

文章编号: 1000-0550(2007) 04-0589-08

# 渤海湾盆地石炭二叠系稀土元素特征及其地质意义

李 军<sup>1</sup> 桑树勋<sup>1</sup> 林会喜<sup>2</sup> 陈世悦<sup>3</sup> 苗耀<sup>1</sup> 杨勇<sup>1</sup>

(1 中国矿业大学资源与地球科学学院 江苏 徐州 221008

2 胜利油田有限公司地质科学研究院 山东 东营 257015

3. 中国石油大学地球与信息科学学院 山东 东营 257000)

**摘 要** 采集了渤海湾盆地周缘露头剖面 and 盆内钻井岩心的泥岩及少量灰岩样品, 采用电感耦合等离子质谱技术对样品进行了系统的稀土元素测试分析。测试样品稀土总量平均值为  $290.39 \mu\text{g/g}$ , 明显大于北美页岩组合样。各样品  $\delta_{\text{Eu}}$  为  $0.42 \sim 0.83$  平均  $0.67$  中度 Eu 负异常; 大多样品 Ce 含量正常,  $\delta_{\text{Ce}}$  为  $0.51 \sim 1.22$  平均  $0.97$ 。稀土元素配分模式总体为轻稀土富集、重稀土亏损型, 轻稀土段曲线明显“右倾”, 重稀土段则较为“平坦”。灰岩及部分泥岩中 Ce 的负异常指示了晚石炭世本区陆表海的沉积环境特点, 古海水为氧化环境。根据稀土元素的 Eu 异常及总的元素组合特点, 判断渤海湾盆地石炭—二叠系沉积物主要来自盆地北缘的阴山古陆, 母岩类型为花岗岩。

**关键词** 稀土元素 石炭—二叠系 古环境 物源 渤海湾盆地

**第一作者简介** 李军 1982 年出生 硕士 地球化学 E-mail: lijun3893475@163.com

**中图分类号** P512.2 P595 文献标识码 A

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又由于稀土元素性质的微弱差异又可以发生元素的富集与亏损。一般认为, 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。因此, 研究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、大地构造背景等具有重要意义。

近些年来, 我国不少学者在稀土元素研究中取得了重大成果。鲁洪波<sup>[1]</sup>等将稀土元素地球化学应用于岩相古地理研究, 指出稀土元素对识别层序、体系域边界及恢复层序框架内的岩相古地理有重要意义。刘锐娥<sup>[2]</sup>等以鄂尔多斯盆地上古生界为例, 探讨了泥质岩的稀土元素地球化学特征, 指出了鄂尔多斯盆地上古生界北部物源具有明显的东西分带性。陈庆春<sup>[3]</sup>等利用稀土元素, 分析了济阳拗陷区古生界到新生界沉积物物源的演化。然而, 受样品采集个数和代表性的限制, 对华北东部地区晚古生代沉积岩中稀土元素的系统研究则较少。本文在前人研究的基础上, 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。

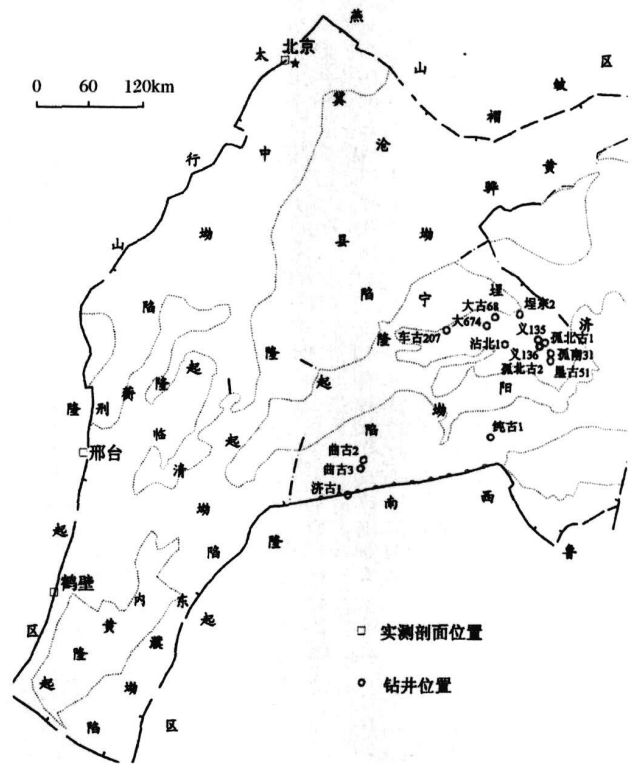


图 1 渤海湾盆地地质示意图及采样点位置  
Fig 1 Geologic and research sample location map of Bohaiwan Basin

# 1 样品与方法

## 1.1 测试样品

样品主要采自北京门头沟军庄、邢台沙巴沟、鹤壁龙宫 3 个野外实测剖面及济阳坳陷 14 口钻井岩心的石炭—二叠系,共测试分析样品 40 个,采样点控制范围广(见图 1),地层覆盖晚古生代的本溪组到上石盒子组。样品岩石类型主要为暗色泥岩、杂色泥岩、炭质泥岩及灰岩等沉积岩。

## 1.2 测试方法

在中国矿业大学分析测试中心采用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)分析了全岩样品的稀土元素含量。具体测试方法如下:将待测试的样品粉碎至 200 目,在干燥箱中干燥后准确称取样品 50 mg,使

用 HCl+HClO<sub>4</sub>+HF+HNO<sub>3</sub> 酸溶法消解样品,定溶至 25 ml 静置一夜。采用美国 Thermo Elemental X7 等离子体质谱仪, Rh 作为内标元素,对各样品测试 3 次。质谱仪测试检出限小于  $0.5 \times 10^{-6}$ 。各标准样品(GSR-1、GSR-2、GSR-3、GSR-5、GSR-13、GSR-14)及空白样品所测稀土元素的线性较好,分析误差基本都小于 5%,很少大于 10%,相同样品测试结果一致,测试结果准确可信。各测试样品最终结果取 3 次测定的平均值。

