文章编号：1671-1505(2012)06-0813-08

皖北新元古界望山组灰岩微量元素地球化学特征*

陈 松[1,2] 傅雪海[1,3] 桂和荣[2] 孙林华[2]

1 中国矿业大学资源与地球科学学院，江苏徐州 221116
2 宿州学院地球科学与工程学院，安徽宿州 234000
3 新疆大学地质与勘查工程学院，新疆乌鲁木齐 830046

摘 要 为研究皖北新元古界望山组灰岩地球化学特征及地质背景，对该地区灰岩进行了系统的岩石学和微量元素地球化学测试。研究结果表明：望山组灰岩中，元素 U、Pb、Sr、Sm 富集，Nb、Pr、Zr、Hf 明显亏损；稀土总量偏低（6.68～42.78 μg/g），轻稀土略亏损，Nd_{SN}/Yb_{SN} 值在 0.65～0.91 之间变化，轻重稀土分异微弱，灰岩样品均具有程度不同的 La 和 Y 正异常。U、Th、Ce 等元素特征反映了研究区望山组形成于缺氧的水体环境，Sr/Ba、Sr/Cu值反映了望山组灰岩形成于盐度较大的海水环境和干旱的气候条件；La-Th-Sc 和 Th-Sc-Zr/10 图解指示望山组灰岩可能形成于大陆岛弧环境。

关键词 望山组 灰岩 微量元素 沉积环境 皖北

第一作者简介 陈松，男，1983 年生，博士研究生，主要从事地质学、地球化学的科研和教学工作。E-mail：szxychensong@163.com；手机：15105577067。

中图分类号：P512.2 **文献标识码**：A

Geochemical characteristics of trace elements in limestone of the Neoproterozoic Wangshan Formation in northern Anhui Province

Chen Song[1,2] Fu Xuehai[1,3] Gui Herong[2] Sun Linhua[2]

1 *The School of Resource and Earth Science, China University of Mining and Technology, Xuzhou* 221116, *Jiangsu*
2 *School of Earth Sciences and Engineering, Suzhou University, Suzhou* 234000, *Anhui*
3 *College of Geology and Exploration Engineering, Xinjiang University, Ürümqi* 830046, *Xinjiang*

Abstract To understand the geochemical characteristics of limestone from the Neoproterozoic Wangshan Formation and its geological background, petrological and trace elemental analyses had been carried out for the limestone collected from the Neoproterozoic Wangshan Formation in northern Anhui Province. The results showed that: the elements of U, Pb, Sr, Sm in the limestone are rich, while Nb, Pr, Zr, Hf are poor; the REE in limestone from the Wangshan Formation are characterized by the lower total REE (6.68～42.78 μg/g), light LREE depletion (Nd_{SN}/Yb_{SN} = 0.65～0.91), slight fractionation between LREE and HREE, and various degree in positive La and Y anomaly. It can be inferred that the ancient seawater is anoxic and high salinity, and the palaeoclimate is drought by the information from U, Th, V,

*国家自然科学基金项目（编号：40873015）、安徽省教育厅自然科学项目（编号：KJ2011B177）和宿州学院科研平台开放课题（编号：2011YKF22）共同资助

收稿日期：2012-03-01 改回日期：2012-05-10

Sr/Ba and Sr/Cu, respectively. The limestone from the Wangshan Formation might be deposited in the continental arc environment indicated by diagrams of the La-Th-Sc and Th-Sc-Zr/10.

Key words Wangshan Formation, limestone, trace element, depositional environment, northern Anhui Province

About the first author Chen Song, born in 1983, is a doctoral candidate. Now he is engaged in researches and teaching of geology and geochemistry. E-mail: szxychensong@163.com.

沉积岩中元素的富集规律、分布特征及相关比值等虽受物质来源、沉积环境、后期成岩作用等多种因素的影响，但利用沉积岩的地球化学特征来反映沉积物形成时的古气候和古环境已经取得了一定的成果。目前对碳酸盐岩地球化学的研究主要是从特征元素含量及其相关比值、微量元素异常、稀土配分模式等几方面来分析，以约束古海水化学特征、沉积环境及构造背景（伊海生等，2008；汤书好等，2009；陈松等，2011；Sun *et al.*, 2011）。

皖北新元古代地层发育齐全，界线清晰，相关的岩石学、地层学研究成果颇多（钱迈平等，2001；刘燕学等，2005），但研究内容多集中在臼齿构造碳酸盐岩的成因、构造背景的转换及沉积时限的确定等方面，最新的沉积岩地球化学资料主要集中探讨了区域构造背景及其演化历程，或针对某一岩石地层单位进行古海水信息约束等（陈松等，2011；Sun *et al.*, 2011），相对缺少关于沉积环境及古气候方面的研究，尤其是望山组明显缺少专门的地球化学方面的报道。文中在前人研究成果的基础上，以安徽宿州时村镇黑风岭发育的新元古界望山组灰岩为研究对象，通过系统的岩石学和微量元素地球化学分析，探讨微量元素特征、来源及其形成环境，并在此基础上对皖北新元古代末期构造背景进行约束，这对于理解华北板块南缘新元古代末期海洋环境及地质背景具有一定的意义。

