

DOI: 10.3724/SP.J.1140.2014.03057

山东半岛南部近岸海域表层沉积物 稀土元素的物源指示

张晓波^{1,2,3}, 张勇^{2,3}, 孔祥淮^{2,3}, 李安龙¹, 刘珊珊⁴, 褚宏宪^{2,3}, 林曼曼^{2,3,5}

(1. 中国海洋大学 地球科学学院, 青岛 266100; 2. 国土资源部 海洋油气资源与环境地质重点实验室, 青岛 266071;

3. 青岛海洋地质研究所, 青岛 266071; 4. 厦门地质工程勘察院, 厦门 361008;

5. 石家庄经济学院, 石家庄 050031)

摘要:通过对山东半岛南部海域 147 个表层沉积物样品和周边入海河流 46 个表层沉积物样品粒度与稀土元素(REE)测试分析,系统地研究了该区稀土元素分布、 δEu 和 δCe 异常以及稀土元素的球粒陨石标准化和上陆壳标准化配分曲线特征等。结果表明,研究区沉积物 REE 呈现轻稀土元素(LREE)富集、重稀土元素(HREE)平坦以及中等程度的 Eu 异常等特征。对代表站位与长江、黄河及周边中小入海河流沉积物的稀土元素分析对比,利用以 Ce/La 和 Sm/Nd 作为对比元素的 F_D 判别函数分析,以及对一些在地球化学环境中比较稳定元素的比值进行了验证比较,初步判别研究海区的表层沉积物物质来源以现代黄河沉积物物质为主,周边中小河流也对其物源产生一定的影响。

关键词:表层沉积物;稀土元素;物源;山东半岛南部近岸海域

中图分类号:P736.4

文献标识码:A

文章编号:0256-1492(2014)03-0057-10

稀土元素作为一种重要的沉积物物源示踪剂运用很广^[1],并获得了较为普遍的认可,是因为沉积物稀土元素组分主要受控于源岩,而受风化剥蚀、搬运、沉积作用、变质作用、成岩作用等其他营力因素的影响较小,并且稀土元素不易迁移,产生的元素分馏小。稀土元素的丰度与沉积物的类型有着密切的相关性,丰度会随着沉积物粒径的变化而呈现出有规律的变化,一般是随着粒度变细,其含量依次增高。但在所有的沉积物类型中,稀土元素的各个参数,包括轻重稀土元素分异度、Ce 异常以及 Eu 异常都非常相近,基本不受沉积物底质类型的影响,物质来源是决定它们变化特征的主要控制因素。因此,可以利用稀土元素的这些参数来进行研究区沉积物的物源判别^[2-7]。

前人对南黄海西部陆架区表层沉积物物源进行了大量研究,王金土对黄海表层沉积物稀土元素作了较为详细研究,稀土元素分布模式和东海的相似,即以负斜率和 Eu 负异常为特征,属大陆型稀土分

布特征^[8]。蓝先洪等对南黄海表层沉积物样品稀土元素进行了分析,结果表明南黄海东部沉积物来源于朝鲜半岛,西部沉积物来源于黄河和长江物质输入^[9];通过南黄海 NT1 孔的沉积物元素分析,发现南黄海 NT1 孔沉积物物源主要为长江源和黄河源^[10]。Yang 等在南黄海开展了大量表层沉积物物源的元素地球化学示踪研究^[11],认为 REE 分异参数(La/Yb)、HREE 分异参数(Gd/Yb)和一些稳定的稀有元素、稀土元素比值等可以用来示踪判别黄海周边河流入海物质,认为南黄海西部表层沉积物以黄河源为主。梅西等对南黄海中部泥质区北缘柱状沉积物进行了分析,结果表明沉积物稀土元素上陆壳标准化分布模式均为轻稀土元素适度富集、缓右倾斜型、Eu 呈负异常模式,与现代黄河沉积物的分布模式一致^[12]。以上分析可以看出,在南黄海物源的研究上大多集中于大河沉积物的“源-汇”过程,忽略了对周边中小河流的研究。本文通过对山东半岛南部近岸海域沉积物及周边河流进行样品采集和试验测试,获取相关数据,结合前人对黄河和长江物质的研究成果,对山东半岛南部近岸海域沉积物物源进行了探讨。

研究区位于山东半岛南部近岸海域,水深除胶州湾口达 64 m 外,外海区域水深为 0~40 m。沉积物类型以崂山头为界,研究区以东海底表层沉积物主要以粉砂和砂质粉砂为主,以西表层沉积物类型

基金项目:国家自然科学基金项目(41376079,41276060);1:25 万青岛幅海洋区域地质调查(试点)(GZH200900501)

作者简介:张晓波(1980—),男,助理研究员,硕士生,从事第四纪地质研究,E-mail:qdzxb@126.com

通讯作者:张勇(1970—),男,博士,教授级高工,从事海洋地质研究,E-mail:qimgzy@163.com

收稿日期:2013-09-15;**改回日期:**2013-12-23. 周立君编辑

复杂多样,且呈现斑块式分布特征;崂山头附近海域主要为晚更新世陆相残留沉积。通过对研究区浅地层剖面解释,发现该区全新世沉积物具有近岸处厚度高于远岸处的特点,并且在沿岸方向沉积中心厚度变化较大,靠近河口地区厚度明显增大,推测这些中小型河流可能对该区物质来源有一定影响。研究区沿岸主要有乳山河、五龙河、大沽河、胶莱河、白沙河等中小河流入海,根据区域水文年鉴资料,这几条河的多年年均输沙量在 $200 \times 10^4 \text{ t}$ 以上。徐丹亚和赵保仁通过数值模拟,得出在冬季风的影响下,在青岛-石岛近海形成一个中等尺度反气旋涡旋^[13],该环流可能是研究区物质来源的主要动力机制。

1 材料与方法

1.1 样品采集

2011 年 7 月,青岛海洋地质研究所通过“业治铮”号调查船,利用箱式取样器完成了海底表层沉积物取样站位 147 个,取样间距为 5 km,靠近海岸水域取样间距适当加密,所采集到的样品全部超过 2 kg;2011 年 10 月,在研究区周边大沽河、五龙河、乳山河采集了 46 个站位的表层沉积物样品(图 1),以上采集的样品全部符合相关规范要求。

