

文章编号: 0258-7106(2014)05-1057-12

江陵凹陷古新统沉积岩稀土元素地球 化学特征及其地质意义*

余小灿¹, 王春连^{2**}, 刘成林², 张招崇¹, 徐海明², 谢腾骁³

(1 中国地质大学地球科学与资源学院, 地质过程与矿产资源国家重点实验室, 北京 100083;

2 中国地质科学院矿产资源研究所 国土资源部成矿作用与资源评价重点实验室, 北京 100037;

3 中国地质大学工程技术学院, 北京 100083)

摘要 稀土元素因其化学性质稳定已成为研究湖泊沉积物的物源、古环境和古气候等变化的良好示踪剂。笔者采集江陵凹陷 GK2 井古新统沙市组上段岩芯样品 21 件、新沟嘴组下段岩芯样品 39 件, 并采用电感耦合等离子体质谱技术对其稀土元素进行测试分析。结果表明: ΣREE 为 67.941~284.385 $\mu\text{g/g}$, 平均值为 174.63 $\mu\text{g/g}$, 高于全球平均大陆上地壳值, 稍大于北美页岩。样品的 δEu 值为 0.61~0.89, 平均为 0.71, 中度 Eu 异常; δCe 值为 0.88~0.99, 平均为 0.93, Ce 微负异常。稀土元素的配分模式为 LREE、HREE 分异明显, LREE 呈现右倾, HREE 较为平坦, 富集 LREE, HREE 相对亏损。 δEu 、 δCe 值的变化表明当时的水体为还原环境; ΣREE 和 $(\text{La}/\text{Yb})_N$ 值的变化表明, 从沙市组上段到新沟嘴组下段气候由干热变得相对暖湿; 物源以沉积岩为主, 也有部分可能来自花岗岩和玄武岩。黄陵隆起的隆升剥蚀过程和东秦岭、华容地区花岗岩稀土元素配分模式与江陵凹陷样品的对比分析结果, 表明东秦岭、黄陵隆起和华容地区花岗岩在古新世时期可能向江陵凹陷提供了物源。

关键词 地球化学; 江陵凹陷; 稀土元素; 氧化-还原; 古气候; 物源

中图分类号: P618.7; P619.211

文献标志码: A

REE geochemical characteristics of sedimentary rocks in Jiangling Depression and their geological significance

YU XiaoCan¹, WANG ChunLian², LIU ChengLin², ZHANG ZhaoChong¹, XU HaiMing² and XIE TengXiao³

(1 State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, School of Earth Sciences and Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 2 MLR Key Laboratory of Metallogeny and Mineral Assessment, Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China; 3 School of Engineering and Technology, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract

Rare earth elements (REE) with stable geochemical characteristics are good indicators for studying the provenance, paleoenvironment and paleoclimate of lake sediments, and thus have important research significance. The authors collected 21 core samples from the upper member of Paleocene Shashi Formation in GK2 well of the Jiangling Depression and 39 samples from the lower member of Xingouzui Formation, and used ICP-MS method to determine the values of rare earth elements of the samples. According to the results achieved, ΣREE values

* 本文得到 973 项目(编号: 2011CB403007)、中央级公益性科研院所基本科研业务费专项(编号: K1415)、中国地质大调查项目(编号: 12120114051901)和国家自然科学基金青年基金(编号: 41202059)联合资助

第一作者简介 余小灿, 男, 1988 年生, 硕士研究生, 矿物学、岩石学、矿床学专业。Email: xiaocany1988@163.com

** 通讯作者 王春连, 男, 1983 年生, 博士, 助理研究员, 主要从事钾盐矿床学研究。Email: wangchunlian312@163.com

收稿日期 2014-07-01; 改回日期 2014-08-15。苏杭编辑。

range from 67.941×10^{-6} to 284.385×10^{-6} with an average of 174.63×10^{-6} , higher than values of the upper continental crust and the North American Shale Composite. The δEu values vary in the range of 0.61~0.89, 0.71 on average, and the samples are lack of Eu; the samples have slightly negative Ce anomaly, and the δCe values are in the range of 0.88~0.99, with an average of 0.93. The rare earth element patterns indicate that the LREE is rich and the HREE is poor, and the HREE patterns are flat. The lack of Eu and Ce shows that the ancient water was reductive. According to the change of the values of ΣREE and $(\text{La}/\text{Yb})\text{N}$, it is concluded that the climate became more warm and humid from the upper member of Shashi Formation to the lower member of Xingouzui Formation, and the provenance was mainly derived from sedimentary rocks as well as some granites and basalts. On the basis of the study of the uplifting process of Huangling dome and the comparative study of the rare earth element patterns of the granites of East Qinling and Huarong dome, the authors hold that the granites of East Qinling, Huangling and Huarong dome might have provided the Jjiang Depression with the provenances.

Key words: geochemistry, Jiangling Depression, rare earth elements, oxidation-reduction, paleoclimate, provenance

稀土元素可作为地球化学过程的示踪剂,用以研究岩石或沉积物的地球化学行为。这是由于稀土元素具有 4f 层电子排布的化学性质(Henderson, 1984)。稀土元素化学性质非常相似,稳定性好,溶解度低,在风化、搬运、沉积、成岩和蚀变过程中稀土元素不易迁移,仅呈现出微小的变化,因而它们从源区几乎全部被转移到沉积物中(Cullers et al., 1975; 1979; Taylor et al., 1985; McLennan, 1989; 杨守业等, 1999)。因此,通过稀土元素化学性质的研究对探讨盆地的物源、古环境和古气候等具有重要的意义(Bhatia, 1985; Condie, 1991; Tanaka et al., 2007; 陈亮等, 2009; 孟庆涛等, 2013)。

刘引迪等(2011)分析了江汉盆地周老孔 0~108 m 沉积物和现代长江沉积物的稀土元素特征,显示其有相同的物源区,并解决了其物源属性。目前,未见有报道利用稀土元素来分析江陵凹陷的古环境、古气候和物源属性。本次研究主要以江陵凹陷 GK2 井古新统沙市组上段和新沟嘴组下段岩芯样品为对象,分析其稀土元素地球化学特征,并探讨其地质意义。

1 地质概况

江陵凹陷位于白垩纪—第三纪江汉盆地的西南部,属于中-新生代断陷盆地,经历了多次构造运动的改造,盆地结构复杂。其东界为清水口断层,北边有纪山寺断层,西为问安寺断层,南界为公安-松滋

断层,它们共同控制着江陵凹陷的生成、发展;以万城断层为界,具有北西分带、北东分块的特点,即以万城断层为界,分为东、西相对独立的 2 个单元,万城断层以西为“一洼一隆”的构造格局,以东呈“两洼一隆两斜坡”的构造格局(卢明国等, 2003; 杨长清等, 2003)(图 1)。江陵凹陷古新统由沙市组和新沟嘴组下段组成。其中,沙市组上段和新沟嘴组下段演变成以石盐为主、固液相并存(有富钾卤水形成; 刘成林, 2013)的综合性盐类矿床,盐间物质以泥岩、碳酸盐质泥岩和泥质碳酸盐岩为主,夹部分钙芒硝岩、硬石膏岩等组成的混合岩类(张永生等, 2003; 陈素等, 2009; 王春连等, 2012; 2013a)。

2 样品采集及测试方法

本次采集 GK2 井古新统沙市组上段岩芯样品 21 件,岩性为灰白色泥质盐岩、灰色盐质泥岩、灰色泥岩和棕色泥岩(图 2);新沟嘴组下段岩芯样品 39 件,岩性为棕灰色粉砂质泥岩、棕灰色-灰色泥质粉砂岩、浅灰色细砂岩、棕色泥岩和紫灰色泥岩(图 3)。

微量元素采用 DZ/T0223-2001 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)分析方法测定,仪器型号为 HR-ICP-MS。全岩分析采用 GB/T14506.30-2010 硅酸盐岩石化学分析方法和 X 射线荧光光谱法测定主量元素和微量元素含量,测试仪器为飞利浦 PW2404 型 X 射线荧光光谱仪,分析误差 < 5%。测试工作在核工业北京地质研究院分析测试研究所完成。

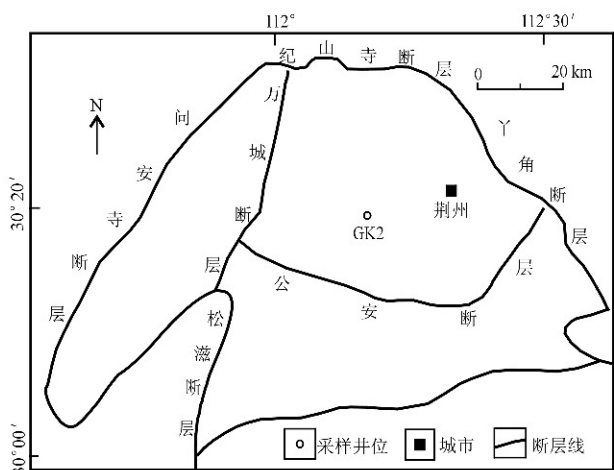


图 1 江陵凹陷构造单元分布及采样位置图 (据杨长清等, 2003)

