

DOI:10.19751/j.cnki.61-1149/p.2021.04.004

塔里木盆地西北缘二叠纪生物礁灰岩 地球化学特征及其地质意义

王庆同,王志军*,王海根,王立志,刘世彬,张晓磊

(中国地质调查局烟台海岸带地质调查中心,山东 烟台 264004)

摘要:塔里木盆地西北缘早二叠世出露块状藻礁灰岩,是形成油气藏的重要目标层。为研究其地球化学特征,对藻礁灰岩的微量元素、稀土元素进行系统的测试。研究表明:研究区的藻礁灰岩样品中具有LREE亏损、负Ce异常、正Gd异常等较为典型的海水稀土配分型式,与现代浅海特征相似。Y/Ho值、Er/Nd值较高,Th极低,表明其未受到陆源碎屑的影响; δCe 具有中等到弱的负异常, δU 值 <1 、 $\text{V}/(\text{V}+\text{Ni})$ 值在 $0.16\sim0.20$ 、 V/Sc 值在 $4.28\sim5.14$,均表明藻礁灰岩形成于氧化环境。 Sr/Ba 为 $16.19\sim25.77$,表明海水处于较咸化环境; Sr/Cu 为 $176.42\sim361.54$,指示了干旱的气候条件。综合各项地球化学特征认为塔里木盆地西北缘的藻礁灰岩形成于局限碳酸盐台地环境。

关键词:生物礁灰岩;微量元素;地球化学;二叠系;塔里木盆地西北缘

中图分类号:P591

文献标志码:A

文章编号:1009-6248(2021)04-0049-10

Geochemical Characteristics and Geological Significance of Permian Reef Limestone in the Northwest of Tarim Basin

WANG Qingtong, WANG Zhijun*, WANG Haigen, WANG Lizhi, LIU Shibin, ZHANG Xiaolei

(Yantai Geological Survey Center of Coastal Zone, China Geological Survey, Yantai 264004, Shandong, China)

Abstract: In the northwest of Tarim basin, the Early Permian section exposed thick layer of algae reef limestone, which is an important target layer for the oil-gas prospecting areas. The trace elements of the algae reef limestone showed a seawater-like pattern of LREE depletion, negative Ce anomaly and positive Gd anomaly. The high Y/Ho and Er/Nd, and the extremely low Th indicate that it was not affected by terrestrial debris. δCe had moderate to weak negative anomalies, $\delta\text{U}<1$, $\text{V}/(\text{V}+\text{Ni})$ between $0.16\sim0.20$ and V/Sc between $4.28\sim5.14$ indicate that algal reef limestone formed in an oxidizing environment. Sr/Ba is between $16.19\sim25.77$, indicating that the seawater was in a saline environment. Sr/Cu is between $176.42\sim361.54$, indicating the arid climatic condition. Based on various geochemical characteristics, it is inferred that the algae reef

收稿日期:2020-08-20;修回日期:2021-03-29

基金项目:中国地质调查局地质调查项目“新疆1:5万卡克、色帕巴衣幅区域地质矿产调查”(1212011220661)、“渤海海峡南部海岸带综合地质调查”(DD20211578)。

作者简介:王庆同(1981-),男,高级工程师,从事区域地质调查、矿产勘查方面工作。E-mail: 44305591@qq.com。

*通讯作者:王志军(1978-),男,高级工程师,从事区域地质调查、矿产勘查方面工作。E-mail: 9684688@qq.com。

limestone in the northwest of Tarim basin was formed in a limited carbonate platform environment.

Keywords: reef limestone; trace elements; geochemical; Permian; the northwest of Tarim basin

碳酸盐岩中元素的组成和分配规律受其自身化学性质和古海水环境的控制,利用碳酸盐岩中元素的组成和分配规律来反演沉积环境和古海水的组成是地球科学研究的热点之一。稀土元素和 Y(REE + Y 或 REY)是一类特殊的化学元素系列,被誉为地球化学的指示剂和示踪剂(赵振华,2016)。稀土元素在地表不同水体中有不同的分配方式,碳酸盐岩中稀土元素多继承于海水,除此之外还受到陆源碎屑补给和成岩作用的影响(Bolhar, et al., 2004)。氧化还原敏感元素在沉积岩中的富集程度(比值)也能较好的反演沉积水体在沉积时的氧化还原状态(常华进,2008)。因此,越来越多的学者利用岩石矿物中微量、稀土元素的特征(比值)来恢复碳酸盐岩的古环境和古气候(Tribovillard, et al., 2006; 陈松等,2013a; 翟大兴等,2015)。

塔里木盆地西北缘二叠纪发育良好的藻礁灰岩。藻礁灰岩是一种由藻黏结岩构成的石灰岩,以其良好的孔隙度、较高的渗透率而成为良好的油气藏储层。藻礁灰岩中的有机质含量相对较高,还可能构成烃源岩。前人对礁灰岩的时空分布和岩石、岩相学对比研究,建立了礁滩碳酸盐沉积模式,分析油气储存意义(王黎栋等,2006; 罗金海等,2007; 吕修祥等,2014)。但缺乏对微量、稀土元素区域上的研究。笔者拟通过对礁灰岩系统的采样和测试,分析岩石的地球化学特征来还原塔里木西北缘二叠纪的沉积环境。

1 研究区地质概况

研究区位于新疆南部克族自治州,大地构造位置上属于塔里木盆地西北缘,北部受南天山造山带、南部受柯坪逆冲断裂带联合控制(图 1)。地层区划上属塔里木-南疆地层大区,塔北地层分区的柯坪地层小区。区内晚石炭世一二叠纪沉积了巨厚的碳酸盐岩,自下而上依次为:上石炭统别根他乌组、上石炭统一下二叠统康克林组,下二叠统昆克拉契组,中二叠统卡伦达尔组,各组之间均为整合接触关系。

昆克拉契组二段由灰白色、肉红色巨厚层块状生物碎屑藻凝块灰岩夹中厚层亮晶灰岩组成,呈马蹄形出露在本区的西南侧,厚为 360~431 m。藻凝块灰岩中的颗粒主要有藻凝块、藻斑点、生物碎屑及核形石等(图 2),根据其中发现的蠕化石分子:*Eoparafusulina nitida*, *Paraschwagerina ishimajica*, 将其时代归属于早二叠世紫松期(王庆同等,2015; 史宇坤等,2009)。