1 地质背景

研究区位于华北板块南缘淮北凹陷带，乔秀夫和高林志（1999）称之为古郯庐带，东临郯庐断裂带，现今的构造布局主要受控于燕山期扬子板块和华北板块的北西向挤压作用。在地层区划上，属华北地层大区晋冀鲁豫地层分区徐州—宿县地层小区（安徽省地质矿产局，1987）。研究区内新元古代和寒武纪地层发育良好（图 1），地层界线清楚，岩性以碳酸盐岩为主。望山组主要由碳酸盐岩构成，下伏和上覆地层分别为史家组和金山寨组细粒碎屑岩（图 2）。该区沉积时限存在一定争议，近期的相关报道表明，该区望山组沉积于 8×10^8 a BP 左右（柳永清等，2005；孙林华等，2010a）。研究区望山组主要发育灰岩、泥灰岩和白云质灰岩，沉积相以碳酸盐岩台地为主，总体上属陆表浅海环境沉积。

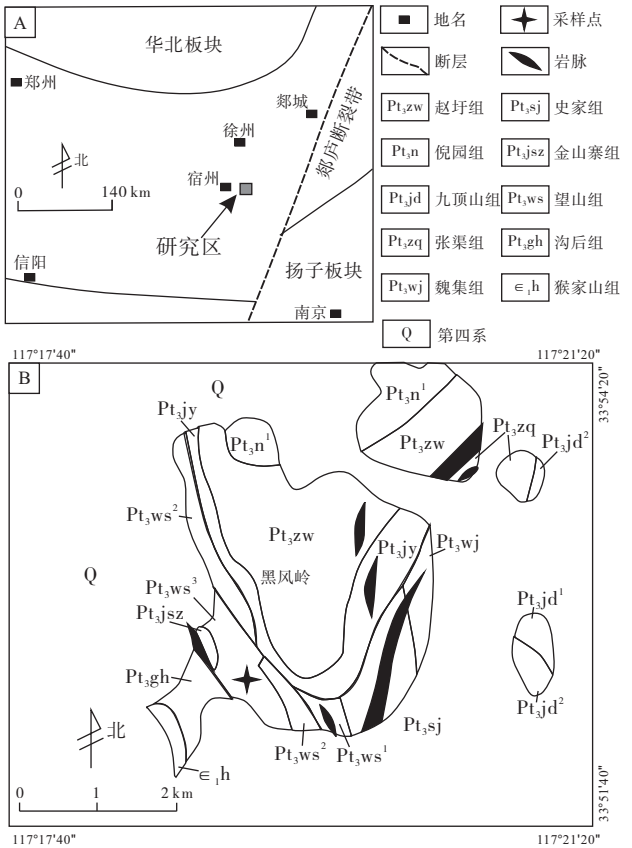

图 1 安徽宿州黑风岭地区地理位置（A）和地质简图（B）

Fig. 1 Location (A) and simplified geological map (B) of Heifengling area, Suzhou City, Anhui Province

2 样品采集及测试

研究样品采自安徽省宿州市东部时村镇北约

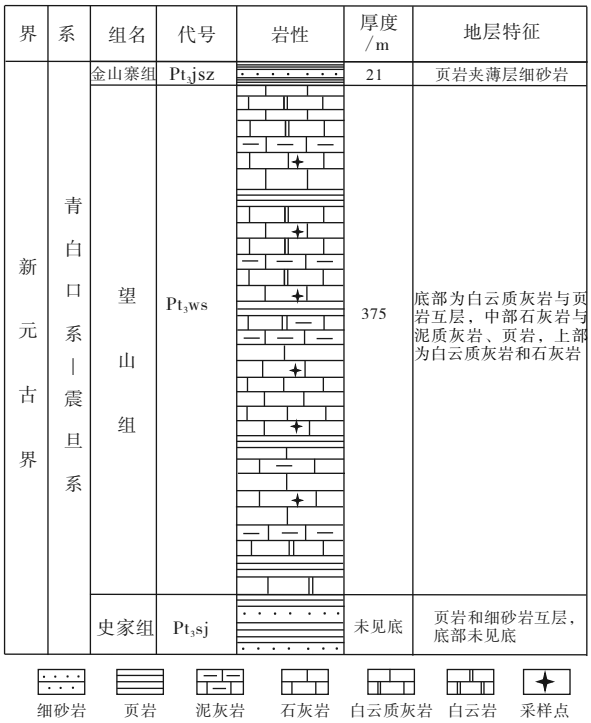

图 2　安徽宿州黑风岭地区望山组柱状图及采样层位

Fig. 2　Stratigraphic column and samples distribution of the Wangshan Formation of Heifengling area, Suzhou City, Anhui Province

11 km 处的黑风岭西山坡(图 1)，野外产状为 280°∠35°。由于望山组碳酸盐岩岩性变化不大，因此自下而上均匀采取 6 块标本进行微量元素测试。样品岩性为灰色—灰黑色中厚层微晶灰岩，颜色浅、致密均一、微晶结构、块状构造。前期处理中，对全岩样品首先用切割机除去表面，仅采用中间无裂隙且相对坚硬的部分；随后将其粉碎至 1 cm^3 左右的小块并用超纯水进行 3 次振荡清洗；然后用经清洗无污染的玛瑙碾钵破碎至 200 目以下，送至实验室进行制样分析。样品元素测试分析均在中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室 ICP-MS 完成，具体分析流程见刘颖等(1996)，大多数元素分析精度优于 5%。

