

川东南地区娄山关群白云岩稀土元素特征及其意义

江文剑¹,侯明才^{1,2},邢凤存^{1,2},徐胜林¹,林良彪^{1,2}

(1. 成都理工大学 沉积地质研究院,四川 成都 610059; 2. 成都理工大学 油气藏地质与开发工程国家重点实验室,四川 成都 610059)

摘要:通过对四川盆地东南部(简称川东南)寒武系娄山关群两剖面(京竹和中坝剖面)的白云岩样品进行岩石学和稀土元素特征研究,主要有微晶白云岩、颗粒白云岩、晶粒白云岩和鞍形白云石4种类型。稀土元素特征分析结果表明:①4种类型的白云岩(石)均具有较低的稀土元素含量(平均含量为 15.69×10^{-6})和较高的Y/Ho比值(平均值为50),且与铁锰含量相关性很弱,反映了研究区白云岩受陆源碎屑物和铁锰氧化物的污染较小。②不同类型白云岩(石)其稀土元素总含量有一定差别,泥微晶白云岩具有高的稀土元素含量(平均值为 21.06×10^{-6}),主要与其含有丰富的藻类有关;颗粒白云岩(平均值 13.66×10^{-6})与晶粒白云岩(平均值 13.02×10^{-6})具有相近的稀土元素含量;鞍形白云石具有较高的稀土元素含量(平均值为 16.28×10^{-6}),可能与热液参与有关。③4种类型白云岩(石)均具有与灰岩相似的稀土配分模式, $(\text{Nd}/\text{Yb})_{\text{SN}}$ 平均值为1.52,相对轻稀土富集和重稀土亏损,负 δEu 和负 δCe 异常(平均值分别为0.79和0.36),显著Y正异常和La正异常,这些特征表明其白云岩化流体主要为海源性流体,成岩系统较封闭,成岩环境为还原环境,成岩温度较低。

关键词:稀土元素;成岩流体;白云岩;娄山关群;寒武系;川东南地区

中图分类号:TE121.3

文献标识码:A

Characteristics and indications of rare earth elements in dolomite of the Cambrian Loushanguan Group, SE Sichuan Basin

Jiang Wenjian¹, Hou Mingcai^{1,2}, Xing Fengcun^{1,2}, Xu Shenglin¹, Ling Liangbiao^{1,2}

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

2. State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation, Chengdu University of Technology, Chengdu, Sichuan 610059, China)

Abstract: Petrologic study and REE (rare earth element) characterization of dolomite samples from Jingzhu and Zhongba outcrops of the Cambrian Loushanguan Group in SE Sichuan Basin identified four types of dolomite: micritic dolomite, grain dolomite, crystalline dolomite and baroque dolomite. The analysis results of the REE characteristics show that all the 4 types have low REE content (avg. 15.69ppm) and relatively high Y/Ho ratios (avg. 50). The very poor correlation of REE content with Fe and Mn contents suggests a limited effect of terrigenous clastics and iron and manganese oxyhydroxide on the dolomite in the study area. Different types of dolomite vary in their total REE content readings. The micritic dolomite is rich in algae and has the highest content of REE (avg. 21.06ppm). The grain dolomite (avg. 13.66ppm) and crystalline dolomite (avg. 13.02ppm) have similar REE content. The baroque dolomite has relatively high REE content (avg. 16.28ppm), indicating possible involvement of hydrothermal fluids. It also shows that all types of dolomite shares similar REE patterns with limestone. The average value of $(\text{Nd}/\text{Yb})_{\text{SN}}$ in dolomite samples is 1.52, indicating they are relatively rich in LREE and depleted in HREE. All the samples show negative Eu and Ce anomalies (avg. 0.79 and 0.36, respectively). Significant positive Y anomalies and positive La anomalies were also observed. All these facts indicate that the dolomite was formed by fluids of marine origin in a relatively closed diagenetic system of relatively reducing environment and low temperature.

Key words: rare earth element, diagenetic fluid, dolomite, Loushanguan Group, Cambrian, southeast Sichuan Basin

“白云岩问题”一直是沉积学中最复杂、最具争议性的难题之一。虽然近年来,已经在实验室模拟地表

收稿日期:2014-12-25;修订日期:2016-06-15。

第一作者简介:江文剑(1984—),男,博士研究生,沉积学。E-mail:jiangwj2014@qq.com。

通讯作者简介:侯明才(1968—),男,教授、博士生导师,大地构造沉积学和岩相古地理。E-mail:hounc@cdut.edu.cn。

基金项目:中国地质调查局项目(212011220758);财政部中央财政支持地方高校发展专项资金项目(11000-13Z00701)。

条件人工合成了原生的白云石^[1-2],但是对地层中古老的白云岩,大多数人仍倾向于次生成因,也就是白云岩化的产物。代表性的白云岩化模式主要有蒸发泵模式、回流渗透白云岩化模式、埋藏白云岩化模式、混合水白云岩化模式以及热液白云岩化模式等。近年来,混合水白云岩化作用受到了广泛的质疑,而热液白云岩化作用越来越受到人们的重视^[3-5]。这些不同白云岩成因模式主要依据之一是白云岩化时流体性质的不同。因此,对白云岩化时流体性质的追踪成为对白云岩成因研究极为重要的手段。前人通常采用同位素示踪技术(C、O 和 Sr 同位素)来追踪白云岩化时流体性质,虽能解决一些问题,但是仍存在一定多解性^[6]。稀土元素(REE)由于其稳定的地球化学性质,在白云岩化流体性质研究中可以作为重要的地球化学示踪指标。国内已有少数的学者尝试用稀土元素特征来揭示白云岩化流体性质,取得较好效果^[5-13],但是目前有关这方面研究仍较少,在国内外研究中仍处于起步阶段,仍需要进一步研究稀土元素在白云岩化流体中指示作用。

四川盆地东南部寒武系娄山关群白云岩分布广、埋藏深、且受到后期多期次构造活动的改造和多期流体的叠加,成因机理较复杂,且前人对本区白云岩的研究相对较匮乏^[14]。本论文通过对川东南京竹和中坝

两个出露较好的娄山关群剖面进行测量和采样,在岩石学研究基础上,对不同种类白云岩所表现的不同的稀土元素特征进行分析,探讨研究区中白云岩化流体性质,为该地区白云岩成因提供参考。

1 地质背景

川东南地区位于四川省东南部,重庆市和贵州省北部。横跨川东高陡褶皱带和川南低陡褶皱带,呈北东-南西向展布(图1)。自晚震旦世至志留纪,川东南地区一直处于乐山-龙女寺古隆起东南部的斜坡上;在加里东后期,受到雪峰山前陆褶皱冲断带的改造;印支期,受到了龙门山、大巴山和雪峰山等逆冲推覆构造的复合影响;燕山晚期-喜马拉雅期则发生强烈的褶皱冲断。研究区在寒武纪早期主要沉积浅海陆棚相砂泥岩,随后逐渐转变为混积陆棚相沉积,在晚寒武世演变为浅水碳酸盐岩台地相沉积。娄山关群位于寒武系第三统上部-芙蓉统,底界和顶界分别与寒武系第三统高台组 and 奥陶系桐梓组呈整合接触(图2)。在研究区主要发育一套厚层白云岩,整体呈现“西北薄、东南厚”的特点,总厚度在 343 ~ 900 m,其沉积环境主要为局限碳酸盐台地^[14],可进一步划分为台内滩、滩间和潮坪等亚相。

