

文章编号: 0254-5357(2016)03-

DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.2016.03.004

# LA-ICP-MS研究桂林寨底地下河系统中碳酸盐岩稀土元素特征及其形成环境

樊连杰, 裴建国, 赵良杰, 林永生, 卢丽, 王喆

(中国地质科学院岩溶地质研究所, 国土资源部/广西壮族自治区岩溶动力学重点实验室, 广西桂林541004)

**摘要:** 稀土元素是研究沉积岩的形成条件及环境特征的重要指标, 本文以桂林寨底地下河系统中岩石样品为研究对象, 采用激光剥蚀电感耦合等离子体质谱进行稀土元素测试分析, 研究了该地区碳酸盐岩的形成环境。结果表明: 碳酸盐岩的稀土总量( $\Sigma$ REEs)偏低, 不同地层岩性间的 $\Sigma$ REEs具有一定差异性, 总体上信都组泥质粉砂岩(D<sub>2x</sub>)的 $\Sigma$ REEs最高, 其次为融县组(D<sub>3r</sub>)厚层灰岩和桂林组灰岩(D<sub>3g</sub>), 东村组厚层灰岩(D<sub>3d</sub>)和额头村组灰岩及白云质灰岩(D<sub>3e</sub>)的 $\Sigma$ REEs较低。整体上表现为重稀土元素相对于轻稀土元素富集的特征, 且Ce具有较明显的负异常, 而Eu无异常或异常不明显, 不同于碎屑岩的轻稀土相对富集、Eu负异常、Ce无异常或异常不明显的特征。这些特征表明研究区碳酸盐岩的形成环境为氧化-海相碳酸盐岩沉积环境, 可为定量化判别岩溶区碳酸盐岩形成环境提供依据。

**关键词:** 岩溶地区; 碳酸盐岩形成环境; 稀土元素; 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱法

**中图分类号:** O657.63; P588.245; O614.33

**文献标识码:** A

稀土元素是一组比较特殊的化学元素, 具有相似的化学性质, 在地质过程中表现出相近的地球化学行为, 但不同稀土元素间地球化学性质会表现出一定的差异性, 这种独特的地球化学性质常被用来研究许多地球科学研究领域中的物质来源和演化过程, 反映地质体形成过程中元素迁移、富集及环境变化等重要信息<sup>[1-6]</sup>。张虎才等<sup>[3]</sup>以柴达木盆地察尔汗古湖为例, 讨论了古湖相沉积中稀土元素的分异及其与沉积环境之间的关系。李军等通过对稀土元素的分析, 指出渤海湾盆地石炭—二叠系古海水为氧化环境<sup>[4]</sup>。在沉积岩的研究中, 稀土元素不仅可以反映不同类型沉积物间的差异, 还可揭示沉积水体地球化学特征和演化过程、沉积物来源以及围岩形成条件、环境特征等<sup>[5-9]</sup>。

我国西南岩溶地区是世界上连片分布面积最大、岩溶发育最为强烈的典型生态脆弱区, 该地区具有山地面积大, 可溶岩成土速率缓慢, 土层薄, 容许土壤流失量低, 水土流失危险度高等特点, 是我国贫困和环境退化问题最为严重的地区<sup>[10-11]</sup>。本文选

择典型岩溶地区的桂林寨底地下河系统为研究单元, 通过激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)技术对该系统内的含水岩组(碳酸盐岩)中稀土元素进行分析测试, 揭示该地区碳酸盐岩中稀土元素地球化学特征, 为进一步研究稀土元素的“示踪”和“指示”作用做铺垫, 对在岩溶地区运用稀土元素解决相关地质科学问题有一定的积极意义。

## 1 研究区地质概况

研究区历史上经历了广西运动, 印支运动、燕山运动及喜山运动, 其中又以早古生代末广西运动最为强烈, 形成基底岩系的褶皱和变质。中生代期间, 印支运动盖层褶皱平缓, 形成南北向弧形构造。燕山运动新华夏系构造和北西向断裂构成先后复合叠加改造前期构造。未发现第四纪以来的断层或与之有关的继承性断裂活动, 挽近构造活动主要呈现为缓慢的上升运动。通过碳酸盐岩沉积相研究认为该地区主要经历了三种早成岩环境: 海水成岩环境、大气水成岩环境和混合水成岩环境<sup>[12]</sup>。

收稿日期: 2015-12-18; 修回日期: 2016-04-25; 接受日期: 2016-05-20

基金项目: 中国地质科学院岩溶地质研究所基本科研业务费项目(2014023); 中国地质调查局地质调查项目(1212011121164)

作者简介: 樊连杰, 助理研究员, 主要从事岩溶水文地球化学研究。E-mail: fanlianjie@karst.ac.cn.