1.2 测试方法

中国地质调查局海洋地质实验检测中心对 193 个站位的表层沉积物进行了稀土元素测试与粒度分析。稀土元素测试步骤如下:首先将沉积物样品低

温烘干,温度控制在 60°C ,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。一般情况下,把 La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu 统称为轻稀土元素(LREE),把 Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu 统称为重稀土元素(HREE),有人把元素 Y 也划归为重稀土元素。本文分析研究的稀土元素是不包括 Y 的 14 个稀土元素。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%。粒度分析测试如下: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(MLV-ERN)公司生产的 Mastersizer-2000 型激光粒度分析仪(测量范围为 $0.02 \sim 2\,000 \mu\text{m}$,偏差 $< 1\%$,重现性 $\Phi 50 < 1\%$)进行粒度分析。

2 结果与讨论

2.1 REE 含量及分布

根据对表层沉积物样品的粒度分析,整个研究区的沉积物质相对较细,最粗颗粒粒径为 0.87Φ ,属于粗砂颗粒,最细颗粒粒径为 7.24Φ ,属于细粉砂,粒径平均值为 5.97Φ 。根据粒度数据,按 Folk 分类法^[14]进行沉积物类型划分,研究区沉积物主要由粉砂(Z)、砂质粉砂(sZ)、砾质泥(gM)以及泥质砂

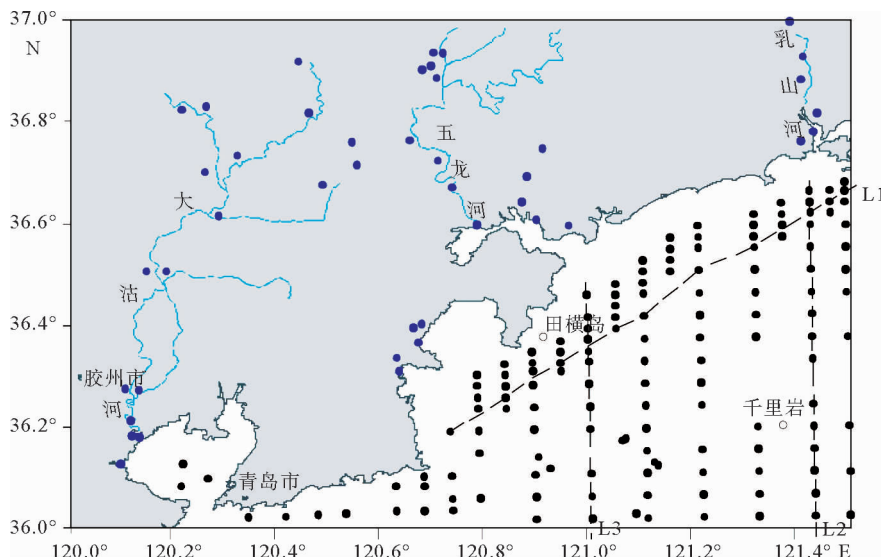


图 1 研究区表层沉积物取样站位与物源判别剖面线(黑点为海域取样站点,蓝点为河流取样站点)

Fig. 1 Surface sampling stations and section lines for provenance discrimination

(mS)等4种类型组成,其中粉砂(Z)和砂质粉砂(sZ)是研究区表层沉积物中的主要类型。从研究区表层沉积物、周边河流沉积物中稀土元素组成及主要参数表(表1)中可以看出,在细粒沉积物中稀土元素含量较高,在底质类型为粉砂的沉积物中,稀土元素总量约为 180×10^{-6} ,明显高于粗粒沉积物砂质粉砂中的稀土元素总量。在同一种沉积物类型中,其含量变化也较大。总体来说,在粗粒沉积物中变异系数都较大,细粒沉积物中变异系数较小。在砂质粉砂中,各个稀土元素的变异系数基本都为6%~11%,平均8.42%,而在细粒沉积物粉砂中各个稀土元素的变异系数都为4%~6%,平均4.98%,各稀土元素含量变化非常小。在所有的沉积物类型中,稀土元素的许多参数,如轻重稀土元素分异度、铈异常以及铈异常都非常接近,基本不受沉积物类型影响。五龙河沉积物稀土元素总量约 132×10^{-6} ,乳山河沉积物的稀土元素总量约 153×10^{-6} ,明显高于五龙河稀土元素总量。两条河流中各稀土元素的变异系数较大,铈异常以及铈异常轻重稀土元素分异度比较接近, $\Sigma \text{LREE}/\Sigma \text{HREE}$ 值大于11。

根据研究区样品测试数据统计,稀土元素总量(ΣREE)的分布范围为 $(131.40 \sim 205.92) \times 10^{-6}$,平均值为 173.29×10^{-6} ,高于中国浅海沉积物平均值 156.96×10^{-6} ,也高于长江沉积物平均值 167.10×10^{-6} 和黄河平均值 137.45×10^{-6} (表1)。

从研究区海域表层沉积物 ΣREE 含量等值线图和研究区海底沉积物平均粒径分布图(图2)可以发现, ΣREE 含量的分布特征与沉积物类型具有很好的相关性,其含量分布明显受沉积物类型的影响。 ΣREE 含量与平均粒径的相关性分析(图3)也表明

稀土元素含量与沉积物粒径呈反比关系,即沉积物粒径减小而稀土元素含量增大。在研究海区中部有一自东北向西南延伸的条带区域,沉积物颗粒细小, ΣREE 含量较高。近岸和远海表层沉积物颗粒粗, ΣREE 含量较低。 ΣREE 含量的上述分布特征,明显遵循“元素粒度控制规律”^[4]。但在某些粗粒沉积物站位,稀土元素含量也出现明显的异常,其含量反而表现的较高。在粗粒度沉积物区出现斑块状的高值区,可能与局部站位重矿物的富集有关,因为稀土元素含量受重矿物和沉积物粒度的双重控制,稀土元素主要富集在重矿物和黏土矿物中^[7]。

2.2 δEu 和 δCe 异常

δEu 和 δCe 参数可以反映物源区风化程度和沉积环境的重要信息。利用 δEu 和 δCe 计算公式^[17]分别计算各样品的 δEu 和 δCe 值:

$$\delta \text{Eu} = \frac{\text{Eu}_N}{\sqrt{\text{Sm}_N \text{Gd}_N}} \quad \delta \text{Ce} = \frac{\text{Ce}_N}{\sqrt{\text{La}_N \text{Pr}_N}}$$