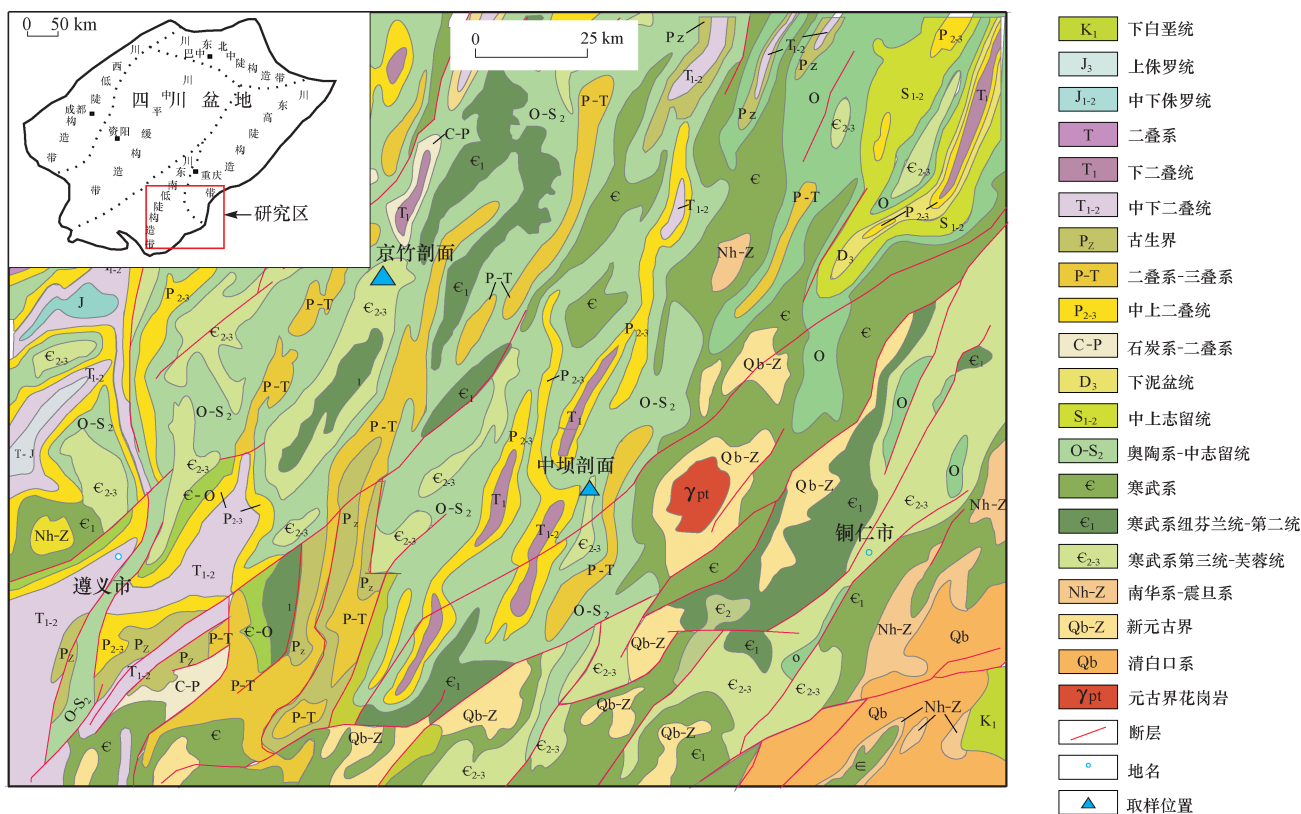


图1 川东南地层及剖面位置

Fig. 1 Geological map of southeast Sichuan Basin and locations of outcrops concerned

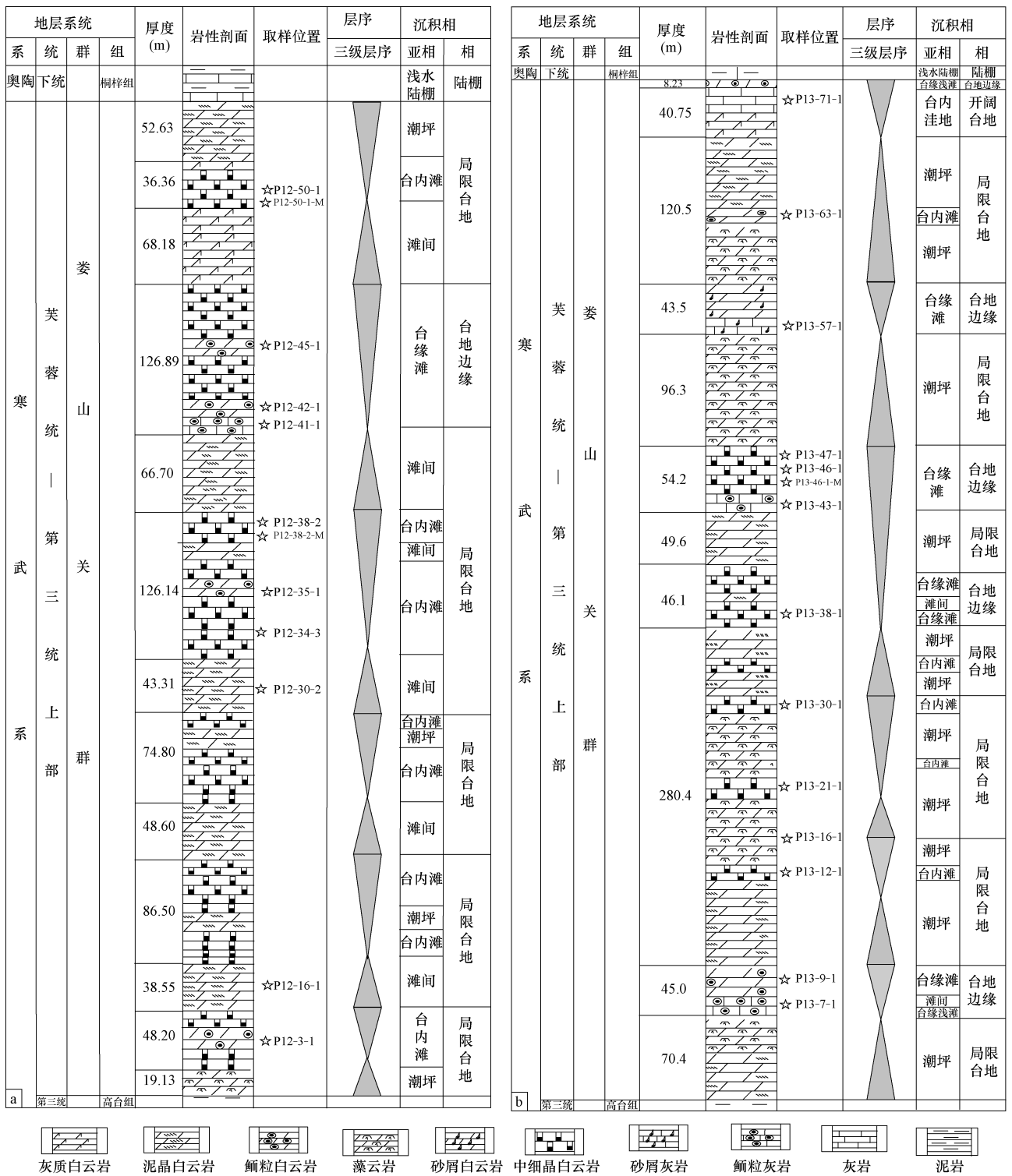


图 2 川东南寒武系娄山关群剖面综合柱状图及取样位置

Fig. 2 Composite stratigraphic column and sampling locations of the Cambrian Loushanguan Group in southeast Sichuan Basin

a. 贵州印江县中坝;b. 贵州务川县京竹

2 样品采集和分析方法

野外测量剖面位于贵州省北部的印江县中坝村和务川县京竹村,剖面见顶底,地层发育齐全,研究样品

均采自这两个露头剖面。室内岩石样品处理过程中,对所有磨制的薄片和铸体薄片进行茜素红染色,在岩石薄片鉴定基础上,选取代表性的岩石样品进行稀土元素测试。在选取样品时充分考虑到样品中稀土元素可能受到杂质干扰(如陆源碎屑物、铁锰氧化物和磷酸

