

文章编号: 1000-0550(2008) 01-0001-10

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

伊海生¹ 林金辉² 赵西西³ 周恳恳¹ 李军鹏¹ 黄华谷¹

(1. 成都理工大学沉积地质研究院 成都 610059)

2. 成都理工大学材料与化学化工学院 成都 610059;

3. 美国加利福尼亚大学 圣克鲁斯 CA95064)

摘要 对采自沱沱河盆地通天河剖面渐新世雅西措群和中新世五道梁群地层中的湖相灰岩和白云岩样品进行了稀土元素和微量元素分析。研究表明,湖相碳酸盐岩稀土元素总量(ΣREE)变化于 $36.23 \times 10^{-6} \sim 189.64 \times 10^{-6}$, 28 件样品平均值为 78.58×10^{-6} 。稀土元素的页岩标准化配分形式具有中组稀土富集的特点,正铕异常极为明显,在渐新统与中新统界线处 Eu/Eu^* 比达到最大值 7.15 这也是首次在陆地湖泊沉积记录中观察到的正 Eu 异常。根据稀土元素的分布以及 Eu 与 Ba 含量的同步变化特点,提出该区湖相碳酸盐岩中 Eu 的异常富集可能与湖底喷流热水有关。

关键词 稀土元素 正铕异常 热水沉积 湖相碳酸盐岩 新生代 西藏高原

第一作者简介 伊海生 男 1959 年出生 教授 博士生导师 青藏高原地质 E-mail yh@cdut.edu.cn

中图分类号 P595 **文献标识码** A

海洋沉积物的稀土元素地球化学行为一直被给予了高度关注,通过对现代大洋海水的测量以及海底沉积物和古代沉积岩石的研究,已经建立了海洋沉积物的稀土分布模式,并用之判断古海水化学性质和恢复古海洋环境^[1-3]。例如铈(Ce)异常被广泛用作为古海水氧化还原状态的指标^[3-5]。湖相碳酸盐岩,一般被认为是通过湖泊水体直接化学沉淀或生活在湖泊环境中生物沉积形成的,它可能也与海相碳酸盐或磷酸盐相似,其稀土元素(REE)分布特点可以反映陆地古湖泊水体的水文地球化学状态和演变过程。但是,目前有关湖水和湖泊沉积物稀土元素分布、湖水沉积物之间分馏效应以及示踪环境变化指标的研究仍然比较薄弱,资料严重不足^[6,7]。本文报道我们在西藏高原北部沱沱河盆地通天河剖面新生代地层中采集的湖相沉积碳酸盐岩的分析数据,根据稀土元素与微量元素化学相关性的研究,讨论了湖相沉积 REE 的分布特点以及铕异常的成因机制。

1 采样位置

实验分析的样品采自距唐古拉乡约 30 km 处的通天河西岸。实测的通天河剖面位于唐古拉乡东南

部布玛浪纳山脊的东侧,编号 YP,地理坐标分别为 $\text{N}33^{\circ}55'45''$, $\text{E}92^{\circ}37'13''$,距青藏公路通天河沿大桥约 25 km (图 1)。

该剖面是迄今为止青藏高原腹地发现的出露最好的渐新统一中新统地层记录,其地层时代和沉积岩相已被早期的工作详细描述^[8-11]。剖面下部渐新统雅西措群地层主要为黄褐色砂岩、灰色泥岩与紫红色砂岩、粉砂岩韵律互层,间夹灰色碳酸盐岩和灰白色膏盐层,上覆五道梁群为一套湖泊相泥质灰岩、白云质灰岩和叠层石灰岩沉积。二者之间以 40 cm 厚的灰色生物碎屑灰岩作为地层分界的标志。样品采集选择雅西措群上部与五道梁群下部地层连续的地段进行,采样间隔 2~5 m,采集的样品类型以碳酸盐岩和泥岩为主,共采样 81 件,其中湖相灰岩和白云岩 28 件,样品剖面分布如图 1 所示。

根据野外沉积标志和室内薄片鉴定、扫描电镜观察和 X 射线衍射分析,证实这些湖相碳酸盐岩以湖相灰岩为主,包括生物碎屑灰岩、叠层石灰岩、藻砂屑灰岩和泥灰岩等类型,但局部层位见有湖相白云岩或泥云岩^[9,11]。

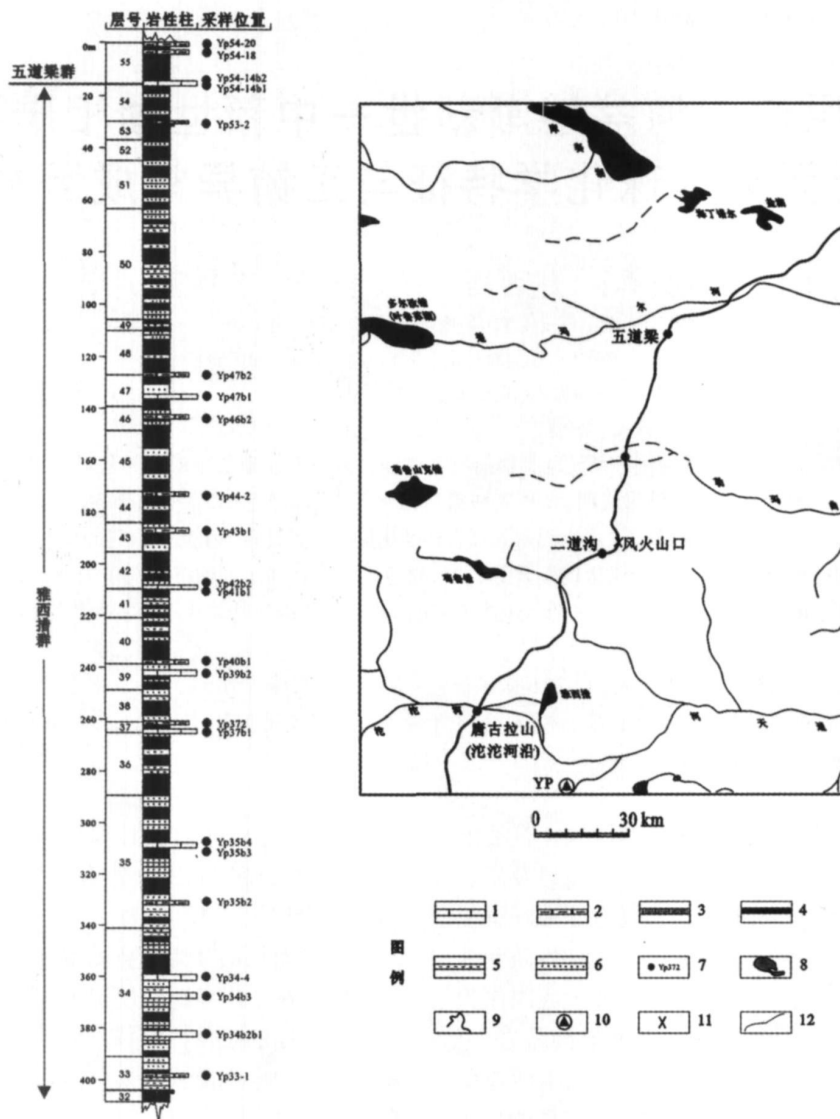


图1 采样位置图

1 湖相石灰岩; 2 湖相白云岩; 3 膏盐; 4 泥岩; 5 粉砂岩; 6 砂岩; 7. 样品编号; 8. 湖泊; 9 河流; 10 剖面位置; 11. 山垭口; 12 公路

