

文章编号: 1009-3850(2009)04-0062-06

# 东营凹陷沙四段碳酸盐岩稀土元素地球化学特征

王 东<sup>1</sup>, 王国芝<sup>1</sup>, 郝雪峰<sup>2</sup>, 石砥石<sup>2</sup>, 姜秀芳<sup>2</sup>

(1. 成都理工大学 地球科学学院, 四川 成都 610059; 2. 中国石化胜利油田分公司 地质科学研究院, 山东 东营 257015)

**摘要:** 东营凹陷古近系沙河街组碳酸盐岩的成因一直存在湖相与海相之争。沙四段碳酸盐岩呈厚薄不等的夹层赋于陆相碎屑岩中。本文对代表性碳酸盐岩样品稀土元素地球化学特征的分析表明: 东营凹陷古近系沙四段碳酸盐岩的  $\Sigma$  LREE >  $\Sigma$  MREE >  $\Sigma$  HREE, MREE 相对于 HREE 富集; 不具备 Ce/Ce\* 负异常特征; Y/Ho 值为 25.5 ~ 34.1, La/La\* 值为 0.99 ~ 1.21; Y/Ho—La/La\* 呈负相关关系。所有这些特征均与湖相成因碳酸盐岩一致, 沙四段碳酸盐岩的形成应为湖相成因。

**关 键 词:** 沙四段; 碳酸盐岩; 稀土元素; 湖相成因

中图分类号: P588.24<sup>+5</sup>

文献标识码: A

渤海湾盆地古近系是否存在海相、海陆过渡相一直存有争议<sup>[1~3]</sup>。济阳坳陷是渤海湾盆地的重要组成部分, 东营凹陷属于济阳坳陷的次级凹陷, 研究程度较高, 但是对于该凹陷碎屑岩夹层中碳酸盐岩的成因一直存在争议。持海侵成因论者认为沙四层中存在海相古生物化石, 因而曾经有过海侵或者盆地曾与海水连通<sup>[4,5]</sup>, 白云岩产出层位与发生海侵层位具有对应关系<sup>[6]</sup>。也有人将整个渤海湾盆地沙二段晚期和沙一段时期发生古近纪以来最大湖侵的主要原因归咎于海啸<sup>[7]</sup>。持湖相成因观点的学者认为东营凹陷的局部含有海相起源生物的属种, 这些生物具低分异度、强形变的特征, 显示大型封闭古含盐湖生物群特色, 也未见任何与海相连的通道<sup>[8]</sup>; 沙河街组一段和四段的碳酸盐岩碳氧同位素证据也支持古东营湖是一个封闭湖泊的认识<sup>[9,10]</sup>。本文选择东营凹陷内西部平方王地区和南部斜坡地区沙四段的碳酸盐岩作为主要解剖对象, 分析其稀土元素地球化学特征, 以判断其成因。

## 1 地质背景

东营凹陷位于济阳坳陷东南部, 是一个自古新世发育起来的具有典型北断南超特点的箕状凹陷盆地。凹陷内不同方位有多个凸起分布, 凹陷内古近系发育, 自下而上包括孔店组、沙河街组和东营组。沙河街组四段碳酸盐岩夹层, 主要围绕凹陷周边断续分布, 集中分布于青城凸起、林樊家低凸起、滨县凸起一线东侧和南部斜坡一带。分布于凹陷西部的沙四段碳酸盐岩在平方王地区的最大厚度近 50 余米。南部斜坡的碳酸盐岩单层厚度小, 平均厚度不超过 1m, 最大厚度 1.6m。虽然单层厚度小, 但叠加厚度较大(图 1)。从沉积环境来看, 凹陷西缘平方王地区以浅湖相的浅滩亚相和生物礁亚相沉积为主, 凹陷中心以深湖相及陆源碎屑物沉积为主, 东南部斜坡为滨湖相和浅湖相沉积。