# 2 稀土元素特征

## 2.1 稀土元素含量及其特征值

各沉积岩中稀土元素含量及化学参数见表 1。表 2 中,  $\sum Ce / \sum Yb$  为轻、重稀土元素比值,在一定

表 1 渤海湾盆地石炭—二叠系沉积岩的稀土元素地球化学分析数据 ( $\mu\text{g/g}$ )

Table 1 The REE data of the Carboniferous and Permian sedimentary rocks in Bohaiwan Basin ( $\mu\text{g/g}$ )

样品号	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
JX-2-1	57.96	135.00	12.80	46.36	7.68	1.21	6.13	0.83	4.28	0.82	2.58	0.42	3.02	0.48
JX-9-3	84.91	80.18	16.84	59.08	10.29	2.10	7.59	1.10	5.78	1.14	3.46	0.53	3.49	0.56
SBG-5-1	17.85	24.08	3.50	13.03	2.31	0.49	1.99	0.36	2.09	0.42	1.28	0.19	1.20	0.20
HB-2-1	19.63	40.41	4.70	18.86	3.79	0.71	3.15	0.48	2.43	0.44	1.24	0.17	1.09	0.17
HB-6-2	14.16	16.59	3.27	14.32	2.93	0.57	2.82	0.51	3.03	0.62	1.69	0.22	1.27	0.19
HB-8-1	25.82	37.86	4.16	13.58	2.57	0.60	2.67	0.52	3.75	0.85	2.82	0.48	3.47	0.57
曲古 3-1	60.41	69.07	8.17	22.41	3.05	0.55	3.36	0.68	5.04	1.14	3.77	0.64	4.45	0.68
车古 207	48.17	95.26	11.34	41.70	7.69	1.45	6.35	1.06	5.96	1.20	3.42	0.59	3.66	0.57
JX-30-1	63.57	142.00	18.05	68.68	12.61	2.26	9.39	1.24	6.14	1.15	3.39	0.52	3.49	0.55
SBG-13-1	33.29	62.93	7.31	25.69	4.18	0.73	3.69	0.61	3.39	0.65	1.99	0.31	2.19	0.36
SBG-17-3	31.49	39.89	6.19	23.34	3.90	0.88	3.47	0.57	3.15	0.63	1.82	0.26	1.68	0.27
SBG-34-1	62.20	122.30	14.15	50.72	8.33	1.51	7.13	1.06	5.76	1.11	3.41	0.51	3.50	0.56
HB-13-2	23.07	32.26	5.02	19.51	3.79	0.65	3.55	0.63	3.67	0.72	2.05	0.29	1.94	0.30
济古 1	49.63	97.38	10.37	35.97	5.63	1.10	4.63	0.68	3.77	0.75	2.31	0.36	2.40	0.38
曲古 3-2	50.79	100.70	11.72	44.13	8.26	1.66	7.38	1.19	6.70	1.32	3.92	0.59	3.92	0.61
纯古 1	30.68	64.15	7.67	30.34	5.83	1.13	4.84	0.70	3.57	0.65	1.88	0.27	1.76	0.29
埡东 2	56.21	114.70	13.98	52.01	9.27	1.93	7.23	1.07	5.50	1.06	3.06	0.52	3.29	0.52
孤南 31	29.83	59.92	6.41	23.11	4.33	0.99	3.98	0.74	4.55	0.94	2.71	0.48	2.98	0.48
大 674	29.26	55.34	5.88	21.54	3.83	0.96	3.22	0.55	3.22	0.69	2.06	0.37	2.30	0.36
SBG-36-2	86.14	171.70	21.23	76.35	12.89	2.18	11.48	1.91	11.02	2.18	6.54	0.97	6.63	1.03
曲古 3-3	32.68	65.61	7.34	27.87	5.40	1.31	4.97	0.81	4.65	0.93	2.74	0.42	2.77	0.44
曲古 3-4	271.80	486.60	50.68	182.80	25.29	4.86	17.64	1.79	7.63	1.38	4.11	0.58	3.79	0.59
沾北 1	43.74	75.23	7.85	25.04	3.61	0.78	3.18	0.46	2.66	0.57	1.70	0.30	1.91	0.30
孤北古 1-1	49.02	101.10	12.53	48.74	8.96	1.92	7.00	1.07	5.42	1.01	2.73	0.44	2.63	0.41
义 136-1	53.01	105.00	12.63	47.36	8.59	1.79	6.83	1.13	6.29	1.24	3.50	0.59	3.56	0.56
义 135	53.33	100.40	11.89	43.62	7.77	1.63	6.23	0.99	5.45	1.09	3.10	0.53	3.30	0.52
曲古 3-5	56.03	105.60	12.49	45.63	7.91	1.65	6.77	0.97	5.13	0.99	2.90	0.44	2.89	0.47
曲古 3-6	17.45	40.98	3.73	13.48	2.29	0.60	2.27	0.40	2.59	0.55	1.74	0.27	1.83	0.30
大古 68	42.14	73.24	8.61	30.85	5.37	1.09	4.32	0.69	3.61	0.72	2.04	0.35	2.22	0.36
垦古 51	36.18	78.08	8.73	33.98	6.58	1.40	5.40	0.88	4.69	0.90	2.50	0.41	2.51	0.39
义 136-2	47.31	87.44	11.26	44.12	7.33	1.30	4.74	0.71	3.78	0.73	2.07	0.34	2.03	0.32
义 136-3	63.96	122.00	13.93	48.14	6.90	1.36	5.42	0.77	4.16	0.86	2.60	0.45	2.83	0.45
JX-65-1	65.92	135.20	18.10	68.34	12.57	2.53	9.64	1.13	4.49	0.72	1.98	0.29	1.96	0.32
SBG-52-1	8.90	17.74	2.47	9.97	2.26	0.48	2.21	0.51	3.52	0.76	2.35	0.38	2.65	0.43
SBG-76-1	73.77	145.60	18.55	70.30	12.23	2.38	10.79	1.71	9.63	1.86	5.39	0.76	5.06	0.77
SBG-117-1	7.01	12.26	1.53	5.71	1.34	0.34	1.35	0.28	1.83	0.37	1.10	0.18	1.25	0.20
SBG-128-1	280.70	552.80	58.52	242.30	42.78	6.36	50.10	11.12	94.33	24.57	82.58	13.10	85.93	14.00
曲古 2	40.14	77.31	8.94	35.56	6.74	1.20	6.54	1.09	6.47	1.34	3.89	0.56	3.60	0.57
孤北古 1-2	29.95	57.66	6.37	21.98	3.98	0.81	3.27	0.60	3.57	0.69	1.98	0.35	2.16	0.33
孤北古 2	194.60	340.20	46.91	209.10	39.96	6.92	30.54	5.89	39.47	9.20	29.44	5.42	35.29	5.70