Fig. 1 Sketch map of sampling location

2 分析方法

实验室分析在四川省冶金地质岩矿测试中心进行, 样品用玛瑙球磨机制样。制样损失率: 粗碎屑低于 3%、中碎屑低于 5%、细碎屑低于 7%; 缩分损失率: 低于 3%。采用 Pekinmer 公司生产的 Optima 5300V 型 ICP-AES 光谱仪测试样品中稀土含量, 同时检出 Sr, Ba, Mn, Ca, Mg, Al, Ti, Fe, Mo 等微量元素含量。稀土元素中 La, Er 和 Lu 的检测限 $< 0.2 \mu\text{g g}^{-1}$, Ce, Pr $< 0.2 \mu\text{g g}^{-1}$, Nd $< 0.3 \mu\text{g g}^{-1}$, Sm $< 0.9 \mu\text{g g}^{-1}$, Eu 检测限 $< 0.02 \mu\text{g g}^{-1}$, Gd

$< 0.5 \mu\text{g g}^{-1}$, Tb $< 0.6 \mu\text{g g}^{-1}$, Dy $< 0.4 \mu\text{g g}^{-1}$, Ho $< 0.08 \mu\text{g g}^{-1}$, Tm $< 0.01 \mu\text{g g}^{-1}$, Yb $< 0.04 \mu\text{g g}^{-1}$ 。81 件样品中, 28 件碳酸盐岩分析结果如表 1 和表 2。为了对比研究, 表 1 和表 2 中列出了 52 件泥岩样品的平均值。

3 分析结果

由表 1 和表 2 可见, 研究区湖相碳酸盐岩 REE 总量 (ΣREE) 变化于 $36.23 \times 10^{-6} \sim 189.64 \times 10^{-6}$ 之间, 28 件样品平均值为 78.58×10^{-6} , 所测样品最低值与最高值相差近 5 倍。与泥岩样品平均值相比,

碳酸盐岩样品 Σ REE 比泥岩样品低 1/2。从轻稀土 LREE(La-Nd)、中组稀土 MREE(Sm-Dy)和重稀土 HREE(Ho-Lu)的相对富集程度来看,湖相碳酸盐岩样品具有 LREE > MREE > HREE 的特点,特别是 MREE 比 HREE 高 2~4 倍。

在稀土元素(REE)地球化学研究中,为了直观表示稀土元素的含量和分馏特征,常采用样品测量值与页岩或球粒陨石标准样品中对应元素比值,通过数值法(如 La/Lu 比、轻稀土/重稀土比)和图解法来反映稀土元素的富集与亏损^[12]。球粒陨石的稀土元素丰度代表地球原始组成的 REE 含量,多用于火成岩的研究,而页岩稀土元素含量(如北美页岩组合样 NASC、后太古宙页岩 PAAS)则反映上地壳的 REE 平均丰度,故常采用 NASC 或 PAAS 标准讨论沉积物或沉积岩的 REE 配分型式^[13]。图解法是以从 La 到 Lu

的原子序数为横坐标,以所测样品 REE 含量与北美页岩或球粒陨石对应元素的比值为纵坐标进行投影,其中纵坐标的刻度以对数值或几何值标定,这种图解被称为 REE 的分布型式或分配模式(REE pattern),而数据处理过程称之为稀土元素 REE 的标准化或归一化(normalization)。

根据研究区样品的北美页岩标准化图解,可以发现该剖面湖相碳酸盐岩样品具有二类 REE 配分模式(图 2),其一是标准化曲线呈中组稀土相对于轻、重稀土富集的上凸型,既 REE 显示 $MREE_n > LREE_n \approx HREE_n$ 分布样式,这与一般海相石灰岩显示重稀土相对于轻稀土富集($LREE_n < HREE_n$)的特点有所不同。其次是以 Eu 的强烈富集为特征的稀土元素配分模式,主要见于 4 个层位,包括 Yp54-18 号, Yp54-14b1、b2 号, Yp43b1 号和 Yp41b1 号样品。

表 1 湖相碳酸盐岩样品稀土元素含量(单位: $\times 10^{-6}$)

Table 1 Concentrations of REE from lacustrine carbonate samples(unit $\times 10^{-6}$)

