

文章编号: 1000-0550(2009)05-1018-09

# 辽东半岛复州湾十三里台组地球化学特征 及沉积环境探讨<sup>1</sup>

刘燕学 宋天锐

(中国地质科学院地质研究所 北京 100037)

**摘要** 系统测试和研究了辽东半岛复州湾十三里台组常量元素、微量元素和稀土元素地球化学数据,结果表明: $Fe_2O_3/FeO$  均大于或接近于 2,  $\delta Eu$  均小于 1,  $Ce_{anom}$  除一个样品外,均小于 0,  $U/Th$  比值均小于 0.75,  $V/Cr$  比值均小于 2,  $Ni/Co$  比值均小于 5 反映强氧化环境,表明十三里台组沉积时水体很浅。其中十三里台组中的泥岩是一种富 K、 $SO_2$  和 LREE 的特殊泥岩,为自生独居石的形成提供了充足的物质来源,泥岩的 CaO 含量极低,小于 0.68%,  $CaO/MgO$  小于 0.6,  $Sr/Ba$  小于 0.33 反映成岩时盐度十分低,为淡水沉积,沉积环境可能为叠层石礁后的淡水潟湖。从大地构造演化、沉积发展史和稀土元素特征分析,十三里台组沉积时的大地构造环境处于 Rodinia 超大陆形成到裂解之间的稳定时期。

**关键词** 辽东半岛 十三里台组 地球化学 沉积环境 独居石

**第一作者简介** 刘燕学 男 1964 年出生 博士 研究员 沉积学和地层学 E-mail: lyxu@sohu.com

**中图分类号** P595 **文献标识码** A

华北地台东缘胶辽徐淮新元古代(原震旦纪)地层对比问题一直是一大难题。由于吉辽徐淮地区古地理背景的差异,地层沉积层序相差甚大,为地层对比研究增加了难度,目前仍悬而未决。近年来宋天锐等 1999 年在大连金石滩剖面的十三里台组发现自生独居石以来<sup>[1]</sup>,相继在中国北方中新元古代地层中发现自生独居石、磷钇矿等富含稀土元素的矿物,并认为中国北方中新元古代富含稀土元素的地层是内蒙古白云鄂博稀土元素矿床的矿源层<sup>[1~4]</sup>。独居石是一种中酸性岩浆岩和变质岩中较常见的副矿物,在一些沉积岩中也存在。不论岩浆成因或变质成因独居石,其同位素年龄的地质意义都较为清楚。在退变质和流体作用过程中,与锆石相比独居石对环境条件的变化更为敏感。因此,中国北方中新元古代地层中发现自生独居石为确定长期困扰地质学者的老地层形成时代提供了潜在的可能。

为了搞清楚自生独居石的成因及形成环境,了解沉积过程中自生独居石生长的必要条件,在自然科学基金委的资助下,我们对辽东复州湾新元古代十三里台组进行了野外地质调查和地球化学分析,对十三里台组的沉积环境进行了初步探讨。

## 1 地质背景

辽东地区新元古代的沉积环境主要为有障壁碳酸盐岩台地边缘缓坡环境,微环境有潮间带、台地边缘生物礁、浅缓坡、中缓坡和深缓坡等<sup>[5]</sup>。复州湾地区新元古代地层自下而上为营城子组、十三里台组、马家屯组。营城子组以发育浅潮下和环潮坪白齿碳酸盐岩为特征;十三里台组为灰色和紫红色叠层石礁体夹紫红色和灰绿色泥岩的一套岩层;马家屯组以原地风暴沉积碳酸盐岩和瘤状灰岩深水沉积为特征。其中含自生独居石的十三里台组大致可分为 7 个岩性组合(图 1):

1. 黄灰色泥灰岩夹灰色叠层石灰岩,下伏营城子组顶部鲕状灰岩, 1 m
2. 下部为浅绿色泥页岩,上部为紫色泥页岩, 4 m
3. 下部为灰色中薄层叠层石灰岩夹绿色泥岩或薄层灰岩,叠层石下部为穹状和单柱状,上部为波状和穹状;上部为绿色泥页岩夹薄层灰岩和叠层石灰岩, 16 m
4. 紫红色厚层单柱状叠层石灰岩, 3 m
5. 灰色单柱状叠层石灰岩夹薄层灰岩或泥岩, 10 m
6. 紫色泥页岩, 4 m
7. 灰色密集丛状叠层石灰岩,上覆马家屯组薄层灰岩, 3 m