研究区内主要出露地层特征如下:泥盆系下统莲花组( $D_1l$ )地层,以紫红、暗紫、灰绿、浅灰色等为主,底部为含砾砂岩,岩屑石英砂岩、石英杂砂岩夹泥质粉砂岩、粉砂质泥岩、泥岩等;泥盆系中统信都组下段( $D_2x^1$ ),为一套浅海相到滨海相的碎屑岩。主要岩性为砖红、紫红、紫灰色中至厚层泥质粉砂岩、粉砂质泥岩、中~薄层泥岩、页岩夹泥质砂岩、石英杂砂岩,厚度85~105 m。信都组上段( $D_2x^2$ ),为一套浅海相到滨海相的碎屑岩,主要为一套砖红、紫灰~浅灰色中至厚层状石英砂岩夹中至薄层泥岩、粉砂质泥岩;塘家湾组( $D_2t$ )地层为浅海相碳酸盐岩,富含生物化石,总厚度82~500 m。东岗岭组( $D_2d$ )主要由灰~深灰色中至薄层疙瘩状泥质灰岩、泥灰岩,及生物或生物屑灰岩夹钙质泥岩组成;泥盆系上统巴漆组( $D_3b$ )以深灰色薄层灰岩夹薄层硅质岩、硅质条带为主,下部夹灰黑色含炭质灰岩厚度24~143 m;桂林组( $D_3g$ )以浅灰色~灰白色为主,岩性为中至厚层状灰岩、白云岩,偶夹钙质页岩;厚度352~435 m。东村组( $D_3d$ )该岩层组以中~厚层状浅灰~灰白色灰岩、白云质灰岩、白云岩为主,总厚度764 m;额头村组( $D_3e$ )为浅灰~灰白色局部深灰色中厚层状灰岩夹泥质灰岩、生物屑灰岩、微晶砂屑灰岩。融县组( $D_3r$ )岩性为一套浅灰色中~厚层微晶粒屑灰岩、生物碎屑灰岩。

## 2 碳酸盐岩样品采集与 LA-ICP-MS 分析

在研究区内采集岩石样品30件(图1),将样品分为碳酸岩盐和碎屑岩两大类,其中碎屑岩有5件,占样品总数的17%,剩余25件为碳酸岩盐。样品选取块状的碳酸盐岩,去掉表面的风化层,敲碎并去除次生的和重结晶的碳酸盐脉。将处理好的样品进行清洗,用圆盘粉碎机细碎。细碎好的样品用玛瑙钵、玛瑙球为容器的无污染球磨机磨至200目。

样品中的稀土元素分析在中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室完成,采用电感耦合等离子体质谱仪(Agilent7500a)技术(ICP-MS)进行测试。用于ICP-MS分析的样品处理如下:①将200目样品置于105℃烘箱中烘干12 h;②准确称取粉末样品50 mg置于聚四氟乙烯溶样弹中;③先后依次缓慢加入1 mL高纯硝酸和1 mL高纯氢氟酸;④将聚四氟乙烯溶样弹放入钢套,拧紧后置于190℃烘箱中加热24 h以上;⑤待溶样弹冷却,开盖后置于140℃电热板上蒸干,然后加入1 mL硝酸并再次蒸干(确保溶样弹壁无液体);

⑥加入1 mL高纯硝酸、1 mL MQ水和1 mL内标In(浓度1  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ),再次将聚四氟乙烯溶样弹放入钢套,拧紧后置于190℃烘箱中加热12 h以上;⑦将溶液转入聚乙烯料瓶中,并用2%硝酸稀释至100 g以备ICP-MS测试<sup>[13]</sup>。样品测试精度优于5%。

## 3 结果与讨论

### 3.1 稀土元素含量特征

稀土元素含量测试结果和特征参数见表1。从表1测定结果可以看出,岩石样品的稀土元素总量( $\sum\text{REEs}$ )为1.16~432.27  $\mu\text{g}/\text{g}$ ,平均值为50.33  $\mu\text{g}/\text{g}$ , $\sum\text{REEs}$ 含量相差较大, $\sum\text{REEs}$ 较大值样品编号为YS01、YS02、YS03、YS05、YS26,其 $\sum\text{REEs}$ 分别为336.22、71.49、231.66、432.27、351.55  $\mu\text{g}/\text{g}$ ,平均值为284.68  $\mu\text{g}/\text{g}$ ,该5件样品均采自中泥盆统信都组地层( $D_2x$ )中,为一套浅海相到滨海相的碎屑岩,岩性主要为泥质粉砂岩,该地层岩石中 $\sum\text{REEs}$ 远远高于其他地层岩石,稀土元素在碳酸岩盐中含量一般较低<sup>[14-15]</sup>。除去这些较高值点,剩余25件碳酸岩盐样品的 $\sum\text{REEs}$ 为1.16~16.14  $\mu\text{g}/\text{g}$ ,平均值为3.47  $\mu\text{g}/\text{g}$ ,明显小于碎屑岩中稀土元素含量,其中 $D_2t$ 塘家湾组灰岩、白云岩, $\sum\text{REEs}$ 为2.10~4.29  $\mu\text{g}/\text{g}$ ,平均值为2.71  $\mu\text{g}/\text{g}$ ;  $D_3d$ 东村组厚层灰岩的 $\sum\text{REEs}$ 为1.16~6.55  $\mu\text{g}/\text{g}$ ,平均值为2.76  $\mu\text{g}/\text{g}$ ;  $D_3e$ 额头村组灰岩及白云质灰岩的 $\sum\text{REEs}$ 为1.78~4.80  $\mu\text{g}/\text{g}$ ,平均值为3.29  $\mu\text{g}/\text{g}$ ;  $D_3g$ 桂林组灰岩、白云质灰岩的 $\sum\text{REEs}$ 为6.05  $\mu\text{g}/\text{g}$ ;  $D_3r$ 融县组粒屑灰岩、生物碎屑灰岩的 $\sum\text{REEs}$ 为16.14  $\mu\text{g}/\text{g}$ 。反映了碳酸盐岩稀土元素含量较低这一典型特征。

