

文章编号:1009-2722(2017)08-0047-10

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

李波^{1,2}, 孙桂华^{1,2}, 钟和贤^{1,2}, 李顺^{1,2}, 王艳³, 赵利^{1,2}, 李学杰^{1,2}

(1 中国地质调查局广州海洋地质调查局, 广州 510075;

2 国土资源部海底矿产资源重点实验室, 广州 510075; 3 广东省有色地质勘查院, 广州 510080)

摘要:对福建东部近岸海域 173 个表层沉积物进行稀土元素(REE)含量分析,探讨稀土元素分布特征及影响因素,揭示沉积物物源信息。结果表明,研究区表层沉积物稀土元素总量(Σ REE)分布范围为 35.25~296.98 $\mu\text{g/g}$,平均值 171.05 $\mu\text{g/g}$,与长江、闽江沉积物的 Σ REE 非常接近。轻重稀土元素含量比值(LREE/HREE)的变化范围为 7.56~16.35,平均值 11.27,轻稀土明显富集。REE 球粒陨石标准化配分模式以及(La/Sm)_{CN}、(Gd/Yb)_{CN} 比值显示,配分曲线为右倾负斜率,LREE 内部分异明显,HREE 内部分异小,存在中等程度 Eu 负异常(分布在 0.55~1.06,平均值 0.80),Ce 异常不明显(分布在 0.71~1.19,平均值 1.00),与上陆壳 REE 特征相似。REE 上陆壳标准化配分模式显示沉积物与上陆壳之间分异不明显,其源岩以上陆壳长英质岩石为主。综合分析认为,研究区表层沉积物 REE 富集和分布主要受沉积物粒度控制,REE 趋向于在细粒组分中富集,局部可能受生物碳酸盐及重矿物含量制约。

关键词:福建近岸海域;闽江;表层沉积物;稀土元素;物源

中图分类号:P736.4

文献标识码:A

DOI:10.16028/j.1009-2722.2017.08007

沉积物的物质来源分析是沉积学的重要研究内容,是确定物源位置、搬运路径乃至再现沉积盆地演化、恢复古环境的重要依据^[1,2]。沉积物地球化学特征在物源分析中具有十分关键的作用^[3,4],而稀土元素(REE)占据着尤为重要的位置。REE 是一组性质极为相似的地球化学元素,它们在表生环境中十分稳定。海水及河水中溶解态 REE 含量极低,REE 主要以碎屑物的形式搬运。REE 在沉积物中的组成与分布模式主要受

制于源岩,而在风化剥蚀、搬运沉积、压实成岩及后期变质作用过程中保持稳定、不易迁移。因此,REE 是十分有效的示踪剂,沉积物中 REE 的含量、分布模式和分异程度对揭示沉积物的物质来源、成因及沉积环境均具有重要意义,是当前地球化学领域的研究重点^[5-10]。

东海大陆架是世界上最宽、最平坦的大陆架之一,长江、瓯江、闽江等几大河流每年携带巨量泥沙在此沉积,沉积物的“源汇”研究引人关注,在我国海洋学研究中占据重要地位。我国学者早在 20 世纪 80 年代即开始对东海陆架区表层沉积物的稀土元素特征进行研究^[11],目前,已取得丰硕成果,研究结果普遍表明东海陆架区的物质来源为中国内陆,但不同区域沉积物的地球化学特征存在差异^[11-16]。然而,前人对东海沿岸海湾区沉

收稿日期:2017-05-15

基金项目:国土资源部海底矿产资源重点实验室开放基金课题(KLMMR-2014-A-12);中国地质调查局项目(GZH201200501,DD20160138,DD20160140,DD20160227)

作者简介:李波(1986—),男,博士,工程师,主要从事海洋区域地质调查与研究方面的工作。E-mail:libo_cug@163.com

积物的稀土元素研究相对较少,海湾区直接与大陆接壤,沉积物记录的物源信息更直接可靠,更能直接反映陆源物质的“源汇”过程。因此,本文以福建省东部近岸浅海 173 个表层沉积物为研究对象,分析其稀土元素分布特征和配分模式,以期为该区域沉积物的物质来源提供进一步的证据。

1 研究区域概况

研究区位于福建省东部沿海海域,主要包括 3 个区域:闽江口、罗源湾和三沙湾(图 1)。闽江是福建省最大河流,发源于武夷山脉南麓,在福州汇入台湾海峡,干河流长 577 km,总流域面积 60 992 km²,约占福建省总面积的一半。受断裂构造作用的影响,闽江河口高角度分汊,口内河网复杂,在亭江附近被琅岐岛分隔为长门水道(北支)和梅花水道(南支),长门水道又受壶江岛、粗芦岛及川石岛的阻隔,分为川石(主水道)、壶江、乌猪和熨斗 4 个分水道^[17]。闽江属于山溪性河流,水量虽然很大,但属少沙河流,平均年输沙量约 767.7 万 t^[18]。罗源湾是一个山地基岩海湾,由鉴江半岛和黄岐半岛合抱而成,海湾曲折,口窄腹大,形似葫芦,东北部通过狭长的可门水道与东海相连。罗源湾周边基本无大河溪注入,物质来源主要自西北侧小溪流,起步溪随洪季雨流下泄的

冲积物向湾内输送是罗源湾泥沙主要来源,但年输沙量仅 8.6 万 t^[19]。三沙湾是我国典型的近封闭型潮汐汊道式海湾,被东冲半岛和鉴江半岛环抱,形似手掌,四围环绕低山丘陵,湾内波浪作用很小,南部通过东冲水道与外海相通。注入三沙湾的地表径流达数 10 余条之多,但其中只有交溪与霍童溪的输沙量较大,交溪年平均输沙量约为 107 万 t,霍童溪年平均输沙量约为 34.5 万 t^[20]。

福建地区位于欧亚大陆板块东南缘,东临太平洋板块,构造运动和岩浆活动十分频繁。自元古代以来,欧亚板块和太平洋板块的挤压碰撞使得该区经历了多期岩浆侵入和火山喷发,而晚中生代的岩浆活动尤为强烈。研究区闽江、鳌江、起步溪、霍童溪等主要径流流域地表出露的岩石多为酸性、中酸性岩浆岩,常见花岗岩、花岗闪长岩、花岗斑岩、流纹岩、英安岩、凝灰岩及凝灰熔岩^[20]。

2 采样与测试

广州海洋地质调查局委托国家海洋局第三海洋研究所于 2013 年 5—6 月在研究海域获取 173 个表层沉积物样品(图 1),装入干净的聚乙烯塑料袋,封口保存在 4 °C 的冷库中。

