

# 安徽石台早寒武世黑色岩系稀土元素 地球化学特征及其地质意义

徐晓春, 王文俊, 熊亚平, 褚平利, 房海波, 赵丽丽

(合肥工业大学 资源与环境工程学院, 安徽 合肥 230009)

**摘要:** 安徽石台地区发育早寒武世黑色岩系, 岩石地层单元为下寒武统荷塘组和黄柏岭组。稀土元素地球化学研究表明, 黑色岩系稀土总量不富集, 轻稀土较重稀土富集;  $\delta\text{Eu} = 0.81 \sim 2.32$ , 平均 1.1;  $\delta\text{Ce} = 0.52 \sim 0.97$ , 平均 0.77。剖面自下而上  $\delta\text{Ce}$  值和  $\delta\text{Eu}$  值规律变化,  $\delta\text{Ce}$  值由大渐小再增大, 但总体逐渐增大,  $\delta\text{Eu}$  值总体变化则与之相反。稀土元素地球化学特征反映该区早寒武世曾发生过一次明显的海侵-海退过程, 黑色岩系为正常海水与热水混合沉积的产物, 形成于缺氧还原状态过渡到半还原-弱氧化状态的过程中, 沉积环境为干燥气候条件下相对较深的浅海斜坡环境。

**关键词:** 稀土元素; 地球化学; 黑色岩系; 下寒武统; 安徽石台

中图分类号: P595; O614.33

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2009)02-0118-11

## REE geochemical characteristics of the Lower Cambrian black shale series in Shitai area, Anhui Province, and their geological significance

XU Xiao-chun, WANG Wen-jun, XIONG Ya-ping, CHU Ping-li, FANG Hai-bo and ZHAO Li-li

(School of Resources and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

**Abstract:** The black shale series in Early Cambrian Hetang Formation and Huangboling Formation are well developed in Shitai area, Anhui Province. They have distinguished REE geochemical characteristics, i. e., total REE contents are very low; LREE are more abundant than HREE;  $\delta\text{Eu} = 0.81 \sim 2.32$  (1.1 on average),  $\delta\text{Ce} = 0.52 \sim 0.97$  (0.77 on average). The  $\delta\text{Eu}$  and  $\delta\text{Ce}$  values change regularly, i. e., the  $\delta\text{Ce}$  values decrease and then increase from bottom to top in the sedimentary section, but with an increasing tendency on the whole, whereas things are just the opposite for  $\delta\text{Eu}$  values. REE geochemical characteristics and their systematic changes in the sedimentary section suggest that there existed a process of ingress-ion-regression in this area in the early Cambrian period. The black shale series resulted from the mixing between normal seawater sediments and hot seawater sediments and were deposited under the transitional condition from reduction to semi-reduction and weak oxidation in a shallow-sea clinoform zone of a relatively deep sea environment with dry climate.

**Key words:** REE geochemistry; black shale series; Lower Cambrian system; Shitai area of Anhui Province

“黑色岩系”(black rock series)又称“黑色页岩”(black shales),是沉积地壳中广泛存在的一种岩石组合类型,是海相富有机质细粒沉积岩的总称,包括深灰-黑色硅质岩、泥质岩(含层凝灰岩)以及少量碳

酸盐、沉积磷块岩和重晶石岩(范德廉等,1973)。黑色岩系是一种在缺氧或贫氧的底层水中形成的、具有一定沉积学、古生态学和地球化学特征的黑色细粒泥质岩层(Tyson, 1987)。黑色岩系与大洋缺氧事

收稿日期: 2008-10-13; 修订日期: 2008-11-18

基金项目: 国家自然科学基金项目(40472052); 安徽省国土资源勘查项目(AHGTT2006-4)

作者简介: 徐晓春(1961-),男,博士,教授,博士生导师,矿物学、岩石学、矿床学专业;通讯作者:王文俊,硕士, E-mail: wangwj2003.student@sina.com。

件有关,反映特定的沉积环境,指示油气形成与生烃环境,且常常是稀有金属和贵金属异常富集层或矿源层,因而引起了国内外地质学家们的广泛关注(Fan *et al.*, 1983; 张爱云等, 1987; Coveney *et al.*, 1991; 刘宝珺等, 1993; 姜月华等, 1994; 李胜荣等, 1995; 李有禹, 1997; 涂光炽等, 1998; 曾明果, 1998; 吴朝东等, 1999; 毛景文等, 2001; 廖卫华, 2001; 于炳松等, 2002; 韩吟文等, 2003; 杨兴莲等, 2008)。实际上黑色页岩自上世纪初就已经引起了国外地质学界的注意,然而最初的研究还只是局限于岩相学、岩石学的表面层次的了解,并未进行深入的研究。直至20世纪70年代中期,随着Schlanger和Jenkyns(1976)提出大洋缺氧事件(Oceanic Anoxic Events, 简称OAE)这一提法,以及随后Leggetr(1980)将大洋缺氧事件与古生代及侏罗-白垩纪黑色页岩的成因研究联系起来后,才逐步引起了地质学界的广泛重视。从20世纪90年代至今,地质学家们将黑色页岩的研究不再局限于古生代及侏罗-白垩纪,而是拓展到整个显生宙,从而将黑色页岩的研究推向一个全新的阶段(Bratton *et al.*, 1999; Kaiho *et al.*, 1999)。我国对黑色岩系的研究始于上世纪80年代末,相对于西方国家起步较晚,但近年来已陆续取得了许多重要进展,如对湘黔地区下寒武统黑色岩系进行了深入研究,并用稀土元素示踪黑色岩系的沉积物源、成因及成岩古地理环境(李胜荣等, 1995; 李有禹, 1997; 吴朝东等, 1999; 于炳松等, 2002; 陈兰, 2005; 杨剑等, 2005; 杨兴莲等, 2008)。皖南地区是我国黑色岩系的重要分布地区,前人对其岩性特征、岩相古地理及含矿性等进行了初步研究(安徽省地质矿产局, 1987; 安徽省322地质队, 1992<sup>①</sup>),但关于其成岩古气候环境、古海洋条件、沉积物源等成因问题均未进行深入探讨。稀土元素作为一种良好的指示剂和示踪剂,可以反演地质体内部的地球化学状态及其演化过程,在判断沉积岩的形成环境和形成条件,示踪沉积岩成岩物质来源,说明沉积岩的形成原因等方面有着重要的意义(李昌年, 1992; 涂光炽等, 1998; 陈兰, 2005)。基于此,本文对安徽石台地区早寒武世黑色岩系进行了稀土元素地球化学研究,以探讨其沉积古地理环境,反演该区早寒武世古海洋演化。

## 1 区域地质背景及早寒武世黑色岩系地质特征

安徽石台地区位于下扬子板块北东缘,横跨沿江拗陷和皖南-苏南拗陷,南临江南隆起带(图1)。区内地层属华南地层大区扬子地层区江南地层分区,出露中元古代褶皱基底、新元古代经古生代至中生代的海相沉积盖层以及第四纪地层。区内古生代地层出露较为完整,早寒武世黑色岩系较为发育。而且以江南深断裂为界,早寒武世黑色岩系发育状况不同。在研究区,江南深断裂大致位于黄花尖背斜偏南翼部位,其南北两翼早寒武世地层发育不同,分别定名为荷塘组和黄柏岭组。荷塘组和黄柏岭组地层的区别主要表现在厚度和岩性上。黄柏岭组地