m

<sup>1</sup> 国家自然科学基金项目(批准号: 40672082)资助

收稿日期: 2009-07-22 收修改稿日期: 2009-09-09

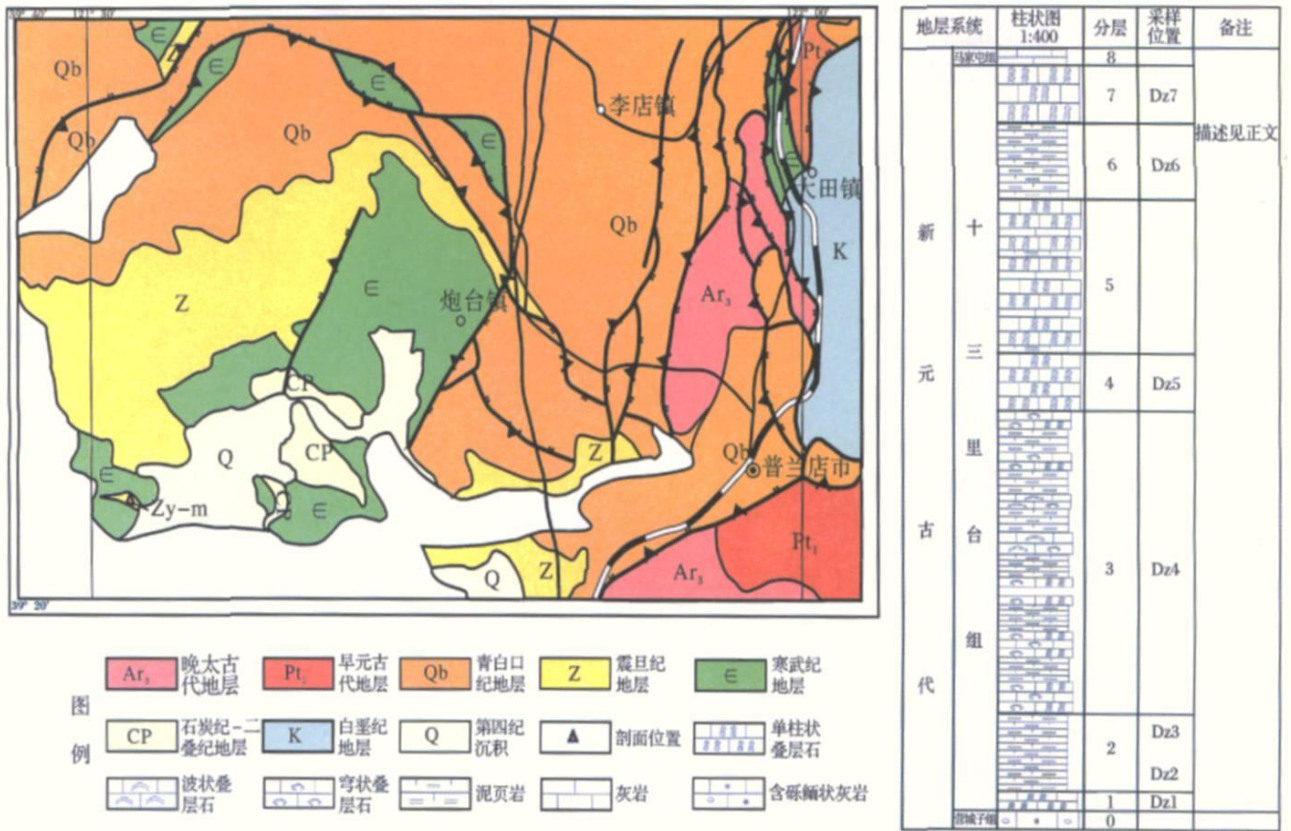


图 1 大连复州湾地质简图及十三里台组柱状图

Fig 1 Simplified geological map of the Fuzhouwan and column from Shisanlitai Fm., Dalian

从古地理条件分析, 营城子组顶部为鲕滩沉积, 十三里台组是在其基础上发展起来的台地边缘叠层石礁灰相及礁后潟湖相沉积, 代表稳定的浅海潮间带环境, 海水深度由初期的浅水→逐渐变深→再变浅→变深的一个过程。

## 2 样品及分析

为了详细了解十三里台组垂向上的沉积地球化学特征和沉积环境的变化, 作者在自上而下在剖面上采集了样品 7 件 (DZ1~7), 其中第 5 分层沉积层序基本同第 3 分层, 因此, 在野外除了第 5 分层未取岩石样品外, 其他分层均取样, 其中第 2 分层厚度较大, 上下各取一样品 (DZ2, DZ3)。

样品分析在国家地质试验测试中心完成, 常量元素和 V 元素分析由 X 荧光光谱仪 (3080E) 完成, 检测方法依据 GB/14506 28-1993 和 JY/T015-1996 等; 微量元素 Li-U 等 22 个元素和稀土元素 La-Y 等 15 个元素在等离子质谱 (X-series) 上进行, 检测方法依据 DZ/T0223-2001;

## 3 结果及讨论

### 3.1 常量元素分析

对十三里台组 7 个样品常量元素分析测试结果 (表 1) 表明, 4 个灰岩样品中和三个泥页岩样品的物质来源完全不同, 4 个灰岩样品 (DZ1, DZ4, DZ5, DZ7) 中 CaO 的含量较高, 达到 45% 以上, 分布在 42.52%~46.93% 之间, 而 4 个泥页岩样品 (DZ2, DZ3, DZ6, 1010-18) 的 CaO 含量小于 0.68%, 低者仅为 0.34%; 代表陆源组分的  $SO_2 + Al_2O_3$  的含量在 4 个泥岩样品中含量较高, 在 77.8%~78.81% 之间, 而叠层石灰岩样品  $SO_2 + Al_2O_3$  的含量除 DZ1 的含量在 17.75% 外, 其余的均小于 14%, 说明二者的沉积环境和物质来源根本不同, 泥页岩中基本上不含  $CaCO_3$  成分, 很有可能是在陆相环境中形成的。这一点从 CaO/MgO 比值上也能反映出来, 叠层石灰岩的 CaO/MgO 比值在 55.22~123.5 之间, 而泥岩则低于 0.6 最小者仅为 0.06 也从侧面反映了泥页岩沉积环境可能与叠层石灰岩有差异。  $Fe_2O_3/FeO$  的比值

表 1 辽东半岛十三里台组造岩成分元素分析结果

Table 1 Rock made composition analytic data of the Shisanlita i Formation Eastern Liaoning Peninsula

	DZ1	DZ2	DZ3	DZ4	DZ5	DZ6	DZ7	1010-18
Na <sub>2</sub> O	0.05	0.28	0.31	0.13	0.06	0.32	0.1	0.38
MgO	0.77	1.78	1.63	0.54	0.67	1.13	0.38	0.71
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.43	18.87	18.96	3.27	2.77	21.7	1.29	16.47
SiO <sub>2</sub>	15.32	59.94	59.67	10.68	8.18	56.1	11.08	61.91
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.03	0.07	0.06	0.06	0.03	0.11	0.09	0.07
K <sub>2</sub> O	0.77	6.54	6.35	1.06	0.83	2.81	0.37	11.94
CaO	42.52	0.68	0.34	44.3	46.53	0.68	46.93	0.04
TiO <sub>2</sub>	0.16	0.95	1.02	0.19	0.17	0.92	0.1	1.06
MnO	0.07	0.01	0.01	0.08	0.1	0.01	0.11	0.03
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.3	4.95	5.5	1.44	1.09	7.7	0.91	4.33
FeO	0.45	1.06	1.01	0.43	0.54	0.92	0.14	2.25
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	1.28	4.5	4.46	1.82	1.54	4.44	1.38	0.88
CO <sub>2</sub>	34.31	0.14	0.49	35.47	36.83	0.4	36.63	0.13
LOI	35.57	4.39	4.47	37.39	38.61	4.42	38.46	
SiO <sub>2</sub>	17.75	78.81	78.63	13.95	10.95	77.8	12.37	78.38
CaO/MgO	55.22	0.38	0.21	82.04	69.45	0.6	123.5	0.06
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /FeO	2.89	4.67	5.44	3.35	2.02	8.37	6.5	1.92