总体上研究区内岩石 $\sum\text{REEs}$ 变化较大,不同地层岩性间差异性明显,从地层岩性看,信都组泥质粉砂岩( $D_2x$ )的 $\sum\text{REEs}$ 值最高,其次为融县组( $D_3r$ )厚层灰岩和桂林组灰岩( $D_3g$ ),东村组后层灰岩和额头村组灰岩及白云质灰岩的 $\sum\text{REEs}$ 值较低。

### 3.2 稀土元素配分模式及 Eu、Ce 异常

沉积岩稀土元素的标准化通常采用北美页岩(NASC)作为标准,中泥盆统信都组( $D_2x$ )泥质粉砂岩稀土元素经过北美页岩标准化后曲线如图2a所示,具有略轻稀土富集的右倾特征,反映轻重稀土元素分异程度的参数 $\text{La}_N/\text{Yb}_N$ 值为1.14~1.31,平均值为1.24,也表明轻稀土元素相对富集; $\delta\text{Eu}=0.42\sim1.04$ ,平均值为0.85, Eu表现出一定程度的负异常, $\delta\text{Ce}=0.96\sim1.02$ ,平均值为0.98, Ce表现为无异常或较弱的负异常。

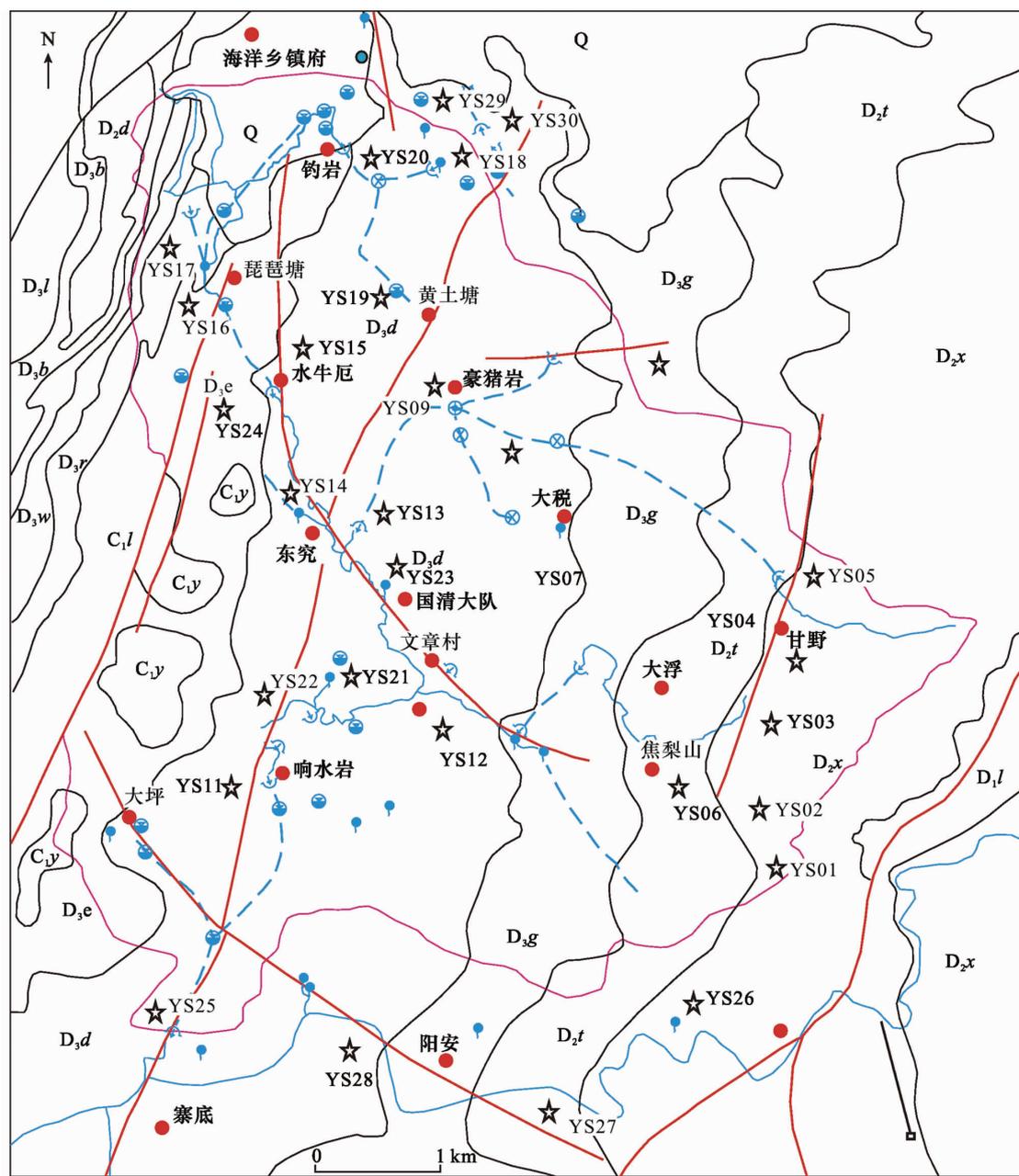


图1 研究区水文地质简图

Fig. 1 Hydrogeological map of the study area

D<sub>1</sub>l—莲花山组石英砂岩夹泥岩; D<sub>2</sub>x—信都组粗砂岩、砂岩; D<sub>2</sub>t—塘家湾组灰岩、白云岩; D<sub>2</sub>d—东岗岭组泥质灰岩; D<sub>3</sub>b—巴漆组灰岩夹硅质岩; D<sub>3</sub>g—桂林组灰岩、白云质灰岩; D<sub>3</sub>d—东村组厚层灰岩; D<sub>3</sub>e—额头村组灰岩及白云质灰岩; D<sub>3</sub>r—融县组粗粒屑灰岩、生物碎屑灰岩; D<sub>3</sub>l—榴江组薄层状硅质岩; D<sub>3</sub>w—五指山组灰岩夹钙质泥岩; C<sub>1</sub>l—鹿寨组页岩、板岩夹灰岩; C<sub>1</sub>y—尧云岭组灰岩、含泥质灰岩; Q—第四系松散层。