样品编号	岩石类型	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
YP54-20	黄灰色泥云岩	17.80	33.80	4.59	17.80	4.15	1.09	3.80	0.80	2.96	0.55	1.76	0.26	1.85	0.24
YP54-18	黄灰色泥灰岩	12.30	22.80	3.12	12.20	2.80	2.96	2.56	0.54	1.91	0.35	1.12	0.16	1.08	0.14
YP54-15	黄灰色泥灰岩	17.4	31.7	4.39	16.1	3.7	1.61	3.46	0.72	2.54	0.48	1.57	0.23	1.51	0.21
YP54-14b2	灰色藻灰岩	10.40	19.40	2.68	10.60	2.59	3.25	2.41	0.52	1.80	0.34	1.07	0.15	1.06	0.14
YP54-14b1	灰色藻灰岩	11.60	20.50	2.89	11.00	2.58	4.17	2.54	0.52	1.78	0.33	1.06	0.14	1.04	0.13
YP53-2	灰色泥岩	20.40	37.90	5.14	18.60	3.95	0.89	3.75	0.76	2.76	0.53	1.68	0.25	1.74	0.23
YP47b2	灰色砂质灰岩	11.60	20.60	2.76	10.80	2.35	0.71	2.43	0.48	1.51	0.29	0.99	0.14	0.98	0.13
YP47b1	灰色砂质灰岩	10.20	18.10	2.48	9.31	2.08	0.61	2.11	0.42	1.33	0.25	0.86	0.12	0.82	0.11
YP47-2	灰色泥岩	11.20	20.60	2.84	10.80	2.42	0.79	2.03	0.45	1.72	0.32	0.98	0.14	0.98	0.14
YP47-1	灰色泥岩	21.60	38.60	5.24	19.20	3.93	0.99	3.65	0.73	2.52	0.48	1.54	0.23	1.51	0.21
YP46b2	黄灰色泥质灰岩	17.30	30.80	4.20	16.00	3.52	1.06	3.60	0.70	2.25	0.44	1.44	0.20	1.43	0.19
YP44-2	黄灰色泥云岩	12.00	22.00	2.94	11.40	2.42	0.72	2.10	0.46	1.71	0.32	0.96	0.14	0.90	0.13
YP43b1	黄灰色灰质泥岩	20.00	35.60	5.13	19.40	4.22	3.11	4.52	0.84	2.57	0.49	1.72	0.23	1.65	0.20
YP42b2	灰色灰岩	14.70	25.90	3.57	13.70	3.08	0.78	3.00	0.60	1.90	0.35	1.19	0.16	1.10	0.15
YP41b1	灰色灰岩	14.80	24.60	3.22	12.60	2.90	0.95	2.78	0.58	1.84	0.34	1.05	0.13	0.97	0.13
YP40b1	黄灰色泥质灰岩	12.80	22.30	3.10	12.00	2.82	1.74	2.76	0.55	1.78	0.33	1.06	0.15	0.97	0.13
YP39b2	灰色灰岩	16.90	30.00	4.11	15.70	3.61	0.93	3.51	0.71	2.28	0.41	1.36	0.18	1.25	0.16
YP37-1	黄灰色云质泥岩	20.60	36.00	4.69	16.80	3.60	0.78	2.98	0.65	2.49	0.47	1.41	0.21	1.39	0.20
YP37b2	灰色灰岩	15.60	26.50	3.52	13.30	3.18	0.76	3.02	0.62	2.21	0.41	1.32	0.18	1.26	0.16
YP37b1	灰色灰岩	14.50	24.40	3.28	12.60	2.87	0.89	2.73	0.57	1.99	0.37	1.17	0.17	1.14	0.15
YP35b4	灰色砂质灰岩	25.00	43.50	6.12	23.20	4.89	1.26	4.99	0.95	3.14	0.60	1.96	0.28	1.97	0.24
YP35b3	灰色灰质泥岩	23.10	39.60	5.20	19.70	4.27	1.06	4.24	0.83	2.70	0.50	1.60	0.22	1.48	0.20
YP35b2	黄灰色云质藻灰岩	7.68	13.30	1.80	6.86	1.71	0.39	1.55	0.31	1.03	0.19	0.62	0.09	0.62	0.08
YP34-4	灰黑色灰岩	17.9	33.1	4.5	16.4	3.33	0.71	2.89	0.6	2.19	0.41	1.26	0.17	1.2	0.16
YP34b3	灰色灰岩	13.60	24.40	3.24	12.40	2.78	0.80	2.70	0.53	1.66	0.30	1.02	0.14	0.96	0.12
YP34b2	灰色灰岩	17.40	29.40	3.72	13.70	2.97	0.79	3.01	0.58	1.88	0.35	1.21	0.17	1.20	0.16
YP34b1	灰色灰岩	15.00	20.90	2.49	9.24	2.14	0.66	2.19	0.42	1.29	0.23	0.72	0.08	0.54	0.07
YP33-1	黄灰色云泥岩	44.00	79.20	9.28	32.50	6.50	1.36	5.53	1.16	4.22	0.77	2.35	0.33	2.14	0.30
28 件碳酸盐岩样品平均值		16.67	29.40	3.92	14.73	3.25	1.27	3.09	0.63	2.13	0.40	1.28	0.18	1.23	0.16
52 件泥岩样品平均值		32.95	60.59	8.07	29.14	5.81	1.22	5.53	1.08	3.80	0.73	2.40	0.36	2.46	0.33
北美页岩组合样(NMSC)		32.00	73.00	7.90	33.00	5.70	1.24	5.20	0.85	5.80	1.04	3.40	0.50	3.10	0.48

表 2 湖相碳酸盐岩样品微量元素含量和稀土元素分布参数

Table 2 Trace element concentrations and REE distribution parameter of lacustrine carbonate samples

样品编号	Σ REE	M/L	M/H	Ce/Ce*	Eu/Eu*	Ca	Mg	Sr	Ba	Mn	Fe	Mo	Al	Ti
YP54-20	91.45	0.17	2.75	0.83	1.21	14.69	6.09	753	509	1280	4.08	0.50	8.37	0.15
YP54-18	64.04	0.21	3.78	0.81	4.85	16.95	6.93	461	488	1410	3.59	2.80	4.90	0.076
YP54-15	85.62	0.17	3.01	0.80	1.98	20.79	2.36	2396	792	1253	2.49	0.80	6.73	0.13
YP54-14b2	56.41	0.25	3.83	0.81	5.71	24.96	2.45	461	479	1400	3.33	1.00	3.69	0.07
YP54-14b1	60.28	0.25	4.29	0.78	7.15	24.06	3.27	492	577	1406	3.27	1.00	3.66	0.07
YP53-2	98.58	0.15	2.73	0.82	1.02	16.12	4.37	324	296	1435	4.80	0.40	10.85	0.16
YP47b2	55.77	0.16	2.96	0.81	1.30	25.73	1.29	940	343	1120	1.53	0.40	4.04	0.09
YP47b1	48.80	0.16	3.03	0.80	1.28	25.28	1.53	863	288	1348	1.78	0.30	2.91	0.07
YP47-2	55.41	0.16	2.89	0.81	1.56	18.03	8.16	311	693	1416	3.84	0.40	4.21	0.081
YP47-1	100.43	0.14	2.98	0.80	1.15	15.84	0.96	576	473	892	2.22	0.40	7.76	0.16
YP46b2	83.13	0.16	3.01	0.80	1.31	17.99	2.52	692	510	1433	2.95	0.40	5.77	0.12
YP44-2	58.20	0.15	3.02	0.82	1.40	22.37	5.37	2519	528	1422	3.35	0.40	2.92	0.052
YP43b1	99.68	0.19	3.56	0.78	3.12	10.83	0.63	387	609	737	1.77	0.40	5.46	0.14
YP42b2	70.18	0.16	3.17	0.79	1.13	26.55	1.06	996	297	1349	1.42	0.20	3.82	0.08
YP41b1	66.89	0.16	3.45	0.79	1.47	30.26	0.83	1303	467	1327	1.08	0.40	2.38	0.05
YP40b1	62.49	0.19	3.66	0.78	2.74	18.72	6.97	443	783	1321	4.88	1.50	3.39	0.06
YP39b2	81.11	0.17	3.29	0.80	1.15	24.72	0.77	773	332	1320	1.38	0.20	3.42	0.09
YP37-1	92.27	0.13	2.85	0.81	1.04	16.06	7.06	259	294	1418	4.19	0.60	5.67	0.11
YP37b2	72.04	0.17	2.94	0.79	1.08	26.65	0.91	930	249	1387	1.65	0.40	4.02	0.09
YP37b1	66.83	0.17	3.02	0.78	1.40	27.40	1.18	962	480	1390	1.82	1.00	2.53	0.07
YP35b4	118.10	0.16	3.02	0.78	1.12	13.06	0.75	338	378	1158	2.22	0.40	7.19	0.17
YP35b3	104.70	0.15	3.28	0.80	1.09	22.86	0.71	750	342	1410	1.28	0.30	4.23	0.10
YP35b2	36.23	0.17	3.12	0.79	1.05	18.58	8.55	236	125	1415	4.80	1.40	2.58	0.05
YP34-4	84.82	0.14	3.04	0.82	1.00	23.61	1.19	761	256	1395	2.93	0.50	5.33	0.12
YP34b3	64.65	0.16	3.33	0.81	1.28	28.53	0.77	736	388	1353	1.27	0.30	3.36	0.06
YP34b2	76.54	0.14	2.99	0.81	1.16	25.62	0.93	993	363	1284	1.68	0.40	4.78	0.10
YP34b1	55.97	0.14	4.08	0.74	1.34	32.41	0.65	930	326	1434	1.01	0.30	0.81	0.02
YP33-1	189.64	0.11	3.19	0.87	1.00	11.90	5.91	215	300	1430	4.65	0.70	9.00	0.18
碳酸盐岩平均值	78.58	0.16	3.18	0.80	1.77	21.45	3.01	779	427	1319	2.69	0.64	4.78	0.096
泥岩平均值	154.45	0.14	1.75	0.81	0.95	9.82	1.61	308	380	778	3.68	0.60	13.08	0.28

