

DOI: 10. 16562/j. cnki. 0256-1492. 2016. 06. 018

山东半岛丁字湾南部泥质区浅层沉积物 稀土元素特征及其物源判别

毕世普^{1,2}, 孔祥淮^{1,2}, 张勇^{1,2}, 张晓波^{1,2}, 马晓红^{1,3}

(1. 国土资源部 油气资源和环境地质重点实验室, 中国地质调查局 青岛海洋地质研究所, 青岛 266071;

2. 青岛海洋与技术国家实验室 海洋地质过程与环境功能实验室, 青岛 266061; 3. 中国海洋大学 地球科学学院, 青岛 266100)

摘要:对采集于山东半岛丁字湾南部的 6 个柱状样进行了粒度、地球化学等实验测试, 分析其浅层沉积物稀土元素地球化学特征并判断其物质来源。结果表明: 球粒陨石标准化模式上, 研究区浅部沉积物轻重稀土元素分馏明显, 表现为配分曲线右倾且 Eu 负异常, 具有陆源物质属性; 上陆壳标准化模式上, 研究区浅部沉积物比黄河相对富集轻稀土元素, 与研究区附近陆域多重矿物有很大关系。利用物源判别函数和元素对的比值等方法进行对比研究, 认为研究区浅层沉积物是其附近入海河流物质与山东半岛南部沿岸流携带的黄河入海物质综合影响的产物。

关键词:粒度; 稀土元素特征; 物源判别; 丁字湾

中图分类号: P736. 4

文献标识码: A

文章编号: 0256-1492(2016)06-0153-10

中国浅海沉积物物质来源主体是大陆地壳^[1], 目前利用沉积物中稀土元素的参数特征进行物源判别已成为物源示踪广泛应用的手段^[2-3]。浅层沉积物元素含量随沉积物的粒度变化而变化, 显示“元素的粒度控制律”, 即绝大多数元素的含量随沉积物粒度变细而升高; 一些元素的含量随沉积物粒度变细而降低; 个别元素的含量随沉积物粒度变细先升后降, 在中等粒度的粉砂中出现极大值^[4-10]。本文借鉴以往经验, 利用沉积物粒度和地球化学测试数据, 探讨山东半岛丁字湾南部附近泥质区浅层沉积物的稀土元素地球化学特征并对其物质来源进行判别。

2009—2012 年间, 海洋地质保障工程下属“1: 25 万青岛幅海洋区域地质调查”工作项目在丁字湾南部泥质区开展了大量的外业调查和实验测试工作, 通过分析该区地质浅钻样品的粒度、地球化学、黏土矿物、稀土元素与 AMS¹⁴C 测年结果, 结合入海河流水文特征及沉积物的碎屑矿物和黏土矿物组分特征, 发现山东半岛沿岸流携带的黄河物质是丁字湾南部泥质沉积体的重要物源之一, 然而从沉积物的 REE 来分析, 研究区泥质沉积体的物源与典型

的黄河沉积物有所差异^[3, 11], 因此, 中小入海河流对丁字湾南部泥质区的贡献不可忽视。

1 材料和方法

1.1 海上地质取样

研究区位于 36°00′~37°00′N、120°00′~121°30′E 之间, 隶属于南黄海西部内陆架, 水深较浅, 海水深度为 0~50 m, 是接受第四纪沉积的良好场所(图 1)。研究区河流主要为外流水系, 发源于北部、西部的低山丘陵区, 向东南汇入黄海, 较大河流主要有乳山河、五龙河、大沽河等。

2011 年 6—7 月, 项目组在丁字湾南部采集了 6 根柱状样(Z04、Z10、Z14、Z16、Z18 和 Z23, 取样位置见图 1), 外业调查由青岛海洋地质研究所“业治铮”号调查船实施, 定位系统采用美国 Trimble 公司产 DSM132 型 DGPS 接收机, 柱状取样主要采用该公司的振动取样器, 取样作业时抛锚, 船只运动速度 < 0.3 kn, 样品保存在 23℃ 以下的环境中。

1.2 地球化学测试

在采集的 6 个柱状样(长度为 260~392 cm)中, 按照 8 cm 间隔取样, 共取得 226 个沉积物样品。这些样品的稀土元素测试与粒度测试均由国土资源部海洋地质实验检测中心完成。

稀土元素测试方法: 严格按照《GB/T 20260-

基金项目:国家自然科学基金项目(41376079, 41476051); 中国地质调查局项目(GZH200900501, GZH201400204)

作者简介:毕世普(1979—), 男, 高级工程师, 主要从事海洋地质与遥感应用方面的研究。E-mail: bishipu@126.com

通讯作者:孔祥淮(1965—), 男, 博士, 教授级高级工程师, 主要从事海洋地质与地球化学方面的研究工作。E-mail: kongxianghuai@163.com

收稿日期: 2016-07-10; **改回日期:** 2016-10-28。文凤英编辑

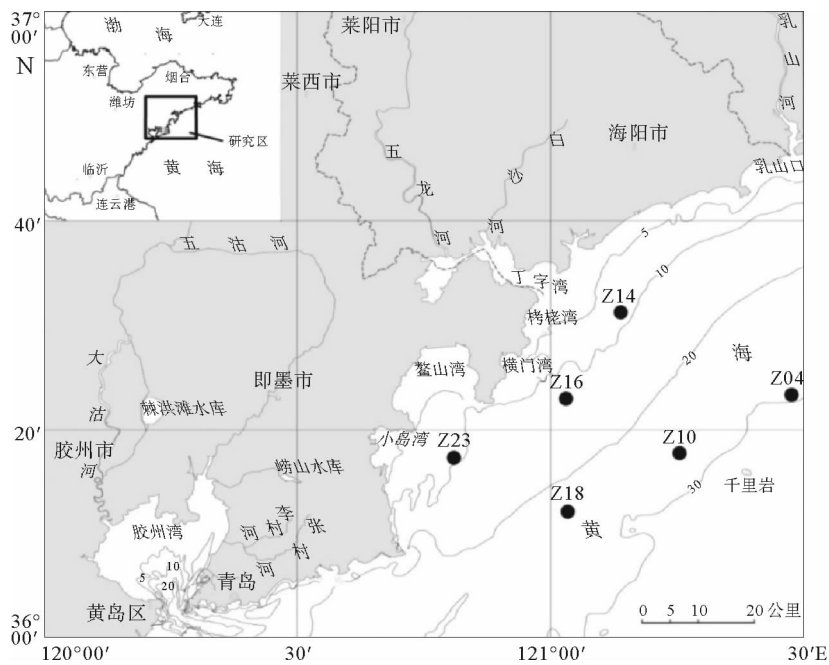


图 1 取样站位

Fig. 1 Location of sampling sites

2006 海底沉积物地球化学分析方法》中的具体规定执行控制,符合地球化学工作要求。将样品在恒温($<60\text{ }^{\circ}\text{C}$)下烘干,然后在玛瑙研钵中磨碎至 250 目以下,再经过马弗炉高温灼烧,用 $\text{HNO}_3\text{-HF-HClO}_4$ 完全消解后,用等离子质谱分析方法(ICP-MS)测定样品的 La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu 等稀土元素的含量。为了保证测试精度和准确度,分别对不同样品进行了重复分析与标样分析,最终稀土元素相对误差优于 5%。