D<sub>2</sub>t 塘家湾组白云质灰岩在北美页岩标准化后的配分图解中(图2b),整体上表现为重稀土元素富集的左倾特征,  $La_N/Yb_N = 0.59 \sim 1.11$ , 平均值为 0.80, 明显不同于 D<sub>2</sub>x 地层泥质粉砂岩、砂岩;  $\delta Ce = 0.69$

$\sim 0.92$ , 平均值为 0.79, 具有较明显的 Ce 负异常;  $\delta Eu = 0.72 \sim 1.00$ , 平均值为 0.89, Eu 表现为微弱的负异常。

D<sub>3</sub>d 东村组厚层灰岩是研究区内出露面积最多

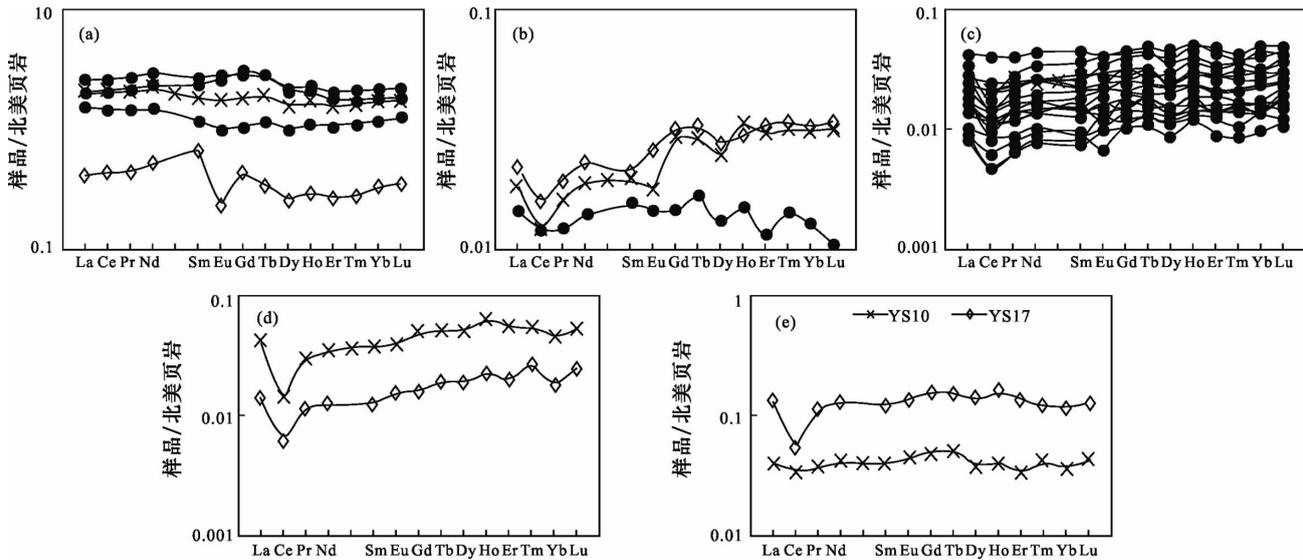


图2 不同岩石北美页岩标准化稀土配分曲线

Fig. 2 NASC-normalized REEs partitioning curves of different rock

的岩石,北美页岩标准化后的稀土配分曲线如图2c所示,曲线整体上呈左倾模式, $La_N/Yb_N = 0.54 \sim 1.14$ ,平均值为0.84,表现出一定程度的重稀土富集,整体上重稀土富集程度与D<sub>2</sub>t塘家湾组白云质灰岩相似,且明显不同于D<sub>2</sub>x泥质粉砂岩; $\delta Ce = 0.52 \sim 0.97$ ,平均值为0.74,Ce表现出较明显的负异常; $\delta Eu = 0.64 \sim 1.31$ ,平均值为0.99,Eu总体上无异常或异常不明显。

D<sub>3</sub>e 额头村组中厚层状灰岩夹泥质灰岩、生物屑灰岩,北美页岩标准化配分曲线(图2d)表现出左倾特征, $La_N/Yb_N = 0.78 \sim 0.91$ ,平均值为0.84,反映出一定程度的重稀土元素富集, $\delta Ce = 0.39 \sim 0.50$ ,平均值为0.44,Ce具有较明显的负异常, $\delta Eu = 0.90 \sim 1.10$ ,平均值为1.00,Eu无异常或异常不明显。

D<sub>3</sub>r 融县组厚层灰岩,北美页岩标准化模式如图2e中YS17曲线所示,具有略右倾特征, $La_N/Yb_N$ 为1.18,表现出一定程度的轻稀土富集, $\delta Ce = 0.45$ ,Ce具有较明显的负异常, $\delta Eu = 0.97$ ,Eu无异常或微弱负异常。

D<sub>3</sub>g 桂林组灰岩、白云质灰岩,北美页岩标准化模式如图2e中YS10曲线所示,具有略右倾特征, $La_N/Yb_N = 1.10$ ,表现出一定程度的轻稀土富集, $\delta Ce = 0.88$ ,Ce表现出微弱的负异常, $\delta Eu = 1.03$ ,Eu无异常或微弱正异常。

