文章编号:1009-3850(2010)04-0092-05

# 羌塘盆地那底岗日地区上侏罗统一下白垩统 碳酸盐岩稀土元素地球化学与古气候

朱丽霞<sup>1,2</sup>,付修根<sup>2</sup>,谭富文<sup>2</sup>,冯兴雷<sup>2</sup>

(1. 中国地质科学院,北京 100037; 2. 成都地质矿产研究所,四川 成都 610081)

**摘要**:通过对羌塘盆地那底岗日地区上侏罗统一下白垩统索瓦组碳酸盐岩稀土元素丰度、分布模式及稀土总量(ΣREE)的分析,结合总有机碳(TOC)含量、EF<sub>Mn</sub>、Sr/Cu的变化特征,探讨了稀土元素纵向变化与气候环境之间的关系。结果表明:那底岗日地区碳酸盐岩中稀土元素总丰度值平均为45.3μg/g(不包括 Y)。稀土元素与总有机碳(TOC)之间存在较好的相关性,与 EF<sub>Mn</sub>和 Sr/Cu 值的变化呈反向对应关系。ΣREE 的高值段代表相对湿润的气候环境,ΣREE 的低值段代表干热的气候环境。根据稀土元素分布与沉积环境的关系,推断晚侏罗世一早白垩世那底岗日地区经历了干热和相对温湿频繁交替变更的气候演化过程。

关键 词: 羌塘盆地; 那底岗日地区; 碳酸盐岩; 稀土元素; 古气候

中图分类号: P532 文献标识码: A

稀土元素是一类非常特殊的元素,其化学性质 相似,稳定性好,溶解度普遍偏低,而在风化、搬运、 再沉积及成岩作用过程中又由于性质的微弱差异可 以发生元素的富集和亏损。稀土元素的分布模式、 稀土总量以及 Eu 和 Ce 等元素的分布特征,可作为 反演沉积环境的重要信息源。

近年来,我国不少学者在稀土元素反演沉积环 境方面取得了重大成果。史基安等将稀土元素地球 化学应用于青海湖全新世沉积物的研究,指出 REE 的纵向变化可作为古气候波动的代用指标<sup>[1]</sup>。张 虎才等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<sup>[2]</sup>。李军等通过对稀土元素的分析,指出渤海湾 盆地石炭一二叠系古海水为氧化环境<sup>[3]</sup>。

晚侏罗世一早白垩世,是羌塘海相盆地逐步萎 缩消亡的重要时期<sup>[4]</sup>,近年来,在盆地内已发现多 处海相油页岩和膏盐沉积<sup>[5]</sup>,是羌塘盆地中生代油 气藏良好的上覆盖层。分析该时期古气候与沉积环 境对于进一步查明上侏罗统一下白垩统海相油页岩 和膏盐的分布,评价油气保存条件具有重要意义。 本文通过那底岗日地区上侏罗统一下白垩统索瓦组 的碳酸盐岩 REE 地球化学分异特征分析,对羌塘盆 地晚侏罗世一早白垩世古气候和古沉积环境加以探 讨。

### 1 样品与实验方法

那底岗日地区位于北羌塘坳陷带西南缘,靠近 中央隆起带,采样剖面编号为 NP(图1)。研究区 段长约400m,样品均属上侏罗统一下白垩统索瓦 组,共10件,从底到顶样品编号依次为1~10,取样 位置见图2、图4。

微量及稀土元素分析:样品先碾磨,过200目筛, 再称取样品20~30mg置入洁净烧杯中加入H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (2ml)、HNO<sub>3</sub>(3ml)、HF(5ml)、HClO<sub>4</sub>(0.3ml)混合

收稿日期: 2010-05-26; 改回日期: 2010-08-10

作者简介:朱丽霞(1985-),女,硕士研究生,研究方向:古生物学与地层学。E-mail:zhulixia15@163.com

资助项目:青藏高原油气资源战略选区调查与评价项目(编号: XQ-2004-06)





酸,将处理后的样品装入高压釜中在150℃恒温条件下,加热4小时,在电炉上将样品蒸干呈胶状,然后在100m1容器中加入HNO<sub>3</sub>1.667ml、100µg/kgY(内标)1ml冲洗干净烧杯,定容。样品测试在ICP-MS上完成,测量精度优于5%。总有机碳TOC分析:在法国万奇公司生产的Rock-eval6型仪器上完成。首先将样品粉碎至100目以下,称取60~100mg(含量特别高的适当减少称样量),置于坩埚中,坩埚放入机械转盘中进行连续分析。常量元素由成都地质矿产研究所分析测试中心采用原子吸收分光光度计和紫外可见光分光光度计法测试,分析精度优于5%。