备注: 1010-18数据来自文献 [3]

则能反映氧化还原条件,  $Fe_2O_3/FeO > 1$  为氧化环境, 反之则为还原环境, 辽东复州湾十三里台组的 8 个样品 (包括一个金石滩十三里台组泥岩样品 011018) 的  $Fe_2O_3/FeO$  比值均大于或接近于 2 显示较强的氧化环境。

### 3.2 微量元素分析

地层中微量元素的分布、分配与其形成的环境密切相关, 其中许多元素的赋存不受成岩后生变化的影响, 因此, 某些微量元素的含量高低, 特别是某些相关元素的比值大小已经成为判别沉积环境的良好标志。目前, 在沉积环境的判别中, 应用最广的微量元素有  $Mg/U$ 、 $V$ 、 $Sr/Ba$ 、 $Ni/Th$  和  $Cr$  等, 它们不仅仅可以用于区分氧化还原环境, 而且可以区分淡水和海水沉积, 并且可以测定古盐度和古气候分析<sup>[6]</sup>。

大量研究表明, 微量元素的物理化学特性与岩性关系十分密切, 同时还受到氧化还原环境因素控制。在复州湾的十三里台组的 7 个样品中, 由于泥岩和页岩的吸附能力强而强烈富集, 3 个样品的微量元素含量在  $1.000 \times 10^{-6}$  以上, 而 4 个叠层石灰岩的含量  $306.89 \times 10^{-6} \sim 409.47 \times 10^{-6}$  之间, 显示了两种岩性的吸附能力的差异 (表 2)。

微量元素  $Mg/U$  和  $V$  是典型的氧化还原作用敏感元素, 它们一般在还原条件下富集。在辽东复州湾十三里台组中样品中, 这些元素在 2 和 6 分层的泥页岩中 (DZ2、DZ3、DZ6) 明显富集。一方面表明泥页岩

的吸附性较灰岩要强, 另一方面也说明泥页岩形成时的水体较深, 表现出的还原性比叠层石灰岩较强。从同样的岩性来比较,  $Mg/U$  和  $V$  在泥页岩中的含量分别为 0.17、0.78 和 0.25、1.65、3.2 和 1.88、116、126 和 103。这与我们野外观察到的情况基本一致, 野外 2 分层泥页岩 (DZ2) 的下部和 6 分层的泥页岩 (DZ6) 为紫色, 表现为较强的氧化性, 而 2 分层泥页岩 (DZ3) 的上部更多的表现为浅绿色, 显示出还原性较强, 水体相对较深。同理, 分层 3 的含叠层石灰岩夹薄层灰岩的  $Mg/U$  和  $V$  的含量较纯叠层石灰岩要高, 反映分层 3 和分层 5 的氧化还原条件更偏向于还原性。这里要说明的是分层 7 的密集丛状叠层石, 一般认为其形成的水体较单柱状和分叉柱状叠层石要深, 此次研究表明, 其  $Mg/U$  和  $V$  的含量较分层 1、3、4 基本上都偏小, 氧化性较强, 详细原因有待研究证实。

但是, 单个微量元素含量的大小与环境的变化并没有十分准确的对应关系, 一些微量元素之间的比值由于具有更好的环境指示意义而被广泛应用, 如  $Sr/Ba$ 、 $V/Ni$ 、 $V/Cr$ 、 $Ni/Cu$ 、 $Th$  和  $V/(V+N)$  等。

元素  $Sr/Ba$  比在分辨陆相和海相环境是最常用的一个指标, 研究表明,  $Sr$  元素在河水中的含量为  $7 \times 10^{-8} \mu g/g$  而在海水里浓度变为  $7.6 \times 10^{-6} \mu g/g$ , 相反,  $Ba$  元素在河水中含量为  $2 \times 10^{-8} \mu g/g$ , 在海水中略有减小, 为  $1.4 \times 10^{-8} \mu g/g$  因此  $Sr/Ba$  值可以

表 2 辽东半岛十三里台组微量元素分析结果

Table 2 Contents of trace elements data of the Shisanlita i Formation, Eastern Liaoning peninsula

	DZ1	DZ2	DZ3	DZ4	DZ5	DZ6	DZ7	1010-18
V	13.5	116	126	19	16.5	103	4.8	175.9
Li	6.09	30.5	35.8	7.05	10.1	58	3.76	41.06
Be	0.43	3.13	3.85	0.68	0.5	3.19	0.4	
Sc	10.4	22.4	25.6	7.32	5.85	25.7	3.49	23.51
Cr	12.2	75.7	76.6	14.8	14.5	77.5	10.8	
Co	6.04	18.5	30.6	12.4	5.65	19.3	6.07	
Ni	21	24.5	32.9	28.3	24.3	44.7	23	
Cu	5.42	8.69	33.3	8.4	4.24	9.29	5.18	44.29
Zn	12.6	46.8	47.6	12.6	9.71	43.9	30.8	58.95
Sr	193	56.4	58.4	156	131	110	227	22.04
Ba	49.1	272	246	48.2	39	334	66.3	460.4
Pb	4.58	8.14	65.6	14.4	3.72	17.9	6.43	< 13
Ga	4.04	25.7	26	5.48	4.36	28.7	2.26	31.16
Rb	26.3	230	203	34.9	28.3	208	14.4	
Nb	2.58	17.1	17.4	3.14	2.92	16.4	1.4	
Mo	0.07	0.17	0.78	0.36	0.09	0.25	0.05	
In	0.05	0.08	0.1	0.08	0.05	0.11	0.05	
Cs	1.66	19.1	17.4	2.25	1.64	12.7	0.85	
Ta	0.21	1.48	1.5	0.25	0.23	1.53	0.09	
W	0.51	2.4	2.58	0.56	0.55	2.6	0.35	
Tl	0.09	0.73	0.69	0.13	0.1	0.85	0.05	
Th	3.31	21.7	21	3.82	3.55	24.3	1.94	28.86
Σ	373.18	1001.22	1072.7	380.12	306.86	1141.92	409.47	
U	0.57	1.65	3.2	0.96	0.3	1.88	0.68	
V/Cr	1.11	1.53	1.64	1.28	1.13	1.33	0.44	
Ni/Co	3.48	1.32	1.08	2.28	4.3	2.32	3.79	
U/Th	0.17	0.08	0.15	0.25	0.08	0.08	0.35	
Sr/Ba	3.93	0.21	0.24	3.24	3.36	0.33	3.42	0.05
V/V+Ni	0.39	0.82	0.79	0.4	0.4	0.7	0.17	
V/Ni	0.64	4.73	3.83	0.67	0.68	2.3	0.21	

