

## 安徽宿州寒武纪猴家山组灰岩微量元素 地球化学特征

陈 松<sup>1,2</sup>, 桂和荣<sup>1</sup>, 孙林华<sup>1</sup>, 王 晓<sup>3</sup>

1. 宿州学院地球科学与工程学院,安徽 宿州 234000;  
2. 中国矿业大学资源与地球科学学院,江苏 徐州 221116;  
3. 武警黄金六支队,河南 三门峡 472000

**【摘 要】** 为研究寒武纪猴家山组石灰岩地球化学特征及地质背景,对宿州地区寒武纪猴家山组石灰岩进行系统的岩石学和微量元素地球化学测试,分析灰岩中微量元素的来源及其特征,探讨古海水及古气候条件,反演灰岩形成的海水稀土配分模式。研究结果表明:猴家山组石灰岩元素 U, Pb, Sr 富集, Nb, Pr, Zr, Hf 明显亏损;稀土总量偏低( $2.19 \times 10^{-6} \sim 9.95 \times 10^{-6}$ ),轻稀土略亏损,  $Nd_{SN}/Yb_{SN}$  值在 0.35~1.28 变化,轻重稀土分异微弱,石灰岩样品均具有程度不同的 La 正异常、Ce 负异常和 Y 正异常;Mo, V 等元素指示了氧化程度较高的水体环境, Sr/Ba, Sr/Cu 反映了盐度较大的海洋环境和干旱的气候条件;猴家山组灰岩反演海水稀土特征与新元古代海水略有差异,与正常海水稀土组成特征一致。

**【关键词】** 寒武纪;石灰岩;微量元素;沉积环境;宿州

中图分类号:P512.2 文献标识码:A

文章编号:1001-6872(2013)01-0069-08

由于沉积物中元素的分布规律、配分特征及相关比值等容易受到古气候、古环境的影响。因此,沉积物元素的特征在一定程度上反映了沉积环境的演化历程。碳酸盐岩地球化学的研究主要集中在从特征元素含量及其相关比值、微量元素异常、稀土配分模式等几方面着力分析,研究元素变化规律,约束古海水信息、沉积环境及构造背景等。由于微量元素

及其相关比值对于氧化-还原环境、古盐度、古气候等水体及气候环境具有较强的敏感性,因此根据微量元素特征,研究古海水的氧化还原条件、盐度、古气候等信息的研究成果颇为丰富。

宿州地区位于安徽省北部,该区寒武纪地层发育齐全,界线清晰,有关岩石学、地层学相关的研究已经很深入了,然关于该区寒武纪石灰岩微量元素

收稿日期:2012-09-12; 改回日期:2013-01-24

基金项目:国家自然科学基金(41173106);安徽省教育厅自然科学基金项目(KJ2011B177);宿州学院科研平台开放课题(2011YKF22)

作者简介:陈 松,男,29岁,讲师(博士生),地质学专业,研究方向:沉积学及地球化学. E-mail:szxychensong@163.com

的研究尚待深入。为此,以宿州栏杆镇黑风岭发育的寒武系猴家山组石灰岩为研究对象,希望系统的岩石学和微量元素地球化学分析,能够探讨微量元素特征、来源及其形成环境,并在此基础上明晰宿州地区早寒武世海相沉积环境,对于理解华北板块南缘早寒武世海洋环境及沉积背景具有一定的意义。

1 地质背景

研究区在构造上位于华北板块南缘淮北凹陷带,乔秀夫等称之为古郯庐带<sup>[1]</sup>。东临郯庐断裂,现今的构造布局主要受控于燕山期扬子板块和华北板块的北西向挤压作用。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>[2]</sup>。其中所涉及的区域位于安徽省宿州市黑风岭(图1),区内新元古代和寒武纪地层发育良好,地层界线清楚,岩性构成以碳酸盐岩为主。下寒武统由猴家山组、馒头组构成,其中猴家山组( $\epsilon_1h$ )和下伏新元古代沟后组( $Pt_3gh$ )和为整合接触(图2)。猴家山组岩性主要为碳酸盐岩和细碎屑岩,可见石盐假晶,沉积相以碳酸盐岩台地为主,总体上属陆表浅海环境。

2 样品采集及测试

研究样品采自宿州市东部栏杆乡北约11 km黑风岭(图1),野外产状为 $280^{\circ}\angle 35^{\circ}$ 。由于猴家山

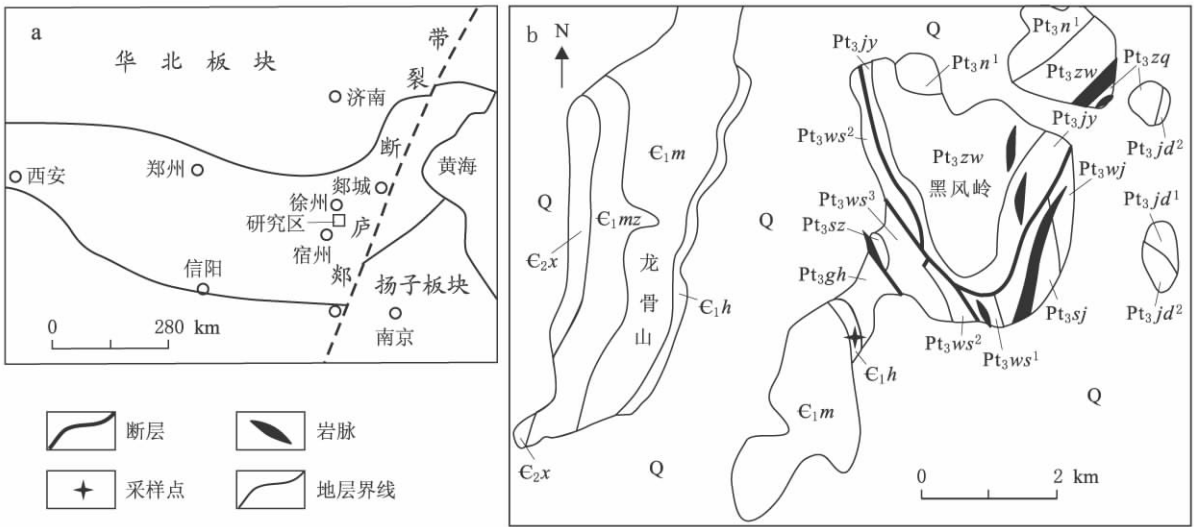


图1 宿州地区地理位置(a)和地质图(b)

