

DOI: 10.16562/j.cnki.0256-1492.2019050603

长江与黄河黏土粒级沉积物地球化学特征及其物源指示意义

艾丽娜¹, 韩宗珠¹, 吴晓^{1,2}, 毕乃双^{1,2}, 王厚杰^{1,2}

1. 中国海洋大学海洋地球科学学院, 海底科学与探测技术教育部重点实验室, 青岛 266100

2. 青岛海洋科学与技术试点国家实验室海洋地质过程与环境功能实验室, 青岛 266237

摘要: 本文对长江与黄河口黏土粒级沉积物主微量元素的地球化学特征进行了研究。结果表明: 长江相对富集 Al、K、Fe、Ti 等常量元素以及 Cr、V、Li、Zn、Ni 和 Rb 等微量元素, 黄河以高 Ca、Sr 和 Ba 为特征; 长江沉积物中稀土元素含量高于黄河沉积物, 长江与黄河黏土粒级沉积物中稀土元素的分馏程度相同, 均具有轻稀土元素富集、重稀土元素亏损的右倾的球粒陨石标准化配分模式, 上陆壳标准化配分模式为中稀土元素富集, 黄河沉积物的 Ce 负异常和 Eu 正异常程度较长江沉积物偏弱。长江沉积物中元素含量变化较大, 而黄河沉积物中元素含量较为稳定。黏土粒级沉积物的稀土元素更接近其物源区, <2 μm 的黏土粒级沉积物中的 REE 可以作为判别长江与黄河沉积物的地球化学指标。ΣREE、δCe 可以作为长江、黄河入海沉积物的判别指标。长江与黄河黏土粒级沉积物的地球化学特征受源区岩石类型、化学风化、水动力分选等因素的控制。化学风化引起河流沉积物相对其源岩发生地球化学分异, 水动力分选使矿物在不同粒级沉积物中富集, 从而引起地球化学组成在不同粒级沉积物中的分异。

关键词: 长江; 黄河; 黏土粒级沉积物; 地球化学; 物源属性

中图分类号: P736.4

文献标识码: A

Geochemical characteristics of clay-sized sediments of the Yangtze and Yellow Rivers and their implications for provenance

AI Lina¹, HAN Zongzhu¹, WU Xiao^{1,2}, BI Naishuang^{1,2}, WANG Houjie^{1,2}

1. College of Marine Geosciences, Key Laboratory of Submarine Geosciences and Prospecting Techniques, MOE, Ocean University of China, Qingdao 266100, China

2. Laboratory of Marine Geology, Qingdao National Laboratory for Marine Science and Technology, Qingdao 266237, China

Abstract: In this paper, the element compositions and the geochemical characteristics of the clay-sized sediments of the Yangtze and Yellow Rivers estuaries were studied. It is found that the sediments in the Yangtze River is relatively rich in major elements Al, K, Fe, Ti and trace elements Cr, V, Li, Zn, Ni, Rb, whereas the Yellow River sediments characterized by Ca, Sr and Ba. As far as the rare earth elements are considered, the sediments from the Yangtze River contain more rare earth elements (REEs) with same fractionation degree comparing to those from the Yellow River. Chondrite standardized curve of rare earth elements reveals a pattern of LREE enrichment and HREE heavy loss in a slightly right-wing type. In the standardized distribution model by the upper continental crust, medium REEs are enriched. However, the negative Ce anomaly and the positive Eu anomaly of the Yellow River sediments are smaller than those in the Yangtze River sediments. The content of elements in the sediments of the Yangtze River varies greatly. Instead it is relatively concentrated in the Yellow River sediments. RERs, ΣREE, δCe of clay-sized sediments are closer to the source rocks and can be used as a geochemical indicator to distinguish the sediments of the Yangtze River from the sediments of the Yellow River. The geochemical characteristics of clay-sized sediments from the Yangtze and Yellow Rivers are controlled by lithology, chemical weathering and hydrodynamic sorting in the source area. Chemical weathering caused the geochemical differentiation of river sediments starting from the source, and the hydrodynamic environment contributed to the differentiation and separation of minerals of different sizes in the transportation.

Key words: the Yangtze River; the Yellow River; clay-sized sediment; geochemistry; provenance

资助项目: 国家杰出青年科学基金“河口海岸学: 现代黄河入海沉积物从源到汇的关键沉积动力过程”(41525021)

作者简介: 艾丽娜(1989—), 女, 博士生, 海洋地质专业, E-mail: ailinaOUC@163.com

通讯作者: 王厚杰(1972—), 男, 教授, 主要从事近海沉积动力学研究, E-mail: hjwang@ouc.edu.cn

收稿日期: 2019-05-06; 改回日期: 2019-05-21. 蔡秋蓉编辑

长江与黄河是位列亚洲第一、第二的大河,都发源于青藏高原,流域广阔,横跨东亚大陆,携带巨量沉积物入海,是中国东部边缘海最重要的沉积物来源,在中国大陆上地壳物质风化、搬运和沉积过程中扮演着重要的角色。对长江黄河入海沉积物的准确识别,是边缘海物源判识的基础,也是中国东部陆架边缘海沉积物源—汇效应研究的首要任务^[1-2]。确定长江和黄河物质在中国陆架海的时空分布范围,以及在两种物源并存混合的沉积物中估算两种物源的比例,对于揭示中国陆架海的演化过程、了解其源—汇作用、阐述陆架海物质通量等具有关键性意义^[3-4]。长江和黄河物源的鉴别一直是中国陆架海沉积学关注的热点问题之一^[2]。长江和黄河沉积物地球化学特征的差异,被广泛地运用于探索这两种不同物源的沉积物在东部陆架海中的时空分布,得到了很多有意义的成果^[5-8]。

沉积物的地球化学指纹是追踪物源区的有效指标,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,可以反映源岩信息,因而,它们作为沉积物物源的示踪指标得到了广泛应用^[9-10]。目前国内外学者对长江与黄河沉积物的地球化学特征进行了富有成效的研究,并且找到了区分二者的地化指标,杨守业等研究指出:Cu、Zn、Sc、Ti、Fe、V、Ni、Cr、Co、Be、Li等元素可较好地用来区分长江与黄河沉积物^[11];长江与黄河稀土元素的上地壳标准化曲线指示两条河流均表现为富集中稀土,但长江比黄河更富集中稀土^[12]。然而这些指标在东部海域物源识别的应用中效果并不理想。其主要原因是由于沉积物的地球化学组成受沉积物“粒级效应”的强烈制约,沉积物地球化学组

