

文章编号:1009-2722(2018)08-0034-11

浙闽近岸海域表层沉积物 稀土元素的物源指示

宁 泽^{1,2,3},韩宗珠¹,毕世普^{2,3},孔祥淮^{2,3},张 勇^{2,3*},徐承芬^{2,3},胡 刚^{2,3}

(1 中国海洋大学,青岛 266100;2 自然资源部海洋油气资源与环境地质重点实验室,
青岛 266071;3 中国地质调查局青岛海洋地质研究所,青岛 266071)

摘要:通过对浙闽泥质区近岸海域的 151 个表层沉积物样品和周边入海河流的 71 个表层沉积物样品进行粒度和稀土元素测试分析,研究了该区的稀土元素分布、Eu 和 Ce 异常、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。对研究区表层沉积物与长江、瓯江、闽江表层沉积物的稀土元素进行对比,以 Ce/La 和 Sm/Nd 作为元素对进行 F_D 判别函数分析,结果表明研究区表层沉积物并不是单一物源形成,是长江、闽江、瓯江共同作用的结果。为了探究 3 条河流对浙闽近岸海域影响程度的大小,用物源指数进行判别,结果表明,3 条河流对研究区内陆架、外陆架的影响程度都是长江>瓯江>闽江,内陆架表层沉积物中长江源占有明显优势,外陆架表层沉积物物源比内陆架更复杂,3 条河流的混合作用更明显。

关键词:浙闽近岸海域;表层沉积物;稀土元素;物源

中图分类号:P595

文献标识码:A

DOI:10.16028/j.1009-2722.2018.08005

闽浙沿岸泥质体是东海陆架泥质区的重要组成部分,主要分布在长江入海口以南、水深 60 m 以浅的浙闽沿岸地带,呈 NE—SW 走向,沿岸存在带状平行的等深线,该泥质区的环流主要由台湾暖流和在大陆沿岸底部附近流动的浙闽沿岸流和所主导^[1-3]。台湾暖流大致位于 50~60 m 等深线处,为 NE 方向伸展的暖水舌,具有高温高盐、流向稳定、流幅宽广的强西边界流的特征,其运移和变化对浙闽沿岸的水文、沉积特征有重要影响^[4-6]。

沉积物的化学组成是判定物源的有效工具,稀土元素在地球化学作用过程中只随陆源碎屑沉积物作为“整体”输运,在风化、侵蚀、河流运输期间具有高度的稳定性,在海洋环境中,沉积物的稀土成分没有重大的变化,配分模式也保持稳定,能够很大程度上反映源区物质的地球化学特征^[7,8]。稀土元素已经被广泛用于研究陆壳化学演化、构造背景和沉积物来源,是可靠的物源示踪剂。

很多学者对浙闽泥质区表层沉积物物源进行了稀土元素等方面研究。杨作升、郭志刚等研究者普遍认为浙闽泥质体是冬季闽浙沿岸流将源自长江的悬浮颗粒输运而来,使得长江沿岸物质的 30% 堆积在浙闽岸外,主要为细粒沉积物带,属于现代泥质沉积物,外陆架沉积物主要为残留沉积,在潮流作用下重悬浮、输运、沉降形成^[1,2,9]。朱爱美等^[10]指出东海内陆架泥质区表层沉积物 REE 分馏程度与长江悬浮体、瓯江及上陆壳接

收稿日期:2018-05-30

基金项目:国家自然科学基金面上项目(41676052);中国地质调查项目(DD20160137, DD20160139)

作者简介:宁 泽(1992—),女,在读硕士,主要从事海洋地质方面的研究工作。E-mail:oucningze@163.com

* 通讯作者:张 勇(1970—),男,博士,教授级高工,主要从事海洋地质研究方面的工作。E-mail:qimgzy@163.com

近,且稀土元素含量随着距陆地距离的增大而减小。季福武^[11]对外大陆架沉积物进行了稀土元素特征值和标准化配分特征分析,发现外大陆架沉积物表现为陆壳物质的特征,配分特征与中国大陆物质相似,陆源性明显。毕磊等^[12]的研究表明东海大陆架表层沉积物稀土元素的组成特征与配分模式和长江、浙闽河流沉积物相近。而徐方建等^[13]指出瓯江流域具有较高的 $\sum \text{REE}$ 、 $\sum \text{LREE}$ 、 $\sum \text{HREE}$ 以及 $\sum \text{LREE}/\sum \text{HREE}$ 比值,与东海南大陆架沉积物稀土元素特征明显不同,认为瓯江物质对该区未能形成影响或者影响很小。

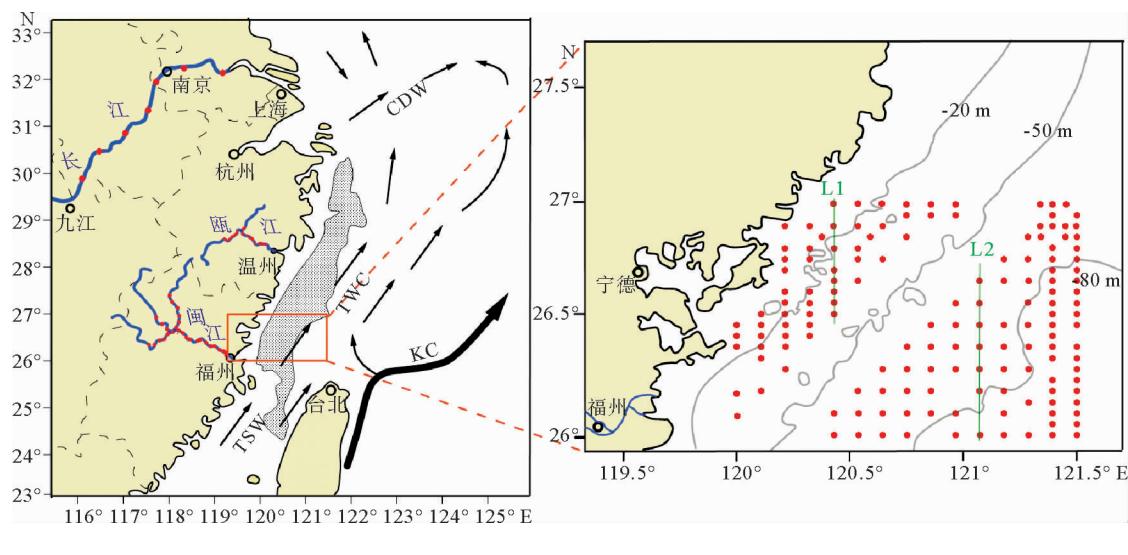
从以前的研究结果可以看出,对浙闽泥质区的物质来源还存在较多争议,而且对周边中小河流的影响重视不够。本文通过对浙闽近岸海域及周边河流长江、瓯江、闽江表层沉积物进行样品采集和试验测试,以海域 50 m 等深线为界将研究