备注: 1010-18数据来自文献 [24]

用作盐度标志, 值越大反映的古盐度越高。Sr/Ba 比值对古盐度的变化非常敏感, 当水不断咸化, 矿化度逐渐增高时, 首先 Ba 以  $\text{BaSO}_4$  形式析出, 而 Sr 则要到湖水浓缩到一定程度时才产生  $\text{SrSO}_4$  沉淀析出, 通常认为, 在海相环境中  $\text{Sr/Ba} > 1$ , 在陆相环境中  $\text{Sr/Ba} < 1$ 。在十三里台组的 4 个灰岩样品 Sr/Ba 分别为 3.93、3.26、3.36 和 3.42, 全部大于 1, 表现为海相环境, 而 4 个泥页岩样品中, Sr/Ba 比值分别为 0.21、0.24、0.33 和 0.05, 表现为强烈的陆相环境, 可能为礁后的淡水潟湖环境。对于 V/Ni 比值来说, 也得出了相同的结论, 一般认为从海岸到深海环境, 沉积物中由富集 Fe 族元素 (Fe、Cr、V、Ge 等) 向 Mn 族元素 (Mn、Ni 等) 富集, 即向海方向 V/Ni 比值逐渐变小, 4 个叠层石灰岩样品的 V/Ni 比值较 3 个泥页岩样品的 V/Ni 比值要小得多, 最小的比值为 0.21, 最大者为

0.68 而泥页岩最小值为 2.3 最大者为 4.73, 从侧面反映了泥页岩的沉积环境为陆相环境。

大量研究表明, 微量元素 U、V、Sr、Ni 等在吸附能力强的细颗粒的泥质岩等岩石中强烈富集而导致较高的 U/Th 比值; 同时 V、U 等元素在还原条件下易于富集, 而 Cr、Ni 和 Co 等元素在氧化条件下易于富集, 因此在氧化条件下 U/Th、V/Cr 和 Ni/Co 比值低, 反之在还原环境中这些比值较高。这些微量元素的比值对沉积环境的判别不仅效果好, 甚至被认为是最可靠的判别指数<sup>[7-9]</sup>。在亚氧环境和还原环境下, U/Th、V/Cr 和 Ni/Co 分别大于 1.25、4.25 和 7, 小于 0.75、2 和 5 分别对应于氧化环境, 在贫氧环境下分别在 0.75~1.25、2.0~4.25 和 5~7 之间<sup>[7-10]</sup>。从表 2 中可以看出, 十三里台组的 7 个样品 U/Th 比值均小于 0.75, V/Cr 比值均小于 2, Ni/Co 比值均小于

5 其中 3 个泥页岩样品 U/Th 比值小于 0.15, Ni/Co 比值小于 2.32, 而叠层石灰岩的相应比值则相对较高, V/Cr 比值二者区别不大, 总体反映了氧化条件下的沉积, 而且泥页岩的氧化程度更高, 可能更多的显示为陆相环境。

V/(V+Ni) 不仅能够反映沉积物的沉积环境, 还能反映古海洋水体的分层性。V/(V+Ni) < 0.6 表示古海洋呈弱分层的贫氧环境, V/(V+Ni) > 0.84 则表明为静海还原环境, 而且古海洋水体呈强分层状态<sup>[10-11]</sup>。十三里台组 4 个叠层石灰岩样品 V/(V+Ni) ≤ 0.4, 3 个泥页岩样品 0.7 ≤ V/(V+Ni) ≤ 0.82, 总体反映弱氧化环境, 其中密集丛状叠层石灰岩的 V/(V+Ni) 比值最小, 仅为 0.17, 是否表示氧化程度最高, 而 3 个泥页岩样品显示一定的还原性, 可能反映沉积水体相对于叠层石灰岩较深。

综上所述, 十三里台组微量元素总的特征表现的沉积环境为氧化环境, 其中的泥页岩可能沉积于陆相淡水氧化环境中, 但沉积水体相对于叠层石灰岩要深。

### 3.3 稀土元素特征

在此次稀土元素分析中, 作者再次对来自大连金石滩十三里台组含自生独居石的泥岩样品 (DL417 和

021018) 又再次进行了分析 (表 3), 以便讨论中进行对比分析。

表 3 表明, 稀土总量的变化较大, 5 个泥岩样品除分层 3 上部样品为  $180.44 \times 10^{-6}$  外, 其余样品介于  $229.03 \times 10^{-6} \sim 299.06 \times 10^{-6}$  之间, 样品的稀土总量基本上都高于北美页岩平均值 ( $173.2 \times 10^{-6}$ )、欧洲页岩 ( $197.98 \times 10^{-6}$ ) 和后太古代澳大利亚页岩 ( $184.7 \times 10^{-6}$ ), 而且构成独居石主要成分的 Ce、La 和 Nd 的含量均远远大于上述三地, 给自生独居石的生长提供了物质来源。但总的稀土元素的变化趋势包括 Eu 变化仍然保持一致。4 个叠层石灰岩样品的稀土元素总量  $30.13 \times 10^{-6} \sim 79.59 \times 10^{-6}$ , 相对于泥质岩的稀土含量明显偏低, 表明粘土矿物对稀土元素的强吸附作用。轻、重稀土元素的比值 LREE/HREE 在一定程度上反映所分析样品的轻、重稀土元素的分异程度, 在同一类岩石中, 若该比值较大, 说明轻、重稀土分异明显, 轻稀土相对富集, 重稀土则相对亏损。研究区泥岩样品的 LREE/HREE 为 8.05~13.84, 表明强烈的富集轻稀土, 平均 10.67, 轻、重稀土的分异度大, 说明该时期轻稀土明显富集, 不同于具较低分异度的海相沉积环境, 而属于陆相沉积环境, 这与常

