

贵州镇宁-紫云地区晚泥盆世硅质岩成因 机制研究

涂灵玲^{1,2}, 高军波^{1,2*}, 杨瑞东^{1,2}, 蒋元^{1,2}, 谢兴友³, 刘灵⁴, 李鑫正^{1,2}

(1. 贵州大学 资源与环境工程学院, 贵州 贵阳 550025; 2. 贵州大学 喀斯特地质资源与环境教育部重点实验室, 贵州 贵阳 550025;
3. 贵州省地质矿产勘查开发局103地质大队, 贵州 铜仁 554300; 4. 贵州省地质矿产勘查开发局101地质大队, 贵州 凯里 556000)

摘要: 贵州镇宁-紫云地区晚泥盆世广泛发育了一套深水相硅质岩、硅质岩-灰岩建造。本文以贵州镇宁弄染和紫云那岩两条剖面为研究对象, 开展了元素地球化学研究, 结果表明, 镇宁弄染剖面硅质岩 Al_2O_3 、 ΣREE 、 $(La/Yb)_N$ 和 $(La/Ce)_N$ 值相对偏低, δEu 呈现正异常, δCe 为弱负异常。紫云那岩硅质岩 Al_2O_3 、 ΣREE 、 $(La/Yb)_N$ 和 $(La/Ce)_N$ 都相对偏高, δEu 表现为正异常, δCe 为弱负异常。 $Fe_2O_3/TiO_2-Al_2O_3/(Al_2O_3+Fe_2O_3)$ 和 $(La/Ce)_N-Al_2O_3/(Al_2O_3+Fe_2O_3)$ 图解以及其它稀土元素地球化学特征集中显示硅质岩形成于远洋盆地环境。 $V/(V+Ni)$ 和 Th/U 等氧化还原敏感元素指示硅质岩沉积时的水体条件为弱氧化-缺氧状态。 $Al-Fe-Mn$ 和 $Al_2O_3/TiO_2-Al/(Al+Fe+Mn)$ 图解等反映硅质岩主要为非热液成因, 部分硅质岩沉积成岩过程受到一定程度的热液物质混入。结合研究区地质背景, 本文认为研究区硅质岩总体产于水城-紫云-南丹断裂控制裂陷盆地内, 沉积水体环境为弱氧化-缺氧。

关键词: 硅质岩; 沉积环境; 成因; 晚泥盆世; 镇宁-紫云

中图分类号: P588.2; P595 文献标志码: A 文章编号: 1000-4734(2025)01-0134-12

第一作者: 涂灵玲, 女, 1996年生, 硕士研究生, 从事沉积矿床研究工作。E-mail: 15519641136@163.com。

The genetic mechanism of the Late Devonian siliceous rocks in the Zhenning-Ziyun area, Guizhou, China

TU Lingling^{1,2}, GAO Junbo^{1,2*}, YANG Ruidong^{1,2}, JIANG Yuan^{1,2}, XIE Xingyou³, LIU Ling⁴, LI Xinzheng^{1,2}

(1. College of Resource and Environment Engineering, Guizhou University, Guiyang Guizhou 550025, China; 2. Key Laboratory of Karst Geological Resources and Environment, Ministry of Education, Guizhou University, Guiyang Guizhou 550025, China; 3. The 103 Geological Brigade, Guizhou Bureau of Geological and Mineral Exploration and Development, Tongren Guizhou 554300, China;
4. The 101 Geological Brigade, Guizhou Bureau of Geological and Mineral Exploration and Development, Kaili Guizhou 556000, China)

Abstract: A set of deep-water facies of siliceous rock and siliceous rock-limestone were widely developed in the Late Devonian strata in the Zhenning-Ziyun area of Guizhou Province. In this paper, the element geochemical study has been carried out for samples collected from the Nongran section of Zhenning County and the Nayan section of Ziyun County in Guizhou Province. The results show that siliceous rock samples collected from the Nongran section of Zhenning County have relatively low values of Al_2O_3 , ΣREE , $(La/Yb)_N$ and $(La/Ce)_N$, and positive δEu anomalies and weakly negative δCe anomalies, whereas siliceous rock samples from the Nayan section of Ziyun County have relatively high values of Al_2O_3 , ΣREE , $(La/Yb)_N$ and $(La/Ce)_N$, and positive δEu anomalies and weakly negative δCe anomalies. The diagrams of $Fe_2O_3/TiO_2-Al_2O_3/(Al_2O_3+Fe_2O_3)$ and $(La/Ce)_N-Al_2O_3/(Al_2O_3+Fe_2O_3)$ and the geochemical characteristics of other rare earth elements indicate that the siliceous rocks were formed in the pelagic basin environment. The redox sensitive elemental

收稿日期: 2023-11-16。

基金项目: 贵州省找矿突破战略行动重大协同创新项目(批准号: 黔科合战略找矿[2022]ZD004); 国家自然科学基金项目(批准号: 42163006、U1812402); 贵州省沉积矿床科技创新人才团队项目(批准号: 黔科合平台人才[2018]5613)。

*通信作者, E-mail: gaojunbo1985@126.com。

ratios of V/(V+Ni) and Th/U indicate that the water condition during the siliceous rock deposition is in the weak oxidation-anoxic state. The diagrams of Al-Fe-Mn and $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-Al}/(\text{Al-Fe-Mn})$ indicate that the siliceous rocks are mainly non-hydrothermal origin. Only a part of them was influenced by the mixing of hydrothermal materials to a certain degree in the process of sedimentary diagenesis. Combined with the geological background of the study area, the siliceous rocks in the study area are generally produced within the rift basin, controlled by the Shuicheng-Ziyun-Nandan fault, in the weakly oxidized-anoxic water environment.

Keywords: siliceous rocks; sedimentary environment; genesis; Late Devonian; Zhenning-Ziyun

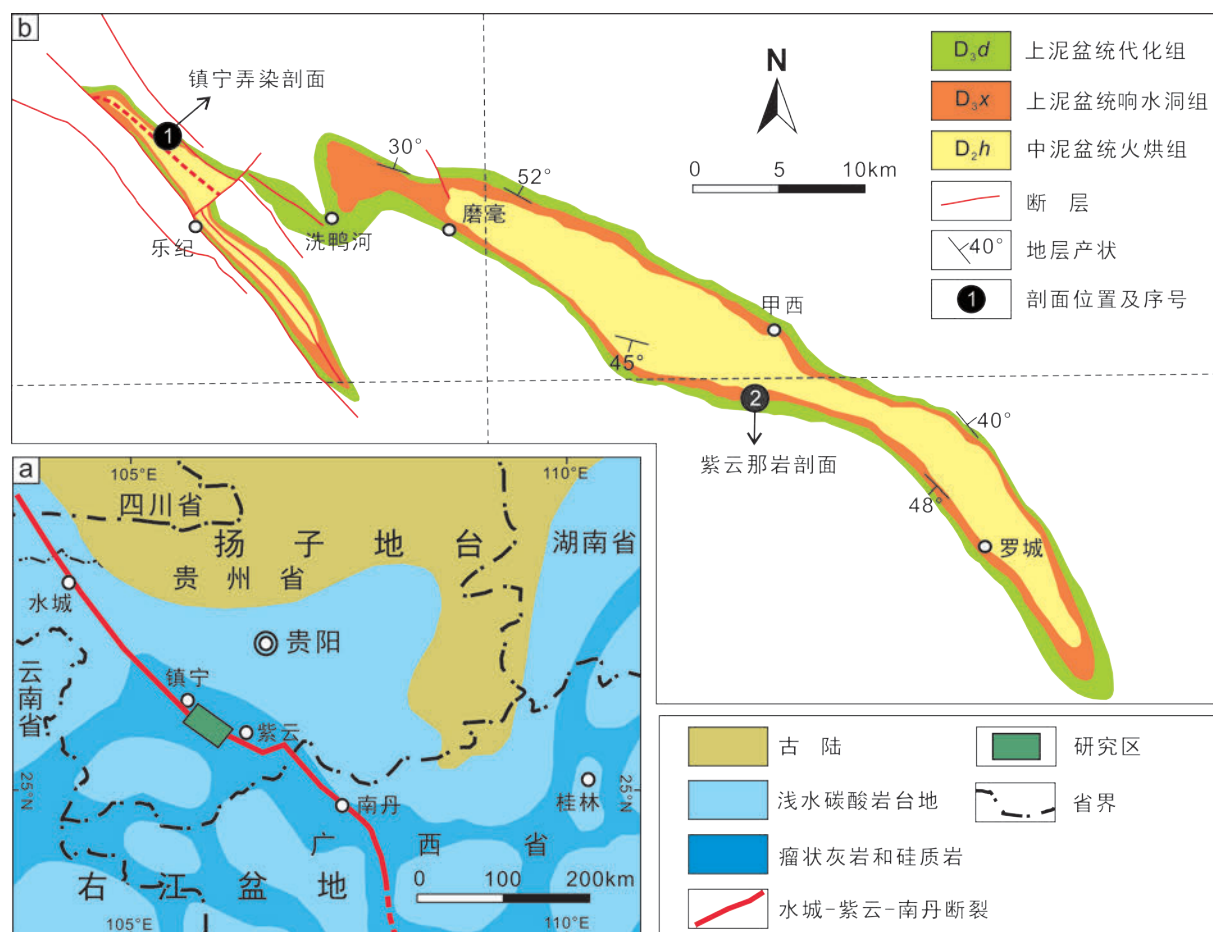
硅质岩是一种由化学、生物化学等地质作用形成的沉积岩,其主要成分为二氧化硅,含量一般在70%以上^[1]。由于硅质岩具有稳定的物理化学性质,成岩改造等后期地质作用对其影响较小,因此硅质岩能够较好地保留原始沉积信息,对于约束古海洋环境状况、构造演化等有重要意义^[2-7]。硅质岩在不同地质历史时期均有分布,而我国硅质岩更多地分布在古生代^[8,9],许多金属、非金属矿床的围岩也常以硅质岩为主,比如锰矿^[10]、重晶石矿^[11,12]、Ni-Mo-V-PGE多金属矿^[13]等。因此,为了更好拓展提升硅质岩在古海洋环境、古地理演化及其成矿指示意义方面的作用,不同学者^[14-18]通过系统研究和总结,从地球化学的角度,提出并建立了一系列识别硅质岩成因、形成环境的判别指标体系,并取得了良好成效^[19-23]。