区大致分为内陆架和外大陆架两部分,从稀土元素方面对浙闽近岸海域内、外大陆架表层沉积物物源进行了探讨。

1 材料与方法

1.1 样品采集

2015 年 5 月,青岛海洋地质研究所通过“勘 407”号调查船,用箱式取样器对浙闽近岸海域的 151 个站位进行海底表层沉积物的取样,取样间距约为 5 km,所采集到的样品全部超过 2 kg,部分区域适当加密(图 1)。2014 年 10 月,在研究区周边的闽江、瓯江、长江采集了 71 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。



●为取样站位;L1、L2 为物源判别剖面线;CDW: 长江冲淡水; TSW: 台湾海峡暖流; TWC: 台湾暖流; KC: 黑潮

图 1 研究区地质背景、周边河流取样站位及物源判别剖面线

Fig. 1 Geological background of the study area, sampling stations for surrounding river sand section lines for provenance discrimination

1.2 测试方法

自然资源部海洋地质实验检测中心对 222 个站位的表层沉积物进行了地球化学测试与粒度分析,用等离子质谱分析方法(ICP-MS)测定样品中稀土元素的含量,分别对不同样品进行了重复分析与标样分析以保证测试精度和准确度,最终稀

土元素相对误差优于 5%;用 XRF、ICP-AES 等方法对常、微量元素进行了分析测试;用 Master-sizer-2000 型激光粒度分析仪(测量范围为 0.02 ~ 2 000 μm,偏差<1%,重现性 φ<1%)进行粒度分析。本文分析研究的是 14 个稀土元素(不包括 Y),将 La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu 统称为轻稀土元素,将 Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu 统称为重

稀土元素。

2 结果与讨论

2.1 REE 含量、分布及轻重稀土分异

根据对研究区表层沉积物样品的粒度分析(图 2A),可以看出该区沉积物平均粒径有向海逐渐变粗的分布趋势,且平均粒径等值线大致与等深线平行。整个研究区粒径平均值为 6.39 Φ,沉积物整体相对较细。内陆架泥质区最粗粒径为 5.82 Φ,最细颗粒粒径为 7.83 Φ,均属泥质颗粒,粒径平均值为 7.52 Φ;外陆架泥质区最粗粒径为 1.26 Φ,为粗砂颗粒,最细粒径为 7.80 Φ,为泥质,粒径平均为 5.79 Φ。根据粒度数据将沉积物按照 Folk 分类法进行类型划分(图 2B),可以看出内陆架沉积区颗粒以泥质(M)为主,偶见砂质泥(sM),外陆架沉积物主要是砂质粉砂(sZ),其次为粉砂(Z),还有部分为砂质(S),内陆架沉积物粒度明显比外陆架细。

从研究区表层沉积物、周边 3 条河流表层沉积物稀土元素组成及主要参数表(表 1)中可以看出,内陆架的细粒沉积物中稀土元素含量比外陆架的粗粒沉积物高。内陆架泥质底质中,稀土元素总量均值约为 $194.48 \times 10^{-6} \mu\text{g/g}$,高于外陆架砂质底质中的 $176.57 \times 10^{-6} \mu\text{g/g}$,研究区海域平均值为 $185.52 \times 10^{-6} \mu\text{g/g}$,远高于中国浅海的稀土元素平均值 $156.96 \times 10^{-6} \mu\text{g/g}$ ^[15]。外陆架泥质区 Σ REE 变异系数为 9.09%,各元素变异系数在 10% 左右,内陆架泥质区 REE 变异系数基本处于 2%~6% 的范围,均值 3.52%,明显低于外陆架。

从 LREE/HREE 比值可以看出物源以及沉积环境方面的重要信息,陆源沉积物中轻稀土相对富集,具较高的 LREE/HREE 比值,大洋玄武岩和深海沉积物轻重稀土分异不明显,LREE/HREE 比值较低^[16]。研究区外陆架沉积物轻重稀土元素分异度为 9.80,与内陆架的 9.10 接近,基本没有受到沉积物类型的影响,较高的 Σ LREE/ Σ HREE 比值显示出明显的陆源特征。周边 3 条河流中,长江的 Σ LREE/ Σ HREE 值为 9.31,瓯江、闽江均在 10.50 左右,都表现出轻稀土元素相对富集、重稀土元素相对亏损的特点。水动力分选等因素会造成沉积物粒级与矿物的不同,尤其是沉积物中重矿物的含量和组分会使稀土元素组成与配分形式产生很大差异,轻稀土元素易于在榍石、褐帘石、角闪石、磷灰石、独居石中富集^[17]。浙闽近岸重矿物主要以闪石类(32.18%)、帘石类(11.42%)、金属类(16.76%)、片状矿物(29.25%)为主,其次是辉石类(3.79%)和石榴石(2.14%)^[18]。研究区闪石类和帘石类矿物比较丰富,这也解释了本区轻稀土元素富集、重稀土元素亏损的特点。

从研究区海域表层沉积物稀土元素总量等值线图(图 3)和沉积物平均粒径分布图(图 2A)可以看出,稀土元素含量分布特征和沉积物类型有一定的相关性:沉积物颗粒越细,稀土元素含量越大。推测这是由于细粒沉积物中石英、长石含量低,黏土矿物含量高,稀土元素易于在黏土矿物中富集, Σ REE 含量高,在粗粒沉积物中则与细粒沉积物相反^[16]。稀土元素含量与平均粒径的相关性分析(图 4)也表明 Σ REE 含量与沉积物平均粒

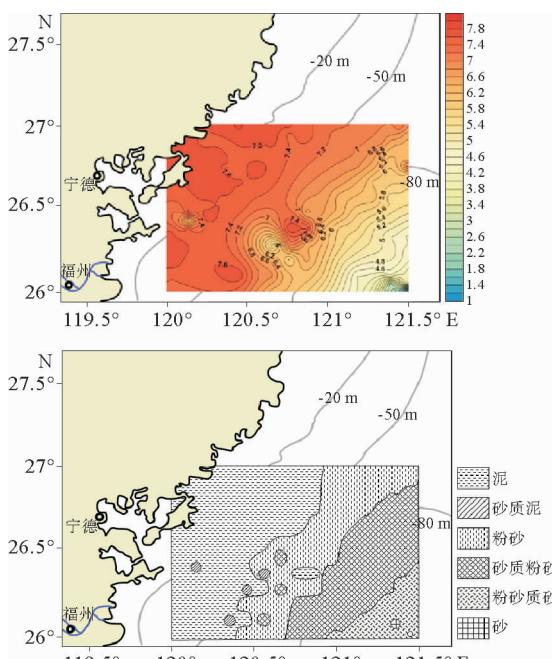


图 2 研究区表层沉积物平均粒径分布(A)和表层沉积物类型图(B)

Fig. 2 Mean size of the studied surface sediments(A) and sediments types in research area(B)

