

DOI: 10.16562/j.cnki.0256-1492.2018041601

台湾东黑潮主流区近千年来沉积物稀土元素的变化特征与来源

王越奇^{1,2,3,4}, 宋金明^{1,2,3,4}, 袁华茂^{1,2,3,4}, 李学刚^{1,2,3,4}, 李宁^{1,2,3,4}, 王启栋^{1,2,3,4}

1.中国科学院海洋研究所海洋生态与环境科学重点实验室, 青岛 266071

2.中国科学院大学, 北京 100049

3.青岛海洋科学与技术国家实验室海洋生态与环境科学功能实验室, 青岛 266237

4.中国科学院海洋大科学研究中心, 青岛 266071

摘要:基于沉积物 AMS¹⁴C 定年, 研究了近千年来台湾以东黑潮主流区沉积物的稀土元素组成变化特征及赋存形态, 探讨了该区近千年来稀土来源。台湾东黑潮主流区近千年来沉积物中稀土元素总量平均为 119.82 μg/g, 低于上陆壳和中国黄土的稀土元素平均含量, 与冲绳海槽较为接近; 轻重稀土元素比值平均为 11.30, 明显富集轻稀土, 具有明显的陆源属性。研究区沉积物稀土元素对球粒陨石和上地壳标准化配分模式均表现为轻稀土富集重稀土相对亏损, 且具有弱的 Ce 正异常。根据定年结果及稀土元素变化特征趋势将柱状沉积物分为 3 层: 0~8.5、8.5~21.5 和 21.5~30 cm, 随深度增加稀土元素总量的平均值逐渐增大, 轻重稀土元素比值逐渐减小, Ce 正异常程度逐渐减弱。稀土元素赋存形态分析表明, La、Ce、Pr、Nd 4 种轻稀土元素主要为天然陆源, 其他稀土元素受氧化还原环境影响相对较大。稀土元素主要存在于残渣态中, 其次为铁锰氧化物结合态, 残渣态对台湾以东黑潮主流区沉积物中总稀土元素的配分模式起决定性作用, 也是造成 Ce 正异常的关键赋存形态。近千年来沉积物中稀土元素变化与沉积物粒度关系不大, 物质来源较为稳定, 台湾东部河流输入是研究区沉积物中稀土元素的最重要来源, 亚洲大陆风尘输送对稀土元素的贡献较小。

关键词:稀土元素; 物源; 形态; 沉积物; 台湾东黑潮主流区

中图分类号: P736.4

文献标识码: A

Variation in rare earth elements and provenances of the sediments along the Kuroshio mainstream to the east of Taiwan over the past millennium

WANG Yueqi^{1,2,3,4}, SONG Jinming^{1,2,3,4}, YUAN Huamao^{1,2,3,4}, LI Xuegang^{1,2,3,4}, LI Ning^{1,2,3,4}, WANG Qidong^{1,2,3,4}

1. CAS Key Laboratory of Ecology and Environmental Sciences, Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

3. Function Laboratory of Marine Ecology and Environmental Sciences, Qingdao National Laboratory for Marine Science and Technology, Qingdao 266237, China

4. Center for Ocean Mega-Science, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China

Abstract: Rare earth elements (REE) and their fractions in the sediments of Kuroshio mainstream off eastern Taiwan were determined to reveal the REE geochemical characteristics and provenances of the sediments for the past millennium. AMS¹⁴C is used for dating. The average ratio of light REE to heavy REE (LREE/HREE) is 11.30 in the sediments of research core, obviously enriched in light REE. The average total REE content is 119.82 ppm, which was under the REE abundance of upper continental crust (UCC) and China loess, and close to the figure of Okinawa Trough. The chondrite-normalized REE patterns and the UCC-normalized REE patterns show a similar trend: light REE enriched with slightly positive Ce anomalies. The research core may be subdivided into three layers according to the chronohorizon and variation trend of REE: 0~8.5 cm, 8.5~21.5 cm, 21.5~30 cm respectively. The average REE contents increase with depth, while the LREE/HREE

资助项目:深海专项(预研)“深海典型生境生物多样性与生态系统”(2016ASKJ14); 山东省-国家基金委联合基金“海洋生态环境变化的生物地球化学机制”(U1606404); 中国科学院创新先导专项项目“黑潮向近海生源要素的输送”(XDA11020102)

作者简介:王越奇(1992—), 女, 博士生, 从事海洋生物地球化学研究, E-mail: iocaswyq@163.com

通讯作者:宋金明(1964—), 男, 研究员, 主要从事研究海洋生物地球化学, E-mail: jmsong@qdio.ac.cn

收稿日期:2018-04-16; **改回日期:**2018-06-19. 蔡秋蓉编辑

ratio decrease and the extent of positive Ce anomalies weaken with depth. The results of REE fractionation show that La, Ce, Pr and Nd come from terrigenous sources, as the other REEs are susceptible to the oxidation-deoxidation conditions. The residual fractions of the sediments of the research area are mainly the uppermost fractions of REE, and followed by the Fe/Mn-oxides fractions as the second. Facts show that the residual fraction of REE play a decisive role in the total REE patterns of the Kuroshio mainstream sediments, as well as the key factor of positive Ce anomalies in the total REE. The REE features show no obvious relations with grain size, and the provenance of REE was relatively stable over the past millennium. It is inferred that the rivers input from eastern Taiwan was the most important source of REE in the sediments of the research area, and input from East Asian monsoon subordinates.

Key words: rare earth element; provenance; fraction; sediment; eastern Taiwan

台湾以东黑潮流域是黑潮源区的重要组成部分,连接中国东海大陆架与西菲律宾海^[1],具有从陆架环境向深海过渡的特征。研究黑潮源区沉积特征及环境演化过程有助于揭示热带西太平洋气候变化与中高纬度近岸海域气候变化的遥相关关系。台湾造山带是由菲律宾海板块与欧亚大陆板块碰撞形成的,其弧-陆汇聚特征相比西太平洋的其他弧-陆碰撞体系更复杂,受到国内外学者广泛关注^[2-4]。台湾以东黑潮主流区沉积环境较为复杂,台湾东部河流长度短、坡度大、水流急^[5],使得台湾以东海域具有发达的沟谷体系,如台东峡谷、奇美峡谷和花莲峡谷等,为陆源物质向深海输送提供了通道^[6]。另外,东亚季风所携带的风尘物质和黑潮的水动力条件对台湾以东海域的沉积环境有重要影响^[7]。迄今为止,对台湾及其邻近海域沉积物的研究多集中在台湾西部陆坡和台湾海峡等区域,物质来源研究已经较为成熟。台湾海峡表层沉积物的黏土矿物研究^[8]表明,长江、福建和台湾河流是沉积物中黏土矿物的主要来源,并指出吕宋岛的物质也可能通过黑潮分支输送至台湾海峡。通过对台湾海峡表层沉积物的粒度和矿物组成进行研究^[9],提出海峡两岸的侵蚀和剥蚀物质、韩江及浙闽沿岸流也是台湾海峡沉积物的重要物质来源。相对而言,对台湾以东黑潮主流区沉积物的研究较少,尤其缺乏千年尺度的物源示踪研究。