Fig. 1 Structural map of the Jiangling Depression, showing positions of sampling sites (modified after Yang et al., 2003)

3 稀土元素地球化学特征

江陵凹陷古新统样品的稀土元素数据(表 1), 采用 Boynton(1984)推荐的球粒陨石标准值对其进行标准化, 各样品稀土元素化学参数及其分布模式图分别见图 2、图 3 和图 4。江陵凹陷古新统沉积岩 ΣREE 分布范围为 67.941 ~ 284.385 $\mu\text{g/g}$, 平均值为 174.63 $\mu\text{g/g}$, 稍大于北美页岩的平均值 173.2 $\mu\text{g/g}$, 明显富集 La、Ce 和 Nd 元素。其中, 新沟嘴组下段 ΣREE 为 96.346 ~ 284.385 $\mu\text{g/g}$, 平均值为 199.82 $\mu\text{g/g}$; 沙市组上段 ΣREE 为 67.941 ~ 185.221 $\mu\text{g/g}$, 平均值为 127.84 $\mu\text{g/g}$ 。沙市组上段稀土元素总量相对较低。

LREE/HREE 值在一定程度上反映了样品 LREE、HREE 的分异状况, 在同一岩石类型中, 这一数值越大, 表明 LREE 越富集、HREE 越亏损。样品

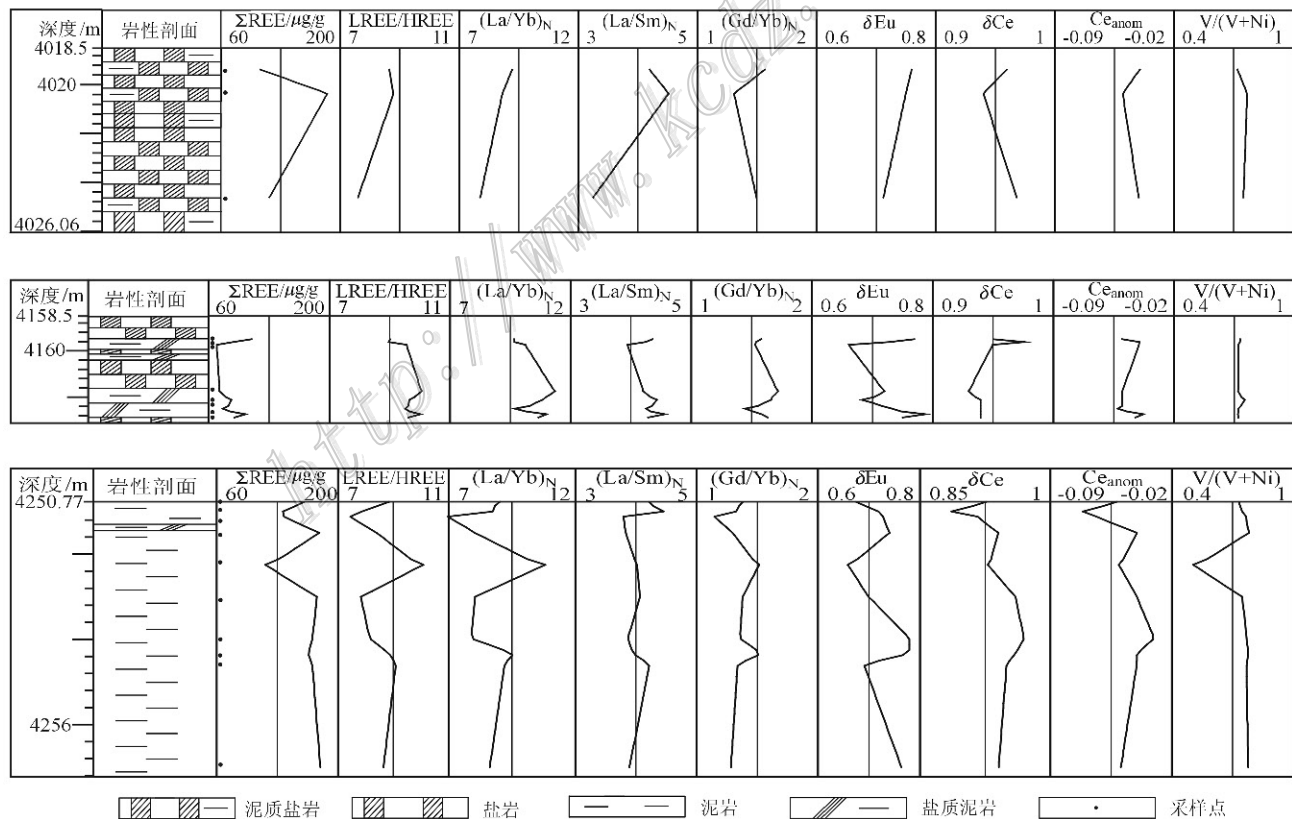


图 2 江陵凹陷 GK2 井古新统沙市组上段沉积岩的稀土元素地球化学参数图

Fig. 2 Rare element geochemical characteristic parameters of sedimentary rocks from the lower member of Paleocene Shashi Formation in GK2 well of the Jiangling Depression

表 1 江陵凹陷 GK2 井古新统沉积岩稀土元素及钕、镱分析数据
Table 1 REE, V and Ni data of sedimentary rock of Paleocene in GK2 well of Jiangling Depression

