

文章编号: 1000-0550(2012)01-0054-12

巴颜喀拉盆地长石头山二叠纪—三叠纪碳酸盐岩丘的沉积岩石学和地球化学特征^①

黄华谷^{1,2} 邱鹏飞^{1,2} 陈多福¹

(1. 中国科学院广州地球化学研究所边缘地质重点实验室 广州 510640; 2. 中国科学院研究生院 北京 100049)

摘要 青海巴颜喀拉盆地长石头山二叠纪—三叠纪碳酸盐岩丘是由罕见的块状纯灰岩组成,灰岩具团块结构,由泥微晶方解石团块和栉状生长的泥微晶方解石胶结物组成,部分泥微晶方解石发生了重结晶作用。灰岩的矿物组成主要为方解石,平均含量达97%,化学成分除CaO外,其余均低于5%。灰岩的5% HNO₃可溶相(碳酸盐矿物)稀土元素页岩配分模式具有Ce负异常,与二叠纪海相灰岩、二叠纪海水和现代东太平洋海水基本一致。微量元素分析显示V/Cr比值极低,自生沉积的U_{an}仅为0.08~0.5 μg/g,在还原环境中富集的元素U、V、Mo、Cr、Co、Cu和Zn含量偏低或缺失,表明碳酸盐岩可能是在开阔海氧化环境中的快速沉积产物。

关键词 碳酸盐岩丘 纯灰岩 沉积岩石学 地球化学 巴颜喀拉盆地

第一作者简介 黄华谷 男 1981年出生 博士研究生 地球化学 E-mail: huanghg@gig.ac.cn

通讯作者 陈多福 E-mail: cdf@gig.ac.cn

中图分类号 P588.24⁺5 **文献标识码** A

0 引言

巴颜喀拉沉积盆地位于青藏高原腹地的东北部,属于古特提斯构造带东段^[1,2]。盆地面积逾70×10⁴ km²,沉积主体由三叠纪浊积岩组成,其中发育有一些大小不一的碳酸盐台地^[3,4]。

巴颜喀拉盆地长期以来是青藏高原大地构造和特提斯地质研究的热点和关键地区之一,但由于地质结构十分复杂和研究程度低,对于巴颜喀拉沉积盆地构造属性的认识,目前还没有统一的定论。任纪舜等^[5]认为它是在劳亚大陆南缘形成的三叠纪巨型浊积岩沉积盆地。张国伟等^[6,7]认为巴颜喀拉盆地是一个一直延续至中晚三叠纪的小洋盆。殷鸿福等^[2,8]认为它是相当于现代印度—欧亚板块碰撞后形成的恒河孟加拉浊积扇,是昆仑造山后剥蚀搬运的“垃圾堆”。许志琴等^[9]认为是主动大陆边缘的增生复理石楔。潘桂棠等^[4]认为它属于是前陆盆地。张以菲等^[10,11]将其划入华力西造山后的三叠纪裂陷盆地或活动型内陆海盆地。王永标等^[12]认为早二叠世末在阿尼玛卿洋走向消亡和闭合的过程中,其南部的巴颜喀拉地块被引张、扩展,而最终形成巴颜喀拉海。张雪亭和朱迎堂等^[3,13]认为是残留洋盆。

此外,杨欣德等^[14]研究了巴颜喀拉山三叠系复理石沉积粒度概率累积曲线的特征,从早到晚平均粒径变粗、分选变好,认为巴颜喀拉山群为碎屑流复理石沉积。杜德勋等^[15]研究了巴颜喀拉三叠纪沉积盆地砂岩的地球化学特征与物源区的构造背景,认为巴颜喀拉三叠纪沉积盆地物源区的大地构造背景在不同时期表现为被动大陆边缘、大陆岛弧、活动大陆边缘和大洋岛弧等。王永标等^[16,17]研究了邻区的东昆仑早二叠世灰白色灰岩块体或灰岩山的沉积模式,认为它们是礁岛海沉积。但目前还没有对巴颜喀拉盆地中的台地相碳酸盐岩的沉积岩石学和地球化学特征开展研究。本文将对巴颜喀拉盆地长石头山二叠纪—三叠纪碳酸盐岩丘的沉积岩石学和地球化学特征进行研究,结果表明它们可能是开阔海氧化环境中快速沉积的碳酸盐岩。

1 区域地质与采样位置

研究区位于青海省果洛州花石峡镇长石头山的山口附近,在214国道北边,约距青海省果洛州玛多县60 km和花石峡镇20 km,距西宁近440 km(图1)。碳酸盐岩丘产于二叠系—三叠系的马尔争组(PTm)地层中。马尔争组是构造混杂岩,主要由碳酸

^①国家自然科学基金项目(批准号:40872079,40725011)资助。
收稿日期:2011-02-23; 收修改稿日期:2011-04-21

盐岩岩片、复理石岩片、硅质岩和泥岩岩片、中基性火山岩和玄武岩岩片组成,与上覆地层三叠系巴颜喀拉山群(TB)整合接触。巴颜喀拉山群由灰绿色、紫灰色中厚层状具鲍马序列杂砂岩、灰黑色夹紫红色薄—中层泥质粉砂质板岩、含砾屑灰岩、生物碎屑灰岩和玄武岩岩块(片)组成^[18](图 1)。

样品采集于 4 个孤立的碳酸盐岩丘(图 1),碳酸盐岩呈丘状发育于马尔争组产菊石的深灰色薄层状泥晶灰岩夹灰黑板岩的地层中。由于第四系洪冲

积物覆盖严重,无法观察到碳酸盐岩丘与围岩的接触关系(图 2)。4 个碳酸盐岩丘露头出露的宽度只有十几米到几十米,长度介于三十多米到一百多米之间。

2 实验方法

野外采集的丘状灰岩样品在室内用蒸馏水冲洗,室温环境干燥,将部分样品制成光薄片,薄片在 LEI-CA—DMR 光学显微镜下观察,图像用高清晰数码相机

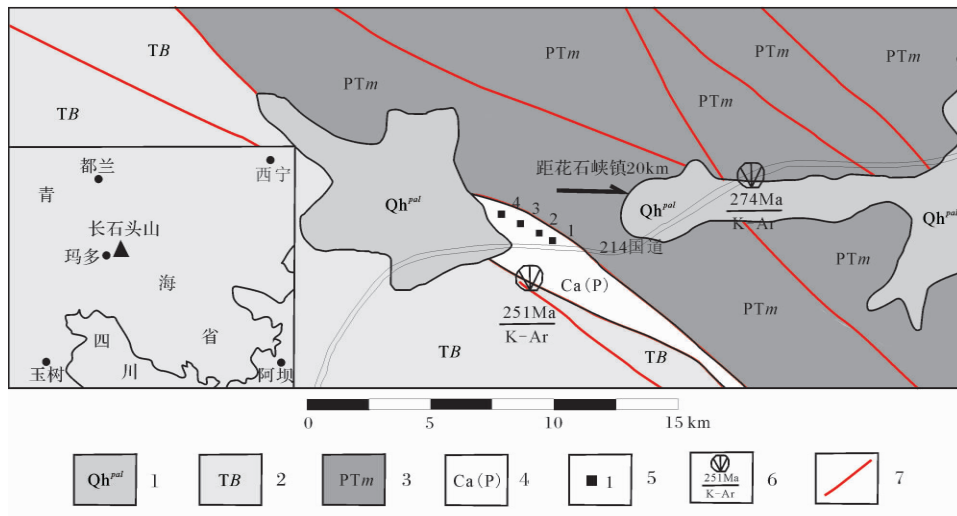


图 1 区域地质图简图及采样位置^[18]

