

刘芳 杨楚鹏 常晓红 等. 南海东北部下陆坡 20 ka 以来稀土元素沉积地球化学特征变化及其对物源的指示 [J]. 海洋学报, 2018, 40(9): 148–158, doi: 10.3969/j.issn.0253-4193.2018.09.013

Liu Fang, Yang Chupeng, Chang Xiaohong, et al. Sedimentary geochemistry properties of rare earth elements from the continental lower slope of the northeastern South China Sea over the last 20 ka and its implication for provenance [J]. Haiyang Xuebao, 2018, 40(9): 148–158, doi: 10.3969/j.issn.0253-4193.2018.09.013

南海东北部下陆坡 20 ka 以来稀土元素沉积地球化学特征变化及其对物源的指示

刘芳^{1,3} 杨楚鹏^{2*} 常晓红² 廖泽文¹

(1. 中国科学院广州地球化学研究所 有机地球化学国家重点实验室 广东 广州 510640; 2. 自然资源部 中国地质调查局 广州海洋地质调查局 海底矿产资源重点实验室 广东 广州 510760; 3. 中国科学院大学 北京 100049)

摘要: 本文通过对南海东北部 STD235 沉积柱状样品稀土元素(REE) 分布模式及特征参数的分析 结合主量元素分析结果 探讨了 STD235 柱状样沉积物 REE 指示的物质来源及其纵向变化与环境之间的关系。研究表明: 20 ka 以来 STD235 站位的沉积物具有基本相同的物质来源, 以陆源物质输入为主。通过与周边河流沉积物的对比分析发现, STD235 柱状样沉积物 REE 上地壳标准化的配分模式及其特征参数分布与台湾东南部河流沉积物具有密切的亲缘关系, 表明该站位陆源物质主要来源于台湾东南部河流输入, 进一步的分析表明台西南河流沉积物对该站位也有所贡献, 沉积物的搬运过程主要受到了北太平洋深海流及黑潮的影响。沉积物中 REE 和主量元素的纵向变化指示 20 ka 以来南海东北部下陆坡的沉积物源区在冰期时风化作用较弱, 间冰期则相对增强。该变化与沉积物源区的气候环境变化有关, 指示了 20 ka 以来台湾地区气候由相对冷干向暖湿转变, 由此推测 20 ka 以来台湾岛和华南地区应该受相同环境因素的制约, 东亚季风系统是控制该区域环境变化的主因。此外, 在约 16~13 ka BP 的末次冰消期期间, STD235 柱状样沉积物中的各项指标都发生了显著的变化, 并都指示了风化作用的逐渐增强, 代表了该阶段沉积物源区逐渐向暖湿的气候环境转变。

关键词: 南海; 稀土元素; 沉积物来源; 古气候

中图分类号: P736.21

文献标志码: A

文章编号: 0253-4193(2018)09-0148-11

1 引言

研究表明, 许多常量元素和微量元素与海洋沉积物中的陆源组分有着密切的关系, 不同元素及其组合特征是反映源区环境信息的良好指标^[1]。其中, 稀土元素(REE) 在表生环境中具有相对稳定的地球化学性质, 在风化、搬运和沉积过程中很少发生分异, 能够

将源岩的信息带到新的混合沉积物中^[2]。海底沉积物中 REE 的分布模式通常保持着物源区 REE 的组成特征, 但同时又能够敏感地记录沉积环境和气候的演化信息^[3], 因此可以利用沉积物中 REE 的组成特征示踪海洋沉积物的物源区性质以及气候环境变化^[3-7]。此外, 常量元素含量变化主要受物源组成及气候的控制, 利用海洋沉积物中一些常量元素的化学

收稿日期: 2017-08-28; 修订日期: 2018-01-11。

基金项目: 国家自然科学基金(41303056)。

作者简介: 刘芳(1990—), 女, 福建省三明市人, 博士, 从事南海北部沉积物的地球化学研究。E-mail: liuf29@mail2.sysu.edu.cn

* 通信作者: 杨楚鹏, 男, 教授级高级工程师, 主要从事海洋地质与有机地球化学研究。E-mail: GMGS_yang@foxmail.com

风化指标也可以推演源区的气候变化^[8-10]。因此海底沉积物 REE 的丰度、配分模式和一些重要参数以及常量元素的相关指标对于探讨沉积物来源以及物源区的气候环境变化具有重要意义。

