

doi: 10.12029/gc20200517

密蓓蓓,张勇,梅西,仇晓华,赵维娜,蓝先洪. 2020. 中国东部海域表层沉积物稀土元素赋存特征及物源探讨[J]. 中国地质, 47(5): 1530–1541.  
Mi Beibei, Zhang Yong, Mei Xi, Qiu Xiaohua, Zhao Weina, Lan Xianhong. 2020. The rare earth element content in surface sediments of coastal areas in eastern China's sea areas and an analysis of material sources[J]. Geology in China, 47(5):1530–1541(in Chinese with English abstract).

## 中国东部海域表层沉积物稀土元素赋存特征 及物源探讨

密蓓蓓<sup>1,2</sup>,张勇<sup>1,2</sup>,梅西<sup>1,2</sup>,仇晓华<sup>3</sup>,赵维娜<sup>4</sup>,蓝先洪<sup>1,2</sup>

(1. 自然资源部天然气水合物重点实验室,青岛海洋地质研究所,山东 青岛 266071;2. 海洋矿产资源评价与探测技术功能实验室,青岛海洋科学与技术国家实验室,山东 青岛 266071;3. 山东省第一地质矿产勘查院,山东 济南 250100;4. 西北工业大学青岛研究院,山东 青岛 266200)

**摘要:**通过中国地质调查局近 20 年对中国东部海域的高精度调查取样,对渤海、黄海和东海表层沉积物中的稀土元素数据进行了系统总结,旨在揭示其赋存特征、分布规律及其控制因素。结果表明,整个中国东部海域大致可以划分为 4 个稀土含量富集区,分别位于渤海西部泥质区、南黄海中部泥质区、济州岛西南泥质区以及东海内陆架泥质区,富集区内的表层沉积物稀土含量普遍高于 180 mg/g;稀土元素的球粒陨石配分模式和 UCC 配分模式显示出各海域较为一致的总体特征,与中国大陆的稀土元素分配曲线类似,指示了较强的陆源特征。通过对稀土元素各特征参数的相关性分析,发现与中国东部海域稀土元素含量相关性最强的是  $\delta\text{Eu}$ ,呈明显负相关,其次是沉积物的平均粒径,呈明显正相关。利用  $\delta\text{Eu}-(\text{La}/\text{Yb})_n$  物源判别图对这 4 个稀土含量富集区的样品进行判别,结果表明渤海西部泥质区和南黄海中部泥质区的沉积物具有同源性;南黄海东南部的济州岛西南部泥质区除了有来自长江和黄河物质以外,朝鲜半岛东南部的河流输入作用也不可忽视;东海内陆架泥质区北端的沉积物基本来自长江,而南端则表现出不同的稀土分馏特征,很可能与闽浙沿岸和台湾岛中小河流的输入有关。大型河流和中小河流带来的物源、沉积物粒度以及海域流系格局控制了中国东部海域表层沉积物稀土元素的地球化学特征。

**关键词:**表层沉积物;稀土元素;物源;海洋地质调查工程;中国东部海域

中图分类号:P736.2 文献标志码:A 文献编号:1000-3657(2020)05-1530-12

## The rare earth element content in surface sediments of coastal areas in eastern China's sea areas and an analysis of material sources

MI Beibei<sup>1,2</sup>, ZHANG Yong<sup>1,2</sup>, MEI Xi<sup>1,2</sup>, QIU Xiaohua<sup>3</sup>, ZHAO Weina<sup>4</sup>, LAN Xianhong<sup>1,2</sup>

(1. Key Laboratory of Gas Hydrate, Ministry of Natural Resources, Qingdao Institute of Marine Geology, Qingdao 266071, Shandong, China; 2. Laboratory for Marine Mineral Resources, Qingdao National Laboratory for Marine Science and Technology,

收稿日期:2020-06-24 ;改回日期:2020-08-10

基金项目:中国地质调查局项目(DD20160137, DD20190205, DD20190208)、国家海洋局海洋沉积与环境地质重点实验室开放基金(MASEG201708)及中国科学院海岸带环境过程与生态修复重点实验室开放基金(2018KFJJ04)联合资助。

作者简介:密蓓蓓,女,1984年生,高级工程师,从事海洋地质学研究;E-mail: mpp302@163.com。

通信作者:张勇,男,1970年生,研究员,博士生导师,从事海洋地质学方面的研究;E-mail: qimgzy@163.com。

Qingdao 266071, Shandong, China; 3. No. 1 Institute of Geology and Mineral Resources of Shandong Province, Jinan 250014, Shandong, China; 4. Qingdao Research Institute, Northwestern Polytechnical University, Qingdao 266200, Shandong, China)

**Abstract:** The geochemical characteristics of rare earth elements in the surface sediments of the Bohai Sea, the Yellow Sea and the East China Sea have been studied systematically and macroscopically through the investigation, sampling, testing and analysis of eastern China's sea areas by China Geological Survey in the past 20 years. The results show that there are four REE enriched areas in the surface sediments of the eastern coast of China with the REE content generally higher than 180  $\mu\text{g/g}$ . The distribution of high-value areas is consistent with mud areas in eastern coast of China, such as mud area of western Bohai Sea, middle of south Yellow Sea, southeast of Jeju Island and inner shelf of the East China Sea. Chondrite-normalized REE patterns and UCC-normalized patterns in the surface sediments of the three seas are relatively homogeneous, with the distribution characteristics similar to features of China's mainland. It is found that  $\delta\text{Eu}$  is most strongly negatively correlated with the content of rare earth elements in eastern China's sea areas, followed by the average grain size of sediments with significant positive correlation, as shown by the correlation analysis of the characteristic parameters of rare earth elements. The  $\delta\text{Eu} - (\text{La/Yb})_n$  map was used to identify the material sources for the REE high-value areas, and the result indicates that the sediments in the mud area of west Bohai Sea and the middle of south Yellow Sea are mainly from the same source. It is generally considered that sediments from the mud area of the southwest of Jeju Island are mainly from Yangtze River and Yellow River, but the river input from the southeast of the Korean Peninsula can't be ignored, that the sediments from the north end of the mud area of the inner shelf of the East China Sea are basically from the Yangtze River, while the south end shows different REE fractionation characteristics which are related to the input of small and medium-sized rivers along the coast of Fujian, Zhejiang and Taiwan Island. The material source, sediment grain size brought by large and middle-small rivers and the flow system patterns of the sea areas jointly determine the geochemical characteristics of REE in the surface sediments of eastern China's sea areas.

**Key words:** surface sediment; rare earth element; material sources; marine geological survey engineering; eastern China's sea areas

**About the first author:** MI Beibei, female, born in 1984, senior engineer, mainly engages in marine geology; E-mail: mpp302@163.com.

**About the corresponding author:** ZHANG Yong, male, born in 1970, professor, mainly engages in marine geology; E-mail: qimgzy@163.com.

**Fund support:** Supported by Geological Survey Project (No. DD20160137, No. DD20190205, No. DD20190208); Opening foundation of the Key Laboratory of Marine Sedimentology & Environmental Geology, SOA (MASEG201708); Opening Foundation of Key Laboratory of Coastal Environmental Processes and Ecological Remediation, YICCAS (No. 2018KFJJ04).