海洋沉积物样品经 110 °C 烘干后粉碎过 200 目筛,准确称取 0.1000 g 样品于聚四氟乙烯坩

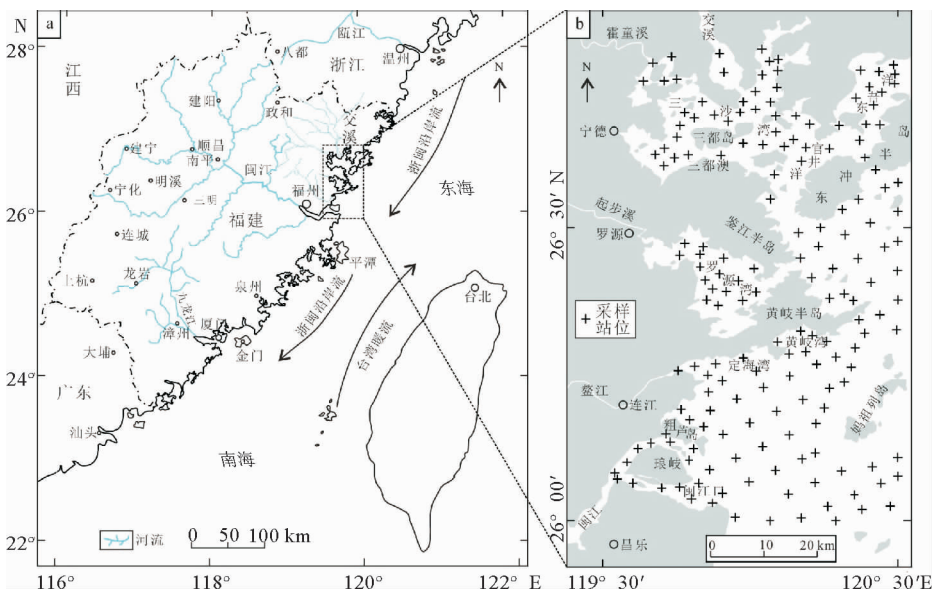


图 1 研究区地理位置和采样站位(修改自文献[21])

Fig. 1 Study area and locations of sampling sites(modified from reference [21])

锅中,放入少量水润湿,加入 5 mL HF、3 mL HCl、2 mL HNO₃、1 mL HClO₄ 浸泡过夜。置于控温电热板上于 120 °C 保持 1 h,然后逐步升温至 250 °C,赶酸至高氯酸白烟冒尽,再加入 1 mL HNO₃ 二次蒸干。加 1.5 mL(1+1)HCl 加热使盐类溶解,移入 25 mL 具塞比色管中,稀释至刻度,摇匀。分取 2 mL 溶液于 10 mL 比色管中,用 2% HNO₃ 稀释至刻度,摇匀,点燃等离子体后稳定 15 min,用含 Li、Co、In、U 调谐溶液进行仪器最优化调谐,用系列标准溶液建立标准曲线,进行样品测定。测量仪器为 X Series II 型电感耦合等离子质谱仪(ICP-MS)。本次测试共测量沉积物中 La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 和 Lu 共 14 种稀土元素含量($\mu\text{g/g}$),将 La~Eu 共 6 种元素统称为轻稀土元素(LREE),Gd~Lu 共 8 种元素统称为重稀土元素(HREE)。

3 实验结果

3.1 沉积物粒度与沉积物类型

前人已对研究区沉积物粒度进行过测试分析^[21],结果显示本区沉积物组分中砾($<-1\Phi$)、砂($-1\Phi\sim 4\Phi$)、粉砂($4\Phi\sim 8\Phi$)和黏土($>8\Phi$)的平均含量分别为 0.10%、23.92%、57.57% 与 18.41%。平均粒径(M_z)分布范围为 $0.64\Phi\sim 7.35\Phi$,主要分布在 $1\Phi\sim 3\Phi$ 、 $6\Phi\sim 7.5\Phi$ 两个区域,平均值 5.77Φ 。从平均粒径的分布来看(图 2a),平均粒径低值区主要位于闽江口外侧、粗芦岛东侧东海陆架区,呈 NW—SE 向带状展布,而东冲半岛南侧海域、三都岛东北侧海域、交溪入海口等局部区域平均粒径也较低;平均粒径高值区位于远离河流入海口和岛屿的海域,包括妈祖列岛与黄岐半岛之间的海域、罗源湾、黄岐半岛东北侧东海陆架区、三都岛周边大部分海域以及东吾洋。

根据 Folk^[22] 的分类命名方案,依据沉积物粒度组成对沉积物类型进行划分,结果显示研究区沉积物共有 9 种类型,分别是砾质砂(gS)、含砾砂((g)S)、含砾泥((g)M)、砂(S)、粉砂质砂(zS)、泥质砂(mS)、砂质粉砂(sZ)、粉砂(Z)和泥(M)。其中,分布最广的是粉砂,约占样品总数的 68%,;其次是砂,约占样品总数的 15%;砂质粉

砂、粉砂质砂分别占样品总数的 8% 与 6%;这 4 种沉积物类型共占样品总数的 97%,其余 5 种沉积物类型仅占样品总数的 3%(表 1)。

3.2 稀土元素含量及分布特征

分析测试数据发现,研究区样品的稀土元素总量(ΣREE)变化幅度达 8 倍之多,为 $35.25\sim 296.98\ \mu\text{g/g}$,平均值 $171.05\ \mu\text{g/g}$;其中 LREE 相对富集,变化范围为 $32.27\sim 273.39\ \mu\text{g/g}$,平均值 $157.03\ \mu\text{g/g}$;HREE 相对亏损,变化范围为 $2.96\sim 23.58\ \mu\text{g/g}$,平均值 $14.02\ \mu\text{g/g}$ (表 1)。从 ΣREE 的分布上来看, ΣREE 低值区分布在闽江口以东海域、东冲半岛南侧海域、鳌江入海口、三都岛北侧海域、交溪入海口海域,最低值位于妈祖列岛南侧海域; ΣREE 高值区主要分布在琅岐岛东侧海域、妈祖列岛西北侧海域、罗源湾、三都岛北侧海域、三都湾等海域,最高值位于琅岐岛东南侧海域,紧邻低值分布区域(图 2b)。对比平均粒径与 ΣREE 分布趋势发现,沉积物 ΣREE 等值线的分布与沉积物平均粒径等值线的分布十分吻合, ΣREE 高值区一般对应于平均粒径高值区,反之, ΣREE 低值区一般对应于平均粒径低值区(图 2)。

