

文章编号: 1000-0550(2018)02-0415-12

DOI: 10.14027/j.issn.1000-0550.2018.034

焦作煤田石炭—二叠纪泥质岩地球化学特征及古环境意义

付亚飞¹, 邵龙义¹, 张亮¹, 郭双庆², 石彪³, 侯海海¹, 闫晗², 宋建军³

1. 中国矿业大学(北京)地球科学与测绘工程学院, 北京 100083

2. 河南省煤田地质局三队, 郑州 450046

3. 河南省煤田地质局, 郑州 450016

摘要 泥质岩的地球化学特征蕴含了大量地质信息,在物源和沉积环境分析中的应用十分广泛。利用X射线荧光光谱仪和电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)对华北板块南缘焦作煤田石炭—二叠纪泥质岩样品进行常量元素、微量元素(包括稀土元素)进行分析,并据此讨论泥质岩的物源性质、物源区岩石风化作用强度及当时古环境特征。研究区泥质岩的高 Al_2O_3/TiO_2 值及低 Cr/Zr 和 K_2O/Al_2O_3 值特征,以及泥质岩 $Zr-TiO_2$ 和 $Th/Co-La/Sc$ 源岩判别图、 $Ni-Cr$ 图和 $(Gd/Yb)_N-Eu/Eu^*$ 图等的判别分析结果,都揭示了研究区泥质岩物源主要为后太古宙长英质岩石; $Al_2O_3-CaO^*+Na_2O-K_2O(A-CN-K)$ 图和较高的黏土矿物成分反映了泥质岩源区受到钾交代作用的影响,致使CIA(化学蚀变指数)值被低估;高CIW(化学风化指数)值和 $Al_2O_3-CaO^*-Na_2O(A-CN)$ 判别图分析结果表明泥质岩物源区母岩在石炭—二叠纪经历了强烈的风化作用; Sr/Ba 和 B/Ga 比值变化指示本溪组沉积时期到太原组沉积早期为海相为主的沉积环境,太原组沉积中期到山西组沉积早期为海陆过渡相为主的沉积环境,山西组沉积中期到上石盒子组沉积时期为陆相沉积环境。

关键词 泥质岩;常微量元素;物源分析;风化作用;古环境;焦作煤田

第一作者简介 付亚飞,男,硕士研究生,1990年出生,地质工程,E-mail: 2285775885@qq.com

通信作者 邵龙义,男,教授,E-mail: Shaol@cumt.edu.cn

中图分类号 P588.22 **文献标志码** A

0 引言

沉积物的地球化学特征在分析物源性质、物源区风化作用强度和沉积环境方面具有十分重要的作用,前人利用地化参数在该领域取得了很多科研成果^[1-4]。相对于其他碎屑岩,泥质岩具有较好的均质性和沉积后的低渗透性,特别是其中某些微量元素(Cr、Zr、Th、Co、Sc、Ni)、稀土元素(La、Eu、Gd、Yb)含量及相关特定比值在物理化学作用过程中受到较小的影响,从而较好的继承了母岩的特征,因此它被认为是最适合进行地球化学物源性质及风化作用研究的碎屑岩^[5]。此外,部分微量元素,如Sr、Ba、B和Ga等的迁移富集规律除受其自身性质影响外,与古环境等也密切相关,因此可以作为古环境判别标志之一^[6]。

焦作煤田位于华北板块南部,是我国重要的无烟煤基地之一,主要发育石炭—二叠系煤,具有丰富的

煤炭资源。一直以来,专家、学者对该地区做了大量的研究。如黄平华等^[7]对焦作矿区地下水系统取样分析,查明了水化学演化机制及岩溶水的主要补给来源;徐江红等^[8]探讨该地区构造演化史及动力学机制地质特征;邵龙义等^[9]恢复了华北地台石炭—二叠纪基于三级层序的岩相古地理;何志平等^[10]对华北地区河北南部石炭—二叠纪含煤岩系地球化学特征的研究表明,整体上晚古生代气候由温暖潮湿向炎热干旱转变;Yang *et al.*^[11]基于化学蚀变指数(CIA)分别建立了早二叠世全球范围内风化强度与纬度和温度的线性关系。

本文利用地球化学的方法对华北焦作煤田0801钻孔所采泥质岩样品进行分析,旨在确定该地区的物源区岩石性质、源岩风化作用强度及古环境演化,为焦作煤田及其相邻区域的物源属性和煤层沉积环境的研究提供地球化学方面的依据。

收稿日期: 2017-05-24; 收修改稿日期: 2017-07-12

基金项目: 河南省国土资源厅2015年度“两权价款”地质科研项目(2015-1547-7); 国家科技重大专项(2016ZX05041-004) [Foundation: “Two Right Price” Geology Research Projects of Department of Land and Resources of Henan Province, No. 2015-1547-7; National Science and Technology Major Project, No.2016ZX05041-004]

1 研究区概况

研究区位于华北晚古生代聚煤盆地的南部,处于华北板块太行构造区的太行断隆东侧南缘,南邻开封拗陷,东邻汤阴断陷(图1A)^[12]。特殊的地理位置造就了焦作地区比较复杂的区域构造机制(图1B)^[13]。区域构造以波状褶曲和高角度的断裂构造为主,主要发育走向NE—NEE向、近EW向和NW向的三组断裂^[14]。

焦作煤田石炭—二叠系研究地层包括本溪组、太原组、山西组、下石盒子组 and 上石盒子组(图2)。由于中奥陶世后受加里东运动的影响,华北板块整体隆起,经历了长期剥蚀、夷平和准平原化,致使上奥陶统至下石炭统缺失,上石炭统本溪组平行不整合于奥陶系之上^[15]。通过野外及室内综合研究分析,本溪组和太原组沉积环境以碳酸盐台地和障壁岛—潟湖—潮坪沉积体系为主,山西组下部为潮坪和上部为浅水三角洲沉积体系,上石盒子组和下石盒子组沉积环境为浅水三角洲沉积体系^[9]。

2 样品采集和实验方法

本次研究样品采自焦作煤田0801钻孔剖面530~1192 m段上石炭统本溪组至上二叠统上石盒子组,共计34个(图2),主要为泥质岩。样品的化学处理和测试在核工业北京地质研究所完成,分析精密度

优于5%。

在进行常量元素测试时,首先将样品清洗并烘干,磨至200目以下后压片,利用X射线荧光光谱仪进行元素测量;在进行微量和稀土元素测试时,采用电感藕合等离子体质谱仪(ICP-MS)进行元素测量,测试时温度为23.4℃,湿度为33.6%。在对样品烧失量进行计算时,先在100℃烘干3h,然后于950℃灼烧1.5h。

3 实验结果分析

通过对所采集样品进行常量元素、微量元素和稀土元素测试,并对特定元素比值进行计算,得出表1。利用后太古宙澳大利亚页岩^[17](PAAS)分别对本溪组至上石盒子组的泥质岩样品的常量元素、微量元素、稀土元素含量的平均值进行标准化(图3)。

图3A表明,研究样品的SiO₂、TiO₂和Al₂O₃含量变化范围较小,分布较集中,且与PAAS相当;其他常量元素尤其是MnO、Na₂O和K₂O,分布范围较大,整体含量皆低于PAAS。图3B表明,研究样品的Ba、Ni和Sr的含量变化范围较大,其中本溪组Ba元素与PAAS相比较低;其余微量元素的分布范围相对较小,与PAAS大致相当。图3C表明,研究样品的稀土元素含量分布范围广,整体含量皆高于PAAS。Eu/Eu*平均值为0.65,为负铕异常。所研究泥质岩样品都表现为轻稀土元素(LREE)富集、重稀土元素

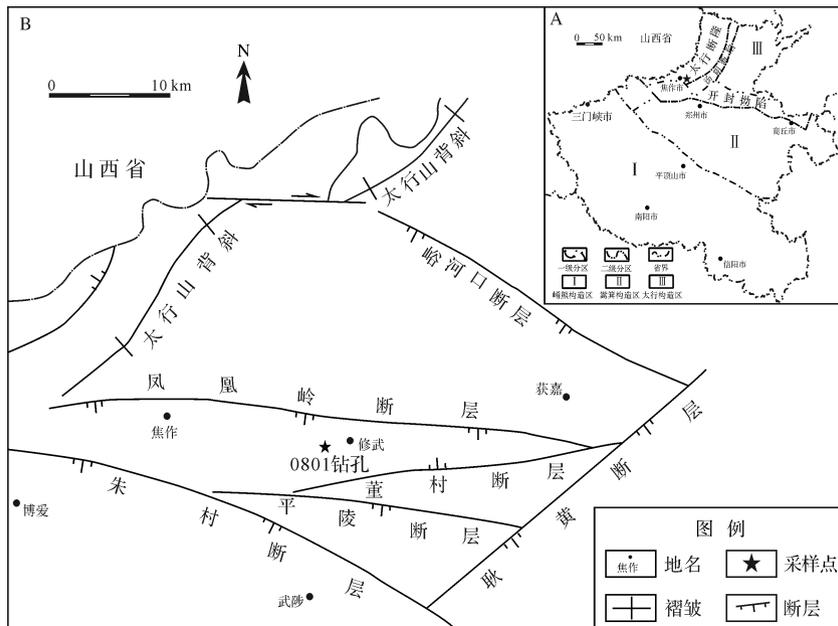


图1 焦作煤田地质构造简图(据郭熙年,1991;何建坤,1994,有修改)

