

⑧ 427-434

碧口群古热水系统发育的富铁硅岩 稀土元素地球化学证据*

P618.410.1

P588.244

丁振举 刘丛强

(中国科学院地球化学研究所, 贵阳 550002)

摘要 碧口群富铁硅岩以富铁、贫铝、贫稀土为特征,具Eu正异常和不同程度的Ce负异常,与现代深海热水沉积物具有类似的稀土配分模式。硅岩Eu正异常一般代表高温流体的参与,而Ce异常反映了海水的作用。同时发育Eu正异常、Ce负异常反映硅岩为热水成因,是由流体/海水不同程度对流混合形成的。热水硅岩的存在反映碧口群曾发育古海底热水系统。根据硅岩Ce异常、Y/Ho比值的变化特征及其两者的线性关系,推测热水系统形成于大陆陆缘-远洋盆地的过渡位置。热水硅岩成因的确定对碧口群铜矿床成矿条件、矿床类型及其控矿因素的研究具有重要指导意义。

稀土元素 地球化学,

关键词 Eu正异常 Ce负异常 富铁硅岩 碧口群

古热水系统

分布于南秦岭元古界碧口群的富铁硅岩,单个呈透镜状,总体上与碧口海相火山岩系平行。富铁硅岩主要集中分布于略阳-阳平关以西碧口群的阳坝-筏子坝、黑窝子-大毛坪以及苍社一带。硅岩虽然已经过一定的重结晶作用,但其内部由石英及铁氧化物(赤铁矿、磁赤铁矿)构成的纹层结构依稀可见。富铁硅岩作为碧口群火山岩型铜矿床的含矿主岩,是本区铜矿找矿的重要标志。由于富铁硅岩的稀土含量很低,其含量的精确测定存在一定的难度,所以以往对本区硅岩的成因及其属性尚未作过系统的研究。通过近几年对碧口群富铁硅岩产出背景及其地球化学特征的研究,初步确定富铁硅岩为热水沉积产物^[1],指示中元古代碧口海底曾发育过热水系统。本文以筏子坝地区富铁硅岩为例,展示其与现代海底热水沉积物在地球化学特征上的类似性。

1 样品及分析结果

对筏子坝硅岩同一层位的相同剖面不同中段的样品进行了自深部到浅部的系统采集,并对采集的样品分别粉碎到200目,进行常量元素化学分析和稀土元素ICP-MS测试。分析结果分别见表1、2。由于富铁硅岩样品的稀土含量较低,用常规溶样方法所测定的稀土含量大都在检测限附近,误差较大,所以为了提高测试的精度,本次在对样品预处理过程中,对样品的稀

1999-06-23 收稿,1999-09-06 收修改稿

* 国家“攀登”计划(批准号:95-预-39)、国家杰出青年基金(批准号:49625304)资助项目

土进行了富集. 即首先将样品经 HF, HNO₃ 加热溶解, 加 HNO₃ 蒸干, 后用 0.5 mL HCl, 10 mL 水溶解残渣和 40% NaOH (NaOH 经 Mg(OH)₂ 共沉淀提纯) 调整溶液呈强碱性, 再加入 5 mL 的三乙醇胺 (络合 Fe, Al 等常量元素) 加热至沸、冷却、过滤、沉积浓缩稀土含量. 用 1:1 的热 HNO₃ 淋洗沉淀物, 并对溶液微热蒸至约 2 mL 左右供 ICP-MS 测定. 质谱分析过程中以 Rh 作内标, 精度 RSD% < 5, 相对误差 < 10%. 仪器型号为 Finnigan MAT 公司 ELEMENT 型高分辨率等离子质谱仪.