粒度分析测试方法:从原始样品中各取样 10~20 g,经双氧水和稀盐酸浸泡处理,除掉有机质和碳酸盐,然后洗盐,用六偏磷酸钠溶液经超声波分散后,用英国马尔文(MALVERN)公司生产的 Mastersizer-2000 型激光粒度分析仪(测量范围为 $0.02\sim2\,000\text{ }\mu\text{m}$,偏差 $<1\%$,重现性 $\Phi 50<1\%$)进行粒度分析。

2 结果与讨论

2.1 稀土元素的含量变化特征

根据对研究海区浅层(0~400 cm)沉积物样品的粒度分析可知,在研究区内不同的柱状样中,砂、粉砂和黏土各组分含量所占的比例不一样,其平均粒径只是代表了某段沉积物颗粒粗细变化的总体趋势,有的柱状样沉积物总体偏粗(例如,在所采集的

6 个柱状样中,Z18 柱颗粒较粗,其他柱状样颗粒较细),有的柱状样沉积物总体偏细;即使在同一柱状样中,自下而上沉积物颗粒组分比例的变化也是千差万别的。各组分含量和平均粒径在垂直方向上变化较明显,以柱状样 Z04 和 Z10 最为典型,有两个层位砂组分含量较高,分别位于约 50~100 cm 处以及 200~250 cm 处(图 2),可能反映了研究区近百年来水动力环境条件的差异,从而造成了不同时期沉积物颗粒粗细的变化。沉积物类型包括粉砂、砂质粉砂、黏土质粉砂和粉砂质黏土,其中黏土质粉砂是研究区浅层沉积物最主要的类型。沉积物类型的这种垂向变化特征对稀土元素的含量变化也产生了明显的影响。以 Z04 柱为例,50~120、220~260 cm 范围内砂含量较高(图 2),其稀土元素含量相对较低,低于整个柱状样稀土含量的平均值(图 3);其他几个层位粉砂和黏土含量较高,稀土元素含量也相对较高,尤其是海域表层沉积物,颗粒相对较细,其稀土含量最高。

若以沉积柱为单位,将其不同深度的样品稀土元素含量进行数理统计(表 1),可以发现近岸的 Z14、Z16 和 Z23 柱(位置见图 1)的 ΣREE 变化范围为 $165.36\sim170.37\text{ }\mu\text{g/g}$,接近 UCC 的 ΣREE 含量水平,但高于中国东部沉积物和黄河、五龙河、乳山河沉积物的 ΣREE 含量,且变异系数较小,为 $2.61\%\sim4.45\%$;离岸稍远的 Z04、Z10、Z18 柱沉积物的 ΣREE 变化范围为 $133.70\sim167.68\text{ }\mu\text{g/g}$,与

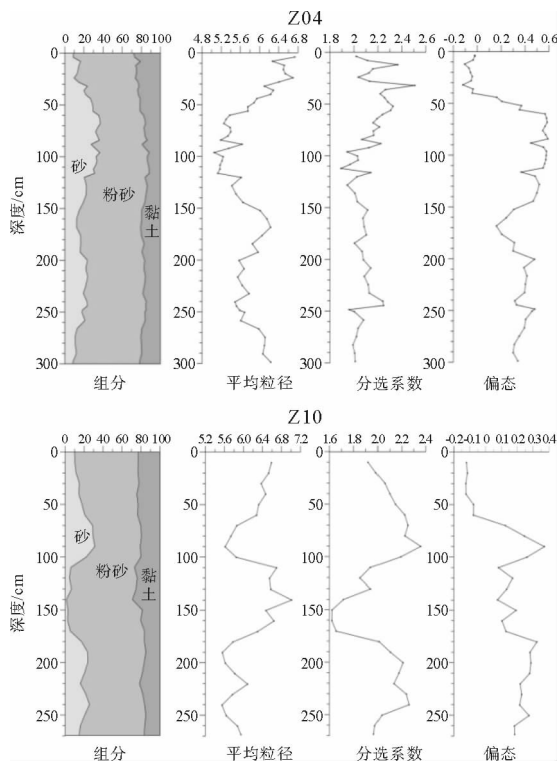


图 2 Z04 和 Z10 柱沉积物组分含量及粒度参数的垂向变化
Fig. 2 Vertical changes in sediment components and grain size parameters of cores Z04 and Z10

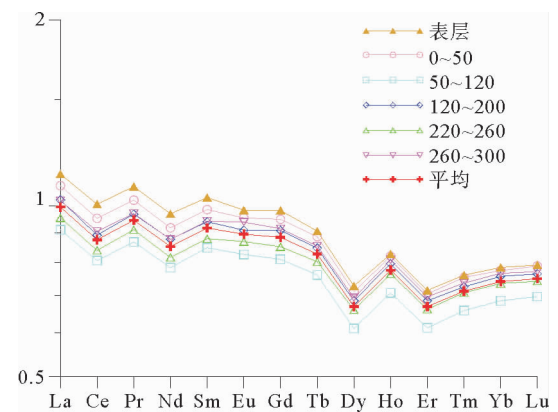


图 3 Z04 柱不同层位沉积物稀土元素含量谱线图
(纵坐标为标准化值的对数)
Fig. 3 REEs of sediments with depth for Core Z04
(Y-axis is Logarithms of standardized values)

中国东部沉积物和黄河、五龙河、乳山河沉积物的 ΣREE 处于同一含量水平,但稍低于 UCC 的 ΣREE 含量,变异系数较大,为 6.94%~18.93%。在所有的柱状沉积物中,稀土元素的许多参数,如轻重稀土元素分异度($\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$)、铈异常、镱异常以及若干元素对(La/Yb 、 Gd/Yb)的比值都非常接近,基本不受沉积物类型影响。但是就单个稀土元素以及单个样品的 ΣREE 来讲,其含量受沉积物颗粒大

小的影响较为明显(图 4), ΣREE 含量与平均粒径的相关性分析(图 5)也表明稀土元素含量与沉积物粒径呈负相关关系,即稀土元素含量随沉积物粒径减小而增大。 ΣREE 含量的上述变化特征明显遵循“元素粒度控制规律”^[12]。对不同粒级沉积物中稀土元素的研究表明,稀土元素明显富集于 $<2\text{ }\mu\text{m}$ 的黏土粒级中^[13],稀土元素可以通过类质同象进入黏土矿物的晶格之中^[14],或以钛的氧化物、磷灰石等富稀土矿物形式出现在黏土相中^[15]。同时,重矿物也是控制稀土元素含量的重要影响因素^[15],研究区某些沉积物样品中 REE 含量较高可能与重矿物的富集有关。