3　测试结果

样品微量元素测试结果见表 1。其中 ∑REE为稀土总量（不包括 Y 元素），Nd_{SN}/Yb_{SN}（SN 代表后太古宙页岩（PAAS）标准化（Taylor and McLennan, 1985））反映了轻重稀土元素分异情况，在同一种岩石中，该比值大反映轻稀土相对富

表 1　安徽宿州黑风岭地区望山组灰岩微量元素(μg/g)组成

Table 1　Trace elements composition (μg/g) of limestone in the Wangshan Formation of Heifengling area, Suzhou City, Anhui Province

样品号	H-2	H-3	H-5	H-6	H-9	H-10
Sc	2.4300	1.210	0.290	0.720	2.540	0.681
V	13.700	7.360	3.240	4.930	10.900	7.090
Cr	12.900	8.040	5.380	4.880	11.000	6.580
Cu	7.525	5.255	2.303	3.220	6.731	2.616
Zn	16.400	10.200	5.670	19.600	9.070	6.970
Rb	9.700	5.650	0.669	2.330	13.900	6.100
Y	5.720	4.680	2.930	2.670	11.400	1.970
Nb	1.860	0.872	0.308	0.438	1.430	0.679
Ba	165.000	64.600	6.000	36.600	31.100	12.700
La	3.980	2.980	1.360	1.700	9.150	1.810
Ce	7.930	5.470	2.460	2.960	16.500	3.450
Pr	0.961	0.656	0.302	0.332	1.980	0.397
Nd	3.770	2.610	1.200	1.320	7.710	1.460
Sm	0.834	0.534	0.260	0.281	1.680	0.302
Eu	0.172	0.118	0.068	0.068	0.361	0.063
Gd	0.896	0.574	0.266	0.308	1.605	0.300
Tb	0.140	0.094	0.045	0.046	0.254	0.050
Dy	0.789	0.531	0.282	0.283	1.390	0.248
Ho	0.174	0.127	0.065	0.068	0.322	0.060
Er	0.522	0.340	0.186	0.210	0.854	0.168
Tm	0.069	0.043	0.024	0.026	0.120	0.021
Yb	0.425	0.295	0.146	0.168	0.747	0.134
Lu	0.069	0.045	0.021	0.025	0.111	0.019
Hf	0.489	0.213	0.071	0.116	0.359	0.141
Ta	0.136	0.074	0.032	0.035	0.088	0.050
Pb	3.194	1.273	0.509	0.477	0.832	3.321
Th	1.690	0.765	0.240	0.361	1.330	0.485
U	0.989	0.711	0.523	0.364	0.372	1.010
Mo	0.105	0.094	0.081	0.047	0.094	0.079
Sr	507.000	927.000	473.000	598.000	629.000	614.000
Zr	18.500	8.320	3.160	5.030	15.500	6.510
ΣREE	20.730	14.420	6.680	7.790	42.780	8.480
LREE	17.650	12.370	5.650	6.660	37.380	7.480
HREE	3.080	2.050	1.030	1.130	5.400	1.000
Ce/Ce*	0.940	0.960	0.940	1.030	0.940	0.930
Eu/Eu*	0.990	1.050	1.250	1.180	1.070	1.010
$Y_{异常}$	1.280	1.490	1.790	1.590	1.410	1.340
La_{SN}/Nd_{SN}	0.940	1.140	1.130	1.290	1.190	1.240
Gd/Gd*	1.120	1.090	1.040	1.170	1.070	1.060
Nd_{SN}/Yb_{SN}	0.740	0.740	0.680	0.650	0.860	0.910
Y/Dy	7.250	8.810	10.390	9.430	8.200	7.940
Y/Ho	32.870	36.850	45.290	39.380	35.400	33.110
V/Sc	5.640	6.080	11.170	6.850	4.290	10.410
Th/U	1.710	1.080	0.460	0.990	3.580	0.480
Sr/Ba	3.070	14.350	78.830	16.340	20.230	48.350
Sr/Cu	67.380	176.400	205.360	185.710	93.450	234.680

集。Ce/Ce^*（$=Ce_N/(2*Pr_N-Nd_N)$）和 Eu/Eu^*（$=Eu_N/SQRT(Sm_N^*Gd_N)$）表示 Ce、Eu 相对其相邻元素的分异程度，往往与古海洋氧化—还原环境和物源等因素有关。Y/Ho 和 Y/Dy 是反映 Y 相对其相邻元素 Ho 和 Dy 的分异程度。

在微量元素原始地幔标准化蛛网图（图 3-A）上，所有样品表现出较好的一致性，元素变化趋势基本一致、平行分布，与上地壳平均组成具有明显的差异。具体表现为所有样品均具有明显的 U、Pb、Sr、Sm 富集及 Nb、Pr、Zr、Hf 亏损，且基本都在上地壳标准化曲线之下，只有 Sr 含量超过地壳平均值。该样品蛛网图形式与大陆地壳有一定的相似性，暗示灰岩样品一定程度上受到陆源物质的影响。在后太古宙页岩标准化稀土配分图解（图 3-B）中，6 件样品的配分形式也基本一致，呈平坦型，轻稀土略亏损；具微弱的 Ce 负异常，La、Y 正异常。