3.3 稀土元素分异特征

虽然稀土元素具有极为相似的化学性质,但随着原子序数的增加,由于物理化学条件的改变,各稀土元素之间产生分异现象,其中最显著的是轻、重稀土分异以及变价元素 Ce 和 Eu 的分异作用,具有重要的示踪意义。LREE/HREE 比值可以提供物质来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,并具有较高的 LREE/HREE 比值;而大洋玄武岩、深海沉积物具有不明显的轻重稀土分异特征,即具有较低的 LREE/HREE 比值。研究区表层沉积物 LREE/HREE 比值变化范围为 $7.56\sim 16.35$,平均值 11.27,表现出显著的轻稀土富集特征,这一比值略高于上陆壳(UCC,9.54)^[23]、长江沉积物(8.49)^[24]以及闽江沉积物(9.64)^[7]。绝大部分样品的 LREE/HREE 比值分布在 10~12 之间,黏土、粉砂和砂之间差别较小(表 1),即轻稀土富集程度大致相同,由此可见,研究区不同类型沉积物之间轻重稀土分异程度相差不大。

横表 1

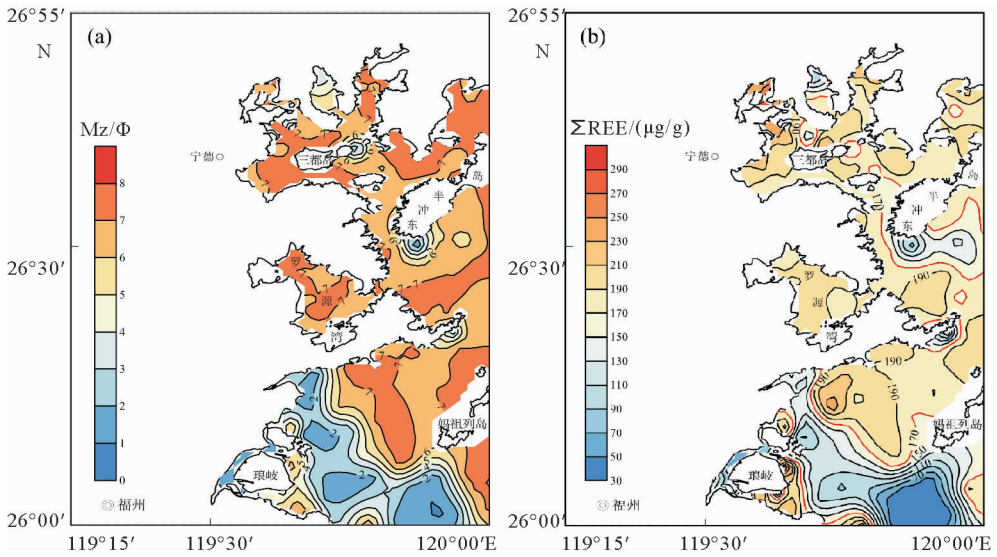


图 2 表层沉积物平均粒径 (Mz)、ΣREE 分布 (平均粒径数据来自文献[21])

Fig. 2 Mean grain diameter Mz and ΣREE distribution of surface sediments(the average grain-size data from reference [21])

δEu (Eu 异常) 和 δCe (Ce 异常) 参数应用广泛, 可提供物源区风化程度、沉积环境等方面的有效信息。采用如下公式分别计算沉积物样品的 Eu 异常 (δEu) 和 Ce 异常 (δCe): $\delta Eu = Eu / Eu^* = Eu_{CN} / (Sm_{CN} \times Gd_{CN})^{1/2}$, $\delta Ce = Ce / Ce^* = Ce_{CN} / (La_{CN} \times Pr_{CN})^{1/2}$, 其中 CN (或 UCC) 代表经球粒陨石 (或上陆壳) 标准化后的数值, 球粒陨石标准化数据采用 Boynton^[25] 提出的平均值, 上陆壳标准化数据采用 Taylor 等^[23] 提出的平均值,

计算结果如表 1 所示。

Eu 异常可以揭示沉积物样品相对于标准物的分异程度, 研究区各站位沉积物样品球粒陨石标准化的 δEu 值介于 0.55~1.06 之间 (图 3a), 平均值 0.80, 变化较大, 显示强负异常到无明显异常, 多数为中等 Eu 负异常, 表明大部分沉积物相对于球粒陨石已发生明显分异。经上陆壳标准化后 δEu 值介于 0.85~1.63 之间, 平均值 1.23, 表明大部分样品相对于上陆壳发生明显分异。经

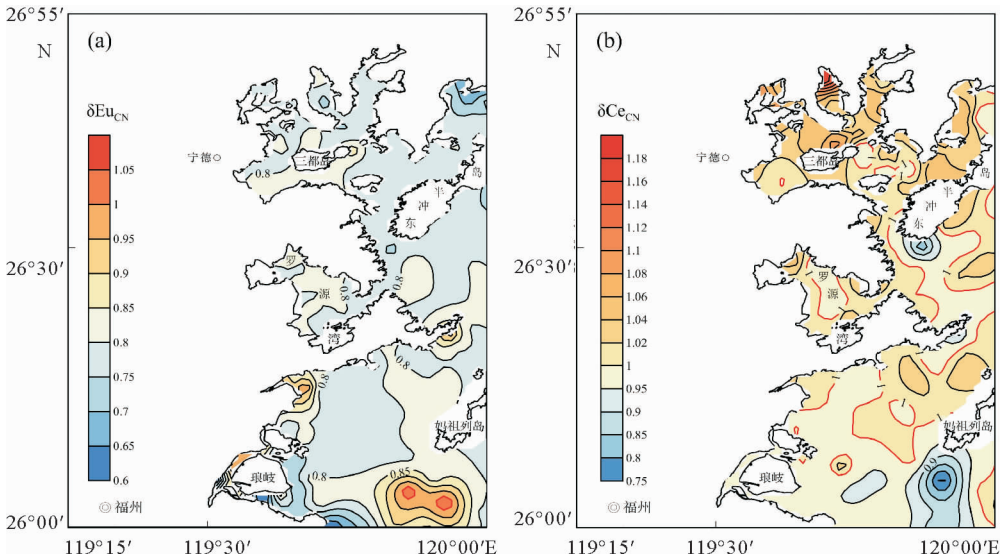


图 3 表层沉积物 δEu、δCe 分布

Fig. 3 δEu and δCe distribution of surface sediments

球粒陨石标准化的 δCe 值分布范围为 0.71~1.19(图 3b), 平均值 1.00, 为中等负异常到异常不明显。经上陆壳标准化的 δCe 值分布范围为 0.68~1.12, 平均值 0.95, 大部分样品相对于上陆壳未发生明显分异。