2 富铁硅岩的地球化学特征

2.1 常量元素

从表 1 可以看出, 阳坝组富铁硅岩的常量元素以 Si, Fe 为主 (SiO₂ 60% ~ 90%, Fe₂O₃ * 5.6% ~ 39.9%), 含少量 Al, Ti, Mn, Mg, Ca, Na, K 等. 某些样品具相对较高的 CaO 含量及 CO₂ 含量, 说明含有少量方解石. 由于 Al 主要赋存于组成陆壳的铝硅酸盐矿物中, 而 Fe, Mn 主要富集于组成洋壳的镁、铁岩石, 所以通常用 Al/(Al + Fe + Mn) 比值来衡量沉积物中来自热液和陆源物质所占比例的指标^[2,3]. 该比值随远离热液中心而逐渐增大^[2,3], 在东太平洋洋脊热水沉积区为 0.01, 北太平洋喷流沉积成因的燧石仅为 0.03 ~ 0.04^[2], Galapagos 裂谷热流体喷口附近的 SiO₂ 堆积物接近 0^[3], 而非热水成因的页岩和 Mino 地体层状硅岩该比值的平均值分别是 0.62 和 0.60^[4]. 本区富铁硅岩所有样品的该比值都小于 0.03, 说明其主要产于喷口附近. 另外, 所有样品具 Na₂O > K₂O 和极低的 Al₂O₃/Fe₂O₃ 比值 (0.001 ~ 0.04), 明显有别于正常的沉积岩.

表 1 富铁硅岩常量元素组成 ($\times 10^{-2}$)^{a)}

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	CO ₂	LO
fa-1 # -1	74.5	0.02	0.23	19.34	4.86	0.03	0.001	0.001	0.05	0.01	0.04		0.1
fa-1 # -3	90.29	0.06	0.22	6.31	0.89	0.07	0.1	0.001	0.05	0.01	0.03		1.18
fa-1 # -4	75.89	0.02	0.03	15.01	4.29	0.05	0.4	0.3	0.05	0.01	0.07		0.5
Fa1 # -tel2	80.92	0.01	0.03	11.14	1.56	0.11	0.2	2	0.05	0.01	0.06		1.62
fa-11 #	84.28	0.05	0.04	12.13	2.67	0.03	0.1	0.1	0.07	0.01	0.07		0.3
fapd1-1	75.06	0.01	0.11	12	1.79	0.08	0.1	4.4	0.05	0.04	0.09	0.15	5.3
fapd1-10	65.27	0.02	0.23	22.04	8.06	0.05	0.3	0.3	0.05	0.001	0.07		2.75
fapd1-11	62.92	0.03	0.05	16.5	4.1	0.12	0.5	6.3	0.05	0.01	0.18	3.5	3.85
fapd1-3	67.15	0.01	0.02	24	5	0.05	0.001	0.001	0.05	0.001	0.09		0.3
fapd1-4	62.51	0.001	0.07	24	5.92	0.03	0.001	0.001	0.05	0.01	0.03		1.88
fapd1-5	77.05	0.03	0.02	16.03	4.77	0.14	0.001	0.5	0.05	0.01	0.12		0.3
fapd1-6	70.26	0.03	0.19	22	2.9	0.03	0.2	0.1	0.05	0.04	0.2		3.18
fapd1-7	70	0.02	0.05	21.75	6.05	0.04	0.001	0.001	0.04	0.01	0.06		0.2
fapd1-8	70.52	0.02	0.09	17.18	5.92	0.04	0.8	0.7	0.05	0.01	0.15		1.6
fapd1-9	65.44	0.02	0.03	29.15	3.55	0.04	0.001	0.1	0.05	0.01	0.11		0.19
fapd1-y	77.99	0.01	0.04	8	3.45	0.08	0.1	5.4	0.05	0.03	0.09		4.47
fapd2-5	63.06	0.03	0.09	27.78	3.32	0.03	0.001	0.4	0.05	0.01	0.21		2.7
fapd2-6	72.63	0.03	0.05	18.81	5.99	0.12	0.001	0.001	0.05	0.01	0.13		0.3
fapd2-7	85.82	0.03	0.04	12.15	1.25	0.03	0.001	0.001	0.04	0.01	0.07		0.1
fapd3-13	59.6	0.03	0.05	30.02	8.98	0.04	0.001	0.3	0.04	0.01	0.21		0.12
fapd3-14	79.64	0.02	0.05	7.88	6.32	0.1	0.001	3.7	0.05	0.001	0.07		1.57
fapd3-15	80.95	0.03	0.21	2.58	3.52	0.22	0.2	5.3	0.05	0.01	0.06	1	4.91
fapd3-16	81.5	0.05	0.24	3.35	2.05	0.18	0.1	6.1	0.04	0.001	0.05	1.14	4.5
fapd3-20	76.61	0.06	0.15	12.11	4.49	0.1	0.001	2.4	0.04	0.001	0.03		3.16
fapd3-23	71.49	0.03	0.05	19.18	5.92	0.03	0.001	0.001	0.04	0.001	0.05		0.1