宁 泽 橫 表

1

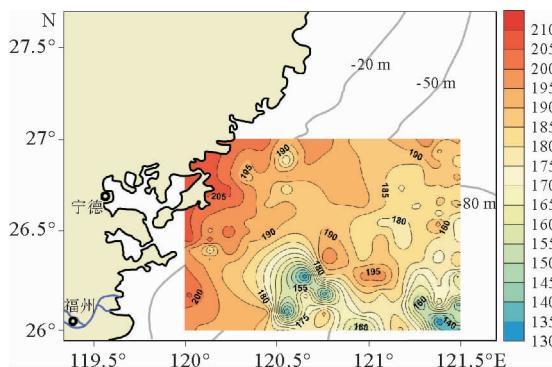


图 3 研究区表层沉积物 Σ REE 含量分布
Fig. 3 Distribution of Σ REE of the studied surface sediments

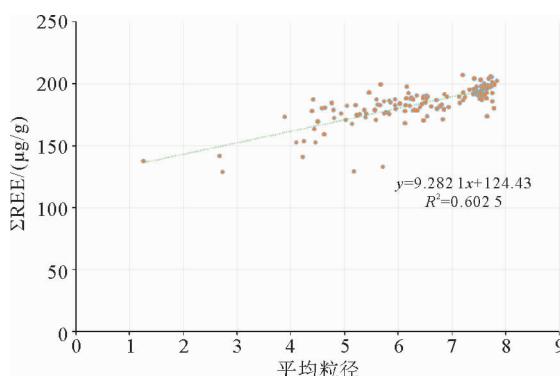


图 4 研究区 Σ REE 含量与平均粒径的线性关系
Fig. 4 Correlation between Σ REE and mean grain size of surface sediments in the study area

径呈负相关, 相关系数 $R^2 = 0.6025$ 。研究区沉积物平均粒径的分布趋势与水深变化有较好的相关性: 近岸处沉积颗粒较细, 稀土元素含量较高, 随着水深的增加, 沉积物颗粒逐渐变粗, 稀土元素含量逐渐降低。研究区中部有一粗粒沉积物集中区, 正对应了 Σ REE 含量低值区, 遵循了“粒度控制率”。研究区的 Σ REE 含量分布并没有与粒度分布的条带状完全吻合, 在某些区域表现为斑块状分布, 这可能与沉积物中的碎屑矿物分布有关, 石英和碳酸盐会对稀土元素起到稀释作用, 使稀土元素含量出现低值, 重矿物分布也会对样品稀土元素模式产生重要影响^[19]。

2.2 δ Eu 和 δ Ce 异常

稀土元素的性质虽然比较稳定, 但各元素之

间会随着物理化学条件的改变而发生分异, 出现异常的原因主要是源岩成分和所处环境氧化还原条件的不同, 其次还受到环境 pH 值、有机质和微生物的影响^[20,21]。用 δ Eu = Eu_N / (Sm_N × Gd_N)^{1/2} 和 δ Ce = Ce_N / (La_N × Pr_N)^{1/2} 计算公式计算样品的 δ Eu 和 δ Ce 值, 其中, Eu_N、Ce_N、Sm_N、Gd_N、La_N、Pr_N 为球粒陨石(CN)或者上陆壳标准化(UCC)值^[22], 计算结果和分布图见表 1 和图 5。

Eu 异常是判断火山岩类型的主要依据之一, 酸性岩中存在显著的 Eu 负异常, 碱性、基性玄武岩多表现为无异常或 Eu 正异常^[23]。研究区内大陆架 Eu 异常值相对较高, 外大陆架相对较低(图 5), 外大陆架沉积物的 $\delta\text{Eu}_{(\text{CN})}$ 值平均 0.67, 属 Eu 弱负异常, $\delta\text{Eu}_{(\text{UCC})}$ 平均值为 1.03, 基本没出现 Eu 的异常。内陆架沉积物 $\delta\text{Eu}_{(\text{CN})}$ 平均值 0.68, 为 Eu 弱负异常, $\delta\text{Eu}_{(\text{UCC})}$ 平均值 1.04, 表明研究区沉积物相对于球粒陨石, 沉积物已经发生分异, 分异程度与上陆壳接近。内陆架 $\delta\text{Eu}(\text{UCC})$ 分布与 $\delta\text{Eu}(\text{CN})$ 分布模式特征相似, 总体表现为 Eu 弱负异常。周边河流闽江、瓯江、长江的表层沉积物的 $\delta\text{Eu}(\text{CN})$ 均值分别为: 0.56、0.52、0.69, 相对于球粒陨石均表现为 Eu 亏损, 瓯江、闽江亏损相对严重; 经上陆壳标准化后, 闽江 $\delta\text{Eu}(\text{UCC})$ 均值为 0.86, 瓯江为 0.80, 长江为 1.06, 瓯江和闽江为弱负异常, 3 条河流表层沉积物中的 Eu 相对于上陆壳分异不明显, 均表现为与上陆壳相近的分异程度。相对于其他稀土元素, Eu 在风化或成岩过程中不易分馏, 因此, 沉积物中的 Eu 异常就来自源岩中的 Eu 异常或不同 Eu 异常岩石混合物的输入^[24,25]。长江沉积物与研究区沉积物的 Eu 异常程度更接近, 这说明研究区沉积物与长江有一定的同源性, 推测为酸性源岩。

内、外大陆架沉积物的 $\delta\text{Ce}_{(\text{CN})}$ 和 $\delta\text{Ce}_{(\text{UCC})}$ 平均值都在 1 左右, 均未出现明显的 Ce 异常, 分异不明显。研究区的东南部和西北部分别出现一斑块状低值区(图 5), 这可能与沉积物中生物钙质沉积和化学沉积有关。长江、瓯江、闽江的 $\delta\text{Ce}_{(\text{CN})}$ 和 $\delta\text{Ce}_{(\text{UCC})}$ 均没有明显异常。 Ce 异常主要受到氧化还原条件、沉积物物源、生物碳酸盐等自生沉积物的影响^[24], 通过 $\delta\text{Ce}_{(\text{UCC})}$ 和 $\delta\text{Ce}_{(\text{CN})}$ 比较分析可以看出内、外大陆架与周边河流沉积物有相近的特征, 说明研究区沉积物在其源区岩石风化过程和

沉积过程中不具备引起 Ce 异常的条件。通过对内、外大陆架和周边河流沉积物球粒陨石和上陆壳标准化后的 δEu 、 δCe 的分析比对可以看出, 内、外大陆架沉积物的 Eu、Ce 异常程度相差无几, 内陆

架的异常值波动幅度小于外大陆架。研究区沉积物与 3 条河流沉积物的 Eu、Ce 分异程度均有较大的相似度, 由此推测, 研究区内、外大陆架受周边河流影响很大, 具有明显的亲源性特征。