注:表中 JX、SBG、HB 样品分别为采自北京门头沟军庄、邢台沙巴沟、鹤壁龙宫的野外剖面,其它样品均为岩心样。其中 SBG-5-1、SBG-17-3、HB-6-2、HB-13-2 样品为灰岩,其它样品均为泥岩。

表 2 渤海湾地区石炭二叠系沉积岩的稀土元素地球化学参数表

Table 2 The REE ratio of the Carboniferous and Permian sedimentary rocks in Bohaiwan Basin

层位	样品号	岩性	REE	LREE μg/g	HREE	$\sum Ce/\sum Yb$	$(La/Yb)_N$	$(La/Sm)_N$	$(Gd/Yb)_N$	$\delta_{Ce}$	$\delta_{Eu}$
本溪组	JX-2-1	泥岩	279.56	261.01	18.55	14.07	12.95	4.75	1.64	1.19	0.54
	JX-9-3	泥岩	277.06	253.40	23.65	10.71	16.40	5.19	1.76	0.51	0.73
	SBG-5-1	灰岩	68.98	61.26	7.71	7.94	10.02	4.86	1.34	0.73	0.70
	HB-2-1	泥岩	97.27	88.10	9.17	9.61	12.13	3.26	2.33	1.01	0.63
	HB-6-2	灰岩	62.18	51.85	10.33	5.02	7.52	3.04	1.79	0.59	0.61
	HB-8-1	泥岩	99.72	84.60	15.13	5.59	5.02	6.31	0.62	0.88	0.70
	曲古 3-1	泥岩	183.42	163.66	19.75	8.29	9.16	12.45	0.61	0.75	0.53
	车古 207	泥岩	228.42	205.61	22.82	9.01	8.87	3.94	1.40	0.98	0.63
太原组	JX-30-1	泥岩	333.04	307.17	25.87	11.87	12.30	3.17	2.17	1.01	0.63
	SBG-13-1	泥岩	147.32	134.13	13.19	10.17	10.24	5.01	1.36	0.97	0.57
	SBG-17-3	灰岩	117.52	105.68	11.84	8.93	12.67	5.09	1.67	0.69	0.73
	SBG-34-1	泥岩	282.24	259.21	23.03	11.25	12.00	4.70	1.65	0.99	0.60
	HB-13-2	灰岩	97.45	84.30	13.15	6.41	8.02	3.83	1.48	0.72	0.54
	济古 1	泥岩	215.34	200.08	15.26	13.11	13.95	5.55	1.56	1.03	0.66
	曲古 3-2	泥岩	242.88	217.25	25.63	8.48	8.74	3.87	1.52	0.99	0.65
	纯古 1	泥岩	153.76	139.81	13.95	10.02	11.73	3.31	2.21	1.01	0.65
	堽东 2	泥岩	270.35	248.10	22.25	11.15	11.53	3.81	1.77	0.98	0.72
	孤南 31	泥岩	141.43	124.58	16.85	7.39	6.75	4.34	1.08	1.04	0.73
	大 674	泥岩	129.56	116.80	12.76	9.15	8.59	4.81	1.13	1.02	0.83
	山西组	SBG-36-2	泥岩	412.25	370.49	41.76	8.87	8.76	4.20	1.40	0.97
曲古 3-3		泥岩	157.94	140.21	17.72	7.91	7.95	3.81	1.45	1.02	0.77
曲古 3-4		泥岩	1059.52	1022.03	37.50	27.26	48.36	6.76	3.76	1.00	0.70
沾北 1		泥岩	167.35	156.25	11.10	14.08	15.42	7.61	1.34	0.98	0.70
孤北古 1-1		泥岩	242.98	222.27	20.71	10.73	12.56	3.44	2.15	0.98	0.74
义 136-1		泥岩	252.08	228.38	23.70	9.63	10.03	3.88	1.55	0.98	0.71
义 135		泥岩	239.85	218.64	21.21	10.31	10.90	4.32	1.52	0.96	0.72
下石盒子组	曲古 3-5	泥岩	249.86	229.31	20.55	11.16	13.06	4.46	1.89	0.96	0.69
	曲古 3-6	泥岩	88.48	78.53	9.96	7.89	6.43	4.80	1.00	1.22	0.80
	大古 68	泥岩	175.59	161.29	14.30	11.28	12.81	4.94	1.57	0.93	0.69
	垦古 51	泥岩	182.63	164.94	17.69	9.32	9.72	3.46	1.74	1.06	0.72
	义 136-2	泥岩	213.49	198.76	14.73	13.50	15.69	4.06	1.88	0.91	0.67
	义 136-3	泥岩	273.83	256.29	17.54	14.61	15.23	5.83	1.54	0.98	0.68
上石盒子组	JX-65-1	泥岩	323.17	302.66	20.51	14.75	22.73	3.30	3.98	0.94	0.70
	SBG-52-1	泥岩	54.63	41.82	12.81	3.27	2.26	2.48	0.67	0.91	0.66
	SBG-76-1	泥岩	358.80	322.83	35.97	8.98	9.83	3.79	1.72	0.95	0.63
	SBG-117-1	泥岩	34.75	28.20	6.55	4.31	3.79	3.29	0.87	0.90	0.78
	SBG-128-1	泥岩	1559.19	1183.46	375.73	3.15	2.20	4.13	0.47	1.04	0.42
	曲古 2	泥岩	193.92	169.88	24.04	7.07	7.53	3.75	1.47	0.98	0.55
	孤北古 1-2	泥岩	133.72	120.76	12.96	9.32	9.34	4.73	1.22	1.00	0.69
	孤北古 2	泥岩	998.63	837.69	160.94	5.20	3.72	3.06	0.70	0.86	0.61