a) 湿法分析, 分析者: 中国科学院地球化学研究所, 李孙蓉

2.2 稀土元素

由表2可以看出,富铁硅岩的稀土含量较低,稀土总量小于 $10 \mu\text{g/g}$ 。球粒陨石标准化的硅岩稀土配分曲线总体显示LREE富集、HREE亏损特征,其中Eu显示负异常到正异常,Ce为负异常。而在页岩标准化的稀土配分曲线有如下特征:所有样品显示轻稀土亏损($\text{La}/\text{Sm}_N = 0.102 \sim 0.646$)和Eu正异常(图1)。根据重稀土分配特征可以进一步分为重稀土富集型($\text{Gd}/\text{Yb}_N = 0.454 \sim 0.922$)和亏损型($\text{Gd}/\text{Yb}_N = 1.01 \sim 3.25$)。除Eu,Ce异常之外,前者接近现代洋盆海水的稀土配分模式,后者与现代海底喷口流体的配分模式相近。由于岩石的稀土元素配

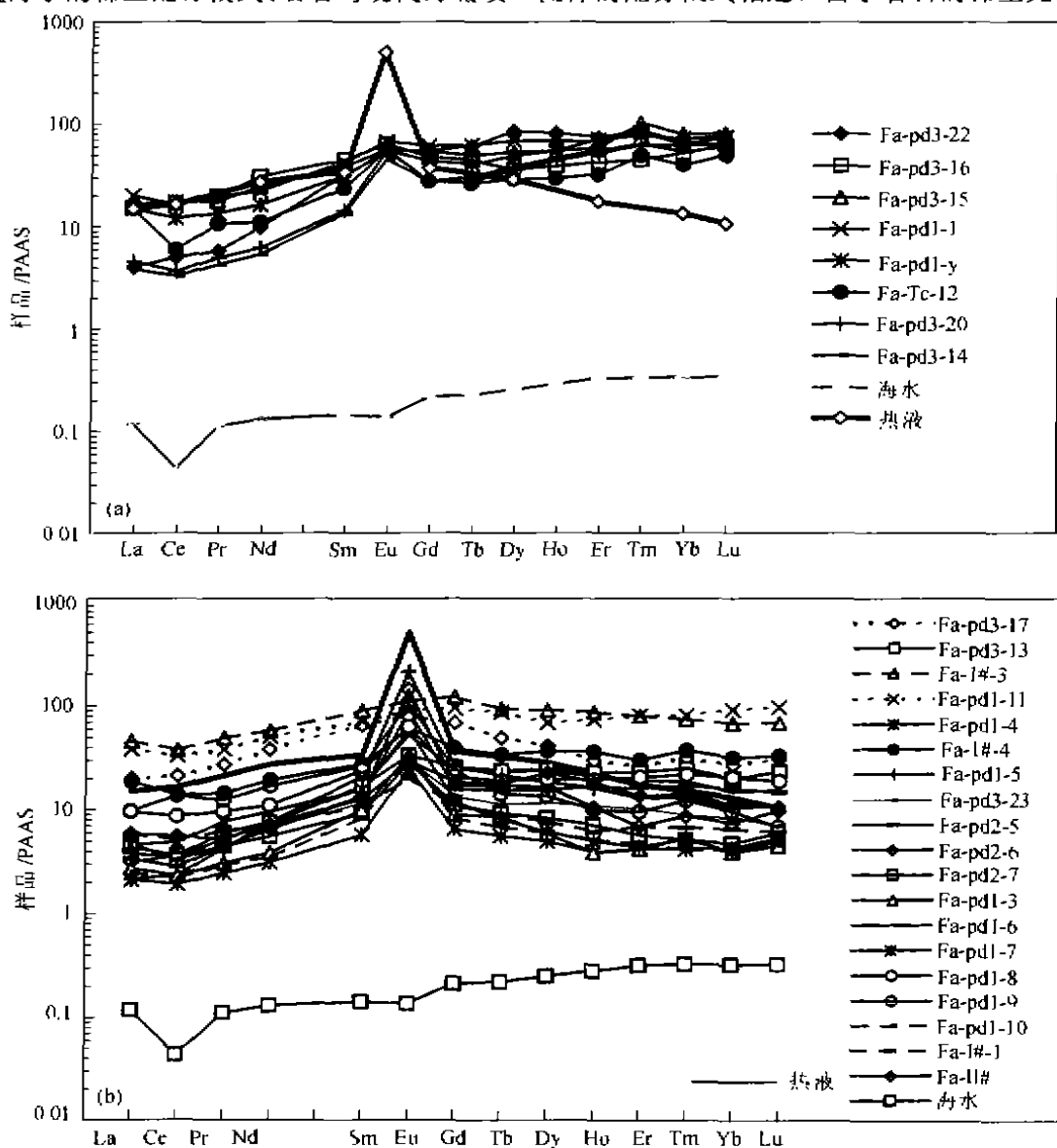


图1 富铁硅岩澳大利亚后太古页岩标准化配分曲线

所有样品稀土 $\times 1000$

表 2 富铁硅岩稀土元素分析结果 ($\times 10^{-9}$)^{a)}

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y
Fa-1 # -1	221.26	409.59	55.41	232.04	58.75	21.83	51.26	6.79	33.26	6.04	19.67	2.64	17.89	2.59	128.4
Fa-1 # -3	1738.2	3 013	439.5	1 824.4	494.6	119.6	556.6	70.7	389	85.1	226.8	28.9	185.3	28.5	2 610
Fa-1 # -4	711.2	1 098	128.2	610.8	151.8	66	180.8	25.6	158.1	35.5	85.3	14.6	86.6	13.9	1 260
Fa1 # -Tcl2	568.9	473.2	94.2	351.6	129.7	60.5	126.5	19.7	123.5	28.4	89.9	19.1	106.9	20.3	1 140
Fa-11 #	224	445	46.3	229.5	70.1	31.5	85.5	13.4	97.6	17.9	38.7	5.5	30.8	4.5	390
Fapdl-1	762.4	1 321.1	175.1	702.9	231.9	72.6	277.5	46.3	289.8	65.8	185.5	31.5	169.3	30	1 950
Fapdl-10	93.22	172.37	26	110.38	45.63	33.58	38.8	5.11	26.29	5.05	13.49	1.61	11.31	2.1	162.0
Fapdl-11	1 449.7	2 639.3	33.92	1 611.8	390.7	96.9	439.4	65.4	297.2	72.2	228.2	31.4	249.6	40.5	1 990
Fapdl-3	103	185.4	27.2	122.1	55	36.3	41.8	6.5	25.4	3.8	11.9	2.1	10.7	1.9	180
Fapdl-4	79.67	153.02	21.64	98.74	31.82	26.37	30.17	4.27	21.54	3.86	12.13	1.64	11.87	2.26	125.3
