中国科学: 地球科学 2013 年 第 43 卷 第 2 期: 304 ~ 316
www.scichina.com earth.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

论 文

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

黄虎[①], 杜远生[①*], 黄志强[①②], 杨江海[①], 黄宏伟[①②], 谢春霞[①], 胡丽沙[①]

① 生物地质与环境地质国家重点实验室, 中国地质大学地球科学学院, 武汉 430074;
② 广西地质勘查总院, 南宁 530023
* 联系人, E-mail: duyuansheng126@126.com

收稿日期: 2011-12-22; 接收日期: 2012-05-17
国家自然科学基金(批准号: 40972078, 40921062)、"111"项目(编号: B08030)和中央高校基本科研业务费专项资金资助

摘要 桂西田林八渡地区发育晚古生代连续的深水相沉积, 本文对其中的硅质岩的主量元素、微量元素及稀土元素进行了研究. 该地区上古生界除鹿寨组硅质岩具有较低的非陆源硅含量 $Si_{non\text{-}ter}/Si_{bulk}$(%)(平均值为 71.8%)及较低的"纯硅质岩"组分(40%~70%)外, 其它硅质岩均具有较高的非陆源硅(大于 80%)及"纯硅质岩"组分(大于 70%), 反映其具有较高的硅化程度. 除中下泥盆统平恩组底部沉积物的 Al/(Al+Fe+Mn)值及非陆源铁的比例 Fe_{ter}/Fe_{bulk}(%)分别在 0.05~0.26 和 13.1%~14.5%之间, 反映其受到热液作用的影响外, 其他硅质岩均具有较高的 Al/(Al+Fe+Mn)值(0.39~0.81)及 Fe_{ter}/Fe_{bulk}(%)值(23.1%~186.8%), 均为非热液成因硅质岩. 中下泥盆统平恩组硅质岩及上泥盆统榴江组硅质岩的 Ce/Ce^*值及 Y/Ho 值分别为 0.71±0.07, 0.81±0.08 和 33.49±1.27, 36.10±2.05, 形成于开阔的边缘海环境; 上泥盆统-下石炭统鹿寨组硅质岩的 Ce/Ce^*值及 Y/Ho 值分别为 1.09±0.07 和 28.60±1.25, 可能形成于受海山或海底高地浊流沉积影响明显的环境; 上石炭统-下二叠统南丹组和中下二叠统四大寨组硅质岩的 Ce/Ce^*值及 Y/Ho 值分别为 0.67±0.08, 0.73±0.11 和 36.01±1.00, 32.00±2.25, 形成于与开阔洋盆相关的环境. 结合右江其它地区硅质岩的地球化学特征认为, 晚古生代右江盆地属于古特提斯洋的一部分, 其硅质岩的形成环境可能受控于古特提斯洋的形成与演化. 右江盆地的裂解至少发生在早中泥盆世, 到早中二叠世盆地具有演化为开阔洋盆的趋势.

关键词
晚古生代
硅质岩
地球化学
沉积背景
右江盆地

右江盆地位于桂西、黔南及滇东交接部位, 为金沙江-红河-马江缝合带与扬子板块之间的大陆边缘盆地(图 1). 该盆地北界为紫云-南丹断裂, 南界为金沙江-红河断裂, 向东南延入越南接马江断裂, 东界为钦州断裂, 西界为开远-兴义断裂[1]. 对于右江盆地的构造演化的认识前人已经根据不同的依据提出了很多不同的观点, 主要包括陆内裂谷[2,3], 被动大陆边缘裂谷(D_1-P_1)-弧后盆地(P_2-T_2)[3,4], 早期裂谷(D_1-P_1)-晚期裂谷和被动大陆边缘(P_2-T_1)-前陆盆地(T_2-T_3)[5], 古特提斯多岛洋的一部分[6], 古特提斯洋

中文引用格式: 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. 中国科学: 地球科学, 2013, 43: 304–316
英文引用格式: Huang H, Du Y S, Huang Z Q, et al. Depositional chemistry of chert during late Paleozoic from western Guangxi and its implication for the tectonic evolution of the Youjiang Basin. Science China: Earth Sciences, 2013, 56: 479–493, doi: 10.1007/s11430-012-4496-y

的构造背景[7~11]. 而确定研究区性质的关键在于寻找有关古生代洋壳残片、与洋盆消减有关的岛弧岩石组合以及深海沉积[7].

桂西存在晚古生代连续的硅质岩-泥岩-灰岩以及玄武岩组成的深水相地层组合. 其中硅质岩由于很少受后期成岩改造及风化作用的影响, 其地球化学特征记录了热液沉积、火山碎屑及陆源碎屑等的含量变化, 对古环境的恢复具有重要指示意义[12~14]. 部分学者已经对广西部分地区晚古生代硅质岩地球化学特征做过一定的研究, 但是这些研究主要集中在硅质岩的成因上[15~18]或硅质岩的研究区主要集中在广西南部钦州板城地区[19~21]. 而钦州板城地区在晚古生代属于钦防海槽组成部分, 与右江盆地不同, 其主要继承了早古生代的深水海槽, 没有受加里东运动的影响, 与右江盆地可能不属于同一构造体系[1]. 桂西田林八渡地区出露有晚古生代完整的深水相沉积, 前人已对该地区剖面进行了详细的地层划分和生物化石年代学研究[22], 在此基础上笔者选取了其中不同时代的硅质岩样品作为研究对象, 探讨其地球化学特征对右江盆地晚古生代的构造演化的启示.

1　剖面位置及样品

八渡剖面位于右江盆地百色裂陷带内(图 1), 该裂陷带除局部出露前泥盆系地层外, 主要发育早泥盆世晚期至中三叠海相沉积. 该剖面位于田林县八渡瑶族乡北的八渡至福达公路 37~42 km 路段, 出露地层由下向上依次为下泥盆统郁江组泥质粉砂岩及粉砂质泥岩夹玄武岩, 中下泥盆统平恩组黑色薄层含竹节石硅质岩、薄层泥岩及灰黑色薄层泥灰岩, 底部为杏仁状玄武岩, 中泥盆统罗富组深灰色薄层泥岩, 底部为灰黑色泥岩、粉砂质泥岩, 榴江组黑色薄层硅质岩夹少量薄层泥岩, 上泥盆统五指山组灰色中薄层瘤状灰岩夹薄层泥灰岩, 上泥盆统-下石炭统鹿寨组玄武岩、灰黑色薄层硅质岩及泥岩夹少量薄层泥灰岩, 上石炭-下二叠统南丹组玄武岩夹灰色中薄层硅质岩、灰岩及少量大理岩和泥岩, 下中二叠统四大寨组深灰色厚层角砾灰岩夹黑色中厚层硅质岩, 上二叠统领薅组深灰色中薄层砂岩和泥岩互层夹薄层凝灰岩, 详细的剖面资料见邝国敦和吴浩若[22]对

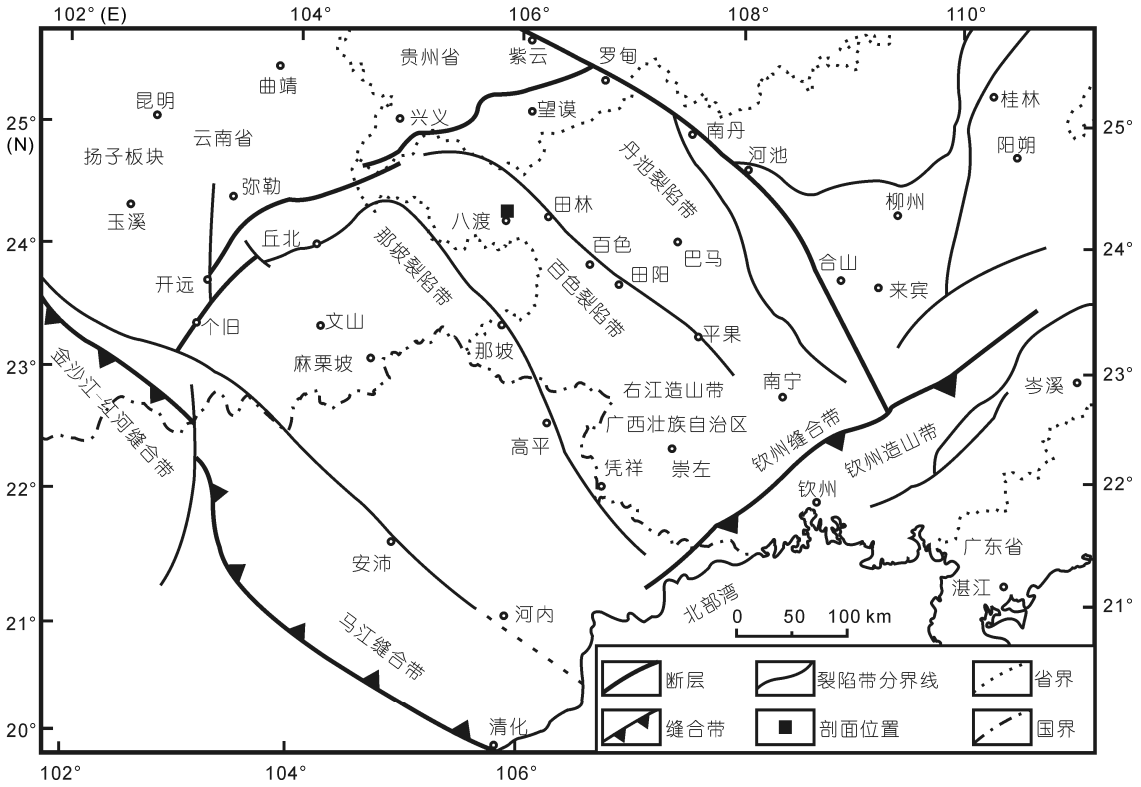

图 1　右江地区构造格架图

据文献[1]