式中, Eu_N 、 Sm_N 、 Gd_N 、 Ce_N 、 La_N 、 Pr_N 为球粒陨石(CN)或上陆壳(UCC)标准化值。计算结果见表1和图4。

Eu异常能够反映沉积物的分异程度,研究海区各站位稀土元素球粒陨石标准化(CN)的样品 δEu 值为0.65~0.74,平均值0.70,变化范围较小且均显示明显的Eu负异常(图4A),表明相对于球粒陨石,沉积物已经产生明显的分异,分异程度接近大陆地壳,进而反映了沉积物源区的大陆地壳性质。经上陆壳(UCC)标准化后计算的样品 δEu 值为0.99~1.13,平均值为1.07,基本不显示Eu异常(图4B),表明相对于上陆壳物质研究区表层沉积物稀土元素没有发生明显分异。

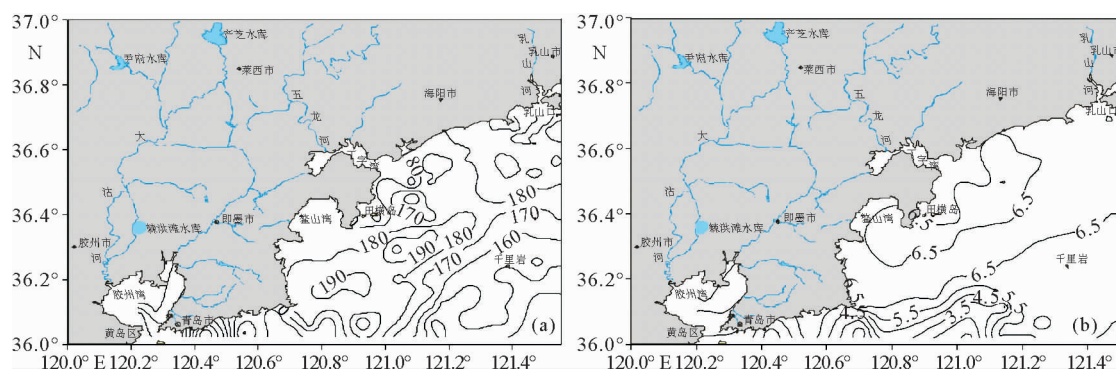


图2 研究区表层沉积物 ΣREE 含量分布(a)与平均粒径分布(b)

Fig. 2 Distribution of ΣREE and mean grain size of the studied surface sediments

表 1 研究区与周边河流表层沉积物稀土元素组成及主要参数

Table 1 Composition and main indices of rare earth elements in the surface sediments in the study area and rivers around Shandong Peninsula															
沉积物/样品区域	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	$\frac{\Sigma \text{LREE}}{\Sigma \text{HREE}}$
	$\frac{\text{La}/\text{Yb}}{\text{UCC}}$	$\frac{\text{La}/\text{Yb}}{\text{UCC}}$	$\frac{\text{La}/\text{Yb}}{\text{UCC}}$	$\frac{\text{La}/\text{Yb}}{\text{UCC}}$	$\frac{\text{La}/\text{Yb}}{\text{UCC}}$	$\frac{\text{La}/\text{Yb}}{\text{UCC}}$	$\frac{\text{La}/\text{Yb}}{\text{UCC}}$	$\frac{\text{La}/\text{Yb}}{\text{UCC}}$	$\frac{\text{La}/\text{Yb}}{\text{UCC}}$	$\frac{\text{La}/\text{Yb}}{\text{UCC}}$	$\frac{\text{La}/\text{Yb}}{\text{UCC}}$	$\frac{\text{La}/\text{Yb}}{\text{UCC}}$	$\frac{\text{La}/\text{Yb}}{\text{UCC}}$	$\frac{\text{La}/\text{Yb}}{\text{UCC}}$	$\frac{\text{La}/\text{Yb}}{\text{UCC}}$
	$\frac{\delta \text{Ce}}{\text{CN}}$	$\frac{\delta \text{Ce}}{\text{CN}}$	$\frac{\delta \text{Ce}}{\text{CN}}$	$\frac{\delta \text{Ce}}{\text{CN}}$	$\frac{\delta \text{Ce}}{\text{CN}}$	$\frac{\delta \text{Ce}}{\text{CN}}$	$\frac{\delta \text{Ce}}{\text{CN}}$	$\frac{\delta \text{Ce}}{\text{CN}}$	$\frac{\delta \text{Ce}}{\text{CN}}$	$\frac{\delta \text{Ce}}{\text{CN}}$	$\frac{\delta \text{Ce}}{\text{CN}}$	$\frac{\delta \text{Ce}}{\text{CN}}$	$\frac{\delta \text{Ce}}{\text{CN}}$	$\frac{\delta \text{Ce}}{\text{CN}}$	$\frac{\delta \text{Ce}}{\text{CN}}$
	$\frac{\delta \text{Eu}}{\text{UCC}}$	$\frac{\delta \text{Eu}}{\text{UCC}}$	$\frac{\delta \text{Eu}}{\text{UCC}}$	$\frac{\delta \text{Eu}}{\text{UCC}}$	$\frac{\delta \text{Eu}}{\text{UCC}}$	$\frac{\delta \text{Eu}}{\text{UCC}}$	$\frac{\delta \text{Eu}}{\text{UCC}}$	$\frac{\delta \text{Eu}}{\text{UCC}}$	$\frac{\delta \text{Eu}}{\text{UCC}}$	$\frac{\delta \text{Eu}}{\text{UCC}}$	$\frac{\delta \text{Eu}}{\text{UCC}}$	$\frac{\delta \text{Eu}}{\text{UCC}}$	$\frac{\delta \text{Eu}}{\text{UCC}}$	$\frac{\delta \text{Eu}}{\text{UCC}}$	$\frac{\delta \text{Eu}}{\text{UCC}}$
