

## 皖北新元古代砂质灰岩地球化学特征

陈 松<sup>1</sup>, 桂和荣<sup>1</sup>, 孙林华<sup>1</sup>, 贺振宇<sup>2</sup>, 马艳平<sup>1</sup>

(1. 宿州学院 地理与环境科学系, 安徽 宿州 234000; 2. 南京大学 地球科学系, 南京 210093)

**摘要:** 为了解皖北新元古代沉积环境及大地构造背景, 采集皖北新元古代赵圩组、倪园组、张渠组和魏集组砂质灰岩进行了系统的地球化学分析, 并对刘老碑页岩的稀土特征进行了反演, 结果表明, 砂质灰岩主要组分为  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . 受到较强陆源物质的影响, 稀土总量很低, 平均为  $45.78 \times 10^{-6} \text{ mg/g}$ , 轻重稀土分异明显. 砂质灰岩中碎屑成分与刘老碑页岩来自同一源区, 皖北新元古代砂质灰岩形成于湿热、富氧的正常浅海, 该区在新元古代时期应属于与 Grenville 造山有关 (汇聚型), 同时又具有伸展性质的弧后盆地.

**关键词:** 地球化学; 新元古代; 沉积环境; 安徽北部

**中图分类号:** P 595 **文献标识码:** A **文章编号:** 1673-9787 (2010) 03-0336-09

### Geochemical characteristics of the Neoproterozoic sandy limestone of northern Anhui province

CHEN Song<sup>1</sup>, GUI He-rong<sup>1</sup>, SUN Lin-hua<sup>1</sup>, HE Zhen-yu<sup>2</sup>, MA Yan-ping<sup>1</sup>

(1. Department of Geographical and Environmental Sciences, Suzhou University, Suzhou 234000, Anhui, China; 2. Department of Earth Sciences, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

**Abstract:** For knowing the Neoproterozoic depositional environment and tectonic background in northern Anhui province, earth elemental analysis of the Neoproterozoic sandy limestone collected from the Zhaowei Formation, Niyuan Formation, Zhangqu Formation and Wei Ji Formation in northern Anhui province had been made, and the rare earth elemental characteristics of the shales in Liulaobei Formation had been inversed. The results imply that the sandy limestone is mainly composed of  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . The total rare earth element (REE) contents are low with only  $45.78 \times 10^{-6} \text{ mg/g}$  on average, and the light and heavy REE are strictly fractionated. The clast in the sandy limestone and the shales in Liulaobei formation are from the same source area. The Neoproterozoic sandy limestone in the northern Anhui province is formed in normal shallow sea with enriched oxygen and hot and damp climate. The tectonic background of the northern Anhui province in Neoproterozoic belongs to a convergence environment linked to the Grenville orogen and an extensional back arc basin simultaneously.

**Key words:** geochemical; Neoproterozoic; sedimental environment; northern Anhui province

收稿日期: 2009-12-27

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (40873015); 宿州学院硕士科研启动基金资助项目 (2009YSS01); 宿州学院教授 (博士) 科研启动基金资助项目 (2009jb04).

作者简介: 陈松 (1983-), 男, 山东成武人, 主要从事地层学、地球化学科研和教学工作.

E-mail: szxychensong@163.com

## 0 引言

沉积地球化学不仅可以用于研究沉积环境,而且还可以用来研究其沉积的构造背景,尤其对于陆源碎屑岩,岩石总的化学成分常是源区性质、剥蚀和搬运过程的反映<sup>[1]</sup>。稀土元素是一类非常特殊的元素,其化学性质非常相似,稳定性好,溶解度普遍较低,而在风化、剥蚀、搬运、再沉积及成岩作用过程中,稀土元素性质的微弱差异可以发生元素的富集与亏损。一般来说,沉积岩中稀土元素含量的变化与物源区的成分、沉积环境中的交换反应密切相关<sup>[2]</sup>。

近年来,在利用岩石中元素的地球化学特征分析其环境、物源及其大地构造背景等方面取得了重大成果。刘锐娥等<sup>[3]</sup>通过对鄂尔多斯盆地上古生界不同成因泥质岩样品稀土元素的分析,指出盆地北部的物源主要来自于北部阴山古陆。李军等<sup>[4]</sup>以渤海湾盆地作为研究区域,对区内石炭—二叠系的泥岩、灰岩样品的稀土元素含量、地球化学参数、配分模式等进行了系统研究,并证实了其物源区为阴山古陆的观点。陈庆春等<sup>[5]</sup>利用稀土元素,分析了济阳拗陷区从古生界到新生界沉积物物源的演化。李双应等<sup>[6]</sup>对肥西地区侏罗纪防虎山组、园筒山组和早白垩世周公山组稀土元素的研究,得出其物源不是来自于大别山地区的结论。

本文在前人研究基础上,以皖北新元古代砂质灰岩为研究对象,进行了系统的地球化学研究,并在此基础上对皖北新元古代海相沉积环境及大地构造背景进行了探讨。

## 1 区域地质背景

研究区在构造上位于华北板块南缘淮北凹陷带,更细分则归为灵璧台隆,乔秀夫等称之为古郯庐带<sup>[7]</sup>。在地层区划上,属华北地层大区晋冀鲁豫地层分区徐州—宿县地层小区<sup>[8]</sup>。其中本文所涉及的区域位于皖北灵璧县北部地区,涉及渔沟镇、栏杆乡等地(图1)。区内新元古代地层从下到上依次为贾园组、赵圩组、倪园组、九顶山组、张渠组、魏集组、史家组和望山组(图2),其岩性特点分别如下。