3.4 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, 通常用来追踪沉积物的物质来源、恢复沉积环境。稀土元素经球粒陨石标准化后能提供样品相对于原始物质分异程度的信息, 从而揭示源区特征; 经上陆壳标准化后可了解沉积物在沉积过程中受混合、均一化的影响程度以及分异程度; 这两类标准化方式在海洋沉积物中使用较为广泛。

选取不同类型样品的 REE 平均值进行球粒陨石、上陆壳标准化, 其配分曲线见图 4。从球粒陨石标准化配分曲线可看出(图 4a), 虽然稀土元素在研究区不同粒度沉积物中的含量相差很大, 导致配分曲线上、下位置不同, 但其分布模式(配分曲线的形态)基本一致, 均表现出右倾负斜率形态, 呈现 LREE 富集、HREE 平坦以及中等程度 Eu 负异常的特征, 与长江、闽江、上陆壳的特征一致。(La/Yb)_{CN} 值较大, 变化范围为 8.05~21.23, 平均值 13.70, 表明轻、重稀土元素分异明显; (La/Sm)_{CN} 值变化范围为 3.61~5.61, 平均值 4.27, 表明轻稀土元素之间分异明显; (Gd/Yb)_{CN} 值变化范围为 1.21~2.12, 平均值 1.71, 表明重稀土元素之间分异不明显。

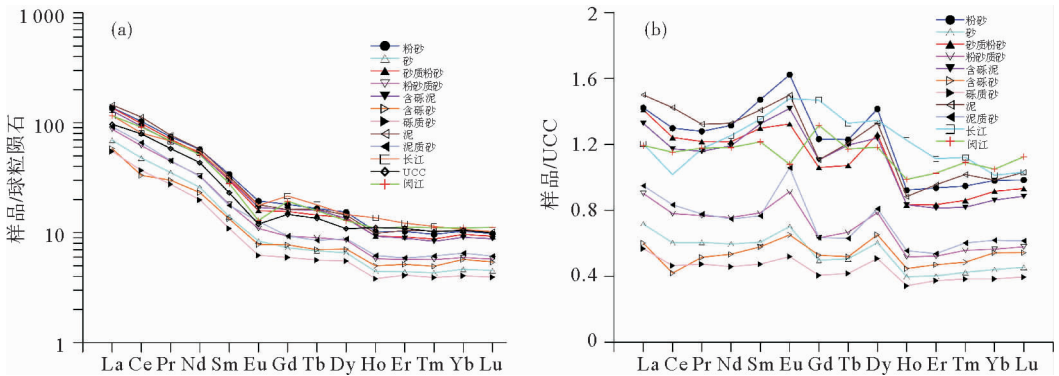


图 4 表层沉积物稀土元素的球粒陨石(a)与 UCC(b)标准化配分曲线

Fig. 4 Chondrite and UCC normalized REE distribution patterns of surface sediments

从上陆壳标准化配分曲线可看出(图 4b), 稀土元素总量在研究区不同类型样品中虽有差异, 但配分曲线均表现为微弱的右倾负斜率模式, 分布模式基本一致。(La/Yb)_{UCC} 介于 0.88~2.31, 平均值 1.49, 轻、重稀土元素之间分异较小; (La/Sm)_{UCC} 介于 0.86~1.34 之间, 平均值 1.02, 轻稀土元素之间分异微弱; (Gd/Yb)_{UCC} 介于 0.87~1.52 之间, 平均值 1.22, 重稀土元素之间分异同样不明显。

4 讨论

4.1 稀土元素富集与分布的主要影响因素

沉积物类型(粒度组成)和源区母岩特征是影

响稀土元素富集与分布的最主要因素。从图 2 可发现, 研究区表层沉积物的 ΣREE 与平均粒径的分布存在良好对应关系: ΣREE 高值区对应平均粒径高值区, ΣREE 低值区对应平均粒径低值区, 即 ΣREE 随平均粒径增大而增大。表 1 列出了研究区主要沉积物类型的 REE 参数, 统计发现, 不同类型沉积物的 REE 含量差别较大, ΣREE 均值变化规律为: 砾质砂(平均值 70.47 $\mu g/g$) < 含砾砂(平均值 73.21 $\mu g/g$) < 砂(平均值 90.14 $\mu g/g$) < 粉砂质砂(平均值 115.32 $\mu g/g$) < 泥质砂(平均值 120.30 $\mu g/g$) < 含砾泥(平均值 175.65 $\mu g/g$) < 砂质粉砂(平均值 183.41 $\mu g/g$) < 粉砂(平均值 193.21 $\mu g/g$) < 泥(平均值 203.07 $\mu g/g$), 同样显示 ΣREE 随沉积物颗粒粒径减小而增大的趋势。

从沉积物 ΣREE 与细粒组分(粉砂/黏土)含量的相关图上可看到, ΣREE 与黏土、粉砂均呈显著正相关关系,而与粗粒组分(砂)呈显著负相关关系(图 5),表明 ΣREE 易在细粒组分中富集,在粗粒组分中亏损。前人对不同粒径沉积物稀土元素的研究同样表明,REE 含量一般随沉积物粒径变粗而逐渐降低,稀土元素显著富集于细粒沉积物中^[7,26,27],这是因为稀土元素以类质同相的形式进入到黏土矿物的晶格中^[28],或以磷灰石、锆石、钛的氧化物等富稀土矿物的形式在黏土相中出现^[29,30]。细粒沉积物中石英和长石含量低,黏土矿物含量高,则 ΣREE 值高;而粗粒沉积物中石英、长石含量高,黏土矿物含量低,不利于 REE 富集, ΣREE 值低^[31]。

矿物组成是控制沉积物 REE 组成的另一个重要因素^[32],从表 1 可看出,一些砂质沉积物的 ΣREE 含量(最大值 165.18 $\mu\text{g/g}$)比粉砂(最小值

122.89 $\mu\text{g/g}$)高,表明沉积物粒度对稀土元素含量的制约有限,砂质沉积物中稀土含量较高可能与粗粒富稀土重矿物组分(如榍石)的存在有关^[33,34],而一些粉砂沉积物中较低的稀土含量可能是受钙质生物碎屑的稀释导致^[28]。