$Pt_3jy$ . 贾园组;  $Pt_3n$ . 倪园组;  $Pt_3jd$ . 九顶山组;  $Pt_3zq$ . 张渠组;  $Pt_3wj$ . 魏集组;  $Pt_3sj$ . 史家组;  $Pt_3ws$ . 望山组;  $Pt_3jsz$ . 金山寨组;  $Pt_3gh$ . 沟后组;  $\epsilon_1h$ . 猴家山组;  $\epsilon_1m$ . 馒头组;  $\epsilon_1mz$ . 毛庄组;  $\epsilon_2x$ . 徐庄组; Q. 第四系

Fig. 1 Location (a) and simplified geological map (b) of the studied area

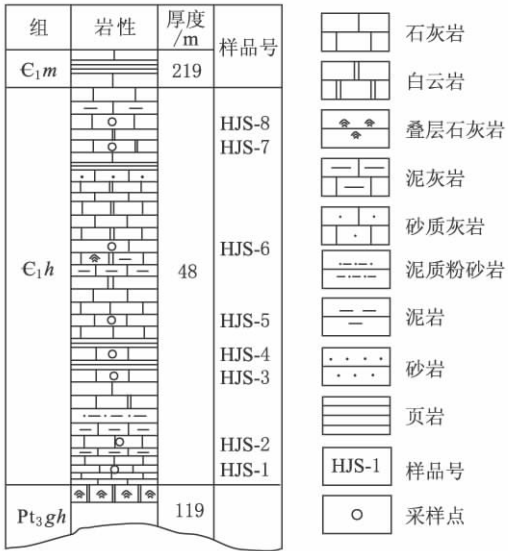


图2 宿州地区寒武纪猴家山组地层柱状图

Fig. 2 Stratigraphic column of the studied area and the distribution of the samples

组厚度野外出露较薄,故仅采取8块代表性标本进行微量元素测试。寒武纪猴家山组样品岩性为灰色-灰黑色中厚层微晶灰岩,岩石手标本颜色浅,致密均一,微晶结构,均一块状构造。全岩样品首先用切割机除去表面,仅采用中间无裂隙且相对坚硬的部分,随后将其粉碎至 $1\text{ cm}^3$ 左右的小块并用超纯水进行3次振荡清洗。然后用经清洗无污染的玛瑙碾钵破碎至200目以下,送至实验室进行制样分析。样品元素测试分析均在中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室 ICP-MS 完成,大多数元素分析精度优于5%,共测试代表性样品8个。

3 测试结果

样品微量元素测试结果见表1,其中 $\Sigma\text{REE}$ 为

稀土总量,  $Nd_{SN}/Yb_{SN}$  (SN 代表后太古宙页岩标准化<sup>[3]</sup>) 在一定程度上反映了样品总的稀土元素分异情况, 在同一种岩石类型中, 该比值大反映轻稀土相对重稀土富集。Ce/Ce\* 和 Eu/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<sup>[4]</sup>。Y/Ho 和 Y/Dy 是反映 Y 相对其相邻元素 Ho 和 Dy 的分异程度。

在微量元素原始地幔标准化蛛网图上(图 3A), 样品均表现出较好的一致性, 所有样品元素变化趋势基本一致, 平行分布, 与上地壳平均组成具有明显的差异。具体看来, 表现为明显的 U, Pb, Sr 富集及 Nb, Pr, Zr, Hf 的亏损, 且所有样品基本都在上地壳标准化之下, 只有 Sr 含量接近地壳平均值, 样品蛛网图形式与大陆地壳有明显差异, 暗示了灰岩样品较少受到陆源物质的混染。在后太古宙页岩标准化稀土配分图解中(图 3B), 8 件样品的配分形式也基本一致。整体看来, 轻稀土略亏损, 重稀土富集, 样品均表现为明显的 Ce 负异常, La, Y 正异常, 样品 2 和 5 表现为明显的 Eu 负异常。

所有灰岩样品中 Zr 含量较低, 平均为 3.33, 远

低于页岩组合样 ( $210 \times 10^{-6}$ )<sup>[3]</sup>, U, Pb 和 Sr 含量较高, 在蛛网图上呈现明显的峰。样品稀土总量 REE 在  $2.19 \times 10^{-6} \sim 9.95 \times 10^{-6}$  之间变化, 远低于北美页岩组合样 ( $173.2 \times 10^{-6}$ )<sup>[5]</sup>, 暗示区域灰岩沉积时受陆源物质的影响比较微弱<sup>[6]</sup>, 所有灰岩样品稀土总量均低于现代海相沉积物稀土总量。样品轻重稀土分异较弱, LREE/HREE 值在 0.87~2.66 之间; 轻稀土略亏损,  $Nd_{SN}/Yb_{SN}$  在 0.35~1.28 之间。正常海水的  $La_{SN}/Nd_{SN}$  值在 0.8~2 范围之内<sup>[7]</sup>, 该区灰岩样品  $La_{SN}/Nd_{SN}$  值在 0.89~1.22 之间, 显示正常海水的特征。