## 2 样品特征

东营凹陷沙四段碳酸盐岩的类型复杂, 分布于

收稿日期: 2009-09-05 改回日期: 2009-10-05

作者简介: 王东(1984-), 男, 硕士生, 主要从事储层沉积学研究。E-mail: wangguozhi66@163.com

资助项目: “矿物学、岩石学、矿床学”国家重点(培育)学科建设项目(SD0407)

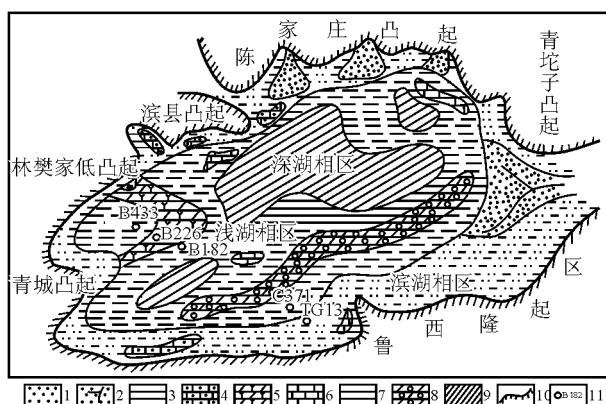


图 1 东营凹陷沙四段沉积相及取样井位分布图

1 砂砾岩相; 2 砂岩相; 3 砂泥岩相; 4 粒屑灰岩相; 5 生物礁白云岩相; 6 泥晶碳酸盐岩相; 7 泥岩相; 8 粒屑白云岩相; 9 暗色泥岩相; 10 凸起边界; 11 井位

Fig 1 Sedimentary facies and well sites in the 4<sup>th</sup> member of the Shahejie Formation in the Dongying depression (modified from Du Yunhua, 1990)

1 = sandstone-conglomerate facies; 2 = sandstone facies; 3 = sandstone-mudstone facies; 4 = grainy limestone; 5 = biogenic dolostone facies; 6 = micritic carbonate rock facies; 7 = mudstone facies; 8 = grainy dolostone facies; 9 = dark mudstone facies; 10 = uplift boundary; 11 = well site

平方王地区的碳酸盐岩多属于生物礁相和浅滩相, 岩性以颗粒灰岩、礁白云岩和砂屑白云岩为主, 孔隙度和渗透率都高, 是良好的储集层。南部斜坡的碳酸盐岩主要为滩坝相碳酸盐岩, 以泥晶灰岩、砂屑白云岩和微晶白云岩为主, 单层厚度小, 叠加厚度较大。通过镜下观察发现, 颗粒碳酸盐岩经历了不同程度的白云岩化、去白云石化和溶蚀作用的改造与叠加。虽然沉积期后的地质过程对于碳酸盐岩稀土元素的分馏特征影响很小<sup>[12, 13]</sup>, 但为了使所分析的样品数据能够更加有效地进行沉积环境的判定, 主要选取未经过明显后期成岩作用改造或后期成岩作用改造较弱的样品进行分析测试。

所采的分析样品可分为两类: 一类是泥微晶碳酸盐岩, 它们未经过明显后期成岩作用改造(A类, 7件), 它们取自平方王地区 B182、B226、B433井和东南缘斜坡 TG13、C371井; 另一类为颗粒碳酸盐岩和生物礁碳酸盐岩, 具有弱的后期成岩作用改造(B类, 4件), 取自平方王地区 B182井, 取样井位如图 1。样品由中科院地球化学研究所完成分析测试, 分析结果如表 1所示。