6 个灰岩样品的 Zr 含量相对较高，平均为 9.50 μg/g，高于研究区新元古界其他组灰岩样品（陈松等，2011），但远低于页岩组合样品（210 μg/g）（Taylor and McLennan，1985）；U、Pb 和 Sr 含量较高，在蛛网图（图 3-A）上呈现明显的峰。样品 ΣREE 在 6.68 ~ 42.78 μg/g之间，平均值较高，为 16.82 μg/g，低于北美页岩组合样品（173.2 μg/g）（Gromet *et al.*，1984）。但个别样品 ΣREE 较高，暗示区域灰岩沉积时受到陆源物质的影响（田正隆等，2005）。样品轻重稀土分异明显，LREE/HREE值在 5.46 ~ 7.48 之间，轻稀土略亏损；Nd_{SN}/Yb_{SN}在 0.65 ~ 0.91 之间。正常海水的 La_{SN}/Nd_{SN}值在 0.8 ~ 2 范围之内（Nagarajan *et al.*，2011），该区灰岩样品的 La_{SN}/Nd_{SN} 值在 0.94 ~ 1.29 之间，显示正常海水的特征。

一般来讲，现代浅海具有轻微 Gd 正异常，Gd/Gd^*（$=Gd_N/(2*Tb_N-Dy_N)$）在 1.05 ~ 1.3 之间（Nagarajan *et al.*，2011）。该区灰岩样品 Gd/Gd^*值在 1.04 ~ 1.17 之间，均大于 1，与现代浅海相似，表现为轻微的 Gd 正异常。正常灰岩的 Y/Ho值为 44 左右，研究区望山组灰岩的Y/Ho值在 32.87 ~ 45.29 之间，基本接近正常灰岩（Nagarajan *et al.*，2011）。另外，望山组也具有典型海相灰岩的显著 Y 正异常特征，Y 异常在 1.28 ~ 1.79 之间变化。

4 分析与讨论

4.1 微量元素特征

海水氧化—还原条件的变化能使一些微量元素在沉积过程中发生亏损或富集（Challands *et al.*，2009），因此，利用该类元素可以恢复沉积时水体的氧化—还原状态（Pattan and Pearce，2009）。但在利用微量元素判别环境的氧化—还原状态时，必须排除陆源碎屑、热液流体及其他来源，即要剔除非自生的部分元素含量（常华进等，2009）。陆源碎屑带入的元素含量可以根据稳定元素如 Al、Th 元素含量高低，与平均页岩中相对含量对比进行剔除（常华进等，2009）。沉积岩中微量元素的富集或亏损，通常用页岩平均值或地壳平均值作参考标准，且通过 Th 或 Al 标准化后的富集系数可以消除生物成因的碳酸盐岩和蛋白石的影响。该区灰岩样品中 Th 和 Zr 含量平均为 0.81 μg/g 和 9.50 μg/g，

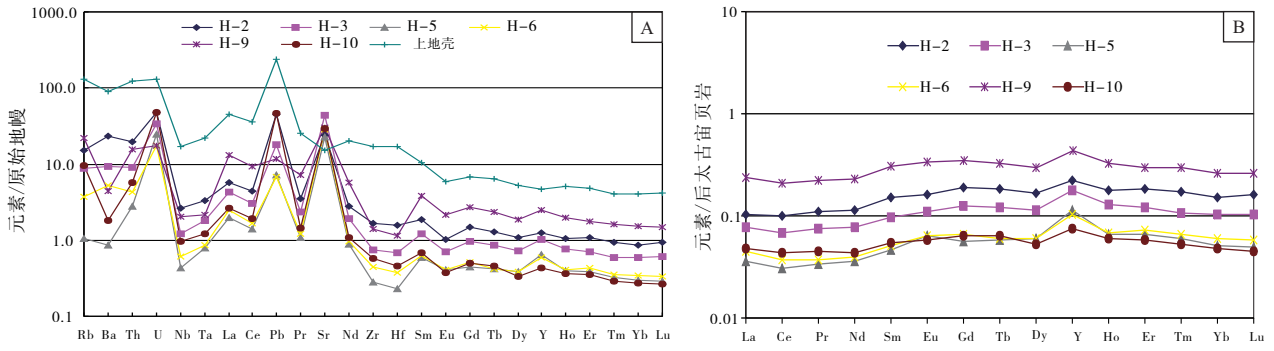

图 3 安徽宿州黑风岭地区望山组灰岩（A）蛛网图和（B）稀土配分图解

Fig. 3 Primitive mantle-normalized trace element patterns (A) and PAAS-normalized REE patterns (B) of limestone in the Wangshan Formation of Heifengling area, Suzhou City, Anhui Province

远低于页岩平均值，说明沉积物所含微量元素主要源于自身沉积，能够反映古海洋环境。但由于该区灰岩微量元素含量较低，在利用 Th 作为标准进行剔除时，发现多数样品数据为负值，即在成岩作用过程中，多数微量元素明显亏损。

Th/U值常被用来作氧化—还原条件的判别指标，在缺氧环境中为 0 ~ 2，氧化环境中可以达到 8。该区样品中 U 明显产生富集，且Th/U值除样品 H-9 外，均在 0 ~ 2 范围内，指示了望山组整体缺氧的沉积环境。另外，缺氧或弱还原环境中，V 优先富集在沉积物中（Calvert and Pedersen，1993；Kimura and Watanabe，2001），故 V 的富集程度常被用来反映水体的氧化还原环境。由于 V 和 Sc 在还原环境中都不溶，且 V 含量具有随着 Sc 含量变化而变化的特点，因此 V/Sc 值常被用来表示 V 的富集程度。研究区样品V/Sc值在4.29 ~ 11.17 之间变化，有两个样品大于地壳平均值（7.9），基本反映了缺氧的水体环境。

Mo 在硫化物等缺氧环境中，易与黄铁矿等结合而沉淀下来，且海水中 Mo 的析出量随沉积—水界面还原程度的加剧而增加（Vorlicek and Helz，2002），因此，有学者认为 Mo 含量在 5 ~ 40 μg/g 之间是还原环境（Piper，1994）。研究区望山组灰岩 Mo 含量不高（0.047 ~ 0.105 μg/g），似乎与前述推测的还原环境水体相矛盾，但综合考虑微量（稀土）元素证据，推测这种较低的 Mo 含量可能与当时特殊的大气环境有关。

整体看来，氧化—还原敏感元素反映的望山组整体为缺氧的水体环境，但个别样品值存在差异，可能反映了该时期演化过程中海水氧化—还原环境的变化。

沉积岩中微量元素含量和元素比值在沉积环境识别方面得到广泛应用，而结合微量元素分配及比值的变化、组合和古盐度的分布来揭示古气候环境的特征，也得到了较好的应用（倪善芹等，2010）。通常认为，Sr/Ba 值可以反映古盐度的变化趋势，Sr/Ba>1 为海相沉积，Sr/Ba<1 为陆相沉积。研究区 Sr/Ba 值平均为 30.19，变化范围较大（3.07 ~ 78.83），指示了典型的海相沉积，并且样品中较高的 Sr/Ba 异常值可能反映了高度咸化条件下的海相沉积。通常 Sr/Cu 值介于 1.3 ~ 5.0 之间指示潮湿气候，而大于 5.0 则指示干旱气候。研究样品的 Sr/Cu 值在 67.38 ~ 234.68 之间，平均为 160.50，暗示了干旱的气候条件。

4.2　稀土元素特征

皖北地区望山组灰岩样品的 ΣREE 平均为 16.82 μg/g，低于典型海相灰岩值（~ 28 μg/g）（Bellanca *et al.*，1997），且后太古宙页岩标准化配分图（图 3-B）和典型的海相灰岩配分图特征也不太一致，因此在利用稀土元素特征分析灰岩形成环境及地质背景之前，探讨灰岩样品中稀土元素的来源具有一定意义。

灰岩稀土元素主要继承于古海水，此外还可能受到陆源物质混染或后期成岩作用的影响。由于页岩等陆源碎屑岩中 Zr 含量较高，因此海相灰岩在受到陆源混染时常导致 Zr、Th 这些元素的富集，而 Zr 和 ΣREE 具有较好的相关性，且研究表明仅 2% 的陆源物质混染就可以改变碳酸盐岩中的稀土配分模式（Nothdurft *et al.*，2004）。研究区的灰岩样品中 Zr 含量在 3.16 ~ 18.50 μg/g之间，多高于 4 μg/g，按后太古宙页岩 Zr 含量（210 μg/g）计算高于 2%，因此灰岩中稀土元素来源受到一定程度陆源物质的影响，且 Zr 和 Th 呈较好的正相关（$R^2 = 0.99$）（图 4-A），Zr 和 ΣREE 也具有较好的正相关关系（$R^2 = 0.81$）（图 4-B），这也支持了样品中稀土元素受到陆源物质加入的观点。正常海水中，Er/Nd 值约为 0.27（De Baar *et al.*，1988；Bellanca *et al.*，1997），海水保留在石灰岩中较高的 Er/Nd 值可以有效揭示海水特征。由于 Nd 比 Er 更有利于聚集沉淀，因此在受到陆源物质的混染或成岩作用下，Er/Nd 值会降低到小于 0.1（De Baar *et al.*，1988；Bellanca *et al.*，1997）。皖北望山组灰岩样品 Er/Nd 值在 0.11 ~ 0.16 范围以内，平均值为 0.13，且 Er 和 Nd 具有较好的相关性，相关系数达到 0.98（图 4-C），表明该区灰岩样品稀土元素受到陆源物质加入或成岩作用的影响。

成岩作用在影响岩石稀土元素变化时，常在改变岩石 Ce 异常值的同时，会导致 Ce/Ce^* 和 Eu/Eu^* 的正相关关系，以及 Ce/Ce^* 与 ΣREE 之间的正相关关系。研究区灰岩的 Ce/Ce^* - ΣREE、Ce/Ce^* - Eu/Eu^*（图 4-D，4-E）均不存在明显的正相关关系，表明其稀土元素地球化学组成较少受到后期成岩作用的影响（刘士林等，2006），因此该区望山组灰岩样品稀土元素主要继承于海水，并

