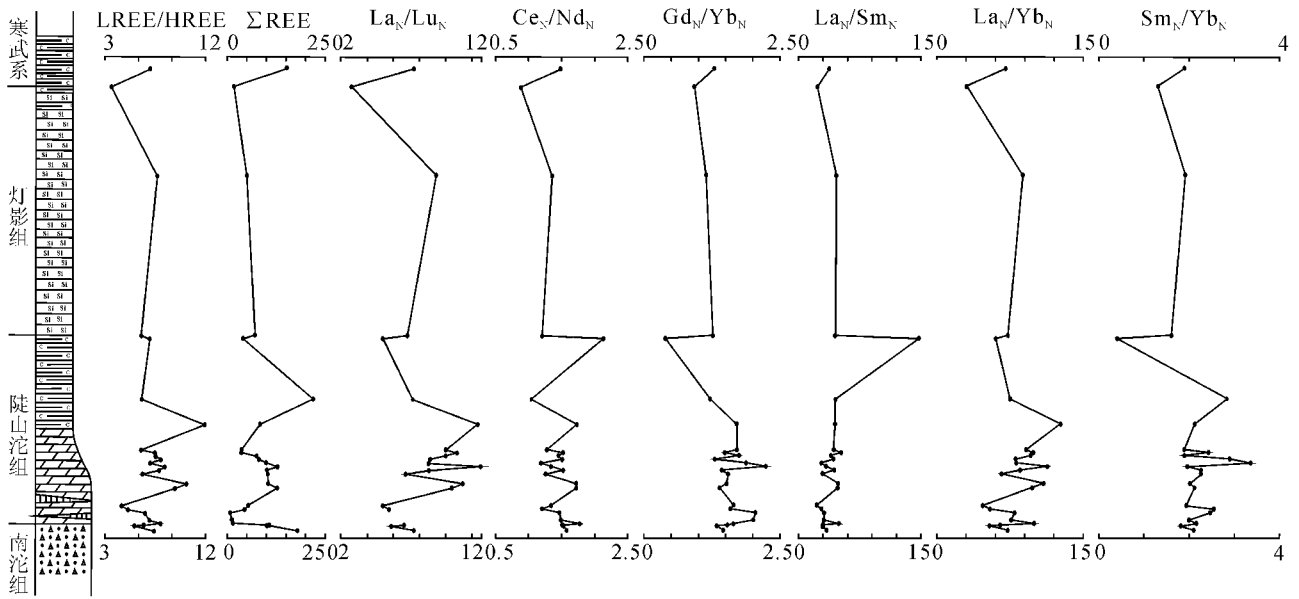


图 6 稀土元素随剖面垂向上的变化趋势图
Fig. 6 Trend of REE variation

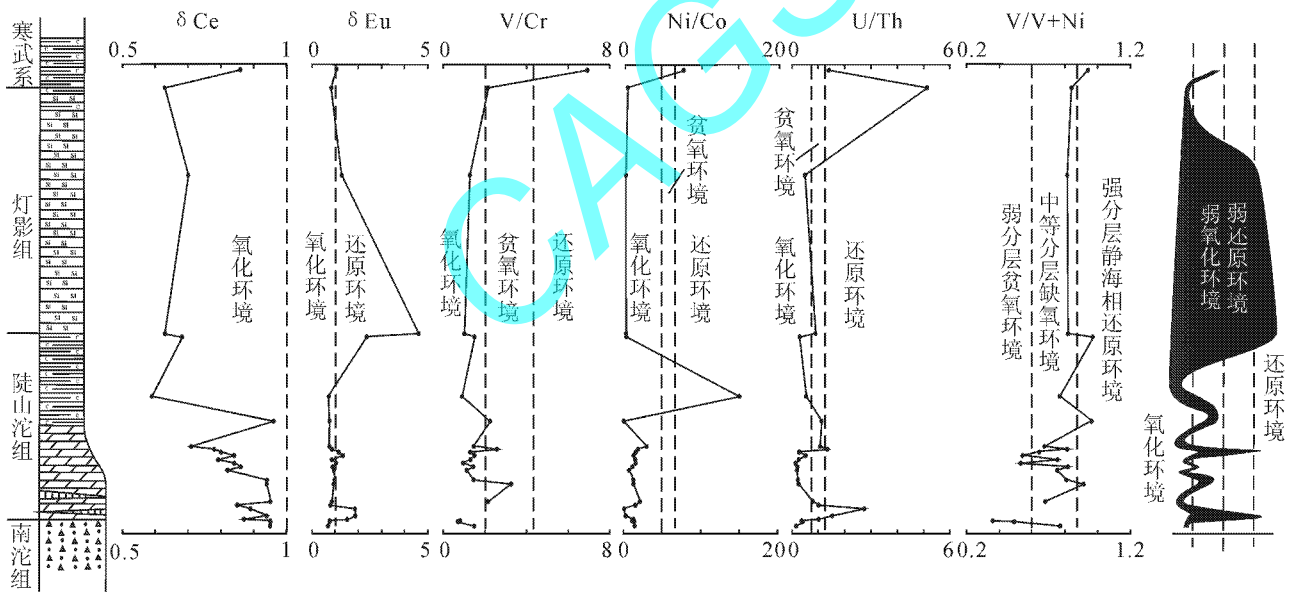


图 7 微量元素随剖面垂向上的变化趋势图
Fig. 7 Trend of trace element variation

+ Ni)等微量元素比值随着剖面向上的变化趋势如图 7 所示。

3.3 微量元素与沉积环境

3.3.1 稀土元素与沉积环境

稀土元素中 Ce 和 Eu 两个元素具有变价性质，在不同的沉积环境下常可造成正或负的异常。所以通常将 δCe 和 δEu 异常作为沉积环境的氧化—还原状态的指标，利用公式 $\delta Ce = Ce_N / (La_N \times Pr_N)^{1/2}$ 和

$\delta Eu = Eu_N / (Sm_N \times Gd_N)^{1/2}$ ， δCe 或 $\delta Eu < 1$ 表示亏损，指示氧化环境； δCe 或 $\delta Eu > 1$ 表示正常或过剩，表明还原环境。 δCe 和 δEu 结果列在表 2 中，随剖面垂向上变化趋势如图 7 所示。

根据图 5 中 δCe 或 δEu 异常情况，在表 3 中列出了 25 件样品沉积环境变化。可以看出，该地区永义剖面震旦系沉积期间，底层海水的沉积氧化还原环境发生 3 次明显的正、负波状变化，与表 2 中 δEu

表3 贵州梵净山地区永义剖面25件样品铈、铕异常及沉积环境

Table 3 Ce and Eu anomalies and sedimentary environment of 25 samples from Yongyi section in Fanjingshan area, Guizhou Province

样品	岩性	δCe	δEu	沉积环境
M0	南沱砂砾岩	异常不明显	负异常	氧化环境
