

湘中地区中奥陶统沉积岩 的稀土元素地球化学

蒋德和 杨振强 赵时久

(地矿部宜昌地质矿产研究所,湖北)

提要 湘中地区中奥陶统黑色岩系稀土元素地球化学特点为稀土丰度高轻稀土富集,重稀土亏损,无负Ce异常, Eu 负异常明显并有高的 $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$ 、La/Yb、(La/Yb)_n 特征值等,是一种被动大陆边缘缺氧盆地的产物,其沉积物的稀土元素地球化学特点受沉积速率、搬运方式、物源供给等因素的影响。

关键词 中奥陶统 黑色岩系 稀土元素 δCe 与缺氧环境

第一作者简介 蒋德和 男 32岁 硕士 助理研究员 沉积学

湘中地区中奥陶统广泛发育一套黑色岩系,特别是“桃江式”锰矿产于该统的磨刀溪组中,以高锰低磷的优质锰矿而引人注目。对于该区中奥陶统沉积岩的沉积环境、成因及地球化学特征等,前人作过研究(饶雪峰等,1990)。但通过稀土元素地球化学特征的研究来探讨其物源、沉积环境等,在该区还是首次。

1 中奥陶统沉积类型简介

本文所研究的范围主要包括益阳、桃江、安化、溆浦及新化等地,中奥陶统由下部胡乐组和上部的磨刀溪组组成。各类沉积物的主要沉积特征简述如下:

1. **黑色页岩** 呈灰黑色—黑色,有机碳含量高(一般大于1%),黄铁矿条带及结核十分发育,有时可见水平纹层构造。含较多的笔石及放射虫等化石。主要形成于缺氧的深水陆棚或盆地相中。见于磨刀溪组上部和胡乐组。

2. **含粉砂质条带页岩** 这种岩石由毫米级的粉砂质条带与泥质条带相间形成,发育纹层状水平纹理,并有一定的颜色变化,一般前者浅而后者深。前者不稳定,可见变薄或尖灭,内部常见正粒序层理。是一种远源浊积岩,形成于盆地边缘相。主要见于磨刀溪组。

3. **粘土岩** 灰—灰绿色,泥状结构,偶见凝灰质结构,中厚层状。含1—3%分散状的石英粉砂,有一些火山碎屑物。为一种盆地边缘相沉积。该类岩石仅见于研究区东部锰矿区的磨刀溪组上部。

4. **硅质泥岩及硅质岩** 这类岩石颜色暗,黄铁矿、有机碳等含量较高,并含较丰富的放射虫等化石。是一种盆地相的沉积,主要见于磨刀溪组上部,并以西部新化、安化等地常见。

5. **碳酸锰矿** 仅见于研究区东部益阳、桃江一带。发育矿层1~2层,最大厚度1.1~1.6m。锰矿主要具有砂状结构,常见粒序层理、条带状构造等,是一种盆地边缘相重力流沉积。

2 稀土元素的含量及分布特征

2.1 稀土元素总量及分布特点

2.1.1 稀土总量

本次研究分析了 41 个样品,总的来说,中奥陶统黑色岩系的稀土元素总量较高, ΣREE 平均达 271.7ppm,但不同的岩石类型,稀土总量有一定的差别。黑色页岩类(包括黑色含粉砂质条带页岩,下同)的稀土总量高 ΣREE 平均为 279.7ppm,最高达 593.5ppm;硅质岩类(包括硅质泥岩,下同)的稀土总量相对较低,平均 116.9ppm,最低者 84.6ppm;碳酸锰矿石也分析了三个样品,平均为 365.5ppm,最高达 672.7ppm;粘土岩是本区稀土总量最高的一类岩石,平均为 415.3ppm,高者达 798.95ppm,低者也有 220ppm。以上述的稀土总量分布特征来看,纯的泥质岩对稀土元素的吸附有利,如粘土岩,硅质和粉砂质等 SiO_2 含量较高的岩石,稀土总量较低,表明了硅质对稀土含量有稀释作用。再按地层由老至新的顺序,稀土元素分布出现两种分布特征,东部地区从黑色页岩 \rightarrow 碳酸锰矿 \rightarrow 粘土岩,稀土总量是逐渐增加的,而中西部地区从黑色页岩 \rightarrow 硅质岩 \rightarrow 黑色页岩,稀土总量出现高 \rightarrow 低 \rightarrow 高的变化趋势。