成的不均一性也会对物源判识带来影响^[5]。河流沉积物的物质组成受源区岩石类型、化学风化、水动力分选等因素的控制,化学风化的结果是沉积物中不稳定矿物分解,次生矿物形成,活性元素的亏损以及稳定元素的富集,水动力分选的结果是这些矿物在不同粒级沉积物中富集,从而引起地球化学组成在不同粒级沉积物中的分异^[13-16]。杨守业等研究指出沉积物因水动力分选形成的粒级与矿物不同而产生REE组成与配分形式的差异^[12]。黏土粒级沉积物是其物源区现代风化产物的平均组成,继承了物源区源岩的地球化学特征,并且能够有效剔除粒级效应的影响^[17-19]。由于东部陆架海域众多的细粒的泥质沉积体的物源识别研究吸引了众多学者,对与其可能物源区的黏土粒级沉积物地球化学特征研究有利于准确识别泥质沉积物的来源。因此,对河流黏土粒级沉积物的地球化学特征进行研究是十分必要的。

本文选取长江与黄河河口区底质沉积物样品为研究对象,提取黏土粒级($<2\ \mu\text{m}$)沉积物研究其主、微量元素组成,探讨其地球化学特征组成的影响因素,对长江与黄河沉积的物源属性进行研究,提取海洋沉积物的物源示踪指标。

1 材料与方法

1.1 样品采集

16个黄河口沉积物样品于2018年7月取得(图1a),5个长江口样品于2018年夏季取得(图1b)。

1.2 元素分析

将提取的黏土粒级沉积物($<2\ \mu\text{m}$)进行元素

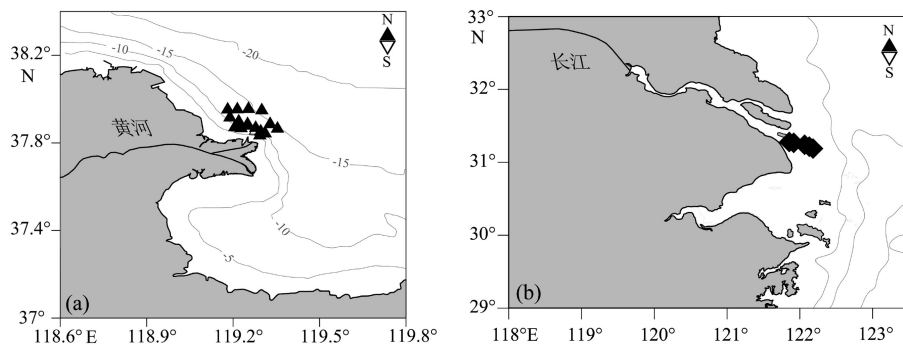


图1 取样站位

a. 黄河口, b. 长江口。

Fig.1 Sampling positions

a. Yellow River estuary, b. Yangtze River estuary.

地球化学分析,用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定样品中微量元素含量,用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测定样品中部分常量元素和微量元素的含量,常量元素的误差 $<1\%$,微量元素的误差 $<5\%$,重复样品的标准差为 $\pm 2\%$ 。该实验在自然资源部中国地质调查局青岛海洋地质研究所测试中心完成。

将样品在 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度下灼烧 2 h,保温一段时间后再取出,将样品放入小纸包中待用。用玛瑙研钵将样品研磨为粉末后称取 0.05 g,加入坩埚中,先加入 1 mL 硝酸,在加入 3 mL 氢氟酸,上盖拧紧,将坩埚放入超声机中超声 1 h,然后取出置于 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 电热板上加热 48 h;取下坩埚,冷却至常温,弹掉盖子上的酸,加入 0.5 mL 高氯酸,重新置于电热板上,用 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 将溶液蒸干(注:通风开大,进 5 出 13),冷却至常温后,加入 5 mL 浓度为 50% 的硝酸和 1 mL 内标,拧紧盖字,将坩埚放在电热板上以 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 加热 12 h,至溶液透明清亮。将坩埚取下,冷至常温,用浓度为 2% 的硝酸冲洗坩埚及盖子,将溶样移至瓶内定量到 50 g,作为待测溶液。然后分别采用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)和电感耦合等离子体光谱仪(ICP-AES)进行测试,测试精度由海洋沉积物标样(GSD-09 和 GSD-11)和空白样进行监控和校正。

2 结果与讨论

2.1 常量、微量元素含量及特征

长江与黄河黏土粒级沉积物的常量元素含量列于表 1。结果表明, MnO 、 P_2O_5 的含量相近, Al_2O_3 、 K_2O 、 Fe_2O_3 、 Ti_2O 的含量长江高于黄河, MgO 、 Na_2O 、 CaO 含量黄河高于长江, CaO 含量差异最大。长江沉积物的元素含量变异系数除 Al_2O_3

外均高于黄河。

长江与黄河黏土粒级沉积物的常量元素含量列于表 2,黄河沉积物的 Sr、Ba 含量高于长江, Be、Mo、Sc、Th、U 的含量接近,长江沉积物的 Co、Cu、Ga、Cs、Pb 含量略高于黄河, Cr、V、Li、Zn、Ni 和 Rb 的含量在长江与黄河沉积物中的差异较大,且长江显著高于黄河。除 Li 和 Rb 元素以外其他微量元素的变异系数均为长江高于黄河,反映出长江元素含量变化大,而黄河数据较为集中。

长江与黄河黏土粒级沉积物的 ΣREE 分别为 243.57、226.44 $\mu\text{g/g}$, δEu 分别为 0.68、0.66, δCe 分别为 0.93、0.97, LREE/HREE 、 $(\text{La/Yb})_{\text{UCC}}$ 、 $(\text{La/Sm})_{\text{UCC}}$ 、 $(\text{Gd/Yb})_{\text{UCC}}$ 接近,长江与黄河沉积物的轻、重稀土元素的分馏程度相同,长江沉积稀土元素参数的变异系数均高于黄河(表 3)。

长江与黄河黏土粒级沉积物的球粒陨石标准化曲线表现为:轻稀土元素富集,重稀土元素亏损的右倾配分模式,中度的 Eu 负异常,长江沉积物的配分曲线高于黄河沉积物(图 2a)。上陆壳标准化稀土元素配分曲线显示:中稀土元素富集,具有 Ce 负异常和 Eu 正异常,长江沉积物,黄河沉积物的 Ce 负异常和 Eu 正异常均弱于长江沉积物,长江沉积物的配分曲线高于黄河沉积物(图 2b)。

2.2 不同粒级沉积物中稀土元素对比

物源区化学风化的产物,在水动力的作用下向外搬运,在搬运过程中发生分选,分选改变了沉积物的矿物和元素组成^[14-16]。长江与黄河入海沉积物是中国东部边缘海重要的沉积物来源,二者的稀土元素分布模式与世界其他河流沉积物基本一致,但长江与黄河 3 个粒级(全样、 $<63\text{ }\mu\text{m}$ 、 $<2\text{ }\mu\text{m}$)的沉积物表现出不同的 REE 组成及特征。表 4 显示长江与黄河两条河流沉积物全样与 $<63\text{ }\mu\text{m}$ 的沉积物的 REE 组成及参数比值十分接近,而与 $<2\text{ }\mu\text{m}$ 的

表 1 长江与黄河黏土粒级沉积物的常量元素含量 (%)