样号	$w(B)/10^{-6}$														$w(B)/10^{-6}$									
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Hb	Er	Tm	Yb	Lu	Σ REE	(La/ Yb) _N	(Ce/ Sm) _N	(Gd/ Yb) _N	δ Eu	δ Ce	C_{Eu}	V	Ni	
H1	39.0	71.0	8.39	32.1	5.77	1.380	5.27	0.922	4.97	0.892	2.560	0.388	2.56	0.402	175.604	8.78	10.27	4.25	1.66	0.75	0.90	-0.07	79.2	9.17
H2	36.2	67.6	7.98	30.0	5.66	1.270	4.78	0.838	4.27	0.768	2.290	0.336	2.36	0.333	164.685	9.31	10.34	4.02	1.63	0.73	0.92	-0.06	82.2	10.40
H3	51.0	91.1	10.80	39.3	7.03	1.470	5.52	0.870	4.56	0.763	2.330	0.372	2.38	0.349	217.844	11.71	14.45	4.56	1.87	0.70	0.89	-0.07	116.0	40.80
H4	38.8	71.1	8.48	31.8	5.46	1.410	4.66	0.750	4.26	0.735	2.200	0.362	2.19	0.287	172.494	10.17	11.94	4.47	1.72	0.83	0.90	-0.06	96.9	18.30
H5	30.7	58.1	6.96	26.9	4.94	1.220	4.70	0.831	4.53	0.783	2.290	0.353	2.19	0.321	144.818	8.05	9.45	3.91	1.73	0.76	0.92	-0.06	55.3	8.64
H7	65.6	114.0	13.40	49.6	9.01	1.940	7.74	1.260	6.49	1.170	3.620	0.569	3.55	0.525	278.474	10.17	12.46	4.58	1.76	0.69	0.88	-0.08	136.0	68.10
H8	37.5	67.5	7.65	28.9	5.26	1.160	4.38	0.724	3.94	0.729	2.240	0.346	2.28	0.347	162.956	9.87	11.09	4.48	1.55	0.72	0.91	-0.06	113.0	37.60
H9	34.9	63.7	7.18	27.4	4.57	1.140	3.73	0.601	3.34	0.582	1.790	0.266	1.81	0.255	151.264	11.22	13.00	4.80	1.66	0.82	0.92	-0.06	59.7	14.40
H11	23.0	43.1	5.07	19.1	3.68	0.858	3.23	0.558	3.00	0.550	1.570	0.246	1.65	0.242	105.854	8.58	9.40	3.93	1.58	0.74	0.92	-0.06	52.9	10.50
H12	27.1	49.7	5.76	22.0	4.39	1.220	3.84	0.631	3.31	0.649	1.910	0.312	1.92	0.288	123.03	8.57	9.52	3.88	1.61	0.89	0.91	-0.06	68.6	15.70
H15	31.6	57.6	6.62	25.2	4.67	1.020	3.86	0.636	3.50	0.683	1.970	0.315	2.12	0.298	140.092	9.47	10.05	4.26	1.47	0.71	0.91	-0.06	83.4	22.80
H16	40.0	74.7	8.60	32.1	6.04	1.130	5.01	0.836	4.75	0.887	2.690	0.443	2.87	0.425	180.481	9.08	9.40	4.17	1.41	0.61	0.93	-0.05	119.0	109.00
H18	22.9	43.2	5.05	19.3	3.83	0.896	3.20	0.555	2.90	0.540	1.610	0.252	1.71	0.270	106.213	8.62	9.03	3.76	1.51	0.76	0.93	-0.06	47.7	15.40
H20	21.3	39.8	4.60	17.5	3.27	0.712	2.85	0.441	2.30	0.432	1.300	0.209	1.43	0.202	96.346	9.51	10.04	4.10	1.61	0.70	0.93	-0.06	40.1	10.60
H22	25.6	46.9	5.43	20.3	3.83	0.874	3.41	0.563	3.16	0.551	1.650	0.299	1.74	0.262	114.569	8.85	9.92	4.20	1.58	0.72	0.91	-0.06	58.6	25.20
H23	21.1	41.7	4.46	17.4	3.27	0.909	3.02	0.479	2.74	0.483	1.470	0.245	1.61	0.237	99.123	8.64	8.84	4.06	1.51	0.87	0.99	-0.03	43.5	32.20
H24	33.4	63.8	7.12	27.0	5.20	1.320	4.71	0.738	3.92	0.719	2.250	0.335	2.24	0.328	153.08	9.04	10.05	4.04	1.70	0.80	0.95	-0.04	65.5	39.70
H25	63.4	113.0	13.20	49.4	9.03	1.880	7.97	1.250	6.62	1.170	3.620	0.561	3.86	0.555	275.516	9.76	11.07	4.42	1.67	0.66	0.89	-0.07	155.0	51.30
H26	55.5	97.2	11.30	42.0	6.92	1.490	5.97	0.938	4.87	0.885	2.880	0.475	3.24	0.433	234.101	10.89	11.55	5.04	1.49	0.69	0.89	-0.07	140.0	75.30
H27	44.5	81.8	9.41	36.0	6.44	1.420	6.01	0.960	5.16	0.972	2.760	0.439	3.08	0.411	199.362	9.07	9.74	4.35	1.57	0.69	0.92	-0.06	87.0	23.50
H28	42.1	74.6	8.66	31.0	5.64	1.220	4.79	0.780	4.31	0.848	2.520	0.433	2.84	0.423	180.164	9.63	9.99	4.70	1.36	0.70	0.89	-0.07	140.0	55.70
H29	39.4	75.1	8.82	33.4	6.32	1.310	5.57	0.965	5.14	0.945	2.840	0.419	2.88	0.402	183.511	8.58	9.22	3.92	1.56	0.66	0.93	-0.05	78.8	20.10
H30	53.7	100.0	11.70	44.2	8.34	1.740	7.56	1.160	6.43	1.190	3.570	0.522	3.55	0.485	244.147	8.98	10.20	4.05	1.72	0.66	0.92	-0.06	116.0	49.60
H31	63.3	113.0	13.40	50.0	9.23	1.920	8.09	1.310	7.21	1.330	3.940	0.648	4.04	0.581	277.999	9.24	10.56	4.31	1.62	0.66	0.89	-0.07	129.0	51.40
H32	50.4	93.0	10.60	41.0	7.22	1.610	6.50	1.030	5.72	1.060	3.130	0.517	3.40	0.505	225.692	9.32	9.99	4.39	1.54	0.71	0.92	-0.06	120.0	47.30
H33	64.5	113.0	12.90	47.6	8.60	1.680	7.46	1.120	6.06	1.120	3.460	0.539	3.50	0.507	272.046	10.45	12.42	4.72	1.72	0.63	0.89	-0.07	156.0	70.70
H34	47.2	87.0	10.10	37.5	6.57	1.340	5.74	0.903	5.04	0.895	2.660	0.418	2.82	0.422	208.608	10.04	11.28	4.52	1.64	0.65	0.92	-0.06	112.0	37.90
H35	62.5	115.0	13.00	48.6	8.16	1.620	6.89	1.040	5.70	1.040	3.250	0.463	3.19	0.466	270.919	11.29	13.21	4.82	1.74	0.64	0.92	-0.06	120.0	42.40
H36	39.4	73.6	8.39	31.7	5.60	1.190	4.81	0.845	4.54	0.856	2.640	0.400	2.74	0.396	177.107	9.28	9.69	4.43	1.42	0.68	0.93	-0.05	91.6	27.40

新沟嘴组下段

续表 1
Cont. Table 1

样号	$w(B)/10^{-6}$														ΣREE	LREE/ HREE	(La/ Yb) _N	(Ce/ Sm) _N	(Gd/ Yb) _N	δEu	δCe	C_{Eu}	$w(B)/10^{-6}$		
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Hb	Er	Tm	Yb	Lu									V	Ni	
H37	68.4	121.0	13.80	49.4	8.40	1.530	6.34	1.060	5.73	1.010	3.180	0.531	3.49	0.514	284.385	12.01	(La/ Yb) _N	5.12	(Gd/ Yb) _N	1.47	0.62	0.90	-0.06	189.0	75.40
H38	59.0	105.0	11.90	43.5	7.66	1.540	6.77	1.100	6.30	1.140	3.360	0.573	3.69	0.493	252.026	9.76		4.85		1.48	0.64	0.90	-0.06	162.0	88.70
H39	56.3	105.0	12.00	44.8	8.02	1.710	7.15	1.090	6.12	1.130	3.420	0.523	3.59	0.523	251.376	9.68		4.42		1.61	0.68	0.93	-0.05	167.0	64.40
H40	56.0	102.0	11.80	44.4	7.91	1.590	7.04	1.140	6.38	1.130	3.250	0.514	3.24	0.503	246.897	9.64		4.45		1.75	0.64	0.91	-0.06	144.0	53.80
H41	43.2	79.9	9.16	34.8	6.43	1.400	5.78	0.960	5.17	0.972	2.860	0.453	2.99	0.435	194.51	8.91		9.74		1.56	0.69	0.92	-0.06	102.0	29.30
H42	65.0	117.0	13.40	48.3	8.23	1.580	6.57	1.130	5.65	1.070	3.100	0.505	3.17	0.444	275.149	11.72		4.97		1.67	0.64	0.91	-0.06	158.0	55.30
H43	42.6	79.1	8.99	34.3	5.82	1.300	5.27	0.892	4.94	0.913	2.660	0.426	2.84	0.418	190.469	9.37		4.60		1.50	0.70	0.93	-0.06	95.9	26.70
H44	60.9	111.0	12.60	47.2	7.80	1.520	6.23	1.020	5.87	1.080	3.200	0.510	3.44	0.485	262.855	11.04		4.91		1.46	0.65	0.92	-0.06	140.0	71.50
H45	56.7	101.0	11.80	42.7	7.39	1.590	6.29	1.040	5.77	1.070	3.360	0.541	3.60	0.509	243.36	9.97		4.83		1.41	0.70	0.89	-0.07	161.0	61.80
H46	59.4	107.0	11.90	45.1	7.68	1.760	6.71	1.060	6.04	1.120	3.410	0.557	3.67	0.513	255.92	10.09		4.87		1.48	0.73	0.92	-0.06	141.0	72.50
沙市组上段																									
H50	22.9	44.1	4.91	19.0	3.43	0.838	3.24	0.525	2.95	0.526	1.580	0.277	1.67	0.240	106.186	8.65		4.20		1.57	0.76	0.96	-0.04	63.8	24.70
H56	40.7	76.6	8.61	33.4	5.67	1.340	5.06	0.900	4.94	0.997	2.910	0.484	3.11	0.500	185.221	8.80		4.52		1.31	0.75	0.94	-0.05	122.0	37.30
H70	23.0	45.7	5.19	20.0	4.57	0.984	3.70	0.670	3.66	0.690	1.890	0.297	1.98	0.322	112.653	7.53		3.17		1.51	0.71	0.97	-0.04	68.9	23.40
H78	23.7	45.7	5.15	20.2	3.42	0.847	3.24	0.544	2.92	0.512	1.610	0.264	1.65	0.236	109.993	9.02		4.36		1.58	0.77	0.95	-0.05	65.7	23.90
H79	19.5	38.4	4.18	16.8	2.86	0.672	2.62	0.451	2.57	0.434	1.390	0.210	1.37	0.231	91.688	8.88		4.29		1.54	0.74	0.98	-0.04	60.0	22.30
H80	15.3	29.2	3.28	12.1	2.44	0.484	1.94	0.336	1.66	0.378	0.897	0.174	1.02	0.165	69.374	9.56		3.94		1.53	0.66	0.95	-0.04	47.4	18.00
H87	16.2	30.6	3.51	13.1	2.42	0.540	2.05	0.324	1.63	0.327	1.000	0.153	0.96	0.150	72.966	10.06		4.21		1.72	0.72	0.93	-0.05	43.8	16.80
H89	19.1	36.0	3.99	15.4	2.72	0.589	2.44	0.367	2.03	0.408	1.230	0.190	1.20	0.197	85.861	9.65		4.42		1.64	0.69	0.94	-0.05	55.7	18.40
H90	17.8	33.5	3.80	14.8	2.61	0.600	2.22	0.375	1.91	0.403	1.150	0.164	1.21	0.191	80.733	9.59		4.29		1.48	0.74	0.94	-0.05	45.1	17.80
H91	21.4	40.8	4.65	17.2	3.04	0.727	2.65	0.421	2.39	0.454	1.270	0.200	1.33	0.212	96.744	9.84		4.43		1.61	0.77	0.94	-0.04	53.7	20.50
H93	14.7	28.1	3.20	12.2	2.41	0.515	2.08	0.335	1.78	0.322	0.989	0.161	0.98	0.173	67.941	8.97		3.84		1.72	0.69	0.94	-0.05	45.9	17.30
H105	35.8	67.6	7.87	29.1	5.36	1.120	4.38	0.742	4.19	0.875	2.530	0.416	2.66	0.433	163.276	8.94		4.20		1.39	0.67	0.93	-0.05	102.0	37.10
H107	31.9	55.3	6.18	23.1	4.57	1.040	4.06	0.733	4.08	0.853	2.550	0.409	2.51	0.394	137.679	7.83		4.39		1.31	0.72	0.89	-0.07	99.4	33.70
H108	31.0	57.5	6.70	25.6	5.13	1.140	4.26	0.760	4.36	0.891	2.650	0.452	2.93	0.468	143.841	7.58		3.80		1.17	0.73	0.92	-0.06	110.0	33.20
H110	37.6	73.1	8.62	32.2	6.16	1.390	5.04	0.831	4.87	1.030	2.960	0.502	3.14	0.513	177.956	8.42		3.84		1.30	0.74	0.94	-0.04	146.0	41.20
H113	26.0	49.9	5.90	21.8	4.07	0.791	3.06	0.502	2.96	0.582	1.610	0.271	1.64	0.252	119.338	9.97		4.02		1.51	0.66	0.93	-0.05	66.5	61.30
H115	37.1	72.0	8.14	31.5	5.73	1.290	5.32	0.924	5.37	1.070	3.140	0.488	3.11	0.463	175.645	7.83		4.07		1.38	0.70	0.96	-0.04	120.0	40.70
H117	35.4	70.8	8.03	30.8	5.75	1.400	5.08	0.831	4.97	0.981	2.830	0.471	3.02	0.483	170.846	8.15		3.87		1.36	0.78	0.97	-0.03	141.0	42.30
H118	35.1	69.0	7.92	29.8	5.58	1.340	4.71	0.749	4.82	0.853	2.380	0.411	2.47	0.395	165.528	8.86		3.96		1.54	0.78	0.96	-0.04	137.0	39.60
H120	37.6	71.6	8.07	29.7	5.59	1.180	4.56	0.791	4.61	0.850	2.510	0.398	2.75	0.430	170.639	9.10		4.23		1.34	0.69	0.95	-0.04	130.0	38.30
H125	39.2	74.4	8.46	31.8	6.37	1.450	4.88	0.890	5.13	0.976	2.910	0.468	3.08	0.452	180.466	8.61		3.87		1.28	0.77	0.94	-0.05	155.0	42.80