盐含量等),尽量挑选无明显含有杂质新鲜的围岩和脉体,采用微孔牙钻进行全岩取样,然后用玛瑙钵研磨至 $75\ \mu\text{m}$ 以下,最后送至国土资源部成都矿产资源监督检测中心进行分析测试。样品中不仅包括不同类型的白云岩,同时为了对比,选取部分灰岩进行测试。样品共计 28 件,采用酸溶法制备样品,测试仪器为 Finnigan MAT 制造的电感耦合等离子体质谱仪 ICP-MS Element,分析相对误差小于 10%,样品详细制备流程参考刘颖等(1996)的微量元素分析方法^[15]。

3 岩石学特征

川东南寒武系娄山关群主要发育白云岩,少量灰岩及其过渡岩石类型(如灰质云岩、云质灰岩)。根据岩石结构-成因分类,可分为泥微晶白云岩、颗粒白云岩和晶粒白云岩,同时孔隙裂缝中还充填鞍形白云石 4 种类型。

泥微晶白云岩,具泥晶或微晶结构。显微镜下,晶体较小,通常小于 $50\ \mu\text{m}$,晶体结构和晶体形态较难识别,孔隙不发育,部分可见藻纹层结构(图 3a)。剖面中多呈灰色中薄层,可见叠层石构造、水平层

理、窗格及鸟眼构造。这类白云岩主要发育在潮坪环境中。

颗粒白云岩,主要为保持有原始颗粒结构的鲕粒(图 3b)白云岩。显微镜下,填隙物可为微晶基质,也可以是亮晶胶结物,亮晶胶结物晶体较粗,约 $50\sim 120\ \mu\text{m}$ 。鲕粒核心晶体较细,约为 $5\sim 25\ \mu\text{m}$,可见同心鲕和放射鲕,部分白云石重结晶明显。剖面中多呈浅灰色中厚层状,可见波状层理,中小型交错层理。这类白云岩主要发育于向上变浅旋回顶部的台内滩或台地边缘浅滩环境。

晶粒白云岩,这类白云岩晶粒较粗,主要指晶体大小在细晶以上的晶粒白云岩(图 3c),晶体大小为 $150\sim 450\ \mu\text{m}$ 。显微镜下,晶体多呈半自形-他形,常见“雾心亮边”结构、环带结构和颗粒幻影结构,晶体大小较均匀,呈镶嵌式接触,孔隙主要以晶间孔、晶间溶孔为主。剖面中以浅灰色为主,呈中厚层状。

鞍形白云石,显微镜下此类白云石常沿缝壁产出,晶体粗大,多呈粗晶、甚至巨晶,晶体大小为 $600\ \mu\text{m}$ 到几毫米。晶体中微裂缝发育,晶面弯曲,呈阶梯状或镰刀状,正交光下呈波状消光(图 3d)。手标本上呈白色斑点状。

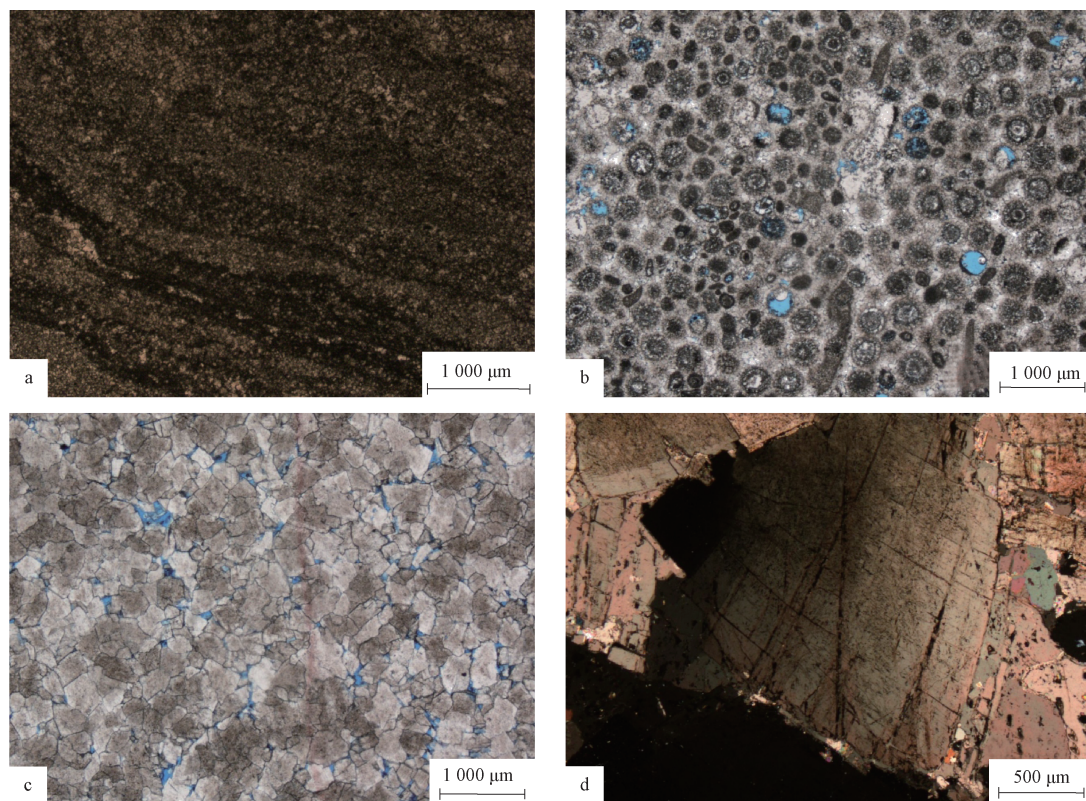


图3 川东南寒武系娄山关群典型白云岩结构特征

Fig. 3 Typical structural characteristics of dolomite in the Cambrian Loushanguan Group in southeast Sichuan Basin

- a. 样品 P12-16-1, 泥晶白云岩, 具有藻纹层结构(正交光); b. 样品 P13-9-1, 颗粒白云岩, 鲕粒及其周围的胶结物细微结构保持完好(单偏光); c. 样品 P13-47-1, 晶粒白云岩, 具有“雾心亮边”结构(单偏光); d. 样品 P12-50-1, 鞍形白云石, 具有波状消光(正交光)

表 1 不同类型碳酸盐岩稀土元素含量及特征元素异常值
Table 1 Rare earth element contents and selected REE + Y ratios and abnormal values