从 ΣREE 等值线分布图(图 2b)可看出, ΣREE 高值区通常出现在远离入海口的海域,闽江河道以及交溪、鳌江入海口处的 ΣREE 反而并不高。在河流入海口,水动力较强,细粒物质难以沉积,黏土粒级组分被水流搬运至更远处,粗粒砂级组分沉积下来,因此河道或入海口沉积物的 ΣREE 值较低;而在远离入海口的海域,水动力较弱,粗粒砂级组分很难搬运至该区域,黏土粒级组分所占比例大幅增加,沉积物中 ΣREE 值较高。因此,研究区的 ΣREE 除了与沉积物类型、矿物组成有关外,还与沉积区的水动力条件有关。当然,平面上沉积物类型展布受水动力制约。

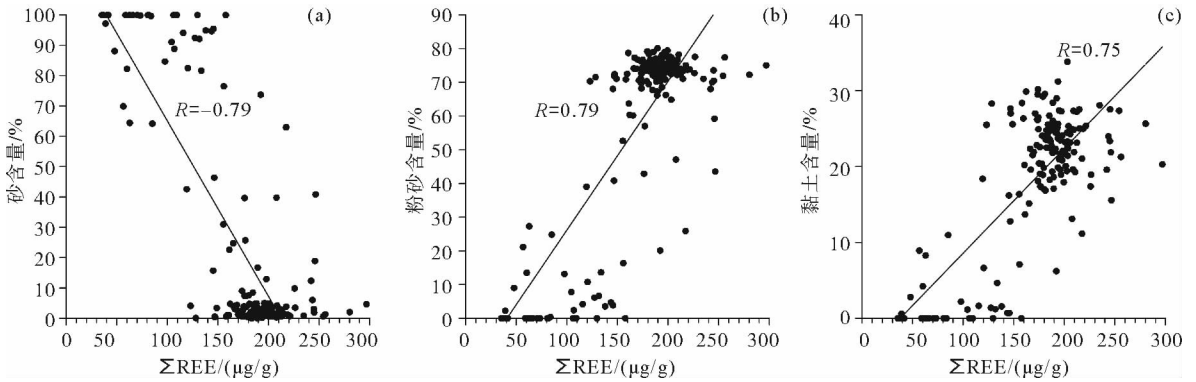


图 5 表层沉积物 ΣREE 含量与粒度组分含量相关图

Fig. 5 Correlation between ΣREE and content percentage of grain-size components of surface sediments

4.2 沉积物物源

4.2.1 沉积物的主要物源

研究区表层沉积物的 ΣREE 平均值 171.03 $\mu\text{g/g}$,明显高于大洋玄武岩的 ΣREE 值(58.64 $\mu\text{g/g}$ ^[35]),略高于中国大陆架表层沉积物(137.38 $\mu\text{g/g}$ ^[27])以及上陆壳平均值(146.37 $\mu\text{g/g}$ ^[23]),与西太平洋深海黏土的 ΣREE (307.94 $\mu\text{g/g}$ ^[36])差距非常大,而与长江沉积物(167.1 $\mu\text{g/g}$ ^[24])以及闽江沉积物(171.18 $\mu\text{g/g}$ ^[7])非常接近,具显著的亲陆性。前人研究表明,东海陆架沉积物主要来

源是长江及其他入海河流(钱塘江、甌江、闽江等)输送的陆源物质。研究区位于海湾区,闽江、鳌江、交溪三大河流每年将超过 900 万 t 的泥砂输送到研究区沉积,长江物质通过闽浙沿岸流也可以达到研究区^[37],另外,波浪对海岸岩石的风化侵蚀作用也会增加陆源物质输入,这些陆源物质构成了沉积物的主体。稀土元素球粒陨石标准化配分模式显示,研究区不同类型沉积物的 REE 分布曲线很相似,与上陆壳稀土元素配分模式一致(图 4),表明虽然本区不同类型沉积物 REE 富集程度差异较大,但物质来源一致,与上陆壳物质具

有同源性。

研究表明,若源区母岩为中酸性长英质岩石(如花岗岩、流纹岩),其 ΣREE 相对较高,LREE相对富集,具明显的Eu负异常;若母岩为基性玄武岩,则 ΣREE 相对较低,HREE含量较高,无Eu异常^[38,39]。研究区表层沉积物表现为LREE富集、HREE亏损、较强的Eu负异常特征,表明其母岩可能主要为上陆壳长英质岩石,缺乏深源的基性和超基性组分。

4.2.2 “异常区”沉积物物源

值得注意的是,虽然研究区大部分沉积物表现出Eu负异常(图3a),主体上继承了上陆壳长英质岩石的Eu特征,但在妈祖列岛以南海域、鳌江入海口、琅岐岛西北的长门水道,Eu呈现出异常不明显(0.92~1.05)的特征。研究表明,不同矿物的REE分配系数有所差异,而斜长石对Eu的分配系数远高于其他矿物,斜长石结晶分异通常会导致岩浆岩具有Eu异常特征^[40,41]。因此,源区可能存在富斜长石的岩石,研究区部分沉积物Eu异常不明显可能是继承了此类物源的特征。福建内陆及沿海地区局部出露中—新生代的基性—超基性岩浆岩,张贵山等^[42]报道的柳城超基性玻基辉橄岩的 δEu 值为0.98~1.00;福建南平赤门角闪辉长岩的 δEu 值为0.91~1.08^[43];Xu等^[44]报道的福建沿海地区辉长岩的 δEu 值为0.98~1.19。这与研究区上述区域沉积物的Eu异常特征相似,因而,这些区域沉积物可能继承了基性—超基性岩体的Eu异常特征。

Ce有2种价态,即 Ce^{3+} 和 Ce^{4+} , Ce^{3+} 与其他稀土元素地球化学性质相似,而 Ce^{4+} 的离子半径及化学性质与其他三价稀土元素有明显差异。岩石风化侵蚀时,弱酸性环境容易导致其中的 Ce^{4+} 发生水解而滞留原地,导致淋滤出的溶液中贫Ce,形成Ce负异常;在近表层环境中,海水和沉积物中的Ce主要以 Ce^{4+} 形式存在, Ce^{4+} 易水解,易与Fe、Mn共沉淀,因此海洋铁锰结核通常具有Ce正异常^[45-47],而从氧化性海水中沉积的其他生物和化学沉积则继承海水的特点,具有显著的Ce负异常特征^[48,49]。长江、闽江以及UCC的 $\delta\text{Ce}_{\text{CN}}$ 均值分布范围0.90~1.06^[7,23,24],研究区大部分表层沉积物的 $\delta\text{Ce}_{\text{CN}}$ 值与之接近,表明沉积物主体上继承了风化上陆壳的 $\delta\text{Ce}_{\text{CN}}$ 。但东冲半岛西