稀土元素组成及元素赋存形态研究在探讨海洋沉积物成因与物质来源上有重要应用^[10-12]。早期对台湾浅滩沉积物中稀土元素的研究^[13]表明,稀土元素含量受粒度效应和矿物成分影响,该海域表层沉积物是临海大陆壳岩石风化的产物;通过对冲绳海槽中段表层沉积物中稀土元素特征的研究^[14],有效地定性识别出陆源物质、火山物质和生物源物质的空间分布情况;在菲律宾海海域,稀土元素组成及其地球化学特征也广泛用于探究研究区沉积特征和物质来源^[12, 15, 16],但对台湾以东海域沉积物的稀土元素特征研究还十分匮乏。基于以上思路,本文以台

湾东黑潮主流径上的柱状沉积物为研究对象,以 AMS¹⁴C 定年结果为基础,对沉积物粒度、稀土元素地球化学特征及其赋存形态进行研究,通过与其潜在物源区稀土元素的比较,探讨近千年来研究区沉积物稀土元素物质来源及变化特征。

1 材料与方法

研究区沉积物位于台湾以东黑潮主流区(图 1),坐标为 24° 5.7084' N、122° 20.268' E,水深 2893m。柱状沉积物样品由中国科学院海洋研究所“科学号”考察船在 2014 年采集,柱状沉积物长 30cm,保存于 4℃ 库中。考虑到深层沉积物相对表层的压实作用,按照前 8cm 每隔 0.5cm 取样,后 22cm 每隔 1cm 取样,共得到 38 个沉积物样品。

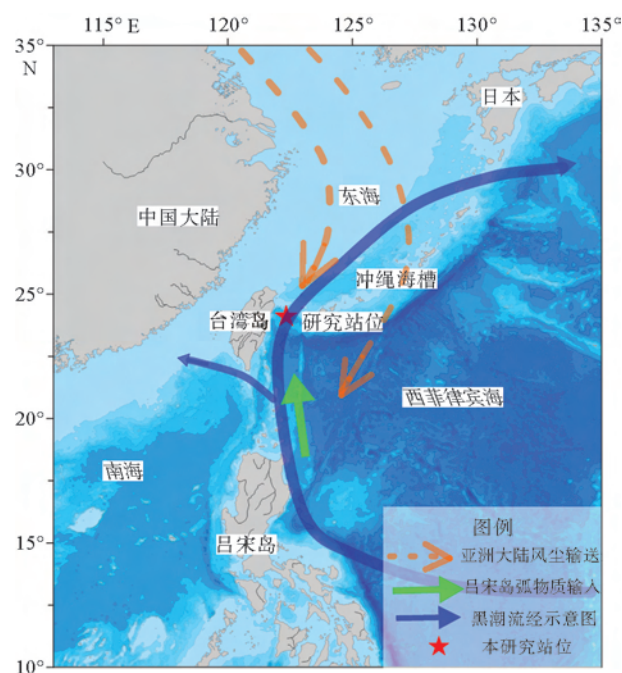


图 1 研究站位及海底地形示意图

Fig.1 Submarine topographic map of the research area

选取6个层位的沉积物样品挑选其中的有孔虫,在美国 Woods Hole 海洋研究所进行 AMS¹⁴C 定年分析,原始数据利用 2013INTCAL 软件进行日历年龄校正。粒度测试在中国科学院海洋研究所使用 Cilas1190L 激光粒度分析仪测定,测试范围为 0.04~2500 μm ,粒度数据使用 McManus 矩法公式^[17]计算。

对稀土元素总量测定先准确称取 25.0mg 烘干的样品于 Teflon 罐中,加入混合酸 $\text{HNO}_3\text{-HF-HClO}_3$ (5:3:2),在 120 $^\circ\text{C}$ 电加热板上加热蒸干,冷却后加入 2mL 2%的 HNO_3 溶解样品,用高纯水定容至 50mL。对稀土元素不同赋存形态的连续分级提取使用 BCR 三步提取方法^[18],即利用化学试剂分级提取沉积物中稀土元素的碳酸盐结合态 F1、铁锰氧化物结合态 F2、有机结合态 F3 和残渣态 F4,实验所用试剂均为优级纯。稀土元素总量和各赋存形态含量的测定均在中国科学院海洋研究所海洋生物地球化学实验室使用美国 Thermo 公司产 iCAP Q 型号电感耦合等离子体质谱仪测得,相对偏差小于 3%。测定的稀土元素包括 La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Tb、Lu。

2 结果与讨论

2.1 稀土元素含量与分布模式

台湾以东黑潮主流区沉积物中稀土元素总量的

变化范围为 99.78 ~ 148.16 $\mu\text{g/g}$,平均为 119.82 $\mu\text{g/g}$,明显区别于深海黏土的稀土总量 (411 $\mu\text{g/g}$) 和大洋中脊玄武岩的稀土总量 (36.14 $\mu\text{g/g}$)^[19],且稍低于上陆壳的稀土总量 (148 $\mu\text{g/g}$) 和中国黄土 (171 $\mu\text{g/g}$)^[20],与冲绳海槽沉积物的稀土总量 (123.3 $\mu\text{g/g}$) 相近^[21]。柱状沉积物中 LREE/HREE 比值 (LREE 元素包括 La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu, HREE 包括 Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Tb、Lu) 变化范围在 9.84 ~ 11.62 之间,平均为 11.30,与台湾河流的轻重稀土比值变化范围 (7.48 ~ 13.03)^[22] 和中国南海沉积物的轻重稀土比值 (10.77)^[21] 较为接近,轻稀土富集特征明显。

AMS¹⁴C 测年的结果显示,本研究柱状沉积物样品记录了台湾以东黑潮主流区近千年来的沉积历史 (图 2),由地层年代、沉积物粒度特征和稀土元素垂直变化趋势将该柱状沉积物划分为 3 层:0~8.5 (A 层)、8.5~21.5 (B 层) 和 21.5~30cm (C 层),分别对应 1808AD 至今、1337AD—1808AD 和 1143AD—1337AD。各层沉积物的稀土元素含量及其他典型沉积物样品稀土元素含量如表 1 所示。A 层沉积物 REE 平均值为 116.56 $\mu\text{g/g}$, LREE/HREE 平均值为 11.76; B 层沉积物 REE 平均值为 120.38 $\mu\text{g/g}$, LREE/HREE 平均值为 11.69; C 层沉积物 REE 平均值为 128.04 $\mu\text{g/g}$, LREE/HREE 平均值为 11.04。可以发现,从平均水平来看,随深度增加稀土元素总量逐渐增大,而轻重稀土元素比值逐渐减小;另外, A 层与 B 层沉积物中稀土元素总