## 1 引言

稀土元素是化学周期表中镧系元素和钪、钇共17种金属元素的总称。作为重要的矿产资源,稀土元素已广泛应用于电子、石油化工、冶金等领域,是国家资源储备的重要组成部分。中国的稀土资源储量和产量都很丰富,长期以来承担着绝大部分的国际市场供应,然而长期的高强度开采,导致稀土资源的保有储量不断下降,严重影响了资源的可持续发展。海洋稀土具有广阔的开采前景,目前深海稀土作为一种新兴的潜在稀土资源越来越受到重视(王汾连,2017)。从科学角度来讲,稀土元素(REE)在表生环境中的化学性质非常稳定,其组成

及分布模式受风化作用、搬运过程以及沉积和成岩作用的影响很小(McLennan, 1989; Cullers, 1994),各元素在风化、侵蚀和搬运过程中具有相似的地球化学行为和低溶解度,导致其在后期的沉积和成岩过程中不易迁移,这也使得稀土元素在示踪海洋沉积物的物质来源研究方面具有一定的优势(Singh and Rajamani, 2001; 蓝先洪等, 2002; Niels et al., 2003; Yang et al., 2003; Mi et al., 2017),利用稀土元素示踪沉积物来源以及成因分析对于科学阐释沉积物所记录的古环境信息具有重要意义(窦衍光等, 2012)。中国东部海域有着世界上最宽阔的大陆架,众多的陆地河流每年携带巨量的沉积物入海,是研究东亚大陆“源-汇”问题的良好场所。在

诸多入海河流中,长江和黄河的输沙量占据主导地位,半个世纪以来每年大约携带 $13.6 \times 10^8$  t的巨量泥沙入海(Milliman et al., 1983; Cheng et al., 1985; Yang et al., 2009),是中国东部海域陆架区沉积物质的主要来源(秦蕴珊和郑铁民,1982; Milliman et al., 1985; 石学法等,2015)。在中国三大海域中,渤海和黄河的沉积物多来源于老黄河和现代黄河物质;而东海的沉积物多以长江为主,不同的来源也导致沉积物的稀土元素地球化学特征具有显著的差异。鉴于稀土资源重要的战略和科学意义,为厘清中国海域表层沉积物中稀土资源的赋存情况,1999年中国地质调查局启动了“中国海域1:100万海洋区域地质调查项目”,获取了大量的实测样品和数据,提高了中国近海表层沉积物元素地球化学特征及其控制因素的认识。

## 2 材料与研究方法

按照《1:100万海洋区域地质调查规范》,中国东部海域地质调查的表层地质取样站位间距为 $20 \text{ km} \times 20 \text{ km}$ ,共获取了1000余个站位的表层沉积物样品,每个样品挑取表层0~5 cm进行保存,在国土资源部海洋地质实验检测中心进行了粒度和稀土元素测试。

取适量样品置于烧杯中,加入15 ml 3%的双氧水浸泡24 h,去除有机质,然后加入5 ml 3 mol/L的稀盐酸浸泡24 h去除沉积物中的生物贝壳,其后将样品进行反复离心、洗盐直至溶液呈中性为止。处理好后的样品经超声波振荡分散后上机测试。粒度分析所用仪器为英国Malvern公司生产的Master sizer 2000型激光粒度仪,测量范围为 $0.02 \sim 2000 \mu\text{m}$ ,平行样测量的相对误差小于3%。

采集的表层样品经过 $40^\circ\text{C}$ 烘干后,研磨至200目以下,经马弗炉高温灼烧后利用 $\text{HNO}_3\text{-HF-HClO}_4$ 完成消解,再采用等离子质谱仪(ICP-MS)测定了La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Lu、Er、Tm和Yb等元素的含量。测试过程中主要通过以下3种方法对样品进行质量监控:(1)使用国家一级标准物质进行测试结果比对;(2)密码样品的双份分析;(3)沉积物样品全分析的百分数加和。经检测,样品测试结果均达到了100%的合格率。为了保证测试的精度和准确度,分别进行了若干样品的重复分析与标样分析,稀土元素含量的相对偏差小于5%。

## 3 研究结果

### 3.1 中国东部海域表层沉积物粒度特征

中国东部海域的平均粒径在 $1.14 \sim 8.0 \phi$ 变化,平均值为 $5.1 \phi$ 。粒径低值区主要大面积分布在东海外陆架,其次是苏北浅滩、长江口东部等,高值区主要分布在东部海域的几个低能环境下形成的泥质区(图1),包括东海内陆架泥质区、南黄海中部泥质区、渤海湾泥质区等。砂组分的平均含量大约在38.2%左右,含量最高的区域集中分布在东海外陆架,砂的含量普遍高于60%,有的区域高达100%;另一个高值区位于北黄海东部靠近朝鲜半岛一侧和长江口东部外海,含砂量普遍高于45%以上。中国东部海域砂含量最低的区域位于南黄海中部的泥质区,这个区域的砂含量大部分低于15%,另外在东海内陆架的闽浙沿岸和渤海湾泥质区砂含量也很低。中国东部海域的粉砂组分的平均含量大约为46.55%,根据含量分布图可以看出,其分布特征与砂含量呈相反的趋势,即砂含量的高值区对应着粉砂含量的低值区。中国东部海域的黏土组分的平均含量大约在15.06%,其分布特征与粉砂含量相似,但是数值变化幅度较粉砂要小,大部分区域的黏土含量在10%~30%变化。

### 3.2 中国东部海域稀土元素分布总体特征

将样品的测试分析数据进行分海域统计,分别计算了渤海、黄海以及东海各海域的稀土元素总量( $\Sigma \text{REE}$ )、轻稀土总量( $\Sigma \text{LREE}$ )、重稀土总量( $\Sigma \text{HREE}$ )、轻重稀土比值( $\Sigma \text{LREE}/\Sigma \text{HREE}$ )、和 $\delta \text{Eu}$ 等特征参数(表1)。结果显示:3个海域表层沉积物中的 $\Sigma \text{REE}$ 平均值为 $158.9 \mu\text{g/g}$ ,最小值为 $56.5 \mu\text{g/g}$ ,最大值为 $356.15 \mu\text{g/g}$ ,其中渤海海域 $\Sigma \text{REE}$ 平均值为 $151.11 \mu\text{g/g}$ ,黄海海域平均值为 $160.70 \mu\text{g/g}$ ,东海海域平均值为 $157.46 \mu\text{g/g}$ 。从空间分布特征来看,中国东部海域的稀土元素并不均匀, $\Sigma \text{REE}$ 值在 $120 \sim 200 \mu\text{g/g}$ 变化,黄海是东部海域中稀土总量最高的海域,东海次之,渤海的稀土含量最低。这3个海域的稀土元素值更接近中国大陆沉积物( $172.11 \mu\text{g/g}$ )(赵一阳和鄢明才,1994)、黄河( $137.77 \mu\text{g/g}$ )和长江( $167.10 \mu\text{g/g}$ )(Yang et al., 2003)的稀土元素含量,与深海沉积物( $125.13 \mu\text{g/g}$ )(王金土,1990)中的稀土含量差距较大。三大海域