M1-1	南沱砂砾岩	异常不明显	负异常	氧化环境
M1-2	南沱砂砾岩	异常不明显	负异常	氧化环境
M2	栉壳白云岩	弱负异常	正异常	氧化还原环境
M3	栉壳白云岩	弱负异常	正异常	氧化还原环境
M4	栉壳白云岩	弱负异常	正异常	氧化还原环境
M5	栉壳白云岩	弱负异常	负异常	氧化环境
M6	栉壳白云岩	弱负异常	负异常	氧化环境
M7	微晶白云岩	弱负异常	弱负异常	弱氧化环境
M8	微晶白云岩	弱负异常	弱负异常	弱氧化环境
M9	微晶白云岩	负异常	弱负异常	氧化环境
M10	微晶白云岩	弱负异常	弱负异常	弱氧化环境
M11	微晶白云岩	负异常	负异常不明显	氧化环境
M12	微晶白云岩	负异常	弱负异常	氧化环境
M13	微晶白云岩	弱负异常	正异常	弱氧化还原环境
M14	微晶白云岩	弱负异常	弱正异常	弱氧化弱还原环境
M15	微晶白云岩	弱负异常	弱负异常	弱氧化环境
M16	微晶白云岩	负异常	负异常	氧化环境
M17	碳质页岩	负异常不明显	弱负异常	弱氧化环境
ZP10B1	碳质页岩	负异常	负异常	氧化环境
ZP11B1	碳质页岩	负异常	正异常	氧化还原环境
ZP12B1	硅质岩	负异常	极正异常	氧化强还原环境
ZP13B1	硅质岩	负异常	正异常	氧化还原环境
ZP14B1	硅质岩	负异常	负异常	氧化环境
ZP15B1	碳质页岩	弱负异常	负异常不明显	弱氧化环境

结果所显示的一致,分别发生在南沱砂砾岩与陡山沱组底部栉壳状白云岩之间、陡山沱组纹层状微晶白云岩顶部和陡山沱组底部碳质页岩和灯影组硅质岩之间。第一次氧化还原环境的变化与该地区震旦纪发生的第一次大规模海侵作用有关,第二次变化可能与沉积时期生物细菌发生厌氧氧化活动,造成水体局部缺氧有关,第三次变化与震旦纪第二次大规模的海侵作用有关,可能还与此时发生的热水活动有关,因为此时的 δEu 值为极正值,同时还造成沉积的硅质岩中Pb含量的急剧增加。尽管有了这些变化,但该地区震旦纪总体上仍以氧化环境为主。