Fig.1 A sketch showing regional structures in the Jiaozuo coalfield (modified from Guo, 1991; He, 1994)

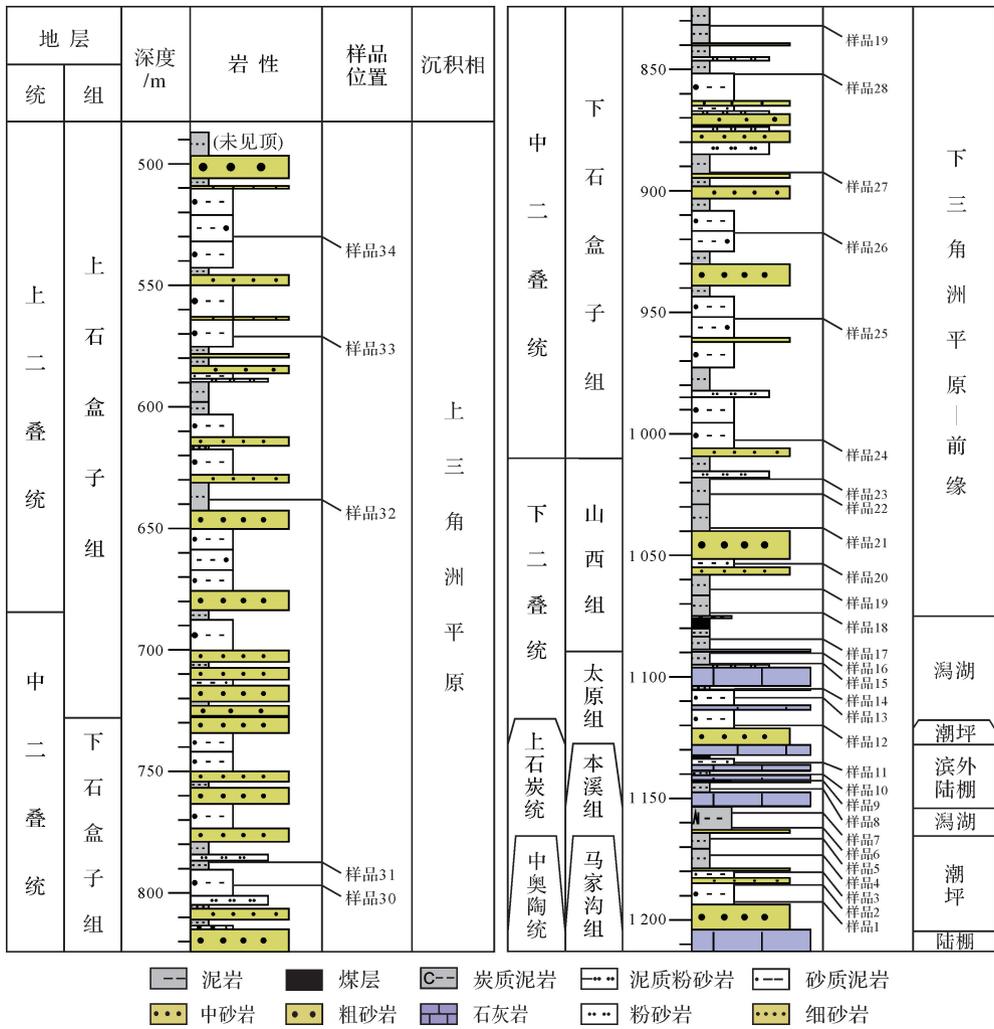


图2 焦作煤田石炭—二叠系沉积相柱状图及采样位置(0801孔)

Fig.2 Stratigraphic column showing depositional facies and sampling positions of the Permo-Carboniferous in the Jiaozuo coalfield (core 0801)

(HREE)亏损,自本溪组到上石盒子组各地层的轻/重稀土元素比值的平均值分别是 10.64、13.98、11.28、10.92 和 9.92,皆高于 PAAS(9.49)。根据泥质岩样品的 XRD 测试结果,主要矿物成分为石英和伊/蒙混层,其次为高岭石和绿泥石,部分样品含有少量白云石、黄铁矿。

4 讨论

4.1 物源区岩石性质分析

常量元素 Al_2O_3/TiO_2 比值、 K_2O/Al_2O_3 比值等是进行源岩性质判别的重要参数。Hayashi *et al.* [18] 证明,砂岩和泥岩中的 Al_2O_3/TiO_2 值与其母岩基本一致。多数情况下,泥质岩和其母岩之间的 Al 和 Ti 的分馏并不明显,这很可能是因为在经历过风化作用的

岩石中,绝大多数的 Ti 赋存于绿泥石和其他黏土矿物中,并以微量的钛铁矿内含物的形式存在于硅酸盐矿物中,而非游离的钛铁矿颗粒的形式存在。Girty *et al.* [19] 认为,当沉积物 $Al_2O_3/TiO_2 < 14$ 时,沉积物的母岩可能来自镁铁质岩;而当 Al_2O_3/TiO_2 的值介于 19~28 时,沉积物的母岩可能来源于长英质岩。本文所研究样品的 Al_2O_3/TiO_2 的值分布较为广泛,介于 12.97~36.69,平均值为 23.22(表 1),说明所研究泥质岩的母岩组成以长英质岩石为主,并可能含有少量的镁铁质岩石。Condie *et al.* [20] 证明当泥质岩的 $K_2O/Al_2O_3 > 0.5$ 时,沉积物源岩中则含有较多的碱性长石。本次研究的样品的 K_2O/Al_2O_3 值的范围为 0.01~0.14,平均值 0.08,表明母岩中碱性长石的含量较低。

表1 焦作煤田石炭一二叠系泥岩的常量元素、微量元素及稀土元素分析结果和特定元素比值
 Table 1 The major element, trace element and rare element concentrations, and the ratios of selected elements of the argillaceous rocks
 in the Permo-Carboniferous of Jiaozuo coalfield