注: Ca Mg Al Ti Fe 单位为 10^{-2} , Sr Ba Mn Mo 单位为 10^{-6} ; L-轻稀土, M-中稀土, H-重稀土; $Ce/Ce^* = (2Ce/Ce_n) / (La/La_n + Pr/Pr_n)$, $Eu/Eu^* = (2Eu/Eu_n) / (Sm/Sm_n + Gd/Gd_n)$

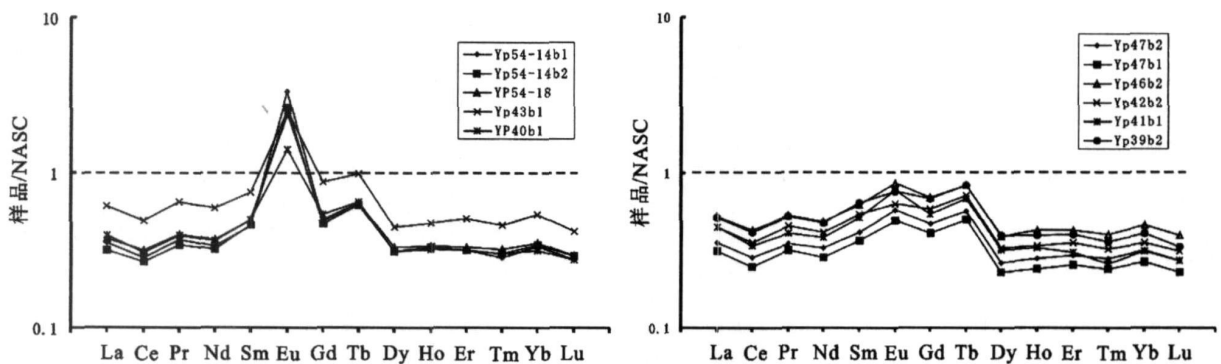


图 2 湖相碳酸盐岩典型样品的页岩标准化 REE 配分模式

Fig 2 Shale-normalized REE distribution patterns of typical lacustrine carbonate samples

La和Yb分别是轻REE和重REE的指示性元素。研究区湖相碳酸盐岩样品的北美页岩标准化值之比 La_n/Yb_n 一般都大于1.0,最高可达2.61,但也有

2件样品的 La_n/Yb_n 小于1.0,其值分别为0.90、0.92,这些变化都在标准页岩 $La/Yb(1.0\sim 1.3)$ 波动的范围内,也与泥岩平均值一致。湖相碳酸盐岩中

La_n / Sm_n 比小于 1.0 平均值为 0.88 但变化幅度较小, 反映了 MREE 相对于 LREE 富集的特点。与泥岩平均值比较, 湖相碳酸盐岩 MREE_n 含量高出 LREE_n 近 1 倍。

在稀土元素中, Eu 被认为是唯一一个可以从 3 价态 Eu^{3+} 还原为二价态 Eu^{2+} 的元素。从表 2 和图 2 中可见, 研究区湖相碳酸盐岩样品以出现明显的正 Eu 异常为特征, Eu/Eu^* 比变化范围极大, 从 1.0~7.15 这也是目前陆地湖泊沉积记录中所观察到的正 Eu 异常的最高值, 而泥岩 Eu 异常的平均值与北美页岩标准一致, Eu/Eu^* 仅为 0.95。观察 Eu 异常的层位分布, 发现正 Eu 异常的最大值出现在渐新统与中新统界线处, 这里分界标志层的 2 件藻砂屑灰岩样品 Yp54-14b2 和 Yp54-14b1 的 Eu/Eu^* 比分别高达 7.15 5.71。

在海水中, 三价态的 Ce^{3+} 可以氧化为难溶的四价 Ce^{4+} 而进入海相沉积物和有机质组分中, 所以一般海水显示 Ce 亏损和负 Ce 异常, 而缺氧海水如黑海水体则无明显 Ce 异常, 有时甚至出现正异常, 因此 Ce 异常被作为古海洋氧化—还原状态的指标^[5, 3]。典型海水的 Ce/Ce^* 在 0.1~0.4 范围内波动^[14], 海相灰岩的稀土元素分布反映海水的特点, 通常都出现强烈的负 Ce 异常, 如侏罗纪礁灰岩 Ce/Ce^* 低至 0.14^[15], 白垩纪海相灰岩约为 0.45^[16]。研究区湖相碳酸盐岩样品 Ce 异常不明显, 所测样品 Ce/Ce^* 比值变化不大, 介于 0.74~0.87 之间, 28 件样品平均值为 0.80 与泥岩 Ce/Ce^* 平均值 0.81 比较接近。

4 讨论

河水中溶解态 REE 的浓度非常低, 河水之间 REE 含量差别也很大, 可达 2~3 个数量级, 但世界范围内河水悬浮沉积物的 REE 配分模式却很一致, 说明河流沉积物在搬运过程中发生了均一化^[17]。海底热流体调查表明, 热水系统之间稀土元素浓度差别很大, 但全球范围内海底高温热流体普遍具有轻稀土富集、高的正 Eu 异常^[18], 海底热水流体喷口附近的沉积物也具有相似的特点。海水稀土元素页岩标准化配分模式表现为 LREE 亏损、HREE 富集、而 Ce 显示异常的特点。海相碳酸盐岩的稀土元素含量高于海水, 但 REE 配分模式也表现为 Ce 的明显亏损, 反映海洋沉积物在化学沉淀过程中继承了海水的稀土元素分布特点(图 3)。因此, 海洋和湖泊中化学沉积