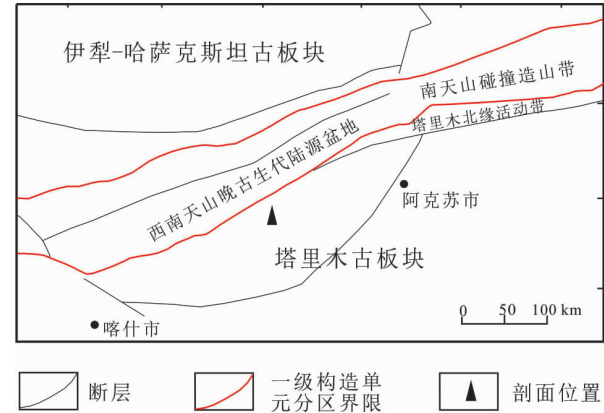
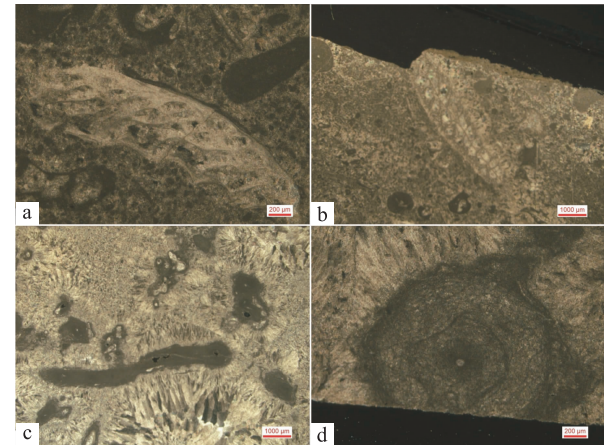


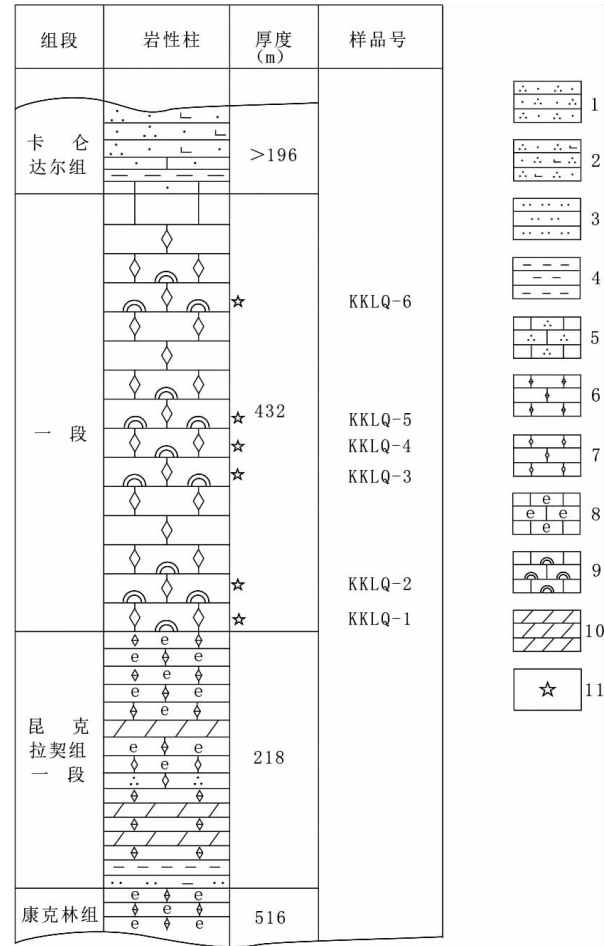
图 1 研究区大地构造位置及构造单元划分图
Fig. 1 Location and division of tectonic units map of the research area



a. 苔藓虫; b. 珊瑚; c. 蓝绿藻; d. 核形石
图 2 塔里木盆地西北缘藻礁灰岩镜下照片
Fig. 2 Micrograph of algal reef limestone in the northwestern margin of Tarim basin

2 样品的选取、处理

本次样品在昆克拉契组二段的藻凝块灰岩中自下而上逐层采集(图 3),要求采集具有致密均一的块状样品。将采集的样品用切割机切除表面风化部分,仅保留中间无裂隙部分。随后将其粉碎至 1 cm³左右的小块,并在蒸馏水中彻底清洗以除去污染物。洗涤后的样品风干后,用玛瑙研钵粉碎至 200 目以下,送至实验室进行分析。本次样品试验分析均在核工业北京地质研究院分析测试中心完成。经过标准物质质量监控表明:微量元素的精度在 3%~5%,稀土元素的分析精度控制在 3%以内。样品的重复性测试结果近乎一致。



1. 石英砂岩;2. 钙质石英砂岩;3. 粉砂岩;4. 泥岩;5. 砂屑灰岩;6. 泥晶灰岩;7. 亮晶灰岩;8. 生物碎屑灰岩;9. 藻礁灰岩;10. 泥灰岩;11. 采样位置

图 3 塔里木盆地西北缘晚石炭—早二叠世地层柱状简图
Fig. 3 Stratigraphic Column Chart of the Studied Area

3 结果与讨论

3.1 稀土元素特征

样品中微量元素和稀土元素的浓度组成和参数见表 1、表 2。为了直观表示地球化学特征、方便讨论稀土元素的变化,本次对分析结果利用澳大利亚后太古代页岩进行标准化(Taylor, et al., 1985),制备 REE 标准化图(图 4)。标准化后的数据在右下角以 SN 表示。稀土元素的异常特征如下。
 $Eu/Eu^* = [Eu/(0.67Sm + 0.33Tb)]_{SN}$ (Bau, et al., 1996);
 $La/La^* = [La/(3Pr - 2Nd)]_{SN}$;
 $Ce/Ce^* = [Ce/(2Pr - Nd)]_{SN}$;
 $Pr/Pr^* = [Pr/(0.5Ce + 0.5Nd)]_{SN}$;
 $Gd/Gd^* = [Gd/(0.5Eu + 0.5Tb)]_{SN}$ (Michael, et al., 1996)。