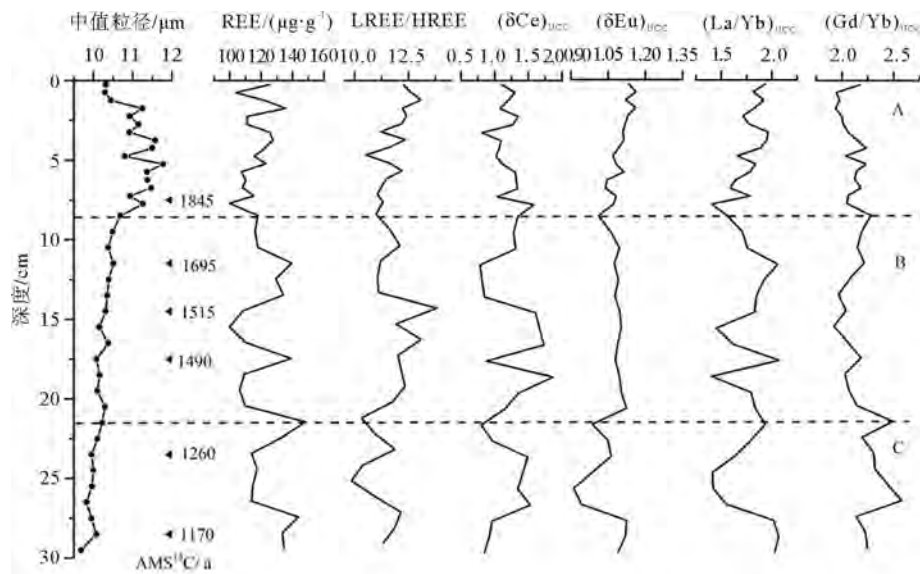


图 2 柱状沉积物稀土元素参数与中值粒径垂直变化

Fig.2 Vertical variation in rare earth element parameters and mean grain size of the core sediments

表 1 不同沉积层次沉积物与邻近海域沉积物稀土元素含量(μg/g)及特征参数

Table 1 Contents (μg/g) of REE and related parameters of from core sediments of different layers and surrounding areas

层位/cm 及样品	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	REE	LREE/ HREE
0~0.5	25.77	58.36	5.62	21.13	4.12	0.94	3.67	0.47	2.41	0.43	1.19	0.16	0.98	0.15	125.40	12.25
0.5~1	20.58	52.54	4.13	15.22	3.08	0.72	2.79	0.38	2.02	0.37	0.97	0.14	0.83	0.13	103.89	12.62
1~1.5	24.99	59.73	5.15	18.88	3.73	0.83	3.26	0.42	2.22	0.40	1.09	0.15	0.95	0.15	121.96	13.09
1.5~2	28.14	62.46	6.16	23.22	4.52	1.02	3.78	0.51	2.69	0.49	1.33	0.18	1.13	0.17	135.80	12.21
2~2.5	21.13	56.88	4.40	16.29	3.32	0.77	3.12	0.41	2.13	0.38	1.06	0.14	0.90	0.14	111.07	12.40
2.5~3	21.92	55.02	4.45	16.82	3.38	0.78	3.15	0.41	2.17	0.39	1.08	0.15	0.91	0.15	110.76	12.18
3~3.5	29.43	49.32	6.53	24.21	4.65	1.01	3.91	0.51	2.64	0.47	1.31	0.18	1.10	0.18	125.43	11.19
3.5~4	26.61	59.11	5.72	21.28	4.22	0.94	3.71	0.47	2.41	0.43	1.21	0.16	1.00	0.16	127.41	12.36
4~4.5	25.66	55.67	5.53	21.01	4.15	0.93	3.85	0.47	2.40	0.43	1.25	0.16	1.00	0.16	122.66	11.62
4.5~5	24.67	51.14	5.28	19.58	4.08	0.90	3.83	0.48	2.51	0.45	1.33	0.18	1.09	0.18	115.72	10.51
5~5.5	25.21	57.50	5.37	20.07	4.10	0.92	3.88	0.47	2.41	0.43	1.23	0.16	1.01	0.16	122.93	11.60
5.5~6	20.80	53.91	4.25	16.09	3.27	0.76	3.16	0.40	2.03	0.37	1.04	0.14	0.85	0.14	107.20	12.20
6~6.5	21.47	55.62	4.29	16.01	3.20	0.75	3.52	0.41	2.12	0.39	1.13	0.15	0.96	0.15	110.17	11.49
6.5~7	20.37	54.64	4.25	15.98	3.34	0.76	3.55	0.41	2.10	0.38	1.15	0.15	0.94	0.16	108.18	11.24
7~7.5	25.13	51.83	5.19	19.04	3.76	0.86	3.68	0.46	2.37	0.43	1.26	0.17	1.03	0.17	115.38	11.06
7.5~8	17.04	54.07	3.55	13.46	2.87	0.69	3.15	0.38	1.97	0.36	1.08	0.14	0.89	0.15	99.78	11.32
8~9	21.95	59.60	4.67	17.39	3.51	0.81	4.06	0.45	2.23	0.41	1.30	0.17	1.03	0.17	117.76	11.00
9~10	22.63	57.87	4.70	17.56	3.49	0.81	3.67	0.43	2.22	0.40	1.19	0.15	0.97	0.16	116.26	11.64
10~11	22.70	59.19	4.68	17.79	3.66	0.84	3.52	0.44	2.25	0.41	1.14	0.15	0.95	0.15	117.85	12.09
11~12	33.22	53.69	7.35	27.35	5.27	1.12	4.53	0.55	2.85	0.51	1.43	0.20	1.18	0.19	139.43	11.19
12~13	30.03	50.81	6.76	25.04	4.87	1.04	4.11	0.52	2.69	0.49	1.38	0.19	1.15	0.19	129.26	11.07
13~14	30.93	54.02	6.80	25.40	4.88	1.03	4.18	0.53	2.79	0.51	1.45	0.19	1.23	0.19	134.14	11.10
14~15	19.78	60.62	3.74	13.63	2.79	0.65	2.79	0.35	1.86	0.34	0.93	0.13	0.79	0.13	108.54	13.81
15~16	17.31	55.48	3.33	12.62	2.67	0.65	2.90	0.36	1.93	0.36	1.02	0.14	0.87	0.14	99.78	11.92
16~17	18.77	62.56	3.62	13.48	2.82	0.68	3.02	0.37	1.94	0.36	1.00	0.13	0.85	0.13	109.72	13.07
17~18	31.71	57.44	7.01	26.27	4.92	1.05	4.23	0.52	2.63	0.48	1.35	0.18	1.12	0.18	139.07	12.02
18~19	17.30	63.17	3.44	13.33	2.99	0.72	3.17	0.39	2.07	0.38	1.09	0.15	0.90	0.14	109.24	12.16
19~20	20.89	54.78	4.08	14.89	2.98	0.71	3.05	0.39	2.02	0.36	1.02	0.14	0.85	0.14	106.30	12.34
20~21	22.51	51.97	4.72	17.63	3.52	0.82	3.34	0.43	2.19	0.40	1.09	0.15	0.90	0.14	109.80	11.73
21~22	34.37	57.43	7.76	28.85	5.49	1.16	5.60	0.60	2.92	0.52	1.71	0.21	1.30	0.22	148.16	10.31
22~23	28.71	57.21	6.33	23.66	4.74	1.03	4.45	0.52	2.67	0.48	1.44	0.19	1.17	0.19	132.79	10.95
23~24	20.02	60.32	4.27	16.22	3.37	0.79	3.59	0.41	2.13	0.38	1.13	0.15	0.90	0.15	113.84	11.88
24~25	21.02	60.26	4.48	16.89	3.50	0.82	4.37	0.46	2.27	0.42	1.34	0.17	1.09	0.18	117.27	10.38
25~26	21.32	57.37	4.45	16.65	3.49	0.78	4.65	0.46	2.22	0.41	1.37	0.17	1.10	0.19	114.64	9.84
26~27	20.19	60.88	4.07	15.28	3.14	0.73	4.25	0.42	2.01	0.37	1.22	0.14	0.95	0.16	113.82	10.94
27~28	31.44	62.39	6.95	25.89	5.00	1.10	4.22	0.53	2.77	0.50	1.39	0.19	1.14	0.19	143.70	12.14
28~29	29.77	56.54	6.59	24.56	4.74	1.05	4.06	0.52	2.65	0.47	1.30	0.17	1.05	0.17	133.63	11.86
29~30	31.03	53.86	6.87	25.72	5.00	1.08	4.35	0.54	2.72	0.49	1.36	0.18	1.12	0.17	134.49	11.30
平均值	24.38	56.72	5.17	19.33	3.86	0.87	3.74	0.45	2.33	0.42	1.22	0.16	1.01	0.16	119.82	11.69
A层(0~8.5cm) 均值	23.58	55.73	4.97	18.57	3.72	0.85	3.53	0.44	2.28	0.41	1.18	0.16	0.98	0.16	116.56	11.76
B层(8.5~21.5cm) 均值	24.58	57.05	5.19	19.37	3.85	0.86	3.73	0.45	2.33	0.42	1.22	0.16	1.01	0.16	120.38	11.69
C层(21.5~30cm) 均值	26.43	58.47	5.75	21.52	4.27	0.95	4.39	0.50	2.48	0.45	1.36	0.17	1.09	0.18	128.04	11.04
台湾东部 河流 ^[22] _{n=12}	44.12	86.61	9.81	36.30	6.53	1.40	6.23	0.92	5.28	0.99	2.92	0.44	2.89	0.45	204.88	9.07
中国黄土 ^[20] _{n=45}	34.00	66.8	7.97	37.30	6.20	1.18	4.43	0.83	4.53	1.17	2.61	0.52	2.69	0.43	103.86	5.03
吕宋岛弧 ^[23] _{n=5}	6.81	14.23	1.90	8.38	1.99	0.74	1.85	0.32	1.91	0.41	1.24	0.18	1.19	0.22	41.35	4.80
冲绳海槽 ^[14] _{n=30}	25.84	51.18	5.95	23.77	4.58	0.95	4.12	0.62	3.39	0.75	1.96	0.28	1.91	0.30	125.61	8.42
南海 ^[24] _{n=3}	41.00	58.00	10.20	36.80	5.69	1.35	5.81	0.83	3.21	0.34	1.95	0.13	1.59	0.26	167.16	10.84

注: n 为样品数

量的平均值差别较小,而与C层沉积物的差别较大。尽管A、B两层沉积物的平均含量差别较小,但从垂直变化趋势来看,二者却呈现出较大差别。A层沉积物 Σ REE含量表层较高,至0.85cm时含量逐渐减小,LREE/HREE、 $(\delta\text{Eu})_{\text{UCC}}$ 和 $(\text{Gd}/\text{Yb})_{\text{UCC}}$ 也呈现出逐渐减小的变化趋势。B层沉积物的 Σ REE含量变化波动较大,这可能与该层14.5~17.5cm较高的沉积速率(约120cm/ka)有关,但从变化趋势来看, Σ REE含量基本围绕在120 $\mu\text{g/g}$ 左右变化(图2); $(\delta\text{Ce})_{\text{UCC}}$ 的变化呈现出与 Σ REE相反的特征;LREE/HREE随深度的增加先减小后增大; $(\delta\text{Eu})_{\text{UCC}}$ 在B层几乎无明显变化。

研究区沉积物的稀土元素经球粒陨石标准化后的配分模式见图3,各层沉积物表现出较为一致的配分模式,轻稀土明显富集,重稀土内部分异较明显,且A层与B层曲线非常接近。另外, $(\delta\text{Eu})_{\text{N}}$ 变化范围为0.59~0.76,平均为0.70,而 $(\delta\text{Ce})_{\text{N}}$ 变化范围为0.83~1.97,平均为1.28,表现为中度Eu负异常和较弱的Ce正异常。同时,A层沉积物的 $(\delta\text{Eu})_{\text{N}}$ 平均为0.71, $(\delta\text{Ce})_{\text{N}}$ 平均为1.24;B层沉积物的 $(\delta\text{Eu})_{\text{N}}$ 平均为0.70, $(\delta\text{Ce})_{\text{N}}$ 平均为1.22;C层沉积物的 $(\delta\text{Eu})_{\text{N}}$ 平均为0.67, $(\delta\text{Ce})_{\text{N}}$ 平均为1.14,随深度的增加Eu负异常越强,而Ce正异常越弱。对比本研究区与其他典型区域沉积物的稀土元素特征发现,冲绳海槽沉积物的 $(\delta\text{Eu})_{\text{N}}$ 为0.69~0.76^[21]的变化范围与本研究区沉积物较为接近,吕宋岛弧沉积物 $(\delta\text{Eu})_{\text{N}}$ 1.10~1.29^[23]的变化范围则与本研究区沉积物明显不同;台湾浅滩沉积物具有明显的Ce正异常^[13],该区域沉积物 $(\delta\text{Ce})_{\text{N}}$ 平均为1.41。除此之外,其他邻近海域沉积物(图3)均无明显的Ce正异常。

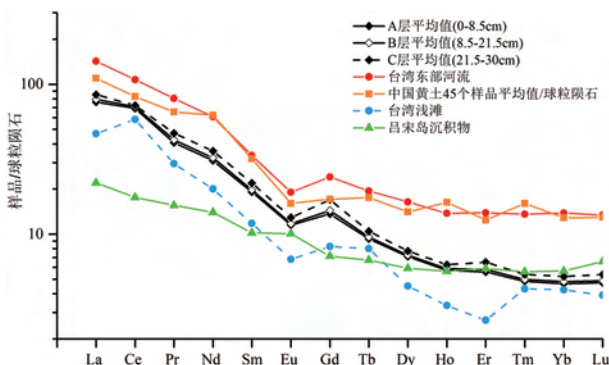


图3 研究区各层沉积物及典型区域沉积物稀土元素球粒陨石标准化曲线

Fig.3 The chondrite-normalized REE distribution pattern in the sediments of 3 layers of the research core and some typical areas

研究区沉积物的稀土元素经上地壳标准化后的配分模式见图4,大部分稀土元素经上地壳标准化后均小于1,只有C层沉积物中Eu和Gd标准化后数据大于1。各层沉积物的稀土元素配分模式均表现出弱的Ce正异常和Eu正异常,A层 $(\delta\text{Ce})_{\text{UCC}}$ 为1.17, $(\delta\text{Eu})_{\text{UCC}}$ 为1.10;B层 $(\delta\text{Ce})_{\text{UCC}}$ 为1.15, $(\delta\text{Eu})_{\text{UCC}}$ 为1.07;C层 $(\delta\text{Ce})_{\text{UCC}}$ 为1.08, $(\delta\text{Eu})_{\text{UCC}}$ 为1.03,随深度的增加Ce正异常和Eu正异常越不明显。对比其他典型区域沉积物的稀土元素配分模式可以发现,研究区沉积物和台湾东部河流与台湾浅滩沉积物相似,均表现为富集轻稀土,重稀土相对亏损的特征。