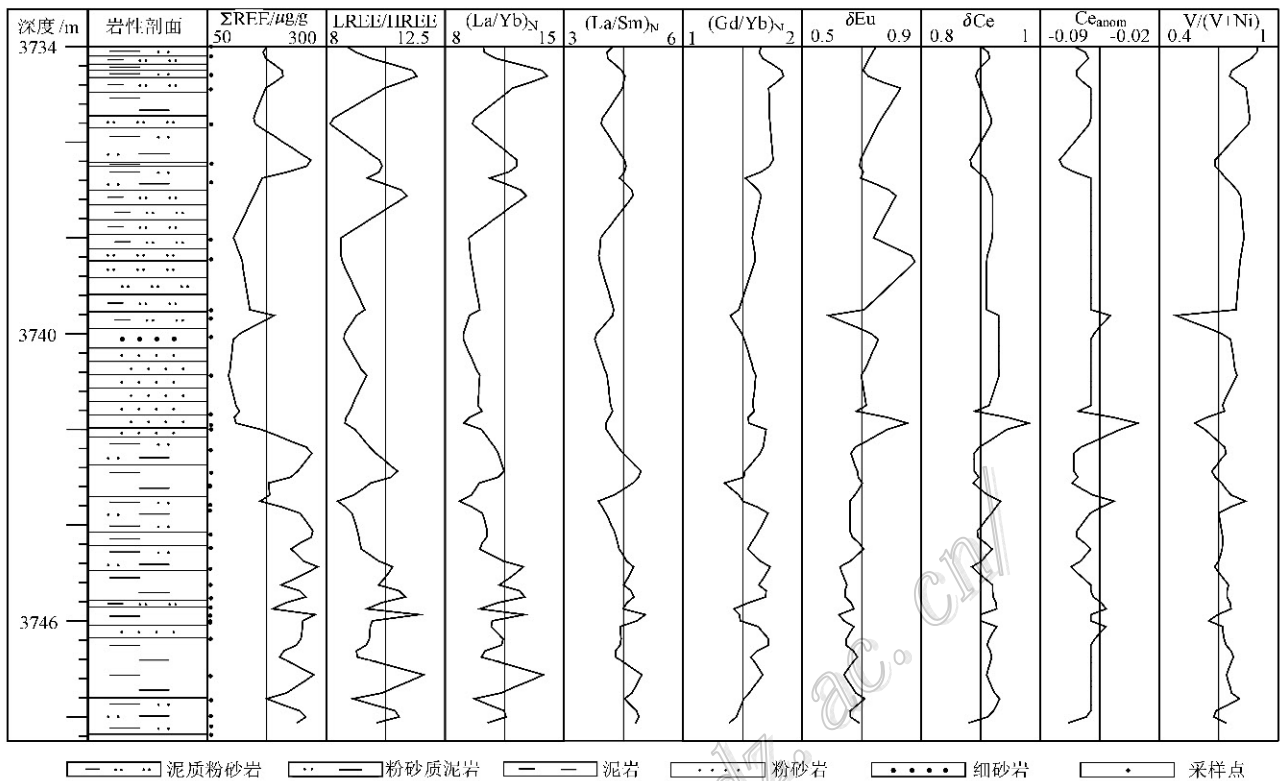


图3 江陵凹陷 GK2 井古新统新沟嘴组下段沉积岩的稀土元素地球化学参数图

Fig. 3 Rare element geochemical characteristic parameters of sedimentary rocks from the lower member of Paleocene Xingouzui Formation in GK2 well of the Jiangling Depression

的 LREE/HREE 值为 7.53~12.01, 平均值为 9.4 (表 1), 高于北美页岩的比值 7.5, 表明 LREE 相对富集。

$(La/Yb)_N$ 是稀土元素球粒陨石标准化图解中分布曲线的斜率, 反映了曲线的倾斜程度。根据表 1 数据计算, 得到 $(La/Yb)_N$ 为 7.13~14.45, 平均值为 10.28, 表明样品的轻、重稀土元素分异较大。 $(La/Sm)_N$ 、 $(Gd/Yb)_N$ 分别反映了轻稀土元素之间和重稀土元素之间的分馏程度, 前者值越大, 轻稀土元素越富集, 后者与之相反。 $(La/Sm)_N$ 为 3.17~5.12, 平均值为 4.3, 表明轻稀土元素之间分馏中等; $(Gd/Yb)_N$ 为 1.17~1.87, 平均值为 1.55, 表明重稀土元素之间分馏不明显。

样品 Eu 出现了中等的负异常, δEu 值为 0.61~0.89 (表 1), 平均值为 0.71, 大于北美页岩标准值 ($\delta Eu=0.65$), 中等亏损 Eu。 δCe 值为 0.88~0.99 (表 1), 平均值为 0.93, Ce 呈微负异常。

从图 4a、b 中样品稀土元素分布模式可以看出, 轻稀土元素富集、重稀土元素亏损。Eu 处出现一个

明显的“V”形, 存在 Eu 负异常, 表明物源较为一致, 物源供应相对稳定。La-Eu 段轻稀土元素配分曲线较陡、斜率较大, 表现为明显的“右倾”, 说明轻稀土元素之间的分馏程度较高; Gd-Lu 段重稀土元素配分曲线较为平坦、斜率较小, 说明重稀土元素之间的分馏程度较低, 新沟嘴组下段斜率较沙市组上段大, 轻、重稀土元素间和轻稀土元素间的分异明显, 两者重稀土元素间的分异均不明显。在垂向上, 钻井剖面样品稀土元素的分布曲线整体形态未发生明显变化。

从图 2、图 3 中可以看出, 新沟嘴组下段 LREE/HREE、 $(La/Yb)_N$ 、 $(La/Sm)_N$ 和 $(Gd/Yb)_N$ 大致呈相同的变化趋势, 其中泥岩对应值比砂岩的大; 沙市组上段各稀土元素参数的变化趋势相关性不明显, 并且新沟嘴组下段对应的各参数的平均值均大于沙市组上段。LREE/HREE、 $(La/Yb)_N$ 、 $(La/Sm)_N$ 和 $(Gd/Yb)_N$ 值的变化反映了 ΣREE 、LREE 和 HREE 之间的分馏程度, 新沟嘴组下段的分馏程度大于沙市组上段。