样品号	岩石类型	稀土元素含量/ 10^{-6}														Σ REE + Y	Y/Ho	δ Ce	δ Eu	δ Pr	(Nd/ Yb) _{SN}	δ Y	
		La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Y	Ho	Er	Tm	Yb								Lu
P13-71-1	泥晶灰岩	4.096	3.535	1.030	3.090	0.594	0.134	0.348	0.054	0.295	2.970	0.066	0.149	0.023	0.213	0.026	16.62	44.79	0.40	0.83	1.72	1.21	1.69
P13-57-1	颗粒灰岩	3.880	3.288	0.950	2.713	0.653	0.115	0.334	0.056	0.257	3.094	0.073	0.145	0.024	0.178	0.023	15.78	42.64	0.39	0.67	1.77	1.27	1.79
P13-43-1	颗粒灰岩	4.002	3.658	0.959	2.904	0.653	0.132	0.415	0.054	0.254	3.045	0.069	0.173	0.028	0.273	0.031	16.65	44.37	0.43	0.73	1.65	0.88	1.82
P13-7-1	颗粒灰岩	3.322	2.265	0.846	2.305	0.535	0.123	0.285	0.040	0.223	2.845	0.056	0.139	0.020	0.138	0.022	13.16	50.81	0.31	0.87	1.99	1.39	2.02
P12-41-1	颗粒灰岩	4.386	4.814	1.092	3.337	0.783	0.155	0.507	0.074	0.406	3.603	0.106	0.232	0.036	0.273	0.039	19.84	33.99	0.51	0.71	1.56	1.02	1.38
P13-30-2	泥微晶白云岩	3.978	3.534	1.010	3.074	0.703	0.145	0.413	0.058	0.359	3.376	0.089	0.199	0.028	0.231	0.035	17.23	37.92	0.41	0.76	1.69	1.10	1.50
P12-16-1	泥微晶白云岩	3.407	2.695	0.912	2.579	0.606	0.120	0.316	0.047	0.225	2.995	0.061	0.142	0.019	0.146	0.020	14.29	49.32	0.35	0.76	1.88	1.47	2.03
P13-16-1	泥微晶白云岩	5.385	7.138	1.547	5.052	1.083	0.230	0.924	0.131	0.759	4.832	0.161	0.430	0.066	0.503	0.065	28.31	30.00	0.57	0.69	1.47	0.84	1.10
P13-20-1	泥微晶白云岩	4.946	6.524	1.313	4.226	0.886	0.192	0.645	0.104	0.565	3.864	0.148	0.334	0.051	0.369	0.062	24.23	26.10	0.59	0.74	1.44	0.95	1.06
P13-22-1	泥微晶白云岩	5.627	5.879	1.261	4.147	0.850	0.178	0.663	0.082	0.481	4.092	0.110	0.216	0.031	0.284	0.036	23.94	37.32	0.51	0.70	1.46	1.21	1.42
P13-9-1	颗粒白云岩	3.869	3.202	0.933	2.699	0.564	0.137	0.351	0.041	0.248	3.242	0.068	0.176	0.029	0.194	0.031	15.78	47.49	0.39	0.87	1.76	1.16	1.97
P13-63-1	颗粒白云岩	2.750	1.219	0.728	1.780	0.511	0.098	0.189	0.027	0.168	2.474	0.033	0.071	0.010	0.075	0.011	10.14	74.87	0.20	0.80	2.43	1.97	2.64
P12-3-1	颗粒白云岩	3.225	2.266	0.794	2.224	0.568	0.114	0.215	0.037	0.233	2.725	0.043	0.091	0.011	0.095	0.013	12.65	63.96	0.33	0.83	1.91	1.95	2.17
P12-35-1	颗粒白云岩	5.282	4.739	1.166	3.323	0.713	0.148	0.331	0.054	0.346	3.329	0.072	0.187	0.031	0.168	0.029	19.92	46.01	0.44	0.82	1.68	1.65	1.68
P12-45-1	颗粒白云岩	2.810	1.390	0.706	1.853	0.449	0.101	0.200	0.025	0.156	2.556	0.039	0.078	0.010	0.078	0.010	10.46	65.91	0.23	0.89	2.22	1.97	2.62
P12-42-1	颗粒白云岩	3.389	2.386	0.830	2.247	0.576	0.120	0.241	0.037	0.203	2.723	0.052	0.087	0.012	0.094	0.011	13.01	52.69	0.33	0.84	1.95	1.98	2.11
P13-46-1	晶粒白云岩	3.140	1.309	0.783	2.100	0.496	0.089	0.227	0.033	0.147	2.565	0.038	0.078	0.011	0.085	0.010	11.11	67.21	0.19	0.71	2.26	2.05	2.72
P13-47-1	晶粒白云岩	3.559	1.157	0.715	1.804	0.429	0.092	0.160	0.029	0.163	2.445	0.036	0.075	0.013	0.103	0.012	10.79	68.69	0.17	0.89	2.39	1.46	2.56
P13-38-1	晶粒白云岩	3.894	4.138	1.034	3.163	0.666	0.145	0.422	0.054	0.353	3.338	0.083	0.225	0.034	0.216	0.041	17.80	40.15	0.47	0.78	1.61	1.22	1.55
P13-21-1	晶粒白云岩	4.056	3.234	1.040	2.825	0.698	0.135	0.349	0.041	0.282	3.118	0.061	0.155	0.027	0.172	0.033	16.22	50.95	0.36	0.75	1.90	1.37	1.89
P13-19-1	晶粒白云岩	2.671	1.350	0.715	1.850	0.455	0.096	0.193	0.024	0.138	2.403	0.048	0.096	0.015	0.106	0.016	10.18	50.52	0.22	0.85	2.26	1.45	2.30
P12-38-2	晶粒白云岩	2.895	1.270	0.727	1.845	0.513	0.098	0.217	0.027	0.157	2.429	0.040	0.076	0.012	0.080	0.013	10.40	60.27	0.20	0.77	2.34	1.91	2.42
P12-50-1	晶粒白云岩	3.483	2.447	0.830	2.366	0.532	0.101	0.238	0.032	0.242	2.739	0.053	0.089	0.016	0.107	0.018	13.29	51.91	0.33	0.76	1.87	1.84	1.93
P12-34-3	晶粒白云岩	3.423	2.448	0.864	2.467	0.682	0.135	0.364	0.046	0.310	3.068	0.076	0.180	0.030	0.199	0.041	14.33	40.57	0.33	0.75	1.89	1.03	1.59
P13-46-1-M	鞍形白云石	4.545	3.877	1.037	3.209	0.634	0.133	0.331	0.044	0.292	2.767	0.058	0.108	0.017	0.130	0.018	17.20	47.83	0.41	0.80	1.64	2.06	1.70
P13-43-1-M	鞍形白云石	3.339	2.639	0.871	2.527	0.601	0.127	0.306	0.039	0.189	2.699	0.054	0.133	0.024	0.149	0.026	13.72	50.36	0.36	0.81	1.83	1.41	2.12
P12-38-2-M	鞍形白云石	4.651	4.982	1.112	3.389	0.702	0.159	0.433	0.059	0.311	3.021	0.061	0.143	0.026	0.165	0.025	19.24	49.20	0.51	0.82	1.55	1.71	1.74
P12-50-1-M	鞍形白云石	3.392	2.579	0.902	2.677	0.649	0.136	0.398	0.058	0.371	3.286	0.081	0.175	0.031	0.177	0.031	14.94	40.75	0.34	0.76	1.83	1.26	1.52

4 稀土元素测试结果

样品进行稀土元素和钇元素测试(表1),测试结果均采用后太古代澳大利亚页岩(PAAS)稀土元素含量对样品进行标准化^[16],同时对元素Eu还另外采用球粒陨石标准化,标准化后的结果和参数分别以下标SN和CN标注。相关参数异常值计算公式是: $\delta\text{Ce} = \text{Ce}/\text{Ce}^* = \text{Ce}_{\text{SN}}/(0.5\text{La}_{\text{SN}} + 0.5\text{Pr}_{\text{SN}})$, $\delta\text{Pr} = \text{Pr}/\text{Pr}^* = \text{Pr}_{\text{SN}}/(0.5\text{Ce}_{\text{SN}} + 0.5\text{Nd}_{\text{SN}})$, $\delta\text{Y} = \text{Y}/\text{Y}^* = \text{Y}_{\text{SN}}/(0.5\text{Dy}_{\text{SN}} + 0.5\text{Ho}_{\text{SN}})$, $\delta\text{Eu} = \text{Eu}/\text{Eu}^* = \text{Eu}_{\text{CN}}/(0.5\text{Sm}_{\text{CN}} + 0.5\text{Gd}_{\text{CN}})$ 。两剖面不同类型的灰岩和白云岩 $\Sigma\text{REE} + \text{Y}$ 含量均较低,且比较集中,其 $\Sigma\text{REE} + \text{Y}$ 含量变化范围及平均值变化见表2。其稀土元素平均含量配分模式均表现为“平坦型”(图4)。前人研究表明^[17], $(\text{Nd}/\text{Yb})_{\text{SN}}$ 比值可以作为判断轻重稀土元素相对富集的参数,两剖面中白云岩样品中只有两个样品的 $(\text{Nd}/\text{Yb})_{\text{SN}}$ 比值小于1,其余样品均大于1,平均值为1.52。灰岩样品也只有一个样品的 $(\text{Nd}/\text{Yb})_{\text{SN}}$ 比值小于1,其余样品均大于1,平均值为1.15,均显示LREE(轻稀土元素)相对富集,而HREE(重稀土元素)相对亏损,但总体上轻重稀土分异程度不大,呈较弱分异。白云岩和灰岩样品Ce异常值 Ce/Ce^* 均表现为较强亏损,变化范围分别为0.17~0.59和0.31~0.51,平均值分别为0.36和0.41。白云岩和灰岩样品Y异常值 Y/Y^* 变化范围分别为1.06~2.72和1.30~2.02,平均值为1.93和1.73,表现为显著的正异常。样品经球粒陨石标准化后, Eu/Eu^* 值均小于1,白云岩和灰岩 Eu/Eu^* 值变化范围分别为0.69~0.89和0.67~0.87,平均值分别为0.79和0.76,均表现为负异常。