南海作为西太平洋最大的边缘海, 不仅以其特殊的地理位置、地形条件、地处东亚季风带以及晚新生代以来较高的沉积速率等特征成为了当今古海洋研究的热点^[11]; 同时, 晚第四纪大陆边缘风化剥蚀作用形成的各种陆源碎屑物质经由众多河流搬运至南海并大量汇集, 也使其成为研究大陆风化作用的良好场所^[12-13]。由气候环境演变引起的周边陆壳风化强度、沉积物搬运能力的变化以及沉积物来源等信息可以记录在南海海底沉积物中。本次研究选取位于南

海东北部下陆坡的柱状沉积物 STD235, 在 AMS¹⁴C 定年的基础上, 着重进行沉积物 REE 地球化学特征的研究, 分析讨论该海区的沉积物质来源, 并结合主量元素相关参数探讨了研究区域气候环境的变化。

2 材料与方法

STD235 柱状样由广州海洋地质调查“海洋四号”科考船于 2011 年在南海北部海域采集, 采样点位于巴士海峡以西的南海东北部下陆坡, 地理位置为 20°21.15'N, 118°22.56'E (图 1), 水深 2 630 m, 柱状样长度为 855 cm。该站位沉积速率高, 整个柱状样无明显扰动, 沉积物岩性均匀, 岩性为灰色粉砂夹薄层灰色泥和砂质粉砂, 可以反映研究区的正常海洋环境。

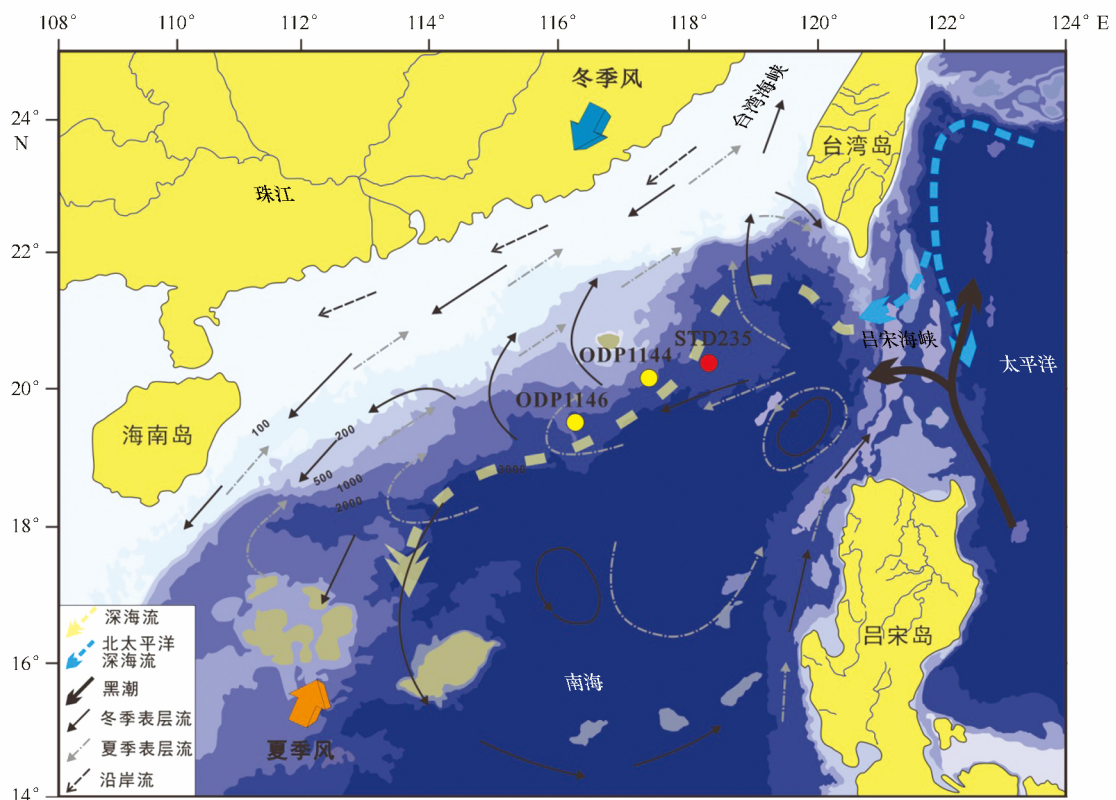


图 1 南海 STD235 钻孔的站位图(洋流模式参考文献[14-15])