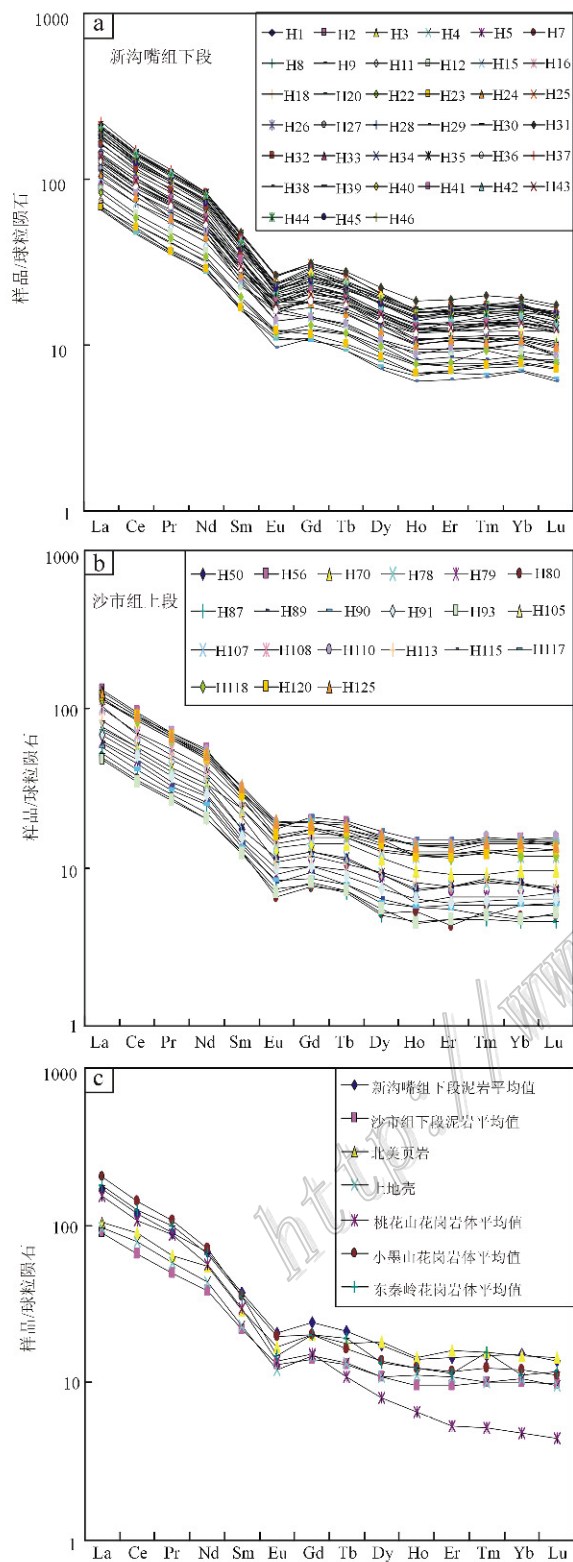


图 4 江陵凹陷 GK2 古新统沉积岩的稀土元素分布图(上地壳值据 Taylor et al., 1988; 北美页岩据 Haskin et al., 1968)
Fig. 4 Rare element distribution maps of Paleocene sedimentary rocks in well GK2 of the Jiangling Depression(upper continental crust after Taylor et al., 1988; North America shale after Haskin et al., 1968)

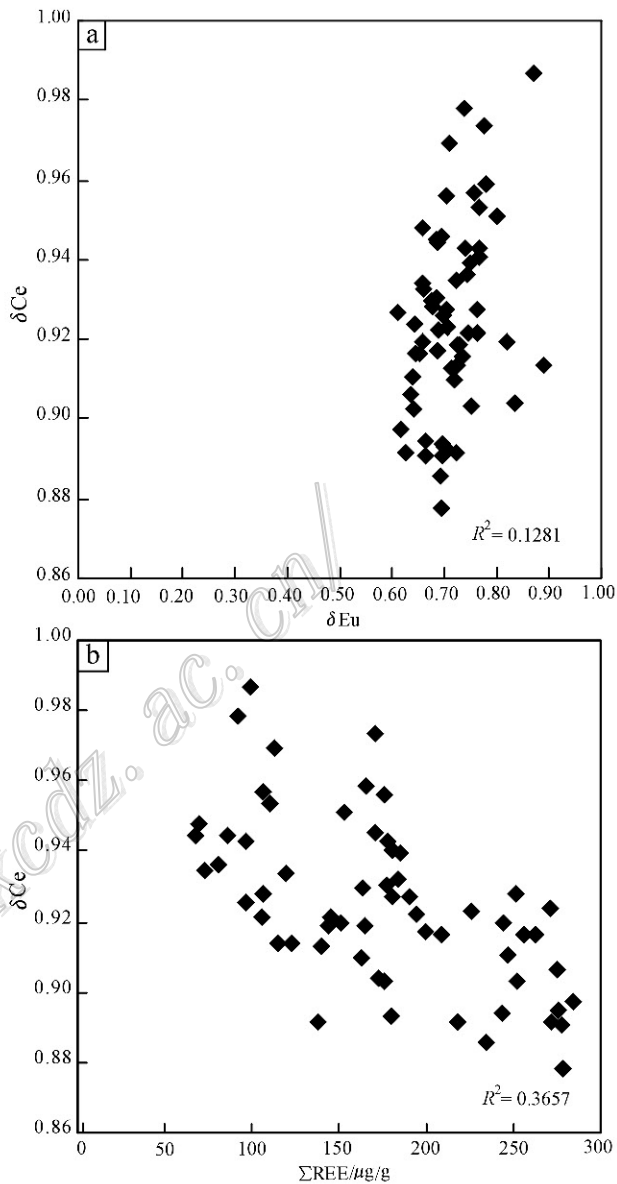


图 5 江陵凹陷 GK2 井古新统沉积岩的 $\delta\text{Eu}-\delta\text{Ce}$ (a)、 $\Sigma\text{REE}-\delta\text{Ce}$ (b)图解
Fig. 5 $\delta\text{Eu}-\delta\text{Ce}$ (a) and $\Sigma\text{REE}-\delta\text{Ce}$ (b) diagrams of Paleocene sedimentary rocks from well GK2 of the Jiangling Depression

Shields 等(2001)通过对稀土元素的研究指出,成岩作用可改变 Ce 异常值,通常会导致 δEu 和 δCe 具有较好的相关性、 δCe 与 $(\text{Dy}/\text{Sm})_N$ 具有较好的负相关性、 δCe 与 ΣREE 具有较好的正相关性。从图 5 可以看出, δEu 和 δCe 、 δCe 与 ΣREE 均无明显的相关性,表明成岩作用对稀土元素的影响十分有限。

本次研究也收集了江陵凹陷玄武岩的稀土元素分析数据(表 2)。从表 1 中可以看出,江陵凹陷玄武岩的 ΣREE 含量不高,轻、重稀土元素间的分异不明

表2 江陵凹陷玄武岩稀土元素特征参数

Table 2 Rare element geochemical characteristic parameters of basalts in the Jiangling Depression

序号	$\Sigma\text{REE}/\mu\text{g/g}$	LREE/HREE	$(\text{La}/\text{Yb})_N$	$(\text{La}/\text{Sm})_N$	$(\text{Gd}/\text{Yb})_N$	δEu	δCe
1	103.98	4.52	9.73	2.68	2.65	1.08	0.96
2	105.41	4.39	9.47	2.54	2.66	1.02	0.97
3	141.08	4.82	11.42	3.49	2.91	1.02	0.97
4	134.79	5.23	11.41	3.43	2.65	0.99	0.97
5	114.03	4.23	9.44	2.72	0.76	0.98	0.95
6	108.56	4.04	8.67	2.82	2.68	1.01	0.90
7	114.47	4.25	10.29	3.23	2.99	1.02	0.95
8	110.12	3.99	9.32	2.78	2.91	1.02	0.93

注: 序号 1、2 为江陵凹陷八岭山玄武岩, 数据来源于彭头平等(2006); 3~6 为江陵凹陷北部玄武岩, 数据来源于刘成林(2013)。

显, 轻稀土元素间和重稀土元素间的分异较低, Eu 呈微异常, Ce 呈微负异常, $(\text{La}/\text{Yb})_N$ 值与江陵凹陷古新统沉积岩接近。