2.1.2 $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$ 、 La/Yb 及 $(\text{La}/\text{Yb})_n$ 值

$\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$ 、 La/Yb 及 $(\text{La}/\text{Yb})_n$ 值,均表示轻、重稀土之间的相对富集关系。研究区各种岩石的上述比值,均反映出轻稀土富集、重稀土相对亏损的特点(表 1)。黑色页岩、粘土岩及锰矿石的轻稀土则更加富集、重稀土更加亏损;硅质岩类的轻重稀土富集亏损程度则相对平缓一些。同时,这三项比值也反映了中奥陶统沉积物以大陆壳的风化产物补给为主的特点。

表 1 湘中中奥陶统沉积岩稀土元素分析结果(ppm)

Table 1 REE analyses (ppm) of sedimentary rocks Middle Ordovician in Middle Hunan

岩石名称	样品数	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	ΣREE (ppm)	$\frac{\Sigma\text{LREE}}{\Sigma\text{HREE}}$	$\frac{\text{La}}{\text{Yb}}$	$(\frac{\text{La}}{\text{Yb}})_n$	δCe	δEu
黑色页岩	23	137.5	113.2	75.5	58	37	14.2	17.6	16.6	14.2	12.4	10.8	10.2	9.4	10.8	279.7	11.96	22.8	15.01	0.96	0.53
粘土岩	7	271.3	176.3	124.6	92.0	49.6	18.0	21.7	20.4	17.4	14.0	13.4	11.0	10.2	9.4	415.3	16.7	31.0	20.4	0.99	0.49
硅质(泥)岩	9	78.5	52.3	42.2	33.6	18.7	7.8	10.5	9.5	9.2	7.9	7.4	6.3	6.0	5.5	116.9	9.03	18.2	13.1	0.94	0.54
碳酸锰矿石	3	116.9	247.6	58.1	44.4	31.9	13.5	15.5	14.8	12.4	10.5	9.2	9.7	7.8	8.8	365.5	19.2	22.3	14.7	2.94	0.62

2.1.3 δCe 与 δEu 数值

为了便于与其它文献资料对比, δCe 计算采用页岩标准化数据, δEu 采用球粒陨石标准化数据。计算出的 δCe 、 δEu 值反映模式曲线图 Ce、Eu 的异常情况。

研究区 δCe 、 δEu 具有如下规律, δCe 一般均大于 0.9,锰矿石大于 1,表明无明显的 Ce 负异常,锰矿石具有 Ce 正异常。 δEu 值则在 0.49—0.62 之间过渡,表明具有比较明显的负 Eu 异常。

2.2 稀土元素分布模式及其特点

湘中地区中奥陶统沉积岩球粒陨石标准化稀土元素分布模式(图 1),无论是黑色页岩,还是其它类岩石。均显示轻稀土富集而重稀土亏损的特点。除锰矿石具有正铈异常外,其余三类

岩石均不显示明显的 Ce 异常,但都具有较明显的 Eu 负异常。在该模式曲线图上具较大的负斜率,即分布曲线为左高右低的特点。

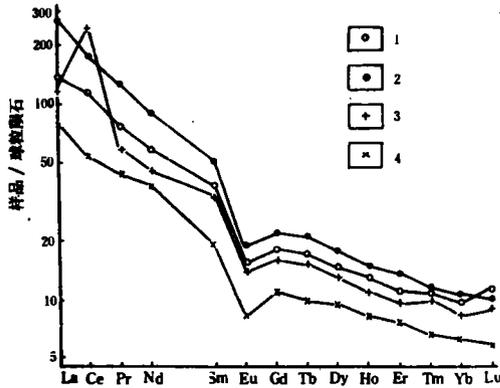


图1 球粒陨石标准化稀土元素分配模式

1—黑色页岩类 2—粘土岩 3—锰矿石 4—硅质(泥)岩

Fig. 1 Chondrite-normalized REE patterns

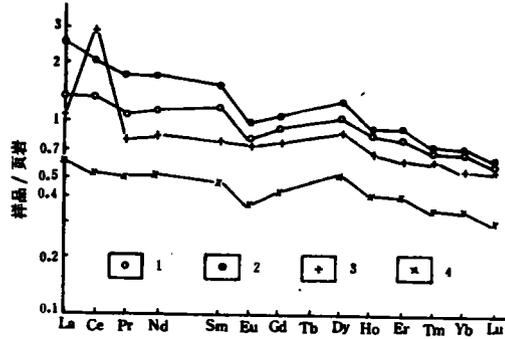


图2 页岩标准化稀土元素分配模式

(图例同图1)