	$\frac{\text{Gd}/\text{Yb}}{\text{UCC}}$	$\frac{\text{Gd}/\text{Yb}}{\text{UCC}}$	$\frac{\text{Gd}/\text{Yb}}{\text{UCC}}$	$\frac{\text{Gd}/\text{Yb}}{\text{UCC}}$	$\frac{\text{Gd}/\text{Yb}}{\text{UCC}}$	$\frac{\text{Gd}/\text{Yb}}{\text{UCC}}$	$\frac{\text{Gd}/\text{Yb}}{\text{UCC}}$	$\frac{\text{Gd}/\text{Yb}}{\text{UCC}}$	$\frac{\text{Gd}/\text{Yb}}{\text{UCC}}$	$\frac{\text{Gd}/\text{Yb}}{\text{UCC}}$	$\frac{\text{Gd}/\text{Yb}}{\text{UCC}}$	$\frac{\text{Gd}/\text{Yb}}{\text{UCC}}$	$\frac{\text{Gd}/\text{Yb}}{\text{UCC}}$	$\frac{\text{Gd}/\text{Yb}}{\text{UCC}}$	$\frac{\text{Gd}/\text{Yb}}{\text{UCC}}$
Min	26.60	55.00	6.48	24.40	4.47	0.98	3.89	0.59	3.28	0.67	1.88	0.29	1.87	0.29	131.40
Max	41.10	78.90	8.81	33.20	5.90	1.26	5.15	0.78	4.39	0.90	2.58	0.41	2.74	0.43	183.67
STD	3.77	6.50	0.70	2.33	0.39	0.07	0.37	0.05	0.32	0.06	0.19	0.03	0.19	0.03	14.69
AV	33.98	68.65	7.97	29.37	5.29	1.13	4.64	0.69	3.86	0.79	2.25	0.35	2.27	0.35	161.59
CV	11.10	9.47	8.81	7.93	7.33	6.32	7.92	7.36	8.25	8.12	8.42	8.43	8.53	9.18	9.09
Min	35.90	70.50	8.39	30.40	5.48	1.14	4.81	0.70	3.82	0.78	2.20	0.34	2.20	0.35	168.51
Max	44.80	89.00	10.10	37.10	6.63	1.43	5.84	0.87	4.88	1.00	2.80	0.42	2.77	0.44	205.92
STD	1.93	3.92	0.38	1.51	0.26	0.06	0.23	0.04	0.25	0.05	0.13	0.02	0.14	0.02	8.17
AV	39.16	78.21	9.15	33.77	6.05	1.29	5.30	0.80	4.44	0.91	2.57	0.39	2.56	0.40	184.99
CV	4.92	5.01	4.19	4.46	4.36	4.98	4.42	4.90	5.71	5.34	5.23	5.42	5.32	5.94	4.42
Min	20.30	38.00	4.48	16.20	2.54	0.66	2.21	0.29	1.47	0.30	0.84	0.13	0.83	0.13	54.53
Max	42.10	85.40	9.62	35.80	6.16	1.34	5.43	0.79	4.31	0.89	2.48	0.37	2.47	0.39	197.55
STD	6.76	14.70	1.60	6.09	1.11	0.21	0.98	0.15	0.85	0.18	0.50	0.07	0.49	0.08	47.98
AV	33.28	65.56	7.46	27.49	4.57	1.05	3.99	0.57	3.03	0.62	1.77	0.27	1.77	0.28	132.34
CV	20.30	22.42	21.47	22.16	24.27	20.42	24.53	26.73	28.11	28.37	28.06	27.40	27.44	27.74	36.26
Min	25.10	47.90	5.65	20.80	3.39	0.78	3.03	0.44	2.44	0.52	1.48	0.22	1.48	0.23	113.89
Max	53.40	89.60	9.24	33.80	5.60	1.22	5.00	0.71	3.84	0.78	2.21	0.34	2.22	0.35	208.31
STD	13.39	20.70	1.91	6.94	1.12	0.21	1.02	0.13	0.70	0.14	0.38	0.06	0.38	0.06	46.71
AV	35.53	65.65	7.32	26.93	4.45	1.00	3.98	0.57	3.09	0.64	1.81	0.28	1.84	0.29	153.34
CV	37.69	31.54	26.13	25.77	25.29	21.41	25.77	23.39	22.76	21.26	21.10	22.09	20.77	21.32	30.46
研究海区平均	36.61	73.51	8.57	31.60	5.68	1.21	4.98	0.74	4.16	0.85	2.41	0.37	2.42	0.38	173.48
中国浅海	33.00	67.00	7.37	29.00	5.60	1.00	5.11	0.73	3.42	0.64	1.50	0.15	2.20	0.24	156.96
UCC	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	146.37
长江	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	167.10
黄河	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	137.45