组分的 REE 变化可以反映沉淀水体中 REE 的来源和分布。

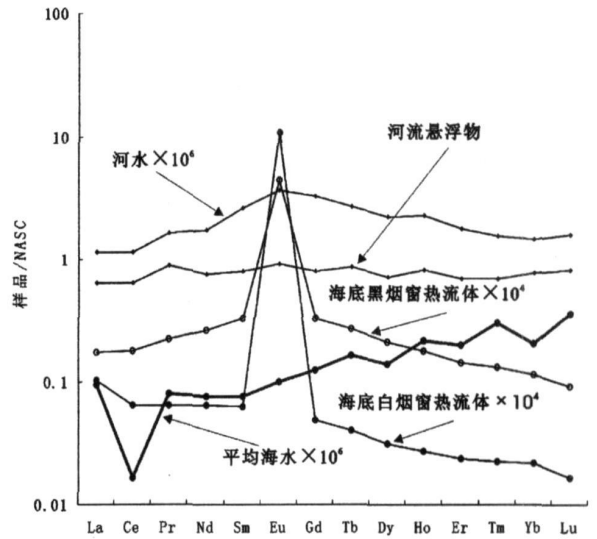


图 3 河水、海水和海底喷流热流体的 REE 配分模式 (数据引自 Mills 等^[19] Hannigan 等^[20])

Fig 3 Shale-normalized REE patterns of river water, seawater and black smoker and white smoker fluids (data from Mills *et al.*; Hannigan *et al.*)

4.1 稀土元素成因的判别

对湖相碳酸盐岩中 REE 与微量元素化学相关性的考察, 特别是研究 REE 与那些能够表征湖泊水体环境变化参数如盐度、水深、温度、Eh 值、pH 值等元素 (Sr, Ba, Fe, Mn, Mo) 关系, 我们就能够认识和理解湖泊沉积物中 REE 分布的主要控制因素, 进而对湖泊系统演化过程中 REE 的来源和地球化学行为特性作出解释。

海相和湖相碳酸盐岩一般主要由两种成因的岩石组分构成, 一类为陆源碎屑组分, 包括粘土矿物和粉砂级碎屑矿物, 另一类为化学成因组分, 如沉积期湖水和成岩期孔隙水中沉淀的碳酸盐矿物, 其次, 还可能含有一定量的生物成因有机质。Al 被认为是一个典型的陆源元素, 它主要分布于粘土矿物如高岭石、伊利石之中, 其含量的多少代表了岩石组分中陆源碎屑组分相对含量的高低。Ti 以及 Zr, Sc, Hf, Rb 等也是陆源元素的典型代表, 其主要判别特征是这些元素与 Al 呈正向线性相关关系, 它们丰度高低及其相互关系 (如 Zr/Hf 比、Rb/Sc 比) 反映物源侵蚀区母岩性质和风化、搬运体制的变化^[21]。Ca 是水成元素的标志, 它主要以方解石或白云石矿物形式出现, 其

含量高低反映岩石中化学成因组分的多少。在湖相和海相碳酸盐岩中,陆源元素如 Al 与水成元素 Ca 之间一般呈反向相关关系,反映岩石中两种主要岩石组分含量高低的相互消长关系。代表性的水成元素还包括 Sr Ba Fe Mn 等,它们的含量和相互关系对沉积和成岩环境的变化特别敏感,是追索古环境盐度、温度、Eh 值以及 pH 值等变化过程的示踪元素^[22]。但是,大部分水成元素事实上都是混合成因的,它们既出现在化学成因组分中,而且在陆源碎屑组分中也有一定含量。因此,在应用水成元素与 REE 相关性判别环境变化过程中,有必要消除陆源输入物的影响。目前,广泛应用的方法是以所测样品元素的含量除以与同一样品陆源元素 Al 或 Ti 含量或标准样品(如 NASC、PAAS)来扣除陆源输入部分的影响,这一流程称之为标准化或归一化,再以元素 Al(或元素 Ti)标准化值之间的相互关系作为环境变化研究的替代指标^[23-24]。

4.2 稀土元素含量变化及其控制因素

从表 3 和图 4 可见,湖相碳酸盐岩稀土总量 ΣREE 以及轻稀土 LREE、中组稀土 MREE 和重稀土 HREE 含量,与 Al 和 Ti 之间都呈正向同步变化关系,而与水成元素 Ca Mg 以及 Sr Ba Fe Mn 相关度低或者呈反相关关系,因此可以认为湖相碳酸盐岩中稀土元素主要是陆源来源的,它们含量高低的变化反映岩石中陆源碎屑组分如粘土含量的多少。

湖相碳酸盐岩 Ce 含量和 Ce/Ce^* 比与陆源元素 Al 呈同步变化而与水成元素 Ca 呈负相关关系,推测样品中的 Ce/Ce^* 反映了陆源碎屑组分中 Ce 的信号特征。观察表 2 中微量元素含量分布特点,可以发现研究区湖相碳酸盐岩都含有一定量的粘土组分,表现为 Al 的含量较高,而 Ca 含量低,变化于 $10.83 \times 10^{-2} \sim 32.41 \times 10^{-2}$ 之间,平均值仅为 21.45×10^{-2} 。按理论计算,方解石含量 100% 的石灰岩 Ca 含量为 40%,

表 3 稀土元素分布参数与微量元素的相关性

Table 3 Correlation between REE distribution parameters and trace element contents

	ΣREE	LREE	MREE	HREE	Ce/Ce^*	Eu/Eu^*	Ca	Mg	Sr	Ba	Mn	Fe	Al	Ti
ΣREE	1.00	1.00	0.90	0.92	0.50	-0.24	-0.58	-0.04	-0.23	-0.09	-0.18	0.17	0.72	0.82
LREE		1.00	0.87	0.90	0.51	-0.28	-0.56	-0.04	-0.22	-0.12	-0.16	0.16	0.71	0.80
MREE			1.00	0.93	0.36	0.11	-0.64	-0.08	-0.26	0.15	-0.31	0.16	0.71	0.80
HREE				1.00	0.47	-0.18	-0.68	-0.04	-0.19	0.05	-0.29	0.20	0.85	0.93
Ce/Ce^*					1.00	-0.11	-0.40	0.40	-0.04	-0.09	0.20	0.49	0.58	0.48
Eu/Eu^*						1.00	-0.01	0.13	-0.15	0.42	0.01	0.18	-0.16	-0.23
Ca							1.00	-0.50	0.41	-0.20	0.36	-0.63	-0.74	-0.74
Mg								1.00	-0.25	0.17	0.36	0.88	0.17	-0.02
Sr									1.00	0.28	0.05	-0.34	-0.24	-0.24
Ba										1.00	-0.25	0.15	0.03	0.02
Mn											1.00	0.30	-0.23	-0.41
Fe												1.00	0.45	0.25
Al													1.00	0.93
Ti														1.00