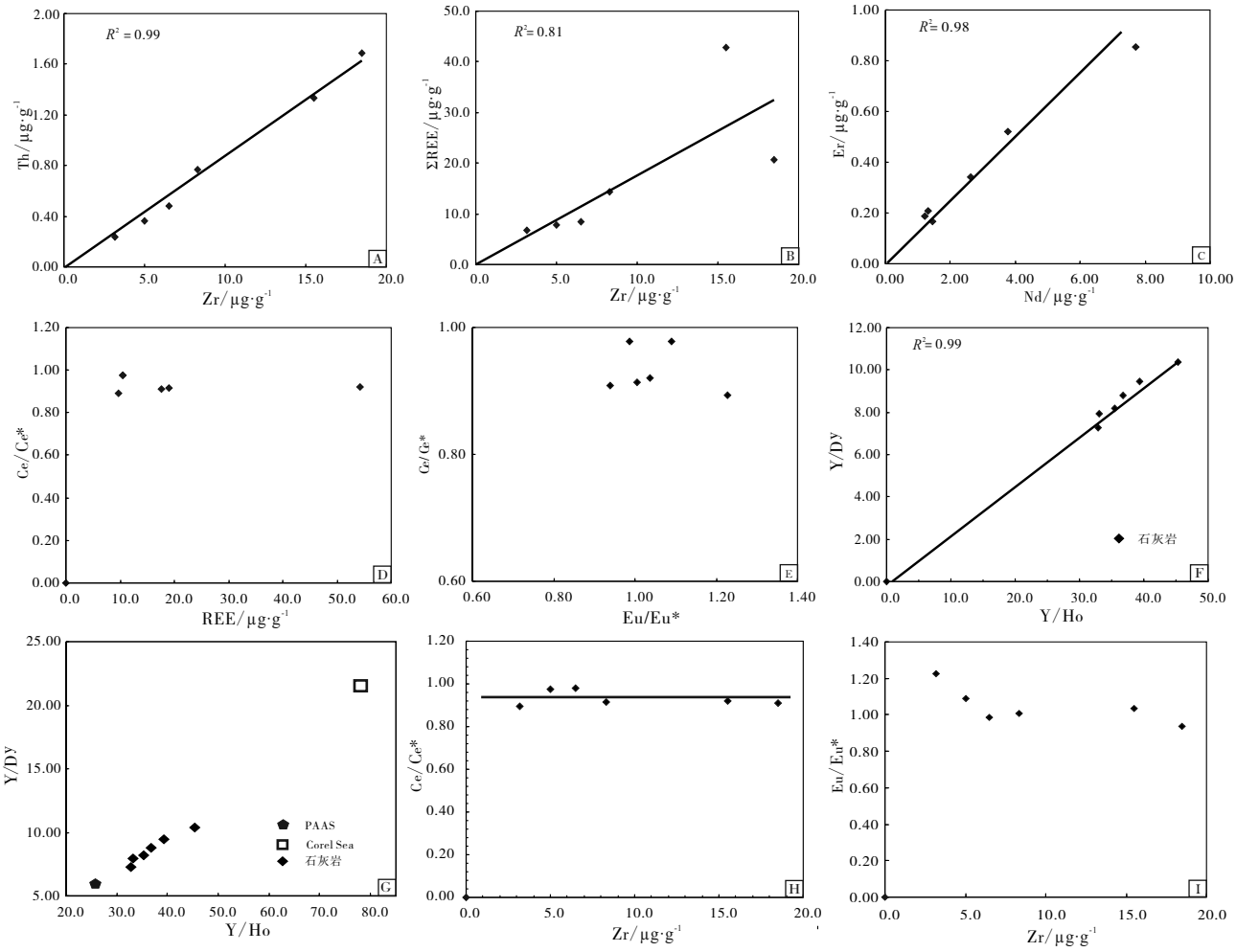

图 4 安徽宿州黑风岭地区望山组灰岩元素相关性图

Fig. 4 Diagrams of correlation between elements of limestone in the Wangshan Formation of Heifengling area, Suzhou City, Anhui Province

受到陆源碎屑的影响。

Y 和 Ho 具有接近的离子半径，在地质环境中通常具有一致的地球化学行为，在矿物中或硅质碎屑岩中 Y/Ho 通常保持为常数（27），如北美页岩和后太古宙页岩平均值（Gromet *et al.*, 1984; Taylor and McLennan, 1985）。河流等淡水中的 Y/Ho 值和后太古宙页岩平均值非常接近，但在海水中通常较高。灰岩中 Y/Ho 值常为 44 左右，远高于陆源碎屑岩。然而，在海相碳酸盐岩中，Y-Ho 往往发生分异，如南太平洋海水的 Y/Ho 值达到 57（Bau *et al.*, 1996），西太平洋 Coral Sea 更是具有高达近 80 的 Y/Ho 值（Tanaka *et al.*, 2003），因此，Y/Ho 值常作为海陆相沉积物识别的标志。宿州地区望山组灰岩的 Y/Ho 值与 Y/Dy 值具有很好的线性关系，相关性系数达到 0.99（图 4-F），且 Y/Ho 值在 32.87 ~ 45.29 之间，平均值为 37.15，低于正常灰岩值，反映了古海水和陆源物质混合作用下的稀土元素特征。其中，灰岩 Y/Ho 值大小分布于 PAAS 和 Coral Sea 之间（图 4-G），介于 PAAS 和现代海洋的过渡阶段。

尽管区域灰岩样品稀土元素特征受到陆源碎屑的影响，但根据 Ce/Ce^*-Zr 散点图（图 4-H）可以看出，Ce/Ce^* 与 Zr 没有明显的相关性，Ce 异常值基本稳定，而不随 Zr 含量变化而变化，因此 Ce/Ce^* 基本能反映海水的特征。由于开阔海水环境中，Ce^{3+} 容易转变成 Ce^{4+} 而沉淀，从而导致海水中贫 Ce，因此海相灰岩多呈现程度不同的 Ce 负异常。而该区望山组 Ce/Ce^* 基本不表现为负异常，也指示了缺氧的水体环境，这和前述微量元素判定的结果一致。一般海相灰岩也表现为明显的 Eu 负