Fig. 1 Geographical location of the Core STD235 site (the current model after the reference [14-15])

本次研究以 10 cm 为间距, 对 STD235 柱状样连续取样 86 个进行地球化学分析。将分取下的样品烘干, 破碎样品并研磨至 200 目, 105℃ 烘干后放置于干燥器中备用。主量元素分析流程: 称取 3 g 样品, 将其压制成圆饼形。使用仪器为 X 荧光光谱仪 Axios XRF(SYC186), 检测限 0.01% ~ 0.1%, 精密度 RSD

≤2%。稀土元素(REE)测试方法: 将约 0.05 g 试样置于 Teflon 溶样罐中, 加 1 滴 Milli-Q 水润湿, 1.5 mL HNO₃, 1 mL HF, 摇匀, 加盖密闭, 放入钢套中, 置于烘箱中 190 ~ 200℃ 溶解 48 h。冷却, 开启密封盖, 置于电热板上 140 ~ 150℃ 蒸至湿盐状, 加入 1 mL HNO₃, 继续加热至湿盐状(除 HF)。加入 4 mL 1:1 HNO₃, 1

mL Rh 内标 加盖放入钢套 再次于 150°C 加热 12 h。冷却后加入 1~2 滴 H₂O₂ ,用 2% HNO₃ 转移至塑料瓶中 稀释 2 000 倍 上机测试。使用的仪器为 X Series2 ICP-MS(SYC153) 检测限为 0.01~0.1 μg/mL ,精密度 RSD ≤2% ,采用富钴结壳标准样品 GSMC-1 和 GSMC-2 进行校正。

从 STD235 柱状样中共挑选了 6 个不同层位的浮

游有孔虫 *Globigerinoides ruber* (*G. ruber*) 样品进行 AMS¹⁴C 年代测定。样品前处理工作在中国科学院广州地球化学研究所完成 后送样到北京大学核物理与核技术国家重点实验室联合完成。考虑到海洋与大气碳储库之间的差异 本文通过 CALIB 6.0 程序中的 Marine09 校正曲线对所测得的浮游有孔虫¹⁴C 年龄进行校正^[16-17] 得到校正后的日历年龄见表 1。

表 1 STD235 柱状样浮游有孔虫 AMS¹⁴C 年龄

Tab. 1 AMS¹⁴C ages dated on Core STD235

沉积柱	深度/cm	样品性质	AMS ¹⁴ C 年龄/a BP	日历年龄/cal. a BP	误差/a, 1σ
STD235	55	<i>G. ruber</i>	3 760 ± 25	3 685	50
STD235	315	<i>G. ruber</i>	11 910 ± 30	13 352	47
STD235	395	<i>G. ruber</i>	12 935 ± 40	14 774	215
STD235	575	<i>G. ruber</i>	13 750 ± 60	16 508	222
STD235	705	<i>G. ruber</i>	14 300 ± 60	16 955	99
STD235	825	<i>G. ruber</i>	16 310 ± 70	19 148	114

3 实验结果

基于浮游有孔虫(*G. ruber*)壳体的 AMS¹⁴C 绝对测年结果 采用线性插值法建立了 STD235 沉积柱状样的年代框架 其顶部年龄约为 1.7 ka BP 底部约为 19.7 ka BP(图 2) 涵盖了末次冰期晚期以及全新世, 平均沉积速率为 47.5 cm/ka。其中间冰期的沉积速率为 27.0 cm/ka 冰期时沉积速率为 80.7 cm/ka 明显高于全新世间冰期。

STD235 柱状样沉积物由砂、粉砂和黏土(泥)组成 以粉砂和黏土为主 其中粉砂含量变化范围为 64.53%~78.65% 平均值为 72.49% 黏土含量变化范围为 12.90%~33.64% 平均值为 25.50%。根据沉积物岩性的垂向变化特征 将柱状样分为 5 层: A 层(0~545 cm) 以粉砂为主 局部夹薄层泥, 与上下界线不明显; B 层(545~685 cm) 沉积物以粉砂为主 略高于 A 层 含量介于 74.61%~78.65% 平均 76.28% 与上、下层界线不明显; C 层(685~755 cm) 以粉砂为主 含量略少于上层 平均 73.44% 在 735~745 cm 处砂含量突然增加 含量达到 22.56% 为砂质粉砂; D 层(755~835 cm) 为粉砂层 在 785~765 cm 处夹杂一层黏土质粉砂 沉积物仍以粉砂为主; E 层(835~855 cm) 沉积物为黏土质