一般来讲, 现代浅海具有轻微 Gd 正异常, Gd/Gd\* 在 1.05~1.3 范围之间<sup>[7]</sup>, 该区灰岩样品 Gd/Gd\* 值在 0.81~1.20 之间, 多数样品值大于 1, 与现代浅海相似, 表现为轻微的 Gd 正异常。石灰岩的 Y/Ho 比常在 44 左右, 猴家山组石灰岩 Y/Ho 值在 34.14~48.50 之间, 基本接近正常灰岩值<sup>[7]</sup>。另外, 猴家山组也具有典型海相灰岩显著的 Y 正异常特征, Y anomaly 在 1.34~1.92 之间变化, 这都暗示猴家山组基本没有受到陆源碎屑的混染。

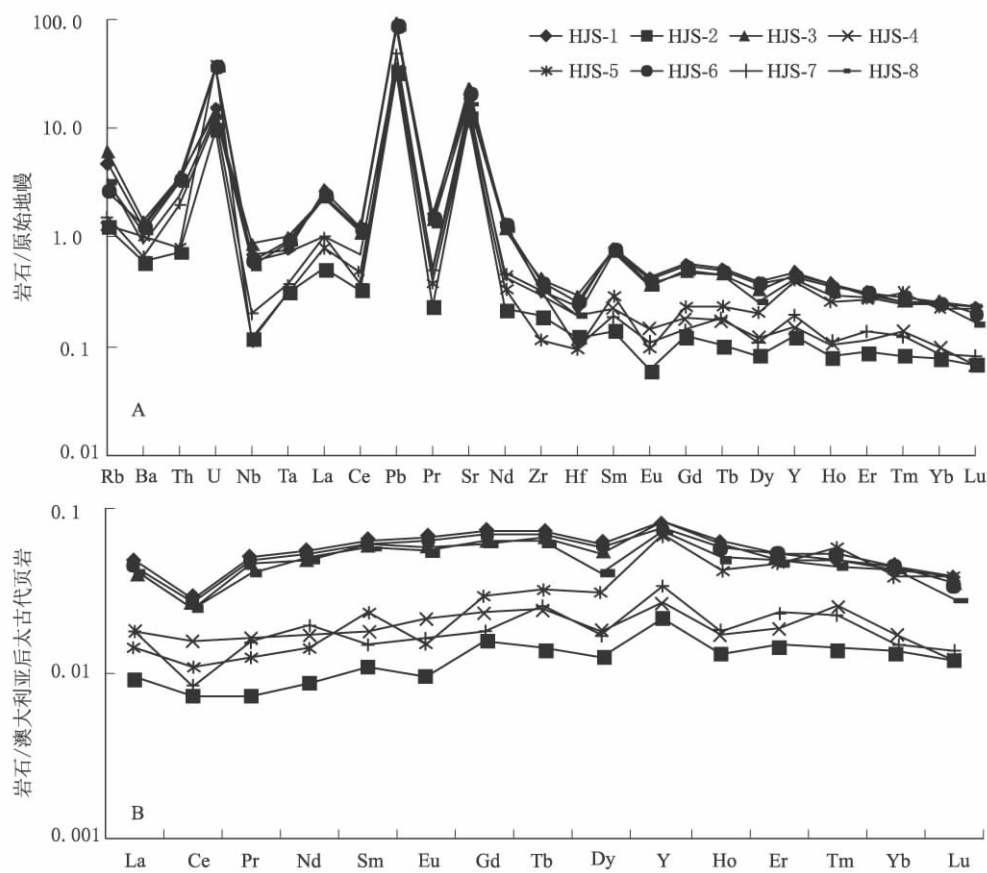


图 3 宿州地区寒武纪猴家山组灰岩(A)蛛网图和(B)稀土配分图

Fig. 3 Primitive mantle-normalized trace element patterns (A) and PAAS-normalized REE patterns (B) of the limestone in Houjiashan Formation from Suzhou area

表 1 宿州地区寒武纪猴家山组灰岩微量元素组成.  $w(B)/10^{-6}$ Table 1 Trace elements composition (in  $[\times 10^{-6}]$ ) for limestone of the Houjiashan Formation in Suzhou area