异常，仅在热水沉积作用下会出现明显的 Eu 正异常。该区灰岩中 Eu/Eu^* 值在 0.99 ~ 1.25 之间变化，多数大于 1，呈现一定程度的正异常，并且 Eu/Eu^* 值随着 Zr 含量的增加而减少，呈现一定的负相关关系(图 4-Ⅰ)。结合皖北新元古代热液活动的相关报道（孙林华等，2010b；Sun *et al.*，2011），推测望山组灰岩中正的 Eu 异常值可能是热液活动的结果，而 Zr 含量越低 Eu 异常值越大，也表明了陆源供应和热液活动对于 Eu 异常的影响互相消长。

4.3　构造背景识别

目前，皖北新元古代大地构造背景及演化过程存在诸多争议：李双应等（2003）根据刘老碑组页岩的地球化学特征，认为刘老碑组页岩形成于大陆岛弧环境；潘国强等（2000）根据辉绿岩的地球化学信息，得出该区为与 Rodinia 大陆裂解有关的板内裂谷；而旷红伟等（2004）通过对臼齿碳酸盐岩地层剖面中的砂岩分析，得出该区新元古代处于被动大陆边缘的结论；孙林华等（2010a）、孙林华和桂和荣（2011）通过对新元古代碳酸盐岩和碎屑岩的大量研究，认为新元古代对应有 Rodinia 超大陆汇聚期和裂解期 2 次伸展，其中史家组—望山组对应于第 2 次伸展。

La-Th-Sc 和 Th-Sc-Zr/10 图解常被用来判别泥页岩或砂岩的构造背景，后来结合区域碎屑岩被尝试性地用来判断碳酸盐岩的构造背景（Sun *et al.*，2011），取得理想的效果。上述分析表明，该区灰岩明显受到陆源碎屑的影响，其微量元素对于构造背景应当具有一定的指示意义。图 5 表明，无论在 La-Th-Sc 还是Th-Sc-Zr/10图上，新元古界望山组灰岩都落在大陆岛弧周围，和李双应等（2003）报道的刘老碑组页岩能较好地吻合，指示了该区灰岩与刘老碑组页岩形成于相似的构造背景之下，并且这也得到了孙林华和桂和荣（2011）认为皖北新元古代时期经历了从活动到稳定转变观点的支持，暗示了皖北地区新元古代末期持续处于 Rodinia 超大陆裂解期的伸展阶段。但由于本次研究采集望山组灰岩样品数量较少，且其微量元素来源主要继承古海水，仅受到陆源碎屑的加入影响，因此对于构造背景的识别尚需进一步探讨。

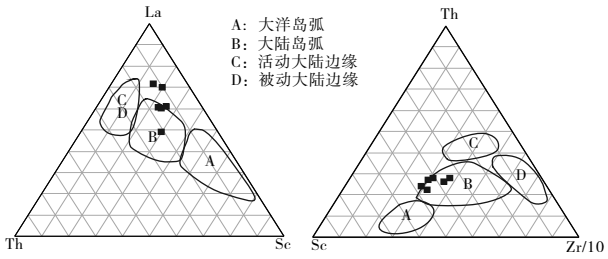

图 5　安徽宿州黑风岭地区望山组灰岩 La-Th-Sc（左）和 Th-Sc-Zr/10（右）图解

Fig. 5　La-Th-Sc (left) and Th-Sc-Zr/10 (right) diagrams of limestone in the Wangshan Formation of Heifengling area, Suzhou City, Anhui Province

5　结论

皖北新元古界望山组灰岩样品的微量元素在原始地幔标准化图上呈平行排列，均表现为明显的 U、Pb、Sr、Sm 富集及 Nb、Pr、Zr、Hf 的亏损，与大陆地壳有一定相似性。灰岩稀土总量低于页岩组合样，所有样品均呈现程度不同的 La 和 Y 正异常。灰岩稀土总量较低，分异较弱，轻稀土略亏损，Y/Ho 值基本接近正常灰岩值，样品微量元素受到一定程度陆源碎屑加入的影响。

研究区灰岩样品中氧化—还原敏感性元素及比值综合反映了望山组灰岩形成于缺氧的水体环境。区域 Sr/Ba 值变化范围较大，指示了典型的海相沉积，反映了宿州地区海水咸度较大的特征。样品 Sr/Cu 值暗示了灰岩形成时的干旱气候条件。

在 La-Th-Sc 和 Th-Sc-Zr/10 构造判别图解上，新元古界望山组石灰岩样品指示了大陆岛弧环境，但由于样品数量限制及其他因素的制约，这一结论尚需其他证据的支持。

参　考　文　献

安徽省地质矿产局. 1987. 安徽省区域地质志[M]. 北京：地质出版社，517-518.

陈松，桂和荣，孙林华，等. 2011. 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，38(3)：664-672.

常华进，储雪蕾，冯连君，等. 2009. 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，55(1)：91-99.

旷红伟，金广春，刘燕学，等. 2004. 从地球化学角度看微亮晶臼齿碳酸盐岩形成的环境条件——以吉辽地区新元古代微亮晶碳酸盐岩为例[J]. 天然气地球科学，15(2)：150-155.