表 3 辽东半岛十三里台组稀土元素分析结果

Table 3 Contents of REE data of the Shisanlitai Formation, Eastern Liaoning Peninsula

元素	DZ1	DZ2	DZ3	DZ4	DZ5	DZ6	DZ7	021018	DL417
La	10.4	52.2	38.2	11.6	9.48	58.5	5.38	57.22	66.5
Ce	22.5	98.8	72.5	26.2	20.1	115	11.2	139.5	123
Pr	4.09	11.9	9.18	3.91	2.4	14.4	1.4	13.05	13.6
Nd	19.4	40.6	33.7	17.8	9.4	55	5.98	54.21	40.2
Sm	5.49	6.63	6.02	5.04	1.99	11.2	1.44	8.89	5.1
Eu	1.03	1.06	0.91	0.93	0.33	1.88	0.26	1.99	0.63
Gd	4.92	5.15	5.17	5	1.74	9.34	1.41	7.3	5.47
Tb	0.72	0.8	0.88	0.74	0.27	1.44	0.21	1.29	0.72
Dy	3.86	4.75	5.42	3.93	1.63	8.28	1.18	6.56	4.07
Ho	0.7	0.91	1.1	0.68	0.32	1.59	0.24	1.23	0.86
Er	1.86	2.71	3.23	1.78	0.92	4.57	0.67	3.55	2.76
Tm	0.25	0.39	0.46	0.24	0.13	0.67	0.09	0.51	0.43
Yb	1.64	2.72	3.19	1.51	0.84	4.49	0.58	3.3	3.22
Lu	0.25	0.41	0.48	0.23	0.13	0.68	0.09	0.46	0.46
REE	77.11	229.03	180.44	79.59	49.68	287.04	30.13	299.06	267.02
LREE/HREE	4.43	11.12	7.66	4.64	7.25	7.7	5.74	11.36	13.37
δCe	0.84	0.91	0.89	0.93	0.97	0.91	0.93	1.13	0.92
Ceanom	-0.076	-0.041	-0.051	-0.032	-0.013	-0.041	-0.032	0.052	-0.036
δEu	0.37	0.31	0.25	0.32	0.29	0.32	0.31	0.57	0.13
(La/Yb) <sub>N</sub>	4.28	12.9	8.1	5.2	7.6	8.8	6.3	11.7	13.9
(La/Sm) <sub>N</sub>	1.2	5	4	1.4	3	3.3	2.3	4.1	8.2
(Gd/Yb) <sub>N</sub>	2.4	1.5	1.3	2.7	1.7	1.7	1.96	1.8	1.4

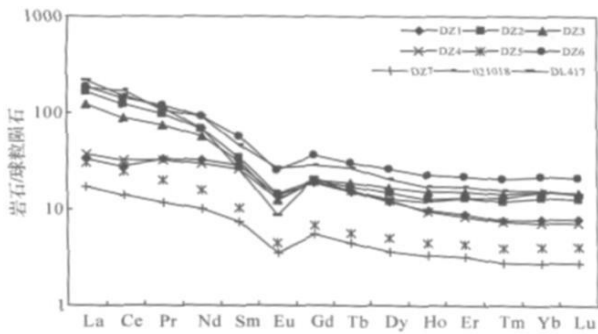


图 2 十三里台组稀土元素球粒陨石标准化图解

Fig 2 Chondrite-normalized of REE of the Shisanlital Formation

量元素和微量元素分析结果吻合。4 个叠层石灰岩样品的 LREE/HREE 为 4.43~7.51, 也显示轻稀土元素相对富集的特征, 但相对泥岩来说, 富集程度较低很多。

$(La/Yb)_N$ 、 $(Ce/Yb)_N$  是稀土元素球粒陨石标准化图解(图 2)中分布曲线的斜率, 它们反映曲线的倾斜程度, 5 个泥页岩样品的  $(La/Yb)_N$  为 8.10~13.9, 平均 11.08 表明轻、重稀土元素分异较大, 大大超过了北美页岩平均值(7.0)、欧洲页岩(9.2)和后太古代澳大利亚页岩(8.4)。4 个叠层石灰岩的  $(La/Yb)_N$  为 4.28~7.6 表明轻、重稀土元素分异差异性较大, 但总体上分异程度较泥岩要小。 $(La/Sm)_N$ 、 $(Gd/Yb)_N$  分别反映轻稀土之间、重稀土之间的分馏程度, 5 个泥页岩样品的  $(La/Sm)_N$  介于 3.3~8.2 之间, 平均 4.92 表明轻稀土元素之间分异中等; 4 个灰岩样品的  $(La/Sm)_N$  介于 1.2~3 之间, 平均 1.98 表明轻稀土元素之间分异不明显。9 个样品的  $(Gd/Yb)_N$  介于 1.3~2.7, 平均 1.82 表明重稀土元素之间分异不明显, 其中 5 个泥岩样品的  $(Gd/Yb)_N$  介于 1.3~1.8 平均 1.54 重稀土元素之间的分异更差。

Eu 表现为明显的负异常,  $\delta Eu$  为 0.36~0.73 平均 0.54 与北美页岩标准值 ( $\delta Eu = 0.65$ ) 相比要小。 $\delta Ce$  在 0.83~1.18 之间, 平均 0.95 基本正常。以球粒陨石标准值对实验样品进行标准化, 十三里台组泥岩稀土元素分布模式中基本类似, 均为轻稀土元素富集、重稀土元素亏损型, 分布曲线在轻稀土处具有较大的斜率, 而在重稀土处较为平坦(图 2), 而灰岩样品则显示出轻、重稀土元素均为平坦型的特点。