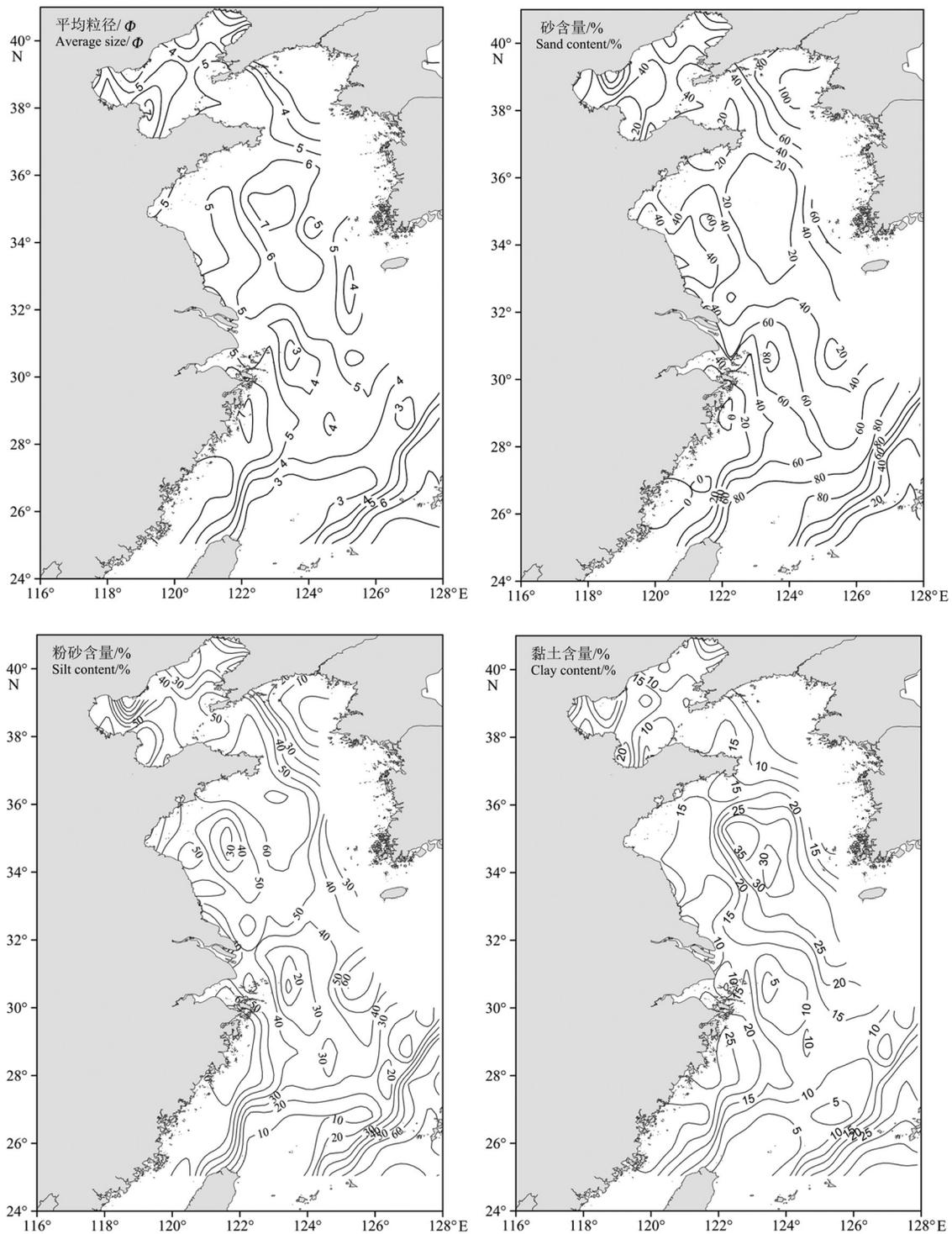


图1 中国东部海域表层沉积物平均粒径( $\Phi$ )、砂、粉砂、黏土含量(%)分布图

Fig. 1 Distribution of average grain size ( $\Phi$ ), sand, silt and clay content (%) in the surface sediments of eastern China's sea areas

的 $\Sigma$ LREE平均含量为141.02  $\mu\text{g/g}$ ,  $\Sigma$ HREE的平均含量为15.40  $\mu\text{g/g}$ ,表明中国东部海域表层沉积物中的轻稀土明显富集、重稀土相对亏损的特点。三大海域的轻重稀土比值的平均值约为9.22,其中渤海

海域为9.28,黄海海域为9.26,东海海域为9.11,均表现出明显的轻重稀土分异特征。

目前对沉积物稀土元素配分模式的研究通过两个途径,一是以球粒陨石为标准进行标准化,反

表1 中国东部海域表层沉积物稀土元素丰度(mg/g)及特征参数  
Table 1 REE content (mg/g) and characteristic parameters of surface sediments in eastern China's sea areas

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	ΣREE	ΣLREE	ΣHREE	ΣLREE/ΣHREE	δEu	δCe(n)
渤海	最大值	84.50	10.0	37.20	6.74	1.32	6.07	0.92	5.19	1.05	2.97	0.47	2.99	0.47	202.38	182.26	20.12	11.91	1.150	1.046
	最小值	23.10	2.85	10.30	1.80	0.64	1.61	0.23	1.24	0.23	0.65	0.10	0.62	0.09	56.46	51.69	4.77	7.95	0.605	0.839
	平均值	31.60	7.56	28.24	5.12	1.07	4.43	0.68	3.82	0.77	2.18	0.34	2.22	0.35	151.11	136.31	14.8	9.28	0.690	0.980
黄海	最大值	62.80	125.0	14.1	56.10	10.5	1.88	8.04	1.31	6.70	1.44	3.89	0.56	3.90	296.35	270.38	25.97	13.81	1.150	1.140
	最小值	16.10	34.00	3.80	13.80	2.84	0.58	2.26	1.62	0.32	0.77	0.11	0.64	0.11	77.19	71.12	6.07	7.37	0.465	0.671
	平均值	33.51	66.89	7.99	29.77	5.68	1.14	4.86	0.74	4.04	0.86	2.29	0.35	2.22	160.70	144.99	15.71	9.26	0.669	0.983
东海	最大值	78.90	157.9	17.8	63.05	11.2	1.59	8.46	1.25	6.48	1.27	3.80	0.54	3.63	356.10	330.26	25.83	12.78	0.773	1.111
	最小值	18.51	32.75	4.71	18.13	3.23	0.67	2.74	0.39	2.06	0.41	1.13	0.16	1.06	93.10	84.99	8.11	5.18	0.470	0.507
	平均值	33.53	64.67	7.82	29.19	5.43	1.11	4.88	0.73	4.09	0.79	2.34	0.34	2.19	157.46	141.76	15.70	9.11	0.665	0.962
全海域	最大值	78.9	157.9	17.8	63.05	11.2	1.88	8.46	1.31	6.7	1.44	3.89	0.56	3.9	356.10	330.26	25.97	13.80	1.150	1.140
	最小值	13.00	23.1	2.85	10.3	1.8	0.58	1.61	0.23	1.24	0.23	0.65	0.1	0.62	56.46	51.69	4.77	5.18	0.465	0.507
	平均值	32.88	64.76	7.79	29.07	5.41	1.11	4.72	0.72	3.98	0.81	2.27	0.34	2.21	156.42	141.02	15.40	9.22	0.680	0.970
南海(朱贻民,2007)														116.27	103.76	12.50	8.13	0.57	1.02	
中国大陆沉积物(赵一阳和鄢明才,1994)														172.11	153.54	18.57	8.27	0.540	0.960	
深海沉积物(王金士,1990)														125.13	87.36	37.77	3.31	0.65	0.64	

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;二是以北美页岩或上地壳(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。为此,笔者分别用球粒陨石和UCC作为标准化物质对中国海3个海区进行标准化,结果如图2所示。渤海、黄海和东海表层沉积物的稀土元素的球类陨石分布模式呈现基本一致的特征:配分模式为右倾型,轻重稀土分异较明显,LREE相对富集,HREE平坦, Eu中等负异常(δEu介于0.46~1.15,均值为0.68), Ce异常不明显(δCe介于0.51~1.14,均值为0.97)。同样,渤海、黄海和东海表层沉积物的稀土元素的UCC分布模式区别不大,尤其是黄海和渤海海域,曲线的走势基本一致,各海域均呈现明显的中稀土(MREE)不同程度富集。UCC分布模式下各海区显示弱的Ce异常,除东海海域小程度亏损外,渤海和黄海海域都呈小程度富集状态;各海域Eu异常不明显,渤海海域和渤海海域呈较弱的正异常,东海海域基本无Eu异常。总体来看,黄海和东海海域各稀土元素在UCC分布模式下都呈富集状态,渤海海域除Ce、Ho、Er这3种元素亏损外,其他元素也呈富集状态。