1. 第四系; 2. 三叠系巴颜喀拉山群(TB); 3. 二叠系—三叠系马尔争组(PTm); 4. 二叠系—三叠系丘状灰岩; 5. 采样位置及碳酸盐岩丘编号; 6. 同位素年龄; 7. 断层。

Fig. 1 Simplified regional geological map and sampling locations^[18]

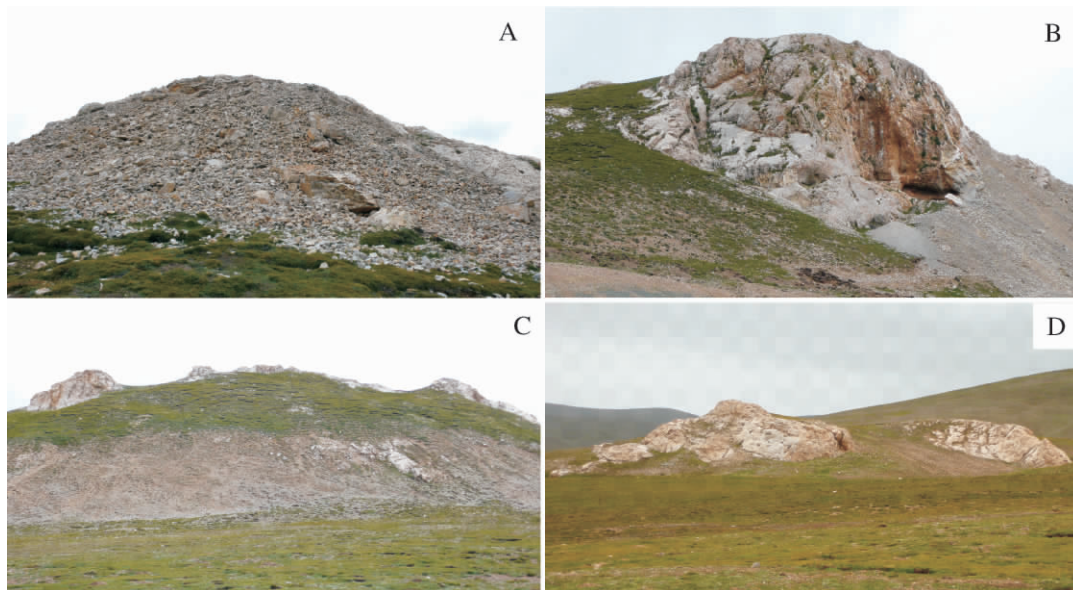


图 2 碳酸盐岩丘的野外照片

A. 1 号碳酸盐岩丘; B. 2 号碳酸盐岩丘; C. 3 号碳酸盐岩丘; D. 4 号碳酸盐岩丘

Fig. 2 The photos of carbonate mounds

机 LEICA DC500 拍摄。部分样品破碎到 1 cm 大小的碎块,选取新鲜部分研磨至 200 目以下粉末,用于 XRD 和地球化学分析。

全岩粉末样品的物相分析(XRD)由中国科学院广州地球化学研究所的 Rigaku DXR 3000 完成,工作参数为 Cu 靶 $K\alpha$ 射线,石墨单色器,测试电压为 40 kV,电流为 40 mA,扫描角度为 $5^\circ \sim 70^\circ$ (2θ),步进扫描,步宽为 0.02° ,发散狭缝为 0.5° ,接受狭缝为 0.15 mm,防散射狭缝为 0.5° ,矿物含量是依面积法进行半定量分析,结果由 SIROQUANT 程序分析完成^[19]。

碳和氧同位素分析和全岩的常量元素分析在中国科学院广州地球化学研究所的同位素年代学与地球化学重点实验室完成,碳和氧同位素用 GV IsoPrime II 型稳定同位素质谱(IRMS)分析,结果采用 δ (‰)表示,相对标准为 Vienna PeeDee Belemnite (VPDB),精度分别优于 0.05‰ 和 0.08‰ ,标准偏差均优于 0.1% (2σ)^[20]。常量元素用 Varian Vista—PRO ICP—AES 分析,使用外标法测定样品的常量元素含量,HF— HNO_3 法进行样品进行溶样,样品溶液加入中 Lu— HNO_3 溶液作为内标用以校正系统误差,标准偏差(RSD)小于 1% ^[21]。

丘状灰岩的碳酸盐矿物相的微量元素和稀土元素分析在中国科学院地球化学研究所进行,分析流程为称取 0.05 g 样品,放入 50 ml 离心管中,加入 5% 的 HNO_3 至 22.5 ml 和 Rh 内标 500 ng,拧紧盖子,放平“溶样管”摇匀,半个小时摇一次,共 6 次。6 h 后,加去离子水至 50 ml,然后沉淀、离心。最后在 Finnigan MAT 公司 ELEMENT 型高分辨率 ICP—MS 上测定 5% 的 HNO_3 可溶碳酸盐矿物相的稀土元素和微量元素含量。分析平均标准偏差小于 10% ,平均相对标准偏差优于 5% ^[22]。

3 结果与讨论

3.1 岩石学

巴颜喀拉长石头山二叠纪—三叠纪的丘状灰岩是由浅灰色—深灰色无层理的块状灰岩组成,块状灰岩部分表面呈致密状,在 1 和 2 号岩丘可见微体古生物;部分节理发育二组和三组节理,使得灰岩显得极为破碎(图 3A)。此外,在 2 号丘底部发育角砾灰岩,角砾呈球状或椭球状,粒径相差较大,2~10 cm(图 3B)。说明碳酸盐岩丘形成于一个相对氧化环境,并受到明显的后期改造。

灰岩多由灰白色的泥微晶方解石团块和深灰色

栉状方解石微细晶胶结物组成(图 3C),主要有晶粒结构、团块结构、栉壳等厚边结构和纤状结构。晶粒结构可分为泥微晶结构、细晶结构、中晶结构和粗晶结构,泥微晶方解石部分重结晶形成细晶方解石、中晶方解石和粗晶方解石;泥微晶方解石标本上多呈深灰色和灰黑色,显微镜下为浊晶,细晶方解石、中晶方解石和粗晶方解石多为亮晶方解石。团块主要由微米级大小的泥微晶方解石组成(图 3D),具不规则的形状,大小介于 1 cm 到几厘米之间。具栉壳等厚边结构的胶结物沿泥微晶团块呈梳状生长,显微镜下呈纤状结构(图 3E)。

此外,显微镜观察到有钙质海绵骨针和藻类化石,钙质海绵骨针呈网格状排列(图 3F 和 G)。碳酸盐岩丘中发育有多期次的方解石脉,大小不一,长介于几厘米到几米之间,最长达 10 m 以上,宽 1 mm 到 10 mm,最宽可达 5 cm 以上(图 3A 和图 3E)。1 号和 3 号丘灰岩样品发育有少量的石英和重晶石。石英多为单个颗粒镶嵌在方解石中,部分呈集合体状产出,重晶石呈长条板状(图 3H)。