## 2 结果与讨论

测试及分析结果见表1。根据分析结果,下文

将对稀土元素地球化学与古气候环境关系进行探 讨。

#### 2.1 稀土元素含量和分布

那底岗日地区上侏罗统一下白垩统索瓦组碳酸 盐岩稀土总量较低,变化范围为8.32~81.3μg/g,均 值为45.3μg/g,其中轻稀土元素较富集,均值为 40.3μg/g,占89.0%。重稀土元素丰度较低,均值为 5μg/g,占11%。轻稀土元素含量的变化总体上决 定了稀土总量的变化。从图2可以看出,稀土元素 Ce、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Er等的变化趋势基本相同。 而稀土元素 La、Lu 在256m处(样8)出现突变现象。 另外,稀土元素含量在173m处以及253m~256m区 段出现增高现象,可能主要是由于气候相对湿润,活 性态的 REE 以羟联形式组成络离子,使粘土矿物与 有机质结合起来,从而富集保存下来。这些元素富 集与亏损的现象反映了湿润与干旱的气候环境。

#### 2.2 稀土元素分布模式

稀土元素作为一组特殊的元素在地球化学研究 中占有相当重要的地位,由于 REE 化学性质的相似 性,以致它们在自然界总是共生在一起,但在原子结 构上存在微小的差别,导致各元素之间化学特性的 差异。因此,REE 在不同的地质过程中发生一定的 分馏,致使它们的分布状况和配分模式有着不同的 特征<sup>[1]</sup>。

图 3 为北美页岩标准化的稀土元素分布模式 图。由该图及表 1 可知, <u>ΣLREE</u> > 1, 为缓右倾斜 型,轻稀土相对富集的分布模式。这是由于 REE 随 着原子数的增加,其离子半径系统减小,主要与碳酸



图 2 那底岗日地区上侏罗统一下白垩统碳酸盐岩 REE 含量变化曲线 1. 泥质灰岩; 2. 泥晶灰岩; 3. 砾屑生物碎屑灰岩; 4. 石膏; 5. 鲕粒灰岩; 6. 页岩

Fig. 2 Curves for REE contents in the Upper Jurassic to the Lower Cretaceous carbonate rocks from the Nadigangri region 1 = muddy limestone; 2 = micritic limestone; 3 = gravelly bioclastic limestone; 4 = gypsum; 5 = oolitic limestone; 6 = shale

Table 1 Ana	lyses of the	Upper Jur	assic to the	e Lower (	Cretaceous o	carbonate	rocks from	the Nadig	angri regi	on (µg/g)
样品编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
La	7.06	5.92	4.67	1.68	17.7	4.56	14.8	18.2	8.78	3.89
Се	13.5	11.6	9.34	3.36	33.1	8.82	29.9	32.3	19.0	7.41
Pr	1.50	1.28	1.04	0.388	3.73	0.975	3.34	3.41	2.37	0.887
Nd	5.52	5.11	4.38	1.60	14.8	3.79	13.6	12.9	9.62	3.62
Sm	1.08	0.800	0.821	0.329	2.82	0.778	2.56	2.40	1.76	0.580
Eu	0.228	0.194	0.171	0.055	0.642	0.175	0.426	0.388	0.328	0.124
Gd	0.899	0.766	0.674	0.267	2.41	0.661	2.22	2.32	1.55	0.766
Tb	0.184	0.137	0.125	0.044	0.379	0.110	0.401	0.393	0.282	0.115
Dy	1.03	0.775	0.676	0.277	2.27	0.649	2.40	2.13	1.49	0.616
Ho	0.179	0.151	0.116	0.054	0.462	0.122	0.497	0.439	0.273	0.119
Er	0.584	0.383	0.308	0.114	1.25	0.344	1.24	1.40	0.806	0.409
Tm	0.079	0.054	0.048	0.018	0.196	0.043	0.192	0.249	0.116	0.055
Yb	0.482	0.381	0.292	0.116	1.31	0.352	1.44	1.69	0.694	0.343
Lu	0.074	0.053	0.040	0.020	0.187	0.059	0.206	0.259	0.106	0.070
ΣREE	32.4	27.6	22.7	8.32	81.3	21.4	73.2	78.5	47.2	19.0
$\frac{\sum LREE}{\sum HREE}$	8.23	9.22	8.96	8.14	8.6	8.16	7.52	7.84	7.87	6.62
$\frac{Ce}{Ce^*}$	0.901	0.916	0.922	0.906	0.884	0.909	0.925	0.885	0.906	0.868
$\frac{\mathrm{Eu}}{\mathrm{Eu}^*}$	1.01	1.09	1.01	0.813	1.08	1.07	0.784	0.722	0.872	0.803
Sr/Cu	31.2	33.2	37.2	68.5	21.7	49.6	16.2	14.8	46.4	41.1
MnO( ×10 <sup>-2</sup> )	0.028	0.023	0.015	0.013	0.047	0.029	0.027	0.025	0.025	0.015
TOC(%)	0.13	0.13	0.12	0.04	1.43	0.10	0.45	1.46	0.18	0.38