根据中国东部海域表层沉积物中稀土含量的分布情况(图3),发现稀土元素的富集区基本与几大泥质区分布范围一致,由北向南依次分布在渤海西部泥质区、南黄海中部泥质区、济州岛西南部泥质区和东海内陆架泥质区。ΣLREE/ΣHREE和(La/Yb)<sub>n</sub>是表征轻重稀土分异的特征参数,从平面分布图上来看这两个特征参数的分布曲线大致走势一致,总体看来呈现近岸到远海,ΣLREE/ΣHREE和(La/Yb)<sub>n</sub>值逐渐增加的趋势。在北黄海东部和南黄海东部靠近朝鲜半岛的区域,轻重稀土分异值突然增大,(La/Yb)<sub>n</sub>最高可达16以上,是整个东部海域轻重稀土分异最明显的区域,另外,这个区域的δEu值也是研究区最低的。

## 4 讨 论

### 4.1 稀土元素参数相关分析及控制因素

中国东部海域的表层沉积物主要以河流入海携带的泥沙为主(石学法等,2015),所以稀土元素的含量与源区物质组成和气候条件等密切相关(Yang et al.,2002)。中国东部陆域的入海河流众多,既有长

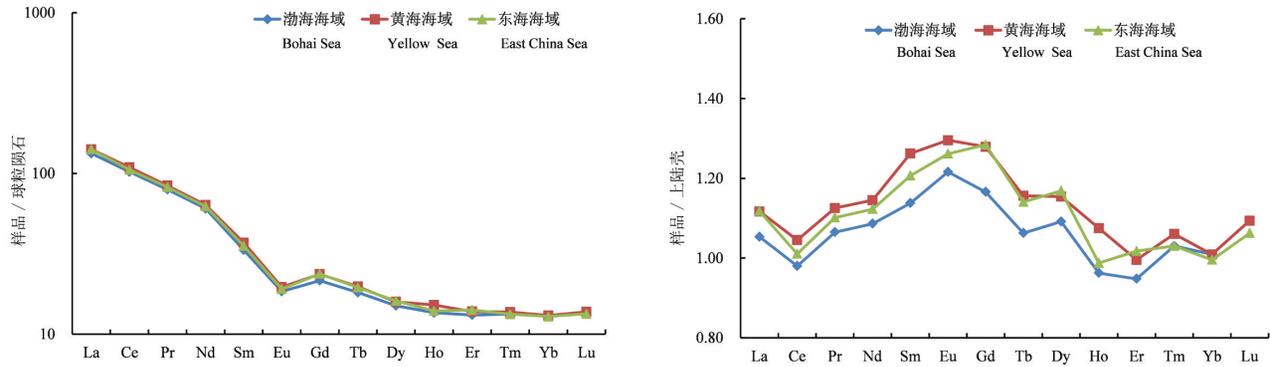


图2 渤、黄和东海表层沉积物稀土元素平均值与球粒陨石(左)、上陆壳(右)标准化配分曲线

Fig. 3 Chondrite-normalized (left) and UCC-normalized (right) patterns of the REE averages of surface sediments in the Bohai Sea, the Yellow Sea and the East China Sea

江、黄河这种规模较大的河流,也有类似珠江和闽江这种中小规模的河流,而近年来山地型河流的贡献更是得到了研究者的重视(李传顺等,2013)。不同河流在地质背景、气候带、生物面貌、人类活动等方面的差异,可导致其输入入海的陆源物质稀土元素组成不同。

一般认为,粒度是影响沉积物稀土元素组成及分布的重要因素,稀土元素多富集在细粒沉积物中(Cullers, 1994)。从稀土含量分布图也可以看出,中国东部海域稀土元素富集区的分布和泥质区的范围基本吻合,这是由于稀土元素的富集与表层沉积物的黏土吸附有关。对全海域所有样品的 $Mz$ (平均粒径)、 $\sum REE$ 、特征参数 $\delta Eu$ 、 $\delta Ce$ 、 $\sum LREE/\sum HREE$ 、 $(La/Yb)_n$ (轻重稀土分馏)、 $(Sm/Nd)_n$ (轻稀土内部分馏差异)、 $(Gd/Yb)_n$ (重稀土内部分馏差异)之间的相关关系进行统计分析,结果如表2所示,与 $\sum REE$ 相关性最强的是 $\delta Eu$ ,呈明显负相关,相关系数可达0.564;其次是 $Mz$ ,呈明显正相关,相关系数为0.471;而 $Mz$ 和 $\delta Eu$ 的相关系数非常低,仅为0.135。 $Eu$ 是一种变价元素,大多数情况下以 $Eu^{3+}$ 存在,化学性质与其他稀土元素相近,但是当环境温度足够高且处于还原条件下时会出现 $Eu$ 异常,即部分 $Eu$ 元素从三价( $Eu^{3+}$ )还原成二价( $Eu^{2+}$ )(Cullers et al., 1987;李俊等,2005),因此,在表生沉积环境下, $Eu$ 异常表征了源区原岩的形成演化特征。 $\sum REE$ 与 $\delta Eu$ 、 $Mz$ 的强相关性意味着中国东部海域表层沉积物中稀土元素组成首先受控于物质来源。中国东部海域长江、黄河等大型河流所携带的陆源物质质量大,在暖流、沿岸流的控制下颗粒停

留时间较短,是海洋沉积物的主要来源(石学法等,2015),快速搬运沉积导致沉积物可以很好地保留原岩的特征,且受后期改造影响较小。沉积物粒度是控制中国东部沉积物稀土元素组成的次要因素,已有研究表明稀土元素明显富集于 $<2 \mu m$ 的黏土粒级中(王金土,1990),稀土元素可以通过类质同相进入黏土矿物的晶格之中(赵一阳和鄢明才,1994),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(Caggianelli et al., 1992)。

#### 4.2 稀土元素高值区物源判别

由上述分析可知,中国东部海域表层沉积物稀土元素组成存在一定的差异性,且其控制因素也不尽相同,稀土元素因其在表生环境中相对稳定的地球化学性质使其在随各种岩石风化、搬运、沉积后,将源区的信息带到了新的混合沉积物中,这就使其有可能成为判别不同来源沉积物成为可能。已有研究表明,稀土元素参数判别图 $\delta Eu-(La/Yb)_n$ 、 $\delta Eu-\sum REE$ 、 $(La/Yb)_{ucc}-(Gd/Yb)_{ucc}$ 等可作为区分不同来源沉积物的有效指标,并成功应用于亚洲大陆边缘海域(窦衍光等,2012;李传顺等,2013)。中国东部海域的4个稀土含量高值区的表层沉积物基本为粉砂类型,粒度较为集中,故选择这几个泥质区的部分样品进行物源判别。根据前面所做的相关性分析,研究区的 $\delta Eu$ 平均粒径的相关性很小,基本上可以忽略不计; $(La/Yb)_n$ 与平均粒径呈现弱的负相关,这两个参数基本可以消除沉积物粒度对判别结果的影响;另外从 $\delta Eu$ 和 $(La/Yb)_n$ 的平面分布图可以看出东海内陆架高值区由北往南随着距离长江口的远近,参数值出现显著变化,故将这个高值