2.2 δEu 和 δCe 异常

δEu 和 δCe 异常可以反映物源区风化程度,是反映沉积环境的重要参数。利用 δEu 和 δCe 计算公式^[20] 分别计算了研究区各样品的 δEu 和 δCe 值。

$$\delta\text{Eu}=\frac{Eu_N}{\sqrt{Sm_NGd_N}}\quad \delta\text{Ce}=\frac{Ce_N}{\sqrt{La_NPr_N}}$$

式中, Eu_N 、 Sm_N 、 Gd_N 、 Ce_N 、 La_N 和 Pr_N 为标准值(球粒陨石标准化 CN 或上陆壳标准化 UCC),计算结果见表 1。

球粒陨石标准化情况下计算的样品 δCe 值为 0.92~0.95,平均值为 0.94,没有明显的 Ce 异常。经上陆壳标准化后计算得出的 δCe 值为 0.90~0.93,平均值为 0.92,也没有明显的 Ce 异常。Ce 异常一般在两种情况下产生,一种产生在弱酸性条件下的岩石风化过程中,由于 Ce^{4+} 极易水解而形成沉淀,使淋出液贫 Ce,产生 Ce 异常^[20];另一种产生在海洋沉积过程中,在海水中由于 Ce 的滞留时间较其他稀土元素短得多,而且在海水的 pH-Eh 条件下, Ce^{3+} 被氧化成 Ce^{4+} ,以 CeO_2 形式沉淀,由此造成海水中 Ce 强烈亏损,而沉积物中却表现为 Ce 的正异常^[16]。本研究海区的浅层沉积物没有明显的 Ce 异常,说明无论在源区岩石风化过程中,还是在陆架海区的沉积过程中均不具备形成 Ce 异常的条件。

Eu 异常可以反映沉积物的分异程度。在球粒陨石标准化情况下计算的样品 δEu 值为 0.69~0.72,平均值为 0.71,变化范围较小且均显示明显的负 Eu 异常。表明相对于球粒陨石,研究区沉积物已经产生明显的分异,其分异程度与中国东部上地壳物质接近(表 1),反映了沉积物源区的大陆地壳性质。在上陆壳标准化情况下计算的样品 δEu

表1 研究区浅部沉积物与周边河流沉积物稀土元素组成及主要参数
Table 1 The composition and main parameters of REEs in sediments from the shallow layer of study area and adjacent rivers

柱状样 沉积物	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	ΣREE	ΣLREE/ ΣHREE	δEu (CN)	δEu (UCC)	δCe (CN)	δCe (UCC)	La/Yb (CN)	La/Yb (UCC)	Gd/Yb (CN)	Gd/Yb (UCC)
Z04 (n=37)	max	36.20	73.50	8.52	32.00	5.89	1.22	5.14	4.26	0.89	2.51	0.39	2.50	0.40	173.92	9.67	0.73	1.03	0.94	0.92	9.88	1.48	1.83	1.28
	min	28.10	56.90	6.66	24.70	4.68	1.01	4.06	0.61	0.66	1.87	0.30	1.88	0.30	135.82	8.49	0.67	0.96	0.91	0.89	8.14	1.22	1.60	1.12
	std	2.30	4.59	0.51	1.93	0.34	0.07	0.31	0.05	0.26	0.06	0.15	0.02	0.15	0.02	10.62	0.25	0.01	0.02	0.01	0.01	0.40	0.06	0.04
	av	31.87	63.91	7.47	28.14	5.23	1.11	4.61	0.70	0.88	0.81	0.27	0.36	0.36	153.02	9.02	0.70	0.99	0.92	0.90	8.99	1.35	1.70	1.20
	cv	7.22	7.18	6.88	6.85	6.56	5.96	6.83	6.58	6.72	7.05	6.80	6.56	6.57	6.63	6.94	2.78	1.72	1.05	1.05	4.40	4.40	3.54	3.54
Z10 (n=26)	max	38.30	77.30	8.81	33.80	6.20	1.32	5.38	0.83	0.98	2.69	0.41	2.70	0.43	183.83	9.99	0.71	1.01	0.99	0.97	10.37	1.55	1.81	1.27
	min	28.70	56.70	6.42	25.00	4.43	0.94	3.85	0.58	0.65	1.84	0.29	1.83	0.28	134.71	8.93	0.67	0.96	0.91	0.89	8.79	1.32	1.64	1.15
	std	2.45	5.12	0.55	2.03	0.39	0.08	0.35	0.05	0.33	0.07	0.19	0.03	0.19	0.03	11.67	0.31	0.01	0.01	0.01	0.46	0.07	0.05	0.04
	av	35.10	71.04	8.04	30.70	5.56	1.17	4.86	0.73	0.85	2.37	0.37	2.39	0.37	167.68	9.44	0.69	0.99	0.94	0.92	9.53	1.43	1.73	1.21
	cv	6.98	7.21	6.85	6.61	7.06	7.20	7.29	7.38	7.95	8.50	8.18	7.18	7.79	8.05	6.96	3.28	1.29	1.45	1.45	4.82	4.82	3.08	3.08
Z18 (n=37)	max	36.80	77.80	8.64	32.60	5.99	1.27	5.44	0.84	0.96	2.68	0.41	2.72	0.42	181.21	9.54	0.79	1.13	0.98	0.96	9.78	1.46	1.80	1.26
	min	19.90	40.00	4.68	17.40	3.16	0.75	2.83	0.43	0.66	1.36	0.21	1.39	0.21	95.43	8.25	0.67	0.96	0.90	0.88	7.86	1.18	1.52	1.07
	std	5.11	10.98	1.21	4.55	0.85	0.15	0.76	0.12	0.66	0.13	0.37	0.06	0.37	0.06	25.31	0.28	0.03	0.02	0.02	0.43	0.06	0.07	0.05
	av	27.74	56.08	6.52	24.49	4.51	0.98	4.00	0.62	0.71	1.99	0.30	2.01	0.31	133.70	9.00	0.72	1.02	0.93	0.91	8.94	1.34	1.68	1.18
	cv	18.41	19.59	18.57	18.56	18.98	15.65	19.01	18.84	19.18	18.88	18.85	18.17	18.43	18.68	18.93	3.08	4.57	1.82	1.82	4.84	4.84	4.10	4.10
Z14 (n=38)	max	40.90	80.70	9.23	34.80	6.03	1.25	5.23	0.78	0.89	2.49	0.39	2.52	0.40	189.93	10.59	0.73	1.03	0.96	0.94	11.33	1.70	1.90	1.34
	min	33.50	67.20	7.64	29.00	5.16	1.09	4.45	0.66	0.71	2.12	0.33	2.14	0.34	158.80	9.40	0.68	0.96	0.91	0.89	9.32	1.40	1.62	1.14
	std	1.51	2.90	0.32	1.22	0.19	0.04	0.17	0.03	0.18	0.04	0.11	0.02	0.11	0.02	6.53	0.31	0.01	0.02	0.01	0.50	0.08	0.06	0.04
	av	36.22	72.62	8.20	31.05	5.50	1.17	4.75	0.71	0.82	2.29	0.36	2.33	0.37	170.37	9.92	0.70	1.00	0.94	0.92	10.09	1.51	1.73	1.22
	cv	4.16	4.00	3.95	3.94	3.54	3.50	3.60	4.04	4.46	4.62	4.69	4.73	4.77	4.49	3.83	3.14	1.67	1.25	1.25	5.00	5.00	3.52	3.52
Z16 (n=39)	max	38.60	77.00	8.65	32.60	5.79	1.23	5.08	0.77	0.88	2.46	0.38	2.50	0.39	180.31	10.60	0.74	1.06	0.99	0.96	11.29	1.69	1.87	1.31
	min	31.40	62.20	7.05	26.90	4.80	1.06	4.19	0.63	0.72	2.03	0.31	2.03	0.31	147.23	9.35	0.68	0.97	0.89	0.87	9.36	1.40	1.66	1.16
	std	1.76	3.17	0.34	1.44	0.22	0.05	0.19	0.03	0.18	0.04	0.11	0.02	0.11	0.02	7.35	0.31	0.01	0.02	0.01	0.48	0.07	0.05	0.03
	av	35.09	70.56	8.00	29.91	5.35	1.15	4.66	0.70	0.80	2.24	0.35	2.27	0.35	165.36	9.81	0.71	1.01	0.94	0.92	10.00	1.50	1.73	1.22
	cv	5.03	4.49	4.26	4.81	4.18	4.12	3.99	4.56	4.55	4.81	4.89	5.08	4.80	4.79	4.45	3.18	1.91	1.36	1.36	4.82	4.82	2.67	2.67
Z23 (n=49)	max	37.20	76.70	8.71	32.30	5.82	1.22	5.10	0.78	0.91	2.56	0.39	2.60	0.41	178.10	10.07	0.71	1.01	0.96	0.94	10.29	1.54	1.84	1.29
	min	32.80	67.60	7.81	29.00	5.17	1.09	4.57	0.70	0.86	2.18	0.33	2.21	0.34	160.22	8.64	0.67	0.95	0.93	0.91	8.34	1.25	1.56	1.09
	std	0.97	2.06	0.21	0.77	0.14	0.03	0.12	0.02	0.14	0.03	0.09	0.02	0.10	0.02	4.38	0.25	0.01	0.01	0.01	0.39	0.06	0.05	0.04
	av	34.88	71.86	8.19	30.47	5.50	1.16	4.85	0.74	0.84	2.35	0.36	2.40	0.37	168.09	9.49	0.69	0.98	0.95	0.93	9.41	1.41	1.71	1.20
	cv	2.77	2.86	2.62	2.53	2.60	2.18	2.48	2.98	3.29	3.60	3.87	4.50	4.07	2.61	2.66	1.09	1.09	0.70	0.70	4.13	4.13	3.10	3.10
中国东部上陆壳	33.00	64.00	7.30	28.00	5.00	1.12	4.40	0.67	0.80	0.80	2.30	0.34	2.20	0.33	153.46	9.20	0.74	1.05	0.92	0.90	9.71	1.45	1.69	1.19
黄河	28.97	53.92	7.07	26.67	4.99	1.04	4.65	0.75	0.84	0.84	2.23	0.35	2.05	0.31	137.76									
五龙河	33.28	65.56	7.46	27.49	4.57	1.05	3.99	0.57	0.62	0.62	1.77	0.27	1.77	0.28	151.71									
乳山河	35.53	65.65	7.32	26.93	4.45	1.00	3.98	0.57	0.64	0.64	1.81	0.28	1.84	0.29	153.38									
UCC	32.00	73.00	7.90	33.00	5.70	1.24	5.21	0.85	1.04	1.04	3.40	0.50	3.10	0.48	173.22									