Fig. 2 Shale-normalized REE patterns

在页岩标准化稀土元素分布模式图上(图2),各类沉积岩的模式曲线基本相似,即为一种略向右倾斜的比较平缓的曲线,绝大多样品具有弱—中等程度的 Eu 负异常。除锰矿石具有比较明显的正 Ce 异常外,其它沉积物不具明显的 Ce 异常。十分类似于 Bahatia(1985)所提出的被动大陆边缘型沉积物的稀土元素分布曲线。

3 讨论

3.1 大地构造环境

据近年来的研究,认为稀土元素的丰度、分布特征及模式曲线图等的不同,可区分不同的大地构造环境(Bahatia, 1985; Murraray et al, 1990; 钱建平, 1987; 刘成湛, 1991)。已公认的构造环境有大洋岛弧、大陆岛弧、活动大陆边缘及被动大陆边缘等。从较稳定型的被动大陆边缘到非稳定型的大洋岛弧区,具有 ΣREE 、 $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$ 、 La/Yb 等特征值明显降低,而 δEu 值则显著升高;在 REE 模式曲线图上, δEu 由明显的负异常至无亏损,稀土曲线斜率也明显减小(孟祥化, 1989)。再对比研究区稀土元素的分布特点,绝大多数样品稀土丰度高,轻稀土富集,重稀土亏损, Ce 异常不明显,具明显的 Eu 负异常以及大的 LREE/HREE 、 La/Yb 、 $(\text{La}/\text{Yb})_n$ 值等特点,均类似于被动大陆边缘型沉积物的稀土特征。因此,我们认为研究区大地构造背景是一种被动大陆边缘的环境。再从研究区各样品的 $\Sigma\text{Ce}/\Sigma\text{Y}-\text{Eu}/\Sigma\text{REE}$ 的关系图(图3)也可以看出,绝大多数投点主要分布在大陆沉积壳层的范围内,这进一步支持了上述的观点。

3.2 δCe 值与稀土元素丰度、缺氧环境的矛盾

Murraray et. al(1990)研究认为, δCe 值和稀土元素丰度的不同可作为一个指相标志,据此可划分出海相页岩、燧石等细粒岩石的三个沉积环境,即①扩张洋中脊区(距洋脊脊顶 400km 以内), δCe 约为 0.29;②洋盆区, δCe 为 0.55, ΣREE 中等;③大陆边缘区(距大陆

1000km 以内), δCe 从 0.9~1.3, ΣREE 非常低。另外许多研究者认为 δCe 值变化与氧化还原条件有很密切的成因联系(钱建平, 1987; 赵振华等, 1989)。前已讨论, 研究区大地构造环境为被动大陆边缘, δCe 值绝大多数都大于 0.9, 这与 Murrery 等(1990)的研究结论是一致的。所不同的是, 他们认为大陆边缘区的稀土丰度是很低的(海相页岩 ΣREE 大约只有 150ppm), 其理由是在大陆边缘区, 沉积速率大, 单位沉积物吸附 REE 的时间短, 故 REE 丰度低。但本区黑色岩系的稀土丰度并不低, 大部分在 300ppm 左右, 有的甚至为 400—500ppm。为什么会出

这种矛盾呢? 笔者认为这可能与大陆边缘区不同的次一级沉积环境有密切关系, 研究区这种被动陆缘背景下的拗陷盆地, 由于水体较深, 环境闭塞, 水体循环不好, 离物源区较远, 构造活动也较平稳, 除间歇性有远源浊流供给外, 沉积盆地大多处于一种饥饿状态和缺氧状态。据计算, 研究区沉积速率 $< 2.5\text{mm}/\text{k} \cdot \text{a}$ 年, 这么缓慢的沉积速率, 应有比较充分的时间吸附 REE, 故出现 REE 丰度较高, 类似于洋盆区沉积物的特点。但由于 REE 主要来源于陆源, 而不是海源, 故仍保持 δCe 值较大的特点而未出现明显 Ce 负异常。Ce、Eu 的价态常作为沉积物物理化学环境的标志, 例如, 缺氧事件一直被认为是引起沉积物 Ce 亏损程度突然变化的主要原因。但从笔者的研究来看, Ce 异常并不能随时记录环境的氧化或还原条件的变化, 因此, 也就不能把它当作是否缺氧事件的标志。笔者发现还原环境、甚至强还原环境也不一定就有负