粉砂 与上层界线较为明显。

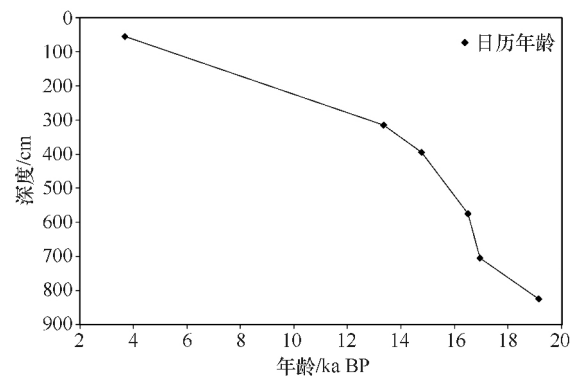


图 2 STD235 沉积柱状样年龄框架

Fig. 2 The age frame of the Core STD235

STD235 柱状样沉积物的 REE 测定结果见表 2 其中 ΣREE 含量平均值为 134.19 μg/g 轻稀土含量(LREE: La、Ce、Pr、Nd、Sm 和 Eu) 均值为 120.46 μg/g 重稀土元素含量(HREE: Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 和 Lu) 均值为 13.73 μg/g。LREE/HREE 值的变化范围为 8.02~9.42 平均值为 8.78 表明 ΣREE 以 LREE 的贡献为主 LREE/HREE 在剖面上的变化明显 表现出全新世较冰期时明显降低的特征。

表 2 STD235 柱状样沉积物 REE 及主量元素含量变化范围及平均值

Tab.2 Variation range of REE and major element contents and their mean values of Core STD235 sediments

沉积物	变化范围 / $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	平均值 / $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	沉积物	变化范围 /%	平均值 /%
La	26.01 ~ 30.55	28.04	SiO ₂	47.03 ~ 55.79	51.56
Ce	52.30 ~ 60.91	55.69	Al ₂ O ₃	13.17 ~ 15.94	14.27
Pr	6.06 ~ 6.95	6.51	CaO	5.04 ~ 8.80	6.43
Nd	22.46 ~ 26.08	24.51	CaCO ₃	8.04 ~ 14.18	10.4
Sm	4.27 ~ 4.96	4.65	Fe ₂ O ₃	5.16 ~ 6.70	5.67
Eu	0.94 ~ 1.19	1.06	K ₂ O	2.28 ~ 3.12	2.67
Gd	3.75 ~ 4.40	4.13	MgO	2.32 ~ 2.80	2.51
Tb	0.58 ~ 0.69	0.64	MnO	0.06 ~ 0.16	0.10
Dy	3.20 ~ 4.01	3.63	Na ₂ O	2.84 ~ 4.31	3.34
Ho	0.62 ~ 0.83	0.71	P ₂ O ₅	0.11 ~ 0.15	0.12
Er	1.64 ~ 2.36	1.99	TiO ₂	0.62 ~ 0.70	0.66
Tm	0.27 ~ 0.40	0.32			
Yb	1.66 ~ 2.39	2.00			
Lu	0.25 ~ 0.40	0.32			
ΣLREE	112.24 ~ 130.26	120.46			
ΣHREE	12.14 ~ 14.89	13.73			
ΣREE	124.38 ~ 144.08	134.19			

δEu 和 δCe 异常以及轻稀土内部分馏系数 (La/Sm)_{UCC} 和重稀土内部分馏系数 (Gd/Yb)_{UCC} 是反映环境的重要参数, 利用以下公式分别计算了各参数值:

$$\delta\text{Eu} = 2(\text{Eu})_{\text{N}} / [(\text{Sm})_{\text{N}} + (\text{Gd})_{\text{N}}],$$

$$\delta\text{Ce} = 2(\text{Ce})_{\text{N}} / [(\text{La})_{\text{N}} + (\text{Pr})_{\text{N}}],$$

$$(\text{La}/\text{Sm})_{\text{UCC}} = (\text{La})_{\text{UCC}} / (\text{Sm})_{\text{UCC}},$$

$$(\text{Gd}/\text{Yb})_{\text{UCC}} = (\text{Gd})_{\text{UCC}} / (\text{Yb})_{\text{UCC}},$$