南侧部分海域、妈祖列岛南侧海域沉积物 ΣREE 含量较低,Ce负异常较明显($\delta\text{Ce}_{\text{CN}}$ 介于0.71~0.9之间),该区域沉积物中可能含有较多的钙质生物或化学沉积。

5 结论

(1)福建东部近岸浅海表层沉积物中 ΣREE 含量变化较大,分布范围为35.25~296.98 $\mu\text{g/g}$,平均值171.05 $\mu\text{g/g}$ 。稀土元素的平均含量明显高于大洋玄武岩,低于深海黏土,与长江、闽江沉积物非常接近,显示明显的亲陆性。LREE/HREE比值变化范围为7.56~16.35,平均值11.27,轻稀土明显富集。

(2)样品经球粒陨石标准化后显示,不同类型沉积物配分曲线相似,曲线整体右倾,(La/Yb)_{CN}值比较大,介于8.05~21.23之间,平均值11.27;轻稀土曲线陡峭(LREE内部分异大),重稀土曲线平坦(HREE内部分异小),存在较明显的Eu负异常,Ce异常不明显,与上陆壳的配分模式一致。上陆壳标准化后显示,REE分异较小。分析认为风化的上陆壳长英质岩石是本区沉积物最主要的物质来源。

(3)不同类型沉积物的REE含量差别较大,REE趋向于在细粒沉积物中富集,在粗粒沉积物中亏损,沉积物粒度组成是REE主要控制因素,局部区域可能受重矿物和生物碎屑含量制约。

参考文献:

- [1] 徐亚军,杜远生,杨江海.沉积物物源分析研究进展[J].地质科技情报,2007,26(3):26-32.
- [2] 赵红格,刘池洋.物源分析方法及研究进展[J].沉积学报,2003,21(3):409-415.
- [3] 毛光周,刘池洋.地球化学在物源及沉积背景分析中的应用[J].地球科学与环境学报,2011,33(4):337-348.
- [4] Xu Y J, Du Y S, Yang J H, et al. Sedimentary geochemistry and provenance of the Lower and Middle Devonian Laojunshan Formation, the North Qilian Orogenic Belt[J]. Science China Earth Sciences, 2010, 53(3): 356-367.
- [5] Liu F W, Miao L, Cai G Q, et al. The rare earth element geochemistry of surface sediments in four transects in the South China Sea and its geological significance[J]. Environmental Earth Sciences, 2015, 74(3): 2511-2522.
- [6] 赵梦,邵磊,梁建设,等.古红河沉积物稀土元素特征及

- 其物源指示意义[J]. 地球科学——中国地质大学学报, 2013, 38(S1): 61-69.
- [7] 周晓静, 蒋富清, 李安春, 等. 稀土元素作为示踪标记在海洋沉积动力学中应用前景的初步探讨[J]. 海洋学报, 2010, 32(1): 67-82.
- [8] 魏亮, 郭华明, 谢振华, 等. 北京平原沉积物稀土元素地球化学特征及物源意义[J]. 地质前缘, 2010, 17(6): 72-80.
- [9] 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.
- [10] Bhatia M R. Rare earth element geochemistry of Australian Paleozoic graywackes and mudrocks: Provenance and tectonic control[J]. *Sedimentary Geology*, 1985, 45(1/2): 97-113.
- [11] 王贤觉, 陈毓蔚, 雷剑泉, 等. 东海大陆架海底沉积物稀土元素地球化学研究[J]. 地球化学, 1982, 11(1): 56-65.
- [12] 吴明清, 王贤觉. 东海沉积物的稀土和微量元素[J]. 地球化学, 1991, 20(1): 40-46.
- [13] 李双林. 东海陆架 HY126EA1 孔沉积物稀土元素地球化学[J]. 海洋学报, 2001, 23(3): 127-132.
- [14] 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.
- [15] 朱爱美, 刘季花, 张辉, 等. 东海内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.
- [16] 蓝先洪, 张志珣, 王中波, 等. 东海外陆架晚第四纪沉积物的稀土元素组成及物源示踪[J]. 地球学报, 2014, 35(3): 305-313.
- [17] 李东义, 陈坚, 王爱军, 等. 闽江河口洪季悬浮泥沙特征及输运过程[J]. 海洋工程, 2009, 27(2): 70-80.
- [18] 程天文, 赵楚年. 我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, 1985, 7(4): 460-471.
- [19] 闫勇, 杨树森. 罗源湾水文泥沙环境及海床稳定性分析[J]. 泥沙研究, 2010(6): 29-35.
- [20] 严肃庄, 曹沛奎. 三沙湾表层沉积物中矿物特征及其泥沙来源[J]. 台湾海峡, 1997, 16(2): 128-134.
- [21] Li T, Li X J, Zhong H X, et al. Distribution of trace metals and the benthic foraminiferal assemblage as a characterization of the environment in the north Minjiang River Estuary (Fujian, China)[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2015, 90(1/2): 227-241.
- [22] Folk R L, Andrews P B, Lewis D W. Detrital sedimentary rock classification and nomenclature for use in New Zealand[J]. *New Zealand Journal of Geology and Geophysics*, 1970, 13(4): 937-968.
- [23] Taylor S R, Mclennan S M. The continental crust: Its composition and evolution[M]. Oxford: Blackwell, 1984.
- [24] 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.
- [25] Boynton W V. Cosmochemistry of the rare earth elements; Meteorite studies[C]// Henderson P. Rare Earth Element Geochemistry. New York: Elsevier, 1984, 63-114.
- [26] 乔淑卿, 杨作升. 长江和黄河入海沉积物不同粒级组分中稀土元素的比较[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2007, 27(6): 9-16.
- [27] 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.
- [28] 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.
- [29] 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.
- [30] Mongelli G. Trace elements distribution and mineralogical composition in the < 2- μ m size fraction of shales from the Southern Apennines, Italy[J]. *Mineralogy and Petrology*, 1995, 53(1-3): 103-114.
- [31] 宫传东, 戴慧敏, 杨作升, 等. 长江沉积物稀土元素的粒度效应研究[J]. 地质学刊, 2012, 36(4): 349-354.
- [32] Cullers R L, Barrett T, Carlson R, et al. Rare-earth element and mineralogic changes in Holocene soil and stream sediment: A case study in the Wet Mountains, Colorado, U. S. A. [J]. *Chemical Geology*, 1987, 63(3/4): 275-297.
- [33] 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.
- [34] 高爱国, 陈志华, 刘焱光, 等. 楚科奇海表层沉积物的稀土元素地球化学特征[J]. 中国科学(D辑), 2003, 33(2): 148-154.
- [35] Frey F A, Haskin L. Rare earths in oceanic basalts[J]. *Journal of Geophysical Research*, 1964, 69(4): 775-780.
- [36] 张霄宇, 邓涵, 张富元, 等. 西太平洋海山区深海软泥中稀土元素富集的地球化学特征[J]. 中国稀土学报, 2013, 31(6): 729-737.
- [37] 徐勇航, 陈坚, 王爱军, 等. 台湾海峡表层沉积物中黏土矿物特征及物质来源[J]. 沉积学报, 2013, 31(1): 120-129.
- [38] Crichton J G, Condie K C. Trace elements as source indicators in cratonic sediments: A case study from the early Proterozoic Libby Creek Group, southeastern Wyoming [J]. *The Journal of Geology*, 1993, 101(3): 319-332.
- [39] Cullers R L. The geochemistry of shales, siltstones and sandstones of Pennsylvanian-Permian age, Colorado, USA: Implications for provenance and metamorphic studies[J]. *Lithos*, 2000, 51(3): 181-203.
- [40] 韩吟文, 马振东, 张宏飞, 等. 地球化学[M]. 北京: 地质出版社, 2003.
- [41] 赵振华. 微量元素地球化学原理[M]. 北京: 科学出版社, 1997.
- [42] 张贵山, 温汉捷, 胡瑞忠, 等. 福建新生代碱性超基性火山岩地球化学特征及构造意义[J]. 地质学报, 2009, 83(2):

