

海相沉积氧化还原环境的地球化学识别指标

林治家^{1,2}, 陈多福¹, 刘 芊^{1,2}

1. 中国科学院 广州地球化学研究所 边缘海地质重点实验室, 广州 510640;

2. 中国科学院 研究生院, 北京 100049

摘 要: 全球海洋在 10~5.4 亿年间演变成氧化环境, 此后历经多次全球性的缺氧事件后演变到现在的氧化环境。海水和沉积物中多种元素的循环、分异和富集明显受氧化还原条件的影响。Mn、Mo、Cr、V 和 U 等变价元素的溶解度随氧化还原条件的改变产生极大变化, 导致沉积物中的元素含量分异; Ni、Co、Cu 和 Zn 等在还原条件下形成硫化物沉淀, 导致沉积物中对应元素的富集。这些元素的地球化学行为是古海洋氧化还原条件变化的灵敏指示剂, 可以作为恢复古海洋氧化还原环境变化的地球化学指标。黄铁矿化程度(DOP)、生物标志化合物和 Ce 异常等也是沉积环境氧化还原条件的常用判别指标。泥岩研究中通常采用 DOP、U/Th、自生 U、V/Cr、Ni/Co 和生物标志化合物等指标, 碳酸盐岩则主要采用 Ce 异常指标。当前各种指标的定性分析都取得比较一致的结果, 但是用一种或几种定量的地球化学指标来恢复整个古海洋的氧化还原环境目前还有很大的问题。

关 键 词: 沉积岩; 氧化还原条件; 地球化学指标

中图分类号: P736.21⁺3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-2802(2008)01-0072-09

Geochemical indices for redox conditions of marine sediments

LIN Zhi-jia^{1,2}, CHEN Duo-fu¹, LIU Qian^{1,2}

1. Key Laboratory of marginal Sea Geology, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, 510640, China; 2. Graduate school of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: There was a significant oxygenation of deep-ocean waters in the Neoproterozoic era (1~0.54 Ga). Since then many anoxic events have taken place. The circulation, fractionation and enrichment of many elements in seawater and sediments were obviously influenced by the variation of redox conditions. The large variation of solubility of Mn, Mo, Cr, V and U in seawater, resulted from the variation of redox conditions, could cause the concentration fractionation of these elements in sediments. Some sulfophilic elements, such as Ni, Co, Cu and Zn, could be enriched in sediments as they could be precipitated as sulfide in reduced conditions. Therefore, these elements can be used as sensible geochemical indices for studying the variation of paleo-seawater redox conditions. In addition, the degree of pyritization (DOP), biomarkers and Ce anomaly of sediments are also common effective geochemistry indices for studying the redox conditions of sedimentary environment. The indices of DOP, U/Th, U_{av}, V/Cr Ni/Co and biomarkers are usually used to study the redox condition for the formation of mudstones, whereas the Ce anomaly is used to study the redox condition for the formation of carbonate. Although similar results could be obtained by the application of several indices for qualitatively analyzing redox conditions, there is still impossible to quantitatively analyze the redox conditions of the paleo-ocean by using certain one or some quantitative geochemical indices.

Key words: sedimentary rock; redox conditions; geochemical index

地球表层在约 2.0 Ga 前开始明显氧化^[1], 在 1.0~0.54 Ga 间海底也逐渐转变成氧化环境^[2]; 此后经多次与地球生物演化密切相关的全球性大洋缺氧事

件^[3~7], 迄今全球深海又是一个氧化的环境。海洋环境是地球整体环境研究中的关键一环, 其氧化还原条件直接关系到海洋生物的分、活动和演化, 关系到

收稿日期: 2007-05-08 收到, 06-18 改回

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40472059); 中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX3-SW-224)和前沿领域项目(GIGCX-04-03)

第一作者简介: 林治家(1980—), 男, 博士研究生, 专业方向: 沉积学与地球化学。

通讯作者: 陈多福(1962—), 男, 研究员。E-mail: cdf@gig.ac.cn.

各种元素在海洋中的循环、分异和富集^[2~7]。

海水中 Mn、Mo、Cr、V 和 U 等元素的不同价态离子的溶解度相差极大,容易造成分异,并在沉积物中有所反映^[8,9]。沉积环境的氧化还原条件还影响 Ni、Cu、Zn 和 Co 等亲硫元素的赋存状态,在还原环境中以硫化物形式沉淀^[9~11]。同时,一些特殊元素如 Mo 的同位素在研究古海洋氧化还原环境时也有很好的指示作用^[12]。如果我们能确定岩石中相关元素的含量和分布及其与古海水氧化还原环境之间有一种必然的、可预见的联系,那么岩石中的相关元素或比值就可以作为恢复古海洋氧化还原环境的指标。因此,许多研究者借助这些微量元素在海相沉积岩中的特征,研究了古海洋的氧化还原环境^[8~10,13,14]。

稀土元素因整体的化学稳定性而在海洋环境研究中得到广泛应用^[15~19]。Ce 的多价态特征对氧化还原条件尤为敏感,并导致 Ce 异常的形成,许多研究者^[21~24]相继研究了泥岩、化石和磷块岩的 Ce 异常在古海洋氧化还原环境及其变化。

沉积岩中有机碳含量、黄铁矿化程度(DOP)及一些生物标志化合物特征也与沉积环境的氧化还原条件密切相关,可以很好地指示沉积时的氧化还原状态^[8,10]。

每一次海洋氧化还原环境的显著改变都将在海相沉积岩中留下丰富的古生物、地质和地球化学记录。本文系统整理了海相沉积岩中地球化学指标的研究成果,包括其理论基础、适用范围和影响因素等,期盼对今后的工作有所裨益。

1 主量和微量元素指标

沉积岩中 Mn、U、V、Cr 和 Mo 等元素在不同的氧化还原条件中会产生分异^[8,9]。Ni、Cu、Zn 和 Co 等元素在缺氧条件下常以硫化物形式沉淀,而区别

于氧化条件下的溶解状态^[9~11]。

(1)Mn:在正常海水 pH=8 条件下,Mn 主要以 Mn^{2+} 和 $MnCl^+$ 形式溶解于海水中,但在强氧化环境($Eh>0.4V$)中形成 Mn(IV)氧化物和氢氧化物沉淀^[25]。如果氧化还原界面在沉积物内部,由于还原作用而溶解的 Mn 不会被有机质和硫化物汲取,Mn 将在界面附近分别向上或向下扩散,向上扩散进入海水,也可再次氧化沉淀;向下扩散在过饱和时生成 $MnCO_3$ 。如果氧化还原界面高于海水沉积界面,在沉积速率较大的地区,携带有大量微量元素的 Mn 氧化物仍可以穿越氧化还原界面进入沉积物,极大地影响到某些微量元素的地球化学行为^[9]。有人认为缺氧沉积环境中的 $MnCO_3$ 指示沉积物形成于氧化水体下方的贫氧带^[11]。但 Baltic 海的 $MnCO_3$ 和 MnS 研究表明,周期性富氧的底水侵入缺氧盆地,会突然形成大量的锰氧化物沉积,沉积物中出现贫锰和富锰的韵律层,且锰氧化物在埋藏成岩作用过程中转变为 $MnCO_3$ ^[26]。