贵州镇宁-紫云泥盆系重晶石矿床是沉积层状重晶石矿床的典型代表之一,资源储量逾6000万t^[24],为一大型沉积型重晶石矿床。该矿床赋矿围岩主要以浅灰色、灰黑色层状硅质岩为主,两者之间紧密共生。近年来,围绕这一大型重晶石矿床的沉积学、矿物学和同位素地球化学等开展了较多研究,对矿床成因、形成机制取得了一定的进展和认识,初步认为重晶石成矿可能与古甲烷渗漏事件有关^[12,24]。为了更好地约束矿床成矿物质来源和成矿机制等科学问题,拟选取镇宁弄染、紫云那岩两条相对远离厚大重晶石矿体发育区的硅质岩沉积剖面,通过地球化学综合分析,目的是厘定硅质岩的成因,明确其形成环境,为进一步约束贵州镇宁-紫云泥盆系大型重晶石矿床成因和成矿过程提供参考和借鉴。

1 地质背景及样品特征

从古地理背景来看,研究区总体位于水城-紫云-南丹断裂控制的深水裂陷槽中,大地构造位置处于扬子地块西南缘与右江盆地北缘交界处(图1a)。早泥盆世,由于古特提斯洋的张开^[25-27],导致扬子板块西南缘发生伸展裂解作用^[28],右江盆地受其影响在内部形成多条北西向的裂陷带^[29]。水城-紫云-南丹裂陷(或丹池裂陷)是其中一条。这一时期,水城-紫云-南丹断裂所控制的裂陷盆地活动相对较弱。中泥盆世,随着海侵范围的逐渐扩大并伴随强烈的同沉积断裂活动和拉张裂陷作用,在紫云-罗甸-凯里一带沉积了一套深水陆棚相-盆地相泥页岩-硅质岩建造^[30]。晚泥盆世,水城-紫云-南丹断裂由拉张转为挤压,进入收缩阶段^[31]。随着泥盆纪末海侵事件的发生^[32],深水盆地范围显著增大,沉积了深水相硅质岩和放射虫硅质岩,紫云运动造成海退导致盆地收缩和变浅,沉积了条带状、扁豆状灰岩和硅质岩夹灰岩^[30]。总体而言,水城-紫云-南丹断裂演化深刻控制和影响着贵州西部地区地貌、古地理和构造演化,特别是受其影响发育的北西向裂陷槽,是区域成矿物质汇聚并富集成矿的重要场所。本文研究的镇宁-紫云泥盆系大型重晶石矿床位于该裂陷槽内,矿体赋存于上泥盆统响水洞组硅质岩、硅质岩-灰岩中,该矿床成矿过程与水城-紫云-南丹断裂演化密切相关^[30]。

本文选取了位于乐纪重晶石矿区北西侧镇宁弄染(GPS: 105°53'49.7"E; 25°44'21.7"N)和南东侧紫云那岩(GPS: 106°5'7"E; 25°40'36"N)两条剖面作为主要研究对象(图1b),出露地层有上泥



a. 研究区晚泥盆世古地理图^[33]; b. 矿区地质图^[34]。

图1 研究区构造格架与矿区地质图

Fig. 1. Structural framework of the study area and geological map of the study area

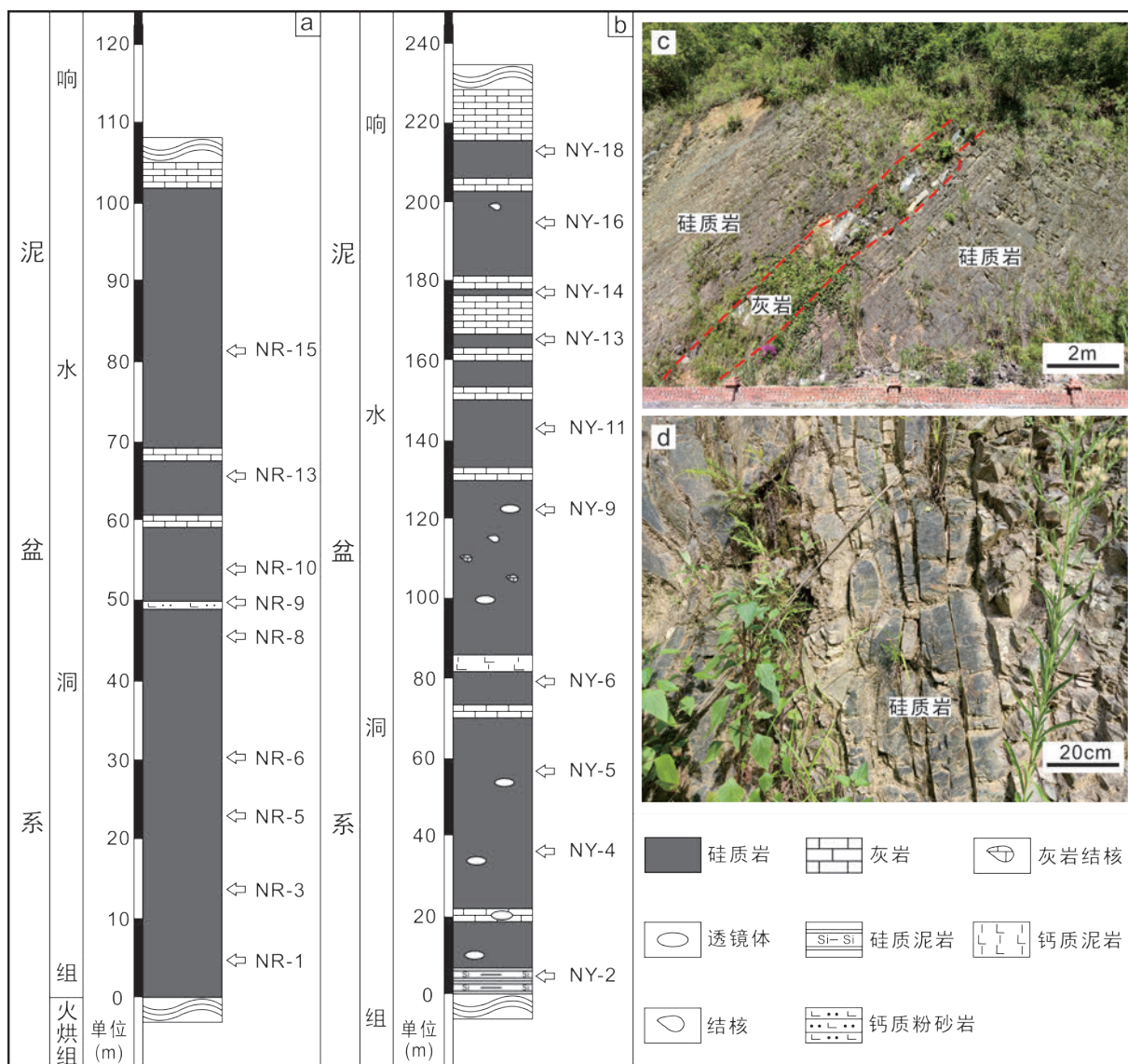
盆统火烘组 and 响水洞组。其中，镇宁弄染剖面由下至上岩性变化特征为（图2a）：底部以灰黑、黑色条带状、薄层状硅质岩为主，单层厚约1~20 cm，内部发育较多灰岩溶蚀的孔洞，且局部变形相对强烈，可能为构造挤压或滑塌沉积所致；往上可见风化较为严重的灰白色钙质粉砂岩，再往上是灰黑色薄层状硅质岩夹少量灰色薄-中层状灰岩，且灰岩和钙质粉砂岩的层厚一般在1 m左右；最上部主要为土黄色、灰黄色硅质岩，而顶部主要发育浅灰色灰岩。