沉积岩的稀土元素分布特征也可以反映沉积时古水体的氧化-还原条件。在一定的 pH 值条件下, 在稀土元素中, 铈具有最不稳定的 4f 亚层结构,  $Ce^{3+}$  给出一个 4f 电子而成为  $Ce^{4+}$ , 并转为惰性气体氙的

结构。因此, 若水体为氧化环境,  $Ce^{3+}$  会被氧化成  $Ce^{4+}$ ,  $Ce^{3+}$  浓度就降低; 反之, 若水体缺氧,  $Ce^{3+}$  的浓度就会增大。因此, 沉积体系中的 Ce 异常可以用来反映水体的氧化-还原条件的变化<sup>[12-15]</sup>。Ce 异常的计算公式为  $\delta Ce = 3Ce_N / (2La_N + Nd_N)$ , E Hferfield 等则采用  $Ce_{anom} = \lg \delta Ce$  来表示, 并且指出当  $Ce_{anom} > 0$  表示 Ce 的富集, 反映水体缺氧;  $Ce_{anom} < 0$  则表示 Ce 的亏损, 反映水体呈氧化环境。除了来自金石滩剖面的 021018 样品的  $Ce_{anom}$  为 0.052 略大于 0 外, 其余 8 个十三里台组样品的  $Ce_{anom}$  介于 -0.076~-0.013 平均 -0.040 表明水体处于氧化环境。同理, Eu 异常  $\delta Eu = Eu_N / (Sm_N \times Gd_N) > 1$  表示过剩, 表明还原环境;  $\delta Eu < 1$  表示亏损, 指示氧化环境。我们这次测试的 9 个样品  $\delta Eu$  均小于 1, 在 0.13~0.57 之间, 说明十三里台组形成时处于氧化环境。这与根据岩石学特征及古氧相指标  $U/Th$ 、 $V/Ni$ 、 $Ni/Co$ 、 $V/Cr$  及  $Sr/Ba$  比值等判定的十三里台组形成于氧化的环境相吻合。

值得指出的是, 大连金石滩十三里台组泥岩(021018)的  $\delta Eu$  和  $Ce_{anom}$  值给出了相反的环境信息,  $Ce_{anom} = 0.052 > 0$  表明弱还原环境;  $\delta Eu = 0.57 < 1$ , 指示氧化环境, 在 9 个样品中  $\delta Eu$  值最大。我们分析,  $Ce_{anom} = 0.052$  仅仅略大于 0 可能该泥岩的沉积环境位于氧化还原界面附近, 而  $\delta Eu = 0.57$  远远小于 1, 氧化环境应该占据主要地位。

#### 4 地球化学对大地构造环境的制约

Roser 和 Korsch<sup>[16]</sup> 在 1986 年提出砂岩-泥岩的  $\log(K_2O/Na_2O) - SiO_2$  的判别图解, 如图 3 所示, 十三里台组的 4 个泥岩样品的落点均落在岛弧环境内; 而在 Bhatia 和 Crook<sup>[17]</sup> 硬砂岩微量元素 La-Th-Sr 的三角判别图解中(图 4), 也落在大陆岛弧环境中, 二者的结论看起来十分吻合; 但是从稀土元素的分配模式上看, 十三里台组泥岩稀土元素的分配模式更接近被动大陆边缘现代沉积的稀土元素组成模式<sup>[18]</sup>, 都具有轻稀土元素富集, 重稀土元素分配模式平坦并普遍存在 Eu 负异常的特点。同样从 Bhatia<sup>[19]</sup> 给出的不同构造背景下的杂砂岩的判别标准来看, 十三里台组 5 个泥岩样品也在被动边缘环境中, 这就给出了不同的结论。

从野外的地层发育情况来看, 十三里台组下伏的营城子组以发育叠加的环潮坪碳酸盐岩旋回为主, 十三里台组以发育叠层石灰岩礁体为主, 特别是其上部

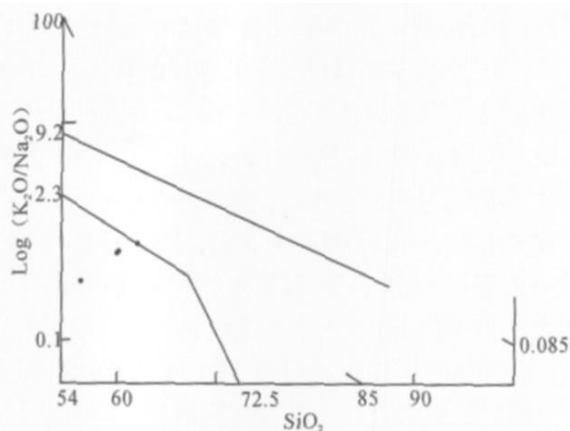


图3 十三里台组泥岩  $\log(K_2O/Na_2O)$ — $SiO_2$  大地构造环境图解 (Roser 等, 1986)

Fig. 3 Tectonic setting discrimination diagrams of  $\log(K_2O/Na_2O)$ — $SiO_2$  of the mudstones from Shisanlitai Fm. (after Roser, *et al.*, 1986)

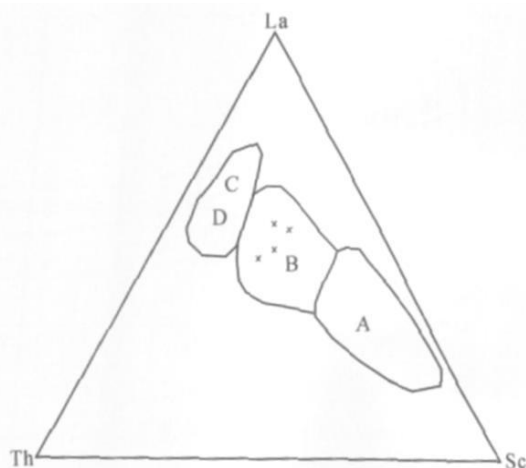


图4 十三里台组泥岩 La—Th—Sc 判别图解 (Bhatia 等, 1986)

Fig. 4 Tectonic setting discrimination diagrams of La—Th—Sc from Shisanlitai Fm. (after Bhatia, *et al.*, 1986)

表 4 不同构造背景沉积盆地杂砂岩的 REE 特征<sup>[21]</sup>

Table 4 REE characteristics of graywackes for tectonic setting discrimination of sedimentary basins

构造背景源区类型	La / $10^{-6}$	Ce / $10^{-6}$	REE / $10^{-6}$	La / Yb	(La/Yb) <sub>N</sub>	LREE/HREE	$\delta E_u$
大洋岛弧未切割的岩浆弧	8(1.7)	19(3.7)	58(10)	4.2(1.3)	2.8(0.9)	3.8(0.9)	1.04(0.11)
大陆岛弧切割的岩浆弧	27(4.5)	59(8.2)	146(20)	11.0(3.6)	7.5(2.5)	7.7(1.7)	0.79(0.13)
活动大陆边缘上隆的基底	37.0	78	186.0	12.5	8.5	9.1	0.60
被动大陆边缘克拉通内部构造高地	39.0	85	210.0	15.9	10.8	8.5	0.56
研究区平均值	54.52	109.76	252.52	16.42	11.08	10.66	0.32

发育巨厚的紫红色的叠层石礁体, 都是碳酸盐岩台地缓慢抬升的结果, 这两种沉积环境都必须在相对稳定的环境下才能出现, 也就是被动大陆边缘环境下才可能实现。同时, 其下部的桥头组以石英砂岩沉积为主, 其沉积成熟度高, 磨圆度好, 分选度好, 也是典型的稳定大陆边缘的产物。

再从晚古生代的大地构造演化来说, 10亿年前左右由各大陆碰撞形成的 Rodinia 超大陆, 在 8亿年前左右开始裂解, 那么在 10亿年 ~ 8亿年之间全球构造应该处于相对稳定的时期, 中朝板块的发育也不例外, 在 10亿年前, 由于 Rodinia 超大陆的形成, 中朝板块开始整体抬升, 在沉积了青白口系早期地层后, 沉积中心逐渐迁移到板块边缘, 即现在的胶辽徐淮地区, 沉积时限在 9亿年 ~ 8亿年之间<sup>[20-23]</sup>, 包括我们现在讨论的辽东地区正是在这样的大环境下沉积的, 而且, 青白口系和现在的胶辽徐淮晚元古代沉积基本上都是在稳定的环境下形成的。

造成地球化学相互矛盾的原因可能是因为研究地层在漫长地史时期, 常量元素含量和微量元素有较

大的改变, 如  $K_2O$  和  $Na_2O$  都是易溶元素, 在地史时期十分容易改变, 特别是微量元素 La—Th—Sc 的三角判别图解针对硬砂岩来进行的, 可能对泥岩不适合, 而稀土元素由于其活动性很差, 基本上保留了其原始状态, 更能反映泥岩沉积时的大地构造环境。

## 5 结论

通过对辽东半岛复州湾十三里台组的地球化学特征分析, 我们得出以下结论:

(1) 从大地构造演化、沉积发展史和稀土元素元素特征分析, 十三里台组沉积时的大地构造环境处于 Rodinia 超大陆形成之后到裂解之间的稳定时期。

(2) 在野外地质调查中, 处于海陆交界的泥岩沉积环境是最难判断的。本文作者之一宋天锐<sup>[1, 2]</sup>曾认为, 十三里台组总体处于氧化环境, 具体到含独居石的泥岩的沉积环境, 可能为叠层石礁后的局部还原的潟湖或洼地环境。而我们此次研究认为, 十三里台组沉积时处于强氧化环境, DZ2 泥岩的颜色为浅绿色, 可能为后期埋藏后还原而成, 而且含独居石的下

部泥岩的沉积环境为淡水环境, 可能为叠层石礁后的淡水氧化的潟湖环境, 河流或大气降水补给丰富, 而且其分布范围可能较广, 在辽东地区、复州湾和淮南地区(魏集组)均存在同一层位, 可能为沿海岸线广布的淡水浅潟湖。

(3) 富含轻稀土元素的十三里台组泥岩, 特别是自生独居石在中新元古代的发现为实现前寒武纪老地层的确切时代提供了可能, 是一种富 K、 $SiO_2$  和 LREE 的特殊泥岩, 为自生独居石的形成提供了充足的物质来源。