该剖面的实测描述. 本次研究分别采集了中下泥盆统平恩组(6 件)、上泥盆统榴江组(7 件)、上泥盆统-下石炭统鹿寨组(9 件)、上石炭-下二叠统南丹组(2 件)及下中二叠统四大寨组(5 件)硅质岩样品, 采样位置及编号见柱状图(图 2). 另外, 笔者采集了中下泥盆统平恩组两件分别夹于玄武岩间和玄武岩之上的硅质灰岩(Bd9)和泥灰岩(Bd5)样品, 以讨论火山活动可能对沉积物物源的影响.

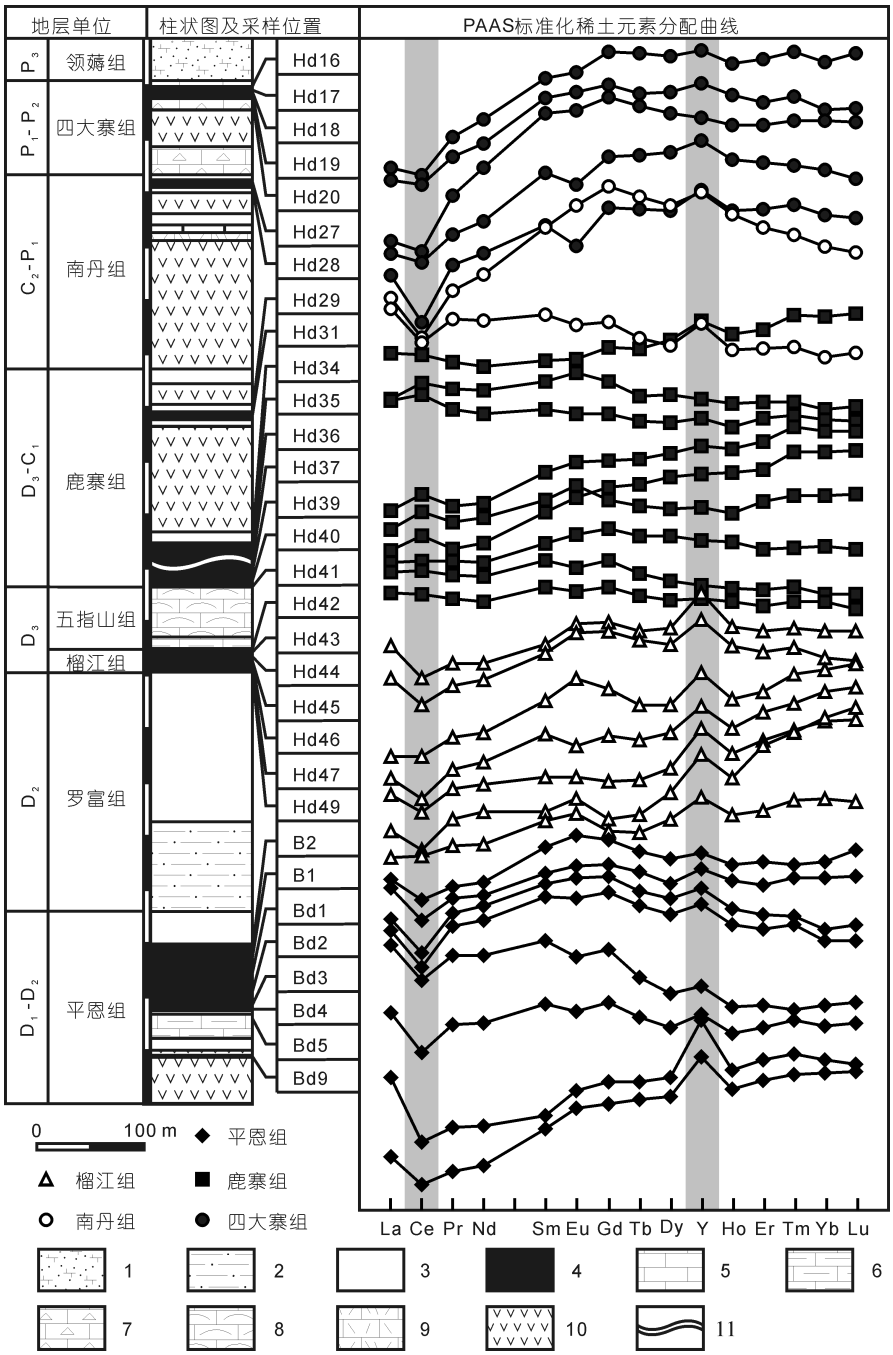

图 2　样品页岩标准化稀土模式曲线图

1, 砂岩、泥岩及凝灰岩; 2, 粉砂岩; 3, 泥岩; 4, 硅质岩及硅质泥岩; 5, 灰岩; 6, 泥灰岩; 7, 角砾灰岩; 8, 瘤状灰岩; 9, 大理岩; 10, 玄武岩; 11, 断层

2　测试方法

所有样品的主量元素由中国地质大学(武汉)生物地质与环境地质国家重点实验室采用仪器 XRF-1800 波长扫描 X 射线荧光光谱仪测定. 全岩微量元素含量在中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室(GPMR)利用 Agilent 7500a ICP-MS 分析完成. 用于 ICP-MS 分析的样品处理如下: (1) 称取粉碎至大约 200 目的岩石粉末 50 mg 于 Teflon 溶样器中; (2) 采用 Teflon 溶样弹将样品用 1.5 mL HF + 1.5 mL HNO_3 在 195℃条件下消解 48 h; (3) 将在 120℃条件下蒸干除 Si 后的样品用 2% HNO_3 稀释 2000 倍, 定容于干净的聚酯瓶. 详细的样品消解处理过程、分析精密度和准确度同 Liu 等[23], 分析结果见附表 1. 本文稀土元素标准化均采用澳大利亚后太古代平均页岩(PAAS)进行标准化[24], 其中, Pr, Ce 和 Eu 异常表达式分别为: $Pr/Pr^*=2\times Pr_N/(Ce_N+Nd_N)$[25], $Ce/Ce^*=2\times Ce_N/(La_N+Pr_N)$[26], $Eu/Eu^*=Eu_N/(Sm_N\times Gd_N)^{1/2}$[24].

3　地球化学特征

除榴江组和南丹组硅质岩样品具有较高的 SiO_2 含量(分别为 87.03%~94.10%和 92.40%~93.38%之间)外, 其他组硅质岩样品大部分具有较低 SiO_2 含量. 其中, 平恩组和四大寨组硅质岩样品的 SiO_2 含量分别介于 60.46%~83.34%和 76.54%~90.10%, 这些样品多具有较高的 CaO 含量以及较大的烧失量, 其 CaO 含量分别介于 5.84%~15.18%和 1.49%~10.15%之间, 与镜下观察这些样品含有较多的方解石一致; 而鹿寨组硅质岩样品除 Hd31 具有较高的 SiO_2 含量(94.81%)外, 其他样品均具有较低 SiO_2 含量(62.43%~87.81%), 这些样品均具有较高的 Al_2O_3 含量(4.86%~10.25%), 明显高于其他硅质岩样品(1.27%~5.90%), 镜下微晶石英含量明显偏少且泥质组分明显增多, 为泥质硅质岩. 硅质岩样品的 Fe_2O_3 和 K_2O 含量变化与 Al_2O_3 相似, 除鹿寨组硅质岩样品的 Fe_2O_3 和 K_2O 含量稍高(分别介于 1.17%~6.58%和 0.68%~2.95%), 其他样品(不包括 Bd4)的 Fe_2O_3 和 K_2O 含量均低于 2%. 所有硅质岩样品的 TiO_2, Na_2O 和 P_2O_5 的含量均低于 2%. 样品 Bd9 和 Bd5 的 SiO_2, CaO 及烧失量相对其他主量元素均较高(见网络版附表 1, http://earth.scichina.com), 其矿物成分主要为方解石和微晶石英.