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	PAAS
SiO ₂	43.3	32.3	68.6	49.4	38.9	66.6	38.5	59.8	59.4	68.1	66.8	64.8	59.2	71.7	57.1	54.1	54.5	55.6	60.3	55.3	61.6	64.3	62.6	61.5	59.3	59.2	54.4	55.6	54.8	60.8	52.0	59.5	65.7	66.3	62.8
TiO ₂	1.86	1.31	1.08	1.56	1.16	1.27	2.58	0.77	0.82	0.50	0.82	1.12	0.82	0.84	0.82	0.90	0.74	0.82	0.93	0.79	1.00	1.11	1.00	0.84	0.76	0.85	0.92	0.90	0.85	0.84	0.80	0.89	0.53	0.66	1.00
Al ₂ O ₃	30.6	22.5	15.2	23.5	33.9	17.7	33.5	19.7	22.9	8.73	19.3	23.2	20.3	15.8	20.4	21.9	19.7	16.4	21.8	14.9	22.5	21.7	20.1	21.0	21.1	24.7	26.1	24.2	28.8	19.9	29.4	23.9	14.2	18.2	18.9
Fe ₂ O ₃	9.53	9.45	6.03	10.9	1.16	4.08	8.77	4.71	1.45	2.43	1.85	0.61	3.98	1.82	5.02	5.13	7.74	6.94	3.03	14.1	3.51	2.56	4.58	5.42	8.48	3.24	6.85	5.90	1.99	6.81	3.89	3.73	11.8	3.39	7.2
MnO	0.023	0.039	0.065	0.034	0.004	0.022	0.018	0.041	0.019	0.051	0.008	0.004	0.067	0.018	0.145	0.145	0.23	0.14	0.028	0.139	0.01	0.005	0.014	0.013	0.016	0.004	0.009	0.172	0.005	0.034	0.007	0.007	0.022	0.073	0.11
MgO	0.39	1.74	0.35	0.23	0.29	0.45	0.65	0.81	0.63	2.65	0.59	0.30	1.13	0.58	1.29	1.09	1.21	1.67	0.92	1.33	0.69	0.44	1.19	1.06	0.76	0.36	0.43	0.34	0.20	0.92	0.38	0.36	1.01	0.72	2.2
CaO	0.16	0.48	0.17	0.17	0.16	0.20	0.37	0.51	1.50	5.47	0.75	0.16	0.95	0.50	1.73	1.59	0.95	3.19	0.51	0.43	0.19	0.20	0.35	0.21	0.17	0.31	0.23	0.29	0.30	0.36	0.27	0.32	0.19	0.41	1.3
Na ₂ O	0.06	0.06	0.05	0.17	0.07	0.11	0.05	0.43	1.08	0.69	1.18	0.45	0.66	0.66	0.79	0.65	0.52	0.98	1.10	0.81	0.58	0.75	1.16	1.14	0.65	1.37	0.75	1.22	1.35	0.90	0.83	1.23	0.41	0.90	1.2
K ₂ O	0.56	0.43	0.47	0.13	0.31	0.79	0.05	2.75	1.48	0.78	1.14	2.34	2.73	2.15	2.43	2.04	1.87	1.76	3.02	1.95	2.34	2.07	2.28	2.39	2.02	1.70	1.30	1.90	1.71	2.08	1.83	1.82	0.79	2.45	3.7
P ₂ O ₅	0.05	0.20	0.05	0.03	0.06	0.04	0.03	0.11	0.03	0.03	0.16	0.04	0.14	0.05	0.18	0.13	0.15	0.22	0.20	0.10	0.07	0.04	0.13	0.05	0.03	0.03	0.05	0.04	0.05	0.16	0.05	0.05	0.02	0.03	0.16
LOI	13.4	11.5	7.83	13.8	24.0	8.72	15.5	10.3	10.7	10.5	7.37	6.99	10.0	5.78	10.1	12.3	12.3	12.3	8.1	10.2	7.47	6.77	6.53	6.32	6.62	8.21	8.91	9.45	9.76	7.04	10.5	8.22	5.28	6.94	nd
CIA	97.5	97.1	95.8	97.1	98.4	93.6	99.4	81.8	81.6	83.7	81.0	86.7	80.3	78.5	79.6	83.4	84.1	76.2	78.5	77.9	85.4	85.0	80.0	81.3	85.5	84.1	89.5	84.0	86.2	81.9	88.4	83.9	88.3	79.4	69.4
CIW	99.4	99.1	99.0	97.7	99.4	98.1	99.5	93.4	86.6	88.3	85.4	95.8	90.9	88.7	91.1	92.0	83.6	89.0	87.6	94.5	93.1	88.7	90.3	93.9	89.8	94.1	90.5	91.3	90.3	94.0	90.2	93.3	89.9	81.3	
K ₂ O/Al ₂ O ₃	0.02	0.02	0.03	0.01	0.01	0.04	0.01	0.14	0.06	0.09	0.06	0.10	0.13	0.14	0.12	0.09	0.09	0.11	0.14	0.13	0.10	0.10	0.11	0.11	0.10	0.10	0.07	0.05	0.08	0.06	0.10	0.06	0.08	0.13	0.20
Al ₂ O ₃ /TiO ₂	16.5	17.2	14.1	15.1	29.2	13.9	13.0	25.7	27.8	17.4	23.5	20.7	24.8	18.8	24.3	26.7	19.9	23.6	18.9	21.6	19.5	20.1	24.9	27.6	29.0	28.3	26.8	33.9	23.8	36.7	26.9	27.1	27.6	18.9	
Sc	33.0	31.7	20.2	27.7	36.6	15.1	43.9	18.5	19.4	7.55	11.5	19.7	17.0	11.4	16.6	19.3	18.6	15.4	17.1	15.7	20.2	22.1	19.8	20.1	19.4	22.8	25.1	25.4	25.2	17.5	26.6	19.0	22.9	9.74	16.0
Ti	18 600	13 100	10 800	15 600	11 600	12 700	25 800	7 650	8 240	5 020	8 220	11 200	8 190	8 420	8 210	9 010	7 390	8 240	9 260	7 910	10 400	11 100	10 000	8 440	7 640	8 520	9 230	9 040	8 510	8 370	8 010	8 870	5 250	6 580	6 000
V	103	201	112	158	194	114	183	93.9	143	37.4	55.2	108	106	52.8	112	119	127	78.1	103	88.6	86.8	150	97.8	87.8	113	155	186	143	101	72.7	93.3	148	113	18.2	140
Cr	130	200	97.0	151	137	99.5	199	69.1	230	40.4	39.4	55.0	62.2	43.4	71.0	78.2	79.3	61.1	67.8	51.6	78.3	73.6	65.6	58.9	63.8	69.0	68.8	66.5	70.9	54.5	69.3	73.7	103	61.1	100
Co	6.70	13.4	25.8	22.9	10.2	21.7	9.64	18.1	6.33	5.36	11.9	7.85	6.32	17.2	11.1	19.0	23.1	12.6	17.3	24.5	18.0	11.2	21.8	19.6	18.6	6.09	10.7	8.74	4.02	22.5	9.71	8.95	45.2	19.8	20.0
Ni	48.8	110	67.5	55.6	88.9	67.1	53.0	35.0	53.3	10.3	14.7	30.7	17.3	37.0	32.3	42.5	53.8	27.6	27.6	45.7	39.4	29.7	40.9	33.6	32.4	12.6	15.9	17.4	13.3	35.5	26.4	19.6	53.2	49.7	60.0
Cu	8.70	11.0	5.15	7.61	98.8	11.6	12.8	24.6	18.1	6.67	9.48	35.2	16.6	8.80	18.3	19.1	17.0	23.6	34.1	18.4	29.0	26.4	32.3	29.0	22.0	43.5	6.18	39.5	54.2	27.7	30.9	56.3	31.8	5.40	25.0
Sr	124	94.5	70.2	66.9	85.1	71.4	65.7	226	353	294	329	175	314	226	340	323	371	254	255	161	212	191	214	194	116	234	157	213	214	158	172	200	160	64.9	200
Y	30.7	38.4	22.3	30.1	33.8	33.2	36.9	30.0	14.3	17.9	21.0	22.7	40.4	17.9	35.8	38.6	43.7	29.5	33.6	40.0	35.5	26.6	33.8	35.5	17.2	16.9	18.3	28.5	18.7	36.2	36.3	36.4	32.2	23.4	27.0
Zr	379	228	159	325	264	270	774	207	232	101	230	244	288	197	223	246	241	167	196	157	202	235	186	267	168	240	248	272	217	187	240	177	408	172	210
Ba	69.5	73.2	45.8	28.8	50.1	110	21.1	532	438	239	513	625	642	400	603	483	482	447	743	472	609	681	661	785	641	936	578	903	740	598	762	833	646	362	650