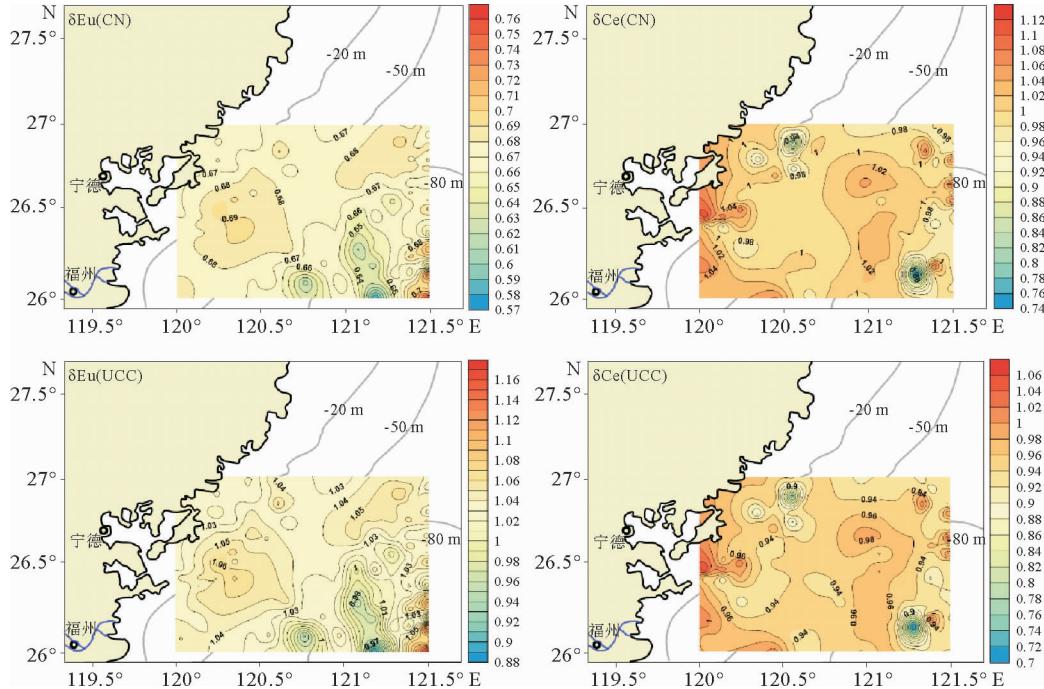


图 5 研究区 δEu 和 δCe 水平分布

Fig. 5 Distribution of δEu and δCe in the surface sediments of the study area

2.3 稀土元素配分曲线

用球粒陨石和上陆壳中的稀土元素浓度作为参照物, 对稀土元素进行标准化计算以提高样品丰度精确度, 判别稀土元素在沉积过程中的混合、均化的影响和分异程度^[8]。根据 Boynton(1984)提出的球粒陨石平均值、Taylor(1995)提出的上陆壳稀土元素平均值^[26,27], 将研究区样品和河流样品进行球粒陨石和上陆壳陨石标准化, 配分曲线见图 6A、图 6B。

研究区内大陆架和外大陆架与周边河流分布模式总体相似, 上陆壳标准化曲线较平缓, 均表现为稀土元素的相对富集。除个别元素外, 研究区配分曲线整体位于其他河流曲线的上部, 表明研究区内大陆架各稀土元素含量均比周边河流要高。瓯江、闽江表现出 Eu 负异常, 与研究区和长江河流明显不同。闽江、瓯江轻稀土元素含量普遍较高,

呈现出右倾模式, 而研究区和长江的轻稀土元素均呈现出左倾模式。研究区和长江沉积物的配分曲线趋势最为相似(图 6A), 稀土元素配分模式上的一致性说明两者沉积物具有相同的物源区。

内陆架样品的 La/Yb(UCC) 均值为 1.04, Gd/Yb(UCC) 均值为 1.14; 外大陆架 La/Yb(UCC) 均值为 1.16, Gd/Yb(UCC) 均值为 1.23。可见, 内、外大陆架轻重稀土元素之间以及重稀土元素之间分异都不是很明显, 但外大陆架分异程度比内陆架略大。长江、闽江、瓯江 La/Yb(UCC) 均值分别为 1.10、1.26、1.20, Gd/Yb(UCC) 均值分别为 1.21、1.14、1.04, 与研究区轻重稀土分异程度相差无几, 表明研究区物源和周边 3 条河流的相似性。

从稀土元素球粒陨石标准化曲线(图 6B)可以看出, 研究区内、外大陆架和周边河流稀土元素分布模式基本一致, 配分曲线均为右倾的负斜率模

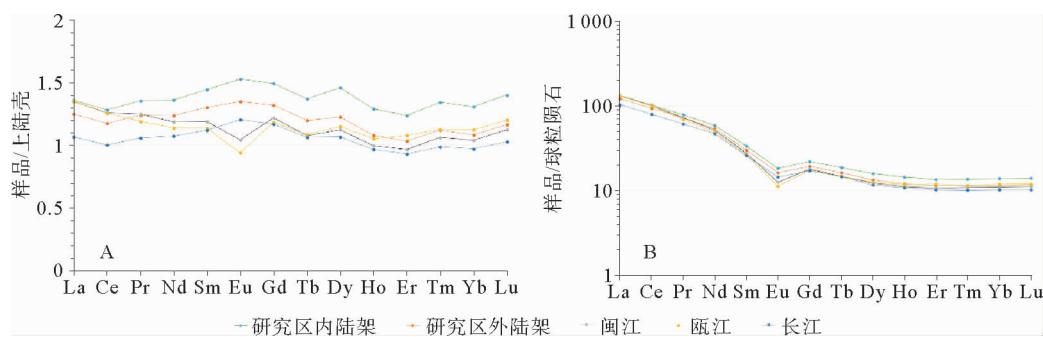


图 6 研究区及周边河流稀土元素上陆壳标准化曲线(A)和球粒陨石标准化曲线(B)

Fig. 6 Distribution patterns of chondrite-normalized(A) and UCC-normalized(B)

REEs of the samples from study area and surrounding rivers

式,La—Eu 段曲线较陡,Eu—Lu 段曲线较平缓,Eu 元素处呈现 V 型,表现出轻稀土元素富集、重稀土元素平坦、Eu 负异常的特征。Eu 在表生沉积环境下稳定,环境温度及氧化还原电位的改变不足以使得 Eu^{3+} 发生还原^[28],所以沉积区物质的 Eu 异常主要继承了源区沉积物的特征^[24,25],可见研究区与 3 条河流具有较强的物源相关性。