3.2 地球化学

3.2.1 矿物与常量元素

巴颜喀拉长石头山二叠纪—三叠纪的丘状灰岩的 XRD 分析结果显示主要由方解石组成,含量为 $93\% \sim 98\%$,平均为 97% ,部分样品含少量的皂石、白云石、重晶石和石英(表 1)。常量元素分析显示丘状灰岩的 CaO 含量介于 $51.33\% \sim 54.71\%$ 之间,平均值为 53.38% ,其 CaO 含量接近于方解石的理论值 56.03% ,而 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 K_2O 、 MgO 、 MnO 、 Na_2O 、 P_2O_5 和 TiO_2 等含量都低于 5% (表 2),表明丘状灰岩非常纯,主要由方解石组成。

3.2.2 稀土元素

巴颜喀拉长石头山二叠纪—三叠纪的丘状灰岩的稀土元素总量(ΣREE)偏低,7 个样品的 ΣREE 为 $7.69 \sim 24.68 \mu\text{g/g}$,平均值为 $14.35 \mu\text{g/g}$ (表 3)。 $\text{LREE} > \text{MREE} > \text{HREE}$,具轻稀土元素相对富集的特征。碳酸盐矿物(5% HNO_3 可溶相)页岩标准化稀土元素配分模式具有极好的一致性(图 4),均呈中稀土富集的上凸型, Ce/Ce^* 比值介于 $0.27 \sim 0.38$ 之间(平均值为 0.32),Ce 呈明显的负异常, Eu/Eu^* 介于 $0.98 \sim 1.33$ 之间(平均值为 1.09),Eu 呈正常或微正异常,这与二叠纪海相灰岩、二叠纪海水和现代东太平洋海水页岩标准化模式一致(表 3 和图 4)。此外,巴颜喀拉长石头山二叠纪—三叠纪的丘状灰岩的

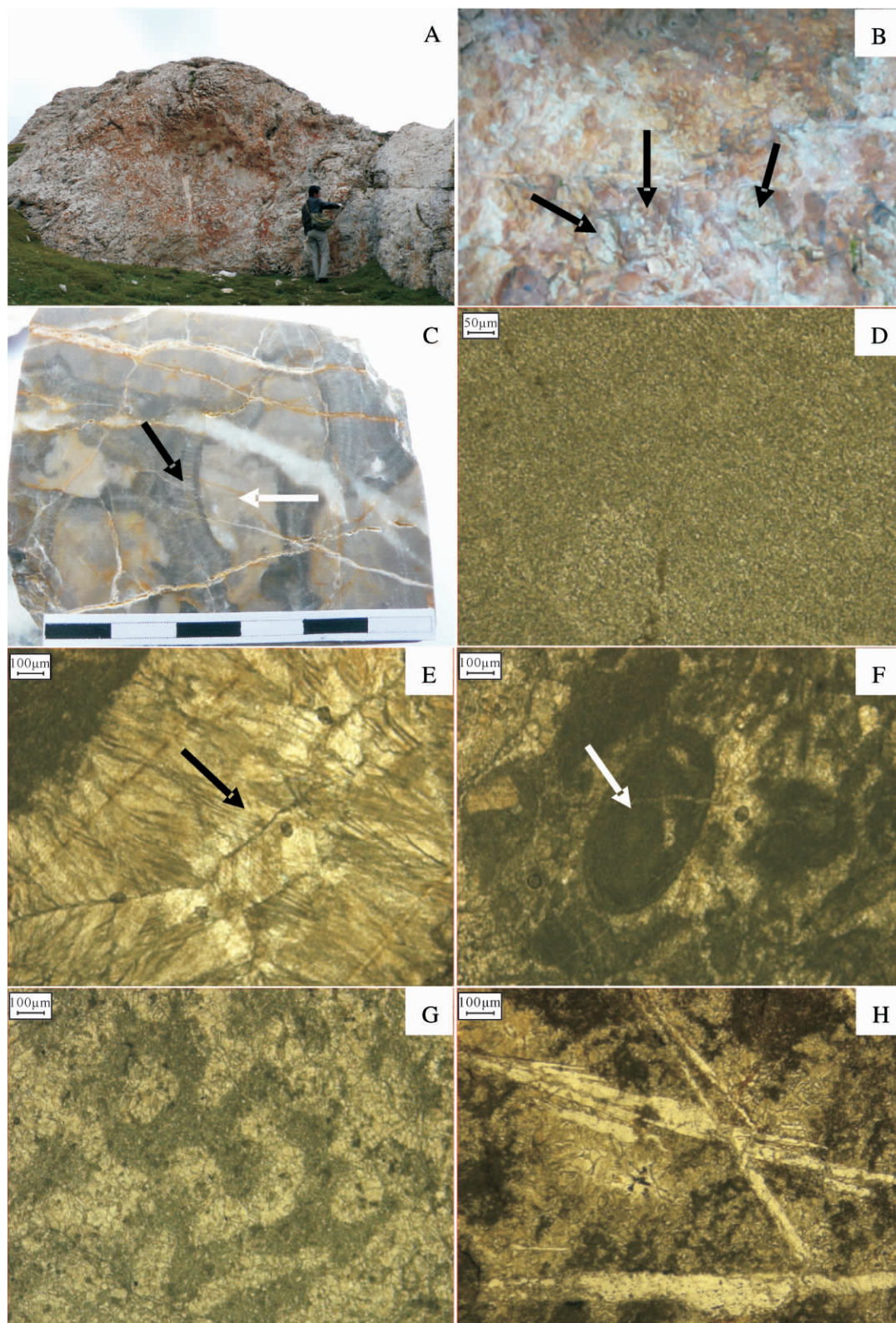


图 3 巴颜喀拉盆地长石头山丘状灰岩沉积结构与构造

A. 无层理块状灰岩; B. 箭头所指为灰岩角砾的横切面, 呈椭圆状和近圆状; C. 岩石标本照片, 白色箭头所指为团块, 黑色箭头所指为棒状胶结物, 图中比例尺每格为 1 cm; D. 泥微晶方解石团块; E. 箭头所指为胶结物呈纤状生长的方向; F. 箭头所指为藻类的横切面; G. 网格状钙质海绵骨针; H. 呈长条板状的重晶石。

Fig. 3 The sedimentary textures of limestone of Longstone Mountain in Bayan Har Basin

Pr /Pr* 和 Ce/Ce* 与现代开放大洋海水相似^[23]。表明丘状灰岩的 REE 保持原始沉积特征,丘状灰岩为一个开阔海。巴颜喀拉海在晚二叠纪—三叠纪初是一个开阔海。

表1 巴颜喀拉盆地长石头山丘状灰岩的 XRD 分析结果

Table 1 XRD analysis of mound limestone of Long Stone Mountain in Bayan Har Basin

样品号	类型	方解石	白云石	皂石	石英
1-1	浅灰色灰岩	98			2
2-1	灰黑色灰岩	>98			
2-2	深灰色砾状灰岩	95		5	
2-3	灰色灰岩	98		2	
3-1	深灰色含砾灰岩	97		3	
3-2	灰色灰岩	93	3	3	1
4-1	灰白色灰岩	>98			