### 3.3 稀土元素特征对碳酸盐岩形成环境的指示意义

碳酸盐岩作为内源沉积作用的产物,在相同沉

积环境下,其原始元素组成主要受控于海水,稀土元素也不例外。不同的自然流体具有不同的REEs配分特征,处于不同氧化还原环境的流体又具有不同程度的Ce、Eu异常<sup>[16]</sup>。北美页岩标准化后的海水REEs具有轻稀土亏损、负Ce异常的特征<sup>[17-18]</sup>。河水的REEs除了无明显的Ce异常外,表现出轻稀土亏损、重稀土富集的特征<sup>[19]</sup>。在不同自然流体中沉积或成岩形成的岩石通常具有同流体相似的REEs地球化学特征,如沉积于海水的碳酸盐岩通常具有不同程度的负Ce异常,与热液有关的沉积物常常具有显著的正Eu异常<sup>[20-21]</sup>。由以上岩石REEs地球化学分析原理及研究区绝大部分碳酸盐岩的REEs配分模式,可得出研究区碳酸盐岩具有与海水相类似的REEs配分特征,表明沉积成岩流体均为海水。从图2b、c、d、e中可以看出研究区碳酸盐岩具有较明显的负Ce异常的特征,表明研究区碳酸盐沉积于开放的海水环境。研究区碳酸盐岩中稀土元素整体上表现为重稀土元素相对于轻稀土元素富集的特征,不同于碎屑岩的轻稀土相对富集的特征。这与海相碳酸盐岩和现代海水显示出的重稀土元素相对于轻稀土元素明显富集的特征相吻合<sup>[17-18]</sup>,与前人在该地区通过碳酸盐岩沉积相研究认为该地区主要经历的海水成岩环境相吻合<sup>[12]</sup>。

Eu异常的形成与其在自然界中的价态( $Eu^{2+}$ 、 $Eu^{3+}$ )有关,在还原条件下主要以 $Eu^{2+}$ 存在,此时由于电荷数的减少和离子半径的相对增大,常表现出与其他三价稀土元素不同的地球化学性质,在地

表1 桂林寨底岩石样品中稀土元素含量及其特征参数  
Table 1 Rare earth elements content and their characteristic parameters of rock samples from Zhaidi in Guilin district