由于硅质岩成岩过程中 SiO_2 的稀释剂作用[27,28]势必会影响硅质岩中微量元素的地球化学行为, 目前关于硅质岩的微量元素特征及其活动性的讨论相对较少. 田林八渡所有样品的微量元素 Sc, Ga, Rb, Zr, Nb, Hf, Ta 及 Th 与主量元素 TiO_2 和 Al_2O_3 含量之间均存在非常好的正相关性(R=0.95~1.00, 表 1), 指示这些微量元素在硅质岩中仍可以代表陆源组分, 且受硅质岩成岩作用的影响并不明显. 考虑到 SiO_2 稀释剂的作用, 且海相沉积物中 Th/Ti 和 Al/Ti 比值不易受后期成岩作用及风化作用的影响[29,30], 如图 3, 用 Th/Ti 和 Al/Ti 比值讨论样品碎屑来源. 所有硅质岩样品的 Th/Ti 和 Al/Ti 比值均落在 PAAS 和 NASC(北美平均页岩)附近, 表明这些样品中的碎屑组成均来自大陆地壳的风化产物[30]. 样品 Bd9 和 Bd5 相对硅质岩具有较低的 Al/Ti 和 Th/Ti 比值(图 3), 考虑到样品距玄武岩的产出位置较近, 推测它们可能遭受了玄武岩碎屑的污染.

稀土元素 PAAS 标准化分布曲线图(图 2)显示, 榴江组和四大寨组多数硅质岩样品稀土元素标准化曲线呈较明显的左倾, 平恩组和鹿寨组硅质岩样品呈平坦状或略右倾或左倾, 南丹组样品 Hd28 呈略右倾, 而 Hd27 呈上凸状; 平恩组样品 Bd5 和 Bd9 相对平恩组硅质岩样品的区别主要在于轻稀土元素呈下凹状分布. 平恩组、榴江组、南丹组及四大寨组硅质岩样品(包括 Bd5 和 Bd9)的 Ce/Ce^* 值分别在 0.61~0.83, 0.75~0.95, 0.62~0.72 和 0.56~0.83(附表 1), 稀土元素

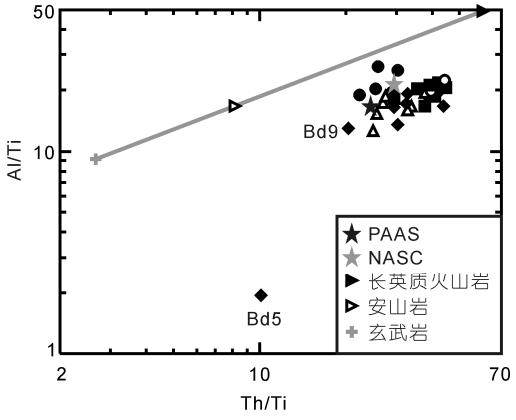

图 3　样品 Th/Ti-Al/Ti 图

玄武岩、安山岩、长英质火山岩数据据文献[31], NASC 据文献[32], PAAS 据文献[29]

PAAS 标准化分布曲线图表现为较明显的 Ce 负异常和 Y 正异常(图 2), 明显不同于鹿寨组硅质岩, 后者多表现为 Ce 和 Y 异常缺失或弱正异常. 除榴江组硅质岩样品多表现为 Eu 弱正异常外(Eu/Eu^*=1.10±0.11, 表 2), 其他样品多无明显的 Eu 异常. 平恩组、鹿寨组和南丹组硅质岩样品的 ∑REE+Y 值分别为(65.32±24.91), (84.76±53.25)和(122.1±51.5) μg/g (表 2), 高于榴江组和四大寨组硅质岩(∑REE+Y 值分别为(48.49±25.16)和(20.66±5.96) μg/g).

4 讨论

4.1 硅化作用

一般认为, 显生宙硅质岩中 SiO_2 的起源主要与生物(主要为放射虫、海绵古针、硅藻土等)活动有关[40]. 其中, 现代海洋中的溶解态硅(海水中的滞留时间约 400 a)80%来自河流输入, 其余部分来自大气、海底热烟囱、海底玄武岩的风化[41], 其由硅藻、放射虫、海绵骨针等吸收以及死亡分解后, 约 3%的

表 1 所有样品部分元素相关系数表

	TiO_2	Al_2O_3	K_2O	Sc	Ga	Rb	Zr	Nb	Hf	Ta	Th
TiO_2	1.00										
Al_2O_3	0.97	1.00									
K_2O	0.95	0.97	1.00								
Sc	0.96	0.98	0.95	1.00							
Ga	0.99	0.99	0.97	0.97	1.00						
Rb	0.96	0.97	1.00	0.95	0.97	1.00					
Zr	1.00	0.97	0.95	0.96	0.99	0.96	1.00				
Nb	1.00	0.97	0.95	0.96	0.99	0.96	1.00	1.00			
Hf	1.00	0.97	0.96	0.96	0.99	0.96	1.00	1.00	1.00		
Ta	1.00	0.97	0.96	0.97	0.99	0.97	1.00	1.00	1.00	1.00	
Th	0.98	0.98	0.95	0.98	0.97	0.96	0.97	0.97	0.98	0.98	1.00

表 2 不同环境硅质岩元素平均值及标准偏差(±1σ)对比表 a)

	Ce/Ce^*	Eu/Eu^*	$(La/Yb)_{PAAS}$	ΣREE+Y (μg/g)	Y/Ho	样品数
八渡四大寨组	0.73±0.11	0.88±0.11	0.38±0.1	20.66±5.96	32.00±2.25	5
八渡南丹组	0.67±0.08	0.97±0.07	1.13±0.82	122.1±51.5	36.01±1.00	2
八渡鹿寨组	1.09±0.07	1.01±0.08	0.85±0.35	84.76±53.25	28.60±1.25	9
八渡榴江组	0.81±0.08	1.10±0.11	0.51±0.22	48.49±25.16	36.10±2.05	7
八渡平恩组	0.71±0.07	0.97±0.08	1.17±0.41	65.32±24.91	33.49±1.27	6
巴马中二叠统[33]	0.37±0.21	1.11±0.30	0.97±0.48	3.78±1.84**		2
紫云四大寨组*	0.43±0.12	0.96±0.09	0.79±0.19	29.05±28.56	57.44±16.20	10
富宁下石炭统大塘组[34]	0.70±0.12	1.07±0.07	0.75±0.46	36.49±23.61**		10
南丹罗富鹿寨组*	0.58±0.17	1.07±0.10	1.28±1.53	58.43±74.48	28.63±1.17	5
南丹上泥盆统榴江组[15,35]	0.59±0.09	1.02±0.16	0.76±0.28	38.09±29.59**		8
南宁上泥盆统榴江组[18,36]	0.63±0.07	1.15±0.21	0.38±0.27	36.60±25.75	33.27±5.67	10
桂林上泥盆统榴江组[37]	0.60±0.11	1.66±0.59	0.52±0.3	11.75±5.34**		16
南宁中下泥盆统[18,36]	0.76±0.13	1.23±0.15	0.99±0.36	20.89±11.56	29.52±4.66	8
弗朗西斯科大陆边缘[13]	1.02±0.24	1.32±0.31	0.64±0.19	66.33±54.33	23.78±2.54	15
弗朗西斯科远洋[13]	0.56±0.10	1.27±0.14	1.12±0.72	63.80±49.70	21.14±3.80	4
弗朗西斯科洋脊[13]	0.28±0.12	1.22±0.12	0.64±0.12	52.52±27.16	21.77±2.29	9
日本 Sasayama 远洋[26]	0.73±0.25	1.12±0.10	0.87±0.29	34.71±11.18	36.80±4.58	17
巢湖中二叠统孤峰组[38]	0.80±0.07	0.94±0.06	0.72±0.26	35.13±19.90	33.75±3.90	23
美国 Shoo Fly 陆缘[39]	1.05±0.05	1.21±0.05	0.96±0.17	43.36±15.87	26.34±1.38	9

a) 所有硅质岩数据均采用 PAAS 标准化. *数据未发表; **表示ΣREE, 不包括 Y

生源硅沉降形成 A 型蛋白石(opal-A), 再经过 CT 型蛋白石(opal-CT)沉降与溶解过程, 最后转化为硅质岩[41,42]. 而关于层状硅质岩起源的问题仍存在较多争议, 其中就包括是什么机制造成了硅质岩相对现代大洋中硅质沉积物中的 SiO_2 含量高度富集[43]. Murray 等[43]提出了成岩过程中溶解态 SiO_2 的迁移即硅化作用的存在造成了硅的富集以及富硅的硅质岩和贫硅的页岩互层的假设. 硅质岩成岩过程中, SiO_2 势必相对其他元素起稀释剂的作用; 对于相对封闭的系统, SiO_2 含量从 80%增加到 90%并非简单的其他组分的含量减半而加倍的 SiO_2 进入硅质岩中[27](假设 80%的组成由 80 g SiO_2 和 20 g 其他剩余组成构成, 只增加 80 g SiO_2 后, SiO_2 和其他剩余组成的含量分别为 88.9%和 11.1%), 即额外 SiO_2 增加的结果并不会造成 SiO_2 和其他组成的含量间呈简单的线性相关变化. 基于上述情况, 考虑到微量元素相对主量元素具有较低的含量, 假设 SiO_2 的增加只改变主量元素的含量, 并鉴于八渡地区硅质岩的碎屑组成与 PAAS 相似(图 3), 假设硅质岩硅化前的沉积物为 PAAS 组成. 在此基础上笔者建立了一个硅质岩硅化过程中 SiO_2 和其它主量元素(定义为 SiO_2^*, 包括 TiO_2, Fe_2O_3, MnO, MgO, CaO, Na_2O, K_2O 和 P_2O_5)之间百分含量的定量关系, 如 SiO_2 与 Al_2O_3 含量比值公式:

$$SiO_{2\,样品}/Al_2O_{3\,样品} = 1/Al_2O_{3\,样品} - (1-SiO_{2PAAS})/Al_2O_{3PAAS}, \quad (1)$$