3.3 其他微量元素与沉积环境

微量元素的物理化学特性与各种化学、生物和吸附分异作用有关,同时还受到氧化还原环境因素控制。大量研究表明V、U和Ni等微量元素在碳质页岩和碳质泥岩等强吸附能力的岩石中产生强烈富集,常导致高U/Th比值;V、U等元素还在生物细菌和还原环境中易于富集,而Co和Ni等元素在氧化环境中相对富集,因此常造成氧化环境中V/Cr和Ni/Co等低比值,在还原环境中V/Cr和Ni/Co

等高比值。因此微量元素可用于古氧化还原环境解释,且U/Th、V/Cr、Ni/Co这些微量元素比值对沉积环境的判别不仅效果较好(胡修棉等,2001),甚至被看成最可靠的判别指数(Jones et al.,1994)。而 $V/(V+Ni)$ 不仅能反映沉积物的沉积环境,还能反映古海洋水体的分层性(Hatch et al.,1992;Rimmer et al.,2004)。

在亚氧环境、缺氧(还原)环境下,V/Cr、Ni/Co、U/Th分别大于4.25、7和1.25,小于2、5和0.75分别对应于氧化环境,在贫氧环境下分别在2.00~4.25、5~7和0.75~1.25之间(Jones et al.,1994;胡修棉等,2001;Rimmer et al.,2004)。图7显示V/Cr、Ni/Co、U/Th基本上小于2、5和0.75,说明总体上表现为氧化环境,但寒武纪碳质页岩表现为缺氧环境(还原环境)。 $V/(V+Ni)$ 小于0.6表示古海洋水体呈弱分层的贫氧环境,大于0.84则表明为静海相还原环境,而且古海洋水体呈强分层(Hatch et al.,1992;Rimmer et al.,2004)。图7中显示 $V/(V+Ni)$ 随剖面向上有增大的趋势,表明沉积古海洋水体从下至上大体上表现为由弱分层向强

分层逐渐变化。但大部分样品的 $V/(V+Ni)$ 落在 0.64~0.80 之间,说明剖面震旦系沉积物沉积时古海洋水体分层性中等,且以缺氧环境为主。这与 V/Cr 、 Ni/Co 、 U/Th 显示结果矛盾,可能 $V/(V+Ni)$ 对沉积氧化还原环境的判断不很可靠造成的(Jones et al., 1994)。但图 7 中 V/Cr 、 Ni/Co 、 U/Th 和 $V/(V+Ni)$ 均显示出该剖面震旦系沉积时沉积氧化还原环境发生过 3 次较大的波动,与 δCe 和 δEu 曲线显示的一致。

利用元素之间的关系进行沉积古环境分析的结果与该剖面层序地层所反映的海平面变化相符。处于低水体体系域的南沱冰碛岩的沉积水体很浅,应为氧化环境下的沉积物,此时古海洋分层性很弱,随着冰川消融,造成海平面上升,其沉积古海水加深,古海洋的分层性仍很弱,此时沉积的陡山沱组底部“碳酸盐岩帽”为层序中海侵体系域,沉积环境表现为弱氧化环境,海平面继续上升,在“碳酸盐岩帽”上沉积了一套薄层状碳质页岩和灯影组硅质岩,此时古海洋发生分层,分为富氧层和贫氧层,沉积环境也表现为氧化—弱还原环境。反映了震旦纪古海洋水体由氧化环境向还原环境的转变,水体循环与海平面的上升有关。水体分层性主要由古纬度处于信风带温跃层(Heckel, 1977, 1980)和潮湿赤道无风带地表水径流形成的盐跃层(Hatch et al., 1982)控制。地表淡水带来大量颗粒、胶质及溶解有机质进入海洋,当淡水和海水混合时,有机质絮结,沉淀而形成盐跃层,同时海平面上升淹没了地表蒸发盐岩,蒸发盐岩溶解会造成底层水体盐度增加(Schutter, 1983),也利于形成盐跃层。水体分层的程度及水体的厚度、横向范围等最终取决于气候循环,也可能受到水深变化影响。降雨量及地表径流增加,海平面上升有利于水体分层。反之,则不利于水体分层。而研究剖面震旦系沉积古纬度处于中—低纬度,受到信风带影响,新元古代冰川期后发生极度的风浪(Allen et al., 2005),利于形成温跃层;另一方面,南沱冰期结束,震旦纪初期,全球气候突变,从极度寒冷的冰室气候急剧转变为极热的温室气候,全球广泛覆盖的冰川迅速消融,造成海平面快速上升,也有利于水体分层,在古海水表层形成淡水水柱(world-plume)(Shields, 2005)。由此可见,该剖面震旦纪初期沉积古海洋水体应有利于发生水体分层。