5 讨论

5.1 样品受污染程度

与海相环境密切相关的碳酸盐岩沉积物与陆源碎屑沉积物的稀土元素分布特征明显不同,其分布特征主要受控于3个方面的因素:①沉积时海水中稀土元素分布特征;②沉积过程中杂质的混染和其他流体注入;③沉积后成岩作用^[18]。因此,在利用稀土元素对碳酸盐岩进行沉积环境和成岩作用分析时,要对样品是否遭受杂质混染进行讨论。前人研究成果表明,海相碳酸盐岩稀土元素主要受陆源碎屑物(如页岩)和铁锰氧化物的影响^[17-18]。

由于陆源沉积物Y/Ho比值基本稳定在26~28,而海水和海相沉积物Y/Ho比值较高,为44~72^[18-19],因此,海相沉积物中的Y/Ho比值可以有效

地指示其受陆源物质混染程度。如果受到陆源碎屑物混染,其Y/Ho比值明显低于海水Y/Ho值。研究区中样品Y/Ho比值为30~74.87(只有一个样品值小于30),平均值为49.8,绝大部分落在海水Y/Ho比值变化范围之内(表1),反映出研究区样品受陆源碎屑混染程度低。同时,受陆源碎屑沉积物混染的碳酸盐岩其 $\Sigma\text{REE} + \text{Y}$ 含量将会增加,但研究区中样品 $\Sigma\text{REE} + \text{Y}$ 含量(平均值为 15.2×10^{-6})较低,远低于陆源碎屑沉积物 $\Sigma\text{REE} + \text{Y}$ 含量(一般大于 100×10^{-6})^[20],也说明其受陆源碎屑混染程度低。受铁锰氧化物混染的碳酸盐岩 $\Sigma\text{REE} + \text{Y}$ 与铁锰含量具有一定相关性^[11]。研究区中样品 $\Sigma\text{REE} + \text{Y}$ 与铁锰含量相关性弱(图5),表明研究区样品基本上没有受铁锰氧化物混染。

5.2 白云岩稀土元素特征

5.2.1 稀土元素总含量

不同类型的碳酸盐岩其REE总含量不同。研究区中灰岩和白云岩稀土元素总含量较低(表2),均小于 30×10^{-6} 。但是灰岩明显比白云岩(除泥微晶白云岩)含量要高,这可能与白云岩化过程中会发生稀土元素迁移,从而造成了稀土元素总含量的减少有关。前

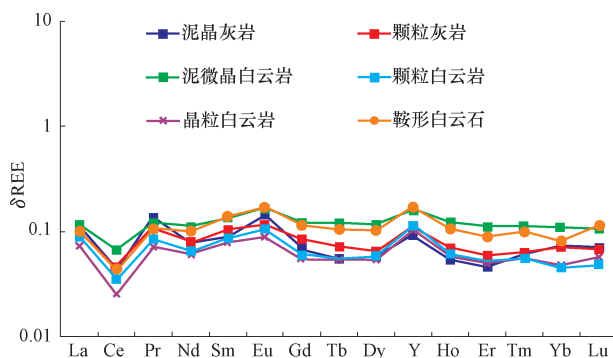


图4 川东南碳酸盐岩PAAS标准化后的稀土元素配分模式(McLennan, 1989)

Fig. 4 PAAS-normalized REE + Y plots of the average rare earth element contents from different carbonate rocks in southeast Sichuan Basin(McLennan, 1989)

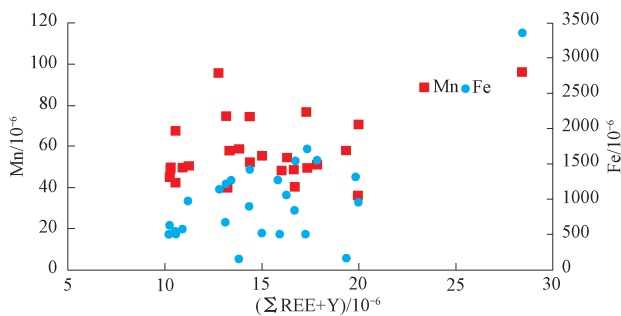


图5 川东南不同类型碳酸盐岩 $\Sigma\text{REE} + \text{Y}$ 与Fe, Mn含量关系
Fig. 5 Total REE content versus Fe or Mn content from different carbonate rocks in southeast Sichuan Basin

表 2 不同类型碳酸盐岩稀土元素数据

Table 2 Analytical data of rare earth element of different types of carbonate rocks

岩石类型	样品数	$\Sigma \text{REE} + \text{Y}/10^{-6}$		$(\text{Ce}/\text{Ce}^*)_{\text{SN}}$		$(\text{Eu}/\text{Eu}^*)_{\text{CN}}$		$(\text{Nd}/\text{Yb})_{\text{SN}}$		$\text{Y}/10^{-6}$	
		变化范围	平均值	变化范围	平均值	变化范围	平均值	变化范围	平均值	变化范围	平均值
泥晶灰岩	1	16.62	16.62	0.40	0.40	0.83	0.83	1.21	1.21	2.97	2.97
颗粒灰岩	4	13.16 ~ 19.84	16.36	0.31 ~ 0.51	0.41	0.67 ~ 0.87	0.74	0.88 ~ 1.39	1.15	2.84 ~ 3.60	3.15
泥微晶白云岩	5	14.29 ~ 28.31	21.06	0.35 ~ 0.59	0.48	0.69 ~ 0.76	0.73	0.84 ~ 1.47	1.11	2.99 ~ 4.83	3.83
颗粒白云岩	6	10.14 ~ 19.92	13.66	0.20 ~ 0.44	0.32	0.80 ~ 0.89	0.84	1.16 ~ 1.98	1.78	2.47 ~ 3.32	2.84
晶粒白云岩	8	10.18 ~ 17.80	13.02	0.17 ~ 0.47	0.29	0.71 ~ 0.89	0.78	1.03 ~ 2.05	1.54	2.40 ~ 3.33	2.76
鞍形白云石	4	13.72 ~ 19.24	16.28	0.34 ~ 0.51	0.40	0.76 ~ 0.82	0.80	1.26 ~ 2.06	1.61	2.69 ~ 3.28	2.94