注: LREE= La+ Ce+ Pr+ Nd+ Sm+ Eu HREE= Gd+ Tb+ Dy+ Ho+ Er+ Tm+ Yb+ Lu; REE= LREE+ HREE;  $\delta_{Eu} = Eu / (Sm_N \times Gd_N)^{1/2}$ ;  $\delta_{Ce} = Ce / (La_N \times Pr_N)^{1/2}$ 。

程度上反映了样品的轻、重稀土的分异状况, 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;  $(La/Yb)_N$ 值是稀土元素球粒陨石标准化图解中分布曲线的斜率, 反映了曲线的倾斜程度;  $(La/Sm)_N$ 值反映了轻稀土元素之间的分馏程度, 该值越大, 轻稀土越富集;  $(Gd/Yb)_N$ 比值反映了重稀土元素

之间的分馏程度, 该值越小, 重稀土越富集。

从表中可以得出: 泥质岩 REE 含量变化为  $(34.75 \sim 1559.19) \times 10^{-6}$ , 平均  $290.39 \mu\text{g/g}$  明显大于北美页岩组合样平均值 ( $173.2 \mu\text{g/g}$ ); 轻重稀土的含量之比  $\sum Ce/\sum Yb$  为  $3.15 \sim 27.26$  平均为  $9.93$   $(La/Yb)_N$  值为  $2.20 \sim 48.36$  平均为  $11.03$  轻

重稀土元素之间分馏明显,轻稀土富集;  $(La/Sm)_N$  值为 2.48~12.45 平均 4.52 轻稀土分馏中等;  $(Gd/Yb)_N$  值为 0.47~3.98 平均为 1.55 重稀土分馏较低。总的来看,轻、重稀土分异度大,轻稀土富集。由于稀土元素主要靠同沉积的细粒粘土矿物所供给,灰岩的主要矿物组成上 REE 含量低,而海水中又缺少稀土元素,本溪、太原组灰岩 REE 含量为  $(62.18\sim 117.52) \times 10^{-6}$ , 平均  $86.53 \mu g/g$  明显低于泥岩的 REE 含量。

研究区内沉积岩样品 Eu 出现了明显的负异常,  $\delta_{Eu}$  为 0.42~0.83 平均为 0.67, 中度亏损。  $\delta_{Ce}$  为

0.51~1.22 平均为 0.97, 大多泥岩样品 Ce 含量微负异常,个别出现弱正异常。各灰岩样品则明显出现了程度不等的 Ce 负异常。

刘士林<sup>[11]</sup>等在文中指出国外学者 Shields 等通过对稀土元素的研究指出成岩作用可以改变 Ce 异常值,通常会导致  $\delta_{Ce}$  与  $\delta_{Eu}$  具有较好的相关性、 $\delta_{Ce}$  与  $(Dy/Sm)_N$  具较好的负相关性、 $\delta_{Ce}$  与  $w(REE)$  具较好的正相关性。渤海湾盆地样品的  $\delta_{Ce}$  和  $\delta_{Eu}$ 、 $\delta_{Ce}$  和  $w(REE)$  关系如图 2 所示,均无明显相关性,表明成岩作用对 REE 的影响十分有限。

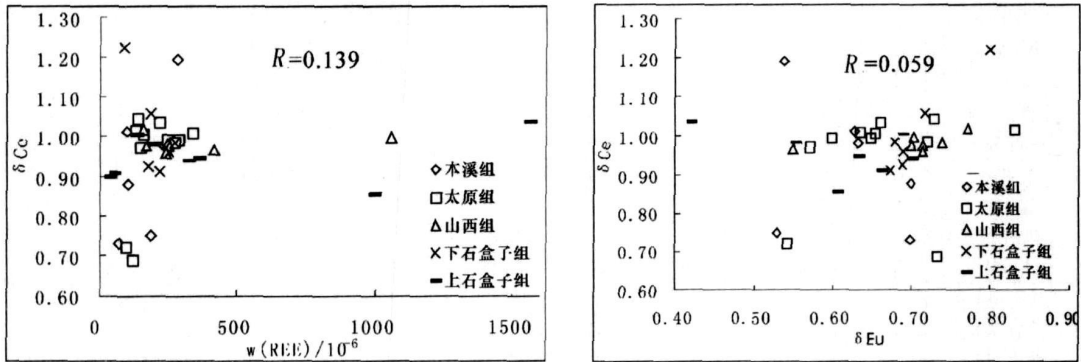


图 2 渤海湾盆地石炭—二叠系岩石的  $w(REE)$ — $\delta_{Ce}$  和  $\delta_{Eu}$ — $\delta_{Ce}$  图解

Fig 2 Diagrams of REE vs  $\delta_{Ce}$  and  $\delta_{Eu}$  vs  $\delta_{Ce}$  of the Carboniferous and Permian sedimentary rocks in Bohaiwan Basin

### 2.2 稀土元素的球粒陨石标准化配分模式

采用 Boynton W V (1984) 推荐的球粒陨石标准值对稀土元素进行标准化,各样品稀土元素分布模式图见图 3。从图中可以看出,各样品稀土分布模式整体特征基本类似,大多为轻稀土富集、重稀土亏损型, Eu 处出现一个明显“V”形,存在 Eu 负异常,表明沉积物的物源较为一致,物源供应相对稳定; La—Eu 段轻稀土配分曲线较陡、斜率较大,表现为明显的“右倾”,说明轻稀土元素之间的分馏程度较高; Gd—Lu 段重稀土配分曲线较为平坦、斜率较小,重稀土元素之间的分馏程度较低;部分样品 Gd—Lu 段表现出明显的“左倾”,重稀土段元素随原子量的增加发生了富集。就同一剖面或钻井样品来看,在垂向上,稀土元素分布曲线几乎平行地上下移动,曲线整体形态没有发生明显变化。