由于研究中存在 La 和 Ce 的异常,以 $(Nd/Yb)_{SN}$ 来描述轻重稀土的分异程度 (Bolhar, et al., 2004)。

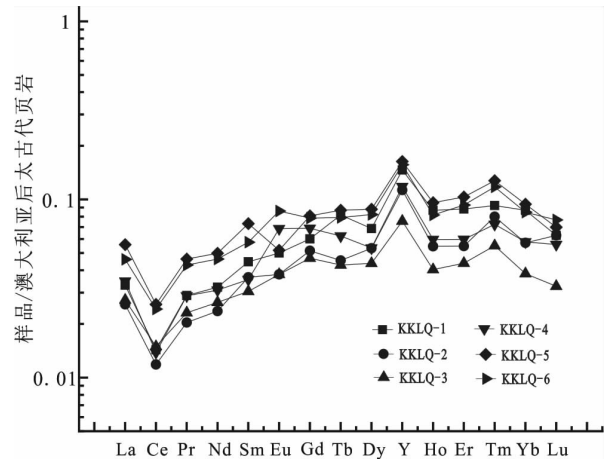


图 4 塔里木盆地西北缘藻礁灰岩稀土分配图
Fig. 4 PAAS - normalized REE patterns of algal reef limestone in the studied area

本次研究灰岩样品的稀土总量 ΣREE 为 $4.11 \times 10^{-6} \sim 8.33 \times 10^{-6}$, 平均值为 5.78×10^{-6} , 明显低于北美页岩的平均值 (173.2×10^{-6}) (Gromet, Haskin, et al., 1984), 与晚新元古代印度陆相浅海台地碳酸盐岩中稀土元素的含量 $[(3.36 \pm 2.55) \times 10^{-6}]$ 相当 (Mazumdar, et al., 2003)。 $(Nd/Yb)_{SN}$ 为 $0.37 \times 10^{-6} \sim 0.69 \times 10^{-6}$, 平均值为 0.51×10^{-6} ,

表 1 藻礁灰岩微量元素含量(10⁻⁶)
Tab. 1 Trace elements contents of algal reef limestone(10⁻⁶)

样品	微 量 元 素 参 数					
	KKLQ-1	KKLQ-2	KKLQ-3	KKLQ-4	KKLQ-5	KKLQ-6
Li	0.69	0.76	0.67	0.78	1.3	1.21
Be	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06	0.06
V	6.47	7.45	6.42	6.93	8.37	7.92
Cr	1.9	2.64	2.05	2.5	3.16	2.34
Co	1.86	2.2	1.45	1.53	1.79	1.65
Ni	34.4	36.9	31.1	34.9	35.5	31
Cu	1.89	1.43	1.32	2.63	2.38	3.18
Zn	3.59	3.82	4.5	4.27	4.78	5.69
Ga	0.29	0.24	0.26	0.27	0.5	0.44
Rb	0.84	0.96	1.09	0.78	2.23	1.5
Sr	366	517	437	538	638	561
Mo	2.81	2.38	0.53	0.15	0.19	0.19
Cd	0.38	0.44	0.24	0.26	0.23	0.25
Sb	0.11	0.12	0.09	0.07	0.08	0.09
Cs	0.06	0.1	0.11	0.06	0.21	0.1
Ba	14.2	20.5	27	25	38.8	23.1
W	0.92	0.19	0.06	0.06	0.05	0.15
Pb	1.62	1.42	1.61	2.38	2.34	1.84
Th	0.16	0.13	0.18	0.14	0.34	0.25
Sc	1.51	1.62	1.36	1.55	1.77	1.54
U	0.22	0.48	0.33	0.23	1.22	0.67
La	1.26	0.98	1.04	1.33	2.13	1.76
Ce	1.14	0.94	1.19	1.1	2.05	1.93
Pr	0.26	0.18	0.2	0.25	0.41	0.38
Nd	1.09	0.8	0.9	1.05	1.69	1.57
Sm	0.25	0.2	0.17	0.2	0.41	0.32
Eu	0.05	0.04	0.04	0.07	0.06	0.09
Gd	0.28	0.24	0.22	0.32	0.38	0.37
Tb	0.06	0.04	0.03	0.05	0.07	0.06
Dy	0.32	0.25	0.21	0.25	0.41	0.39
Y	3.95	3.05	2.04	3.19	4.41	4.23
Ho	0.09	0.05	0.04	0.06	0.1	0.08
Er	0.25	0.16	0.13	0.17	0.29	0.27
Tm	0.04	0.03	0.02	0.03	0.05	0.05
Yb	0.25	0.16	0.11	0.16	0.27	0.24
Lu	0.03	0.03	0.01	0.02	0.03	0.03

表 2 藻礁灰岩微量元素参数

Tab. 2 Trace elements parameters of algal reef limestone

样品	微 量 元 素 参 数					
	KKLQ-1	KKLQ-2	KKLQ-3	KKLQ-4	KKLQ-5	KKLQ-6
V/Sc	4.28	4.60	4.72	4.47	4.73	5.14
Sr/Ba	25.77	25.22	16.19	21.52	16.44	24.29
Sr/Cu	193.65	361.54	331.06	204.56	268.07	176.42
ΣREE	5.36	4.11	4.31	5.07	8.33	7.53
(Nd/Yb) _{SN}	0.37	0.41	0.69	0.54	0.53	0.55
La/Yb	5.14	6.11	9.63	8.16	8.04	7.36
Y/Ho	45.93	56.48	51	54.07	46.42	52.22
Er/Nd	0.23	0.19	0.14	0.16	0.17	0.17
(La/Sm) _{SN}	0.74	0.7	0.89	0.98	0.76	0.8
La/La*	1.48	1.85	1.66	1.43	1.42	1.29
Ce/Ce*	0.56	0.69	0.76	0.52	0.6	0.62
Pr/Pr*	1.24	1.15	1.12	1.28	1.23	1.21
Gd/Gd*	0.91	1.23	1.16	1.05	1.17	0.95
Eu/Eu*	0.88	0.96	1.1	0.74	0.67	1.33