图 3 那底岗日地区上侏罗统一下白垩统碳酸盐岩稀土元素分布模式

盐离子和羧酸盐离子形成络合物,其稳定程度也随 原子数的增加而增强,轻稀土优先被有机质、粘土碎 屑等吸附进沉积物中,而重稀土则形成稳定络合物 滞留在海水中。根据 Eu 和 Ce 的异常情况,稀土元 素分布模式可分为 A、B 两种类型: A 类  $\frac{Eu}{Eu^*}$  值在 1.01~1.09之间,无明显的 Eu 异常,  $\frac{Ce}{Ce^*}$  值在 0.884~0.922之间,呈弱负异常-正常型,稀土元素 分布模式非常相似,表明 A 类碳酸盐岩具有相同的 形成过程,在沉积过程中相对于北美页岩 REE 没有 发生明显的分异,过去的氧化还原条件为贫氧-氧化 环境。B 类 $\frac{Eu}{Eu^*}$ 值在0.722~0.872之间, $\frac{Ce}{Ce^*}$ 值在 0.868~0.906之间,Eu 呈负异常,Ce 呈弱负异常, 稀土元素分布模式非常相似,表明 B 类碳酸盐岩具 有相同的形成过程,在沉积过程中相对于北美页岩 REE 发生明显的分异,为贫氧-氧化环境。

Fig. 3 REE distribution patterns for the Upper Jurassic to the Lower Cretaceous carbonate rocks from the Nadigangri region

#### 2.3 稀土总量的纵向分布与古气候的关系

稀土总量在纵向上的分布与稀土元素 Ce、Nd、 Sm、Eu、Tb、Dy、Er 等的变化趋势非常相似(图2、 图4)。  $\Sigma$ REE 的变化与气候环境的变化密切相关, 即在相对湿润的气候环境下  $\Sigma$ REE 较高;相反在干 热的气候环境下  $\Sigma$ REE 较低。这与 TOC 及  $EF_{Mn}$ 、 Sr/Cu 所反映的气候环境变化基本吻合。



图4 那底岗日地区上侏罗统一下白垩统碳酸盐岩 SREE、EF<sub>Mn</sub>、Sr/Cu及TOC纵向分布(图例见图2)

Fig. 4 Vertical distribution of  $\Sigma REE$ ,  $EF_{Mn}$ , Sr/Cu and TOC values of the Upper Jurassic to the Lower Cretaceous carbonate rocks from the Nadigangri region ( see Fig. 2 for the explanation of symbols)

通过公式  $EF_{Mn} = (Mn/Al)$ 样品/(Mn/Al)  $_{\mp 45 mm}$ <sup>[6]</sup> 计算 Mn 的富集系数,结果见图 4,富集系数大于 1,表示 Mn 富集,反之则亏损<sup>[6]</sup>。Sr/Cu 对古气候的变化很敏感<sup>[7,8]</sup>。从图 4 可以看出,当  $EF_{Mn}$ 、Sr/Cu 值较低时,  $\Sigma$ REE 较高;反之,当  $EF_{Mn}$ 、Sr/Cu 值较低时, $\Sigma$ REE 较高;反之,当  $EF_{Mn}$ 、Sr/Cu 值的低到高,稀土元素含量逐渐减少。Mn 在海水中常以 Mn<sup>2+</sup>稳定存在,只有当海水强烈蒸发而使 Mn<sup>2+</sup>饱和时,它才会大量沉淀,从而在沉积岩中显示高值<sup>[9]</sup>。Sr/Cu 高值指示干热气候,低值指示相对温湿气候<sup>[8]</sup>。即  $EF_{Mn}$ 和 Sr/Cu 的高值标志着干热气候,  $EF_{Mn}$ 和 Sr/Cu 的相对低值反映着相对温湿气候。