样品号	HJS-1	HJS-2	HJS-3	HJS-4	HJS-5	HJS-6	HJS-7	HJS-8
Sc	1.16	0.703	1.42	0.93	0.904	1.08	0.96	0.87
V	4.75	2.42	5.18	3.82	9.18	3.89	8.24	6.35
Cr	4.82	2.58	7.24	4.39	5.33	4.62	4.98	5.36
Cu	2.239	1.485	2.947	1.919	1.976	2.686	1.879	2.184
Zn	16.4	12.5	29.8	21.8	28.1	18.9	24.6	15.6
Rb	3.14	0.799	3.95	2.27	0.838	1.684	0.986	2.067
Y	2.16	0.559	2.1	0.695	1.81	1.98	0.873	1.86
Nb	0.493	0.084	0.617	0.422	0.081	0.436	0.142	0.387
Ba	8.85	4.17	9.78	6.11	7.14	8.96	4.69	7.86
La	1.83	0.362	1.62	0.698	0.549	1.68	0.685	1.58
Ce	2.22	0.587	1.98	1.24	0.855	2.13	0.68	1.96
Pr	0.451	0.065	0.399	0.144	0.11	0.425	0.14	0.36
Nd	1.82	0.296	1.6	0.576	0.469	1.78	0.64	1.65
Sm	0.351	0.062	0.335	0.1	0.128	0.34	0.084	0.32
Eu	0.071	0.01	0.062	0.024	0.016	0.068	0.018	0.059
Gd	0.341	0.073	0.286	0.111	0.138	0.32	0.085	0.29
Tb	0.056	0.011	0.05	0.019	0.025	0.053	0.02	0.048
Dy	0.285	0.06	0.242	0.086	0.146	0.275	0.08	0.19
Ho	0.062	0.013	0.06	0.017	0.041	0.058	0.018	0.049
Er	0.151	0.042	0.139	0.054	0.131	0.149	0.067	0.136
Tm	0.019	0.006	0.019	0.01	0.023	0.021	0.009	0.018
Yb	0.118	0.038	0.126	0.048	0.11	0.124	0.042	0.118
Lu	0.017	0.005	0.017	0.005	0.016	0.015	0.006	0.012
Hf	0.07	0.037	0.09	0.06	0.029	0.08	0.03	0.06
Ta	0.032	0.013	0.041	0.03	0.013	0.038	0.015	0.036
Pb	6.023	2.293	6.498	2.907	2.444	6.245	3.476	5.892
Th	0.282	0.062	0.304	0.208	0.068	0.297	0.171	0.271
U	0.322	0.205	0.294	0.282	0.804	0.786	0.257	0.751
Mo	0.216 3	0.298	0.362	0.293 2	0.480 6	0.457	0.224	0.465
Sr	396	258	496	347	246	457	289	361
Zr	3.57	2.13	4.61	3.33	1.29	4.39	3.61	3.75
REE	9.952 5	2.189	9.034	3.826 9	4.566 9	9.418	3.45	8.65
LREE	6.742 8	1.382	5.996	2.781 6	2.126 9	6.423	2.247	5.929
HREE	3.209 7	0.807	3.038	1.045 3	2.440 1	2.995	1.197	2.721
LREE/HREE	2.10	1.71	1.97	2.66	0.87	2.14	1.88	2.18
Ce/Ce*	0.536 9	0.945	0.542	0.942 1	0.831 6	0.539 6	0.506 6	0.567 3
Eu/Eu*	0.985 8	0.789	0.927	1.085 4	0.562 7	0.987 5	0.890 7	0.922 8
$Y_{anomaly}$	1.342 9	1.653	1.438	1.516 9	1.920 2	1.297 9	1.90	1.588 1
$La_{SN}/Nd_{SN}$	0.892 3	1.223	1.013	1.211 8	1.170 6	0.943 8	1.070 3	0.957 6
Gd/Gd*	1.048 6	1.196	0.968	1.069 8	1.014 2	1.035 2	0.814 4	1.023 7
$Nd_{SN}/Yb_{SN}$	1.283	0.643	1.056	0.992	0.354 7	1.194 1	1.267 6	1.163 2
Y/Dy	7.578 9	9.348	8.678	8.081 4	12.397	7.2	10.913	9.789 5
Y/Ho	34.727	42.67	35	41.617	44.254	34.138	48.5	37.959
V/Sc	4.094 8	3.442	3.648	4.107 5	10.155	3.601 9	8.583 3	7.298 9
V/Cr	0.985 5	0.938	0.715	0.870 2	1.722 3	0.842	1.654 6	1.184 7
Sr/Ba	44.746	61.87	50.72	56.792	34.454	51.004	61.62	45.929
Sr/Cu	176.86	173.7	168.3	180.82	124.49	170.14	153.81	165.29

Mo 含量在  $5 \times 10^{-6} \sim 40 \times 10^{-6}$  之间,可以认为是还原环境<sup>[10]</sup>,而猴家山组 Mo 含量  $0.22 \times 10^{-6} \sim 0.48 \times 10^{-6}$ ,和地壳沉积碳酸盐岩元素平均值 ( $0.4 \times 10^{-6}$ )相当,反映了较好的氧化环境<sup>[11]</sup>。V 在含氧水体中一般以 +5 价的钒酸氢根 ( $HVO_4^{2-}$  和  $H_2VO_4^-$ ) 的形式稳定存在,在还原环境中 +5 价的 V 被还原为 +4 价的 V 并以  $VO^{2+}$  或氢氧化物形式沉淀,在缺氧或弱还原环境中, V 优先富集在沉积物中<sup>[12]</sup>,因此, V 的富集程度可以反映水体的氧化还原环境。由于 V 和 Sc 在还原环境中都不溶,且 V 含量随着 Sc 含量变化而变化的特点, V/Sc 常被用

## 4 分析与讨论

### 4.1 微量元素特征

海水氧化-还原条件的变化能使一些对氧化-还原敏感的微量元素含量在沉积过程中发生亏损或富集<sup>[8]</sup>。因此,利用对氧化-还原环境敏感的多种元素可以恢复沉积时水体的氧化-还原状态。

研究表明, Mo 在硫化物缺氧环境中,易于黄铁矿等结合沉淀下来。Mo 从海水中析出量随沉积-水界面还原程度的加剧而增加<sup>[9]</sup>。因此,有学者认为

来表示V的富集程度<sup>[12]</sup>,样品V/Sc值在3.44~10.15之间变化,且V含量( $2.42 \times 10^{-6} \sim 9.18 \times 10^{-6}$ )非常低,反映了氧化的水体环境;而沉积岩中Cr只与陆源碎屑有关,高的V/Cr比值( $>2$ )也指示缺氧的沉积环境<sup>[13]</sup>,样品V/Cr比值在0.72~1.72之间,也支持了猴家山组灰岩形成与氧化的水体环境这一观点。

沉积岩的微量元素含量和某些元素比值已经在沉积环境识别方面得到广泛应用,而结合微量元素分配及比值的变化、组合和古盐度的分布,来揭示古气候环境的特征,也得到了较好的应用。本研究选用Sr/Ba、Sr/Cu两种常用的判别标志进行研究,通常认为,Sr/Ba值可以反映古盐度的变化趋势,通常认为Sr/Ba $>1$ 为海相沉积,Sr/Ba $<1$ 为陆相沉积<sup>[14]</sup>。区域Sr/Ba值平均为50.89,变化范围不大(34.45~61.87),指示了典型的海相沉积,且与北京地区马家沟组Sr/Ba相当<sup>[14]</sup>,反映了宿州地区早寒武世海水咸度较大的特征。通常Sr/Cu值介于1.3~5.0之间指示潮湿气候,而大于5.0则指示干旱气候<sup>[14]</sup>,本区样品中Sr/Cu在124.47~180.80之间,平均为164.18,暗示了干旱的气候条件,因此该区猴家山组应该为局限碳酸盐岩台地环境,这与该区发现的石盐假晶等现象基本一致。

