

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

陈 松 桂和荣 孙林华 刘向红 马艳平

(宿州学院 地球科学与工程学院, 安徽 宿州 234000)

提要:采集皖北新元古代九顶山组灰岩进行了系统的岩石学和稀土地球化学分析,研究了灰岩中稀土元素的来源,并对海水的稀土配分模式进行反演,结果表明:灰岩中稀土元素主要受控于古海洋,基本不受陆源物质影响;灰岩样品中稀土含量很低,平均为 8.54×10^{-6} ,轻重稀土分异明显,为正常浅海沉积;海水稀土配分模式与灰岩相似,为重稀土亏损,灰岩和海水的 Y/Ho 、 Y/Dy 值呈正相关;海水具有较高的 Y/Ho 比、 Ce 负异常,且海水的 δEu_{NASC} 值小于 1,表明了新元古代海水与现代海水的稀土元素特征基本相似。

关键词:稀土元素;九顶山组;古海水;沉积环境;安徽北部

中图分类号: P588.24⁺5 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3657(2011)03-0664-09

稀土元素(Rear earth elements)具有独特的地球化学性质,其化学性质非常相似,稳定性好,溶解度普遍较低。研究表明,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^[1],稀土元素的化学性质对揭示沉积岩的物源特征、沉积环境变化和大地构造背景等具有重要意义^[2-3]。利用稀土的上述特征,不少学者在碳酸盐岩稀土元素地球化学研究方面取得了显著成果^[4-5]。

最近的一些研究表明,化学沉积岩类,包括碳酸盐岩、铁质条带、燧石和磷酸盐结核等,它们的微量元素配分模式可以作为古海水的良好反应。因此,一些学者利用稀土元素(包括 Y)的属性及差异,来反演古海水稀土元素特征,并区分不同类型海水沉淀的矿物岩石类型^[6-8]。皖北地区新元古代地层序列的研究和对比研究程度较高^[9-11]。但目前尚未有关于该区灰岩稀土元素研究的系统报道。本文在前人研究基础上,以皖北九顶山组地层中的灰岩为研究对象,通过系统的岩石学和稀土元素地球化学研究,并结合海相碳酸盐岩稀土研究的最新进展,反演皖北

新元古代海相沉积环境中海水的稀土配分模式,并对皖北新元古代海相沉积环境特征进行探讨。对于理解皖北新元古代海洋环境及古海水稀土元素特征具有一定的意义。

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,更细则归为灵璧台隆^[12],乔秀夫等称之为古郟庐带^[9]。东临郟庐断裂,现今的构造布局主要受控于燕山期因扬子板块和华北板块挤压所导致的北西向挤压作用。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^[12]。其中本文所涉及的区域位于皖北灵璧县北部地区九顶山(图 1),区内新元古代以碳酸盐岩为主,局部有薄层泥岩、砂岩。从底到顶依次为贾园组、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),其岩性特点如图 2 所示,该区仅在朝阳集等部分地区有少量辉绿岩出露,较少受到岩浆及后期变质作用的影响^[12]。区内新元古界沉积相以碳酸盐岩台地为主,总

收稿日期:2010-09-04;改回日期:2010-12-05

基金资助:国家自然科学基金(40873015)、宿州学院硕士科研启动基金(2009YSS01、2009YSS05)、安徽省教育厅自然科学基金项目(KJ2011B177)资助。