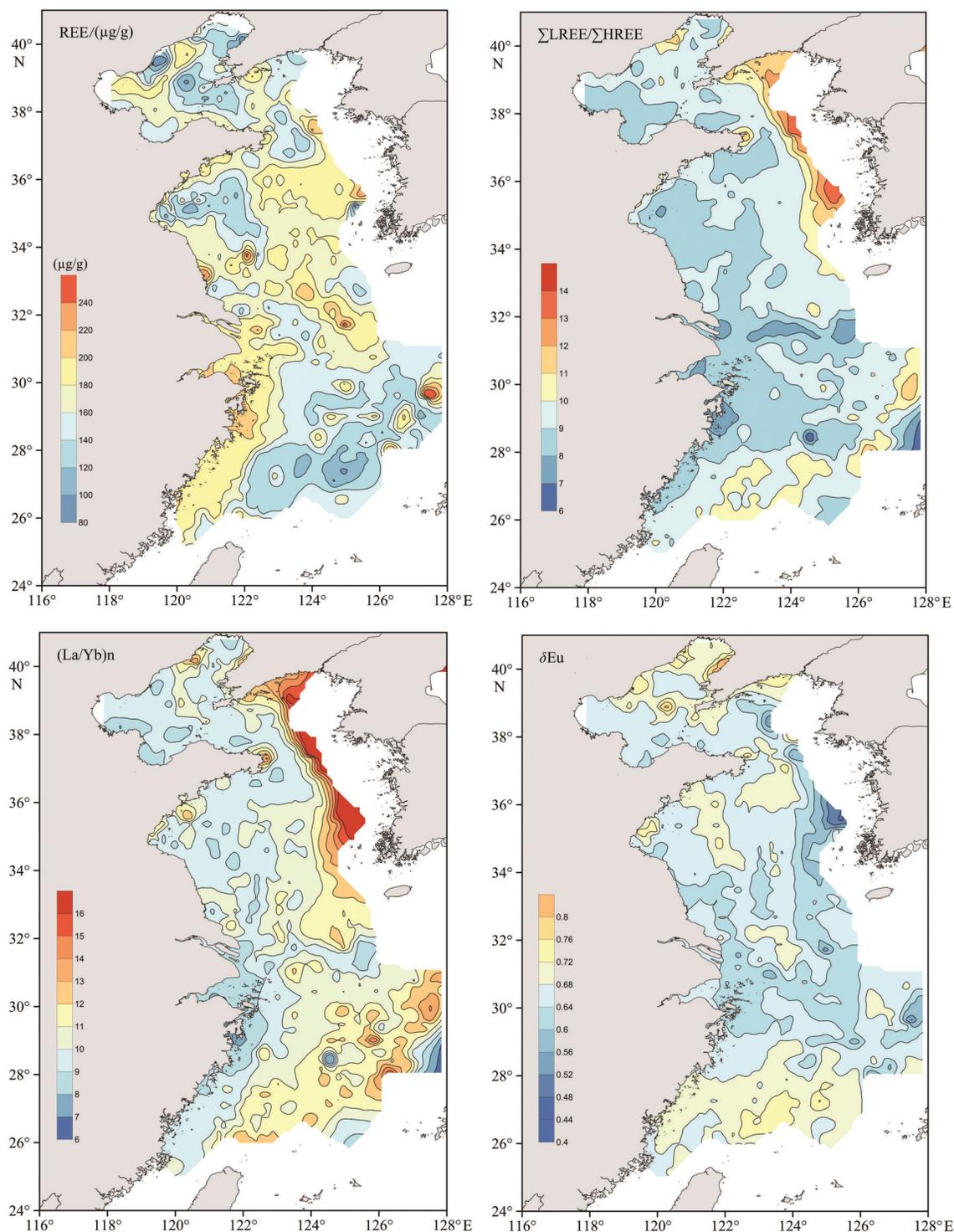


图3 中国东部海域表层沉积物稀土元素参数( $\Sigma$ REE、 $\Sigma$ LREE/ $\Sigma$ HREE、 $(La/Yb)_n$ 、 $\delta Eu$ )分布图

Fig.3 Distribution of feature parameters of rare earth elements ( $\Sigma$ REE,  $\Sigma$ LREE/ $\Sigma$ HREE,  $(La/Yb)_n$ ,  $\delta Eu$ ) in the surface sediments of eastern China's sea areas

区分成东海内陆架北端和南端两块区域进行物源判别。最终选择了这5个研究区内的部分样品点绘制了稀土元素高值区  $\delta Eu$  和  $(La/Yb)_n$  关系图(图

4)。从图上可以看出5个区域沉积物投点分布在不同的位置,且区分明显,其中东海内陆架北端高值区的  $\delta Eu$  值最低,说明其Eu异常明显;南黄海东南

表2 中国东部海域表层沉积物稀土元素特征参数相关性分析

Fig.2 Correlation analysis of characteristic parameters of rare earth elements in surface sediments of eastern China's sea areas

	$\Sigma$ REE	$\Sigma$ LREE/ $\Sigma$ HREE	$\delta$ Eu	$\delta$ Ce	(La/Yb) <sub>n</sub>	(Sm/Nd) <sub>n</sub>	(Gd/Yb) <sub>n</sub>	Mz
$\Sigma$ REE	1							
$\Sigma$ LREE/ $\Sigma$ HREE	0.173	1						
$\delta$ Eu	-0.564	-0.202	1					
$\delta$ Ce	0.107	0.368	0.022	1				
(La/Yb) <sub>n</sub>	0.119	0.891	-0.304	0.170	1			
(Sm/Nd) <sub>n</sub>	-0.021	-0.331	-0.210	0.111	-0.160	1		
(Gd/Yb) <sub>n</sub>	0.003	0.609	-0.295	-0.001	0.857	0.154	1	
Mz	0.471	-0.292	-0.135	0.031	-0.395	0.136	-0.435	1

部高值区的样品分布跨度大,主要是(La/Yb)<sub>n</sub>值变化范围较大,但绝大多数的样品基本位于判别图的最上方,意味着(La/Yb)<sub>n</sub>值较大,轻重稀土分异明显;渤海高值区和南黄海中部高值区的样品分布范围较为一致,进一步说明这两个区域物质的同源性;比较特殊的是,东海内陆架南部高值区的投点

与其他4个区截然不同,其 $\delta$ Eu值是整个研究区最高的,意味着其表层沉积物的Eu异常最不明显。这5个研究区在稀土含量值都很高的情况下,受不同物质来源的控制,各个研究区稀土元素分馏差异还是很明显的,也进一步说明 $\delta$ Eu和(La/Yb)<sub>n</sub>分异参数判别图可以作为区分这各区域物源的良好指