续表 1

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	PAAS
Hf	10.8	7.50	4.95	9.97	7.61	8.26	23.8	6.41	8.09	3.34	7.23	7.53	8.09	6.91	6.68	7.52	8.25	5.05	6.36	4.73	6.67	7.74	6.45	7.57	5.26	6.51	6.31	7.46	6.40	4.82	6.69	5.08	11.9	5.28	5.00
Th	35.2	25.8	18.7	30.8	27.5	24.3	67.5	15.9	18.9	6.71	13.1	17.5	16.4	14.6	17.8	17.6	16.8	12.1	16.1	11.1	16.7	22.2	15.4	16.7	15.8	10.3	18.6	19.1	14.9	15.4	15.2	14.4	32.4	6.22	14.6
B	360	163	197	190	233	243	380	143	176	74.6	90.0	84.6	96.3	76.1	106	77.8	93.4	58.8	90.6	55.4	72.7	77.4	76.2	63.5	43.8	34.9	21.8	27.4	33.5	36.0	21.7	20.0	15.9	14.0	nd
Ga	32.5	43.5	19.5	30.1	36.3	25.5	65.2	23.9	19.6	9.06	22.7	29.2	27.0	20.5	25.8	29.1	24.8	21.2	28.8	21.9	31.2	33.1	25.5	27.5	26.8	27.7	32.2	32.0	30.3	25.5	36.8	24.7	45.2	12.7	nd
Th/Co	5.25	1.93	0.72	1.34	2.70	1.12	7.00	0.88	2.99	1.25	1.10	2.23	2.59	0.85	1.60	0.93	0.73	0.96	0.93	0.45	0.93	1.98	0.71	0.85	0.85	1.69	1.74	2.19	3.71	0.68	1.57	1.61	0.72	0.31	0.73
Cr/Zr	0.34	0.88	0.61	0.46	0.52	0.37	0.26	0.33	0.99	0.40	0.17	0.23	0.22	0.22	0.32	0.32	0.33	0.37	0.35	0.33	0.39	0.31	0.35	0.22	0.38	0.29	0.28	0.24	0.33	0.29	0.29	0.42	0.25	0.36	0.48
Sr/Ba	1.78	1.29	1.53	2.32	1.70	0.65	3.11	0.42	0.81	1.23	0.64	0.28	0.49	0.57	0.56	0.67	0.77	0.57	0.34	0.34	0.35	0.28	0.32	0.25	0.18	0.25	0.27	0.24	0.29	0.26	0.23	0.24	0.25	0.18	nd
B/Ga	11.1	3.75	10.1	6.31	6.42	9.53	5.83	5.98	8.23	3.96	2.90	3.57	3.71	4.11	2.67	3.77	2.77	2.77	3.15	2.53	2.33	2.34	2.99	2.31	1.63	1.26	0.68	0.86	1.11	1.41	0.59	0.81	0.35	1.10	nd
La	70.6	30.8	79.9	43.3	114	57.4	24.3	61.5	43.7	27.6	65.1	80.3	73.5	64.6	67.1	68.0	83.1	54.6	68.8	50.8	84.2	53.1	70.9	71.9	24.4	23.2	21.0	49.8	82.9	59.0	74.9	73.8	43.2	25.1	38.0
Ce	88.2	48.6	200	95.5	244	118	44.6	117	67.0	54.7	119	142	145	128	136	134	176	105	133	98.3	162	111	133	132	41.1	49.4	38.0	82.6	161	111	132	132	105	47.8	80.0
Pr	8.21	5.54	20.8	9.18	26.9	13.2	6.30	13.3	8.35	5.80	13.5	15.1	15.9	15.1	15.3	14.9	19.3	12.3	15.2	12.6	19.8	12.6	15.4	14.3	4.75	5.71	4.78	8.71	16.3	12.7	14.4	14.1	14.4	5.52	8.83
Nd	24.5	26.5	74.4	32.0	85.7	51.8	24.3	50.6	27.7	22.1	51.2	49.2	61.6	58.6	57.7	57.9	74.2	46.7	57.5	57.7	82.9	44.7	59.6	48.7	18.4	20.9	20.6	29.3	51.0	49.1	49.3	49.9	66.1	22.8	33.9
Sm	5.90	9.77	7.94	5.08	6.85	8.38	6.49	8.85	2.66	4.28	8.14	6.07	10.8	8.77	10.1	10.8	13.2	8.10	10.1	15.0	15.6	7.74	10.9	6.74	5.03	5.23	5.38	4.50	6.17	9.00	7.32	7.72	10.1	4.13	5.55
Eu	1.94	1.73	0.83	0.72	0.69	1.27	1.72	1.80	0.32	0.78	1.52	0.48	1.87	1.43	1.58	2.10	2.15	1.58	2.13	2.93	2.75	1.08	2.59	1.15	1.30	1.42	1.60	0.94	0.72	1.87	0.81	1.41	0.93	0.60	1.08
Gd	4.77	6.86	5.38	4.20	6.12	6.12	5.30	6.23	1.52	3.70	5.34	3.65	7.67	4.31	7.71	8.26	9.10	6.31	8.29	10.1	8.44	4.67	7.14	5.67	3.94	2.76	3.70	3.81	3.98	7.00	5.11	6.43	4.88	3.1	4.66
Tb	0.87	1.16	0.78	0.90	1.05	1.01	1.09	0.89	0.31	0.75	0.74	0.83	1.38	0.59	1.33	1.17	1.32	1.00	1.30	1.52	1.24	0.86	1.02	0.80	0.46	0.46	0.59	0.61	0.49	0.99	0.79	0.9	0.86	0.58	0.77
Dy	5.51	6.46	4.72	5.53	5.91	5.84	6.86	5.4	2.04	3.64	3.89	4.64	7.43	3.18	6.71	6.81	7.56	5.17	6.10	7.51	6.46	4.74	5.01	5.75	2.98	2.98	3.15	4.24	3.29	5.96	5.42	5.07	5.16	3.73	4.68
Ho	1.04	1.38	1.00	1.20	1.180	1.26	1.48	0.98	0.43	0.61	0.71	0.92	1.49	0.68	1.23	1.34	1.51	0.98	1.18	1.27	1.28	0.92	1.00	1.22	0.63	0.63	0.61	0.89	0.71	1.12	1.10	1.16	1.28	0.81	0.99
Er	3.68	4.53	3.13	3.88	4.85	3.79	4.95	3.61	2.15	1.87	2.24	2.82	4.72	2.16	4.49	4.41	4.70	3.01	4.02	4.02	4.14	3.32	3.62	3.87	1.69	2.29	1.98	3.47	2.71	3.89	4.68	4.01	4.58	2.80	2.85
Tm	0.64	0.82	0.63	0.80	0.78	0.64	0.88	0.55	0.42	0.33	0.37	0.55	0.93	0.41	0.80	0.76	0.87	0.53	0.74	0.65	0.60	0.60	0.61	0.65	0.35	0.34	0.40	0.53	0.62	0.82	0.78	0.79	0.77	0.47	0.40
Yb	4.32	4.95	3.94	5.09	5.37	3.92	4.93	3.05	2.11	1.76	2.22	2.40	4.72	2.60	4.39	4.16	5.98	3.94	4.55	3.57	4.15	3.92	3.23	4.25	1.76	2.10	2.29	3.47	3.66	4.05	5.24	3.89	5.07	2.79	2.82
Lu	0.69	0.74	0.54	0.69	0.79	0.64	0.69	0.50	0.36	0.23	0.31	0.34	0.67	0.44	0.57	0.62	0.79	0.48	0.55	0.48	0.53	0.49	0.48	0.63	0.25	0.26	0.36	0.51	0.53	0.65	0.77	0.56	0.65	0.40	0.43
Eu/Eu*	1.24	0.89	0.48	0.49	0.40	0.70	1.05	0.97	0.33	0.58	0.87	0.32	0.91	0.85	0.78	1.01	0.96	0.87	1.04	1.23	1.18	0.65	1.28	0.68	0.91	1.06	1.12	0.68	0.48	0.98	0.48	0.78	0.51	0.47	0.34
Gd/Yb	0.89	1.12	1.10	0.67	0.92	1.26	0.87	1.65	0.58	1.70	1.94	1.23	1.31	1.34	1.42	1.60	1.23	1.29	1.47	2.28	1.64	0.96	1.78	1.08	1.81	1.06	1.30	0.89	0.88	1.39	0.79	1.33	0.78	0.90	1.33
La/Sc	2.14	0.97	3.96	1.56	3.11	3.80	0.55	3.32	2.25	3.66	5.66	4.08	4.32	5.67	4.04	3.52	4.47	3.55	4.02	3.24	4.17	2.40	3.58	3.58	1.26	1.02	0.84	1.96	3.29	3.37	2.82	3.88	1.89	2.58	nd
LREE/HREE	9.26	4.57	19.08	8.34	18.35	10.77	4.11	11.93	16.04	8.94	16.35	18.15	10.64	19.24	10.57	10.45	11.56	10.66	10.73	8.15	13.68	11.8	13.23	12.03	7.87	8.96	6.99	10.03	9.9	9.91	11.67	12.23	10.31	7.21	9.51

注:样品 1~7 为本溪组,8~15 为太原组,16~23 为山西组,24~31 为下石盒子组,32~34 为上石盒子组;常量元素单位为 10^{-2} g/g,微量元素单位为 10^{-6} g/g;LOI 表示烧失量,单位为 10^{-2} g/g; Fe_2O_3 含量为全铁含量值;CIA 表示化学风化指数(计算公式见正文);PAAS 表示后太古宙澳大利亚页岩^[16]; $Eu/Eu^* = Eu_N/(Sm_N \times Gd_N)^{1/2}$; LREE/HREE(轻稀土元素/重稀土元素) = $(La+Ce+Pr+Nd+Sm+Eu)/(Gd+Tb+Dy+Ho+Er+Tm+Yb+Lu)$; N 代表元素相对 PAAS 的标准化值。

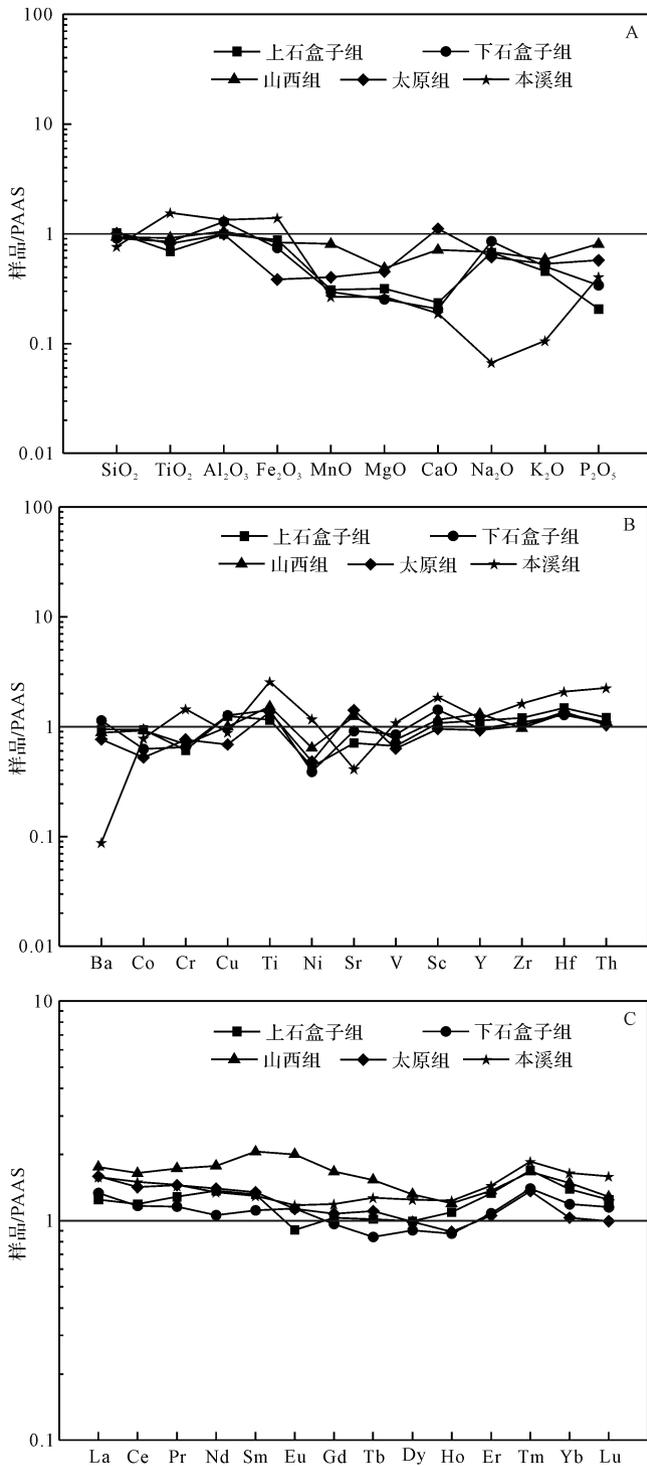


图3 焦作煤田石炭—二叠系泥质岩常量元素、微量元素和稀土元素 PAAS 标准化模式图

A. 常量元素蛛网图; B. 微量元素蛛网图; C. 稀土元素标准化配分模式图

Fig.3 The distribution patterns of the major elements, trace elements and REE normalized to the PAAS of the Permian-Carboniferous argillaceous rocks in the Jiaozuo coalfield