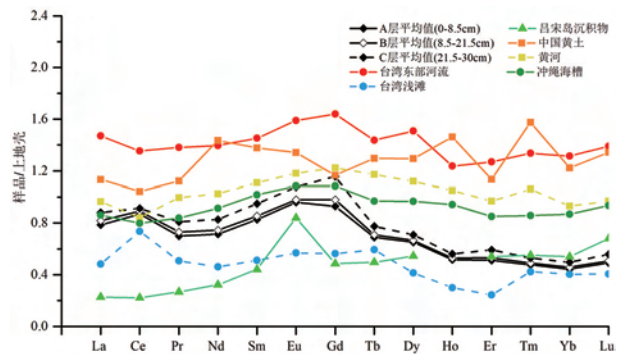


图4 研究区各层沉积物及典型区域沉积物稀土元素上地壳标准化曲线

Fig.4 UCC-normalized REE distribution pattern in the sediments of 3 layers of the research core and some typical areas

2.2 沉积物稀土元素赋存状态

为了明确沉积物中稀土元素在地球化学循环中的反应过程与行为,同时也为了更准确地判别影响稀土元素分布的重要因素,必须考虑到稀土元素的化学赋存形态^[25, 26]。因此,本文在分析研究区沉积物稀土元素总量的同时,还研究了稀土元素在沉积物中的4种主要赋存形态(碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机结合态和残渣态)的分布特征及规律,各形态的稀土元素相对百分含量见图5。

研究区沉积物中 Σ REE在4种赋存形态中的相对百分含量为:残渣态(84.38%)>铁锰氧化物结合态(10.80%)>有机结合态(2.51%)>碳酸盐结合态(2.31%)。从图5中可以看出,La、Ce、Pr和Nd 4种轻稀土元素与其他稀土元素各形态的百分含量相差较大,主要体现在这4种轻稀土元素碳酸盐结合态和有机结合态相对百分含量均小于4%,

而残渣态相对百分含量平均大于 80%,且 La 和 Ce 的碳酸盐结合态和有机结合态相对百分含量均小于 2.5%,残渣态相对百分含量均高于 88%。由于残渣态中的元素一般赋存于原生和次生的矿物晶格中,与沉积物结合牢固,其含量高低主要取决于采样地点的地质环境,因此,残渣态可以代表元素在天然源岩中的自然属性^[27, 28]。这表明 La、Ce、Pr 和 Nd 4 种轻稀土元素主要为天然陆源,而其他元素在残渣态中的相对百分含量均低于 70%,即它们在浸取态

中含量更高,这表明这些元素受环境改变影响较大。对于本研究沉积物来说,由于它们在浸取态中主要以铁锰氧化物结合态形式存在,说明这些元素主要受氧化还原环境影响。对比 4 种形态稀土元素的 LREE/HREE 发现,碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态和有机结合态的 LREE/HREE 分别为 3.39、4.26 和 3.17,而残渣态中 LREE/HREE 为 16.82,表明残渣态相对其他赋存形态具有明显的轻稀土富集特征。

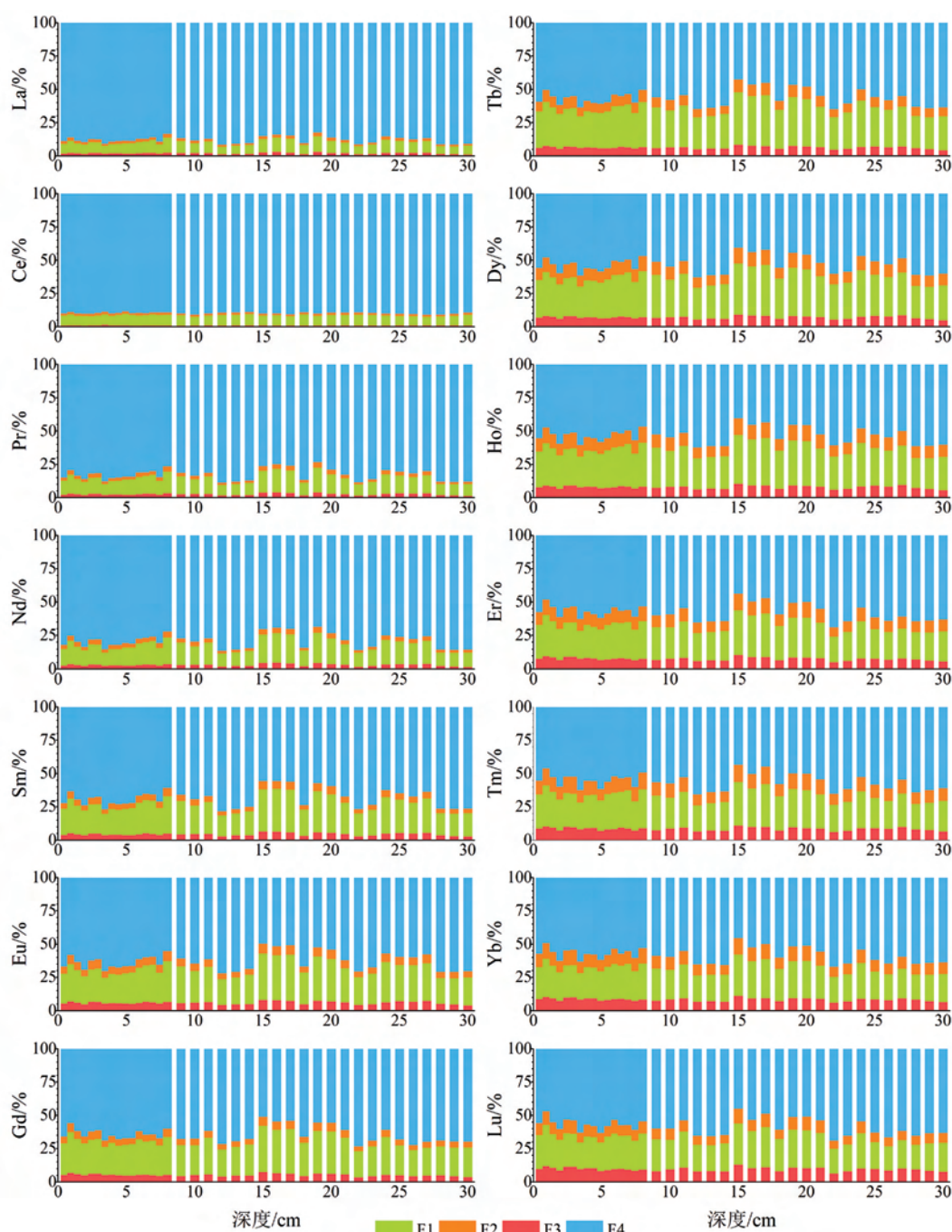


图 5 研究区沉积物中稀土元素不同赋存形态相对百分含量

Fig.5 Relative percentages of REE of the research core sediments in different occurrences

研究区沉积物中稀土元素的 4 种赋存形态对上地壳标准化后的配分特征(图 6)显示,各层沉积物中稀土元素碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态和有机结合态的配分模式表现较为一致,这说明近千年来台湾东黑潮主流区沉积物中稀土元素的这 3 种赋存形态尽管在总量上存在变化,但环境条件的改变对其分馏和分异特征并无明显影响。碳酸盐结合态具有中度 Ce 负异常和 Eu 正异常,这可能与研究区的较大水深有关,碳酸盐岩中一般 Ce 负异常较为明显^[11, 16, 29]。有机结合态和铁锰氧化态具有很弱的 Ce 负异常和 Eu 正异常,这可能是由于本研究区生物生产力较低,生物作用对沉积物中稀土元素的富集无明显作用,同时有机质对重稀土有络合作用,从而使得有机结合态中重稀土相对富集^[16, 30]。以往研究表明,海洋沉积物中稀土元素的铁锰氧化物结合态倾向于富集重稀土且存在 Ce 的负异常特征^[31]。对于残渣态而言,其稀土元素配分模式表现出较大的变化(图 6), $(\delta\text{Ce})_{\text{UCC}}$ 变化范围为 0.78~2.17,而 $(\delta\text{Eu})_{\text{UCC}}$ 变化范围为 0.78~1.15,并无一致的正异常或负异常特征,这表明近千年来台湾以东海域的地质和海洋环境变化过程对残渣态稀土元素的地球化学过程产生了一定影响。另外,在稀土元素的 4 种赋存状态中,只有残渣态表现出较为明显的 Ce 正异常。由于研究区沉积物中稀土元素在残渣态中所占比例最高,因此,残渣态对总稀土元素的配分模式起到决定性作用,同时也是造成台湾以东黑潮主流区沉积物中稀土元素 Ce 正异常的关键赋存形态。

2.3 稀土元素物源解析

沉积物中稀土元素的组成和配分形态主要与源岩成分有关,受风化剥蚀、水动力条件、搬运沉积、成岩作用等因素影响较小,因此,可用于反映源区性质^[11, 14, 19, 32]。台湾造山带以东海底沉积物的来源较为复杂,陆源输入明显,包括台湾岛河流输入、亚洲大陆风尘输送和吕宋岛弧物质输入 3 条主要输送途径^[7, 33],黑潮主流之下的沉积物中生源物质并不富集^[30]。与本研究柱状沉积物位置较近的台湾东部河流花莲溪和兰阳溪每年的径流量分别达 38.09×10^8 和 $27.73 \times 10^8 \text{ m}^3$,每年向邻近海域的输沙量分别达 20.61×10^6 和 $7.98 \times 10^6 \text{ t}$ 。中国黄河的泥沙主要来源于黄土高原,受黄土高原地区黄土化学成分和对碳酸盐类强烈的风化作用影响,黄河沉积物具有较低 REE 含量的特征^[34]。吕宋岛弧火山作用强烈,沉积物中蒙脱石含量明显较高,而蒙脱石一

般被视为基性火山物质蚀变而来^[35, 36]。

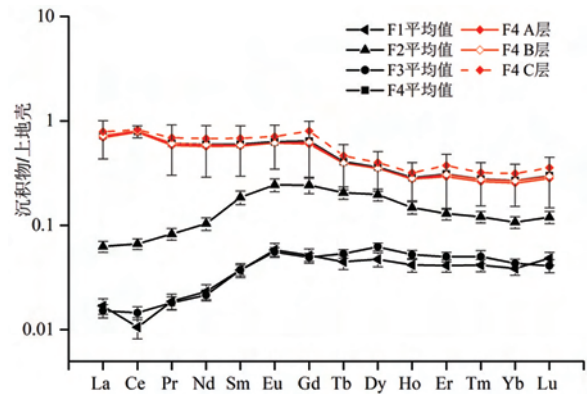


图 6 研究区沉积物中不同赋存形态稀土元素上地壳标准化配分模式

Fig.6 UCC-normalized REE distribution pattern of the research core sediments in different occurrences

根据前文的分析结果可知,研究区沉积物稀土元素经球粒陨石标准化的配分模式呈现出轻稀土富集而重稀土相对亏损的特征,Eu 表现为中度负异常,Ce 则表现出较弱的正异常,这一特征与台湾东部河流和冲绳海槽的稀土元素球粒陨石配分模式较为接近;上地壳标准化配分模式也表现为轻稀土富集而重稀土相对亏损的特征,并且其配分曲线相对较平,表明本研究区沉积物的稀土元素来源于上地壳这一大的地质背景,具有明显的陆源属性。同时,各层沉积物稀土元素总量、配分模式和轻重稀土分异程度变化不大,说明近千年来台湾以东黑潮主流区沉积物来源相对稳定。

前人研究表明沉积物中稀土元素组成及分布特征受粒度效应影响较大^[21, 37],但从图 2 中可以看出,台湾以东黑潮主流区柱状沉积物的中值粒径在 A 层随深度的增加先增大后减小,进入 B 层和 C 层后几乎没有明显变化,与沉积物中稀土元素组成并无显著相关性。因此,本研究区沉积物稀土元素组成及分布特征受粒度效应影响较小,而与沉积环境和物质来源的变化有关。由于各潜在物源区沉积物的轻重稀土分异程度和对上地壳标准化后的 Eu 异常情况有较为明显的差别,因此,选择稀土元素的 LREE/HREE 和 Sm/Eu 指标用于对比各潜在物源区和典型区域沉积物与本研究区沉积物稀土元素组成的关系(图 7)。

从图 7 中可以看出,吕宋岛沉积物明显区别于其他区域沉积物,Sm/Eu 变化范围为 2.45~2.89, LREE/HREE 变化范围为 3.19~6.13,这是因为吕宋岛沉积物受基性火山物质影响,轻重稀土分异程

度相对较小。另外,本研究区沉积物在图 7 中的位置与台湾东部河流最近,其次为中国黄土。本研究区沉积物的 Sm/Eu 变化范围为 $4.09 \sim 4.72$,落在台湾东部河流沉积物的变化范围($4.02 \sim 5.13$)内,且低于中国黄土的变化范围($4.69 \sim 5.62$);对于 LREE/HREE 而言,本研究区沉积物的变化范围($9.84 \sim 13.81$)基本落在台湾东部河流沉积物的变化范围($7.48 \sim 13.04$)内,且均高于中国黄土的变化范围($6.73 \sim 9.21$)。这表明台湾以东黑潮主流区沉积物稀土元素受台湾东部河流输入影响最为显著,受亚洲大陆风尘输送影响较小,而与吕宋岛物质输送无关。前人对本研究站位附近的沉积物 Pb 、 Sr 同位素组成进行物源分析,结果表明台湾陆源输入约占 $70\% \sim 100\%$,中国黄土风尘输送约占 $0 \sim 30\%$ ^[7],这与本文结论较为一致。

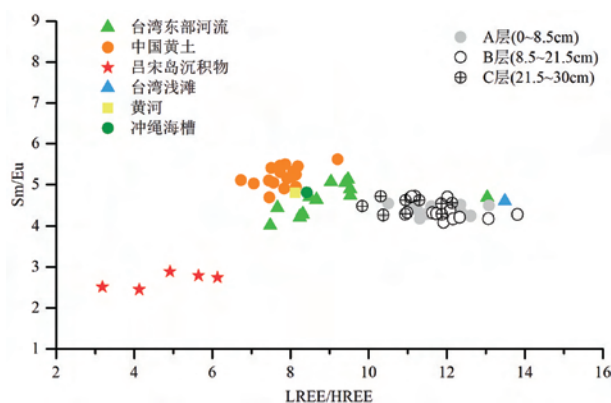


图 7 研究区、潜在物源区及典型区域沉积物中 Sm/Eu - LREE/HREE 相关关系图

Fig.7 Correlations among Sm/Eu - LREE/HREE in the sediments of the research core, potential provenances and some typical areas

从垂直分层来看,前文中本研究区柱状沉积物稀土元素对上地壳标准化后的分析表明,随深度增加 Ce 正异常与 Eu 正异常越弱。结合图 2 和图 7 来看,A 层 LREE/HREE 首先随深度的增加而减小,平均为 11.78,B 层 LREE/HREE 平均为 11.82,C 层 LREE/HREE 平均为 11.07,表明柱状沉积物的轻重稀土分异程度随深度增加表现出减小—增大—减小的变化趋势。

总体而言,台湾以东黑潮主流区沉积物的稀土元素具有明显的陆源属性,受粒度效应影响较小,台湾东部河流物质输入是研究区沉积物中稀土元素的最重要来源,亚洲大陆风尘输送对本研究区沉积物稀土元素影响较小。从垂直变化来看,各层沉积物的稀土元素组成及特征变化较小,表明近千年来研

究区沉积物稀土元素物质来源较为稳定。

3 结论

(1) 台湾以东黑潮主流区沉积物稀土元素总量的平均值为 $119.82 \mu\text{g}/\text{g}$,稍低于上陆壳沉积物和中国黄土的稀土元素平均含量,与冲绳海槽较为接近。研究区沉积物中稀土元素对球粒陨石标准化和对上地壳标准化的配分模式均表现为轻稀土富集而重稀土相对亏损,同时具有较弱的 Ce 正异常,且随深度的增加 Ce 正异常越弱。

(2) 研究区沉积物的稀土元素主要以残渣态形式存在,铁锰氧化物结合态次之,有机结合态和碳酸盐结合态很少。 La 、 Ce 、 Pr 、 Nd 4 种轻稀土元素主要为天然陆源,其他稀土元素受氧化还原环境影响相对较大。残渣态轻稀土元素富集且 Ce 正异常明显,对台湾以东黑潮主流区沉积物中稀土元素的配分模式起到决定性作用,也是造成 Ce 正异常的关键赋存形态。

(3) 台湾东黑潮主流区沉积物中稀土元素具有明显的陆源属性,受粒度效应影响较小,且近千年来沉积物中稀土元素物质来源较为稳定。台湾东部河流输入是研究区沉积物中稀土元素的最重要来源,亚洲大陆风尘输送对稀土元素的贡献较小。

参考文献 (References)

- [1] 刘伟,宋金明,袁华茂,等.黑潮化学物质输入东海的途径与通量[J].地球科学进展,2015,30(8):904-914. [LIU Wei, SONG Jinming, YUAN Huamao, et al. Pathway and flux of inputting chemical substances from the Kuroshio to the East China Sea[J]. Advance in Earth Sciences, 2015, 30(8): 904-914.]
- [2] Sibuet J C, Hsu S K, Normand A. Tectonic significance of the Taitung canyon, Huatung basin, east of Taiwan [J]. Marine Geophysical Researches, 2006, 27(1): 77-9.
- [3] Liu C C, Yu S B. Vertical crustal movements in eastern Taiwan and their tectonic implications[J]. Tectonophysics, 1990, 183(1 - 4): 111-119.
- [4] 耿威,张训华,温珍河,等.台湾东部海岸山脉对弧陆碰撞的响应[J].地质论评,2013,59(1):129-136. [GENG Wei, ZHANG Xunhua, WEN Zhenhe, et al. A review on response of arc-continent collision in coastal range, eastern taiwan island [J]. Geological Review, 2013, 59(1): 129-136.]
- [5] Li C, Shi X, Kao S, et al. Clay mineral composition and their sources for the fluvial sediments of Taiwanese rivers[J]. Chinese Science Bulletin, 2012, 57(6): 673-681.
- [6] 孙美静,高红芳,李学杰.台湾东部海域台东峡谷沉积特征及