式中, 各主量元素含量经换算后满足 $SiO_2+SiO_2^* = 100\%$. 考虑到田林八渡多数硅质岩中含有一定的方解石, 其可能与硅的性质一样, 即方解石沉淀的同时对其他组成起着稀释作用, 因此在讨论八渡样品中 SiO_2 和 SiO_2^*关系时, 将这些主量元素(不含 CaO)的含量剔除 CaO 和挥发份(LOI)后重新计算, 以保证各元素的含量满足 $SiO_2+TiO_2+Fe_2O_3+MnO+MgO+Na_2O+K_2O+P_2O_5=100\%$. 进而, 我们可以得到硅质岩中各主量元素与 SiO_2 含量之间的理论趋势线(图 4(a)), 图中"纯硅质岩"(或"纯硅质岩"组成)的各主量元素含量为假设其 SiO_2 含量为 99%后据公式(1)转换计算得到的:

$$Al_2O_{3\,纯硅质岩} = (1-SiO_{2\,纯硅质岩}) \times Al_2O_{3PAAS}/(1-SiO_{2PAAS}) \times 100\%. \quad (2)$$

在图 4(a)中, 所有八渡硅质岩样品(包括 Bd9)的 Al_2O_3 和 SiO_2/Al_2O_3 组成均在由 PAAS 和"纯硅质岩"组成的理论趋势线上或附近, 进一步表明这些样品的原始沉积物具有和 PAAS 相似的组成. 样品 Bd5 的 Al_2O_3 和 SiO_2/Al_2O_3 组成稍偏离趋势线也暗示了其可能具有不同的来源. 在由"纯硅质岩"和 PAAS 组成的 Al_2O_3 和 SiO_2/Al_2O_3 构成的端元混合模型中, 平恩组和四大寨组硅质岩样品多具有 80%~95%的"纯硅质岩"组成, 南丹组具有 80%~90%"纯硅质岩"组成, 榴江组则多具有 70%~95%"纯硅质岩"组成, 反映这些硅质岩多具有较高的硅化程度, 而鹿寨组硅质岩样品则多具有 40%~70%的"纯硅质岩"组成(图 4 (a)), 反映其硅化程度较低并含有较多的陆源碎屑. 造成硅质岩这种组成的差异的原因可能与硅质岩的原始沉积物组成及碎屑物的沉积速率等因素有关, 如沉积物中极少的有机质或粘土矿物的存在都会阻止硅化作用的进行[44,45], 碎屑石英或粘土的存在相对纯

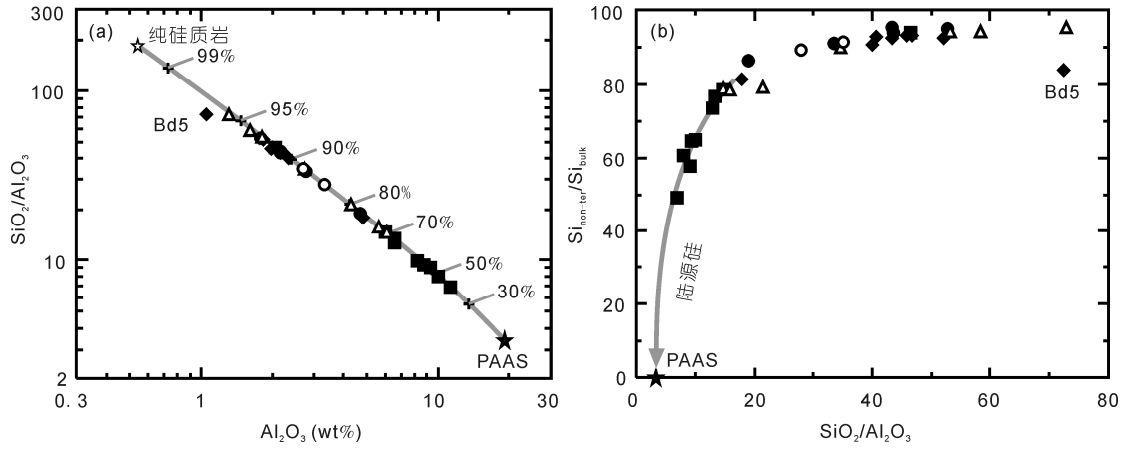

图 4 Al_2O_3-SiO_2/Al_2O_3 图(a)和 SiO_2/Al_2O_3-$Si_{non\text{-}ter}/Si_{bulk}$ 图(b)

硅质生物泥不利于硅化作用的进行[44,46], 而高沉积速率也不利于纯硅质岩的形成[47]. 鹿寨组硅质岩具有较低的“纯硅质岩”组成, 反映了其较低的硅化程度, 可能与其原始沉积物中含有粘土矿物或当时沉积环境下较高的沉积速率有关. 另外, 需要说明的是硅质岩成岩作用对 Mg, Na, Ca, K, P, Ba, Co, V 等元素的影响较明显, 仅对 Ti, Al, Fe, REE 及部分微量元素影响不明显[27,48~50], 笔者这里只讨论了硅化过程中 SiO_2 和 Al_2O_3 之间的含量关系.

硅质岩的成岩过程表明, 硅质岩中 SiO_2 的来源包括陆源及非陆源两部分, 其中非陆源的 SiO_2 又包括生物硅和热液硅. 难溶元素 Al, Ti, Nb, Hf 和 Th 可以指示陆源组成, 我们定义 $Si_{non\text{-}ter}/Si_{bulk}$(%)代表去除陆源硅后样品中非陆源硅占硅的比例, 公式为

$$Si_{non\text{-}ter}/Si_{bulk}(\%)=[Si_{样品}-TE_{样品}\times (Si/TE)_{PAAS}]/Si_{样品}\times 100\%, \quad (3)$$

式中, TE 为陆源元素, 包括 Al, Ti, Nb, Hf, Th. 鹿寨组硅质岩样品的非陆源硅含量平均值为 71.8%, 低于榴江组硅质岩样品(平均值为 87.2%), 而其他样品的非陆源硅含量多大于 90%, 结合样品的 SiO_2/Al_2O_3-$Si_{non\text{-}ter}/Si_{bulk}$ 图(图 4(b))可以发现, 非陆源硅的含量与 SiO_2/Al_2O_3 呈较好的非线性正相关性, 表明硅质岩中非陆源硅的含量与硅化程度有关, 二者的影响因素可能是一样的.

4.2 硅质岩的成因

硅质岩中的 Fe, Mn 的富集主要与热液的参与有关, 而 Al, Ti 的富集则主要与陆源物质的输入有关. Bostrom 和 Peterson[51]提出, 海相沉积物中 Al/(Al+Fe+Mn)值是衡量沉积物热液组分含量的标志, 该比值随着远离扩张中心距离的增加而增大. Adachi 等[52]和 Yamamoto[53]在系统研究了热液成因与生物成因的硅质岩后, 认为 Al/(Al+Fe+Mn)比值由纯热液成因的 0.01 到纯生物成因的 0.6 之间变化. 平恩组样品的 Al/(Al+Fe+Mn)值在剖面底部为 0.05~0.39, 受热液作用影响较明显, 而在剖面上部变化为 0.44~0.53, 反映热液作用活动逐渐减弱. 其它组硅质岩样品的 Al/(Al+Fe+Mn)值在 0.44~0.81 之间, 为非热液成因硅质岩. 为研究硅质岩中陆源铁的比例, 我们定义 Fe_{ter}/Fe_{bulk}(%)代表样品中陆源铁占总铁含量的比例, 公式为

$$Fe_{ter}/Fe_{bulk}(\%)=(TE/Fe)_{样品}\times (Fe/TE)_{PAAS}\times 100\%, \quad (4)$$