表明轻稀土亏损。样品元素还具有微弱的 Gd 正异常, $(\text{Gd}/\text{Gd}^*)_{\text{SN}}$ 为 $0.91 \times 10^{-6} \sim 1.23 \times 10^{-6}$, 平均值为 1.08×10^{-6} , 且大部分处于 $1.05 \times 10^{-6} \sim 1.23 \times 10^{-6}$, 与正常海水 Gd 含量 ($1.05 \times 10^{-6} \sim 1.30 \times 10^{-6}$) 相当。以上数据表明, 塔里木西北缘二叠纪生物礁灰岩的稀土分配方式与一般海水沉积的灰岩基本相同。

3.2 元素来源

在使用微量元素对沉积环境的判别前, 对微量元素的来源和是否为真异常的讨论非常必要(陈松等, 2013; 翟大兴等, 2015; 常华进等, 2009)。碳酸盐地球化学特征主要受到沉积过程中陆源碎屑的混染和其他流体的注入和沉积后的成岩和变质作用的影响(汤好书等, 2009)。

通常通过 Th 等元素的含量与平均页岩中的相对含量进行比较来判断陆源碎屑对成岩的影响(陈松等, 2012)。本次研究的灰岩样品中 Th 含量为 0.20×10^{-6} , 远低于页岩中的平均含量, 暗示微量元素主要来自于自身沉积, 没有受到陆源碎屑的影响。

因为 Y 和 Ho 具有相同的电荷和相似的离子半径(Bau, et al., 1993), Y 异常通常使用 Y/Ho 值来表现(Bolhar, et al., 2004)。由于它们在天然水域中有着相似化学行为, 在陆源碎屑物和球粒陨石中 Y/Ho

值一般恒定在 26~28(Taylor, et al., 1985b; Gromet, Dymek, et al., 1984)。海水通常显示 Y/Ho 值较高(44~74), 明显高于河水和陆源碎屑(Bau, et al., 1996; Nozaki, et al., 2000; Lawrence, et al., 2006)。因此, 受陆源物质混染的碳酸盐的 Y/Ho 值要低于海相沉积物中正常的 Y/Ho 值。在本次研究中, Y/Ho 值为 45.93~56.48, 平均值为 51.02; 显示出类似于标准海水的 REE+Y 特征(图 5); 具有较高的 Y/Ho

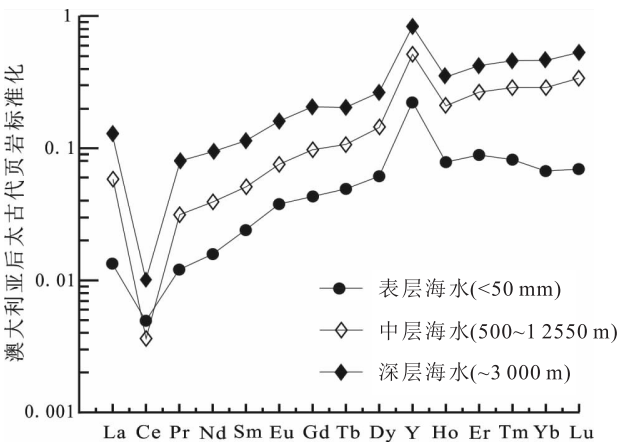


图 5 现代海水中稀土元素 PAAS 标准化图(ZHANG, et al., 1996)

Fig. 5 PAAS-normalized REE patterns of algal reef limestone in modern seawater(ZHANG, et al., 1996)

值和适度的 LREE 亏损($(\text{Nd}/\text{Yb})_{\text{SN}}$ 为 0.51),表明样品中碳酸盐岩未受到陆源碎屑的影响。

在现代和古代海洋系统中 LREE/HREE 分馏通常用 Er/Nd 值来表示(German, et al., 1989)。正常海水的 Er/Nd 值约为 0.27(Baar, et al., 1988),碳酸盐岩中高的 Er/Nd 值基本上反映了碳酸盐岩的沉积物主要是继承了原始海水的特征。由于陆源物质更容易吸附 Nd 等轻稀土元素,而不容易吸附 Er 等重稀土元素,因此当原始海水中混入陆源物质时, Er/Nd 值会降低,甚至降低到 0.1 以下(Bellanca, et al., 1997; Baar, et al., 1988)。

在本次研究中,样品的 Er/Nd 值为 0.14 ~ 0.23,平均值为 0.18(表 2),碳酸盐岩的高 Er/Nd 值基本上反映了海水碳酸盐保留的海水特征,很少

受陆源碎屑物质的影响。

3.3 稀土元素异常及意义

成岩作用会造成中稀土的富集,从而会对 Ce 异常产生影响(Wright, et al., 1987; German, et al., 1990; 陈松等, 2011)。根据 δCe 与 $(\text{La}/\text{Sm})_{\text{SN}}$ 值的相关性,且 $(\text{La}/\text{Sm})_{\text{SN}} > 0.35$ 可以指示 Ce 的原始沉积信息。成岩作用也会形成 Ce 异常与 ΣREE 之间存在正相关关系,因此利用 δCe 与 ΣREE 相关性的强弱也可以用来指示 Ce 是否受到成岩作用的影响。

从图 6 中可以看出,样品中的 δCe 与 $(\text{La}/\text{Sm})_{\text{SN}}$ 和 ΣREE 之间没有相关性,且 $(\text{La}/\text{Sm})_{\text{SN}} > 0.35$ (表 2)。说明 δCe 的原始沉积信息基本没有受到后期成岩的作用的影响。

