

太平洋东部 CC48 孔沉积物 稀土元素地球化学研究*

刘季花 张丽洁 梁宏峰

(地质矿产部海洋地质研究所, 青岛 266071)

提要 研究样品于1988年采自太平洋东部 CC48 孔。通过对沉积物稀土元素地球化学特征的分析发现: (1)各种类型深海沉积物的稀土含量有所差别,以稀土元素总量(ΣREE)而论,深海粘土>硅质软泥>硅钙质软泥>钙质软泥;沉积物中的自生矿物、硅质生物成因的非晶质 SiO_2 及碎屑矿物对稀土元素起富集作用,而生物 CaCO_3 则起分散作用。(2)稀土元素含量随深度发生变化,为地层划分提供了依据,应用元素地层学方法将岩芯分成5个层段。(3)据稀土元素分异特征区分出3种沉积环境(CCD之上、CCD之下和过渡型),而 $[\text{La}/\text{Ce}]_{\text{d}}$ 比值的变化,表明早中新世温度、南极底层流及氧化还原条件经历了3个变化旋回。

关键词 稀土元素 地球化学 沉积物 古海洋环境 太平洋东部

稀土元素(REE)作为一组特殊的元素,在海洋环境中可以用来识别大洋水体,反映沉积物来源(Piper, 1974)、沉积作用和沉积环境的变化(Fleet, 1984; Liu et al., 1988),稀土元素含量随深度的变化不仅反映出各类沉积物组成特征的变化,而且对调查地区沉积物地层界线的确定及古海洋环境的演化都有指示意义,因而对深海沉积物稀土元素地球化学特征的研究具有重要的意义。我国在这方面的研究进行得比较少。

1 样品与方法

本文样品利用“海洋四号”科学考察船于1988年取自太平洋东部 CC48 孔。该孔位于太平洋东部克里帕顿—克拉利昂断裂带之间的 CC 区,地理坐标为 $9^{\circ}45'N$, $141^{\circ}00'W$, 水深 5 022m, 地处深海平原,岩芯长 892cm。该岩芯可区分出深海粘土、硅质软泥、硅钙质软泥及钙质软泥等几种沉积物,属早中新世和更新世。对该孔沉积物以 10cm 间隔取得样品 89 个,用等离子光谱法测得 14 项稀土元素含量。

2 结果与讨论

2.1 稀土元素含量与沉积物类型 CC48 孔沉积物随深度形成了4个岩性段,即 0—88cm, 深海粘土; 88—221cm, 硅质软泥; 221—601cm, 钙质软泥夹少量硅钙质软泥; 601—892cm, 硅钙质软泥。表1选列了各岩性段中较为典型样品的稀土含量。可见,由深海粘土、硅质软泥、硅钙质软泥到钙质软泥,各稀土元素含量及稀土总量依次降低。从

* 国家自然科学基金资助, 49070263 号

收稿日期: 1991年8月20日, 接受日期: 1993年4月14日。

表 1 CC48 孔沉积物稀土元素含量 ($\times 10^{-6}$)Tab. 1 The REE contents in sediments in Core CC48 from the East Pacific Ocean ($\times 10^{-6}$)

沉积物	取深 样度 (cm)	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
深海粘土	4—10	115	91.2	30.1	165	35.0	4.08	36.8	6.92	36.1	7.01	20.0	2.85	15.6	2.43
	44—50	109	76.5	26.6	136	28.5	3.31	28.4	5.23	26.9	5.51	15.3	2.24	11.9	1.81
	85—91	103	60.9	24.2	135	23.1	2.96	27.3	4.70	24.0	4.75	13.0	1.87	9.41	1.41
硅质软泥	125—131	92.5	54.0	22.7	119	25.1	2.78	25.3	4.51	23.9	4.93	13.7	2.01	10.7	1.64
	165—171	115	55.9	27.9	145	30.1	3.32	29.8	5.14	27.1	5.49	14.7	2.12	10.9	1.63
	195—201	103	53.7	26.0	130	30.6	3.15	27.4	4.74	25.8	5.36	14.5	2.13	11.2	1.68
钙质软泥	227—233	37.8	12.6	15.9	33.0	5.91	2.43	5.70	0.92	5.52	1.62	2.37	0.38	2.09	0.25
	255—261	27.9	12.9	9.17	27.6	4.31	1.24	4.74	0.67	4.00	1.00	1.81	0.29	1.40	0.19
	314—320	27.2	11.8	10.6	27.1	4.99	1.53	4.86	0.71	4.34	1.15	1.92	0.28	1.55	0.20
	345—351	19.2	7.69	7.87	17.8	3.03	1.12	3.08	0.47	2.77	0.81	1.27	0.21	0.99	0.13
	375—381	15.2	4.53	7.39	11.7	2.31	1.32	1.90	0.23	2.05	0.59	0.75	0.11	0.81	0.09
	435—441	16.5	9.40	7.37	14.4	3.57	1.34	2.62	0.43	2.70	0.72	1.15	0.17	1.05	0.13
	495—501	15.9	4.24	7.18	12.8	2.57	1.23	2.05	0.23	2.06	0.57	0.77	0.10	0.76	0.08
	545—551	27.8	10.4	9.82	27.6	5.39	1.71	5.02	0.76	4.70	1.08	2.08	0.27	1.70	0.22
595—601	39.3	19.3	10.7	43.7	8.25	1.67	8.16	1.43	7.27	1.54	3.77	0.53	2.79	0.40	
硅质钙质软泥	615—621	47.2	24.0	14.0	55.2	12.4	2.24	10.7	1.88	9.92	2.09	5.15	0.70	3.90	0.55
	675—681	17.6	5.65	7.22	15.2	2.82	1.42	2.43	0.17	2.55	0.61	0.89	0.09	1.02	0.11
	725—731	42.7	17.6	20.7	37.7	11.1	4.12	6.23	0.93	7.36	2.00	3.13	0.53	3.29	0.39
	785—791	33.1	14.6	11.6	33.7	7.61	2.19	6.05	0.85	5.96	1.35	2.76	0.33	2.42	0.31
	815—821	47.8	24.4	15.2	54.9	14.7	2.70	10.7	1.75	10.2	2.16	5.18	0.67	4.09	0.55
	855—861	21.2	8.17	7.96	19.5	3.61	1.57	3.22	0.25	3.22	0.74	1.21	0.12	1.30	0.15
	885—891	41.7	16.5	17.0	38.3	9.30	3.43	6.75	0.82	7.26	1.80	3.17	0.40	3.15	0.38

表 2 可以看出轻、重稀土的分异程度在不同沉积物之间也不同。从深海粘土-硅质软泥-硅质钙质软泥-钙质软泥, $[La/Lu]_n$ 比值[北美页岩标准化的 La/Lu 比值 (Hogdahl et al., 1968)] 逐渐增高, 表明沉积物中轻稀土相对重稀土元素越来越富集。由上述讨论可知, 沉积物类型的差异(即矿物组成的不同)是导致稀土含量不同的主要因素。

由图 1 可以看出, 稀土元素总量与自生矿物蒙脱石、生物成因非晶质 SiO_2 、碎屑矿物斜长石等变化趋势基本一致; 而与方解石含量变化趋势相反。矿物与稀土总量的相关性也说明了这一点(表 3)。自生矿物(蒙脱石、钙十字沸石、重晶石等)、生物成因的非晶质 SiO_2 和碎屑矿物(斜长石等), 都与稀土总量呈极显著正相关(相关系数大于 0.9); 而钙质生物成因的方解石与稀土总量呈显著负相关。稀土总量与上述矿物大致呈线性关系(图 2), 与非晶质 SiO_2 也基本呈线性关系。

上述结果表明, 自生矿物和某些碎屑矿物以及非晶质 SiO_2 对稀土元素有一定的富集作用, 但富集能力并不相同, 由强而弱为蒙脱石 > 斜长石 > 重晶石 > 钙十字沸石、非晶质 SiO_2 , 而生物方解石则起了稀释的作用。这与 Martin 等(1976)的计算结果大致相同, 不过 Martin (1976) 及 Fleet (1984) 认为钙质生物对稀土元素也具有富集作用, 只是在成岩过程中将稀土元素再次释放, 对此应进行深入的研究。

表 2 各种类型沉积物的稀土平均含量 ($\times 10^{-6}$) 及 $[La/Lu]_{sh}$ 比值

Tab. 2 The average contents of REE ($\times 10^{-6}$) and the $[La/Lu]_{sh}$ ratio in different sediments in core CC48 from the East Pacific Ocean

元素	深海粘土	硅质软泥	硅钙质软泥	钙质软泥
La	108.66	96.31	32.86	23.91
Ce	74.06	50.39	15.29	9.47
Pr	26.46	23.75	10.76	9.16
Nd	140.00	121.61	33.79	22.70
Sm	29.29	26.32	8.02	4.34
Eu	3.30	2.88	1.93	1.49
Gd	29.34	25.82	6.41	4.01
Tb	5.34	4.43	0.94	0.59
Dy	27.83	23.81	6.14	3.78
Ho	5.58	4.90	1.34	0.96
Er	15.61	13.31	2.96	1.67
Tm	2.25	1.95	0.38	0.24
Yo	11.97	10.19	2.47	1.41
Lu	1.84	1.54	0.33	0.18
Σ REE	482.53	407.26	123.62	83.9
$[La/Lu]_{sh}$	0.90	0.94	1.29	11.94

表 3 稀土总量与矿物和非晶质相的 SiO_2 相关系数

Tab. 3 Coefficients of correlation between total REE contents and minerals or amorphous SiO_2

相关系数 ($n = 18$)	蒙脱石	钙十字沸石	非晶质 SiO_2	斜长石	重晶石	方解石
Σ REE	0.989	0.905	0.905	0.971	0.955	-0.922

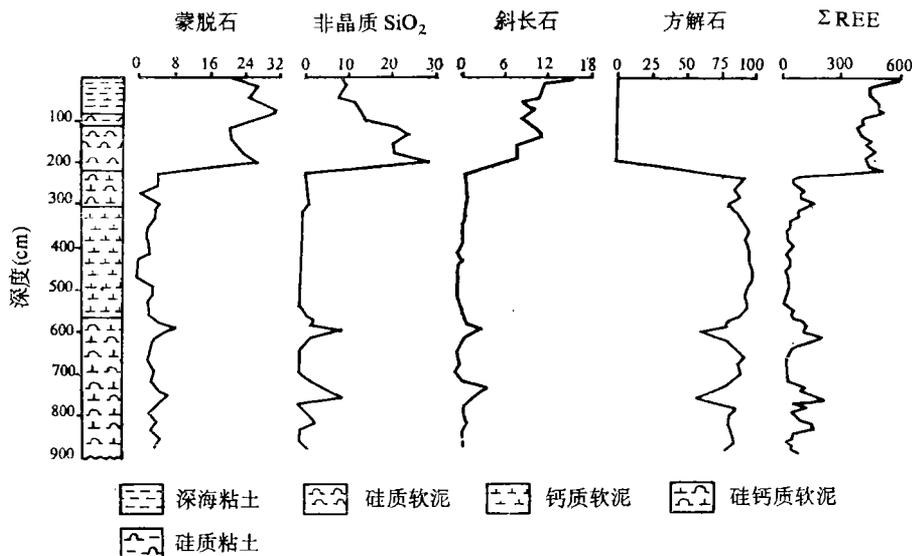


图 1 CC48 孔沉积物矿物和非晶质 SiO_2 含量 (%) 及稀土总量 ($\times 10^{-6}$) 的变化曲线

Fig. 1 Distributions of minerals and amorphous SiO_2 (%) and total REE ($\times 10^{-6}$) in core CC48 from the East Pacific Ocean

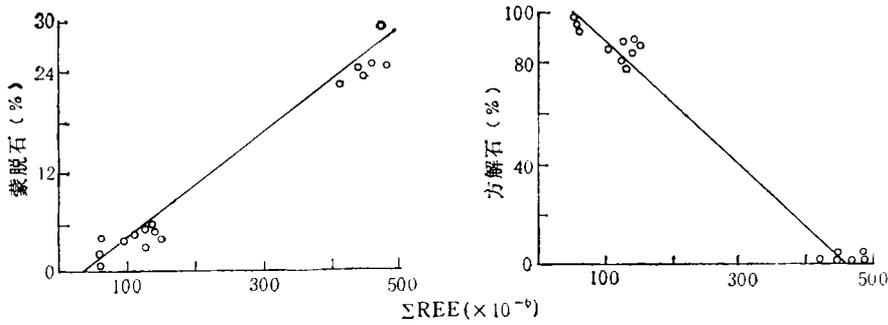


图 2 稀土总量与蒙脱石和方解石含量相关图

Fig. 2 Relationship between total REE contents and montmorillonite and calcite contents in core CC48 from the East Pacific Ocean

2.2 稀土元素与地层划分 CC48 孔稀土元素在柱状上的变化主要取决于沉积物组成和沉积作用,特别是后者又与沉积时的环境条件有关。因而稀土在柱状上的变化情况可反映出沉积作用和物质来源的变化,可作为地层划分的依据。

根据古地磁资料和微古生物化石带确定,CC48 岩芯划分为两部分:0—80cm 为更新统,80—892cm 为早中新统,在 80cm 处存在大的沉积间断。稀土元素含量随深度的变化,不仅反映了这个界线,而且可以更细致地划分早中新世地层(图 3)。从图 3 可以看到,整个岩芯被划分为 5 层:(1)0—86cm;(2)86—230cm;(3)230—608cm;(4)608—

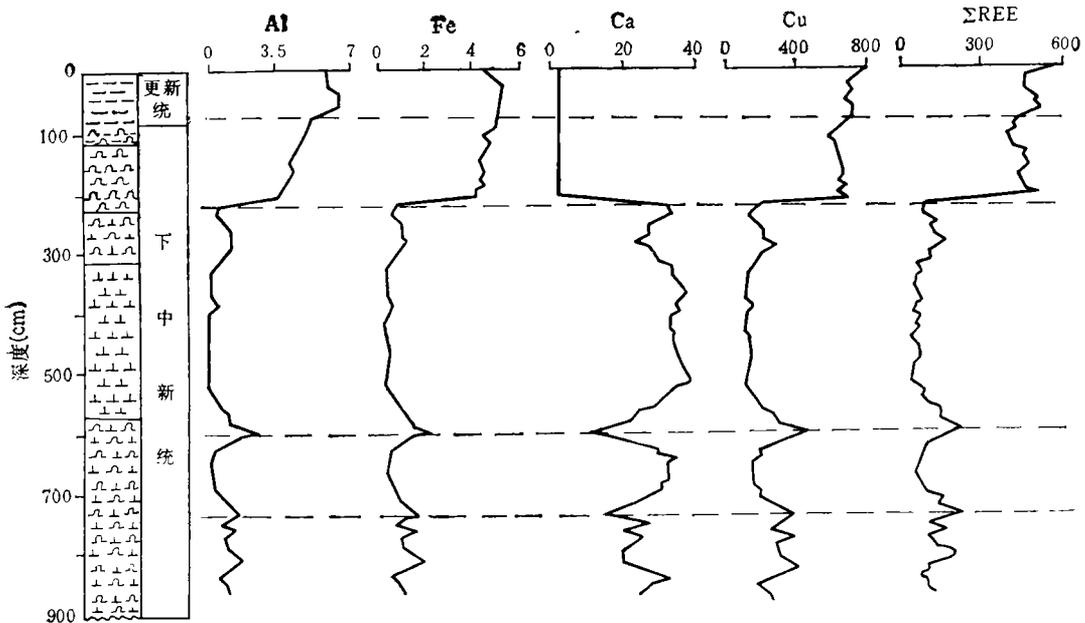


图 3 CC48 孔 Al, Fe, Ca, Cu 及 Σ REE 的变化曲线 (Σ REE 和 Cu 的含量单位为 $\times 10^{-6}$; Al, Fe, Ca 为 %)(图例同图 1)

Fig. 3 Distributions of Al, Fe, Ca(%), Cu and total REE ($\times 10^{-6}$) in core CC48 from the East Pacific Ocean

748cm; (5) 748—892cm。这个划分与岩性的划分大体一致,而且较之更为详细。

除稀土元素外,其他一些元素的柱状变化也反映出地层的变化,为稀土元素的地层划分提供了佐证。具体而言, Al, Fe, Mg, Ti, Mn, P, Na, K, Cu, Zn, Co 和 Ba 的变化与 Σ REE 一致, Ca, Sr 的变化与之相反¹⁾,图 3 给出了 Al, Fe, Ca 及 Cu 的变化曲线。

可见,对于岩性变化明显或不明显的深海岩芯,稀土元素及其他一些元素的柱状变化能够证实以古地磁和微古生物为基础的地层界线,同时还能揭示这些手段所不能划分的微地层界线,为深海沉积物地层划分提供较精确的资料,这无疑表明元素地层学在古海洋学研究中有着广阔的应用前景(同济大学海洋地质系,1989)。

2.3 稀土分异与沉积环境演化

由于稀土元素具有“镧系收缩”及价态变化的特征,因而它们在不同的环境条件下表现出不同的分异特征(王中刚等,1989; Henderson, 1984),如轻、重稀土的分异, Ce, Eu 异常等。根据稀土元素在柱状上的分异特征的变化可以推断沉积环境随时间的演化。

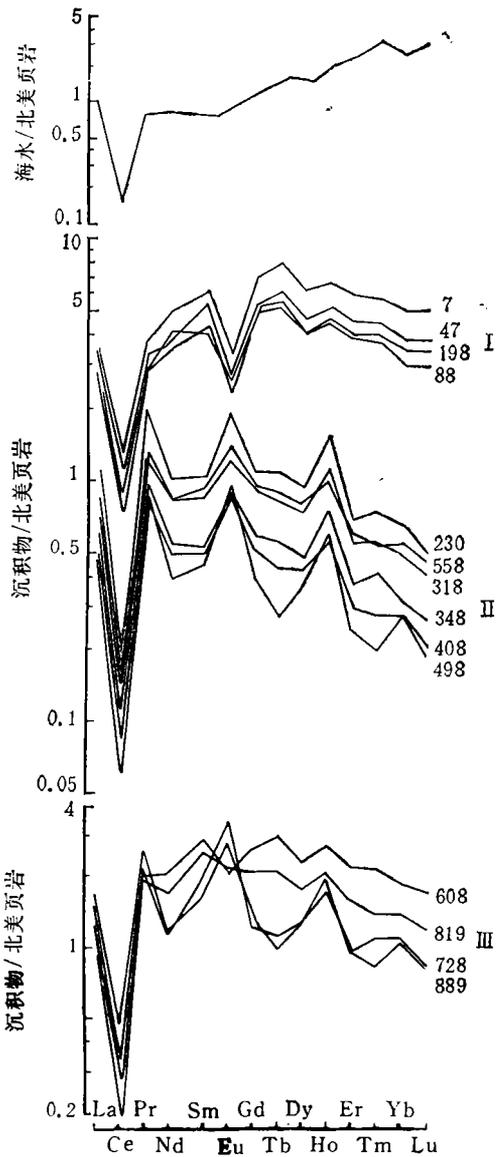


图 4 CC48 孔沉积物、海水及北美页岩标准化稀土配分模式(海水据 Hogdahl et al., 1968)

Fig. 4 The REE patterns of core CC48 sediments, sea water and North American shale-normalized

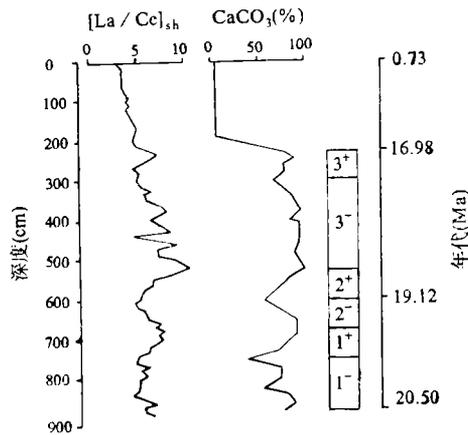


图 5 CC48 孔 $[La/Ce]_{sh}$ 比值及 $CaCO_3(\%)$ 变化曲线

Fig. 5 Distributions of $[La/Ce]_{sh}$ ratio and $CaCO_3(\%)$ in core CC48 from the East Pacific Ocean

1) 许东禹等,太平洋中部沉积史,地质出版社。(待出版)

首先, CC48 孔沉积物的稀土配分模式与海水的稀土配分模式非常相似, 4 种类型沉积物的共同特点是, 曲线形态为具有 Ce 负异常的轻稀土亏损型(图 4), 表明沉积物中的 REE 主要来源于海水, 也即自生矿物和生物组分是沉积物中 REE 的主要提供者。

从图 4 可以看到, CC48 孔沉积物与海水的稀土配分模式还存在一定的差异, 主要表现在 Eu-Lu 曲线的斜率上。海水的 Eu-Lu 曲线斜率为正, 沉积物的基本为负, 反映出沉积物较海水富轻稀土元素, 即生物和自生矿物组分对轻稀土有较强的富集能力。在 CC48 孔沉积物中, 随着深度及沉积物类型的变化, Ce, Eu 异常和轻、重稀土分异特征发生变化。Ce 和 Eu 异常分别用公式

$$\delta Ce = \frac{2(Ce)_{sh}}{(La)_{sh} + (Pr)_{sh}}, \quad \delta Eu = \frac{2(Eu)_{sh}}{(Sm)_{sh} + (Gd)_{sh}} \quad (\text{赵振华, 1986})$$

[(Ce)_{sh} 表示北美页岩标准化后的浓度]计算得到, $\delta Ce, \delta Eu > 1$ 为正异常; < 1 为负异常; $= 1$ 为无异常, 轻、重稀土分异程度用 $[La/Lu]_{sh}$ 表示。根据这些参数的柱状变化, 将 CC48 岩芯沉积物所处的沉积环境划分为以下 3 种类型。

I. δCe 在 0.184—0.338 之间变化, δEu 在 0.45—0.542 之间变化, $[La/Lu]_{sh}$ 在 0.709—1.106 之间变化, 即沉积物具有 Ce, Eu 负异常, 轻、重稀土分异不明显, 属于 CCD 面之下的非钙质沉积环境, CC48 孔 0—230cm 沉积即为这种环境。

II. δCe 在 0.072—0.166 之间变化, δEu 在 1.607—2.348 之间变化, $[La/Lu]_{sh}$ 在 1.370—2.980 之间变化, 沉积物具有显著的 Ce 负异常和 Eu 正异常, 轻、重稀土强烈分异, 属于 CCD 面之上的钙质沉积环境, CC48 孔 230—608cm 沉积为该类型环境。

III. δCe 负异常强度介于 I, II 类型之间, Eu 出现弱的负异常, 轻、重稀土分异程度也介于 I, II 类之间, CC48 孔 608—809cm 沉积属于此种环境, 发育一套硅钙质软泥沉积, 为 CCD 面之上的硅钙生物和粘土混合沉积环境。

可见, 由下而上, 从早中新世到更新世, CC48 孔所在地区沉积环境经历了由硅钙生物和粘土混合环境—钙质沉积环境—非钙质沉积环境的演化历史。这种沉积环境的变化是由沉积区古海洋边界条件的变化决定的, 稀土元素特征的变化对此反映非常明显。

Ce 异常的强度除反映物质来源外, 还与氧化还原条件有密切的关系, 海洋环境尤其如此。一般说来, 在氧化条件下, Ce^{3+} 转变为 Ce^{4+} 形成 $Ce(OH)_4$ 沉淀, 致使海水中亏损 Ce, 造成 Ce 的负异常, 类似地, 海洋自生矿物与生物碎屑中也亏损 Ce (Piper, 1974)。Liu 等 (1988) 认为只有深海碳酸盐沉积中的 Ce 异常才能有效地反映古海洋氧化还原条件, 而且, Ce 的负异常越强烈, 氧化程度越高。CC48 孔沉积物的 Ce 异常沿深度变化较大, 在 230—892cm 之间的 Ca 质沉积物段变化尤为强烈。我们发现, $[La/Ce]_{sh}$ 比值对 Ce 异常的反映更为灵敏, 因而采用 $[La/Ce]_{sh}$ 比值来表示 Ce 异常的大小, $[La/Ce]_{sh}$ 比值愈大, Ce 负异常越大, 沉积物岩性段的氧化程度也越高。图 5 表明, 在 230—892cm 之间, $[La/Ce]_{sh}$ 呈旋回性变化, 表现为高、低、高 3 个变化旋回, 指示了早中新世时期沉积环境的氧化强度经历了由强变弱又转强的 3 个旋回。具体表现为 1⁻ (—表示 $[La/Ce]_{sh}$ 比值由高变低, 下同): 从 892—758cm, $[La/Ce]_{sh}$ 值由 5.770 降至 4.155; 1⁺ (+表示 $[La/Ce]_{sh}$ 比值由低变高, 下同): 从 758—698cm, $[La/Ce]_{sh}$ 比值由 4.155 增至 7.137。2⁻: 698—608cm, $[La/Ce]_{sh}$ 比值由 7.137 降至 4.196; 2⁺: 608—528cm, $[La/$

$[Ce]_{h}$ 比值由 4.196 增至 9.04。3⁻: 528—298cm, $[La/Ce]_{h}$ 比值由 9.04 降至 4.534; 3⁺: 298—230cm, $[La/Ce]_{h}$ 比值由 4.534 增至 6.849。沉积环境在 698, 528 和 230cm 处氧化强度较强,而在 758,608 和 298cm 处氧化强度最弱。

太平洋中部和东部的古海洋学研究表明,早中新世以来,该区受到较强烈的南极底层流的影响。底层流是洋底氧气的供应源,温度越低,南极底层流越活跃,相应地,沉积盆地的氧化条件越强。CC48 孔早中新世氧化还原强度的旋回性变化反映了古温度和底层流流动强度呈旋回性变化,也就是说,在早中新世时该区曾 3 次达到较低温度和存在强的底层流活动。

CC48 孔沉积物 $CaCO_3$ 的旋回性变化与 $[La/Ce]_{h}$ 比值的旋回性变化有良好的对应关系(图 5)。赤道太平洋 $CaCO_3$ 的旋回性变化与温度有关,即温度低时, $CaCO_3$ 含量高;反之 $CaCO_3$ 含量低。据此可以推测,CC48 孔中 698,528 和 230cm 处为低温环境,对照 $[La/Ce]_{h}$ 比值曲线可知,这几处也正是氧化强度较强时期。可见, $[La/Ce]_{h}$ 比值不仅能反映氧化还原条件的变化,而且也能揭示古温度和底层流强度的变化。

3 结论

通过上面对太平洋东部 CC48 孔沉积物稀土元素特征的系统研究,得出以下结论。

3.1 稀土元素含量高低取决于沉积物类型。沉积物中的自生矿物如蒙脱石、钙十字沸石、重晶石及碎屑矿物如斜长石等对稀土元素有较强的富集能力,生物成因的非晶质 SiO_2 和 $CaCO_3$ 也具富集能力,但是在成岩过程中,钙质生物分解释放稀土元素,从而使 $CaCO_3$ 变为稀土元素的稀释剂,导致沉积物中 $CaCO_3$ 含量越多,稀土含量越低。

3.2 稀土元素在柱状上的变化可以作为地层划分的依据。据此将 CC48 孔岩芯划分为 5 层,这一划分可与古地磁地层划分和微古生物地层划分对比,而且可以更为细致地划分出地层界线。也就是说,稀土元素具有元素地层学意义。

3.3 稀土元素在柱状上的变化可反映沉积环境随时间演化的特征。据 Ce 异常、Eu 异常和 $(La/Ce)_{h}$ 比值的变化,将 CC48 孔的沉积环境划分为 I, II, III (CCD 之下的非钙质沉积环境、CCD 之上的钙质沉积环境和 CCD 之上的硅钙生物与粘土混合沉积环境) 3 种类型。又据 $(La/Ce)_{h}$ 比值的变化,推断出该区在早中新世时,温度、南极底层流强度和氧化还原条件表现出 3 个旋回性变化。

参 考 文 献

- 王中刚等, 1989, 稀土元素地球化学, 科学出版社(北京), 535。
同济大学海洋地质系, 1989, 古海洋学概论, 同济大学出版社(上海), 148—183。
赵振华, 1986, 某些常用稀土元素地球化学参数的计算方法及其地球化学意义, 地质地球化学, 3: 11—14。
Fleet, A. J., 1984, Aqueous and Sedimentary Geochemistry of the Rare Earth Elements, Elsevier Science Publishers B. V. (Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo), pp.343—373。
Henderson, P., 1984, General Geochemical Properties and Abundances of the Rare Earth Elements, Elsevier Science Publishers B. V. (Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo), pp. 1—32。
Hogdahl, O. T. et al., 1968, Neutron activation of lanthanide elements in seawater, *Adv. Chem. Ser.*, 73: 308—325。
Liu, Y. G. et al., 1988, Cerium: A chemical tracer for paleo oceanic redox conditions, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 52: 1361—1371。
Martin, J. M. et al., 1976, Rare earth element supply to the ocean, *J. Geophys. Res.*, 26: 51—63。
Piper, D. Z., 1974, Rare earth elements in ferromanganese nodules and other marine phases, *Geochim.*

et Cosmochi. Acta, **38**: 1002—1007.

THE REE GEOCHEMISTRY OF SEDIMENTS IN CORE CC48 FROM THE EAST PACIFIC OCEAN

Liu Jihua, Zhang Lijie, Liang Hongfeng

(*Institute of Marine Geology, Ministry of Geology and Mineral Resources, Qingdao 266071*)

ABSTRACT

The studies of the REE geochemistry of sediments of core CC48 taken from the East Pacific Ocean, revealed that (1) Vertically downward, the sediments of core CC48 change from pelagic clay to siliceous ooze to calcareous ooze to silicalcareous ooze. The REE contents were distinct in different types of sediments. Clay had the highest REE concentration, calcareous ooze the lowest. There were strong relationships between the REE contents and authigenic minerals such as smectite, phillipsite and barite and detrital plagioclase and biogenic amorphous SiO_2 , CaCO_3 . They, except CaCO_3 , have major roles in REE enrichment. (2) The sharp changes of the REE contents in depth divided core CC48 into 5 layers that provided information for deep sea stratigraphic division. (3) The REE fractionation such as negative Ce anomaly, Eu anomaly and the fractionation between light REE and heavy REE $(\text{La}/\text{Lu})_{\text{ch}}$ show that three types of sedimentary environments existed since early Miocene (above CCD, below CCD and near CCD). The Ce depletion $(\text{La}/\text{Ce})_{\text{ch}}$ showed that, in early Miocene, sedimentary redox conditions changed in three cycles that reflect the cyclic changing of paleoclimate and the effects of AABW.

Key word Rare earth element Geochemistry Sediment Paleoceanographic environment East Pacific Ocean