**望山组:**上部为灰质白云岩和灰岩,中部为泥灰岩和白云质灰岩,下部为白云质灰岩与页岩互层,底部为泥灰岩,厚度为375 m。

**史家组:**上段为厚层石英砂岩、粉砂岩夹页岩,下段为白云质灰岩,夹灰岩团块及少量叠层石,底部为泥灰岩及页岩,厚度为402 m。

**魏集组:**上部为厚层叠层石灰岩,中部为沥青质白云岩,下部为中厚层灰岩夹页岩,底部为夹透镜状白云岩,厚度为319 m。

**张渠组:**上段为厚层白云岩,下段上部为中层灰岩与泥灰岩互层,下段下部为薄层灰岩底部发育竹叶状灰岩,厚度为378 m。

**九顶山组:**上段为中厚层白云岩,顶部为含叠层石白云岩,下段上部为厚层灰岩,底部为发育竹叶状灰岩,厚度为218~371 m。

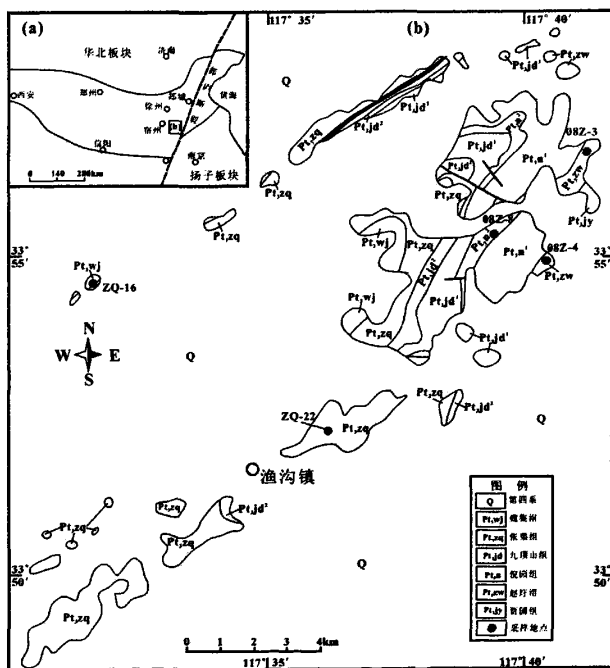


图1 研究区大地构造位置(a)和地质简图(b)

Fig.1 Tectonic location (a) and simplified geological map of study area (b)

倪园组：上段上部为白云岩，中部为红色中厚层砂岩、泥岩及泥灰岩，底部为白云岩，发育硅质结核，下段上部为中厚层灰岩，发育硅质结核，下部为薄层灰岩与钙质页岩互层，底部为竹叶状灰岩，厚度为 341 ~ 372 m.

赵圩组：上段为中厚层灰岩与泥灰岩互层，下段为中厚层灰岩，夹数层叠层石及白齿状灰岩，底部为风暴岩，厚度为 343 ~ 637 m.

贾园组：上段为土黄色中厚层砂质灰岩，发育微细层理，下段为灰黄色中厚层含粉砂质泥灰岩，区内未见底，厚度大于 304 m.

整体来看，区内新元古界沉积相以碳酸盐岩台地为主，总体上属陆表浅海环境，海平面升降频繁，沉积环境周期性变化.

2 地球化学特征

样品分别采自赵圩组、倪园组、张渠组和魏集组，样品编号依次为 08Z - 3, 08Z - 4, 08Z - 8, ZQ - 22 和 ZQ - 16, 其具体层位见图 2. 全岩样品首先用无污染颚式破碎机及玛瑙碾钵破碎至 200 目以下，进行主量元素和微量元素分析. 稀土元素成分在南京大学成矿作用国家重点实验室采用 Finnigan Element II ICP - MS 测定，样品测定值和推荐值的相对误差小于 10%，且绝大部分小于 5%，详细的样品制备、分析流程见文献 [9].

2.1 主量元素

该区砂质灰岩主量元素分析结果如表 1 所示，其样品以 CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 MgO 为主，其中  $w(\text{CaO})$  和  $w(\text{SiO}_2)$  平均值分别达到 43.57% 和 13.45%，其中样品中  $w(\text{CaO})$  远低于方解石中  $w(\text{CaO})$  的理论值 56%. 一般认为  $w(\text{CaO})/w(\text{MgO})$  受气候控制，高值代表湿热气候，低值代表干旱气候，本区  $w(\text{MgO})$  较低，均值为 1.89%，本区为温湿气候. 沉积物中的 Al 主要赋存于黏土矿物中，自生 Al 较少，Al 的相对集中多与陆源物质的介入相关，本区样品中  $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$  平均为 2.56%， $w(\text{Al})/w(\text{Al} + \text{Fe} + \text{Mn})$  的值为 0.42 ~ 0.76，平均为 0.65. Ti 是一种较稳定的元素，一般不形成可溶性化合物，所以海水中  $w(\text{Ti})$  很低<sup>[10]</sup>. 沉积物中 Ti 主要源于陆源碎屑物质，灰岩中的 Ti 的质量分数也与碎屑矿物含量有关<sup>[11]</sup>. 样品中  $w(\text{Ti})$  远高于碳酸盐岩中元素平均值（0.04%），本区砂质灰岩有较多的陆源碎屑物质的供应，为近岸环境沉积.

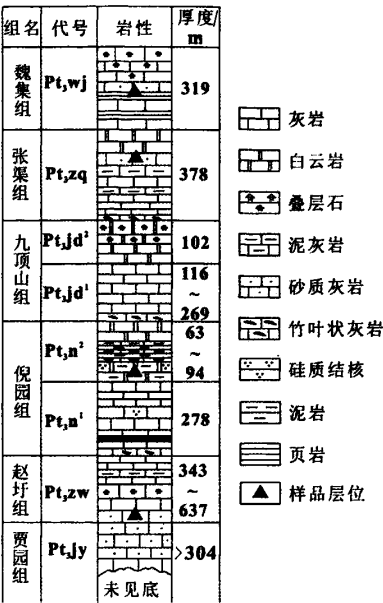


图 2 研究区地层柱状图  
Fig. 2 Stratigraphic column of the study area

表 1 皖北新元古代砂质灰岩主量元素质量分数  
Tab. 1 Major element composition of the Neoproterozoic sandy limestone in northern Anhui province /%

| 样品号     | 所属地层               | w <sub>B</sub>   |                  |                                |                                |       |      |       |                   |                  |                               |       | Total  |
|---------|--------------------|------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|-------|-------------------|------------------|-------------------------------|-------|--------|
|         |                    | SiO <sub>2</sub> | TiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MnO   | MgO  | CaO   | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | LOI   |        |
| ZQ - 16 | Pt <sub>1</sub> wj | 3.98             | 0.11             | 0.92                           | 0.92                           | 0.10  | 2.21 | 50.47 | 0.03              | 0.41             | 0.03                          | 41.06 | 100.23 |
| ZQ - 22 | Pt <sub>1</sub> zq | 13.72            | 0.25             | 4.14                           | 1.07                           | 0.02  | 0.50 | 43.25 | 0.03              | 1.77             | 0.04                          | 34.95 | 99.74  |
| 08Z - 8 | Pt <sub>1</sub> ny | 6.09             | 0.13             | 1.50                           | 0.93                           | 0.01  | 5.08 | 45.63 | 0.01              | 0.45             | 0.03                          | 40.36 | 100.22 |
| 08Z - 3 | Pt <sub>1</sub> zw | 10.18            | 0.14             | 1.46                           | 0.91                           | 0.02  | 0.93 | 47.36 | 0.01              | 0.46             | 0.05                          | 38.07 | 99.58  |
| 08Z - 4 | Pt <sub>1</sub> zw | 33.30            | 0.29             | 4.78                           | 1.59                           | 0.02  | 0.76 | 31.12 | 0.02              | 1.11             | 0.13                          | 26.93 | 100.06 |
| 平均值     |                    | 13.45            | 0.18             | 2.56                           | 1.08                           | 0.034 | 1.90 | 43.57 | 0.02              | 0.84             | 0.056                         | 36.27 | 99.97  |

2.2 微量元素质量分数及其特征值

该区砂质灰岩微量元素测试结果见表2。整体看来, 样品元素质量分数变化较大, 反映了本区环境多变。样品  $w(\text{Sr})$  介于  $105.0 \times 10^{-6} \sim 800 \times 10^{-6}$ , 表明水环境变化较大, 整体看来质量分数较高, 平均为  $407.8 \times 10^{-6}$ ; 而  $w(\text{Ba})$  均值为  $106.32 \times 10^{-6}$ , 其比值平均为 3.83, 也指示了本区为正常海相沉积。由于黏土矿物对 V 的吸附作用, V 在泥岩、黏土岩中质量分数最高, 本区  $w(\text{V})$  平均为  $17.27 \times 10^{-6}$ , 远高于碳酸盐岩平均值 ( $2.2 \times 10^{-6}$ )。虽然 V 和 Cr 都是在氧化环境中溶于水, 还原环境时易在沉积物中富集, 但  $w(\text{V})/w(\text{Cr})$  可作为判别古海洋氧化还原环境的一个参数<sup>[12]</sup>,  $w(\text{V})/w(\text{Cr}) < 2$  代表富氧环境。Th 在海水温度下是一种相对惰性的元素, 通常富集在黏土碎屑中, U 和 Th 行为差异, 其比值  $w(\text{U})/w(\text{Th})$  可作为鉴别氧化还原环境的一个参数。通常  $w(\text{U})/w(\text{Th}) > 1.25$  代表缺氧环境,  $0.75 < w(\text{U})/w(\text{Th}) < 1.25$  代表贫氧环境,  $w(\text{U})/w(\text{Th}) < 0.75$  代表氧化环境<sup>[13]</sup>。本区样品  $w(\text{V})/w(\text{Cr})$  均值为 1.18,  $w(\text{U})/w(\text{Th})$  均值为 0.29, 反映了古海水为富氧环境。

表2 皖北新元古代砂质灰岩微量元素质量分数及比值  
Tab.2 Trace element composition and ratios of the Neoproterozoic sandy limestone in northern Anhui province

| 样品号   | 所属地层               | $w_B/10^{-6}$ |       |        |      |       |        |       |      |      |        |       |      |      | $w(\text{V})/w(\text{Cr})$ | $w(\text{U})/w(\text{Th})$ | $w(\text{Sr})/w(\text{Ba})$ |
|-------|--------------------|---------------|-------|--------|------|-------|--------|-------|------|------|--------|-------|------|------|----------------------------|----------------------------|-----------------------------|
|       |                    | V             | Cr    | Mn     | Co   | Rb    | Sr     | Zr    | Nb   | Mo   | Ba     | Pb    | Th   | U    |                            |                            |                             |
| ZQ-16 | Pt <sub>3</sub> wj | 5.73          | 4.75  | 932.00 | 3.41 | 11.00 | 181.00 | 5.45  | 0.23 | 0.12 | 20.50  | 6.72  | 1.03 | 0.12 | 1.21                       | 0.12                       | 8.83                        |
| ZQ-22 | Pt <sub>3</sub> zq | 30.60         | 28.20 | 128.00 | 0.85 | 41.80 | 105.00 | 29.20 | 0.29 | 0.22 | 215.00 | 6.20  | 3.00 | 0.92 | 1.08                       | 0.31                       | 0.48                        |
| 08Z-8 | Pt <sub>3</sub> ny | 17.40         | 10.00 | 85.00  | 1.17 | 13.90 | 258.00 | 12.80 | 0.19 | 0.16 | 39.10  | 4.39  | 1.28 | 0.50 | 1.74                       | 0.39                       | 6.59                        |
| 08Z-3 | Pt <sub>3</sub> zw | 11.40         | 9.92  | 105.00 | 0.96 | 20.60 | 800.00 | 12.90 | 0.22 | 0.18 | 68.00  | 10.90 | 1.73 | 0.96 | 1.15                       | 0.55                       | 11.76                       |
| 08Z-4 | Pt <sub>3</sub> zw | 21.20         | 20.00 | 132.00 | 1.35 | 53.10 | 695.00 | 39.80 | 0.31 | 0.34 | 189.00 | 22.20 | 7.15 | 1.66 | 1.06                       | 0.23                       | 3.68                        |
| 平均值   |                    | 17.27         | 14.57 | 276.40 | 1.55 | 28.08 | 407.80 | 20.03 | 0.25 | 0.20 | 106.32 | 10.08 | 2.84 | 0.83 | 1.18                       | 0.29                       | 3.83                        |

Mn 在自然界中以自生为主, 碎屑 Mn 较少, 作为古环境的指示剂比 Sr 更有利, 从浅水到深水呈递增趋势。本区样品  $w(\text{Mn})$  值变化较大, 介于  $85 \times 10^{-6} \sim 932 \times 10^{-6}$ ,  $w(\text{Cr})$  介于  $4.75 \times 10^{-6} \sim 28.20 \times 10^{-6}$ , 反映海平面升降频繁。另外, 样品中  $w(\text{Co})$ ,  $w(\text{Rb})$  平均值为  $1.55 \times 10^{-6}$  和  $28.08 \times 10^{-6}$ , 远大于其碳酸盐岩平均值 ( $0.1 \times 10^{-6}$  和  $3.0 \times 10^{-6}$ ), 沉积物中陆源碎屑混入较多。  $w(\text{Zr})$  和  $w(\text{Pb})$  基本接近于正常碳酸盐岩平均值。

2.3 稀土元素质量分数及其特征值

皖北新元古代灰岩稀土元素测试结果及比值列于表3, 其中  $\Sigma \text{REE}$  为稀土总量 (不包括 Y 元素),  $\Sigma w(\text{Ce})/\Sigma w(\text{Yb})$  为轻、重稀土元素比值, 在一定程度上反映了样品的轻、重稀土的分异情况, 在同一岩石类型中, 这一数值较大, 表明轻稀土富集, 重稀土亏损。  $(w(\text{La})/w(\text{Yb}))_N$  (N 代表球粒陨石标准化, 见表3) 是稀土元素球粒陨石标准化图解中分布曲线的斜率。  $(w(\text{La})/w(\text{Sm}))_N$  和  $(w(\text{Gd})/w(\text{Yb}))_N$  分别反映了轻稀土、重稀土各自内部的分异程度, 该值越小, 反映分异程度越低。  $\delta \text{Ce}$  和  $\delta \text{Eu}$  表示的是 Ce, Eu 相对其相邻元素的分异程度, 往往与古海洋氧化还原环境和物源等因素有关。  $w(\text{Y})/w(\text{Ho})$  和  $w(\text{Y})/w(\text{Dy})$  是反映 Y 相对其相邻元素 Ho 和 Dy 的分异程度。

从表3可以看出, 皖北新元古代灰岩稀土总量 ( $\Sigma \text{REE}$ ) 总体较小但变化较大, 介于  $17.93 \times 10^{-6} \sim 106.9 \times 10^{-6}$ , 平均为  $45.78 \times 10^{-6}$ , 低于北美页岩 ( $173.2 \times 10^{-6}$ , 文献 [14]), 但高于本区同期灰岩稀土总量 (平均  $10.38 \times 10^{-6}$ , 作者数据)。其中轻稀土 (LREE) 为  $15.08 \times 10^{-6} \sim 96 \times 10^{-6}$  (平均  $40.40 \times 10^{-6}$ ), 重稀土 (HREE) 为  $2.51 \times 10^{-6} \sim 10.9 \times 10^{-6}$  (平均  $5.38 \times 10^{-6}$ )。

皖北新元古代砂质灰岩  $(w(\text{La})/w(\text{Yb}))_N$  变化较大, 介于 5.60~17.34 (均值 9.6), 轻重稀土元素之间分馏明显;  $(w(\text{La})/w(\text{Sm}))_N$  变化较大, 为 2.94~6.32 (平均 3.91), 轻稀土分异明显;  $(w(\text{Gd})/w(\text{Yb}))_N$  为 1.41~2.47 (平均 1.83), 重稀土分异较弱。上述数据表明, 皖北新元古代砂质灰岩总体沉积环境相似, 但仍存在一些区别。研究区样品  $\delta \text{Ce}$  介于 0.28~1.02 之间, 平均

为 0.82，有弱的 Ce 负异常；同时， $\delta\text{Eu}$  为 0.51~0.68，平均 0.59，有明显的 Eu 负异常。这符合一般海相灰岩出现程度不等的 Ce 的负异常和明显的 Eu 的负异常。

表 3 皖北新元古代灰岩稀土元素质量分数

Tab.3 REE composition of the Neoproterozoic sandy limestone in northern Anhui province

/10<sup>-6</sup>

| 样品号   | 采样地点 | 所属地层               | $w_{\text{B}}$ |       |      |       |      |      |      |      |      |      |      |      |
|-------|------|--------------------|----------------|-------|------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|
|       |      |                    | La             | Ce    | Pr   | Nd    | Sm   | Eu   | Gd   | Tb   | Dy   | Ho   | Er   | Tm   |
| ZQ-16 | 耳毛山  | Pt <sub>3</sub> wj | 3.32           | 6.62  | 0.84 | 3.45  | 0.71 | 0.14 | 0.78 | 0.11 | 0.76 | 0.17 | 0.49 | 0.07 |
| ZQ-22 | 狼窝山  | Pt <sub>3</sub> zq | 23.40          | 11.70 | 3.72 | 14.30 | 2.33 | 0.45 | 2.45 | 0.28 | 1.87 | 0.44 | 1.18 | 0.16 |
| 08Z-8 | 狼窝山  | Pt <sub>3</sub> ny | 3.45           | 7.00  | 0.86 | 3.50  | 0.69 | 0.14 | 0.68 | 0.09 | 0.65 | 0.15 | 0.42 | 0.07 |
| 08Z-3 | 焦山   | Pt <sub>3</sub> zw | 4.71           | 8.36  | 1.05 | 4.27  | 0.82 | 0.19 | 0.88 | 0.12 | 0.83 | 0.20 | 0.56 | 0.08 |
| 08Z-4 | 焦山   | Pt <sub>3</sub> zw | 22.50          | 44.40 | 4.54 | 19.90 | 4.01 | 0.65 | 3.77 | 0.47 | 2.91 | 0.59 | 1.53 | 0.21 |

续表 3

| 样品号   | $w_{\text{B}}$ |      |                    |       |       |                      |                             |                             |                             |                   |                   |       |      |
|-------|----------------|------|--------------------|-------|-------|----------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-------------------|-------------------|-------|------|
|       | Yb             | Lu   | $\Sigma\text{REE}$ | LREE  | HREE  | $\Sigma\text{Ce/Yb}$ | $(\text{La/Yb})_{\text{N}}$ | $(\text{La/Sm})_{\text{N}}$ | $(\text{Gd/Yb})_{\text{N}}$ | $\delta\text{Eu}$ | $\delta\text{Ce}$ | Y/Ho  | Y/Dy |
| ZQ-16 | 0.40           | 0.07 | 17.93              | 15.08 | 2.85  | 5.29                 | 5.60                        | 2.94                        | 1.57                        | 0.58              | 0.95              | 29.35 | 6.57 |
| ZQ-22 | 0.91           | 0.14 | 63.33              | 55.90 | 7.43  | 7.52                 | 17.34                       | 6.32                        | 2.17                        | 0.58              | 0.28              | 34.55 | 8.13 |
| 08Z-8 | 0.39           | 0.06 | 18.15              | 15.64 | 2.51  | 6.23                 | 5.96                        | 3.15                        | 1.41                        | 0.62              | 0.97              | 28.4  | 6.55 |
| 08Z-3 | 0.47           | 0.07 | 22.61              | 19.4  | 3.21  | 6.04                 | 6.76                        | 3.61                        | 1.51                        | 0.68              | 0.88              | 34.85 | 8.40 |
| 08Z-4 | 1.23           | 0.19 | 106.9              | 96    | 10.90 | 8.81                 | 12.33                       | 3.53                        | 2.47                        | 0.51              | 1.02              | 27.63 | 5.60 |

$\Sigma\text{REE}$  不包括 Y,  $\text{LREE} = \Sigma w(\text{La}) - w(\text{Eu})$ ,  $\text{HREE} = \Sigma w(\text{Gd}) - w(\text{Lu})$ ;  $\delta\text{Eu} = \text{Eu}_{\text{N}}/\text{SQRT}(\text{Sr}_{\text{N}} + \text{Gd}_{\text{N}})$ ;  
 $\delta\text{Ce} = \text{Ce}_{\text{N}}/\text{SQRT}(\text{La}_{\text{N}} + \text{Pr}_{\text{N}})$ . N 代表球粒陨石标准化数据.

研究区样品的  $w(\text{Y})/w(\text{Ho})$  和  $w(\text{Y})/w(\text{Dy})$  分别为 27.63~34.85 (平均 30.96) 和 5.6~8.4 (平均 7.05)，且两者具有较好的正相关性， $w(\text{Y})/w(\text{Ho})$  高于后太古界澳大利亚页岩的平均值 (PAAS, 约 27)，介于 PAAS 和 limestone 之间 (图 3)。

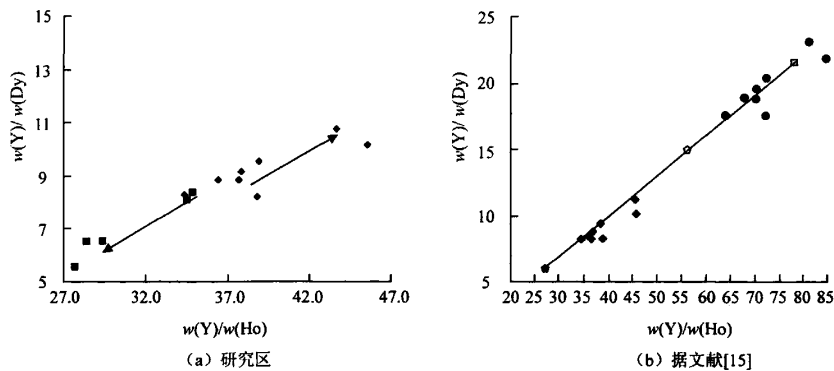


图 3  $w(\text{Y})/w(\text{Ho})$ - $w(\text{Y})/w(\text{Dy})$ 图解

Fig.3  $w(\text{Y})/w(\text{Ho})$ - $w(\text{Y})/w(\text{Dy})$  diagram

采用 Sun and McDonough<sup>[16]</sup> 推荐的球粒陨石数据对皖北新元古代灰岩进行了标准化，其稀土配分模式见图 4。从图 4 中可以看出，除  $\Sigma\text{REE}$  存在区别外，各样品稀土配分模式基本平行，均为轻稀土富集、重稀土亏损型，轻重稀土之间分异明显。总的来看，稀土配分模式和平均上地壳配分模式<sup>[16]</sup>

一致,但总量明显偏低.细分之下,La-Eu段表现为明显的右倾,反映轻稀土元素之间分异明显;Gd-Lu段比较平缓,表明重稀土之间分异较弱.所有样品在Eu处均出现了相似程度低谷,而在Ce处除个别样品(ZQ-22)外,基本上没有明显的异常出现.

### 3 $w(\text{LREE})/w(\text{HREE})$ 值回归分析

#### 3.1 元素相关性

由于不同的元素组合反映了不同的沉积地球化学特征以及影响它们形成的各种古构造、气候条件<sup>[17]</sup>,因此物理化学及地质条件相似的环境,沉积物元素组合也相近.为了更好地理解样品主微量元素之间的相互关系,选择样品的部分主量元素、稀土元素总量及有关参数进行了R型聚类分析,结果见图5.结果表明, $\Sigma \text{REE}$ , LREE, HREE等稀土总量和受控于陆源碎屑的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,海水中的 $\text{CaO} + \text{MgO}$ 距离系数小,相关性强.

#### 3.2 回归分析

对 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO} + \text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$ 等常量元素与稀土总量 $\Sigma \text{REE}$ , LREE, HREE进行相关性分析(图6),可见 $\text{SiO}_2 - \text{LREE}/\text{HREE}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{LREE}/\text{HREE}$ 为线性正相关,  $\text{CaO} + \text{MgO} - \text{LREE}/\text{HREE}$ 为线性负相关,且每一组中性函数斜率基本相同.

本区同期灰岩的数据(作者另文发表)集中在线性的一端,这表明从纯灰岩到砂质灰岩再到陆源碎屑岩,其 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ 等碎屑岩成分在不断增加,而 $w(\text{CaO} + \text{MgO})$ 相应减少,且稀土总量LREE和HREE随之发生相应变化.基于每一组线性函数斜率近同,推测其比值 $\text{LREE}/\text{HREE}$ 应保持不变,这就表明本区碎屑物源供应稳定,砂质灰岩中陆源碎屑与本区史家组(刘老碑组)大量页岩的源区相同.此线性关系也就反映了该区新元古代沉积岩常量元素与稀土总量的变化特征.为证明此规律,可利用前人数据<sup>[18]</sup>,对 $\text{SiO}_2 - \text{LREE}/\text{HREE}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{LREE}/\text{HREE}$ 和 $(\text{CaO} + \text{MgO}) - \text{LREE}/\text{HREE}$ 线性关系进行反演.

文献[18]对皖北新元古代刘老碑组页岩的地球化学特征进行了研究,并指出了页岩形成于大陆岛弧构造背景下的弧后盆地沉积环境.其研究区北部与本研究区为同一区域,刘老碑组也就是宿州地区原称的史家组.将刘老碑页岩中 $w(\text{SiO}_2)$ ,  $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ ,  $w(\text{CaO} + \text{MgO})$ 的数据资料,代入线性方程(图6中的回归方程),并依次计算出刘老碑页岩的LREE, HREE及其比值(表4),结果发现根据线性方程计算出的 $\text{LREE}/\text{HREE}$ 值(9.03~9.28)和实际值基本相符,证实了刘老碑页岩应位于图6中直线的另一端,说明砂质灰岩中碎屑成分和刘老碑页岩为相同源区.同时 $\text{LREE}/\text{HREE}$ 值在9.1附近变化,也证实了李双应等<sup>[18]</sup>指出本区为大陆岛弧背景下的弧后盆地.