A. the spider diagrams of major element; B. the spider diagrams of trace elements; C. the distribution patterns of REE

微量元素 Cr/Zr 比值、La/Sc-Th/Co 图和 Ni-Cr 图也常常用来指示源岩性质及其组分特征。Wronkiewicz *et al.*^[21]认为 Cr/Zr 能反映物源区铁镁质与长英质组分的相对比例。Cr 主要在铬铁矿石内富集,指示铁镁质组分含量;Zr 主要在锆石内富集,指示长英质组分含量。样品的 Cr/Zr 比值分布范围略广,介于 0.17~0.99,平均值为 0.36(表 1),反映所研究泥质岩物源以长英质组分为主。Hayashi *et al.*^[18]提出了区分物源区主要是铁镁质的、中性的或长英质火成岩的判别图解。根据样品的投点,在图 4 中除 2、3 号样品投在中性火成岩源区外,其余均落在长英质火成岩源区;根据 Cullers^[23]的 La/Sc-Th/Co 图解(图 5),可以看出泥质岩样品落在酸性岩物源附近。Condie *et al.*^[24]指出,与太古宙的泥质岩相比,后太古宙泥质岩的长英质组分含量较多,而铁镁质元素的含量,尤其是 Ni 和 Cr 含量较低。在 Ni-Cr 图解中(图 6),大多数样品都投点在后太古宙泥质岩区内。

稀土元素 Eu/Eu* 比值和 (Gd/Yb)_N 比值是判定源岩性质及形成地质年代的灵敏参数。Taylor *et al.*^[16]认为显生宙形成的花岗岩类岩石通常含有更多的富钾长石,并因此呈现较小的 Eu 亏损、(Gd/Yb) < 2 和大的 HREE 亏损的特征。在 Eu/Eu*-(Gd/Yb)_N 图解中(图 7),大部分样品的 (Gd/Yb)_N 比值介于 0.58~1.94,落在后太古宙区域,多数样品 Eu/Eu* 值小于 0.85,表了所研究泥质岩的母岩主要是形成于后太古宙的花岗岩类。

4.2 物源区岩石风化特征

物源区岩石在物理化学风化过程中,不同元素的稳定性存在一定的差异^[25-26]。前人通过对这一特性的分析,提出一系列评价化学风化作用强度的指标。

Nesbitt *et al.*^[27]提出的化学蚀变指数(CIA)是目前定量指示物源区岩石化学风化作用强度最常用的指标,能够较好地评价长石向黏土矿物(如高岭石)转化的程度。

$$CIA = [Al_2O_3 / (Al_2O_3 + CaO^* + Na_2O + K_2O)] \times 100 \quad (1)$$

式中,氧化物单位为摩尔分数,CaO* 是指岩石中硅酸盐组分中的 Ca 含量(不包括非硅酸盐组分)。本文采用 McLennan *et al.*^[25]提出的间接计算 CaO* 的方法:首先假设硅酸盐中 Ca/Na 比值固定,然后将 CaO 摩尔数减去利用 P₂O₅ 摩尔数折算得出的磷酸盐中的 CaO 摩尔数;最后取剩余的 CaO 摩尔数与 Na₂O 摩尔数中的较小值作为 CaO* 摩尔数。

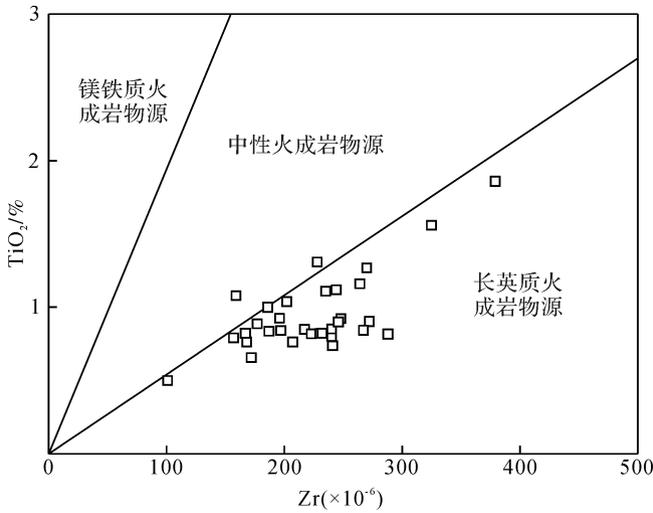


图 4 焦作煤田石炭—二叠纪泥质岩物源判别图
(底图据 Hayashi *et al.*^[18]; 罗情勇等^[22])

Fig.4 The provenance discrimination diagram of the Permo-Carboniferous argillaceous rocks in the Jiaozuo coalfield
(base map after Hayashi *et al.*^[18]; Luo *et al.*^[22])

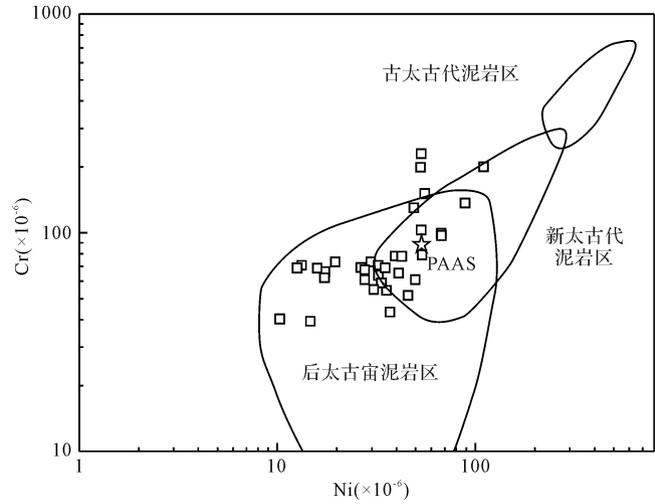


图 6 焦作煤田石炭—二叠纪泥质岩 Ni-Cr 散点图
(底图据 Taylor *et al.*^[16])

Fig.6 Scattered diagram of Ni-Cr of the Permo-Carboniferous argillaceous rocks in the Jiaozuo coalfield
(base map after Taylor *et al.*^[16])

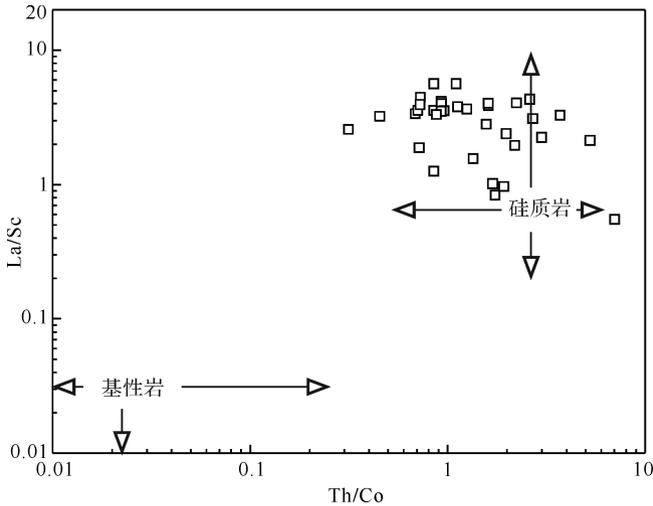


图 5 焦作煤田石炭—二叠纪泥质岩物源判别图
(底图据 Cullers^[23])

Fig.5 The provenance discrimination diagram of the Permo-Carboniferous argillaceous rocks in the Jiaozuo coalfield
(base map after Cullers^[23])

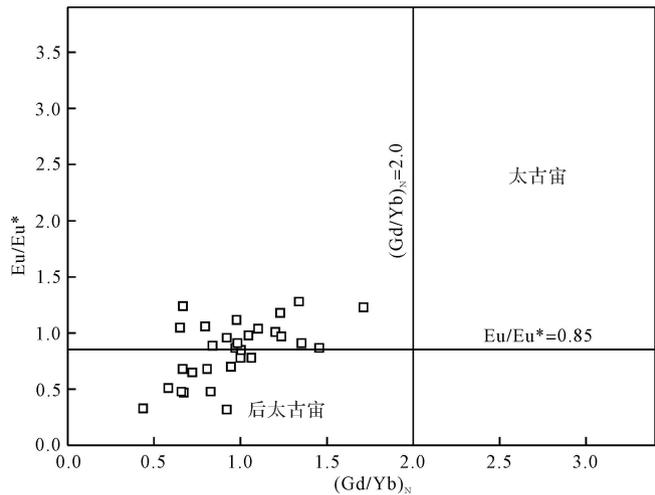


图 7 焦作煤田石炭—二叠纪泥质岩 (Gd/Yb)_N-Eu/Eu* 散点图 (底图据 McLennan *et al.*^[25])