内陆架的 $\text{La}/\text{Yb}(\text{CN})$ 均值为 9.55,配分曲线右倾,轻重稀土元素分异程度较大,富集轻稀土元素; $\text{Gd}/\text{Yb}(\text{CN})$ 均值为 1.59,重稀土分异程度不大;外陆架的 $\text{La}/\text{Yb}(\text{CN})$ 值在 6.51~14.67 之间,变化范围较大,轻重稀土元素分异程度不一,沉积环境不稳定; $\text{Gd}/\text{Yb}(\text{CN})$ 值范围在 1.50~1.97 之间,均值为 1.71,内、外陆架分异特征相似。闽江、瓯江、长江的 $\text{La}/\text{Yb}(\text{CN})$ 均值分别为 11.55、11.01、10.13,配分曲线表现为轻稀土富集的右倾模式, $\text{Gd}/\text{Yb}(\text{CN})$ 分别为 1.59、1.46、1.69,Eu 弱异常。有机物的大量增加会加剧重稀土的亏损^[29],研究区和周边 3 条河流水动力较强,具有复杂的有机物来源,这可能是重稀土元素相对亏损、 La/Yb 出现较高比值的原因。

3 物源探讨

3.1 稀土元素 F_D 判别函数

判别函数 $F_D = (C_{ix} - C_{im}) / C_{im}$ (1)
式中: i 为元素或两元素之比;

C_{ix} 为研究区样品中元素 i 或两元素质量分

数之比 i 的值;

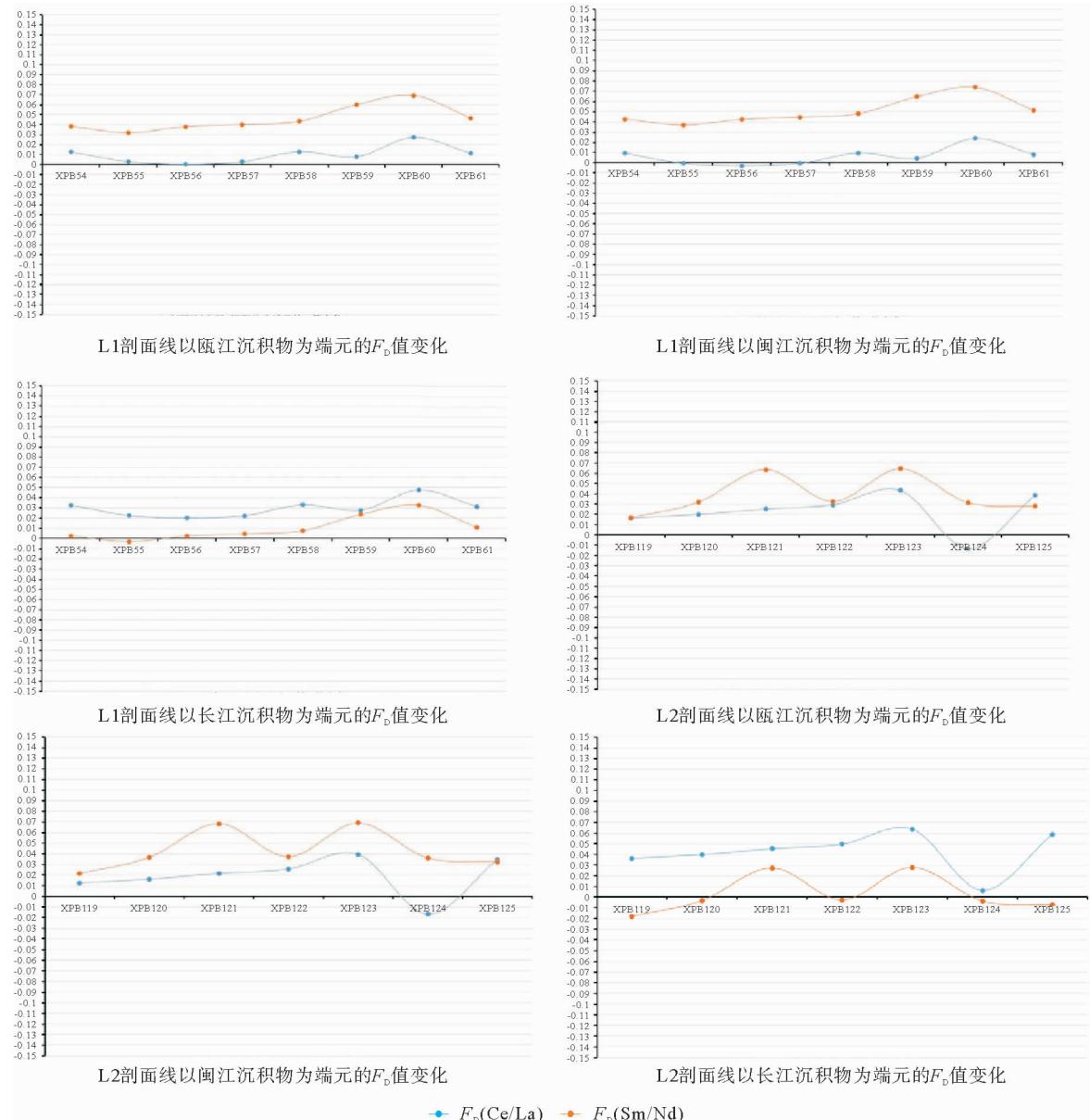
C_{im} 为端元中元素 i 或两元素质量分数之比 ii 的值^[30,31]。 F_D 的绝对值 < 0.5 ,即认为两种沉积物接近; F_D 值越接近于 0,则表明研究区样品中元素的组成越接近于端元。选取 Ce/La 和 Sm/Nd 作为对比元素对,分别以附近的闽江、瓯江和长江作为端元,沿 2 条剖面线 L1、L2(剖面线参见图 1)计算了 F_D 值。

内陆架的 L1 剖面线以瓯江沉积物为端元时(图 7), $F_D(\text{Ce}/\text{La})$ 值基本都 < 0.03 , $F_D(\text{Sm}/\text{Nd})$ 值在 0.03~0.07 之间;以闽江沉积物为端元时,除个别站位外 $F_D(\text{Ce}/\text{La})$ 值基本都 < 0.02 , $F_D(\text{Sm}/\text{Nd})$ 值在 0.03~0.07 之间;以长江沉积物为端元时,除个别站位外 $F_D(\text{Ce}/\text{La})$ 值均在 0.02~0.05 之间, $F_D(\text{Sm}/\text{Nd})$ 值基本都 < 0.03 。外陆架的 L2 剖面线无论以瓯江、闽江还是长江为端元(图 7),其 $F_D(\text{Ce}/\text{La})$ 和 $F_D(\text{Sm}/\text{Nd})$ 判别值均 < 0.08 ,且曲线波动幅度大于内陆架,显示出其物源不单一的特征。

内、外陆架与 3 条河流之间的判别值相差甚小,且都很接近于 0,可见研究区与长江、闽江、瓯江都有很强的物源关系,推测研究区内、外陆架沉积物并不只是单一的受到某条河流的影响,而是 3 条河流沉积物混合作用的结果。

3.2 函数物源(PI)判别

为了进一步探究 3 条河流对研究区的贡献程度,用物源指数(PI)继续进行判别。PI 适合于两端元混合情况,其计算方法为:

图7 研究区 F_D 指数值沿物源判别剖面线的变化Fig. 7 Variation of F_D indices along section lines for provenance identification in the study area

$$\text{PI} = \frac{\sum |C_{ix} - C_{i1}|}{(\sum |C_{ix} - C_{i1}| + \sum |C_{ix} - C_{i2}|)} \quad (2)$$

式中: C_{ix} 为待判沉积物中元素*i*的含量;

C_{i1} 、 C_{i2} 为端元沉积物1和端元沉积物2中的元素*i*含量,该判别函数能反映沉积物之间化学成分总的接近程度^[32]。若PI值<0.5,则表明待判沉积物与1端元沉积物化学组成相近;若PI值>0.5,则表明待判沉积物与2端元沉积物化学组成相近。长江下游近河口地区细粒级沉积物样品

的酸不溶组分更能代表长江入海颗粒物的平均REE组成,可用于示踪判别东部边缘海长江沉积物的源汇过程^[22]。因此,长江样品中选用武汉至长江入海口更能代表入海沉积物的13个站位用于物源探讨。用PI函数对研究区与3条河流分别进行3次判别:PI₁以瓯江、闽江沉积物作为1、2端元,PI₂以长江、闽江沉积物作为1、2端元,PI₃以瓯江、长江沉积物作为1、2端元。计算物源指数的元素包含14个稀土元素,PI判别值见表2。

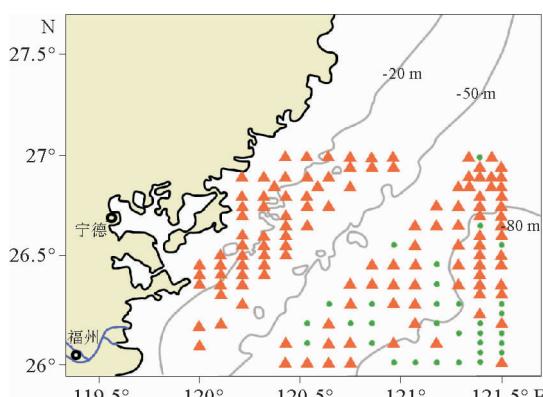
表2 研究区及周边河流沉积物物源指数(部分)

Table 2 Sediment source index of study area and surrounding rivers(Part of total data)

内陆架(n=55)						外陆架(n=96)					
PI ₁	物源指示	PI ₂	物源指示	PI ₃	物源指示	PI ₁	物源指示	PI ₂	物源指示	PI ₃	物源指示
0.489	瓯江	0.416	长江	0.572	长江	0.414	瓯江	0.206	长江	0.683	长江
0.502	闽江	0.218	长江	0.802	长江	0.481	瓯江	0.167	长江	0.814	长江
0.487	瓯江	0.383	长江	0.604	长江	0.406	瓯江	0.306	长江	0.591	长江
0.496	瓯江	0.413	长江	0.576	长江	0.539	闽江	0.614	闽江	0.414	瓯江
0.490	瓯江	0.361	长江	0.629	长江	0.469	瓯江	0.269	长江	0.725	长江
0.491	瓯江	0.411	长江	0.580	长江	0.553	闽江	0.547	闽江	0.498	瓯江
0.487	瓯江	0.401	长江	0.587	长江	0.484	瓯江	0.279	长江	0.709	长江
:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:
0.493	瓯江	0.412	长江	0.579	长江	0.499	瓯江	0.418	长江	0.581	长江

*注:表格最后一行为各列均值

内陆架的55个站位中有46个站位的PI₁值<0.5(瓯江影响程度>闽江),所有站位的PI₂值都<0.5(长江影响程度>闽江),所有站位的PI₃值均>0.5(长江影响程度>瓯江);外陆架的96个站位中有52个站位的PI₁值<0.5(瓯江影响程度>闽江),有59个站位的PI₂值<0.5(长江影响程度>闽江),有64个站位的PI₃值>0.5(长江影响程度>瓯江)。由物源指数(PI)得出的判别图见图8。



橙色▲代表PI值趋向长江源的站位,

绿色●代表瓯江或闽江影响程度较大的站位,未细分

图8 物源指数(PI)判别图

Fig. 8 Discrimination plot of Provenance Index(PI)

根据物源指数(PI)判别可以推测研究区内、外陆架都主要受到长江影响,瓯江、闽江沉积物也在一定程度上影响了研究区,影响范围达到外陆

架沉积体。相对于瓯江来说,长江虽然距离研究区较远,但其随沿岸流而来的巨量物质仍然处于主导地位;由于瓯江在周边几条河流中距离研究区最近,其部分沉积物在向海输送的过程中可以越过台湾暖流和沿岸流形成的锋面,经过再悬浮作用后在外陆架沉降,其近端优势作用明显,一定程度上影响了外陆架沉积体;闽江沉积物也会随着终年北上的台湾暖流达到研究区,虽然闽江对研究区影响程度不及长江、瓯江,但其对该区的物质贡献也不可忽略。

4 结论

(1)浙闽东南部近岸海域表层沉积物中,研究区内陆架沉积物稀土总量高于长江、瓯江、闽江和中国浅海稀土元素总量的均值,外陆架沉积物稀土总量高于长江稀土元素总量的均值,低于瓯江、闽江和中国浅海稀土元素总量的均值。研究区沉积物平均粒径有向海逐渐变粗的分布趋势,且平均粒径等值线大致与等深线平行。内陆架沉积物颗粒细小,ΣREE含量较高,外陆架沉积物颗粒较粗,ΣREE较低。

(2)研究区内、外陆架沉积物经球粒陨石标准化后,配分模式特征相似,配分曲线的轻稀土部分表现为较陡的右倾模式,重稀土部分较为平坦,存在Eu弱负异常,曲线模式与长江沉积物更为一致;经过上陆壳标准化后,闽江、瓯江沉积物表现

出明显的 Eu 负异常, 轻稀土部分表现为右倾模式, 内、外大陆架沉积物配分曲线均较为平坦, 轻稀土部分为左倾模式, 与长江沉积物配分特征更接近。

(3) 利用判别函数 F_D , 以长江、瓯江、闽江为端元, 以 Ce/La 和 Sm/Nd 作为元素对进行对比, 沿 2 条剖面线进行 F_D 值分析得出: 三条河流均与研究区有很强的物源相关性, 研究区受到三条河流的共同影响。

(4) 用物源指数(PI)对 3 条河流进一步判别得出: 对研究区内、外大陆架的影响程度都是长江>瓯江>闽江, 内大陆架表层沉积物中长江源占有明显优势, 外大陆架表层沉积物物源比内大陆架更复杂, 河流的混合作用更明显。

参考文献:

- [1] Mi B, Liu S, Shi X, et al. 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, 2017, 447:35-45.
- [2] Xu K, Li A, Liu J P, et al. Provenance, structure, and formation of the mud wedge along inner continental shelf of the East China Sea: A synthesis of the Yangtze dispersal system[J]. Marine Geology, 2012, 291-294(4):176-191.
- [3] 肖尚斌, 李安春, 刘卫国, 等. 闽浙沿岸泥质沉积的物源分析[J]. 自然科学进展, 2009, 19(02):185-191.
- [4] 苏志清, 钱清瑛. 台湾暖流起源的研究[J]. 山东海洋学院学报, 1988(01):12-19.
- [5] 肖尚斌, 李安春, 蒋富清, 等. 近 2ka 来东海内大陆架泥质沉积物地球化学特征[J]. 地球化学, 2005, 34(6):595-604.
- [6] Huh C A, Su C C. Sedimentation dynamics in the East China Sea elucidated from ^{210}Pb , ^{137}Cs and $^{239,240}\text{Pu}$ [J]. Marine Geology, 1999, 160(1):183-196.
- [7] 朱爱美, 刘季花, 张 辉, 等. 东海内大陆架泥质区表层沉积物稀土元素的分布特征[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2012, 32(1):1-10.
- [8] 严 杰, 高建华, 李 军, 等. 鸭绿江河口及近岸地区稀土元素的物源指示意义[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2010, 30(4):100-108.
- [9] 郭志刚, 杨作升, 张东奇, 等. 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, 2002, 24(5):71-80.
- [10] Xu F J, Li A C, Li T G, et al. Rare earth element geochemistry in the inner shelf of the East China Sea and its implication to sediment provenances[J]. Journal of Rare Earths, 2011, 29(7):702-709.
- [11] 季福武. 东海外大陆架 Q43 柱样沉积物稀土元素地球化学特征及其物源示踪意义[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2003.
- [12] 毕 磊, 杨守业, 李 超, 等. 东海大陆架粘土粒级沉积物稀土元素地球化学特征及其物源分析[C]//中国矿物岩石地球化学学会学术年会. 2013.
- [13] 徐方建, 李安春, 徐兆凯, 等. 东海内陆架沉积物稀土元素地球化学特征及物源意义[J]. 中国稀土学报, 2009, 27(4):574-582.
- [14] 周国华, 孙彬彬, 刘占元, 等. 中国东部主要河流稀土元素地球化学特征[J]. 现代地质, 2012, 26(5):1028-1042.
- [15] 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(1):37-43.
- [16] 李 波, 孙桂华, 钟和贤, 等. 福建近岸海域表层沉积物稀土元素地球化学特征及其物源指示意义[J]. 海洋地质前沿, 2017, 33(8):47-56.
- [17] 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.
- [18] 马晓红, 韩宗珠, 毕世普, 等. 闽江河口表层沉积物重矿物特征与物源示踪[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2018, 38(1):87-95.
- [19] Garzanti E, Andò S, France-Lanord C, et al. Mineralogical and chemical variability of fluvial sediments 2. Suspended-load silt (Ganga - Brahmaputra, Bangladesh)[J]. Earth & Planetary Science Letters, 2011, 302(1/2):107-120.
- [20] 杨江海. 造山带碰撞—隆升过程的碎屑沉积响应[D]. 武汉: 中国地质大学, 2012.
- [21] 陈炳辉, 韦慧晓, 黄志国, 等. 表生地质体的 Ce 异常及其影响因素综述[J]. 稀土, 2007, 28(4):79-83.
- [22] 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.
- [23] 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.
- [24] 苏 妮, 毕 磊, 郭玉龙, 等. 木兰溪河口及邻近海域表层沉积物稀土元素组成与物源判别[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2018, 38(1):150-159.
- [25] Cox R, Lowe D R, Cullers R L. The influence of sediment recycling and basement composition on evolution of mudrock chemistry in the southwestern United States[J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1995, 59(14):2919-2940.
- [26] Wedepohl K H. The composition of the continental crust [J]. Mineralogical Magazine, 1995, 58(7):1217-1232.
- [27] McLennan S M, Hemming S, McDaniel D K, et al. Geochemical approaches to sedimentation, provenance, and tectonics[C]// Johnsson, MJ, Basu A., eds. Processes Controlling the Composition of Clastic Sediments. Geological Society of America, Special Paper, 1993, 284: 21-40.
- [28] 冯旭文, 石学法, 黄永祥, 等. 长江口东南泥质区百年来稀土元素的组成及控制因素[J]. 地球化学, 2011, 40

- (5):464-472.
- [29] 严杰, 高建华, 李军, 等. 鸭绿江河口外海域柱状沉积物稀土元素的分布特征及物源指示[J]. 海洋通报, 2013, 32(6):601-609.
- [30] 张晓波. 山东半岛南部近岸海域全新世泥质区沉积特征与物源[D]. 青岛:中国海洋大学, 2014.
- [31] 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:自然科学版, 2001, 29(6):657-661.
- [32] 谢远云, 何葵, 周嘉, 等. 哈尔滨沙尘暴的化学特征及其物质源探讨[J]. 地理研究, 2006, 25(2):255-261.

RARE EARTH GEOCHEMISTRY OF COASTAL SURFICIAL SEDIMENTS OFF ZHEJIANG AND FUJIAN PROVINCES AND ITS IMPLICATIONS FOR PROVENANCE

NING Ze^{1,2,3}, HAN Zongzhu¹, BI Shipu^{2,3}, KONG Xianghuai^{2,3},
ZHANG Yong^{2,3*}, XU Chengfen^{2,3}, HU Gang^{2,3}

(1 Ocean University of China, Qingdao 266100, China; 2 Key Laboratory of Marine Hydrocarbon Resources and Environmental Geology, Ministry of Natural Resources, Qingdao 266071, China;
3 Qingdao Institute of Marine Geology, CGS, Qingdao 266071, China)

Abstract: 151 surface sediment samples taking from the argillaceous deposits off the Zhejiang-Fujian coasts and 71 samples from surrounding rivers have been tested in order to reveal the distribution pattern of grain size, rare earth elements, δ Eu and δ Ce, and chondrite-normalized and UCC-normalized REEs. The rare earth composition is compared with those of the surface sediments from the Yangtze River, Oujiang River, and Minjiang River. The F_D discriminating function is adopted taking Ce/La and Sm/Nd as the element pair. The results suggest that the surface sediments in the study area are not formed from a single source, but a mixed source of the Yangtze River, Oujiang River, and Minjiang River. The contribution of the three rivers to the deposition on continental shelf surrounding to the study area is in a decreasing order from the Yangtze River to the Oujiang River and finally to the Minjiang River. The Yangtze River is doubtlessly the major contributor of clastic sediments to the inner shelf. However, the sediment sources of the outer shelf surface sediments are rather complex. It seems that the mixing of the sediments from the three rivers is more important and pronounced on the outer shelf.