#### 4.2 稀土元素特征

宿州地区猴家山组灰岩样品稀土总量平均为 $6.38 \times 10^{-6}$ ,远低于典型海相灰岩值( $\sim 28 \times$

$10^{-6}$ )<sup>[15]</sup>,且后太古宙页岩标准化配分图(图3B)和典型的海相灰岩配分图特征也不太一致,因此在利用稀土元素特征分析石灰岩形成环境及地质背景之前,探讨灰岩样品中稀土元素的来源具有一定意义。

沉积物的稀土特征主要受控于物质来源,而较少受到风化、沉积、成岩及后期变质作用或沉积环境的影响。石灰岩稀土元素主要继承于古海水,此外还可能受到陆源物质混染或后期成岩作用的影响。由于页岩等陆源碎屑岩中,Zr含量较高,因此海相灰岩在受到陆源混染时常导致Zr,Th这些元素的富集,以及元素Zr和稀土总量REE较好的相关性,且研究表明仅2%的陆源物质混染就可以改变碳酸盐岩中稀土配分模式<sup>[16]</sup>。而该区灰岩样品中Zr含量多低于 $4 \times 10^{-6}$ ,按后太古宙页岩Zr含量 $210 \times 10^{-6}$ 计算,低于2%,显然灰岩中微量元素受到陆源混染程度较低,且图4(A,B)中可知,样品中元素Zr和Th呈较好的正相关( $R^2=0.85$ ),而Zr和REE缺少明显的相关性,这也支持了样品中稀土元素基本没有受到陆源混染的观点。成岩作用在影响岩石稀土元素变化时,常在改变岩石Ce异常值的同时,会导致Ce/Ce\*和Eu/Eu\*的正相关关系,以及Ce/Ce\*与稀土总量(REE)之间的正相关关系。而研究区灰岩的Ce/Ce\*-Eu/Eu\*、Ce/Ce\*- $\Sigma$ REE(图4C,D)均不存在明显的相关关系,表明该区猴家山组灰岩的稀土元素地球化学组成较少地受到后期成岩作用的影响<sup>[17]</sup>。

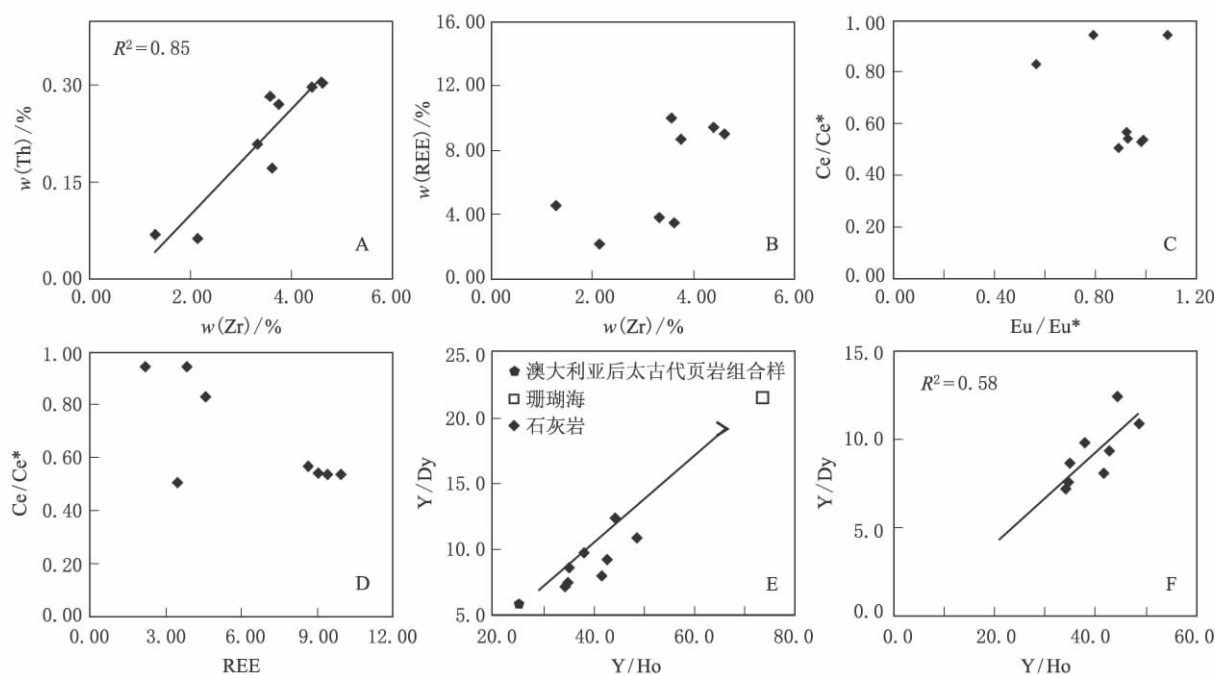


图4 宿州地区寒武纪猴家山组灰岩Zr-(A)Th, (B)REE, Ce/Ce\*-(C)Eu/Eu\*, (D) $\Sigma$ REE及Y/Ho-Y/Dy图解  
Fig. 4 Zr-(A)Th, (B)REE, Ce/Ce\*-(C)Eu/Eu\*, (D) $\Sigma$ REE and Y/Ho-Y/Dy of limestone in Houjiashan Formation from Suzhou area