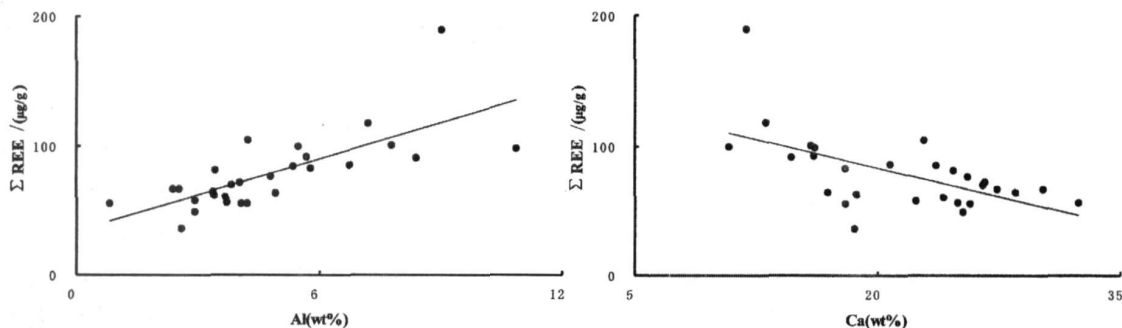


图 4 样品稀土总量与 Al 及 Ca 含量关系投影图

Fig. 4 ΣREE vs Al and ΣREE vs Ca plots of of samples

则所分析样品多数属于石灰岩—泥质岩类之间的过渡系列岩石。由于陆源组分 REE 含量远高于水成自生组分 REE 含量, 虽然化学沉淀组分的加入在一定程度上可能会使得岩石中稀土总量和 Ce 含量发生变化, 但 Ce 仍然能保持了陆源组分 REE 分布的特点。

4.3 Eu 异常的成因解释

矿物和岩石中铕异常一般出现在二种情况下, 既矿物沉淀的水溶液具有铕的异常富集, 或者是水溶液中铕呈 Eu^{2+} 的形式存在。矿物发生化学沉淀时, 一般都是 2 价铕比 3 价铕优先进入矿物晶格, 因此富 Eu 水体或水溶液中二价铕的出现与否是产生铕异常的主要控制因素^[25]。

现代海水中 Eu 以三价态出现, 即使像黑海海水, 虽然在 76 m 以下就进入贫氧状态, 但 Eu 异常随水深并没有明显的变化^[26]。据资料报道^[27], 陆地水体中溶解态 REE 分布比较复杂, 碱性水体中 REE 含量较低, HREE 富集, 酸性湖泊和地下水中 MREE 相对富集, 但无论是碱性还是酸性湖泊水体, 目前还没有发现存在铈和铕异常的现象^[6, 7]。Sverjensky^[28]认为, 在 25°C 条件下, Eu^{2+} 只能在极端还原的碱性水体环境出现, 这时硫酸盐几乎完全还原为硫化物。因此, 在正常的沉积和成岩环境中, 一般很难达到三价 Eu^{3+} 的还原条件, 因此也很少观察到正铕异常。

在研究区湖相碳酸盐岩样品的稀土元素系列中, Eu 与其它稀土元素不同, 它一般与陆源元素如 Al/Ti 以及水成元素 Ca/Mg/Fe/Mn 相关性不高, 但与 Ba 含量具有一定的正向相关性, 但关联度比较低, 相关系数仅为 0.42 (表 3)。图 5 是样品中 Ba 与 Eu 含量标准化数据投影图, 可见在消除了陆源来源 Eu 的叠加影响之后, Eu/Al 与 Ba/Al 之间呈同步相关变化, 这说明 Ba^{2+} 和 Eu^{2+} 同步发生富集。

在海洋和湖泊环境中, Ba 一般以重晶石矿物形

式出现。由于 Eu^{2+} 与 Ba^{2+} 价态相同且离子半径相近, 二者可发生相互替代, 这可能是 Ba 与 Eu 之间呈协同变化的原因^[29]。

4.4 湖底喷流热水流体存在的证据

在稀土元素中, Eu 被认为是唯一一个可以从 3 价态 Eu^{3+} 还原为二价态 Eu^{2+} 的元素。Brookins^[30]指出, 在 25°C 和 1 bar 的条件下, 根据水溶液 Eh-pH 图解和 O_2 -pH 图解中 $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ 平衡时的稳定场计算, 只有在中性—碱性水体且为极端还原状态时, 三价 Eu^{3+} 才能还原成二价 Eu^{2+} 。随着温度的升高, 溶液中 Eu^{2+} 稳定性增加, 只有在温度高于 250°C, Eu^{2+} 才能稳定存在^[28], 因此 Eu 在还原性热液流体中可以发生富集, 这可能是海底热液系统中沉淀的石膏和陆地重晶石常显示正铕异常的一个重要原因^[29]。

在现代海洋环境中, 亚玛逊深海扇可能是首次有报道在正常海环境中深海软泥中发现有正 Eu 异常的地方, 但 Eu/Eu^* 仅为 1.3^[25]。Baturin^[31, 32]发现, 现代秘鲁—智利陆棚磷块岩和纳米比亚陆棚磷酸盐结核存在正 Eu 异常, 不过这二个地区的 Eu 异常主要是由于富集 Eu 的安山质火山碎屑引起的。目前所知, 太古代条带状含铁建造具有典型的正 Eu 异常, Louis 等^[33]认为这是由于还原性热水溶液富集 Eu^{2+} 之故。本文提出, 研究区湖相碳酸盐岩极高的正 Eu 异常可能与湖底热水喷流系统的存在有关。其证据是:

(1) 现代海底热水喷口流体的调查表明, 虽然热水流体之间的稀土元素浓度差别很大, 但互相之间具有非常类似的 REE 配分模式, 即 LREE 富集、HREE 亏损、高的正 Eu 异常^[34]。以硅华和钙华为代表的陆表泉华型热水沉积在古代陆相沉积中普遍发育, 而且在东非裂谷 Tanganyika 湖、新西兰 Taupo 湖以及俄罗斯 Baka 湖等地与海底热液系统类似的湖底热液喷流系统也有报道^[35-37]。

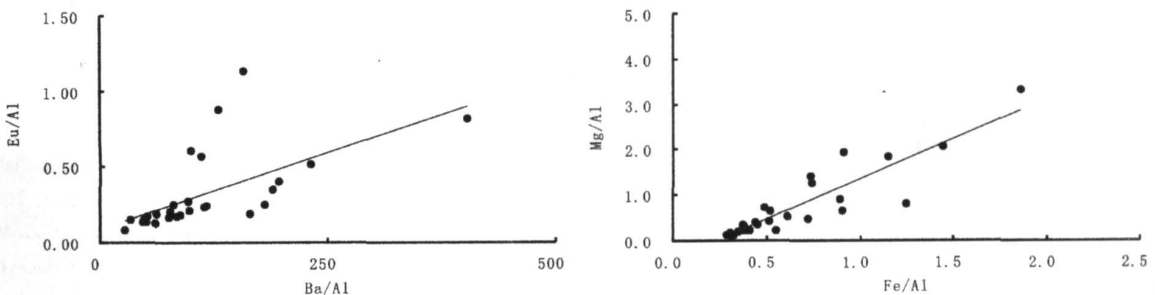


图 5 Eu/Al 与 Ba/Al 和 Mg/Al 与 Fe/Al 比值投影图

Fig. 5. Eu/Al vs. Ba/Al and Mg/Al vs. Fe/Al plots of samples.