作者简介:陈松,男,1983年生,硕士,助教,主要从事沉积学、地球化学的科研和教学;E-mail: szxychensong@163.com。

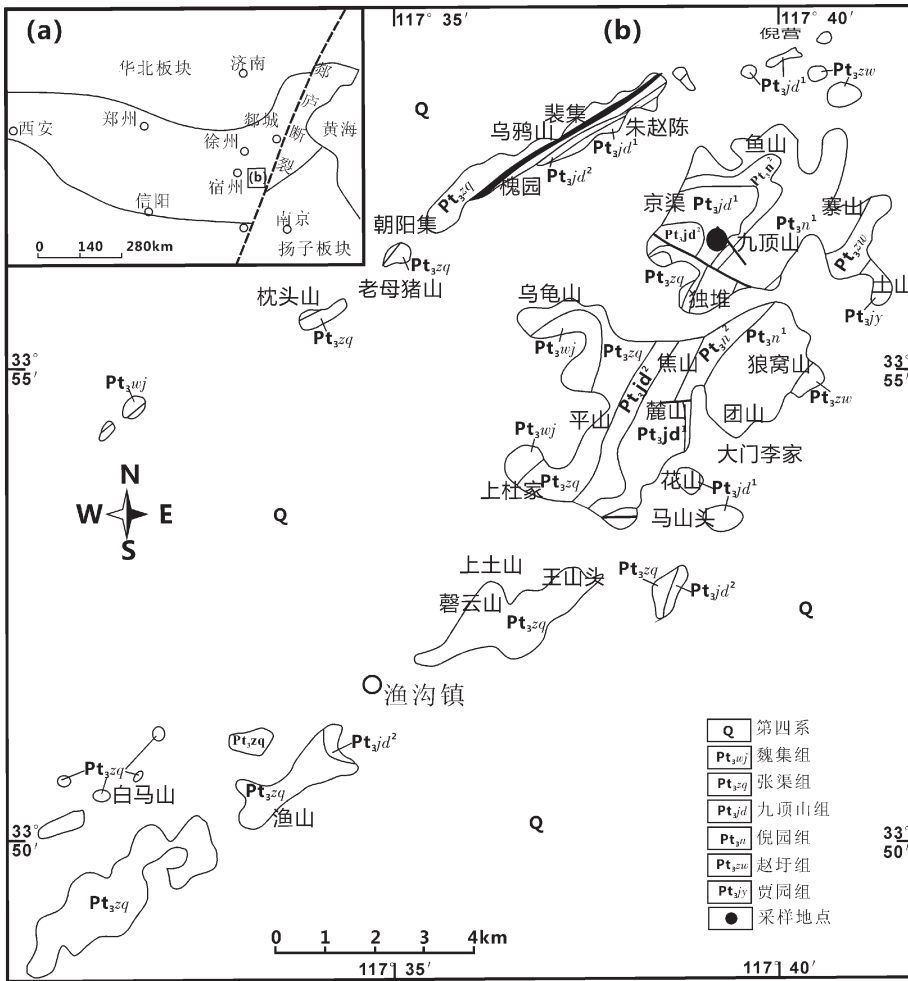


图 1 研究区大地构造位置(a)和地质简图(b)
Fig.1 Tectonic location (a) and simplified geological map (b) of the study area

体上属陆表浅海环境,但沉积环境变化相对频繁。

2 样品采集及测试

样品均采自安徽北部宿州市灵璧县九顶山(图 1~2),岩性为九顶山组中段黑色-灰黑色中厚层微晶灰岩。岩石手标本颜色较深,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 1cm³左右的小块,并用超纯水进行 3 次振荡清洗。然后用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广州地球化学研究所同位素年代学与地球化学重点实验室完成,采用 ICP-MS 方法,具体分析流程见刘颖等^[13],大多数元素分析精度优于 3%。共测试了 10

个样品,结果见表 1。

3 结果

3.1 稀土元素含量及其特征值

从皖北九顶山组灰岩稀土元素测试结果(表 1)。可以看出,皖北新元古代灰岩稀土总量 $\sum REE$ 较小,为 $4.74 \times 10^{-6} \sim 12.31 \times 10^{-6}$,平均 8.54×10^{-6} ,其中 LREE 为 $3.98 \times 10^{-6} \sim 10.59 \times 10^{-6}$ (平均 5.36×10^{-6}),HREE 为 $0.76 \times 10^{-6} \sim 2.09 \times 10^{-6}$ (平均 0.95×10^{-6})。 $\sum REE$ 远低于北美页岩的平均值(173.2×10^{-9})^[15],暗示皖北新元古代灰岩沉积时受陆源物质的影响比较微弱^[16]。

(La/Yb)_N 变化不大,介于 6.01~10.48 (均值 7.80); (La/Sm)_N 较为均一,为 2.25~3.57 (平均 3.31), (Gd/Yb)_N 为 1.78~3.02(平均 1.98),上述数据表明,皖北新元古

组名	代号	岩性	厚度(m)	岩性描述
望山组	Pt ₃ ws		375	中厚层白云质灰岩, 泥灰岩夹薄层页岩
史家组	Pt ₃ sj		402	泥灰岩, 泥质白云岩, 上部为厚层砂岩夹页岩
魏集组	Pt ₃ wj		319	石灰岩夹薄层页岩, 上部叠层石灰岩
张梁组	Pt ₃ zl		378	薄层灰岩, 泥灰岩, 上部中厚层白云岩
九顶山组	Pt ₃ jd ²		102	中厚层白云岩, 叠层白云岩
	Pt ₃ jd ¹		116 ~ 269	中厚层微晶灰岩, 底部竹叶状灰岩
倪园组	Pt ₃ ni ²		63 ~ 94	白云岩含礁石结核, 泥灰岩
	Pt ₃ ni ¹		278	薄层竹叶状灰岩, 页岩, 中厚层灰岩含礁石结核
赵圩组	Pt ₃ z		343 ~ 637	上部薄层泥灰岩, 泥灰岩; 下部叠层石灰岩
			>304	
贾园组	Pt ₃ ji		>304	中厚层砂质灰岩夹灰岩, 泥灰岩

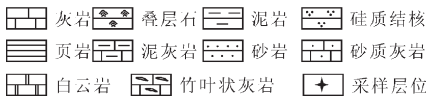


图2 研究区地层柱状图

Fig.2 Stratigraphic column of the study area

代九顶山组灰岩的形成环境变化不大。 δCe 介于 0.79~0.88, 平均 0.84, 具有程度不等的 Ce 的负异常; δEu 为 0.60~0.78, 平均 0.68, 呈现明显的 Eu 的负异常。这些特征与一般海相灰岩的基本相同。

3.2 灰岩稀土元素来源

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。石灰岩中的稀土元素主要继承于古海水, 此外还可能受到粘土矿物和 Fe、Mn 氧化物以及硫化物的影响, 或者受到后期成岩作用的影响。而 Zr、Th 这些元素常作为粘土矿物或碎屑物质的代表性元素^[7]。研究区灰岩中 Zr 和 Th 呈正相关, 且相关性较高 ($R^2=0.8127$), 而 Zr 和 REE 相关性极差 (图 3)。 δCe 、 δEu 往往受到古海洋环境和物源的影响, 灰岩样品的 δCe 、 δEu 值呈一固定值, 基本不受 Zr 含量变化的影响 (图 4), 可能意味着研究区灰岩样品中的稀土元素未受到外来碎屑物质或粘土矿物混染的影响。