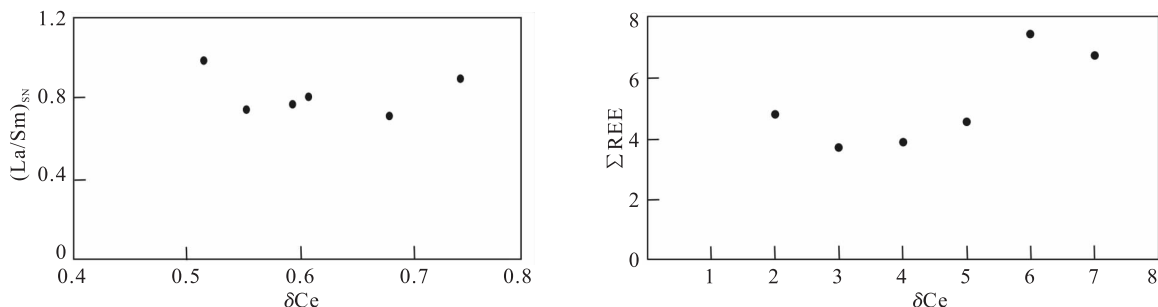


图 6 塔里木盆地西北缘藻礁灰岩 δCe 与 ΣREE 和 $(\text{La}/\text{Sm})_{\text{SN}}$ 的相关性图解

Fig. 6 Correlation of $\delta\text{Ce}-\Sigma\text{REE}$ and $\delta\text{Ce}-(\text{La}/\text{Sm})_{\text{SN}}$ of algal reef limestone in the studied area

从图 4 及表 2 中可以看出,La 丰度相对于海水中的其他 LREE 异常高。因此 Ce 的负异常可能是由 La 较高的正异常引起的(Zhao, et al., 2009)。因此,在利用 $\delta\text{Ce}(\text{Ce}/\text{Ce}^*)$ 对古沉积环境评价之前,先要对其是否为真正 $\delta\text{Ce}(\text{Ce}/\text{Ce}^*)$ 异常进行评价。Ce 和 La 异常最好的评价方法是使用双变量图进行研究,只有当 $\text{Pr}/\text{Pr}^* \geq 1$,区域所显示的是真正的 δCe 异常(Michael, et al., 1996; Zhao, et al., 2009)。如图 7 所示,样品均落入真正的 Ce/Ce^* 异常范围内。因此,认为本次研究所采取样品的 Ce/Ce^* 值能够代表真正的异常,可以进行异常评价。

Ce 离子价态随着氧化还原环境的变化而变化。在氧化环境下,Ce 在海水中从可溶性 Ce^{3+} 氧化成高度不溶的四价态的化合物($\text{Ce}(\text{OH})_4$ 或 CeO_2),吸附在颗粒物质(包括有机物)中,从而造成海水中 Ce 亏损;在还原条件下,吸附 Ce^{4+} 的沉淀物被还原成 Ce^{3+} ,而发生水解,Ce 元素在海水中相对富集。

基于这一原因,在海洋沉积物的各种生物成因和自生成分中测量 Ce 丰度与其邻近稀土元素 Ce 异常,来推断出古海洋的氧化还原条件(Elderfield, et al., 1981; 杜轶伦等, 2014; 胡俊杰等, 2014)。

前人用 δCe 异常来判别沉积碳酸盐的氧化还原环境(Liu, et al., 1988)。从表 2 可以看出, δCe 为 0.52 ~ 0.76(平均值为 0.62),均为负异常,表现为较为稳定的氧化环境,这也暗示着研究区的海水深度整体较浅。

Eu 在近地表环境中也可以显示出化合价的变化,在还原条件下, Eu^{3+} 被还原为 Eu^{2+} , Eu/Eu^* 在水溶液中的氧化还原电位还取决于温度(Bierlein, 1991),通常在还原热液中发现正 Eu 异常,在升高的温度下, Eu^{3+} 被还原为 Eu^{2+} , Eu^{2+} 更容易进入碳酸盐的晶格中而形成 Eu 的正异常(胡俊杰等, 2014),正 Eu 异常通常是由沿大洋中脊的热液排放引起的(Klinkhammer, et al., 1994)。前人对海底

热液的大量调查研究(James, et al., 1995; Mitra, et al., 1994; Mitra, et al., 1991)表明,除了 δEu 的正异常外,海水受热液影响后还表现出以下特征:稀土总量 ΣREE 含量较高,LREE含量相对于正常海水会明显富集,没有类似于海水中Y的正异常,也不会出现 δCe 的负异常。而且,有学者表明其中的 δEu 的正异常值是以球粒陨石标准 $(\text{Eu}/\text{Eu}^*)_{\text{CN}} > 1$,相当于 $(\text{Eu}/\text{Eu}^*)_{\text{SN}} > 1.53$ (汤好书等,2009)。

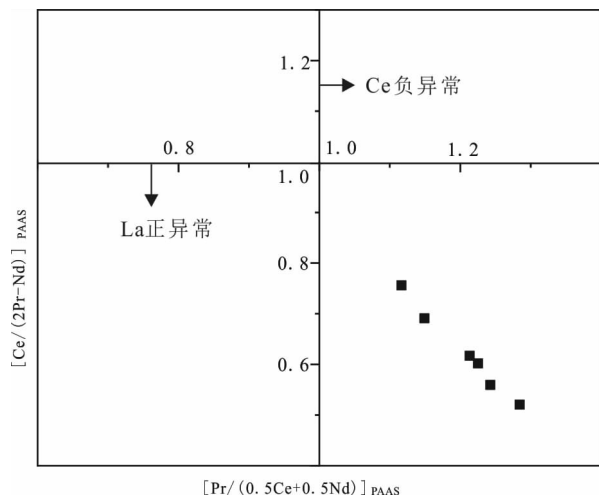


图7 PAAS归一化 $\text{Pr}/\text{Pr}^* [\text{Pr}(0.5\text{Ce}+0.5\text{Nd})]_{\text{SN}}$ 与 $\text{Ce}/\text{Ce}^* (2\text{Pr}-\text{Nd})_{\text{SN}}$ 协变图(据Bolhar, et al., 2004修改)

Fig. 7 Plot of $\text{Pr}/\text{Pr}^* [\text{Pr}(0.5\text{Ce}+0.5\text{Nd})]_{\text{SN}}$ versus $\text{Ce}/\text{Ce}^* (2\text{Pr}-\text{Nd})_{\text{SN}}$ to show La and Ce anomalies (After Bolhar, et al., 2004)