ΣREE 的变化与总有机碳(TOC) 之间存在较好 的相关性(图4),TOC 含量的高值段对应 ΣREE 较 高;TOC 含量的低值段对应 ΣREE 较低,即稀土元 素丰度较高的样品主要分布在富含有机质的地段。 而有机碳含量的高值段指示相对温湿的气候环境, 低值段指示干旱的气候环境<sup>[10]</sup>。

综上所述,ΣREE 高值段的样品通常 TOC 含量 较高、EF<sub>Mn</sub>和 Sr/Cu 值较低。表明降雨量、地表径流

和风化作用等相对较强,地表径流携带陆源有机质 入海,使 REE 与粘土碎屑及陆源有机质结合在一起 搬运入海的机率增大,因此 **S**REE 含量较高,反映了 相对潮湿的气候环境。而 **S**REE 的低值段所对应的 TOC 含量较低、EF<sub>Mn</sub>和 Sr/Cu 值较高。说明降水较 少,基岩风化作用较弱,地表径流减小,基岩风化物 在陆上暴露,使 REE 随河流悬浮物及陆源有机质迁 移入海的机率大大减小,海水强烈蒸发,相应 **S**REE 含量较低,反映了干旱的气候环境。因此,REE 的 纵向变化可作为古气候波动的代用指标,对研究区 段来说,**S**REE 的高值段代表相对温湿的气候环境; **S**REE 的低值段代表干旱的气候环境状态。

#### 2.4 古气候分析

由图4可以看出,ΣREE 曲线具有"二峰二谷"的波动特征,据此波动特征,结合总有机碳(TOC)及 EF<sub>Mn</sub>、Sr/Cu值,对研究区段碳酸盐岩所揭示的气候 变化作如下讨论:

阶段 A:  $\Sigma$ REE 和 TOC 含量较低且含量逐渐降低, EF<sub>Mn</sub>和 Sr/Cu 值较高, 表明气候干旱炎热。陆源 剥蚀区剥蚀强度较弱, 仅提供少量物源, 盆地内产出 萨布哈相膏盐, 与干热气候相对应。

阶段 B: ΣREE 和 TOC 陡然升至研究区段的最高值,推测气温可能相对下降。因为一方面盆地内发生大规模的海退,北侧造山带、中央隆起带和盆地的东部地区迅速隆起,物源丰富,携带大量的 REE 和有机质入海,可使 ΣREE 和 TOC 含量升高。而 EF<sub>Mn</sub>和 Sr/Cu 值较低,表明气候相对温湿。因此,推断该时期气温相对下降,气候相对温湿。

阶段 C: 气温回升,  $\Sigma$ REE 和 TOC 降低, 海水强 烈蒸发, EF<sub>M</sub>和 Sr/Cu 值较高。

阶段 D: ΣREE 较高且相对较稳定, TOC 含量较高, EF<sub>Mn</sub>和 Sr/Cu 值相对偏低。表明该段内气温相 对下降, 盆地内东湖附近硅化木的发现以及地层中 富含孢粉来看, 中央隆起带附近当有大片森林, 膏盐 层不发育, 说明古气候相对湿润。

阶段 E: ΣREE 和 TOC 再次下降,而 EF<sub>Mn</sub>和 Sr/ Cu 值相对升高,说明气温升高,古气候再次处于干 热状态,盆地内广泛发育膏盐沉积。

综上所述,ΣREE 在细节上与 TOC 波动存在一定的差别,但基本趋势是同步的,而与 EF<sub>Mn</sub>和 Sr/Cu 值的变化呈反向对应关系。

3 结 论

(1) 那底岗日地区上侏罗统一下白垩统索瓦组

A 模式:无明显的 Eu 异常,Ce 呈弱负异常 - 正 常型,在沉积过程中相对于北美页岩 REE 没有发生 明显的分异;

