

DOI: 10. 3724/SP. J. 1140. 2015. 02081

闽江钻孔沉积物微量元素地球化学研究

章桂芳^{1,2,3}, 郑卓¹, Barry Rollet⁴, 黄康有¹, 乐远福¹, 朱光骥¹

(1. 中山大学 地球科学和地质工程学院, 广州 510275;

2. 国土资源部 海底矿产资源重点实验室, 广州海洋地质调查局, 广州 510075;

3. 广东省地质工程与矿产资源探查重点实验室, 广州 510275;

4. Department of Anthropology, University of Hawaii, 2424 Maile Way, Honolulu, HI, USA)

摘要: 河流沉积物微量元素特征对指示沉积演化历史、沉积环境及沉积物的物质来源具有十分重要的示踪作用。闽江福州段 540 cm 的沉积物微量元素比值(Rb/Sr 和 Sr/Ba)和稀土元素地球化学特征, 敏锐地指示了沉积环境从河流快速转变为沼泽的突变点, 同时, 也清楚地指示了不同沉积环境下的物源变化。受控于闽江流域丰富的岩浆岩和稀土资源以及呈酸性的福建土壤和闽江水体, 闽江钻孔沉积物 REE 明显高于土地壳、长江和黄河, 与福建土壤最为接近。经过球状陨石和北美页岩标准化之后, 闽江钻孔沉积物稀土元素分配模式呈右倾型, 与长江和黄河沉积相比具有更好的轻稀土富集。 δEu 负异常和 δCe 正异常非常显著, 并且与 ΣREE 密切相关, 表明它们均受到源区环境变化和搬运作用的控制。

关键词: 钻孔; 微量元素; 稀土元素; 地球化学; 闽江

中图分类号: P736.4

文献标识码: A

文章编号: 0256-1492(2015)02-0081-10

河流沉积物中的微量元素特征对指示沉积演化历史、沉积环境及沉积物的物质来源具有十分重要的示踪作用^[1-9]。一些微量元素的比值(如 Zr/Hf、La/Sm 等)主要受物源区岩石地球化学成分的控制, 基本不受风化过程的影响, 在物源研究中具有重要意义^[9-10], 微量元素比值的变化结合沉积相分析, 可以达到很好的物源判别效果^[11]。其中, 微量元素中的稀土元素(REE)在地球化学研究中占有尤其重要的地位; REE 在表生环境中非常稳定, 在河流中主要以碎屑态搬运, 沉积物中 REE 组成及分布模式主要取决于源岩, 而受风化剥蚀、搬运、水动力、沉积、成岩及变质作用影响小^[2], REE 标准化模式是表征地质体类型的最明显和最有效的形式^[12]。因此, 河流沉积物中稀土元素的含量、分布模式、分异程度对地质环境和物质来源有着明显的指示作用。

长江和黄河是中国最大的两条河流, 国内已有河流沉积物的微量元素研究主要集中于长江和黄河^[4,8,13-19], 但是, 根据 Milliman 等(1992, 2007)的研究发现, 河流沉积物的供应量主要取决于流域的

地质因素(尤其是流域面积和高程), 并不是流域大小。与全球悬沙通量主要来自大河的传统认识相比^[22], 山区中小型河流沉积量输出被低估了大约 3 个数量级, 因此, 开展山区中小型河流沉积的微量元素研究具有重要科学意义。闽江是福建省最大的河流, 发源于武夷山脉, 全长 541 km, 流域面积 60 992 km², 闽江河流所携带的流域风化剥蚀产生的大量陆源碎屑和溶解物质进入福建浅海, 显著影响了福建浅海的主要沉积体系的形成, 同时, 闽江作为影响台湾海峡西侧沉积的三大主要河流(闽江、九龙江、晋江)中的最大河流, 其河流携带物质也必将对台湾海峡的沉积体系产生较大的影响。对闽江流域微量元素的研究为数不多, 主要集中在福建土壤^[13-14]和近岸浅海沉积物^[15], 缺少对闽江沉积物微量元素的研究。

本文通过闽江古河口福州段一个 540 cm 长的钻孔柱状样的微量元素地球化学测定、¹³⁷Cs 和 AMS ¹⁴C 定年, 剖析钻孔历史年代中闽江微量元素, 尤其是 REE 的沉积特点, 研究结果对闽江古河口沉积演化、福建浅海和台湾海峡物质组成特征分析及物源研究具有科学意义。

1 材料与方法

基金项目: 国家自然科学基金项目(41230101, 41072128, 41402297); 广东省高校优秀青年创新人才培养计划资助项目(LYM10009); 国土资源部海底矿产资源重点实验室开放基金项目(KLMMR-2014-B-09)

作者简介: 章桂芳(1981—), 女, 讲师, 博士, 主要研究方向为遥感、资源与环境, joyinsummer@163.com

收稿日期: 2014-05-17; **改回日期:** 2014-08-31. 文凤英编辑

1.1 钻孔位置与材料

本次研究钻孔地点位于台江区鳌峰洲的残留沼泽,地理位置为 $26^{\circ} 03' 34.74''$ N、 $119^{\circ} 20' 55.97''$ E,取样时间为2007年2月,样品总长度为540 cm,命名为FZ1钻孔。钻孔沉积物的分层岩性描述如图1所示,该钻孔沉积以265 cm为界,265 cm以下为含水量较小的淤泥质黏土,部分层含砂;265 cm以上为含水量较大并含有植物根茎的黏土和腐泥层。

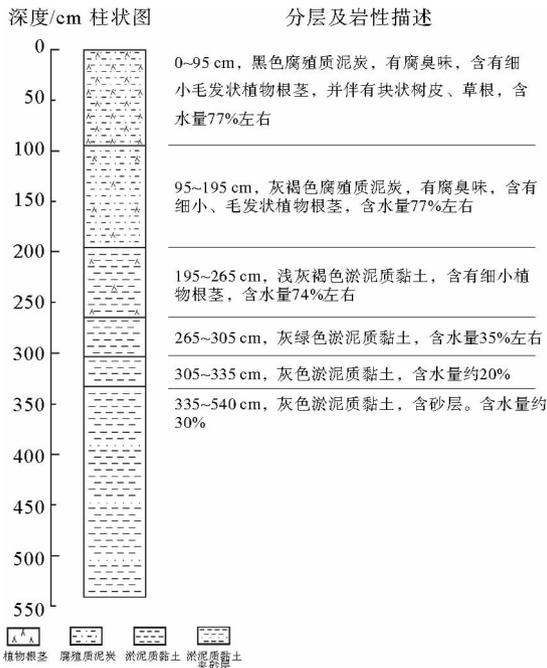


图1 闽江FZ1钻孔岩性柱状图及沉积物描述

Fig. 1 The columnar section and lithology of Hole FZ1

该钻孔年代通过 ^{137}Cs 和AMS ^{14}C 定年,确定为公元1950—2007年,分界点270 cm处的年代约为1963年。根据沉积物特征和已有图件资料,钻孔分为两种不同的沉积相:下段为闽江近代洪冲积黏土堆积,由于河道淤积及沿江大堤的修建,上段沉积由闽江河道沉积转为鳌峰洲内部沼泽沉积,来自闽江的物质大大减少,沉积速率也大为降低。关于钻孔定年和沉积相演变情况参见作者已发表文章^[26],在此不再赘述。