表2 巴颜喀拉盆地长石头山丘状灰岩的常量元素含量

Table 2 Major elements of mound limestone of Long Stone Mountain in Bayan Har Basin

编号	1-1	2-1	2-2	2-3	3-1	3-2	4-1	平均值
Al ₂ O ₃ /%	0.06	0.05	0.15	0.06	0.09	0.06	0.05	0.07
CaO /%	51.33	54.71	53.13	54.41	53.35	52.65	54.09	53.38
Fe ₂ O ₃ /%	0.10	0.05	0.34	0.05	0.09	0.05	0.05	0.10
K ₂ O /%	0.01	<0.01	0.03	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	0.01
MgO /%	0.48	0.38	0.37	0.38	0.44	0.36	0.40	0.40
MnO /%	0.02	0.01	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01
Na ₂ O /%	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
P ₂ O ₅ /%	<0.01	<0.01	0.01	<0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
TiO ₂ /%	<0.01	<0.01	0.03	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01

表3 巴颜喀拉盆地长石头山丘状灰岩的稀土元素含量(μg/g)

Table 3 The rare elements of mound limestone of Long Stone Mountain in Bayan Har Basin(μg/g)

编号	1-1	2-1	2-2	2-3	3-1	3-2	4-1	平均值
La	2.02	3.84	4.26	3.16	3.23	2.35	1.95	2.97
Ce	1.77	2.30	3.08	2.75	2.07	1.68	1.14	2.11
Pr	0.35	0.62	0.75	0.53	0.54	0.35	0.33	0.50
Nd	1.55	2.08	3.21	1.65	2.39	0.94	1.47	1.90
Sm	0.31	0.56	0.69	0.46	0.54	0.29	0.31	0.45
Eu	0.10	0.13	0.17	0.11	0.13	0.09	0.08	0.11
Gd	0.38	0.68	0.80	0.56	0.61	0.40	0.37	0.54
Tb	0.06	0.11	0.13	0.08	0.10	0.07	0.06	0.09
Dy	0.38	0.69	0.81	0.52	0.61	0.37	0.41	0.54
Ho	0.08	0.16	0.18	0.12	0.14	0.10	0.09	0.12
Er	0.24	0.47	0.55	0.30	0.40	0.26	0.27	0.36
Tm	0.03	0.06	0.07	0.04	0.05	0.03	0.04	0.05
Yb	0.20	0.36	0.39	0.23	0.30	0.18	0.19	0.26
Lu	0.03	0.06	0.06	0.03	0.04	0.03	0.03	0.04
Y	4.80	1.17	9.54	0.67	8.17	0.57	5.31	4.32
ΣREE	12.28	13.29	24.68	11.20	19.30	7.69	12.05	14.35
LREE/MREE	0.23	0.26	0.25	0.23	0.26	0.24	0.27	0.25
MREE/HREE	2.57	2.46	2.62	3.09	2.67	2.61	2.49	2.65
Ce/Ce*	0.44	0.33	0.36	0.48	0.33	0.42	0.30	0.44
Pr /Pr*	1.17	1.57	1.28	1.45	1.26	1.63	1.29	1.38
Eu/Eu*	1.33	0.99	1.06	0.96	1.04	1.14	1.13	1.09

注: Ce/Ce* 为 $3Ce_N / (2La_N + Nd_N)$, N 为对澳大利亚后太古代页岩标准化, Pr /Pr* 为 $2Pr_N / (Ce_N + Nd_N)$, Eu/Eu* 为 $2Eu_N / (Sm_N + Gd_N)$ [24-28, 29]。

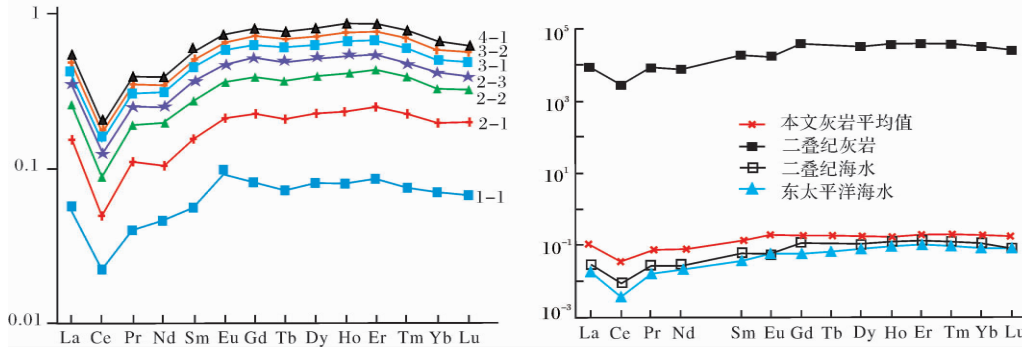


图 4 丘状灰岩与海水页岩标准化 REE 配分模式对比图

A. 巴颜喀拉长石头山 7 个丘状灰岩页岩标准化稀土元素配分模式; B. 巴颜喀拉长石头山丘状灰岩平均值与二叠纪灰岩、二叠纪海水和现代东太平洋海水^[23]的页岩标准化 REE 配分模式对比图

Fig. 4 The comparison chart of mound limestone and seawater shale-normalized REE distribution pattern

在氧化环境的海水中, Ce^{3+} 可以被氧化成为难溶的 Ce^{4+} 而沉淀, 造成海水 Ce 亏损, 因而 Ce 异常可以作为判别古海洋氧化—还原的指标^[24, 25]。Bau 和 Nothdurft 等^[26, 27]认为当 $Pr/Pr^* > 1.0$, $Ce/Ce^* < 1.0$ 时, 显示正常的 Ce 负异常。巴颜喀拉长石头山二叠纪—三叠纪丘状灰岩的 Ce/Ce^* 为 0.27 ~ 0.38, Pr/Pr^* 为 1.17 ~ 1.63, 显示长石头山丘状灰岩形成于氧化的开阔海环境。

巴颜喀拉长石头山二叠纪—三叠纪的丘状灰岩稀土总量 (ΣREE) 与 Al、Cu、Zn、K 和 Ti 之间的相关系数为 0.81 ~ 0.90, 呈明显的正相关, 而与水成元素 Ca、Mg 和 Mn 的相关系数为 0 ~ 0.33, 没有相关性 (表 4), 说明丘状灰岩的稀土元素主要与沉积环境背景值有关, 与碳酸盐矿物没有关系。

3.2.3 微量元素

巴颜喀拉长石头山二叠纪—三叠纪的丘状灰岩

中的 Re、Cd、U、V、Mo、Cr、Co、Cu 和 Zn 等氧化—还原敏感元素的含量偏低或缺失。V/Cr 比值平均为 0.09, 远小于 2.00。自生沉积的 U_{au} 含量为 0.08 ~ 0.5 $\mu g/g$, 平均为 0.22 $\mu g/g$, U 含量明显高于 Th, U/Th 比值的平均值为 2.33 (表 5)。