4 结论

本文通过对贵州梵净山地区永义剖面震旦系样

品进行元素地球化学分析后,更详细地研究了该地区震旦纪沉积物的沉积地球化学特征及沉积环境演化,得出以下 3 点认识:

(1) 该处剖面稀土元素呈轻稀土(LREE)富集,重稀土(HREE)亏损,铈总体上表现为亏损,垂向上逐渐变小,铈异常发生 3 次波动,表明该处震旦系沉积时总体上为氧化环境,局部沉积环境发生变化。

(2) 陡山沱组底部“碳酸盐帽”稀土元素标准化分配模式不同于冷泉碳酸盐岩分配模式,表明两者处于不同的沉积环境,成因上无关。

(3) V/Cr 、 Ni/Co 、 U/Th 及 $V/(V+Ni)$ 等微量元素比值均表明震旦系沉积时为总体上氧化环境,但垂向上仍有沉积环境及水体分层性的变化。

致谢 笔者在野外工作期间得到了成都地质矿产研究所孙志明、陈文西、美国马拉松石油公司段太忠及贵州区调院张惠、蒋澎龙等同志的帮助,成文过程中付修根提出了许多宝贵意见,在此一并致谢。

参考文献

- 胡修棉,王成善. 2001. 古海洋溶解氧研究方法综述. 地球科学进展, 16(1): 65~71.
- 陈多福,黄永祥,冯东,等. 2005. 南海北部冷泉碳酸盐岩和石化微生物细菌及地质意义. 矿物岩石地球化学通报, 24(3): 185~189.
- 胡明毅. 1999. 中扬子台地北缘上震旦统碳酸盐岩中锶的分布特征及环境意义. 岩石矿物学杂志, 18(3): 243~246.
- 胡明毅. 1999. 利用地球化学标志识别沉积环境——以中扬子台地北缘上震旦统为例. 石油勘探与开发, 26(6): 39~42.
- 姜立君,张卫华,高慧,等. 2004. 贵州新元古代陡山沱期碳酸盐岩帽沉积地球化学特征. 地球学报, 25(2): 170~176.
- 旷红伟,刘燕学,孟祥化,等. 2005. 吉辽地区震旦系碳酸盐岩地球化学特征及其环境意义. 天然气地球科学, 16(1): 54~58.
- 倪志耀,莫怀毅,刘援朝. 1998. 冕宁前寒武纪沉积岩的铈、铈异常特征及成因解释. 四川地质学报, 18(4): 259~265.
- 解启来,陈多福,漆亮,等. 2003. 贵州瓮安陡山沱组磷块岩的稀土元素地球化学特征与沉积古环境. 矿床学报, 23(4): 289~295.
- 伊海生,彭军,夏文杰. 1995. 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. 沉积学报, 13(4): 131~137.
- 郑文中,东野脉兴. 1994. 兴神磷矿含磷岩系地球化学特征与沉积环境分析. 化工地质, 16(2): 80~85.

References

- Aharon P. 2005. Redox stratification and anoxia of the early Precambrian oceans: Implications for carbon isotope excursions and oxidation events. Precambrian Research, 137(3~4): 207~202.
- Allen P A, Hoffman P F. 2005. Extreme winds and waves in the aftermath of a Neoproterozoic glaciation. Nature, 433(13): 123~127.
- Boynton W V. 1984. Cosmochemistry of the rare earth elements: meteorite studies. In Rare Earth Element Geochemistry. Ed. by P. Henderson(Elsevier, Amsterdam), 2: 63~114.