4 稀土元素与古环境

4.1 古水介质氧化还原性

Eu 异常和 Ce 异常: 稀土元素属于过渡类元素, 易发生价态变化, 尤其是 Ce 和 Eu 的价态变化(陈德潜等, 1990; Murray et al., 1990)。沉积岩的稀土元素 Ce 和 Eu 的变化可以反映沉积时古水体的氧化还原条件。当水体为还原条件时, Eu^{3+} 易被还原成 Eu^{2+} , 水体中显示 Eu 正异常, 此条件下形成的沉积岩因 Eu^{3+} 的亏损会出现 Eu 的负异常; Ce 则由四价变为三价, 使海水由负异常向正异常转变, 沉积物就会出现 Ce 的负异常。江陵凹陷古新统泥岩样品经球粒陨石标准化后, δEu 值为 0.61~0.88, 平均值为 0.72; δCe 值为 0.88~0.99, 平均值为 0.92, 整体表现为 Eu 的中等亏损和 Ce 的微弱亏损, 反映了从沙市组上段到新沟嘴组下段当时的沉积条件为还原环境。同时, Elderfield 等(1986)提出的 Ce 异常计算值 $\text{Ce}_{\text{anom}} = \lg(3\text{Ce}_N / (2\text{La}_N + \text{Nd}_N))$, 以北美页岩为标准值, 当 Ce_{anom} 值 > -0.1 时, 为缺氧还原条件; 当 Ce_{anom} 值 < -0.1 时, 为氧化环境。江陵凹陷岩芯样品的 Ce_{anom} 为 $-0.08 \sim -0.03$ (表 1), 平均值为 -0.06 , 大于 -0.1 , 表明当时水体为还原环境。

前人通常用 $V/(V + \text{Ni})$ 判识沉积环境的氧化还原条件(Jones et al., 1994; Mongenot et al., 1996; Rimmer, 2004)。一般认为, 沉积岩中 $V/(V + \text{Ni})$ 值 ≥ 0.46 指示缺氧环境。江陵凹陷古新统样品的 $w(V)$ 和 $w(\text{Ni})$ 分别为 $40.1 \times 10^{-6} \sim 189.0 \times 10^{-6}$

和 $9.17 \times 10^{-6} \sim 109.00 \times 10^{-6}$, 根据计算 $v/(V + \text{Ni})$ 比值为 0.52~0.9, 平均值为 0.74, 反映了该时期为缺氧条件, 具有还原性。

4.2 古水介质酸碱性与沉积环境

所有稀土元素均能显示稳定的 +3 价, 在溶液中 +3 价的稀土元素离子能够与 CO_3^{2-} 、 Cl^- 、 F^- 、 SO_4^{2-} 等结合, 形成碳酸盐、氯化物、氟化物和硫酸盐型络合物。实验研究证明, 稀土元素(尤其是重稀土元素)在共存的硅酸盐熔体和碳酸盐熔体之间优先富集于碳酸盐熔体中(韩岭文等, 2003)。稀土元素是水解产物, 因此, 在水溶液中稀土元素离子很容易发生水解, 从 La 到 Lu 其水解时的 pH 值范围为 6.2~8(Dubin, 2004), 在酸性介质中轻稀土元素较易沉淀。Lee(1992)也证明了重稀土元素在碱性碳酸介质中溶解度较大, 表明在酸性介质(pH=4.7~5.6)中轻稀土元素较重稀土元素优先沉淀。江陵凹陷古新统泥岩的 LREE/HREE 值为 7.53~12.01, 平均值为 9.4, 表明轻重稀土之间分异较大, 该时期轻稀土元素明显富集。完全不同于海相的稀土元素分异特征(Elderfield et al., 1982; Dubin, 2004), 属于陆相沉积环境, 这与当时的岩相古地理特征(吴萍等, 1980)相吻合。

稀土元素在溶液中以溶解态和悬浮态形式存在, 重稀土元素较易沉淀, 分异不明显; 而轻稀土元素停留在深水环境时间长, 缓慢沉降, 与水溶液交换时间长, 促进了轻稀土元素间的分异。新沟嘴组下段 $(\text{La}/\text{Sm})_N$ 值为 3.76~5.12, 平均值为 4.4, $(\text{Gd}/\text{Yb})_N$ 值为 1.36~1.87, 平均值为 1.58; 沙市组上段 $(\text{La}/\text{Sm})_N$ 值为 3.17~4.52, 平均值为 4.07, $(\text{Gd}/\text{Yb})_N$ 值为 1.17~1.72, 平均值为 1.46, 反映出当时沉积环境为较深水的环境。

5 稀土元素的古气候意义

气候环境、生物过程等因素控制着岩石的风化程度, 决定了风化介质的性质, 从而影响着其稀土元素的分布、迁移与分异。通过 ΣREE 与元素 Fe 含量对比发现(图 6), 它们之间存在着较高的相关性($R^2 = 0.73$), 说明 Fe-Mn 氧化物对稀土元素有一定的影响, 而沉积岩中 Fe-Mn 氧化物的形成与介质的 pH- E_h 有关, 湖泊流域风化作用和介质性质受气候的制约, 因此, REE 记录了湖泊系统区域的环境变化。

在温暖湿润气候条件下, 风化作用和生物作用强, 促进了稀土元素的迁移与分异, 重稀土元素往往比轻稀土元素更易在溶液中形成重碳酸盐和有机络合物而优先被溶解迁移, 结果轻稀土元素在风化残余物中富集(陈骏等, 1996)。因此, 高的 $(\text{La}/\text{Yb})_N$ 值指示着相对暖湿的气候(Tanaka et al., 2007; 张虎才等, 2009)。

江陵凹陷古新统新沟嘴组下段 ΣREE 值为 96.343 ~ 284.385 $\mu\text{g}/\text{g}$, 平均值为 199.82 $\mu\text{g}/\text{g}$, $(\text{La}/\text{Yb})_N$ 值为 8.84 ~ 14.45, 平均值为 10.81; 沙市组上段 ΣREE 值为 67.941 ~ 185.221 $\mu\text{g}/\text{g}$, 平均值

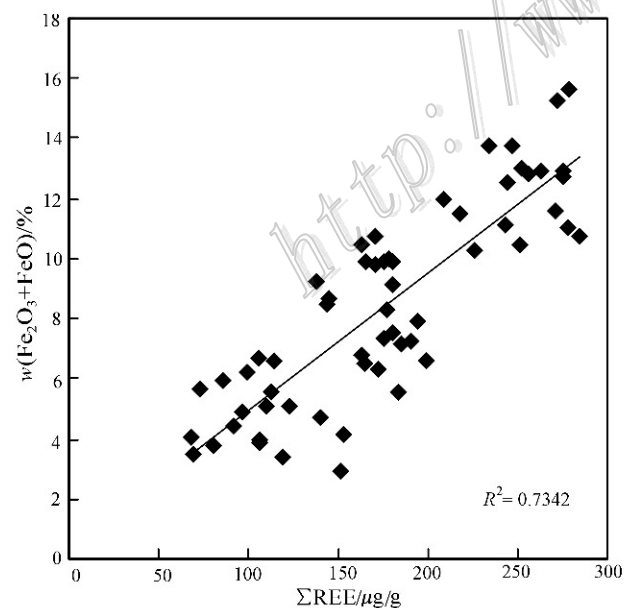


图 6 江陵凹陷 GK2 古新统沉积岩 ΣREE 与 Fe 含量的相关性

Fig. 6 The correlation of ΣREE and Fe values of Paleocene sedimentary rocks in GK2 well of the Jiangling Depression

为 127.84 $\mu\text{g}/\text{g}$, $(\text{La}/\text{Yb})_N$ 值为 7.13 ~ 11.35, 平均值为 9.29。沙市组上段 ΣREE 和 $(\text{La}/\text{Yb})_N$ 值均比新沟嘴组下段对应值低, 沙市组上段总体以干热气候为主, 表明从沙市组上段到新沟嘴组下段湖泊系统区域气候由干热变得相对暖湿(王春连等, 2012; 2013b)。

6 稀土元素对物源的指示意义

稀土元素在沉积物中的富集取决于物源、风化作用、成岩作用等多方面因素。但其具有相对稳定的特性, 风化、成岩作用对原岩稀土元素的改造作用相对较弱。利用这一特性, 在有效误差范围内, 可以适当用于物源分析(刘锐娥等, 2003; 蔡观强等, 2007)。来自上地壳的稀土元素具有富集轻稀土元素、重稀土元素含量稳定和 Eu 具负异常等特征。江陵凹陷古新统的样品经球粒陨石标准化后, 稀土元素分布表现为轻稀土元素富集, 重稀土元素含量相对稳定, Eu 中等亏损的特征, 这与上地壳稀土元素的分布模式几乎一致(图 4c), 表明江陵凹陷古新统沉积岩的原始物质来自上地壳。