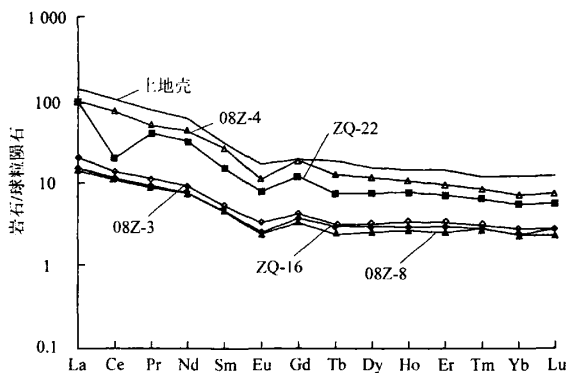


图4 皖北新元古代砂质灰岩稀土元素配分模式

Fig. 4 Chondrite normalized REE diagram of the Neoproterozoic sandy limestone in northern Anhui province

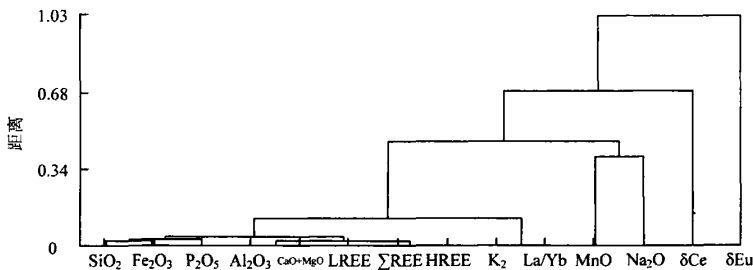


图5 元素R型聚类谱系图

Fig. 5 Lineage diagram of R-type cluster elements

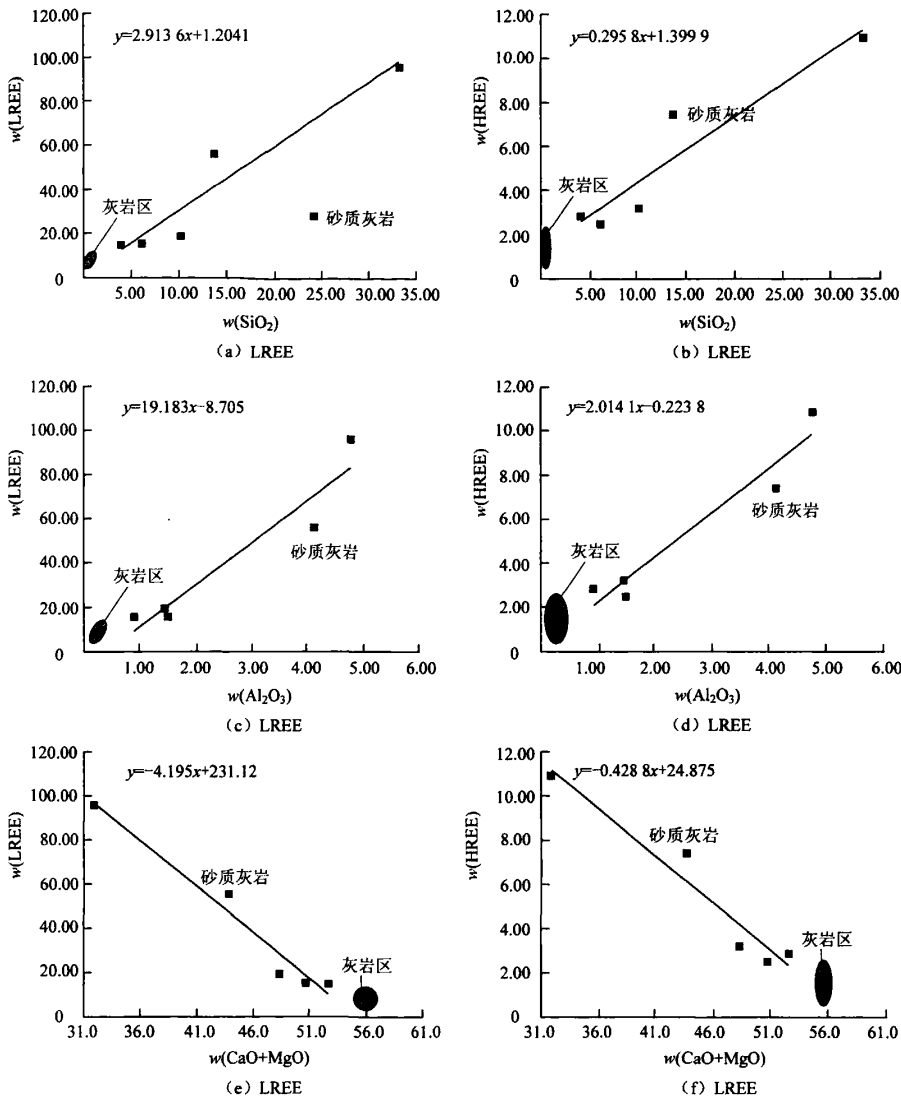


图 6 皖北新元古代砂质灰岩图解

Fig. 6 Neoproterozoic sandy limestone in northern Anhui province

表 4 刘老碑页岩  $w(\text{LREE})/w(\text{HREE})$  值

Tab. 4  $w(\text{LREE})/w(\text{HREE})$  ratios of shales in the Liulaobei formation

| 常量元素                           | 平均质量<br>分数/% | 反演值 ( $w_B$ )   |                 |           | 实际值 ( $w_B$ ) |
|--------------------------------|--------------|-----------------|-----------------|-----------|---------------|
|                                |              | LREE/ $10^{-6}$ | HREE/ $10^{-6}$ | LREE/HREE | LREE/HREE     |
| SiO                            | 257.01       | 167.10          | 18.50           | 9.03      |               |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 20.97        | 393.56          | 42.46           | 9.27      | 9.5           |
| CaO + MgO                      | 1.48         | 224.90          | 24.24           | 9.28      |               |

4 结论和讨论

研究表明，本区砂质灰岩以 CaO，SiO<sub>2</sub>，Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，MgO 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为主，是正常的浅海沉积环境，

且成岩作用过程中受到较多陆源碎屑物质的影响,过高的  $w(\text{CaO})/w(\text{MgO})$  值表明了温湿的气候条件,而  $w(\text{V})/w(\text{Cr}) < 2$ ,  $w(\text{U})/w(\text{Th}) < 0.75$  反映了海水为富氧环境。