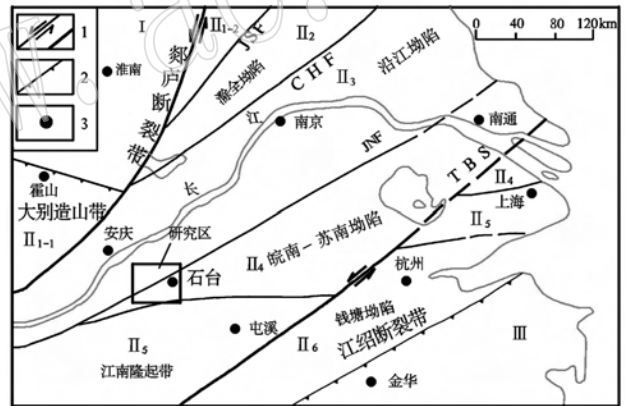


图1 下扬子地区构造单元划分及研究区位置(据朱光等, 1999)

Fig. 1 Division of geotectonic system unit of the Lower Yangtze platform and locations of the study area (modified after Zhu

Guang *et al.*, 1999)

I—华北板块; II—扬子板块; II<sub>1-1</sub>—大别造山带; II<sub>1-2</sub>—胶南造山带; II<sub>2</sub>—滁全拗陷; II<sub>3</sub>—沿江拗陷; II<sub>4</sub>—皖南-苏南拗陷; II<sub>5</sub>—江南隆起带; II<sub>6</sub>—钱塘拗陷; III—华南板块; JSF—嘉山-响水断裂带; CHF—滁河断裂; JNF—江南断裂带; TBS—天目山-白际山剪切带;

1—断裂; 2—缝合线; 3—城市所在地

I—North China platform; II—Yangtze platform; II<sub>1-1</sub>—Dabie orogenic belt; II<sub>1-2</sub>—Jiaonan orogenic belt; II<sub>2</sub>—Chuquan depression; II<sub>3</sub>—Yanjiang depression; II<sub>4</sub>—Wannan-Sunan depression; II<sub>5</sub>—Jiangnan uplift; II<sub>6</sub>—Qiantang depression; III—South China platform; JSF—Jiashan-Xianshui faulted zone; CHF—Chuhe fault; JNF—Jiangnan faulted zone; TBS—Tianmushan-Baijishan shear zone; 1—fault; 2—suture zone; 3—location of the city

① 安徽省322地质队, 1992. 皖南震旦-寒武纪黑色岩系贵金属含矿性.

层厚度远大于荷塘组,且在剖面上黄柏岭组上部钙质、泥质成分比荷塘组上部高。笔者分别实测了研究区南部的鲤鱼坦(GP01)、福庵-考坑(GP02)荷塘组剖面 and 北部的皂角树-黄柏坑(GP03)黄柏岭组剖面,3条剖面的位置如图2所示。鲤鱼坦剖面(GP01)位于石台县仙寓山镇鲤鱼坦村,地质上位于黄花尖背斜的南翼,总体构造线呈北东东-南西西向,地层南倾,倾角中等-较缓,顶底出露齐全,下伏皮园村组为深灰色硅质岩。该剖面自下而上岩性依次为硅质岩-硅质页岩、含硅碳质页岩、碳质页岩、页岩、钙质泥岩、含碳质页岩,上覆地层为大陈岭组厚层条纹状白云岩。福庵-考坑剖面(GP02)

位于石台县仙寓山镇珂田乡福庵村-考坑村之间,属叶村向斜的南翼,露头较好,上覆和下伏地层出露齐全,下伏地层为皮园村组深灰色硅质岩,上覆地层为大陈岭组厚层条纹状白云岩。该剖面自下而上岩性依次为硅质岩、硅质页岩、碳质页岩、页岩等。皂角树-黄柏坑剖面(GP03)位于石台县丁香镇皂角树村至黄柏坑村之间,地质上位于黄花尖背斜的北翼,下伏皮园村组为深灰色硅质岩。该剖面自下而上岩性依次为硅质岩土-硅质页岩、含硅质碳质页岩、碳质页岩、碳质泥岩夹硅质泥岩和含碳泥质灰岩、钙质泥岩,上覆地层为大陈岭组厚层条纹状白云岩。

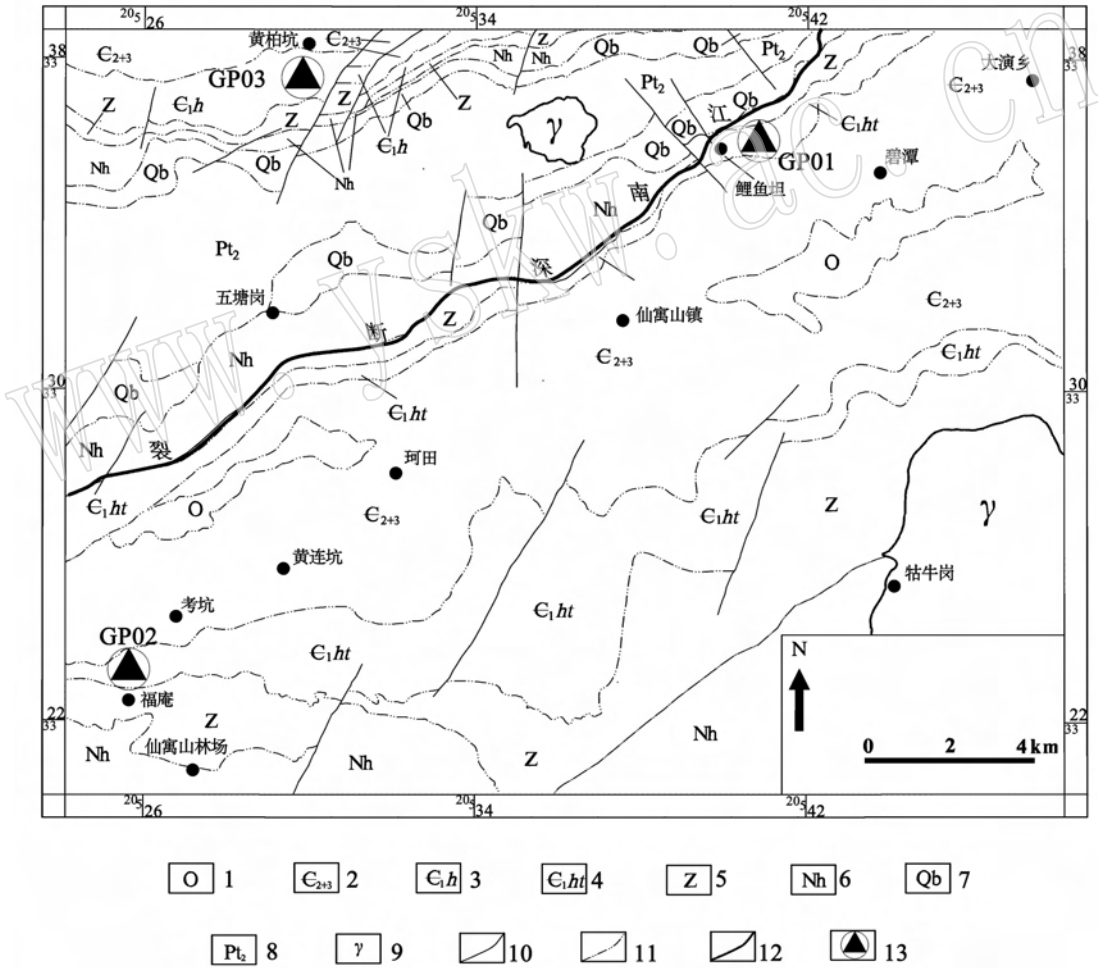


图2 研究区地质简图及剖面位置

Fig. 2 Simplified geological map of the study area and location of the geological section