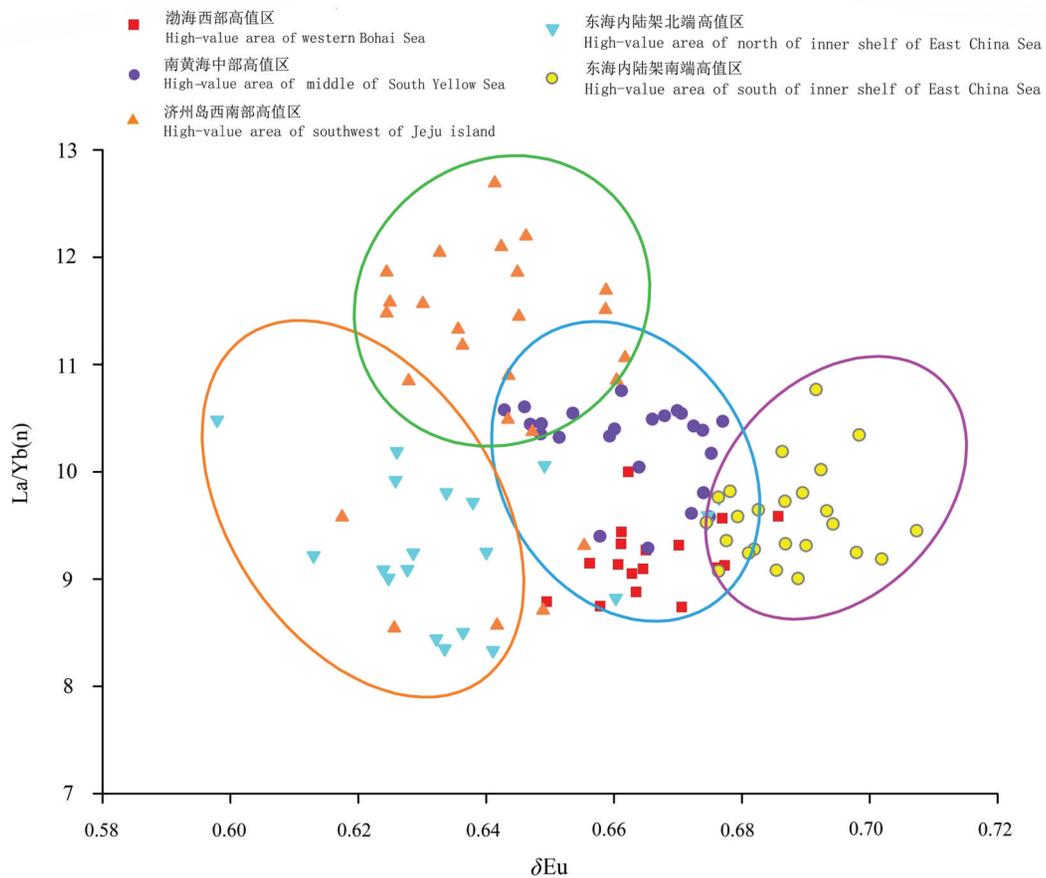


图4  $\delta$ Eu-(La/Yb)<sub>n</sub>判别图

Fig.4  $\delta$ Eu-(La/Yb)<sub>n</sub> discriminant diagram

标。一般认为渤海西部泥质区和南黄海中部泥质区主要来自黄河入海物质,这两个区域在物源判别图上的投点位置较为集中,跟以往的研究结果较为一致;济州岛西南部泥质区的物质来源较为复杂,以往研究认为其物质主要来自黄河,但本次研究发现,其样品分布差异较大,小部分样品显示与长江源区和黄河源区较为类似,但大部分样品显示出与长江源区和黄河源区都不尽相同的特征,主要表现在轻重稀土分异明显;东海内陆架南端的样品分布在判别图的右端,其 $\delta\text{Eu}$ 值为全区最高,说明其Eu异常最不明显,以往研究表明东海内陆架泥质区的物质主要来自长江,但本次研究结果显示其北端和南端表现出不同的稀土分馏特征。

#### 4.3 中国东部海域表层沉积物物源探讨

东海内陆架泥质区和南黄海中部泥质区同属低能动力环境下形成的高速率沉积体,有很多类似的地质特征,如平均粒径较细和稀土元素较富集等。为了厘清物源和粒度对现代沉积体稀土元素形成的控制作用,本文重点对两者在物源、粒度组成和稀土元素构成特征等方面进行了详细的对比研究。

长江作为中国最大的河流,流域总面积约为180万 $\text{km}^2$ ,占中国国土面积的18.8%,河流携带的沉积物来源复杂。流域内广泛地分布着中酸性岩浆岩,稀土矿产分布也主要与酸性岩有关;另外长江流域地处温暖潮湿的气候带,风化作用主要以化学侵蚀为主,河流中胶体含量高而吸附较多的REE(MacRae, 1992)。研究表明,在源岩为花岗岩、流纹岩等中酸性的长英质岩石中,形成沉积物的稀土元素含量相对较高,轻稀土比较富集,轻重稀土比值较高, Eu 负异常较为明显;源岩为基性玄武质岩石形成的沉积物中,稀土元素含量较低,重稀土较为富集,轻重稀土分异值较低,基本上没有 Eu 异常(Crichton et al., 1993; Cullers, 2000)。东海内陆架区的入海沉积物主要来自长江流域,其源区物质组成和气候因素决定了长江物质控制的东海内陆架区的REE含量较高。从中国东部海域稀土元素特征参数分布图上可以看出,东海内陆架区为全海域稀土元素含量最高的区域, $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$ 值较大,且由北向南分异越来越明显; Eu 异常值相对较低,分布与 $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$ 的分布趋势类似,随着

与长江口距离的逐渐增加,异常越来越不明显,从 $\delta\text{Eu}-(\text{La}/\text{Yb})_n$ 物源判别图上亦明显的表现出来,东海内陆架南端和北端的样品点分布在两个完全不同的区域,表明在东海内陆架泥质区的南端很可能不再以长江来源为主,而是其他物源占据了主导地位,例如在杭州湾和浙江东部近岸就存在迥异的沉积环境(段晓勇, 2019)。东海内陆架南端远离长江口,周边主要有闽江、甌江等中小河流的汇入,据以往研究表明,浙闽沿岸中小河流的物质来源变化较大,有些河流沉积物物源指示接近长江悬浮物,而有些河流样品物质来源指示接近于酸性岩端元(郭玉龙, 2018),流域背景的改变导致了 $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$ 和 $\delta\text{Eu}$ 值的渐变。东海外陆架表层沉积物中的 $\Sigma\text{REE}$ 值较低,为中国东部海域稀土含量最低的区域, $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$ 值较小,轻重稀土分异不明显, $\delta\text{Eu}$ 值较高, Eu 异常不明显。东海外陆架的稀土元素地球化学特征与东海内陆架为两种截然相反的类型,由此也说明这两个区域物质来源不尽相同。一般认为,东海外陆架的砂质沉积物是末次冰期低海平面时留下的滨海砂质沉积,也就是所谓的残留沉积(秦蕴珊, 1963)。东海内陆架的泥质区为现代环流体系形成的,长江、闽江和珠江等周边河流所携带的陆源物质进入沿岸流并随之被搬运,在此过程中沿岸流受到台湾暖流的顶托而降低流速,导致细颗粒沉积物在东海内陆架呈条带状大量堆积,台湾暖流还起着阻挡沿岸流及其携带的沉积物向外海扩散的作用(郭志刚等, 2002; 刘升发等, 2010),这也导致东海内陆架和外陆架能保留各自的沉积地球化学特征,很少发生物质混合。

黄河位于古老的华北地台上,河流携带的沉积物以中游广泛分布的黄土为主(MacRae, 1992)。黄河流域处于中纬度地带,受大气环流和季风环流影响的情况比较复杂,流域内不同地区气候的差异显著,气候要素的年度、季节周期上变化大,总体来看,风化作用以蒸发盐和碳酸盐类风化为主,土壤呈碱性,沉积岩中REE含量较低(杨守业和李从先, 1999);另外,黄河地处北方干旱寒冷气候带,湿度小、蒸发大,以物理风化为主,其沉积物的稀土元素特征基本继承了黄土REE的组成特点,这也导致以黄河入海物质为主的渤海和北黄海REE含量相对较低(蒋富清等, 2008)。 $\delta\text{Eu}-(\text{La}/\text{Yb})_n$ 物源判别图