Table 1 Major element contents in the clay-sized sediments of the Yangtze and Yellow Rivers (%)

		Al_2O_3	CaO	TFe_2O_3	K_2O	MgO	MnO	Na_2O	P_2O_5	TiO_2
	平均值	19.61	10.03	8.59	3.38	3.82	0.17	0.41	0.29	0.63
黄河	标准偏差	0.52	0.65	0.24	0.08	0.09	0.01	0.02	0.02	0.02
	变异系数	2.64	6.46	2.76	2.36	2.37	7.40	5.10	6.83	3.43
	平均值	23.50	1.99	9.81	3.62	3.24	0.19	0.37	0.30	0.90
长江	标准偏差	0.50	0.60	0.47	0.13	0.11	0.03	0.04	0.02	0.07
	变异系数	2.11	30.01	4.82	3.61	3.28	17.56	9.54	7.29	7.77

表2 长江与黄河黏土粒级沉积物的微量元素含量 ($\mu\text{g/g}$)
Table 2 Trace element contents in the clay-sized sediments of the Yangtze and Yellow Rivers ($\mu\text{g/g}$)

		Sr	Cr	V	Zn	Ba	Li	Be	Sc	Co
黄河	平均值	226.81	106.33	140.96	149.13	578.00	76.91	3.48	24.72	23.48
	标准偏差	8.95	2.42	5.17	6.57	22.83	3.99	0.14	0.71	0.68
	变异系数	3.94	2.27	3.67	4.40	3.95	5.19	3.89	2.86	2.91
长江	平均值	105.72	130.12	178.84	193.58	542.67	105.77	4.18	26.34	27.88
	标准偏差	11.09	8.42	9.29	39.34	43.52	3.20	0.17	0.85	2.19
	变异系数	10.49	6.47	5.19	20.32	8.02	3.03	4.16	3.24	7.86
		Ni	Cu	Ga	Rb	Mo	Cs	Pb	Th	U
黄河	平均值	59.19	60.55	27.45	169.60	1.32	15.94	53.82	20.51	2.80
	标准偏差	1.63	4.04	0.75	4.85	0.12	0.45	2.81	0.55	0.11
	变异系数	2.76	6.68	2.73	2.86	9.10	2.83	5.21	2.68	4.05
长江	平均值	70.35	65.57	32.74	218.73	0.95	20.52	60.47	22.22	3.58
	标准偏差	4.14	13.79	0.95	2.61	0.29	0.86	13.30	1.58	0.33
	变异系数	5.89	21.03	2.90	1.19	30.31	4.18	22.00	7.12	9.16

表3 长江与黄河黏土粒级沉积物的稀土元素含量及参数
Table 3 REE contents and parameters in the clay-sized sediments of the Yangtze and Yellow Rivers

		$\Sigma\text{REE}/(\mu\text{g/g})$	LREE/HREE	δEu	δCe	$(\text{La}/\text{Yb})_{\text{UCC}}$	$(\text{La}/\text{Sm})_{\text{UCC}}$	$(\text{Gd}/\text{Yb})_{\text{UCC}}$
黄河	平均值	226.44	8.76	0.66	0.97	0.90	0.98	1.13
	标准偏差	6.69	0.10	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02
	变异系数	2.95	1.09	0.88	0.95	0.57	1.39	1.62
长江	平均值	243.57	8.75	0.68	0.93	0.91	0.99	1.12
	标准偏差	25.78	0.10	0.01	0.02	0.03	0.02	0.03
	变异系数	10.59	1.18	1.08	1.75	3.17	1.74	3.14

沉积物相差较大, $<2\ \mu\text{m}$ 沉积物中 REE 含量高于其他两个粒级, 在水动力分选的影响下, 粗颗粒沉积物中含更多的源岩碎屑物质及稳定重矿物; 细颗粒悬浮物中有更多的化学风化产物, REE 富集于黏土矿物中^[17-18]。在化学风化的作用下沉积物化学元素重新配分, 水动力分选使不同粒径沉积物的地球化学组成具有明显的不均一性。

长江与黄河 3 个粒级沉积物的球粒陨石标准化曲线均表现为: 轻稀土元素富集, 重稀土元素亏损的右倾配分模式, 中度的 Eu 负异常。全样与 $<63\ \mu\text{m}$ 沉积物的配分曲线近似重合, $<2\ \mu\text{m}$ 的沉积物的配分曲线高于二者, 且长江沉积物高于黄河沉积物(图 3a)。上陆壳标准化稀土元素配分曲线为中稀土元素富集, 全样与 $<63\ \mu\text{m}$ 沉积物的配分曲线接近, 呈 Ce 负异常, $<2\ \mu\text{m}$ 的沉积物的配分曲线高于

二者, Ce 负异常较弱, 长江沉积物高于黄河沉积物(图 3b)。REE- δCe 判别图也显示全样与 $<63\ \mu\text{m}$ 沉积物相近, 与 $<2\ \mu\text{m}$ 的沉积物差异明显, 且长江与黄河沉积物在此判别图中区分效果明显, 可能成为长江、黄河入海沉积物的判别指标(图 4)。

长江与黄河的全样沉积物与 $<63\ \mu\text{m}$ 沉积物的 REE 组成及特征相近, 而与 $<2\ \mu\text{m}$ 的沉积物差异较大。化学风化、水动力分选都可能是导致 REE 组成差异的影响因素。本文所用数据均为河口采集的样品数据, 所以水动力分选可能是导致不同粒径沉积物 REE 组成不均一的主要因素。沉积物的地球化学组成受沉积物“粒级效应”的强烈制约, 这一点已得到充分证实。元素与 Al 做比值来消除粒度效应已经在许多研究中得到应用, Mg/Al 和 Fe/Al 的比值也被认为是鉴别黄海和东海沉积物来源的潜

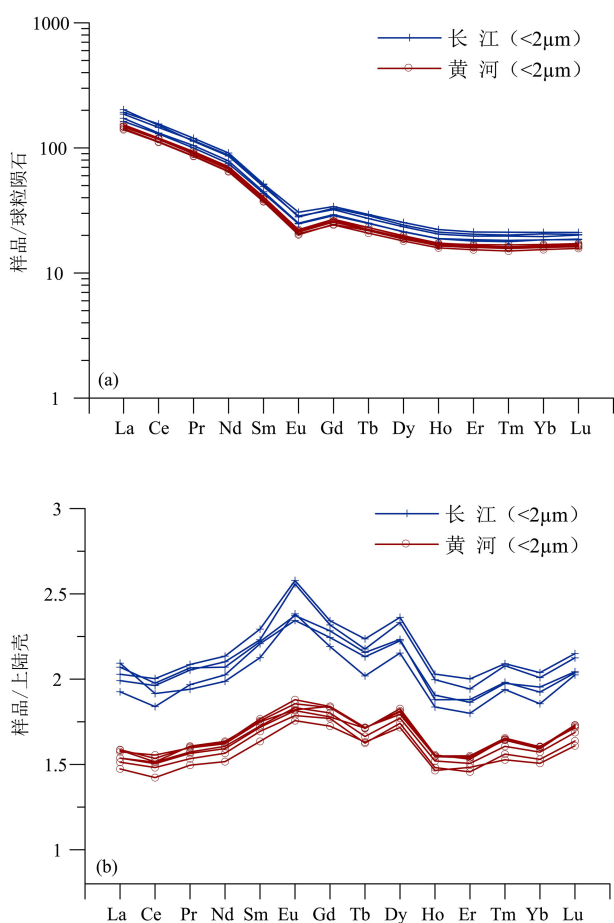


图 2 长江与黄河黏土粒级沉积物球粒陨石标准化曲线 (a) 与上陆壳标准化曲线 (b)