Ce 具有稀土元素中最不稳定的 4f 亚层结构, 在海水 Eh, pH 范围之内,  $\text{Ce}^{3+}$  很容易转变成  $\text{Ce}^{4+}$  而沉淀, 从而导致海水中贫 Ce。通常情况下, 在边缘海、浅海及被陆地封闭的海水环境中, Ce 浓度基本正常, 而在开阔海水环境中, Ce 亏损严重。图 3B 表明, 该区石灰岩样品多数具有明显的 Ce 负异常, 因此猴家山组为开阔海水环境, 氧化程度较高, 这也与微量元素的结论一致。

前已表明, 该区陆源对 Eu 异常影响微弱, 一般海相灰岩常表现为明显的 Eu 负异常, 而 Eu 异常主要反映海水的性质外, 异常值的大小还与沉积物和海水所处的构造背景有关<sup>[18]</sup>。Kato 等<sup>[19]</sup>统计了全球一些主要海域的海水及热水沉积物稀土元素北美页岩 (NASC) 标准化的  $\text{Eu}/\text{Eu}^*$  值, 发现现代海水和不同热水沉积区沉积物的  $\text{Eu}/\text{Eu}^*$  值相差很大, 可以用于判断沉积物形成时的构造背景。宿州地区猴家山组灰岩样品  $\text{Eu}/\text{Eu}^*$  值分别介于 0.56~1.09 之间, 基本与现代海水的相应值 (1.00) 接近, 该区灰岩样品 HJS-2 和 HJS-5 表现为明显负异常, 与现代海水相当。

由于 Y 和 Ho 具有接近的离子半径, 它们在地质环境中通常具有一致的地球化学行为, 矿物中或硅质碎屑岩中 Y/Ho 通常保持为常数 (27), 如北美页岩和后太古宙页岩平均值<sup>[3,5]</sup>。河流等淡水中 Y/Ho 值和后太古宙页岩平均值非常接近, 但在海水中往往较高。石灰岩中 Y/Ho 值常在 44 左右<sup>[7]</sup>, 远高于陆源碎屑岩。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 Y/Ho 达到了 57<sup>[20]</sup>, 而西太平洋 Coral Sea 更是具有高达近

80 的 Y/Ho<sup>[21]</sup>, 因此, Y/Ho 比常作为海陆相沉积物识别的标志。宿州地区寒武纪猴家山组灰岩的 Y/Ho 与 Y/Dy 具有很好的线性关系, 相关性系数达到 0.58 (图 4F), 且 Y/Ho 值在 34.14~48.50 之间, 平均值为 39.86, 接近正常灰岩值, 基本反映了古海水的稀土元素特征。其中, 灰岩 Y/Ho 值大小分布于 PAAS 和 Coral Sea 之间 (图 4E), 整体趋势靠近 Coral Sea。

#### 4.3 海水稀土组成反演

研究表明, 石灰岩可以很好地反映形成时期海水的稀土特征。不少学者对海相碳酸盐岩和海水中稀土元素的分异进行了研究, 并据此对西太平洋 Coral Sea 灰岩进行了海水稀土配分模式的反演, 得到了较好的认识<sup>[20]</sup>, 皖北新元古代古海水稀土模式反演成果颇多, 该区缺少寒武纪古海水稀土配分模式反演。由于皖北寒武纪猴家山组石灰岩受到外来碎屑和粘土矿物混染较小 (Zr 的质量分数  $< 4 \times 10^{-6}$ ), 且后期成岩作用影响较弱, 灰岩中稀土元素主要继承于古海水, 因此, 可根据其对猴家山组灰岩形成海水进行反演, 并分析其稀土特征, 与现代海洋进行比较。

灰岩稀土元素组成和海水稀土元素组成关系如下

$$[\text{REE}]_{\text{seawater}} = [\text{REE}]_{\text{limestone}} / [\text{Kd}(\text{REE})_{\text{seawater}}] \times 10^{-3}$$

尽管皖北寒武纪海水温度和现在有所差异, 但实验发现在 5 °C, 15 °C 和 25 °C 时的分异系数变化不大, 所以本文选择了 25 °C 的实验数据, 具体数据见表 2。

表 2 海水稀土组成反演选用的稀土分异系数

Table 2 REE partition coefficient (Kd) for inversion of the REE composition of the seawater

元素	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Y	Er	Tm	Yb	Lu
logKd*	-0.056	0.152	0.162	0.163	0.221	0.166	0.000	0.002	-0.070	-0.154	-0.422	-0.192	-0.183	-0.158	-0.213
Kd	879	1 419	1 452	1 455	1 663	1 466	1 000	1 005	851	701	378	643	656	695	612

注: logKd\* 数据引自文献<sup>[22]</sup>, 由实验数据得出;  $\text{Kd} = 1\,000 \times 10^{\log\text{Kd}^*}$ , 为稀土元素在灰岩和海水间的分异系数

宿州地区猴家山组灰岩反演的古海水稀土元素含量及后太古宙页岩标准化配分模式见表 3 和图 5A。相对石灰岩, 反演海水稀土元素含量明显偏低, 且海水的稀土配分模式与灰岩略有不同。反演海水的稀土配分特征与现代海水相似, 均为重稀土富集、Ce 的负异常、较高的 Y/Ho 比值, La 的正异常等特征。Y 相对 Ho 和 Dy 分异更为明显, Y/Ho 和 Y/Dy 分别为 63.31~89.94 和 16.21~27.91, 与 Coral Sea 海水<sup>[21]</sup>相当。与皖北新元古代海水反演结果 (图 5B) 相比<sup>[23]</sup>, 两者基本无明显差别, 这也支持了地球演化过程中海水的稀土组成没有明显变

化这一观点。

## 5 结 论

宿州地区寒武纪猴家山组 5 件灰岩样品的微量元素在原始地幔标准化图上呈平行排列, 均表现为明显的 U, Pb, Sr 富集及 Nb, Pr, Zr, Hf 的亏损, 所有样品都在大陆地壳标以下, 灰岩曲线形式与大陆地壳有明显差异。灰岩稀土总量远低于页岩组合样, 所有样品均呈现程度不同的 La 的正异常和 Ce 负异常。灰岩稀土总量较低 ( $2.19 \times 10^{-6} \sim 9.95 \times$

