

## 淮南潘二矿太原组灰岩稀土元素特征及沉积环境的分析

吴斌, 吴盾, 万宗启, 刘桂建, 孙若愚

(中国科学院壳幔物质与环境重点实验室, 中国科学技术大学地球与空间科学学院, 安徽合肥 230026)

**摘要:** 选择淮南潘二煤矿石炭系太原组 13 层灰岩作为研究对象, 在岩石学基础上对其稀土元素地球化学特征进行了分析, 并探讨了灰岩中稀土元素的来源, 进而对其沉积环境进行解释。结果表明: 各层灰岩中 Zr, Th, Sc 含量较低且 Y/Ho 比值较高, 表明各层灰岩均未受到陆源碎屑物的混染; 其中轻稀土(LREE)弱亏损、La 正异常、Y 正异常、高 Y/Ho 值呈现出与正常海相碳酸盐岩相似的稀土元素特征, 这反映了灰岩沉积环境具有典型海相沉积的特征;  $\delta\text{Ce}$  反映出各层灰岩沉积时氧化还原条件不同;  $\delta\text{Eu}$  正异常反映了整个灰岩段沉积时处于近海岸环境, 并伴随有陆相有机物质分解风化, 进而进入灰岩沉积水体中, 从而使 Eu 呈现显著的正异常。

**关键词:** 太原组; 稀土元素特征; 沉积环境; 潘二煤矿

**中图分类号:** P594; P618      **文献标识码:** A      doi:10.3969/j.issn.0253-2778.2013.05.002

**引用格式:** Wu Bin, Wu Dun, Wan Zongqi, et al. Geochemical characteristics of REE in limestone of the Taiyuan Formation, Paner coalmine and their constraint on depositional environment[J]. Journal of University of Science and Technology of China, 2013, 43(5): 355-362.

吴斌, 吴盾, 万宗启, 等. 淮南潘二矿太原组灰岩稀土元素特征及沉积环境的分析[J]. 中国科学技术大学学报, 2013, 43(5): 355-362.

## Geochemical characteristics of REE in limestone of the Taiyuan Formation, Paner coalmine and their constraint on depositional environment

WU Bin, WU Dun, WAN Zongqi, LIU Guijian, SUN Ruoyu

(CAS Key Laboratory of Crust-Mantle Materials and Environments, and School of Earth and Space Sciences, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

**Abstract:** Based on a detailed petrologic study, the characteristics of REEs in limestone samples from the Late Carboniferous Epoch Taiyuan Formation in the Huainan Paner coalmine were analyzed. The origin of REEs and the depositional environment of limestone were investigated. Lower concentrations of Zr, Th, Sc, and relatively higher ratios of Y/Ho show that the limestone sediments deposited in a marine environment, with no impact on terrigenous detrital. The characteristics of LREE-depletion, slightly positive La anomaly, positive Y anomaly and high ratio of Y/Ho show that the limestones have similar tendency as the marine carbonate, which indicates that the limestone deposited in a marine environment. However, the Ce

收稿日期: 2013-01-22; 修回日期: 2013-03-20

基金项目: 国家自然科学基金(40873070), 安徽省科技攻关项目(11010401015), 淮南矿业集团科技项目资助。

作者简介: 吴斌, 男, 1988年生, 硕士生。研究方向: 地球化学。E-mail: wbin\_1988@163.com

通讯作者: 刘桂建, 教授/博士。E-mail: lgj@ustc.edu.cn

anomaly in the limestone samples reflects a transition process of a reducing-oxidizing environment during the deposition. The positive Eu anomaly reflects that the limestone from Taiyuan Formation was formed in a near coastal environment with the input of weathered terrestrial organic matter.

**Key words:** Taiyuan Formation; REE characteristics; depositional environment; Paner coalmine

## 0 引言

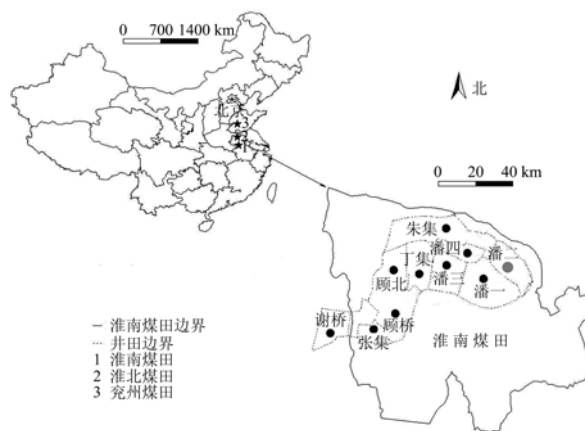
稀土元素是具有相似物理化学性质的一组元素,它们在沉积岩成岩过程中均一化程度高,性质稳定,不易随水介质迁移。另外,变质作用对沉积岩中稀土元素的含量和分布的影响也不显著<sup>[1]</sup>。前人研究表明,沉积岩中稀土元素的含量特征、分布模式、赋存状态以及其他地球化学参数可以示踪岩石的地质成因、源区供给,从而区分不同的物源环境<sup>[2]</sup>;同时沉积岩中稀土元素的含量变化还可以为岩石圈和沉积环境的演化、后生地质构造作用以及岩浆岩侵入等地质过程提供相关的证据<sup>[3-5]</sup>。通过对现代大洋海水的分析以及海底沉积物和古代沉积岩石的研究,人们已经建立了海洋化学沉积物的稀土分布模式<sup>[6-9]</sup>,并用之判断古海水化学性质和恢复古海洋环境<sup>[10-11]</sup>。碳酸盐岩是研究海洋稀土元素良好的载体,它们的含量、配分型式及元素异常能够很好地指示沉积环境。例如,铈(Ce)异常被广泛用作古海水氧化还原状态的指标<sup>[11-12]</sup>;Wang等<sup>[13]</sup>通过对南大西洋深海碳酸盐沉积物的研究建立了用Ce异常识别缺氧事件出现的方法。