一般认为 Re、Cd、U、V、Mo、Cr、Co、Cu 和 Zn 是氧化—还原敏感元素, 容易在缺氧的沉积环境沉积物中富集, 在氧化的沉积环境中易溶不富集, 它们的含量低或缺失代表沉积物形成于氧化环境^[31-35]。

虽然 V 和 Cr 在氧化环境中都是溶于水, 在还原环境中易富集于沉积物中, 但 V 的还原出现在反硝化作用界线的下部, Cr 的还原出现在界线的上部^[36]。因此, V/Cr 比值可以作为判别古海洋的氧化还原环境的指标^[37]。通常 $2.00 < V/Cr < 4.25$ 代表次富氧环境, $V/Cr < 2.00$ 代表富氧环境, $V/Cr > 4.25$ 则代表贫氧或缺氧环境 (表 6)^[31]。

表 4 ΣREE 与常量元素的相关系数

Table 4 Correlation between ΣREE and major element contents

	ΣREE	Cu	Zn	Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Ti
ΣREE	1									
Cu	0.82	1								
Zn	0.82	0.98	1							
Al	0.90	0.95	0.95	1						
Ca	0.00	-0.07	-0.22	-0.18	1					
Fe	0.85	0.98	0.99	0.97	-0.24	1				
K	0.81	0.99	0.99	0.97	-0.19	0.99	1			
Mg	0.07	-0.33	-0.15	-0.14	-0.57	-0.13	-0.24	1		
Mn	0.33	0.54	0.53	0.50	-0.26	0.57	0.57	-0.06	1	
Ti	0.82	1.00	0.99	0.95	-0.11	0.99	0.99	-0.28	0.53	1

表5 巴颜喀拉盆地长石头山丘状灰岩的微量元素含量($\mu\text{g/g}$)Table 5 The trace element contents of mound limestone of Long Stone Mountain in Bayan Har Basin($\mu\text{g/g}$)

编号	1-1	2-1	2-2	2-3	3-1	3-2	4-1	平均值
Li	0.17	0.08	0.74	0.06	0.18	0.55	0.32	0.30
Be	0.10	0.32	0.43	0.20	0.15	0.35	0.09	0.23
Sc	1.14	N	1.61	N	1.28	N	0.96	0.71
V	0.62	N	1.25	N	0.43	N	0.58	0.41
Cr	2.79	N	16.69	N	4.00	N	3.01	3.79
Co	2.28	10.90	2.64	10.00	2.28	9.98	2.25	5.76
Ni	57.78	1.61	61.67	1.23	57.80	1.78	56.33	34.03
Cu	0.99	4.62	71.92	3.46	6.16	3.75	0.94	13.12
Zn	1.81	0.09	10.35	0.04	0.95	0.04	0.64	1.99
Ga	0.05	0.03	0.19	0.01	0.06	0.07	0.04	0.06
Ge	0.03	1.67	0.14	1.29	0.02	2.12	0.03	0.76
As	0.22	0.39	2.09	0.07	0.28	0.17	0.17	0.48
Rb	0.05	316.00	1.74	274.00	0.15	351.00	0.05	134.71
Sr	472.07	7.81	505.45	5.65	457.03	5.10	530.65	283.39
Zr	0.33	0.11	0.68	0.10	0.30	0.05	0.18	0.25
Nb	<0.01	0.14	0.41	0.22	0.01	0.13	<0.01	0.13
Mo	0.03	N	1.08	N	0.07	N	0.05	0.17
Ag	N	0.02	0.03	<0.01	<0.01	0.11	<0.01	0.02
Cd	0.39	0.48	0.42	0.39	0.45	0.63	0.36	0.45
In	<0.01	0.01	<0.01	0.01	<0.01	0.02	<0.01	<0.01
Sn	0.05	1.92	0.51	0.88	0.09	3.66	0.06	1.02
Sb	0.03	0.23	0.30	N	0.04	0.33	0.01	0.13
Cs	0.02	0.01	0.31	0.01	0.15	0.02	0.02	0.08
Th	0.07	0.13	0.31	0.14	0.16	0.07	0.08	0.14
U	0.41	0.15	0.60	0.09	0.25	0.10	0.28	0.27
U/Th	5.94	1.15	1.92	0.65	1.56	1.53	3.58	2.33
V/Cr	0.22	<0.01	0.07	<0.01	0.11	<0.01	0.19	0.09
* U_{au}	0.39	0.10	0.50	0.04	0.20	0.08	0.26	0.22

注 “N”代表含量低于仪器检测值, * U_{au} = 总 U 含量 - Th/3^[31]。

U 在氧化环境中常以 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 存在, 并具有高溶解度, 在还原环境中 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 容易以扩散方式从海水进入沉积物, 还原成 UO_2 、 U_3O_7 或 U_3O_8 并固定在沉积物中, 造成沉积物中 U 的富集^[31, 35]。因此, 自生沉积的 * U_{au} 可以作为判别氧化还原条件的指标, * U_{au} = 总 U 含量 - Th/3。当 * $U_{\text{au}} < 5.0 \mu\text{g/g}$ 时, 代表富氧环境; 当 $5.0 \mu\text{g/g} < * U_{\text{au}} < 12.0 \mu\text{g/g}$ 时, 代表次富氧环境; 当 * $U_{\text{au}} > 12.0 \mu\text{g/g}$ 时, 代表贫氧和缺氧环境(表 6)^[31]。

巴颜喀拉长石头山所分析的 7 个丘状灰岩的 U、V、Mo、Cr、Co、Cu 和 Zn 元素含量的偏低或缺失, V/Cr 比值小于 0.22, * U_{au} 为 $0.08 \mu\text{g/g} \sim 0.5 \mu\text{g/g}$ (表 5), 均指示丘状灰岩形成于富氧环境。

3.3 碳和氧同位素

巴颜喀拉长石头山二叠纪—三叠纪丘状灰岩的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 为 $+4.30\% \sim +5.93\%$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ 为 $-13.72\% \sim -11.27\%$ 。不同颜色的泥微晶方解石、胶结物和

脉状方解石的碳和氧同位素值基本一致(表 7)。

表 6 不同氧化—还原环境的微量元素判别参数

Table 6 Parameters of trace elements under different redox conditions

判别参数	沉积环境			
	富氧环境	次氧环境	贫氧环境	缺氧环境
Mo ^[30]	高(含 Mn)	低	很高(不含 Mn)	
Cd ^[30]	低	低	很高	
U ^[30]	低	低	很高	
U_{au} ($\mu\text{g/g}$) ^[31]	<5.0	5.0 ~ 12.0	>12.0	
V/Cr ^[31]	<2.0	2.00 ~ 4.25	>4.25	
$\log(\text{Ce}/\text{Ce}^*)$ ^[24]	<-0.1		>-0.1	

Derry 等^[38]认为当碳酸盐岩的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}} < -10\% \times 10^{-3}$ 时, 岩石发生了强烈蚀变。Kaufman 等^[39]认为当碳酸盐岩的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}} < -11\%$ 时, 岩石发生强烈蚀变。本文分析的丘状碳酸盐岩 $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ 为 $-13.72\% \sim -11.27\%$ 显示了成岩后期的改造。

表 7 巴颜喀拉盆地长石头山丘状灰岩碳、氧同位素测试结果

Table 7 Stable carbon and oxygen isotopes of mound limestone of Long Stone Mountain in Bayan Har Basin