(2) 具有铕异常的重晶石是热水沉积的特征标志。Guichard等^[29]发现,现代和古代热水沉积以及热液喷口附近的重晶石沉积都具有Eu正异常,但正常海洋沉积的重晶石没有异常或呈负异常。这是因为低温条件下Eu呈Eu³⁺形式出现,重晶石的REE分布反映海水中Eu的分布特点。只有在极端还原的环境中Eu才能呈Eu²⁺出现,这时硫酸盐全部还原为硫化物,但水溶液中缺乏SO₄²⁻时不可能发生BaSO₄沉淀。研究区湖相碳酸盐岩中,Ba含量变化范围在125×10⁻⁶~783×10⁻⁶之间,平均值为427×10⁻⁶,高于泥岩Ba含量平均值380×10⁻⁶。Ba含量与Ca、Mg之间没有明显的相关性,说明Ba可能主要以重晶石独立矿物形式存在。Eu异常与Ba含量的正向相关关系支持了稀土元素中Eu主要来源于湖底喷流热水,铕以Eu²⁺形式进入重晶石矿物晶格。

(3) 含铁白云石出现是反映了热液流体参与了湖相碳酸盐岩沉积。铁白云石是一种与块状硫化物矿床密切伴生的热水沉积岩,它被认为是古代湖相热水喷流岩的标志^[38]。选择8件湖相碳酸盐岩样品进行了X射线衍射分析,其中3件样品中捡出了白云石。白云石的X射线衍射图谱中,普通白云石的特征衍射峰d(104)为2.886,一般含铁白云石和铁白云石的d值要大于白云石的d(104),实测样品的d(104)峰为2.899~2.907,反映了研究区湖相碳酸盐岩样品中白云石矿物主要为含铁白云石或铁白云石。从所测样品微量元素分布来看,Fe与Mg之间呈线形相关关系(图5),也反映还原性热水流体中Fe以Fe²⁺形式进入白云石晶格,Fe与Mg沉淀同时发生,在湖盆底部形成了含Fe的白云石。

5 结论

(1) 沱沱河地区新生代地层中湖相碳酸盐岩沉积的稀土元素含量变化极大,最大可相差5倍之多。其北美页岩标准化配分模式具有中组稀土富集的特点,稀土元素浓度高低主要受陆源组分含量多少的控制。

(2) 研究区湖相碳酸盐岩稀土元素中Ce异常不明显,这与一般海相灰岩有所不同。但Eu正异常极为明显,在渐新统与中新统界线处出现Eu/Eu^{*}的最大值,这也是目前陆地和海洋沉积记录中所观察到的Eu正异常的最高值。

(3) 根据Eu的地球化学行为以及它与Ba含量具有同步变化的特点,结合现代海底热液喷口流体的

稀土元素分布和湖泊热水沉积的标志,提出该区稀土元素系列中Eu主要来源于湖底喷流热水的观点。

致谢 成都理工大学硕士研究生孙瑕、杨伟、夏国清参加了野外剖面考察和采样工作,硕士研究生李盛俊、马雪、达雪娟和杜秋定协助进行了数据分析统计,四川省冶金地质矿产测试中心完成了样品分析测试,作者在此谨表谢意。

参考文献 (References)

- Piper D Z. Rare earth elements in the sedimentary cycle: A summary [J]. *Chemical Geology*, 1974, 14: 285-304
- 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(4): 131-137 [Yi Haisheng, Peng Jun, Xia Wenjie. The late Precambrian paleo-ocean evolution of the southeast Yangtze continental margin: REE record [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 1995, 13(4): 131-137]
- Holser W T. Evaluation of the application of rare-earth elements to paleoceanography [J]. *Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology*, 1997, 132: 309-323
- Liu Y G, Mihalchuk R V, Schmitt R A. Cerium: a chemical tracer for paleo-oceanic conditions [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1988, 52: 1361-1371
- German C R, Elderfield H. Application of the Ce anomaly as a paleo-redox indicator: the ground rules [J]. *Paleoceanography*, 1990, 5: 823-833
- Johannesson K H, Lyons W B. The rare earth element geochemistry of Mono Lake water and the importance of carbonate complexing [J]. *Limnology and Oceanography*, 1994, 39: 1141-1154
- Johannesson K H, Lyons W B. Rare-earth element geochemistry of Colour Lake, an acidic freshwater lake on Axel Heberg Island, Northwest Territories, Canada [J]. *Chemical Geology*, 1995, 9: 209-223
- 刘志飞, 王成善, 金玮, 等. 青藏高原沱沱河盆地渐新世—中新世沉积环境分析 [J]. *沉积学报*, 2005, 23(2): 210-218 [Liu Zhifei, Wang Chengshan, Jin Wei, et al. Oligocene-Miocene depositional environment of the Tuotuo basin, central Tibetan plateau [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2005, 23(2): 210-216]
- 伊海生, 林金辉, 王成善, 等. 藏北可可西里地区中新世湖相油页岩的生物分子标识及碳同位素异常 [J]. *成都理工学院学报*, 2002, 29(5): 473-480 [Yi Haisheng, Lin Jinhui, Wang Chengshan, et al. Biomarkers and carbon isotopic anomaly from the Miocene lacustrine of oil shales in Hoh Xil basin of northern Tibetan plateau [J]. *Journal of Chengdu University of Technology*, 2002, 29(5): 473-480]
- 伊海生, 赵西西, 林金辉, 等. 藏北乌兰乌拉湖地区第三纪陆相红层古地磁研究的初步结果及地质意义 [J]. *地球学报*, 2004, 25(6): 633-638 [Yi Haisheng, Zhao Xixi, Lin Jinhui, et al. Magnetostratigraphic studies of tertiary continental redbeds in Wulanwuh lake area of northern Tibetan Plateau and their geologic significance [J]. *Acta Geoscientia Sinica*, 2004, 25(6): 633-638]
- 伊海生, 林金辉, 周恩恩, 等. 青藏高原北部新生代湖相碳酸盐岩