此外, Ce 异常可能受到成岩作用的影响, 但成岩作用往往同时形成 Ce 异常和 Eu 异常的正相关关系, 以及 Ce 异常与稀土总量之间的正相关关系。而研究区灰岩的 $\delta Ce-\delta Eu$ 、 $\sum REE-\delta Ce$ (图 5) 均不存在明显的相关关系, 表明皖北九顶山组灰岩的稀土元素地球化学组成未受后期成岩作用的影响^[8]。

4 古海水稀土配分模式的定量反演

由于皖北九顶山组灰岩稀土元素主要源于古海洋, 没有受到外来碎屑和粘土矿物的混染, 且后期成岩作用影响较弱, 本文首先对这一时期的海水稀土配分模式进行了定量的反演, 并以此为依据, 分析其海水稀土配分模式, 并与现代海洋进行比较。

尽管稀土元素的化学行为非常相似, 但其氧化

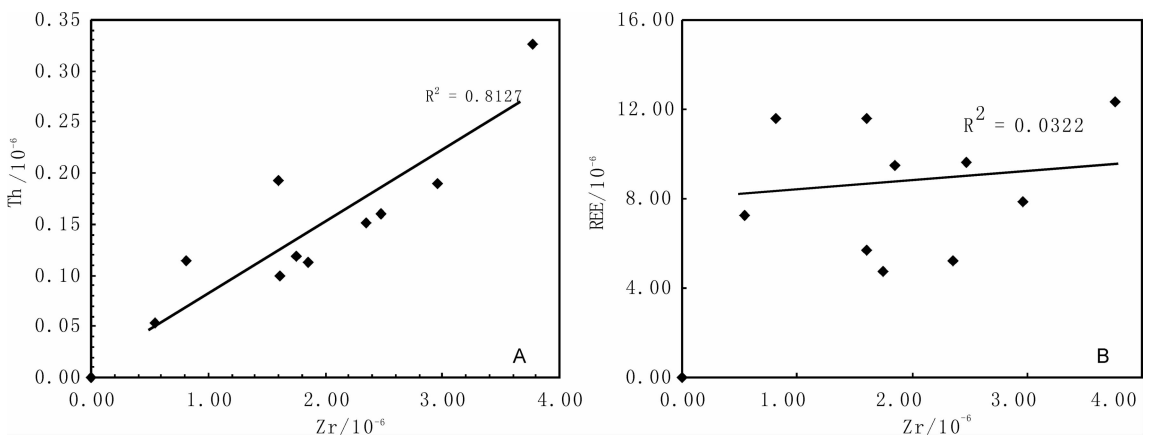


图3 皖北九顶山组灰岩 Zr-Th 和 Zr-REE 图解

Fig.3 Zr-Th and Zr-REE diagram of limestone from Jiudingshan Formation in northern Anhui Province

表 1 皖北九顶山组灰岩微量元素(10^{-6})组成
 Table 1 Trace elements composition (10^{-6}) of the Jiudingshan Formation limestone in northern Anhui Province

样品号	JD-1	JD-2	JD-3	JD-4	JD-5	JD-6	JD-7	JD-8	JD-9	JD-10
Y	1.90	2.66	2.31	5.43	3.29	3.04	3.80	4.87	3.51	2.38
Zr	1.75	1.61	2.35	1.60	0.55	1.85	3.77	0.81	2.47	2.96
La	1.05	1.21	1.08	2.49	1.32	2.13	2.52	2.69	1.99	1.72
Ce	1.67	1.83	1.73	3.83	2.44	3.43	4.38	3.91	3.31	2.70
Pr	0.21	0.25	0.23	0.49	0.34	0.43	0.57	0.52	0.44	0.37
Nd	0.81	1.08	0.96	2.08	1.44	1.76	2.48	2.07	1.84	1.54
Sm	0.19	0.24	0.23	0.47	0.37	0.38	0.51	0.47	0.43	0.34
Eu	0.04	0.07	0.06	0.12	0.08	0.09	0.13	0.12	0.10	0.08
Gd	0.22	0.29	0.28	0.61	0.43	0.42	0.53	0.59	0.50	0.35
Tb	0.04	0.04	0.04	0.09	0.06	0.06	0.09	0.09	0.07	0.05
Dy	0.20	0.28	0.23	0.56	0.34	0.35	0.44	0.44	0.40	0.31
Ho	0.04	0.06	0.06	0.13	0.08	0.07	0.10	0.11	0.10	0.07
Er	0.12	0.16	0.16	0.35	0.21	0.19	0.30	0.28	0.24	0.20
Tm	0.02	0.02	0.02	0.05	0.03	0.03	0.04	0.04	0.04	0.03
Yb	0.10	0.13	0.12	0.26	0.12	0.14	0.18	0.22	0.15	0.13
Lu	0.01	0.03	0.02	0.04	0.02	0.02	0.03	0.02	0.02	0.02
Th	0.12	0.10	0.15	0.19	0.05	0.11	0.33	0.11	0.16	0.19
Σ REE	4.74	5.68	5.21	11.58	7.27	9.50	12.31	11.58	9.64	7.90
HREE	0.76	1.00	0.93	2.10	1.28	1.28	1.71	1.80	1.52	1.15
LREE	3.98	4.67	4.28	9.48	5.99	8.22	10.59	9.79	8.12	6.74
δ Ce	0.86	0.80	0.84	0.84	0.88	0.86	0.88	0.79	0.85	0.82
δ Eu	0.66	0.78	0.76	0.70	0.60	0.69	0.75	0.70	0.69	0.70
(La/Yb) _N	7.08	6.53	6.02	6.51	7.67	10.48	9.71	8.40	8.77	8.92
(La/Sm) _N	3.40	3.20	3.01	3.34	2.25	3.51	3.08	3.57	2.91	3.21
(Gd/Yb) _N	1.78	1.87	1.88	1.92	3.02	2.50	2.46	2.21	2.62	2.19
Y/Ho	44.60	42.36	38.44	40.52	42.95	40.59	36.89	43.48	35.42	34.85
Y/Dy	9.60	9.67	9.96	9.71	9.65	8.74	8.60	11.02	8.69	7.75
δ Eu _{NASC}	0.94	1.11	1.08	0.99	0.85	0.99	1.08	0.99	0.98	1.00