淮南太原组灰岩沉积环境一直以来备受关注,但是前人大多是根据岩石类型、结构构造以及生物化石组合特征来进行研究,其中生物化石组合研究程度最高,因为生物化石组合不仅是区域地层对比的有力证据,同时也指示了当时水体环境适于生物的生存繁衍或有利于生物遗体的保存<sup>[14]</sup>。有研究表明,淮南煤田石炭系太原组灰岩主要为生物碎屑灰岩,含丰富的生物化石,如蜓类化石、腕足类化石、腹足类化石、瓣鳃类化石、棘皮类化石等<sup>[15]</sup>。由于本区利用稀土元素反演沉积环境还比较少,因此,本文以潘二煤矿太原组 13 层灰岩作为研究对象,基于灰岩岩石学特征,对灰岩中稀土元素地球化学特征进行了深入研究,并探讨了其与沉积环境之间的内在联系。

## 1 地质背景

淮南煤田位于华北石炭一二叠纪聚煤盆地的东南缘,大地构造位置处在中朝台块南缘,南侧为中生

代合肥拗陷,北侧为蚌埠—太和隆起,西邻中、新生代周口拗陷,东邻郟庐断裂带。其东西延展长达 180 km,南北平均宽 20 km,聚煤面积约为 3 600 km<sup>2</sup>。煤田呈复向斜形态,轴向北西—东,复向斜两翼低山残丘出露前震旦系变质岩、震旦、寒武、奥陶系石灰岩,轴部地面平坦开阔,石炭二叠系地层,掩盖在新生界松散层之下,地层倾角平缓,一般为 5~20°,由一系列宽缓褶曲组成,谢桥古沟向斜、陈桥背斜、潘集背斜为其主要构造单元,北北东向区域性断层大致平行于郟庐断裂,总体构成一组向西倾斜的阶梯式构造<sup>[16]</sup>。本文研究的潘二煤矿位于淮南煤田的东北边缘,地理坐标为东经 116°49′26″~116°51′10″,北纬 32°46′02″~32°50′21″,东西走向长约 11 km,南北宽 1.3~3 km,面积约为 19.7 km<sup>2</sup>,探明煤炭储量为 683 Mt(图 1)。



灰色点代表研究区潘二煤矿

图 1 淮南煤田地理位置以及主要矿区分布图

Fig. 1 Locations of the Huainan Coalfield with main coal mines indicated

淮南煤田石炭系太原组的厚度为 100~120 m,假整合于奥陶系之上,与上覆的山西组为逐渐过渡沉积。岩性主要为灰岩、砂岩和粉砂质泥岩等组成,中央炭质泥岩和薄煤层。淮南煤田太原组沉积地层中有 11~13 层灰岩,本研究区潘二煤矿共发育 13 层灰岩,从上到下编号为 L1~L12(图 2),由于 3 灰厚度较大,人为划分为 L3<sub>上</sub>, L3<sub>下</sub> 两层。灰岩总厚 50~60 m,占整个太原组沉积厚度 50%左右。在淮南煤田太

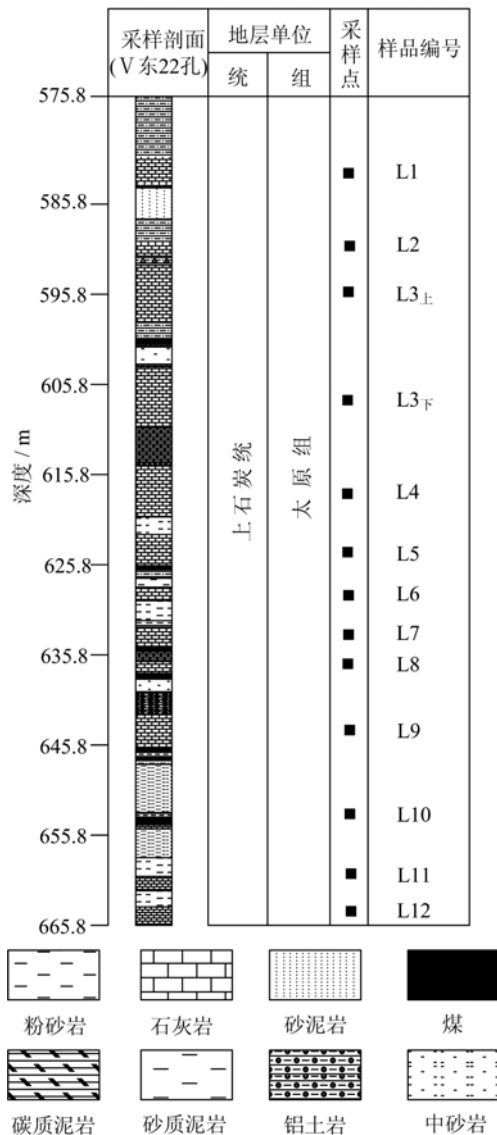


图 2 淮南煤田石炭系太原组沉积层序特征及样品采集剖面

Fig. 2 Generalized stratigraphic columns and lithological characteristics of the Late Carboniferous Taiyuan Formation in the Huainan Coalfield, Anhui, China

原组灰岩沉积序列中,该地区的灰岩层数最多、厚度最大,完整性和连续性都保存非常好<sup>[16-17]</sup>.