式中, TE 为陆源元素, 包括 Al, Ti, Nb, Hf, Th. 其中, 平恩组样品 Fe_{ter}/Fe_{bulk}(%)值在 13.1%~40.3%(附表 1), 结合其较低的 Al/(Al+Fe+Mn)值(图 5(a)), 反映样品中含有较多的热液来源铁. 榴江组硅质岩样品的 Fe_{ter}/Fe_{bulk}(%)值由剖面底部的 111.8%~186.8%减小到剖面上部的 29.8%~78.9%, 反映其陆源铁的含量减少, 而陆源铁的比例相对 PAAS 大于 1 的出现可能与硅质岩成岩过程中铁向海水中迁移有关. 鹿寨组硅质岩样品的 Fe_{ter}/Fe_{bulk}(%)值在 34.0%~109.9%之间, 平均值为 70.1%, 其具有较高的 Al/(Al+Fe+Mn)值, 均表明其受热液作用影响不明显. 南丹组及四大寨组硅质岩样品的 Fe_{ter}/Fe_{bulk}(%)值分别介于 41.2%~56.7%和 23.1%~42.1%, 而这些样品均具有较高的 Al/(Al+Fe+Mn)值(图 5(a)), 表明这些样品中的铁除

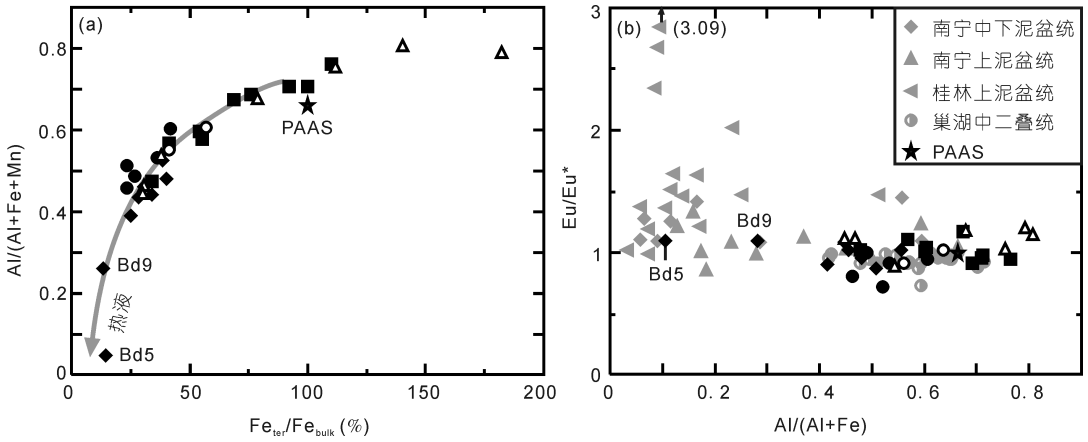

图 5 Fe_{ter}/Fe_{bulk}-Al/(Al+Fe+Mn)图(a)和 Al/(Al+Fe)-Eu/Eu^*图(b)

硅质岩数据: 南宁中下泥盆统和上泥盆统据文献[18, 36], 桂林上泥盆统据文献[37], 巢湖中二叠统据文献[38]

具有少量的热液来源外, 可能部分具有自生成因(如黄铁矿的出现)[26].

来自东太平洋海隆(EPR)、大西洋洋中脊(MAR)的热液沉积物(特别是高温热液沉积物), 其稀土元素球粒陨石标准化后表现为轻稀土富集、Ce 无或弱负异常及 Eu 正异常的特征[54~58]. 随着离热源区距离加大以及从海水中吸附稀土元素, 沉积物往往出现 Ce 负异常且ΣREE/Fe 值降低的特征[54]. 广西桂林阳朔盆地上泥盆统榴江组硅质岩具有较低的 Al/(Al+Fe)值, 为热液成因硅质岩, 其多表现为明显的 Eu 正异常[37], 明显不同于安徽巢湖中二叠统孤峰组形成于大陆架环境的非热液成因硅质岩[38](图 5(b)). 田林八渡晚古生代样品中仅 Bd5 和 Bd9 具有较低的 Al/(Al+Fe)值, 其 Eu/Eu*值均为 1.10, 表现为 Eu 弱正异常, 其与南宁中下泥盆统莫宁组和坛新组硅质岩[18,36]相似(图 5(b)), 为低温热液沉积物[58], 结合其较低的 Al/Ti 和 Th/Ti 比值, 指示其可能为与火山作用相关的热液沉积产物. 而其它所有硅质岩样品均和巢湖孤峰组硅质岩样品相似, 具有较高的 Al/(Al+Fe)值及较低的 Eu/Eu*值, 明显不同于南宁和桂林阳朔盆地榴江组深大断裂控制的热液成因硅质岩(图 5(b)), 指示这些硅质岩基本不受热液作用的影响.

4.3 硅质岩的沉积环境

已有的研究表明硅质岩的稀土元素受成岩作用的影响很弱[48], 特别是其 Ce/Ce*可以用来有效地判别硅质岩的形成环境[13,14,27,59,60]. 由于海水中三价铈容易被氧化为溶度积相对较小的四价铈, 四价铈被有机物微粒、铁锰氢氧化物或结核吸附, 造成海水中剩余的溶解态铈相对亏损[61,62]. 而控制洋盆沉积物 Ce 异常(Ce/Ce*)的因素包括氧化还原环境[62~64], 沉积环境[13,14,65], 沉积速率[66]以及海水中 Ce 的含量[67]. Murray 等[13,14]对加利福利亚弗朗西斯科杂岩中层状硅质岩序列的研究表明硅质岩中铈异常(Ce/Ce*)及稀土元素含量(ΣREE)由海水中金属物质、陆源输入量及埋藏速率控制. 其中, 洋脊及两翼(0~400 km)环境中, 高埋藏速率减少了沉积物在海水中的暴露时间近而限制了从海水中吸附 REE, 导致硅质岩具有较低的ΣREE; 在开阔洋盆中, 从海水中的吸附作用控制了硅质岩的稀土元素特征, 由于缺少金属材料及陆源输入且具有较低的埋藏速率, 硅质岩常可以从海水中吸附较多的稀土元素并显示明显的 Ce 负异常; 在大陆边缘(距离洋脊位置大于 2800 km)环境中, 从海水吸附以及继承陆源微粒中的稀土元素均控制了硅质岩中的ΣREE, 而大陆架附近高埋藏速率则可能限制了吸附作用所扮演的角色[13,49]. 在缺氧的洋盆中, 海水一般显示 Ce 正异常而海底沉积物不出现 Ce 的异常; 在氧化的洋盆中, 由于 Ce 的沉淀以及海水中 Ce 的亏损, 沉积物一般显示 Ce 正异常[62,68]. 综上所述, 可以认为沉积物中 Ce 负异常的出现主要由沉积环境和沉积速率决定, 而沉积速率又与沉积环境紧密相关, 如加利福利亚弗朗西斯科杂岩中从大陆边缘环境到远洋环境, 其沉积速率逐渐降低而硅质岩由 Ce 负异常缺失逐渐变化为明显的 Ce 负异常[13,14]. 另外, 已有的研究表明在富含金属沉积物以及高温热液流体中存在 La 的富集, 进而造成 Ce 负异常出现的现象[25]. 为此, Bau 和 Dulski[25]提出用 Pr/Pr*值来检验是否出现 La 富集造成 Ce 负异常的出现, 当 Ce/Ce*<1 且 Pr/Pr*≈1, 指示 La 正异常的出现(图 6, IIa 区). 田林八渡样品中 Bd9 的 Ce/Ce*=0.79, Pr/Pr*=1.03, 出现 La 正异常, 其 Al/(Al+Fe+Mn)值为 0.26, Eu/Eu*值为 1.10, 指示热液流体造成了 La 的富集. 其他样品均未出现明显的 La 正异常(图 6).