样品号	测定对象	$\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}/\text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}/\text{‰}$
1-1a	泥微晶	5.54	-12.63
1-1b	胶结物	5.13	-12.75
2-1a	泥微晶	5.02	-12.01
2-1b	脉	4.94	-12.26
2-2a	泥微晶	5.35	-12.02
2-2b	胶结物	5.08	-12.23
2-3a	泥微晶	5.29	-11.75
2-3b	胶结物	5.29	-11.84
3-1a	泥微晶	4.72	-12.06
3-1b	胶结物	5.05	-11.27
3-2a	泥微晶	4.89	-12.52
3-2b	脉	4.30	-13.72
4-1a	泥微晶	5.20	-12.18
4-1b	泥微晶	5.93	-12.04
平均值		5.13	-12.23

Bartley^[40-42] 等认为将 $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ 与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 或 $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ 和 Mn/Sr 比值做相关性分析, 如果两个因素之间没有任何相关性, 则这两个因素不受同一成岩作用的控制。所采集丘状灰岩样品的碳同位素和氧同位素相关系数仅为 0.22(图 5), 氧同位素和 Mn/Sr 比值的相关系数仅为 0.01(图 6), 说明 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ 不受同一成岩作用的控制。Hudson 总结了一般海相碳酸盐岩的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 均值为 $-5\text{‰} \sim +5\text{‰}$ ^[43]。巴颜喀拉长石头山二叠纪—三叠纪丘状灰岩的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 为 $+4.30\text{‰} \sim +5.93\text{‰}$ 之间, 基本属于正常海相碳酸盐岩范围之内, 与易受后期改造的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ 值不同, 它的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 受后期改造影响不大。

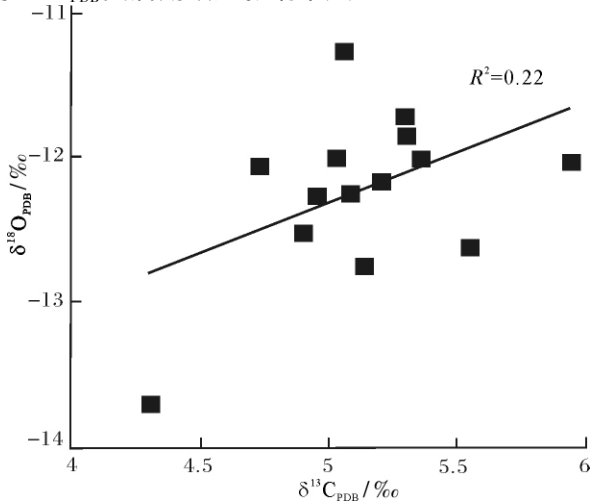


图 5 碳同位素与氧同位素相关图

Fig. 5 The correlation diagram of stable carbon isotope and oxygen isotope

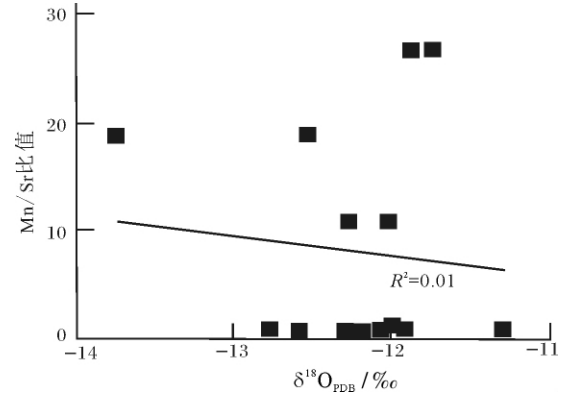


图 6 氧同位素与 Mn/Sr 比值相关图

Fig. 6 The correlation diagram of stable oxygen isotope and Mn/Sr ratio

4 结论

青海巴颜喀拉长石头山二叠纪—三叠纪的碳酸盐岩丘是由罕见的块状纯灰岩组成, 灰岩方解石含量高达 93%~98%, 平均含量达 97%。此外, 碳酸盐岩丘发育有钙质海绵骨针和藻类化石。碳酸盐矿物稀土元素总量为 7.69~24.68 $\mu\text{g/g}$, 呈中稀土元素富集特征, 页岩标准化配分模式与二叠纪海相灰岩、二叠纪海水和现代东太平洋海水基本一致。灰岩具有明显的负异常, V/Cr 比值小于 0.22, 自生沉积的 U_{an} 为 0.08~0.5 $\mu\text{g/g}$, 代表还原环境的 U、V、Mo、Cr、Co、Cu 和 Zn 元素含量偏低或缺失, 表明丘状灰岩形成于相对氧化的环境。丘状灰岩 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 为 $+4.30\text{‰} \sim +5.93\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ 为 $-13.72\text{‰} \sim -11.27\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ 值可能是受成岩后期的影响, 而 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 基本上保持了原始沉积的特征。因此, 这种几乎完全由方解石组成的碳酸盐岩可能是相对氧化的开阔海环境中快速沉积的产物。

致谢 感谢中国科学院广州地球化学研究所陈先沛老师对薄片观察和论文撰写提供的指导, 海南地质勘查局朱迎堂教授级高工提供资料和在野外采样工作中提供车辆, 中国科学院广州地球化学研究所王辅亚老师帮助完成 XRD 的半定量分析, 中国科学院广州地球化学研究所邓文峰老师帮助完成碳氧同位素的测试, 刘颖老师指导完成常量元素的测试, 中国科学院地球化学研究所漆亮研究员指导完成微量元素和稀土元素的测试, 青海西宁市的张云司机在野外采样的帮助, 编辑部和审稿专家给予的建设性意见。笔者在此一并深表谢意。

参考文献(References)