- CHEN Duofu, HUANG Yongyang, FENG Dong, et al. 2005. Seep Carbonate and Preserved Bacteria Fossils in the Northern of the South China Sea and their Geological Implications. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry* 24(3):185~189(in Chinese with English abstract).
- HU Xiumian, WANG Chengshan. 2001. Summarization on the Studying Methods of the Palaeo-Ocean Dissolved. *Advance In Earth Sciences*, 16(1):65~71.
- HU Mingyi. 1999. Distribution of Strontium in upper sinian carbonate rocks along the northern margin of middle Yangtze platform and its environmental implications. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 18(3):243~246(in Chinese with English abstract).
- HU Mingyi. 1999. Analyzing sedimentary environment using geochemical indicators-an example from north margin of middle Yangtze platform in last sinian. *Petroleum Exploration and Development* 26(6):39~42(in Chinese with English abstract).
- Hatch J R, Leventhal J S. 1982. Comparative organic geochemistry of shales and coals from the Cherokee Group and lower part of the Marmaton Group of the Middle Pennsylvanian age, Oklahoma, Kansas, Missouri and Iowa. *Am. Assoc. Pet. Geol. Bull.* 66(5):579.
- Hatch J R, Leventhal J S. 1992. Relationship between inferred redox potential of the depositional environment and geochemistry of the Upper Pennsylvanian (Missourian) Stark Shale Member of the Dennis Limestone, Wabaunsee County, Kansas, USA. *Chemical Geology*. 99(1~3):65~82.
- Heckel P H. 1977. Origin of phosphatic black shale facies in Pennsylvanian cyclothems of Midcontinent North America. *Am. Assoc. Pet. Geol. Bull.* 61(7):1045~1068.
- Heckel P H. 1980. Paleogeography of eustatic model for deposition of Midcontinent Upper Pennsylvanian cyclothems in Fouch T D, and Magathan E R, eds. *Paleozoic Paleogeography of the West-Central United States, Rocky Mountain Paleogeography Symposium 1: Rocky Mountain Section*. Society of Economic Paleontologists and Mineralogists, 197~216.
- JIANG Lijun, ZHANG Weihua, GAO Hui, et al. 2004. Sedimentary Geochemical Characteristics of the Cap Carbonate of the Doushantuo Formation in Guizhou Province. *Acta Geoscientia Sinica*. 25(2):170~176(in Chinese with English abstract).
- Jones B Manning D A C. 1994. Comparison of geochemical indices used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstones. *Chemical Geology*, 111(1~4):111~129.
- KUANG Hongwei, LIU Yanxue, MENG Xianghua, et al. 2005. The geochemical features and its environmental significance of the Sinian carbonates in the Jilin-Liaoning area. *Natural Gas Geoscience*, 16(1):54~58(in Chinese with English abstract).
- Lanoil B D, Sassen R, La Duc, M T, Sweet, S T, et al. 2001. Bacteria and Archaea physically associated with Gulf of Mexico gas hydrates. *Applied and Environmental Microbiology*, 67(11):5143~5153.
- Lécuyer C, Reynard B, Grandjean P. 2004. Rare earth element evolution of Phanerozoic seawater recorded in biogenic apatites. *Chemical Geology* 204(1~2):63~102.
- NI Zhiyao, MO Huaiyi, LIU Yuanchao. 1998. Eu and Ce anomalies and genetic explanation for the precambrian sedimentary rocks in Mianning area, Sichuan. *Acta Geologica Sichuan*, 18(4):259~265(in Chinese with English abstract).
- Rimmer S M, Thompson J A, Goodnight S A et al. 2004. Multiple controls on the preservation of organic matter in Devonian-Mississippian marine black shales: geochemical and petrographical evidence. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 215(1~2):125~154.
- Shields G A. 2005. Neoproterozoic cap carbonates: a critical appraisal of existing models and the plumeworld hypothesis. *Terra Nova*, 17(4):299~310.
- Worash G, Valera R. 2002. Rare earth element geochemistry of the Antalo Supersequence in the Mekele Outlier (Tigray region, northern Ethiopia). *Chemical Geology*, 182(2~4):395~407.
- Schutter S R. 1983. Petrology, clay mineralogy, paleontology and depositional environments of four Missourian (Upper Pennsylvanian) shales of Midcontinent and Illinois basin. *Dissertation Abstracts International (Section B)*, 44(12):3693B.
- XIE Qilai, CHEN Duofu, QI Liang, et al. 2003. REE geochemistry of Doushantuo Phosphorites and paleoenvironmental changes in Wen An area South China. *Acta Mineralogica Sinica*. 23(4):289~295(in Chinese with English abstract).
- YI Haisheng, PENG Jun, XIE Wenjie. 1995. The late Precambrian paleo-ocean evolution of the southeast Yangtze continental margin REE record. *Acta Mineralogica Sinica*, 13(2):131~137.
- ZHENG Wenzhong, DONGYE Maixing. 1994. Analyze on geochemical character and sedimentary environment for P-bearing rock series in Xingshen phosphate deposit. *Geology of Chemical Mineral*, 16(2):80~85(in Chinese with English abstract).