田林八渡中下泥盆统平恩组硅质岩的 Ce/Ce*=0.71±0.07 介于弗朗西斯科大陆边缘和远洋环境硅质岩的 Ce/Ce*值间, 与日本 Sasayama 中上二叠统形成于远洋环境的硅质岩 Ce/Ce*值相近(表 2), 而其$(La/Yb)_{PAAS}$=1.17±0.41, 明显高于 Sasayama 硅质岩的 0.87±0.29, 反映其遭受一定陆源输入的影响(陆源输入明显的沉积物常表现为明显的轻稀土元素相对

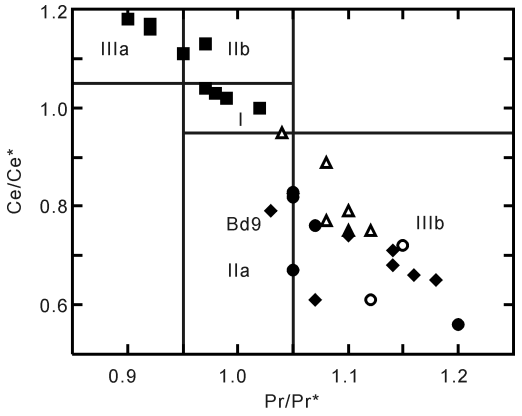

图 6 样品 Ce/Ce*-Pr/Pr*图

据文献[25], I, Ce 和 La 均无异常; IIa, La 正异常, Ce 无异常; IIb, La 负异常, 无 Ce 异常; IIIa, Ce 正异常; IIIb, Ce 负异常

富集[69,70]). 上泥盆统榴江组硅质岩的 Ce/Ce^*= 0.81±0.08, $(La/Yb)_{PAAS}$=0.51±0.22, 与巢湖中二叠统孤峰组形成于大陆架环境的硅质岩[38]的地球化学特征相似, 同样受到一定陆源作用的影响. 上泥盆统-下石炭统鹿寨组硅质岩 Ce/Ce^*=1.09±0.07, $(La/Yb)_{PAAS}$=0.85±0.35, 均高于榴江组硅质岩而与弗朗西斯科大陆边缘环境硅质岩相似, 反映其受到大量陆源输入的影响. 上石炭统-下二叠统南丹组和中下二叠统四大寨组硅质岩 Ce/Ce^*值分别为 0.67±0.08 和 0.73±0.11, 明显小于弗朗西斯科大陆边缘硅质岩而接近远洋环境硅质岩的 Ce/Ce^*值, 反映其形成接近于开阔远洋盆地的环境. 值得注意的是形成于不同环境下硅质岩的 Ce/Ce^*值与$(La/Yb)_{PAAS}$ 值并不都呈正相关关系(表 2), 如弗朗西斯科远洋环境硅质岩相对于大陆边缘和洋脊具有中等的 Ce 负异常, 却具有较高的$(La/Yb)_{PAAS}$ 值, 且大陆边缘和洋脊硅质岩具有截然不同的 Ce/Ce^*值却具有相似的$(La/Yb)_{PAAS}$ 值, 这种差异可能并不是成岩作用的结果(成岩作用对硅质岩$(La/Yb)_{PAAS}$ 值造成的影响小于 10%[48]), 还有待进一步的研究.

Y 和 Ho 具有相似的离子半径和电负性, 常具有相似的地球化学行为. 平均上地壳组成及 PAAS 均具有和球粒陨石相似的 Y/Ho 值(26~28)[29,71], 而除部分高度演化的花岗岩类岩石外[72], 包括洋中脊和洋岛玄武岩及橄榄岩包体在内的岩浆岩[73], 均具有与球粒陨石相似的 Y/Ho 值[74]. 目前, 关于 Y 和 Ho 分异的报告主要集中在海水或海相碳酸盐岩中[72,75,76], 在河水或河流入海口, 也存在 Y 和 Ho 分异的现象[77,78]. 由于海水中 Ho 相对 Y 具有更高的移出速率(海水中 Y 残留时间约 5100 a, Ho 残留时间约 2700 a)[76], 海水具有比河水及河口水体更高的 Y/Ho 值, 其中河水的 Y/Ho 值与 PAAS 相近或略高于 PAAS, 而低于海水的平均值 55[76,77]. 田林八渡除鹿寨组硅质岩的 Y/Ho=28.60±1.25, 和上地壳组成相似外, 其它硅质岩样品的 Y/Ho 值均明显高于上地壳组成(表 2). 从前人已发表的有关硅质岩的 Y 和 Ho 数据可以发现, 弗朗西斯科杂岩中不同环境硅质岩的 Y/Ho 值均低于 PAAS, 而与硅质岩伴生的页岩的 Y/Ho=27.4±1.8, 与 PAAS 组成相似, 反映造成不同环境硅质岩 Y 和 Ho 未分异的原因可能并不是测试技术造成的. 目前低于 PAAS 的 Y/Ho 值的报告主要集中在深海铁锰结核或结壳(Y/Ho 值在 17~25 间)[72,79], 弗朗西斯科杂岩中硅质岩较低的 Y/Ho 值可能与其富含铁锰氢氧化物有关. 田林八渡鹿寨组硅质岩的 Ce/Ce^*值和 Y/Ho 值与美国 Shoo Fly 杂岩中形成于陆缘环境的硅质岩[39]相似, 反映其形成于受陆源作用影响明显的环境. 八渡平恩组、榴江组、南丹组及四大寨组硅质岩样品的 Y/Ho 值介于 PAAS 和现代海水之间, 反映其 Y/Ho 值为海水和陆源组成混合作用的结果, 而 Y 和 Ho 的分异与硅质岩的形成环境具有密切联系.

右江盆地是在南华加里东造山带夷平的基础上发育起来的再生盆地, 伴随着古特提斯洋的开启与扩张, 扬子板块南缘发生裂解作用并形成了初始的右江盆地[1,80,81]. 田林八渡中下泥盆统平恩组硅质岩并不具有陆内裂谷环境的地球化学特征, 陆内裂谷环境硅质岩常受明显的陆源输入的影响, 表现为 Ce 无异常或正异常[59,82], 而八渡平恩组硅质岩与南宁中下泥盆统莫宁组和坛新组硅质岩一样均具有较明显的 Ce 负异常(表 2), 指示该时期右江地区已经发展为受一定陆源输入影响的较开阔边缘海盆地; 而该区平恩组以及下泥盆统郁江组海相玄武岩(E-MORB 型, 未发表)的出现也可能暗示了盆地的裂陷至少发生在早中泥盆世. 麻栗坡八布 N-MORB 型蛇绿岩[7]的 Sm-Nb 等时线年龄为 328.3 Ma[83], 晚于金沙江 E-MORB 型蛇绿岩((343.5±2.7) Ma)和哀牢山 N-MORB 型蛇绿岩((382.9±3.9) Ma)[84], 结合晚泥盆世-早石炭世那坡及百色阳圩地区 OIB 型玄武岩的出现[9,81], 表明至少在中泥盆世, 伴随着古特提斯洋的打开与扩张, 扬子板块南缘已演化为被动大陆边缘环境[81]. 八渡上泥盆统榴江组硅质岩的 Ce/Ce^*= 0.81±0.08, 略高于南丹、南宁地区和桂林阳朔盆地榴江组硅质岩[35~37]且轻稀土元素相对重稀土元素均表现为明显的亏损(表 2), 反映晚泥盆世早期右江盆地已经发展为相对稳定的开阔边缘海盆地. 八渡上泥盆统-下石炭统鹿寨组硅质岩的 Ce/Ce^*值为 1.09±0.07, 明显高于南丹罗富鹿寨组硅质岩的 0.58±0.17 以及富宁下石炭统大塘组硅质岩的 0.70±0.12[34]. 而与硅质岩共生的海相玄武岩形成于大洋板内构造环境[9], 二者与泥岩和碳酸盐岩构成了海山或海底高地组合[9,83]. 很难将这些与形成于大洋板内环境的玄武岩共生的硅质岩解释为形成于大陆边缘环境. 事实上, 形成于与洋岛玄武岩相关的海山附近的硅质岩也常具有大陆边缘硅质岩相似的地球化学特征[39]. 八渡鹿寨组硅质岩常发育水平纹层, 多具有较低的 SiO_2 含量, 并

具有与 PAAS 相似的地球化学组成(图 3), 其形成可能与海底高地或海山附近的浊流提供的碎屑有关. 与浊流相关的高沉积速率限制了硅化作用的进行, 进而造成硅质岩多具有较低的 SiO_2 含量. 八渡南丹组和四大寨组硅质岩的 Ce/Ce*值分别为 0.67±0.08 和 0.73±0.11, 高于紫云四大寨组硅质岩 0.43±0.12 和巴马中二叠统硅质岩的 0.37±0.21[33], 可能仍受到海山或海底高地提供的浊流沉积的一定影响. 右江地区早中二叠世硅质岩的 Ce/Ce*值普遍明显低于泥盆纪和早石炭世硅质岩的 Ce/Ce*值并介于弗朗西斯科远洋和洋脊环境硅质岩的 Ce/Ce*值间, 反映此时伴随着早期扩张作用的影响, 盆地已经具有向大洋演化的趋势. 右江地区早中二叠世硅质岩的地球化学特征指示该时期右江盆地并未发展为弧后盆地, 形成于靠近大陆边缘的弧后盆地或岛弧裂陷盆地环境的硅质岩常表现为受陆源输入影响明显而显示 Ce 负异常缺失的地球化学特征[85,86]. 前人对那坡和凭祥等地区玄武岩的研究表明, 与金沙江蛇绿岩代表的分支洋壳一样[84], 在早二叠世右江地区存在以八布蛇绿岩代表的洋壳向南西俯冲消减形成的岛弧火山岩, 且八布洋盆为后退式消减的特征[10,83,87,88]. 右江地区早中二叠世硅质岩的地球化学特征表明, 古特提斯分支——八布洋盆在晚古生代已发展为较开阔的洋盆.