1—奥陶系;2—中上寒武统;3—下寒武统黄柏岭组;4—下寒武统荷塘组;5—震旦系;6—南华系;7—青白口系;8—中元古界;9—花岗岩;10—断层;11—地层界线;12—岩体界线;13—实测剖面位置  
 1—Ordovician; 2—Middle-Upper Cambrian; 3—Lower Cambrian Huangboling Formation; 4—Lower Cambrian Hetang Formation; 5—Sinian; 6—Nanhua System; 7—Qingbaikou system; 8—Mesoproterozoic; 9—granite; 10—fault; 11—stratigraphic boundary; 12—boundary of magmatic rocks; 13—location of geological section

## 2 样品采集和分析方法

分别从鲤鱼坦剖面(GP01, 荷塘组)、福庵-考坑剖面(GP02, 荷塘组)、皂角树-黄柏坑剖面(GP03, 黄柏岭组)中选取17个不同岩性的全岩样品(每个剖面的样品采集位置自底部到顶部顺序与表1中样号自左向右的顺序一致),岩石新鲜,主要岩性为硅质岩、含硅质碳质页岩、碳质页岩等。样品前处理和样品稀土元素分析均在国土资源部合肥矿产资源监督检查中心进行。样品破碎后在对辊机中研磨至200目,然后装袋备用。分析步骤为:称取50 mg样品于封闭容样装置中,加入1 mL HF,在点热板上蒸干以去掉大部分SiO<sub>2</sub>,再加入1 mL HF和0.5 mL HNO<sub>3</sub>,再蒸干,重复一次。最后加入2 mL HNO<sub>3</sub>和5 mL水,重新盖上盖,于130℃溶解残渣3h,取出冷却后加入500 ng Rh内标溶液,转移至50 mL离心管中,待上仪器测定。所采用的仪器为Perkin-Elmer Sciex ELAN6000 ICP-MS,分析精度优于5%。

## 3 分析结果及讨论

### 3.1 分析结果

石台地区早寒武世黑色岩系的稀土元素分析结果及相关参数列于表1。数据表明,研究区早寒武世黑色岩系的稀土总量( $\Sigma$ REE)为 $17.62 \times 10^{-6} \sim 191.33 \times 10^{-6}$ ,平均 $87.76 \times 10^{-6}$ ,明显比北美页岩稀土总量( $200.21 \times 10^{-6}$ )低,也比我国西南湘黔地区早寒武世黑色岩系的稀土总量低,如湘西地区早寒武世黑色岩系的稀土总量为 $10.57 \times 10^{-6} \sim 373.00 \times 10^{-6}$ ,平均 $185.16 \times 10^{-6}$ (李胜荣等,1995),是本区平均稀土总量的2.1倍;黔北地区早寒武世黑色岩系的稀土总量为 $177.88 \times 10^{-6} \sim 315.12 \times 10^{-6}$ ,平均 $226.22 \times 10^{-6}$ (杨剑等,2005),是本区平均稀土总量的2.6倍。LREE/HREE比值大小能反映REE的分异程度,比值越大表明LREE越富集。研究区早寒武世黑色岩系的LREE/HREE比值为2.13~17.01,平均6.64,轻稀土富集。经北美页岩标准化计算获得的 $\delta$ Eu值为0.81~2.32,从略小于1到明显大于1; $\delta$ Eu平均值为1.1,表现较明显的正异常到不明显的负异常。 $\delta$ Ce值为0.52~0.97,从明显小于1到略小于1; $\delta$ Ce平均值为0.77,表现明显的负异常到不明显的负异常。 $Y/Y^*$ 为

1.02~1.97,均大于1,平均值为1.34,表现Y正异常。

### 3.2 讨论

#### 3.2.1 沉积作用特征及沉积物源

安徽石台地区早寒武世黑色岩系稀土元素分析结果表明(表1),剖面中不同类型岩石的稀土总量有明显的差异,且3条剖面自下而上均有近似的变化规律,处于剖面底部的含碳硅质岩中的稀土总量最低,分别为 $26.41 \times 10^{-6}$ (GP01)、 $17.62 \times 10^{-6}$ (GP02)、 $27.41 \times 10^{-6}$ (GP03),处于剖面中部碳质页岩中的稀土总量达到峰值,分别为 $160.48 \times 10^{-6}$ (GP01)、 $191.33 \times 10^{-6}$ (GP02)、 $146.50 \times 10^{-6}$ (GP03)(表1),峰值是低值的7~12倍,向上或向下都有逐渐减小的趋势。李胜荣等(1995)认为,沉积剖面上稀土总量的这一变化规律与同沉积期介质中稀土活度和沉积速率上的过渡状态(向上方向)和岩石类型的差异(向下方向)有关,代表了一种非正常海水沉积作用,即热水沉积作用。海相热水沉积物与正常海水沉积物在稀土元素组成特征上存在明显的差别。相对而言,海相热水沉积物稀土总量较低,具有明显的Ce负异常,LREE/HREE比值较小,北美页岩组合样标准化曲线近于水平或左倾;相反,正常海水碎屑沉积物稀土总量较高,Ce具有正异常,LREE/HREE比值较大,北美页岩组合样标准化曲线明显右倾。但这里所谓热水沉积物是指未沉积前在有关介质中以“溶质”形式存在,介质水与海水充分混合,甚至热水的主体就是循环海水,因此,热水部分便是热的海水(李胜荣等,1995;高振敏等,1997)。石台地区早寒武世黑色岩系的稀土元素经北美页岩组合样标准化曲线,GP01剖面近于水平略显左倾,GP02剖面部分明显左倾,部分近于水平,GP03剖面亦明显左倾(图3),这些稀土元素特征均反映其具有海相热水溶液的沉积特征。

据Douville等(1999)研究,所有的酸性热液流体的稀土配分模式表现出轻稀土富集,Eu和Y正异常。Eu的正异常在邻近洋脊的热水溶液海相沉积物中是常见的(Ruhlin *et al.*, 1986; Murray *et al.*, 1991; Douville *et al.*, 1999; Owen *et al.*, 1999; 杨兴莲等, 2008),Eu和Y的正异常指示了热水沉积岩的地球化学特征。石台地区早寒武世黑色岩系经北美页岩组合标准化后计算出的 $\delta$ Eu值为0.81~2.32,平均值为1.1,表现为较明显的Eu正异常到弱的Eu负异常。 $Y/Y^*$ 为1.02~1.97,均大于1,平均值为