表 3 宿州地区寒武纪猴家山组灰岩反演的海水稀土元素含量,  $w(B)/10^{-12}$ Table 3 Inversed REE composition (in  $[\times 10^{-12}]$ ) of the seawater from the limestone of Houjiashan Formation

样品号	HJS-1	HJS-2	HJS-3	HJS-4	HJS-5	HJS-6	HJS-7	HJS-8
La	2.24	0.44	1.98	0.85	0.67	2.06	0.84	1.94
Ce	1.68	0.45	1.50	0.94	0.65	1.62	0.52	1.49
Pr	0.33	0.05	0.30	0.11	0.08	0.32	0.10	0.27
Nd	1.35	0.22	1.18	0.43	0.35	1.32	0.47	1.22
Sm	0.23	0.04	0.22	0.06	0.08	0.22	0.05	0.21
Eu	0.05	0.01	0.05	0.02	0.01	0.05	0.01	0.04
Gd	0.37	0.08	0.31	0.12	0.15	0.34	0.09	0.31
Tb	0.06	0.01	0.05	0.02	0.03	0.06	0.02	0.05
Dy	0.36	0.08	0.31	0.11	0.18	0.35	0.10	0.24
Y	6.15	1.59	5.98	1.98	5.15	5.64	2.49	5.30
Ho	0.10	0.02	0.09	0.03	0.06	0.09	0.03	0.08
Er	0.25	0.07	0.23	0.09	0.22	0.25	0.11	0.23
Tm	0.03	0.01	0.03	0.02	0.04	0.03	0.01	0.03
Yb	0.18	0.06	0.20	0.07	0.17	0.19	0.07	0.18
Lu	0.03	0.01	0.03	0.01	0.03	0.03	0.01	0.02
Y/Ho	64.40	79.13	64.91	77.18	82.07	63.31	89.94	70.40
Y/Dy	17.06	21.04	19.54	18.19	27.91	16.21	24.57	22.04

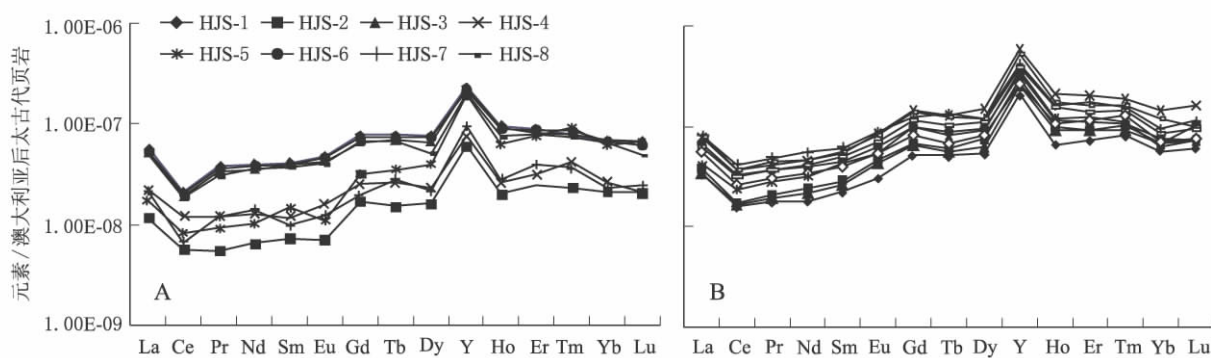


图 5 宿州地区猴家山组(A)和九顶山组(B)灰岩反演海水标准化稀土配分图(图 B 引自文献[23])

Fig. 5 PAAS-normalized REE diagram of the limestone from Houjiashan Formation (A) and Jiudingshan Formation (B) in Suzhou area

$10^{-6}$ ), 轻重稀土分异较弱 ( $LREE/HREE = 0.87 \sim 2.66$ ), 轻稀土略亏损 ( $La_{SN}/Nd_{SN}$  值在  $0.89 \sim 1.22$ ),  $Y/Ho$  值 ( $34.14 \sim 48.50$ ) 基本接近正常灰岩值, 样品微量元素基本不受陆源碎屑混染。

研究区灰岩样品中元素 Mo 质量分数较低在  $0.22 \times 10^{-6} \sim 0.48 \times 10^{-6}$  范围以内, V 质量分数在  $2.42 \times 10^{-6} \sim 9.18 \times 10^{-6}$  之间,  $V/Sc$  和  $V/Cr$  比值分别在  $3.44 \sim 10.15$  和  $0.72 \sim 1.72$  之间变化, 这些氧化-还原敏感性元素及比值都反映了猴家山组灰岩形成于明显氧化的水体环境。灰岩中稀土元素均表现程度不同的 Ce 负异常, 和明显的 Eu 负异常也证实了这一观点, 尤其猴家山组多数样品明显的 Ce

负异常与现代海水相当, 反映猴家山组为开阔海水环境, 氧化程度较高。区域  $Sr/Ba$  值平均为 50.89, 变化范围不大 ( $34.45 \sim 61.87$ ), 指示了典型的海相沉积, 且与北京地区马家沟组  $Sr/Ba$  相当, 反映了宿州地区早寒武世海水咸度较大的特征。样品  $Sr/Cu$  比值在  $124.49 \sim 180.82$  之间, 平均为 164.18, 暗示了灰岩形成时干旱的气候条件。

猴家山组灰岩形成的古海水稀土特征表现为重稀土富集、La 的正异常、Ce 的负异常和较高的  $Y/Ho$  值, 与 Coreal Sea 等现代海水表现一致, 而与新元古代海水相比也无明显差异, 这也支持了在地球演化过程中海水稀土组成没有明显变化的观点。