塔里木盆地藻礁灰岩中具有正的La和Y异常,LREE相对于HREE亏损或轻微亏损, δCe 表现为轻微或中等负异常, $(\text{Eu}/\text{Eu}^*)_{\text{SN}} < 1.53$ 。从构造背景分析,本地区晚石炭世—中二叠世之前,没有热液喷发的记录(李锦轶等,2017),也表明本地区碳酸盐岩的形成未曾受到热液的影响。藻礁灰岩样品中 δEu 为0.67~1.33(平均值为0.94),多数为负异常,表现为氧化环境。

3.4 氧化还原条件

海水的氧化-还原条件的变化会导致其中一些微量元素的亏损与富集。因此利用海水中敏感元素或元素比值可以反演海水氧化还原环境特征。

U元素的化学性质在还原条件下,U呈+4价不溶于水,氟化铀沉积在海相碳酸盐中;氧化条件下,U呈+6价离子状态保存在海水中(Wignall, et al., 1996; Xiong, et al., 2010)。而Th较为稳定。

因此,常利用 δU 法判断沉积环境的氧化还原状态。 δU 计算公式为 $\delta\text{U} = \text{U}/[0.5 * (\text{Th}/3 + \text{U})]$,当 $\delta\text{U} > 1$,表明为缺氧环境;若 $\delta\text{U} < 1$,则说明为氧化环境。本次 δU 的值在0.14~0.67,反映了水体为氧化环境。 $\text{V}/(\text{V}+\text{Ni})$ 和 V/Sc 值也常常被用来判别碳酸盐沉积时的氧化还原环境。通常认为 $\text{V}/(\text{V}+\text{Ni}) > 0.46$ 表示贫氧水体, $\text{V}/(\text{V}+\text{Ni}) < 0.46$ 为氧化水体, $\text{V}/\text{Sc} < 9.1$ 指示为氧化环境(Hatch, et al., 1992; Kimura, et al., 2001)。本次研究的藻礁灰岩 $\text{V}/(\text{V}+\text{Ni})$ 值在0.16~0.20, V/Sc 值在4.28~5.14,均表明藻礁灰岩形成于海水较浅的氧化环境。

3.5 古气候条件

微量元素的含量同样可以判别古气候古沉积环境,其中应用较多的为Sr/Ba值来反映古环境、Sr/Cu值指示古气候条件。这是由于Sr的本身特性所决定的,Sr与Ba属同族元素,在碳酸盐中常常置换Ba的位置,在淡水与海水混合时,淡水中的Ba离子与 SO_4^{4-} 结合形成溶解度较低的 BaSO_4 沉淀。而 SrSO_4 溶解度较高,可以迁移至远海(倪善芹, 2010)。 $\text{Sr}/\text{Ba} > 1$ 反映海相沉积, $\text{Sr}/\text{Ba} < 1$ 指示陆相沉积。研究区藻礁灰岩Sr/Ba为16.19~25.77,指示盐度较高的海相沉积。Sr是喜干型元素,在干旱气候下析出沉淀(宋立军等,2016),当Sr/Cu值1.3~5,指示温湿气候,而大于5指示干热气候(Lerman, 1978)。藻礁灰岩中Sr/Cu为176.42~361.54,表明其形成于干热的气候。在干旱的环境下,加之海平面急剧下降,导致海水盐度增高,正常的底栖生物急剧减少,而藻类大量繁盛,从而形成一些由藻黏结岩构成得藻礁。这些藻礁在中—新元古代地层中非常发育,如中天山地块卡瓦布拉克群及华北板块蓟县群中叠层石礁(田少亭等,2012)。

4 结论

(1)塔里木盆地西北缘二叠系藻礁灰岩中稀土元素经澳大利亚后太古代页岩进行标准化后,具有LREE亏损、正La异常,负Ce异常,正Gd异常等较为典型的海水稀土配分型式,与现代浅海特征相似。

(2)岩石样品中Y/Ho值为45.93~56.48,Er/Nd值为0.14~0.23,Th极低的含量(0.20×10^{-6})

以及 δCe 与 $(\text{La}/\text{Sm})_{\text{SN}}$ 和 ΣREE 之间没有相关性等迹象表明,藻礁灰岩中微量及稀土元素主要继承海水,几乎没有受到陆源物质的混染、后期成岩作用和热液的影响。

(3)藻礁灰岩样品 δCe 表现为中等到弱的负异常, δU 值在 $0.14 \sim 0.67$, $V/(V+Ni)$ 值在 $0.16 \sim 0.20$, V/Sc 在 $4.28 \sim 5.14$, 均表明藻礁灰岩形成于氧化环境。 Sr/Ba 值为 $16.19 \sim 25.77$, 表明海水处于较咸化环境; Sr/Cu 值为 $176.42 \sim 361.54$, 指示了干旱的气候条件。藻礁灰岩形成于局限台地环境。

参考文献(References):