人研究表明,在流体中较高 Mg/Ca 比值的卤水碱性环境下,有利于白云岩化过程中的 REE 活化和迁移,因此白云岩化过程也是稀土元素迁移贫化的过程^[10]。

研究区白云岩中,泥微晶白云岩稀土元素含量要高于灰岩的含量,理论上这可能与后期有外来流体侵入且遭受强烈成岩作用改造有关。但是岩石学特征表明,研究区中泥微晶白云岩具有保存较好的藻纹层结构,岩石致密,表明其经历后期成岩作用较弱,从而排除了外来流体侵入带来其稀土元素含量增加的可能性。但是此类白云岩含有丰富藻类,因此,其较高的 REE 总含量可能与藻类有关。而前人研究表明,绿藻类稀土元素总含量平均值为 24.3×10^{-6} ^[21],研究区中泥微晶白云岩稀土元素总含量(平均值 21.06×10^{-6})与此值相近。同时已有研究表明,藻类具有浓集镁离子的功能,但是藻类浓集镁离子不足以完全使富藻层和富屑层完全白云石化,而稀土元素的配分模式与灰岩相似,说明白云岩化时有海源性流体参与,因此,此类白云岩可能是藻类浓集的镁离子和蒸发残留海源性卤水共同完成的^[11]。

晶粒白云岩(平均值为 13.02×10^{-6})与颗粒白云岩(平均值为 13.66×10^{-6})具有相似的稀土元素含量,均低于灰岩中含量。斑点状鞍形白云石具有较高的稀土元素总含量(平均值为 16.28×10^{-6}),与研究区灰岩稀土元素含量非常相近。前面已分析,白云岩化作用必然会导致稀土元素含量下降,因此,较高稀土元素总含量值表明其白云岩化过程中有外来流体侵入。前人研究表明,自然界中绝大部分流体(包括海水,大气水、地下水等)稀土元素含量非常低,一般含量为 $10^{-12} \sim 10^{-10}$,要改变稀土元素总含量则必须有很高水岩比,在一般情况下是很难达到的^[22],而热液中则含有较高的稀土元素含量($10^{-6} \sim 10^{-2}$),因此较低的水岩比就有可能使白云岩化后碳酸盐岩中稀土元素总含量增加。而岩石学特征也表明,这类白云岩具有波状消光等高温热液参与的特征,且多分布在裂缝两侧。综合判断因热液参与了白云岩化作用,从而导致了稀土元素含量的增加。

5.2.2 稀土元素配分模式

稀土元素配分模式可以反映碳酸盐岩沉积和成岩流体来源,不同流体来源形成的碳酸盐岩其配分模式是不相同的。前人研究表明,泥晶灰岩稀土元素组成特征能够在一定的程度反映沉积时海水的稀土元素特征^[16]。研究区泥晶灰岩岩石致密,经历后期成岩作用改造较弱,一定程度上保持有原始海相沉积时信息,可以作为白云岩在白云岩化时流体特征分析的参照标准。

前人研究表明,当白云岩化流体与前驱物(灰岩)具有相似的稀土元素分布特征时,形成后的白云岩稀土元素分布特征将不会发生明显的改变;除非受到其他来源流体阳离子的很深程度交换^[17],而这往往需要很高的水岩比和稀土含量浓度很高的流体。研究区中,白云岩样品均具有与灰岩非常相似的稀土元素配分模式。一方面说明白云岩化流体与前驱物(灰岩)具有相似的稀土元素分布特征,而灰岩稀土元素的分布特征往往代表着沉积时海水性质,因此,其白云岩化流体具有海源性质;另一方面,也说明白云岩化时水岩比值不高,受其他非海相流体影响小,这也在一定程度上反映了成岩系统具有一定封闭性。

5.2.3 轻稀土与重稀土元素特征

轻稀土与重稀土元素含量比值是稀土元素地球化学分析中重要的参数,能够在一定程度上反映稀土元素分异程度。一般采用 $(\text{Nd}/\text{Yb})_{\text{SN}}$ 比值来反映轻稀土与重稀土元素相对富集程度。与典型的海水具有轻稀土相对亏损和重稀土相对富集的特征不同的是,研究区灰岩和白云岩具有相对弱的轻稀土富集和较弱的重稀土亏损。这可能与在碳酸盐岩沉积及成岩环境中,稀土元素主要呈溶解态的碳酸盐离子络合物形式,并且络合作用从 LREE 向 HREE 有规律增加,使得流体中 HREE 比 LREE 更稳定。因此,造成 HREE 迁移能力强于 LREE,从而使流体相对富集 HREE,沉积物中相对富集 LREE^[5]。同时,前人研究表明,随着碳酸盐岩中白云石矿物含量增加,LREE 亏损程度将会降低

的^[17],这也暗示随着白云岩化程度增加,LREE将会发生富集,这可能也是造成白云岩轻稀土富集,而重稀土亏损的原因之一。Nothdurft^[17]还指出,白云岩化过程中还伴随着Y元素的迁移。因此,表明随着白云岩化程度增加,碳酸盐岩中Y含量可能减少。研究区中,从泥微晶白云岩(平均值为 3.83×10^{-6}),颗粒白云岩(平均值为 2.84×10^{-6})和晶粒白云岩(平均值 2.76×10^{-6})中Y含量平均值逐渐减少(表1,表2),表明晶粒白云岩的白云岩化程度更彻底,形成时期更晚。这与从岩石学特征分析(泥微晶白云岩和颗粒白云岩具有保持原始结构的特征,表明其后期经历成岩改造较弱,其白云岩化程度相对较低)得出的结论是相符的。同时,从图6a上可以看出,研究区碳酸盐岩轻重稀土含量呈明显正相关性,说明其经历沉积和成岩环境具有相似性和继承性,稀土元素迁移具有协同性。 $(\sum \text{REE} + \text{Y}) - (\sum \text{LREE})/(\sum \text{HREE} + \text{Y})$ 相关性(图6b)较差,反映轻重稀土分异程度较低,沉积物未经历成岩流体充分淘洗,而引起轻重稀土分异,从另一方面说明白云岩化时水岩比较低,成岩系统具有一定封闭性。

5.2.4 δEu 特征

岩石中Eu异常值主要受到两方面的影响,一是岩石矿物沉淀时从母液中继承的Eu值特征,二是岩石形成后经过后期成岩作用的改造导致Eu出现异常值^[23]。而已有研究表明,热液沉积物稀土元素值经过球粒陨石标准化后往往会表现出Eu正异常,正常海相沉积物一般不会出现Eu正异常^[23]。研究区中灰岩和白云岩稀土元素值经过球粒陨石标准化后,其 δEu 值变化范围为0.67~0.89,表现为负异常(表1,表2),表明热液活动对研究区碳酸盐岩稀土元素组成影响不大,灰岩沉积时和白云岩化时流体仍然主要为海源性流体。值得注意的是,斑点状鞍形白云石脉也未表现出显著Eu正异常(平均值为0.80),但并不能说明其

未受到后期热液作用的影响。前面岩石学特征与稀土总量分析表明其受到热液作用影响,其负异常值可能有两方面原因,一是热液与围岩和孔隙中流体(主要为海源性流体)反应不够彻底,热液混合比例较小,导致形成的白云岩继续保持海水特征;二是反应时温度相对较低,低于250℃。而已有研究表明,当热液温度高于250℃,通常会出现Eu正异常^[18],其高温热液中形成沉积物才有可能显示出正Eu异常。这主要原因是自然界中的Eu主要存在两种价态,即 Eu^{2+} 和 Eu^{3+} ,而Eu异常主要受氧化还原电位控制, $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ 氧化还原电位则主要受温度控制。当温度升高时, $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ 的平衡向氧逸度增加方向转移,即在高温条件下($\geq 250^\circ\text{C}$),Eu主要以 Eu^{2+} 形式存在,与其他的以三价状态存在的稀土元素相比, Eu^{2+} 更易进入矿物晶格中,进而表现出Eu正异常^[23]。而在温度高于60℃时,通常为100℃左右,就有可能形成鞍形白云石,因此,研究区中的鞍形白云石形成温度可能介于60~250℃,而研究区中鞍形白云石包裹体测试数据表明,其形成温度主要集中在115~155℃。