稀土元素分布模式可用来指示物源, LREE/HREE 比值低, 无 Eu 异常, 则物源可能为基性岩石; LREE/HREE 比值高, 有 Eu 异常, 则物源多为硅质岩(刘肖霞等, 2008)。江陵凹陷样品的 $\Sigma\text{REE}-\text{La}/\text{Yb}$ 图解(图 7)显示沙市组上段样品基本落在沉积岩区, 少数落在花岗岩和玄武岩交汇处, 反映其原岩主要为沉积岩, 可能也有少量花岗岩和玄武岩; 新沟嘴组上段样品大多数落在沉积岩、花岗岩和玄武岩的交汇区, 表明其有更多来自花岗岩和玄武岩的物质, 受火山活动的影响更明显。徐论勋等(1995)指出, 江陵凹陷火山岩喷发活动主要有 4 期, 分别为沙市组、新沟嘴组、荆沙组和潜江组。虽然沙市组和新沟嘴组期间火山喷发活动较弱, 玄武岩的分布面积较小, 但其对沉积区还是有一定的影响。

江陵凹陷位于江汉盆地西部, 江汉盆地东北缘为秦岭-大别造山带, 南部为江南造山带, 江汉盆地是在白垩纪—第三纪时期发展起来的断陷盆地, 各古隆起和褶皱带应为当时的物源区(图 8)(魏伟等, 1993)。徐政语等(2005)根据江汉盆地内沉积物碎屑组分分析, 发现中三叠世江南造山带进入强造山活动期, 白垩纪末进入造山带坍塌后的活动平静期; 秦岭-大别造山带的主要造山活动阶段为晚三叠世—早侏罗世, 古近纪末期相对平静期。

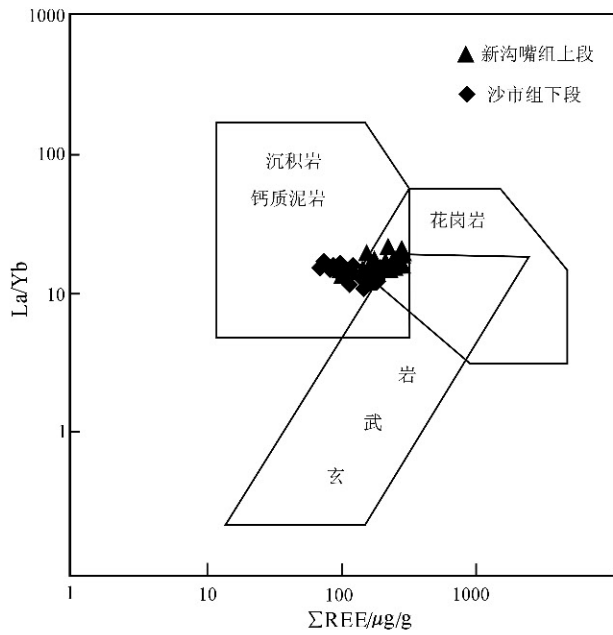


图7 江陵凹陷 GK2 古新统沉积岩 Σ REE-La/Yb 图解
(底图据 Allegre et al., 1978)

Fig. 7 Σ REE-La/Yb diagram of Paleocene sedimentary rocks in GK2 well of the Jiangling Depression
(after Allegre et al., 1978)

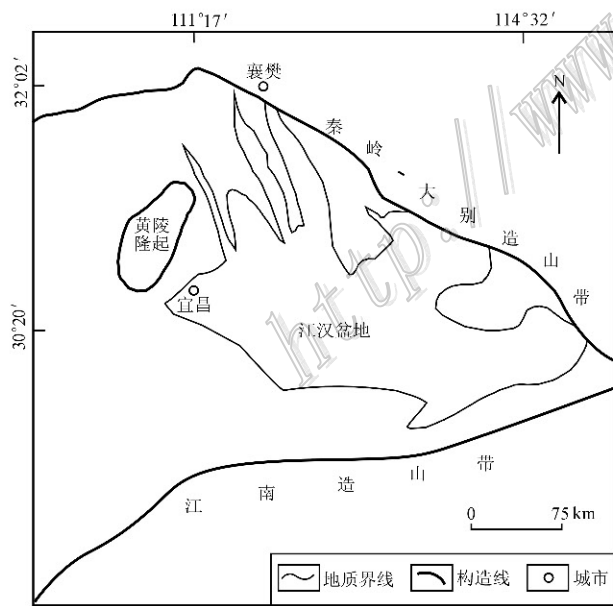


图8 江汉盆地区域地质简图(据沈传波等, 2009b)

Fig. 8 Geological map of the Jiangnan Basin
(after Shen et al., 2009b)

据戴世昭(1997)分析,自古新世沙市组至渐新世荆河镇组沉积期,江汉盆地的物源主要由北部秦岭-大别造山带南缘提供,盆地南部江南造山带物源

则处于从属地位。沈传波等(2009a)利用磷灰石和锆石裂变径迹年龄,研究了黄陵隆起中-新生代的隆升作用过程,发现晚白垩世到古新世时期其隆升缓慢,处于相对稳定阶段,这与江汉盆地该时期的断陷沉积相对应,主要以沉积作用为主。Shen等(2012)利用锆石 U-Pb 年龄研究了黄陵隆起元古代花岗岩的剥蚀作用过程,表明该区从晚白垩世开始暴露遭受剥蚀。沈传波等(2009b)通过华容岩体的单颗粒锆石 U-Pb 定年和磷灰石裂变径迹年龄的研究,发现华容地区小墨山和桃花山花岗岩体均形成于早白垩世,形成之后即开始了隆升剥蚀,古新世时期处于相对稳定阶段,隆升速度缓慢。由此可以推测,黄陵花岗岩和华容花岗岩体在古新世时期可能向江陵凹陷提供了物源。

本次研究搜集了东秦岭花岗岩($n=338$)(张正伟等, 1992)和湘北华容地区的桃花山花岗岩($n=5$)(彭雨春等, 2011)、小墨山花岗岩($n=2$)(马铁球等, 2010)的稀土元素资料,并进行了球粒陨石标准化(图4c),从图4c中可以看出,华容地区小墨山花岗岩的稀土元素配分模式与江陵凹陷古新统样品的配分模式相似性较好,东秦岭花岗岩的稀土元素配分模式除在铈元素处出现异常外,其配分模式与江陵凹陷古新统样品的相似性也较好,表明东秦岭和华容地区小墨山花岗岩在古新世期间可能向江陵凹陷提供了物源。

7 结论

(1) 根据江陵凹陷古新统样品的稀土元素特征值,可以看出其分布模式为轻、重稀土元素分异明显,轻稀土元素富集,重稀土元素平坦及中等 Eu 负异常, Ce 微负异常。

(2) Eu 的中等负异常、Ce 的微负异常、轻重稀土元素的分异特征及 Ce_{anom} 值的变化,表明江陵凹陷古新统为陆相沉积,沉积环境为深水还原环境。

(3) 根据稀土元素的特征参数及其 Σ REE-La/Yb 图解,表明江陵凹陷古新统从沙市组上段到新沟嘴组下段气候变得相对暖湿,物源以沉积岩为主,可能有来自花岗岩和玄武岩的物源,受火山活动的影响也变得相对显著。通过对黄陵隆起的隆升剥蚀过程和东秦岭、华容地区花岗岩稀土元素配分模式与江陵凹陷样品的稀土元素配分模式的对比,结果表明黄陵隆起、东秦岭和华容地区小墨山花岗岩在古

新世时期可能向江陵凹陷提供了物源。

志 谢 本次研究在野外工作过程中得到锦辉(荆州)精细化工有限公司王维岩经理及中国地质科学院矿产资源研究所王立成、赵艳军和沈立建博士的热情帮助与大力支持, 特别感谢评审专家提出富有建设性的宝贵意见。

参考文献/References

蔡观强, 郭 峰, 刘显太, 隋淑玲, 李超文, 高晓峰, 赵 亮. 2007. 沾化凹陷新近系沉积岩地球化学特征及其物源指示意义[J]. 地质科技情报, 26(6): 17-26.

陈德潜, 陈 刚. 1990. 实用稀土元素地球化学[M]. 北京: 冶金工业出版社. 1-194.

陈 骏, 王洪涛, 鹿化煜. 1996. 陕西洛川黄土沉积物中稀土元素及其他微量元素的化学淋滤研究[J]. 地质学报, 70(1): 61-72.

陈 亮, 刘春莲, 庄 畅, 车晓光, 吴 杰. 2009. 三水盆地古近系下部湖相沉积的稀土元素地球化学特征及其古气候意义[J]. 沉积学报, 27(6): 1155-1162.

陈 素, 彭美霞, 漆智先. 2009. 江汉盆地潜江凹陷潜江组盐间非砂岩储层岩性分析与识别[J]. 江汉石油职工大学学报, 22(2): 3-5.

戴世昭. 1997. 江汉盐湖盆地石油地质[M]. 北京: 石油工业出版社. 40-60.

韩吟文, 马振东. 2003. 地球化学[M]. 北京: 地质出版社. 181-201.

刘成林. 2013. 大陆裂谷盆地钾盐矿床特征与成矿作用[J]. 地球学报, 34(5): 515-527.