各灰岩样品稀土元素配分模式与泥质岩存在明显区别,曲线不但在 Eu 处出现一个明显的“谷”,而且在 Ce 处也一致出现了程度不等的“谷”。

## 3 稀土元素的地质意义

### 3.1 古水介质条件及沉积环境的判别

在稀土元素中,铈具有最不稳定的 4f 亚层结构,  $Ce^{3+}$  给出一个 4f 电子而成为  $Ce^{4+}$ , 并转化为惰性气体氙的结构。尤其在海水 Eh、pH 范围内,  $Ce^{3+}$  更容易转变为  $Ce^{4+}$  而水解,故海水中明显贫 Ce。Ce 负异常的存在是海相环境特点一个指标;但在边缘海、浅海区、被陆地封闭的海中, Ce 浓度基本正常,亏损不严重;在外海、开阔海域, Ce 亏损严重<sup>[4]</sup>。因此,沉积体系中的 Ce 异常可以直接反映沉积介质的 Eh、pH 及水深条件的变化。

由于华北石—炭二叠系基本处于稳定的克拉通盆地内沉积,物源供应稳定,地形平缓,水体较浅,基本处于氧化环境,所以大多数样品 Ce 含量正常或微负异常。随着海侵海退,盆地内部分样品还出现了一些大的 Ce 异常。尤其是本溪组受海水的影响,导致 Ce 异常变化最为明显。HB-6-2、SBC-5-1 两个台地相

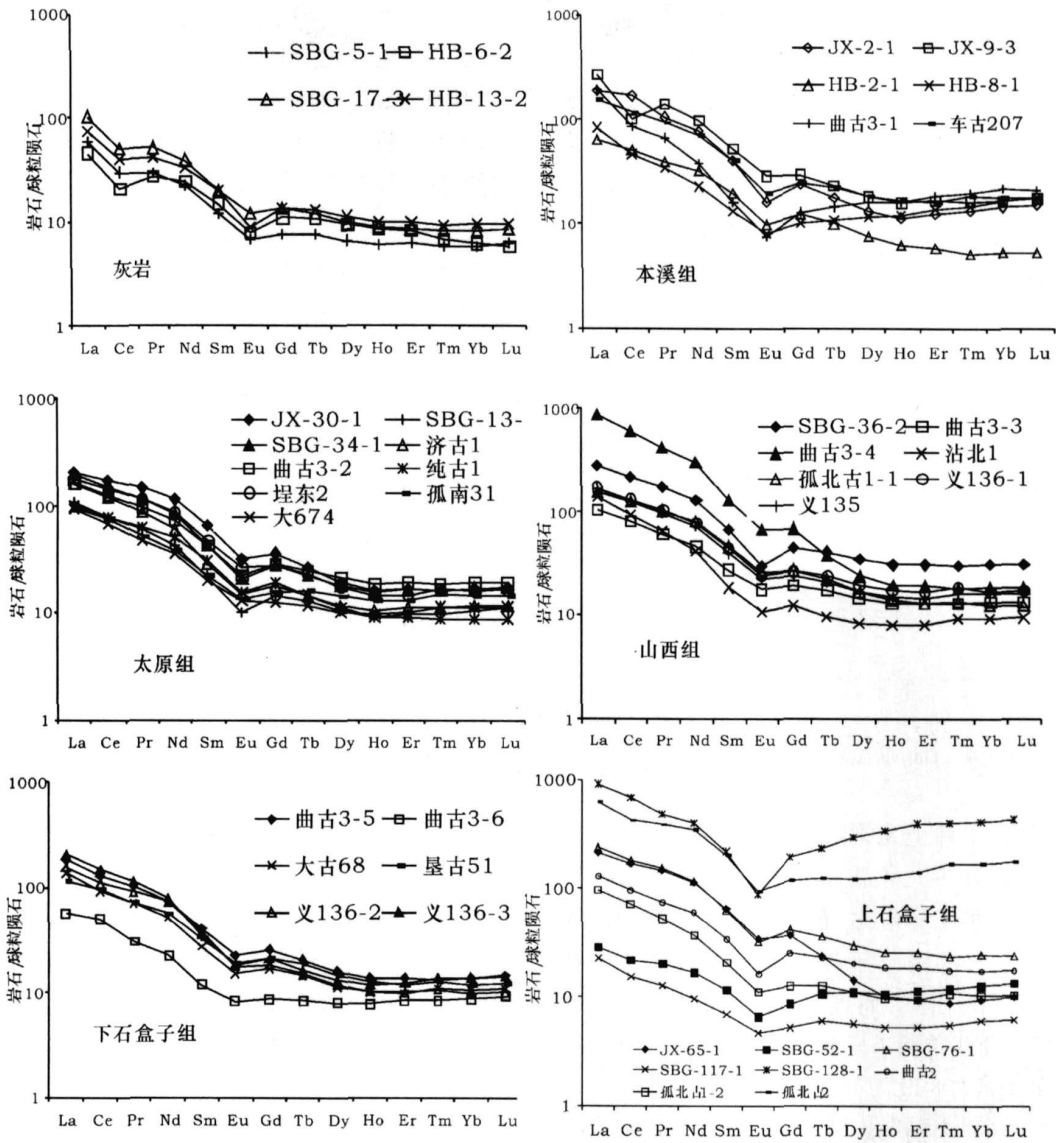


图 3 渤海湾盆地石炭—二叠系岩石稀土元素分布模式图

Fig 3 The REE distribution patterns of the Carboniferous and Permian sedimentary rocks in Bohaiwan Basin

灰岩样品出现了明显的 Ce 负异常 ( $\delta_{Ce}$  值分别为 0.59, 0.73)。除此之外,部分泥岩受海水的影响也出现了 Ce 的负异常 (JX-9-1 样品  $\delta_{Ce}$  值为 0.51, HB-8-1 样品  $\delta_{Ce}$  值为 0.88, 曲古 3-1 样品  $\delta_{Ce}$  值为 0.75), 表明本区晚石炭世早期古海水主要水体呈氧化环境, 同时这几个泥岩样品又明显富集重稀土元素反映了较深海的泥岩沉积。而 JX-2-2 样品  $\delta_{Ce}$  值为 1.19,  $\delta_{Eu}$  则比其它泥岩样品更低, 基本可以认为古水体为缺氧的还原环境。太原组两个灰岩样品也反映了氧化性质的古海水介质条件, SBG-17-3, HB-13-2 两个台地相灰岩样品  $\delta_{Ce}$  值分别为 0.69, 0.72。本溪太原组台地相灰岩和部分泥岩出现明显的 Ce 负异常及重稀土