- 常华进, 储雪蕾, 冯连君, 等. 湖南安化留茶坡硅质岩的 REE 地球化学特征及其意义 [J]. 中国地质, 2008, 35 (5): 879-887.
- CHANG Huajin, CHU Xuelei, FENG Lianjun, et al. REE geochemistry of the Liuchapo chert in Anhua, Hunan [J]. *Geology in China*, 2008, 35(5): 879-887.
- 常华进, 储雪蕾, 冯连君, 等. 氧化还原敏感微量元素对古海洋沉积环境的指示意义 [J]. 地质论评, 2009, 55 (1): 91-99.
- CHANG Huajin, CHU Xuelei, FENG Lianjun, et al. Red-ox Sensitive Trace Elements as Paleoenvironments Proxies [J]. *Geological Review*, 2009, 55 (1): 91-99.
- 陈松, 傅雪海, 桂和荣, 等. 皖北新元古界望山组灰岩微量元素地球化学特征 [J]. 古地理学报, 2012, 14(6): 813-820.
- CHEN Song, FU Xuehai, GUI Herong, et al. Geochemical characteristics of trace elements in limestone of the Neoproterozoic Wangshan Formation in northern Anhui Province [J]. *Journal of Palaeogeography*, 2012, 14 (6): 813-820.
- 陈松, 桂和荣, 孙林华, 等. 皖北九顶山组灰岩稀土元素地球化学特征及对古海水的制约 [J]. 中国地质, 2011, 38(3): 664-672.
- CHEN Song, GUI Herong, SUN Linhua, et al. Geochemical characteristics of REE in limestone of Jiudingshan Formation, northern Anhui Province and their constraint on the seawater [J]. *Geology in China*, 2011, 38 (3): 664-672.
- 陈松, 桂和荣, 孙林华, 等. 安徽宿州寒武纪猴家山组灰岩微量元素地球化学特征 [J]. 矿物岩石, 2013, 33(01): 71-78.
- CHEN Song, GUI Herong, SUN Linhua, et al. Geochemical characteristics of trace element in limestone of Houjiashan formation from Suzhou, Anhui Province [J]. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 2013, 33(01): 71-78.
- 杜铁伦, 曹毅, 李大鹏, 等. 安徽铜陵志留系—三叠系地层层序地层和微量元素地球化学: 对沉积环境的约束 [J]. 现代地质, 2014, 28(2): 281-291.
- DU Yilun, CAO Yi, LI Dapeng, et al. Sequence stratigraphy and trace element geochemistry of Silurian Triassic strata in Tongling, Anhui Province: constraints on sedimentary environment [J]. *Geoscience*, 2014, 28 (2): 281-291.
- 胡俊杰, 李琦, 李娟, 等. 羌塘盆地角木日地区二叠系碳酸盐岩元素地球化学特征及其对古沉积环境的指示 [J]. 高校地质学报, 2014, 20(4): 520-527.
- HU Junjie, LI Qi, LI Juan, et al. Geochemical characteristics and its application to depositional environment analysis of permian carbonates in jiaomuri area, Qiangtang Basin [J]. *Geological Journal of China Universities*, 2014, 20(4): 520-527.
- 李锦轶, 刘建峰, 郑荣国, 等. 塔里木盆地西北缘柯坪地区二叠纪玄武岩喷发时限: 来自碎屑锆石的证据 [J]. 地球科学与环境学报, 2017, 39(3): 301-325.
- LI Jinyi, LIU Jianfeng, ZHENG Rongguo, et al. The eruptive timing of permian basalts in Keping Area, the northwest margin of Tarim Basin, China: Evidence from detrital zircons [J]. *Journal of Earth Sciences and Environment*, 2017, 39 (3): 301-325.
- 罗金海, 车自成, 周新源, 等. 塔里木盆地西北缘二叠系礁灰岩的时空分布特征及其油气地质意义 [J]. 地质论评, 2007, 53(5): 600-607.
- LUO Jinhai, CHE Zicheng, ZHOU Xinyuan, et al. Spatio-temporal distribution and its oil—gas significances of permian reef limestones on the northwestern margin of the Tarim Basin [J]. *Geological Review*, 2007, 53 (5): 600-607.
- 吕修祥, 白忠凯, 谢玉权, 等. 塔里木盆地西北缘柯坪地区油气勘探前景再认识 [J]. 沉积学报, 2014, 32(4): 766-775.
- LÜ Xiuxiang, BAI Zhongkai, XIE Yuquan, et al. Reconsideration on Petroleum Exploration Prospects in the Kalpin Thrust Belt of Northwestern Tarim Basin [J]. *Acta Sedimentologica Sinica* 2014, 32(4): 766-775.
- 倪善芹. 碳酸盐岩中锶元素地球化学特征及其指示意义

- [J]. 地质学报, 2010, 84(10): 1510-1516.
- NI Shanqin. Geochemical characteristics of carbonate rocks and its geological implications [J]. *Acta Geologica Sinica*, 2010, 84 (10): 1510-1516.
- 史宇坤, 刘家润, 杨湘宁, 等. 贵州省紫云县宗地剖面早石炭世大塘期—早二叠世栖霞期的蠕类动物群[J]. 微体古生物学报, 2009, 26(1): 1-30.
- SHI Yukun, LIU Jiarun, YANG Xiangning, et al. Fusulinid faunas from the datangian to chihshian strata of the Zongdi section in Ziyun County, Guizhou province [J]. *Acta Micropalaeontologica Sinica*, 2009, 26(1): 1-30.
- 宋立军, 刘池阳, 赵红格, 等. 鄂尔多斯地区黄旗口组地球化学特征及其沉积环境与构造背景 [J]. 地球科学: 中国地质大学学报, 2016, 41(08): 1295-1308.
- SONG Lijun, LIU Chiyang, ZHAO Hongge, et al. Geochemical characteristics, sedimentary environment and tectonic setting of Huangqikou formation, Ordos Basin [J]. *Earth Science: Journal of China University of Geosciences*, 2016, 41(08): 1295-1308.
- 田少亭, 彭明兴, 张雄华, 等. 中天山卡瓦布拉克地区中元古代卡瓦布拉克群硅质岩成因 [J]. 新疆地质, 2012, 30(4): 399-403.
- TIAN Shaoting, PENG Mengxing, ZHANG Xionghua, et al. The Origin of Siliceous Rock in Kawabulake Group of Mesoproterozoic in Zhongtianshan of Xinjiang [J]. *Xinjiang Geology*, 2012, 30(4): 399-403.
- 汤好书, 陈衍景, 武广, 等. 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(11): 3075-3093.
- TANG Haoshu, CHEN Yanjing, WU Guang, et al. REE geochemistry of carbonates of Dashiqiao formation, Liaohé Group, eastern Liaoning province: Implications for Lomagundi event [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2009, 25 (11): 3075-3093.
- 王黎栋, 于炳松, 张永旺, 等. 塔里木盆地西部康克林组沉积期生物礁滩体——以柯坪地区苏巴什露头剖面为例 [J]. 现代地质, 2006, 28(02): 291-298.
- WANG Lidong, YU Bingsong, ZHANG Yongwang, et al. Characteristics of reef and beach facies in the Kangkelin age from western Tarmi Basin—A case study from the Subashi outcrop section in the Keping area [J]. *Geoscience*, 2006, 28(02): 291-298.
- 王庆同, 宋贺民, 李伟, 等. 新疆 1:5 万卡克、色帕巴依衣幅区域地质矿产调查报告[R]. 烟台: 武警黄金第七支队 2015.
- 翟大兴, 张永生, 田树刚, 等. 兴蒙地区晚二叠世林西组灰岩微量元素与碳、氧同位素特征及沉积环境讨论 [J]. 地球学报, 2015, 36(3): 332-342.
- ZHAI Daxing, ZHANG Yongsheng, TIAN Shugang, et al. The late permian sedimentary environments of Linxi formation in Xingmeng area: Constraints from carbon and oxygen isotopes and trace elements [J]. *Acta Geosciences Sinica*, 2015, 36(3): 332-342.
- 赵振华. 微量元素地球化学原理 [M]. 北京: 科学出版社, 2016.
- ZHAO Zhenhua. Principles of trace element geochemistry [M]. Beijing: Science Press, 2016.
- Baar H J W D, German C R, Elderfield H, et al. Rare earth element distributions in anoxic waters of the Cariaco Trench [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1988, 52(5): 1203-1219.
- Bau M, Koschinsky A, Dulski P, et al. Comparison of the partitioning behaviours of yttrium, rare earth elements, and titanium between hydrogenetic marine ferromanganese crusts and seawater [J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 1996, 60(10): 1709-1725.
- Bau M, Moeller P. Rare earth element systematics of the chemically precipitated component in early Precambrian iron formations and the evolution of the terrestrial atmosphere-hydrosphere-lithosphere system [J]. *Geochimcosmochimacta*, 1993, 57(10): 2239-2249.
- Bellanca A, Masetti D, Neri R. Rare earth elements in limestone/marlstone couplets from the Albian-Cenomanian Cismon section (Venetian region, northern Italy): assessing REE sensitivity to environmental changes [J]. *Chemical Geology*, 1997, 141(3-4): 141-152.
- Bierlein F P. Rare-earth element mobility during hydrothermal and metamorphic fluid-rock interaction and the significance of the oxidation state of europium [J]. *Chemical Geology*, 1991, 93(3-4): 219-230.
- Bolhar R, Kamber B S, Moorbath S, et al. Characterisation of early Archaean chemical sediments by trace element signatures [J]. *Earth & Planetary Science Letters*, 2004, 222(1): 0-60.
- Elderfield H, Greaves M J. Negative cerium anomalies in the rare earth element patterns of oceanic ferromanganese nodules [J]. *Earth & Planetary Science Letters*, 1981, 55(1): 163-170.
- German C R, Elderfield H. Rare earth elements in Saanich Inlet, British Columbia, a seasonally anoxic basin ☆ [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1989, 53(10): 2561-2571.