刘锐娥, 黄月明, 卫孝锋, 孙粉锦, 蔺 洁. 2003. 鄂尔多斯盆地北部晚古生代物源区分析及其地质意义[J]. 矿物岩石, 23(3): 82-86.

刘肖霞, 李建明. 2008. 稀土元素在物源分析研究中的应用——以鄂尔多斯盆地上古生界为例[J]. 内蒙古石油化工, 6: 21-22.

刘引迪, 李长安, 袁胜元. 2011. 江汉盆地周老孔0~108 m沉积物的稀土元素特征及其物源判别[J]. 地质科技情报, 30(1): 47-50.

卢明国, 王典敷, 林畅松. 2003. 江陵凹陷层序地层充填与油气勘探[J]. 江汉石油学院学报, 25(1): 19-29.

马铁球, 李 纲, 柏道远, 柯柯军, 王先辉. 2010. 湖北华容地区小墨山花岗岩体 SHRIMP U-Pb 年龄及地球化学特征[J]. 资源调查与环境, 31(1): 1-11.

孟庆涛, 刘昭胡, 胡 菲, 孙平昌, 柳 蓉, 周人杰, 甄 甄. 2013. 桦甸盆地始新统油页岩稀土元素地球化学特征及其地质意义[J]. 吉

林大学学报(地球科学版), 43(2): 390-399.

彭头平, 王岳军, 范蔚茗, 喻晓冰, 彭冰霞, 徐政语. 2006. 江汉盆地早第三纪玄武质岩石³⁹Ar/⁴⁰Ar年代学和地球化学特征及其成因意义[J]. 岩石学报, 22(6): 1617-1626.

彭雨春, 马铁球, 李英奇, 柯柯军, 柏道远. 2011. 湖北华容地区桃花山花岗岩体年代学及地球化学特征[J]. 中国地质, 38(2): 271-281.

沈传波, 梅廉夫, 刘昭茜, 徐思煌. 2009a. 黄陵隆起中-新生代隆升作用的裂变径迹证据[J]. 矿物岩石, 29(2): 54-60.

沈传波, 梅廉夫, 刘昭茜, 吴 敏. 2009b. 华容岩体裂变径迹定年及结构意义[A]. 第十届全国固体核径迹学术会议论文集[C]. 西安. 67-71.

王春连, 刘成林, 胡海兵, 毛劲松, 沈立建, 赵海彤. 2012. 江汉盆地江陵凹陷南缘古新统沙市组四段含盐岩系沉积特征及其沉积环境意义[J]. 古地理学报, 14(2): 165-175.

王春连, 刘成林, 徐海明, 王立成, 张林兵. 2013a. 江陵凹陷古新世盐湖沉积碳酸盐碳氧同位素组成及其环境意义[J]. 地球学报, 34(5): 567-576.

王春连, 刘成林, 徐海明, 王立成, 张林兵. 2013b. 江陵凹陷沙市组上段石盐包裹体测温学研究[J]. 岩石矿物学杂志, 32(3): 383-392.

魏 伟, 余芳权. 1993. 江陵凹陷新沟嘴组下段物源研究[J]. 江汉石油科技, 3(4): 11-18.

吴 萍, 杨振强. 1980. 中南区白垩纪至早第三纪岩相古地理概要[J]. 地质评论, 26(1): 25-29.

徐论勋, 阎春德, 俞惠隆, 王宝清. 1995. 江汉盆地第三系火山岩年代[J]. 石油与天然气地质, 16(2): 132-137.

徐政语, 卢文中, 林 舸, 刘池阳, 王岳军, 郭 峰. 2005. 秦岭-大别造山带与江南造山带的差异隆升过程: 来自江汉盆地中新世沉积记录的证据[J]. 地质科学, 40(2): 179-197.

杨长清, 陈孔全, 程志国, 詹海军. 2003. 江陵凹陷形成演化与勘探潜力[J]. 天然气工业, 23(6): 51-54.

杨守业, 李从先. 1999. REE 示踪沉积物物源研究进展[J]. 地球科学进展, 14(2): 164-167.

张虎才, 张文翔, 常凤琴, 雷国良, 杨明生, 蒲 阳, 类延斌. 2009. 稀土元素在湖相沉积中的地球化学分异——以柴达木盆地贝壳堤剖面为例[J]. 中国科学 D 辑(地球科学), 39(8): 1160-1168.

张永生, 杨玉聊, 漆智先, 乔悦东, 袁鹤然. 2003. 江汉盆地潜江凹陷古近系潜江组含盐岩系沉积特征与沉积环境[J]. 古地理学报, 5(1): 29-35.

张正伟, 卢新祥. 1992. 东秦岭花岗岩类稀土元素统计分析及其地球化学意义[J]. 河南地质, 10(1): 47-55.

- Allegre C J and Minster J F. 1978. Quantitative models of trace element behaviour in magmatic process[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 38(1): 1-25.
- Boynton W V. 1984. Cosmochemistry of the rare earth elements: meteorite studies[M]. In: Henderson P., ed. *Rare earth elements geochemistry*[C]. Amsterdam: Elsevier, 63-114.
- Bhatia M R. 1985. Rare earth element geochemistry of Australian Paleozoic graywackes and mudrocks: provenance and tectonic control[J]. *Sedimentary Geology*, 45: 71-113.
- Condie K C. 1991. Another look at rare earth elements in shales[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55: 2527-2531.
- Cullers R L, Chaudhuri S, Arnold B, Lee M and Wolf C J. 1975. Rare earth distributions in clay minerals and in clay-sized fraction of the Lower Permian Havensville and Eskridge shales of Kansas and Oklahoma[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 39: 1691-1703.
- Cullers R L, Chaudhuri S, Kilbane N and Koch R. 1979. Rare earths in size fractions and sedimentary rocks of Pennsylvanian-Permian age from the mid-continent of the USA[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43: 1285-1301.
- Dubin A V. 2004. Geochemistry of rare earth element in the ocean [J]. *Lithology and Mineral Resources*, 39(4): 289-307.
- Elderfield H, Greaves M J. 1982. The rare earth elements in seawater [J]. *Nature*, 296: 214-219.
- Elderfield H and Pagett M. 1986. REE in ichthyoliths: Variations with redox conditions and depositional environment[J]. *The Science of the Total Environment*, 49: 175-197.
- Haskin L A, Haskin M A, Frey F A and Wildeman T R. 1968. Relative and absolute terrestrial abundances of the rare earths[J]. *Origin and Distribution of the Elements*, 1: 889-911.
- Henderson P. 1984. General geochemical properties and abundances of the rare earth elements[A]. In: Henderson, ed. *Rare earth element geochemistry*[C]. New York, 1-32.
- Jones B and Manning D A C. 1994. Comparison of geochemical indices used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstones[J]. *Chemical Geology*, 111: 111-129.
- Lee J H. 1992. Examination of comparative rare earth element complexation behavior using linear free energy relationships[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56: 1127-1138.
- McLennan S M. 1989. Rare earth element in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary process [J]. *Reviews in Mineralogy*, 21: 169-200.
- Mongenot T, Tribouillard N P, Desprairies A, Lallier-verges E and Lagoun-defarge F. 1996. Trace elements palaeoenvironmental markers in strongly mature hydrocarbon source rocks: The Cretaceous La Lunna Formation of Venezuela[J]. *Sedimentary Geology*, 103: 23-27.
- Murray R W, Buchholtz M R and Jones D L. 1990. Rare earth elements as indicators of different marine depositional environment in chert and shale[J]. *Geology*, 18(3): 268-271.
- Rimmer S M. 2004. Geochemical paleoredox indicators in Devonian-Mississippian black shales, Central Appalachian Basin(USA)[J]. *Chemical Geology*, 206: 373-391.
- Shen C B, Mei L F, Peng L, Chen Y Z, Yang Z and Hong G H. 2012. LA-ICPMS U-Pb zircon age constraints on the provenance of Cretaceous sediments in the Yichang area of the Jiangnan Basin, central China[J]. *Cretaceous Research*, 34: 172-183.
- Shields G and Stille P. 2001. Diagenetic constraints on the use of cerium anomalies as paleoseawater redox proxies: An isotopic and REE study of cambrian phosphorites[J]. *Chemical Geology*, 175: 29-48.
- Tanaka K, Akagawab F, Yamamoto K, Tani Y, Kawabe I and Kawai T. 2007. Rare earth element geochemistry of Lake Baikal sediment: its implication for geochemical response to climate change during the Last Glacial/Interglacial transition[J]. *Quaternary Science Reviews*, 26: 1362-1368.
- Taylor S R and McLennan S M. 1985. *The Continental Crust: Its composition and evolution*[M]. Oxford: Blackwell, 1-301.
- Taylor S R and McLennan S M. 1988. The significance of the rare earths in geochemistry and cosmochemistry[A]. In: Gschneidner J K A and Eyring L, eds. *The physics and chemistry of rare earths*[C]. Amsterdam, 485-578.