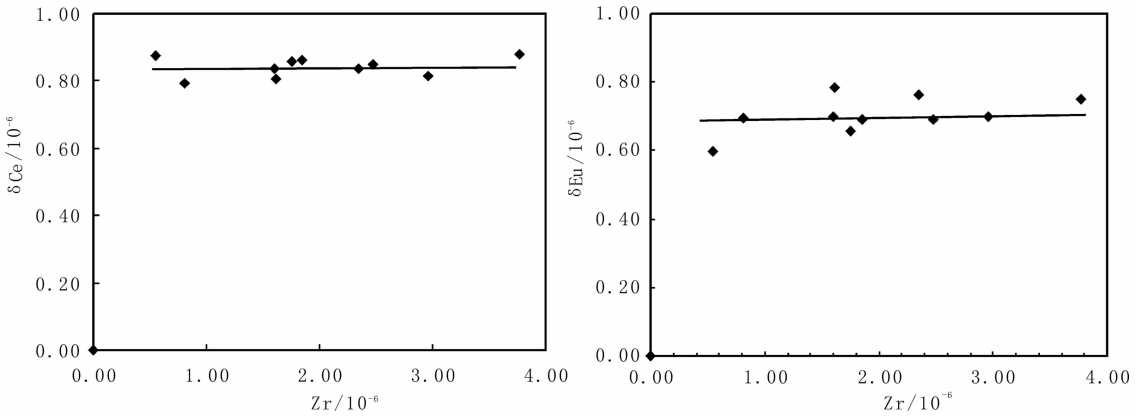
注: Σ REE 不包括 Y, LREE= Σ La-Eu, HREE= Σ Gd-Lu; δ Eu =Eu_N/SQRT(Sm_N* Gd_N); δ Ce= Ce_N/SQRT(La_N* Pr_N)。N 代表球粒陨石标准化数据,数据引自文献[14],NASC 代表北美页岩标准化数据,数据引自文献[15]。

还原性能、水解反应常数等物理化学参数仍存在区别,同时又受到 pH、温度等环境因素的影响,导致它们之间的相对丰度发生变化^[19]。有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,并认为灰岩中的方解石是恢复古海水稀土配分模式的可靠载体^[20-22]。此外,还根据这一特征对西太平洋 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^[22]。

灰岩稀土元素组成和海水稀土元素组成的关系如下^[22]:

$$X_{REE}^i \text{seawater} = (X_{REE}^i / X_{Ca}) \text{limestone} / (Kd_{REE}^i / X_{Ca} \text{seawater}) \quad (1)$$

$X_{REE}^i \text{seawater}$ 为海水的稀土元素 i 的含量, $X_{REE}^i \text{limestone}$ 为灰岩的稀土元素 i 的含量, $X_{Ca} \text{limestone}$ 为灰岩中的 Ca²⁺含量 (为实测灰岩的 Ca²⁺含量,作者数据), $X_{Ca} \text{seawater}$ 为海水中的 Ca²⁺含

图4 皖北九顶山组灰岩 Zr- δ Ce 和 Zr- δ Eu 图解Fig.4 Zr- δ Ce and Zr- δ Eu diagram of limestone from Jiudingshan Formation in northern Anhui Province

量(取平均 0.0412%), Kd_{REE}^i 为稀土元素 i 在灰岩和海水间的分异系数(取 25°C 时的实验数据, 尽管皖北新元古代海水温度可能较 25°C 高^[23], 但实验发现在 5°C、15°C 和 25°C 时的分异系数变化不大^①, 因此本文选择了 25°C 的实验数据, 见表 2)。