注:表内数据单位为 $\times 10^{-6}$, n 为样品数目,Min:最小值,Max:最大值,STD:标准偏差,AV:平均值,CV:变异系数,CN为球粒陨石标准化^[15],UCC为上陆壳标准化^[16],长江、黄河数据引自文献[2],中国浅海数据引自文献[6]。

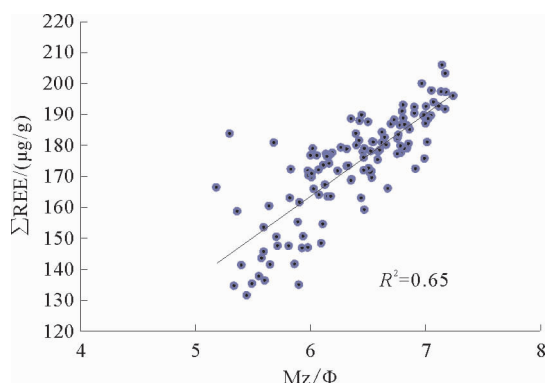


图3 研究区稀土元素与平均粒径的线性关系

Fig. 3 Correlation between ΣREE and mean grain size of surface sediments in the study area

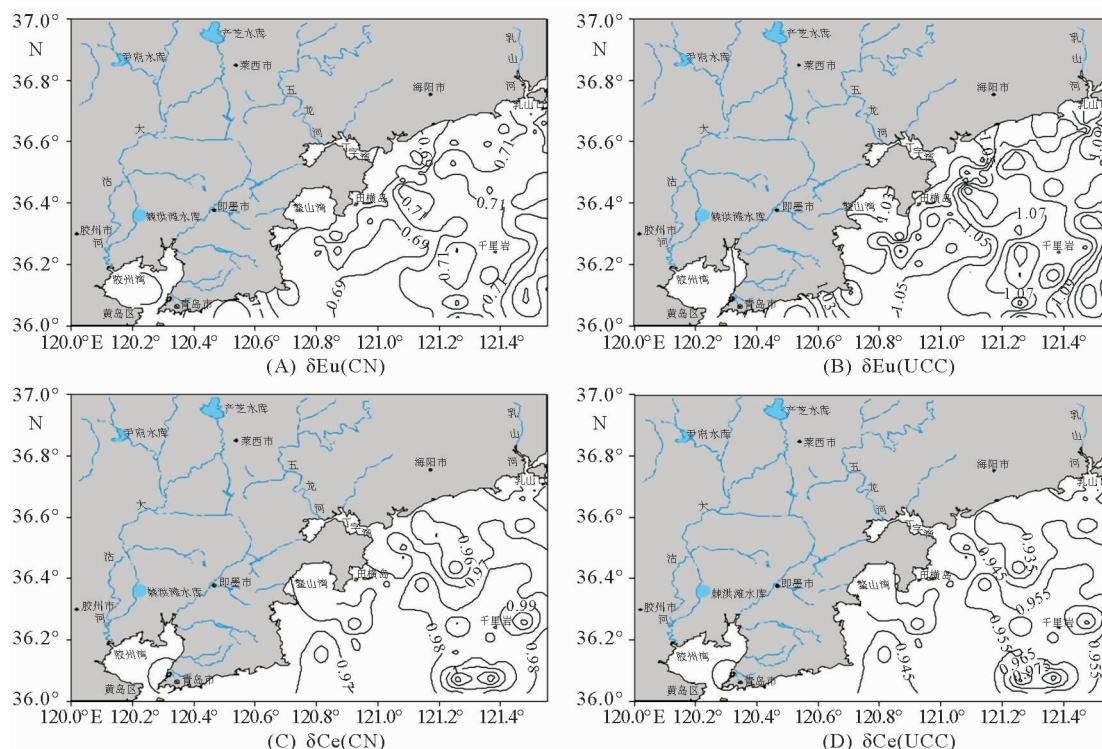
球粒陨石标准化(CN)的样品 δCe 值为 0.94~1.03,平均值为 0.97,没有明显的 Ce 异常(图 4C)。经上陆壳(UCC)标准化后计算得出 δCe 值为 0.91~1.00,平均值为 0.95,也没有明显的 Ce 异常(图 4D)。Ce 异常一般在两种情况下产生,一种产生在弱酸性条件下的岩石风化过程中,由于 Ce^{4+} 极易水解而形成沉淀,使淋出液贫 Ce,产生 Ce 异常^[18];另一种产生在海洋沉积过程中,在海水中由于 Ce 的滞留时间较其他稀土元素短得多,而且在海水的 pH-Eh 条件下, Ce^{3+} 被氧化成 Ce^{4+} ,以 CeO_2 形式沉淀,由此造成海水中 Ce 强烈亏损,而沉积物中却表现为 Ce 的正异常^[19]。样品所在位置处于南黄海

西北部陆架区,从表 1 可以看出,经过球粒陨石(CN)、上陆壳(UCC)标准化得出的 δCe 值变化范围都不大,没有明显的 Ce 异常,说明无论在源区岩石风化过程中,还是在南黄海西北部陆架海区沉积过程中均不具备形成 Ce 异常的条件。

2.3 稀土元素配分曲线

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。目前对沉积物稀土元素配分模式的研究可通过两个途径,一是以球粒陨石为标准进行标准化,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;二是以上陆壳(UCC)为标准进行标准化,了解其沉积过程中的混合、均化的影响和分异程度。

球粒陨石标准化数据采用 Masuda 等^[20]提出的球粒陨石的平均值,该数据是采用质谱同位素稀释法测定的,灵敏度高,数据更加准确,实验方法与本论文稀土元素分析测试所用的等离子质谱法(ICP-MS)相近。我们选取不同底质沉积物及周边主要河流沉积物的稀土元素配分模式进行对比,将它们进行球粒陨石(CN)、上陆壳(UCC)标准化后,其配分曲线见图 5。

图4 研究区 δCe 和 δEu 水平分布Fig. 4 Distribution of δCe and δEu in the surface sediments of the Study area

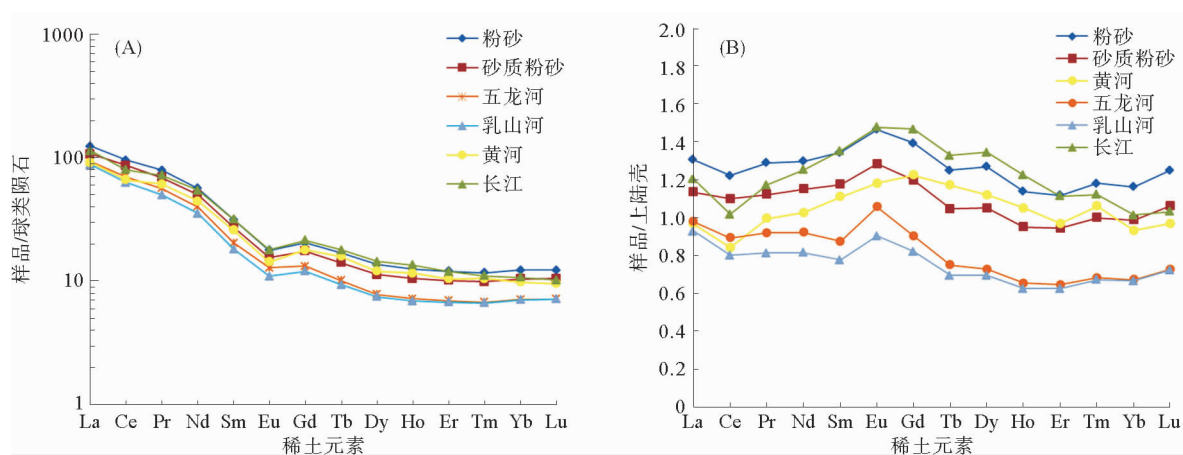


图5 研究区不同底质及主要河流稀土元素球粒陨石(A)与上陆壳(B)标准化曲线

Fig. 5 Distribution patterns of chondrite-normalized(A) and UCC-normalized(B) REEs of the samples from sea and main rivers in the study area

从稀土元素球粒陨石标准化配分曲线的形态来看(图5A),研究区不同底质的沉积物中稀土元素含量虽有差异,但分布模式基本一致,表现为配分曲线均为右倾的负斜率模式,REE呈现轻稀土元素(LREE)富集、重稀土元素(HREE)平坦以及中等程度的Eu异常的特征。 $La/Yb(CN)$ 值均较大,都在8.5以上, $Gd/Yb(CN)$ 值平均1.66,曲线为右倾斜, $La-Eu$ 曲线较陡, $Eu-Lu$ 曲线较平缓,在Eu处呈“V”型,显示中等程度的Eu负异常。球粒陨石标准化的样品 δEu 值为0.65~0.74,平均值为0.70,在全区变化范围较小且均显示明显的Eu负异常。除少数样品外,大部分样品铈异常不明显, δCe 值为0.94~1.03,平均值为0.97。从沉积物Ce异常分布等值线(图4)可以清晰地看出,在研究区东南部有一 δCe 的高值区, δCe 值为0.98~1.02,其他区域的 δCe 值大多为0.90~1.00,无明显铈异常。不同底质类型沉积物的配分曲线与黄河沉积物配分曲线具有高度的一致性,表明了这些沉积物与现代黄河物质有相同的物质来源,而且具有一定的亲陆性。

从上陆壳(UCC)标准化配分曲线的形态来看(图5B),研究区不同底质的沉积物中稀土元素含量虽有差异,但分布模式基本一致,表现为配分曲线均为平缓的对称模式,轻稀土段位于黄河沉积物曲线上部,即代表站位的轻稀土含量均大于黄河沉积物轻稀土含量。曲线基本以元素Gd为对称点, $La/Yb(UCC)$ 值均较小,其平均值为1.11,轻重稀土元素基本没有发生明显分异, $Gd/Yb(UCC)$ 值多接近于1,曲线基本左右对称。除少数样品在Ce处呈平缓的“V”型,显示微弱的Ce异常外,大部分样品Ce异常不明显,经上陆壳(UCC)标准化后计算

得出 δCe 值为0.91~1.00,平均值为0.95。上陆壳标准化的样品 δEu 值为0.99~1.13,平均值为1.07,基本不显示Eu异常。

3 物源探讨

稀土元素化学性质相近并且比较稳定,沉积物中的这些微量元素含量主要受母岩成分、形成过程和形成环境控制,在母岩风化、剥蚀、搬运、沉积及成岩过程中不易迁移,可以反映源岩的信息。因而,稀土元素作为示踪元素研究沉积物物源被广泛的认可^[2,21-22]。

研究海区有山东半岛南部沿岸流(其为黄海沿岸流的一个分支)经过,而且沿岸没有大河汇入,仅有若干中小河流入海。黄海沿岸流携带现代黄河入海物质沿途沉积^[23],可将部分黄河物质带入研究海区。因此,判断研究区海底表层沉积物源区实际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。我们还利用判别函数 F_D 来判断两者的接近程度。判别函数 F_D 的计算公式^[24]如下:

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

上式中: 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*i*的值; C_{im} 为端元中元素*i*的质量分数或两元素质量分数之比*i*的值。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的元素,符合物源区判断的条件。为了消除沉积物粒度对元素丰度的影响,一般采用元素对的比值进行比较研究,因为稀土元素在沉积物的不同粒径中具有相似的富集规律^[25]。我们选取 Ce/La 和 Sm/Nd 作为对比元素对^[26],以附近的中小河流(五龙河、乳山河)和长江、黄河作为端元,沿 3 条剖面线(剖面线参见图 1)计算了 F_D 值, L1 线选取在研究区泥质沉积区中心, L2、L3 线为 NS 向。从图 6 可看出,以黄河为端元时,剖面 L1、L2、L3 中 F_D 值基本小于 0.05; 相比而言,以长江沉积物质为端元时,剖面 L1、L2、L3 线中

$F_{D(Ce/La)}$ 值基本都大于 0.1, $F_{D(Sm/Nd)}$ 值基本小于 0.05; 以乳山河和五龙河沉积物为端元时,剖面 L1、L2、L3 线上 F_D 值基本小于 0.1(图 6)。经综合对比,研究区沉积物的源区与黄河沉积物接近程度最高。

同时,为了对研究结果进行验证比较,我们还计算了研究海域的 147 个站位沉积物中除稀土以外的其他一些在地球化学环境中比较稳定的元素的比值,如 Al、Ti、Zr、Nb 等,这些元素含量值引自文献^[27]。结果见图 7,可以看出,研究区表层沉积物元素比值与黄河沉积物更接近,而偏离长江沉积物质。表明研究区表层沉积物来自黄河沉积物,周边中小河流入海也对其物源产生一定的影响。

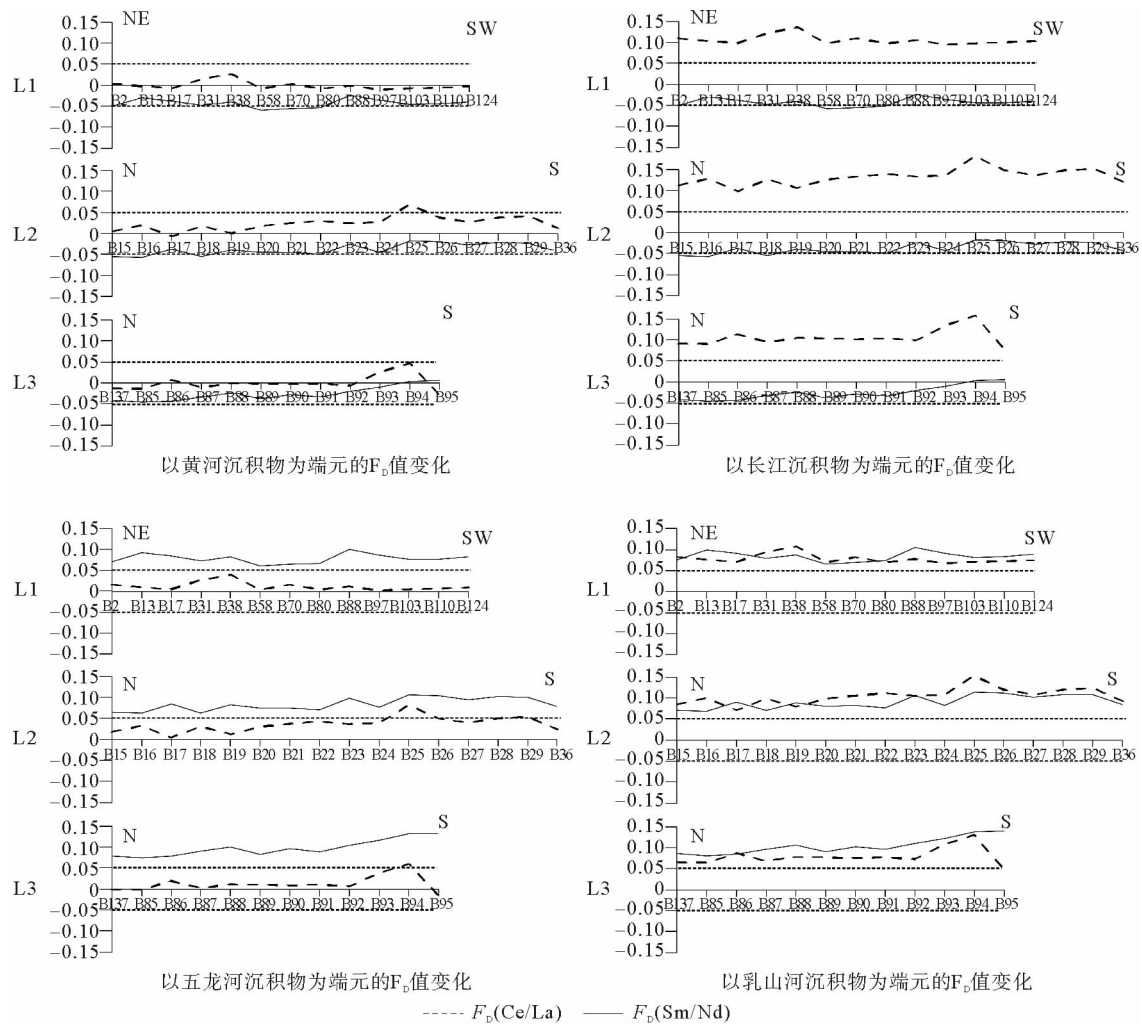


图6 研究区 F_D 指数沿物源判别剖面线的变化

Fig. 6 Variation of F_D indices along section lines for provenance identification in the study area

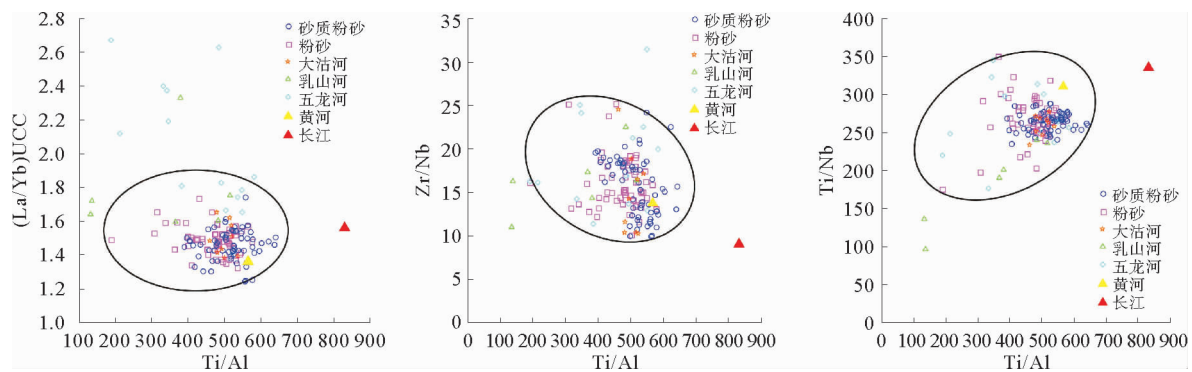


图7 研究区域河流与黄河及长江其他稳定元素的物源判别

Fig. 7 Provenance discrimination by other stable elements

4 结论

(1) 山东半岛南部近岸海域表层沉积物中稀土元素总量(ΣREE)的分布范围为 $131.40 \times 10^{-6} \sim 205.92 \times 10^{-6}$, 平均值为 173.29×10^{-6} , 五龙河稀土元素总量约 132×10^{-6} , 乳山河稀土元素总量约 153×10^{-6} 。研究区沉积物稀土总量高于黄河、中国浅海稀土元素总量的平均值。在调查海区中部有一自东北向西南延伸的条带区域, 沉积物颗粒细小, ΣREE 含量较高, 近岸和远海表层沉积物颗粒粗, ΣREE 含量较低。

(2) 经球粒陨石(CN)标准化后, 配分曲线上轻稀土部分较陡, 重稀土部分比较平坦, 存在显著的 δEu 异常, 曲线模式与黄河沉积物质一致; 经上地壳(UCC)标准化后, 配分曲线上分布模式基本一致, 表现为平缓的对称模式, 轻稀土段位于黄河沉积物曲线上部, 即代表站位的轻稀土含量均大于黄河沉积物轻稀土含量。

(3) 利用判别函数 F_D , 把 Ce/La 和 Sm/Nd 作为对比元素对, 以黄河、长江、五龙河、乳山河作为端元, 沿 3 条剖面线计算了 F_D 值, 得出研究区沉积物质与黄河沉积物最接近; 利用其他稳定元素的比值进行对比, 同样得出研究区沉积物质更接近黄河沉积物。同时, 周边入海的中小河流也对研究区沉积物产生一定的影响。

参考文献 (References)

- [1] 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): 164-167. [YANG Shouye, LI Congxian, REE for sediment source[J]. Advance in Earth Science, 1999, 14(2): 164-167.]
- [2] 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.]
- [3] 文启忠, 余素华, 孙福庆. 陕西洛川黄土剖面中的稀土元素[J]. 地球化学, 1984(2): 126-133. [WEN Qizhong, YU Suhua, SUN Fuqing, et al. Rare-earth elements in Luochuan Loess section, Shanxi Province[J]. Geochimica, 1984(2): 126-133.]
- [4] 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.]
- [5] 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. [ZHAO Yiyang, YAN Mingcai. Geo-chemistry of Sediments of the China Shelf Sea [M]. Beijing: Science Press, 1994.]
- [6] 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 Sedimentologica Sinica, 1990, 8(1): 37-43.]
- [7] 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.
- [8] 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.]
- [9] 蓝先洪, 王红霞, 张志珣, 等. 南黄海表层沉积物稀土元素分布与物源关系[J]. 中国稀土学报, 2006, 24(6): 745-749. [LAN Xianhong, WANG Hongxia, ZHANG Zhixun, et al. Distribution of rare earth elements and provenance relations in the surface sediments of the South Yellow Sea[J]. Journal of the Chinese Rare Earth Elements, 2006, 24(6): 745-749.]
- [10] 蓝先洪, 张宪军, 赵广涛, 等. 南黄海 NT1 孔沉积物稀土元素组成与物源判别[J]. 地球化学, 2009, 38(2): 123-132. [LAN Xianhong, ZHANG Xianjun, ZHAO Guangtao, et al. Distributions of rare earth elements in sediments from Core NT1 of

- the South Yellow Sea and their provenance discrimination[J]. *Geochimica*, 2009, 38(2): 123-132.]
- [11] Yang S Y, Jung H S, Lim D I, et al. A review on the provenance discrimination of sediments in the Yellow Sea[J]. *Earth-Science Review*, 2003(63): 93-120.
- [12] 梅西, 张训华, 李日辉. 南黄海中部泥质沉积区 DLC70-3 孔稀土元素及环境意义[J]. *地质科技情报*, 2011, 30(4): 21-28. [MEI Xi, ZHANG Xunhua, LI Rihui. REE of DLC70-3 core sediments from mud areas in the central South Yellow Sea and its environmental significance[J]. *Geological Science and Technology Information*, 2011, 30(4): 21-28.]
- [13] 徐丹亚, 赵保仁. 青岛一石岛近海反气旋中尺度涡旋存在证据及数值模拟[J]. *海洋学报*, 1999, 21(2): 19-26. [XU Danya, ZHAO Baoren. Existential proof and numerical study of a mesoscale anticyclonic eddy in the Qingdao-Shidao offshore[J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 1999, 21(2): 19-26.]
- [14] Folk R L, Andrews P B, Lewis D W. Detrital sedimentary rock classification and nomenclature for use in New Zealand[J]. *New Zealand Jour. Geol. And Geoph.*, 1970(13): 937-968.
- [15] 赵志根. 不同球粒陨石平均值对稀土元素参数的影响[J]. *标准化报道*, 2000, 21(3): 15-16. [ZHAO Zhigen. Effect of different chondrite on the parameter of rare earth elements[J]. *Reporting of Standardization*, 2000, 21(3): 15-16.]
- [16] Taylor S R, McLennan S M. *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*[M]. Oxford: Blackwells, 1985: 29-45.
- [17] 王中刚. 稀土元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1989. [WANG Zhonggang. *Rare Earth Element Geochemistry*[M]. Beijing: Science Press, 1989.]
- [18] Nesbitt H W. Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiorite[J]. *Nature*, 279: 206-210.
- [19] 亨德森. 稀土元素地球化学[M]. 北京: 地质出版社, 1989: 201-203. [Henderson. *Geochemistry of Rare Earth Element*[M]. Beijing: Geologic Publishing House, 1989: 201-203.]
- [20] Masuda A, Kawakami O, Dohmoto Y, et al. Lanthanide tetrad effects in nature; two mutually opposite types, W and M[J]. *Geochemical Journal*, 1987(21): 119-124.
- [21] Egashira K, Fujii K, Yamasaki S, et al. Rare earth element and clay minerals of paddy soils from the central region of the Mekong River, Laos [J]. *Geoderma*, 1997(78): 237-249.
- [22] 杨守业, 李从先. 长江与黄河现代沉积物表层沉积元素组成及其示踪作用[J]. *自然科学进展*, 1999, 9(10): 930-937. [YANG Shouye, LI Congxian. Elements' composition and tracing application in the Yangtze River and the Yellow River modern sediments[J]. *Progress in Natural Science*, 1999, 9(10): 930-937.]
- [23] 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 sedimentation in the Bohai Sea and Huanghai Sea[J]. *Studia Marine Sinica*, 1986(27): 125-135.]
- [24] 王爱萍, 杨守业, 李从先. 南京地区下蜀土元素地球化学特征[J]. *同济大学学报*, 2001, 29(6): 660. [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): 660.]
- [25] 蒋富清, 周晓静, 李安春, 等. $\delta\text{EuN}-\Sigma\text{REEs}$ 图解定量区分长江和黄河沉积物[J]. *中国科学 D 辑: 地球科学*, 2008, 38(11): 1460-1468. [JIANG Fuqing, ZHOU Xiaojing, LI An-chun, et al. Quantitative discriminate the sediments from the Yangtze River or the Yellow River by the $8\text{EuN}-\Sigma\text{REEs}$ [J]. *Science in China(Series D)*, 2008, 38(11): 1460-1468.]
- [26] 孔祥淮, 刘健, 李巍然, 等. 山东半岛东北部滨浅海区表层沉积物的稀土元素及其物源判别[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2007, 27(3): 51-59. [KONG Xianghuai, LIU Jian, LI Weiran, et al. Geochemistry of REE and provenance of surface sediments in the littoral area of the northeastern Shandong Peninsula[J]. *Marine Geology and Quaternary Geology*, 2007, 27(3): 51-59.]
- [27] 杨守业, 李从先, Jung Hoi soo, 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 Hoi soo, et al. Geochemistry of trace elements from Chinese and Korean river sediments[J]. *Marine Geology and Quaternary Geology*, 2003, 23(2): 19-24.]

RARE EARTH ELEMENTS ANALYSIS FOR PROVENANCE STUDY OF SURFACE SEDIMENTS OFF SOUTH SHANDONG PENINSULA

ZHANG Xiaobo^{1,2,3}, ZHANG Yong^{2,3}, KONG Xianghuai^{2,3},
LI Anlong¹, LIU Shanshan⁴, CHU Hongxian^{2,3}, LIN Manman^{2,3,5}

(1. College of Marine Geosciences, Ocean University of China, Qingdao 266071, China;

2. The Key Laboratory of Marine Hydrocarbon Resources and Environment Geology, Ministry of Land and Resources, Qingdao 266071, China;

3. Qingdao Institute of Marine Geology, Qingdao 266071, China; 4. Geo-engineering Investigation Institute of Xiamen, Xiamen 361008, China;

5. Shijiazhuang University Of Economics, Shijiazhuang 050031, China)

Abstract: 147 surface sediment samples from the offshore area of the South Shandong peninsula and 46 surface sediment samples from surrounding mid-small rivers were collected for grain size and rare earth element (REE) analysis. On the basis, the distribution pattern of rare earth elements, δEu and δCe anomalies, chondrite-normalized and upper continent crust normalized rare earth elements distribution curves were systematically studied. The results show a pattern of enriched light REE (LREE), flat heavy REE (HREE) and moderate Eu anomaly in the study area. Comparing the pattern with the data from the Yangtze River, the Yellow River and the mid-small rivers from surrounding land, using Ce/La and Sm/Nd as contrasting elements for F_D discriminant function analysis and verified with the ratio of some relatively stable elements, it is inferred that the surface sediments of the study area are mainly coming from the modern Yellow River, with part of the sediments from the medium and small rivers in the surrounding area.

Key words: sediment; rare earth element(REE); source to sink; South Shandong peninsula offshore