## 参考文献

- [1] 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.
- [2] 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.
- [3] Taylor S R, McLennan S M. The Continental Crust: Its Composition and Evolution. Blackwell, 1985, Oxford, 312.
- [4] 王旭, 沈建伟, 陈代钊, 等. 塔里木盆地柯坪—巴楚地区早古生代白云岩类型及微量元素地球化学特征[J]. 矿物岩石, 2011, 31(2): 23-32.
- [5] 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.
- [6] 田正隆, 戴英, 龙爱民, 等. 南沙群岛海域沉积物稀土元素地球化学研究[J]. 热带海洋学报, 2005, 24(1): 8-14.
- [7] Ramasamy N, Jayagopal M, John S, et al. Geochemistry of Neoproterozoic limestones of the Shahabad Formation, Bhima Basin, Karnata-

- ka, southern India[J]. *Geosciences Journal*, 2011, 15(1): 9-25.
- [8] Challands T J, Armstrong H A, Maloney D P, *et al.* Organic-carbon deposition and coastal upwelling at mid-latitude during the Upper Ordovician(Late Katian): A case study from the Welsh Basin, UK[J]. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol*, 2009, 273(3/4): 395-410.
- [9] Vorlíček T P, Helz G R. Catalysis by mineral surfaces; Implication for Mo geochemistry in anoxic environments[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2002, 66(21): 3 679-3 692.
- [10] Piper D Z. Seawater as the source of minor elements in black shales, phosphorites, and other sedimentary rocks[J]. *Chem Geol*, 1994, 114(1/2): 95-114.
- [11] Turekian K K, Wedepohl K H. Distribution of the elements in some major units of the Earth's Crust[J]. *GSA Bull*, 1961, 72(2): 175-192.
- [12] Calvert S E, Pedersen T F. Geochemistry of recent oxic and anoxic sediments; Implications for the geological record[J]. *Mar Geol*, 1993, 113: 67-88.
- [13] Dill H. Metallogenesis of early Paleozoic graptolite shales from the Graefenthal Horst(Northern Bavaria-Federal Republic of Germany)[J]. *Econ Geol*, 1986, 81(4): 889-903.
- [14] 倪善芹, 侯泉林, 王建安, 等. 碳酸盐岩中锶元素地球化学特征及其指示意义[J]. *地质学报*, 2010, 84(10): 1 510-1 516.
- [15] 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[J]. *Chemical Geology*, 1997, 141, 141-152.
- [16] Nothdurft L D, Webb G E, Kamber B S. Rare earth element geochemistry of Late Devonian reefal carbonates, Canning Basin, Western Australia; confirmation of a seawater REE proxy in ancient limestones[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68: 263-283.
- [17] 刘士林, 刘蕴华, 林 舸, 等. 渤海湾盆地南堡凹陷新近系泥岩稀土元素地球化学特征及其地质意义[J]. *现代地质*, 2006, 20(3): 449-456.
- [18] 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.
- [19] Kato Y, Ohta I, Sunematsu T, *et al.* Rare earth element variations in mid-Archean banded iron formations; implications for the chemistry of ocean and continent and plate tectonics[J]. *Geochimica et Cosmochim Acta*, 1998, 62(2): 3 475-3 497.
- [20] Bau M, Koschinsky A, Dulski, *et al.* Comparison of partitioning behaviors of yttrium, rare earth elements, and titanium between hydrothermal marine ferromanganese crusts and seawater[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, 60: 1 709-1 725.
- [21] 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.
- [22] Zhong S, Mucci A. Partitioning of rare earth elements (REEs) between calcite and seawater solutions at 25 °C and 1atm, and high dissolved REE concentrations [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59(3): 443-453.
- [23] 陈 松, 桂和荣, 孙林华, 等. 皖北九顶山组灰岩稀土元素地球化学特征及对古海水的制约[J]. *中国地质*, 2011, 38(3): 664-672.

## GEOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF TRACE ELEMENTS IN LIMESTONE OF HOUJIASHAN FORMATION FROM SUZHOU, ANHUI PROVINCE

CHEN Song<sup>1,2</sup>, GUI He-rong<sup>1</sup>, SUN Lin-hua<sup>1</sup>, WANG Xiao<sup>3</sup>

1. School of Earth Sciences and Engineering, Suzhou University, Suzhou 234000, China;  
 2. School of Resource and Earth Science, CUMT, Xuzhou 221116, China;  
 3. No. 6 Armed Police Gold Geological Team, Sanmenxia 472000, China

**Abstract:** Petrological and trace elemental analysis were carried out for understanding the geochemical characteristics of limestone from Cambrian (Houjiashan Formation) and its geological background in Suzhou area. The origin of trace element and its characteristics in limestone were studied, the ancient seawater and paleoclimate analyzed, and the rare earth elemental distribution patterns of seawater discussed respectively. It was showed that the limestone was rich in U, Pb, Sr, poor in Nb, Pr, Zr, Hf. REE in limestone were characterized by lower total REE ( $1.63 \times 10^{-6} \sim 7.79 \times 10^{-6}$ ), light LREE depletion ( $Nd_{SN}/Yb_{SN} = 0.35 \sim 1.28$ ), slight fractionation between LREE and HREE, and various degree in negative Ce anomaly, positive La and Y anomaly. It also revealed that the ancient seawater was well oxygenated with high salinity, and the paleoclimate was drought evidenced by analytical data of Mo, V, Sr/Ba and Sr/Cu, respectively. The inversion of seawater from Houjiashan limestone conformed that it had a slight difference to seawater of Neoproterozoic, and in accordance to the rare earth element characters of normal sea water.

**Key words:** Cambrian; limestone; trace element; depositional environment; Suzhou

ISSN 1001-6872(2013)01-0069-08; CODEN: KUYAE2

**Synopsis of the first author:** Chen Song, male, 29 years old, a lecturer of geology. Now he is engaged in the research of sedimentology and geochemistry.