样品编号	稀土元素含量(μg/g)														ΣREEs (μg/g)	LREEs (μg/g)	HREEs (μg/g)	LREEs /HREEs	La <sub>N</sub> /Yb <sub>N</sub>	δEu	δCe	
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu								Y
YS01	68.499	142.600	16.678	61.172	10.920	2.128	9.609	1.563	9.150	1.817	5.368	0.820	5.132	0.758	50.849	336.22	302.00	34.22	8.83	1.26	0.98	1.00
YS02	13.318	29.220	3.498	14.529	3.983	0.278	2.310	0.275	1.548	0.313	0.926	0.141	0.995	0.156	8.282	71.49	64.83	6.66	9.73	1.26	0.42	1.02
YS03	50.405	97.995	11.972	41.121	7.223	1.196	5.504	0.939	5.763	1.188	3.626	0.553	3.618	0.561	33.309	231.66	209.91	21.75	9.65	1.31	0.89	0.95
YS04	0.580	0.795	0.128	0.511	0.117	0.021	0.155	0.023	0.143	0.035	0.104	0.016	0.093	0.014	1.854	2.74	2.15	0.58	3.69	0.59	0.72	0.69
YS05	83.788	177.633	21.428	81.498	16.015	3.454	15.182	2.310	12.879	2.440	7.050	1.072	6.546	0.975	66.874	432.27	383.82	48.45	7.92	1.21	1.04	0.99
YS06	0.692	1.050	0.151	0.621	0.124	0.031	0.165	0.026	0.161	0.031	0.114	0.017	0.095	0.015	1.684	3.29	2.67	0.62	4.28	0.69	1.00	0.77
YS07	0.767	1.366	0.181	0.644	0.151	0.035	0.138	0.025	0.138	0.029	0.086	0.014	0.084	0.013	1.083	3.67	3.14	0.53	5.97	0.86	1.13	0.87
YS08	0.475	0.766	0.103	0.402	0.083	0.015	0.081	0.015	0.072	0.015	0.049	0.007	0.039	0.008	0.598	2.13	1.84	0.28	6.48	1.14	0.86	0.82
YS09	0.702	0.901	0.138	0.521	0.123	0.026	0.173	0.021	0.160	0.039	0.106	0.018	0.091	0.015	1.666	3.03	2.41	0.62	3.86	0.72	0.80	0.68
YS10	1.259	2.279	0.296	1.121	0.226	0.053	0.254	0.040	0.216	0.042	0.117	0.021	0.108	0.019	1.489	6.05	5.23	0.82	6.41	1.10	1.03	0.88
YS11	1.339	2.653	0.312	1.170	0.258	0.047	0.218	0.035	0.197	0.042	0.115	0.017	0.131	0.019	1.317	6.55	5.78	0.77	7.46	0.96	0.94	0.97
YS12	0.426	0.700	0.094	0.353	0.074	0.020	0.071	0.015	0.080	0.020	0.042	0.008	0.037	0.008	0.607	1.95	1.67	0.28	5.87	1.08	1.31	0.83
YS13	0.289	0.416	0.061	0.252	0.056	0.008	0.059	0.010	0.060	0.013	0.044	0.007	0.040	0.009	0.620	1.32	1.08	0.24	4.44	0.68	0.64	0.74
YS14	0.824	1.571	0.189	0.704	0.161	0.033	0.159	0.026	0.126	0.031	0.092	0.015	0.086	0.013	1.145	4.03	3.48	0.55	6.34	0.91	0.97	0.94
YS15	0.526	0.901	0.125	0.446	0.105	0.025	0.106	0.019	0.123	0.025	0.070	0.010	0.069	0.011	0.956	2.56	2.13	0.43	4.90	0.72	1.13	0.83
YS16	1.357	0.951	0.241	0.939	0.219	0.046	0.257	0.041	0.302	0.067	0.194	0.027	0.140	0.023	3.240	4.80	3.75	1.05	3.57	0.91	0.90	0.39
YS17	4.275	3.687	0.874	3.589	0.737	0.162	8.828	0.122	0.778	0.165	0.459	0.062	0.341	0.057	7.331	16.14	13.32	2.81	4.74	1.18	1.00	0.45
YS18	0.910	0.810	0.166	0.716	0.135	0.040	0.205	0.032	0.220	0.052	0.161	0.020	0.148	0.021	2.569	3.64	2.78	0.86	3.23	0.58	1.10	0.49
YS19	0.273	0.295	0.047	0.210	0.041	0.012	0.073	0.011	0.072	0.016	0.054	0.008	0.047	0.007	0.886	1.17	0.88	0.29	3.04	0.54	0.93	0.61
YS20	0.619	0.551	0.117	0.463	0.083	0.024	0.135	0.019	0.129	0.033	0.084	0.015	0.089	0.017	1.624	2.38	1.86	0.52	3.56	0.66	1.01	0.48
YS21	0.743	1.342	0.166	0.690	0.127	0.028	0.127	0.024	0.139	0.029	0.095	0.013	0.078	0.013	1.075	3.61	3.10	0.52	6.00	0.90	1.05	0.90
YS22	0.316	0.563	0.069	0.276	0.050	0.011	0.051	0.009	0.047	0.013	0.030	0.004	0.027	0.005	0.379	1.47	1.29	0.19	6.91	1.10	1.05	0.90
YS23	0.520	0.669	0.108	0.373	0.098	0.013	0.099	0.014	0.085	0.020	0.062	0.008	0.048	0.006	0.971	2.12	1.78	0.34	5.20	1.03	0.61	0.67
YS24	0.449	0.424	0.091	0.348	0.074	0.019	0.084	0.015	0.108	0.024	0.068	0.013	0.055	0.011	1.249	1.78	1.40	0.38	3.72	0.78	1.10	0.50
YS25	0.542	0.740	0.114	0.447	0.083	0.017	0.105	0.015	0.112	0.025	0.067	0.010	0.065	0.010	1.087	2.35	1.94	0.41	4.74	0.79	0.86	0.70
YS26	65.759	138.219	17.622	66.424	13.765	3.111	16.593	2.313	12.188	2.250	6.173	0.875	5.442	0.820	64.353	351.55	304.90	46.65	6.54	1.14	0.95	0.96
YS27	0.456	0.802	0.094	0.379	0.093	0.017	0.073	0.013	0.073	0.016	0.037	0.007	0.039	0.005	0.520	2.10	1.84	0.26	6.99	1.11	0.98	0.92
YS28	0.458	0.759	0.107	0.377	0.090	0.019	0.091	0.012	0.091	0.017	0.045	0.007	0.051	0.010	0.721	2.13	1.81	0.32	5.59	0.86	0.97	0.81
YS29	0.298	0.294	0.050	0.220	0.046	0.016	0.057	0.010	0.063	0.014	0.041	0.005	0.040	0.005	0.681	1.16	0.92	0.24	3.93	0.71	1.41	0.56
YS30	1.103	1.099	0.225	0.898	0.205	0.049	0.230	0.038	0.250	0.054	0.146	0.019	0.117	0.020	2.234	4.45	3.58	0.87	4.10	0.89	1.06	0.52

质地球化学过程中与其他稀土元素发生分离,形成Eu的正异常或负异常<sup>[22]</sup>,研究区碳酸盐岩Eu表现出无异常或异常不明显,说明当时的沉积环境并非还原条件。自然界中Ce常以 $Ce^{3+}$ 和 $Ce^{4+}$ 两种价态存在。Ce异常的形成取决于沉积环境的氧化还原条件,由于电荷数的增减和离子半径的变化,使其与相邻其他稀土元素之间在地球化学行为上表现出一定差异,产生Ce与相邻元素之间的分离,因而常表现为Ce负异常或正异常,研究表明稀土元素中Ce和Eu的变价现象较为突出<sup>[23-24]</sup>,在强碱性氧化环境中, $Ce^{3+}$ 将不断氧化而迁移: $Ce^{3+} + 4OH^- = Ce(OH)_4 + e^-$ , $Ce(OH)_4 = Ce^{4+} + 4OH^-$ ,在强酸性还原环境中, $Eu^{3+}$ 将被还原而迁移: $Eu^{3+} + e^- = Eu^{2+}$ ,这就决定了Ce和Eu随环境变迁,容易与三价稀土元素相分离。在氧化环境的大洋海水中, $Ce^{3+}$ 易于氧化成难溶于水的 $Ce^{4+}$ 而以 $CeO_2$ 的形式从水中优先分离出来,从而使海水中具有明显的负Ce异常特征。海洋沉积物在沉积时,将溶解于海水中的REEs吸附于沉积物中,从而使海洋沉积物具有明显的负Ce异常特征。研究区内碳酸盐岩表现出较明显的Ce负异常,说明当时的沉积环境可能是氧化环境条件。