上显示渤海西部泥质区和南黄海中部泥质区的物质具有同源性,  $(La/Yb)_n$  值和  $\delta Eu$  值分布与长江物质控制区相比数值变化区间较为集中, Eu 异常不甚明显。研究认为南黄海中部泥质区的物质主要来自现代黄河, 其入海的悬浮水体随山东半岛沿岸流越过成山角后南下, 输运到南黄海中部, 在冷涡环流体系下形成大型的泥质区 (Yang et al., 2003; 刘健等, 2007)。南黄海中部泥质区的稀土元素较为富集,  $\Sigma REE$  值平均为 170~190  $\mu g/g$ , 但整体却低于东海内陆架泥质区 ( $\Sigma REE$  值平均为 190~210  $\mu g/g$ )。从表层沉积物的粒度组成来看, 南黄海中部泥质区的平均粒径较细, 黏土含量高于东海内陆架, 如果只考虑黏土对稀土元素的吸附作用, 南黄海中部泥质区的稀土含量应该高于东海内陆架, 但结果恰恰相反。所以, 以黄河物质来源为主的南黄海中部泥质区的稀土含量明显低于以长江物质来源为主的东海内陆架泥质区, 充分说明了物源对沉积物中稀土元素组成的制约作用。 $\delta Eu-(La/Yb)_n$  物源判别图显示南黄海东南部的济州岛泥质区大部分样品的稀土分馏特征与东海内陆架泥质区和南黄海中部泥质区不尽相同,  $(La/Yb)_n$  明显偏高, 显示较强的轻重稀土分异特征。朝鲜半岛南部汇入南黄海的河流主要有汉江、锦江和荣山江等, 其中锦江的贡献量最大, 多年平均值为 560 万 t 左右 (Schubel, 1984; Yang et al., 2003)。朝鲜半岛的河流的稀土元素分异参数与长江、黄河差异明显,  $(La/Yb)_{ucc}$  值很高, 平均值甚至超过长江和黄河的两倍以上, 轻重稀土分异非常明显, 而南黄海东南部较高的  $(La/Yb)_n$  值很可能是来自朝鲜半岛南部的河流的物质汇入, 导致这个区域的稀土分异情况明显高于其他区域, 说明济州岛泥质区的物质来源较为复杂, 不仅有来自中国东部大陆主要河流长江和黄河的输入, 朝鲜半岛河流的贡献也不可忽视。

## 5 结 论

(1) 中国东部近岸海域的表层沉积物存在 4 个稀土含量富集区, 分别位于渤海西部泥质区、南黄海中部泥质区、济州岛西南部泥质区和东海内陆架泥质区。渤海、黄海和东海 3 个海域稀土元素含量差异不大, 平均含量分别为 151.11  $\mu g/g$ , 160.70  $\mu g/g$  和 157.46  $\mu g/g$ 。

(2) 对研究区稀土特征参数进行相关性分析,

结果表明与  $\Sigma REE$  相关性最强的是  $\delta Eu$ , 呈明显负相关; 其次是 Mz, 呈明显正相关; 而 Mz 和  $\delta Eu$  的相关系数非常低。说明中国东部海域表层沉积物稀土元素组成首先受控于物质来源, 其次受控于沉积物的粒度。

(3)  $\delta Eu-(La/Yb)_n$  物源判别图的结果表明渤海西部泥质区和南黄海中部泥质区的沉积物具有同源性; 济州岛西南部泥质区不仅有来自中国东部陆架区河流的物质输入, 还明显含有来自朝鲜半岛东南部的河流的沉积; 东海内陆架泥质区北端的沉积物基本来源于长江, 而南端的物源输入比较复杂, 除长江物质以外, 闽浙沿岸和台湾岛中小河流物质的汇入导致了研究区稀土分馏特征的改变。大、中小河流带来的物源、沉积物粒度以及海域流系格局共同控制了我国东部海域表层沉积物稀土元素的地球化学分布特征。

## References

- Cheng Tianwen, Zhao Chunian. 1985. Runoff volumes and sediment discharge of large rivers in China and their influence on the coastal zone[J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 7(4):460-471 (in Chinese with English abstract).
- Crichton J G, Condie K C. 1993. Trace elements as source indicators in cratonic sediments: A case study from the Early Proterozoic Libby Creek Group, southeastern Wyoming [J]. *Journal of Geology*, 101(3): 319-332.
- Cullers R L, Barrett T, Carlson R, Robinson B. 1987. REE and mineralogical changes in Holocene soil and stream sediment: A case study in the Wet Mountains, Colorado, U.S.A.[J]. *Chemical Geology*, 63(3/4): 275-297.
- Cullers R L. 1994. The controls on the major and trace element variation of shales, siltstones sandstones of Pennsylvanian-Permian age from uplifted continental block in Colorado to platform sediment in Kansas, USA [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 58(22): 4955-4972.
- Cullers R L. 2000. The geochemistry of shales, siltstones and sandstones of Pennsylvanian-Permian age, Colorado, USA: Amlications for provenance and metamorphic studies[J]. *Lithos*, 51(3): 181-203.
- Dou Yanguang, Li Jun, Li Yan. 2012. Rare earth epositions and provenance implication of surface sediments in the eastern Beibu Gulf[J]. *Geochimica*, 41(2):147-157(in Chinese with English abstract).
- Duan Xiaoyong, Yin Ping, Liu Jinqing, Cao Ke, Gao Fei, Chen Xiaoying. 2019. Modern sedimentation environments in the coastal zone of East China[J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 39(2): 14-20 (in Chinese with English abstract).