5 结论

(1) 田林八渡上古生界硅质岩均具有与 PAAS 相似的化学组成, 其中平恩组、榴江组、南丹组和四大寨组硅质岩的硅化程度较高并具有较高的非陆源硅组成, 鹿寨组硅质岩硅化程度低并具有较低的非陆源硅组成.

(2) 除平恩组底部沉积物显示一定热液成因外, 其它硅质岩多显示较高的 Al/(Al+Fe+Mn)值及 Eu 正异常的缺失, 且多数样品具有较高比例的陆源铁组分, 为非热液成因硅质岩.

(3) 硅质岩的地球化学特征显示, 田林八渡泥盆系平恩组和榴江组硅质岩形成于开阔边缘海环境, 受一定陆源输入的影响, 显示 Ce 弱-中等负异常及较高的 Y/Ho 值的特征; 上泥盆统-下石炭统鹿寨组硅质岩可能形成于受海山或海底高地浊流沉积影响明显的环境, 显示 Ce 负异常缺失及与 PAAS 组成相似的 Y/Ho 值; 上石炭统-下二叠统南丹组和中下二叠统四大寨组硅质岩形成于开阔洋盆相关的环境, 具有中等的 Ce 负异常和较高的 Y/Ho 值. 结合右江地区其它地区硅质岩的地球化学特征表明, 晚古生代右江盆地属于古特提斯洋的一部分, 其裂解至少发生在早中泥盆世, 到早中二叠世该盆地具有演化为开阔洋盆的趋势.

致谢 衷心感谢评审专家对本文提出的许多建设性修改意见和建议; 感谢刘勇胜、陈海红和郑洪涛老师在全岩地球化学分析技术方面给予的支持和帮助.

参考文献

1 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. 地质科技情报, 2009, 28: 10–15
2 刘宝珺, 许效松, 潘杏南, 等. 中国南方古大陆沉积地壳演化与成矿. 北京: 科学出版社, 1993. 42–46
3 陈洪德, 曾允孚. 右江沉积盆地的性质及演化讨论. 岩相古地理, 1990, 10: 28–37
4 曾允孚, 刘文均, 陈洪德, 等. 华南右江复合盆地的沉积构造演化. 地质学报, 1995, 69: 113–124
5 秦建华, 吴应林, 颜仰基, 等. 南盘江盆地海西-印支期沉积构造演化. 地质学报, 1996, 70: 99–107
6 殷鸿福, 吴顺宝, 杜远生, 等. 华南是特提斯多岛洋体系的一部分. 地球科学—中国地质大学学报, 1999, 24: 1–11
7 钟大赉, 吴根耀, 季建清. 滇东南发现蛇绿岩. 科学通报, 1998, 43: 1365–1370
8 吴浩若, 邝国敦, 王忠诚. 广西晚古生代构造沉积背景的初步研究. 地质科学, 1997, 32: 11–18
9 王忠诚, 吴浩若, 邝国敦. 桂西晚古生代海相玄武岩的特征及其形成环境. 岩石学报, 1997, 13: 260–265
10 吴根耀, 吴浩若, 钟大赉, 等. 滇桂交界处古特提斯的洋岛和岛弧火山岩. 现代地质, 2000, 14: 393–400
11 吴浩若. 晚古生代-三叠纪南盘江海的构造古地理问题. 古地理学报, 2003, 5: 63–76
12 Kato Y, Nakamura K. Origin and global tectonic significance of Early Archean cherts from the Marble Bar greenstone belt, Pilbara Craton, Western Australia. Precambrian Res, 2003, 125: 191–243
13 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. Geochim Cosmochim Acta, 1991, 55: 1875–1895
14 Murray R W, Buchholtz Ten Brink M R, Jones D L, et al. Rare earth elements as indicators of different marine depositional environments in chert and shale. Geology, 1990, 18: 268–271
15 陈洪德, 曾允孚. 广西丹池盆地上泥盆统榴江组硅质岩沉积特征及成因讨论. 矿物岩石, 1989, 19: 22–29
16 陈先沛, 陈多福. 广西上泥盆统乳房状燧石的热水沉积地球化学特征. 地球化学, 1989, 18: 1–8
17 周永章. 丹池盆地热水成因硅岩的沉积地球化学特征. 沉积学报, 1990, 8: 75–83
18 王卓卓, 陈代钊, 汪建国. 广西南宁地区泥盆系硅质岩地球化学特征及沉积环境. 沉积学报, 2007, 25: 239–245
19 王忠诚, 吴浩若, 邝国敦. 广西晚古生代硅岩的地球化学及其形成的大地构造环境. 岩石学报, 1995, 11: 449–455
20 邓希光, 李献华, 陈志刚. 广西钦州板城晚泥盆世硅质岩地球化学特征及沉积环境探讨. 地质科学, 2003, 38: 460–469
21 Zhang N, Xia W C, Shao J. Radiolarian successional sequences and rare earth element variations in Late Paleozoic chert sequences of South China: An integrated approach for study of the evolution of Paleo-Ocean basins. Geomicrobiol J, 2002, 19: 439–460
22 邝国敦, 吴浩若. 桂西晚古生代深水相地层. 地质科学, 2002, 37: 152–164
23 Liu Y S, Zong K Q, Kelemen P B, et al. Geochemistry and magmatic history of eclogites and ultramafic rocks from the Chinese continental scientific drill hole: Subduction and ultrahigh-pressure metamorphism of lower crustal cumulates. Chem Geol, 2008, 247: 133–153
24 McLennan S M. Rare earth elements in sedimentary rocks: Influence of provenance and sedimentary processes. In: Lipin B R, McKay G A, eds. Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements. Rev Mineral, 1989, 21: 169–200
25 Bau M, Dulski P. Distribution of yttrium and rare-earth elements in the Penge and Kuruman iron-formations, Transvaal Supergroup, South Africa. Precambrian Res, 1996, 79: 37–55
26 Kato Y, Nakao K, Isozaki Y. Geochemistry of Late Permian to Early Triassic pelagic cherts from southwest Japan: Implications for an oceanic redox change. Chem Geol, 2002, 182: 15–34
27 Murray R W. Chemical criteria to identify the depositional environment of chert: General principles and applications. Sediment Geol, 1994, 90: 213–232
28 Yu B S, Dong H L, Widom E, et al. Geochemistry of basal Cambrian black shales and cherts from the Northern Tarim Basin, Northwest China: Implications for depositional setting and tectonic history. J Asian Earth Sci, 2009, 34: 418–436
29 Taylor S R, McLennan S M. The Continental Crust: Its Composition and Evolution. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1985. 9–56
30 Takebe M, Yamamoto K. Geochemical fractionation between porcellanite and host sediment. J Geol, 2003, 111: 301–312
31 Condie K C. Chemical composition and evolution of the upper continental crust: Contrasting results from surface samples and shales. Chem Geol, 1993, 104: 1–37
32 Gromet L P, Haskin L A, Korotev R L, et al. The “North American shale composite”: Its compilation, major and trace element characteristics. Geochim Cosmochim Ac, 1984, 48: 2469–2482
33 邱振, 王清晨. 湘黔桂地区中上二叠统硅质岩的地球化学特征及沉积背景. 岩石学报, 2010, 26: 3612–3628
34 邵军, 夏文臣. 云南富宁地区早石炭世硅质岩稀土元素特征及沉积环境分析. 西北地质, 2002, 35: 41–44
35 毛晓冬, 段其发, 陈泽云. 湘桂地区泥盆系硅质岩稀土元素地球化学及沉积环境. 岩石矿物学杂志, 1999, 18: 229–236
36 王卓卓, 陈代钊, 汪建国. 广西南宁地区泥盆纪硅质岩稀土元素地球化学特征及沉积背景. 地质科学, 2007, 42: 558–569
37 Chen D Z, Qing H R, Yan X, et al. Hydrothermal venting and basin evolution (Devonian, South China): Constraints from rare earth element geochemistry of chert. Sediment Geol, 2006, 183: 203–216
38 Kametaka M, Takebe M, Nagai H, et al. Sedimentary environments of the Middle Permian phosphorite-chert complex from the northeastern Yangtze platform, China; The Gufeng Formation: A continental shelf radiolarian chert. Sediment Geol, 2005, 174: 197–222
39 Girty G H, Ridge D L, Knaack C, et al. Provenance and depositional setting of Paleozoic chert and argillite, Sierra Nevada, California. J Sediment Res, 1996, 66: 107–118
40 Maliva R G, Knoll A H, Simonson B M. Secular change in the Precambrian silica cycle: Insights from chert petrology. Geol Soc Am Bull, 2005, 117: 835–845
41 Treguer P, Nelson D M, Van Bennekom A J, et al. The silica balance in the world ocean: A reestimate. Science, 1995, 268: 375–379
42 Hesse R. Origin of chert: Diagenesis of biogenic siliceous sediments. Geosci Can, 1988, 15: 171–192
43 Murray R W, Jones D L, Brink M R. Diagenetic formation of bedded chert: Evidence from chemistry of the chert-shale couplet. Geology, 1992, 20: 271–274
44 Bohrmann G, Abelmann A, Gersonde R, et al. Pure siliceous ooze, a diagenetic environment for early chert formation. Geology, 1994, 22: 207–210
45 Kastner M, Keene J B, Gieskes J M. Diagenesis of siliceous oozes, I. Chemical controls on the rate of opal-A to opal-CT transformation: An