- 1 孙鸿烈,郑度. 青藏高原研究丛书——青藏高原形成演化与发展[M]. 广州: 广东科技出版社, 1998 [Sun Honglie, Zheng Du. Qinghai-Tibet Plateau Study Series—Evolution and Development of the Tibetan Plateau Formation [M]. Guangzhou: Guangdong Science and Technology Press, 1998]
- 2 殷鸿福,张克信. 东昆仑造山带的一些特点[J]. 地球科学—中国地质大学学报, 1997, 22(4): 339-442 [Yin Hongfu, Zhang Kexin. Characteristics of the eastern Kunlun orogenic belt [J]. Earth Science—Journal of China University of Geosciences, 1997, 22(4): 339-442]
- 3 张雪亭,王秉璋,俞建等. 巴颜喀拉残留洋盆的沉积特征[J]. 地质通报, 2005, (7): 613-620 [Zhang Xueting, Wang Binzhang, Yu Jian, et al. Sedimentary characteristics of the Bayan Har remnant ocean basin, northwestern China [J]. Geological Bulletin of China, 2005, (7): 613-620]
- 4 潘桂棠,陈智梁,李兴振等. 东特提斯地质构造形成演化[M]. 北京: 地质出版社, 1997 [Pan Guitang, Chen Zhiliang, Li Xingzhen, et al. Geological Formation and Evolution of Eastern Tethys [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1997]
- 5 任纪舜,肖黎薇. 1:25万地质填图进一步揭开了青藏高原大地构造的神秘面纱[J]. 地质通报, 2004, 23(1): 1-11 [Ren Jixun, Xiao Liwei. Lifting the mysterious veil of the tectonics of the Qinghai-Tibet Plateau by 1:250000 geological mapping [J]. Geological Bulletin of China, 2004, 23(1): 1-11]
- 6 张国伟,郭安林,姚安平. 中国大陆构造中的西秦岭—松潘大陆构造结[J]. 地学前缘, 2004, 11(3): 23-32 [Zhang Guowei, Guo Anlin, Yao Anping. Western Qinling-Songpan continental tectonic node in China continental tectonics [J]. Earth Science Frontiers, 2004, 11(3): 23-32]
- 7 张国伟,董云鹏,赖绍聪等. 秦岭—大巴造山带南缘勉略构造带与勉略缝合带[J]. 中国科学: D辑, 2003, 33(12): 1121-1135 [Zhang Guowei, Dong Yunpeng, Lai Shaocong, et al. The southern margin of Qinling Mountains-Dabie belt and Mian slightly suture [J]. Science in China: Series D, 2003, 33(12): 1121-1135]
- 8 殷鸿福,张克信. 中央造山带的演化及其特点[J]. 地球科学—地质大学学报, 1998, 23(5): 437-441 [Yin Hongfu, Zhang Kexin. Evolution and characteristics of the central orogenic belt [J]. Earth Science—Journal of China University of Geosciences, 1998, 23(5): 437-441]
- 9 许志琴,侯立玮,王大可等. “西康式”褶皱及其变形机制: 一种新的造山带褶皱类型[J]. 中国区域地质, 1991, (1): 1-9 [Xu Zhiqin, Hou Liwei, Wang Dake et al. "Xikang-type" folding and their deformation mechanism: A new fold type of orogenic belt [J]. Regional Geology of China, 1991, (1): 1-9]
- 10 张以蒹,庞存廉,李长利. 可可西里—巴颜喀拉三叠纪沉积盆地的形成与演化[M]. 西宁: 青海人民出版社, 1997 [Zhang Yifu, Peng Cunlian, Li Changli. Formation and Evolution of Hoh Xili—Bayankala Triassic Sedimentary Basins [M]. Xining: Qinghai People's Publishing House, 1997]
- 11 张以蒹. 可可西里—巴颜喀拉及邻区特提斯海的特征[J]. 青海地质, 1991, (1): 1-17 [Zhang Yifu. Kekexili-Bayan Har and its adjacent areas and the characteristics of Tethys [J]. Qinghai Geology, 1991, (1): 1-17]
- 12 王永标,黄继春. 海西—印支早期东昆仑造山带南侧古海洋盆地的演化[J]. 地球科学—中国地质大学学报, 1997, 22(4): 369-372 [Wang Rongbiao, Huang Jichun. Paleo-ocean evolution of the south of East Kunlun orogenic belt During Hercy-Early Indosinian [J]. Earth Science—Journal of China University of Geosciences, 1997, 22(4): 369-372]
- 13 朱迎堂. 可可西里—巴颜喀拉三叠纪沉积盆地的形成及演化[D]. 成都理工大学, 2006 [Zhu Yintang. Formation and evolution of the Kekexili-Bayan Har Triassic sedimentary basin [D]. Chengdu University of Technology, 2006]
- 14 杨欣德,王宗秀,郭通珍等. 青海巴颜喀拉山三叠系复理石沉积粒度概率累积曲线的特征[J]. 地质通报, 2008, 27(4): 477-490 [Yang Xinde, Wang Zongxiu, Guo Tongzhen, et al. Probability cumulative grain-size curves of Triassic flysch deposition in the Bayan Har Mountains area, Qinghai, China [J]. Geological Bulletin of China, 2008, 27(4): 477-490]
- 15 杜德勋,罗建宁. 巴颜喀拉三叠纪沉积盆地岩石地球化学特征与物源区构造背景的探讨: 以阿坝—若尔盖、小金—马尔康及雅江盆地为例[J]. 岩相古地理, 1999, 19(2): 1-20 [Du Dexun, Luo Jianning. Tectonic settings of the provenances for the Triassic Bayan Har Basin deduced from petrogeochemical characteristics: examples from the Aba—Zoige, Xiaojin-Barkam and Yajiang Basins in western Sichuan [J]. Sedimentary Facies Palaeogeography, 1999, 19(2): 1-20]
- 16 王永标,徐桂荣,林启祥等. 东昆仑地区早二叠世礁岛海的沉积模式[J]. 中国科学: D辑, 2001, 33(3): 243-249 [Wang Rongbiao, Xu Guirong, Lin Qixiang, et al. East Kunlun Early Permian depositional model of reef-island ocean [J]. Science in China: Series D, 2001, 33(3): 243-249]
- 17 王永标,徐桂荣. 东昆仑南坡早二叠世灰岩块体的来源与成因探讨[J]. 地质科技情报. 2000, 19(4): 35-39 [Wang Rongbiao, Xu Guirong. Study on genesis of early Permian limestone blocks in the southern slope of East Kunlun [J]. Geological Science and Technology Information, 2000, 19(4): 35-39]
- 18 殷鸿福,张克信,陈能松等. 1:25万冬给措那湖幅地质[M]. 武汉: 中国地质大学, 2001 [Yin Hongfu, Zhang Kexin, Chen Nengsong, et al. Donggeicuona Lake 1:250000 Measure Geological [M]. Wuhan: China University of Geosciences, 2001]
- 19 Taylor J C. Computer programs for standardless quantitative analysis of minerals using the full powder diffraction profile [J]. Powder Diffraction, 1991, 6: 2-9
- 20 邓文峰,韦刚健,李献华. 不纯碳酸盐碳氧同位素组成的在线分析[J]. 地球化学, 2005, 34(5): 495-500 [Deng Wenfeng, Wei Gangjian, Li Xianhua. Online analysis of carbon and oxygen isotopic compositions of impure carbonate [J]. Geochimica, 2005, 34(5): 495-500]
- 21 李献华,刘颖,涂湘林等. 硅酸盐岩石化学组成的 ICP-AES 和 ICP-MS 准确测定: 酸溶与碱熔分解样品方法的对比[J]. 地球化