元素的富集, 而区内原始成岩母质并没有 Ce 异常, 说明正是氧化环境的海水造成了岩石中 Ce 的亏损。上石盒子组部分样品 Ce 负异常, 重稀土元素出现富集, 轻重稀土元素分异度低, 可能证实了区内部分地区于二叠纪晚期再次遭受海侵, 这和华北不同地区上石盒子组中海相海绵硅质岩的发现研究<sup>[5,6]</sup> 是相吻合的。

除铈异常可以很好的反映古水介质条件的变化外, REE 总量、稀土元素分馏度等的变化也具有一定的指相意义。在物源一致的情况下, 不同的沉积环境形成的泥岩中 REE 含量不同, 从陆表海—三角洲—陆相沉积, 随物源影响的加重, 海水作用的减弱, 泥岩

中 REE 含量增高。渤海湾盆地自下而上, 沉积环境受海水影响逐渐减弱, 受陆源影响逐步增强, 泥岩中 REE 含量从本溪组到上石盒子组增高的趋势正反映了本区这一沉积环境系列的变迁。

### 3.2 稀土元素的地层学意义

为弄清渤海湾盆地石炭—二叠系不同时期稀土元素含量的变化及其在地层学上的意义, 有必要对本区不同地层组的稀土元素含量及其特征值进行具体的研究分析。本区不同地层组泥岩的稀土元素整体变化特征见图 4。

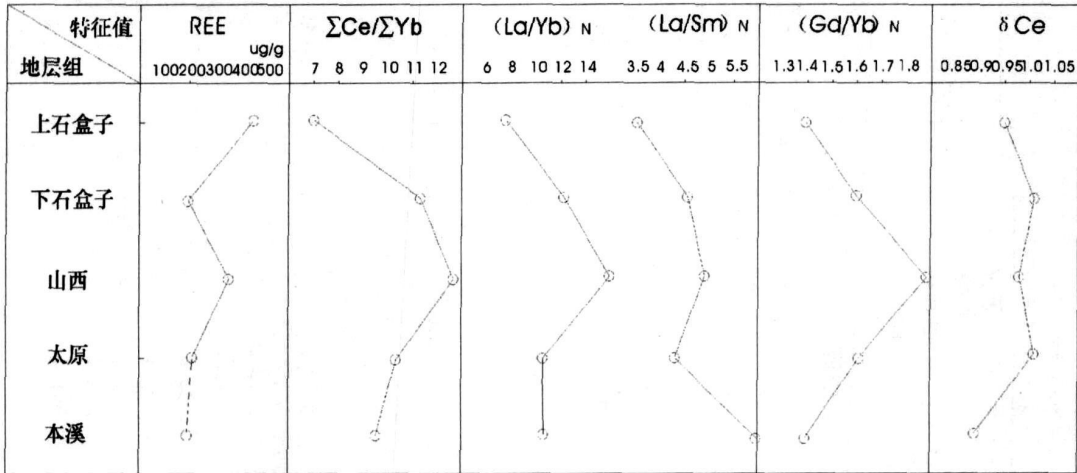


图 4 渤海湾盆地不同地层组泥岩稀土元素特征值变化图

Fig 4 The variation of REE characteristics value of the different formation mudstones in Bohaiwan Basin

本溪组: 该组稀土元素特征的最大特点就是  $\delta_{Ce}$  变化范围较大, JX-9-1 样品  $\delta_{Ce}$  为 0.51, 而 JX-2-1 样品则出现了 Ce 的正异常,  $\delta_{Ce}$  值为 1.19。从配分曲线上来看, 本组各样品稀土元素配分模式多样, 不但在 Eu 处出现明显的“谷”, 而且 Ce 处也出现了明显的“谷”或“峰”, 曲线重稀土段交叉现象严重, 部分样品曲线在重稀土段“平坦”, 其它样品曲线在重稀土段则出现了明显的“上扬”或“下降”。这些变化和当时本区陆表海沉积环境是分不开的, 随着海水的进退, 沉积物的稀土元素尤其是重稀土元素含量和 Ce 的分馏发生了明显的变化。

太原组: 本组主要为台地、潮坪、泻湖相沉积。稀土元素含量稳定, 变化范围小, 平均为 212.88  $\mu g/g$ , 高于本溪组。轻重稀土分异度高, 配分曲线类型单一, 轻稀土段“右倾”, 重稀土段“平坦”。两个灰岩样品出现了明显的 Ce 负异常, 泥岩无铈异常。可见这一时期海水并没造成泥质岩中 Ce 含量的异常, 只是在海相的灰岩中造成了 Ce 的负异常。

山西组: 泥质岩主要为三角洲相沉积。稀土元素含量明显升高, 平均达到 361.71  $\mu g/g$ , 曲古 3-4 样品 REE 含量更是高达 1059.52  $\mu g/g$ 。轻重稀土元素分异度更高, 同样无铈异常, 配分曲线模式和太原组样品一致, 只是曲古 3-4 样品轻稀土元素含量异常高,

$\Sigma Ce/\Sigma Yb$  高达 27.26,  $(La/Yb)_N$  为 48.36, 轻稀土段配分曲线斜率更大。

下石盒子组: 该组泥岩主要为河漫滩相沉积。各样品稀土元素含量相当, 平均为 197.31  $\mu g/g$ , 较之山西组稀土元素总量出现下降, 轻重稀土元素分异度也比山西组要低。配分曲线类型同于太原、山西组, 无铈异常。