李双应，岳书仓，杨建，等. 2003. 皖北新元古代刘老碑组页岩的地球

化学特征及其地质意义[J]. 地质科学,38(2):241-253.

刘士林,刘鎏华,林舸,等. 2006. 渤海湾盆地南堡凹陷新近系泥岩稀土元素地球化学特征及其地质意义[J]. 现代地质,20(3):449-456.

刘燕学,旷红伟,孟祥化,等. 2005. 吉辽徐淮地区新元古代地层对比格架[J]. 地层学杂志,29(4):387-396.

刘颖,刘海臣,李献华. 1996. 用 ICP-MS 准确测定岩石样品中的 40 余种微量元素[J]. 地球化学,25(6): 552-558.

柳永清,高林志,刘燕学,等. 2005. 徐淮地区新元古代初期镁质岩浆事件的锆石 U-Pb 定年[J]. 科学通报,50(22):2514-2521.

倪善芹,侯泉林,王安建,等. 2010. 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,84(10):1510-1516.

潘国强,孔庆友,吴俊奇,等. 2000. 徐宿地区新元古代辉绿岩床的地球化学特征[J]. 高校地质学报,6(1):53-63.

钱迈平,袁训来,历建华,等. 2001. 淮北地区寒武系/新元古界界线讨论[J]. 地层学杂志,25(2):135-139.

乔秀夫,高林志. 1999. 华北中新元古代及早古生代地震灾变事件及与 Rodinia 的关系[J]. 科学通报,44(16):1753-1757.

孙林华,桂和荣. 2011. 皖北地区新元古代构造背景的转换:来自碎屑岩地球化学的证据[J]. 地球学报,32(5):523-532.

孙林华,桂和荣,陈松. 2010a. 皖北新元古代贾园组混积岩物源和构造背景的地球化学示踪[J]. 地球学报,31(6):833-842.

孙林华,桂和荣,贺振宇,等. 2010b. 皖北新元古代硅质灰岩的发现及其地质意义[J]. 合肥工业大学学报(自然科学版),33(1):110-116.

田正隆,戴英,龙爱民,等. 2005. 南沙群岛海域沉积物稀土元素地球化学研究[J]. 热带海洋学报,24(1):8-14.

汤书好,陈衍景,武广,等. 2009. 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,25(11):3075-3093.

伊海生,林金辉,赵西西,等. 2008. 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铕异常成因初探[J]. 沉积学报,26(1):1-10.

Bau M, Koschinsky A, Dulski P, *et al*. 1996. Comparison of partitioning behaviors of yttrium, rare earth elements, and titanium between hydrogenetic marine ferromanganese crusts and seawater [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta,60: 1709-1725.

Bellanca A, Masetti D, Neri R. 1997. 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,141: 141-152.

Calvert S E, Pedersen T F. 1993. Geochemistry of recent oxic and anoxic sediments: Implications for the geological record[J]. Marine Geology,113:67-88.

Challands T J, Armstrong H A, Maloney D P, *et al*. 2009. Organic-carbon deposition and coastal upwlling at mid-latitude during the Upper Ordovician (Late Katian): A case study from the welsh Basin, UK[J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 273 (3 /4): 395-410.

De Baar H J W, German C R, Elderfield H, *et al*. 1988. Rare earth element distributions in anoxic waters of the Cariaco Trench [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta,52:1203-1219.

Gromet L P, Dymek R F, Haskin L A, *et al*. 1984. The "North American Shale Composite": Its compilation, major and trace element characteristics[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta,48: 2469-2482.

Kimura H, Watanabe Y S. 2001. Oceanic anoxic at the Precambrian-Cambrian boundary[J]. Geology,29(11):995-998.

Nothdurft L D, Webb G E, Kamber B S. 2004. 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,68:263-283.

Pattan J N, Pearce N J G. 2009. Bottom water oxygenation history in southeastern Arabian Sea during the past 140ka: Results from redox-sensitive elements [J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology,280(3 /4):396-405.

Piper D Z. 1994. Seawater as the source of minor elements in black shales, phosphorites, and other sedimentary rocks[J]. Chemical Geology,114(1 /2):95-114.

Nagarajan R, Madhavaraju J, Armstrong-Altrin J S, *et al*. 2011. Geochemistry of Neoproterozoic limestones of the Shahabad Formation, Bhima Basin, Karnataka, southern India[J]. Geosciences Journal, 15(1):9-25.

Sun L H, Gui H R, Chen S, *et al*. 2011. Geochemical characteristics and geological significance of the Neoproterozoic carbonates from northern Anhui Province, China[J]. Chinese Journal of Geochemistry,30:40-50.

Tanaka K, Miura N, Asahar Y, *et al*. 2003. Rare earth element and strontium isotopic study of seamount-type limestone in Mesozoic accretionary complex of Southern Chichibu Terrane, central Japan: Implication for incorporation process of seawater REE into limestones[J]. Geochemical Journal,37: 163-180.

Taylor S R, McLennan S M. 1985. The Continental Crust: Its Composition and Evolution[M]. Oxford: Blackwell,312.

Vorlicek T P, Helz G R. 2002. Catalysis by mineral surfaces: Implication for Mo geochemistry in anoxic environments[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta,66(21):3679-3692.

(责任编辑 张西娟)