整体看来,皖北新元古代砂质灰岩稀土总量偏低,平均为  $45.78 \times 10^{-6}$ ,低于北美页岩,但高于同期灰岩稀土总量;其参数  $(w(\text{La})/w(\text{Yb}))_{\text{N}}$  介于 5.60 ~ 17.34 (均值 9.6),轻重稀土元素之间分馏明显;  $(w(\text{La})/w(\text{Sm}))_{\text{N}}$  变化较大,为 2.94 ~ 6.32 (平均 3.91),轻稀土分异明显;  $(w(\text{Gd})/w(\text{Yb}))_{\text{N}}$  为 1.41 ~ 2.47 (平均 1.83),重稀土分异较弱。研究区样品  $\delta\text{Ce}$  介于 0.28 ~ 1.02 之间,平均为 0.82,有弱的 Ce 负异常;同时,  $\delta\text{Eu}$  为 0.51 ~ 0.68,平均 0.59,有明显的 Eu 负异常。这符合海相灰岩出现程度不等的 Ce 的负异常和明显的 Eu 的负异常规律。

由于 Y 和 Ho 具有非常接近的离子半径,它们在地质环境中通常具有一致的地球化学行为,矿物中的  $w(\text{Y})/w(\text{Ho})$  通常保持为一常数 (约 27)。即便是在硅质岩或碎屑岩中, Y 和 Ho 一般也不发生明显的分异而保持在 27 左右,如北美页岩和后太古代澳大利亚页岩平均值。然而,在海相碳酸盐岩沉积中, Y - Ho 往往发生分异,如南太平洋海水的  $w(\text{Y})/w(\text{Ho})$  达到了 57,而西太平洋 Coral Sea 更是具有高达近 80<sup>[14]</sup>。皖北新元古代砂质灰岩的  $w(\text{Y})/w(\text{Ho})$  与  $w(\text{Y})/w(\text{Dy})$  具有很好的线性关系,并介于 PAAS 和 Limestone 之间,基本靠近 27,其成岩作用受到陆源物质的影响,较低的 Y/Ho 应该源于物源区。

通过元素相关性聚类分析,发现  $\Sigma\text{REE}$ , LREE, HREE 等稀土总量和受控于陆源碎屑的  $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ ,  $w(\text{SiO}_2)$ ,  $w(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ , 海水中的  $w(\text{CaO} + \text{MgO})$  相关性强,具体来说  $w(\text{LREE})$ ,  $w(\text{HREE})$  和  $w(\text{SiO}_2)$ ,  $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$  呈线性正相关,  $w(\text{LREE})$ ,  $w(\text{HREE})$  和  $w(\text{CaO} + \text{MgO})$  呈线性负相关;反映了该区新元古代沉积岩常量元素与稀土总量的变化特征,并证实了该区砂质灰岩中陆源碎屑与刘老碑页岩来自同一源区。

区内九顶山组在伴随海相热液作用过程中,出现大量形成于离大陆较近的边缘浅海碳酸盐台地形成的硅质结核<sup>[19]</sup>,并结合该区刘老碑组页岩形成于大陆岛弧构造背景下的弧后盆地沉积环境的认识<sup>[18]</sup>,推断该区在新元古代应属于与 Grenvill 造山有关的 (汇聚型)。同时又具有伸展性质的弧后盆地。当时海洋环境可能是介于现代红海 (热点型) 和太平洋中脊 (洋中脊型) 之间的一种环境,具有伸展的性质,相当于现代的冲绳海槽或日本海。这种推断得到了区内发育的少量侵入到赵圩组和倪园组中的辉绿岩脉的年代学 (1.1 ~ 0.9 Ga)<sup>[20]</sup> 的支持,即该区新元古代相当于 Rodinia 超大陆的聚合期<sup>[21]</sup>。

#### 参考文献:

- [1] 吴根耀. 造山带地层学 [M]. 成都: 四川科学技术出版社, 2000.
- [2] 张志斌, 李忠权, 李朝阳, 等. 中天山下石炭统马鞍山组重结晶灰岩热水沉积成因的地球化学初步分析 [J]. 矿物岩石, 2007, 27 (2): 70 - 77.
- [3] 刘瑞娥, 卫孝峰, 王雅丽, 等. 泥质岩稀土元素地球化学特征在物源分析中的意义——以鄂尔多斯盆地上古生界为例 [J]. 天然气地球科学, 2005, 16 (6): 788 - 791.
- [4] 李军, 桑树勋, 林会喜, 等. 渤海湾盆地石炭二叠系稀土元素特征及其地质意义 [J]. 沉积学报, 2007, 25 (4): 589 - 596.
- [5] 陈庆春, 吴智平, 李伟. 济阳拗陷稀土元素特征及其在物源对比中的应用 [J]. 地质论评, 2003, 49 (6): 622 - 629.
- [6] 李双应, 李任伟, 岳书仓, 等. 大别山北缘暨邻区中生代砂岩稀土元素的地球化学特征及对源岩的制约 [J]. 中国稀土学报, 2004, 22 (4): 512 - 517.
- [7] 乔秀夫, 高林志. 华北中新元古代及早古生代地震灾变事件及与 Rodinia 的关系 [J]. 科学通报, 1999, 44 (16): 1753 - 1757.
- [8] 安徽省地质矿产局. 安徽省区域地质志 [M]. 北京: 地质出版社, 1987: 517 - 518.
- [9] 高剑峰, 陆建军, 赖明远, 等. 岩石样品中微量元素的高分辨率等离子质谱分析 [J]. 南京大学学报: 自然科学版, 2003, 39 (6): 844 - 850.
- [10] 刘英俊, 曹励明, 李兆麟, 等. 元素地球化学 [M]. 北京: 科学出版社, 1984.

(下转第 350 页)



13 (2): 1-7.

- [9] SEN A K, GUHA S. The geochemistry of the weathering sequences - present and past - in and around the pottangi and panchpatmali bauxite - bearing plateaus, Orissa, India [J]. *Chemical Geology*, 1987, 63: 233-274.
- [10] DIKO L, VERVOORT A, VERGAUWEN I. Geostatistical modelling of lateritic bauxite orebodies in surinam; effect of the vertical dimension [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2001, 73: 131-153.
- [11] 刘平. 八论贵州之铝土矿—黔中—渝南铝土矿成矿背景及成因探讨 [J]. *贵州地质*, 2001, 18 (4): 238-243.