上石盒子组: 该组稀土元素特征又出现明显变化。稀土元素总量波动范围大, SBG-117-1 样品 REE 为 34.75  $\mu g/g$ , SBG-128-1 的 REE 含量则高达 1559.19  $\mu g/g$ 。除 JX-65-1 样品外, 其它样品反映轻重稀土分异度的  $\Sigma Ce/\Sigma Yb$ ,  $(La/Yb)_N$  值均出现明显降低, 远低于太原、山西、下石盒子组,  $\Sigma Ce/\Sigma Yb$  平均为 5.90,  $(La/Yb)_N$  平均为 5.53。几个样品 Ce 出现了弱的负异常。这些变化在配分曲线上表现的尤为明显。和其它组相比, 曲线明显较为分散, 大多数样品曲线特征整体基本呈现为一个宽缓的“V”字形, 相对于中稀土来说, 明显富轻稀土和重稀土。

由上述分析并结合图 3、图 4 可见, 渤海湾盆地晚古生代泥岩稀土元素特征具有明显的地层意义。从本溪组到上石盒子组稀土元素总量有逐渐增大趋势, 只是在下石盒子组出现明显下降, 到上石盒子组稀土元素总量达到最大值; 反映稀土元素分馏特征的

$\Sigma Ce/\Sigma Yb$ 、 $(La/Yb)_N$ 、 $(La/Sm)_N$ 、 $(Gd/Yb)_N$  各值也具有明显的变化规律:各特征值从本溪组到山西组逐渐增大,而后又从山西组到上石盒子组逐渐减小,在山西组出现一个明显的拐点。 $\delta_{Ce}$  值在本溪组最低,为弱的负异常,太原、山西、下石盒子组无明显异常,而到了上石盒子组该值又略有降低。在配分曲线模式图上,太原、山西、下石盒子组稀土元素配分曲线模式稳定一致,轻重稀土元素分异严重,明显富集轻稀土;本溪组配分曲线在  $Ce$  处出现“谷”或“峰”,在重稀土段出现“上扬”;上石盒子组稀土元素含量变化范围波动较大,轻重稀土元素分异度低,样品配分曲线整体呈宽缓的“V”字形。

### 3.3 稀土元素的物源指示

杨守业<sup>[7]</sup>等综合前人研究,认为控制沉积物中 REE 组成最主要的因素是物源。本区泥岩稀土元素具有轻稀土富集、重稀土含量稳定、明显的负钕异常等特征,样品的球粒陨石标准化曲线与上地壳的分布模式基本一致,说明本区石炭二叠系沉积岩的原始物质应主要来自上地壳。

泥质岩母岩的稀土元素分布具有很大的继承性,若母岩为花岗岩,沉积物多具有钕的负异常,若母岩为玄武岩,沉积物多无钕异常<sup>[21]</sup>。渤海湾地区石炭二叠系泥岩稀土元素配分模式表明,盆地内各组沉积物基本来自同一源区,沉积岩中  $\delta_{Eu}$  在 0.42~0.83 之间,  $Eu$  中等负异常(平均 0.67)记录了沉积岩源岩主要为花岗岩。结合陈世悦等<sup>[8]</sup>对华北地台石炭二叠系的岩相古地理研究,古水系自北向南流,本区物源主要来自盆地北部的阴山古陆。陈庆春<sup>[3]</sup>对济阳拗陷二叠系样品的研究表明,其  $\delta_{Eu}$  在 0.49~0.83 之间,  $(La/Yb)_N$  为 10.46~15.53。黄文辉等<sup>[10]</sup>对华北上古生界的 58 个样品的稀土元素地球化学特征的研究表明,  $\delta_{Eu}$  平均为 0.68 在标准化分布模式图上呈现明显的“V”字型;赵志根<sup>[12]</sup>在对大别山北麓与华北上古生界稀土元素特征的对比研究中发现,两者稀土元素特征明显不同,华北石炭二叠系样品具明显的  $Eu$  负异常,  $\delta_{Eu}$  为 0.637,分布曲线基本上呈左高右低的宽缓的“V”型,古水系自北向南流,物源主要来自北部的燕山造山带。这些研究成果和本文研究认为这一时期本区物源主要来自盆地北部的阴山古陆研究结果是一致的。

在上石盒子组时期,本区泥岩样品稀土元素总量的巨大变化及配分曲线出现了明显不同于其它组的异常情况,结合前人对本区岩相古地理的研究<sup>[8]</sup>,可

认为上石盒子组时期盆地可能受到南方伏牛古陆物源输入或火山活动的影响,这有待进一步研究证实。

## 4 结论

(1) 渤海湾盆地石炭—二叠系沉积岩稀土元素含量较高,轻重稀土元素分馏明显,明显富集轻稀土,亏损重稀土,  $Eu$  中等负异常,为典型的陆壳沉积。

(2) 区域内大部分样品不同时期  $Ce$  含量正常,在古水体沉积环境中  $Ce$  分馏不严重;晚石炭世早期区域内的灰岩及部分泥质岩中  $Ce$  的负异常指示了古海水主要为氧化条件;  $Ce$  的正异常说明个别时期水体为缺氧的还原条件。随地层变新,REE 总量的升高反映了本区从陆表海—三角洲—陆相沉积环境的变迁。