Fig.7 Scattered diagram of (Gd/Yb)_N-Eu/Eu* of the Permo-Carboniferous argillaceous rocks in the Jiaozuo coalfield
(base map after McLennan *et al.*^[25])

一般来说,显生宙页岩 CIA = 70~75,指示物源区岩石经历了中等程度的风化作用;而当 CIA 值接近 100 时,则指示物源区岩石经历了强烈且较为稳定的风化作用^[28]。如图 8,所研究样品中,1~7 号样品的 CIA = 93.6~99.4,平均值为 96.8,表明本溪组沉积时期物源区岩石遭受强烈且较为稳定的风化作用;8~23 号样品的 CIA = 76.2~85.4,平均值为 81.1,表明自太原组沉积时期至下石盒子组沉积早期物源区岩石

经历的中等—强烈的风化作用;24~34 号样品的 CIA = 79.4~89.5,平均值为 85.1,表明自下石盒子组沉积中期至上石盒子组沉积晚期物源区岩石经历了强烈但不稳定的风化作用。

Al₂O₃-CaO*+Na₂O-K₂O (A-CN-K) 三角图(图 9)是 CIA 的图解表达。沿 A-CN-K 连线的三条虚箭头线表示不同火成岩风化趋势^[29],沿 A-K 连线表示钾

元素交代作用演化趋势。图中可以看出部分样品(1~7号样品)投点彼此距离较近并靠近 Al_2O_3 端点,说明其来源于火成岩并经历了强烈的风化作用,且泥质岩中剩余矿物以高岭石和绿泥石为主。还可发现,存在轻微的钾交代作用,致使钾元素在成岩作用过程中发生一定程度的重新分配。此外,XRD 测试结果表明泥质岩样品中黏土矿物含量较高^[30],其在成岩作用的过程中也会受到一定的影响^[28],这都会使 CIA 指数对于风化程度不再敏感,因此需要其他指标来检测源岩的风化程度。

Harnois *et al.*^[31] 提出的化学风化指数 (CIW) 对后沉积作用的钾交代作用不敏感,故而可以消除钾交

代作用的影响,从而指示风化程度。

$CIW = [Al_2O_3 / (Al_2O_3 + CaO^* + Na_2O)] \times 100$ (2)
式中,氧化物为摩尔分数, CaO^* 指的是岩石中硅酸盐组分的 Ca 含量。

一般来说,显生宙页岩的 $CIW \geq 85$, 指示物源区岩石经历了强烈的风化作用^[28]。所研究样品中,除 18 和 34 号样品的 CIW 值低于 85 外,其余样品 $CIW = 85.4 \sim 99.5$, 平均值为 92.4, Al_2O_3 - CaO^* - Na_2O (A-C-N) 三角图(图 10)是 CIW 的图解表达,样品投点更加靠近 Al_2O_3 端点,说明在消除钾交代作用后,自本溪组沉积时期到上石盒子组沉积时期,样品经历了强烈的风化作用。

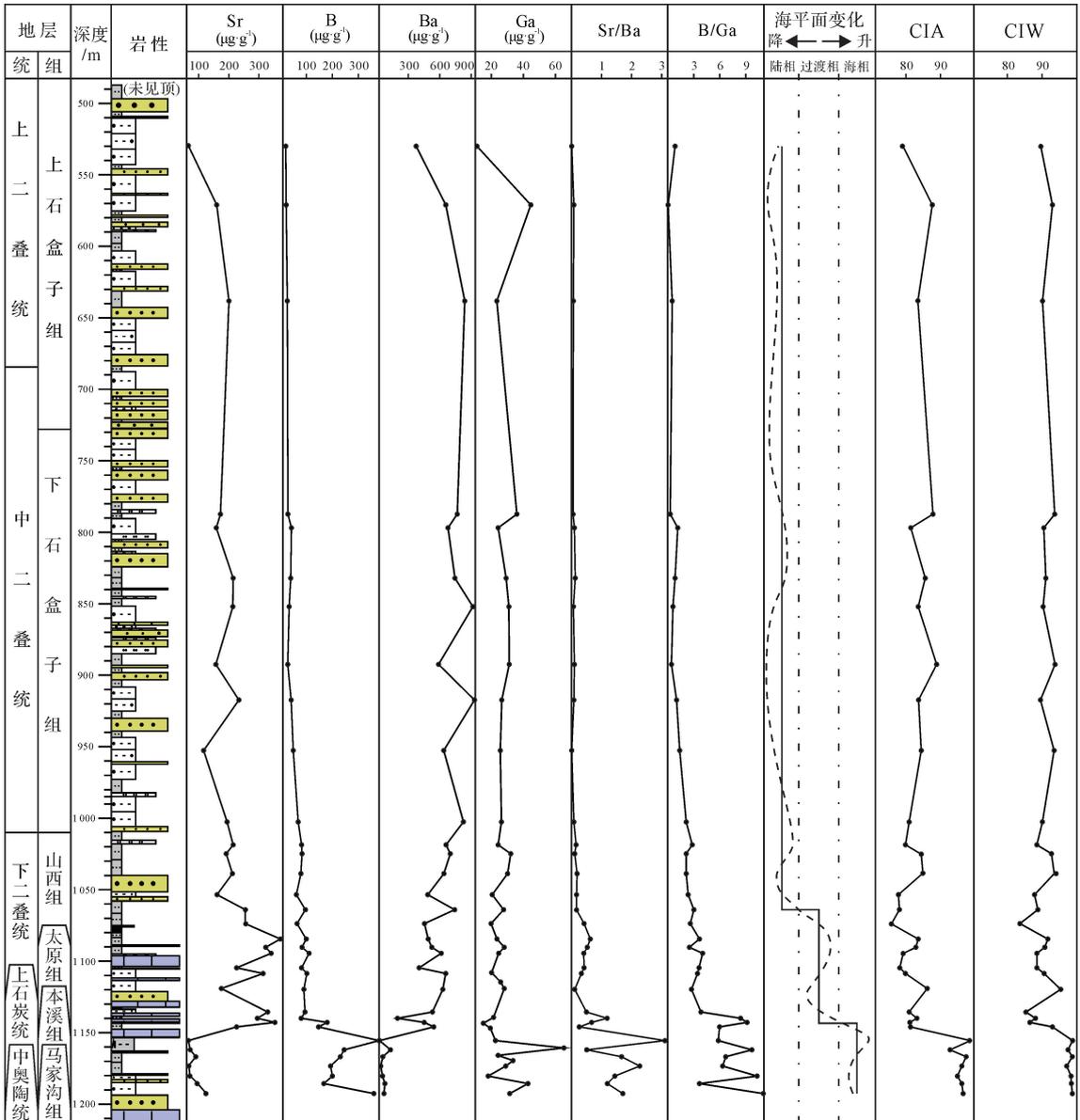


图 8 焦作煤田石炭—二叠纪泥岩地球化学分析综合柱状图(0801 孔)

Fig.8 The columnar section showing results of comprehensive geochemical analysis of the mudstones in the Permo-Carboniferous of the Jiaozuo coalfield (core 0801)

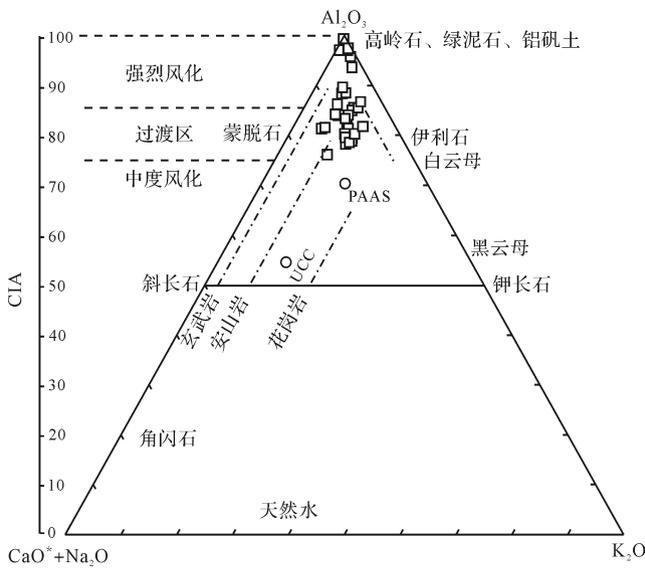


图9 焦作煤田石炭—二叠纪泥质岩 Al_2O_3 - $CaO^* + Na_2O$ - K_2O 三角图(附 CIA 比例尺)

Fig.9 Al_2O_3 - $CaO^* + Na_2O$ - K_2O ternary diagram with CIA scale of the Permo-Carboniferous argillaceous rocks in the Jiaozuo coalfield