## 2 样品采集与分析测试

### 2.1 样品采集

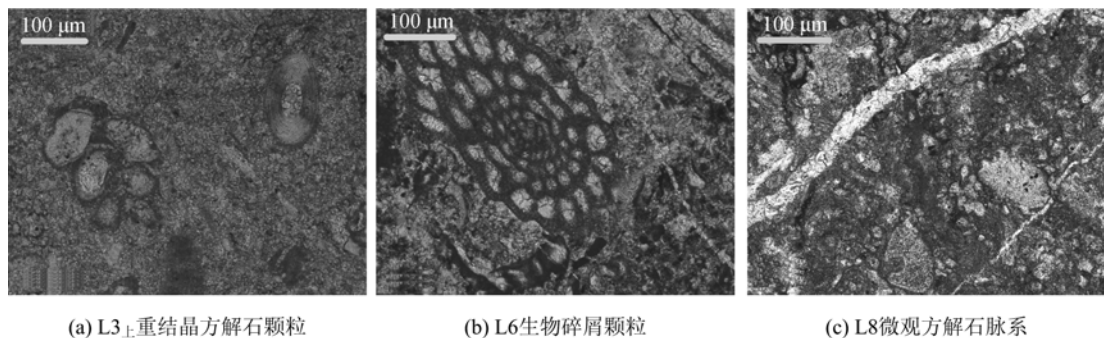
样品采自淮南潘二煤矿 V 东 22 号地面钻孔,包括了从上部 1 灰到下部 12 灰的全部太原组灰岩样品.本次所采集的灰岩样品颜色主要为灰白色,岩性主要为生物碎屑灰岩.由于灰岩沉积的过程中受地下水作用后形成了一些裂隙和空洞,因此多数层位灰岩微裂隙都较为发育,方解石脉充填明显.显微镜下,绝大多数灰岩呈微晶-粉晶结构,可观察到重结晶方解石颗粒、微生物碎屑和充填的方解石脉(图 3).

所采集钻孔剖面连续性较好,保存完整,而且分层清楚,具有很好的代表性.共采集了不同层位的 41 个灰岩样品,本研究选取其中 13 个灰岩样品做微量元素分析,其岩性描述见附录.

由于灰岩样品微量元素含量可能受到陆源碎屑物的影响,因此用于微量元素测试的样品选择有以下标准:①将样品中含有明显陆源物质的样品予以排除;②在显微镜下排除黏土矿物发育明显的灰岩;③挑选出干净的、没有方解石脉系的部分灰岩做化学测试分析;④前处理和测试过程中保证没有其他杂质混入.

### 2.2 测试分析

灰岩样品在粉碎前用去离子水清洗后置于通风柜中滤纸上,使其自然干燥.干燥后样品经机械破碎后用玛瑙研钵研磨至 200 目,粉末样品采用微波消解法进行消解.然后采用 VISTA-PRO 型电感耦合等离子体-光学发射光谱仪(ICP-OES)测定了灰岩样品中 Zr, Th, Sc 以及 REE+Y 等 40 种微量元素的含量,测试工作在中国科学技术大学理化实验中心进行.具体方法如下:将灰岩微波消解样品由载气



(a) L3上重结晶方解石颗粒 (b) L6生物碎屑颗粒 (c) L8微观方解石脉系

图 3 潘二煤矿太原组灰岩单偏光镜下显微照片

Fig. 3 Photomicrographs for the Taiyuan Formation limestone

(氩气)引入雾化系统进行雾化后,以气溶胶形式进入等离子体的轴向通道,在高温(6 000~10 000 K)和惰性气体中被充分去溶剂、蒸发、原子化、电离和激发,发射出所含元素的特征谱线.根据特征谱线的范围及其强度来鉴别样品中微量元素种类及计算相应元素含量.并用灰岩标样 GBW07120(GSR-13)进行数据校正,发现标样中微量元素含量与标准值的吻合度为±10%,这说明样品消解率及实验准确度较高(>90%).另外,约为 10%的样品进行了重复

样的消解和测试,各个微量元素含量的相对标准偏差控制在 5%以内.

### 3 测试结果

鉴于 Y 元素的离子半径与重稀土元素相近,化学性质相似,并且在自然界密切共生,因此本文将 Y 元素也作为重稀土元素.淮南潘二煤矿 13 层太原组灰岩样品 REE+Y 的浓度和地球化学参数(Ce 异常、Eu 异常、Y 异常等以及元素比值)见表 1.潘二

表 1 潘二煤矿太原组灰岩微量元素分析结果(μg/g)

Tab. 1 Results of REE and some trace elements of limestones from Paner Coal Mine (μg/g)