- 的碳氧同位素特征及古环境意义 [J]. 古地学报, 2008 待刊. [Yi Hai sheng Lin Jinhui Zhou Kenken, *et al*. The carbon and oxygen isotopic record and its environmental implication of the Cenozoic lacustrine carbonates in northern Tibetan Plateau [J]. Journal of Palaeogeography, 2008 in press]
- 12 韩吟文, 马振东, 主编. 地球化学 [M]. 北京: 地质出版社, 2003 [Han Yinwen, Ma Zhendong. Geochemistry [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2003]
 - 13 Taylor S R, McLennan S M. The continental crust: its composition and evolution [M]. Blackwell, Oxford, 1985: 321
 - 14 Peprnas D J, Jacobsen S B. The behavior of rare earth elements in seawater: precise determination of variations in the North Pacific water column [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1992, 56: 1851-1862
 - 15 Olivarez A M, Owen R M. The europium anomaly of seawater: implications for fluvial versus hydrothermal REE inputs to the oceans [J]. *Chemical Geology*, 1991, 92: 317-328
 - 16 Bellanca A, Masett D, Neri R. Rare earth elements in limestone/marlsone couplets from the Albian-Cenomanian Cison section (Venetian region, northern Italy): assessing REE sensitivity to environmental changes [J]. *Chemical Geology*, 1997, 141: 141-152
 - 17 王中良, 刘丛强, 徐志方, 等. 河流稀土元素地球化学研究进展 [J]. 地球科学进展, 2000, 15(5): 553-558 [Wang Zhongliang Liu Congqiang Xu Zhifang, *et al*. Advances in research on geochemistry of rare earth elements in rivers [J]. *Advances in Sciences*, 2000, 15(5): 553-558]
 - 18 丁振举, 刘丛强, 姚书振, 等. 海底热液系统高温流体的稀土元素组成及其控制因素 [J]. 地球科学进展, 2000, 15(3): 307-312 [Ding Zhenju, Liu Congqiang Yao Shuzhen, *et al*. Rare earth elements composition of high temperature hydrothermal fluids in sea floor and control factors [J]. *Advances in Earth Science*, 2000, 15(3): 307-312]
 - 19 Mills R A, Elderfield H. Rare earth element geochemistry of hydrothermal deposits from the active TAG Mound, 26°N Mid-Atlantic Ridge [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59: 3511-3524
 - 20 Hannigan R E, Sholkovitz E R. The development of middle rare earth element enrichments in freshwaters: weathering of phosphate minerals [J]. *Chemical Geology*, 2001, 175: 495-508
 - 21 金秉福, 林振宏, 季福武. 海洋沉积环境和物源的元素地球化学记录释读 [J]. 海洋科学进展, 2003, 21(1): 99-106 [Jin Bingfu Lin Zhenhong Ji Fuwu. Interpretation of element geochemical records of marine sedimentary environment and provenance [J]. *Advances in Marine Science*, 2003, 21(1): 99-106]
 - 22 Tröbörildar N, Algeo T J, Lyons T, *et al*. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: an update [J]. *Chemical Geology*, 2006, 232: 12-32
 - 23 Lyons T W, Weme J P, Hollander D J, *et al*. Contrasting sulfur geochemistry and Fe/Al and Mo/Al ratios across the last oxic-to-anoxic transition in the Cariaco Basin, Venezuela [J]. *Chemical Geology*, 2003, 195: 131-157
 - 24 Reitz A, Pfeifer K, de Lange J G, *et al*. Biogenic barium and the detrital Ba/Al ratio: a comparison of their direct and indirect determination [J]. *Marine Geology*, 2004, 204: 289-300
 - 25 MacRae N D, Nesbitt H W, Kronberg B I. Development of a positive Eu anomaly during diagenesis [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1992, 109: 585-591
 - 26 German C R, Holliday B P, Elderfield H. Redox cycling of rare earth elements in the suboxic zone of the Black Sea [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1991, 55: 3553-3558
 - 27 丁士明, 梁涛, 王立军, 等. 陆地水体中溶解态稀土元素的分布特征及主控因素研究进展 [J]. 中国稀土, 2005, 26(4): 53-61 [Ding Shiming Liang Tao Wang Lijun, *et al*. Advance in study on dissolved rare earth elements in Terrestrial Water and their Distribution characteristics and basic controlling factors [J]. *Chinese Rare Earths*, 2005, 26(4): 53-61]
 - 28 Sverjensky D A. Europium redox equilibria in aqueous solution [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1984, 67: 70-78
 - 29 Guichard F, Church T M, Trull H, *et al*. Rare earths in barites: distribution and effects on aqueous partitioning [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1979, 43: 983-987
 - 30 Brookins D G. Aqueous geochemistry of rare-earth elements [M] // Lipin B R, McKay G A. eds. *Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements: Reviews in Mineralogy*. Mineralogical Society of America, 1989, 21: 221-225
 - 31 Baturin G N. Phosphorite on the sea-floor: origin, distribution and composition [J]. *Developments in Sedimentology*. Elsevier, Amsterdam, 1982, 340
 - 32 Baturin G N. Dissimilated phosphorus in oceanic sediments—a review [J]. *Marine Geology*, 1988, 84: 95-104
 - 33 Louie A D, Jacobsen S B. The chemical evolution of Precambrian seawater: Evidence from REEs in banded iron formations [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1990, 54: 2965-2977
 - 34 Olivier N, Boyet M. Rare earth and trace elements of microbialites in Upper Jurassic corals and sponge-microbialite reefs [J]. *Chemical Geology*, 2006, 230: 105-123
 - 35 Crane K, Hecker B, Golubev V. Hydrothermal vents in Lake Baikal [J]. *Nature*, 1991, 350: 281
 - 36 Tiercelin J J, Pflumio C, Castrec M, *et al*. Hydrothermal vents in Lake Tanganyika, East African Rift system [J]. *Geology*, 1993, 21: 499-502
 - 37 De Ronde C E J, Stoffers P, Garbe-Schonberg D, *et al*. Discovery of active hydrothermal venting in Lake Taupo, New Zealand [J]. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 2002, 115: 257-275
 - 38 范铭涛, 杨麟科, 方国玉, 等. 青西凹陷下白垩统湖相喷流岩成因探讨及其意义 [J]. 沉积学报, 2003, 21(4): 560-564 [Fan Mingtao Yang Linke Fang Guoyu, *et al*. Origin of lacustrine hydrothermal sedimentary rock (Lower Cretaceous) in Qingxi Sag and its significance [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2003, 21(4): 560-564]
 - 39 Elderfield H, Greaves M J. The rare earth elements in seawater [J]. *Nature*, 1982, 296: 14-219

Geochemistry of Rare Earth Elements and Origin of Positive Europium Anomaly in Miocene-Oligocene Lacustrine Carbonates from Tuotuohe Basin of Tibetan Plateau

YI Hai-sheng¹ LIN Jir-hui² ZHAO Xi-xi³
ZHOU Ken-ken¹ LI Jun-peng¹ HUANG Hua-gu¹

(1. Institute of Sedimentary Geology, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059;

2. College of Materials and Chemistry Chemical Engineering, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059;

3. University of California, Santa Cruz CA 95064 USA)

Abstract The concentrations of rare earth elements (REE) and trace elements were analysed from Miocene-Oligocene lacustrine carbonates collected in the Tongtianhe section of Tuotuohe Basin of Tibetan Plateau. The total REE contents (Σ REE) of lacustrine limestone and dolostones covers a wide range: $36.23 \times 10^{-6} \sim 189.64 \times 10^{-6}$ and its average value of 28 samples is 78.58×10^{-6} . The shale-normalized REE patterns display middle REE enrichments and strong positive Eu anomalies. The relatively high Eu/Eu^* ratios occur across the Oligocene and Miocene boundary layers. This is the first report of positive Eu anomalies observed in REE patterns in terrestrial sediment records. Based on REE distributions and covariance between Eu and Ba, this paper presents Eu anomaly in lacustrine carbonate samples of the study area implies hydrothermal venting occurrence in paleolake systems.

Key words rare earth element, positive europium anomaly, hydrothermal activity, lacustrine carbonate, Cenozoic, Tibetan Plateau