由皖北九顶山组灰岩所反演的海水稀土元素组成(表 3)以及球粒陨石标准化^[14]配分模式(图 6)可以看出: 海水稀土元素含量明显偏低, 且海水的稀土配分模式和灰岩基本一致。均为轻稀土富集、重稀土亏损型, 且在 Eu 处均有明显的谷。其中 $(La/Yb)_N$ 、 $(La/Sm)_N$ 和 $(Gd/Yb)_N$ 分别为 24.75~40.60、4.26~6.75 和 5.91~8.85, Eu、Ce 的负异常较灰岩明显, 其 δ Eu 和 δ Ce 分别为 0.53~0.69 和 0.63~0.70, 稍高于典型海水组成^[24]。Y 相对 Ho 和 Dy 分异更为明显, Y/Ho 和 Y/Dy 分别为 64.6~82.7 和 17.5~24.8, 与 Coral Sea 海水^[24-25]相当。

5 讨论

研究表明, 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, Ce^{3+} 很容易转

变成 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。因此, 可以根据海水的 Ce 异常推测当时的 Eh、pH 条件。反演海水的 δ Ce 为 0.63~0.70, 属中等亏损, 表明当时的海水属于中等的氧化环境。

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 Y/Ho 通常保持为一常数(~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^[24]。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^[24], 而西太平洋 Coral Sea 更是具有高达近 80 的 Y/Ho 值^[24]。皖北新元古代灰岩及其反演海水的 Y/Ho 与 Y/Dy 具有很好的线性关系, 相关性系数达到 0.9751(图 7), 也证实了该区灰岩稀土元素没有受到其他物质混染, 与海水具有相似性, 基本代表古海水的稀土元素特征。其中, 灰岩值大小分布于 PAAS 和 HMB 之间, 古海水分布在 Coral Sea 周围, 但由于灰

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 REE composition of the seawater

	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	1419	1452	1455	1663	1466	1000	1005	851	701	378	643	656	695	612

注: logKd* 数据引自文献[22], 由实验数据得出; $Kd=1000 * 10^{\log Kd^*}$, 为稀土元素在灰岩和海水间的分异系数。

①刘刚. 海相碳酸盐-稀土元素共沉淀过程中的分异作用研究. 中国科学院研究生院博士学位论文, 2008: 83-119.

表 3 反演的海水稀土元素组成(10^{-12})
Table 3 Inversed REE composition (10^{-12}) of the seawater

样品号	JD-1	JD-2	JD-3	JD-4	JD-5	JD-6	JD-7	JD-8	JD-9	JD-10
La	1.286	1.482	1.323	3.049	1.617	2.609	3.086	3.294	2.437	2.106
Ce	1.267	1.388	1.312	2.906	1.851	2.602	3.323	2.966	2.511	2.048
Pr	0.156	0.184	0.170	0.362	0.252	0.320	0.423	0.386	0.327	0.274
Nd	0.600	0.799	0.707	1.539	1.065	1.302	1.835	1.532	1.361	1.139
Sm	0.126	0.154	0.146	0.304	0.239	0.247	0.333	0.307	0.278	0.218
Eu	0.033	0.049	0.046	0.090	0.057	0.067	0.094	0.089	0.077	0.058
Gd	0.238	0.312	0.304	0.661	0.468	0.457	0.575	0.638	0.535	0.380
Tb	0.040	0.047	0.042	0.100	0.063	0.067	0.102	0.097	0.079	0.052
Dy	0.250	0.348	0.293	0.707	0.431	0.440	0.559	0.559	0.511	0.388
Ho	0.065	0.096	0.092	0.206	0.118	0.115	0.158	0.172	0.152	0.105
Y	5.411	7.575	6.579	15.464	9.370	8.658	10.822	13.869	9.996	6.778
Er	0.204	0.263	0.261	0.589	0.357	0.316	0.502	0.467	0.397	0.326
Tm	0.032	0.040	0.036	0.076	0.044	0.043	0.062	0.064	0.058	0.051
Yb	0.155	0.194	0.187	0.400	0.180	0.212	0.271	0.335	0.237	0.201
Lu	0.026	0.044	0.032	0.069	0.031	0.031	0.049	0.043	0.040	0.032
Y/Ho	82.7	78.6	71.3	75.1	79.7	75.3	68.4	80.6	65.7	64.6
Y/Dy	21.6	21.8	22.4	21.9	21.7	19.7	19.4	24.8	19.6	17.5
δEu_{NASC}	0.78	0.91	0.89	0.81	0.70	0.82	0.90	0.81	0.81	0.84
δCe	0.68	0.64	0.67	0.67	0.70	0.69	0.70	0.63	0.68	0.65
δEu	0.58	0.69	0.67	0.62	0.53	0.61	0.66	0.61	0.61	0.62
(La/Yb) _N	26.68	24.75	24.70	27.00	24.97	40.60	33.81	34.62	28.36	27.83
(La/Sm) _N	6.44	6.05	5.69	6.32	4.26	6.64	5.83	6.75	5.51	6.07
(Gd/Yb) _N	5.91	6.24	6.79	7.00	8.65	8.50	7.54	8.02	7.45	6.00