紫云那岩剖面由下至上岩性变化特征为（图2b）：底部以灰黑色硅质泥岩为主；向上以浅灰色、黑色条带状、薄层状硅质岩夹灰色、浅灰色中-厚层状灰岩为主，含少量土黄色钙质泥岩，其间偶见硅质岩、灰岩透镜体，且硅质岩层局部见滑塌构造，变形较为强烈；再往上为薄层硅质岩夹灰岩结核或透镜体；上部主要以黑色薄层状硅质岩与灰色薄-中层灰岩互层为主，偶见硅质岩结核；顶部为灰色薄-中层灰岩。

2 样品及测试方法

本次针对镇宁弄染和紫云那岩两条剖面系统采集的19件硅质岩样品开展了元素地球化学分析。其中，弄染剖面9件，那岩剖面10件，采样位置见图2。

主量元素分析在广州澳实分析测试中心完成。测试过程为：首先将样品破碎后缩分出300 g研磨至75 μm（200目）。选取一份试样中加入含硝酸锂的硼酸锂-硝酸锂熔融助熔剂，充分混合后，高



a. 镇宁弄染剖面沉积柱状图; b. 紫云那岩剖面沉积柱状图; c. 镇宁弄染剖面硅质岩夹灰岩; d. 紫云那岩剖面层状硅质岩。

图2 贵州镇宁-紫云晚泥盆世硅质岩沉积柱状图及野外特征

Fig. 2. Sedimentary columns and field characteristics of Late Devonian siliceous rocks in the Zhenning-Ziyun area, Guizhou Province

温熔融。熔融物倒入铂金模子形成扁平玻璃片后,再用X射线荧光光谱仪分析。另一份试样放入马弗炉中,于1000℃灼烧。冷却后称重。样品加热前后的重量差即是烧失量。

微量及稀土元素测试在中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室完成。测试方法详见文献[35]。主量和微量、稀土元素分析结果见表1~3。稀土元素标准化数据引自文献[36],以澳大利亚后太古代页岩(PAAS)为参考标准。地球化学参数计算公式分别为: $Ce/Ce^*=2 \times Ce_N / (La_N + Pr_N)$, $Eu/Eu^*=2 \times Eu_N / (Sm_N + Gd_N)$, $Pr/Pr^*=2 \times Pr_N / (Ce_N + Nd_N)$ (N为PAAS标准化)。

3 硅质岩地球化学特征

镇宁弄染剖面硅质岩化学组成以 SiO_2 为主,含量为81.31%~98.12%,其次为 Al_2O_3 和 TFe_2O_3 ,含量分别介于0.28%~3.33%和0.85%~2.13%。 CaO 、 K_2O 含量分别为0.01%~5.70%和0.04%~

表 1 贵州镇宁-紫云泥盆系硅质岩主量元素分析结果 (%) 及参数特征

Table 1. Analytical results of major elements (%) and parameter characteristics of the Late Devonian siliceous rocks in the Zhenning-Ziyun area, Guizhou Province

	NR-1	NR-3	NR-5	NR-6	NR-8	NR-9	NR-10	NR-13	NR-15	NY-2	NY-4	NY-5	NY-6	NY-9	NY-11	NY-13	NY-14	NY-16	NY-18
SiO ₂	97.45	94.53	97.42	98.12	95.97	94.41	94.46	81.31	92.13	73.74	93.02	92.04	96.85	94.56	87.37	88.28	77.3	80	90.09
Al ₂ O ₃	0.28	1.77	0.75	0.41	1.23	1.82	1.7	3.14	3.33	12.68	1.72	2.39	0.67	1.24	2.41	1.23	0.74	1.65	1.02
TFe ₂ O ₃	1.19	1.76	1.49	0.85	1.34	1.02	1.64	2.13	1.65	2.36	1.46	1.42	1.51	1.19	1.05	1.17	1.37	0.83	1.24
CaO	0.03	0.04	0.03	0.01	0.03	0.02	0.05	5.7	0.06	0.51	0.22	0.12	0.07	0.62	2.85	3.28	10.1	7.84	3.14
K ₂ O	0.04	0.41	0.18	0.09	0.25	0.33	0.34	0.79	0.86	2.68	0.56	0.96	0.17	0.28	0.61	0.33	0.24	0.72	0.32
MgO	<0.01	0.09	0.02	<0.01	0.04	0.07	0.06	0.24	0.24	0.5	0.07	0.07	0.01	0.06	0.19	0.05	0.10	0.11	0.07
Na ₂ O	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	0.01	<0.01	0.02	<0.01	0.01	0.09	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
TiO ₂	0.01	0.07	0.03	0.02	0.05	0.08	0.07	0.12	0.13	0.47	0.06	0.06	0.02	0.03	0.07	0.04	0.03	0.04	0.04
MnO	0.03	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	0.02	0.01	0.03	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	<0.01	0.02	0.01	0.01	0.01
P ₂ O ₅	<0.01	0.04	<0.01	<0.01	0.03	0.06	0.02	0.05	0.02	0.12	0.04	0.04	0.05	0.11	0.02	0.10	0.10	0.09	0.03
LOI	0.26	0.95	0.32	0.42	0.83	0.94	1.43	5.86	1.5	5.75	2.1	1.85	1	1.44	3.95	3.58	8.79	7.14	3.38
Total	99.29	99.67	100.25	99.92	99.78	98.77	99.8	99.37	99.94	98.9	99.25	98.96	100.35	99.54	98.53	98.08	98.78	98.43	99.34
Al/(Al+Fe)	0.15	0.43	0.28	0.27	0.41	0.57	0.44	0.53	0.60	0.80	0.47	0.56	0.25	0.44	0.63	0.44	0.29	0.60	0.38
Al ₂ O ₃ /TiO ₂	28.00	25.29	25.00	20.50	24.60	22.75	24.29	26.17	25.62	26.98	28.67	39.83	33.50	41.33	34.43	30.75	24.67	41.25	25.50
Al/(Al+Fe+Mn)	0.14	0.43	0.27	0.27	0.41	0.56	0.44	0.52	0.60	0.80	0.47	0.56	0.25	0.44	0.63	0.43	0.29	0.59	0.38

表 2 贵州镇宁-紫云泥盆系硅质岩微量元素分析结果 ($\times 10^{-6}$) 及参数特征Table 2. Analytical results of trace elements ($\times 10^{-6}$) and parameter characteristics of the Late Devonian siliceous rocks in the Zhenning-Ziyun area, Guizhou Province