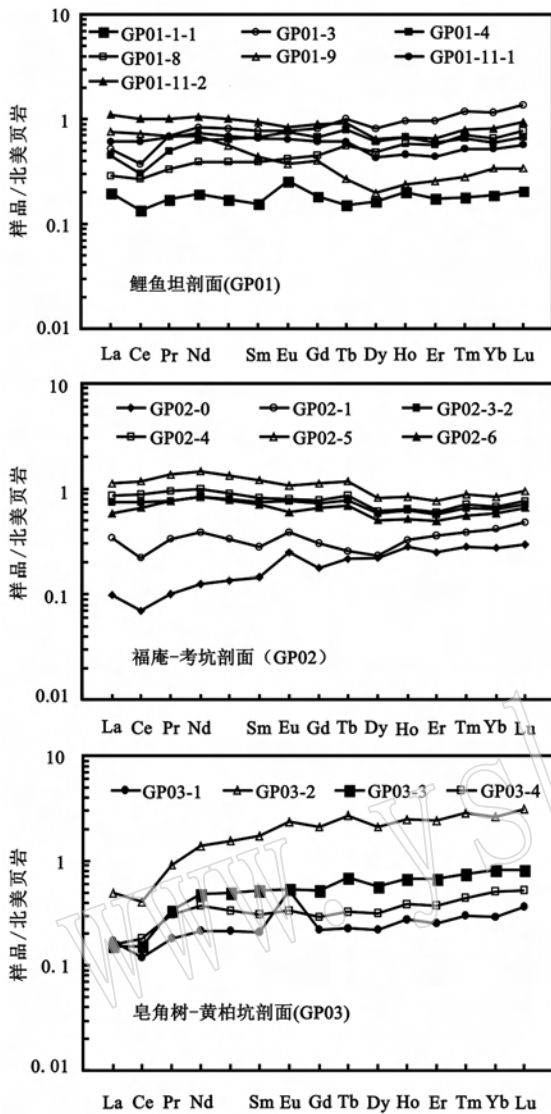


图3 安徽石台早寒武世黑色岩系稀土元素北美页岩标准化配分模式

Fig. 3 NASC-normalized REE patterns of the Lower Cambrian black rock series in Shitai area, Anhui Province

1.34, 表现为不明显的 Y 正异常到较明显的 Y 正异常(表 1)。因此, Eu 和 Y 异常特征也反映了石台地区早寒武世黑色岩系具有海相热水溶液沉积特征。

Hogdahl 等(1968)通过对海相沉积物中 La-Ce 之间关系的研究认为, Ce 在不同的沉积环境及氧化还原条件下富集程度不同, 热液结壳或古代海水的 La/Ce 比值为 2.8, Ce 表现出相对 La 亏损, 而 Fe-Mn 热水成因的沉积物中, 具有低的 La/Ce 比值, 为 0.25, Ce 表现出相对 La 富集, La/Ce 比值通常小于 1, 因而海水中 Ce 就表现为相对 La 不富集, La/Ce 比值通常大于 1。因此, 海相沉积物中低的 La/Ce 比值(通常小于 1)能够反映其沉积过程受到热水作用的

影响。Mazumdar 等(1999)认为, 早寒武世黑色岩系磷灰石中稀土元素 Ce 富集主要与粘土和有机质等碎屑成分有关, 其 La/Ce 比值受到强烈的成岩作用改造。然而, 研究区所测的 3 条剖面中均未发现下寒武统荷塘组、黄柏岭组黑色岩系中有磷灰石组分, 样品采集为较新鲜的岩石, 因此推测 La 和 Ce 未受后期改造影响, 代表了其原始信息, 其 La/Ce 比值为 0.42~0.73, 均小于 1, 在 La-Ce 关系图解(图 4)上, 数据点均落在 0.25~2.80 之间的区域, 非常靠近 La/Ce = 0.25 的直线, 反映本区黑色岩系受到较强的热水沉积作用的影响。而且, 在 La/Yb-REE 图解(图 5)上, 本区数据投点绝大部分落在沉积岩和玄武

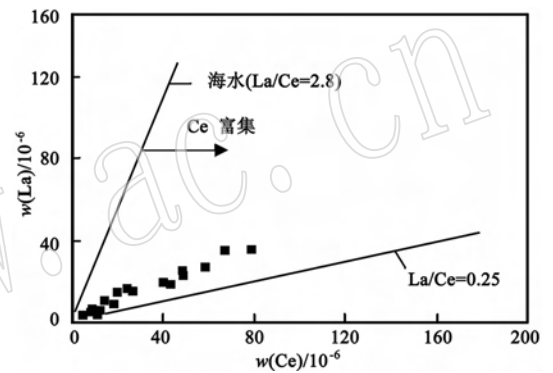


图4 安徽石台地区早寒武世黑色岩系 La-Ce 关系图(据 Toth, 1980; Nath 等, 1997)

Fig. 4 La-Ce diagram of the Lower Cambrian black rock series in Shitai area, Anhui Province (after Toth, 1980; Nath *et al.*, 1997)

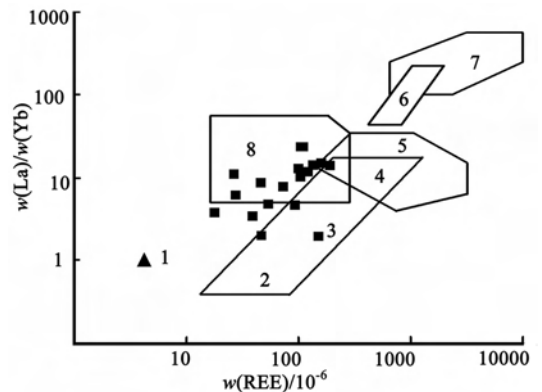


图5 安徽石台早寒武世黑色岩系 La/Yb-REE 图解(底图转引自朱笑青等, 1994)

Fig. 5 La/Yb-REE diagram of the Lower Cambrian black rock series in Shitai area, Anhui Province (after Zhu Xiaoqing *et al.*, 1994)  
1—球粒陨石; 2—大洋拉斑玄武岩; 3—大陆拉斑玄武岩; 4—碱性玄武岩; 5—花岗岩; 6—金伯利岩; 7—碳酸岩; 8—沉积岩  
1—chondrite; 2—oceanic tholeiite; 3—continental tholeiitic; 4—alkalic basalt; 5—granite; 6—kimberlite; 7—carbonatite; 8—sedimentary rocks

岩的过渡区域,进一步反映其在沉积过程中有热水活动的参与。

徐晓春等(2009)对安徽石台地区早寒武世黑色岩系的微量元素地球化学研究结果也表明,其沉积过程中有热水活动的参与。

因此,以上所有证据结论一致,表明石台地区早寒武世黑色岩系并非正常海水沉积,而是正常海水与热水沉积作用的混合产物,沉积物源部分来自循环的热海水。

### 3.2.2 古氧化还原条件及古地理环境

$\delta\text{Ce}$  和  $\delta\text{Eu}$  能够从微观方面反映一个地质体系内部的地球化学状态,它们是较为灵敏的参数,可以用来判定成岩物质的来源和沉积环境,是非常良好的地球化学示踪剂。尤其 Ce 异常值常被用来解释古海洋氧化-还原条件,现在已经被越来越多的人所重视(涂光炽等,1998;陈兰,2005;杨兴莲等,2008)。