	P2-L1	P2-L2	P2-L3 <sub>上</sub>	P2-L3 <sub>下</sub>	P2-L4	P2-L5	P2-L6	P2-L7	P2-L8	P2-L9	P2-L10	P2-L11	P2-L12	PAAS
La	5.65	9.71	2.32	3.83	4.16	4.36	6.74	2.49	2.99	9.31	7.24	7.09	10.55	38.2
Ce	4.99	11.42	3.05	4.60	4.51	8.92	8.15	2.06	2.48	16.52	15.26	6.04	22.95	79.6
Pr	1.01	1.28	0.42	0.56	0.69	0.84	1.08	0.36	0.43	1.90	1.27	1.11	2.08	8.83
Nd	4.94	5.70	1.78	2.62	3.27	3.19	4.78	1.70	2.04	8.86	5.01	5.24	8.71	33.9
Sm	1.06	0.98	0.32	0.48	0.62	0.50	0.84	0.33	0.40	1.78	0.69	1.02	1.47	5.55
Eu	0.27	0.29	0.09	0.25	0.14	0.15	0.29	0.14	0.17	0.58	0.15	0.25	0.36	1.08
Gd	0.92	1.41	0.33	0.45	0.51	0.43	0.80	0.31	0.37	1.73	0.60	0.95	1.35	4.66
Tb	0.24	0.26	0.07	0.11	0.13	0.19	0.19	0.09	0.11	0.43	0.27	0.24	0.30	0.774
Dy	1.12	1.26	0.33	0.46	0.57	0.40	0.78	0.50	0.60	1.84	0.52	0.94	1.18	4.68
Y	8.35	10.08	6.16	5.99	4.87	3.71	5.30	4.91	5.90	9.73	3.88	7.59	8.72	27
Ho	0.21	0.22	0.14	0.13	0.12	0.17	0.18	0.12	0.15	0.28	0.11	0.20	0.23	0.991
Er	0.82	1.16	0.25	0.34	0.39	0.41	0.61	0.44	0.52	1.25	0.54	0.67	0.87	2.85
Tm	0.10	0.16	0.03	0.04	0.04	0.03	0.07	0.05	0.07	0.16	0.04	0.08	0.10	0.405
Yb	0.66	1.31	0.20	0.27	0.34	0.29	0.54	0.41	0.49	1.14	0.32	0.51	0.80	2.82
Lu	0.07	0.22	0.04	0.02	0.03	0.04	0.07	0.09	0.11	0.14	0.04	0.05	0.20	0.433
LREE	17.9	31.99	7.98	12.34	13.39	17.96	21.88	7.09	8.50	38.96	29.62	20.73	46.12	
HREE	11.52	16.16	3.48	5.78	5.50	2.58	8.52	6.93	8.31	16.8	3.31	10.23	9.76	
ΣREE	29.42	48.15	11.46	18.12	18.89	20.54	30.41	14.01	16.82	55.76	32.94	30.97	55.88	
Y/Ho	39.76	45.82	44.01	46.08	40.58	21.82	29.44	40.92	39.33	34.75	35.27	37.95	37.91	
Zr	3.08	2.72	2.66	2.09	0.57	2.10	1.22	1.95	0.79	2.29	3.66	2.14	1.67	
Sc	0.49	1.61	0.12	0.34	0.22	0.52	0.23	0.15	0.57	0.37	0.14	0.21	0.32	
Th	0.91	1.18	1.11	1.14	1.22	1.02	0.82	1.12	0.87	1.06	1.19	1.08	0.94	
Ce/Ce*	0.49	0.76	0.72	0.73	0.62	1.09	0.71	0.51	0.51	0.92	1.18	0.50	1.14	
Eu/Eu*	1.28	1.16	1.30	2.55	1.14	1.52	1.69	2.12	2.12	1.55	1.11	1.17	1.20	
Pr/Pr*	1.19	0.94	1.06	0.95	1.06	0.93	1.01	1.12	1.12	0.92	0.85	1.16	0.87	
Gd/Gd*	0.70	0.32	0.79	0.54	0.75	0.50	0.66	0.52	0.52	0.68	0.58	0.77	0.8	
Y/Y*	1.37	1.53	2.29	1.95	1.49	1.13	1.13	1.60	1.57	1.08	1.29	1.40	1.34	
(Nd/Yb) <sub>SN</sub>	0.62	0.36	0.73	0.80	0.80	0.91	0.73	0.35	0.35	0.65	1.31	0.86	3.71	
(Dy/Yb) <sub>SN</sub>	1.03	0.58	0.97	1.02	1.01	0.82	0.87	0.74	0.74	0.97	0.99	1.11	3.63	

【注】 标准化后太古代澳大利亚页岩(PAAS)数据根据 Taylor and McLennan(1985)

LREE:轻稀土元素含量.  $LREE = La + Ce + Pr + Nd + Sm + Eu$ .

HREE:重稀土元素含量.  $HREE = Gd + Tb + Dy + Y + Ho + Er + Tm + Yb + Lu$ .

ΣREE:稀土元素总含量.  $\Sigma REE = La + Ce + Pr + Nd + Sm + Eu + Gd + Tb + Dy + Y + Ho + Er + Tm + Yb + Lu$ .

(Nd/Yb)<sub>SN</sub>:Nd 和 Yb 经 PAAS 标准化的比值. (Dy/Yb)<sub>SN</sub>:Dy 和 Yb 经 PAAS 标准化的比值.

δCe:Ce 元素的异常程度;δEu:Eu 元素的异常程度;δPr:Pr 元素的异常程度;δY:Y 元素异常程度;δGd:Gd 元素异常程度.

(Ce<sub>SN</sub>, La<sub>SN</sub>, Pr<sub>SN</sub>, Eu<sub>SN</sub>, Sm<sub>SN</sub>, Gd<sub>SN</sub>, Nd<sub>SN</sub>, Y<sub>SN</sub>, Dy<sub>SN</sub>, Ho<sub>SN</sub>, Tb<sub>SN</sub>为 Ce, La, Pr, Eu, Sm, Gd, Nd, Y, Dy, Ho, Tb 元素 PAAS 标准化值)

$\delta Ce = Ce/Ce^* = Ce_{SN} / \sqrt{La_{SN} \times Pr_{SN}}$ ;  $\delta Eu = Eu/Eu^* = Eu_{SN} / \sqrt{Sm_{SN} \times Gd_{SN}}$ ;  $\delta Pr = Pr/Pr^* = Pr_{SN} / \sqrt{Ce_{SN} \times Nd_{SN}}$ ;

$\delta Y = Y/Y^* = Y_{SN} / \sqrt{Dy_{SN} \times Ho_{SN}}$ ;  $\delta Gd = Gd/Gd^* = Gd_{SN} / \sqrt{Eu_{SN} \times Tb_{SN}}$

煤矿太原组各层灰岩 REE+Y 的含量都较低,但均高于现代海水的 REE+Y 含量 6~7 数量级<sup>[18]</sup>,测试结果利用 PAAS(后太古代澳大利亚页岩)稀土元素含量进行标准化<sup>[19]</sup>,标准化后的稀土元素均表现为平坦的配分模式(图 4)。