Fapdl-5	80.81	186.37	37.63	238.06	116.98	227.3	119.22	16.13	79.13	15.79	37.07	5.04	29.12	4.48	506.3
Fapdl-6	142.92	281.05	46.5	236.25	89.54	56.22	113.77	17.29	103.29	20.19	54.01	7.26	40.51	6.5	620.8
Fapdl-7	173.86	390.23	68.56	302.57	86.26	62.9	56.06	6.07	26.57	4.91	12.67	2.04	11.04	2.16	167.5
Fapdl-8	361	689.4	85.4	347.1	133	68.5	96.3	14.3	84.5	19.1	58.5	8.5	55.7	7.9	530
Fapdl-9	369.5	1 084.4	109.2	534.8	143.8	113.7	111.1	10.7	58.1	9.8	27.2	4.8	26.6	2.9	250
Fapdl-y	566	965	120.3	520.4	170.6	59.3	197.5	30.5	206.3	53	195.8	29.7	192.3	30.8	1 660
Fapdl-5	126.8	224.3	40	203.8	73.2	97.7	72.9	11.6	67.2	16.1	46.3	6.6	43.3	6.2	636.2
Fapdl-6	118.6	281.3	39.6	210.8	74.1	154.4	79.8	13	70.9	10.4	19.8	3.4	20.5	4.1	321
Fapdl-7	179.07	262.77	39.66	175.71	50.71	30.35	52	7.01	35.9	7.01	16.27	2.02	13.07	2.53	244.2
Fapdl-13	165.6	290.3	53	240.4	92.9	36	118.9	17.9	104.9	22.4	65.5	9.6	54.5	9.7	703.7
Fapdl-14	145.6	263.5	37.8	169.7	73.6	48.8	125	22.8	164.4	45.1	154.7	24.6	143.8	24.4	1 347
Fapdl-15	647.7	1 356.7	157.6	773.2	212.1	60.7	243.7	37	224.2	52.5	161.7	39.3	213.8	33.3	1 340
Fapdl-16	582	1 359.9	177.1	974.4	246.3	68.3	216	33.2	152.6	37.3	118.5	17.3	139.5	25.2	970
Fapdl-17	754.8	1 689.2	242.4	1 209.3	362.5	85.4	316.7	37.3	177.3	29.1	75.2	12.2	73.7	12.9	798.1
Fapdl-20	172.7	292	43.9	196.3	78.6	58.8	127.4	20.4	152.5	42.5	145.2	23.9	166.9	25.7	1 268
Fapdl-22	152.9	399.5	51.2	312.5	173.8	58.8	249.9	45.2	358.9	78.3	205.1	33.6	174.2	25.8	1 800
Fapdl-23	142.6	269.9	44.5	207	64.2	32.2	62.8	8.6	50.7	10.8	29.2	3.5	22.6	3	207.7