1.2 研究方法

按照6 cm间距(钻头部分为5 cm间距)对FZ1钻孔取样,共获得样品92个。取样后在60℃的烘箱中烘干24 h,蒸干样品中的水分,用玛瑙研钵研

细过200目筛。称取50 mg粉末样品,在100级化学超净实验室利用HF-HNO₃混合酸和Teflon封闭反应罐进行溶样,用 1×10^{-6} In作内标。溶样和测试所用试剂HNO₃和HF均为BV-III酸;实验用水是由国产Milli-Q所制得的18Ω去离子高纯水。测试由广东省地质过程与矿产资源探查重点实验室的电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)完成,仪器型号为美国Thermo公司生产的X2型,测试过程采用标样BCR-2、BHVO-2、AGV-2、W-2和GSR-3进行全程监控,除少数元素(如Be、Ga)外,各元素准确度优于5%。

2 测试结果

ICP-MS获得Rb、Sr、Ba和稀土元素(La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y)含量(单位: 10^{-6}),对Rb、Sr、Ba进行比值处理获得Sr/Ba、Rb/Sr值,结果如图2所示。由图2可知,以270~280 cm为界,Sr/Ba、Rb/Sr和REE值均呈现明显的两段式分布。与下段的河流冲积相及上段的沼泽相沉积密切相关,反映了沉积相变化对地球化学元素浓度的影响。以270 cm为界将钻孔分为上下两段(最顶层6 cm点位误差较大,274 cm点位为上段和下段的过渡点,故此两点未加入计算),上段为9~268 cm,下段为280~539 cm,分别对REE和Sr/Ba、Rb/Sr值最大值、最小值和均值进行统计(表1)。其中,REE值整体表现为下段高、上段低且段内变化幅度小的特点,所有REE值在上段的均值约为其下段的1/6。Lu、Tm、Tb、Ho、Eu、Yb、Er的上段均值较小,均在1以下,Dy、Gd、Sm、Pr、Nd的上段均值稍大,但也小于10,La、Ce两个元素含量为所有REE元素中的最大值,上段均值分别为13.66和24.64。Sr/Ba比值在下段黏土层较低,值域区间0.11~0.14,均值0.12,而上段沼泽沉积则上升至0.2~0.28;Rb/Sr值则表现为下段高、上段低的特点,下段的比值在2.27~3.69之间,而上段急剧下降至<1,在0.51~0.66之间。

3 讨论

3.1 元素比值及古环境意义

Sr/Ba比值是沉积相的标志,可用于指示海相和陆相沉积,一般情况下陆地淡水沉积物中Sr/Ba

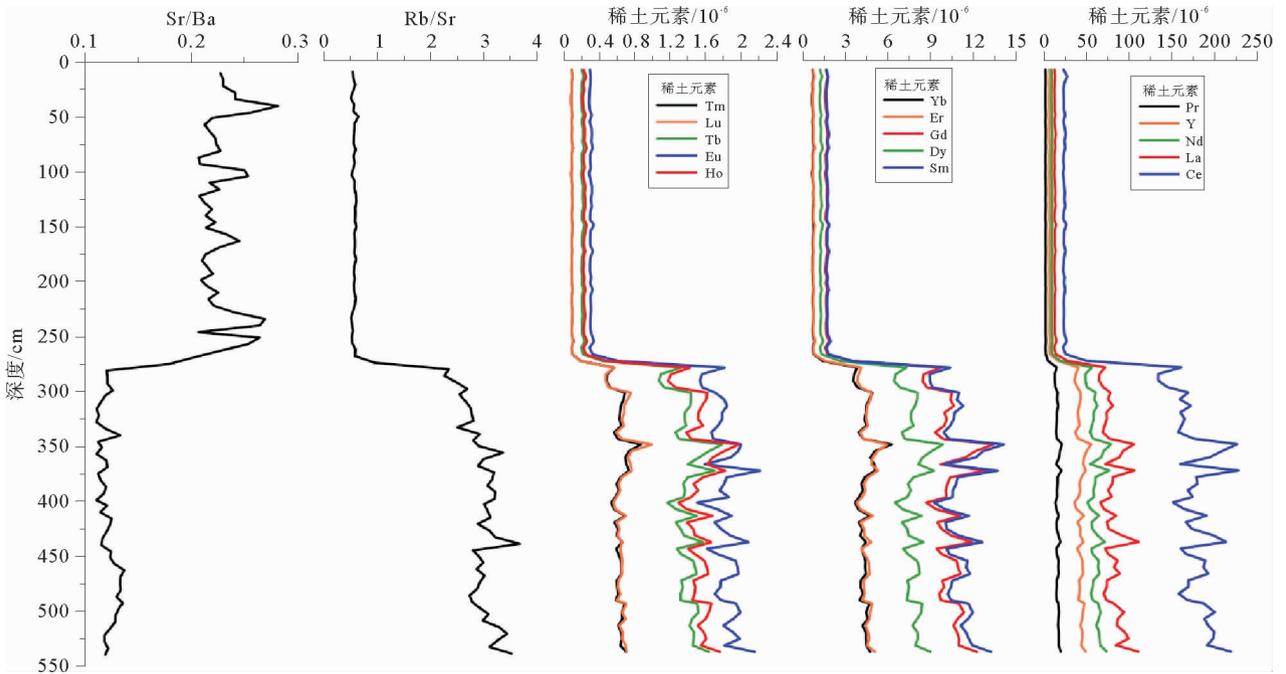


图 2 闽江钻孔 Rb/Sr、Sr/Ba 与 REE 含量深度变化
 Fig. 2 Vertical variations of Rb/Sr, Sr/Ba and REE