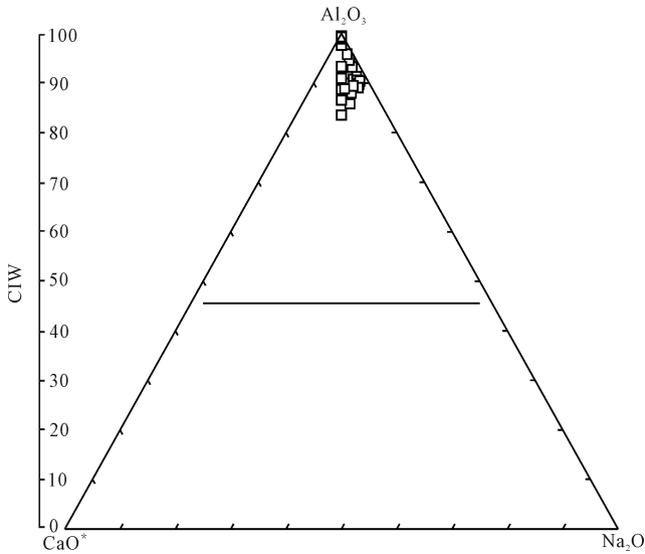


图10 焦作煤田石炭—二叠纪泥质岩 Al_2O_3 - $CaO^* - Na_2O$ 风化趋势三角图(附 CIW 比例尺)

Fig.10 Al_2O_3 - $CaO^* - Na_2O$ ternary diagram with CIW scale of the Permo-Carboniferous argillaceous rocks in the Jiaozuo coalfield

4.3 古环境分析

微量元素 Sr/Ba 比值在恢复沉积环境的古盐度方面具有很好的优势。郑荣才等^[6]研究表明,在正常水体中, Sr 元素的迁移能力强于 Ba 元素,当盐度增加时, Ba 首先转化为 $BaSO_4$ 沉淀;当盐度持续增加

并达到一定程度时, Sr 则转化为 $SrSO_4$ 沉淀,因此 Sr/Ba 比值与古盐度呈现较为显著的正相关,即 Sr/Ba 比值增大,指示古盐度增加,古水深加深。参考前人根据 Sr/Ba 划分的沉积环境,本文采用 Sr/Ba 比值高于 0.8 为海水,即海相沉积环境;介于 0.5~0.8 为混合水,即海陆过渡相沉积环境;低于 0.5 为淡水,即陆相沉积环境^[32]。

泥质岩的 B/Ga 比值也可以有效指示古盐度。文华国等^[33]研究表明, B 与 Ga 相比, 硼酸盐的溶解度更大, 较易发生迁移, 赋存于海相泥质沉积物中; 镓酸盐溶解度较小, 迁移能力弱, 更易发生沉淀, 在淡水沉积物中含量较高。王益友等^[34]提出 B/Ga 比值小于 3.0~3.3 为陆相沉积环境, 大于 4.5~5.0 为海相沉积环境, 介于二者之间则为过渡相沉积环境。因此, B/Ga 比值增大也表明, 古盐度增加, 水体深度变深。

根据图 8, 样品 1~10 的 Sr/Ba 比值范围为 0.42~3.11, 平均值为 1.53, B/Ga 比值介于 3.75~11.08 之间, 平均值为 7.59, 表明本溪组沉积时期到太原组沉积早期古盐度较高、水体较深, 为海相沉积环境。样品 11~19 的 Sr/Ba 比值范围为 0.28~0.77, 平均值为 0.54, B/Ga 比值介于 2.67~4.11 之间, 平均值为 3.40, 表明太原组沉积中期到山西组沉积早期古盐度降低、水体变浅, 为海陆过渡相沉积环境。样品 20~34 的 Sr/Ba 比值范围为 0.18~0.35, 平均值为 0.26, B/Ga 值介于 0.35~2.99 之间, 平均值为 1.51, 表明山西组沉积中期到上石盒子组沉积时期古盐度进一步变小、水体更浅, 为陆相沉积环境。

前人研究表明, 河南省石炭—二叠纪沉积环境为由海相向陆相转变^[12], 上石盒子组岩层因含有海绵岩, 其沉积环境仍属于海陆过渡环境^[35]。结合前人对河南省石炭—二叠纪沉积环境研究的认识, 可以认为本溪组沉积时期到太原组沉积早期海相占优势, 而太原组沉积中期到山西组沉积早期逐渐过渡为陆相占优势, 山西组沉积中期到上石盒子组沉积时期为以陆相为主的沉积环境。

5 结论

(1) 对焦作煤田石炭—二叠纪泥质岩样品的常量元素 (Al_2O_3/TiO_2 、 K_2O/Al_2O_3 值和 Zr-TiO₂ 源岩判别图)、微量元素 (Cr/Zr 值、Ni-Cr 图和 Th/Co-La/Sc 图解) 和稀土元素 (Eu/Eu^* 、 $(Gd/Yb)_N$ 和 $Eu/Eu^* - (Gd/Yb)_N$ 图解) 的研究表明, 区内石炭—二叠纪泥质岩样品来自后太古宙长英质火成岩源区。

(2) 通过对 CIA 值、A-CN-K 图解的分析,并考虑其较高的黏土矿物成分含量,认为区内泥质岩的物源受到钾交代作用的影响,从而导致其 CIA 值偏低。泥质岩的高 CIW 值以及 A-C-N 图解结果显示,区内石炭—二叠纪泥质岩的源岩经历了强烈的化学风化作用。

(3) 通过对微量元素以及 Sr/Ba 比值、B/Ga 比值分析,支持前人关于石炭—二叠纪为海陆过渡环境的结论,认为本溪组沉积时期到太原组沉积早期海相占优势,而太原组沉积中期到山西组沉积早期逐渐过渡为陆相占优势,山西组沉积中期到上石盒子组沉积时期为以陆相为主的沉积环境。

参考文献 (References)

- [1] Herron M M. Geochemical classification of terrigenous sands and shales from core or log data[J]. *Journal of Sedimentary Research*, 1988, 58(5): 820-829.
- [2] Rollinson H R. Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation[M]. New York: Longman Scientific & Technical, 1993.
- [3] Bhatia M R. Rare earth element geochemistry of Australian Paleozoic graywackes and mudrocks: provenance and tectonic control[J]. *Sedimentary Geology*, 1985, 45(1/2): 97-113.
- [4] 程岳宏,于兴河,韩宝清,等. 东濮凹陷北部古近系沙三段地球化学特征及地质意义[J]. *中国地质*, 2010, 37(2): 357-366. [Cheng Yuehong, Yu Xinghe, Han Baoqing, et al. Geochemical characteristics of the 3rd Member of Paleogene Shahejie Formation in Dongpu depression and their geological implications[J]. *Geology in China*, 2010, 37(2): 357-366.]
- [5] Wronkiewicz D J, Condie K C. Geochemistry and mineralogy of sediments from the Ventersdorp and Transvaal Supergroups, South Africa: cratonic evolution during the early Proterozoic[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1990, 54(2): 343-354.
- [6] 郑荣才,柳梅青. 鄂尔多斯盆地长 6 油层组古盐度研究[J]. *石油与天然气地质*, 1999, 20(1): 20-25. [Zheng Rongcai, Liu Meiqing. Study on palaeosalinity of Chang-6 oil reservoir set in Ordos Basin[J]. *Oil & Gas Geology*, 1999, 20(1): 20-25.]
- [7] 黄平华,陈建生,宁超,等. 焦作矿区地下水水化学特征及其地球化学模拟[J]. *现代地质*, 2010, 24(2): 369-376. [Huang Pinghua, Chen Jiansheng, Ning Chao, et al. Hydrochemical characteristics and hydrogeochemical modeling of groundwater in the Jiaozuo mining district[J]. *Geoscience*, 2010, 24(2): 369-376.]
- [8] 徐江红,朱淑慧,乔雨,等. 豫西焦作北山地区构造特征及其演化过程分析[J]. *科学技术与工程*, 2016, 16(20): 15-21. [Xu Jianghong, Zhu Shuhui, Qiao Yu, et al. The structural characteristics and evolution processes of the northern Jiaozuo, western Henan [J]. *Science Technology and Engineering*, 2016, 16(20): 15-21.]
- [9] 邵龙义,董大啸,李明培,等. 华北石炭—二叠纪层序—古地理及聚煤规律[J]. *煤炭学报*, 2014, 39(8): 1725-1734. [Shao Longyi, Dong Daxiao, Li Mingpei, et al. Sequence-paleogeography and coal accumulation of the Carboniferous-Permian in the North China Basin[J]. *Journal of China Coal Society*, 2014, 39(8): 1725-1734.]
- [10] 何志平,邵龙义,刘永福,等. 河北南部石炭—二叠纪古气候演化特征[J]. *沉积学报*, 2005, 23(3): 454-460. [He Zhiping, Shao Longyi, Liu Yongfu, et al. Evolution of the paleoclimates during Permo-Carboniferous in the southern Hebei[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2005, 23(3): 454-460.]
- [11] Yang J H, Cawood P A, Du Y S, et al. Global continental weathering trends across the early Permian glacial to postglacial transition: correlating high- and low-paleolatitude sedimentary records[J]. *Geology*, 2014, 42(10): 835-838.
- [12] 郭熙年,唐仲林,李万程,等. 河南省晚古生代聚煤规律[M]. 武汉:中国地质大学出版社,1991. [Guo Xnian, Tang Zhonglin, Li Wancheng, et al. The late Palaeozoic coal-accumulating laws in Henan province[M]. Wuhan: China University of Geosciences Press, 1991.]
- [13] 何建坤. 焦作矿区构造特征及构造控气作用[J]. *煤炭学报*, 1994, 19(4): 412-421. [He Jiankun. Tectonic characteristics of Jiaozuo coal mine area and its controlling effect on coal-bearing gas [J]. *Journal of China Coal Society*, 1994, 19(4): 412-421.]
- [14] 田俊伟. 太行山构造演化对焦作矿区瓦斯赋存的控制研究[J]. *煤炭科学技术*, 2015, 43(7): 127-130, 73. [Tian Junwei. Study on Taihang Mountain structure evolution affected to control of gas deposition in Jiaozuo Mining area[J]. *Coal Science and Technology*, 2015, 43(7): 127-130.]
- [15] 河南省地质矿产局. 河南省区域地质志[M]. 北京:地质出版社,1989. [Henan Province Geological Mineral Resources Bureau. Regional geology of Henan province[M]. Beijing: Geology Publishing House, 1989.]
- [16] Taylor S R, Rudnick R L, McLennan S M, et al. Rare earth element patterns in Archean high-grade metasediments and their tectonic significance[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1986, 50(10): 2267-2279.
- [17] Taylor S R, McLennan S M. The Continental Crust: Its Composition and Evolution: An Examination of the Geochemical Record Preserved in Sedimentary Rocks[M]. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1985.
- [18] Hayashi K I, Fujisawa H, Holland H D, et al. Geochemistry of ~1.9 Ga sedimentary rocks from northeastern Labrador, Canada[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, 61(19): 4115-4137.
- [19] Girty G H, Ridge D L, Knaack C, et al. Provenance and depositional setting of Paleozoic chert and argillite, Sierra Nevada, California[J]. *Journal of Sedimentary Research*, 1996, 66(1): 107-118.
- [20] Condie K C, Dengate J, Cullers R L. Behavior of rare earth elements in a paleoweathering profile on granodiorite in the Front Range, Colorado, USA[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*,