	NR-1	NR-3	NR-5	NR-6	NR-8	NR-9	NR-10	NR-13	NR-15	NY-2	NY-4	NY-5	NY-6	NY-9	NY-11	NY-13	NY-14	NY-16	NY-18
Sc	0.9	1.3	0.92	0.51	0.98	1.92	1.42	3.41	2.43	7.97	1.53	1.52	0.81	1.46	2.28	1.69	0.98	2.52	0.93
V	5.76	26.2	18.72	12.44	18.12	27.7	18.2	36.6	24.1	326	57.5	38.2	19.75	30.55	98.8	49.5	23	26.9	13.1
Cr	40.60	42.2	58.6	56.6	51.8	16.05	83	19.4	18	85.5	33.75	21.15	45.15	32.05	18.4	29	27	13.8	32.1
Co	12.54	0.33	2.56	0.35	1.35	3.94	3.59	4.32	3.11	3.59	1.69	1.34	1.19	1.21	2.03	3.64	1.45	1.03	2.31
Ni	13.18	3.3	8.2	5.12	10.92	13.75	18.25	10.7	7.2	50	18	11.2	5.5	12.8	27.9	29.6	25.2	14.5	10.7
Cu	7.44	21	8.18	7.64	19.58	15.9	22.35	24.8	10.45	26.8	18.75	13.6	10.35	7.6	23.4	17.7	13.4	11.8	12
Zn	5.62	2.6	13.02	4.12	15.14	19.35	18.4	9.47	10.35	138	33.85	20.9	12.6	21.65	81.8	30.9	31.1	62.8	2.24
Ga	0.47	2.28	1.2	0.75	1.74	2.26	1.99	4.62	4.19	16	2.59	2.7	0.84	1.71	3.29	2.44	1.14	1.67	1.55
As	1.09	7.1	2.62	1.37	3.24	2.24	3.66	6.07	3.08	10.1	1.92	1.98	1.46	1.24	3.78	2.46	1.64	1.23	1.92
Rb	1.98	12.72	5.96	2.92	8.76	11.75	11.15	26	29.15	154	15.6	22.35	5.4	9.45	17.7	10.3	7.7	15.3	10.4
Sr	11.64	22.8	6.14	6.66	28	52.5	15.35	54.4	8.8	45.8	11.75	15.15	17.45	31.7	34.2	94.2	81.2	52.3	30
Zr	3.5	16.46	7.82	4.22	11.32	16.25	14.9	28.1	28.85	109	16.25	17.95	5.95	10.3	19.6	13.2	8.63	10.8	10.8
Nb	0.41	1.56	0.72	0.39	1.18	1.74	1.62	3.22	3.16	11.1	1.51	1.66	0.6	0.97	2.01	1.18	0.82	1.08	1.12
Mo	3.44	3.78	3.92	3.58	3.58	1.11	5.4	1.13	1.08	12.6	3.03	1.34	3.58	1.72	5.5	2.76	5.17	1.5	2.84
Sn	0.12	0.39	0.25	0.15	0.29	0.5	0.38	0.99	0.82	2.49	0.38	0.39	0.15	0.22	0.45	2.77	0.19	0.22	0.36
Sb	0.09	0.37	0.26	0.14	0.44	0.33	0.42	0.45	0.24	2.19	0.27	0.38	0.23	0.24	1.24	1.06	0.45	0.31	0.23
Cs	0.65	1.12	0.85	0.58	0.83	0.7	1.02	1.67	1.52	12.4	1.30	1.4	0.62	0.85	1.66	0.95	0.82	0.79	0.81
Ba	152.4	172.8	123	76	1791.8	3369.5	2487.5	281	1601.5	1416	1546	3970	2696	3357.5	1330	8725	2597	565	381
Hf	0.12	0.45	0.22	0.14	0.32	0.47	0.43	0.77	0.83	2.98	0.44	0.48	0.17	0.29	0.56	0.33	0.22	0.28	0.29

(续表2)

	NR-1	NR-3	NR-5	NR-6	NR-8	NR-9	NR-10	NR-13	NR-15	NY-2	NY-4	NY-5	NY-6	NY-9	NY-11	NY-13	NY-14	NY-16	NY-18
Ta	0.04	0.12	0.05	0.03	0.09	0.12	0.11	0.22	0.24	0.78	0.1	0.12	0.04	0.06	0.13	0.07	0.05	0.07	0.07
Pb	0.78	3.5	1.63	1.15	3.1	2.89	4.25	8.14	3.85	14.9	2.73	3.55	1.36	1.89	3.46	2.74	1.91	2.19	2.27
Bi	0.04	0.06	0.04	0.02	0.07	0.07	0.08	0.13	0.11	0.27	0.05	0.06	0.03	0.03	0.05	0.03	0.04	0.04	0.04
Th	0.38	1.56	0.82	0.45	1.38	1.79	1.77	3.67	3.46	12	1.63	1.73	0.77	1.43	2.12	1.43	1.1	1.62	1.01
U	1.60	1.04	0.70	0.73	0.52	0.94	0.72	0.71	0.75	4.98	1.29	0.98	0.75	0.76	2.82	2.02	2.50	0.73	0.47
Th/U	0.24	1.49	1.17	0.61	2.64	1.91	2.48	5.21	4.61	2.41	1.27	1.76	1.03	1.88	0.75	0.71	0.44	2.23	2.15
Ni/Co	1.05	10.06	3.20	14.55	8.10	3.49	5.09	2.48	2.32	13.93	10.68	8.36	4.62	10.62	13.74	8.13	17.38	14.08	4.63
V/(V+Ni)	0.30	0.89	0.70	0.71	0.62	0.67	0.50	0.77	0.77	0.87	0.76	0.77	0.78	0.70	0.78	0.63	0.48	0.65	0.55

表 3 贵州镇宁-紫云泥盆系硅质岩稀土元素分析结果 ($\times 10^{-6}$) 及参数特征Table 3. Analytical results of rare earth elements ($\times 10^{-6}$) and parameter characteristics of the Late Devonian siliceous rocks in the Zhenning-Ziyun area, Guizhou Province

	NR-1	NR-3	NR-5	NR-6	NR-8	NR-9	NR-10	NR-13	NR-15	NY-2	NY-4	NY-5	NY-6	NY-9	NY-11	NY-13	NY-14	NY-16	NY-18
La	2.2	4.26	1.78	2.18	4.3	4.98	8.65	10.1	10.75	31.2	3.65	5.65	3.78	4.90	4.98	4.13	3.81	5.92	1.52
Ce	4.56	8.08	3.88	4.5	6.76	10	8.4	18.3	14.9	49.7	5.55	9.45	2.99	8.45	7.59	5	5.59	10.9	3.11
Pr	1.21	0.98	0.6	0.9	1.04	1.35	2.58	2.31	2.09	6.42	0.84	1.24	1.27	1.28	1.03	0.83	0.96	1.46	0.44
Nd	7.7	3.9	2.8	4.8	4.02	5.45	10.75	8.43	7.4	23.8	3.31	4.55	5.65	5.25	3.54	3.57	3.93	5.59	1.78
Sm	2.44	0.85	0.73	1.43	0.87	1.21	2.59	1.64	1.53	3.9	0.73	0.93	1.23	1.14	0.59	0.95	0.8	1.12	0.39
Eu	0.55	0.18	0.17	0.34	0.43	0.7	0.83	0.33	0.49	0.78	0.35	0.75	0.64	0.68	0.28	1.34	0.58	0.28	0.13
Gd	2.56	0.69	0.71	1.71	0.86	1.12	2.45	1.44	1.34	2.92	0.67	0.85	1.18	1.06	0.57	1.13	0.76	0.94	0.35
Tb	0.40	0.1	0.12	0.32	0.14	0.19	0.42	0.23	0.22	0.41	0.1	0.13	0.18	0.15	0.1	0.17	0.11	0.15	0.06
Dy	2.52	0.59	0.73	2.18	0.87	1.17	2.53	1.35	1.36	2.36	0.64	0.83	1.07	0.89	0.63	0.99	0.65	0.9	0.35
Ho	0.53	0.12	0.16	0.48	0.19	0.24	0.5	0.28	0.27	0.49	0.13	0.17	0.22	0.17	0.14	0.2	0.12	0.18	0.07
Er	1.46	0.35	0.43	1.34	0.52	0.63	1.35	0.77	0.72	1.41	0.38	0.47	0.56	0.41	0.46	0.53	0.3	0.48	0.2
Tm	0.21	0.05	0.06	0.19	0.08	0.09	0.19	0.11	0.1	0.22	0.06	0.07	0.07	0.05	0.08	0.08	0.04	0.07	0.03
Y	18.56	4	6.24	18.96	6.96	6.65	15.75	8.76	7.6	13.5	4.21	5.05	8.35	5.2	4.54	6.65	4.72	5.42	2.53
Yb	1.39	0.37	0.4	1.26	0.49	0.58	1.18	0.71	0.67	1.49	0.38	0.46	0.4	0.32	0.55	0.49	0.22	0.49	0.19
Lu	0.21	0.06	0.06	0.19	0.07	0.08	0.17	0.11	0.10	0.23	0.06	0.07	0.05	0.04	0.09	0.07	0.03	0.08	0.03
Σ REE	27.94	20.57	12.63	21.82	20.63	27.78	42.57	46.10	41.93	125.33	16.83	25.60	19.26	24.77	20.62	19.48	17.89	28.56	8.64
LREE/HREE	2.01	7.82	3.74	1.85	5.42	5.78	3.85	8.24	7.79	12.16	5.97	7.42	4.19	7.03	6.89	4.33	7.04	7.68	5.74
Y/Ho	35.15	32.52	39.64	39.67	37.34	28.00	31.50	31.17	28.63	27.61	31.62	30.06	38.84	31.04	31.53	33.08	39.01	30.80	34.19
(La/Ce) _N	1.01	1.10	0.95	1.01	1.33	1.04	2.15	1.15	1.50	1.31	1.37	1.25	2.64	1.21	1.37	1.72	1.42	1.13	1.02
Pr/Pr*	0.97	1.02	1.04	1.03	1.15	1.07	1.38	1.09	1.16	1.10	1.14	1.11	1.40	1.11	1.17	1.12	1.16	1.10	1.08

0.86%, 其它主量元素平均含量小于0.10%。弄染剖面硅质岩样品稀土元素数据经PAAS标准化后的稀土元素标准化配分模式图呈左倾 (图3a), Σ REE含量相对较低, 介于 $12.63 \times 10^{-6} \sim 46.10 \times 10^{-6}$, 平均 29.11×10^{-6} , LREE/HREE值为2.01~7.82, 平均4.55。其Eu/Eu*值表现为正异常, 介于1.01~2.81, 平均1.51。Ce/Ce*值为0.41~0.91, 平均0.74, (La/Yb)_N和(La/Ce)_N值分别为0.12~1.19 (平均0.61) 和0.95~2.15 (平均1.25)。

紫云那岩剖面硅质岩的SiO₂含量为73.74%~96.85%, K₂O、Al₂O₃、CaO和MgO含量分别为0.17%~2.68%、0.67%~12.68%、0.07%~10.10%和0.01%~0.50%, 相比来看略高于弄染剖面硅质

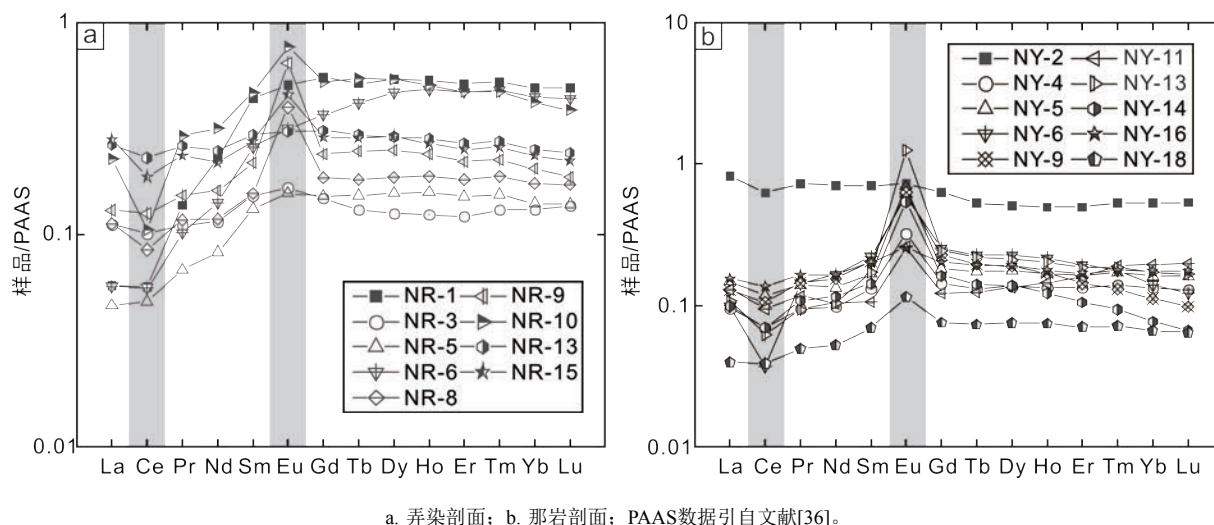


图3 贵州镇宁-紫云晚泥盆世硅质岩稀土元素标准化配分模式图

Fig. 3. The PAAS-normalized distribution patterns of the rare earth elements in the Late Devonian siliceous rocks in the Zhenning-Ziyun area, Guizhou Province

岩。TFe₂O₃含量为0.83%~2.36%，与弄染剖面硅质岩相差不大。那岩剖面硅质岩经PAAS标准化后的稀土元素标准化配分曲线形态呈现平坦型（图3b），其 Σ REE含量为 $8.84 \times 10^{-6} \sim 125.33 \times 10^{-6}$ ，平均 30.70×10^{-6} ，LREE/HREE值介于0.60~12.16，平均4.66。Eu/Eu*值表现为正异常，介于1.09~5.99，平均2.74。Ce/Ce*值表现为负异常，介于0.31~0.88，平均0.73。(La/Yb)_N值为0.60~1.55，平均0.91，(La/Ce)_N值为1.02~2.64，平均1.44，略高于镇宁弄染剖面硅质岩。

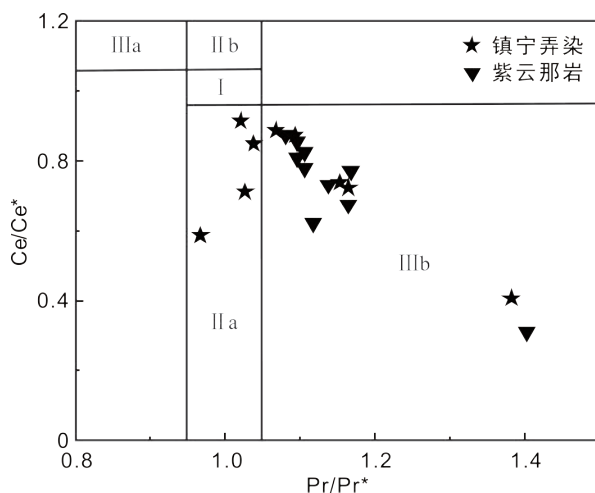
4 讨论

4.1 硅质岩沉积环境

稀土元素具有较稳定的地球化学性质^[17]，因此，可以利用硅质岩中的稀土元素指标Ce/Ce*值等判别其沉积环境^[37]。Bau和Dulski^[38]认为，Ce在部分沉积岩中表现为负异常现象，可能是受到富含金属沉积物和高温热液流体中La富集的影响，而利用Pr/Pr*与Ce/Ce*关系图可用来判断Ce负异常是否受到La富集的影响。为了验证镇宁、紫云晚泥盆世硅质岩Ce负异常的真实性，镇宁弄染和紫云那岩硅质岩的Pr/Pr*和Ce/Ce*值关系见图4，结果发现大部分样品位于IIIb区域，说明其Ce负异常并未受到La富集的影响，硅质岩Ce/Ce*值可进行沉积环境约束，指示相对氧化的环境条件。

Murray^[18]研究指出，(La/Ce)_N值在大陆边缘、远洋环境和洋中脊也具有明显差别，其值分别为 ≈ 1 、 $2 \sim 3$ 和 ≥ 3.5 。镇宁弄染剖面硅质岩的(La/Ce)_N值介于0.95~2.15，平均1.25，紫云那岩剖面硅质岩的(La/Ce)_N值介于1.02~2.64，平均1.44。表明研究区硅质岩沉积环境处于大陆边缘和远洋盆地环境之间，且紫云那岩剖面更接近远洋盆地环境。同时将镇宁弄染和紫云那岩硅质岩样品投点于Fe₂O₃/TiO₂和Al₂O₃/(Al₂O₃+Fe₂O₃)及(La/Ce)_N和Al₂O₃/(Al₂O₃+Fe₂O₃)图解（图5a, b），结果表明两条剖面硅质岩样品总体落在“远洋盆地”及其附近区域，少数样品落在“洋中脊”区域，这与硅质岩(La/Ce)_N值揭示的结果基本一致。同时，Y/Ho值可以作为判别硅质岩沉积环境的一个指标^[39,40]。镇宁弄染硅质岩Y/Ho值为28.6~39.7，平均33.7，紫云那岩硅质岩Y/Ho值为27.6~39.0，平均32.8，与形成于远洋环境的硅质岩较为相似^[41,42]。

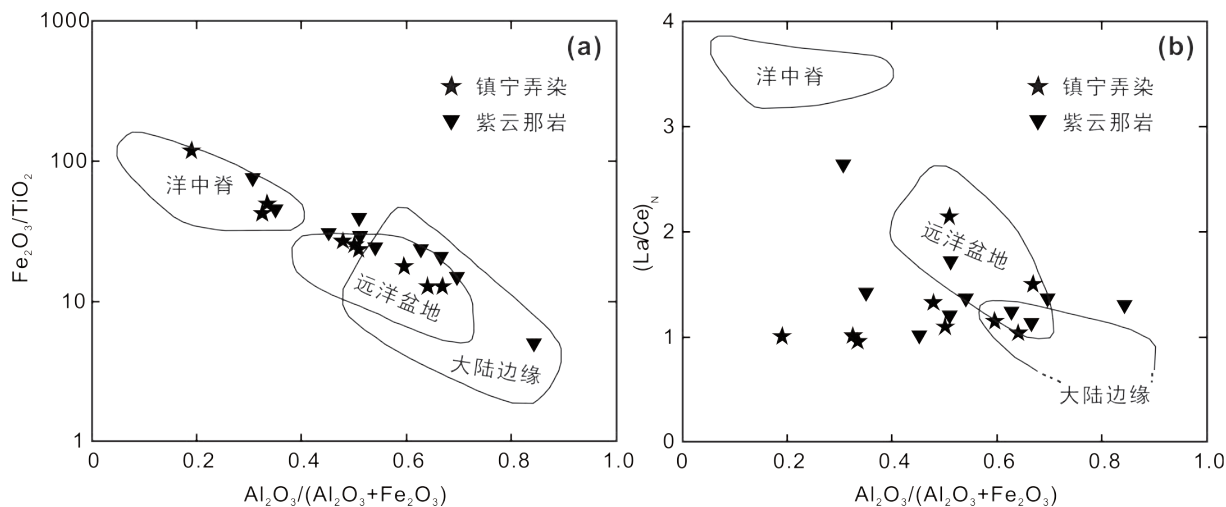
Hatch和Leventhal^[43]指出，V/(V+Ni)值越高，表明沉积物更加缺氧，反之则表明沉积环境相对氧化，据此认为硫酸盐还原带、亚硫酸盐还原带和氧化带的V/(V+Ni)值具有明显区别，分别对应于



I区-既不是Ce异常也不是La异常; IIa区-正La异常, 无Ce异常; IIb区-负La异常, 无Ce异常; IIIa区-正Ce异常; IIIb区-负Ce异常;
修改自文献[38]。

图4 贵州镇宁-紫云晚泥盆世硅质岩Pr/Pr*与Ce/Ce*关系图

Fig. 4. The Pr/Pr* and Ce/Ce* relationship diagram of the Late Devonian siliceous rocks in the Zhenning-Ziyun area, Guizhou Province



修改自文献[18]。

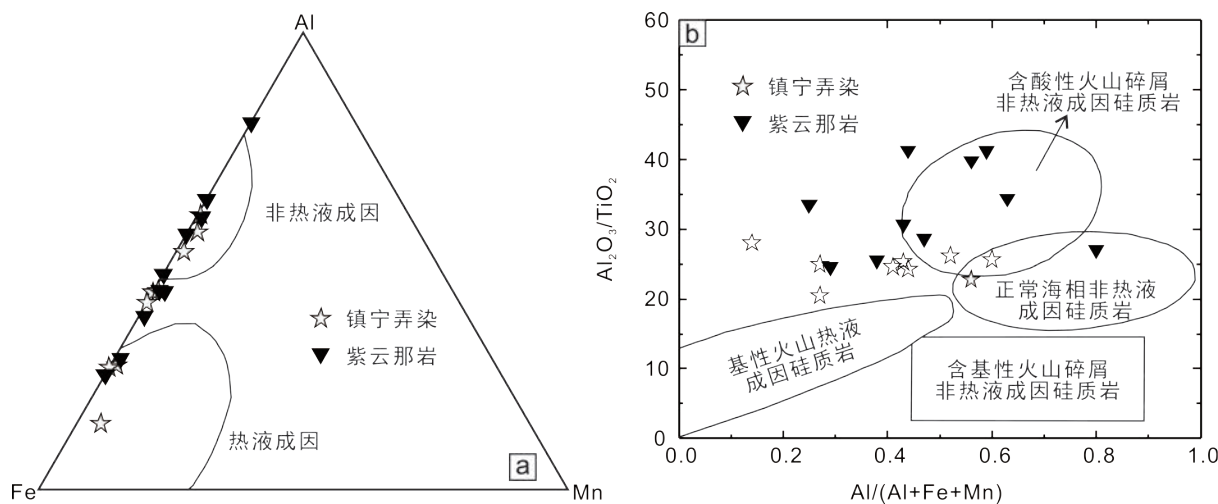
图5 贵州镇宁-紫云晚泥盆世硅质岩沉积环境判别图解

Fig. 5. Discrimination diagrams of the sedimentary environment of Late Devonian siliceous rocks in the Zhenning-Ziyun area, Guizhou Province

>0.84、0.54~0.72、0.46~0.60。另外, Jones和Manning^[44]认为Ni/Co值对判别水体环境具有一定的指示意义, 表现为缺氧环境下Ni/Co值>7, 在富氧环境下Ni/Co值<5, 贫氧环境则介于两者之间。镇宁弄染剖面硅质岩的V/(V+Ni)值介于0.30~0.89, 平均0.67; Ni/Co值为1.05~14.55, 平均5.59, 表明其主要形成于贫氧的水体环境中。紫云那岩剖面硅质岩的V/(V+Ni)值为0.48~0.87之间, 平均0.70; Ni/Co值为4.6~17.4, 平均10.6, 显示其形成于弱氧化或缺氧条件下。此外, Wignall和Twitchett^[45]指出在缺氧条件下Th/U值为0~2, 强氧化环境下约为8。镇宁弄染剖面硅质岩的Th/U值介于0.24~5.21, 平均2.26; 紫云那岩剖面硅质岩的Th/U值介于0.44~2.41, 平均1.46。进一步证实镇宁弄染剖面硅质岩和紫云那岩剖面硅质岩分别形成于弱氧化和缺氧条件下。

4.2 硅质岩成因

研究表明,陆源物质输入对Al和Ti含量变化有重要影响,而Fe和Mn元素则与热液活动有关^[14,15]。根据Sugitani等^[46]的研究,正常海相沉积岩在没有受到明显的陆源物质输入和热液活动影响时,其 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 值一般介于20~30之间。镇宁弄染剖面的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 值范围为20.5~28.0(平均值24.7),紫云那岩剖面的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 值范围为24.7~41.3(平均值32.7),其中大部分样点的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 值都在20~30之间,表明这些硅质岩主要是在正常海水条件下形成的。而少数样点(如NY-5、NY-9、NY-16等)的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 值偏高,可能受到了一定程度的海底热液物质的混入。此外, $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Fe}+\text{Mn})$ 值是衡量沉积物热液贡献的指标之一。Yamamoto^[15]研究指出,沉积物中 $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Fe}+\text{Mn})$ 值常随着热液物质输入量的增加而降低,热液成因硅质岩向非热液成因过渡,其 $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Fe}+\text{Mn})$ 值常在0.01~0.60之间变化。镇宁弄染硅质岩 $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Fe}+\text{Mn})$ 值介于0.14~0.60,平均0.40,紫云那岩硅质岩 $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Fe}+\text{Mn})$ 值介于0.25~0.80,平均0.48。在Al-Fe-Mn三角图(图6a)中,镇宁弄染和紫云那岩硅质岩大部分样品落在非热液成因区域及附近,少部分样品落在热液成因区。 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ - $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Fe}+\text{Mn})$ 图解(图6b)也显示,镇宁弄染和紫云那岩剖面硅质岩总体落在非热液成因硅质岩区或其附近区域。



a. Al-Fe-Mn图解(修改自文献[14]); b. $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ - $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Fe}+\text{Mn})$ 图解(修改自文献[47])。

图6 贵州镇宁-紫云晚泥盆世硅质岩成因判别图解

Fig.6. Genetic discrimination diagrams of the Late Devonian siliceous rocks in the Zhenning-Ziyun area, Guizhou Province

一般而言,海底热水活动所携带的深部高温热流体快速喷溢而出并迅速卸载、堆积成岩、成矿,形成的岩/矿石常具有较高的 δEu 值,在海相环境中除了热液系统具有典型的Eu正异常外,其它的沉积体系中几乎没有这种现象^[48,49]。但必须指出的是,在实验测试过程中,如果样品的Ba含量过高则会造成Eu正异常假象^[50-52], Eu/Eu^* 值与Ba/Sm之间会存在明显的正相关^[53],因此可通过 Eu/Eu^* -Ba/Sm双变量图解对本研究中硅质岩样品Eu异常值的本质原因作以判断。镇宁弄染硅质沉积物和紫云那岩硅质沉积物Ba/Sm与 Eu/Eu^* 之间均显示出明显的正相关(相关性系数分别为 $r^2=1.00$ 和 $r^2=0.96$)(图7),表明两条剖面硅质岩呈现出的Eu正异常可能是受Ba元素干扰造成的结果,类似现象也普遍出现在寒武系底部牛蹄塘组黑色岩系磷块岩^[54,55]及重晶石矿床^[56]之中,这说明通过公式 $\text{Eu}/\text{Eu}^*=2\times\text{Eu}_N/(\text{Sm}_N+\text{Gd}_N)$ 计算所得的 Eu/Eu^* 值不能代表岩矿石沉积时的原始信息。

以上特征表明,研究区硅质岩沉积过程中并未受到显著的热液活动影响。少部分样品显示为热

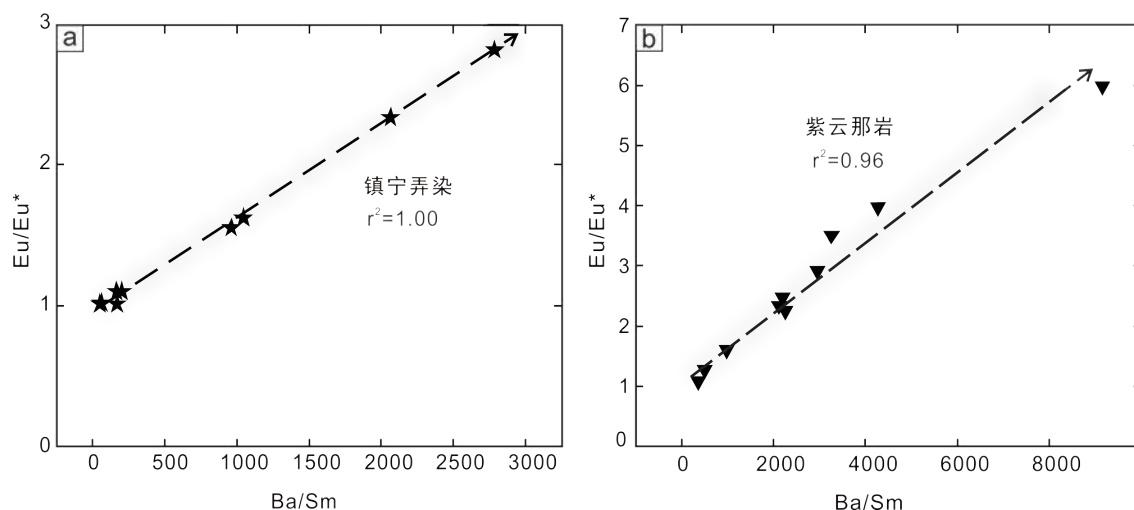


图7 贵州镇宁-紫云晚泥盆世硅质岩Eu/Eu*-Ba/Sm相关性图

Fig. 7. The Eu/Eu*-Ba/Sm correlation diagrams of the Late Devonian siliceous rocks in the Zhenning-Ziyun area, Guizhou Province

液成因硅质岩,其原因可能是研究区发育有区域性的水城-紫云-南丹断裂,该断裂活动是深部-浅部物质迁移、循环的重要通道,且常在区域上伴随一定规模的热事件发生,这些热事件可能在一定程度上对硅质岩成岩过程产生干扰,并部分被硅质岩记录下来,从而在地球化学特征方面显示热液成因硅质岩特征,其中镇宁弄染一带受热液活动影响程度较紫云那岩更大。

5 结论

通过对贵州镇宁弄染、紫云那岩剖面硅质岩岩石学、元素地球化学进行研究,得出如下主要成果和认识:

1) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Fe}+\text{Mn})$ 值及Al-Fe-Mn、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ -Al/(Al+Fe+Mn)成因图解指示硅质岩主要为非热液成因,部分硅质岩在成岩过程中受到了一定热液物质的输入。

2) $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Fe})$ 、 $(\text{La}/\text{Ce})_N$ 、Y/Ho值以及 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 、 $(\text{La}/\text{Ce})_N$ - $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 图解,指示镇宁弄染和紫云那岩硅质岩形成于受水城-紫云-南丹断裂控制的深水裂陷盆地之中,结合V/(V+Ni)、Ni/Co以及Th/U比值反映镇宁弄染和紫云那岩剖面硅质岩沉积时的水体环境条件为弱氧化或缺氧状态。

参考文献:

- [1] 曾允孚, 夏文杰. 沉积岩石学[M]. 北京: 地质出版社, 1986.
- [2] Beauchamp B, Baud A. Growth and demise of Permian biogenic chert along northwest pangea: Evidence for end-Permian collapse of thermohaline circulation[J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 2002, 184(1/2): 37-63.
- [3] Wang Y F, Xu H F, Merino E, et al. Generation of banded iron formations by internal dynamics and leaching of oceanic crust[J]. Nature Geoscience, 2009, 2: 781-784.
- [4] 姚旭, 周瑶琪, 李素, 等. 硅质岩与二叠纪硅质沉积事件研究现状及进展[J]. 地球科学进展, 2013, 28(11): 1189-1200.
- [5] Marin-Carbonne J, Robert F, Chaussidon M. The silicon and oxygen isotope compositions of Precambrian cherts: A record of oceanic paleo-temperatures?[J]. Precambrian Research, 2014, 247: 223-234.
- [6] Jurkowska A, Świerczewska-Gładysz E. Evolution of Late Cretaceous Si cycling reflected in the formation of siliceous nodules (flints and cherts)[J]. Global and Planetary Change, 2020, 195: 103334.
- [7] 周思宇, 钟大康, 孙海涛, 等. 地层中的硅岩: 研究进展及展望[J]. 古地理学报, 2023, 25(1): 23-42.

- [8] 温汉捷, 袁愉卓, 凌宏文, 等. 中国早古生代若干高硒黑色岩系中层状硅质岩的地球化学特征及其成因意义[J]. 沉积学报, 2003, 21(4): 619–626.
- [9] 周永章, 何俊国, 杨志军, 等. 华南热水沉积硅质岩建造及其成矿效应[J]. 地学前缘, 2004, 11(2): 373–377.
- [10] 刘翼锋, 胡肇荣, 曾励训, 等. 贵州震旦纪锰矿沉积相特征及其成因探讨[J]. 沉积学报, 1983, 1(4): 106–116+138–139.
- [11] 方维萱, 胡瑞忠, 苏文超, 等. 大河边-新晃超大型重晶石矿床地球化学特征及形成的地质背景[J]. 岩石学报, 2002, 18(2): 247–255.
- [12] Gao J B, Yang R D, Zheng L L, et al. Forming mechanism analysis of the abnormally high $\delta^{34}\text{S}$ baryte deposits: A case study from the Zhenning–Ziyun large Devonian baryte deposits, Guizhou Province, China[J]. *Geomicrobiology Journal*, 2017, 34(6): 481–488.
- [13] 徐林刚, 孙凯, 闫浩, 等. 黑色页岩容矿型Ni-Co矿床: 研究进展与展望[J]. 岩石学报, 2022, 38(10): 3052–3066.
- [14] 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(1/2): 125–148.
- [15] Yamamoto K. Geochemical characteristics and depositional environments of cherts and associated rocks in the Franciscan and Shimanto Terranes[J]. *Sedimentary Geology*, 1987, 52(1/2): 65–108.
- [16] Murray R W, Buchholtz Ten Brink M R, Gerlach D C, et al. 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]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1991, 55(7): 1875–1895.
- [17] 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(7): 2657–2671.
- [18] Murray R W. Chemical criteria to identify the depositional environment of chert: General principles and applications[J]. *Sedimentary Geology*, 1994, 90(3): 213–232.
- [19] 周永章. 丹池盆地热水成因硅岩的沉积地球化学特征[J]. 沉积学报, 1990, 8(3): 75–83.
- [20] 丁林, 钟大赉, 潘裕生, 等. 东喜马拉雅构造结上新世以来快速抬升的裂变径迹证据[J]. 科学通报, 1995, 40(16): 1497–1500.
- [21] van den Boorn S H J M, van Bergen M J, Nijman W, et al. Dual role of seawater and hydrothermal fluids in early Archean chert formation: Evidence from silicon isotopes[J]. *Geology*, 2007, 35(10): 939.
- [22] 高军波, 杨瑞东, 郑禄林, 等. 黔南罗甸中晚泥盆世硅质岩类沉积环境及其形成的大地构造背景[J]. 地质学报, 2017, 91(9): 2004–2020.
- [23] Bôle M, Ushikubo T, Hori R S, et al. Si isotope ratio of radiolaria across Triassic–Jurassic transition in a pelagic deep-sea bedded chert (Inuyama, Japan)[J]. *Global and Planetary Change*, 2022, 215: 103882.
- [24] 张旭, 高军波, 杨瑞东, 等. 贵州紫云泥盆系重晶石矿床中与古甲烷渗漏事件有关的球状灰岩成因厘定[J]. 地质论评, 2017, 63(3): 630–642.
- [25] Zhang G W, Guo A L, Wang Y J, et al. Tectonics of South China continent and its implications[J]. *Science China Earth Sciences*, 2013, 56(11): 1804–1828.
- [26] Dong Z C, Han Y G, Zhao G C, et al. Zircon U–Pb ages and Hf isotopes of Paleozoic metasedimentary rocks from the Habahe Group in the Qinghe area, Chinese Altai and their tectonic implications[J]. *Gondwana Research*, 2018, 61: 100–114.
- [27] Wang Y J, Qian X, Cawood P A, et al. Closure of the East Paleotethyan Ocean and amalgamation of the Eastern Cimmerian and Southeast Asia continental fragments[J]. *Earth-Science Reviews*, 2018, 186: 195–230.
- [28] 杜远生, 黄宏伟, 黄志强, 等. 右江盆地晚古生代—三叠纪盆地转换及其构造意义[J]. 地质科技情报, 2009, 28(6): 10–15.
- [29] 曾允孚, 刘文均, 陈洪德, 等. 右江复合盆地的沉积特征及其构造演化[J]. 广西地质, 1992(4): 1–14.
- [30] 高军波, 杨瑞东. 水城-紫云-南丹深大断裂构造演化与泥盆纪热水(液)成岩、成矿效应[M]. 贵阳: 贵州科技出版社, 2015.
- [31] 韩伟. 紫云—罗甸—南丹裂陷带的构造演化及地质意义[D]. 西安: 西北大学, 2010.
- [32] 侯中健, 陈洪德, 田景春, 等. 右江盆地海相泥盆系-中三叠统层序界面成因类型与盆地演化[J]. 沉积学报, 2000, 18(2): 205–209.
- [33] Chen D Z, Tucker M E, Jiang M S, et al. Long-distance correlation between tectonic-controlled, isolated carbonate platforms by cyclostratigraphy and sequence stratigraphy in the Devonian of South China[J]. *Sedimentology*, 2008, 48(1): 57–78.
- [34] 张旭. 镇宁-紫云泥盆系重晶石床中灰岩结核的成因及其与重晶石成矿关系[D]. 贵阳: 贵州大学, 2018.
- [35] Liang Q, Jing H, Gregoire D C. Determination of trace elements in granites by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Talanta*, 2000, 51(3): 507–513.
- [36] Taylor S R, McLennan S M. The continental crust: Its composition and evolution[J]. Oxford: Blackwell Scientific, 1985.
- [37] McLennan S M, Taylor S R. Sedimentary rocks and crustal evolution: Tectonic setting and secular trends[J]. *Journal of Geology*, 1991, 99(1): 1–21.
- [38] 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(1/2): 37–55.
- [39] Nozaki Y, Zhang J, Amakawa H. The fractionation between Y and Ho in the marine environment[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1997, 148(1/2): 329–340.

- [40] 黄虎, 杜远生, 黄志强, 等. 桂西晚古生代硅质岩地球化学特征及其对右江盆地构造演化的启示[J]. 中国科学: 地球科学, 2013, 43(2): 304–316.
- [41] Kato Y, Nakao K, Isozaki Y. Geochemistry of Late Permian to early Triassic pelagic cherts from southwest Japan: Implications for an oceanic redox change[J]. *Chemical Geology*, 2002, 182(1): 15–34.
- [42] 刘飞, 严乐佳, 李堃, 等. 右江盆地东缘早泥盆世莫丁组硅质岩地球化学特征及地质意义[J]. 华南地质, 2022, 38(1): 135–146.
- [43] Hatch J R, Leventhal J S. 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, U.S.A[J]. *Chemical Geology*, 1992, 99(1/2/3): 65–82.
- [44] Jones B, Manning D A C. Comparison of geochemical indices used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstones[J]. *Chemical Geology*, 1994, 111(1/2/3/4): 111–129.
- [45] Wignall P B, Twitchett R J. Oceanic anoxia and the end Permian mass extinction[J]. *Science*, 1996, 272(5265): 1155–1158.
- [46] Sugitani K, Horiuchi Y, Adachi M, et al. Anomalously low $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ values for Archean cherts from the pilbara block, western Australia—Possible evidence for extensive chemical weathering on the early earth[J]. *Precambrian Research*, 1996, 80(1/2): 49–76.
- [47] 黄虎, 杜远生, 杨江海, 等. 水城-紫云-南丹裂陷盆地晚古生代硅质沉积物地球化学特征及其地质意义[J]. 地质学报, 2012, 86(12): 1994–2010.
- [48] Michard A, Albarède F, Michard G, et al. Rare-earth elements and uranium in high-temperature solutions from East Pacific Rise hydrothermal vent field (13 °N)[J]. *Nature*, 1983, 303: 795–797.
- [49] German C R, Hergt J, Palmer M R, et al. Geochemistry of a hydrothermal sediment core from the OBS vent-field, 21°N East Pacific Rise[J]. *Chemical Geology*, 1999, 155(1/2): 65–75.
- [50] Dulski P. Interferences of oxide, hydroxide and chloride analyte species in the determination of rare earth elements in geological samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 1994, 350(4): 194–203.
- [51] 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(1/2): 29–48.
- [52] 郑方顺, 宋国学. 锆异常在地质学中的应用[J]. 岩石学报, 2023, 39(9): 2832–2856.
- [53] Jakubowicz M, Dopieralska J, Belka Z. Tracing the composition and origin of fluids at an ancient hydrocarbon seep (holland mound, middle Devonian, Morocco): A Nd, REE and stable isotope study[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2015, 156: 50–74.
- [54] Mazumdar A, Banerjee D M, Schidlowski 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(1/2/3/4): 275–297.
- [55] Jiang S Y, Zhao H X, Chen Y Q, et al. Trace and rare earth element geochemistry of phosphate nodules from the lower Cambrian black shale sequence in the Mufu Mountain of Nanjing, Jiangsu province, China[J]. *Chemical Geology*, 2007, 244(3/4): 584–604.
- [56] 魏怀瑞, 杨瑞东, 高军波, 等. 贵州寒武系底部黑色岩系型矿床沉积构造特征研究[J]. 现代地质, 2012, 26(4): 673–681.