Eu 属于变价元素,具有两种价态,即  $\text{Eu}^{2+}$  和  $\text{Eu}^{3+}$  两种价态。通常情况下 Eu 呈  $\text{Eu}^{3+}$ ,而在强酸性、还原条件下  $\text{Eu}^{3+}$  被还原为  $\text{Eu}^{2+}$ ,引起海水中 Eu 亏损,沉积物中 Eu 富集。在碱性、氧化条件下  $\text{Eu}^{2+}$  被氧化成  $\text{Eu}^{3+}$ ,引起海水中 Eu 富集,而沉积物中 Eu 就会亏损。因此对于沉积物中 Eu 来说, Eu 负异常 ( $\delta\text{Eu} < 1$ ), 反应海水处于氧化状态, Eu 正异常 ( $\delta\text{Eu} > 1$ ), 指示海水处于还原状态。同样 Ce 也属于变价元素,分别是  $\text{Ce}^{3+}$  和  $\text{Ce}^{4+}$  两种价态。通常在氧化条件下,  $\text{Ce}^{3+}$  被氧化成  $\text{Ce}^{4+}$ , 而  $\text{Ce}^{4+}$  很难被溶解,因此海水中 Ce 出现亏损而呈现负异常,而在沉积物中呈现正异常或无明显的负异常;当处于次氧化或缺氧环境时, Ce 被活化并以  $\text{Ce}^{3+}$  形式释放到水体中,导致海水由负 Ce 异常向正异常转化,而沉积物中 Ce 就会亏损,呈现负异常(DeBaar *et al.*, 1985; 杨兴莲等, 2008)。因而,对于沉积物中的 Ce 来说, Ce 负异常现象 ( $\delta\text{Ce} < 1$ ) 主要是因为含金属氧化物沉淀时 Ce 发生亏损或者分馏,因此指示缺氧还原环境,而正 Ce 异常现象 ( $\delta\text{Ce} > 1$ ) 表明 Ce 富集,没有发生分馏,反映海水处于氧化环境中(陈兰, 2005; 杨兴莲等, 2008)。综上分析可见,对于沉积物中的 Eu 和 Ce 来说, Eu 正异常 ( $\delta\text{Eu} > 1$ ) 而 Ce 负异常 ( $\delta\text{Ce} < 1$ ) 反应海水处于缺氧还原环境, Eu 负异常 ( $\delta\text{Eu} < 1$ ) 而 Ce 正异常 ( $\delta\text{Ce} > 1$ ) 反应海水处于氧化环境中。因此,  $\delta\text{Ce}$  和  $\delta\text{Eu}$  值沿剖面自下而上的系统变化能够指示古沉积还原-氧化环境的变化过程,其中  $\delta\text{Ce} = 0.78$

是划分氧化还原环境的参考界限值(Wright *et al.*, 1987)。

由表1可知,石台地区早寒武世黑色岩系经北美页岩标准化后计算得出的  $\delta\text{Eu}$  值为 0.83 ~ 2.32, 平均 1.1, 表现为弱的负异常到明显的正异常。3 条剖面底部含碳硅质岩中  $\delta\text{Eu}$  值最大, 分别为 1.41 (GP01)、1.45 (GP02)、2.32 (GP03),  $\delta\text{Eu}$  明显大于 1 的值主要集中在剖面的中下部, 剖面中上部岩石  $\delta\text{Eu}$  值均在 1 左右。福庵-考坑 (GP02) 剖面自下而上  $\delta\text{Eu}$  值总体逐渐减小, 鲤鱼坦 (GP01)、皂角树-黄柏坑 (GP03) 2 条剖面自下而上  $\delta\text{Eu}$  值变化有些微弱波动, 但总体趋势是逐渐减小,  $\delta\text{Eu}$  变化曲线明显右倾(图6)。 $\delta\text{Ce}$  值为 0.52 ~ 0.97, 平均 0.77, 为较明显的 Ce 负异常到不明显的 Ce 负异常,  $\delta\text{Ce}$  值较为明显小于 1 的值主要集中在剖面中下部, 剖面中上部岩石  $\delta\text{Ce}$  值略小于 1, 3 条剖面自下而上均显示出  $\delta\text{Ce}$  值由大渐小再增大的变化趋势, 但总体呈现变大趋势,  $\delta\text{Ce}$  变化曲线略显左倾(图6), 与  $\delta\text{Eu}$  值总体变化趋势正好相反。 $\delta\text{Ce}$  和  $\delta\text{Eu}$  值沿剖面自下而上的系统变化过程(图6)反应了其沉积环境由缺氧还原环境向半还原-弱氧化环境过渡。

REE 总量具有随海水深度的增加而升高的特点(杨兴莲等, 2008), 因而 REE 总量的大小能够反应古海洋海水深度的大小。由表1可以看出, 荷塘组黑色岩系 REE 总量并不富集, 表明此区当时海水深度不大, 属浅海环境。Berry 等(1978)认为 Ce 异常与海平面升降的依赖关系说明水体深度大小控制了底层水体的氧化还原程度和 Ce 的亏损程度, 反过来也即是 Ce 异常的大小能够指示海水深度的大小, Ce 异常值越小, 说明水体越缺氧, 水体就越深, Ce 异常越大, 说明水体越富氧, 水体就越浅。Ce 在陆壳风化过程中迁移能力很低, 尤其在干燥气候环境下 Ce 主要保留在陆相沉积物中, 而在河水中 Ce 含量就会偏低, 当河水汇入海盆后, 就会引起海水中 Ce 含量偏低, 引起 Ce 亏损(王中刚等, 1989)。由上已知研究区黑色岩系形成于缺氧的还原环境, Ce 表现负异常, 表明本区黑色岩系形成干燥气候条件下、海水有相当深度(致使海水缺氧的深度)的环境中。再结合前人对本区岩相古地理研究(安徽省地质矿产局, 1987), 综合 REE 总量和 Ce 异常特征, 认为本区黑色岩系成岩古地理环境为干燥气候条件下浅海斜坡相对较深的位置。