- German C R, Elderfield H, Elderfield H. Application of the Ce anomaly as a paleoredox indicator; the ground rules [J]. *Paleoceanography*, 1990, 5(5): 823-833.
- Hatch J R, Leventhal J S. Relationship between inferred redox potential of the depositional environment and geochemistry of the Upper Pennsylvanian (Missourian) Stark Shale Member of the Dennis Limestone, Wabaunsee County, Kansas, U. S. A [J]. *Chemical Geology*, 1992, 99(1-3): 65-82.
- James R H, Elderfield H, Palmer M R. The chemistry of hydrothermal fluids from the Broken Spur site, 29°N Mid-Atlantic ridge [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59(4): 651-659.
- Kimura H, Watanabe Y. Ocean anoxia at the Precambrian-Cambrian boundary [J]. *Geology*, 2001, 29 (11): 995-998.
- Klinkhammer G P, Elderfield H, Edmond J M, et al. Geochemical implications of rare earth element patterns in hydrothermal fluids from mid-ocean ridges [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1994, 58(23): 5105-5113.
- Lawrence M G, Greig A, Collerson K D, et al. Rare Earth Element and Yttrium Variability in South East Queensland Waterways [J]. *Aquatic Geochemistry*, 2006, 12 (1): 39-72.
- Lerman A. *Lakes: Chemistry, Geology, Physics* [M]. New York: Springer-Verlag, 1978.
- liu y g, miah m r u, schmitt R A. Cerium: A chemical tracer for paleo-oceanic redox conditions [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1988, 52(6): 1361-1371.
- Mazumdar A, Tanaka K, Takahashi T, et al. Characteristics of rare earth element abundances in shallow marine continental platform carbonates of Late Neoproterozoic successions from India [J]. *EOCHEMICAL JOURNAL*, 2003, 37(2):277-289.
- Michael, Bau, And, et al. Comparison of the partitioning behaviours of yttrium, rare earth elements, and titanium between hydrogenetic marine ferromanganese crusts and seawater [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, 60(10):1709-1725.
- Mitra, Arabinda. Rare earth element systematics of submarine hydrothermal fluids and plumes [J]. University of Cambridge, 1991, 45(4):356-367.
- Mitra A, Elderfield H, Greaves M J. Rare earth elements in submarine hydrothermal fluids and plumes from the Mid-Atlantic Ridge [J]. *Marine Chemistry*, 1994, 46 (3): 217-235.
- Nozaki Y, Lerche D, Alibo D S, et al. The estuarine geochemistry of rare earth elements and indium in the Chao Phraya River, Thailand [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, 64(23): 3983-3994.
- Taylor S R, McLennan S M. *The Continental Crust: Its Composition and Evolution, An Examination of the Geochemical Record Preserved in Sedimentary Rocks* [M]. Blackwell Scientific Pub. , 1985.
- 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): 0-32.
- Wignall P B, Twitchett R J. Oceanic Anoxia and the End Permian Mass Extinction [J]. *Science*, 1996, 272 (5265): 1155-1158.
- 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.
- Xiong G, Jiang X, Cai X, 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.
- Zhao Y Y, Zheng Y F, Chen F. Trace element and strontium isotope constraints on sedimentary environment of Ediacaran carbonates in southern Anhui, South China [J]. *Chemical Geology*, 2009, 265(3-4): 0-362.
- Zhang J, Nozaki Y. Rare earth elements and yttrium in seawater: ICP-MS determinations in the East Caroline, Coral Sea, and South Fiji basin of the western South Pacific Ocean [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, 60(23): 4631-4644.