### 3 分析结果

纯净的碳酸盐岩中的稀土含量一般较低。在成

岩过程中, 稀土元素除轻、重稀土比值和 Eu异常发生变化外, 稀土的总量一般变化不大, 或者重稀土仅有较小的增加趋势<sup>[14]</sup>。由表 1可见, 研究区代表性碳酸盐岩的稀土元素总量( $\Sigma$  REE)变化于 $(5.556 \sim 199.712) \times 10^{-6}$ , 11件样品的平均值为 $63.843 \times 10^{-6}$ , 最大差值达 $194.156 \times 10^{-6}$ 。GRF样品为美国西部始新世 Green River 组淡水湖相叠层石, 研究区所测样品总量均大于 GRF( $1.870 \times 10^{-6}$ )。研究区碳酸盐岩代表性样品 Ce/Ce<sup>\*</sup>值变化在 0.965~1.090(表 1), 平均值约为 1.062 无明显 Ce异常特征。Eu/Eu<sup>\*</sup>值主要变化于 0.968~1.138, 但也有个别样品呈明显 Eu正异常特征, 如 B182~13 Eu/Eu<sup>\*</sup>为 1.840。Eu正异常特征可能和其本身岩性(枝管藻白云岩)或后期成岩作用有关, 仅有一个样品 Eu/Eu<sup>\*</sup>值略小于 1(TG13-01), 故样品总体呈现无明显 Eu异常特征。La/La<sup>\*</sup>值介于 0.989~1.212 之间。所有样品的 Y 值变化于 $2.17 \sim 22.5 \times 10^{-6}$ , 差异明显。Y/Ho 值变化于 25.455~34.098 相对稳定。

### 4 讨论

为了与已知典型湖相碳酸盐岩的稀土元素特征进行对比, 采用后太古代页岩组合样(PAAS)<sup>[14]</sup>进行标准化(图 2)。A类样品配分模式完全相似, 曲线总体平缓, 微弱右倾; B类样品除一个样品(B182~13)具有 Eu正异常外, 总体形态与 GRF基本一致, 微弱左倾。

从 LREE( La-Nd)、MREE( Sm-Dy)、HREE( Ho-Lu)的相对富集程度来看, 研究区碳酸盐岩样品的  $\Sigma$  IREE/ $\Sigma$  MREE 变化于 4.159~9.963 之间(GRF 为 4.721),  $\Sigma$  MREE/ $\Sigma$  HREE 变化于 1.803~2.954 之间(GRF 为 2.421), 具有明显的  $\Sigma$  IREE> $\Sigma$  MREE> $\Sigma$  HREE 的特点。研究表明, 海相碳酸盐岩和现代海水显示出 HREE相对于 IREE 明显富集的特征<sup>[15]</sup>, 研究区代表性碳酸盐岩所具有的 IREE 相对于 HREE 富集特点, 与海相碳酸盐岩或现代海水明显不同。

在氧化环境的大洋海水中, Ce<sup>4+</sup>易于氧化成难溶于水的 CeO<sub>2</sub>而以 CeO<sub>2</sub>的形式从水中优先分离出来, 从而使海水中具有明显的负 Ce异常特征, 代表性海水的 Ce/Ce<sup>\*</sup>在 0.1~0.4 的范围内波动<sup>[17]</sup>。海洋沉积物在沉积时, 将溶解于海水中的 REE 吸附于沉积物中, 从而使海洋沉积物具有明显的负 Ce 异常特征, 如侏罗纪礁灰岩 Ce/Ce<sup>\*</sup>为 0.14<sup>[18]</sup>, 白垩纪

表 1 东营凹陷代表性碳酸盐岩稀土元素含量 ( $W_B/10^{-6}$ )Table 1 REE contents in the representative carbonate rock samples from the Dongying depression ( $W_B/10^{-6}$ )