表 1 FZ1 钻孔上下段 REE 与 Sr/Ba、Rb/Sr 值统计

Table 1 REE, Sr/Ba and Rb/Sr in the upper and lower sediments of core FZ1

元素	上段(9~268 cm, 样品数 45)			下段(280~539 cm, 样品数 45)		
	最小值 (10^{-6})	最大值 (10^{-6})	均值 (10^{-6})	最小值 (10^{-6})	最大值 (10^{-6})	均值 (10^{-6})
Lu	0.09	0.12	0.10	0.48	1.00	0.66
Tm	0.09	0.12	0.10	0.49	0.88	0.64
Tb	0.21	0.25	0.22	1.08	1.79	1.40
Ho	0.22	0.27	0.24	1.18	1.98	1.54
Eu	0.29	0.35	0.31	1.51	2.22	1.82
Yb	0.69	0.87	0.76	3.60	6.31	4.41
Er	0.73	0.90	0.80	3.83	5.99	4.50
Dy	1.22	1.48	1.31	6.46	9.91	7.81
Gd	1.60	1.91	1.70	8.48	13.49	10.29
Sm	1.70	2.00	1.78	8.98	14.22	11.04
Pr	2.57	3.05	2.72	13.52	21.80	16.85
Y	6.61	8.37	7.23	36.35	56.17	43.81
Nd	9.34	11.10	9.89	49.52	79.59	61.51
La	12.85	14.59	13.66	65.51	112.10	82.11
Ce	23.10	28.10	24.64	135.00	229.40	179.07

元素比值	上段(9~268 cm)			下段(280~539 cm)		
	最小值	最大值	均值	最小值	最大值	均值
Sr/Ba	0.20	0.28	0.23	0.11	0.14	0.12
Rb/Sr	0.51	0.66	0.58	2.27	3.69	2.97

注:最顶层 6 cm 点位误差较大,274 cm 点位为上段和下段的过渡点,故此两点未加入计算。

值小于1,而海相沉积物中 Sr/Ba 值普遍大于1^[27-28]。图2所示的 FZ1 钻孔 Rb/Sr 和 Sr/Ba 值在垂直剖面上的 270 cm 分界与钻孔在 265 cm 处的沉积分界十分接近。整个钻孔 Sr/Ba 值均小于1,指示整个钻孔均为陆相沉积。其中下段洪冲积相的物源与河流有关,比值最小;上部 Sr/Ba 比值略有增大表明沼泽沉积过程中可能一定程度受潮汐的影响,大潮期水面上升有可能倒灌进入沼泽。

Rb/Sr 比值变化曲线常被用于反映物源及沉积环境的变化^[29-32],物质来源区原岩的物质组成是制约 Rb 和 Sr 元素在沉积地层中含量变化的主要因素。此外,Rb 和 Sr 元素和比值可以反映母岩的风化程度,也被广泛应用于黄土古气候及湖泊沉积物古环境变迁的研究中。钻孔下段河流洪冲积黏土层中的高 Rb/Sr 值指示了其较为强烈的化学风化,指明该段沉积属于闽江流域地表强风化层经淋滤剥蚀后被河流携带而沉积。而钻孔上段转为沼泽沉积后基本上为近源堆积,河流中上游流域风化淋滤搬运而来的 Rb 含量急剧降低,同时,在沼泽相对还原的沉积环境下,水体或沉积物中的 Sr 未能被进一步淋溶而带走,因此,该沉积段 Rb/Sr 值相应显著降低。可见,根据 Rb/Sr 和 Sr/Ba 变化特征可以确定该钻孔整体为陆相沉积,并以 270 cm 为界,下段为具有丰富河流携带细粒物质的洪冲积,上段则为近源的沼泽沉积,呈现明显的二段式分布。

3.2 沉积物 REE 分布模式与特征参数

REE 在福州钻孔的两个不同沉积相中具有明显的含量变化,即河流相沉积中的 REE 显著高于沼泽相。由于下段洪冲积相根据元素比值的变化证明其物源来自于闽江流域的侵蚀搬运作用,而上部沼泽沉积物源区较小,不能代表闽江流域物质,稀土元素在上段十分低的浓度也进一步证明其局地的物质来源,可能受到较强的人类活动影响。因此,本节主要针对下段稀土元素的特征进行分析。

目前研究沉积物稀土元素配分模式可通过两个途径:(1)以球粒陨石为标准,由于球粒陨石已被认

为是地球的原始物质,因此球粒陨石标准化能够反映样品相对地球原始物质的分异程度,揭示沉积物源区特征;(2)以北美页岩为标准,了解其沉积过程中的混合、均化的影响和分异程度^[33]。因此,本文分别将 REE 进行球粒陨石和北美页岩标准化进行讨论,其中,球粒陨石 REE 含量根据 Boynton (1984)提供的数据,北美页岩 REE 值据 Haskin 等 (1968)提供的数据。

(1)球粒陨石标准化的 REE 分布模式与特征参数

为了讨论闽江流域沉积物稀土元素组成的物源及其特点,本研究收集了福建土壤 REE 背景值、上地壳 REE 均值、长江和黄河 REE 均值,它们与闽江沉积物 REE 均值和球粒陨石标准化值对比如表 2 和表 3 所列。根据表 3 所作的 5 类地物球类陨石标准化 REE 分布模式见图 3 所示。

由表 2 可知,5 类地物的 REE 均值中,闽江的所有 REE 均值均为最大值,高于福建土壤、上地壳、长江和黄河。河流沉积物多由流域岩石风化而来,区域特征比较明显,因此,河流沉积物的 REE 组成在很大程度上受流域区域地质背景和水条件的控制^[36],分析闽江沉积物富集 REE 的原因可能有:(1)福建省处于浙闽粤火山喷发带的中部,岩浆岩十分发育,出露面积为全省陆地面积的三分之一,集中在闽中、闽东地区,大部分地区与闽江流域范围吻合,因此,富含稀土元素的岩浆岩风化产物汇入闽江后造成了闽江沉积物稀土元素含量高值,同时,也造成了福建省土壤 REE 均值偏大(表 2);(2)福建省稀土资源丰富,目前已探明的储量有 5 万多吨,远景储量达 400 万 t,位居全国第三位,稀土资源的富集原因是岩浆岩风化堆积成矿,也成为闽江沉积物富含稀土元素的主要原因之一;(3)闽江水体 pH 值为 6~7,呈弱酸性^[37],福建土壤 pH 均值为 4.8^[38],土壤受到冲刷后汇入闽江,较低的 pH 会使河流中胶体含量较高而吸附较多的 REE^[4, 39];(4)闽江样品绝大部分为黏土质沉积物,受到“粒度控制率”影响^[18],REE 有向着细粒级沉积物富集的趋势。

表 2 闽江沉积物、福建土壤、上地壳、长江黄河沉积物 REE 均值

Table 2 Average REE in the sediments from Min River, earth of Fujian, upper crust, Yangtze River and Yellow River

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
闽江均值	82.11	179.07	16.85	61.51	11.04	1.82	10.29	1.40	7.81	1.54	4.50	0.64	4.41	0.66
福建土壤均值	41.10	89.80	9.40	33.10	6.12	1.21	5.21	0.72	4.60	0.91	2.84	0.39	2.60	0.37
上地壳均值	30.00	64.00	7.10	26.00	4.50	0.88	3.80	0.64	3.50	0.80	2.30	0.33	2.20	0.32
长江均值	36.09	65.08	8.33	32.60	6.09	1.30	5.58	0.85	4.71	0.98	2.56	0.37	2.23	0.33
黄河均值	28.97	53.92	7.07	26.67	4.99	1.04	4.65	0.75	3.92	0.84	2.23	0.35	2.05	0.31

注:福建土壤资料据陈振金等(1992);上地壳 REE 资料根据 Taylor(1985);长江和黄河资料据杨守业和李从先(1999a)。

表 3 闽江沉积物、福建土壤、上地壳、长江、黄河 REE 标准化值(球粒陨石标准化)
 Table 3 Normalized REE in the sediments from Min River, earth of Fujian, upper crust, Yangtze River and Yellow River (Chondrite-normalized)

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
闽江均值/球粒陨石	264.87	221.62	138.11	102.52	56.62	24.76	39.73	29.54	24.25	21.45	21.43	19.75	21.10	20.50
福建土壤/球粒陨石	132.58	111.14	77.05	55.17	31.38	16.46	20.12	15.19	14.29	12.67	13.52	12.04	12.44	11.49
上地壳/球粒陨石	96.77	79.21	58.20	43.33	23.08	11.97	14.67	13.50	10.87	11.14	10.95	10.19	10.53	9.94
长江/球粒陨石	116.42	80.54	68.28	54.33	31.23	17.69	21.54	17.93	14.63	13.65	12.19	11.42	10.67	10.25
黄河/球粒陨石	93.45	66.73	57.95	44.45	25.59	14.15	17.95	15.82	12.17	11.70	10.62	10.80	9.81	9.63
球粒陨石标准值/10 ⁻⁶	0.31	0.808	0.122	0.6	0.195	0.0735	0.259	0.0474	0.322	0.0718	0.21	0.0324	0.209	0.0322

注:福建土壤资料据陈振金等(1992);上地壳 REE 资料根据 Taylor(1985);长江和黄河资料据杨守业和李从先(1999a);球粒陨石 REE 含量根据 Boynton (1984)。

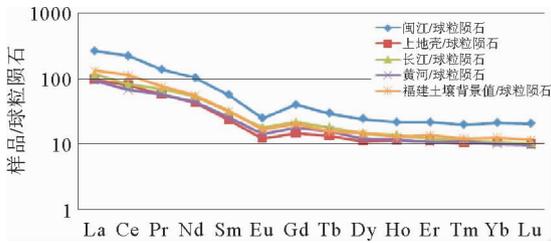


图 3 闽江、长江、黄河、福建土壤及上地壳 REE 球粒陨石标准化分布模式

Fig. 3 Distribution pattern of chondrite-normalized REE in the sediments from Min River, earth of Fujian, upper crust, Yangtze River and Yellow River

已有大量研究表明, $\sum Ce/\sum Y$ 、 (La/Lu) 标准值、 (La/Yb) 标准值、 (La/Sm) 标准值、 (Gd/Yb) 标准值、 $\sum REE$ 、 δEu 和 δCe 是表征稀土元素组成特点的重要参数,它们的变化可以反映沉积物形成时的构造背景、物源和沉积环境的差别^[40-41]。闽江沉积物、福建土壤、上地壳、长江和黄河经球粒陨石标准化后的稀土元素组成特征参数如表 4 所示,其中, $\sum Ce/\sum Y$ 、 (La/Lu) 标准值和 (La/Yb) 标准值反映了样品轻稀

土与重稀土的分异状况,并可间接反映物质来源; (La/Sm) 标准值 比值反映了轻稀土与中稀土之间的分馏程度,值越大说明轻稀土越富集; (Gd/Yb) 标准值 比值反映中稀土与重稀土之间的分馏程度,比值越小,重稀土富集程度越高; δEu 表示 Eu 异常度,计算公式为 $\delta Eu = (Eu)_{标准值} / (Sm + Gd)_{标准值}^{1/2}$; δCe 表示 Ce 异常度,计算公式为 $\delta Ce = (Ce)_{标准值} / (La + Pr)_{标准值}^{1/2}$ 。

由于闽江沉积物各项稀土元素均具有最高值,经球粒陨石标准化后,闽江沉积物也具有最高的 $\sum REE$ 、 $\sum Ce$ 和 $\sum Y$ 值(表 4)。同时,闽江沉积物的 $\sum Ce/\sum Y$ 、 (La/Lu) 球粒陨石、 (La/Yb) 球粒陨石 均高过长江和黄河沉积物,代表其具有比长江和黄河更高的轻重稀土分异程度,闽江沉积物在 REE 分布模式(图 3)上曲线呈右倾状,轻稀土和重稀土两段有更高的斜率差,说明其富集轻稀土元素,曲线特点与福建土壤最相似,而闽江沉积物的 $\sum Ce/\sum Y$ 、 (La/Lu) 球粒陨石、 (La/Yb) 球粒陨石 值也与福建土壤最为接近; La/Sm 表征的轻稀土分异程度显示闽江沉积物高于长江和黄河沉积物,在图 3 分布模式上表现为轻稀土段具有更高的斜率;而 Gd/Yb 表征的闽江

表 4 闽江与福建土壤、上地壳、长江和黄河 REE 特征参数(以球粒陨石为标准)
 Table 4 REE fractionation data in the sediments from Min River, earth of Fujian, upper crust, Yangtze River and Yellow River (Chondrite-normalized)

	$\sum REE$	$\sum Ce$	$\sum Y$	$\sum Ce/\sum Y$	δEu	δCe	La/Lu	La/Yb	La/Sm	Gd/Yb
闽江	383.65	352.40	31.25	11.28	0.52	1.16	12.92	12.55	4.68	1.88
福建土壤	198.37	180.73	17.64	10.24	0.66	1.10	11.54	10.66	4.23	1.62
上地壳	146.37	132.48	13.89	9.54	0.66	1.06	9.74	9.20	4.20	1.39
长江	167.11	122.66	15.10	8.12	0.68	0.90	11.36	10.91	3.73	2.02
黄河	137.74	122.66	17.61	6.97	0.66	0.91	9.71	9.53	3.65	1.83

注:REE 含量单位为 10⁻⁶。

沉积物重稀土分异程度(1.88)高于长江沉积物(2.02),与黄河沉积物较为接近(1.83)。同时,几类样品均具有 δEu 负异常,而闽江沉积物的 δEu 负异常最大(0.52),显示闽江钻孔沉积物相对球粒陨石已经产生较大的分异;另外, δCe 在长江和黄河样品中为负异常(0.90和0.91),而在闽江和福建土壤样品中为正异常(1.16),与闽江沉积物和福建土壤物源较为一致的事实相符。

(2)北美页岩标准化的 REE 分布模式与特征参数

福建土壤 REE 背景值、上地壳 REE 均值、长江、黄河 REE 均值、闽江沉积物 REE 均值进行北美页岩标准化后的 REE 均值如表 5 所示。根据表 5 所作 5 类地物球类陨石标准化 REE 分布模式见图 4。经北美页岩标准化后,5 类样品的分布模式总体较为类似,但是,闽江沉积物整条曲线位于另外 4 类

样品之上,体现出 REE 高含量特征。另外,闽江沉积物、福建土壤、上地壳、长江和黄河经球粒陨石标准化后的稀土元素组成参数如表 6 所示,闽江沉积物的 δEu 负异常达到 0.75,在曲线上出现明显的低谷,而福建土壤、上地壳、长江和黄河样品 δEu 负异常较为轻微,曲线整体更加平坦; δCe 在上地壳、长江和黄河样品中为微弱负异常,而在闽江为微弱正异常,福建土壤则无异常,弱或无 Ce 异常型和 Ce 正异常型的黏土组分指示陆源特征,与 5 类样品的陆源性质吻合;闽江沉积物的 $\sum\text{Ce}/\sum\text{Y}$ 、 $(\text{La}/\text{Lu})_{\text{球粒陨石}}$ 、 $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{球粒陨石}}$ 、 $\text{La}/\text{Sm}_{\text{球粒陨石}}$ 高过长江和黄河沉积物,而 $\text{Gd}/\text{Yb}_{\text{球粒陨石}}$ (1.39)则低于长江沉积物(1.49),高于黄河沉积物(1.35)(表 6),与球粒陨石标准化后结果一致(表 4)。因此,综合各项参数,闽江沉积物与福建土壤最为接近,体现出它们物源的一致性。

表 5 闽江沉积物、福建土壤、上地壳、长江、黄河 REE 标准化值(北美页岩标准化)

Table 5 Normalized REE in the sediments from Min River, earth of Fujian, upper crust, Yangtze River and Yellow River (NASC-normalized)

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
闽江/北美页岩	2.57	2.45	2.13	1.86	1.94	1.47	1.98	1.65	1.35	1.48	1.32	1.28	1.42	1.38
福建土壤/北美页岩	1.28	1.23	1.05	1.00	1.07	0.98	1.00	0.85	0.79	0.88	0.84	0.78	0.84	0.77
上地壳/北美页岩	0.94	0.88	0.90	0.79	0.79	0.71	0.73	0.75	0.60	0.77	0.68	0.66	0.71	0.67
长江/北美页岩	1.13	0.89	1.05	0.99	1.07	1.05	1.07	1.00	0.81	0.94	0.75	0.74	0.72	0.69
黄河/北美页岩	0.91	0.74	1.05	0.81	0.88	0.84	0.89	0.88	0.68	0.81	0.66	0.70	0.66	0.65
北美页岩标准值(10^{-6})	32	73	7.9	33	5.7	1.24	5.2	0.85	5.8	1.04	3.4	0.5	3.1	0.48

注:福建土壤资料据陈振金等(1992);上地壳 REE 资料根据 Taylor(1985);长江和黄河资料据杨守业和李从先(1999a);北美页岩 REE 值据 Haskin 等(1968)。

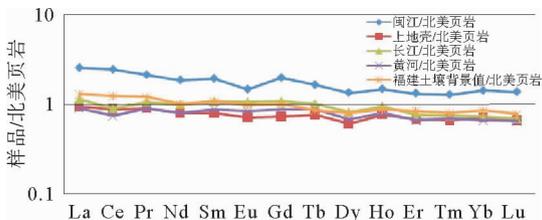


图 4 闽江、长江、黄河、福建土壤及上地壳 REE 北美页岩标准化分布模式

Fig. 4 NASC-normalized distribution pattern of REE in the sediments from Min River, earth of Fujian, upper crust, Yangtze River and Yellow River

(3) δEu 和 δCe 异常

δEu 和 δCe 异常是反映环境的重要参数,球粒陨石标准化和北美页岩标准化后的闽江样品相比其他 4 类样品均具有最大的 δEu 负异常和最大的 δCe 正异常,为了进一步分析 δEu 和 δCe 异常在垂向上

的变化及其相关因素,我们计算了 $\sum\text{REE}$ 、 $\sum\text{Ce}/\sum\text{Y}$ 、 δEu 和 δCe 之间的相关系数(表 7),并给出了它们随深度变化的曲线(图 5)。由于两种标准化计算获得的相关系数及随深度的变化规律完全相同,故这里只给出北美页岩标准化的结果。

表 6 闽江与福建土壤、上地壳、长江和黄河 REE 组成特征(以北美页岩为标准)

Table 6 REE fractionation data in the sediments from Min River, earth of Fujian, upper crust, Yangtze River and Yellow River (NASC-normalized)

	δEu	δCe	La/Lu	La/Yb	La/Sm	Gd/Yb
闽江	0.75	1.05	1.87	1.80	1.32	1.39
福建土壤	0.94	1.00	1.67	1.53	1.20	1.20
上地壳	0.93	0.96	1.41	1.32	1.19	0.86
长江	0.98	0.82	1.64	1.57	1.06	1.49
黄河	0.95	0.82	1.40	1.37	1.03	1.35

注:REE 含量单位为 10^{-6} 。

表 7 闽江钻孔 ΣREE 、 $\Sigma\text{Ce}/\Sigma\text{Y}$ 、 δEu 和 δCe 的相关系数

Table 7 Correlation coefficients of ΣREE , $\Sigma\text{Ce}/\Sigma\text{Y}$, δEu and δCe

	ΣREE	$\Sigma\text{Ce}/\Sigma\text{Y}$	δEu	δCe
ΣREE	1			
$\Sigma\text{Ce}/\Sigma\text{Y}$	0.782**	1		
δEu	-0.740**	-0.533**	1	
δCe	0.941**	0.704**	-0.661**	1

** 表示在 0.01 水平(双侧)上显著相关。

由表 7 可以看出, δEu 值与 ΣREE 、 $\Sigma\text{Ce}/\Sigma\text{Y}$ 均为负相关, 相关系数分别为 -0.740 和 -0.533, δCe 值与 ΣREE 、 $\Sigma\text{Ce}/\Sigma\text{Y}$ 均为正相关, 相关系数分别为 0.941 和 0.704, 因此, δEu 和 δCe 异常与 ΣREE 值的相关性最大, 而 δEu 和 δCe 则呈负相关(相关系数 -0.661)。由于该钻孔沉积物具有相同的物源区, 因此, δEu 、 δCe 和 ΣREE 变化的相关性表明它们统一受到源区环境变化的控制。

需要指出的是, 考虑到粒度控制律对地球化学元素富集的影响, 加强 REE 的粒度效应研究, 从而提高物源示踪物的灵敏度和可信度是非常必要的^[15]。以 Cullers 为代表的一批学者详细地研究了 REE 在黏土粒级中及其他粒级中的富集规律, 认为沉积物中黏土粒级具有与物源最近似的 REE 组成, 其 REE 配分形式可近似地代表源岩中 REE 组成特征^[3,42]。不同粒级的河流沉积物其 REE 组成也不相同^[43], 沉积物中 REE 主要赋存于黏土粒级组分中并受到特征重矿物的影响^[44]。本次研究样品均

为淤泥质黏土, 粒度较为均一, 样品制备时用玛瑙研钵研细并过 200 目筛, 故未再对样品进行粒级筛选并讨论粒度效应, 但在今后的研究中应充分考虑粒度对 REE 的影响。

4 结论

(1) 闽江钻孔沉积物无论是 Rb/Sr 和 Sr/Ba 比值, 还是 REE 含量均存在两段完全不同的变化值区间, 这些变化与沉积相密切相关。各曲线在深度 270 cm 发生突变, 敏锐地指示了该处沉积由河流相快速转变为沼泽相的突变点。同时, 上述指标还清楚地指示了河流与沼泽沉积的物源变化。

(2) 闽江钻孔沉积物 REE 明显高于上地壳、长江和黄河, 而与福建土壤较为接近, 表明沉积物主要受控于闽江流域丰富的岩浆岩和稀土资源, 并与呈酸性的福建土壤和闽江水体相关, 同时, REE 较高的丰度与样品的黏土粒级关系密切。

(3) 经过球状陨石和北美页岩标准化之后, 闽江钻孔沉积物稀土元素分布模式呈右倾型, 相比长江和黄河沉积物具有更好的轻重稀土和轻稀土分异, 而闽江沉积物的重稀土分异程度则介于长江和黄河沉积物之间。闽江沉积物具有 δEu 负异常和 δCe 正异常, 且与福建土壤最为接近。此外, 闽江 REE 分布模式和特征参数证明沉积物主要受控于陆地物源, 与判别的陆相河流沉积环境一致。

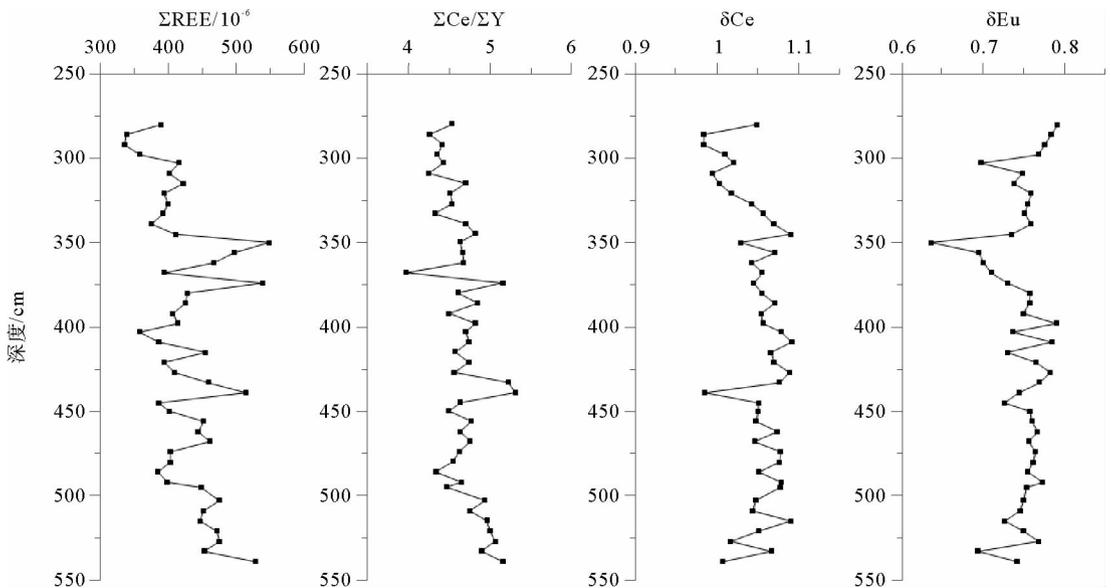


图 5 闽江钻孔 ΣREE 、 $\Sigma\text{Ce}/\Sigma\text{Y}$ 、 δEu 和 δCe 随深度变化

Fig 5 Vertical variations in ΣREE , $\Sigma\text{Ce}/\Sigma\text{Y}$, δEu and δCe

(4) δEu 和 δCe 异常与 ΣREE 密切相关,表明它们均受到源区环境变化和搬运作用的控制。

参考文献(References)

- [1] Taylor S R, McLennan S M. The geochemical evolution of the continental crust[J]. *Review of Geophysics*, 1985, 33(2): 241-265.
- [2] Cullers R L, Barrett T, Carlson R, et al. REE and mineralogical changes in Holocene soil and stream sediment [J]. *Chemical Geology*, 1987, 63: 275-297.
- [3] Cullers R L, Basu A, Suttner L J, et al. Geochemical signature of provenance in sand-size mineral in soil and stream near the tobacco root batholith, Montana, USA [J]. *Chemical Geology*, 1988, 70: 335-348.
- [4] 杨守业, 李从先. 长江与黄河沉积物 REE 地球化学及示踪作用[J]. *地球化学*, 1999a, 28(4): 374-379. [YANG Shouye, LI Congxian. REE geochemistry and tracing application in the Yangtze River and the Yellow River sediments [J]. *Geochimica*, 1999a, 28(4): 374-379.]
- [5] 杨守业, 李从先. REE 示踪沉积物物源研究进展[J]. *地球科学进展*, 1999b, 14(2): 164-167. [YANG Shouye, LI Congxian. Research progress in REE tracer for sediment source [J]. *Advance Earth Science*, 1999b, 14(2): 164-167.]
- [6] Li X D, Shen Z G, Wai O W, et al. Chemical forms of Pb, Zn and Cu in the sediment profiles of the Pearl River Estuary [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2001, 42(3): 215-223.
- [7] 杨兢红, 王颖, 张振克, 等. 宝应钻孔沉积物的微量元素地球化学特征及沉积环境探讨[J]. *第四纪研究*, 2007, 27(5): 735-749. [YANG Jinghong, WANG Ying, ZHANG Zhenke, et al. Geochemical characteristics of trace elements in baoying borehole sediments and their implications for depositional environments [J]. *Quaternary Sciences*, 2007, 27(5): 735-749.]
- [8] 杨守业, 韦刚健, 夏小平, 等. 长江口晚新生代沉积物的物源研究: REE 和 Nd 同位素制约[J]. *第四纪研究*, 2007, 27(3): 339-346. [YANG Shouye, WEI Gangjian, XIA Xiaoping, et al. Provenance study of the Late Cenozoic sediments in the Changjiang Delta: REE and Nd isotopic constraints [J]. *Quaternary Sciences*, 2007, 27(3): 339-346.]
- [9] 毛光周, 刘池洋. 地球化学在物源及沉积背景分析中的应用[J]. *地球科学与环境学报*, 2011, 33(4): 337-348. [MAO Guangzhou, LIU Chiyang. Application of geochemistry in provenance and depositional setting analysis [J]. *Journal of Earth Sciences and Environment*, 2011, 33(4): 337-348.]
- [10] 邵磊, 李献华, 汪品先, 等. 南海渐新世以来构造演化的沉积记录——ODP1148 站深海沉积物中的证据[J]. *地球科学进展*, 2004, 19(4): 539-544. [SHAO Lei, LI Xianhua, WANG Pinxian, et al. Sedimentary record of the tectonic evolution of the South China Sea since the Oligocene-Evidence from deep sea sediments of ODP Site1148[J]. *Advance Earth Science*, 2004, 19(4): 539-544.]
- [11] 吴梦霜, 邵磊. 南海北部深水区沉积物稀土元素特征及其物源指示意义[J]. *沉积学报*, 2012, 30(4): 672-678. [WU Mengshuang, SHAO Lei. REE geochemical characteristics of sediments and its implications in the deepwater area of the northern south China Sea [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2012, 30(4): 672-678.]
- [12] 窦衍光, 李军, 李炎. 北部湾东部海域表层沉积物稀土元素组成及物源指示意义[J]. *地球化学*, 2012, 41(2): 147-157. [DOU Yanguang, LI Jun, LI Yan. Rare earth element compositions and provenance implication of surface sediments in the eastern Beibu Gulf [J]. *Geochimica*, 2012, 41(2): 147-157.]
- [13] Yang S Y, Jung H S, Choi M S, et al. The rare earth element compositions of the Changjiang (Yangtze) and Huanghe (Yellow) River sediments [J]. *Earth and Planetary Science Letter*, 2002, 201: 407-419.
- [14] Yang S Y, Li C X, Lee C B, et al. REE geochemistry of suspended sediments from the rivers around the Yellow Sea and provenance indicators [J]. *China Science Bulletin*, 2003, 48(11): 1135-1139.
- [15] 乔淑卿, 杨作升. 长江和黄河入海沉积物不同粒级组分中稀土元素的比较[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2007, 27(6): 9-16. [QIAO Shuqin, YANG Zuosheng. Comparison of rare Earth element compositions in different grain-size fractions of sediments from the Yangtze and Yellow Rivers and the sea [J]. *Marine Geology and Quaternary Geology*, 2007, 27(6): 9-16.]
- [16] Jiang F Q, Zhou X J, Li A C, et al. Quantitatively distinguishing sediments from the Yangtze River and the Yellow River using $\delta\text{Eu}_N-\Sigma\text{REEs}$ plot [J]. *China Science (Series D)*, 2009, 52: 232-241.
- [17] Song Y H, Choi M S. REE geochemistry of fine-grained sediments from major rivers around the Yellow Sea [J]. *Chemical Geology*, 2009, 266: 328-342.
- [18] 宫传东, 戴慧敏, 杨作升, 等. 长江沉积物稀土元素的粒度效应研究[J]. *地质学刊*, 2012, 36(4): 349-354. [GONG Chuandong, DAI Huimin, YANG Zuosheng, et al. Study of granularity effects of rare earth elements in the sediments of Yangtze River [J]. *Journal of Geology*, 36(4): 349-354.]
- [19] 辛成林, 任景玲, 张桂玲, 等. 海南东部河流、河口及近岸水域颗粒态重金属的分布及污染状况[J]. *环境科学*, 2013, 34(4): 1315-1323. [XIN Chenlin, REN Jinglin, ZHANG Guilin, et al. Distributions and pollution status of heavy metals in the suspended particles of the estuaries and coastal area of eastern Hainan [J]. *Environmental Science*, 2013, 34(4): 1315-1323.]
- [20] Milliman J D, Syvitski J P M. Geomorphic/tectonic control of sediment discharge to the ocean; the importance of small mountainous rivers [J]. *The Journal of Geology*, 1992, 100(5): 525-544.
- [21] Milliman J D, Lin S W, Kao S J, et al. Short-term changes in seafloor character due to flood-derived hyperpycnal discharge; Typhoon Mindulle, Taiwan, July 2004 [J]. *Geology*, 2007, 35: 779-782.
- [22] Holeman J N. The sediment yield of major rivers of the world [J]. *Water Resources Research*, 1968, 4(4): 737-747.

- [23] 陈振金, 陈春秀, 刘用清, 等. 福建省土壤环境背景值研究 [J]. 环境科学, 1992, 13(4): 70-75. [CHEN Zhenjin, CHEN Chunxiu, LIU Yongqing, et al. Study on soil environmental background values in Fujian Province [J]. Journal of Environmental Science, 1992, 13(4): 70-75.]
- [24] 唐南奇. 福建山地赤红壤和红壤稀土容量与强度及其影响因素 [J]. 山地学报, 2002, 20(4): 421-426. [TANG Nanqi. Study on the REE capacity, intensity and the influence factors of lateritic red earth and red earth in Fujian mountains [J]. Journal of Mountain Science, 2002, 20(4): 421-426.]
- [25] 张开华. 福建近岸浅海沉积物元素丰度及含量变化特征 [J]. 福建地质, 2008, 27(4): 392-401. [ZHANG Kaibi. Characteristics of the elemental abundance and content of near-shore neritic sediment in Fujian Province [J]. Geology of Fujian, 2008, 27(4): 392-401.]
- [26] 章桂芳, 郑卓, Barry Rollet, 等. 福州盆地残留沼泽沉积的 ^{137}Cs 同位素定年与沉积环境演化 [J]. 热带地理, 2013, 33(5): 533-541. [ZHANG Guifang, ZHENG Zhuo, Barry R, et al. ^{137}Cs dating and sedimentary environment evolution of a residual swamp in Fuzhou Basin [J]. Tropical Geography, 2013, 33(5): 533-541.]
- [27] 南京大学地质学系. 地球化学 [M]. 北京: 科学出版社, 1979. [Department of Geology of Nanjing University. Geochemistry [M]. Beijing: Science Press, 1979.]
- [28] 同济大学海洋地质系. 海陆相地层辨认标志 [M]. 北京: 科学出版社, 1980. [Department of Marine Geology of Tongji University. Identification Sign of Marine and Continental Strata [M]. Beijing: Science Press, 1980.]
- [29] Dasch E J. Strontium isotopes in weathering profiles, deep-sea sediments, and sedimentary rocks [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1969, 33(12): 1521-1552.
- [30] 陈骏, 安芷生, 汪永进等. 最近 800 ka 洛川黄土剖面中 Rb/Sr 分布和古季风变迁 [J]. 中国科学 (D 辑), 1998, 28(6): 498-504. [CHEN Jun, AN Zhisheng, WANG Yongjin, et al. Distribution of Rb/Sr in the Luochuan loess-paleosol sequence of China during the last 800 ka: implications for palaeomonsoon variations [J]. Science in China (Series D), 1998, 28(6): 498-504.]
- [31] 陈旸, 陈骏, 刘连文, 等. 最近 13 万年来黄土高原 Rb/Sr 记录与夏季风时空变迁 [J]. 中国科学 (D 辑), 2003, 33(6): 513-519. [CHEN Yang, CHEN Jun, LIU Lianwen, et al. Spatial and temporal changes of summer monsoon on the Loess Plateau of Central China during the last 130 ka inferred from Rb/Sr ratios [J]. Science in China (Series D), 2003, 33(6): 513-519.]
- [32] 孙倩, 贾玉连, 申洪源, 等. 内蒙古黄旗海全新世湖泊沉积物中 Rb、Sr 分布及其环境意义 [J]. 古地理学报, 2010, 12(4): 444-450. [SUN Qian, JIA Yulian, SHEN Hongyuan, et al. Distribution and environmental implication of Rb, Sr in the Holocene lacustrine sediments of Huangqihai Lake, Inner Mongolia [J]. Journal of Palaeogeography, 2010, 12(4): 444-450.]
- [33] 李双林. 东海陆架 HY126EA1 孔沉积物稀土元素地球化学 [J]. 海洋学报, 2001, 23(3): 127-132. [LI Shuanglin. Geochemistry of rare earth element in sediments at HY126EA1 hole in the continental shelf of the East China Sea [J]. Acta Oceanologica Sinica, 2001, 23(3): 127-132.]
- [34] Boynton W V. Cosmochemistry of the rare earth elements: meteorite studies [J]. Devition of Geochemistry, 1984, 2: 63-114.
- [35] Haskin L A, Haskin M A, Frey F A, et al. Relative and absolute terrestrial abundances of the rare earths [C]//In: Ahrens LH (Editor), Origin and distribution of elements, 1. Pergamon: Oxford, 1968: 889-911.
- [36] Bluth G J S, Kump L R. Lithologic and climatologic control of river chemistry [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1994, 58: 2341-2359.
- [37] 陈衍景, 邓健, 胡桂兴. 环境对沉积物微量元素含量和配分型式的制约 [J]. 地质地球化学, 1996, 22(3): 97-105. [CHEN Yanjing, DENG Jian, HU Guixing. The constrain of environment to the compositions of trace elements and their distributions [J]. Geology-Geochemistry, 1996, 22(3): 97-105.]
- [38] 周长春, 谢红彬. 闽江流域水环境保护研究 [J]. 水资源研究, 2007, 28(3): 6-8. [ZHOU Changchun, XIE Hongbin. The study of water environment protection of Min River valley [J]. Research of Water Resource, 2007, 28(3): 6-8.]
- [39] Goldstein S J, Jacobsen S B. Rare earth elements in river waters [J]. Earth Planet Science Letter, 1988, 89: 35-47.
- [40] 刘锐娥, 卫孝峰, 王亚丽, 等. 泥质岩稀土元素地球化学特征在物源分析中的意义——以鄂尔多斯盆地上古生界为例 [J]. 天然气地球科学, 2005, 16(6): 788-791. [LIU Rui'e, WEI Xiaofeng, WANG Yali, et al. The geochemical characteristics of rare earth elements of the shale rock in the geologic signification of the analysis of the sedimentary provenance: an example in the upper Palaeozoic in the Ordos basin [J]. Nat Gas Geosci., 2005, 16(6): 788-791.]
- [41] 张沛, 郑建平, 张瑞生, 等. 塔里木盆地塔北隆起奥陶系——侏罗系泥岩稀土元素地球化学特征 [J]. 沉积学报, 2005, 23(4): 740-746. [ZHANG Pei, ZHENG Jianping, ZHANG Ruisheng, et al. Rare earth elemental characteristics of Ordovician-Jurassic mudstone in Tabei uplift, Tarim Basin [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2005, 23(4): 740-746.]
- [42] Condie K C. Another look at REEs in shales [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1991, 55: 2527-2531.
- [43] 王中良, 刘丛强, 徐志方, 等. 河流稀土元素地球化学研究进展 [J]. 地球科学进展, 2000, 15(5): 553-558. [WANG Zhongliang, LIU Congqiang, XU Zhifang, et al. Advances in research on geochemistry of rare earth elements in rivers [J]. Advance Earth Science, 2000, 15(5): 553-558.]
- [44] 杨守业, 王中波. 长江主要支流与干流沉积物的 REE 组成 [J]. 矿物岩石地球化学通报, 2011, 30(1): 31-39. [YANG Shouye, WANG Zhongbo. Rare earth element compositions of the sediments from the major tributaries and the main stream of the Changjiang River [J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2011, 30(1): 31-39.]

TRACE ELEMENTS GEOCHEMISTRY OF MIN RIVER CORE SEDIMENTS

ZHANG Guifang^{1,2,3}, ZHEN Zhuo¹, BARRY Rollet⁴, HUANG Kangyou¹
YUE Yuanfu¹, ZHU Guangqi¹

(1. School of Earth Sciences and Geological Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou, 510275;

2. Key Laboratory of Marine Mineral Resources, Guangzhou Marine Geological Survey, Ministry of Land and Resources, Guangzhou, 510075;

3. Guangdong Key Laboratory of Mineral Resources & Geological Processes, Guangzhou, 510275;

4. Department of Anthropology, University of Hawaii, 2424 Maile Way, Honolulu, HI, USA)

Abstract: The geochemical characteristics of trace elements from river sediments can be used to study the evolutionary history of sedimentary basins, depositional environments, and the source of sediments. A 540 cm long sediment core was collected from a residual swamp in Fuzhou of the Min River drainage basin. The geochemical characteristics of the ratios of trace elements (Rb/Sr and Sr/Ba) and REE of the sediments suggest a sharp turning point when the deposits change from the proluvia-alluvial to the swamp and the change in provenance in different depositional environments. Owing to the wide distribution of magmatic rocks and rare earth elements in the Min River drainage area and the acid earth in Fujian and the acid water in the Min River, most REE in the Min River sediments are bigger than those in the upper crust, Yangtze River and Yellow River, and close to the earth of Fujian. Normalized with chondrite and NASC, the Min River sediments show more abundant LREE than the Yangtze River and Yellow River with a right-tilting REE distribution pattern. The negative Eu anomaly and positive Ce anomaly are obvious and closely related to Σ REE, which implies they are controlled by the environmental variation in the source region and the fluvial transportation. This work is helpful for the study of paleo-estuary sediment evolution of the Min River and the composition and source of the neritic sediments off Fujian and in the Taiwan Strait.

Key words: core; rare element; REE; geochemistry; the Min River