式中 $(\text{Eu})_{\text{N}}$ 、 $(\text{Sm})_{\text{N}}$ 、 $(\text{Gd})_{\text{N}}$ 、 $(\text{Ce})_{\text{N}}$ 、 $(\text{La})_{\text{N}}$ 、 $(\text{Pr})_{\text{N}}$ 为球粒陨石标准化值, $(\text{La})_{\text{UCC}}$ 、 $(\text{Sm})_{\text{UCC}}$ 、 $(\text{Gd})_{\text{UCC}}$ 、 $(\text{Yb})_{\text{UCC}}$ 为上地壳标准化值。计算得出 $\delta\text{Eu} = 0.67 \sim 0.82$, 平均值为 0.73, $\delta\text{Ce} = 0.87 \sim 0.92$, 平均值为 0.90; $(\text{La}/\text{Sm})_{\text{UCC}}$ 和 $(\text{Gd}/\text{Yb})_{\text{UCC}}$ 的平均值分别为 0.90 和 1.20。其中 δCe 和 $(\text{Gd}/\text{Yb})_{\text{UCC}}$ 值在剖面上都表现出全新世间冰期较冰期时明显减少的趋势, δEu 虽也表现出类似的冰期/间冰期变化, 但其变化方向相反, 即间冰期相对较高, $(\text{La}/\text{Sm})_{\text{UCC}}$ 则无明显的变化趋势。表 2 中列出了 STD235 主量元素的分析结果, 本文选取部分主量元素比值进行了计算, 结果显示 $\text{Al}/$

Ti 、 K/Ti 和 Mg/Ti 比值也都具有冰期/间冰期旋回变化的趋势, 表现出冰期较间冰期低的特征。

4 讨论

4.1 REE 的物源指示意义

在边缘海沉积过程中, 沉积物的来源被认为是控制海洋沉积物 REE 组成最重要的因素^[18-21]。但有研究发现, 海洋沉积物中一些自生组分(如生物碎屑)可能会对 REE 的组成产生一定影响。在深水 pH - Eh 条件下 Ce^{3+} 被氧化为 Ce^{4+} , REE 中 Ce^{4+} 的络合能力最低而容易从海水中析出, 以 CeO_2 形式沉淀并易于被铁锰氧化物吸附, 从而导致海水中 Ce 亏损而沉积物表现出 Ce 正异常^[22-23]。而 Ce 负异常被认为与生物碎屑等自生碳酸盐沉积相关, δCe 值随碳酸盐含量增高而降低^[24]。STD235 柱状样沉积物 δCe 平均值为 0.9, 总体上呈弱的 Ce 负异常, 图 3 中 STD235 柱状样沉积物中 CaCO_3 组分含量与 δCe 无明显相关性, 表明海洋自生沉积作用和生物碳酸盐等自

生组分对该柱状样 REE 组成的影响较为有限,因此 STD235 柱状样沉积物的稀土元素组成应该主要受到沉积物来源的控制。STD235 柱状样 Σ REE 含量平均值为 $134.19 \mu\text{g/g}$, 与南海北部陆坡 ODP1146 站位沉积物 Σ REE 的平均值 ($127.56 \mu\text{g/g}$)^[13] 以及上地壳值 (Σ REE = $146.37 \mu\text{g/g}$)^[25] 较为接近, 远低于深海黏土中的稀土元素丰度 (Σ REE = $411 \mu\text{g/g}$)^[26], 但高于大洋玄武岩的稀土元素丰度 (Σ REE = $58.64 \mu\text{g/g}$)^[27], 反映了 STD235 柱状样沉积物的亲陆性。同时, STD235 柱状样沉积物 LREE 含量均值为 $120.46 \mu\text{g/g}$, HREE 含量均值为 $13.73 \mu\text{g/g}$, LREE/HREE 平均值为 8.78, 表明了 Σ REE 以 LREE 的贡献为主, 也同时指示了 STD235 柱状样沉积物具有较明显的陆源属性^[28]。

研究表明, 南海北部的沉积物主要来源于中国南部地区、台湾岛以及吕宋岛等地区河流的输入^[14-29]。虽然有研究发现东亚冬季风可以将亚洲内陆地区的粉尘搬运至南海北部^[30-31], 但是通过对黏土矿物、碎屑颗粒物粒度以及陆源物质堆积速率等的系统分析, 证明了由季风所携带的粉尘输入对南海北部沉积物的贡献很小, 相较于河流输入可忽略不计, 河流输送的陆源沉积物是南海北部沉积物的主要来源^[32-33]。