experimental study. Geochim Cosmochim Acta, 1977, 41: 1041–1059
46 Williams L A, Parks G A, Crerar D A. Silica diagenesis, I, Solubility controls. J Sediment Res, 1985, 55: 301–311
47 Yamamoto K. A possible mechanism of rhythmic alternation of bedded cherts revealed by their chemical composition. J Earth Planet Sci, 1998, 45: 29–39
48 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. Geochim Cosmochim Acta, 1992, 56: 2657–2671
49 Murray R W, Buchholtz Ten Brink M R, Gerlach D C, et al. Interoceanic variation in the rare earth, major, and trace element depositional chemistry of chert: Perspectives gained from the DSDP and ODP record. Geochim Cosmochim Acta, 1992, 56: 1897–1913
50 Brueckner H K, Snyder W S. Chemical and Sr-isotopic variations during diagenesis of Miocene siliceous sediments of the Monterey Formation, California. J Sediment Res, 1985, 55: 553–568
51 Bostrom K, Peterson M. The origin of aluminum-poor ferromanganoan sediments in areas of high heat flow on the East Pacific Rise. Mar Geol, 1969, 7: 427–447
52 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. Sediment Geol, 1986, 47: 125–148
53 Yamamoto K. Geochemical characteristics and depositional environments of cherts and associated rocks in the Franciscan and Shimanto Terranes. Sediment Geol, 1987, 52: 65–108
54 Olivarez A M, Owen R M. REE/Fe variations in hydrothermal sediments: Implications for the REE content of seawater. Geochim Cosmochim Acta, 1989, 53: 757–762
55 German C R, Klinkhammer G P, Edmond J M, et al. Hydrothermal scavenging of rare-earth elements in the ocean. Nature, 1990, 345: 516–518
56 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. Chem Geol, 1999, 155: 65–75
57 Douville E, Bienvenu P, Charlou J L, et al. Yttrium and rare earth elements in fluids from various deep-sea hydrothermal systems. Geochim Cosmochim Acta, 1999, 63: 627–643
58 Dias A S, Fruh-Green G L, Bernasconi S M, et al. Geochemistry and stable isotope constraints on high-temperature activity from sediment cores of the Saldanha hydrothermal field. Mar Geol, 2011, 279: 128–140
59 丁林, 钟大赉. 滇西昌宁-孟连带古特提斯洋硅质岩稀土元素和铈异常特征. 中国科学 B 辑: 化学, 1995, 25: 93–100
60 李献华. 赣东北蛇绿混杂岩带中硅质岩的地球化学特征及构造意义. 中国科学 D 辑: 地球科学, 2000, 30: 284–290
61 Liu Y G, Miah M, Schmitt R A. Cerium: A chemical tracer for paleo-oceanic redox conditions. Geochim Cosmochim Acta, 1988, 52: 1361–1371
62 Holser W T. Evaluation of the application of rare-earth elements to paleoceanography. Palaeogeogr Palaeoclimat Palaeoecol, 1997, 132: 309–323
63 De Baar H J W, Bacon M P, Brewer P G, et al. Rare earth elements in the Pacific and Atlantic Oceans. Geochim Cosmochim Acta, 1985, 49: 1943–1959
64 Bellanca A, Masetti D, Neri R. Rare earth elements in limestone/marlstone couplets from the Albian-Cenomanian Cismon section (Venetian region, northern Italy): Assessing REE sensitivity to environmental changes. Chem Geol, 1997, 141: 141–152
65 Matsumoto R, Minai Y, Okamura M. Geochemistry and depositional environments of bedded chert of the Cretaceous Shimanto Group, Shikoku, southwest Japan. Modern Geology, 1988, 12: 197–224
66 Sholkovitz E R, Landing W M, Lewis B L. Ocean particle chemistry: The fractionation of rare earth elements between suspended particles and seawater. Geochim Cosmochim Acta, 1994, 58: 1567–1579
67 Thomson J, Carpenter M, Colley S, et al. Metal accumulation rates in northwest Atlantic pelagic sediments. Geochim Cosmochim Acta, 1984, 48: 1935–1948
68 Hara H, Kurihara T, Kuroda J, et al. Geological and geochemical aspects of a Devonian siliceous succession in northern Thailand: Implications for the opening of the Paleo-Tethys. Palaeogeogr Palaeoclimat Palaeoecol, 2010, 297: 452–464
69 Condie K C. Another look at rare earth elements in shales. Geochim Cosmochim Acta, 1991, 55: 2527–2531
70 Sholkovitz E R. Rare-earth elements in marine sediments and geochemical standards. Chem Geol, 1990, 88: 333–347
71 Kamber B S, Greig A, Collerson K D. A new estimate for the composition of weathered young upper continental crust from alluvial sediments, Queensland, Australia. Geochim Cosmochim Acta, 2005, 69: 1041–1058

72 Bau M, Koschinsky A, Dulski P, et al. Comparison of the partitioning behaviours of yttrium, rare earth elements, and titanium between hydrogenetic marine ferromanganese crusts and seawater. Geochim Cosmochim Acta, 1996, 60: 1709–1725
73 Jochum K P, Seufert H M, Spettel B, et al. The solar-system abundances of Nb, Ta, and Y, and the relative abundances of refractory lithophile elements in differentiated planetary bodies. Geochim Cosmochim Acta, 1986, 50: 1173–1183
74 Tanaka K, Takahashi Y, Shimizu H. Local structure of Y and Ho in calcite and its relevance to Y fractionation from Ho in partitioning between calcite and aqueous solution. Chem Geol, 2008, 248: 104–113
75 Zhang J, Amakawa H, Nozaki Y. The comparative behaviors of yttrium and lanthanides in the seawater of the North Pacific. Geophys Res Lett, 1994, 21: 2677–2680
76 Nozaki Y, Zhang J, Amakawa H. The fractionation between Y and Ho in the marine environment. Earth Planet Sc Lett, 1997, 148: 329–340
77 Lawrence M G, Greig A, Collerson K D, et al. Rare earth element and yttrium variability in South East Queensland waterways. Aquat Geochem, 2006, 12: 39–72
78 Nozaki Y, Lerche D, Alibo D S, et al. The estuarine geochemistry of rare earth elements and indium in the Chao Phraya River, Thailand. Geochim Cosmochim Acta, 2000, 64: 3983–3994
79 Ohta A, Ishii S, Sakakibara M, et al. Systematic correlation of the Ce anomaly with the Co/(Ni+ Cu) ratio and Y fractionation from Ho in distinct types of Pacific deep-sea nodules. Geochem J, 1999, 33: 399–417
80 陈洪德, 覃建雄, 田景春, 等. 右江盆地层序充填动力学初探. 沉积学报, 2000, 18: 165–171
81 Guo F, Fan W M, Wang Y J, et al. Upper Paleozoic basalts in the Southern Yangtze Block: Geochemical and Sr-Nd isotopic evidence for asthenosphere-lithosphere interaction and opening of the Paleo-Tethyan Ocean. Int Geol Rev, 2004, 46: 332–346
82 赵江天, 夏林圻, 夏祖春, 等. 北祁连山大陆裂谷硅质岩的稀土元素判别. 科学通报, 1999, 44: 665–669
83 吴根耀, 马力, 钟大赉, 等. 滇桂交界区印支期增生弧型造山带: 兼论与造山作用耦合的盆地演化. 石油实验地质, 2001, 23: 8–18
84 Jian P, Liu D, Kröner A, et al. Devonian to Permian plate tectonic cycle of the Paleo-Tethys Orogen in southwest China (II): Insights from zircon ages of ophiolites, arc/back-arc assemblages and within-plate igneous rocks and generation of the Emeishan CFB province. Lithos, 2009, 113: 767–784
85 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 Geol Soc London, 1999, 156–549
86 杜远生, 朱杰, 顾松竹, 等. 北祁连造山带寒武系-奥陶系硅质岩沉积地球化学特征及其对多岛洋的启示. 中国科学 D 辑: 地球科学, 2007, 37: 1314–1329
87 吴根耀, 季建清, 何顺东, 等. 广西凭祥地区早二叠世的岩浆弧及其构造意义. 矿物岩石, 2002, 22: 61–65
88 Cai J X, Zhang K J. A new model for the Indochina and South China collision during the Late Permian to the Middle Triassic. Tectonophysics, 2009, 467: 35–43