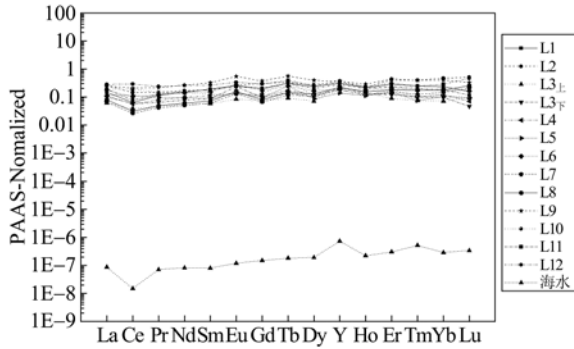
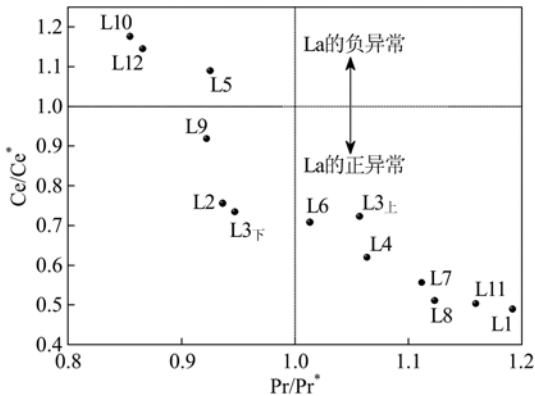


图 4 太原组灰岩、现代海水 PAAS 标准化的稀土元素配分模式图

Fig. 4 Plot of PAAS normalized REE+Y of Taiyuan Formation limestone and average modern seawater

从表 1 可知,潘二煤矿 13 层灰岩样品的轻稀土(LREE)范围为 7.09~46.12  $\mu\text{g/g}$ ,平均为 21.84  $\mu\text{g/g}$ ;重稀土(HREE)范围为 2.58~16.80  $\mu\text{g/g}$ ,平均为 8.55  $\mu\text{g/g}$ ;稀土总量( $\Sigma\text{REE}$ )的范围为 11.46~55.88  $\mu\text{g/g}$ ,平均为 30.05  $\mu\text{g/g}$ 。(Nb/Yb)<sub>SN</sub> 比值是判定轻、重稀土元素相对富集程度的参数<sup>[20]</sup>,绝大部分灰岩样品(Nb/Yb)<sub>SN</sub> 比值在 0.35~0.91 之间,表现为 LREE 相对亏损,HREE 相对富集,但总体上轻、重稀土分异度不大; $\delta\text{Ce}$  值在 0.49~1.18 之间,平均值为 0.77,总体上表现为中度的 Ce 负异常;根据 Bau and Dulski 分析方法<sup>[21]</sup>,利用  $\delta\text{Ce}$  与  $\delta\text{Pr}$  相关性判断出太原组灰岩大部分样品表现为



当  $\text{Ce}/\text{C}^* < 1$  时,La 的正异常存在  
图 5  $\text{Ce}/\text{C}^*$  与  $\text{Pr}/\text{Pr}^*$  相关性图

Fig. 5 Plot of PAAS normalized  $\text{Ce}/\text{C}^*$  versus  $\text{Pr}/\text{Pr}^*$

La 正异常(图 5); $\delta\text{Eu}$  值在 1.11~2.55 之间,平均值为 1.53,表现出较强的 Eu 正异常.样品的 Y 异常值  $\delta\text{Y}$  比值在 1.08~2.29 之间,平均为 1.21,为正异常.Gd 异常  $\delta\text{Gd}$  的值在 0.32~0.8 之间,平均值为 0.62,表现为 Gd 负异常.

## 4 分析与讨论

### 4.1 样品受污染程度讨论

碳酸盐岩是生物化学沉积作用的产物,在相同沉积环境下,其原始元素组成主要受控于沉积物质的来源,但是碳酸盐岩中常混杂有硅酸盐、Fe 和 Mn 氧化物、磷酸盐、硫化物等非碳酸盐组分污染,这些非碳酸盐组分通常含较高浓度的稀土元素,即使少量的混染也会很大程度上掩盖碳酸盐岩本身稀土元素的特征,另外,碳酸盐稀土元素组成在沉积后的埋藏成岩或蚀变过程中也可能发生变动<sup>[22]</sup>.为了更好地解释碳酸盐岩的稀土含量数据,首先要排除非碳酸盐组分的污染,因此本文在灰岩样品选择和前期处理过程中已经最大限度将非碳酸盐组分分离.然而,能否有效地避免这些干扰因素的影响仍然不能进行量的确定.据前人的研究发现,碳酸盐岩中 Zr, Th, Sc 等不溶元素的含量可以用来估计陆源碎屑物质对碳酸盐组分的影响<sup>[6,18]</sup>;页岩中 Zr 元素含量比较高,而低温水体中几乎不含 Zr 元素.太原组灰岩微量元素测试结果表明  $\text{Zr} (< 3.66 \times 10^{-6})$ ,  $\text{Sc} (< 1.61 \times 10^{-6})$ ,  $\text{Th} (< 1.22 \times 10^{-6})$  含量远远低于上地壳中这 3 种元素的含量 ( $\text{Zr} = 240 \times 10^{-6}$ ,  $\text{Sc} = 15 \times 10^{-6}$ ,  $\text{Th} = 2.3 \times 10^{-6}$ )<sup>[23]</sup>,反映出灰岩受到陆源碎屑混入的可能性较低.

Y 和 Ho 两个元素的化学性质、电价和离子半径相近,但是它们的配位性质不同,因此水溶液中二者的行为有较大差异<sup>[24-26]</sup>.现代海水的  $\text{Y}/\text{Ho} > 45$ ,远高于河水或河口水体  $\text{Y}/\text{Ho}$  比 25~28<sup>[27-29]</sup>.一般认为,海相条件下沉积的太古代和太古代以后生物碳酸盐岩的  $\text{Y}/\text{Ho}$  均大于 40<sup>[6,7,9,30]</sup>.表 1 所示的灰岩样品的  $\text{Y}/\text{Ho}$  比值在 29.44~46.08,平均值为 38.74,均表现出远高于陆源沉积或泥质沉积的  $\text{Y}/\text{Ho}$  比值,进一步排除陆源碎屑物质对样品的干扰.