- Guo Yulong, Yang Shouye, Su Ni, Yin Ping, Wang Zhongbo. 2018. Rare earth element geochemistry of the sediments from small rivers draining Southeast China[J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 38(1): 139–149(in Chinese with English abstract).
- Guo Zhigang, Yang Zuosheng, Zhang Dongqi, Fan Dejiang, Lei Kun. 2002. Seasonal distribution of suspended matter in the northern East China Sea and barrier effect of current circulation on its transport[J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 24(5):71–80 (in Chinese with English abstract).
- Jiang Fuqing, Zhou Xiaojing, Li Anchun, Li Tiegang. 2008. The discrimination plot of  $\delta Eu_N - \Sigma REEs$  in the Yangtze River and the Yellow River sediments[J]. *Science in China: Series D*, 38(11) : 1460–1468(in Chinese with English abstract).
- Lan Xianhong, Shen Shunxi. 2002. Geochemical characteristics of rare earth elements of sediment cores from the central South Yellow Sea[J]. *Marine Science Bulletin*, 21(5) : 46–53 (in Chinese with English abstract).
- Li Chuanshun, Shi Xuefa, Kao Shuh Ji, Liu Yanguang, Lü Huahua, Zou Jianjun, Liu Shengfa, Qiao Shuqing. 2013. Rare earth elements in fine-grained sediments of major rivers from the high-standing island of Taiwan[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 69: 39–47.
- Li Jun, Gong Zhenbin, Li Yunchun, Wen Yuyun, Yang Yiping. 2005. Marine geochemistry approaches of rare earth elements in coastal and Estuarial areas[J]. *Advances in Earth Science*, 20(1): 64–73(in Chinese with English abstract).
- Liu Jian, Qin Huafeng, Kong Xianghui, Li Jun. 2007. Comparative research on the magnetic properties of muddy sediments from the Yellow Sea and East China Sea sediments and Korea Strait[J]. *Quaternary Science*, 27(6):1031–1039(in Chinese with English abstract).
- Liu Shengfa, Shi Xuefa, Liu Yanguang, Qiao Shuqing, Yang Gang, Fang Xisheng, Wu Yonghua, Li Chaoxin, Li Xiaoyan, Zhu Aimei, Gao Jingjing. 2010. Records of the East Asian winter monsoon from the mud area on the inner shelf of the East China Sea since the min-Holocene[J]. *Chinese Science Bulletin*, 55(14):1387–1396 (in Chinese with English abstract).
- 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: 585–591.
- McLennan S M. 1989. Rare earth elements in sedimentary rocks: Influences of provenance and sedimentary processes [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 21(1): 169–200.
- Mi Beibei, Liu Shengfa, Shi Xuefa, Li Xiaoyan, Pan Huijuan, Chen Minte, Wang Xuchen, 2017. A high resolution record of rare earth element compositional changes from the mud deposit on the inner shelf of the East China Sea: Implications for paleoenvironmental changes[J]. *Quaternary International*, 447: 35–45.
- Milliman J D, Meade R H. 1983. World-wide delivery of river sediment to the ocean[J]. *Journal of Geology*, 91:1–21
- Milliman J D, Shen Huangting, Yang Zuosheng, Meade R. H. 1985. Transport and deposition of river sediment in the Changjiang estuary and adjacent continental shelf[J]. *Continental Shelf Research*, 4 (1/2):37–45.
- Niels C M, Kezia L D. 2003. Rare earth elements as provenance indicators in North Australian estuarine and coastal marine sediments[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 57:399–409.
- Qin Yunshan, Zheng Tiemin. 1982. *Geology of Yellow Sea and East China Sea*[M]. Beijing: Science Press (in Chinese with English abstract).
- Qin Yunshan. 1963. Primary study on the topography and the sedimentation type in continental shelf sea of China[J]. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 5(1):71–86 (in Chinese with English abstract).
- Schubel J R, Shen H T, Park M J. 1984. A comparison of some characteristic sedimentation processes of estuaries entering the Yellow Sea[C]//*Marine Geology & Geophysical Processes of the Yellow Sea*, Energy Resource: 286–308.
- Shi Xuefa, Liu Shengfa, Qiao Shuqing, Yao Zhengquan, Liu Yanguang. 2015. Geochemical characteristics, controlling factor and record of paleoclimate in sediments from eastern China Seas[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 34 (5):885–894(in Chinese with English abstract).
- Singh Pramod, Rajamani V. 2001. REE geochemistry of recent clastic sediments from the Kaveri floodplains, Southern India: Implication to source area weathering and sedimentary processes[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(18):3093–3108.
- Taylor S R, McLennan S M . 1985. The continental crust: Its composition and evolution[J]. *The Journal of Geology*, 94(4):57–72.
- Wang Fenlian, He Gaowen, Yao Huiqiang, Deng Xiguang. 2017. The progress in the study of REE-Rich deep-sea sediments[J]. *Geology in China*, 44(3): 449–459(in Chinese with English abstract).
- Wang Houjie, Yang Zuosheng, Saito Yoshiki, Liu J P, Sun Xiaoxia. 2006. Interannual and seasonal variation of the Huanghe (Yellow River) water discharge over the past 50 years: Connections to impacts from ENSO events and dams[J]. *Global & Planetary Change*, 50(3/4):212–225.
- Wang Jintu. 1990. REE geochemistry of surficial sediments From the Yellow Sea of China [J]. *Geochimica*, 1: 44–53 (in Chinese with English abstract).
- Yang Shouye, Jung H S, Choi M S. 2002. The rare earth element compositions of the Changjiang (Yangtze) and Huanghe (Yellow) river sediments [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 201: 407–419.
- Yang Shouye, Jung Hoi Soo, Lim Dhong il, Li Congxian. 2003. A review on the provenance discrimination of sediments in the Yellow Sea[J]. *Earth Science Reviews*, 63(1):93–120.
- Yang Shouye, Li Congxian, Lee C B, Na T K. 2003. REE geochemistry

- of suspended sediments from the rivers around the Yellow River and provenance indicators[J]. Chinese Science Bulletin, 48(11): 1135-1139.
- Yang Shouye, Li Congxian. 1999. REE geochemistry and tracing application in the Yangtze River and the Yellow River sediments[J]. Geochimica, 28 (4) :374-380(in Chinese with English abstract).
- Yang Zuosheng, Wang Haicheng, Qiao Shuqing. 2009. Carbonate minerals in estuary sediments of the Changjiang(Yangtze River) and Huanghe(Yellow River): The content, morphology, and influential factors[J]. Oceanologia et Limnologia Sinica, 40(6): 674-681.
- Zhao Yiyang, Yan Mingcai. 1994. Geochemistry of Sediments of the China Shelf Sea[M]. Beijing: Science Press(in Chinese with English abstract).
- Zhu Laimin, Gao Zhiyou, Yin Guan, Xu Jiang. 2007. Content and spatial change of rare earth element and trace element of surficial sediment in the South China Sea[J]. Acta Petrologica, 23(11):2963-2980 (in Chinese with English abstract).
- 程天文,赵楚年. 1985. 中国主要河流入海径流量、输沙量及对沿岸的影响[J]. 海洋学报, 7(4):460-471.
- 窦衍光,李军,李炎. 2012. 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, 41(2):147-157.
- 段晓勇,印萍,刘金庆,曹珂,高飞,陈小英. 2019. 中国东部近海现代沉积环境[J]. 海洋地质与第四纪地质, 39(2): 14-20.
- 郭玉龙,杨守业,苏妮,印萍,王中波. 2018. 中国东南入海河流沉积物的稀土元素地球化学特征[J]. 海洋地质与第四纪地质, 38(1): 139-149.
- 郭志刚,杨作升,张东奇,范德江,雷坤. 2002. 冬、夏季东海北部悬浮体分布及海流对悬浮体输运的阻隔作用[J]. 海洋学报, 24: 71-80.
- 蒋富清,周晓静,李安春,李铁刚. 2008.  $\delta E_{uN}-\Sigma REEs$  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, 38(11): 1460-1468.
- 蓝先洪,申顺喜. 2002. 南黄海中部沉积岩芯的稀土元素地球化学特征[J]. 海洋通报, 21 (5) : 46-53.
- 李俊,弓振斌,李云春,温裕云,杨逸萍. 2005. 近岸和河口地区稀土元素地球化学研究进展[J]. 地球科学进展, 20(1): 64-73.
- 刘健,秦华峰,孔祥淮,李军. 2007. 黄东海陆架及朝鲜海峡泥质沉积物的磁学特征比较研究[J]. 第四纪研究, 27(6):1031-1039.
- 刘升发,石学法,刘焱光,乔淑卿,杨刚,方习生,吴永华,李朝新,李小艳,朱爱美,高晶晶. 2010. 中全新世以来东亚冬季风的东海内陆架泥质沉积记录[J]. 科学通报, 55(14):1387-1396.
- 秦蕴珊,郑铁民. 1982. 黄东海地质[M]. 北京:科学出版社.
- 秦蕴珊. 1963. 中国陆架海的地形及沉积类型的初步研究[J]. 海洋与湖沼, 5(1):71-86.
- 石学法,刘升发,乔淑卿,姚政权,刘焱光. 2016. 中国东部近海沉积物地球化学:分布特征、控制因素与古气候记录[J]. 矿物岩石地球化学通报, 34(5) :885-894.
- 王汾连,何高文,姚会强,邓希光. 2017. 深海沉积物中的稀土矿产资源研究进展[J]. 中国地质,44(3):449-459.
- 王金土. 1990. 黄海表层沉积物稀土元素地球化学[J]. 地球化学, 1: 44-53.
- 杨守业,李从先. 1999. 长江与黄河现代表层沉积物元素组成及其示踪作用[J]. 自然科学进展, 10:68-75.
- 赵一阳,鄢明才. 1994. 中国浅海沉积物地球化学[M]. 北京:科学出版社.
- 朱赖民,高志友,尹观,许江. 2007. 南海表层沉积物的稀土和微量元素的丰度及其空间变化[J]. 岩石学报, 3(11):2963-2980.

## 附中文参考文献