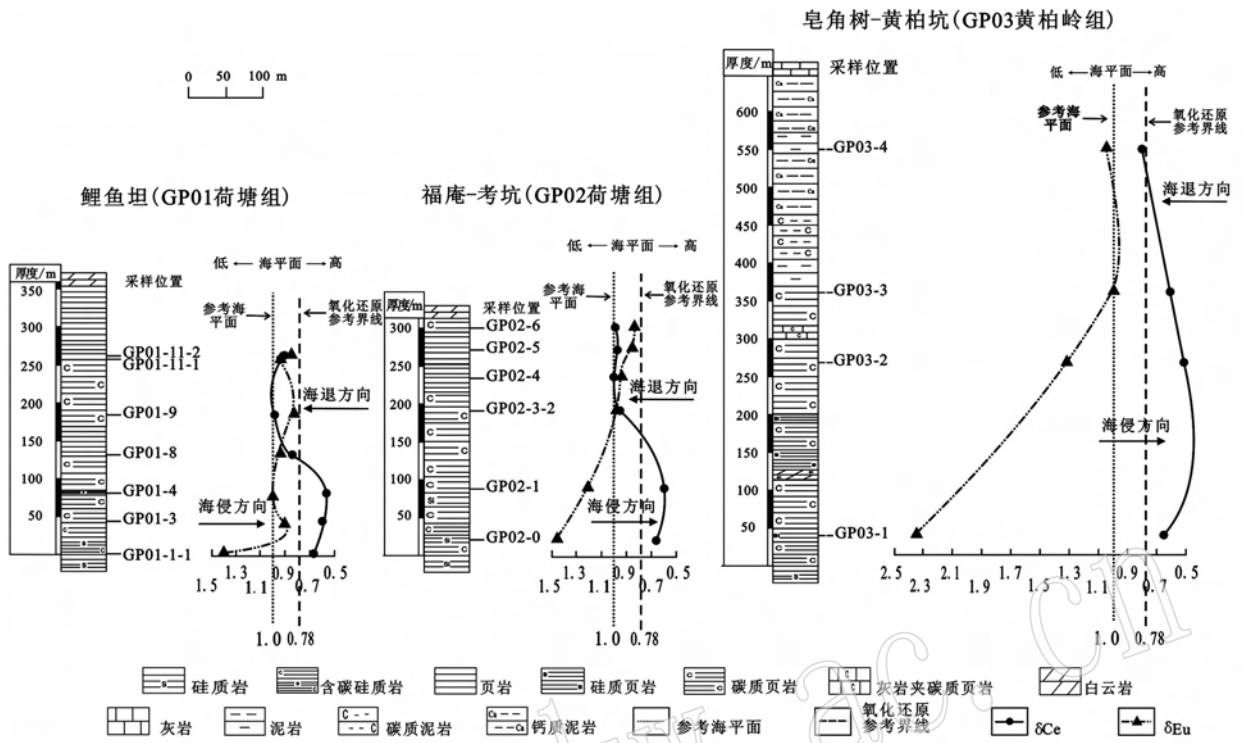


图6 安徽石台早寒武世黑色岩系 Ce 异常变化与古海平面演化关系、Eu 异常变化和采样位置图

Fig. 6 NASC-normalized  $\delta Ce$  and  $\delta Eu$  evolution of the Lower Cambrian black shale series related to palaeo-sea level in Shitai area, Anhui Province, showing sampling locations

### 3.2.3 古海平面变化

早寒武世的  $CO_2$  浓度是今天的 20 倍 (Crowley *et al.*, 2001), 高浓度的  $CO_2$  会引起温室效应, 致使冰川融化, 全球海平面上升。在温室效应下, 海洋水循环非常缓慢, 造成深水盆地的缺氧海水的盐度分层性 (Tucker, 1992)。该区早寒武世处于最大海侵时期, 海平面迅速上升, 大大提高了表层水生物繁育率 (蒲心纯等, 1993)。Ce 异常与海平面升降的依赖关系说明水体深度大小控制了底层水体的氧化还原程度和 Ce 的亏损程度: 海平面上升, 底层水体溶解氧浓度降低, 海水处于缺氧还原状态,  $Ce^{4+}$  被活化并以  $Ce^{3+}$  被释放到水体中, 导致海水中 Ce 趋于正异常而沉积物中 Ce 趋于负异常; 海平面下降, 底层水体溶解氧浓度升高, 海水处于氧化状态,  $Ce^{3+}$  被氧化成  $Ce^{4+}$ ,  $Ce^{4+}$  很难被溶解, 导致海水中 Ce 趋于负异常而沉积物的 Ce 趋于正异常 (Berry *et al.*, 1978; Wilde *et al.*, 1996)。大洋水体的溶解氧浓度从表层至最小含氧层逐渐降低, 但是由于潜流着从极区下沉而来的寒冷而富氧的底流, 溶解氧浓度自最小含氧层向洋底又趋于升高。因此, 溶解氧浓度伴随水深增加而降低的现象, 通常发生在最小含氧层以上的大陆

斜坡和大陆架。间冰期, 最小含氧层可扩展至上斜坡乃至陆棚区 (Berry *et al.*, 1978; Wilde *et al.*, 1996; 陈兰, 2006), 因而 Ce 异常变化间接地反映了古海平面的变化情况。

石台地区早寒武世黑色岩系形成于相对较深的浅海斜坡环境, 这种环境恰恰符合 Berry 等 (1978)、Wilde 等 (1996) 研究的溶解氧浓度伴随海水深度增加而降低的现象, 通常发生在最小含氧层以上的大陆上斜坡和大陆架。据此绘制出研究区早寒武世黑色岩系  $\delta Ce$  变化与古海平面演化关系图 (图 6)。由图 6 可见, 3 条剖面的  $\delta Ce$  值均在剖面的中下段趋于变小, 直到硅质岩向碳质页岩过渡段处于最小, 此前即是海侵时期; 随后  $\delta Ce$  值逐渐变大, 为海退时期。因此, 剖面自下至上  $\delta Ce$  值的系统变化表明, 石台地区在早寒武世经历过一次明显的海侵-海退过程, 海侵/海退转换界面位于荷塘组和黄柏岭组中下段硅质岩向碳质页岩过渡部位, 黑色碳质页岩形成于海侵时期。海退过后, 海平面降低, 水体溶解氧浓度增大, 水体富氧, 沉积环境逐渐从缺氧的还原环境过渡到半还原-弱氧化环境, 最后直至氧化环境。



## 4 结论

(1) 安徽石台地区早寒武世黑色岩系的稀土元素组成具有显著的特征,其总量不富集,明显比北美页岩稀土总量低,也比我国湘黔地区早寒武世黑色岩系的稀土总量低; $\delta\text{Eu}$  值为 0.81 ~ 2.32, 平均 1.1; 而  $\delta\text{Ce}$  值为 0.52 ~ 0.97, 平均 0.77;  $\text{Y}/\text{Y}^*$  为 1.02 ~ 1.97, 平均 1.34。

(2) 3 条实测剖面的稀土总量、LREE/HREE 比值、 $\delta\text{Ce}$ 、 $\delta\text{Eu}$ 、 $\text{Y}/\text{Y}^*$  等特征参数及相关图解表明,研究区早寒武世黑色岩系形成于非正常的海水沉积作用,即有热水沉积作用的参与,为正常海水与热水沉积作用的混合产物。沉积剖面上黑色岩系  $\delta\text{Ce}$  和  $\delta\text{Eu}$  值的变化表明,研究区早寒武世黑色岩系形成于干燥气候条件下从缺氧还原状态过渡到半还原-弱氧化状态的过程中。黑色岩系 REE 总量和  $\delta\text{Ce}$  值反映其形成于相对较深的浅海斜坡环境。

(3) 石台地区早寒武世沉积地层 Ce 异常值的规律变化表明,该区曾经历过一次明显的海侵-海退过程,海侵/海退的转换界面位于荷塘组和黄柏岭组的中下段,海退过后,沉积环境逐渐从缺氧的还原环境过渡到半还原-弱氧化环境。海侵作用是导致底层水体缺氧形成早寒武世黑色岩系的一个重要条件。

## References

Berry W B N and Wilde P. 1978. Progressive ventilation of the oceans: An explanation for the distribution of the Lower Paleozoic black shales [J]. *Amer. Jour. Sci.*, 278: 257 ~ 275.