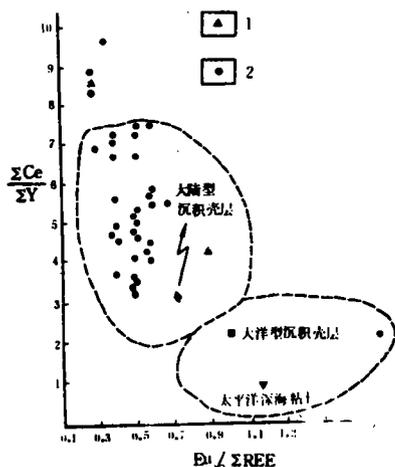


图 3 $\Sigma\text{Ce}/\Sigma\text{Y}-\text{Eu}/\Sigma\text{REE}$ 关系图

1—锰矿石 2—含矿岩系

Fig. 3 Map of $\Sigma\text{Ce}/\Sigma\text{Y}-\text{Eu}/\Sigma\text{REE}$

Ce 异常, 甚至还可能出现一定的正 Ce 异常, 其原因很可能与沉积物搬运方式和上覆水体的物理化学性质有密切关系。研究区沉积物粒度细、颜色深暗, 有机碳及黄铁矿含量高, 黑色页岩中黄铁矿结核和条带的硫同位素 $\delta^{34}\text{S}$ 为 $-27.49\sim-8\%$, 说明是一种缺氧环境的产物。但其稀土模式曲线图上并未显示明显的 Ce 负异常, 原因在于其搬运方式。本区沉积物除有细粒悬浮沉积外, 还有间歇性的远源浊流沉积, 为一种快速搬运形成的沉积物, 因此, 在缺氧盆地中出现局部或较多的非缺氧的沉积物。因此在利用 δCe 值解释沉积盆地氧化还原条件时要应结合其它条件以避免得出错误的结论。

3.3 粘土岩的稀土元素丰度

前已述及, 研究区东部锰矿层顶板的粘土岩稀土丰度最高, 特别富集轻稀土, 并有高的 $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$ 、La/Yb 比值。这些特点是否与其成因有一定的联系? 据研究, 粘土岩质纯, 矿物成份主要为伊利石、绿泥石以及少量残留的蒙脱石, 石英粉砂含量少于 5%, 颗粒极为细小。这些特点决定了它们能更充分吸附稀土元素, 又由于轻稀土元素离子半径较重稀土大, 被吸附能力强, 故比重稀土更易于滞留聚集在粘土岩中, 出现轻稀土特别富集的特点。另外, 粘土岩的形成受海底火山活动的影响, 表现在北部地区的益阳南坝粘土岩层位中有火山凝灰岩(湖南地矿局, 1988), 往南至桃江响涛源一带的粘土岩仍含有一定数量的火山碎屑, 并见有残留的蒙脱

石等矿物。这说明在中奥陶世晚期确有火山活动,远源的火山灰可能是粘土岩的物源之一。但粘土岩的形成仍主要受大陆壳风化产物补给的影响,除了沉积学特征外,从粘土岩的化学分析资料(6个样品平均)也可得到证实: SiO_2 60.3%, Al_2O_3 18.4%, TiO_2 0.48%, $\text{CaO}+\text{MgO}$ 2.24%, TFe_2O_3 4.64%, K_2O 5.4%, Na_2O 0.33%。这些分析资料也主要表现为一种大陆型沉积物的特征。故其稀土元素仍表现为一种大陆型的特点。但这种稀土元素高、强烈富集轻稀土的特点可能暗示了粘土岩的形成与海底火山喷发作用有关。