- 1995, 59(2): 279-294.
- [21] Wronkiewicz D J, Condie K C. Geochemistry and provenance of sediments from the Pongola Supergroup, South Africa: evidence for a 3.0-Ga-old continental craton[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1989, 53(7): 1537-1549.
- [22] 罗情勇, 钟宁宁, 王延年, 等. 华北北部中元古界洪水庄组页岩地球化学特征: 物源及其风化作用[J]. *地质学报*, 2013, 87(12): 1913-1921. [Luo Qingyong, Zhong Ningning, Wang Yannian, et al. Geochemistry of Mesoproterozoic Hongshuizhuang Formation shales in northern North China: implications for provenance and source weathering[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2013, 87(12): 1913-1921.]
- [23] Cullers R L. Implications of elemental concentrations for provenance, redox conditions, and metamorphic studies of shales and limestones near Pueblo, CO, USA[J]. *Chemical Geology*, 2002, 191(4): 305-327.
- [24] Condie K C. Chemical composition and evolution of the upper continental crust: contrasting results from surface samples and shales[J]. *Chemical Geology*, 1993, 104(1/2/3/4): 1-37.
- [25] McLennan S M, Hemming S, McDaniel D K, et al. Geochemical approaches to sedimentation, provenance, and tectonics[J]. *Special Paper of the Geological Society of America*, 1993, 284: 21-40.
- [26] Fedo C M, Nesbitt H W, Young G M. Unraveling the effects of potassium metasomatism in sedimentary rocks and paleosols, with implications for paleoweathering conditions and provenance[J]. *Geology*, 1995, 23(10): 921-924.
- [27] Nesbitt H W, Young G M. Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites[J]. *Nature*, 1982, 299(5885): 715-717.
- [28] 范翔, 刘桂建, 孙若愚, 等. 淮南二叠纪含煤地层泥质岩地球化学特征及其地质意义[J]. *地学前缘*, 2015, 22(4): 299-311. [Fan Xiang, Liu Guijian, Sun Ruoyu, et al. Geochemical characteristics of argillaceous rocks in Permian coal-bearing strata in Huainan and their geological implications[J]. *Earth Science Frontiers*, 2015, 22(4): 299-311.]
- [29] Nesbitt H W, Young G M. Prediction of some weathering trends of plutonic and volcanic rocks based on thermodynamic and kinetic considerations[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1984, 48(7): 1523-1534.
- [30] 邵龙义, 张亮, 张敬凯, 等. 河南省石炭—二叠系海陆过渡相页岩气成藏地质条件[J]. *矿业科学学报*, 2016, 1(3): 209-221. [Shao Longyi, Zhang Liang, Zhang Jingkai, et al. Accumulation conditions of shale gas in transitional marine-continental coal measures of the Carboniferous-Permian in Henan province[J]. *Journal of Mining Science and Technology*, 2016, 1(3): 209-221.]
- [31] Harnois L. The CIW index: a new chemical index of weathering[J]. *Sedimentary Geology*, 1988, 55(3/4): 319-322.
- [32] 许中杰, 程日辉, 王嘹亮, 等. 南海北部陆缘早侏罗世海平面变化的古盐度记录[J]. *沉积学报*, 2009, 27(6): 1147-1154. [Xu Zhongjie, Cheng Rihui, Wang Liaoliang, et al. Paleosalinity records to sea level change of the northern margin of the South China Sea in early Jurassic[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2009, 27(6): 1147-1154.]
- [33] 文华国, 郑荣才, 唐飞, 等. 鄂尔多斯盆地耿湾地区长6段古盐度恢复与古环境分析[J]. *矿物岩石*, 2008, 28(1): 114-120. [Wen Huaguo, Zheng Rongcai, Tang Fei, et al. Reconstruction and analysis of paleosalinity and paleoenvironment of the Chang 6 Member in the Gengwan region, Ordos Basin[J]. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 2008, 28(1): 114-120.]
- [34] 王益友, 郭文莹, 张国栋. 几种地球化学标志在金湖凹陷阜宁群沉积环境中的应用[J]. *同济大学学报*, 1979(2): 51-60. [Wang Yiyu, Guo Wenying, Zhang Guodong. Application of some geochemical indicators in determining of sedimentary environment of the Funing Group (Paleogene), Jin-Hu depression, Kiangsu province[J]. *Journal of Tongji University*, 1979(2): 51-60.]
- [35] 葛宝勋, 李春生. 河南太原群与上石盒子组含煤建造中的海绵岩[J]. *煤田地质与勘探*, 1982(1): 22-25. [Ge Baoxun, Li Chunsheng. Spongolite in coal bearing formation of Henan Taiyuan Group and Shangshihezi Formation[J]. *Coal Geology & Exploration*, 1982(1): 22-25.]

Geochemical Characteristics of Mudstones in the Permo-Carboniferous Strata of the Jiaozuo Coalfield and Their Paleoenvironmental Significance

FU YaFei¹, SHAO LongYi¹, ZHANG Liang¹, GUO ShuangQing², SHI Biao³, HOU HaiHai¹,
YAN Han², SONG JianJun³

1. School of Earth Sciences and Surveying Engineering, China University of Mining & Technology, Beijing 100083, China

2. No.3 Team of Henan Coal Geological Bureau, Zhengzhou 450046, China

3. Henan Coal Geological Bureau, Zhengzhou 450016, China

Abstract: Geochemical characteristics of mudstones contain a large amount of geological information, which are widely used in the analysis of provenance and sedimentary environments. The Permo-Carboniferous mudstones from the Jiaozuo Coalfield of Henan Province, northern China, were analyzed by means of X-ray fluorescence spectrometer and ICP-MS, and the major elements, trace elements, rare earth elements (REE) and minerals were determined. The provenance, source area weathering and paleoenvironmental characteristics are discussed. Argillaceous rocks were predominantly derived from post-Archean felsic igneous rocks based on the high values of Al_2O_3/TiO_2 , low values of Cr/Zr , K_2O/Al_2O_3 and plots of $Zr-TiO_2$, $Th/Co-La/Sc$, $Ni-Cr$ and $(Gd/Yb)_N-Eu/Eu^*$. The values of CIA were underestimated because of potassium metasomatism of the argillaceous source area reflected by $Al_2O_3-CaO^*+Na_2O-K_2O$ diagrams and high clay mineral composition. Palaeo-weathering indices (CIW ratios) and $Al_2O_3-CaO^*-Na_2O$ diagrams suggest that the source rocks were subjected to an extreme chemical weathering. Trace element composition characteristics (Sr/Ba , B/Ga) indicate that from the Benxi Formation to the early Taiyuan Formation, the sedimentary environment is marine facies, from the mid Taiyuan Formation to the early Shanxi Formation, the sedimentary environment is marine-continental transitional facies, from the mid Shanxi Formation to the Shangshihezi Formation, and the sedimentary environment is continental facies.

Key words: mudstones; main and trace elements; provenance analysis; paleoenvironment; Jiaozuo coalfield