### 4.2 沉积水体特征的稀土元素证据

REE+Y 等元素的离子半径存在差异,页岩标准化后不论是正常海水还是河口或湖泊的稀土配分并不呈现平坦的型式,有的元素有明显的峰值,如

La, Ce, Eu, Pr, Gd 及 Y/Ho 等最明显<sup>[6,8-9,24]</sup>. 碳酸盐中 La, Ce, Eu, Pr, Gd 及 Y 等元素异常及稀土配分模式能够代表不同沉积水体特点, 因此可以根据样品的这些特征来识别其沉积水体是海水、河口还是湖泊. 研究表明, 正常海相碳酸盐岩具有十分明显的稀土分配模式: ①均一的 HREE 富集; ②显著 La, Y 正异常; ③高 Y/Ho 比值; ④氧化海水中沉积的碳酸盐岩具有 Ce 负异常<sup>[7,24]</sup>.

同时, 根据前人研究成果发现, 淮南煤田太原组灰岩主要为生物碎屑灰岩, 富含各种生物化石, 表明太原组沉积了一套稳定的海相碳酸盐, 太原组灰岩的沉积环境从潮下海湾泻湖到浅水潮坪递变, 但总的属于水较浅的陆表海<sup>[15]</sup>. 本文在借鉴前人研究成果的基础上, 对太原组灰岩稀土元素进行了详细研究. 本研究表明太原组灰岩的稀土配分型式与正常海相碳酸盐岩相似. 虽然稀土元素含量明显高于海水稀土含量(图 4), 但是仍然反映了灰岩在化学沉淀过程中继承了海水的稀土元素分布的特点, 说明潘二煤矿石炭系太原组灰岩是在海相的沉积环境中形成的.

#### 4.3 沉积环境指示意义

潘二煤矿太原组 13 层灰岩基本具有一致的地球化学特征, 如低含量 Zr, Th, Sc 等不溶元素以及相似的稀土含量配分模式. 总的来看, 灰岩样品的稀

土配分型式具有以下特征: ①LREE 弱亏损; ②Eu, Y 明显正异常, La 弱正异常; ③Y/Ho 比值较大; ④Gd 明显负异常(表 1). 这些特征表明, 太原组灰岩沉积时, 盆地内水体的地球化学组成是相似的. 因此, 可以根据这些地球化学特征来推演其沉积环境. 但是, 对于个别层位的灰岩其稀土元素地球化学参数变异较大.

由于 Ce 和 Eu 这两个元素具有两个不同电价的离子, 因此它们在化学沉积岩中经常表现出含量的异常. Ce 的负异常是由于  $Ce^{3+}$  受到氧化变成  $Ce^{4+}$  而与相邻元素分异的结果. 在氧化的水体中, 可溶  $Ce^{3+}$  会被氧化成不溶的  $Ce^{4+}$ , 然后被沉积颗粒和有机质固定下来, 使水体中出现 Ce 元素亏损. 因此, 根据 Ce 元素相对于相邻元素的富集和亏损情况可以推断碳酸盐岩沉积时水体的氧化还原情况<sup>[31]</sup>. 潘二煤矿石炭系太原组灰岩的  $\delta Ce$  值在 0.49 ~ 1.18 之间, 平均为 0.77, 总体上表现出中度负异常, 但是在 L5, L10 以及 L12 灰岩中 Ce 却显示出弱正异常特征( $\delta Ce = 1.09 \sim 1.18$ ). 这说明整段太原组灰岩虽然继承了海水稀土元素分布特征, 沉积时氧化还原条件却存在一定的差异. 根据灰岩宏观照片也发现 L5 和 L10 灰岩岩石明显呈黑色(图 6), 同时灰岩薄片也显示出这 3 层灰岩中生物碎屑含量非常稀少(图 7), 推测这 3 层灰岩沉积时海水深度较

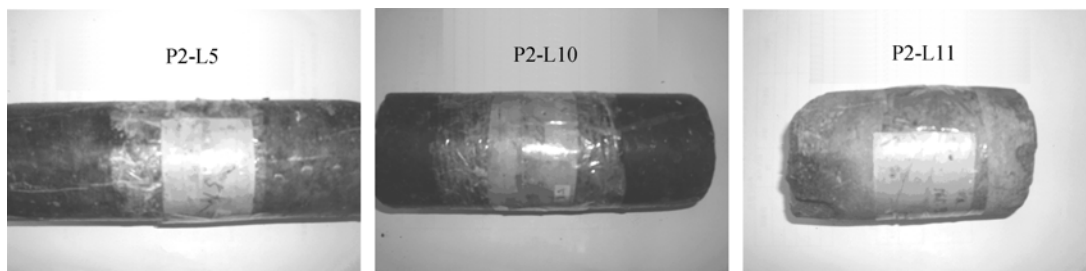


图 6 潘二煤矿太原组 L5, L10 和 L11 灰岩宏观照片

Fig. 6 Macrographs for the Taiyuan Formation limestone: L5, L10 and L11

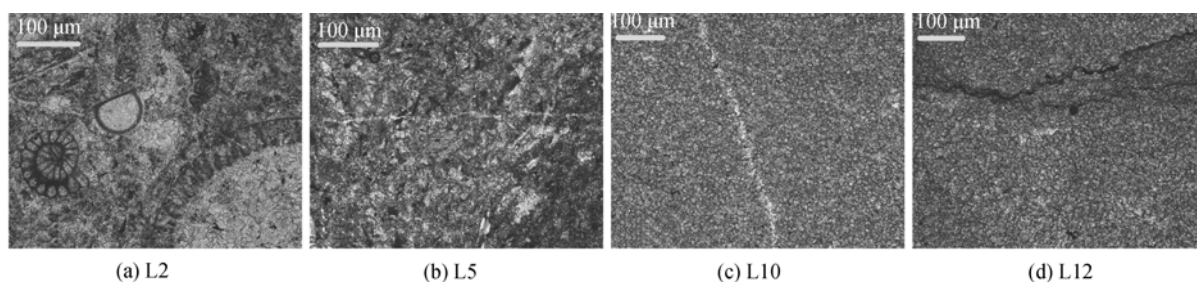


图 7 潘二煤矿太原组 L2, L5, L10 和 L12 单偏光镜下显微照片

Fig. 7 Photomicrographs for the Taiyuan Formation limestone: L2, L5, L10 and L12

大,底部沉积物处于一个弱还原的条件,不适于海洋生物生存,导致  $\delta\text{Ce}$  显示出弱正异常特征. 其余 9 层灰岩显示出明显的 Ce 负异常( $\delta\text{Ce}=0.49\sim 0.92$ ),说明这 9 层灰岩是在一个氧化条件下沉积的.

Eu 正异常则是由于  $\text{Eu}^{3+}$  离子被还原成  $\text{Eu}^{2+}$  而与相邻元素性质发生分异所引起的.  $\text{Eu}^{3+}$  被还原为  $\text{Eu}^{2+}$  使 Eu 离子的半径减少,从而使 Eu 离子代替  $\text{Ca}^{2+}$  进入碳酸盐岩晶格中. 本区太原组灰岩中 Eu 呈现显著的正异常( $\delta\text{Eu}=1.11\sim 2.55$ ),与正常海相碳酸盐  $\delta\text{Eu}$  有区别. 根据前人研究成果发现,海相碳酸盐 Eu 的正异常不可能是直接由海水还原导致的,而是由尘埃、河水或者洋中脊热液与海水混合造成的<sup>[7,9,28,32]</sup>. 然而,研究区太原组灰岩周围并未发现同时期岩浆岩或砂卡岩,因此灰岩受到岩浆热液的影响的可能性不大. 本研究灰岩沉积物受到陆源碎屑物混入的可能性较低,反映出河水沉积物的输入量很少,并未引起稀土元素分配模式的变化. 推测本区太原组灰岩 Eu 异常可能是由于陆相物质风化产物(尘埃)进入沉积水体造成的. 在近海岸环境中,伴随陆相有机物质的分解,长石的源区能够风化释放出  $\text{Eu}^{2+}$ ,进而进入沉积水体中,使海相碳酸盐 Eu 呈现显著的正异常.

## 5 结论

(I) 潘二煤矿太原组灰岩中 LREE 弱亏损, Y 明显正异常, La 弱正异常, Y/Ho 比值较大,与正常海相碳酸盐岩稀土配分型式相似,反映了潘二煤矿太原组灰岩在化学沉淀过程中继承了海水的稀土元素分布特点.

(II) 太原组灰岩虽然继承了海水稀土元素分布特征,沉积时氧化还原条件却有差异,其中 L5, L10, L12 这 3 层灰岩沉积时海水深度较大,底部沉积物处于一个弱还原的条件,而其余 9 层灰岩处于一个氧化的沉积环境.

(III) 石炭系太原组灰岩沉积时处于近海岸环境,并伴随有陆相有机物质分解,使含长石的源区能够风化释放出  $\text{Eu}^{2+}$ ,这些  $\text{Eu}^{2+}$  进入太原组灰岩沉积水体中,从而使太原组灰岩 Eu 呈现显著的正异常.

## 附录

本文 13 个灰岩样品岩性描述如下:

灰岩样品岩性特征

灰岩样品	编号	岩性描述
1 灰	P2-L1	灰白色,含有云母,生物碎屑,方解石填充
2 灰	P2-L2	灰白色,夹有少量方解石填充,有大量生物碎屑
3 灰上	P2-L3上	灰白色,明显的方解石填充,含生物碎屑
3 灰下	P2-L3下	灰白色,有方解石填充,云母,少量的生物碎屑,含炭质泥岩
4 灰	P2-L4	灰白色,有大量方解石填充,有生物碎屑,含炭质泥岩夹层
5 灰	P2-L5	灰黑色,有方解石填充,有生物碎屑含量较少,含燧石颗粒
6 灰	P2-L6	灰白色,有方解石填充,有生物碎屑,含炭质泥岩夹层
7 灰	P2-L7	灰色,有方解石填充,有生物碎屑和燧石
8 灰	P2-L8	灰黑色,有方解石填充,有生物碎屑(25%~30%)和燧石颗粒
9 灰	P2-L9	灰白色,有方解石填充,有生物碎屑,含炭质泥岩夹层
10 灰	P2-L10	灰黑色,明显方解石填充,生物碎屑含量少,含云母和燧石颗粒
11 灰	P2-L11	灰色,有方解石填充,含黄铁矿,生物碎屑,上部含鲕粒,炭质泥岩夹层
12 灰	P2-L12	灰色,有方解石填充,含黄铁矿,未见生物碎屑

## 参考文献 (References)

- [1] Henderson P. General geochemical properties and abundance of rare earth elements [J]. Rare earth element geochemistry, 1984, 2: 1-32.
- [2] Piper D Z. Rare earth elements in the sedimentary cycle: A summary [J]. Chemical Geology, 1974, 14: 285-304.
- [3] 刘英俊, 曹励明. 元素地球化学导论[M]. 北京:地质出版社, 1987:69-87.
- [4] Zhang Zhibin, Li Zhongquan, Li Chaoyang, et al. Preliminary geochemical study on hydrothermal of the recrystallized limestone hosted in Ma'anqiao Formation of Lower Carboniferous in middle Tianshan [J]. J Mineral Petrol, 2007, 27:70-77.  
张志斌, 李忠权, 李朝阳, 等. 中天山下石炭统马鞍桥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: 70-77.
- [5] Li Jun, Sang Shuxun, Lin Huixi, et al. REE characteristics and its geological significance of the Permo-Carboniferous in Bohaiwan Basin [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2007, 25:589-596.  
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: 589-596.
- [6] Kamber B S, Webb G E. The geochemistry of late Archaean microbial carbonate: Implications for ocean

- chemistry and continental erosion history [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2001, 65: 2 509-2 525.
- [7] Van Kranendonk M J, Webb G E, Kamber B S. Geological and trace element evidence for a marine sedimentary environment of deposition and biogenicity of 3.45 Ga stromatolitic carbonates in the Pilbara Craton, and support for a reducing Archaean ocean [J]. *Geobiol*, 2003, 1: 91-108.
- [8] Bolhar R, Kamber B S, Moorbath S, et al. Characterisation of early Archaean chemical sediments by trace element signatures [J]. *Earth Planet Sci Lett*, 2004, 222: 43-60.
- [9] Kamber B S, Bolhar R, Webb G E. Geochemistry of late Archaean stromatolites from Zimbabwe: Evidence for microbial life in restricted epicontinental seas [J]. *Precamb Res*, 2004, 132: 379-399.
- [10] Yi Haisheng, Peng Jun, Xia Wenjie. The late Preeambrian paleo-ocean evolution of the southeast Yangtze continental margin: REE record [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 1995, 13: 131-137.  
伊海生, 彭军, 夏文杰. 扬子东南大陆边缘晚前寒武纪古海洋演化的稀土元素记录 [J]. *沉积学报*, 1995, 13: 131-137.
- [11] Holser W T. Evaluation of the application of rare-earth elements to paleo-oceanography [J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 1997, 132: 309-323.
- [12] Komiya T, Hirata T, Kitajima K, et al. Evolution of the composition of seawater through geologic time, and its influence on the evolution of life [J]. *Gondwana Res*, 2008, 14: 159-174.
- [13] Wang Y L, Liu Y G, Schmitt R A. Rare earth element geochemistry of South Atlantic deep sea sediments: Ce anomaly change at ~54 My [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1986, 50: 1 337-1 355.
- [14] Steiner M, Li G X, Qian Y, et al. Neoproterozoic to Early Cambrian small shelly fossil assemblages and a revised biostratigraphic correlation of the Yangtze Platform (China) [J]. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol*, 2007, 254: 67-99.
- [15] 兰昌益. 淮南煤田太原组沉积特征及形成环境 [J]. *煤田地质与勘探*, 1982, 4: 12-15.
- [16] 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: 502-517.
- [17] 董宇, 兰昌益, 曾庆平, 等. 两淮晚石炭世至晚二叠世初期岩相古地理 [J]. *煤田地质与勘探*, 1994, 22: 9-12.
- [18] 王中刚, 于学元, 赵振华, 等. 稀土元素地球化学 [M]. 北京: 科学出版社, 1989: 124-135.
- [19] Taylor S R, McLennan S M. *The Continental Crust: Its Composition and Evolution* [M]. London: Blackwell, 1985: 310-312.
- [20] Nothdurft L D, Webb G E, Kamber B S. Rare earth element geochemistry of Late Devonian reefal carbonates, Canning Basin, Western Australia: Confirmation of seawater REE proxy in ancient limestones [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2004, 68: 263-283.
- [21] 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: 37-55.
- [22] Elderfield H, Sholkovitz E R. Rare earth elements in the pore waters of reducing nearshore sediments [J]. *Earth Planet Sci Lett*, 1987, 82: 280-288.
- [23] Taylor S R, McLennan S M. The composition and evolution of the continental crust: Rare earth elements evidence from sedimentary rock [J]. *Phil Trans R Soc Londn*, 1981, A301: 381-399.
- [24] Webb G E, Kamber B S. Rare earth elements in Holocene reefal microbialites: A new shallow seawater proxy [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2000, 64: 1 557-1 565.
- [25] Shields G A, Webb G E. Has the REE composition of seawater changed over geological time [J]. *Chem Geol*, 2004, 204: 103-107.
- [26] Bau M, Dulski P. Comparing yttrium and rare earths in hydrothermal fluids from the Mid-Atlantic Ridge: Implications for Y and REE behaviour during near-vent mixing and for the Y/Ho ratio of Proterozoic seawater [J]. *Chem Geol*, 1999, 155: 77-90.
- [27] Nozaki Y, Zhang J, Amakawa H. The fractionation between Y and Ho in the marine environment [J]. *Earth Planet Sci Lett*, 1997, 148: 329-340.
- [28] Nozaki Y, Lerche D, Alibo D S, et al. The estuarine geochemistry of rare earth elements and indium in the Chao Phraya River, Thailand [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2000, 64: 3 983-3 994.
- [29] Lawrence M G, Greig A, Collerson K D, et al. Rare earth element and Yttrium variability in South East Queensland waterways [J]. *Aqu Geoch*, 2006, 12: 39-72.
- [30] Bolhar R, Van Kranendonk M J. A non-marine depositional setting for the northern Fortescue Group, Pilbara Craton, inferred from trace element geochemistry of stromatolitic carbonates [J]. *Precamb Res*, 2007, 155: 229-250.
- [31] Frimmel H E. Trace element distribution in Neoproterozoic carbonates as palaeoenvironmental indicator [J]. *Chem Geol*, 2009, 258: 338-353.
- [32] Michard A, Albarede 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.