Bratton J F, Berry W B N and Morrow J R. 1999. Anoxia predates Frasnian-Famennian boundary mass extinction horizon in the Great Basin, USA [J]. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol*, 154: 275 ~ 292.

Bureau of Geology and Mineral Resource Exploration of Anhui Province. 1987. *Regional Geology of Anhui Province* [M]. Beijing: Geology Publishing House, 231 ~ 235 (in Chinese).

Chen Lan. 2005. Sedimentology and geochemistry of the Early Cambrian black rock series in the Hunan-Guizhou area, China [D]. A dissertation submitted for the degree of Doctor of Philosophy of the Chinese Academy of Sciences and for the Diploma of the Institute of Geochemistry, 2 ~ 89 (in Chinese).

Coveney Jr R M and Nansheng C. 1991. Ni-Mo-Au-rich ores in Chinese black shales and speculations on possible analogues in the United States [J]. *Mineralium Deposits*, 26(2): 83 ~ 88.

Crowley T J and Berner R A. 2001. Palaeoclimate:  $\text{CO}_2$  and climate

change [J]. *Science*, 292(5 518): 870 ~ 872.

DeBaar H J W, Bacon M P and Brewer P G. 1985. Rare earth elements in the Pacific and Atlantic oceans [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 49: 1 943 ~ 1 959.

Douville E, Bienvu T, Charlou J I, *et al.* 1999. Yttrium and rare earth elements in fluids from various deep-sea hydrothermal systems [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63: 627 ~ 643.

Fan Delian. 1983. Poly elements in the Lower Cambrian black shale series in southern China [A]. *Greeks S A. The Significance of Trace Elements in Solving Petrogenetic Problems And controversies* [C]. Athens: Theophrastus Publications, 447 ~ 474.

Fan Delian, Yang Xiuzhen, Wang Lianfang, *et al.* 1973. Petrological and geochemical characteristics of a Ni-Mo multi-element-bearing Lower Cambrian black shale series from a certain district [J]. *Geochimica*, (3): 143 ~ 163 (in Chinese).

Gao Zhenmin, Luo Taiyi and Li Shengrong. 1997. The origin of metal-enriched layer in the black rock series [J]. *Geology-Geochemistry*, (1): 18 ~ 23 (in Chinese).

Han Yingwen and Ma Zhendong. 2003. *Geochemistry* [M]. Beijing: Geology Publishing House, 1 ~ 368 (in Chinese).

Hogdahl O T, Melson S and Bowen V T. 1968. Neutron activation analysis of lanthanide elements in seawater [J]. *Advances in Chemistry*, 73: 308 ~ 325.

Jiang Yuehua, Yue Wenzhe and Ye Zhizheng. 1994. Anoxic event, black shales and related mineral resources: taking the lower Palaeozoic in southern China as an example [J]. *Geological Exploration for Non-Ferrous Metals*, 3(5): 272 ~ 278 (in Chinese).

Kaiho K, Kajiwa Y, Kaiho K, *et al.* 1999. Oceanic primary productivity and dissolved levels at the Cretaceous/Tertiary boundary: their decrease, subsequent warming, and recovery [J]. *Palaeoceanography*, 14: 511 ~ 524.

Leggett J K. 1980. British Lower Palaeozoic black shales and their palaeoceanographic significance [J]. *Jour. Geol. Soc.*, 137: 139 ~ 156.

Li Changnian. 1992. *Trace Element Petrography of Igneous Rock* [M]. Wuhan China University of Geosciences Press, 171 ~ 186 (in Chinese).

Li Youyu. 1997. The geological characteristics of sea-floor exhalation-sedimentary chert in Lower Cambrian black shales in Dayong-Cili Area, Hunan Provinc [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 13(1): 121 ~ 126 (in Chinese with English abstract).

Li Shengrong and Gao Zhenmin. 1995. REE characteristics of black rock series of the Lower Cambrian Niutitang Formation in Hunan-Guizhou province, with a discussion on the REE patterns in marine hydrothermal sediments [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 15(2): 225 ~ 229 (in Chinese with English abstract).

Liao Weihua. 2001. Biotic recovery from the Late Devonian F-F mass extinction event in China [J]. *Science in China (Series D)*, 31(8): 663 ~ 668 (in Chinese).

Liu Baojun, Xu Xiaosong, Pan Xingnan, *et al.* 1993. Evolution and Mineralization of Palecontinent Epidermis in South China [M]. Beijing: Science Press, 1 ~ 231 (in Chinese).