- 284-294.
- [43] 张贵山,温汉捷,李石磊,等. 闽北角闪辉长岩的地球化学特征及其地球动力学意义[J]. 矿物学报, 2009, 29(2): 243-252.
- [44] Xu X S, Dong C W, Li W X, et al. Late Mesozoic intrusive complexes in the coastal area of Fujian, SE China: The significance of the gabbro-diorite-granite association [J]. *Lithos*, 1999, 46(2): 299-315.
- [45] 赵广涛,何雨旸,陈淳,等. 太平洋铁锰结核与富Co结壳的矿物地球化学比较研究[J]. 中国海洋大学学报:自然科学版, 2011, 41(5): 85-93.
- [46] 姜学钧,林学辉,姚德,等. 稀土元素在水成型海洋铁锰结核壳中的富集特征及机制[J]. 中国科学(D辑), 2011, 41(2): 197-204.
- [47] Bau M, Koschinsky A, Dulski P, et al. Comparison of the partitioning behaviours of yttrium, rare earth elements, and titanium between hydrogenetic marine ferromanganese crusts and seawater[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, 60(10): 1709-1725.
- [48] Haley B A, Klinkhammer G P, Mcmanus J. Rare earth elements in pore waters of marine sediments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68(6): 1265-1279.
- [49] Holser W T. Evaluation of the application of rare-earth elements to paleoceanography[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 1997, 132(1-4): 309-323.

RARE EARTH ELEMENT CHARACTERISTICS OF SURFACE SEDIMENTS IN THE FUJIAN COASTAL AREA AND THEIR IMPLICATIONS FOR PROVENANCE

LI Bo^{1,2}, SUN Guihua^{1,2}, ZHONG Hexian^{1,2}, LI Shun^{1,2}, WANG Yan³, ZHAO Li^{1,2}, LI Xuejie^{1,2}

(1 Guangzhou Marine Geological Survey, China Geological Survey, Guangzhou 510075, China;

2 Key Laboratory of Marine Mineral Resources, Ministry of Land and Resources, Guangzhou 510075, China;

3 Guangdong Nonferrous Metals Geological Exploration Institution, Guangzhou 510080, China)

Abstract: Rare-earth elements (REE) are analyzed for 173 surface sediment samples collected from the Fujian coastal area in order to disclose the controlling factors onto the distribution pattern of REE and their provenance. The total content of rare-earth elements (Σ REE) for bulk samples ranges from 35.25 to 296.98 $\mu\text{g/g}$ with a mean value of 171.05 $\mu\text{g/g}$. The average Σ REE content of the bulk sediments is quite close to the sediments from the Yangtze and Minjiang Rivers. On the other hand, the ratio of light REE/heavy REE (LREE/HREE) ranges between 7.56 and 16.35 with a mean of 11.27. The enrichment of LREE is quite pronounced in surficial sediments. Both the chondrite-normalized patterns and the ratios of $(\text{La}/\text{Sm})_{\text{CN}}$, $(\text{Gd}/\text{Yb})_{\text{CN}}$ of REE of the sediments from the study area show an accordant steep right-dipping REE distribution pattern with significant fractionation of light REE and weak fractionation of heavy REE. In addition, observed are a moderate negative Eu anomaly ranging from 0.55 to 1.06 with a mean value of 0.80 and a less obvious Ce anomaly ranging from 0.71 to 1.19 with a mean value of 1.00. These features are rather similar to the upper continental crust. The upper continental crust-normalized patterns of REE of the sediments show no significant fractionation with respect to the upper continental crust. Therefore, the source of sediments is dominantly from the continental crust consisting of felsic rocks. The enrichment and distribution of REE is generally controlled by grain size of sediments. It seems that REE are more enriched in fine-grained fractions. In some areas, REE composition of the sediments is influenced by carbonate and heavy minerals.

Key words: Fujian coastal area; Minjiang River; surface sediment; rare earth elements(REE); provenance

表 1 研究区表层沉积物稀土元素含量、特征值及和其他沉积物的比较

Table 1 The concentration and eigenvalues of REE in surface sediments in this study and comparison with the other types of sediments

/($\mu\text{g/g}$)