Fig.2 Chondrite standardized curves (a) and upper continental crust standardized curves (b) for rare elements of clay-sized sediments in the Yangtze and Yellow Rivers

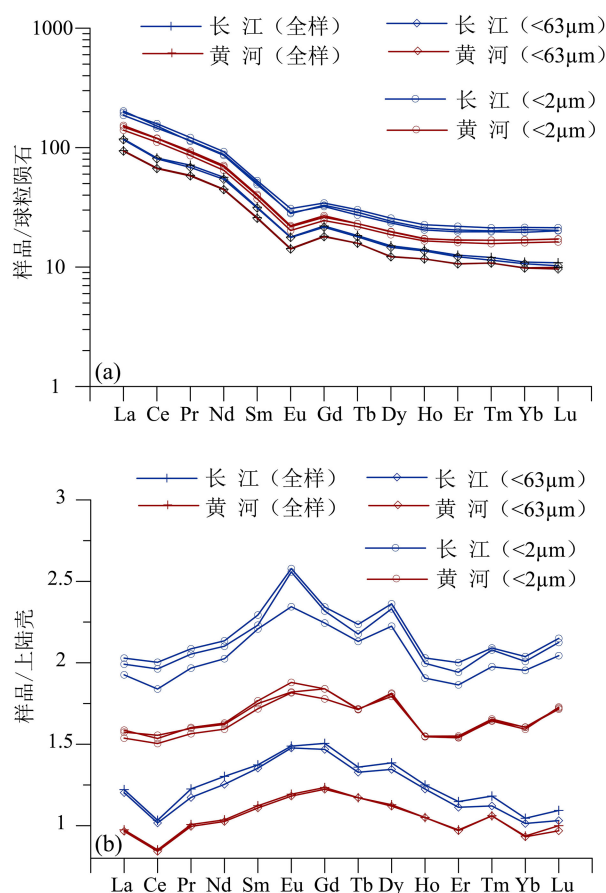


图 3 长江与黄河不同粒级沉积物稀土元素配分曲线 a. 球粒陨石标准化曲线, b. 上陆壳标准化曲线。

Fig.3 REE distribution curves of different grain-sized sediments of Yangtze and Yellow Rivers a. Chondrite standardized curves, b. Upper Continental Crust standardized curves.

在指标, 但是 Jung 等的研究指出 Mg/Al 和 Fe/Al 可能不能完全粒度效应^[22], 目前, 这种由沉积物粒度大小引起的元素含量的影响在以前的沉积物源研究中没有得到完全解决。

王金土指出 REE 赋存于 <2 μm 的黏土粒级沉积物中, Jung 等和 Lim 等研究表明黄海东南部和东海北部大陆架粗颗粒沉积物中稀土元素的高度富集, 稀土元素含量受到重矿物丰度的强烈限制^[23-26]。Yang 等研究了重矿物对 REE 含量及其配分模式的影响, 重矿物对河流沉积物中总稀土含量的贡献不足 20%, 黏土矿物依然是 REE 的主要载体, 沉积物中的 REE 主要赋存于黏土矿物中。因此, 在控制 REE 含量方面, 黏土矿物可能比重矿物更为重要^[27]。长江、黄河全样沉积物与 <63 μm 沉积物的 REE 组成及特征相近, 这可能表示长江与黄河沉积物中的碎屑矿物, 尤其是重矿物对沉积物的 REE 组成及特征的影响较小, 因此, 全样与 <63 μm 的沉积物的

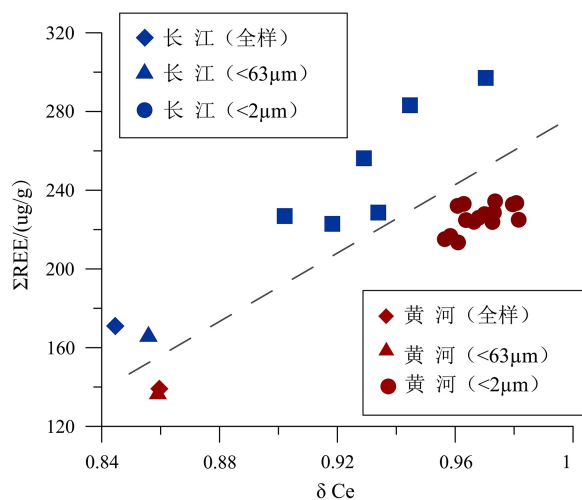


图 4 REE-δCe 判别图

Fig.4 Discrimination diagram of REE-δCe

REE 指标会对粒径不同、粒度组分含量差异较大的沉积物的物源判别产生偏差。陆架沉积物中的

表4 长江与黄河不同粒级沉积物稀土元素组成及参数
Table 4 REE contents and parameters in different sized sediments from the Yangtze and Yellow Rivers

	$\Sigma\text{REE}/(\mu\text{g/g})$	LREE/HREE	δEu	δCe	$(\text{La}/\text{Yb})_{\text{UCC}}$	$(\text{La}/\text{Sm})_{\text{UCC}}$	$(\text{Gd}/\text{Yb})_{\text{UCC}}$	数据来源
长江(全样)	170.95	8.43	0.66	0.84	1.17	0.89	1.44	[20]
长江($<63\mu\text{m}$)	167.10	8.48	0.67	0.85	1.19	0.89	1.45	[21]
长江($<2\mu\text{m}$)	243.57	8.75	0.68	0.93	0.99	0.91	1.12	本文
黄河(全样)	139.11	8.15	0.65	0.86	1.04	0.87	1.32	[20]
黄河($<63\mu\text{m}$)	137.76	8.12	0.65	0.86	1.04	0.87	1.31	[21]
黄河($<2\mu\text{m}$)	226.44	8.76	0.66	0.97	0.98	0.90	1.13	本文

REE 不是被黏土矿物表面吸附,而是存在于矿物晶体格架或矿物层间构造中,黏土粒级的 REE 更接近其物源区, $<2\mu\text{m}$ 的沉积物的 REE 组成与全样、 $<63\mu\text{m}$ 沉积物具有较大差异,可能成为长江黄河物源识别的有效指标。