5.2.5 δCe 特征

稀土元素Ce对氧化还原条件敏感,因此,常被人们用来研究沉积物沉积时流体的氧化还原性。Ce元素在氧化条件下,流体中可溶性 Ce^{3+} 易被氧化成难溶的、迁移能力弱的 Ce^{4+} 而被吸附在沉积物颗粒表面上,造成Ce与其他的三价稀土元素发生分异,使得成岩流体中Ce呈现负异常,而沉积物显示正异常,且Ce异常的程度能够反映流体氧化还原程度^[21]。研究区中白云岩样品均呈现Ce明显负异常, δCe 平均值为0.32,根据前人建立的判别海相沉积物“真正的”La和Ce异常的 Ce/Ce^* 与 Pr/Pr^* 图解^[5](图7),样品中的白云岩和灰岩 Pr/Pr^* 值均大于1,表明Ce负异常存在。样品中不同类型白云岩负异常程度不同。3种白云岩中(除斑点状白云石脉外),泥微晶白云岩 δCe 值

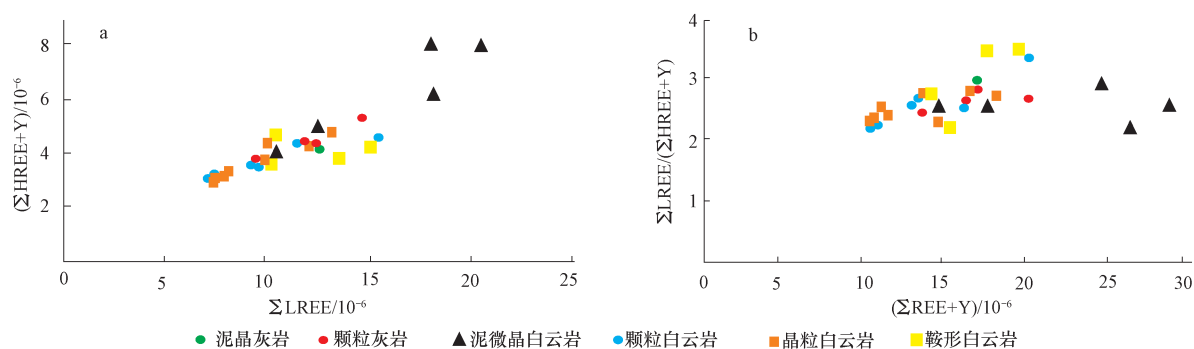


图6 川东南碳酸盐岩($\sum \text{LREE}$)与($\sum \text{HREE} + \text{Y}$)的相关性以及($\sum \text{REE} + \text{Y}$)与($\sum \text{LREE})/(\sum \text{HREE} + \text{Y})$ 的相关性

Fig. 6 ($\sum \text{LREE}$) vs. ($\sum \text{HREE} + \text{Y}$) and ($\sum \text{REE} + \text{Y}$) vs. ($\sum \text{LREE})/(\sum \text{HREE} + \text{Y})$ of carbonate rocks from southeast Sichuan Basin

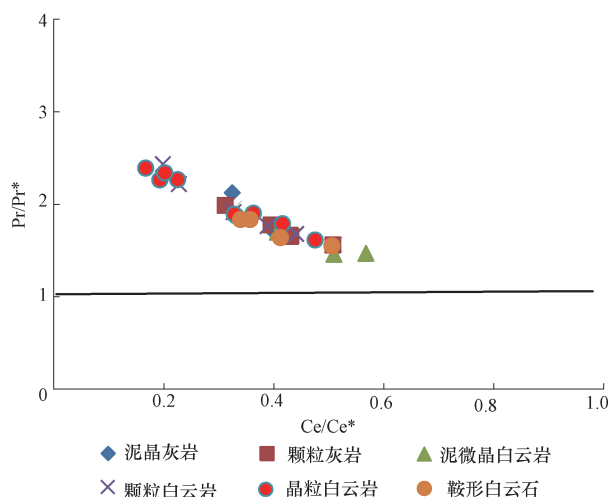


图7 川东南不同类型碳酸盐岩 PAAS 标准化后 Ce/Ce^* 与 Pr/Pr^* 相关性

Fig. 7 Correlation of Ce/Ce^* against Pr/Pr^* after PAAS normalization of different types of carbonate rocks from southeast Sichuan Basin

最高(平均值为 0.48), 颗粒白云岩次之(平均值为 0.32), 晶粒白云岩最小(平均值为 0.29)。而研究区中灰岩样品的 Ce 也呈现明显负异常, δCe 平均值为 0.41, 低于作为古代正常海水稀土元素典型代表沉积的 Heron reef 全新世微生物碳酸盐岩的 δCe 平均值 0.75^[19]。白云岩样品 Ce 负异常说明白云岩化流体总体上具有一定的还原性。而 δCe 值相对较高的泥微晶白云岩反映其白云石化过程是相对氧化环境形成的, 使得白云岩化流体中 Ce^{4+} 能够进入到泥微晶白云岩中, 从而使泥微晶白云岩中的 Ce 不是特别低。同时也说明其白云岩化作用是在一个相对开放环境中形成的, 这与泥微晶白云岩形成于潮坪或泻湖半封闭半开放的近地表沉积环境相吻合的。晶粒白云岩具有最低 δCe 值, 说明其白云岩化是在一个封闭的还原环境下完成的。

除以上稀土元素特征外, 研究区中不同类型白云岩还具有相对较高的 Y/Ho 比值, 显著 Y 正异常和 La 正异常, 这些都是典型的海水稀土元素特征, 这也从另一个角度说明了白云岩化流体总体上具有海源性的特征。

6 结论

1) 研究区白云岩主要发育泥微晶白云岩、颗粒白云岩、晶粒白云岩及鞍形白云石 4 种类型白云岩(石)。其中泥微晶白云岩大部分保持有原始的藻纹层结构; 颗粒白云岩具有鲕粒结构; 晶粒白云岩晶体较粗, 常具有“雾心亮边”和颗粒幻影结构; 鞍形白云石具有波状消光特征。

2) 研究区 4 种类型白云岩(石)总体上稀土元素

总含量较低, 灰岩稀土元素含量相对较高, 泥微晶白云岩相对高的含量主要与含有藻类有关, 颗粒白云岩和晶粒白云岩含量相对较低; 斑点状鞍形白云石相对较高含量则与热液参与有关。

3) 研究区不同类型白云岩(石)经 PAAS 标准化后, 具有与灰岩相似的“平坦型”稀土元素配分模式, 轻稀土相对富集, 重稀土相对亏损, 轻重稀土分异程度较低, 同时白云岩均具有相对较高的 Y/Ho 比值, 显著 Y 正异常和 La 正异常, 显示白云岩化流体主要为海源性流体, 其成岩系统具有一定封闭性。