- Mao Jingwen, Zhang Guangdi, Du Andao, *et al.* 2001. Geology, geochemistry, and Re-Os isotopic dating of the Huangjiawan Ni-Mo-PGE deposit, Zunyi, Guizhou Province-with a discussion of the polymetallic mineralization of basal Cambrian black shales in South China[J]. *Acta Geologica Sinica*, 75(2): 234 ~ 244 (in Chinese with English abstract).
- Mazumdar A, Banerjee D M, Schidlowski M, *et al.* 1999. 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*, 156: 275 ~ 297.
- Murray R W, Buchholtz ten Brink M R, Gerlach D C, *et al.* 1991. Rare earth, major and trace elements in chert from the Franciscan Complex and Monterey Group, California: Assessing REE sources to fine-grained marine sediments [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55: 1 875 ~ 1 895.
- Nath B B, Pluger W L and Roelandts L. 1997. Geochemical constrains on the hydrothermal origin of ferromanganese incrustations from the Rodriguez triple junction, Indian Ocean. Geological Society of London [J]. *Special Publication*, 119: 199 ~ 211.
- Owen A W, Armstrong H A and Floyd J D. 1999. Rare earth element geochemistry of upper Ordovician cherts from the Southern Upland of Scotland[J]. *Journal of the Geological Society, London*, 156: 191 ~ 204.
- Pu Xinchun, Zhou Haoda, Wang Xilin, *et al.* 1993. Cambrian Lithofacies Paleogeography and Mineralization in South China[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1 ~ 191 (in Chinese).
- Ruhlin D E and Owen R M. 1986. The rare earth element geochemistry of hydrothermal sediments from the Last Pacific Rise; examination of a seawater scavenging mechanism [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 50: 393 ~ 400.
- Schlanger S O and Jenkyns H C. 1976. Cretaceous oceanic anoxic events: cause and consequence[J]. *Geol. Mijinbown*, 55: 179 ~ 184.
- Toth J R. 1980. Deposition of submarine crusts rich in manganese and iron[J]. *Geological Society of America Bulletin*, 91: 44 ~ 54.
- Tucker M E. 1992. The Precambrian-Cambrian boundary: seawater chemistry, ocean circulation and nutrient supply in metazoan, extinction and biomineralization[J]. *J. Geol. Soc., London*, 149: 654 ~ 655.
- Tu Guangchi. 1998. The Low-Temperature Geochemistry[M]. Beijing: Science Press, 1 ~ 267 (in Chinese).
- Tyson R V. 1987. The genesis and palynofacies characteristics of marine petroleum source rocks[A]. Brooks J R V and Fleet A J. *Marine Petroleum Source rocks* [C]. Geological Society Special Publication, Blackwell Scientific Publication, 26: 47 ~ 68.
- Wang Zhonggang, Yu Xueyuan and Zhao Zhenhua. 1989. Rare Earth Element Geochemistry[M]. Beijing: Science Press, 1 ~ 278 (in Chinese).
- Wilde P, Quinby-Hunt M S and Erdtmann B D. 1996. The whole rock cerium anomaly: a potential indicator of eustatic sea-level changes in shales of the anoxic facies[J]. *Sediment Geol.*, 101: 43 ~ 53.
- Wright J, Schrader H and Holser W T. 1987. Paleoredox variations in ancient oceans recorded by rare earth elements in fossil apatite[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51: 631 ~ 644.
- Wu Chaodong, Yang Chengyun and Chen Qiyang. 1999. The origin and geochemical characteristics of Upper Sinian-Lower Cambrian Black Shales in Western Hunan[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 18 (1): 26 ~ 39 (in Chinese with English abstract).
- Xu Xiaochun, Xiong Yaping, Xie Qiaolin, *et al.* 2009. Geochemical characteristics of trace element of the Lower Cambrian black shales series in Shitai region Anhui Province[J]. *Anhui Geology* (in press).
- Yang jian, Yi Facheng, Liu Tao, *et al.* 2005. REE geochemical characters of the Lower Cambrian black shale series in northern Guizhou and their original significance[J]. *Scientia Geologica Sinica*, 40(1): 84 ~ 94 (in Chinese with English abstract).
- Yang Xingliang, Zhu Maoyan, Zhao Yuanlong, *et al.* 2008. REE geochemical characteristics of the Ediacaran-Lower Cambrian black rock series in Eastern Guizhou[J]. *Geological Review*, 54(1): 3 ~ 15 (in Chinese with English abstract).
- Yu Bingsong, Chen Jianqiang, Li Xingwu, *et al.* 2002. Geochemistry of the Lower Cambrian bottom black shale in Tarim Basin[J]. *Science in China*, 32(5): 374 ~ 382 (in Chinese).
- Zeng Mingguo. 1998. Geological Feature of the Huangjiawan Ni-Mo deposit in Zunyi of Guizhou and its prospect for development [J]. *Guizhou Geology*, 15(4): 305 ~ 310 (in Chinese).
- Zhang Aiyun, Wu Damao, Gu Lina, *et al.* 1987. Chemistry and Significance for Mineralization of Marine Facies Black Shales Series [M]. Beijing: Science Press, 202 ~ 204 (in Chinese).
- Zhu Guang, Xu Jiawei, Liu Guosheng, *et al.* 1999. Tectonic pattern and dynamic mechanism of the foreland deformation in the lower Yangtze region[J]. *Regional Geology of China*, 18(1): 73 ~ 79 (in Chinese).
- Zhu Xiaoqing and Wang Zhonggang. 1994. Geochemical characteristics of hydrothermal sedimentary in Chongsheng Sea [A]. Hu Ruizhong. *Geochemical Study of Ore Deposits* [C]. Beijing: Seismological Press, 108 ~ 112 (in Chinese).

## 附中文参考文献

- 安徽省地质矿产局. 1987. 安徽省区域地质志[M]. 北京地质出版社, 231 ~ 235.
- 陈 兰. 2005. 湘黔地区早寒武世黑色岩系沉积学及地球化学研究[D]. 中国科学院研究生院博士学位论文, 2 ~ 89.
- 范德廉, 杨秀珍, 王连芳, 等. 1973. 某地下寒武统含镍钼多元素黑色岩系的岩石学及地球化学特点[J]. *地球化学*, (3): 143 ~ 164.
- 高振敏, 罗泰义, 李胜荣. 1997. 黑色岩系中贵金属富集层的成因: 来自固定铈的佐证[J]. *地质地球化学*, (1): 18 ~ 23.
- 韩吟文, 马振东. 2003. 地球化学[M]. 北京: 地质出版社, 1 ~ 368.
- 姜月华, 岳文浙, 业冶铮. 1994. 华南下古生界缺氧事件与黑色页岩及有关矿产[J]. *有色金属矿产与勘察*, 3(5): 272 ~ 278.
- 李昌年. 1992. 火成岩微量元素岩石学[M]. 武汉: 中国地质大学出版社, 171 ~ 186.
- 李有禹. 1997. 湖南大庸慈利一带下寒武统黑色页岩中海底喷流沉

- 积硅岩的地质特征[J]. 岩石学报, 13(1): 121~126.
- 李胜荣, 高振敏. 1995. 湘黔地区牛蹄塘组黑色岩系稀土特征——兼论海相热水沉积岩稀土模式[J]. 矿物学报, 15(2): 225~229.
- 廖卫华. 2001. 中国晚泥盆世 F/F 生物集群灭绝事件及其后的生物复苏的研究[J]. 中国科学(D辑), 31(8): 663~668.
- 刘宝珺, 许效松, 潘杏南, 等. 1993. 中国南方古大陆沉积地壳演化与成矿[M]. 北京: 科学出版社, 1~231.
- 毛景文, 张光第, 杜安道, 等. 2001. 遵义黄家湾镍钼钨族元素矿床地质、地球化学和 Re-Os 同位素年龄测定——兼论华南寒武系底部黑色页岩多金属成矿作用[J]. 地质学报, 75(2): 234~244.
- 蒲心纯, 周浩达, 工熙林, 等. 1993. 中国南方寒武纪岩相古地理与成矿作用[M]. 北京: 地质出版社, 1~191.
- 涂光炽. 1998. 低温地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1~267.
- 王中刚, 于学元, 赵振华, 等. 1989. 稀土元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1~278.
- 吴朝东, 杨承运, 陈其英. 1999. 湘西黑色岩系地球化学特征和成因意义[J]. 岩石矿物学杂志, 18(1): 26~39.
- 徐晓春, 熊亚平, 谢巧勤, 等. 2009. 安徽石台地区下寒武统黑色岩系微量元素地球化学特征[J]. 安徽地质(待刊).
- 杨剑, 易发成, 刘涛, 等. 2005. 黔北黑色岩系稀土元素地球化学特征及成因意义[J]. 地质科学, 40(1): 84~94.
- 杨兴莲, 朱茂炎, 赵元龙, 等. 2008. 黔东震旦系-下寒武统黑色岩系稀土元素地球化学特征[J]. 地质论评, 54(1): 3~15.
- 于炳松, 陈建强, 李兴武, 等. 2002. 塔里木盆地寒武统底部黑色页岩地球化学及其岩石圈演化意义[J]. 中国科学, 32(5): 374~382.
- 曾明果. 1998. 遵义黄家湾镍钼钨族元素矿床地质特征及开发前景[J]. 贵州地质, 15(4): 305~310.
- 张爱云, 伍大茂, 郭丽娜, 等. 1987. 海相黑色页岩建造地球化学与成矿意义[M]. 北京: 科学出版社, 204.
- 朱光, 徐嘉炜, 刘国生, 等. 1999. 下扬子地区前陆变形构造格局及其动力学机制[J]. 中国区域地质, 18(1): 73~79.
- 朱笑青, 王中刚. 1994. 冲绳海槽热水区沉积物的地球化学特征[A]. 胡瑞忠. 矿床地球化学研究[C]. 北京: 地震出版社, 108~112.

www.yskw.ac.cn