2.3 长江、黄河黏土粒级沉积物元素组成的影响因素

长江、黄河沉积物母岩性质和源区物理、化学风化差异是控制沉积物地球化学特征的主要因素。长江流域岩性复杂,长江河流沉积物的元素组

成具有不均一性,主、微量元素的变异系数较高,茅昌平等通过对长江下游悬浮物 Sr-Nd 同位素研究显示,长江上游地区是长江入海泥沙的主要来源,其产沙量对长江下游悬浮物通量起着控制性作用^[28];何梦颖等对长江沉积物中的黏土矿物研究发现长江上游流域对中下游沉积物贡献较大,长江干流的黏土矿物面貌受到了上游支流的影响较大,长江上游地区是长江入海泥沙的主要来源^[29]。长江干流沉积物的 Sr-Nd 同位素组成也呈现明显的区域性变化规律: $\epsilon\text{Nd}(0)$ 从上游到下游先减后增,而 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 逐渐增大,在中游和下游略有降低(图 5a,b)。沉积

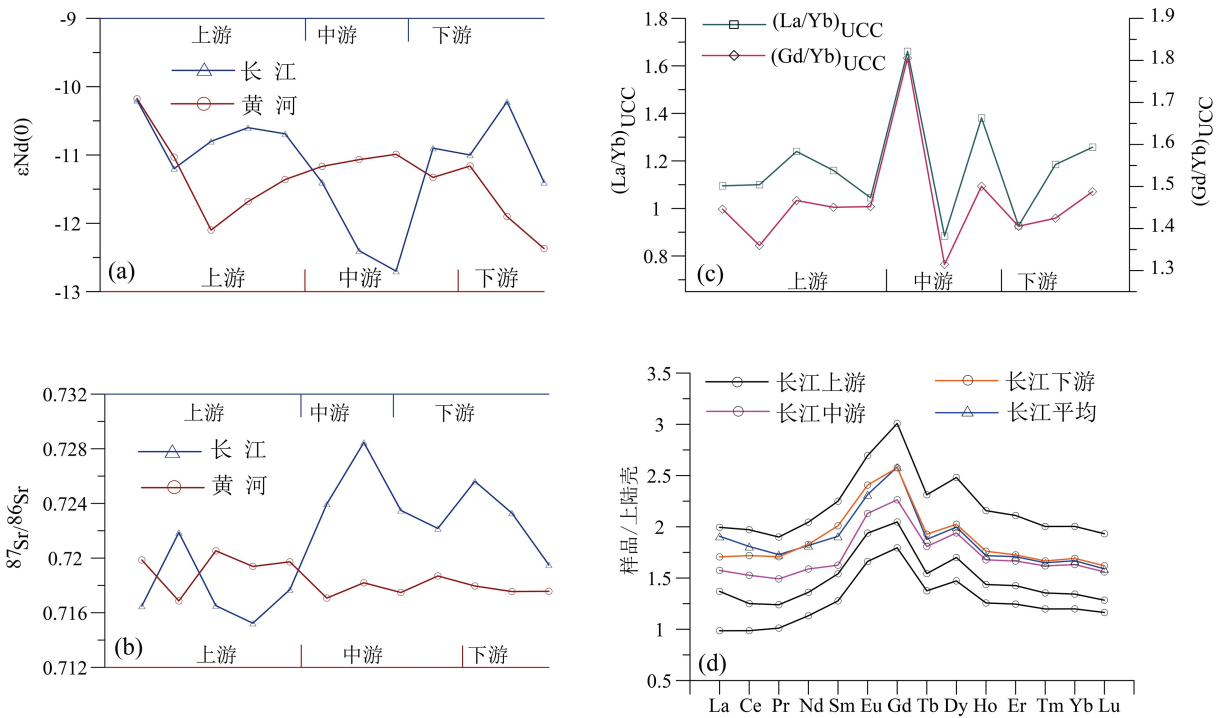


图5 长江干流沉积物 Sr-Nd 同位素、 $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{UCC}}$ 、 $(\text{Gd}/\text{Yb})_{\text{UCC}}$ 变化、上陆壳标准化曲线
(长江沉积物同位素数据来自 [30-31], 黄河沉积物同位素数据来自 [32], 长江沉积物 REE 数据来自 [33])

Fig.5 Sr-Nd isotope, $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{UCC}}$, $(\text{Gd}/\text{Yb})_{\text{UCC}}$, and upper continental crust standardized curves of sediments from the main stream of Yangtze (Sr-Nd isotope data of the Yangtze and Yellow Rivers sediments from [30-31] and [32], respectively, REE of Yangtze Sediment from [33])

物中的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值不仅受到地质背景的制约, 还受到化学风化强度的影响, 其比值随着化学风化强度的增强而增大^[31], 长江上游以古生代碳酸盐岩为主, 中下游以酸性变质岩和第四纪碎屑沉积为主, 自上游向下游化学风化强度逐渐增强^[31,34], 沉积物的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值逐渐变大。 $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{UCC}}$ 与 $(\text{Gd}/\text{Yb})_{\text{UCC}}$ 表现出上游和下游低, 中游相对较高的变化趋势(图 5c)。上陆壳标准化配分曲线显示, 长江上游沉积物的 REE 含量范围较大, 长江沉积物平均 REE 组成与下游河段沉积物相近(图 5d)。由于 REE 在风化过程及水动力分选过程中会重新分配, 使沉积物不直接继承其源岩的 REE 组成特征, 而成为源区风化物质平均 REE 组成的代表。长江流域位于长江克拉通和华南造山带, 地层自元古界至第四系均有出露, 源岩组成复杂^[33]。长江沉积物的 Sr-Nd 同位素组成与其地质背景有关, 长江上游广泛分布的喜马拉雅期和燕山期花岗岩以及峨眉山玄武岩使长江上游水系沉积物具有较高的 $\epsilon\text{Nd}(0)$ 值和较低的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, 而长江中下游出露的中新元古界浅变质岩和显生宙沉积岩具有较低的 $\epsilon\text{Nd}(0)$ 值和较高 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ^[33,35-36], 上游地区是长江入海泥沙的主要来源, 其产沙量对长江下游悬浮物通量起着控制性作用^[28], 所以下游沉积物的 Sr-Nd 同位素组成与上游沉积物相近, 这一特征在长江沉积物的黏土矿物特征及 REE 元素组成中也有体现。这些变化规律体现出长江河流沉积物组成的不均一性特征, 反映了长江水系不同子流域的源岩类型、化学组成特征和风化作用强弱等多因素的制约效应。

黄河发源于青藏高原, 流经黄土高原携带巨量沉积物入海, 是中国东部边缘海的重要物质来源。黄土高原对黄河沉积物的贡献高达 90%, 黄河沉积物主要继承了黄土的元素组成特征, 但却并不完全一样。黄河干流上游源头具有最高的 $\epsilon\text{Nd}(0)$ 值, 且与长江相同, 这可能与松潘甘孜地块的火成岩具有较高的 $\epsilon\text{Nd}(0)$ 值有关。由于其他低 $\epsilon\text{Nd}(0)$ 物质的沿程加入, 向黄河下游方向 $\epsilon\text{Nd}(0)$ 值逐渐降低, 黄土高原物质的加入使中游 $\epsilon\text{Nd}(0)$ 值升高, 下游华北克拉通物质具有极低的 $\epsilon\text{Nd}(0)$ 值, 由于近源物质的加入使下游 $\epsilon\text{Nd}(0)$ 值降低(图 5a), 这些变化规律体现了流域地质背景的差异^[10]。黄河沉积物的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值在整个干流中的变化趋势表现为: 上游较高, 中游和下游相对较低, 且明显低于长江(图 5b)。这一变化规律表明, 物源对 Sr 同位素的组成影响较大, 具有较低 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值的黄土沉积物对黄河中下游沉积物的贡献较大。黄河位于华北克拉通, 是世界

上最古老的太古宙克拉通之一, 黄河流域 90% 的泥沙来自黄河中游广泛分布的黄土沉积, 这是其沉积物中 Sr-Nd 同位素组成与长江沉积物存在较大差异的主要原因^[10,37]。

地表岩石的矿物组成和元素组成在风化过程中都会发生改变, 化学风化是引起河流沉积物相对其源岩发生地球化学分异的重要因素^[13]。伴随着风化过程, Na、Ca、K 等元素以离子形式随地表流体大量淋失, 同时一种或几种黏土矿物开始形成, 风化产物中 Al_2O_3 的含量变高^[38]。化学风化的强度受到季风气候的影响, 导致河流沉积物地球化学成分的时空不均一性, 改变河流沉积物源汇过程, 在构造、季风气候和人为活动的相互作用控制下, 长江大流域河流沉积物的源汇过程可能非常复杂, Bi 等使用地球化学和 Sr-Nd 同位素方法研究了全新世长江沉积物从源到汇的变化过程, 提出季风气候导致早全新世沉积物源运输模式的变化, 流域季风降水锋的季节性变化可导致长江沉积物的优势物源区向河口和边缘海转移^[39]。亚洲季风强度的变化, 特别是大河流域降雨的空间和季节变化, 可能是驱动流域物源变化的首要动力。因此, 季风气候控制下的化学风化强度会影响河流不同物源区物质的剥蚀速率、泥沙供应及输运效率, 对河流沉积物的组成产生深远的影响, 使河流沉积物的地球化学特征发生改变^[40]。

2.4 长江、黄河河流入海沉积物的物源属性

河流源汇系统对外部驱动响应机制极为复杂, 对应沉积物产生、输运和沉积的整个过程, 坡积物、冲积扇、河道及河漫滩等不同沉积单元都对气候变化及人类活动有不同时空尺度的反馈和响应^[41]。黄河和长江是受人类活动影响的大河, 人类活动已经成为与自然营力相当的新的地质营力, 对河流沉积物通量和组成结构也产生重要影响^[42]。因此, 充分认识到河流沉积物组成的不均一性, 掌握河流沉积物的组成特征, 建立具有“排他性”的物源指标体系, 对边缘海沉积物物源源识别以及河流沉积物源—汇过程的研究具有重要意义。

沉积物的地球化学指纹是追踪物源区的有效指标, REE 在表生环境中非常稳定, 在河流中主要以碎屑态搬运, 沉积物中 REE 组成及分布模式主要取决于源岩, 而受风化剥蚀、搬运、水动力、沉积、成岩及变质作用影响小, 因而 REE 常用作为沉积物的物源示踪指标^[9-10]。长江与黄河沉积物的 REE 组成及特征受多方面因素控制。黄河沉积物继承了

黄土的地球化学特征, REE 含量偏低, 黄河流域以物理风化为主, 风化过程中 REE 不易产生分馏, 黄河沉积物的 δEu 、 δCe 、 $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{UCC}}$ 、 $(\text{La}/\text{Sm})_{\text{UCC}}$ 、 $(\text{Gd}/\text{Yb})_{\text{UCC}}$ 值较为接近, 也反映了黄河沉积物的物质来源单一, REE 变化幅度较小^[10]。长江流域面积广阔, 支流水系庞大, 流域内从上太古界深变质岩到全新世河湖相沉积均有出露, 还有太古宙至新生代的各类火成岩出露^[30]。长江流域源岩种类复杂, 沉积物源众多, 复杂地质背景决定了长江沉积物中的 REE 含量变化高于黄河沉积物。长江流域化学风化作用强烈, 土壤呈弱酸性, Ce 易迁移, Ce 异常稍大于黄河沉积物。长江沉积物的 Sr-Nd 同位素组成、 $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{UCC}}$ 、 $(\text{Gd}/\text{Yb})_{\text{UCC}}$ 、 δCe 值变化范围较大, 从上游到下游沉积物 REE 特征变化较大, 反映出长江沉积物物源复杂多变。沉积物的地球化学组成受沉积物“粒级效应”的强烈制约, REE 主要赋存于黏土粒级沉积物中, 通过对比 3 个粒级(全样、 $<63\ \mu\text{m}$ 、 $<2\ \mu\text{m}$)沉积物中 REE 组成发现, 全样与 $<63\ \mu\text{m}$ 沉积物的 REE 组成及特征相近, 而与 $<2\ \mu\text{m}$ 的沉积物差异显著。黏土粒级沉积物($<2\ \mu\text{m}$)能够代表其物源区现代风化产物的平均组成, 并且它的 REE 组成更接近其物源区^[32,43], 长江 $<2\ \mu\text{m}$ 的沉积物的 REE 含量比黄河高, 更加富集中稀土元素, 且具有较强的 Eu 正异常(图 2)。因此, $<2\ \mu\text{m}$ 的黏土粒级沉积物的 REE 可以作为长江与黄河物质判识的地化指标。

3 结论

(1) 长江与黄河黏土粒级沉积物元素组成明显不同。长江沉积物相对富集 Al_2O_3 、 K_2O 、 Fe_2O_3 、 Ti_2O 等常量元素, 以及 Cr、V、Li、Zn、Ni 和 Rb 等微量元素, Co、Cu、Ga、Cs、Pb 含量略高于黄河沉积物, 黄河沉积物则以高 Ca、Sr 和 Ba 为特征。长江沉积物中绝大多数元素的变异系数均高于黄河沉积物, 反映长江沉积物元素含量变化大, 而黄河沉积物中的元素含量较为集中。

(2) 长江与黄河黏土粒级沉积物的稀土元素的分馏程度相同, 具有轻稀土元素富集、重稀土元素亏损的右倾的球粒陨石标准化配分模式, 上陆壳标准化配分模式为稀土元素富集。长江沉积物的稀土元素含量高于黄河, 黄河沉积物的 Ce 负异常和 Eu 正异常均弱于长江沉积物。长江与黄河 3 个粒级(全样、 $<63\ \mu\text{m}$ 、 $<2\ \mu\text{m}$)的沉积物表现出不同的 REE 组成及特征, 黏土粒级沉积物的稀土元素更

接近其物源区, $<2\ \mu\text{m}$ 的黏土粒级沉积物的 REE 可以作为长江与黄河物质判识的地化指标。长江与黄河沉积物在 REE- δCe 判别图中区分效果明显, 可以作为长江、黄河入海沉积物的判别指标。

(3) 长江与黄河黏土粒级沉积物的地球化学特征受源区岩石类型、化学风化、水动力分选等因素的控制。长江流域复杂的地质背景与黄河流域黄土为主的物源区特征决定了长江沉积物中元素含量变化明显地大于黄河沉积物。化学风化引起河流沉积物相对其源岩发生地球化学分异, 水动力分选使矿物在不同粒级沉积物中富集, 从而引起地球化学组成在不同粒级沉积物中的分异。

参考文献 (References)

- [1] 胡邦琦, 李军, 李国刚, 等. 长江和黄河入海沉积物的物源识别研究进展[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2011, 31(6): 147-156. [HU Bangqi, LI Jun, LI Guogang, et al. Distinguishing the Changjiang and Huanghe sediments: a review [J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 2011, 31(6): 147-156.]
- [2] 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 Reviews, 2003, 63(1-2): 93-120.
- [3] 杨守业. 亚洲主要河流的沉积地球化学示踪研究进展[J]. 地球科学进展, 2006, 21(6): 648-655. [YANG Shouye. Advances in sedimentary geochemistry and tracing applications of Asian rivers [J]. Advances in Earth Science, 2006, 21(6): 648-655.]
- [4] 杨守业, 韦刚健, 石学法. 地球化学方法示踪东亚大陆边缘源汇沉积过程与环境演变[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2015, 34(5): 902-910. [YANG Shouye, WEI Gangjian, SHI Xuefa. Geochemical approaches of tracing source-to-sink sediment processes and environmental changes at the East Asian continental margin [J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2015, 34(5): 902-910.]
- [5] 赵一阳, 鄢明才. 黄河、长江、中国浅海沉积物化学元素丰度比较[J]. 科学通报, 1992, 37(23): 1991-1994. [ZHAO Yiyang, YAN Mingcai. Abundance of chemical elements in sediments from the Huanghe river, the Changjiang river and the continental shelf of China [J]. Chinese Science Bulletin, 1992, 37(23): 1991-1994.]
- [6] 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. Geochemistry of sediments of the China shelf sea[M]. Beijing: Science Press, 1994.]
- [7] 蓝先洪, 王红霞, 李日辉, 等. 南黄海沉积物常量元素组成及物源分析[J]. 地学前缘, 2007, 14(4): 197-203. [LAN Xianhong, WANG Hongxia, LI Rihui, et al. Major elements composition and provenance analysis in the sediments of the South Yellow Sea [J]. Earth Science Frontiers, 2007, 14(4): 197-203.]
- [8] 蓝先洪, 梅西, 李日辉, 等. 晚更新世以来南黄海北部泥质区沉积物元素的分布及来源分析[J]. 现代地质, 2015, 29(4): 777-788. [LAN Xianhong, MEI Xi, LI Rihui, et al. Distribution and source

- analysis of elements from sediments in the Northern South Yellow Sea since the late Pleistocene [J]. *Geoscience*, 2015, 29(4): 777-788.]
- [9] 赵一阳, 王金士, 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. [ZHAN Yiyang, WANG Jintu, QIN Chaoyang, et al. Rare-earth elements in continental shelf sediments of the China seas [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 1990, 8(1): 37-43.]
- [10] 鄢明才, 迟清华, 顾铁新, 等. 中国东部上地壳化学组成 [J]. *中国科学 (D 辑)*, 1997, 40(5): 530-539. [YAN Mingcai, CHI Qinghua, GU Tiexin, et al. Chemical composition of upper crust in eastern China [J]. *Science in China Series D: Earth Sciences*, 1997, 40(5): 530-539.]
- [11] 杨守业, 李从先. 长江与黄河沉积物元素组成及地质背景 [J]. 海洋地质与第四纪地质, 1999, 19(2): 19-26. [YANG Shouye, LI Congxian. Characteristic element compositions of the Yangtze and the Yellow River sediments and their geological background [J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 1999, 19(2): 19-26.]
- [12] 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. Research progress in REE tracer for sediment source [J]. *Advance in Earth Sciences*, 1999, 14(2): 164-167.]
- [13] McLennan S M. Weathering and global denudation [J]. *The Journal of Geology*, 1993, 101(2): 295-303.
- [14] Bouchez J, Gaillardet J, France C, et al. Grain size control of river suspended sediment geochemistry: Clues from Amazon River depth profiles [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2011, 12(3): Q03008.
- [15] Garzanti E, Andó S, France-Lanord C, et al. Mineralogical and chemical variability of fluvial sediments 2. Suspended-load silt (Ganga-Brahmaputra, Bangladesh) [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2011, 302(1-2): 107-120.
- [16] Resentini A, Malusà M G, Garzanti E. MinSORTING: An Excel® worksheet for modelling mineral grain-size distribution in sediments, with application to detrital geochronology and provenance studies [J]. *Computers & Geosciences*, 2013, 59: 90-97.
- [17] Garzanti E, Resentini A. Provenance control on chemical indices of weathering (Taiwan river sands) [J]. *Sedimentary Geology*, 2015, 336: 81-95.
- [18] Garzanti E, Andò S, Padoan M, et al. The modern Nile sediment system: Processes and products [J]. *Quaternary Science Reviews*, 2015, 130: 9-56.
- [19] 韩宗珠, 艾丽娜, 陈筱林, 等. 南黄海泥质区西北缘B01孔黏土粒级沉积物地球化学特征及其物质来源的识别 [J]. 中国海洋大学学报: 自然科学版, 2016, 46(10): 82-91. [HAN Zongzhu, AI Li'na, CHEN Xiaolin, et al. Geochemical characteristics of sediments and provenance of B01 core in northwest margin of South Yellow Sea mud area [J]. *Periodical of Ocean University of China*, 2016, 46(10): 82-91.]
- [20] 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]. *Geochemica*, 1999, 28(4): 374-380.]
- [21] 杨守业, 李从先. 元素地球化学特征的多元统计方法研究——长江与黄河沉积物元素地球化学研究 [J]. 矿物岩石, 1999, 19(1): 63-67. [YANG Shouye, LI Congxian. Multiple statistic study of element geochemical characteristics element geochemical study on the Changjiang and Huanghe sediments [J]. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 1999, 19(1): 63-67.]
- [22] Jung H S, Lim D, Jeong D H, et al. Discrimination of sediment provenance in the Yellow Sea: Secondary grain-size effect and REE proxy [J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2016, 123: 78-84.
- [23] Jung H S, Lim D, Choi J Y, et al. Rare earth element compositions of core sediments from the shelf of the South Sea, Korea: Their controls and origins [J]. *Continental Shelf Research*, 2012, 48: 75-86.
- [24] Lim D, Choi J Y, Shin H H, et al. Multielement geochemistry of offshore sediments in the southeastern Yellow Sea and implications for sediment origin and dispersal [J]. *Quaternary International*, 2013, 298: 196-206.
- [25] Lim D, Jung H S, Choi J Y. REE partitioning in riverine sediments around the Yellow Sea and its importance in shelf sediment provenance [J]. *Marine Geology*, 2014, 357: 12-24.
- [26] 王金士. 黄海表层沉积物稀土元素地球化学 [J]. *地球化学*, 1990(1): 44-53. [WANG Jintu. REE geochemistry of surficial sediments from the Yellow sea of China [J]. *Geochemica*, 1990(1): 44-53.]
- [27] Yang S Y, Jung H S, Choi M S, et al. The rare earth element compositions of the Changjiang (Yangtze) and Huanghe (Yellow) river sediments [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2002, 201(2): 407-419.
- [28] 茅昌平, 陈骏, 袁旭音, 等. 长江下游悬浮物Sr-Nd同位素组成的季节性变化与物源示踪 [J]. *科学通报*, 2011, 56(22): 2371-2378. [MAO Changping, CHEN Jun, YUAN Xuyin, et al. Seasonal variations in the Sr-Nd isotopic compositions of suspended particulate matter in the lower Changjiang River: Provenance and erosion constraints [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2011, 56(22): 2371-2378.]
- [29] 何梦颖, 郑洪波, 黄湘通, 等. 长江流域沉积物黏土矿物组合特征及物源指示意义 [J]. 沉积学报, 2011, 29(3): 544-551. [HE Mengying, ZHENG Hongbo, HUANG Xiangtong, et al. Clay mineral assemblages in the Yangtze drainage and provenance implications [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2011, 29(3): 544-551.]
- [30] 杨守业, 蒋少涌, 凌洪飞, 等. 长江河流沉积物Sr-Nd同位素组成与物源示踪 [J]. *中国科学 D 辑: 地球科学*, 2007, 50(10): 1556-1565. [YANG Shouye, JIANG Shaoyong, LING Hongfei, et al. Sr-Nd isotopic compositions of the Changjiang sediments: Implications for tracing sediment sources [J]. *Science in China Series D: Earth Sciences*, 2007, 50(10): 1556-1565.]
- [31] Meng X W, Liu Y G, Shi X F, et al. Nd and Sr isotopic compositions of sediments from the Yellow and Yangtze Rivers: Implications for partitioning tectonic terranes and crust weathering of the Central and Southeast China [J]. *Frontiers of Earth Science in China*, 2008, 2(4): 418-426.
- [32] 郭玉龙. 地球化学方法示踪中国东部入海河流沉积物物质组成的不均一性 [D]. 上海: 同济大学, 2018. [GUO Yulong. Geochemical approaches for compositional heterogeneity of sediments from rivers in East China [D]. Shanghai: Tongji University, 2018.]

- [33] 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. [YANG Shouye, WANG Zhongbo. Rare Earth Element compositions of the sediments from the major tributaries and the main stream of the Changjiang River [J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2011, 30(1): 31-39.]
- [34] 罗超, 郑洪波, 吴卫华, 等. 长江河水⁸⁷Sr/⁸⁶Sr值的季节性变化及其指示意义: 以长江大通站为例[J]. *地球科学进展*, 2014, 29(7): 835-843. [LUO Chao, ZHEGN Hongbo, WU Weihua, et al. Temporal variation in Sr and ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr of Yangtze river: an example from datong hydrological station [J]. *Advances in Earth Science*, 2014, 29(7): 835-843.]
- [35] 张玉泉, 谢应雯, 李献华, 等. 青藏高原东部钾玄武岩系岩浆岩同位素特征: 岩石成因及其构造意义[J]. *中国科学(D辑)*, 2000, 30(5): 493-498. [ZHAGN Yuquan, XIE Yingwen, LI Xianhua, et al. Isotopic characteristics of magmatic rocks of the potassium basaltic series in the eastern Qinghai-Tibet Plateau: petrogenesis and tectonic significance [J]. *Science in China: Geoscience*, 2000, 30(5): 493-498.]
- [36] 张招崇, 王福生. 峨眉山玄武岩Sr、Nd、Pb同位素特征及其物源探讨[J]. *地球科学—中国地质大学学报*, 2003, 28(4): 431-439. [ZHANG Zhaochong, WANG Fusheng. Sr, Nd and Pb isotopic characteristics of Emeishan basalt province and discussion on their source region [J]. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 2003, 28(4): 431-439.]
- [37] 孟宪伟, 杜德文, 陈志华, 等. 长江、黄河流域泛滥平原细粒沉积物⁸⁷Sr/⁸⁶Sr空间变异的制约因素及其物源示踪意义[J]. *地球化学*, 2000, 29(6): 562-570. [MENG Xianwei, DU Dewen, CHEN Zhihua, et al. Factors controlling spatial variation of ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr in the fine-grained sediments from the overbanks of the Yellow River and Yangtze River and its implication for provenance of marine sediments [J]. *Geochimica*, 2000, 29(6): 562-570.]
- [38] Nesbitt H W, Markovics G, Price R C. Chemical processes affecting alkalis and alkaline earths during continental weathering [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1980, 44(11): 1659-1666.
- [39] Bi L, Yang S Y, Zhao Y, et al. Provenance study of the holocene sediments in the Changjiang (Yangtze River) Estuary and inner shelf of the East China Sea [J]. *Quaternary International*, 2016, 441: 147-161.
- [40] Bentley S J Jr, Blum M D, Maloney J, et al. The Mississippi river source-to-sink system: perspectives on tectonic, climatic, and anthropogenic influences, Miocene to anthropocene [J]. *Earth-Science Reviews*, 2016, 153: 139-174.
- [41] Hoffmann T, Thorndycraft V R, Brown A G, et al. Human impact on fluvial regimes and sediment flux during the Holocene: Review and future research agenda [J]. *Global and Planetary Change*, 2010, 72(3): 87-98.
- [42] Walling D E, Fang D. Recent trends in the suspended sediment loads of the world's rivers [J]. *Global and Planetary Change*, 2003, 39(1-2): 111-126.
- [43] 赵一阳, 鄢明才, 李安春, 等. 中国近海沿岸泥的地球化学特征及其指示意义[J]. *中国地质*, 2002, 29(2): 181-185. [ZHAO Yiyang, YAN Mingcai, LI Anchun, et al. Geochemistry of muds along the coast of China and their significance [J]. *Geology in China*, 2002, 29(2): 181-185.]