注：表内数据单位为μg/g，n为样品数目，max：最大值，min：最小值，std：标准偏差，av：平均值，cv：变异系数（%），CN为球粒陨石标准化^[16]，UCC为大陆壳标准化^[17]，中国东部沉积物数据引自文献[18]，黄河沉积物数据引自文献[19]，五龙河、乳山河沉积物数据引自文献[3]

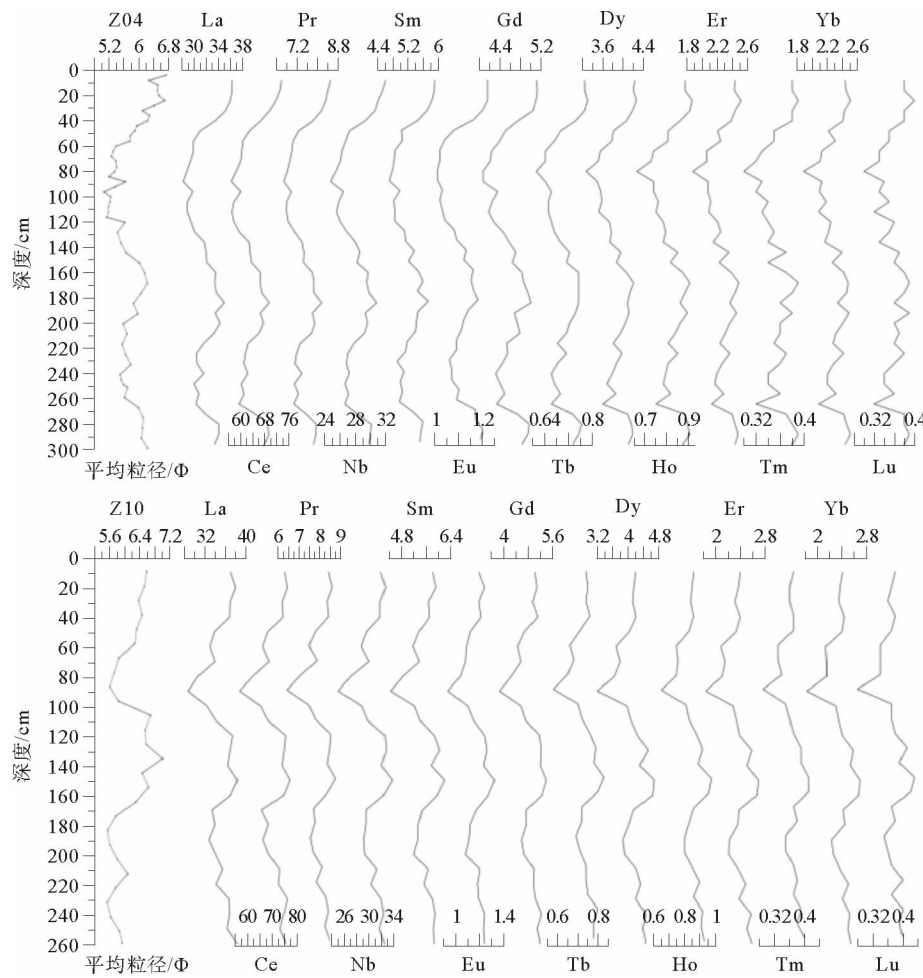


图 4 Z04 和 Z10 柱稀土元素垂向变化(含量单位:μg/g)

Fig. 4 Vertical variation in REE contents for Croes Z04 and Z10 (content unit: μg/g)

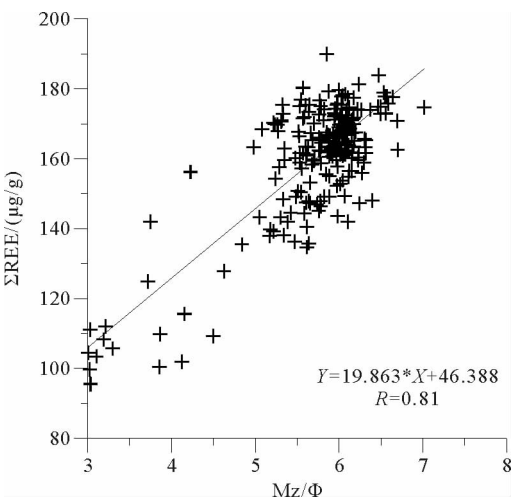


图 5 研究区浅部沉积物 Σ REE 与平均粒径的相关性

Fig. 5 Correlation between the average particle size and Σ REE of sediments from the upper layer of the study area

值绝大部分在 0.98~1.02 之间,平均值为 0.99,变化范围很小,不显示 Eu 异常,表明相对于上陆壳物质,研究区浅层沉积物稀土元素没有发生明显分异。

2.3 稀土元素配分曲线

REE 丰度还可以用更为直观的配分曲线来表现。标准化配分曲线是稀土元素地球化学特征的综合反映,大量的研究已经建立了沉积物的稀土分布模式,可以用其判断物质来源和恢复环境。

为了探讨本研究区海底浅层沉积物的稀土元素分布模式,我们先以 Z04 柱为例来分析一下柱状样中不同深度沉积物的稀土元素含量特征。根据 Z04 柱沉积物颗粒大小的垂向变化将其划分为 6 个层段(图 3),每个层段内沉积物颗粒大小变化相对较小(图 2)。从图 3 可以看出,尽管柱状样不同层段沉积物中的各稀土元素含量有高低,但同一层段沉积物各稀土元素含量所连成的曲线的起伏形态却是相当一致的,其平均值曲线位于该组曲线的中部,基本可以代表整个柱状沉积物不同稀土元素的含量水平和曲线的起伏形态。因此,我们用各柱状样稀土元素的平均值来代表各个柱状样的稀土元素含量绘制标准化配分曲线图。

球粒陨石(CN)标准化数据采用亨德森提出的球粒陨石的平均值^[16],用以反映研究区样品相对地球原始物质的分异程度,揭示沉积物源区特征;上陆壳(UCC)标准化数据采用 Taylor 等提出的地球上部陆壳平均值^[17],探讨研究区沉积物在其沉积过程中混合、均化的影响和分异程度。研究区样品进行球粒陨石标准化(CN)和上陆壳标准化(UCC)后,其配分曲线见图 6 和图 7。

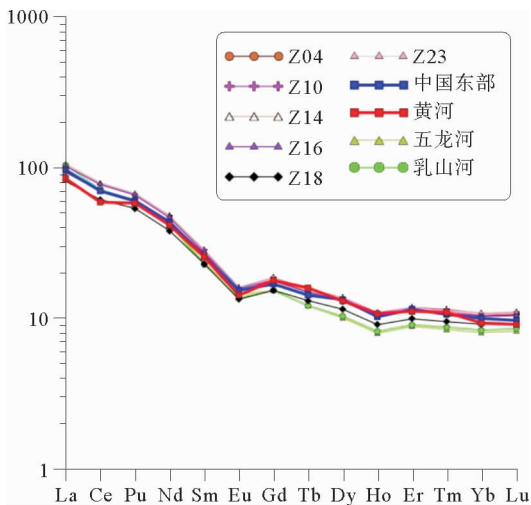


图 6 研究区浅部沉积物及部分河流稀土元素球粒陨石标准化曲线(纵坐标为标准化值的对数)

Fig. 6 Chondrite-normalized patterns of REEs in the sediments from study area and some rivers (Y-axis is Logarithms of standardized values)

从稀土元素球粒陨石(CN)标准化配分曲线的形态来看(图 6),研究区内不同柱状样沉积物的稀土元素配分模式与附近入海河流以及黄河和中国东部上陆壳沉积物的球粒陨石标准化配分模式极为相似。La/Yb(CN)比值用以表征轻稀土与重稀土的分馏程度,研究区沉积物的 La/Yb(CN)比值均接近 10(表 1),说明相对于球粒陨石都产生了明显的轻、重稀土元素分馏;Gd/Yb(CN)比值用以表征重稀土元素之间的分馏程度,研究区 Gd/Yb(CN)比值在 1.7 左右,说明分馏程度稍弱。La-Eu 曲线较陡, Eu-Lu 曲线较平缓,配分曲线总体表现为右倾模式,在 Eu 处呈“V”型,显示中等程度的 Eu 负异常。在解释沉积物的 REE 标准化配分模式时要注重曲线的几何形态,而不是其绝对丰度^[2],因为 REE 的丰度可能受到粒度和重矿物的影响^[21],不能反映其源区性质,而曲线的几何形态可表征元素分馏状况,不受粒度等因素影响,反映了各稀土元素在迁移沉积过程中由于物理化学环境的变化而产生分馏现象,具有良好的物源示踪作用。因此,研究区不同柱状样沉积物在稀土元素配分模式上与黄河、五龙河、乳山河沉积物以及中国东部沉积物的配分模式具有良好的一致性,表明这些沉积物具有相同或近似的物源区,而且源区具有大陆地壳性质。

从上陆壳(UCC)标准化配分曲线的形态来看(图 7),虽然 Z18 柱由于沉积物颗粒总体较粗使其

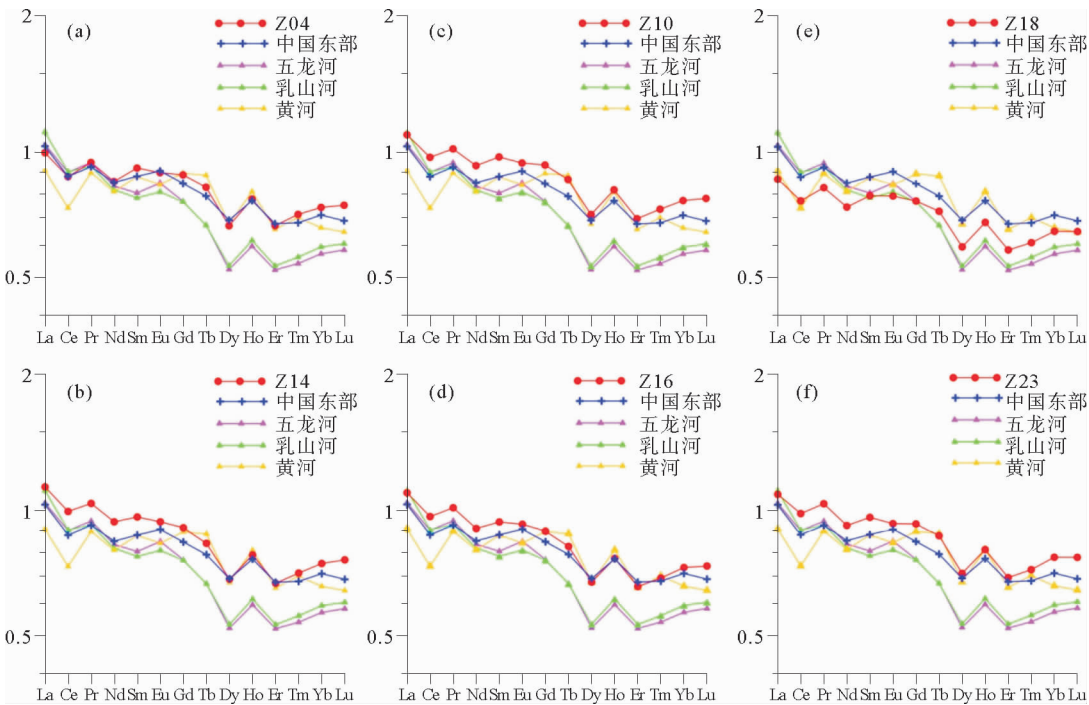


图 7 研究区浅部沉积物及部分河流稀土元素上陆壳标准化曲线(纵坐标为标准化值的对数)

Fig. 7 UCC-normalized patterns of REEs in the sediments from study area and some rivers(Y-axis is Logarithms of standardized values)

REE 含量水平稍低于其他柱状样(图 7e),但是,研究区 6 个柱状样沉积物稀土元素配分模式具有高度的一致性。La/Yb(UCC)比值在 1.4 左右,Gd/Yb(UCC)比值为 1.2 左右(表 1),曲线总体上比较平坦,在曲线上未见明显的 Ce 和 Eu 异常,与中国东部沉积物稀土元素配分模式也非常接近。也就是说,相对于上陆壳稀土元素组成,研究区浅层沉积物各稀土元素未产生显著分异,其源区具有大陆地壳性质。与附近入海河流和黄河入海沉积物相比较,其 REE 配分模式还是有差异的。与黄河沉积物相比,研究区浅层沉积物中的稀土元素含量与黄河沉积物相当,原子序数在中稀土之前和之后的稀土元素含量稍高,总体表现为上陆壳标准化模式上明显的轻稀土相对富集,我们推测与注入研究海区的五龙河和乳山河流域 La-Th 化探异常、独居石-钍石矿、重晶石矿等^[3]有很大关系;与五龙河和乳山河沉积物相比,其 REE 配分模式相似,但研究区浅层沉积物轻、重稀土分异程度较小,而五龙河和乳山河沉积物轻、重稀土分异程度更大,明显富集轻稀土元素。综合以上分析,我们认为,山东半岛南部沿岸流携带的黄河入海物质沿途卸载,在丁字湾附近又接纳了轻、重稀土元素分馏程度较高的乳山河和五龙河等中小河流入海物质,从而造成研究区浅层沉积物比黄河入海物质相对富集轻稀土的地球化学特征。

3 物源判别

研究区海区有山东半岛南部沿岸流经过(其为

黄海沿岸流的一个分支),而且沿岸没有大河汇入,仅有若干中小河流入海^[3],黄海沿岸流携带现代黄河入海物质沿途沉积^[22],可将部分黄河物质带入研究海区。因此,判断研究区浅层沉积物源区性质基本上就是将其与入海的中小河流物质和沿岸流携带物质进行对比研究。我们可以用判别函数 F_D 来判断两者的接近程度。判别函数 F_D 的计算公式如下^[23]:

$$F_D = (C_{ix} - C_{im}) / C_{im}$$

式中: i 为元素或两元素之比; C_{ix} 为研究区样品中元素 i 的质量分数或两元素质量分数之比; C_{im} 为端元中元素 i 的质量分数或两元素质量分数之比。一般来讲, F_D 的绝对值小于 0.5,即认为两种沉积物接近。 F_D 值越小,越接近于 0,则表明研究区样品中元素的组成越接近于端元;值越大,越偏离 0,则表明研究区样品中的元素组成越偏离端元。

为了有效地判断沉积物之间的接近程度,进行对比的元素应尽可能具备如下特点:地球化学性质较稳定,在风化、搬运、沉积等过程中几乎被等量地转移到碎屑沉积物中,能更好地反映物源的信息。稀土元素是一组地球化学性质相近且稳定的元素,符合物源区判断的条件。我们选取 Ce/La 和 Tm/Er 作为对比元素对,将研究区 6 个柱状样分别计算了 F_D 值,计算结果如图 8 所示。从图 8 可看出,以五龙河沉积物为端元时,6 个柱状样的 F_D 值均小于 0.1,以乳山河和黄河沉积物为端元时,仅个别层段 F_D 值大于 0.1。因此,研究区浅层沉积物的源区与五龙河、乳山河和黄河接近程度都很高。结合前述上陆壳标准化(UCC)配分模式的分析,研究区沉积

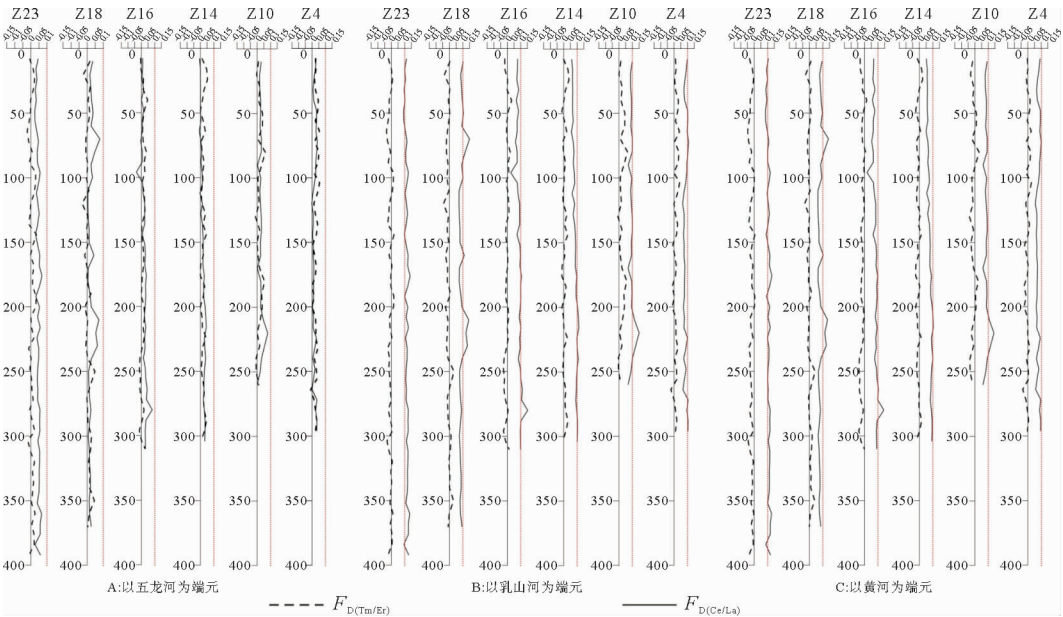


图 8 研究区柱状样 F_D 值垂向变化
Fig. 8 Vertical changes in F_D indexes of sediment cores in the study area

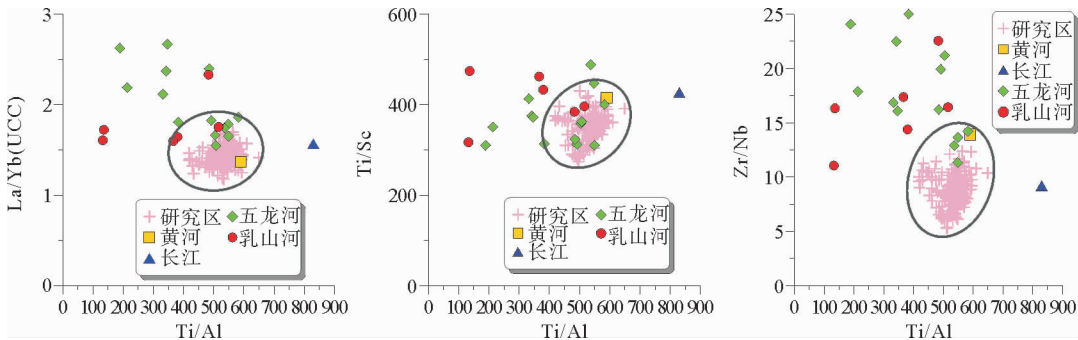


图 9 研究区浅层沉积物与附近入海河流及黄河、长江沉积物稳定元素的物源判别

Fig. 9 Discrimination plots of Ti/Al vs. La/Yb, Ti/Al vs. Ti/Sc and Ti/Al vs. Zr/Nb for the shallow layer sediments in the study area

物应是附近河流入海物质与黄海沿岸流携带的黄河物质综合作用的结果。

为了对研究结果进行验证比较,我们还计算了取自研究区 6 个柱状样的 226 个样品中除稀土元素以外的其他一些在表生地球化学环境中比较稳定的元素的比值,包括 Al、Ti、Zr、Nb、Sc 等,同时为了对比,我们把长江物质元素比值也进行了计算和统计。五龙河和乳山河沉积物的 Al、Ti、Zr、Nb、Sc 等元素含量数据引自文献[3],黄河、长江沉积物的 Al、Ti、Zr、Nb、Sc 等元素含量值引自文献[24]。计算结果见图 9,从图中明显看出,研究区沉积物元素比值与黄河沉积物投影在同一区域内,五龙河和乳山河沉积物元素比值也有相当部分投影在该区域内,而长江物质的元素比值离该区域较远。因此可以认为,研究区浅层沉积物是附近河流入海物质与黄河物质综合影响下的产物。

4 结论

(1)山东半岛丁字湾南部泥质区,近岸浅层沉积物稀土元素 ΣREE 平均值,接近上陆壳 ΣREE 含量水平,高于中国东部沉积物和黄河、五龙河、乳山河沉积物的 ΣREE ;离岸稍远的浅层沉积物稀土元素 ΣREE 平均值与中国东部沉积物和黄河、五龙河、乳山河沉积物的 ΣREE 处于同一含量水平,但稍低于上陆壳 ΣREE 含量。在海底浅层 300 cm 深度范围内,沉积物 REE 含量的垂向变化与平均粒径呈负相关,基本遵循“元素粒度控制规律”。

(2)经球粒陨石标准化后,稀土元素配分曲线总体呈右倾,轻稀土部分较陡,重稀土部分比较平坦,存在明显的 Eu 负异常,曲线模式与中国东部沉积物和黄河、五龙河、乳山河沉积物一致,具有陆源物质特征。经上陆壳标准化后,研究区稀土元素配分

曲线与五龙河和乳山河相似,但后者的轻、重稀土分异程度更大。与黄河物质相比,研究区轻稀土元素相对富集,推测与附近陆域重矿物化探异常有关。

(3)利用判别函数和若干稳定元素比值的计算对比表明,研究区浅层沉积物的源区与黄河和五龙河、乳山河接近程度都很高。因此,研究区浅层沉积物是附近河流入海物质与山东半岛南部沿岸流携带的黄河物质综合影响下的产物。

参考文献 (References)

[1] 胡恭任,于瑞莲,余伟河. 泉州湾潮间带表层沉积物稀土元素地球化学特征[J]. 环境科学, 2011, 30(12): 2086-2091. [HU Gongren, YU Ruilian, YU Weihe. Geochemistry of rare-earth elements in surface sediments of inter-tidal zone of Quanzhou Bay[J]. Environmental Chemistry, 2011, 30(12): 2086-2091.]

[2] 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, 1999, 14(2): 166. [YANG Shouye, LI Congxian. Research progress in REE tracer for sediment source [J]. Advance in Earth Sciences, 1999, 14(2): 166.]

[3] 张晓波,张勇,孔祥淮,等. 山东半岛南部近岸海域表层沉积物稀土元素的物源指示[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2014, 34(3): 57-66. [ZHANG Xiaobo, ZHANG Yong, KONG Xiang-huai, et al. Rare earth elements analysis for provenance study of surface sediments off south Shandong peninsula[J]. Marine Geology and Quaternary Geology, 2014, 34(3): 57-66.]

[4] 刘激,欧阳秀珍,周英,等. 珠江口底质元素含量分布特征及其地球化学意义[J]. 热带海洋学报, 2010, 29(1): 116-125. [LIU Ji, OUYANG Xiuzhen, ZHOU Ying, et al. Geochemistry element contents and distributions in the surface sediments of the Pearl River Estuary[J]. Journal of Tropical Oceanography, 2010, 29(1): 116-125.]

[5] 甘华阳,梁开,郑志昌. 珠江口表层沉积物中微量元素地球化学[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2010, 30(4): 131-139. [GAN Huayang, LIANG Kai, ZHENG Zhichang. Trace elements geochemical characteristics of the surface sediments of Pear River Estuary[J]. Marine Geology and Quaternary Geology, 2010, 30

- (4):131-139.]
- [6] 李淑媛,苗丰民,赵全民,等. 辽东半岛西南及渤海中部海域表层沉积物的地球化学[J]. 海洋地质与第四纪地质,2010,30(4):123-130. [LI Shuyuan, MIAO Fengmin, ZHAO Quanmin, et al. Geochemistry of surface sediments off Southwest Liaodong Peninsula and in Mid-Bohai Sea[J]. Marine Geology and Quaternary Geology, 2010, 30(4):123-130.]
- [7] 常宏,肖尚斌,陈忠,等. 琼东沿岸泥质沉积常量元素地球化学特征[J]. 海洋科学,2011,35(5):42-52. [CHANG Hong, XIAO Shangbin, CHEN Zhong, et al. Major element characteristics of east coast mud off the Hainan Island[J]. Marine Sciences, 2011, 35(5):42-52.]
- [8] 高爱国,赵冬梅,李超,等. 闽江下游河口区及其邻近海域表层沉积物的地球化学特征[J]. 海洋地质前沿,2011,28(5):1-6. [GAO Aiguo, ZHAO Dongmei, LI Chao, et al. Geochemical characteristics of the surface sediments in the Minjiang River Estuary and its adjacent sea area[J]. Marine Geology Frontier, 2011, 28(5):1-6.]
- [9] 蓝先洪,张志珣,李日辉,等. 长江口外海域表层沉积物微量元素地球化学特征[J]. 现代地质,2011,25(6):1066-1077. [LAN Xianhong, ZHANG Zhixun, LI Rihui, et al. Geochemical characteristics of trace elements in the marine surface sediments outer Yangtze River Estuary [J]. Geoscience, 2011, 25(6):1066-1077.]
- [10] 孙晓燕,李希彬. 近 3ka 来东海陆架北部泥质沉积物地球化学特征[J]. 海洋地质前沿,2012,28(4):10-16. [SUN Xiaoyan, LI Xibin. Geochemical characteristics of recent 3ka mud from the Northern part of east China Sea [J]. Marine Geology Frontier, 2012, 28(4):10-16.]
- [11] ZHANG Xiaobo, BI Shipu, ZHANG Yong, et al. Provenance analysis of surface sediments in the Holocene mud area of the southern coastal waters off Shandong Peninsula, China[J]. Acta Oceanol. Sin., 2016, 35(5):124-133.
- [12] 赵一阳. 中国海大陆架沉积物地球化学的若干模式[J]. 地球科学,1983(4):307-314. [ZHAO Yiyang. Some geochemical patterns of shelf sediments of the China seas[J]. Chinese Journal of Geology, 1983(4):307-314.]
- [13] 王金土. 黄海表层沉积物稀土元素地球化学特征[J]. 地球化学,1990(1):44-53. [WANG Jintu. Geochemical characters of REEs in the Huanghai Sea surface sediments [J]. Geochimica, 1990(1):44-53.]
- [14] 赵一阳,鄢明才. 中国浅海沉积物地球化学[M]. 北京:科学出版社,1994:130-150. [ZHAO Yiyang, YAN Mingcai. Geochemistry of Sediments of the China Shelf Sea [M]. Beijing: Science Press, 1994:130-150.]
- [15] Caggianelli A, Fiore S, Mongelli G, et al. REE distribution in the clay fraction of pelites from the southern Apennines, Italy [J]. Chemical Geology, 1992, 99(4):253-263.
- [16] 亨德森. 稀土元素地球化学[M]. 北京:地质出版社,1989:201-203. [Henderson P. Geochemistry of Rare Earth Element [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1989:201-203.]
- [17] Taylor S R, et al. The Continental Crust: Its Composition and Evolution[M]. Oxford: Blackwells, 1985: 29-45.
- [18] 鄢明才,迟清华,顾铁新,等. 中国东部上地壳化学组成[J]. 中国科学 D 辑,1997,27(3):193-199. [YAN Mincai, CHI Qinghua, GU Tiexin, et al. Chemical composition of the earth's crust in eastern China. Science in China (Series D), 1997, 27(3):193-199.]
- [19] 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,1999,28(4):374-380. [YANG Shouye, LI Congxian. Ree geochemistry and tracing application in the Yangtze River and the Yellow River sediments[J]. Geochimica, 1999, 28(4):374-380.]
- [20] Nesbitt H W. Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiorite [J]. Nature, 1979(279):206-210.
- [21] 赵一阳,王金土,秦朝阳,等. 中国大陆架海底沉积物中的稀土元素[J]. 沉积学报,1990,8(1):37-43. [ZHAO Yiyang, WANG Jintu, QIN Zhaoyang, et al. Rare earth element in continental shelf sediments of the China seas[J]. Acta Sedimentological, 1990, 8(1):37-43.]
- [22] 秦蕴珊,李凡. 黄河入海泥沙对渤海和黄海沉积作用的影响[J]. 海洋科学集刊,1986(27):125-135. [QIN Yunshan, LI Fan. Study on the influence of sediment loads discharged from Yellow River on sediment ation in the Bohai Sea and Huanghai Sea[J]. Studia Marine Sinica, 1986, 27:125-135.]
- [23] 王爱萍,杨守业,李从先. 南京地区下蜀土元素地球化学特征及物源判别[J]. 同济大学学报,2001,29(6):657-661. [WANG Aiping, YANG Shouye, LI Congxian. Elemental geochemistry of the Nanjing Xiashu loess and the provenance study[J]. Journal of Tongji University, 2001, 29(6):657-661.]
- [24] 杨守业,李从先, JUNG Hoisoo, 等. 中韩河流沉积物微量元素地球化学研究[J]. 海洋地质与第四纪地质,2003,23(2):19-24. [YANG Shouye, LI Congxian, Jung Hoisoo, et al. Geochemistry of trace elements from Chinese and Korean river sediments[J]. Marine Geology and Quaternary Geology, 2003, 23(2):19-24.]

GEOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF REES OF SHALLOW
SEDIMENTS IN THE MUD AREA OF SOUTHERN DINGZI BAY AND
THEIR PROVENANCE IMPLICATIONS

BI Shipu^{1,2}, KONG Xianghuai^{1,2}, ZHANG Yong^{1,2}, ZHANG Xiaobo^{1,2}, MA Xiaohong^{1,3}

(1. Key Laboratory of Marine Hydrocarbon Resources and Environmental Geology, Ministry of Land and Resources,
Qingdao Institute of Marine Geology, Qingdao 266071, China; 2. Laboratory for Marine Geology,
Qingdao National Laboratory for Marine Science and Technology, Qingdao, 266061, China;
3. College of Marine Geosciences, Ocean University of China, Qingdao 266061, China)

Abstract: Grain-size and geochemical analysis for six shallow cores collected at the southern Dingzi Bay are performed for a study on geochemical characteristics of REEs and provenance interpretation. The chondrite-normalized light rare earth elements (LREEs) of the shallow sediments, which show an obvious right-declined pattern and negative Eu anomaly, indicate a source of terrigenous origin. However, the UCC-normalized patterns, which have richer LREEs in shallow sediments comparing to those of the Yellow River, are probably related to the sediments of surrounding land of the study area rich in heavy metals. The results of discriminant functions and ratios of some relatively stable elements indicate that the shallow sediments in the study area are the products of joint effects of the adjacent river sediments and Yellow River sediments carried by Southern Shandong Peninsula Coastal Current.

Key words: grain-size; characteristics of rare earth elements; provenance; Dingzi Bay