类型		Mz	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Σ REE	LREE/ HREE	ΔCe (CN)	δEu (CN)	La/Yb (CN)	La/Sm (CN)	Gd/Yb (CN)	ΔCe (UCC)	ΔEu (UCC)	La/Yb (UCC)	La/Sm (UCC)	Gd/Yb (UCC)
粉砂 $n=118$	Max	7.35	68.00	128.75	14.10	51.28	9.45	1.81	6.57	1.16	7.54	1.16	3.42	0.50	3.61	0.55	296.98	12.91	1.10	0.87	15.00	5.23	2.12	1.04	1.33	1.63	1.25	1.52
	Min	6.35	29.15	53.02	5.40	19.79	3.53	0.83	2.45	0.43	2.77	0.44	1.29	0.19	1.36	0.21	122.89	7.56	0.95	0.64	8.05	3.61	1.29	0.90	0.99	0.88	0.86	0.93
	Avg	7.01	42.66	83.13	9.08	34.19	6.62	1.43	4.68	0.79	4.95	0.74	2.15	0.31	2.16	0.32	193.21	11.01	1.02	0.79	13.35	4.05	1.76	0.96	1.21	1.45	0.97	1.26
砂 $n=25$	Max	2.54	39.33	72.05	8.10	28.99	4.95	0.97	3.17	0.55	3.56	0.53	1.55	0.23	1.63	0.25	165.18	16.35	1.10	0.87	15.00	5.23	2.12	0.99	1.61	2.22	1.34	1.31
	Min	0.96	8.16	14.18	1.74	6.25	1.24	0.32	0.90	0.15	0.87	0.13	0.37	0.06	0.41	0.06	35.25	9.35	0.95	0.64	8.05	3.61	1.29	0.68	0.89	1.18	0.97	0.87
	Avg	1.50	21.52	38.65	4.30	15.50	2.73	0.62	1.89	0.32	2.11	0.32	0.93	0.14	0.97	0.15	90.14	11.98	1.02	0.79	13.35	4.05	1.76	0.90	1.32	1.60	1.17	1.13
砂质粉砂 $n=14$	Max	6.51	58.83	109.30	11.95	43.29	8.02	1.67	5.55	0.99	6.04	0.90	2.57	0.37	2.55	0.38	246.60	15.43	1.05	0.84	21.23	5.07	2.04	1.00	1.29	2.31	1.21	1.46
	Min	4.71	27.56	50.13	5.58	20.46	3.95	0.84	2.90	0.50	3.24	0.49	1.47	0.21	1.54	0.22	119.20	10.16	0.97	0.55	11.62	4.18	1.29	0.92	0.85	1.26	1.00	0.92
	Avg	5.69	42.29	79.52	8.65	31.64	5.84	1.17	4.03	0.69	4.42	0.67	1.92	0.28	2.01	0.30	183.41	11.75	1.00	0.74	14.19	4.55	1.62	0.95	1.13	1.54	1.08	1.16
粉砂质砂 $n=10$	Max	3.72	51.02	94.81	10.27	36.66	6.55	1.34	4.48	0.77	5.14	0.82	2.32	0.36	2.45	0.36	217.36	14.36	1.19	1.06	19.55	5.18	1.91	1.12	1.63	2.13	1.24	1.37
	Min	1.71	11.62	19.36	2.42	8.46	1.57	0.44	1.10	0.19	1.18	0.17	0.52	0.08	0.55	0.08	47.78	8.56	0.88	0.75	10.83	3.92	1.23	0.83	1.16	1.18	0.93	0.88
	Avg	2.84	27.08	49.94	5.45	19.69	3.53	0.80	2.40	0.43	2.75	0.41	1.20	0.18	1.24	0.19	115.32	12.06	0.98	0.87	14.91	4.74	1.61	0.93	1.34	1.62	1.13	1.15
含砾泥 $n=2$	Max	7.06	42.99	79.41	8.98	34.20	6.64	1.39	4.76	0.77	4.77	0.75	2.00	0.28	1.97	0.29	189.19	11.47	1.03	0.77	14.68	4.36	1.95	0.98	1.19	1.60	1.04	1.40
	Min	6.96	36.66	70.80	7.47	27.78	5.29	1.11	3.64	0.76	3.90	0.58	1.74	0.26	1.82	0.28	162.10	11.14	0.97	0.75	13.58	4.07	1.61	0.92	1.16	1.48	0.97	1.16
	Avg	7.01	39.83	75.11	8.22	30.99	5.96	1.25	4.20	0.77	4.33	0.67	1.87	0.27	1.90	0.28	175.65	11.31	1.00	0.76	14.13	4.22	1.78	0.95	1.17	1.54	1.01	1.28
含砾砂 $n=1$		0.66	18.05	26.85	3.66	13.89	2.61	0.57	2.01	0.33	2.28	0.36	1.08	0.16	1.20	0.17	73.21	8.65	0.80	0.77	10.18	4.36	1.35	0.75	1.18	1.11	1.04	0.97
砾质砂 $n=1$		0.64	17.05	29.71	3.37	11.93	2.13	0.46	1.54	0.27	1.78	0.27	0.86	0.13	0.85	0.13	70.47	11.10	0.94	0.77	13.58	5.03	1.47	0.89	1.18	1.48	1.20	1.06
泥 $n=1$		7.35	45.00	91.11	9.39	34.53	6.34	1.32	4.20	0.77	4.66	0.71	2.20	0.34	2.16	0.33	203.07	12.21	1.07	0.78	14.03	4.47	1.57	1.01	1.20	1.53	1.06	1.13
泥质砂 $n=1$		1.96	28.49	53.37	5.52	19.45	3.45	0.93	2.41	0.40	2.83	0.44	1.24	0.20	1.36	0.20	120.30	12.24	1.02	0.99	14.12	5.19	1.43	0.97	1.52	1.54	1.24	1.03
研究区 $n=173$	Max	7.35	68.00	128.75	14.10	51.28	9.45	1.81	6.57	1.16	7.54	1.16	3.42	0.50	3.61	0.55	296.98	16.35	1.19	1.06	21.23	5.61	2.12	1.12	1.63	2.31	1.34	1.52
	Min	0.64	8.16	14.18	1.74	6.25	1.24	0.32	0.90	0.15	0.87	0.13	0.37	0.06	0.41	0.06	35.25	7.56	0.71	0.55	8.05	3.61	1.21	0.68	0.85	0.88	0.86	0.87
	Avg	5.77	38.28	73.64	8.05	30.08	5.74	1.24	4.04	0.68	4.32	0.65	1.88	0.28	1.90	0.28	171.05	11.27	1.00	0.80	13.70	4.27	1.71	0.95	1.23	1.49	1.02	1.22
闽江 ^[7]		35.82	73.79	8.36	30.71	5.47	0.95	5.00	0.75	4.14	0.79	2.36	0.36	2.31	0.36	171.18	9.64	1.03	0.56	10.45	4.12	1.75	0.97	0.85	1.14	0.98	1.25	
长江 ^[24]		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	8.49	0.90	0.68	10.91	3.73	2.02	0.86	1.05	1.19	0.89	1.45	
UCC ^[23]		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	9.54	1.06	0.65	9.19	4.19	1.39	/	/	/	/	/	

注: n 为样品数, Max 为最大值, Min 为最小值, Avg 为平均值, CN 为球粒陨石^[25] 标准化计算值, UCC 为上陆壳^[23] 标准化计算值