B 模式: Eu 呈负异常, Ce 呈弱负异常, 在沉积 过程中相对于北美页岩 REE 发生明显的分异。

(2) 稀土元素含量与总有机碳之间存在较好的 相关性,而与  $EF_{Mn}$ 和 Sr/Cu 值的变化呈反向对应关 系:  $\Sigma REE$  的高值段对应 TOC 含量较高,反之亦然; 而  $\Sigma REE$  的高值段对应的  $EF_{Mn}$ 和 Sr/Cu 值则相对 较低。

(3) REE 的纵向变化可作为古气候波动的代用 指标,对研究区段来说,ΣREE 的高值段代表相对湿 润的气候环境; ΣREE 的低值段代表干热的气候环 境状态。

(4)晚侏罗世一早白垩世,那底岗日地区经历 了干热和相对温湿频繁交替变更的气候演化过程。  [1] 史基安,郭雪莲,王琪,等.青海湖QH1孔全新世沉积物稀土 元素地球化学与气候环境关系探讨[J].湖泊科学,2003,15 (1):28-34.

- [2] 张虎才,张文翔,常凤琴,等.稀土元素在湖湘沉积中的地球化
  学分异一以柴达木盆地贝壳堤剖面为例[J].中国科学 D 辑:
  地球科学,2009,39(8):1160-1168.
- [3] 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.
- [4] 王剑,谭富文,李亚林,等.青藏高原重点沉积盆地油气资源潜 力分析[M].北京:地质出版社,2004.
- [5] 王剑,付修根,李忠雄,等. 藏北羌塘盆地胜利河-长蛇山油页 岩带的发现及其意义[J].地质通报,2009,28(6):691-695.
- [6] TRIBOVILLARD N, ALGEO T J et al. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update [J]. Chemical Geology, 2006, 232: 12 – 32.
- [7] 王随继,黄杏珍,妥进才,等. 泌阳凹陷核桃园组微量元素演化 特征及其古气候意义[J]. 沉积学报,1997,15(1):65-70.
- [8] 刘刚,周东升. 微量元素分析在判别沉积环境中的应用一以江 汉盆地潜江组为例 [J]. 石油实验地质,2007,29(3):307 -314.
- [9] 徐立恒,陈践发,李玲,等. 普光气藏长兴-飞仙关组碳酸盐岩 C、O 同位素、微量元素分析及古环境意义[J]. 地球学报, 2009,30(1):103-110.
- [10] 黄麒,孟昭强.干寒地区古气候变化特征之研究 I. 古气候波 动模式的有机地球化学方法 [J].海洋与湖沼,1991,22(6): 547-552.

# **REE** geochemistry of the Upper Jurassic – Lower Cretaceous carbonate rocks and palaeoclimates in the Nadigangri region, Qiangtang Basin

ZHU Li-xia<sup>1, 2</sup>, FU Xiu-gen<sup>2</sup>, TAN Fu-wen<sup>2</sup>, FENG Xing-lei<sup>2</sup>

(1. Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China; 2. Chengdu Institute of Geology and Mineral Resources, Chengdu 610081, Sichuan, China)

Abstract: The relationship between the vertical variations in REE and palaeoclimates in the Nadigangri region, Qiangtang Basin is based on the REE abundances and distribution patterns, and vertical distribution of REE amounts ( $\Sigma$ REE) in integration with total organic carbon (TOC) contents, EF<sub>Mn</sub> and Sr/Cu ratios for the carbonate rocks from the Upper Jurassic to the Lower Cretaceous Suowa Formation in the Nadigangri region, Qiangtang Basin. The REE contents range between 8.32 and 81.3µg/g, with an average of 45.3µg/g (not including Y). LREEs are relatively enriched, and display a slightly right-leaning pattern. There is a good correlation between REE and total organic carbon contents, and a negative correlation between REE and EF<sub>Mn</sub> and Sr/Cu ratios. The higher values of  $\Sigma$ REE represent relatively humid climatic conditions, while the lower values of  $\Sigma$ REE represent xerothermic climatic conditions. It is inferred from the REE distribution and sedimentary environments that the Nadigangri region, Qiangtang Basin once went through the alternating changes of xerothermic and warm humid climatic conditions during the Late Jurassic to the Early Cretaceous.

Key words: Qiangtang Basin; Nadigangri region; carbonate rock; REE; palaeoclimate

分布模式: