

四川盆地茅一段含海泡石层系稀土元素 δEu 负异常成因

郭嘉欣¹, 宋金民¹, 刘树根^{1,2}, 李智武¹, 叶玥豪¹, 杨迪¹, 金鑫¹, 任杉¹, 王佳蕊¹, 张钊益¹, 邵兴鹏¹, 张祖兵¹, 杨绍海¹, 罗平^{1,3}

1. 油气藏地质及开发工程全国重点实验室(成都理工大学), 成都 610059

2. 西华大学, 成都 610039

3. 中国石油勘探开发研究院, 北京 100083

摘要【目的】铕(Eu)元素为一种变价稀土元素, 可作为古海洋重建的指标。四川盆地中二叠统茅口组一段(以下简称茅一段)内 δEu 呈现负异常特征, 但其成因尚不明确。**【方法】**通过野外剖面实测、岩心观察、薄片鉴定、主量元素、微量元素、微区碳、氧同位素和稀土元素等分析, 划分茅一段岩石类型, 总结不同岩性的 δEu 负异常特征, 在恢复茅一段古环境的基础上, 建立茅一段含海泡石层系 δEu 负异常的成因模式。**【结果】**茅一段主要为泥岩—泥质灰岩—灰岩韵律层, 泥岩和泥质灰岩中多赋存层状、透镜状海泡石, 灰岩中多赋存星点状海泡石, 三类岩石稀土元素配分曲线均呈现 δEu 负异常, 且泥岩>泥质灰岩>灰岩; 在凉水范围内, 随着温度升高和海泡石含量增加, δEu 负异常程度增大, 且纵向上 Sr/Cu、 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 等古环境指标的变化趋势与 δEu 具有良好的同步性。根据古环境以及 Eu^{3+} 在文石—黏土矿物—有机质中的分馏特征, 建立 δEu 负异常的成因模式。茅一段含海泡石层系为凉水环境, 古海水温度介于 5 °C~15 °C。海水中 Eu 元素主要与 CO_3^{2-} 络合, 以 $[\text{Eu}](\text{CO}_3)_2$ 存在, 其释放的自由离子替代 Ca^{2+} , 并被海泡石和有机质吸附。**【结论】**研究揭示了凉水环境下的海泡石差异络合控制了 δEu 负异常的形成, 这是一种新的解释。灰岩沉积期, 古海水温度为 5.46 °C~16.71 °C, Eu^{3+} 数量少且分配系数低, 难以进入文石晶格, 造成 δEu 负异常; 泥质灰岩沉积期, 古海水温度为 6.60 °C~17.70 °C, 海泡石大量沉积, 选择性吸附 $\text{Sm}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 后形成不稳定的外层络合物, 而 Tb^{3+} 被吸附后形成稳定的内层络合物, 且海泡石吸附的 REEs 量远超文石晶格中的量, 这加剧了 δEu 相对亏损; 泥岩沉积期, 古海水温度为 9.00 °C~17.42 °C, 海泡石则与有机质协同吸附 Tb^{3+} , 致使 δEu 负异常进一步加剧。成岩期, 络合物的稳定性升高, δEu 保持负异常特征。

关键词 δEu 负异常; 成因模式; 含海泡石层系; 茅一段; 四川盆地

第一作者 郭嘉欣, 女, 2001年出生, 硕士研究生, 碳酸盐岩沉积与储层地质学, E-mail: 3541641072@qq.com

通信作者 宋金民, 男, 教授, E-mail: songjinmin2012@cdut.edu.cn

中图分类号: P512.2 **文献标志码:** A

0 引言

碳酸盐岩中的稀土元素特征可作为古海洋重建的指标, 对重建古海水氧化还原条件及古气候条件具有重要意义(王宇航等, 2018)。稀土元素的总量(ΣREE)、配分型式、稀土元素异常等指标常用于示踪沉积的介质特征和氧化还原环境等(胡安平等, 2025), 反之, 沉积环境方面的差异也可用于指示稀土元素异常的成因。铕(Eu)元素为一种变价稀土元素, 以正二价、正三价或混合价态存在, 地质过程中与其他稀土元素发生分离的行为称为“Eu异常”, 用符号 δEu 表示, $\delta\text{Eu}<1$ 即为Eu负异常(赵彦彦等, 2019)。 δEu 负异常特征在地质历史中普遍存在, 且成因解释也较为多样。近期在对茅一段含海泡石层系的研究中, 发现 δEu 负异常与冰期具有较好的对应关系, 震旦纪灯影期Vingerbreek和Baikonur两次小冰期、赫南特冰期(奥陶纪

34 一泥盆纪)、晚古生代冰期(石炭纪—二叠纪)和晚新生代冰期中 δEu 多呈现负异常(宋金民等, 2025a)。
35 诸如四川盆地峨边地区震旦系灯影组三段泥岩和页岩的 δEu 均值分别为0.83及0.75, 其成因被解释为花岗斑
36 岩物源(冯明友等, 2017); 川东—渝北地区石炭系黄龙组泥—微晶灰岩和微晶白云岩的 δEu 均值分别为0.53
37 和0.82, 其成因被解释为 Eu^{3+} 在还原性或低温流体中转化成 Eu^{2+} 而被迁移贫化(胡忠贵等, 2009)。中二叠统
38 的 δEu 负异常特征也见诸报端, 如广西罗城中二叠统茅口组透镜状灰岩的 δEu 为0.53~0.74, 平均为0.66, 其
39 成因被解释为花岗岩物源(陈晓青等, 2018); 黔北地区茅口组泥晶灰岩的 δEu 均值为0.63, 微晶白云岩 δEu
40 均值为0.79, 其成因被解释为还原环境和Eu自身的晶体化学性质(王帅等, 2019); 四川盆地茅口组一段泥
41 岩的 δEu 为0.88~0.99(平均为0.93), 泥质灰岩的 δEu 为0.71~0.94(平均为0.82), 灰岩的 δEu 为0.76~0.99(平
42 均为0.87), 其成因被解释为低温凉水环境(宋金民等, 2025a)。总体来说, δEu 负异常多与低温、还原的沉
43 积环境或花岗岩母岩密切相关(Nakada *et al.*, 2017; 贾智彬等, 2018; 宋金民等, 2025a)。

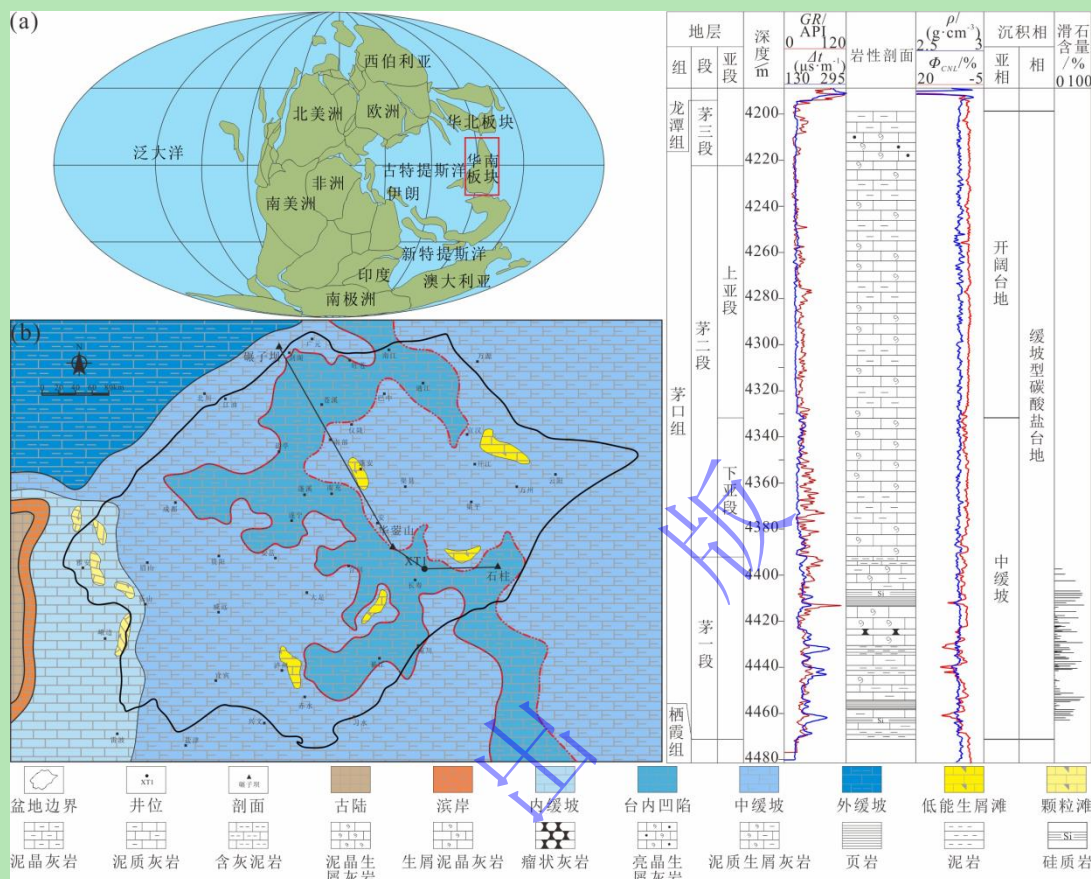
44 四川盆地茅一段为低温、还原的凉水沉积环境, 富集大量特殊黏土矿物海泡石和有机质(宋金民等,
45 2022, 2025b), 不仅对 δEu 造成影响, 还对稀土元素产生差异吸附作用(Wu *et al.*, 2023; Bishop *et al.*, 2024)
46 , 但目前对于茅一段含海泡石层系的稀土元素的研究偏少, 且其 δEu 负异常特征与成因尚不明确。鉴于此,
47 本文在对茅一段含海泡石层系古环境恢复的基础上, 结合海泡石和有机质的吸附性能, 总结 δEu 负异常特征,
48 分析 δEu 负异常在凉水环境中的成因机制, 探讨其对凉水环境的指示意义。

49 1 区域地质概况

50 二叠纪(298.9~251.9 Ma)是显生宙格局发生重大转变的时期, 其间发生了Pangea超级大陆的聚合、峨
51 眉山大火成岩省的集中喷发和晚古生代冰期(LP1A)等全球或区域地质事件(宋金民等, 2024a)。晚古生
52 代冰期在二叠纪被划分为P1-P4冰期(Yong *et al.*, 2024)。空谷期中晚期(相当于栖二段沉积期)大火成岩
53 省的活动使气候变暖, 整体处于间冰期; 随后大火成岩省休眠和玄武岩风化引发 CO_2 的消耗, 转而进入罗德
54 期(相当于茅一段沉积期)P3冰期, 气候转入温凉(Yong *et al.*, 2024), 冈瓦纳大陆及其周缘地块上广泛
55 形成凉水碳酸盐岩沉积(宋金民等, 2024a, 2025a)。四川盆地所在的华南板块在中二叠世位于低纬度地区,
56 东邻泛大洋, 西邻古特提斯洋(Scotese, 2014)(图1a)。勉略洋扩张和峨眉地幔柱隆升导致构造—沉积分
57 异, 形成“两台一凹”的格局(刘树根等, 2022)。南江—通江和广元—长寿一带为凹陷区, 海泡石沉积较
58 厚; 川西北—蜀南和川东北台地区海泡石沉积较薄(刘树根等, 2022)。茅口组沉积期为碳酸盐岩缓坡沉积
59 模式, 进一步划分为外缓坡、中缓坡和内缓坡(刘树根等, 2022; 倪超等, 2024; 宋金民等, 2024a)。

60 依据岩性和电性特征, 茅口组自下而上可分为茅一段、茅二段、茅三段和茅四段(宋金民等, 2024a)。
61 茅一段沉积期发生大规模海侵, 以中缓坡沉积相为主, 古地貌高点处局部发育低能滩体(图1b), 为泥岩—
62 泥质灰岩—灰岩的韵律层, 发育“眼皮眼球”状构造, 见层状硅质岩和硅质结核; 电性特征表现为锯齿状
63 高自然伽马值、中—低补偿中子值, 具高尖点, 高声波时差(图1c); 茅二段沉积期开始发生海退, 为中—
64 内缓坡沉积, 下段以泥晶生屑灰岩为主, 局部含泥晶灰岩、泥质灰岩, 电性特征表现为锯齿状中—高自然
65 伽马值, 中—低声波时差和中—低补偿中子; 茅二段后期演变为开阔台地模式, 沿着盐亭—南部—广安—
66 长寿一带发育台地边缘滩, 以泥晶生屑灰岩和泥晶灰岩为主; 电性特征表现出低自然伽马值、低补偿中子

67 和低声波时差的特征；沿着广元—开江—利川一带为孤峰段，以硅质泥岩、硅质灰岩为主；茅三段和茅四
 68 段沉积期持续海退，以亮晶生屑灰岩和泥晶灰岩为主，苍溪—南部—渠县—梁平一带为台地边缘滩，广元
 69 一巴中一带继承为孤峰段（易海永等，2024）；电性特征为高自然伽马、低电阻率值。受东吴运动影响，遭
 70 受不同程度剥蚀，仅在川西南及川东部分地区有残留（倪超等，2024）。



71 图1 四川盆地中二叠统茅一段古地理图及典型钻井柱状图（据宋金民等，2024b修改）

72 (a) 中二叠世全球板块分布；(b) 四川盆地茅一段岩相古地理图；(c) 四川盆地茅口组典型钻井综合柱状图

73 Fig.1 Paleogeographic map and representative columnar section of the Mao-1 member in the Middle Permian, Sichuan Basin

74 (modified from Song *et al.*, 2024b)

75 2 样品与实验

76 本文的样品来自碾子坝、华蓥山、石柱剖面 and XT1 井岩心，共计 109 个。其中灰岩 67 块（碾子坝剖面 20
 77 块、华蓥山剖面 23 块、石柱剖面 9 块、XT1 井 15 块），泥质灰岩 32 块（其中碾子坝剖面 8 块、华蓥山剖面 8 块、
 78 石柱剖面 4 块、XT1 井 12 块）和泥岩 10 块（其中碾子坝剖面 2 块、华蓥山剖面 5 块、石柱剖面 1 块、XT1 井 2 块）
 79 。样品被研磨为 200 μm 粉末后分别进行碳、氧同位素、铈同位素、主量、微量元素、稀土元素和 X 射线衍射
 80 分析测试。碳、氧同位素在成都理工大学油气藏地质及开发工程全国重点实验室完成，实验仪器为 Finnigan
 81 MAT 253 质谱仪，测试精度优于 0.1%（V-PDB 标准）；铈同位素在成都理工大学油气藏地质及开发工程全国
 82 重点实验室完成，实验仪器为德国产热电离质谱仪，型号为 Triton PLUS，测试误差为 $\pm 5 \times 10^{-6}$ ；主量/微量、
 83 稀土元素测试在四川省科源工程技术测试中心完成，实验仪器为美国 PerkinElmer 公司生产的 ICP-MS；X 射
 84 线衍射实验在中国地质调查局成都地质调查中心完成，实验仪器为 X 射线衍射仪（XPRT PRO）。
 85

86 3 岩石学特征

87 四川盆地茅一段主要为含海泡石层系沉积，由泥岩、泥质灰岩和灰岩构成韵律层产出（图2a, b），局
88 部夹薄层状硅质岩和硅质结核（图2c）。其内赋存海泡石、滑石类黏土矿物，为茅一段的特殊黏土矿物。海
89 泡石属2:1型层链状富镁硅酸盐矿物（化学式为 $Mg_8Si_{12}O_{30}(OH)_4(H_2O)_4 \cdot 8H_2O$ ），多赋存于茅一段泥岩和泥质
90 灰岩中，在扫描电镜下多呈纤维状（图2d），Mg/Si比值介于0.607~0.670（宋金民等，2024b）。滑石为2:1型
91 层状富镁硅酸盐矿物，化学式为 $Mg_3SiO_{10}(OH)_2$ ，同样赋存于泥岩和泥质灰岩中，剖面尺度上呈眼皮状或层
92 状，岩心和薄片尺度下呈层状、透镜状、星点状和生屑状产出，扫描电镜下以片状集合体的形态存在（图
93 2e, f），Mg/Si介于0.607~0.670（宋金民等，2024b）。海泡石在富硅、富镁和贫铝的碱性环境下可直接通过
94 化学沉淀形成（Tosca *et al.*, 2011），而滑石由海泡石在成岩阶段的转化形成（陈芸菁等，1985；任磊夫，
95 1988；Tosca *et al.*, 2011；Cai *et al.*, 2019；宋金民等，2024b）。

96 宏观上，含海泡石层系多以“眼皮一眼球”状产出。其中，泥岩为黑色极薄层状（图2g），单层厚约1~2
97 cm，其内富含海泡石（滑石）；泥质灰岩为深灰色薄层状，单层厚约5~10 cm，岩心上可见黑色层状海泡石
98 （滑石）（图2h），偶见透镜状海泡石（滑石）；灰岩为灰色中层状，单层厚约10~20 cm，岩心上见黑色透镜
99 状和星点状海泡石（滑石）（图2i）。

100 镜下特征表明，泥岩中见大量海泡石（滑石）呈层状（图2j）；泥质灰岩以灰泥支撑为主，生屑含量介
101 于30%~50%，以介壳、苔藓虫、有孔虫等为主，普遍破碎，略呈定向排列（图2k），偶见生屑颗粒组成的粒
102 序结构（图2l）；生屑间被泥质和灰泥充填；可见层状或透镜状海泡石（滑石）（图2m），含量约10%~25%；
103 灰岩亦以灰泥支撑结构为主，生屑含量约10%~30%，以介形虫、有孔虫、苔藓虫、腕足等异养生物为主，
104 生屑保存完整，生屑间为灰泥充填；多见星点状海泡石（滑石）（图2n），含少量透镜状海泡石（滑石）（图
105 2o），含量介于5%~15%。

106 全岩XRD分析表明，茅一段含海泡石层系主要由方解石、石英、海泡石（滑石）、少量白云石和黄铁矿
107 以及其他黏土矿物（如伊利石、蒙脱石、绿泥石等）组成（图3）。茅一段海泡石已向滑石发生转化。泥岩
108 中海泡石（滑石）含量为21.55%~26.00%（平均为23.24%），方解石含量为47.00%~70.87%（平均为62.95%）
109 ，白云石含量为0~18%（平均为6.00%），石英含量为6.00%~7.47%（平均为6.81%）；泥质灰岩中海泡石（滑
110 石）含量为2.00%~19.00%（平均为11.90%），方解石含量为52.00%~83.14%（平均为71.15%），白云石含量
111 为0~18.00%（平均为3.12%），石英含量为2.67%~10.28%（平均为5.87%），其他黏土矿物含量为0~20.00%（
112 平均为7.17%）；灰岩以方解石为主，含量为88.77%~99.45%（平均为96.31%），海泡石（滑石）含量低，仅
113 为0~2.05%（平均为0.62%），白云石含量为0~5.54%（平均为0.51%），石英含量为0.36%~7.14%（平均为1.91%）
114 ，其他黏土矿物含量为0~4.56%（平均为0.94%）。

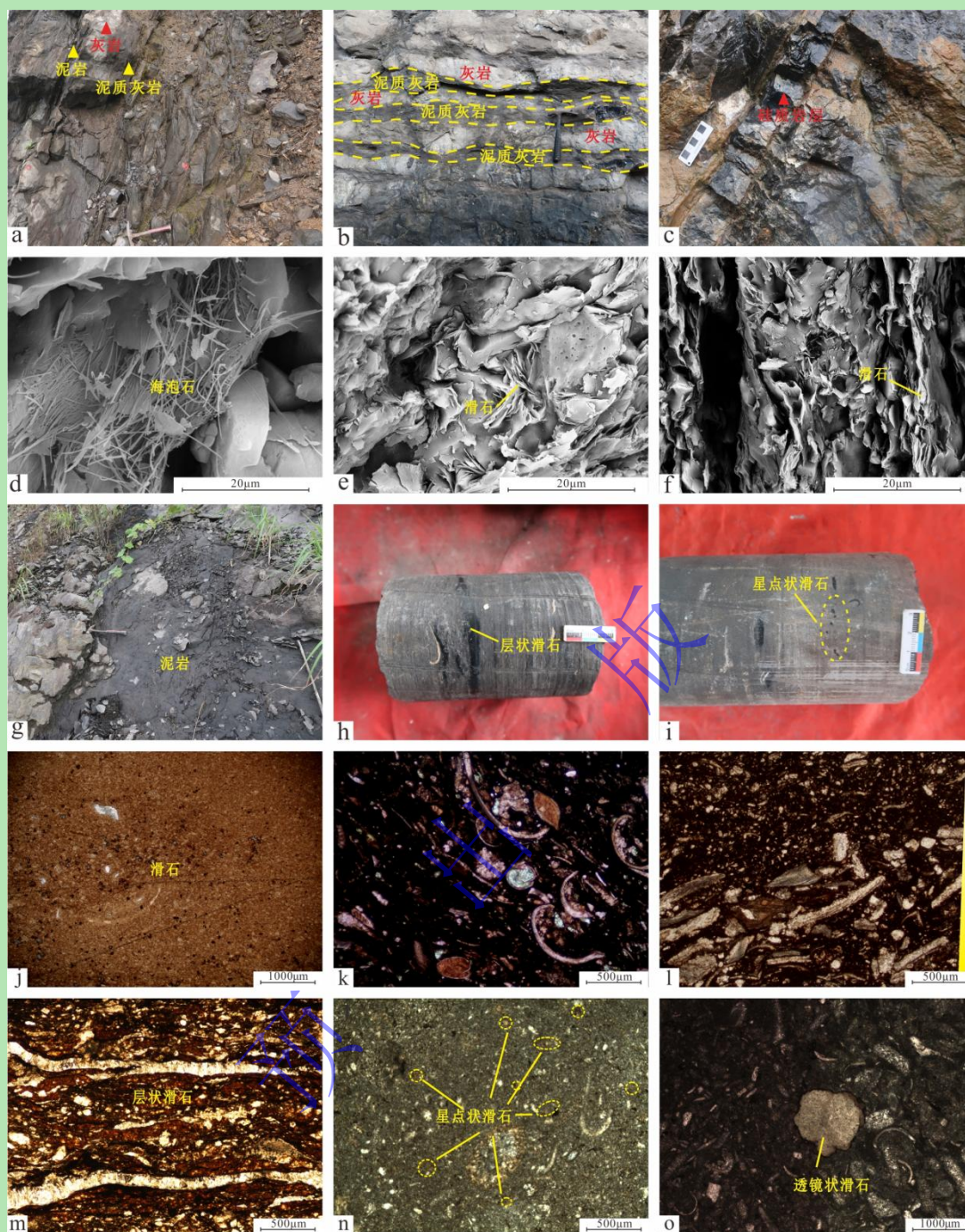


图2 四川盆地茅一段含海泡石层系岩石学特征图版

(a) 石柱剖面, 第20层, 泥岩—泥质灰岩—灰岩韵律层宏观特征; (b) 华蓥山剖面, 第5层, 泥质灰岩与灰岩形成“眼皮—眼球”状构造; (c) 碾子坝剖面, 第24层, 硅质岩层; (d) 石柱剖面, 第35层, 纤维状海泡石, $\times 24\ 000$, 扫描电镜; (e) 华蓥山剖面, 第10层, 片状滑石, $\times 6\ 000$, 扫描电镜; (f) 华蓥山剖面, 第14层, 片状滑石, $\times 6\ 000$, 扫描电镜; (g) 石柱剖面, 第27层, 泥岩层; (h) XT1井, 4 412.50 m, 泥质灰岩, 层状滑石; (i) XT1井, 4 395.00 m, 泥质灰岩—灰岩韵律层, 灰岩中发育星点状滑石; (j) 石柱剖面, 第27层, 泥岩, 发育大量滑石, $\times 2.5$, 单偏光; (k) C20井, 3 473.58 m, 泥质灰岩, 生屑定向排列且破碎, $\times 5$, 单偏光; (l) 华蓥山剖面, 第8层, 泥质灰岩, 生屑颗粒向上变细, 形成正粒序构造, $\times 5$, 单偏光; (m) 华蓥山剖面, 第12层, 泥质灰岩, 层状滑石, $\times 5$, 单偏光; (n) 华蓥山剖面, 第14层, 灰岩, 星点状滑石, $\times 5$, 单偏光; (o) XT1井, 4 432.45 m, 灰岩, 透镜状滑石, $\times 5$, 单偏光

Fig.2 Petrological characteristics photographs and photomicrographs of the sepiolite-containing successions in the Mao-1 member, Sichuan Basin

115

116

117

118

119

120

121

122

123

124

125

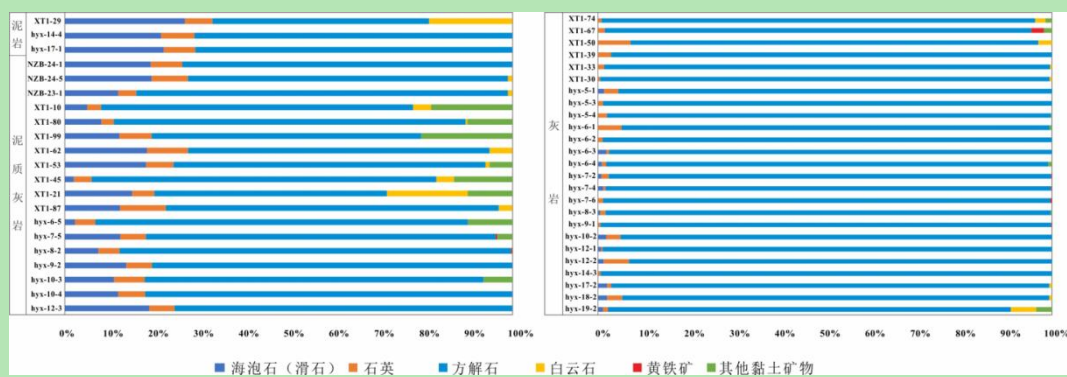


图3 四川盆地茅一段含海泡石层系矿物含量特征

Fig.3 Mineral content characteristics of the sepiolite-containing successions in the Mao-1 member, Sichuan Basin

126
127
128129 4 茅一段含海泡石层系稀土元素 δEu 异常特征

130 碳酸盐岩是记录海水地球化学成分的重要载体，基于其多种地球化学指标可有效重建古环境（沈冰等，
131 2025）。例如， I/Ca 比值可作为氧化还原条件的指示指标：当 $\text{I/Ca} > 2.6 \mu\text{mol/mol}$ 时，反映局部水体为氧化环
132 境；而 $\text{I/Ca} < 1.5 \mu\text{mol/mol}$ 则指示贫氧条件（沈树忠等，2024）。高 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值通常反映大陆风化作用的增强（Yong
133 *et al.*, 2024），而 $\delta^{13}\text{C}$ 的正偏则常指示有机碳埋藏增加和古生产力提高（Yong *et al.*, 2024）。稀土元素的含
134 量与配分模式能提供古气候、古水温及氧化还原状态等多种环境信息（胡安平等，2025）。

135 4.1 不同地质时期古环境指标与稀土配分模式对比

136 为进一步探讨茅一段含海泡石层系中 δEu 负异常的成因及其与其他环境指标之间的关联，笔者对比了震
137 旦纪灯影期至新近纪相似岩性的古环境指标与稀土元素配分模式（尤其关注Eu及其相邻元素），结果如图4
138 所示。

139 综合分析表明，在地质历史中，冰室气候时期常伴随 δEu 负异常的出现。这些时期全球平均温度通常低
140 于 20°C ，碳酸盐岩 I/Ca 值普遍低于 $1.5 \mu\text{mol/mol}$ ， $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值呈下降趋势，说明 δEu 负异常可能形成于低温、
141 贫氧且大陆风化较弱的环境。各时期具体指标如下：震旦纪灯影期Vingerbreek和Baikonur两次小冰期的泥岩
142 δEu 介于 $0.72\sim 0.98$ ，均值为 0.86 （宋金民等，2025a）；大气 O_2 含量为 $3\%\sim 12\%\text{PAL}$ （黄思静等，2015）； $\delta^{13}\text{C}$
143 介于 $-0.8\sim -0.7\text{‰}$ （黄思静等，2015）。赫南特冰期（奥陶纪）泥岩 δEu 介于 $0.76\sim 0.92$ ，均值为 0.85 ，灰岩 δEu
144 介于 $0.82\sim 0.94$ ，均值为 0.87 （宋金民等，2025a）；平均温度为 $9.5^\circ\text{C}\sim 17.2^\circ\text{C}$ （Scotese *et al.*, 2021）；大气
145 O_2 含量为 $7\%\sim 27\%\text{PAL}$ （Wang *et al.*, 2025）； I/Ca 比值 $< 1.3 \mu\text{mol/mol}$ （田力等，2023）； $\delta^{13}\text{C}$ 介于 $0\sim 1.78\text{‰}$ （黄
146 思静等，2015）， $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值为 $0.7081\sim 0.7089$ （朱日祥等，2025）；赫南特冰期（志留纪）泥岩 δEu 介于 $0.79\sim 0.98$ ，
147 均值为 0.93 （宋金民等，2025a）；平均温度为 $16^\circ\text{C}\sim 18.5^\circ\text{C}$ （黄思静等，2015），大气 O_2 含量为 $27\%\sim 52\%\text{PAL}$
148 （Wang *et al.*, 2025）； I/Ca 比值 $< 1.3 \mu\text{mol/mol}$ （田力等，2023）； $\delta^{13}\text{C}$ 为 $1.60\text{‰}\sim 1.78\text{‰}$ （黄思静等，2015）；
149 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值为 $0.7079\sim 0.7081$ （朱日祥等，2025）。

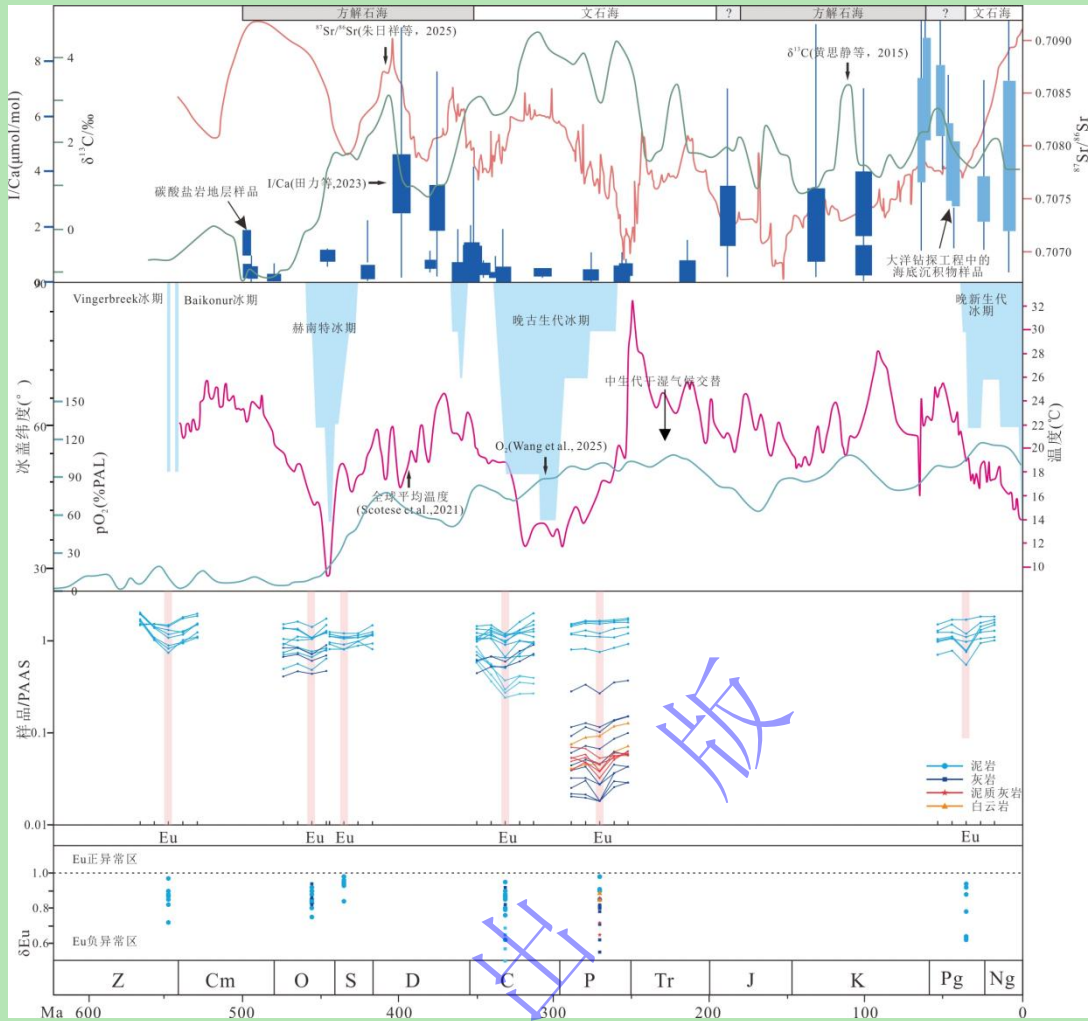


图4 显生宙稀土元素Eu负异常与古环境综合对比图 (据宋金民等, 2025a修改)

图中各 δEu 数据均是经过PAAS标准化使用统一公式 $\delta\text{Eu}=\text{Eu}/(0.67\text{Sm}_N+0.33\text{Tb}_N)$ 计算得出

Fig.4 Comparison of δEu negative anomalies of REEs and paleoenvironmental parameters in the Phanerozoic (modified from Song *et al.*, 2025a)

150
151
152
153
154
155 晚古生代冰期(石炭纪)泥岩 δEu 介于0.62~0.96,均值为0.83,灰岩 δEu 介于0.82~0.97,均值为0.87(宋
156 金民等, 2025a);平均温度为11.8 °C~19 °C (Scotese *et al.*, 2021);大气 O_2 含量为70%~90.5%PAL (Wang *et*
157 *al.*, 2025); I/Ca 比值 $<1 \mu\text{mol/mol}$ (田力等, 2023); $\delta^{13}\text{C}$ 为2.61‰~4.6‰(黄思静等, 2015); $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值
158 为0.707 9~0.708 6(朱日祥等, 2025);晚古生代冰期(二叠纪)泥质灰岩的 δEu 介于0.65~0.86,均值为0.75,
159 灰岩的 δEu 介于0.55~0.82,均值为0.75,白云岩的 δEu 介于0.85~0.89,均值为0.87(宋金民等, 2025a);平均
160 温度为11.8 °C~19.5 °C (Scotese *et al.*, 2021);大气 O_2 含量为90.5%~101%PAL (Wang *et al.*, 2025); I/Ca
161 比值 $<1 \mu\text{mol/mol}$ (田力等, 2023); $\delta^{13}\text{C}$ 值为2.8‰~4.3‰(黄思静等, 2015); $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值为0.707 5~0.708 2
162 (朱日祥等, 2025)。中二叠世平均温度约13.7 °C~19.5 °C(Scotese *et al.*, 2021);大气 O_2 含量为94%~101%PAL
163 (Wang *et al.*, 2025); I/Ca 比值 $<1 \mu\text{mol/mol}$ (田力等, 2023); $\delta^{13}\text{C}$ 值为2.8‰~4.3‰(黄思静等, 2015); $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
164 比值介于0.707 5~0.708 2,处在显生宙的低值区(朱日祥等, 2025)。

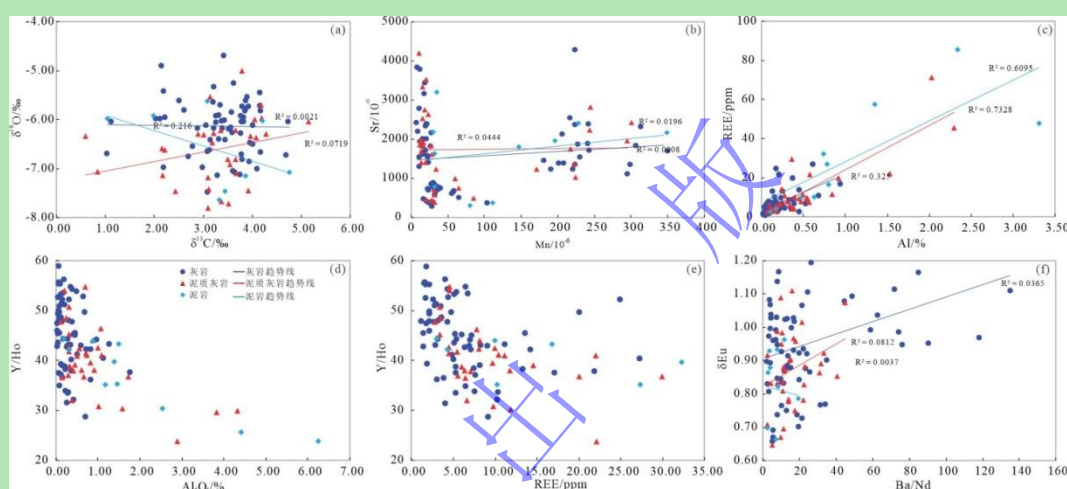
165 晚新生代冰期渐新世的泥岩的 δEu 介于0.62~0.94,均值为0.78(宋金民等, 2025a)。平均温度为16.8 °C
166 ~21.5 °C (Scotese *et al.*, 2021);大气 O_2 含量为101%~118%PAL(黄思静等, 2015); I/Ca 比值大部分大于2.6

167 $\mu\text{mol/mol}$, 为富氧环境 (田力等, 2023); $\delta^{13}\text{C}$ 为 $1.4\text{‰}\sim 1.8\text{‰}$ (黄思静等, 2015); $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值为 $0.7077\sim 0.708$
168 2 (朱日祥等, 2025)。

169 接下来, 本文将聚焦茅一段独特的沉积环境和特征黏土矿物来对 δEu 异常成因进行探讨。

170 4.2 数据有效性分析

171 δEu 的异常特征受到成岩作用、Ba 含量和陆源输入的影响 (王宇航等, 2018; 赵彦彦等, 2019)。本文
172 通过 Mn/Sr 比值、 $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta^{13}\text{C}$ 交会、Al- ΣREE 交会和 Ba/Nd 比值等来排除 δEu 异常的上述影响因素。若 Mn/Sr 为
173 $2\sim 3$ 、 $\delta^{18}\text{O} > -10.0\text{‰}$, 与 $\delta^{13}\text{C}$ 不具相关性, 则表明样品受到非常弱的成岩改造 (Kaufman and Knoll, 1995; 赵
174 彦彦和郑永飞, 2011); 若 Al 元素与 ΣREE 无明显相关性, 指示样品的 REE 模式受陆源影响弱 (宋金民等, 2024a);
175 此外, Al 含量、总稀土 (ΣREE) 含量和 Y/Ho 比值也被广泛用于指示陆源输入的影响, 大陆地壳相对于海水
176 有更高的 Al 含量、 ΣREE 含量和更低的 Y/Ho 比值 (张力钰等, 2025)。



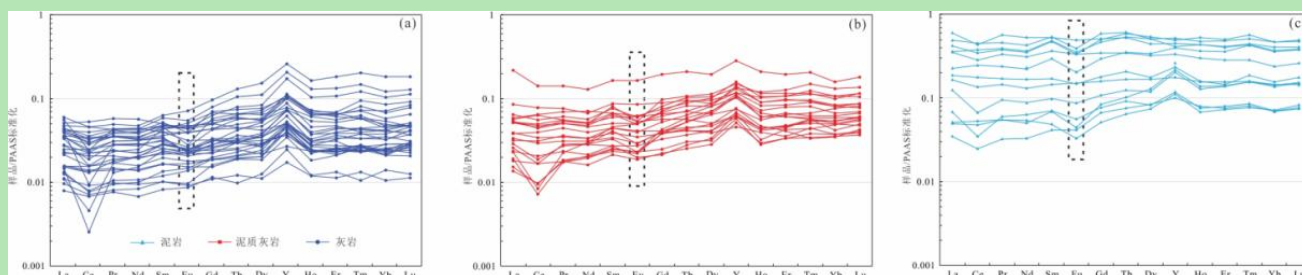
177 图5 四川盆地茅一段含海泡石层系稀土元素有效性判别图版

178 Fig.5 REEs availability determination of the sepiolite-containing successions in the Mao-1 member, Sichuan Basin

179 结果表明, 茅一段的泥岩、泥质灰岩和灰岩样品的 $\delta^{18}\text{O}$ 均 $> -10.0\text{‰}$ 且与 $\delta^{13}\text{C}$ 相关系数低 (图 5a)、Mn/Sr
180 值均小于 2 (图 5b), 灰岩中 Al 元素与 ΣREE 相关系数较小, 仅为 0.325, 而泥岩、泥质灰岩中 Al 元素与 ΣREE
181 相关系数较高, 分别为 0.609 5 和 0.732 8 (图 5c); 泥岩、泥质灰岩、灰岩的 Al_2O_3 含量分别为 $0.31\%\sim 6.24\%$
182 (平均为 2.01%)、 $0.17\%\sim 2.89\%$ (平均为 0.92%)、 $0.03\%\sim 1.76\%$ (平均为 0.33%), 远低于平均上地壳 (15.2%)
183 (图 5d), ΣREE 含量分别为 $2.98\sim 85.82\ \mu\text{g/g}$ (平均为 $29.50\ \mu\text{g/g}$)、 $2.98\sim 29.87\ \mu\text{g/g}$ (平均为 $9.24\ \mu\text{g/g}$)、
184 $1.31\sim 27.16\ \mu\text{g/g}$ (平均为 $6.46\ \mu\text{g/g}$), 远低于陆源碎屑的 ΣREE 含量 ($100.00\sim 260.00\ \mu\text{g/g}$), Y/Ho 比值分别
185 为 $23.76\sim 43.93$ (平均为 33.45)、 $23.78\sim 54.73$ (平均为 40.34)、 $28.73\sim 58.90$ (平均为 44.75) (图 5e), 整体
186 接近海水 Y/Ho 值 ($44\sim 74$) (Bau and Dulski, 1996); 且 δEu 与 Ba/Nd 相关系数均小于 0.2 (图 5f)。反映茅
187 一段海泡石层系的稀土元素不受成岩作用和高 Ba 含量的影响, 且受到的陆源输入影响较低。

188 4.3 含海泡石层系稀土元素 δEu 异常特征

190 茅一段含海泡石层系的稀土元素总量 (ΣREE) 整体较低, 表现为轻稀土 (La-Eu) 相对亏损, 重稀土
 191 (Gd-Lu) 相对富集的特征。具有轻微的Ce负异常、Gd正异常和强烈的Y正异常, Y/Ho比值较高, 符合海
 192 相沉积的特点 (Smrzka *et al.*, 2019) (图6)。



193 图6 四川盆地茅一段含海泡石层系稀土元素配分模式图

194 (a) 灰岩稀土元素配分模式; (b) 泥质灰岩稀土元素配分模式; (c) 泥岩稀土元素配分模式

195 Fig.6 PAAS-normalized REE distribution patterns of the sepiolite-containing successions in the Mao-1 Member, Sichuan Basin

196 灰岩的稀土元素配分曲线呈现左倾的特征, 轻稀土元素之间分馏程度高, δEu 呈现负异常 (图6a),
 197 $(\text{La}/\text{Yb})_N$ 多在0.41~1.03 (平均为0.68); 泥质灰岩的稀土元素配分曲线较灰岩平坦, 但仍表现出轻微左倾的
 198 趋势, 轻稀土元素间分馏明显, δEu 呈负异常 (图6b), $(\text{La}/\text{Yb})_N$ 的范围在0.47~1.08 (平均为0.69); 泥岩的
 199 稀土元素配分曲线最为平坦, 轻、重稀土元素之间分馏不明显, 但仍具 δEu 负异常现象 (图6c), $(\text{La}/\text{Yb})_N$
 200 值分布在0.34~1.64 (平均为0.97)。
 201

202 因海水中Gd的轻微正异常会对 δEu 计算结果产生影响 (胡安平, 2025)。故本文采用Sm和Tb计算来表
 203 征 δEu 异常, 计算公式为:

$$204 \quad \delta\text{Eu} = \text{Eu} / (0.67\text{Sm}_N + 0.33\text{Tb}_N) \quad (1)$$

205 式中: 下标_N为PAAS标准化后的稀土元素含量。

206 结果表明, 茅一段含海泡石层系内灰岩、泥质灰岩和泥岩的 δEu 整体显示为负异常特征。灰岩的 δEu 介
 207 于0.53~1.27 (平均为0.93), 泥质灰岩的 δEu 分布于0.65~1.11 (平均为0.87), 泥岩的 δEu 则在0.59~0.96 (平
 208 均为0.81)。 δEu 负异常程度呈现出泥岩>泥质灰岩>灰岩的趋势。茅一段泥岩、泥质灰岩和灰岩中的海泡石
 209 含量存在差异, 海泡石为2:1型层链状结构, 比表面积和阳离子交换容量均较高 (Suárez and García-Romero,
 210 2012), 不仅有效吸附有机质 (宋金民等, 2025b), 也可对稀土元素进行吸附。将海泡石含量和 δEu 值进行
 211 交汇之后发现, 灰岩中海泡石含量与 δEu 不构成相关性, 但泥岩—泥质灰岩中海泡石含量与 δEu 呈较弱的负
 212 相关关系, 即海泡石含量越高, δEu 越低, δEu 负异常程度越高 (图7a)。

213 稀土元素Eu存在+2和+3两种不同价态, 其价态受海水氧化还原条件控制 (Zhao *et al.*, 2022)。Eu³⁺在氧
 214 化环境下稳定, Eu²⁺则在低 $f\text{O}_2$ (还原环境) 下稳定 (樊秋爽等, 2022)。Eu元素的价态不同, 与其他矿物
 215 的分配行为也不同。Eu²⁺优先进入碳酸盐岩晶格, 从而形成 δEu 异常 (Zhao *et al.*, 2022)。Mo、U、V、Ni、
 216 Co、Th等V体系是开展氧化还原条件分析的一项重要指标, V/Cr、Ni/Co、V/(V+Ni)、U/Th可以用来指示水
 217 体的氧化还原状态 (樊秋爽等, 2022)。为排除单个指标的不确定性, 本文采用V/(V+Ni)和Ni/Co两个指标对
 218 茅一段氧化还原条件进行表征, 当V/(V+Ni)>0.84指示缺氧还原环境, V/(V+Ni)介于0.60~0.84指示弱氧过渡
 219 环境, V/(V+Ni)≤0.6指示富氧化环境, Ni/Co<5代表氧化环境, Ni/Co介于5~7代表贫氧环境, Ni/Co>7代
 220 表缺氧环境。结果表明, 灰岩V/(V+Ni)介于0.53~0.97 (平均为0.87), Ni/Co介于4.80~36.52 (平均为13.66);

221 泥质灰岩V/(V+Ni)介于0.61~0.93 (平均为0.86), Ni/Co介于6.64~27.82 (平均为17.37); 泥岩V/(V+Ni)介于
222 0.74~0.93 (平均为0.88), Ni/Co介于11.95~43.29 (平均为20.59), 均指示茅一段处于缺氧环境, 且缺氧程度
223 整体表现为灰岩<泥质灰岩<泥岩 (图7b, c)。

224 温度也可使Eu元素的价态发生改变, 导致Eu的行为区别于相邻的其他稀土元素, 从而呈现不同程度的
225 异常特征 (Zhao *et al.*, 2022)。在低温条件下, Eu以Eu³⁺为主; 高温条件下, Eu²⁺则占绝对优势 (Sverjensky,
226 1984; Bau, 1991)。实验表明, δEu 与温度条件密切相关, 玄武岩与超纯水相互作用, 其 δEu 随着反应温度
227 的升高而变大 (Nakada *et al.*, 2017)。因此, 茅一段古温度的恢复至关重要。本文参考Shackleton and Kennett
228 (1975)的公式恢复古海水温度, 结果用T表示:

$$229 \quad T=16.9-4.38\times(\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}-\delta^{18}\text{O}_{\text{water}})+0.12\times(\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}-\delta^{18}\text{O}_{\text{water}})^2 \quad (2)$$

230 式中: $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$ 为实测的碳酸盐岩的 $\delta^{18}\text{O}$ (V-PBD标准) 经过年代效应校正后的值, 年代效应的校正标准参
231 考Musashi *et al.* (2010)。 $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ 为二叠纪海水的 $\delta^{18}\text{O}$ 值 (V-SMOW标准)=-2‰ (Galili *et al.*, 2019; Grossman
232 and Joachimski, 2020; Isson and Rauzi, 2024)。

233 结果表明, 灰岩的T分布在5.46 °C~16.71 °C (平均为11.19 °C); 泥质灰岩的T分布于6.60 °C~17.70 °C
234 (平均为12.90 °C); 泥岩的T分布于9.00 °C~17.42 °C (平均为13.06 °C), 古温度呈现泥岩>泥质灰岩>灰岩
235 的趋势 (图7d)。这表明茅一段含海泡石层系整体处于凉水环境, 古温度随泥质含量的增加而升高。

236 进一步统计发现, 当古温度为5 °C~10 °C时, 灰岩的 δEu 集中分布在0.89~1.03 (平均为0.95), 泥质灰岩
237 的 δEu 则介于0.89~0.96 (平均为0.92); 古温度为10 °C~15 °C时, 灰岩的 δEu 集中于0.84~1.04 (平均为0.92),
238 泥质灰岩的 δEu 分布在0.83~0.97 (平均为0.89); 泥岩的 δEu 集中于0.69~0.96 (平均为0.82); 古温度为15 °C
239 ~20 °C时, 灰岩的 δEu 集中分布在0.74~0.95 (平均为0.82), 泥质灰岩的 δEu 则介于0.71~0.90 (平均为0.83),
240 泥岩的 δEu 集中于0.66~0.88 (平均为0.75)。在凉水范围内, δEu 随古温度升高而减小且负异常程度增大 (图
241 7e), 指示 δEu 值对古水温具有响应特征, δEu 负异常为凉水环境的重要判别指标。

242 Sr/Cu比值是古气候恢复的可靠指标。湿润、半干旱至半湿润和干旱气候的典型Sr/Cu比值分别为1.3~5、
243 5~10和>10 (Shaltami and Ben Hkoma, 2024)。茅一段含海泡石层系中灰岩的Sr/Cu比值介于53.98~6 809.97
244 (平均1 675.24), 泥质灰岩的Sr/Cu比值介于68.37~3 089.61 (平均962.35), 泥岩Sr/Cu比值介于40.71~2 260.13
245 (平均743.87), 干旱程度整体为灰岩>泥质灰岩>泥岩。⁸⁷Sr/⁸⁶Sr比值和 $\delta^{13}\text{C}$ 分别用于揭示陆源输入和古生产
246 力的变化 (Yong *et al.*, 2024)。灰岩的⁸⁷Sr/⁸⁶Sr介于0.707 199~0.708 765 (平均为0.707 675), $\delta^{13}\text{C}$ 介于
247 2.1‰~4.7‰ (平均为3.5‰); 泥质灰岩的⁸⁷Sr/⁸⁶Sr比值介于0.707 405~0.709 100 (平均为0.707948), $\delta^{13}\text{C}$ 的范
248 围介于2.2‰~5.2‰ (平均3.4‰); 泥岩的⁸⁷Sr/⁸⁶Sr比值为0.707 209~0.707 947 (平均0.707734), $\delta^{13}\text{C}$ 分布介于
249 3.1‰~4.8‰ (平均3.8‰)。这表明古生产力和有机碳埋藏方面的趋势为: 灰岩<泥质灰岩<泥岩; 大陆风化的
250 差异表现为: 灰岩<泥质灰岩<泥岩。且 δEu 与泥岩 $\delta^{13}\text{C}$ 存在一定的正相关关系, 相关系数为0.188 7 (图7f-h)。

251 Eu/Sm-Sm/Yb双组分混合模型可用于评估沉积过程中海水、高温热液和低温热液相对比例 (Alexander *et*
252 *al.*, 2008; Voigt *et al.*, 2017; 万淑敏等, 2023)。结果表明, 茅一段含海泡石层系泥岩、泥质灰岩和泥岩
253 样品均位于0.1%高温热液流体混合区 (图7i), 呈现出非常微弱的热液影响。

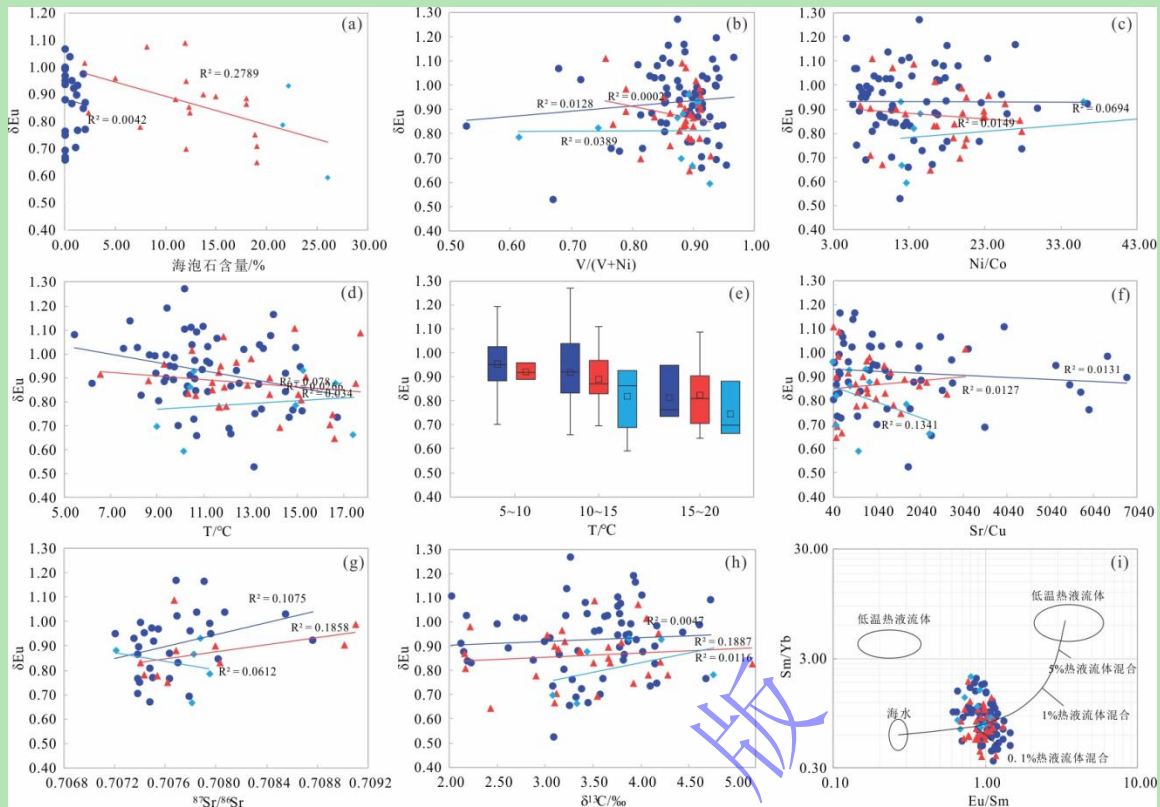


图7 四川盆地茅一段含海泡石层系稀土元素系列交会图

Fig. 7 REEs cross-plots of the sepiolite-containing successions in the Mao-1 member, Sichuan Basin

4.4 含海泡石层系稀土元素 δEu 异常纵向演化特征

为刻画茅一段含海泡石层系中 δEu 负异常的纵向演化规律,选取典型剖面—华蓥山剖面进行地球化学特征的垂向对比。根据岩性韵律及 δEu 的波动特征,将茅一段自上而下划分为四个岩性段(图8):第一小段为泥岩—泥质灰岩—灰岩的韵律层,单层韵律厚度为30~50 cm,宏观表现为较厚的眼皮层夹较薄的眼球层, δEu 呈先减小后增大的趋势。下部泥岩、泥质灰岩沉积较厚, δEu 处于较低值,介于0.67~0.86,向上灰岩层沉积增厚, δEu 增大,为0.76~0.97;第二小段为泥质灰岩—灰岩的韵律层,但泥质灰岩比例增大,泥岩比例减小,单层韵律层厚度减薄,为30~40 cm, δEu 呈现出先减小后增大再减小的特征,在中上部泥岩处变为最低值,0.66;第三小段演变为泥岩—泥质灰岩—灰岩的韵律层,泥岩和泥质灰岩比例进一步减小,单层韵律层厚度为25~40 cm, δEu 的波动幅度减小,呈现先增大后减小的特征,底部灰岩沉积较厚, δEu 较高,为0.75~0.93,向上随着泥质灰岩沉积增厚, δEu 减小,为0.70~0.87;第四小段为泥质灰岩—灰岩的韵律层,灰岩比例增大,泥质灰岩比例减小,单层韵律层厚度为20~40 cm,整体为厚层灰岩夹薄层泥岩沉积, δEu 呈平稳高值的特征,数值范围为0.95~0.96。整体上,古环境指标 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 、 Sr/Cu 和 $\text{V}/(\text{V}+\text{Ni})$ 、 δEu 的变化特征具有较好的同步性,其中 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 与 δEu 变化趋势相反, $\delta^{18}\text{O}$ 、 Sr/Cu 与 δEu 变化趋势相同,反映随着大陆风化增强、古生产力提高、气候湿润、温度升高, δEu 负异常程度增加,且泥质即海泡石含量对 δEu 具有控制作用,随着泥岩和泥质灰岩沉积的增厚, δEu 负异常程度增加。

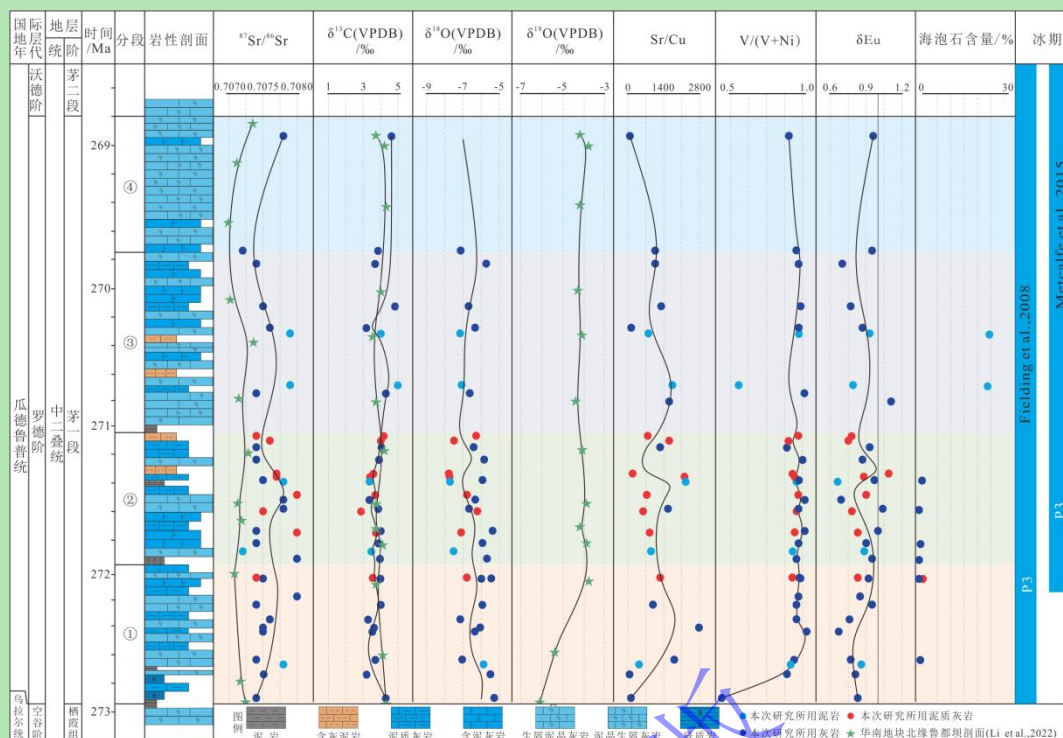


图8 四川盆地茅一段含海泡石层系δEu负异常纵向演化图

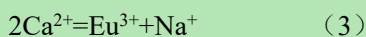
Fig.8 Vertical evolution of δEu negative anomalies in sepiolite-containing successions, Mao-1 member, Sichuan Basin

5 茅一段含海泡石层系稀土元素 δEu 负异常成因及模式

5.1 成因机理分析

REEs因其在溶液中络合行为或被吸附量的差异, 形成不同的配分模式 (Voigt *et al.*, 2017; Smrzka *et al.*, 2019)。海水中稀土元素常与碳酸根发生络合, 形成的碳酸根络合物。碳酸根络合物的形态受控于pH值, pH值介于6~8, 以(REE)CO₃络合物为主; pH大于8时, 以[REE](CO₃)₂络合物为主 (Möller and De Lucia, 2020; Schijf and Byrne, 2021), 其稳定性用logβ表征 (Voigt *et al.*, 2017; Smrzka *et al.*, 2019; Schijf and Byrne, 2021; Zhao *et al.*, 2022)。稀土元素络合物进入碳酸盐岩晶格需先解离, 解除络合态, 释放出自由离子, 再通过电荷平衡替代Ca²⁺, 该过程均与稳定常数有关 (Voigt *et al.*, 2017; Smrzka *et al.*, 2019; Schijf and Byrne, 2021; Zhao *et al.*, 2022)。另外, 稀土元素还被黏土矿物通过离子交换和表面络合作用吸附, 且被吸附的数量远高于其进入文石晶格的体量 (Wu *et al.*, 2023)。有机质功能团也具有配位能力, 吸附REEs形成稳定络合物 (Smrzka *et al.*, 2019; Salehi, 2025)。泥岩、泥质灰岩中的海泡石含量与δ¹³C值和δEu之间存在的相关关系即是证据。

四川盆地茅一段沉积期为缺氧—还原的凉水文石海环境, pH值约为8~8.2 (田力等, 2023; 范建平等, 2023; 宋金民等, 2024a, 2025a)。在该条件下, Eu以[Eu](CO₃)₂存在, 其释放出的自由离子态呈稳定+3价 (Shackleton and Kennett, 1975; Musashi *et al.*, 2010) (图9a)。因离子半径非常接近六配位Ca²⁺的离子半径 (1.00 Å), 故可替代Ca²⁺进入文石晶格, 具体过程如下所示 (Shannon, 1976; Zhao *et al.*, 2022):



$$\text{Ca}^{2+}=\text{Eu}^{3+}+\text{F}^{-} \quad (5)$$

公式(4)中, \square 表示1个钙离子空位, 为保持晶格整体的几何框架不变, 每引入两个 Eu^{3+} 替代三个 Ca^{2+} 时, 必须产生一个钙离子空位以平衡格点数目。

络合物释放自由离子的量与稳定常数有关。稳定常数越高, 代表该络合物越不容易解离, 释放出的自由离子越少。因此本文参照 Schijf and Byrne (2021) 提出的计算稳定常数 ($\log\beta$) 的核心热力学模型(公式6), 分别计算 $5\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下 $\text{Eu}(\text{CO}_3)_2$ 、 $\text{Sm}(\text{CO}_3)_2$ 和 $\text{Tb}(\text{CO}_3)_2$ 的稳定常数。

$$\log\beta=\log\beta^0+0.511\Delta z^2\frac{\sqrt{I}}{1+B\sqrt{I}}+CI+a_0+\frac{a_1}{T} \quad (6)$$

式中: $\log\beta^0$ 为离子强度 I 为 0, 在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的稳定常数, Tb 的 $\log\beta^0$ 为 12.82, Eu 的 $\log\beta^0$ 为 12.67, Sm 的 $\log\beta^0$ 为 12.57; Δz^2 为电荷平方和差异, 数值为-16; I 为离子强度, 数值为 0.7; B 为 Debye-Hückel 项参数, 数值为 1.734; C 为离子强度线性项参数, 数值为 0.361; a_0 为温度项常数, 数值为 1.32; a_1 为温度项反比例系数, 数值为-393; T 为温度。

结果显示, 络合物的稳定系数 $\log\beta$ 呈现出 $\text{Tb}(\text{CO}_3)_2>\text{Eu}(\text{CO}_3)_2>\text{Sm}(\text{CO}_3)_2$ 的特征, 并随温度升高而增大。这表明释放自由离子的能力为 $\text{Sm}>\text{Eu}>\text{Tb}$ (图 9b)。REEs 的分配系数则反映了其在不同地球化学相之间的亲和性, 其值越高, 代表某个元素越容易富集; 而碳酸盐岩矿物中的 REEs 分配系数呈现出 $\text{Sm}>\text{Eu}>\text{Tb}$ 的趋势 (Smrzka *et al.*, 2019) (图 9c)。因此, 结合稳定常数和分配系数, Sm 、 Eu 和 Tb 进入文石晶格的能力为 $\text{Sm}^{3+}>\text{Eu}^{3+}>\text{Tb}^{3+}$ 。此外, 海泡石能有效吸附 REE^{3+} , 分别形成外层络合物和内层络合物。外层络合物通过氢键或范德华力吸附, 稳定性较低, 以 Sm 、 Eu 等轻稀土元素为主; 而内层络合物内 REE^{3+} 直接与 Si-O 键形成强配位, 稳定性较高, 以 Tb 等重稀土元素富集为特征 (Wu *et al.*, 2023; Bishop *et al.*, 2024)。有机质对重稀土元素 (Tb 等) 的平均吸附率或净吸附量均高于 Sm 、 Eu 等轻稀土元素 (Salehi, 2025)。

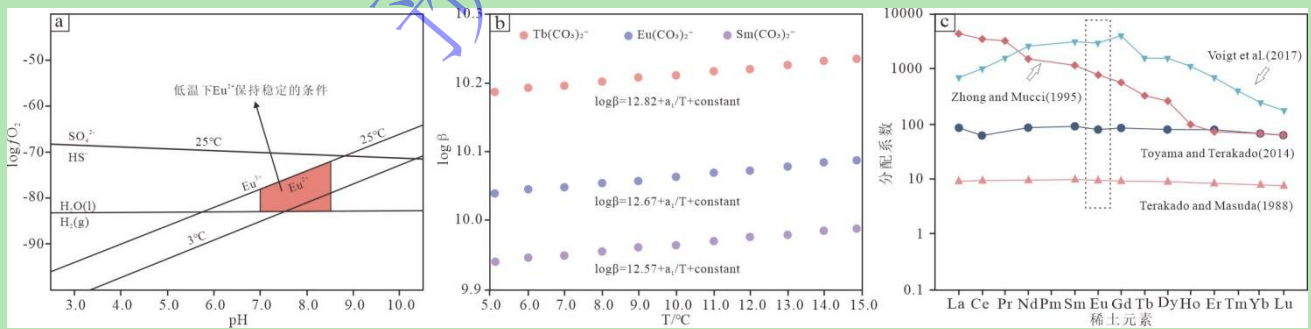


图9 (a) 低温下Eu的氧化还原条件判别图版(据MacRae *et al.*, 1992修改); (b) REE(CO₃)₂络合物的络合常数特征图; (c) REE-碳酸盐岩矿物分配系数特征图(据Toyama and Terakado, 2019修改)

Fig.9 (a) Determination of redox conditions of Eu at low temperatures (modified from MacRae *et al.*, 1992); (b) complexation constants of REE(CO₃)₂⁻ complexes; (c) mineral partition coefficients of REE-carbonates (modified from Toyama and Terakado, 2019)

5.2 成因模式

318 综合稀土元素被碳酸盐岩矿物、海泡石和有机质富集的特征，本文认为茅一段含海泡石层系中的 δEu 负
319 异常与碳酸盐岩晶格以及海泡石—有机质复合体中的Eu-Sm-Tb元素含量差异有关。根据古环境特征以及
320 Eu^{3+} 在文石—海泡石—有机质中的分馏特征，建立了茅一段含海泡石层系中 δEu 负异常的成因模式（图10）。

321 灰岩沉积期，温度介于 $5.46\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 16.71\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，古气候干旱。为相对富氧、古生产力较低、大陆风化强度较
322 弱的文石海环境。陆源输入量较低，由此带来的稀土元素也较少，造成海水中稀土元素整体含量较少。生
323 物种类和丰度低、硅质流体少导致灰岩层中海泡石含量较低（宋金民等，2024a）。大部分 REE^{3+} 与 CO_3^{2-} 络合，
324 形成 $\text{Eu}(\text{CO}_3)_2$ 、 $\text{Sm}(\text{CO}_3)_2$ 和 $\text{Tb}(\text{CO}_3)_2$ 络合物，络合物解离释放出自由离子态稀土元素。结合稳定系数，海
325 水中的自由离子浓度顺序为 $\text{Sm}^{3+} > \text{Eu}^{3+} > \text{Tb}^{3+}$ 。在低温环境中保持稳定+3价，且 Eu^{3+} 数量少于 Sm^{3+} ，且更难进
326 入文石晶格。故文石晶格中 Eu^{3+} 的数量远少于 Sm^{3+} ，由此形成 δEu 的负异常特征。

段

出

顶

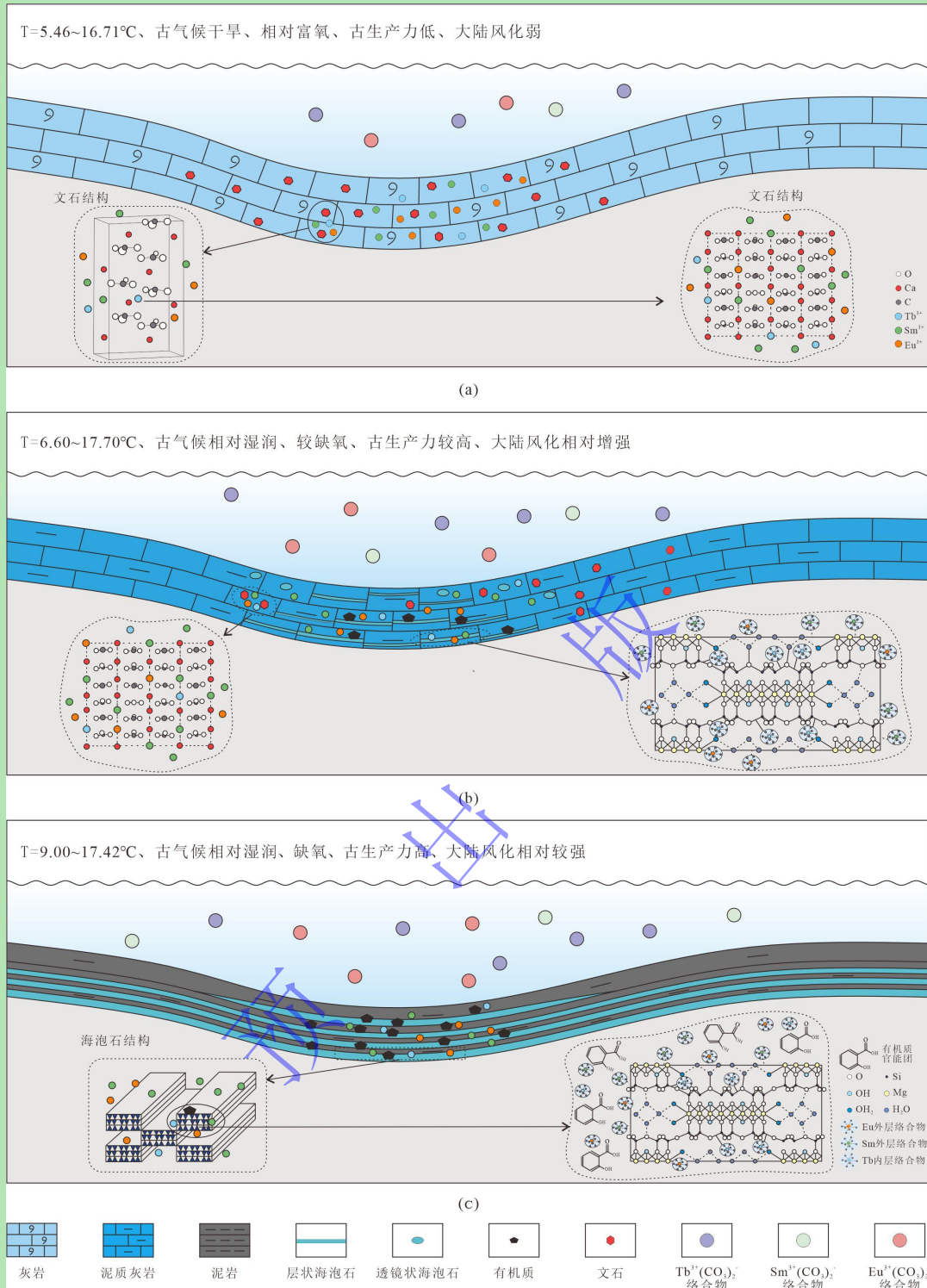


图10 四川盆地茅一段含海泡石层系 δEu 负异常成因模式图

(a) 灰岩沉积期; (b) 泥质灰岩沉积期; (c) 泥岩沉积期

Fig.10 Genetic model of δEu negative anomalies in the sepiolite-containing successions, Mao-1 Member, Sichuan Basin

泥质灰岩沉积期, 温度在6.60 °C~17.70 °C之间, 古气候相对湿润。处于较缺氧、古生产力较高, 大陆

风化相对增强的文石海环境。随着陆源输入量增加, 海水中稀土元素含量增加。生物种类和丰度增加, 同

时深部富Si流体沿断裂上涌, 与海水中的 Mg^{2+} 在低洼处形成层状或透镜状海泡石沉积 (宋金民等, 2024a)。

海水中的矿物以文石和海泡石为主。温度略微上升导致络合物稳定常数增大, 更不易解离。该时期海水中

仍然保持 $\text{Sm}^{3+} > \text{Eu}^{3+} > \text{Tb}^{3+}$ 的自由离子浓度顺序, 但相较于灰岩沉积时期, 浓度整体上升。此时进入文石晶格

327

328

329

330

331

332

333

334

335

336 中的 Eu^{3+} 数量远小于 Sm^{3+} ,亦低于灰岩沉积期的数量。同时海泡石吸附 Sm^{3+} 、 Eu^{3+} 形成外层络合物,吸附 Tb^{3+}
337 形成内层络合物。因内层络合物稳定性远高于外层络合物,海泡石吸附 Tb^{3+} 数量最多。上述这些因素进一步
338 导致 δEu 负异常程度加剧,且负偏程度远大于灰岩沉积时期。

339 泥岩沉积期,温度介于 $9.00\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 17.42\text{ }^{\circ}\text{C}$,古气候更加湿润。为缺氧还原、古生产力最高、大陆风化相
340 对较强的古海洋环境。此时陆源输入最高,海水中稀土元素数量进一步增加,古生产力的提高使海水中有
341 机质富集,海泡石大量沉积,该时期海水中主要为海泡石和有机质,且凉水、缺氧环境促进了有机质的保
342 存,形成海泡石—有机质复合体(宋金民等,2025b)。温度逐渐升高导致络合物稳定性增强。海水中稀土
343 元素的自由离子浓度相较灰岩和泥质灰岩沉积时期整体上升,但仍保持 $\text{Sm}^{3+}>\text{Eu}^{3+}>\text{Tb}^{3+}$ 的浓度梯度。海泡石
344 与有机质均倾向于吸附 Tb^{3+} 形成稳定的内层络合物,故 δEu 仍表现为负异常特征。但海泡石—有机质复合体
345 吸附的 Tb^{3+} 数量远远高于泥质灰岩沉积时期, δEu 负异常程度也达最大。

346 成岩期,随着茅一段埋藏深度逐渐增大,其地层温度也逐渐升高。但均未达到使 Eu^{3+} 还原为 Eu^{2+} 的温度
347 条件($250\text{ }^{\circ}\text{C}$)(Zhao *et al.*, 2022)。 $\text{Eu}(\text{CO}_3)_2$ 络合物稳定常数持续增大,高 Tb^{3+} 含量的内层络合物维持稳
348 定, δEu 的负异常特征继续保持。

349 6 结论

350 (1)四川盆地茅一段含海泡石层系为泥岩—泥质灰岩—灰岩的韵律层,宏观上呈典型的“眼皮—眼球”
351 状构造。泥岩呈黑色薄层状,其内赋存海泡石(滑石)层;泥质灰岩呈深灰色薄—中层状,主要赋存层状
352 海泡石(滑石),含少量透镜状滑石;灰岩呈灰色中—厚层状,多见星点状海泡石(滑石),含少量透镜状
353 海泡石(滑石)。

354 (2)茅一段含海泡石层系中的灰岩、泥质灰岩和泥岩均表现出明显的 δEu 负异常特征,且负异常程度
355 呈现泥岩>泥质灰岩>灰岩的规律。在凉水范围内,随着温度的升高,海泡石含量的增加, δEu 负异常程度增
356 加;纵向上, δEu 与古环境指标 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 、 Sr/Cu 和 $\text{V}(\text{V}+\text{Ni})$ 的变化趋势呈现良好的同步性,其中
357 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 与 δEu 变化趋势相反,而 $\delta^{18}\text{O}$ 、 Sr/Cu 与 δEu 变化趋势相同。

358 (3)茅一段含海泡石层系的 δEu 负异常特征受凉水环境与海泡石差异络合的协同控制,这为 δEu 负异
359 常成因提供了新的解释。灰岩沉积期,温度为 $5.46\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 16.71\text{ }^{\circ}\text{C}$,陆源输入有限,导致海水中稀土元素浓度
360 偏低;主要以 $[\text{REE}](\text{CO}_3)_2$ 络合物存在, Eu^{3+} 相较于 Sm^{3+} 浓度低,形成 δEu 负异常。泥质灰岩沉积期,温度
361 为 $6.60\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 17.70\text{ }^{\circ}\text{C}$,气候相对湿润,陆源输入和海水中稀土元素含量升高,海泡石吸附 Tb^{3+} 形成稳定的内
362 层络合物,吸附量远大于其进入文石晶格的数量,导致 δEu 负异常程度加剧。泥岩沉积期,温度为 $9.00\text{ }^{\circ}\text{C}$
363 $\sim 17.42\text{ }^{\circ}\text{C}$,大陆风化增强,陆源输入最为丰富,导致海水中稀土元素含量最高,海泡石—有机质复合体倾
364 向于优先吸附 Tb^{3+} ,形成稳定内层络合物,导致 δEu 负异常程度达到最大。成岩期, δEu 负异常特征继续
365 保持。

366 支撑本研究的科学数据已在中国科学院科学数据银行(Science Data Bank, ScienceDB)平台公开发布,
367 访问地址为<https://doi.org/10.57760/sciencedb.cjxb.00003>和<https://cstr.cn/31253.11.sciencedb.cjxb.00003>。

368 致谢 审稿专家及编辑对稿件认真审阅并提出了宝贵的修改意见,作者在此致以诚挚谢意!

369 参考文献 (References)

- 370 陈晓青, 汤静如, 蓝天, 等. 2018. 罗城二叠系茅口组透镜状灰岩地球化学特征及成因[J]. 四川地质学报, 38(4): 552-556. [Chen Xiaoqing, Tang Jingru,
371 Lan Tian, et al. 2018. Geochemical characteristics and genesis of the lenticular limestone of the Permian Maokou Formation in Luocheng, Guangxi[J]. Acta
372 Geologica Sichuan, 38(4): 552-556.]
- 373 陈芸菁, 王佩英, 任磊夫. 1985. 海泡石在成岩作用过程中向滑石转化的研究[J]. 科学通报, (4): 284-287. [Chen Yunjing, Wang Peiyang, Ren Leifu. 1985.
374 Transformation of sepiolite into talc during diagenesis[J]. Chinese Science Bulletin, (4): 284-287.]
- 375 范建平, 宋金民, 刘树根, 等. 2023. 四川盆地中二叠统茅一段灰岩—泥质灰岩韵律层古温度演化及驱动机制[J]. 石油实验地质, 45(4): 726-738. [Fan
376 Jianping, Song Jinmin, Liu Shugen, et al. 2023. Paleotemperature evolution and its driving mechanism during the Formation of limestone-marl alternations in
377 first member of Middle Permian Maokou Formation in Sichuan Basin[J]. Petroleum Geology & Experiment, 45(4): 726-738.]
- 378 樊秋爽, 夏国清, 李高杰, 等. 2022. 古海洋氧化还原条件分析方法与研究进展[J]. 沉积学报, 40(5): 1151-1171. [Fan Qiushuang, Xia Guoqing, Li Gaojie,
379 et al. 2022. Analytical methods and research progress of redox conditions in the Paleo-Ocean[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 40(5): 1151-1171.]
- 380 冯明友, 伍鹏程, 鄢晓荣, 等. 2017. 四川峨边震旦系灯影组三段泥页岩地球化学特征及地质意义[J]. 矿物岩石地球化学通报, 36(3): 493-501. [Feng
381 Mingyou, Wu Pengcheng, Yan Xiaorong, et al. 2017. Geochemistry and significance of shale in the third member of the Precambrian Dengying Formation, Ebian
382 of southwestern Sichuan[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 36(3): 493-501.]
- 383 胡安平, 梁峰, 罗宪婴, 等. 2025. 碳酸盐矿物微量稀土元素测试新技术开发及应用[J]. 石油与天然气地质, 46(2): 365-376. [Hu Anping, Liang Feng,
384 Luo Xianying, et al. 2025. Development and applications of new techniques for tests of trace elements and rare earth elements in carbonate minerals[J]. Oil &
385 Gas Geology, 46(2): 365-376.]
- 386 胡忠贵, 郑荣才, 周刚, 等. 2009. 川东邻水—渝北地区石炭系古岩溶层稀土元素地球化学特征[J]. 岩石矿物学杂志, 28(1): 37-44. [Hu Zhonggui,
387 Zheng Rongcai, Zhou Gang, et al. 2009. REE geochemical characteristics of paleokarst reservoirs in Huanglong Formation of Linshui (eastern Sichuan)-northern
388 Chongqing area[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 28(1): 37-44.]
- 389 黄思静, 李小宁, 武文慧, 等. 2015. 显生宙海相碳酸盐高 $\delta^{13}\text{C}$ 时期的古海洋学[J]. 地球科学进展, 2015, 30(11): 1185-1197. [Huang Sijing, Li Xiaoning,
390 Wu Wenhui, et al. 2015. The paleoceanography during the time with high $\delta^{13}\text{C}$ of Phanerozoic marine carbonates[J]. Advances in Earth Science, 30(11):
391 1185-1197.]
- 392 贾智彬, 侯读杰, 孙德强, 等. 2018. 热水沉积区黑色页岩稀土元素特征及其地质意义: 以贵州中部和东部地区下寒武统牛蹄塘组页岩为例[J]. 天然气
393 工业, 38(5): 44-51. [Jia Zhibin, Hou Dujie, Sun Deqiang, et al. 2018. Characteristics and geological implications of rare earth elements in black shale in
394 hydrothermal sedimentation areas: A case study from the Lower Cambrian Niutitang Fm shale in central and eastern Guizhou[J]. Natural Gas Industry, 38(5):
395 44-51.]
- 396 刘树根, 文龙, 宋金民, 等. 2022. 四川盆地中二叠统构造-沉积分异与油气勘探[J]. 成都理工大学学报(自然科学版), 49(4): 385-413. [Liu Shugen,
397 Wen Long, Song Jinmin, et al. 2022. Sedimentary topography and tectonic differentiation on the Middle Permian platform and hydrocarbon exploration in
398 Sichuan Basin, SW China[J]. Journal of Chengdu University of Technology (Science & Technology Edition), 49(4): 385-413.]
- 399 倪超, 张本健, 褚春波, 等. 2024. 四川盆地栖霞组: 茅口组沉积储层特征及勘探领域[J]. 海相油气地质, 29(3): 303-315. [Ni Chao, Zhang Benjian, Chu
400 Chunbo, et al. 2024. Sedimentary and reservoir characteristics and exploration field of Qixia Formation-Maokou Formation in the Sichuan Basin[J]. Marine
401 Origin Petroleum Geology, 29(3): 303-315.]
- 402 任磊夫. 1988. 试论粘土矿物转化过渡结构[J]. 沉积学报, 6(1): 80-87. [Ren Leifu. 1988. Intermediate structures of clay minerals during transformation[J].
403 Acta Sedimentologica Sinica, 6(1): 80-87.]
- 404 沈冰, 陈吉涛, 郎咸国, 等. 2025. 碳酸盐岩沉积地球化学: 沉积过程与海底通量的影响[J]. 中国科学: 地球科学, 55(7): 2161-2190. [Shen Bing, Chen
405 Jitao, Lang Xianguo, et al. 2025. Carbonate sedimentary geochemistry: Influence of sedimentary processes and benthic flux[J]. Science China Earth Sciences,
406 55(7): 2161-2190.]
- 407 沈树忠, 张飞飞, 王文倩, 等. 2024. 深时重大生物和气候事件与全球变化: 进展与挑战[J]. 科学通报, 69(2): 268-285. [Shen Shuzhong, Zhang Feifei,
408 Wang Wenqian, et al. 2024. Deep-time major biological and climatic events versus global changes: Progresses and challenges[J]. Chinese Science Bulletin, 69(2):
409 268-285.]
- 410 宋金民, 刘树根, 金鑫, 等. 2022. 四川盆地中二叠统含海泡石层系源储组合新模式及其油气勘探新领域[J]. 成都理工大学学报(自然科学版), 49(2):
411 129-149. [Song Jinmin, Liu Shugen, Jin Xin, et al. 2022. A new model of source-reservoir association and new fields of oil and gas exploration in the Middle
412 Permian sepiolite containing strata, Sichuan Basin, China[J]. Journal of Chengdu University of Technology (Science & Technology Edition), 49(2): 129-149.]

- 413 宋金民, 江青春, 刘树根, 等. 2024a. 四川盆地中二叠统茅口组一段含海泡石层系古环境与沉积格局指示意义[J]. 石油学报, 45(6): 914-931. [Song
414 Jinmin, Jiang Qingchun, Liu Shugen, et al. 2024a. Palaeoenvironment and sedimentary significances of sepiolite-containing succession in the first member of
415 Middle Permian Maokou Formation, Sichuan Basin[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 45(6): 914-931.]
- 416 宋金民, 王佳蕊, 刘树根, 等. 2024b. 含海泡石层系泥质灰岩中自生黏土矿物的类型、组成与成岩演化过程: 以川东地区中二叠统茅口组一段为例[J].
417 石油勘探与开发, 51(2): 311-322. [Song Jinmin, Wang Jiarui, Liu Shugen, et al. 2024b. Types, composition and diagenetic evolution of authigenic clay minerals
418 in argillaceous limestone of sepiolite-bearing strata: A case study of Mao-1 member of Middle Permian Maokou Formation, eastern Sichuan Basin, SW China[J].
419 *Petroleum Exploration and Development*, 51(2): 311-322.]
- 420 宋金民, 刘树根, 郭嘉欣, 等. 2025a. 四川盆地中二叠统茅口组一段凉水沉积特征与沉积模式[J]. 沉积学报, 43(5): 1728-1742. [Song Jinmin, Liu Shugen,
421 Guo Jiaxin, et al. 2025a. Depositional characteristics and model of cool-water environment in Middle Permian Mao-1 member, Sichuan Basin[J]. *Acta*
422 *Sedimentologica Sinica*, 43(5): 1728-1742.]
- 423 宋金民, 王俊轲, 刘树根, 等. 2025b. 含海泡石层系有机质赋存类型与富集模式: 以川东地区茅口组一段为例[J]. 石油勘探与开发, 52(5): 1054-1067.
424 [Song Jinmin, Wang Junke, Liu Shugen, et al. 2025b. Occurrence types and enrichment model of organic matter in the sepiolite-containing successions: A case
425 study of the first member of Mid-Permian Maokou Formation, eastern Sichuan Basin, SW China[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 52(5): 1054-1067.]
- 426 田力, 宋海军, 刘羽初, 等. 2023. 显生宙古海洋环境和气候波动与特提斯演化[J]. 中国科学: 地球科学, 53(12): 2830-2845. [Tian Li, Song Haijun, Liu
427 Yuchu, et al. 2023. Phanerozoic oceanic and climatic perturbations in the context of Tethyan evolution[J]. *Science China Earth Sciences*, 53(12): 2830-2845.]
- 428 万淑敏, 曹俊, 王启蒙. 2023. 柴北缘托莫尔日特地区滩间山群碎屑岩组沉积环境及其地质意义[J]. 资源环境与工程, 37(4): 373-382. [Wan Shumin,
429 Cao Jun, Wang Qimeng. 2023. Sedimentary environment and geological significance of clastic Formation from Tanjianshan Group in Tuomoerrite area, North
430 Qaidam[J]. *Resources Environment & Engineering*, 37(4): 373-382.]
- 431 王帅, 王甘露, 秦政, 等. 2019. 黔北地区茅口组古岩溶储层稀土元素地球化学特征[J]. 天然气地球科学, 30(1): 143-150. [Wang Shuai, Wang Ganlu,
432 Qin Zheng, et al. 2019. Geochemical characteristics of rare earth elements in karst reservoirs in Maokou Formation, northern Guizhou province[J]. *Natural Gas*
433 *Geoscience*, 30(1): 143-150.]
- 434 王宇航, 朱园园, 黄建东, 等. 2018. 海相碳酸盐岩稀土元素在古环境研究中的应用[J]. 地球科学进展, 33(9): 922-932. [Wang Yuhang, Zhu Yuanyuan,
435 Huang Jiandong, et al. 2018. Application of rare earth elements of the marine carbonate rocks in paleoenvironmental researches[J]. *Advances in Earth Science*,
436 33(9): 922-932.]
- 437 易海永, 张本健, 谷明峰, 等. 2024. 四川盆地东部地区二叠系茅口组孤立浅滩的发现及天然气勘探潜力[J]. 天然气工业, 44(6): 1-11. [Yi Haiyong,
438 Zhang Benjian, Gu Mingfeng, et al. 2024. Discovery of isolated shoals in the Permian Maokou Formation of eastern Sichuan Basin and their natural gas
439 exploration potential[J]. *Natural Gas Industry*, 44(6): 1-11.]
- 440 张力钰, 尤东华, 李蓉, 等. 2025. 川南中二叠统茅口组一段镁质黏土矿物及其对孔隙的影响[J]. 石油实验地质, 47(5): 974-987. [Zhang Liyu, You
441 Donghua, Li Rong, et al. 2025. Magnesian clay minerals and their influence on pores in the first member of Middle Permian Maokou Formation, southern
442 Sichuan Basin[J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 47(5): 974-987.]
- 443 赵彦彦, 郑永飞. 2011. 碳酸盐沉积物的成岩作用[J]. 岩石学报, 27(2): 501-519. [Zhao Yanyan, Zheng Yongfei. 2011. Diagenesis of carbonate sediments[J].
444 *Acta Petrologica Sinica*, 27(2): 501-519.]
- 445 赵彦彦, 李三忠, 李达, 等. 2019. 碳酸盐(岩)的稀土元素特征及其古环境指示意义[J]. 大地构造与成矿学, 43(1): 141-167. [Zhao Yanyan, Li Sanzhong,
446 Li Da, et al. 2019. Rare earth element geochemistry of carbonate and its paleoenvironmental implications[J]. *Geotectonica et Metallogenia*, 43(1): 141-167.]
- 447 朱日祥, 张旺, 王华建, 等. 2025. 多圈层驱动的油气形成与富集理论[J]. 中国科学: 地球科学, 55(8): 2603-2620. [Zhu Rixiang, Zhang Wang, Wang
448 Huajian, et al. 2025. A theory of multi-spheric interaction-driven hydrocarbon formation and enrichment[J]. *Science China Earth Sciences*, 55(8): 2603-2620.]
- 449 Alexander B W, Bau M, Andersson P, et al. 2008. Continentally-derived solutes in shallow Archean seawater: Rare earth element and Nd isotope evidence in iron
450 formation from the 2.9 Ga Pongola Supergroup, South Africa[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(2): 378-394.
- 451 Bau M. 1991. Rare-earth element mobility during hydrothermal and metamorphic fluid-rock interaction and the significance of the oxidation state of europium[J].
452 *Chemical Geology*, 93(3/4): 219-230.
- 453 Bau M, Dulski P. 1996. Distribution of yttrium and rare-earth elements in the Penge and Kuruman iron-formations, Transvaal Supergroup, South Africa[J].
454 *Precambrian Research*, 79(1/2): 37-55.
- 455 Bishop B A, Alam S, Flynn S L, et al. 2024. Rare earth element adsorption to clay minerals: Mechanistic insights and implications for recovery from secondary
456 sources[J]. *Environmental Science & Technology*, 58(16): 7217-7227.

- 457 Cai Z X, Li J, Chen H R, et al. 2019. Genesis of Mg-phyllisilicate occurrences in the Middle Permian marine successions of South China[J]. *Applied Clay*
458 *Science*, 181: 105242.
- 459 Galili N, Shemesh A, Yam R, et al. 2019. The geologic history of seawater oxygen isotopes from marine iron oxides[J]. *Science*, 365(6452): 469-473.
- 460 Grossman E L, Joachimski M M. 2020. Oxygen isotope stratigraphy[J]. *Geologic Time Scale 2020*, 1: 279-307.
- 461 Isson T, Rauzi S. 2024. Oxygen isotope ensemble reveals Earth's seawater, temperature, and carbon cycle history[J]. *Science*, 383(6683): 666-670.
- 462 Kaufman A J, Knoll A H. 1995. Neoproterozoic variations in the C-isotopic composition of seawater: Stratigraphic and biogeochemical implications[J].
463 *Precambrian Research*, 73(1/2/3/4): 27-49.
- 464 MacRae N D, Nesbitt H W, Kronberg B I. 1992. Development of a positive Eu anomaly during diagenesis[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 109(3/4):
465 585-591.
- 466 Möller P, De Lucia M. 2020. Incorporation of rare earths and yttrium in calcite: A critical re-evaluation[J]. *Aquatic Geochemistry*, 26(2): 89-117.
- 467 Musashi M, Isozaki Y, Kawahata H. 2010. An Early-Middle Guadalupian (Permian) isotopic record from a mid-oceanic carbonate buildup: Akiyoshi Limestone,
468 Japan[J]. *Global and Planetary Change*, 73(1/2): 114-122.
- 469 Nakada R, Shibuya T, Suzuki K, et al. 2017. Europium anomaly variation under low-temperature water-rock interaction: A new thermometer[J]. *Geochemistry*
470 *International*, 55(9): 822-832.
- 471 Salehi M. 2025. Surface complexation at charged organic surfaces[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 91A(1): 149-173.
- 472 Schijf J, Byrne R H. 2021. Speciation of yttrium and the rare earth elements in seawater: Review of a 20-year analytical journey[J]. *Chemical Geology*, 584:
473 120479.
- 474 Scotese C R. 2014. Atlas of Middle & Late Permian and Triassic paleogeographic maps (Maps 43-48 from Volume 3 and Maps 49-52 from Volume 4 of the
475 PALEOMAP Atlas for ArcGIS)[C]. PALEOMAP Project. Scotese C R, Song H J, Mills B J W, et al. 2021. Phanerozoic paleotemperatures: The earth's changing
476 climate during the last 540 million years[J]. *Earth-Science Reviews*, 215: 103503.
- 477 Shackleton N J. 1975. Paleotemperature history of the Cenozoic and the initiation of Antarctic glaciation: oxygen and carbon isotope analyses in DSDP Sites 277,
478 279, and 281[R]. *Initial Reports Deep Sea Drilling Project*, 29: 743-755. Shaltami O, Ben Hkoma M. 2024. Assessing paleoclimate through major and trace
479 element concentrations: A review[J]. *AlQalam Journal of Medical and Applied Sciences*, 7(4): 1187-1193.
- 480 Shannon R D. 1976. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides[J]. *Acta Crystallographica Section*
481 *A*, 32(5): 751-767.
- 482 Smrzka D, Zwicker J, Bach W, et al. 2019. The behavior of trace elements in seawater, sedimentary pore water, and their incorporation into carbonate minerals:
483 A review[J]. *Facies*, 65(4): 41.
- 484 Suárez M, García-Romero E. 2012. Variability of the surface properties of sepiolite[J]. *Applied Clay Science*, 67-68: 72-82.
- 485 Sverjensky D A. 1984. Europium redox equilibria in aqueous solution[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 67(1): 70-78.
- 486 Tosca N J, Macdonald F A, Strauss J V, et al. 2011. Sedimentary talc in Neoproterozoic carbonate successions[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 306(1/2):
487 11-22.
- 488 Toyama K, Terakado Y. 2019. Estimation of the practical partition coefficients of rare earth elements between limestone and seawater: Discussion and
489 application[J]. *Geochemical Journal*, 53(2): 139-150.
- 490 Voigt M, Mavromatis V, Oelkers E H. 2017. The experimental determination of REE partition coefficients in the water-calcite system[J]. *Chemical Geology*, 462:
491 30-43.
- 492 Wang H Y, Li C, Peng Y B, et al. 2025. Two-billion-year transitional oxygenation of the Earth's surface[J]. *Nature*, 645(8081): 665-671.
- 493 Wu Z X, Chen Y, Wang Y, et al. 2023. Review of rare earth element (REE) adsorption on and desorption from clay minerals: Application to Formation and
494 mining of ion-adsorption REE deposits[J]. *Ore Geology Reviews*, 157: 105446.
- 495 Yong R N, Sun S, Chen A Q, et al. 2024. Weathering, redox proxies and carbon isotope data from the Maokou Formation, Upper Yangtze, South China:
496 Implications for the Guadalupian P3 glaciation of the Late Paleozoic Ice Age[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 650: 112350.
- 497 Zhao Y Y, Wei W, Santosh M, et al. 2022. A review of retrieving pristine rare earth element signatures from carbonates[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology,*
498 *Palaeoecology*, 586: 110765.

499 **Characteristics and Genesis of Europium (Eu) Negative Anomalies in**

Rare Earth Elements from the Sepiolite-containing Successions of the Mao-1 Member, Sichuan Basin

GUO JiaXin¹, SONG JinMin¹, LIU ShuGen^{1,2}, LI ZhiWu¹, YE YueHao¹, YANG Di¹, JIN Xin¹, REN Shan¹, WANG JiaRui¹, ZHANG ZhaoYi¹, SHAO XingPeng¹, ZHANG ZuBing¹, YANG ShaoHai¹, LUO Ping^{1,3}

1. State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation (Chengdu University of Technology), Chengdu 610059, China

2. Xihua University, Chengdu 610039, China

3. Research Institute of Petroleum Exploration and Development, Beijing 100083, China

Abstract: [Objective] Europium (Eu), a redox-sensitive rare earth element (REE), is used as a proxy for paleo-ocean reconstruction. The middle Permian Maokou Formation, Member 1 ('Mao-1 Member') in the Sichuan Basin exhibits a characteristic Eu negative anomaly, but its genesis remains unclear. [Methods] An integrated approach was used in this study to classify the rock types in the Mao-1 Member, including field section measurement, core observation, thin-section petrography, major element, trace element, in situ microscale carbon-oxygen isotope, and REE analyses. The properties of the Eu negative anomaly in different lithologies were summarized. A genetic model was established for the Eu-negative anomaly in the Mao-1 Member containing sepiolite successions by considering the mechanisms governing REE occurrence and fractionation. [Results] The Mao-1 Member primarily consists of rhythmic alternations of mudstone, argillaceous limestone and limestone. Laminated and lenticular sepiolite mainly occurs in the mudstones and argillaceous limestones, with sporadic sepiolite being common in the limestone. All three rock types exhibit REE distribution patterns, with Eu negative anomaly intensities decreasing in the order mudstone > argillaceous limestone > limestone. Within the cool-water realm, the Eu negative anomaly intensifies with increasing temperature. Vertically, trends in paleoenvironmental proxies (Sr/Cu, ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$) are closely synchronous with δEu . A genetic model for the Eu negative anomaly is proposed based on the modes of occurrence and fractionation characteristics. The sepiolite-containing successions of the Mao-1 Member were deposited in a cool-water environment, with paleoseawater temperatures ranging from 5°C to 15°C. In seawater, Eu primarily existed as the carbonate complex $[\text{Eu}(\text{CO}_3)_2]_2$, releasing free Eu^{3+} ions capable of substituting for Ca^{2+} and being adsorbed by both sepiolite and organic matter. [Conclusions] The study reveals that the differential complexation of sepiolite in cool-water environments influences the formation of the δEu negative anomaly, providing a novel explanation. During the limestone depositional stage, with paleoseawater temperatures ranging from 5.46°C to 16.71°C, the low abundance of Eu^{3+} and its low partition coefficient hindered its incorporation into the aragonite lattice, resulting in a Europium negative anomaly. Sepiolite was precipitated extensively during the argillaceous limestone depositional stage at paleoseawater temperatures from 6.60°C to 17.70°C, selectively adsorbing $\text{Sm}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ to form unstable outer-sphere complexes, while Tb^{3+} was adsorbed to form stable inner-sphere complexes. Furthermore, the quantity of REEs adsorbed by sepiolite far exceeded that incorporated into the carbonate lattice, significantly exacerbating the relative depletion of Eu. During the mudstone depositional stage, with paleoseawater temperatures ranging from 9.00°C to 17.42°C, sepiolite synergistically adsorbed Tb^{3+} with organic matter, further intensifying the Eu negative anomaly. During the diagenetic stage, the complexes became increasingly stable, preserving the Eu negative anomaly.

Keywords: δEu negative anomaly; genetic model; sepiolite-containing successions; Member Mao-1, Maokou Formation; Sichuan Basin