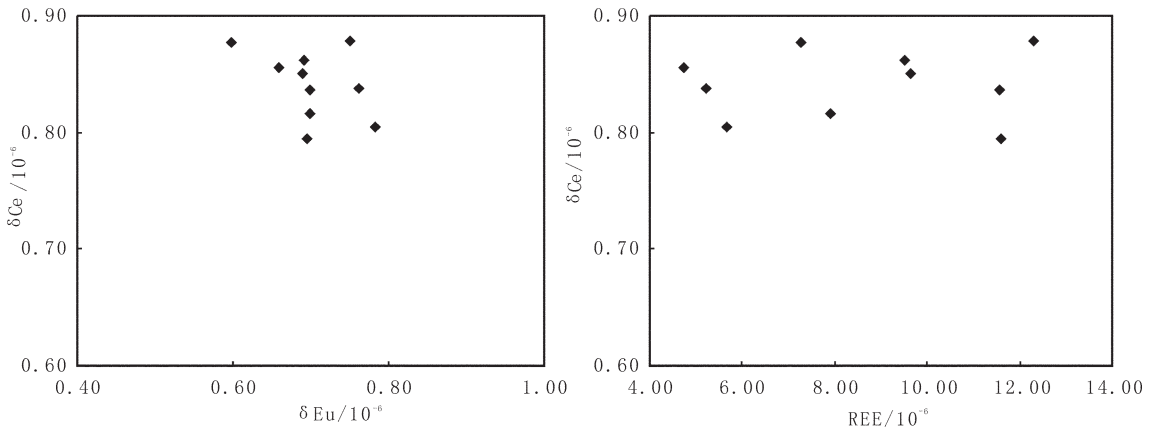


图 5 皖北九顶山组灰岩 $\delta Eu - \delta Ce$ 和 $\Sigma REE - \delta Ce$ 图解

Fig.5 $\delta Eu - \delta Ce$ and $\Sigma REE - \delta Ce$ diagram of limestone from Jiudingshan Formation in northern Anhui Province

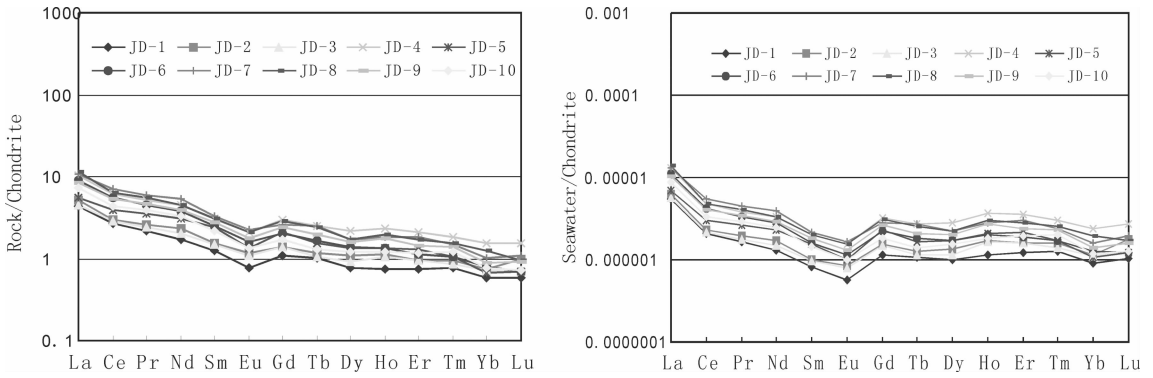


图 6 皖北九顶山组灰岩和反演的海水球粒陨石标准化配分型式

Fig.6 Chondrite-normalized REE patterns of limestone from Jiudingshan Formation in northern Anhui Province and inversed REE composition of the seawater

岩具有较 PAAS 高的 Y/Ho 值, 其较高的 Y/Ho 应该是从海水中继承的, 陆源物质的影响应该较弱。反演海水的 Y/Ho 和 Y/Dy 值均与 Coral Sea 海水相当。

灰岩和反演海水负的 Eu 异常除了反映海水的氧化性质外, Eu 异常值的大小还与沉积物和海水所处的构造背景有关^[2]。Kato 等^[27]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 δEu_{NASC} 值, 发现现代海水和不同热水沉积区沉积物的 δEu_{NASC} 值相差很大, 可以用于判断沉积物形成时的构造背景。皖北九顶山组灰岩样品和反演海水的 δEu_{NASC} 值分别介于 0.85~1.11 和 0.70~0.91, 基本与现代海水的相应值(1.00)接近, 说明九顶山组灰岩为正常海水沉积, 并未收到热液作用影响。另外, 现代海水的稀土配分模式具有重

稀土富集、Ce 的负异常, 高的 Y/Ho 比值, La 正异常等特征, 这些均与形成九顶山组灰岩的海水具有类似的特征。而九顶山组灰岩海水的重稀土略微亏损虽然与正常海水的重稀土富集略有矛盾, 但研究表明, 新生代以前的海水重稀土富集情况较为稀少^[28], 况且这种差异并不能表明古海洋与现代海洋有明显的区别^[29]。因此, 九顶山组灰岩为正常海水沉积, 且该时期海水与现代海水稀土元素特征基本相似, 这也支持了在地球演化过程中海水的稀土组成没有明显变化这一观点。

6 结 论

通过对皖北九顶山组灰岩样品的稀土元素研究, 取得如下认识:

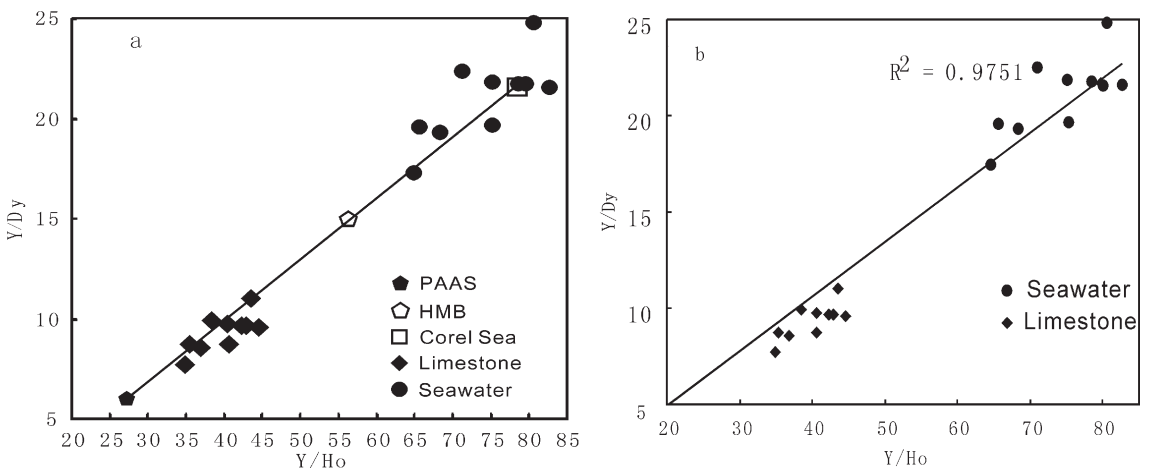


图 7 Y/Ho-Y/Dy 图解(a 修改自文献[25])

Fig.7 Y/Ho-Y/Dy diagram (a after reference [25])

皖北九顶山组灰岩稀土总量很低,轻重稀土分布明显,为正常的海相沉积;灰岩稀土成分主要继承古海洋,其配分模式可以反演古海水的特征;对海水的稀土元素进行反演,发现灰岩和海水的 Y/Ho-Y/Dy 呈明显正相关,灰岩和海水的稀土元素特征具有统一性;将古海洋稀土元素与现代海水进行比较,较高的 Y/Ho 比和明显的 Ce 负异常反映了古海水和现代海洋的相似性。

参考文献 (References):

- [1] Henderson P. General geochemical properties and abundance of rare earth elements [C]//Henderson P (ed.). Rare Earth Element Geochemistry. Amsterdam: Elsevier, 1984:1-32.
- [2] 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(2): 70-77.
Zhang Zhibin, Li Zhongquan, Li Chaoyang, et al. Preliminary geochemical study on Hydrothermal of the recrystallized limestone hosted in Ma'anaiao Formation of lower Carboniferous in Middle Tianshan [J]. Journal of Mineral Petrol., 2007, 27 (2):70-77 (in Chinese with English abstract).
- [3] 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.
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 (4):589-596 (in Chinese with English abstract).
- [4] 汤书好,陈衍景,武广,等. 辽东辽河群大石桥组碳酸盐岩稀土元素地球化学及其对 Lomagundi 事件的指示[J]. 岩石学报, 2009, 25(11):3075-3093.
Tang Shuhao, Chen Yanjing, Wu Guang, et al. Rare earth element geochemistry of carbonates of Dashiqiao formation, Liaohe Group, eastern Liaoning province: Implications for Lomagundi event[J]. Acta Petrologica Sinica, 2009, 25 (11): 3075-3093 (in Chinese with English abstract).
- [5] 伊海生,林金辉,赵西西,等. 西藏高原沱沱河盆地渐新世-中新世湖相碳酸盐岩稀土元素地球化学特征与正铕异常成因初探[J]. 沉积学报, 2008, 26(1):1-10.
Yi Haisheng, Lin Jinhui, Zhao Xixi, et al. Geochemistry of rare earth elements and origin of positive Europium anomaly in Miocene-Oligocene lacustrine Carbonates from Tuotuohe basin of Tibetan plateau [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2008, 26 (1):1-10 (in Chinese with English abstract).
- [6] Bolhar R, Kamber, Moorbath B S S, Fedo C M. Characterisation of early Archaean chemical sediments by trace element signatures [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2004, 222:43-60.
- [7] 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]. Precambrian Research. 2007, 155:229-250.
- [8] 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.
- [9] 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.
Qiao Xiufu, Gao Linzhi. Earthquake events in Neoproterozoic and early Paleozoic and its relationship with supercontinental Rodinia in North China[J]. Chinese Science Bulletin, 2000, 45(10):931-93(in Chinese with English abstract).
- [10] 杨杰东,郑文武,等. Sr、C 同位素对苏皖北部上寒武系时代的界定[J]. 地层学杂志, 2001, 25(1):44-47.
Yang Jiedong, Zheng Wenwu, et al. Age determining of the upper percarbrian system of northern Jiangsu-Anhui by Sr and C isotopes[J]. Journal of Stratigraphy, 2001, 25(1):44-47(in Chinese with English abstract).
- [11] 刘燕学,旷红伟,孟祥化,等. 吉辽徐淮地区新元古代地层对比格架[J]. 地层学杂志, 2005, 29(4):387-396.
Liu Yanxue, Kuang Hongwei, Meng Xianghua, et al. The application of Sr and C isotope evolution to the dating of Neoproterozoic strata: a case study of the Jiao-Liao-Xu-Huai area in Northern China[J]. Acta Petrologica Et Mineralogica, 2006, 25(4):299-304(in Chinese with English abstract).
- [12] 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.
Anhui Bureau of Geology and Mineral Resources. Regional Geology of Anhui Province [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1987:517-518(in Chinese).
- [13] 刘颖,刘海臣,李献华. 用 ICP-MS 准确测定岩石样品中的 40 余种微量元素[J]. 地球化学, 1996, 25:552-558.
Liu Ying, Liu Haichen, Li Xianhua. ICP-MS determinations of more than 40 elements in rocks[J]. Geochimica, 1996, 25:552-558.
- [14] Sun S S, McDonough W F. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implication for mantle composition and process, Magmatism in the Oceanic Basins[J]. London: Geological Society, 1989.
- [15] 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.
- [16] 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.
Tian Zhenglong, Dai Ying, Long Aimin, et al. Geochemical characteristics of rare earth elements in sediments of Nansha Islands Sea area, South CHINA Sea[J]. Journal of Tropical Oceanography, 2005, 24(1):8-14(in Chinese with English abstract).
- [17] Taylor S R, McLennan S M. The Continental Crust: Its Composition and Evolution[M]. Blackwell, 1985, Oxford, 312.
- [18] 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.
- Liu Shilin, Liu Yunhua, Lin Ke, et al. REE geochemical characteristics and geological significance of mudstones from Neogene, Napu Sag, Bohai Basin [J]. Geoscience, 2006, 20(3): 449-456(in Chinese with English abstract).
- [19] Mazumdar A, Tanaka K, Takahashi T, et al. Characteristics of rare earth element abundances in shallow marine continental platform carbonates of Late Neoproterozoic successions from India [J]. Geochemical Journal, 2003, 37:277-289.
- [20] 陈莹, 王晓蓉, 彭安. 稀土元素分馏作用研究进展 [J]. 环境科学进展, 1999, 7(1):10-17.
- Chen Yin, Wang Xiaorong, Peng An. The research progress of fraction among the rare earth elements[J]. Advances in environmental science, 1999, 7(1):10-17(in Chinese with English abstract).
- [21] 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.
- [22] Tanaka K, Ohta A, Kawabe I. Experimental REE partitioning between calcite and aqueous solution at 25°C and 1atm: constrains on the incorporation of seawater REE into seamount-type limestones [J]. Geochemical Journal, 2004, 38:19-32.
- [23] 旷红伟, 金广春, 刘燕学, 等. 从地球化学角度看微亮晶白齿碳酸盐岩形成的环境条件——以吉辽地区新元古代微亮晶碳酸盐岩为例[J]. 天然地球科学, 2004, 15(2):150-155.
- Kuang Hongwei, Jin Guangchun, Liu Yanxue, et al. The environmental conditions of the microsparite (Molar tooth) Carbonates opened out by geochemistry: an example from the microsparite carbonates of Neoproterozoic in Jiliao region, China [J]. Natural Gas Geoscience, 2004, 15(2):150-155(in Chinese with English abstract).
- [24] 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.
- [25] Zhang J, Nozaki Y. Rare earth elements and yttrium in seawater: ICP-MS determinations in the East Caroline, Coral Sea, and South Fiji basins of the western South Pacific Ocean [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1996, 60(3):4631-4644.
- [26] Bau M, Koschinsky A, Dulski, et al. Comparison of partitioning behaviors of yttrium, rare earth elements, and titanium between hydrogenetic marine ferromanganese crusts and seawater [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1996, 60:1709-1725.
- [27] 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):3475-3497.
- [28] Jarvis I, Burnett W, Nathan Y. Phosphorite geochemistry: state-of-the-art and environmental concens [J]. Eclogae Geol. Helv. 1994, 87:643-700.
- [29] Shields G A, Webb G E. Has the REE composition of seawater changed over geological time[J]. Chemical Geology, 2004:103-107.

Geochemical characteristics of REE in limestone of Jiudingshan Formation, northern Anhui Province and their constraint on the seawater

CHEN Song, GUI He-rong, SUN Lin-hua, LIU Xiang-hong, MA Yan-ping

(School of Earth Sciences and Engineering, Suzhou University, Suzhou 234000, Anhui, China)

Abstract: In this paper, petrological and rare earth element analysis was carried out for limestone collected from the Jiudingshan Formation in northern Anhui Province, the origin of REE in limestone was studied, and the rare earth elements distribution patterns of the seawater were inverted. The results imply that rare earth elements in the limestone were mainly controlled by ancient oceans, without the influence of detrital material, that the total rare earth elements (REE) content is rather low, only 8.54×10^{-6} on average, and the light and heavy REE are strictly fractionated, indicating normal neritic deposit. The REE distribution patterns of seawater is depleted in HREE, similar to things of limestone, and a very good positive correlation exists between Y/Ho and Y/Dy ($R^2=0.97$) in limestone and seawater. The seawater has high Y/Ho ratios and negative Ce anomaly, with the δ^{Eu}_{NASC} being lower than 1, suggesting that the ancient seawater was similar to modern seawater.

Key words: rare earth elements; Jiudingshan Formation; ancient seawater; sedimentary environment; northern Anhui Province

About the first author: CHEN Song, male, born in 1983, master, assistant professor, mainly engages in the study and teaching of sedimentology and geochemistry; E-mail: szxychensong@163.com.