### 参考文献 (References)

- 1 宋天锐. 大连地区前寒武纪沉积岩中发现自生独居石及其意义 [J]. 沉积学报, 1999, 17(Supp): 663-667
- 2 宋天锐, 和政军, 万渝生, 等. 前寒武纪沉积岩中自生独居石的发现及其意义 [J]. 沉积学报, 2003, 21(1): 118-124
- 3 宋天锐, 张巧大, 万渝生. 一种含自生独居石富钾、富稀土的多硅白云母泥岩 [J]. 沉积学报, 2003, 21(3): 428-433
- 4 宋天锐, 万渝生, 陈振宇. 关于华北元古宙富钾、富稀土沉积岩是白云鄂博大型稀土矿床矿源层的讨论 [J]. 矿床地质, 2005, 24(5): 543-552
- 5 旷红伟, 刘燕学, 孟祥化, 等. 吉辽地区震旦系碳酸盐岩地球化学特征及其环境意义 [J]. 天然气地球科学, 2005, 16(1): 54-58
- 6 田景春, 陈高武, 张翔, 等. 沉积地球化学在层序地层分析中的应用 [J]. 成都理工大学学报, 2006, 33(1): 30-35
- 7 Jones B, Manning D A C. Comparison of geochemical indices used for the interpretation of paleoredox condition in ancient mudstones [J]. Chemical Geology, 1994, 111(1-4): 111-129
- 8 胡修棉, 王成善. 古海洋溶解氧研究方法综述 [J]. 地球科学进展, 2001, 16(1): 65-71
- 9 熊国庆, 王剑, 胡仁发. 贵州梵净山地区震旦系微量元素特征及沉积环境 [J]. 地球学报, 2008, 29(1): 51-60
- 10 Rimmer SM, Thompson JA, Goodright SA, et al. Multiple controls on the preservation of organic matter in Devonian-Mississippian marine black shales: geochemical and petrographic evidence [J]. Paleogeography Paleoclimatology, Paleocology, 2004, 215(1-2): 125-154
- 11 Hatch JR, Leventhal JS. Relationship between inferred redox potential of the depositional environment and geochemistry of the Upper Pennsylvanian (Missourian) Strak shale member of the Dennis limestone, Wabaunsee County, Kansas, USA [J]. Chemical Geology, 1992, 99(1-3): 65-82
- 12 Elderfield H, Greaves M J. There are earth elements in seawater [J]. Nature, 1982, 296: 214-219
- 13 Elderfield H, Pagett M. REE in chertyoliths: Variations with redox conditions and depositional environment [J]. The Science of the Total Environment, 1986, 49: 175-197
- 14 Yang Jiedong, Sun Weiguang, Wang Zongzhe, et al. Variations in Sr and C isotopes and Ce anomalies in successions from China: Evidence for the oxygenation of Neoproterozoic seawater [J]. Precambrian Research, 1999, 93: 215-233
- 15 Shields G, Stille P D. Diagenetic constraints on the use of cerium anomalies: pleoseawater redox proxies: An isotopic and REE study of Cambrian phosphorites [J]. Chemical Geology, 2001, 175: 29-48
- 16 Roser B P, Koisch R J. Determination of tectonic setting of sandstone-mudstone suites using  $SiO_2$  content and  $K_2O/Na_2O$  ratio [J]. Journal of Geology, 1986, 67: 119-139
- 17 Bhatia M R, Crook K A W. Trace element characteristics of graywackes and tectonic discrimination of sedimentary basins [J]. Contrib Mineral Petrol, 1986, 92: 181-193
- 18 赵振华. 微量元素地球化学原理 [M]. 北京: 科学出版社, 1997: 125-129
- 19 Bhatia M R. Rare earth elements geochemistry of Australian Paleozoic graywackes and mudstones: provenance and tectonic control [J]. Sedimentary Geology, 1985, 45: 97-113
- 20 杨杰东, 郑文武, 王宗哲, 等. Sr/C 同位素对苏皖北部上元古宙系时代的界定 [J]. 地层学杂志, 2001, 25(1): 44-47
- 21 郑文武, 杨杰东, 洪天求, 等. 辽南与苏皖北部新元古代地层 Sr 和 C 同位素对比及年龄界定 [J]. 高校地质学报, 2004, 10(2): 165-178
- 22 柳永清, 高林志, 刘燕学. 徐淮地区新元古代初期镁铁质岩浆事件的锆石 U-Pb 定年 [J]. 科学通报, 2005, 50(22): 2514-2521
- 23 刘燕学, 旷红伟, 孟祥化, 等. 锶、碳同位素演化在新元古代地层定年中的应用——以胶辽徐淮地层分区为例 [J]. 岩石矿物学杂志, 2006, 25(4): 299-304
- 24 乔秀夫, 宋天锐, 李海兵, 等. 辽东半岛南部震旦系—下寒武统成因地层——附大连市金石滩海岸国家级风景区旅游导游 [M]. 北京: 科学出版社, 1996: 103-127



# Discussion on Characteristics of Geo-Chemical and Sedimentary Environments of the Shisanlitai Formation of Fuzhou Bay, Liaoning Province

LIU Yan-xue SONG Tian-ru

(Institute of Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037)

**Abstract** It is demonstrated by a series of measured data on chemical elements, rare elements and REE elements of the Shisanlitai Formation as follows:  $Fe_2O_3/FeO$  near or more than 2,  $\delta Eu$  less than 1, despite one sample of  $Ce/Sm$  less than 0. U/Th ratio less than 0.75, V/Cr less than 2, Ni/Co less than 5, all of those reflect a high oxidation environment, which is caused by shallow water body of the Shisanlitai Formation. A rich K,  $SO_2$  and REE special mudstone of the Shisanlitai Formation offered plenty of materials for the formation of authigenic monazite. The mudstone contains low CaO less than 0.68%, CaO/MgO less than 0.6, Sr/Ba less than 0.33, which reflect low salinity during diagenetic stage, might be a fresh water lagoon back stream atolite reef environment. The tectonic environment might be a stable stage after Rodinia super continent crack stage in the Shisanlitai Formation stage.

**Key words** East Liaoning Peninsula, Shisanlitai Formation, geochemistry, sedimentary environments, monazite

## 欢迎订阅《沉积学报》

《沉积学报》是中国矿物岩石地球化学学会沉积学专业委员会、中国地质学会沉积地质专业委员会、中国科学院兰州地质研究所共同主办的综合性学术刊物,是全国自然科学核心期刊。主要刊载沉积学、沉积矿产、地球化学以及相关分支学科、交叉学科的基础和应用基础研究的创新性研究成果和高水平论文,介绍沉积学研究的新技术、新理论及国内外最新沉积学论著,同时也报导有关学术活动、学科研究动态及学术思想的讨论和争鸣。优先发表国家、省、部级重大科技项目及基金资助的在沉积学、地球化学前沿各分支领域以及学科交叉点上有创造性的研究成果。读者对象为大专院校地学专业的师生及科研院所的地学工作者。

2006年起《沉积学报》改为双月刊,16开本,每期144页,逢双月10日出版,定价30元,全年定价180元。国内外公开发行,欢迎广大读者到当地邮局订阅。

国内邮发代号:54-45

国外发行代号:Q 832

同时欢迎各位专家学者踊跃投稿。

网址: [www.cjxb.ac.cn](http://www.cjxb.ac.cn)

地址:兰州市东岗西路382号中国科学院兰州地质研究所《沉积学报》编辑部

邮政编码:730000

联系电话:(0931)4960916 4960917 传真:(0931)8278667

E-mail: [cjxb@ns.lzh.ac.cn](mailto:cjxb@ns.lzh.ac.cn)