#### 4 结论

研究区内碎屑岩 $\Sigma$ REEs含量明显高于碳酸盐岩 $\Sigma$ REEs含量,碳酸盐岩中 $\Sigma$ REEs含量较低,碳酸盐岩不同地层岩性间又具有一定的差异性,总体上信都组泥质粉砂岩( $D_{2x}$ )的 $\Sigma$ REEs值最高,其次为融县组( $D_{3r}$ )厚层灰岩和桂林组灰岩( $D_{3g}$ ),东村组后层灰岩和额头村组灰岩及白云质灰岩 $\Sigma$ REEs值较低。碳酸盐岩中稀土元素整体上表现为重稀土元素相对于轻稀土元素富集的特征,且Ce具有较明显的负异常,而Eu无异常或异常不明显,明显不同于碎屑岩的轻稀土相对富集、Eu负异常和Ce无异常或异常不明显的特征。稀土元素的这些特征表明该地区碳酸盐岩的形成环境为氧化-海相碳酸盐岩沉积环境,为今后通过碳酸盐岩稀土元素的研究探讨岩溶地区碳酸盐岩的沉积环境提供了科学依据。

#### 5 参考文献

[1] 赵振华编著. 微量元素地球化学原理[M]. 北京:科学出版社, 1997:56-187.  
Zhao Z H. Principle of Trace Element Geochemistry [M]. Beijing: Science Press, 1997:56-187.

[2] Henderson P 编著. 稀土元素地球化学[M]. 北京:地质出版社, 1989:195-213.  
Henderson P. Rare Earth Element Geochemistry [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1989:195-213.

[3] 张虎才, 张文翔, 常凤琴, 等. 稀土元素在湖相沉积中的地球化学分异——以柴达木盆地贝壳堤剖面为例[J]. 中国科学(D辑), 2009, 39(8):1160-1168.  
Zhang H C, Zhang W X, Chang F Q, et al. Geochemical Fractionation of Rare Earth Elements in Lacustrine Deposits from Qaidam Basin [J]. Science Chinese D—Earth Science, 2009, 39(8):1160-1168.

[4] 李军, 桑树勋, 林会喜, 等. 渤海湾盆地石炭二叠系稀土元素特征及其地质意义[J]. 沉积学报, 2007, 25(4):589-596.  
Li J, Sang S Y, Lin H X et al. REE Characteristics and Its Geological Significance of the Permo-carboniferous in Bohaiwan Basin [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2007, 25(4):589-596.

[5] Bolhar R, Vankranendonk M. A Non-marine Depositional Setting for the Northern Fortescue Group, Pilbara Craton, Inferred from Trace Element Geochemistry of Stromatolitic Carbonates [J]. Precambrian Research, 2007, 155(3-4):229-250.

[6] Han R S, Liu C Q, Emmanuel J M C, et al. REE Geochemistry of Altered Tectonites in the Huize Base-metal District, Yunnan, China [J]. Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis, 2012, 12:127-146.

[7] 秦燕, 王登梁, 梁婷, 等. 广西大厂锡多金属矿区深部碳酸盐岩的稀土元素特征及其地质意义[J]. 岩矿测试, 2014, 33(2):296-302.  
Qin Y, Wang D H, Liang T, et al. Characteristics of Rare Earth Elements in the Deep Carbonate Rocks and Their Geological Significance in the Dachang Tin-polymetallic Deposit of Guangxi [J]. Rock and Mineral Analysis, 2014, 33(2):296-302.

[8] Lai X D, Yang X Y, Sun W D. Geochemical Constraints on Genesis of Dolomite Marble in the Bayan Obo REE-Nb-Fe Deposit, Inner Mongolia: Implications for REE Mineralization [J]. Journal of Asian Earth Sciences, 2012, 57:90-102.

[9] 伊海生, 林金辉, 赵西西, 等. 西藏高原沱沱河盆地渐新世—中新世湖相碳酸盐岩稀土元素地球化学特征与正钕异常成因初探[J]. 沉积学报, 2008, 26(1):1-10.  
Yi H S, Lin J H, Zhao X X, et al. Geochemistry of Rare Earth Elements and Origin of Positive Europium Anomaly in Miocene-Oligocene Lacustrine Carbonates from Tuotuohe Basin of Tibetan Plateau [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2008, 26(1):1-10.