(3) 从本溪组到上石盒子组泥岩稀土元素含量有增高趋势;以山西组为拐点,稀土元素分馏度向下向上均有减小趋势,上石盒子组稀土元素分馏度最低,具有明显的地层学意义。

(4) 根据稀土元素配分模式及其稀土元素组合特征,显示渤海湾盆地沉积物物源主要来自盆地北缘的阴山古陆,母岩类型主要为花岗岩。

## 参考文献 (References)

- 鲁洪波,姜在兴. 稀土元素地球化学分析在岩相古地理研究中的应用. 石油大学学报, 1999, 23(1): 6-9 [Lu Hongbo, Jiang Zaixing. Application of geochemical analysis of rare earth elements in the study of lithofacies paleogeography. Journal of the University of Petroleum, China, 1999, 23(1): 6-9]
- 刘锐娥,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. 天然地球科学, 2005, 16(6): 788-791 [Liu Rui'e, Wei Xiaofeng, Wang Yali, et al. The geochemical characteristics of rare earth elements of the shale rock in the geologic significance of the analysis on the sedimentary provenance: an example in the upper Paleozoic in the Ordos Basin. Natural Gas Geoscience, 2005, 16(6): 788-791]
- 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. 地质论评, 2003, 49(6): 622-629 [Chen Qingchun, Wu Zhiping, Li Wei. Geochemistry of rare earth elements and its application in the source identification in the Jiyang depression. Geologica Review, 2003, 49(6): 622-629]
- 王中刚,于学元,赵振华,等. 稀土元素地球化学. 北京: 科学出版社, 1989 [Wang Zhonggang, Yu Xueyuan, Zhao Zhenhua, et al. Rare Earth Element Geochemistry. Beijing: Science Press, 1989]
- 桂学智. 河东煤田上石盒子组中海绵硅质岩的发现兼论华北西部晚古生代聚煤盆地的充填演化与聚煤规律. 华北地质矿产杂志, 1998, 13(2): 109-117 [Gui Xuezhi. The discovery of spongy siliceous rock ( $P_2s^2$ ) and coal accumulation regularity in Hedong Coalfield

- Journal of Geology & Mining Research North China, 1998, 13(2): 109-117]
- 6 黄文辉. 淮北煤田上石河子组硅质岩的发现及其意义. 淮南矿业学院学报, 1998, 18(1): 1-3 [Huang Wenhui. The finding of the siliceous rocks in upper Shihezi formation and its significance in Huaibei Coal Field. Journal of Huainan Mining Institute, 1998, 18(1): 1-3]
  - 7 杨守业, 李从先. REE 示踪沉积物物源研究进展. 地球科学进展, 1999, 14(2): 164-167 [Yang Shouye, Li Congxian. Research progress in REE tracer for sediment source. Advance in Earth Science, 1999, Earth Science, 1999, 14(2): 164-167]
  - 8 陈世悦, 刘焕杰. 华北地台东部石炭—二叠纪岩相古地理特征. 中国区域地质, 1997, 16(4): 379-386 [Chen Shiyue, Liu Huanjie. Carboniferous-Pennsylvanian lithofacies and paleogeography in the eastern part of the North China Platform. Regional Geology of China, 1997, 16(4): 379-386]
  - 9 朱如凯, 郭宏莉, 何东博, 等. 中国西北地区石炭系泥岩稀土元素地球化学特征及其地质意义. 现代地质, 2002, 16(2): 130-136 [Zhu Rukai, Guo Hongli, He Dongbo, et al. The REE geochemical characteristics of Carboniferous mudstone in northwest area. Geoscience, 2002, 16(2): 130-136]
  - 10 黄文辉, 杨起, 汤达祯, 等. 华北晚古生代煤的稀土元素地球化学特征. 地质学报, 1999, 73(4): 360-369 [Huang Wenhui, Yang Qiqi, Tang Dazhen, et al. Geochemistry of rare earth elements in Late Paleozoic coal in the North China. Acta Geologica Sinica, 1999, 73(4): 360-369]
  - 11 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. 现代地质, 2006, 20(3): 449-456 [Liu Shilin, Liu Yunhua, Lin Ge, et al. REE geochemical characteristics and geological significance of mudstones from Neogene, Nanpu Sag, Bohai Basin. Geoscience, 2006, 20(3): 449-456]
  - 12 赵志根, 李宝芳, 张惠良. 大别山北麓与华北上古生界稀土元素特征的对比研究. 地球化学, 2001, 30(4): 368-374 [Zhao Zhigen, Li Baofang, Zhang Hui liang. Comparative study on REE geochemistry of Late Paleozoic at the northern foot of Dabie Mountains and in North China Platform. Geochimica, 2001, 30(4): 368-374]
  - 13 Hendrick M S, et al. Sedimentology organic geochemistry and petroleum potential of Jurassic coal measures Tarim, Junggar and Turpan Basins, Northwest China. AAPG Bulletin, 1995, 7(7): 929-959
  - 14 Condie K C. Another look at rare earth elements on shales. Geochim Cosmochim Acta, 1991, 55: 2527-2531
  - 15 Borrego J, Lopez-Gonzalez N., Carro B, Lozano-Soria O. Geochemistry of rare-earth elements in Holocene sediments of an acidic estuary: Environmental markers (Tinto River Estuary, South-Western Spain). Journal of Geochemical Exploration, 2005, 86: 119-129
  - 16 Shields G, Stille P. Diagenetic constraints on the use of cerium anomalies as paleoseawater redox proxies: An isotopic and REE study of Cambrian phosphorites. Chemical Geology, 2001, 175: 29-48

## REE Characteristics and Its Geological Significance of the Permian-Carboniferous in Bohaiwan Basin

LI Jun<sup>1</sup> SANG Shu-xun<sup>1</sup> LI N Hu-xi<sup>2</sup>  
CHEN Shi-yue<sup>3</sup> MAO Yao<sup>1</sup> YANG Yong<sup>1</sup>

(1. School of Resource and Geoscience, China University of Mining and Technology, Xuzhou Jiangsu 221008;

2. Geological Science Research Institute of Shengli Oilfield Company Ltd., SINOPEC, Dongying Shandong 257015;

3. School of Earth and Information Science, China University of Petroleum, Dongying Shandong 257000)

**Abstract** An ICP-MS method is used to determine the contents of rare earth elements of Carboniferous and Permian sedimentary rocks in Bohaiwan Basin. The average REE content of every sample is 290.39  $\mu\text{g/g}$  and it is obvious higher than the North American shale sample. The  $\delta_{\text{Eu}}$  is 0.42-0.83 and the average is 0.67, and the samples are lack of Eu. Most samples content normal Ce, and  $\delta_{\text{Ce}}$  is 0.51-1.22 and the average is 0.97. The rare earth element patterns indicate that the LREE is rich and the HREE is lack, and the HREE patterns are flat. The lack of Ce indicates the ancient water of the upper Carboniferous is oxidable. According to the values of  $\delta_{\text{Eu}}$  and the REE content and its variation, the material source of Carboniferous and Permian in Bohaiwan Basin was from the Yinshan ancient continent and its province is granite.

**Key words** REE, Carboniferous and Permian, palaeoenvironment, material source, Bohaiwan Basin