(责任编辑 李文清)

(上接第 343 页)

- [11] 邓宏文, 钱凯. 沉积地球化学与环境分析 [M]. 兰州: 甘肃科学技术出版社, 1993.
- [12] SCHEFFLER K, BUEHMANN D, SCHWARK L. Analysis of late Palaeozoic glacial to postglacial sedimentary successions in South Africa by geochemical proxies - Response to climate evolution and sedimentary environment [J]. *PALAEO*, 2006, 240 (6): 184-203.
- [13] 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: 111-129.
- [14] GROMET L P, DYMEK R F, HASKIN L A, et al. The " North American Shale Composite": its compilation, major and trace element characteristics [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1984, 48: 2469-2482.
- [15] TANAKA K, MIURA N, ASAHAR Y, et al. Rare earth element and strontium isotopic study of seamount - type limestone in Mesozoic accretionary complex of Southern Chichibu Terrane, central Japan; implication for incorporation process of seawater REE into limestones [J]. *Geochemical Journal*, 2003, 37: 163-180.
- [16] SUN S S, MCDONOUGH W F. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implication for mantle composition and process [C]//*Magmatism in the Oceanic Basins*. London: Geological Society, 1989.
- [17] 余光明, 张哨楠, 王成善. 西藏地区侏罗、白垩及第三系地层泥质岩的微量元素聚类分析及成果解释 [J]. *沉积与特提斯地质*, 1990 (5): 1-7.
- [18] 李双应, 岳书仓, 杨建, 等. 皖北新元古代刘老碑组页岩的地球化学特征及其地质意义 [J]. *地质科学*, 2003, 38 (2): 241-253.
- [19] 严贤勤, 孟凡巍, 袁训来. 徐淮地区新元古代九顶山组燧石结核的地球化学特征 [J]. *微体古生物学报*, 2006, 23 (3): 295-302.
- [20] 柳永清, 高林志, 刘燕学, 等. 徐淮地区新元古代初期镁铁质岩浆事件的锆石 U-Pb 定年 [J]. *科学通报*, 50 (22): 2514-2521.
- [21] LI Z X, BOGDANOVA S V, COLLINS A S, et al. Assembly, configuration, and break-up history of Rodinia: a synthesis [J]. *Precambrian Research*, 2008, 160 (1/2): 179-210.

(责任编辑 李文清)

作者: [陈松](#), [桂和荣](#), [孙林华](#), [贺振宇](#), [马艳平](#), [CHEN Song](#), [GUI He-rong](#), [SUN Lin-hua](#), [HE Zhen-yu](#), [MA Yan-ping](#)

作者单位: [陈松, 桂和荣, 孙林华, 马艳平, CHEN Song, GUI He-rong, SUN Lin-hua, MA Yan-ping \(宿州学院, 地理与环境科学系, 安徽, 宿州, 234000\)](#), [贺振宇, HE Zhen-yu \(南京大学, 地球科学系, 南京, 210093\)](#)

刊名: [河南理工大学学报 \(自然科学版\)](#) 

英文刊名: [JOURNAL OF HENAN POLYTECHNIC UNIVERSITY \(NATURAL SCIENCE\)](#)

年, 卷(期): 2010, 29 (3)

## 参考文献 (21条)

1. [LI Z X;BOGDANOVA S V;COLLINS A S](#) [Assembly, configuration, and break-up history of Rodinia:a synthesis](#) 2008 (1/2)
2. [柳永清;高林志;刘燕学](#) [徐淮地区新元古代初期镁铁质岩浆事件的锆石U-Pb定年](#)
3. [高剑峰;陆建军;赖明远](#) [岩石样品中微量元素的高分辨率等离子质谱分析](#) [期刊论文]-[南京大学学报\(自然科学版\)](#) 2003 (06)
4. [安徽省地质矿产局](#) [安徽省区域地质志](#) 1987
5. [乔秀夫;高林志](#) [华北中新元古代及早古生代地震灾变事件及与Rodinia的关系](#) [期刊论文]-[科学通报](#) 1999 (16)
6. [李双应;李任伟;岳书仓](#) [大别山北缘暨邻区中新生代砂岩稀土元素的地球化学特征及对源岩的制约](#) [期刊论文]-[中国稀土学报](#) 2004 (04)
7. [陈庆春;吴智平;李伟](#) [济阳拗陷稀土元素特征及其在物源对比中的应用](#) [期刊论文]-[地质论评](#) 2003 (06)
8. [李军;桑树勋;林会喜](#) [渤海湾盆地石炭二叠系稀土元素特征及其地质意义](#) [期刊论文]-[沉积学报](#) 2007 (04)
9. [刘瑞娥;卫孝峰;王雅丽](#) [泥质岩稀土元素地球化学特征在物源分析中的意义——以鄂尔多斯盆地上古生界为例](#) [期刊论文]-[天然气地球科学](#) 2005 (06)
10. [严贤勤;孟凡巍;袁训来](#) [徐淮地区新元古代九顶山组燧石结核的地球化学特征](#) [期刊论文]-[微体古生物学报](#) 2006 (03)
11. [李双应;岳书仓;杨建](#) [皖北新元古代刘老碑组页岩的地球化学特征及其地质意义](#) [期刊论文]-[地质科学](#) 2003 (02)
12. [余光明;张哨楠;王成善](#) [西藏地区侏罗、白垩及第三系地层泥质岩的微量元素聚类分析及成果解释](#) 1990 (05)
13. [SUN S S;MCDONOUGH W F](#) [Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts:implication for mantle composition and process](#) 1989
14. [TANAKA K;MIURA N;ASAHAH Y](#) [Rare earth element and strontium isotopic study of seamount-type limestone in Mesozoic accretionary complex of Southern Chichibu Terrane,central Japan:implication for incorporation process of seawater REE into limestones](#) 2003
15. [GROMET L P;DYMEK R F;HASKIN L A](#) [The "North American Shale Composite":its compilation,major and trace element characteristics](#) 1984
16. [JONES B;MANNING D A C](#) [Comparison of geochemical indices used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstones](#) 1994
17. [SCHEFFLER K;BUEHMANN D;SCHWARK L](#) [Analysis of late Palaeozoic glacial to postglacial sedimentary successions in South Africa by geochemical proxies-Response to climate evolution and sedimentary environment](#) 2006 (06)
18. [邓宏文;钱凯](#) [沉积地球化学与环境分析](#) 1993

19. [刘英俊;曹励明;李兆麟](#) [元素地球化学](#) 1984
20. [张志斌;李忠权;李朝阳](#) [中天山下石炭统马鞍山组重结晶灰岩热水沉积成因的地球化学初步分析](#)[期刊论文]-[矿物岩石](#) 2007(02)
21. [吴根耀](#) [造山带地层学](#) 2000

本文链接: [http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical\\_jgxyxb201003010.aspx](http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_jgxyxb201003010.aspx)