样号	TG13-01	TG13-12	C371-12	B182-02	B226-14	B433-10	B433-26	B182-13	B182-18	B182-28	B182-35	GRF
样品岩性	泥微晶 白云岩	微晶灰岩	微晶灰岩	泥晶灰岩	泥微晶 灰岩	泥微晶 白云岩	泥晶白云 质灰岩	生物礁 白云岩	砂屑 白云岩	砂屑白云 质灰岩	砂屑白云 质灰岩	
深度 /m	1887.8	1890.9	2736.0	1630.5	1562.0	1663.3	1668.1	1636.6	1639.0	1644.2	1647.3	
La	40.20	13.90	8.75	42.40	8.24	12.30	9.77	1.58	0.902	4.44	2.54	0.318
Ce	87.30	30.90	18.80	91.10	17.80	25.50	21.00	3.52	1.92	10.20	5.71	0.78
Pr	8.480	3.080	1.830	9.000	1.800	2.570	2.080	0.351	0.233	1.140	0.607	0.088
Nd	31.00	11.50	6.93	33.30	6.78	9.70	8.10	1.36	0.989	4.94	2.36	0.343
Sm	5.870	2.050	1.330	6.310	1.320	1.800	1.490	0.388	0.253	1.250	0.579	0.071
Eu	1.157	0.441	0.299	1.260	0.283	0.405	0.325	0.172	0.063	0.310	0.129	0.017
Gd	5.620	2.190	1.350	5.470	1.360	2.010	1.570	0.561	0.298	1.430	0.650	0.069
Tb	0.752	0.284	0.174	0.706	0.186	0.266	0.215	0.064	0.049	0.209	0.094	0.011
Dy	4.080	1.400	0.943	3.900	0.988	1.490	1.250	0.377	0.309	1.190	0.528	0.068
Ho	0.880	0.297	0.201	0.866	0.212	0.340	0.262	0.091	0.073	0.269	0.122	0.015
Er	2.390	0.862	0.544	2.400	0.625	0.973	0.799	0.228	0.194	0.716	0.361	0.042
Tm	0.330	0.116	0.079	0.337	0.086	0.142	0.102	0.031	0.033	0.101	0.046	—
Yb	2.230	0.769	0.492	2.320	0.576	0.978	0.708	0.201	0.207	0.625	0.312	0.042
Lu	0.329	0.120	0.071	0.343	0.080	0.137	0.105	0.034	0.033	0.102	0.048	0.006
$\Sigma$ REE	190.618	67.909	41.793	199.712	40.337	58.611	47.776	8.958	5.556	26.922	14.086	1.870
$\Sigma$ LREE	166.98	59.38	36.31	175.80	34.62	50.07	40.95	6.811	4.044	20.72	11.217	1.529
$\Sigma$ MREE	17.479	6.365	4.096	17.646	4.137	5.971	4.850	1.562	0.972	4.389	1.980	0.236
$\Sigma$ HREE	6.159	2.164	1.387	6.266	1.580	2.570	1.976	0.585	0.539	1.813	0.889	0.105
$\Sigma$ IREE/ $\Sigma$ MREE	9.553	9.329	8.865	9.963	8.368	8.386	8.443	4.360	4.159	4.721	5.665	6.479
$\Sigma$ MREE/ $\Sigma$ HREE	2.838	2.941	2.954	2.816	2.619	2.323	2.454	2.672	1.803	2.421	2.228	2.248
Y	22.4	8.1	5.47	22.5	6.52	10.5	8.27	2.56	2.17	7.51	4.16	0.430
Y/Ho	25.455	27.273	27.214	25.982	30.755	30.882	31.565	28.225	29.645	27.918	34.098	28.9
PAAS normalised												
La <sub>N</sub> /Yb <sub>N</sub>	1.331	1.334	1.313	1.349	1.056	0.928	1.019	0.580	0.322	0.524	0.601	0.559
La <sub>N</sub> /Sm <sub>N</sub>	0.995	0.985	0.956	0.976	0.907	0.993	0.953	0.592	0.518	0.516	0.637	0.651
Sm <sub>N</sub> /Yb <sub>N</sub>	1.337	1.355	1.374	1.382	1.164	0.935	1.069	0.981	0.621	1.016	0.943	0.86
Ce/Ce <sup>*</sup>	1.090	1.089	1.083	1.075	1.066	1.045	1.074	1.090	0.965	1.045	1.061	1.07
Eu/Eu <sup>*</sup>	0.968	1.014	1.081	1.015	1.025	1.043	1.034	1.840	1.129	1.138	1.030	1.19
La <sub>N</sub> /La <sup>*</sup>	1.000	0.989	1.076	1.015	1.020	1.070	1.118	1.060	1.134	1.212	0.992	0.87

注: 标准化值采用 PAAS<sup>[14]</sup>, 其中  $Ce/Ce^* = 2Ce_N/(La_N + Pr_N)$ ,  $Eu/Eu^* = Eu_N/(0.67Sm_N + 0.33Tb_N)$ ,  $La/La^* = La_N/(3Pb_N - 2Nd_N)$ <sup>[15]</sup>. GRF值为美国西部始新世 Green River组淡水湖相叠层石<sup>[15]</sup>

海相灰岩约为 0.45<sup>[19]</sup>。Ce 异常在后期成岩作用中会改变<sup>[20 21]</sup>, 只有当  $La_N/Sm_N > 0.35$  且  $La_N/Sm_N$  与 Ce 异常无相关性时, Ce 异常才代表形成时的古水化学条件<sup>[22]</sup>。研究区碳酸盐岩的  $La_N/Sm_N$  变化于 0.516~0.995 之间, 均大于 0.35 且两者不具有相关性(图 3), 因而 Ce 异常值能够代表原始的古水化学

环境。研究区代表性碳酸盐岩样品 Ce/Ce<sup>\*</sup> 值变化在 0.965~1.090 之间(表 1), 平均值约为 1.062 不具备海相碳酸盐岩的负 Ce 异常特征, 表明了它的非海相成因。

La<sub>N</sub> 和 Yb<sub>N</sub> 分别是 IREE、MREE 和 HREE 的指标性元素<sup>[23]</sup>。研究区碳酸盐岩 A 类样品 PAAS

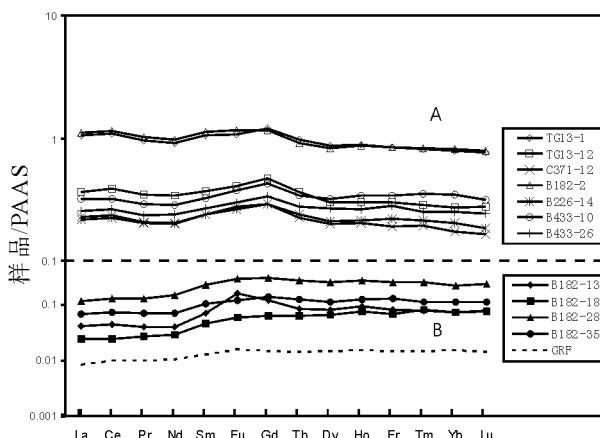


图 2 代表性碳酸盐岩样品 PAAS 标准化配分模式  
Fig. 2 PAAS-normalized REE distribution patterns for the representative carbonate rock samples from the Dongying depression

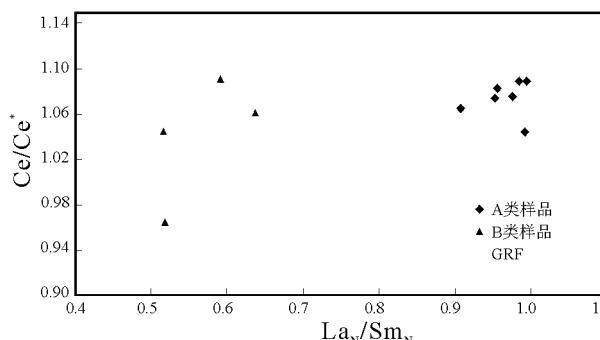


图 3  $\text{La}_N/\text{Sm}_N$  与  $\text{Ce}/\text{Ce}^*$  的相关图

◆ A类样品; ▲ B类样品; ■ GRF样品

Fig. 3  $\text{La}_N/\text{Sm}_N$  vs.  $\text{Ce}/\text{Ce}^*$  diagram

◆ A type of samples; ▲ B type of samples; ■ Green River Formation samples

标准化  $\text{La}_N/\text{Yb}_N$  值为 0.928 ~ 1.334 (平均值 1.190), B类样品  $\text{La}_N/\text{Yb}_N$  值为 0.322 ~ 0.6 (平均值 0.507), 接近于 GRF的值, 两类样品具有明显差异。  $\text{Sm}_N/\text{Yb}_N$  平均为 1.107, 总体反映出 MREE相对于 HREE富集的特点。多数陆源水体 (包括一些河水)、高盐湖泊和酸性淡水湖泊都具有明显的 MREE富集特征<sup>[24~26]</sup>。这种富集特征可能归因于胶体作用<sup>[27]</sup>、颗粒或矿物与流体间的相互作用<sup>[28]</sup>, 也可能是含水层矿物中 MREE富集的包壳粒在酸性流体或者硫酸盐络合物的作用下发生溶解而成<sup>[29]</sup>。虽然就目前研究水平还不能确定研究区代表性碳酸盐岩 MREE富集是由上述哪一种原因引起, 但研究区碳酸盐岩所具有的 MREE相对于

HREE富集的特征与海相碳酸盐岩明显不同, 而与高盐湖泊水体的稀土元素地球化学特征相似, 说明研究区碳酸盐岩的形成与海侵无关, 应为湖相成因。

$\text{Y}/\text{Ho}$  在陆相环境具有一定的分馏特征, 可以将  $\text{Y}/\text{Ho}$  值作为识别湖相和海相沉积物的一个重要参数。研究区  $\text{Y}/\text{Ho}$  值介于 25.455 ~ 34.098之间 (平均值为 29.001) (表 1), 这与澳大利亚 Hamersley 盆地新太古代 Fortescue 群湖相叠层石 ( $\text{Y}/\text{Ho}=20\sim35$ ) 及美国西部始新世 Green River 组湖相叠层石 ( $\text{Y}/\text{Ho}=29$ ) 相近, 说明研究区碳酸盐岩应为湖相成因。

Lawrence<sup>[29]</sup> 在整理 100个页岩标准化值的基础上, 得出现代海水的  $\text{La}/\text{La}^*$  平均值为 2.6 而研究区代表性碳酸盐岩值介于 0.989 ~ 1.212 之间 (表 1), 结合  $\text{Y}/\text{Ho}$  比值作出  $\text{La}/\text{La}^*$  —  $\text{Y}/\text{Ho}$  的相关关系 (图 4), 其呈明显负相关关系。前人研究表明, 湖相碳酸盐岩  $\text{La}/\text{La}^*$  —  $\text{Y}/\text{Ho}$  具有负相关关系<sup>[15]</sup>。研究区碳酸盐岩样品  $\text{La}/\text{La}^*$  —  $\text{Y}/\text{Ho}$  的负相关关系, 说明它们为湖相成因。

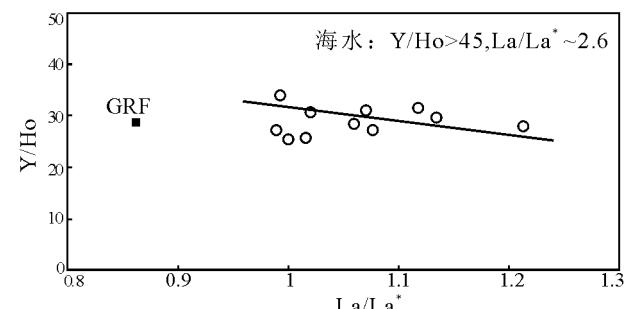


图 4  $\text{La}/\text{La}^*$  与  $\text{Y}/\text{Ho}$  的相关图

Fig. 4  $\text{La}/\text{La}^*$  vs.  $\text{Y}/\text{Ho}$  diagram

## 5 结 论

东营凹陷古近系沙四段碳酸盐岩  $\Sigma \text{LREE} > \Sigma \text{MREE} > \Sigma \text{HREE}$  不具备  $\text{Ce}/\text{Ce}^*$  负异常,  $\text{La}/\text{La}^* < 2.6$  MREE相对于 HREE富集,  $\text{Y}/\text{Ho}$  值以及  $\text{Y}/\text{Ho} - \text{La}/\text{La}^*$  的负相关关系, 均与典型湖相碳酸盐岩特征一致而与海相碳酸盐岩明显不同, 沙四段碳酸盐岩应为湖相成因。

## 参考文献:

- [1] 汪品先, 闵秋宝, 卞云华. 关于我国东部含油盆地早第三纪地层的沉积环境 [J]. 地质评论, 1982, 28(5): 402—411
- [2] 陈绍周, 高兴辰, 丘东洲. 中国早第三纪海陆过渡相 [J]. 石油与天然气地质, 1982, 3(4): 343—351.

- [ 3] 童晓光. 中国东部早第三纪海侵质疑 [J]. 地质评论, 1985, 31(3): 261—267
- [ 4] 陈木, 吴宝铃. 山东济阳凹陷下第三系多毛类虫管的发现 [J]. 海洋学报(中文版). 1979, 1(02): 338—341.
- [ 5] 钟筱春, 钟石兰, 费轩冬, 等. 渤海湾盆地沙河街组一段颗粒石藻类化石及其沉积环境 [J]. 微体古生物学报. 1988, 5(02): 145—151
- [ 6] 田景春, 尹观, 覃建雄, 等. 中国东部早第三纪海侵与湖相白云岩成因之关系—以东营凹陷沙河街组为例 [J]. 中国海上油气(地质). 1998, 12(1): 250—254
- [ 7] 张玉宾. 济阳坳陷及其邻近地区早第三纪海侵问题之我见 [J]. 岩相古地理. 1997, 17(1): 45—49.
- [ 8] 姚益民, 徐金鲤, 单怀广, 等. 山东济阳坳陷早第三纪海侵的讨论 [J]. 石油学报. 1992, 12(4): 29—34
- [ 9] 刘传联. 东营凹陷沙河街组湖相碳酸盐岩碳氧同位素组分及其古湖泊学意义 [J]. 沉积学报. 1998, 16(3): 109—114.
- [ 10] 刘传联, 赵泉鸿, 汪品先. 湖相碳酸盐岩碳氧同位素的相关性与生油古湖泊类型 [J]. 地球化学. 2001, 30(4): 363—367.
- [ 11] 杜韫华. 渤海湾地区下第三系湖相碳酸盐岩及沉积模式 [J]. 石油与天然气地质. 1990, 11(4): 376—394.
- [ 12] ELDERFIELD H, SHOLKOVITZ E R. Rare earth elements in the pore waters of reducing nearshore sediments [J]. Earth and Planetary Science Letters. 1987, 82(3—4): 280—288
- [ 13] SHOLKOVITZ E R, PEPGRAS D J, JACOBSEN S B. The pore water chemistry of rare earth elements Buzzard Bay sediments [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta. 1989, 53(11): 2847—2856
- [ 14] TAYLOR S R, MCLENNAN S M. The continental crust: its composition and evolution [M]. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1985: 321
- [ 15] BOIHLAR R, MARTIN J, KRANENDONK V. A non-marine depositional setting for the northern Fortescue Group Pilbara Craton inferred from trace element geochemistry of stromatitic carbonates [J]. Precambrian Research. 2007, 155: 229—250
- [ 16] SCHIEBER J. Redistribution of rare earth elements during diagenesis of carbonate rocks from the Mid-Proterozoic Newland Formation, Montana, USA [J]. Chemical Geology. 1988, 69(1—2): 111—126
- [ 17] 伊海生, 林金辉, 赵西西, 等. 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轴异常成因初探 [J]. 沉积学报. 2008, 26(1): 1—10
- [ 18] HANNIGAN R F, SHOLKOVITZ E R. The development of middle rare earth element enrichments in freshwater weathering of phosphate minerals [J]. Chemical Geology. 2001, 175(3—4): 495—508
- [ 19] JOHANNESSON K H, LYONS W B, YEIKEN M A, et al. Geochemistry of the rare earth elements in hypersaline and dilute acidic natural terrestrial waters: complexation behavior and middle rare earth element enrichments [J]. Chemical Geology. 1996, 133(1—4): 125—144
- [ 20] JOHANNESSON K H, ZHOU X P. Origin of middle rare earth element enrichments in acid waters of a Canadian high arctic lake [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta. 1999, 63(1): 153—165.
- [ 21] ELDERFIELD H, UPSTILLGODDARD R, SHOLKOVITZ E R. The rare earth elements in rivers, estuaries and coastal seas and their significance to the composition of ocean waters [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta. 1990, 54(4): 971—991
- [ 22] SHOLKOVITZ E R, LANDING W M, LEWIS B L. Ocean particulate geochemistry—the fractionation of rare earth elements between suspended particles and seawater [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta. 1994, 58(6): 1567—1579
- [ 23] PEPGRAS D J, JACOBSEN S B. The behavior of rare earth elements in seawater: precise determination of variations in the North Pacific water column [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta. 1992, 56: 1851—1862
- [ 24] OLIVAREZ A M, OWEN RM. The europium anomaly of seawater: implications for fluvial versus hydrothermal REE inputs to the oceans [J]. Chemical Geology. 1991, 92: 317—328
- [ 25] BELIANCA A, MASETTI D, Neri R. Rare earth elements in limestone/marble couplets from the Albian/Cenomanian Cismon section (Venetian region, northern Italy): assessing REE sensitivity to environmental changes [J]. Chemical Geology. 1997, 141: 141—152
- [ 26] MCARTHUR J M, WALSH J N. Rare earth geochemistry of phosphorites [J]. Chemical Geology. 1984, 47: 191—220
- [ 27] SHEIDS G, STILLE P. Diagenetic constraints on the use of cerium anomalies as paleoseawater redox proxies: an isotopic and REE study of Cambrian phosphorites [J]. Chemical Geology. 2001, 175: 29—48
- [ 28] MORAD S, FELITSYN S. Identification of primary Ce anomaly signatures in fossil biogenicapatite: implication for the Cambrian oceanic anoxia and phosphogenesis [J]. Sedimentary Geology. 2001, 143: 259—264
- [ 29] LAWRENCE M G, GREIG A, COLLIERSON K D, et al. Rare earth element and yttrium variability in South East Queensland waters [J]. Aquat Geochim. 2006, 12(1): 39—72

# REE geochemistry of the carbonate rocks from the 4<sup>th</sup> member of the Shahejie Formation in the Dongying depression, Shandong

WANG Dong<sup>1</sup>, WANG Guo zhī<sup>1</sup>, HAO Xue feng<sup>2</sup>, SHI Di shi<sup>1</sup>, JIANG Xiu fang<sup>2</sup>

(1. College of Earth Sciences, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059 Sichuan, China; 2. Shengli Oil Field Company, SINOPEC Dongying 257015 Shandong, China)

**Abstract** The carbonate rocks from the 4<sup>th</sup> member of the Shahejie Formation occur as interbeds in the continental clastic rocks in the Dongying depression, Shandong. The REE geochemistry of the representative carbonate rock samples is characterized by  $\Sigma$ LREE >  $\Sigma$ MREE >  $\Sigma$ HREE, MREE enrichment relative to HREE, no Ce/Ce<sup>3+</sup> negative anomaly, Y/Ho ratios ranging from 25.5 to 34.1, La/La<sup>3+</sup> ratios ranging from 0.99 to 1.21, and negative correlation of Y/Ho vs. La/La<sup>3+</sup>. The similarity to the geochemical signatures of the lacustrine carbonate rocks indicates a lacustrine origin of the carbonate rocks in the study area.

**Key words** 4<sup>th</sup> member of the Shahejie Formation, carbonate rock, REE, lacustrine origin