a) ICP-MS 分析者: 中国科学院地球化学研究所矿床开放实验室, 陈亮

分模式一般不受成岩或变质作用的影响^[5],所以富铁硅岩的稀土元素配分模式主要反映成岩前的流体稀土分配特征。Eu正异常的普遍发育,代表着硅岩形成过程中高温流体的参与^[6]。

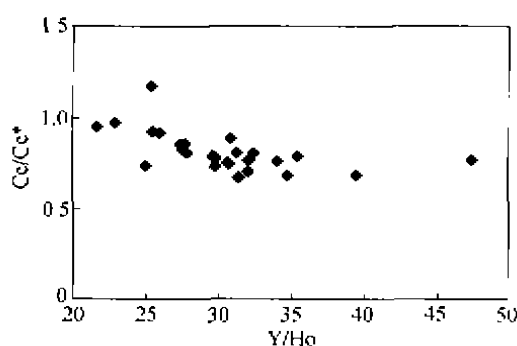
Eu、Ce是对环境变化反映敏感的两个变价稀土元素,在环境变化时通过价态的转化而与相邻稀土元素发生分离,形成Eu或Ce的异常。在现代海水氧化、偏碱性的条件下,Ce³⁺被氧化为相对不溶的Ce⁴⁺,并随铁锰结核从海水中一起沉淀,导致海水中Ce的亏损,所以海水一般显示Ce负异常^[7],并随陆源稀土影响的减弱,从陆缘到远洋负Ce异常程度逐渐增强^[8]。而Eu异常的形成需要相对还原的条件,当流体中Eu主要以Eu²⁺为主时,由于价态、离子半径的变化,Eu与相邻稀土元素发生分离。且由于Eu³⁺/Eu²⁺的氧化-还原电位主要受温度控制,随温度的升高Eu³⁺/Eu²⁺电位向着变大的方向转移^[6,9],所以在温度足够高时,即便是在中等还原条件下,流体的Eu主要以Eu²⁺为主^[6],普遍发育Eu的正异常^[9~12]。现代洋脊热水系统喷口流体的稀土元素组成显示,球粒陨石标准化的高温流体普遍具LREE富集、高的正Eu异常^[9~12]。尽管对其Eu正异常的成因存在不同的解释^[6,9,12~14],但喷口流体Eu正异常的普遍发育,说明Eu正异常是高温流体重要标志之一。由于热水沉积岩的稀土元素组成主要是从形成岩石的流体继承而来,所以随海水混入比例的变化岩石稀土组成将发生一定的变异^[15,16]。反过来,岩石稀土的变化也可能反映了不同流体端员的混合特征。从图1可以看出,硅岩除个别样品之外同时发育Eu正异常和Ce负异常。两者的同时发育被认为与沉积物沉淀前流体/海水的对流混合有关^[15,16],其稀土元素配分模式与Eu、Ce异常的变化则反映了两种流体混合的相对比例变化。

本区硅岩Y/Ho比值的变化范围在22~47之间,与球粒陨石Y/Ho比值28存在一定的偏差。一般情况下,由于Y、Ho离子半径非常接近(八面体配位时Y³⁺离子半径为0.090 0 nm, Ho³⁺为0.090 1 nm)^[17],所以一般情况下两者保持相近的地球化学行为,也就是说Y/Ho应在地球化学过程中保持球粒陨石的比值(28左右)^[18]。现代海底黑烟囱流体Y/Ho比值(在28~30之间)与球粒陨石相同或接近,而白烟囱流体、扩散流的Y/Ho比值因较多的海水混入而大于30^[19]。海水的Y/Ho比值平均57左右^[18]。本区硅质岩非球粒陨石的Y/Ho比值的出现,主要与混合过程中铁氧化物表面的瞬时吸附、海水的混入有关,因为铁氧化物表面与REE的亲合力较Y强^[19],所以铁氧化物对流体REE优先吸附,使铁氧化物Y/Ho比值低于流体,而海水的混入又将使流体Y/Ho比值增大。所以富铁硅岩的Y/Ho比值变化实质反映了铁氧化物对REE、Y的吸附与海水混入引起Y、Ho含量变化之间竞争的结果。

综合以上分析不难看出,本区硅岩为热水喷流成因,是由高温流体与海水对流混合形成。

3 富铁硅岩产出的环境及形成硅岩的流体混合过程

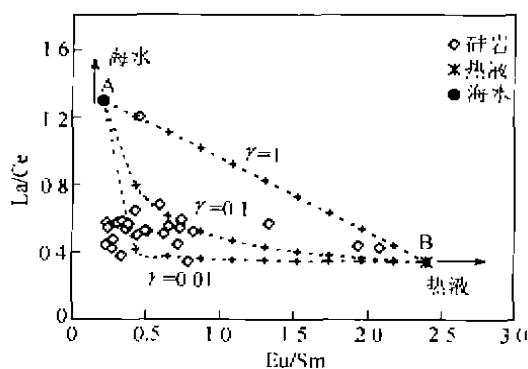
沉积硅岩Ce异常可用来示踪其沉积环境,已得到很多的成果支持^[8,20~23]。由于热水硅岩的稀土组成与环境的海水有关,还取决于流体的稀土组成及海水/流体的比例,所以热水硅岩的Ce异常值(Ce/Ce*)仅仅是海水端员Ce/Ce*值的上限,并不能直接示踪其沉积环境。根据现代海水所具有的明显负Ce异常和高的Y/Ho比值特征,随海水混入量的增加,流体的Ce/Ce*值、Y/Ho比值将分别变小和增大。本区富铁硅岩Y/Ho与Ce/Ce*具明显的负相关关系(相关系数-0.634)(图2),说明随海水混入量的增加,Ce/Ce*值变小。其中除两个样品Y/Ho比值小于25之外,其余样品都在25以上。由于Y/Ho比值不受成岩或变质的影响,所以硅岩

图 2 硅岩的 $Y/Ho-Ce/Ce^*$ 变化关系

Y/Ho 比值的变化主要反映了其沉淀时流体/海水的混合特性。根据 $Y/Ho \sim Ce/Ce^*$ 之间的线性关系,可以分别预测出热水端员和海水端员 Ce/Ce^* 值的范围;热水端员 $Ce/Ce^* = 0.8 \sim 0.83$ ($Y/Ho = 28 \sim 30$),海水端员 $Ce/Ce^* < 0.546$ 。说明元古代时海水 Ce 与相邻的稀土元素已具明显的分异,反映当时海水含氧量已达一定水平。海水 Ce/Ce^* 值从陆缘海 $0.72 \sim 1.2$ 到开阔洋盆的 $0.2 \sim 0.3$ ^[22],呈逐渐变化的趋势,主要反映了陆源稀土对海水稀土不同程度的影响。从硅岩得到的海水端员 Ce/Ce^* 值的分布范围来看,其形成的古地理环境应为大陆边缘-远洋