- [10] 蒋忠诚,裴建国,夏日元,等.我国“十一五”期间的岩溶研究进展与重要活动[J].中国岩溶,2010,29(4):349-354.  
Jiang Z C, Pei J G, Xia R Y, et al. Progresses and Important Activities of Karst Research During the 11th Five-year Plan in China[J]. Carsologica Sinica, 2010, 29(4):349-354.
- [11] 熊平生,袁道先,谢世友.我国南方岩溶山区石漠化基本问题研究进展[J].中国岩溶,2010,29(4):355-362.  
Xiong P S, Yuan D X, Xie S Y. Progress of Research on Rocky Desertification in South China Karst Mountain [J]. Carsologica Sinica, 2010, 29(4):355-362.
- [12] Klindworth C, Schneider W, 刘效曾.桂林唐家湾剖面中-上泥盆统碳酸盐岩沉积相和成岩作用[J].岩相古地理,1993,13(3):9-17.  
Klindworth C, Schneider W, Liu X Z. Sedimentary Facies and Diagenesis of the Middle and Upper Devonian Carbonate Rocks in the Tangjiawan Section, Guilin [J]. Lithofacies and Paleo Geography, 1993, 13(3):9-17.
- [13] 何红蓼,李冰,韩丽荣,等.封闭压力酸溶-ICP-MS法分析地质样品中47个元素的评价[J].分析试验室,2002,21(5):8-12.  
He H L, LI B, Han L R, et al. Evaluation of Determining 47 Elements in Geological Samples by Pressurized Acid Digestion-ICPMS [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2002, 21(5):8-12.
- [14] 张莉,季宏兵,高杰,等.贵州碳酸盐岩风化壳主元素、微量元素及稀土元素的地球化学特征[J].地球化学,2015,44(4):323-336.  
Zhang L, Ji H B, Gao J, et al. Geochemical Characteristics of Major, Trace and Rare Earth Elements in Typical Carbonate Weathered Profiles of Guizhou Plateau [J]. Geochimica, 2015, 44(4):323-336.
- [15] 杨瑞东.贵阳地区碳酸盐岩风化红黏土剖面稀土、微量元素分布特征[J].地质论评,2008,54(3):409-418.  
Yang R D. The Distribution of Rare Elements and Trace Elements in Latecritic Profile; Implication for Karst Environment [J]. Geological Review, 2008, 54(3):409-418.
- [16] 余新亚,李平平,邹华耀,等.川北元坝气田二叠系长兴组白云岩稀土元素地球化学特征及其指示意义[J].古地理学报,2015,17(3):309-320.  
Yu X Y, Li P P, Zhou H Y, et al. Rare Earth Element Geochemistry of Dolostones and Its Indicative Significance of the Permian Changxing Formation in Yuanba Gasfield, Northern Sichuan Basin [J]. Journal of Palaeogeography, 2015, 17(3):309-320.
- [17] 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, 79:37-55.
- [18] Zhang J, Nozaki Y. Rare Earth Elements and Yttrium in Seawater; ICP-MS Determinations in the East Caroline, Coral Sea, and South Fiji Basins of the Western South Pacific Ocean [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1996, 60:4631-4644.
- [19] Goldstein S J, Jacobsen S B. Rare Earth Elements in River Waters [J]. Earth and Planetary Science Letters, 1988, 89:35-47.
- [20] 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.
- [21] Olivier N, Boyet M. Rare Earth and Trace Elements of Microbialites in Upper Jurassic Coral-and Sponge-Microbialite Reefs [J]. Chemical Geology, 2006, 230:105-123.
- [22] 席明杰,马生明,朱立新,等.内蒙古准苏吉花铜钼矿床稀土元素特征及对成矿作用的约束[J].中国稀土学报,2013,31(4):503-512.  
Xi M J, Ma S M, Zhu L X, et al. Characteristics of Rare Earth Elements and Constraints on Mineralization from Zhunsujihua Copper-Molybdenum Deposit in Inner Mongolia [J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2013, 31(4):503-512.
- [23] Lai X D, Yang X Y, Sun W D. Geochemical Constraints on Genesis of Dolomite Marble in the Bayan Obo REE-Nb-Fe Deposit, Inner Mongolia; Implications for REE Mineralization [J]. Journal of Asian Earth Sciences, 2012, 57:90-102.
- [24] Han R S, Liu C Q, Emmanuel J M C, et al. REE Geochemistry of Altered Tectonites in the Huize Base-metal District, Yunnan, China [J]. Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis, 2012, 12:127-146.

## Rare Earth Element Geochemistry of Carbonate Rocks and Its Formation Environment of Zhaidi Underground River in Guilin by LA-ICP-MS

FAN Lian-jie, PEI Jian-guo, ZHAO Liang-jie, LIN Yong-sheng, LU Li, WANG Zhe

(Institute of Karst Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Key Laboratory of Karst Dynamics, Ministry of Land and Resources & Guangxi, Guilin 541004, China)

**Abstract:** Rare earth elements as the important indicator is to research the forming condition and the environmental characteristics of sedimentary rocks, but it's lack of the research in the underground river system carbonate formation in Guilin Karst region environment. The REEs of limestone samples in Zhaidi underground river in Guilin, by Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (LA-ICP-MS) have been analyzed and the process is presented in this paper. The results indicate that the total rare earth elements (REEs) contents of carbonate rock are low. There are differences in the concentrations of rare earth elements between carbonate rocks of different strata. The results showed that the amount of the REEs ( $\Sigma$ REEs) in Xindu formation sandstone is the highest, followed by Rongxian formation ( $D_3r$ ) thick limestone and Guilin formation Limestone ( $D_3g$ ), Dongcun formation thick-layer limestone ( $D_3d$ ) and Etoucun formation limestone, dolomite limestone ( $D_3e$ ) with low REEs concentration. The shale Northern American Shale Composite (NASC)-normalized REEs patterns display heavyrareearthelement is enriched relative tolightrareearthelement, with negative Ce anomalies and no Eu anomalies. The REE patterns of carbonate rocks are completely different from Klastic rock. There has a REE pattern with negative Eu anomalies and no Eu anomalies for clastic rock. These characteristics of rare earth elements indicate that the sedimentary environment is oxidation and marine carbonatesedimentary environment.

**Key words:** Karst region; formation environment of carbonate; rare earth element; Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry