2001年

Vol.22 No.2

文章编号:1003-9414(2001)02-0126-09

## 川西南阿什及尔期地层中的 Ce 异常及 其古海洋学意义<sup>®</sup>

冯洪真<sup>1</sup>,E.Wallis<sup>2</sup>,刘家润<sup>1</sup>,姚素平<sup>1</sup>

(1 南京大学地球科学系,江苏南京,210093)

(2 柏林理工大学地质科学研究所 II 柏林 D-10587)

摘要 川西南阿什及尔期地层中的全岩 REE 分配模式显示,含有浮游笔石和小型无铰纲腕 足类的黑色页岩具有较低的 Ce 异常值(0.62~0.74),而含有底栖三叶虫、有铰纲腕足类和藻类 的非黑色页岩则具有较高的 Ce 异常值(0.92~1.30)。Ce 与其他元素的相关分析进一步揭示, Ce 与 Fe 的相关性最好(r = 0.85),与 P 的相关性次之(r = 0.61),与 AI 的相关性较差(r = 0. 29),而与 Mn 和 Ca 几乎不相关(r = 0.14, r = -0.02)。实际观察可能表明,研究区底层水体在 氧化和碱性条件下,Ce 氧化为 Ce<sup>4+</sup>并进入 Fe 的氢氧化物和磷酸盐的晶格中,或者被吸附到它们 的表面,造成 Ce 在氧化水体中呈现负异常而在同期氧化沉积物中呈现正异常或负异常不明显; 相反,在还原和酸性条件下,Ce 在水体中以+3 价状态富集,引起 Ce 在同期缺氧沉积物中呈现 明显负异常。作为古海水氧化还原指示的全岩 Ce 异常,通常限定于解释远洋细粒沉积物的沉 积环境。我们的研究结果说明 移去化石骨骼(通常是磷酸盐化石骨骼)的浅海细粒沉积物同样 可以用于全岩 REE 分析,以获得可靠的能够指示古海水氧化还原条件变化的 Ce 异常。

关键词:Ce异常:阿什及尔期:川西南

中图分类号 :x14 文献标识码 :A

由于具有可变的化合价, Ce 在海水中相对邻近稀土元素(La, Pr 和 Nd)的丰度, 主要取 决于水体的氧化还原条件。Ce 的这种化学性质,为推测古海水氧化还原条件的相对变化提 供了一条重要线索。牙形石和鱼骨中的 Ce 异常最先由 Wright 等<sup>11</sup>建议用作古氧化还原环 境的定量指标。由于并非所有的沉积物都产化石,尤其是磷酸盐骨骼化石, Ce 异常的应用 如今已扩展至全岩样品。作为古氧化还原条件的指示, 远洋沉积物全岩 Ce 异常的可靠性尽 管已为其他研究者详细讨论,但浅海沉积物全岩 Ce 异常的适用性至今仍不清楚。本文对扬 子浅海阿什及尔期地层中的全岩 REE 进行研究, 重点对全岩 Ce 异常的古海洋学意义予以 探讨。

① 收稿日期 2001-03-28

9-7作者简介 冯洪真(1950~),男,山东曹县人 教授,理学博士,研究方向 系统古生物学、古海洋学。

#### 1 地质背景

本文研究的 REE 样品采自四川省汉源地区的晚奥陶世阿什及尔期地层。研究区位于 扬子板块西部边缘,前震旦纪变质岩系构成地台结晶基底,基底之上为厚度巨大的震旦纪至 早古生代浅海相沉积盖层,中生代沉积仅分布在由华里西造山运动形成的山间盆地之中。 晚奥陶世阿什及尔期,研究区经历了两次缺氧事件,形成两套为碳酸盐岩或钙质砂岩隔开的 黑色岩系。研究区阿什及尔期地层分布零星,主要出露在某些短轴向斜的近核部(图1)。



图 1 四川汉源地区地质地理略图



轿顶山剖面是研究区阿什及尔期地层的经典剖面,层序相对完整,化石颇为丰富,研究程度 较高。在该剖面中,将底界置于 Nankinolithus 带( = Dicellograptus complanatus 带下部)之下, 顶界置于 Glyptograptus persculptus 带和 Parakidograptus acuminatus 带之间,阿什及尔期地层厚 仅3.50m。作者对该剖面阿什及尔期地层进行了实测,并逐层采集了全岩 REE 样品。此外, 纳入本文研究的还包括采自石板沟剖面和帽壳山剖面的部分全岩 REE 样品。采自轿顶山 剖面的全岩 REE 样品简要描述如下( 图 2 )。



#### 图 2 四川汉源地区轿顶山剖面阿什及 尔期地层岩性柱及有机碳和 Ce 异 常曲线

Fig.2 Lithologic column with organic carbon and Ce anomaly profiles through the Ashgillian strata at the Jiaodingshan section in the Hanyuan area, Sichuan Province

样品  $IR_1$ :浅红色泥质瘤状灰岩,含底栖三叶虫化石 Nankinolithus wanyuanensis 和某些有 较纲腕足类化石 ; $IR_2$ :锰矿层(在轿顶山矿区通常称为下锰矿层),主要由菱锰矿、方锰矿和 黑锰矿构成,含藻鲕、藻纹层和底栖三叶虫化石 Nankinolithus wanyuanensis ; $IR_3$ :浅灰色白云 质泥岩,含有保存完好的藻类化石,其枝状分枝形态在垂直层面的岩石薄片中清晰可见;  $JR_4$ :黑色碳质泥质页岩,含有以 Climacograptus supernus, Orthograptus obbreviatus 和 Dicellograptus ornatus 占优势的浮游笔石化石以及包括 Conotreta ? Hetera, Ellioptoglosa adela, Eodinobolus ovatus, Peterula giganta 和 P. malongulliensis 在内的小型无铰纲腕足类化石 ; $IR_5$ :含藻鲕锰矿 层(在轿顶山矿区通常称为上锰矿层),同样由菱锰矿、方锰矿和黑锰矿构成 ; $IR_6$ :灰色含锰 灰岩,尚未发现任何底栖和浮游生物化石 ; $IR_7$ :浅灰色灰岩,含丝状藻类化石和水平状或波 状藻纹层 ; $IR_8$ ;浅灰色生物屑灰岩,呈似层状分布于细粒钙质砂岩下部。生物屑灰岩中富产 属于 Hirnantia – Dalmanitina 动物群的底栖三叶虫和有铰纲腕足类化石 ,如 Dalmanitina nanchengensis, Hirnantia sagittifera, Dalmanella testudinaria, Kinnella keilanae, Paromalomena cf. polonica 和 Plectothyrella platy strophoides ; $IR_9$ 和  $IR_{10}$ :黑色碳质泥质页岩,浮游笔石化石十分丰 富 其中占优势的种类包括 Diplograptus bohemicus, Glyptograptus persculptus, Climacograptus miserabilis 和 C. normalis 等。

2 REE 分配模式

全岩样品碎至细小碎块,置于实体显微镜下观察并剔除生物骨骼化石。移去生物骨骼 化石的样品在玛瑙研钵中研至粉末状,送南京大学现代测试与分析中心作等离子光谱仪 (ICP)测试。REE 的测试含量(ppm)列于表 1,并依球粒陨石 REE 丰度<sup>[2]</sup>对实测元素逐一标 准化。球粒陨石标准化后的 REE 含量对着原子序数对数作图,产生每一个样品的 REE 分配 模式(图 3)。

汉源地区阿什及尔期地层中的 LREE 含量为 HREE 含量的 8 倍以上(LREE/HREE = 8. 4~12.4) 表明 REE 的分馏作用属于元古代以来海洋沉积物通常具有的 LREE 富集型<sup>[3,4]</sup>。 该地区 REE 分配模式显示了明显的 Eu 负异常,这与其他研究者在显生宙沉积岩石中反复 观察到的配款费摄是十分一致的<sup>[3,5]</sup>。因此可以假定,自阿什及尔期地层在该地区

表 1 四川汉源地区阿什及尔期地层中的 REE 含量(×10<sup>-6</sup>)

Table 1 REE concentrations  $\times 10^{-6}$  from the Ashgillian strata in the Hanyuan area , Sichuan Province (  $\times 10^{-6}$  )

样品 编号	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Но	Tm	Lu	Ce/Ce*
JR <sub>1</sub>	37.07	90.78	9.27	30.00	6.63	0.95	4.86	0.76	4.99	1.05	0.49	0.36	1.00
$JR_2$	5.50	15.54	1.00	3.43	0.88	0.19	0.94	0.17	1.38	0.26	0.23	0.19	1.30
$JR_3$	14.64	57.11	5.98	21.60	5.10	1.10	4.85	0.77	4.83	1.05	0.49	0.37	1.27
$JR_4$	15.17	21.09	2.99	10.20	2.29	0.33	1.99	0.30	1.79	0.39	0.16	0.14	0.62
$JR_5$	41.80	145.30	13.40	43.04	10.94	1.77	9.63	1.57	8.74	1.63	0.66	0.53	1.28
$JR_6$	30.44	51.90	5.19	13.18	8.15	0.59	3.26	0.62	4.32	0.83	0.33	0.25	0.80
$JR_7$	38.10	88.00	8.09	31.66	8.74	1.51	8.08	1.26	7.07	1.44	0.52	0.45	0.98
$JR_8$	37.41	81.56	8.58	31.68	7.57	1.53	7.10	1.11	5.95	1.15	0.42	0.34	0.92
$JR_9$	33.06	54.40	6.43	24.05	6.12	1.09	5.38	1.04	4.85	1.00	0.43	0.41	0.74
$JR_{10}$	17.30	32.06	4.81	16.20	0.28	1.03	4.55	0.62	3.19	0.68	0.28	0.25	0.72
$MR_2$	30.50	56.83	5.35	16.80	3.60	0.76	3.85	0.62	3.96	0.72	0.27	0.20	0.86
MR <sub>3</sub>	15.62	40.22	3.60	12.00	2.54	0.47	0.21	0.27	1.92	0.07	0.01	0.23	1.09
$MR_5$	119.10	256.20	32.48	129.30	30.50	6.32	3.28	4.72	26.15	4.67	1.49	1.13	0.85
$SR_{4-1}$	24.42	34.71	4.13	14.40	3.41	0.62	3.46	0.52	2.83	0.59	0.23	0.19	0.67
$SR_{4-2}$	32.13	54.64	6.24	22.95	4.87	0.89	5.00	0.82	4.53	0.90	0.32	0.28	0.76
$SR_7$	17.43	34.25	2.80	9.17	2.04	0.45	2.52	0.48	2.98	0.64	0.29	0.24	0.94
球粒 陨石 *	0.32	0.94	0.12	0.60	0.20	0.07	0.31	0.05	0.31	0.07	0.03	0.03	

\* 据 Hermann ,1978。

表中标记为 JR、MR 和 SR 的样品分别采自轿顶山剖面、帽壳山剖面和石板沟剖面。



# 图 3 四川汉源地区轿顶山剖面阿什及尔期地层中 REE 的球粒陨石标准化分配模式

Fig. 3 Chondrite – normalized REE abundance patterns in the Ashgillian strata at the Jiaodingshan section in the Hanyuan area , Sichuan Province

沉积以后,早期成岩作用和变质作用至少没有引起 REE 的明显迁移、富集或亏损,即目前保存在阿什及尔期地层中的 REE,几乎完全继承了最初固定在海底沉积物中的 REE。汉源地区阿什及尔期地层中的 REE 分配模式随样品的不同展示了明显而又规律的变化,尤其是 Ce 相对含量的变化。按公式 Ce/Ce<sup>\*</sup> = 2Ce<sub>n</sub>/(La<sub>n</sub> + Pr<sub>n</sub>)<sup>61</sup>计算获得的 Ce 异常值变化于 0.62~1.30之间,其中,含浮游笔石和小型无铰纲腕足类化石的黑色页岩具有较低 Ce 异常 值,含底栖有铰纲腕足类和藻类化石的非黑色页岩则具有较高的 Ce 异常值。

3 有关 Ce 异常的讨论

3.1 Ce 异常对古氧化还原条件的依赖关系

根据上文描述的轿顶山剖面的古生物学、古生态学和岩石学特征,可对  $IR_6$ 之外的所有 REE 样品的底层沉积水体的氧化还原条件作出明确判断。由于有机碳含量较高(>4.44%) 和具有独特的浮游笔石及无铰纲腕足类化石,推测样品  $IR_4$ 、 $IR_9$ 和  $IR_1$ 形成于缺氧环境。样品  $IR_1$ 、 $IR_2$ 和  $IR_8$ 应当是在氧化的底层水体中沉积的,因为它们含有底栖三叶虫和有铰纲腕 足类化石并且缺乏有机碳 0.20%)。样品  $IR_3$ 、 $IR_5$ 和  $IR_7$ 的岩性虽然不同,但考虑到它们均 具有极低的有机碳含量(0.26%)和底栖藻类化石,仍然可以假定它们是在充氧的环境中沉积的。在垂直层面的岩石薄片中,规则的纹层构造和枝状形态表明了这些藻类的底栖固着 和原地埋藏属性。这些藻类营光合作用,可提高底层水体的氧浓度。样品  $IR_6$ 的有机碳含量为 0.08%,但由于缺少古生物学和古生态学方面的证据,它沉积时底层水体的氧化还原条件此刻尚不能作出明确的判断。古氧化还原条件的定性分析显示,缺氧沉积物( $IR_4$ 、 $IR_9$ 和  $IR_{10}$ )以低 Ce 异常值为特征(0.62~0.74),而氧化沉积物( $IR_1$ 、 $IR_2$ 、 $IR_3$ 、 $IR_5$ 、 $IR_7$ 和  $IR_8$ )则 以高 Ce 异常值为特征(0.82~1.30)。这表明,氧化还原条件对研究区阿什及尔期海相沉积物中的 Ce 异常具有明显的控制作用。

3.2 富 Ce 载体

沉积物和生物骨骼中均发现 Ce 异常。Ce 在大洋铁锰结核中远比在海水和磷酸盐中富 集 因此 Goldberg 等<sup>[7]</sup>假定, Ce 显然是被氧化成 4 价状态并以 CeO<sub>2</sub> 的形式合并到独居石晶 格中的。在太平洋和大西洋的最小含氧层中, Ce/Ce\*的主峰值与溶解 Mn 的最大值严格对 应,显示 Ce 与 Mn 具有密切的共存关系<sup>[6]</sup>。然而, Ce 与 Fe 的正相关关系已在铁锰结核、翼 足类贝壳、非碎屑沉积物和碳酸盐软泥中发现,表明 Ce 从海水移出后便进入了铁的氢氧化 物絮状物或铁的磷酸盐絮状物之中<sup>[1589,00,11]</sup>。此外,在碳酸盐相中, REE 可以并入CaCO<sub>3</sub> 的晶格或吸附到CaCO<sub>3</sub>的晶面<sup>[5,11,12]</sup>。最近 Moller 等<sup>[13]</sup>认为,东太平洋洋隆之上的海水明显 呈现 Ce 负异常,其唯一的原因可能是 Ce 氧化成了能够被任何氢氧化物吸附的、不易溶解的 Ce<sup>4+</sup>。

为了探讨研究区阿什及尔期地层中可能的富 Ce 载体,本文对 Ce 与某些其他元素(P, Fe, Al, Ca 和 Mn)的相关关系进行了分析(表 2)。相关分析涉及 16 个移去了生物骨骼化石 的样品,其中,10 个来自轿顶山剖面  $_{6}$  个来自石板沟剖面和帽壳山剖面。相关系数显示,Ce 与 Fe 的相关性最好(r = 0.85),与 P 的相关性次之(r = 0.61),与 Al 的相关性较差(r = 0. 29),而与 Mn 和 Ca 几乎不相关(r = 0.14, r = -0.02)。相关分析表明,阿什及尔期地层在 汉源地区沉积期间,铁的氢氧化物和磷酸盐可能大规模地清除了海水中的 Ce。

万方数据表 2 四川汉源地区阿什及尔期地层中 Ce 与其他元素的相关系数

from the family during the president from the									
	Се	Р	$Fe_2O_3$	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO				
Р	0.61								
$Fe_2O_3$	0.85	0.62							
$Al_2O_3$	0.29	-0.11	0.29						
CaO	-0.02	0.14	-0.19	-0.62					
Mn	0.14	-0.03	0.17	0.02	0.32				

 Table 2
 Correlation coefficients between Ce and other elements in the Ashgillian strata

 from the Hanyuan area Sichuan Province

#### 3.3 Ce 异常的古海洋学意义

在太平洋和大西洋水柱中,Ce 异常从上到下发生规律性变化:在最小含氧层显示最大 值,随着深度和溶解氧的增加趋向达到最小值<sup>6,13</sup>]。Ce 异常值在太平洋和大西洋水柱中的 垂向分布趋向,应归因于 Ce 在还原环境中呈 + 3 价状态溶解,在氧化环境中呈 + 4 价状态被 向海底定殖的微粒移出<sup>1,6,14,13</sup>]。对 Ce 异常成因的上述理解,促使人们运用 Ce 异常推测古 海水氧化还原条件的相对变化。Wright 等<sup>11</sup>假定生物成因磷灰石继承了它埋藏前所处底层 水体的 REE 分配模式,因此,生物成因磷灰石中明显的 Ce 负异常指示底层水体是氧化的, 而 Ce 正异常或不明显的 Ce 负异常则意味着底层水体曾发生了广泛的缺氧。不仅如此, Wright 等<sup>141</sup>还进一步提出,在生物成因磷灰石的 Ce 异常值序列中,以 Ce 异常值 – 0.10(非 对数形式约为 0.80)为界划分来自氧化环境和缺氧环境的样品。然而,并非所有的海洋沉 积物都产化石(尤其是磷酸盐质化石),限制了化石 Ce 异常作为古氧化还原指示的广泛应 用。目前,Ce 异常的应用已扩展至全岩样品(如燧石,页岩,碳酸岩或碳酸盐软 泥)<sup>3,5,12,15,161</sup>,但是,关于全岩 Ce 异常作为古海水氧化还原指示的可靠性尚有争议。 De Baar等<sup>171</sup>研究海水 Ce 异常时曾推测,由于早期成岩变化,沉积物中的 Ce 异常值可能不 会直接记录古海水的氧化还原条件。Murray等<sup>181</sup>的研究则显示了全岩 Ce 异常与沉积构造 背景的关系,认为陆缘区沉积物较大的 Ce 值可能与陆源物质的输入有关。

在研究区的阿什及尔期地层柱中,正、负 Ce 异常的变化很好地对应于根据古生物学、古 生态学和岩石学推测的古氧化还原环境的交替。该观察结果证实,阿什及尔期沉积物中 Ce 的相对丰度主要受控于底层水体的氧化还原条件,而未受到陆源物质输入和早期成岩作用 的明显影响。换言之,全岩 Ce 异常可以用于研究区底层水体的古氧化还原条件的指示。然 而值得指出的是,本文观察到的全岩 Ce 异常不能用 Wright 等<sup>1,14]</sup>为化石 Ce 异常提出的假 说进行解释,因为被证实形成于缺氧底层水体中的黑色、高碳质、含浮游生物化石的层位 (JR<sub>4</sub>、JR<sub>9</sub>和 JR<sub>10</sub>),比沉积于富氧底层水体中的浅色、含底栖生物化石的层位(JR<sub>1</sub>、JR<sub>2</sub>、JR<sub>3</sub>、 JR<sub>5</sub>、JR<sub>7</sub>和 JR<sub>8</sub>)具有较低的 Ce 异常值。类似的观察也出现在其他的某些研究中:太古代黑 色、高碳质燧石<sup>[31]</sup>,早一中奥陶世黑色笔石页岩<sup>[16,19]</sup>以及晚奥陶世—早志留世黑色笔石页 岩<sup>[15,16]</sup>均产生明显的负 Ce 异常值。这些观察结果可能暗示,Ce 在海洋沉积物中的富集亏 损机制不同于在化石中的富集亏损机制。最近 Wilde 等<sup>151</sup>提出,氧化环境中 Ce 不易溶解于 水、因此 Ce 在氧化海水中较为亏损,而在氧化沉积物中较为富集,相反,还原条件下含 Ce 沉 积物活化,因此 Ce 被释放到水体中,导致在缺氧水体中出现 Ce 正异常或微弱 Ce 负异常以 及在缺氧沉积物中出现 Ce 负异常。理论上,当氧化沉积物落入缺氧环境时,Ce 可以重新活 化成 Ce<sup>3</sup>·**f**并被释教至缺氧底层水体中<sup>[16,14]</sup>。但是这并不意味着,由先前的氧化沉积物释

放到上覆缺氧水体中的 Ce 在数量上与底层水体的还原程度成正比 因为某些非化学因素 可以阻止 Ce的活化和迁移。作为一个假设的例子,沉积物的渗透性可以起到一种屏障作 用 控制渗入氧化沉积物中的缺氧海水的数量以及释放至底层水体中的被活化的 Ce 的数 量。砂岩和粉砂岩具有较好的渗透性。因此 ,当缺氧环境降临海底时 ,它们容易使缺氧海水 渗入并使活化的 Ce 释出。相反 粘土、钙质软泥和硅质软泥的渗透性较差 可以有效地限制 和 R。)何以仍然保持较高的 Ce 异常值(1.30、1.27 和 0.92) 尽管它们沉积后不久即被缺氧 底层水体覆盖。我们尚不完全明了限制 Ce 活化和迁移的所有非化学因素 但是我们的实际 观察或许表明 Ce 的活化和迁移在细粒氧化沉积物中似乎并不盛行。忽略 Ce 的活化和迁 移对细粒氧化沉积物中 Ce 异常值的不明显影响 ,研究区阿什及尔期地层中 Ce 富集与亏损 的机制可以概括为:在氧化和碱性条件下,Ce氧化成 Ce4+进入或被吸附至向海底定殖的铁 的氢氧化物和磷酸盐 ,造成 Ce 在氧化海水中呈现负异常 ,在氧化的浅色灰岩( JR1、JR7 和 JR<sub>8</sub>) 锰矿沉积(JR<sub>2</sub>和 JR<sub>5</sub>) 和泥岩(JR<sub>3</sub>) 中呈现正异常或微弱负异常 相反 ,当还原和酸性环 境盛行时 Ce在缺氧水体中以+3 状态富集,导致在缺氧黑色页岩(JR4、JR0和 JR10)中呈现 明显的 Ce 负异常。如果 Himantia—Dalmanitina 底栖动物群的生存水体被认为是完全充氧 的 那么在 Ce 异常值序列中 氧化和还原条件之间的的界限可放在 0.92 的位置。根据假定 的氧化和还原条件划分 样品 JR。所代表的层位应被识别为还原相。与采集样品 JRa、JRa和 JR10的缺氧黑色页岩相不同,由于海水中异常高的盐度阻碍了浮游生物的生长和繁殖从而 降低了有机生产力<sup>[20]</sup>采集样品 JR<sub>6</sub>的层位并未呈现较深的色调。

为获得可靠的作为古氧化还原指示的 Ce 异常值,其他研究者已对样品提出某些限制。 Liu 等<sup>[12]</sup>指出,只有远洋缓慢堆积的氧化沉积物中的海相碳酸岩、牙形石和鱼骨,才适于获 得可靠的 Ce 异常诊断指示。为避免生物成因磷酸盐、地壳升降和沉积速率所造成的复杂 化,Wilde 等<sup>[15]</sup>建议,不含磷酸盐的、低钙的陆坡黑色页岩是计算能够指示缺氧条件的 Ce 异 常值的理想样品。我们研究的样品来自稳定的浅水区—扬子地台,产生与根据生物相和岩 相推测的古氧化还原条件相吻合的 Ce 异常,表明移去化石骨骼的细粒浅海沉积物同样适用 于 REE 分析以获得可靠的 Ce 异常。

4 结论

对具有极低风化程度和多变生物相及岩相的全岩 REE 样品进行审慎研究之后 本文或 许可以得出如下一些结论:

(1)在扬子浅海西部边缘沉积的阿什及尔期地层中,全岩 REE 分配模式以 LREE 富集、 Eu 亏损以及可变的 Ce 异常为特征。

(2) LREE 富集和 Eu 亏损,通常为元古代以来的海洋沉积物所共有,表明阿什及尔期地 层在研究区沉积以后,早期成岩作用、变质作用和风化作用至少没有引起明显的 REE 富集 或亏损,即目前保存在阿什及尔期地层中的 REE 模式,几乎完全继承了最初固定在海底沉 积物中的 REE 分配模式。

(3)基于古生物学、古生态学及岩石学的古氧化还原条件定性分析揭示,缺氧沉积物产生 Ce 负异常 新報化沉积物产生 Ce 正异常或微弱 Ce 负异常 表明氧化还原条件对阿什及尔

期海洋沉积物中的全岩 Ce 异常具有明显的控制作用。

(4)对 Ce 与其他某些元素的相关分析显示 ,Ce 与 Fe 的相关性最好 ,与 P 的相关性次 之 ,与 Al 的相关性较弱 ,而与 Mn 和 Ca 几乎不相关 ,表明阿什及尔期地层在研究区沉积期 间 ,Ce 极可能是被铁的氢氧化物和磷酸盐从海水中清除的。

(5)尽管沉积后不久便被缺氧底层水体所覆盖,氧化沉积物却仍保存 Ce 正异常或微弱 Ce 负异常。我们的这一实际观察结果似乎不支持前人提出的假说,即当缺氧环境降临至上 覆水体时,氧化沉积物中的 Ce 几乎被完全再活化和释放。因此,阿什及尔期地层中 Ce 富集 和亏损的可能机制可以概括为:在氧化和碱性条件下,Ce 氧化成 Ce<sup>4+</sup>进入或被吸附至向海 底定殖的铁的氢氧化物和磷酸盐,造成 Ce 在氧化海水中呈现负异常,在氧化沉积物中呈现 正异常或微弱负异常,相反,当还原和酸性环境盛行时,Ce 在缺氧水体中以+3 价状态富集,导致在缺氧沉积物中呈现明显的 Ce 负异常。

(6)移去化石骨骼的浅海细粒沉积物,可用于 REE 分析以获得可靠的、能够指示古氧化还原条件的 Ce 异常。

#### 参考文献

- Wright J, Seymour R S, Shaw H. REE and Nd isotopes in conodont apatite : Variations with geological age and depositional environmen[J]. Geol. Soc. Amer. Spec. Pap., 1984, 196: 325 340.
- [2] Hermann A G. Abundance in cosmos, meteorites, tektites and lunar specimens A]. in : ed. Wedepohl K H. Handbook of Geochemistry (II - 2) {C}. Berlin : Springer, 1978 : 1 - 10.
- [3] Nagasawa H, Suwa K. Rare earth concentrations in 3.5 billion year old Onverwacht cherts J]. Geochem. Jour., 1986, 20 (5):255 – 260.
- [4] 柴之芳,毛雪瑛,马淑兰.中子活化法研究印度洋深海岩芯中 26 种元素的某些地球化学行为[J].地球化学,1987, (4)313-319。
- [5] Wang Y L, Liu Y G, Schmitt R A. Rare earth element geochemistry of South Atlantic deep sea sediments : Ce anomaly change at ~54 My[J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1986, 50: 1337 – 1355.
- [6] De Baar H J W, Bacon M P, Brewer P G et al. Rare earth elements in the Pacific and Atlantic oceans J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1985, 49:1943 – 1959.
- [7] Goldberg E D, Koide M, Schmitt R A et al. Rare earth distributions in the marine environment J]. Jour. Geophys. Res., 1963, 68:4209-4217.
- [8] Turekain K K, Katz A, Chan L. Trace element trapping in pteropod tests J. Limnol. Oceanogr., 1973, 18:240-249.
- [9] Elderfield H, Graeves M J. Negative cerium anomalies in the rare earth element patterns of oceanic ferromanganese nodules [J]. Earth Planet. Sci. Lett., 1981, 55:163 – 170.
- [10] Elderfield H, Hawkesworth C J, Greaves M J et al. Rare earth element geochemistry of oceanic ferromanganese nodules and associated sediments J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1981, 45:513-528.
- [11] Palmer M R. Rare earth elements in foraminifera tests J]. Earth Planet. Sci. Lett., 1985, 73:285-298.
- [12] Liu Y G, Miah M R U, Schmitt R A. Cerium : A chemical tracer for paleo oceanic redox conditions J]. Geochim. Cosmochim. Acta , 1988 , 52 : 1361 – 1371.
- [13] M(ller P, Dulski P, Bau M. Rare earth elements adsorption in a seawater profile above the east Pacific rise J]. Chem. Erde, 1994, 54: 129 – 149.
- [14] Wright J, Schrader H, Holser W. Paleoredox variations in ancient oceans recorded by rare earth elements in fossil apatite[J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1987, 51:631-644.
- [15] Wilde P, Quinby Hunt M S, Erdtmann B D. The whole rock cerium anomaly: a potential indicator of eustatic sea level 万方数据 changes in shales of the anoxic facies J. Sediment. Geol., 1996, 101:43 - 53.

- [16] Feng H, Erdtmann B D, Wang H. Early Paleozoic whole rock cerium anomalies and secular sea level changes in Upper Yangtze Sea J]. Sicience in China (Series D), 2000, 43(3): 328 – 336.
- [17] De Baar H J W, German C R, Elderfield H et al. Rare earth elements distributions in anoxic waters of the Cariaco Trench J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1988, 52:1203-1219.
- [18] Murray R W, Brink M R B, Jones D J et al. The earth elements as indicators of different marine depositional environments in chert and shales J. Geol., 1990, 18:268 – 2711.
- [19] 王海峰 俞剑华 冯洪真 ,等.皖南赣北早、中奥陶世含笔石黑色岩系的地球化学研究 J].地层学杂志 ,1992 ,16(4): 241 – 255.
- [20] 冯洪真,俞剑华,方一亭,等.五峰期上扬子海古盐度分析J].地层学杂志,1993,17(3):179-185.

### Cerium anomalies in the Ashgillian strata in southwestern Sichuan , China and their paleoceanographical significance

FENG Hong – zhen<sup>1</sup>, E. Wallis<sup>2</sup>, LIU Jia – run<sup>1</sup>, YAO Su – ping<sup>1</sup>

(1 Department of Earth Sciences, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

(2 Institute of Geosciences II, Berlin Technical University, D – 10587 Berlin)

#### Abstract

The whole-rock REE abundance patterns from the Ashgillian strata in southwest Sichuan, China display regular variations in Ce anomalies : the black shales with exclusive planktic graptolites and small-sized inarticulate brachiopods and deposited apparently under anoxic bottom-water conditions possess lower Ce anomaly values  $(0.62 \sim 0.74)$ ; on the contrary, the non-black shales with benthic trilobites , articulate brachiopods and algae , which should have been formed under oxic bottom-water conditions, yield higher Ce anomaly values ( $0.92 \sim 1.32$ ). A correlation analysis performed between Ce and other elements further shows Ce strongly correlates with Fe(r = 0.85), moderately with P(r =0.61), weakly with Al(r = 0.29) and barely with Mn(r = 0.14) and Ca(r = -0.02). The empirical observations may suggest that , under the condition of oxidation and alkalinity in the investigated area, Ce was oxidized to Ce4+ and incorporated into or absorbed on iron - oxyhydroxides and phosphates settling to the seafloor, causing a negative Ce anomaly in the oxic water and a less negative or positive Ce anomaly in the contemporary oxic sediments; antithetically, when a reducing and acidic environment was prevailing, Ce was concentrated as the 3 + valence state within anoxic water, resulting in a sharp negative anomaly in the coeval anoxic sediments. Our research result indicates that , with fossil bones (especially phosphatic fossil bones) removed out, fine-grained shallow marine sediments can be used for whole-rock REE analysis to obtain reliable Ce anomalies indicative of paleo-redox conditions.

Key words : Ce anomalies ; Ashgillian ; Southwestern Sichuan