4) 研究区不同类型白云岩均显示 δCe 和 δEu 负异常, 反映白云岩化时流体具有还原性, 同时白云岩化时温度相对较低, 热液混合比例较小。

参 考 文 献

- [1] Wright D T, Wacey D. Sedimentary dolomite: A reality check [C]// Braithwaite C J R, Rizzi G, Darke G. The Geometry and Petrogenesis of Dolomite Hydrocarbon Reservoirs, Geological Society (London) Special Publication, 2004, 235: 65–74.
- [2] 黄思静, 张雪花, 刘丽红, 等. 碳酸盐岩成岩作用研究现状与前瞻 [J]. 地学前缘, 2009, 16(5): 219–231.
Huang Sijing, Zhang Xuehua, Liu Lihong, et al. Progress of research on carbonate diagenesis [J]. Earth Science Frontiers. 2009, 16(5): 219–231.
- [3] Hsu KJ, Siegenthaler C. Preliminary experiments on hydrodynamic movement induced by evaporation and their bearing on the dolomite problem [J]. Sedimentology, 1969, 12: 448–453.
- [4] Middleton K, Coniglio M, Sherlock R. Dolomitization of Middle Ordovician carbonate reservoirs, southwestern Ontario Bulletin of Canadian [J]. Petroleum Geology, 1993, 41: 150–163.
- [5] 韩银学, 李忠, 韩登林, 等. 塔里木盆地塔北东部下奥陶统基质白云岩的稀土元素特征及其成因 [J]. 岩石学报, 2009, 25(10): 2405–2416.
Han Yinxue, Li Zhong, Han Dengling, et al. REE characteristics of matrix dolomites and its origin of Lower Ordovician in eastern Tabei area, Tarim basin [J]. Acta Petrologica Sinica. 2009, 25(10): 2405–2416.
- [6] 胡文瑄, 陈琪, 王小林, 等. 白云岩储层形成演化过程中不同流体作用的稀土元素判别模式 [J]. 石油与天然气地质, 2010, 31(6): 810–819.
Hu Wenxuan, Chen Qi, Wang Xiaoling, et al. REE models for the discrimination of fluids in the formation and evolution of dolomite reservoirs [J]. Oil & Gas Geology, 2010, 31(6): 810–819.
- [7] 刘建清, 陈文斌, 杨平, 等. 羌塘盆地中央隆起带南侧隆起—昂达尔错古油藏白云岩地球化学特征及成因意义 [J]. 岩石学报, 2008, 24(6): 1379–1389.
Liu Jianqing, Chen Wenbing, Yang Ping, et al. The Longeni-Angdanrco Paelo-oil dolomite geochemical characteristics in southern part of the central uplift zone of Qiangtang basin and its significance [J]. Acta Petrologica Sinica. 2008, 24(6): 1379–1389.
- [8] 江青春, 胡素云, 汪泽成, 等. 四川盆地中二叠统中-粗晶白云岩成因 [J]. 石油与天然气地质, 2014, 35(4): 503–511.
Jiang Qingchun, Hu Suyun, Wang Zecheng, et al. Genesis of medium-

- macro-crystalline dolomite in the Middle Permian of Sichuan Basin [J]. *Oil & Gas Geology*, 2014, 35(4): 503–511.
- [9] 黄擎宇, 张哨楠, 叶宁, 等. 玉北地区下奥陶统白云岩岩石学、地球化学特征及成因[J]. *石油与天然气地质*, 2014, 35(3): 391–401.
- Huang Qingyu, Zhang Shaonan, Ye Ning, et al. Petrologic, geochemical characteristics and origin of the Lower Ordovician dolomite in Yubei area [J]. *Oil & Gas Geology*, 2014, 35(3): 391–401.
- [10] 胡忠贵, 郑荣才, 胡九珍, 等. 川东-渝北地区黄龙组白云岩储层稀土元素地球化学特征[J]. *地质学报*, 2009, 24(6): 782–790.
- Hu Zhonggui, Zheng Rongcai, Hu Jiuzhen, et al. Geochemical characteristics of rare earth elements of Huanglong Formation dolomites reservoirs in eastern Sichuan-Northern Chongqing Area [J]. *Acta Geologica Sinica*, 2009, 24(6): 782–790.
- [11] 吴仕强, 朱井泉, 胡文瑛, 等. 塔里木盆地寒武系-奥陶系白云岩稀土元素特征及其成因意义[J]. *现代地质*, 2009, 23(4): 638–647.
- Wu Shiqiang, Zhu Jingquan, Hu Wenxuan, et al. Rare earth element geochemistry characteristics of Cambrian-Ordovician dolostones in the Tarim basin and their implications for the origin [J]. *Geoscience*, 2009, 23(4): 638–647.
- [12] 苏中堂, 陈洪德, 徐粉燕, 等. 鄂尔多斯盆地马家沟组白云岩稀土元素地球化学特征[J]. *吉林大学(地球科学版)*, 2012, 42(2): 53–62.
- Su Zhongtang, Chen Hongde, Xu Fenyan, et al. REE characters of the Majiagou dolomites in Ordos basin [J]. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 2012, 42(2): 53–62.
- [13] 蔺军, 周芳芳, 袁国芬. 塔河地区寒武系储层深埋白云石化特征[J]. *石油与天然气地质*, 2010, 31(1): 13–22.
- Lin Jun, Zhou Fangfang, Yuan Guofen. Features of deep-burial dolomitization of the Cambrian reservoirs in Tahe region [J]. *Oil & Gas Geology*, 2010, 31(1): 13–22.
- [14] 张满郎, 谢增业, 李熙喆, 等. 四川盆地寒武纪岩相古地理特征[J]. *沉积学报*, 2010, 28(1): 128–139.
- Zang Manlang, Xie Zengye, Li Xizhe, et al. Characteristics of lithofacies Paleogeography of Cambrian in Sichuan Basin [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2010, 28(1): 128–139.
- [15] 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, 205: 552–558.
- Liu Yin, Liu Haichen, Li Xuanhua. Accurate determination of 40 kinds of trace elements in rock samples by ICP-MS [J]. *Geochemistry*, 1996, 205: 552–558.
- [16] McLennan SM. Rare earth elements in sedimentary rocks: Influence of provenance and sedimentary processes, In *Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements* [J]. Mineral Society of America, 1989, 21: 169–200.
- [17] Nothdurft L D, Webb G E, Kamber B S. Rare earth element geochemistry of Late Devonian reefal carbonates, Canning Basin, Western Australia: Confirmation of seawater REE proxy in ancient limestone [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68: 263–283.
- [18] 汤好书, 陈衍景, 武广, 赖勇. 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(44): 3075–3093.
- Tang Haoshu, Chen Yinjing, Wu Guang, Lai Yong. The C-O isotope composition of the Liaohé Group, northern Liaoning province and its geologic implications [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2009, 25(44): 3075–3093.
- [19] Webb G E, Kamber B S. Rare earth elements in Holocene reefal microbialites: A new shallow seawater proxy [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2000, 64: 1557–1565.
- [20] 刘建清, 林家善, 冯伟明, 等. 四川盆地东南缘中上寒武统白云岩稀土元素特征及成因意义—以贵州毕节长树田剖面为例[J]. *矿物岩石*, 2014, 34(1): 87–94.
- Liu Jianqing, Ling Jianshan, Feng Weiming, et al. The REE geochemical characteristics of middle-upper Cambrian dolomite in southeast Sichuan basin and its significance [J]. *Mineral Petrology*, 2014, 34(1): 87–94.
- [21] 石谦, 郭卫东, 胡明辉, 等. 厦门湾底栖生物稀土元素的含量及其分布与环境意义[J]. *海洋学报*, 2004, 26(2): 88–94.
- Shi Qian, Guo Weidong, Hu Minghui, et al. The content of rare earth elements in benthic organisms from the Xiamen Bay and their distribution and environmental implications [J]. *Acta Oceanologica*, 2004, 26(2): 88–94.
- [22] Qing H, Mountjoy E W. Rare earth element geochemistry of dolomites in the Middle Devonian Presqu barrier Western Canada Sedimentary Basin. implications for fluid-rock ratios during dolomitization [J]. *Sedimentology*, 1994, 41(4): 787–804.
- [23] 丁振举, 姚书振, 刘丛强, 等. 东沟坝多金属矿床喷流沉积成矿特征的稀土元素地球化学示踪[J]. *岩石学报*, 2003, 19(4): 792–798.
- Ding Zhengju, Yao Shuzheng, Liu Congqiang, et al. The characteristics of exhalation-sedimentary deposit of Donggouba polymetal deposit: evidence from ores REE composition [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2003, 19(4): 792–798.

(编辑 董立)