总之,Mn 含量与氧化还原环境之间并没有一定的相关性^[10]。因此,Mn 本身并不适合作为氧化还原条件的直接鉴别指标,它的主要作用是输送能反映氧化还原条件的一些微量元素进入沉积物^[9]。

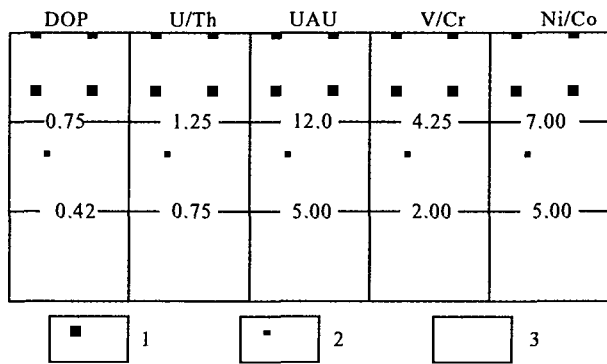
(2)U 和 Th:U 在氧化性质的海水中常以 $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ 存在,并具有高溶解度,还原环境中 $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ 以扩散方式从海水进入沉积物,并还原成 UO_2 、 U_3O_7 或 U_3O_8 (表 1)固定在沉积物中,造成沉积物中 U 的富集^[8,9]。正常泥岩中的 U 均来自碎屑,平均 $Th/U \approx 3$ ^[27]。自生沉积的 U_{au} 可以用于识别氧化还原条件, $U_{au} = U_{to} - Th/3$ (U_{to} 表示总 U)。 $U_{au} < 5.0 \times 10^{-6}$ 代表富氧环境, $5.0 \times 10^{-6} < U_{au} < 12.0 \times 10^{-6}$ 代表次富氧环境, $U_{au} > 12.0 \times 10^{-6}$ 代表贫氧和缺氧环境^[8](图 1)。

表 1 不同氧化还原环境中的元素地球化学特征

Table 1 Trace element contents of various geological bodies in different redox conditions

元素	氧化环境相态	海水浓度 /nmol · kg ⁻¹	海水存留 时间/ka	还原环境相态	上地壳丰度 /μg · g ⁻¹	PAAS /μg · g ⁻¹	页岩平均值 /μg · g ⁻¹
Mn	MnO ₂ , Mn ²⁺	0.36	0.06	Mn ²⁺ , MnCO ₃	600	1400	850
Cr	CrO ₄ ²⁻	4.04	8	Cr(OH) ₃ ²⁺ , Cr(OH) ₃ , (Cr, Fe)(OH) ₃	83	100	90
Mo	MoO ₄ ²⁻	105	800	MoS ₂	1.5	1	1.3
U	UO ₂ (CO ₃) ₃ ⁴⁻	13.4	400	UO ₂ , U ₃ O ₇ , U ₃ O ₈	2.8	0.91	3
V	HVO ₄ ³⁻ , H ₂ VO ₄ ⁻	39.3	50	VO ²⁺ , VO(OH) ₃ ⁻ , VO(OH) ₂	107	140	130
Ni	有机络合物, Ni ²⁺ , NiCl ⁺			NiS			
Cu	金属有机配位体, CuCl ⁺			CuS, Cu ₂ S			
Zn	有机络合物, Zn ²⁺ , ZnCl ⁺			ZnS			
Co	有机络合物, Co ²⁺			CoS			

注:据 Tribovillard 等^[9], Algeo 和 Maynard^[10], Calvert 和 Pedersen^[11]修改;PAAS 表示澳大利亚后太古代平均页岩值



1. 缺氧和贫氧环境,自由氧浓度为 0.0~0.2 mL/L;2. 次富氧环境,自由氧浓度为 0.2~2.0 mL/L;3. 富氧环境,自由氧浓度>2.0 mL/L;图中数值表示不同环境之间的界线值
1. Anoxic and suboxic environment, free oxygen content is 0.0~0.2 mL/L; 2. Dysoxic environment, free oxygen content is 0.2~2.0 mL/L; 3. Oxic environment, free oxygen content is 2.0~860 mL/L; Values in figure are the boundary of different environment

图 1 泥岩沉积环境中氧化还原条件的元素指标参数^[8]

Fig. 1 Chart of elemental indices of redox conditions for the sedimentary environment of mudstone

Th 在海水温度下是一种相对惰性的元素,通常富集在粘土碎屑中。因此,依据 U、Th 行为的差异,U/Th 值也可以作为鉴别氧化还原环境的一个参数。通常 U/Th>1.25 代表缺氧环境,0.75<U/Th<1.25 代表贫氧环境,U/Th<0.75 代表氧化环境^[8,24]。

(3)V 和 Cr:氧化条件下 V 以 V(V)形式存在于钒酸盐中,常被吸附到 Fe 和 Mn 的氢氧化物或高岭石中。在贫氧条件下,尤其是有大量腐殖质时,V(V)被还原成 V(IV),形成 VO(OH)₃⁻ 和不溶的 VO(OH)₂。缺氧条件下,由于自由 H₂S 的出现,V(IV)进一步还原成 V(III),被卟啉汲取,或者以 V₂O₃、V(OH)₃ 的形式沉淀^[9,13,24]。

Cr 在富氧的海水中主要以可溶的 Cr(VI)铬酸盐(CrO₄²⁻)形式存在。缺氧条件下,Cr(VI)还原成 Cr(III),形成 Cr(OH)₂⁺、Cr(OH)₃ 和 (Cr, Fe)(OH)₃ 等水合离子。这些离子极易被腐殖酸或 Fe 和 Mn 的氢氧化物汲取而进入沉积物^[9]。沉积物中的 Cr 在有机生物体的矿化过程中不形成硫化物或被 FeS 俘获,容易扩散或以对流模式进入水体。此外,陆源碎屑物中含有大量 Cr^[8]。

虽然 V 和 Cr 都是在氧化环境中溶于水,还原环境时易在沉积物中富集,但 V 的还原出现在反硝化作用界线的下部,Cr 的还原出现在界线的上部^[28]。因此,V/Cr 值仍可作为判别古海洋氧化还原环境的一个参数^[29]。北海和英格兰沿岸上侏罗

统泥岩的研究发现,V/Cr 可有效鉴别泥岩的氧化还原环境,V/Cr<2.00 代表富氧环境,2.00<V/Cr<4.25 指示次富氧环境,V/Cr>4.25 代表贫氧和缺氧环境^[8](图 1)。

(4)Mo:Mo 是现代海洋中含量最高的过渡金属元素,主要由河流输入,氧化的海水会强烈地将其水解为 MoO₄²⁻^[12]。Mo 不会在浮游生物体内富集,不易被海水中的绝大多数颗粒物汲取,在正常海水 pH 值条件下不会被粘土矿物、CaCO₃ 和铁的氢氧化物吸附^[9]。相反,Mo 极易被沉积物表面的 Mn 氢氧化物俘获,随着 Mn 的还原,Mo 重新进入孔隙水,并在有硫化物的情况下,Mo 再次固定在沉积物中^[11]。Mo 固定在沉积物中的机理尚不明确,但与 S 有很大关系^[30]。研究表明,缺氧环境中随着 HS⁻浓度由 10⁻⁴ M 升至 10⁻³ M,MoO₄²⁻ 突然转变成 MoS₄²⁻,被铁氧化物或腐殖质等汲取进入沉积物^[31]。随后,MoS₄²⁻ 转变成 MoS₂ 沉淀或以固溶体形式进入黄铁矿,造成缺氧环境沉积物中 Mo 的富集^[10]。

Mo 同位素($\delta^{97/95}\text{Mo}$)常应用于恢复古海洋氧化还原环境^[12]。Mo 在氧化性海洋中的残留时间是 800 000a,整个海洋的 Mo 同位素是均一的。Mo 主要来自河流输入,富含硫化物的静水还原沉积和 Mn 氧化物是 Mo 最主要的汇。自生 Mn 氧化物优先吸附较轻的 Mo 同位素。因此,根据 $\delta^{97/95}\text{Mo}_{\text{eux}} = \delta^{97/95}\text{Mo}_{\text{input}} + \Delta_{\text{sw-ox}} \times f_{\text{ox}}$ 和 $\delta^{97/95}\text{Mo}_{\text{input}}$ 分别表示静水沉积和河流输入物质中的 Mo 同位素, $\Delta_{\text{sw-ox}}$ 表示海水与锰氧化物 δ 值之差, f_{ox} 表示锰氧化物占整个海洋 Mo 沉积的比例,在已知 $\delta^{97/95}\text{Mo}_{\text{eux}}$ 、 $\delta^{97/95}\text{Mo}_{\text{input}}$ 和 $\Delta_{\text{sw-ox}}$ 的情况下,计算 f_{ox} ,可以定性判别沉积环境的氧化还原性质和演化趋势。如中元古代 $\delta^{97/95}\text{Mo}_{\text{input}}$ 是 0‰,海洋 $\delta^{97/95}\text{Mo}_{\text{sw}}$ 平均为 0.8‰,锰氧化物沉积 $\delta^{97/95}\text{Mo}_{\text{ox}}$ 值是 -1.3‰,静水沉积 $\delta^{97/95}\text{Mo}_{\text{eux}}$ 值是 0.5‰,计算得 f_{ox} 为 24%。现代 $\delta^{97/95}\text{Mo}_{\text{input}}$ 是 0‰,海洋 $\delta^{97/95}\text{Mo}_{\text{sw}}$ 平均值是 1.6‰,锰氧化物沉积 $\delta^{97/95}\text{Mo}_{\text{ox}}$ 值是 -0.5‰,静水沉积 $\delta^{97/95}\text{Mo}_{\text{eux}}$ 值是 1.3‰,计算得 f_{ox} 为 62%。以上结果说明,海洋氧化环境区域的扩大和还原环境区域的减小会使 f_{ox} 增加。

(5)Co、Ni、Cu 和 Zn:Co、Ni、Cu、Zn 都是亲硫元素,以二价离子形式溶于氧化的海水中,在有自由 H₂S 的还原环境下,不发生价态的变化而形成硫化物沉淀(表 1)。

Co 在氧化环境中以 Co²⁺ 形式溶于海水中,或

与腐殖酸形成络合物。在缺氧环境下形成不溶的 CoS,并以固溶体形式进入自生黄铁矿^[10]。Ni 在氧化性质的海洋环境中以 Ni²⁺、NiCl⁺ 和可溶的 NiCO₃ 形式存在,也会与腐殖酸形成络合物^[10,11],在缺乏 H₂S 和锰氧化物的中等还原强度下,有机络合物中的 Ni 会释放并进入上覆海水或孔隙水,有自由 H₂S 的强还原环境下,Ni 形成 NiS 不溶物,并以固溶体形式进入自生黄铁矿^[9]。Cu 在氧化海洋环境中主要以有机金属配位体和 CuCl⁺ 的形式溶解于海水^[10,11],还原环境下,尤其是在硫酸盐细菌还原带,Cu²⁺ 会还原成 Cu⁺,形成 CuS 和 Cu₂S 沉淀或以固溶体形式进入自生黄铁矿^[32]。Zn 在氧化海洋环境中以 Zn²⁺、ZnCl⁺ 和腐殖酸络合物等多种形式存在^[10,11],在还原环境下尤其是在细菌硫酸盐还原带,Zn 可形成闪锌矿([Zn,Fe]S)或以固溶体形式进入自生黄铁矿^[32]。

上述四种元素都会在还原环境的沉积物中富集,又因各自地球化学行为的差异性而表现出一定的含量相关关系:Ni/Co<5.00 指示氧化环境,5.00<Ni/Co<7.00 代表次富氧环境,Ni/Co>7.00 指示贫氧或缺氧环境^[8](图 1)。

(6)DOP:DOP(Degree of Pyritization)是指黄铁矿化程度, $DOP = Fe_{pyrite} / (Fe_{pyrite} + Fe_{reactive})$,其中 Fe_{reactive}原指沉积成岩过程中可以参与化学反应的那部分铁^[33],实际应用中表示实验分析中运用浓盐酸溶解的铁,Fe_{pyrite}表示黄铁矿中的铁,该值可根据对应原子数比用黄铁矿中的 S 来代替。

DOP 是目前判别古海洋氧化还原环境最有效的指标之一^[34]。Raiswell 等^[35]用它判识欧洲泥盆纪到白垩纪泥岩的古海洋氧化还原环境,指出 DOP<0.45 代表富氧环境,0.45<DOP<0.75 代表次富氧或受限环境,DOP>0.75 代表贫氧和缺氧环境。以 DOP=0.45 为界可明显区分出富氧环境和受限环境,但是 DOP=0.75 只能区分出 91%~92% 的样品。用多指标进行综合判别挪威北海的晚侏罗世泥岩时,也表明 DOP 指标是可信的^[8]。但 Canfield 等^[36]发现,海底沉积物中不同的含铁矿物与硫化物反应生成黄铁矿的速度非常不一样(表 2),即这些含铁矿物与硫化物反应生成黄铁矿的反应活性差别很大。在大多数陆缘海沉积物中,只有在水铁矿(ferridyrite)和除磁铁矿之外的铁氧化物被消耗完之后,孔隙水中才可能出现游离的 H₂S;陆缘海沉积物中其他含铁矿物反应生成黄铁矿的速度大大低于典型的硫酸盐还原生成 H₂S 的速度。

因此,在没有铁氧化物(磁铁矿除外)的深层沉积物中,有大量的游离 H₂S 扩散进入海水;而在这样的环境中,黄铁矿的生成受到反应铁的限制,计算出的 DOP 值也会较小;这个较小的 DOP 值也可以解释成是低含量的 H₂S 限制了黄铁矿的生成。因此单纯的 DOP 值并不能可靠地说明是铁还是硫限制了沉积物中黄铁矿的生成量。在晚期成岩过程中生成的黄铁矿具有更大的颗粒和更重的硫同位素,这将有助于区分自生黄铁矿来自铁氧化物(磁铁矿除外)和其他硅酸盐矿物的比例问题^[36]。

表 2 沉积物中含铁矿物与溶解硫化物反应的速度常数及半周期^[36]

Table 2 Iron minerals in sediments and velocity constants and half-lives of the dissolution of sulfide

含铁矿物	反应速度常数(k 值)	半周期
水铁矿	2200	2.8 h
纤铁矿	>85	<3 d
针铁矿	22	11.5 d
赤铁矿	12	31 d
磁铁矿	6.6×10^{-3}	105 a
Reactive Iron Silicate	3.0×10^{-3}	230 a
片状硅酸盐	8.2×10^{-6}	84000 a
钛铁矿,石榴子石,普通辉石,	$\leq 8.2 \times 10^{-6}$	≥ 84000
角闪石		a

注:反应速度常数根据公式: $dFe/dt = -akFe$ 计算,其中 Fe 表示沉积物中 Fe 的浓度(重量百分比),k 是反应速度常数(a⁻¹),t 是时间(a),a 是化学计算常数(0.87);半周期 $t_{1/2} = \ln(2)/k$;计算中假定 H₂S 的浓度是 1mM^[36]

现代氧化和贫氧环境沉积物的 DOP 对环境氧化还原条件的反映与古代沉积物基本一致,而现代缺氧环境沉积物的 DOP 比古代对应环境沉积物的小,这可能与古代沉积物成岩过程中部分含铁矿物被矿化成黄铁矿有关^[37]。但同一个样品用不同的方法提取酸可溶铁会得到不同的结果,甚至在氧化环境中沉积的黄铁矿的 DOP 可以表现出贫氧乃至缺氧的特征^[38]。因此实验方法的差异会影响到 DOP 对沉积环境氧化还原条件的判别。

2 生物标志化合物

生物标志化合物是沉积岩中来源于生物体的特殊成分,与生物母体有机分子的结构相同或相近,由 C、H 和其他元素组成的一种复杂的有机化合物^[39]。生物标志化合物在沉积和早期埋藏过程中具化学稳定性和相对较强的热稳定性,可以作为判别古沉积环境氧化还原条件的一种指标。目前常用于沉积环境氧化还原条件判别的生物标志化合物主要有升藿烷指数、姥鲛烷植烷比值和伽玛蜡烷指数^[40,41]。

(1) 升藿烷指数: 升藿烷是成岩作用最早期由细菌改造藿四醇在形成低碳数本族化合物过程中的产物, 常见于富硫化物的缺氧沉积。升藿烷指数定义为 C_{35}/C_{31-35} [$17\alpha(H)$, $21\beta(H)$, $22S+22R$]。升藿烷指数小于 0.06 代表底水或沉积物指示氧化环境, 大于 0.1 指示缺氧环境^[42]。

(2) 姥鲛烷/植烷比值 (Pr/Ph): 姥鲛烷 (Pr) 和植烷 (Ph) 都由植醇分解而成, 还原环境中植醇倾向于形成植烷, 氧化环境中则优先形成姥鲛烷^[41]。Pr/Ph > 3.0 指示次富氧 (dysoxic) 到富氧 (oxic) 环境, Pr/Ph < 1.0 指示缺氧 (anoxic) 环境, $1.0 < \text{Pr/Ph} < 3.0$ 指示过渡环境^[43]。某些沉积物中真核叶绿素的植醇半族并不是这两类化合物的唯一来源^[44]。测定化合物的碳同位素有助于区分姥鲛烷和植烷的母体来源, 从而可以更加准确判断古沉积环境的氧化还原条件^[40]。

(3) 伽马蜡烷指数: 伽马蜡烷是由梨形四膜虫热分解形成的一类生物标志化合物。伽马蜡烷指数定义为: 伽马蜡烷/ $17\alpha(H)$, $21\beta(H)$, $22S+22R$ C_{31} 藿烷。与 $1.0 < \text{Pr/Ph} < 3.0$ 指示过渡环境相比, 对应的伽马蜡烷指数为 0.01~0.05, 变化范围太窄, 不便于定量区分。因此通常定性描述, 如随伽马蜡烷指数的增加, 沉积环境的含氧量有减少的趋势^[40]。

(4) 胡萝卜烷含量: 特提斯喜马拉雅藏南地区的研究发现, 胡萝卜烷含量 (β -胡萝卜烷, γ -胡萝卜烷) 也可以反映沉积环境的变化。缺氧环境盐湖沉积中的藻类有机质输入将极大地增加沉积岩中胡萝卜烷的含量^[45]。如藏南侏罗纪-白垩纪页岩和泥晶灰岩 (相当于 Cenomanian-Turonian 缺氧层) 的 Pr/Ph 值为 0.17, 指示缺氧环境, 对应 β -胡萝卜烷/ nC_{17} 和 γ -胡萝卜烷/ nC_{17} 平均值分别高达 39.84 和 5.76, 远高于上下地层的 4.20 和 0.99。

3 REE 指标

用来判别古海洋氧化还原环境的 REE 指标主要是指 Ce 异常。Ce 异常在泥岩研究中应用最多, 效果良好^[20,24]。用于判别古氧化还原环境的微量元素和有机质在碳酸盐岩中含量较低, 因此, 恢复泥页岩的古沉积环境主要采用微量元素和 DOP 等指标, 而 REE 指标^[19,46~48] 主要用来判别碳酸盐岩的沉积环境。

3.1 Ce 异常的产生

三价 REE 以类质同像进入碳酸盐矿物取代晶格中的 Ca^{2+} , 或通过吸附作用或络合作用进入碳酸盐矿物。REE 通过这种途径从海洋底水进入沉积

物时仅发生轻微分异, 但氧化还原环境的差异可造成显著的分异, 并产生 Ce 异常^[49]。富氧海水中, Ce (III) 氧化成 Ce (IV), Ce (IV) 水解形成高度不溶 Ce (OH)₄, 导致 Ce 与 La 和 Pr 的分离, 从而产生 Ce 负异常。在贫氧海水中, Ce (III) 与其他三价 REE 之间没有显著的分异, 不形成 Ce 负异常或具轻微正异常。高度不溶的 Ce (IV) 化合物在进入深海还原环境时将还原成可溶的 Ce (III), 重新进入水体。因此, 海水中的 Ce 异常与氧化还原环境有很好的对应关系^[20]。

3.2 Ce 异常的计算

Ce 异常是指 Ce 相对于相邻元素的亏损或富集程度, 计算公式为:

$$\begin{aligned} \text{Ce}_{\text{anomaly}} &= \log(\text{Ce}/\text{Ce}^*)_{\text{SN}} \\ &= \log [2\text{Ce}_{\text{SN}} / (\text{La}_{\text{SN}} + \text{Pr}_{\text{SN}})], \end{aligned}$$

式中, Ce 是研究样品的测定值, Ce* 是根据计算公式中所用 Ce 的相邻元素 (本公式为 La 和 Pr) 的测定值的内插计算的 Ce 含量理论值, 下标 SN 表示对各元素含量进行页岩标准化^[18,22,24], 通常用北美页岩 (NASC) 和后太古代澳大利亚页岩平均值 (PAAS) 进行标准化。

由于分析精度的原因, Pr 数据少有报道, Ce 邻近元素 Nd 比较常见。因此, 也可以用:

$$\text{Ce}/\text{Ce}^* = 3\text{Ce}_{\text{SN}} / (2\text{La}_{\text{SN}} + \text{Nd}_{\text{SN}})$$

作为 Ce 异常指标^[20,50,51]。由于更多地质样品中的 Sm 检测浓度高于 Nd。因此, 也有用:

$$\text{Ce}/\text{Ce}^* = 5\text{Ce}_{\text{SN}} / (4\text{La}_{\text{SN}} + \text{Sm}_{\text{SN}})$$

来计算 Ce 异常^[14,52]。此外, 还有用:

$$\text{Ce}/\text{Ce}^* = 2\text{Ce}_{\text{SN}} / (\text{La}_{\text{SN}} + \text{Nd}_{\text{SN}})^{[53]}$$

$$\text{Ce}/\text{Ce}^* = [\text{Ce}_{\text{SN}} / (\text{La}_{\text{SN}})]^{1/2} / (\text{Pr}_{\text{SN}})^{1/2} - 1^{[54]}$$

$$\text{Ce}/\text{Ce}^* = \text{Ce}_{\text{SN}} / (\text{La}_{\text{SN}}^{2/3} \text{Nd}_{\text{SN}}^{1/3})^{[19]}$$

等方法来计算 Ce 异常。虽然多数研究者采用:

$$\text{Ce}/\text{Ce}^* = 3\text{Ce}_{\text{SN}} / (2\text{La}_{\text{SN}} + \text{Nd}_{\text{SN}})$$

或

$$\text{Ce}/\text{Ce}^* = 2\text{Ce}_{\text{SN}} / (\text{La}_{\text{SN}} + \text{Pr}_{\text{SN}}),$$

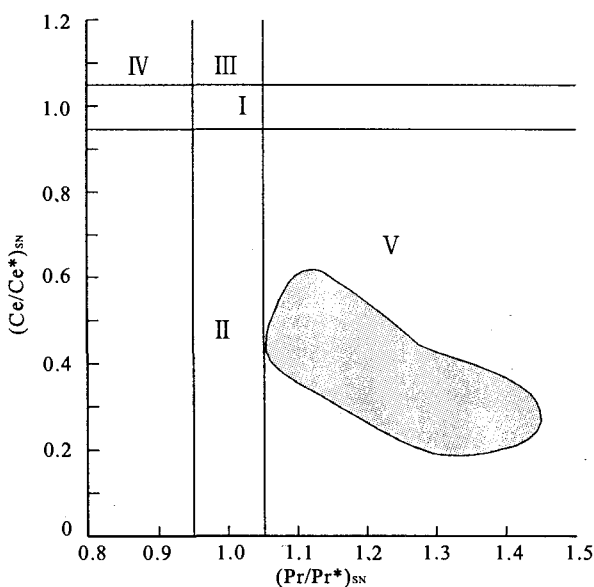
但目前沉积地球化学研究中尚未有一致的表示方法。此外, 关于 Ce 异常计算所用的标准化问题, Wilde 等^[46] 认为北美页岩 (NASC) 标准不能用于缺氧条件下的研究, 而倾向于用球粒陨石标准化。

3.3 Ce 异常的影响因素

碳酸盐岩在沉积成岩和后生作用中常发生改造, 使原有的地球化学性质不能很好地保存。因此, 应用 Ce 异常恢复古海洋环境就有诸多限制条件。由于微生物氧化和随后的 Ce (IV) 优先沉淀, 可导致

海水中 Ce 负异常^[16]。研究陕西南秦岭碳酸盐岩的稀土元素特征及其古海洋学时,发现外源的陆源物质对内源的自生沉积有重要影响,在用 Ce 异常探讨碳酸盐岩的沉积环境时,只能当碳酸盐岩的 $\text{SiO}_2 < 5\%$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 < 1\%$ 、 $\text{CaO} + \text{MgO} + \text{CO}_2 > 95\%$ 时才能应用^[55]。海相碳酸盐岩的 Ce 异常与海水 pH 值密切相关, Ce/Ce^* 与 $\text{P}_{\text{CO}_2}/\text{P}_{\text{CO}_2}^*$ 共变(P_{CO_2} 和 $\text{P}_{\text{CO}_2}^*$ 分别表示研究对象所处年代与现代大气中的 CO_2 分压),即 Ce/Ce^* 值随着海洋 pH 值的减小而增加,也就是说沉积环境 pH 值的减小将减小 Ce 负异常^[56]。意大利北部 Albian-Cenomanian Cismon 剖面灰岩和泥灰岩中发现,沉积速率会影响到沉积物中 La 的丰度,从而影响到 Ce 异常的计算^[49]。

3.3.1 La 异常对 Ce 异常的影响 Bau 和 Dulski^[22]指出,晚太古代和早元古代铁建造用公式 $(\text{Ce}/\text{Ce}^*)_{\text{SN}} = 2\text{Ce}_{\text{SN}}/(\text{La}_{\text{SN}} + \text{Pr}_{\text{SN}})$ 时,La 的异常会影响到 Ce 异常的计算结果。他们用 Sm、Nd 和 Pr 的含量反推 La 含量,发现富含金属沉积岩和洋中脊高温热液流体有显著的 La 正异常^[22]。他们就用 La 异常对真假 Ce 异常进行判别^[22]。图 2 为其判别图,可分为五个区: I 为无 La 和 Ce 异常, $0.95 < \text{Pr}/\text{Pr}^* < 1.05$, $0.95 < \text{Ce}/\text{Ce}^* < 1.05$; II 为正 La 异常和无 Ce 异常, $0.95 < \text{Pr}/\text{Pr}^* < 1.05$, $\text{Ce}/\text{Ce}^* < 0.95$; III 为负 La 异常和无 Ce 异常, $0.95 < \text{Pr}/\text{Pr}^* < 1.05$, $\text{Ce}/\text{Ce}^* > 1.05$; IV 为正常的正 Ce



据文献^[22]和^[48]修改; $\text{Pr}/\text{Pr}^* = 2\text{Pr}_{\text{SN}}/(\text{Ce}_{\text{SN}} + \text{Nd}_{\text{SN}})$,

SN 表示 PAAS(澳大利亚后太古代平均页岩)标准化,

图中阴影部分代表现代海水

图 2 $(\text{Ce}/\text{Ce}^*)_{\text{SN}}$ 与 $(\text{Pr}/\text{Pr}^*)_{\text{SN}}$ 相互关系示意图

Fig. 2 Plot of $(\text{Ce}/\text{Ce}^*)_{\text{SN}}$ vs. $(\text{Pr}/\text{Pr}^*)_{\text{SN}}$

异常, $\text{Pr}/\text{Pr}^* < 0.95$, $\text{Ce}/\text{Ce}^* > 1.05$; V 为正常的负 Ce 异常, $\text{Pr}/\text{Pr}^* > 1.05$ 和 $\text{Ce}/\text{Ce}^* < 0.95$ 。

3.3.2 成岩后生作用对 Ce 异常的影响 现代海水的 REE 分布有显著的 Ce 负异常和 HREE 富集特征,但这些特征在古代海相碳酸盐岩中很少发现^[50]。这种现象可能是海水本身的地球化学演化所致,也可能源于 REE 在成岩后生作用过程中的重新分配,或者两种影响因素同时存在。

新元古代陡山沱组磷块岩中发现,磷质条带、泥质条带和碳酸盐岩胶结物有不同的 REE 模式,暗示在成岩和后生作用过程中各组分间可能没有发生 REE 的交换,或者有交换也仅限于条带内。而磷块岩内的磷质碎屑和磷质胶结物、磷质碎屑与白云石胶结物都具有相似的 REE 模式,这种沉积和成岩期形成的不同组分有相似的 REE 模式,说明成岩期的改造作用没有影响到磷块岩的原生沉积地球化学特征^[23]。由此可见,通过分析沉积期和成岩期不同岩石组分的稀土元素配分模式,或同期不同组分间稀土元素配分模式的差异,可以用来鉴别成岩作用的影响。

西澳大利亚晚泥盆世礁相碳酸盐岩稀土元素地球化学特征表明,重结晶会导致文石 Sr 含量降低而有别于原生的钙质碳酸盐沉积, Sr 含量高低与 REE 含量变化没有相关性说明成岩过程中 Sr 的丢失并不伴随有 REE 的损失;在白云岩化过程中, REE + Y 模式发生显著变化,还原性质的流体导致 Y 的丢失, Ce 和其他 LREE 略微富集^[48]。

3.3.3 分析方法对碳酸盐岩 Ce 异常的影响 由于成分相对单一,在泥页岩沉积古环境研究中通常采用全岩 Ce 异常,在碳酸盐岩 Ce 异常的研究中,初期也主要分析全岩 Ce 异常^[46,47,55]。由于碳酸盐岩中 REE 总体含量低,有少量高含 REE 的泥质碎屑混入,也极大地影响到最终结果^[18,57]。因此,目前一般用酸溶方法分离测定可溶解的碳酸盐矿物^[19,48,58]。Webb 和 Kamber^[18]指出,全新世礁相微生物岩的碳酸盐岩 REE 可用来恢复古海洋环境,关键是要从碳酸盐岩组分中去掉陆源碎屑、自生磷酸盐和铁锰氧化物的影响。

Worash 和 Valera^[58]研究埃塞俄比亚北部中生代海侵碳酸盐岩、泥灰岩和泥岩连续剖面时,用 0.5 mol/L HNO_3 溶样提取碳酸盐溶液并分析 REE 含量,发现虽然不纯的碳酸盐岩比纯碳酸盐岩 REE 含量高出 30%,但两类样品中各自 REE 总量的 80% 以上集中于溶液。这个结果与 Bellanca 等^[49]的研究相似,即碳酸盐岩中的铁锰氧化物和部分硅质碎

屑中的 REE 在硝酸溶样过程中进入了溶液,从而影响了碳酸盐矿物的 REE 测定结果。

Nothdurft 等^[48]在研究西澳大利亚 Canning 盆地晚泥盆纪礁相碳酸盐岩,分别测定了胶结物、微生物岩、层孔虫骨骼化石和白云岩化碳酸盐岩的 REE。用 1N 的醋酸、2 mL 15N 的二次蒸馏 HNO₃ 分别溶样进行对比实验,发现在 REE 回收率和 REE 模式并无很大差别,可能是所测定的样品很纯,不论哪种溶样方法对溶液中 REE 的含量和模式均没有太大影响。

特提斯海西北部和大西洋东部边缘上侏罗统珊瑚和海绵微生物岩的薄片鉴定发现,大多数微生物岩中碳酸盐岩碎屑和细粒硅质物含量非常少^[19]。样品先行粉碎,镜下手选,分别进行浓 HF-HNO₃ 全岩溶样处理和醋酸-碳酸盐选择性溶样处理,并用内标进行精度控制,发现两种溶样方法获得的 REE 含量和 REE 模式比较接近,显著的差别出现在硅质碎屑含量较高的样品中,说明陆源碎屑对碳酸盐岩中 REE 含量有较大影响。

4 讨论和结论

氧化还原作用影响到海水中许多元素的地球化学行为和生物的活动、分布和演化,因此,每一次海洋氧化还原环境的巨变都在海相沉积岩中留下丰富的地球化学记录。通过研究岩石中相关元素指标和生物标志化合物,可以定性恢复古海洋的氧化还原环境。

根据泥岩的样品全岩分析数据,可用 DOP、U/Th、自生 U₂₃₅、V/Cr 和 Ni/Co 等参数进行氧化还原环境的定性和定量研究。此外,生物标记化合物主要受热成熟度和泥质含量的影响,这两个因素对无机地球化学指标影响较小,或者可以通过实验手段予以排除。因此,在判别泥岩古沉积环境的氧化还原条件时,生物标记化合物和无机地球化学指标同等重要,可以相互补充和验证。

由于碳酸盐岩成分特殊,限制了一般微量元素、DOP 和生物标志化合物等在判别其沉积环境中的应用。研究表明,除 V/Cr 和 Ni/Co 外,多数适应于泥质岩的氧化还原环境指标同样适用于碳酸盐岩^[59,60]。这一结论还需要进一步的研究验证。目前,多数研究人员用 Ce 异常来鉴别碳酸盐岩的生成环境。这一指标虽然相对可靠,但也受诸如 La 异常、陆源碎屑、后生成岩作用和实验方法等多种因素的影响,在应用时必须查明沉积物中的 Ce 异常确实代表了海水的 Ce 异常,并在成岩和后生作用

过程中没有发生明显改造。

总的来说,DOP 和 Ce 异常是目前比较可信的指标。由于构造背景和沉积成岩环境的制约,用一种或几种地球化学指标来定量的恢复整个古海洋的氧化还原环境是不太现实的。目前地球化学指标的定性效果不错,定量研究还需结合岩石、沉积结构和构造、生物等多方面的论证。因此今后须进一步研究不同构造环境、不同岩性中地球化学指标的特征,以丰富和完善古海洋沉积环境恢复研究中的地球化学指标体系。

参考文献 (References):

- [1] Des Marais D J, Strauss H, Summons R E, Hayes J M. Carbon isotope evidence for the stepwise oxidation of the Proterozoic environment [J]. *Nature*, 1992, 359: 605-609
- [2] Canfield D E. A new model for Proterozoic ocean chemistry [J]. *Nature*, 1998, 396: 450-453.
- [3] Bratton J F, Berry W B N, Morrow J R. Anoxia pre-dates Frasnian-Famennian boundary mass extinction horizon in the Great Basin, USA [J]. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 1999, 154: 275-292.
- [4] Isozaki Y. Permian-Triassic boundary superanoxia and stratified superocean: Records from lost deep sea [J]. *Science*, 1997, 276: 235-238.
- [5] Turgeon S C, Brumsack H J. Anoxic vs dysoxic events reflected in sediment geochemistry during the Cenomanian-Turonian Boundary Event (Cretaceous) in the Umbria-Marche Basin of central Italy [J]. *Chemical Geology*, 2006, 234: 321-339.
- [6] Kaiho K, Kajiwaru Y, Tazaki K, Ueshima M, Takeda N, Kawahata H, Arinobu T, Ishiwatari R, Hirai A, Lamolda M A. Oceanic primary productivity and dissolved oxygen levels at the Cretaceous/Tertiary boundary: their decrease, subsequent warming, and recovery [J]. *Palaeoceanography*, 1999, 14: 511-524.
- [7] Kaiho K. Global changes of Paleogene aerobic/anaerobic benthic foraminifera and deep-sea circulation [J]. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 1992, 83: 65-85.
- [8] Jones B, Manning D A C. Comparison of geochemical indices used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstones [J]. *Chemical Geology*, 1994, 111: 111-129.
- [9] Tribovillard N, Algeo T J, Lyons T, Riboulleau A. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies - An update [J]. *Chemical Geology*, 2006, 232: 12-32
- [10] Algeo T J, Maynard J B. Trace-element behavior and redox facies in core shales of Upper Pennsylvanian Kansas-type cyclothems [J]. *Chemical Geology*, 2004, 206: 289-318.
- [11] Calvert S E, Pedersen T F. Geochemistry of recent oxic and anoxic marine sediments: Implications for the geological record [J]. *Marine Geology*, 1993, 113: 67-88.
- [12] Arnold G L, Anbar A D, Barling J, Lyons T W. Molybdenum isotope evidence for widespread anoxia in Mid-Proterozoic

- oceans[J]. *Science*, 2004, 304: 87-90.
- [13] Morford J L, Emerson S. The geochemistry of redox sensitive trace metals in sediments [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1999, 63(11/12): 1735-1750.
- [14] Sarkar A, Sarangi S, Ebihara M, Bhattacharya S K, Ray A K. Carbonate geochemistry across the Eocene/Oligocene boundary of Kutch, western India: Implications to oceanic O₂-poor condition and foraminiferal extinction [J]. *Chemical Geology*, 2003, 201: 281-293.
- [15] Elderfield H, Greaves M J. The rare earth elements in seawater [J]. *Nature*, 1982, 296, 18: 214-219.
- [16] Moffett J W. Microbially mediated cerium oxidation in seawater [J]. *Nature*, 1990, 345: 421-423.
- [17] Holser W T. Evaluation of the application of rare-earth elements to paleoceanography [J]. *PALAEO*, 1997, 132: 309-323.
- [18] Webb G E, Kamber B S. Rare earth elements in Holocene reefal microbialites: A new shallow seawater proxy [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2000, 64(9): 1557-1565.
- [19] Olivier N, Boyet M. Rare earth and trace elements of microbialites in Upper Jurassic coral- and sponge- microbialite reefs [J]. *Chemical Geology*, 2006, 230: 105-123.
- [20] German C R, Elderfield H. Application of the Ce anomaly as a paleoredox indicator: the ground rules [J]. *Paleoceanography*, 1990, 5(5): 823-833.
- [21] 吴明清, 欧阳自远. 铈异常——一个寻迹古海洋氧化还原条件变化的化学示踪剂[J]. *科学通报*, 1992, 37(3): 242-244.
Wu Mingqing, Ouyang Ziyuan. Ce anomaly—A chemical tracer indicate the variation of redox condition in palaeocean [J]. *Chinese Science Bulletin*, 1992, 37(3): 242-244. (in Chinese)
- [22] Bau M, Dulski P. Distribution of yttrium and rare-earth elements in Penge and Kuruman iron-formations, Transvaal Supergroup, South Africa [J]. *Precambrian Research*, 1996, 79: 37-55.
- [23] Duofu Chen, Weiquan Dong, Liang Qi, Guangqian Chen, Xianpei Chen. Possible REE constraints on the depositional and diagenetic environment of Doushantuo Formation phosphorites containing the earliest metazoan fauna [J]. *Chemical Geology*, 2003, 201: 103-118.
- [24] Pattan J N, Pearce N J G, Mislankar P G. Constraints in using Cerium-anomaly of bulk sediments as an indicator of paleo bottom water redox environment: A case study from the Central Indian Ocean Basin [J]. *Chemical Geology*, 2005, 221: 260-278.
- [25] Maynard J B. Manganiferous sediments, rocks, and ores [A]. *Treatise on Geochemistry*, Vol. 7, Sediments, Diagenesis, and Sedimentary Rocks[M]., Oxford: Elsevier-Pergamon, 2003: 289-308.
- [26] Burke I T, Kemp A S. Microfabric analysis of Mn-carbonate laminae deposition and Mn-sulfide formation in the Gotland Deep, Baltic Sea [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2002, 66(9): 1589-1600.
- [27] Wignall P B, Myers K J. Interpreting the benthic oxygen levels in mudrocks: A new approach [J]. *Geology*, 1988, 16: 452-455.
- [28] Piper D Z. Seawater as the source of minor elements in black shales, phosphorites and other sedimentary rocks [J]. *Chemical Geology*, 1994, 117: 95-114.
- [29] Scheffler K, Buehmann D, Schwark L. Analysis of late Palaeozoic glacial to postglacial sedimentary successions in South Africa by geochemical proxies—Response to climate evolution and sedimentary environment [J]. *PALAEO*, 2006, 240(6): 184-203.
- [30] Helz G R, Miller C V, Charnock J M, Mosselmans J L W, Patrick R A D, Garner C D, Vaughan D J. Mechanisms of molybdenum removal from the sea and its concentration in black shales; EXAFS evidences [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1996, 60: 3631-3642.
- [31] Dean W E, Gardner J V, Piper D Z. Inorganic geochemical indicators of glacial-interglacial changes in productivity and anoxia on the California continental margin [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1997, 61(21): 4507-4518.
- [32] Morse J W, Luther III G W. Chemical influences on trace metal-sulfide interactions in anoxic sediments [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1999, 63: 3373-3378.
- [33] Morse J W, Emeis K C. Carbon/Sulphur/ion relationships in upwelling sediments [J]. Geological Society, London, Special Publications, 1992, 64: 247-255.
- [34] Lyons T W, Severmann S. A critical look at iron paleoredox proxies: New insights from modern euxinic marine basins [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2006, 70: 5698-5722.
- [35] Raiswell R, Buckley F, Berner R A, Anderson T F. Degree of pyritization of iron as a paleoenvironmental indicator of bottom-water oxygenation [J]. *Journal of Sedimentary Petrology*, 1988, 58(5): 812-819.
- [36] Canfield D E, Raiswell R, Bottrell S. The reactivity of sedimentary iron minerals toward sulfide [J]. *American Journal of Science*, 1992, 292: 659-683.
- [37] Raiswell R, Canfield D E. Sources of iron for pyrite formation in marine sediments [J]. *American Journal of Science*, 1998, 298: 219-245.
- [38] Roychoudhury A N, Kostka J E, Cappellen P V. Pyritization: A palaeoenvironmental and redox proxy reevaluated [J]. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 2003, 57: 1183-1193.
- [39] 彼得斯 K E, 莫尔多万 J M. 姜乃煌, 张水昌, 林永汉, 张大江, 宋孚庆, 译. 生物标记化合物指南——古代沉积物和石油中分子化石的解释[M]. 北京: 石油工业出版社, 1995: 1-187.
Peters Kenneth E, Moldowan J Michael. Translated by Jiang Naihuang, Zhang Shuichang, Lin Yonghan, Zhang Dajiang, Song Fuqing. *The biomarker guide: Interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments*[M]. Beijing: Petroleum Industrial Press, 1995: 1-187. (in Chinese)
- [40] Pancost R D, Freeman K H, Patzkowsky M E, Wavrek D A, Collister J W. Molecular indicators of redox and marine photoautotroph composition in the late Middle Ordovician of Iowa, USA [J]. *Organic Geochemistry*, 1998, 29(5-7): 1649-

- 1662.
- [41] Harris N B, Freeman K H, Pancost R D, White T S, Mitchell G D. The character and origin of lacustrine source rocks in the Lower Cretaceous synrift section, Congo Basin, West Africa [J]. *AAPG Bulletin*, 2004, 88(8): 1163—1184.
- [42] Peters K E, Moldowan J M. Effects of source, thermal maturity, and biodegradation on the distribution and isomerization of homohopanes in petroleum [J]. *Organic Geochemistry*, 1991, 17(1): 47—61.
- [43] Hughes W B, Holba A G, Dzou L I P. The ratios of dibenzothiophene to phenanthrene and pristane to phytane as indicators of depositional environment and lithology of petroleum source rocks [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1995, 59(17): 3581—3598.
- [44] Freeman K H, Hayes J M, Trendel J M, Albrecht P. Evidence from carbon isotope measurements for diverse origins of sedimentary hydrocarbons [J]. *Nature*, 1990, 343: 254—256.
- [45] 胡修棉, 王成善, 李祥辉, 范善发, 彭平安. 西藏南部 Cenomanian-Turonian 缺氧事件: 有机地球化学研究 [J]. *地球化学*, 2000, 29(5): 417—424.
Hu Xiumian, Wang Chengshan, Li Xianghui, Fan Shanfa, Peng Pingan. Cenomanian-Turonian anoxic event in southern Tibet: A study of organic geochemistry [J]. *Geochimica*, 2000, 29(5): 417—424. (in Chinese with English abstract)
- [46] Wilde P, Quinby-Hunt M S, Bernd-Dieter Erdtmann. The whole-rock cerium anomaly: A potential indicator of eustatic sea-level changes in shales of the anoxic facies [J]. *Sedimentary Geology*, 1996, 101: 43—53.
- [47] MacLeod K G, Irving A J. Correlation of cerium anomalies with indicators of paleoenvironment [J]. *Journal of Sedimentary Research*, 1996, 66: 948—988.
- [48] Nothdurft L D, Webb G E, Kamber B S. Rare earth element geochemistry of Late Devonian reefal carbonates, Canning Basin, Western Australia—Confirmation of a seawater REE proxy in ancient limestone [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2004, 68(2): 263—283.
- [49] Bellanca A, Masseti D, Neri R. 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*, 1997, 141: 141—152.
- [50] Shields G., Stille P. Diagenetic constraints on the use of cerium anomalies as palaeoseawater redox proxies; an isotopic and REE study of Cambrian phosphorites [J]. *Chemical Geology*, 2001, 175: 29—48.
- [51] Wyndham T, McCulloch M, Fallon S, Alibert C. High-resolution coral record of rare earth elements in coastal seawater—Biogeochemical cycling and a new environmental proxy [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2004, 68(9): 2067—2080.
- [52] Toyoda K, Nakamura Y, Masuda A. Rare earth elements of Pacific pelagic sediments [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1990, 54: 1093—1103.
- [53] Dubinin AV, Strekopytov S V. Behavior of rare earth elements during leaching of the oceanic sediments [J]. *Geochemistry International*, 2001, 39(7): 762—772.
- [54] Picard S, Lecuyer C, Barrat Jean-Alix, Garcia Jean-Pierre, Dromart G, Sheppard S M F. Rare earth element contents of Jurassic fish and reptile teeth and their potential relation to seawater composition (Anglo-Paris Basin, France and England) [J]. *Chemical Geology*, 2002, 186: 1—16.
- [55] 高长林. 陕西南岭碳酸盐岩的稀土元素特征及其古海洋学意义 [J]. *地球化学*, 1992, 4: 383—390.
Gao Changlin. REE geochemical characteristics of carbonate rocks in southern Nanling, Shanxi Province and their paleo-oceanologic significance [J]. *Geochimica*, 1992, 4: 383—390. (in Chinese with English abstract)
- [56] Liu Y G., Schmitt A. Cretaceous Tertiary phenomena in the context of seafloor rearrangements and P(CO₂) fluctuations over the past 100 m. y [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1996, 60(6): 973—994.
- [57] 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(7): 1337—1355.
- [58] Worash G, Valera R. Rare earth element geochemistry of the Antalo Supersequence in the Mekele Outlier (Tigray region, northern Ethiopia) [J]. *Chemical Geology*, 2002, 182: 395—407.
- [59] 颜佳新, 徐四平, 李方林. 湖北巴东栖霞组缺氧沉积环境的地球化学特征 [J]. *岩相古地理*, 1998, 18(6): 27—32.
Yan Jiaxin, Xu Siping, Li Fanglin. Geochemistry of the dysaerobic sedimentary environments of the Qixia Formation in Badong, Hubei [J]. *Sedimentary Facies and Palaeogeography*, 1998, 18(6): 27—32. (in Chinese with English abstract)
- [60] 施春华, 胡瑞忠, 颜佳新. 栖霞组沉积地球化学特征及其环境意义 [J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2004, 23(2): 144—148.
Shi Chunhua, Hu Ruizhong, Yan Jiaxin. Sedimentary geochemistry of the Qixia Formation and its environmental implication [J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2004, 23(2): 144—148. (in Chinese with English abstract).