- 其成因[J]. 地球科学, 2017, DOI: 10.3799/DQKX.2017.515.
- [SUN Meijun, GAO Hongfang, LI Xuejie. Sedimentary characteristics and origin on Taitung Canyon in eastern waters of Taiwan Island [J]. Earth Science, 2017, DOI: 10.3799/DQKX.2017.515.]
- [7] Bentahila Y, Othman D B, Luck J M. Strontium, lead and zinc isotopes in marine cores as tracers of sedimentary provenance: A case study around Taiwan orogen[J]. Chemical Geology, 2008, 248(1): 62-82.
- [8] 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. [XU Yonghang, CHEN Jian, WANG Aijun, et al. Clay minerals in surface sediments of the Taiwan Strait and their provenance [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2013, 31(1): 120-129.]
- [9] 方建勇, 陈坚, 王爱军, 等. 台湾海峡表层沉积物的粒度和碎屑矿物分布特征[J]. 海洋学报, 2012, 34(5): 91-99. [FANG Jianyong, CHEN Jian, WANG Aijun, et al. Clay minerals in surface sediments of the Taiwan Strait and their provenance [J]. Haiyang Xuebao, 2012, 34(5): 91-99.]
- [10] Piper D Z. Rare earth elements in the sedimentary cycle: A summary[J]. Chemical Geology, 1974, 14(4): 285-304.
- [11] 徐兆凯, 李安春, 蒋富清, 等. 东菲律宾海沉积物的地球化学特征与物质来源[J]. 科学通报, 2008, 53(6): 695-702. [XU Zhaokai, LI Anchun, JIANG Fuqing, et al. Geochemistry and provenance in the sediments of the east Phillippine Sea [J]. Chinese Science Bulletin, 2008, 53(6): 695-702.]
- [12] Xu Z, Li T, Wan S, et al. Geochemistry of rare earth elements in the mid-late Quaternary sediments of the western Philippine Sea and their paleoenvironmental significance[J]. Science China-Earth Sciences, 2014, 57(4): 802-812.
- [13] 吴明清. 我国台湾浅滩海底沉积物稀土元素地球化学[J]. 地球化学, 1983, (3): 303-313. [WU Mingqing. Geochemistry of rare earth element in the sediments of Taiwan Shoal[J]. Geochemica, 1983, (3): 303-313.]
- [14] 刘娜, 孟宪伟. 冲绳海槽中段表层沉积物中稀土元素组成及其物源指示意义[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2004, 24(4): 37-43. [LIU Na, MENG Xianwei. Characteristics of rare earth elements in surface sediments from the middle Okinawa Trough: Implications for provenance of mixed sediments[J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 2004, 24(4): 37-43.]
- [15] 褚征, 胡宁静, 刘季花, 等. 西菲律宾海表层沉积物稀土元素地球化学特征及物源指示意义[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2016, 36(5): 53-62. [ZHU Zheng, HU Ningjing, LIU Jihua, et al. Rare earth elements in sediments of west Phillipine Sea and their implications for sediment provenance[J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 2016, 36 (5): 53-62.]
- [16] 徐兆凯, 李安春, 徐方建, 等. 东菲律宾海表层沉积物中元素的赋存状态[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2007, 27(2): 51-58. [XU Zhaokai, LI Anchun, XU Fangjian, et al. Elemental occurrence phases of surface sediments from the east Phillipine Sea[J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 2007, 27(2): 51-58.]
- [17] 贾建军, 高抒, 薛允传. 图解法与矩法沉积物粒度参数的对比[J]. 海洋与湖沼, 2002, 33(6): 577-582. [JIA Jianjun, GAO Shu, XUE Yunchuan, et al. Grain-size parameters derived from graphic and moment methods: a comparative study[J]. Oceanologia et Limnologia Sinica, 2002, 33(6): 577-582.]
- [18] Rauret G, Rubio R, López-Sánchez J F. Optimization of tessier procedure for metal solid speciation in river sediments[J]. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 1989, 36(2): 69-83.
- [19] 傅飘儿, 庄畅, 刘坚, 等. 南海西沙海槽 XH-CL16 柱状沉积物稀土元素特征及其物源[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2015, 35(4): 63-71. [FU Piaoer, ZHUANG Chang, LIU Jian, et al. Rare earth elements geochemistry and provenance of the sediments from core XH-CL16 in the Xisha Trough, South China Sea[J]. Marine Geology and Quaternary Geology, 2015, 35(4): 63-71.]
- [20] 文启忠. 中国黄土地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1989. [WEN Qizhong. Geochemistry of Chinese Loess[M]. Beijing: Science Press, 1989.]
- [21] 蒋富清, 孟庆勇, 徐兆凯, 等. 冲绳海槽北部 15ka B.P.以来沉积物源及控制因素——稀土元素的证据[J]. 海洋与湖沼, 2008, 39(2): 112-118. [JIANG Fuqing, MENG Qingyong, XU Zhaokai, et al. The REE imprint on sediment provenance of the northern Okinawa Trough since the last 15ka B.P. [J]. Oceanologia et Limnologia Sinica, 2008, 39(2): 112-118.]
- [22] Li C S, Shi X F, Kao S J, et al. Rare earth elements in fine-grained sediments of major rivers from the high-standing island of Taiwan[J]. Journal of Asian Earth Sciences, 2013, 69(12): 39-47.
- [23] Iii T A T, Yumul G P, Ramos E G L, et al. Rare earth element geochemistry of the Zigzag Klondyke sedimentary rock formations: Clues to the evolution of the Baguio mineral district (Luzon), Philippines[J]. Resource Geology, 2010, 55(3): 217-224.
- [24] 赵一阳, 王金土, 秦朝阳, 等. 中国大陆架海底沉积物中的稀土元素[J]. 沉积学报, 1990, 8(1): 37-43. [ZHAO Yiyang, WANG Jinshi, QIN Zhaoyang, et al. Rare-earth elements in continental shelf sediments of the China Seas[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 1990, 8(1): 37-43.]
- [25] Xu Y, Song J, Duan L, et al. Fraction characteristics of rare earth elements in the surface sediment of Bohai Bay, North China[J]. Environmental Monitoring & Assessment, 2012, 184(12): 7275-7292.
- [26] Xu Y, Song J, Duan L, et al. Environmental geochemistry reflected by rare earth elements in Bohai Bay (North China) core sediments[J]. Journal of Environmental Monitoring, 2010, 12(8): 1547-1555.
- [27] 徐亚岩, 宋金明, 李学刚, 等. 渤海湾各形态重金属的地球化学特征及其环境意义[J]. 农业环境科学学报, 2011, 30(12): 2560-2570. [XU Yayan, SONG Jinming, LI Xuegang, et al. Geochemical characteristics of heavy metals in different fractions and their environmental significance in Bohai Bay

- sediment cores, China[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2011, 30(12): 2560-2570.]
- [28] 宋金明, 段丽琴. 渤黄东海微/痕量元素的环境生物地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 2017. [SONG Jinming, DUAN Liqin. Environmental Biogeochemistry of Trace Elements in Bohai, Yellow Sea and East China Sea[M]. Beijing: Science Press, 2017.]
- [29] 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.]
- [30] Chen M P, Lo S C, Lin K L. Composition and texture of surface sediment indicating the depositional environments off northeast Taiwan [J]. Terrestrial, Atmospheric and Oceanic Sciences, 1992, 3(3): 395-418.
- [31] 黄永祥, 杨慧宁. 海底沉积物类型及其地球化学环境对多金属结核形成与分布的控制作用[M]. 武汉: 中国地质大学出版社, 1997. [HUANG Yongyang, YANG Huining. The Control Effect of Seabed Sediments and Its Geochemical Environment on the Formation and Distribution of Polymetallic Nodules [M]. Wuhan: China University of Geosciences Press, 1997.]
- [32] 亨德森. 稀土元素地球化学[M]. 北京: 地质出版社, 1989. [Henderson P. Rare Earth Element Geochemistry[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1989.]
- [33] 王越奇, 宋金明, 袁华茂, 等. 近千年来台湾以东黑潮主流区沉积物来源及其对气候波动的响应[J]. 海洋科学进展(待刊). [WANG Yueqi, SONG Jinming, YUAN Huamao, et al. Sedimentary provenance and corresponding to the climate fluctuation of the Kuroshio area of eastern Taiwan for the last 1000 years [J]. Advances in Marine Science (Article in press).]
- [34] 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 and Quaternary Geology, 1999, 19(2): 19-26.]
- [35] Defant M J. Geochemistry and tectonic setting of the Luzon arc, Philippines[J]. Geological Society of America Bulletin, 1989, 101(5): 663-72.
- [36] 池野, 李安春, 蒋富清, 等. 吕宋岛东部海域黏土矿物组合特征及物源分析[J]. 海洋科学, 2009, 33(9): 80-88. [CHI Ye, LI Anchun, JIANG Fuqing, et al. Assemblage and provenance of clay minerals off the east of Luzon Island[J]. Marine Sciences, 2009, 33(9): 80-88.]
- [37] 蓝先洪, 徐晓达, 王中波, 等. 渤海西部表层沉积物的稀土元素分布特征与物源约束[J]. 地球学报, 2018, 39(1): 37-44. [LAN Xianhong, XU Xiaoda, WANG Zhongbo, et al. Distribution characteristics of rare earth elements and their provenance constraints in the surface sediments from the western Bohai Sea[J]. Acta Geoscientica Sinica, 2018, 39(1): 37-44.]