3.4 碳酸锰矿的 δCe 值

锰矿石不仅稀土丰度较高(平均为365.5ppm), δCe 、 La/Yb 、 $(\text{La}/\text{Yb})_n$ 等特征值也高,反映在模式曲线图上为轻稀土强烈富集、重稀土亏损,并具有比较高的正Ce异常,其原因可能与锰的加入有关,特别是Ce正异常更可能与此密切相关。从锰层所具有的粒序层理、平行层理及所含的部分底栖生物碎片等特征来看,锰矿是一种正常海洋环境的产物,其沉积环境是一种深水的斜坡相—盆地边缘相,但锰质来源主要为海源,故仍显示正常海洋环境Fe—Mn结核的稀土元素分配模式,出现较高的正Ce异常。此外,锰离子被认为具有可选择性捕获更多Ce的能力,因此出现了锰矿石中Ce元素丰度最高的特点。但稀土元素与锰质并不同源,所以锰矿石稀土元素的丰度、分布特征仍表现为一种大陆注入物的特点就不足为奇了。因此,锰矿石稀土元素丰度高、具正Ce异常的特点可能指示其为一种正常海洋沉积。

4 结论

1. 本区中奥陶统各种沉积岩的稀土元素地球化学特点除硅质(泥)岩外,均具有稀土元素丰度高,轻稀土富集,重稀土亏损,无明显的负Ce异常,但具明显的负Eu异常, $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$ 、 La/Yb 、 $(\text{La}/\text{Yb})_n$ 等比值高,具有被动大陆边缘环境沉积物的特点。

2. 大陆边缘区沉积环境中沉积物,除 δCe 值较大外(>0.9),也可能出现较高的稀土元素丰度。

3. 研究区主要为一种缺氧环境,但其沉积物并未显示明显的负Ce异常,主要是由于受沉积物搬运方式和水体物理化学性质的影响。

4. 粘土岩稀土元素丰度特别高,强烈富集轻稀土的特点可能暗示了其形成受海底火山活动的影响。

5. 锰矿石稀土元素丰度高,具正Ce异常,指示其为一种正常海洋沉积。

致射 本文资料来源于“湘中锰矿1/10万岩相古地理调绘”项目,课题领导人是冶金部长沙地调所的张玉琦高工,参加野外和室内研究的还有王大发、邓顺慈高工及曹景良、何云法等同志。图件由雷芳同志清绘,在此一并致谢!

参 考 文 献

- 刘成湛,1990,再论地壳演化的地球化学,桂林冶金地院学报,10卷3期,217—224页。
 孟祥化,1989,沉积建造学讲座,岩相古地理,3期(总41期),50—60页。
 赵振华等,1989,太阳盆 $\epsilon-\text{O}$ 界线层型剖面的无纹层及沉积岩微量元素地球化学,中国科学B辑,8期,877—887页。
 饶雪峰、范德康,1990,湘中桃江中奥陶统黑色岩系岩石学地球化学及成因,岩石学报,3期,78—86页。
 钱建平,1987,广东西部沉积岩的稀土元素地球化学,桂林冶金地院学报,7卷4期,317—326页。
 湖南省地矿局,1988,湖南省区域地质志,北京:地质出版社。

Bhatia, M. R., 1985, Rare earth elements geochemistry of Australian Paleozoic graywacks and mudrocks; Provenance and tectonic control, *Sed. Geol.*, V. 45, N. 1/2, p. 97-113.

Murray R. W. et al., 1990, Rare earth elements as indicators of different marine depositional environment in chert and shale, *Geology*, V. 18, N. 3, p. 268-271.

REE Geochemistry of Sedimentary Rocks Middle Ordovician in Central Hunan Province

Jiang Dehe Yiang Zhenqiang Zhao Shijiu

(Yichang Institute of Geology and Mineral Resources, MGMR)

Abstract

There is a suit fine grain black rocks, Middle Ordovician, in central Hunan province, including black shale, banded silt-shale, mudstone and siliceous shale (sillcalite) and so on. They were formed at slope-basin facies zone, and they have characters of REE geochemistry such as: high abundance of REE (Σ REE 271.7ppm), high ratio of Σ LREE/ Σ HREE, La/Yb, $(La/Yb)_n$, δ Ce value, and low δ Eu value. The REE patterns are compared to sediments of passive continental margin region. Because of affecting sub-sedimentary environment, the sediments of background passive continental margin in the studied area are not only bigger δ Ce value, but also higher abundance of REE. Other sedimentary data demonstrated that they are products of anoxic environment at studied area, but they aren't appeared bigger Ce negative anomaly on the model curve of REE distribution. So δ Ce value cannot be take as indicator of anoxic environment. This paper discusses the tectonic background, the relationship δ Ce value between anoxic enent and manganese origin, mudstone REE abundance and so on. It is made intelligible characteristics and distribution of REE anoxic down-warping basin of passive continental margin region.