- 学, 2002, 31(3): 289-294 [Li Xianhua, Liu Ying, Tu Xianglin, *et al.* Precise determination of chemical composition in silicate rocks using ICP-AES and ICP-MS: A comparative study of sample digestion techniques of acid fusion and alkali dissolution [J]. *Geochimica*, 2002, 31(3): 289-294]
- 22 Qi L, Zhou M, Malpass J, *et al.* Determination of rare earth elements and Y in ultramafic rocks by ICP-MS after preconcentration using Fe(OH)₃ and Mg(OH)₂ coprecipitation [J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2005, 29: 131-141
- 23 Webb G E, Kamber B S. Rare earth elements in Holocene reefal microbialites: a new shallow seawater proxy [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, 64(9): 1557-1565
- 24 Wright J, Schrader H, Holser W T. Paleoredox variations in ancient oceans recorded by rare earth elements in fossil apatite [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1987, 51(3): 631-644
- 25 Holser W T. Evaluation of the application of rare-earth elements to paleoceanography [J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 1997, 132(1-4): 309-323
- 26 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(1-2): 37-55
- 27 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(2): 263-283
- 28 McLennan S M. Rare earth elements in sedimentary rocks; influence of provenance and sedimentary processes [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 1989, 21(1): 169-200
- 29 韩吟文, 马振东, 张宏飞, 等. 地球化学 [M]. 北京: 地质出版社, 2003 [Han Yinwen, Ma Zhendong, Zhang Hongfei, *et al.* *Geochimica* [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2003]
- 30 Nameroff T J, Balistrieri L S, Murray J W. Suboxic trace metal geochemistry in the eastern tropical North Pacific [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2002, 66(7): 1139-1158
- 31 Jones B, Manning D a C. Comparison of geochemical indices used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstones [J]. *Chemical Geology*, 1994, 111(1-4): 111-129
- 32 Calvert S E, Pedersen T F. Geochemistry of recent oxic and anoxic marine sediments: Implications for the geological record [J]. *Marine Geology*, 1993, 113(1-2): 67-88
- 33 Colodner D, Sachs J, Ravizza G, *et al.* The geochemical cycle of rhodium: a reconnaissance [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1993, 117(1-2): 205-221
- 34 熊国庆, 江新胜, 蔡习尧, 等. 藏南白垩系泥、页岩微量、稀土元素特征及氧化—还原环境分析 [J]. *地球科学进展*, 2010, 25(7): 730-745 [Xiong Guoqing, Jiang Xinshen, Cai Xiyao, *et al.* The Characteristics of trace element and REE geochemistry of the Cretaceous mudrocks and shales from southern Tibet and its analysis of redox condition [J]. *Advances in Earth Science*, 2010, 25(7): 730-745]
- 35 Tribouillard N, Algeo T J, Lyons T *et al.* Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update [J]. *Chemical Geology*, 2006, 232(1-2): 12-32
- 36 Piper D Z. Seawater as the source of minor elements in black shales, phosphorites and other sedimentary rocks [J]. *Chemical Geology*, 1994, 114(1-2): 95-114
- 37 Scheffler K, Buehmann D, Schwark L. Analysis of late Palaeozoic glacial to postglacial sedimentary successions in South Africa by geochemical proxies—Response to climate evolution and sedimentary environment [J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2006, 240(1-2): 184-203
- 38 Derry L A, Kaufman A J, Jacobsen S B. Sedimentary cycling and environmental change in the Late Proterozoic: Evidence from stable and radiogenic isotopes [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1992, 56(3): 1317-1329
- 39 Kaufman A J, Jacobsen S B, Knoll A H. The Vendian record of Sr and C isotopic variations in seawater: Implications for tectonics and paleoclimate [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1993, 120(3-4): 409-430
- 40 Xiao S, Bao H, Wang H, *et al.* The Neoproterozoic Qurqtagh Group in the eastern Chinese Tianshan: Evidence for a post-Marinoan glaciation [J]. *Precambrian Research*, 2004, 130(1-4): 1-26
- 41 Le Guerrou E, Allen P A, Cozzi A, *et al.* 50 Myr recovery from the largest negative $\delta^{13}\text{C}$ excursion in the Ediacaran ocean [J]. *Terra Nova*, 2006, 18(2): 147-153
- 42 Bartley J K, Kah L C, McWilliams J L, *et al.* Carbon isotope chemostratigraphy of the Middle Riphean type section (Avzyan Formation, Southern Urals, Russia): Signal recovery in a fold-and-thrust belt [J]. *Chemical Geology*, 2007, 237(1-2): 211-232
- 43 Hudson J D. Stable isotopes and limestone lithification [J]. *Journal of the Geological Society of London*, 1977, 133(6): 637-660
- 44 Da Silva A-C, Boulvain F. Carbon isotope lateral variability in a Middle Frasnian carbonate platform (Belgium): Significance of facies, diagenesis and sea-level history [J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2008, 269(3-4): 189-204

Sedimentary Petrology and Geochemistry of Permian – Triassic Carbonate Mounds in Long–Stone Mountain in Bayan Har Basin

HUANG Hua-gu^{1,2} DI Peng-fei^{1,2} CHEN Duo-fu¹

(1. Key Laboratory of Marginal Sea Geology, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

2. Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The Bayan Har sedimentary basin has been a hotspot and key area in studying Qinghai–Tibet Plateau geotectonics and Tethys, which is located in the northeast of Qinghai–Tibet Plateau hinterland. The dominant sedimentation of Bayan Har basin which has some different sizes of limestone platforms or limestone mounds are composed of Triassic turbidite rocks. In this paper, we study the sedimentary environment of hummocky limestone by the way of sedimentary petrology and geochemistry.

Samples of this paper were collected from four isolated carbonate mounds on Long Stone Mountain of Bayan Har Basin, Qinghai province, which was developed in the Permian – Triassic Maerzheng Formation strata with Ammonoid that produced a dark gray thin-bedded micritic limestone and gray-black slate.

XRD analysis showed that the average calcite content of hummocky limestone from Permian – Triassic strata of Long Stone Mountain of Bayan Har Basin is up to 97%. Major element analysis showed that the CaO average content of hummocky limestone is up to 53.38%, so the CaO content is close to the theoretical value of calcite 56.03%, while Al_2O_3 , Fe_2O_3 , K_2O , MgO , MnO , Na_2O , P_2O_5 , TiO_2 and others content are below 5%. Those indicate that the chemical and minerals composition of carbonate are very pure.

The shale-normalized REE patterns of 5% HNO_3 soluble phase of limestone (carbonate minerals) showed total rare earth elements (ΣREE) were low, negative Ce anomaly, Eu was normal or slightly positive anomalies, Pr/Pr^* was from 1.17 to 1.63. It is consistent with those of Permian limestone, Permian sea water, and modern eastern Pacific sea water and illustrated that it formed in oxidation environment of the open sea.

The correlation coefficient between total rare earth (ΣREE) and Al, Cu, Zn, K and Ti were from 0.81 to 0.90 and showed a positive correlation, and the correlation coefficient between total rare earth (ΣREE) and Ca, Mg, Mn were from 0 to 0.33 and illustrated there was no obvious relevance or relevance. It is said that rare earth elements of hummocky limestone mainly related to the background value of sedimentary environment and has no matter with carbonate minerals.

Hummocky limestone $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ were from +4.30‰ to +5.93‰ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ were from -13.72‰ to -11.27‰. $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ is basically consistent with the normal marine carbonate scope and indicating $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ remained the original sedimentary characteristics of hummocky limestone. But $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ was significantly affected by diagenesis and did not represent the original sedimentary features.

The V / Cr ratios of limestone are very low, $^*\text{Uau}$ values are only from 0.08 $\mu\text{g}/\text{g}$ to 0.5 $\mu\text{g}/\text{g}$, and the contents of U, V, Mo, Cr, Co, Cu and Zn elements, that were enriched in anoxic environment, are low or absent. All instructed that limestone formed in oxygen-rich environment.

All above sedimentary rocks and geochemical characteristics show that the Permian – Triassic hummocky limestone might be the product of rapid deposition in relatively oxic environment of open sea.

Key words: carbonate mounds, pure limestone, sedimentary petrology, geochemistry, Bayan Har Basin