盆地的过渡位置。这与以往根据火山岩组合特征所得到的裂谷到有限洋盆的古构造环境^[24]是一致的。本区热水端员的 Ce 负异常不明显,说明流体相对海水表现为还原性质,与现代海底热水系统喷口流体的 Ce 负异常特征(校正到 $Mg=0$)类似。

除 Ce 之外, Eu 是反映环境变化的另一个重要元素。如果 Eu 异常变化主要受海水混入量的影响,那么随海水混入比例的增加,硅岩 Eu/Eu^* 值应随 Ce/Ce^* 值同步变小。但硅岩 Ce/Ce^* 与 Eu/Eu^* 并不存在此种对应关系,说明硅岩的 Eu 异常变化并不完全取决于海水的混入量。古热水系统喷口流体 Eu 异常的变化可能与系统内部流体/岩石之间反应的强度变化有关。为了进一步研究硅岩沉淀过程中流体环境的变化特点,我们分别用 Eu/Sm 和 La/Ce 代替 Eu, Ce 的异常,分别取硅岩 Eu/Sm 最大值、 La/Ce 最小值近似替代流体端员 Eu/Sm 的下限和 La/Ce 的上限值,用硅岩 Eu/Sm 最小值、 La/Ce 最大值近似替代当时海水的 Eu/Sm 的上限和 La/Ce 的下限值来模拟流体/海水的混合过程。由于海水端员组成以 Ce 负异常变化最为明显,其变化与海水所携带的陆源物质、海水的氧化程度有关,而流体端员以 Eu/Sm 变化最大,所以在研究混合端员取值对混合特征的影响时,主要考虑海水的 La/Ce 和流体的 Eu/Sm 取值对混合所造成的不同效应。由于混合曲线曲率 $\gamma = (Ce/Sm)_{\text{海水}} / (Ce/Sm)_{\text{流体}}$ 的变化受端员 Ce, Sm 分异程度控制,并不直接与端员 $La/Ce, Eu/Sm$ 取值直接相关。所以对海水端员而言,如果形成硅岩的海水相对模拟所采用海水端员 Ce 负异常明显,那么参加混合的海水 Ce/Sm 值趋向变小;如果形成硅岩流体的 Eu 正异常相对模拟所用的值趋向变大,则指示海水影响变小,则流体端员 Ce/Sm 值变大,同样导致曲线曲率 γ 趋向变小。所以端员取值对模拟曲线的影响,可以通过曲率变化反映出来。根据图 3 的模拟结果,除个别样品落于 $\gamma = 0.1 \sim 1$ 曲线之间外,大部分样品落在其左下方。从样品的在图中的分布特点来看,样品跨越了不同曲率的混合曲线。这意味着流体/海水混合过程中存在着某种使流体、海水端员 Ce, Sm 分异的机制。在混合过程中,富铁物质对稀土的吸附常使局部的海水、流体改变其稀土组成。由于流

图 3 流体混合过程的 $La/Ce-Eu/Sm$ 模拟

体所含的富铁物质在喷口喷出形成喷流柱过程中,富铁物质在喷流柱/海水界面会不断的被氧化和吸附周围海水的稀土^[25],使局部海水的Ce更趋亏损。同时一部分铁氧化物在对流循环过程中与偏酸性、还原的高温流体发生反应,使铁氧化物所吸附的稀土特别是Ce解吸,再次释放回流体之中,从而导致局部海水、流体的Ce/Sm比值在一定范围内变化。

从上述讨论不难看出,在硅岩形成过程中流体/海水发生了不同程度的混合,由于含铁物质对稀土的瞬时吸附与解吸,使硅岩稀土组成表现出比较复杂的特征。

3 结论

综上所述可以看出,碧口群富铁硅岩具有现代深海热水系统沉积物富铁、贫铝、贫稀土以及显示Eu正异常和不同程度负Ce异常的地球化学组成特征,标志着富铁硅岩是由流体/海水不同比例混合而成,证明元古界碧口群确曾发育海底热水系统。同时,热水系统富铁硅岩的发育为进一步评价碧口群硫化物矿床的成矿潜力提供了重要证据。