Key words: Zhejiang and Fujian coastal waters; surface sediments; rare earth elements; source

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 of the surface sediments in the study area rivers around eastern coast of China

样品 区域	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Σ REE	Σ LREE/ Σ HREE	La/Yb	La/Yb	δ Eu	δ Ce	δ Eu	δ Ce	Gd/Yb	Gd/Yb	
																(CN)	(UCC)	(CN)	(UCC)	(CN)	(UCC)	(CN)	(UCC)	(CN)	(UCC)
内陆架 (n=55)	Min	38.40	62.60	8.85	32.2	5.84	1.22	5.07	0.77	4.51	0.92	2.56	0.41	2.66	0.42	173.59	7.71	8.67	0.94	0.66	0.79	1.01	0.75	1.50	1.08
	Max	42.70	93.60	10.1	37.1	6.96	1.43	6.03	0.96	5.61	1.11	3.08	0.48	3.11	0.48	207.02	9.88	9.97	1.08	0.70	1.12	1.07	1.06	1.65	1.19
	STD	1.02	4.86	0.21	0.81	0.19	0.03	0.16	0.04	0.23	0.03	0.09	0.01	0.09	0.01	6.76	0.36	0.27	0.03	0.01	0.04	0.01	0.04	0.03	0.02
	AV	40.65	81.82	9.60	35.32	6.48	1.34	5.66	0.87	5.10	1.03	2.83	0.44	2.87	0.45	194.48	9.10	9.55	1.04	0.68	1.00	1.04	0.94	1.59	1.14
	CV	2.51	5.94	2.26	2.30	2.95	2.41	2.80	4.26	4.47	3.22	3.21	3.19	3.11	3.16	3.48	3.93	2.80	2.80	1.40	4.43	1.40	4.43	1.94	1.94
外陆架 (n=96)	Min	25.20	49.60	6.31	23.10	4.22	0.88	3.65	0.56	3.17	0.63	1.72	0.26	1.64	0.25	128.69	5.94	6.51	0.71	0.57	0.72	0.88	0.68	1.50	1.08
	Max	42.80	87.30	10.20	36.50	6.84	1.43	5.73	0.94	5.72	1.11	2.95	0.45	2.90	0.45	199.44	11.88	14.67	1.60	0.76	1.09	1.17	1.04	1.97	1.41
	STD	3.52	7.71	0.79	2.69	0.49	0.10	0.43	0.08	0.46	0.10	0.27	0.04	0.27	0.04	16.05	0.67	0.99	0.11	0.02	0.04	0.04	0.04	0.11	0.08
	AV	37.35	74.95	8.78	32.07	5.85	1.18	5.00	0.76	4.28	0.86	2.37	0.37	2.37	0.37	176.57	9.80	10.67	1.16	0.67	1.00	1.03	0.94	1.71	1.23
	CV	9.42	10.28	8.99	8.38	8.37	8.53	8.50	9.90	10.77	11.07	11.27	11.52	11.30	11.36	9.09	6.84	9.28	9.28	3.63	4.06	3.63	4.06	6.42	6.43
闽江 (n=30)	Min	9.58	18.00	2.13	7.30	1.32	0.28	1.15	0.19	1.13	0.24	0.71	0.12	0.79	0.12	43.06	8.45	8.18	0.89	0.43	0.86	0.66	0.81	1.17	0.84
	Max	90.40	166.00	17.50	60.40	10.90	1.95	9.50	1.42	8.05	1.62	4.56	0.72	4.64	0.73	362.71	15.20	16.12	1.75	0.69	1.66	1.07	1.58	2.03	1.45
	STD	22.42	44.12	4.66	16.18	2.79	0.51	2.42	0.35	2.00	0.40	1.10	0.17	1.08	0.17	97.41	1.39	2.12	0.23	0.07	0.14	0.10	0.13	0.21	0.15
	AV	40.37	80.35	8.86	30.81	5.35	0.92	4.62	0.69	3.92	0.80	2.22	0.35	2.29	0.36	181.89	10.73	11.55	1.26	0.56	1.02	0.86	0.97	1.59	1.14
	CV	22.42	44.12	4.66	16.18	2.79	0.51	2.42	0.35	2.00	0.40	1.10	0.17	1.08	0.17	97.41	1.39	2.12	0.23	0.07	0.14	0.10	0.13	0.21	0.15
瓯江 (n=22)	Min	9.92	23.5	2.84	10.80	2.70	0.20	2.41	0.38	2.16	0.46	1.34	0.21	1.42	0.22	65.23	3.27	2.32	0.25	0.22	0.88	0.33	0.83	0.82	0.59
	Max	91.20	162.00	14.80	51.00	8.24	1.30	7.28	1.02	5.77	1.19	3.99	0.50	3.22	0.50	351.19	14.38	20.91	2.27	0.62	1.25	0.96	1.18	2.00	1.43
	STD	16.23	31.42	2.70	9.63	1.58	0.30	1.39	0.19	1.10	0.21	0.68	0.08	0.52	0.08	64.64	2.06	3.18	0.35	0.08	0.10	0.13	0.09	0.23	0.17
	AV	40.44	80.09	8.44	29.56	5.11	0.83	4.49	0.69	4.02	0.84	2.48	0.37	2.46	0.38	180.20	10.35	11.01	1.20	0.52	1.03	0.80	0.98	1.46	1.04
	CV	40.14	39.24	32.06	32.60	31.02	36.03	31.04	27.68	27.40	25.18	27.48	22.25	20.99	20.90	35.87	19.95	28.88	28.88	15.98	9.33	15.98	9.33	15.88	15.88
长江 (n=19)	Min	1.45	2.20	0.32	1.21	0.23	0.05	0.23	0.04	0.22	0.05	0.14	0.02	0.13	0.02	6.31	6.42	7.52	0.82	0.60	0.78	0.92	1.02	1.93	1.39
	Max	46.20	96.10	10.30	38.20	6.96	1.46	6.26	0.99	5.46	1.12	3.08	0.48	3.12	0.48	215.09	11.98	13.14	1.43	0.78	1.08	1.20	1.02	1.93	1.39
	STD	11.37	25.37	2.62	9.66	1.74	0.35	1.53	0.24	1.36	0.28	0.78	0.12	0.79	0.12	55.96	1.02	1.24	0.13	0.04	0.08	0.06	0.07	0.13	0.10
	AV	31.99	63.97	7.49	27.87	5.04	1.06	4.44	0.68	3.73	0.77	2.13	0.32	2.13	0.32	151.95	9.31	10.13	1.10	0.69	0.97	1.06	0.92	1.69	1.21
	CV	35.55	39.66	34.91	34.64	34.61	32.97	34.41	35.62	36.37	36.73	36.64	37.01	37.19	37.07	36.83	10.95	12.24	12.24	5.93	8.42	5.93	8.42	7.88	7.88
研究海区平均		39.00	78.38	9.19	33.70	6.17	1.26	5.33	0.82	4.69	0.95	2.61	0.41	2.62	0.41	185.52	9.45	10.11	1.10	0.67	1.00	1.04	0.94	1.65	1.18
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									

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^[14];UCC为上陆壳标准化^[14];中国浅海数据引自文献^[15]