参 考 文 献

- 1 丁振举,姚书振,周宗桂. 碧口群硅质岩成因及地质意义. 矿物学报, 1998, 18(3): 331
- 2 Adachi M, Yamamoto K, Suigaki R. Hydrothermal cherts and associated siliceous rocks from the Northern Pacific: Their geological significance as indication of ocean ridge activity. *Sedimentary Geology*, 1986, 47: 125
- 3 Bostrom K, Peterson M N A. The origin of Al-poor ferromanganese sediments in areas of high heat flow on the East Pacific Rise Marine. *Geology*, 1969, 7: 189
- 4 Yamamoto K. Geochemical characteristics and depositional environments of cherts and associated rocks in the Franciscan and Shimanto Terrances. *Sedimentary Geology*, 1987, 52: 65
- 5 Taylor S R, McLennan S C. The continental crust: its composition and evolution. Blackwell: Scientific Publications, 1985, 41
- 6 Sverjensky D A. Europium equilibria in aqueous solution. *Earth Planet Sci Lett*, 1984, 67: 70
- 7 Elderfield H, Greaves M J. The rare earth elements in seawater. *Nature*, 1982, 296: 214
- 8 Murray R W, Buchholtz Ten Brink M R, Gerlach D C, et al. Rare earth elements as indicators of different marine depositional environments in chert and shale. *Geology*, 1990, 18: 268
- 9 Bau M. Rare-earth element mobility during hydrothermal and metamorphic fluid-rock interaction and the significance of the oxidation state of europium. *Chemical Geology*, 1991, 93: 219
- 10 Michard A, Albarede F, Michard G, et al. Rare-earth elements and uranium in high-temperature solution from East Pacific Rise hydrothermal vent field (13°N). *Nature*, 1983, 303: 759
- 11 Campbell A C. Chemistry of hot springs on the Mid-Atlantic Ridge. *Nature*, 1988, 335: 514
- 12 Klinkhammer G P, Elderfield H, Mitra A. Geochemical implications of rare earth elements patterns in hydrothermal fluids from mid-ocean ridges. *Geochim Cosmochim Acta*, 1994, 58: 5 105
- 13 Bach W, Liber W. Rare earth element mobility in the oceanic lower sheeted dyke complex: evidence from geochemical data and leaching experiments. *Chemical Geology*, 1998, 151: 309
- 14 Hass J R, Shock E L, Sassani D C. Rare earth elements in hydrothermal systems: Estimates of standard partial molal thermodynamic properties of aqueous complexes of the rare earth elements at high pressure and temperatures. *Geochim Cosmochim Acta*, 1995, 59: 4 329
- 15 Barrett T J, Jarvis I, Jarvis K E. Rare earth element geochemistry of massive sulfides-sulfates and gossans on the southern explorer ridge. *Geology*, 1990, 18: 583
- 16 Mills R A, Elderfield H. Rare earth element geochemistry of hydrothermal deposits from TAG Mound, 26°N Mid-Atlantic Ridge

- Geochim Cosmochim Acta*, 1995, 59: 3 511
- 17 Shannon R D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr.*, 1976, A32: 751
 - 18 Ban M, Dulski P. Comparative study of yttrium and rare-earth element behaviors in fluorine-rich hydrothermal fluids. *Contrib Mineral Petrol*, 1995, 119: 213
 - 19 Ban M, Dulski P. Comparing yttrium and rare earths in hydrothermal fluids from the Mid-Atlantic Ridge: implications for Y and REE behavior during near-vent mixing and for the Y/Ho ratio of Proterozoic seawater. *Chemical Geology*, 1999, 155: 77
 - 20 Shimizu H, Masuda A. Cerium in chert as an indication of marine environment of its formation. *Nature*, 1977, 266: 346
 - 21 Murray R W. Chemical criteria to identify the depositional environment of chert: general principles and applications. *Sedimentary Geology*, 1994, 90: 213
 - 22 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*, 1992, 55: 1 875
 - 23 Murray R W, Buchholtz Ten Brink M R, Gerlach D C, et al. Inter-oceanic 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: 1 897
 - 24 丁振举, 姚书振, 周宗桂, 等. 碧口地体中元古代构造属性. *大地构造与成矿学*, 1998, 22(3): 219
 - 25 Koepfka D, de Carlo E H. Sorption of rare-earth elements from seawater onto synthetic mineral particles. An experimental approach. *Chemical Geology*, 1992, 95: 251