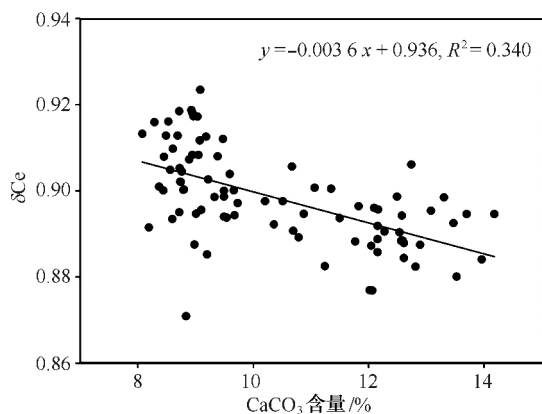


图3 STD235 柱状样沉积物 CaCO_3 含量与 δCe 相关图
Fig. 3 Correlation plot for CaCO_3 contents and δCe for the sediment of Core STD235

为了进一步判识研究站位的物源情况, 本文对 STD235 柱状样的稀土元素进行上地壳 (UCC) 标准化^[34] 并与珠江^[35]、吕宋岛^[36]、台湾岛西南部及台湾岛东南部河流沉积物^[37] 的稀土元素 UCC 标准化模式图进行比较。从图 4 中可以看出, STD235 柱状样不同深度沉积物的 REE 配分模式基本一致, 表明了约 20 ka 以来, 该站位沉积物的主体物质来源基本

相同。另外, STD235 柱状样沉积物稀土元素配分模式变化比较平缓, 具有明显的 Eu 正异常, 以及中等程度的 Dy 正异常, 总体上与台东南河流稀土元素的配分模式一致(图 4), 表明 STD235 柱状样沉积物可能主要来源于台东南河流。

δEu 和 δCe 值反映了源区母岩风化程度, 轻稀土内部分馏系数 (La/Sm)_{UCC} 和重稀土内部分馏系数 (Gd/Lu)_{UCC} 则分别代表了轻/重稀土的分馏程度, 研究表明这些特征参数对于物源示踪具有重要意义^[21, 38]。将珠江^[35]、吕宋岛北部^[36]、台西南及台东南河流沉积物^[37] 各稀土元素的特征参数与 STD235 柱状样沉积物进行了比较, 从图 5 中 REE 含量上看, 珠江的 LREE 以及 HREE 含量总体上高于台湾南部河流, 可能与珠江口盆地低幅度稳定的克拉通构造以及暖湿的气候条件所导致该地区化学风化作用增强有关^[38]。另外, 吕宋岛北部河流沉积物 REE 的 δEu 值较珠江和台湾南部河流大, 台西南河流沉积物的 δEu 值则略低于台东南河流, 而珠江相较于台东南河流沉积物的稀土元素更亏损 Ce(图 5), 对河流可溶相的氧化清扫作用或径流水与土壤间的交换作用可能导致了珠江沉积物稀土元素更亏损 Ce^[39-40]。在 (Gd/Lu)_{UCC} 与 (La/Sm)_{UCC} 的对比图中(图 5), 台西南河流沉积物稀土元素的 (Gd/Lu)_{UCC} 较 (La/Sm)_{UCC} 明显偏大, 代表了其较明显的中稀土富集(尤其是 Gd 的富集), 相比之下台东南地区的富集程度则较弱。

以上分析表明, 不同来源区域的河流沉积物 REE 特征参数之间差异显著, 可以作为物源判识的有效指标。从 STD235 柱状样沉积物 REE 特征参数的分布看(图 5), 各样品在图中的分布相对集中, LREE 及 HREE 含量偏低, (Gd/Lu)_{UCC} 值较小, 呈现较弱的 Ce 负异常。总体上看, STD235 柱状样沉积物样品 REE 特征参数的分布与台东南河流沉积物样品最为接近, 而与吕宋岛北部河流和珠江沉积物的差异显著, 反映了 STD235 柱状样与台东南河流沉积物具有物质来源及成因上的同一性, 表明台东南河流应该是 STD235 站位沉积物的主要来源, 与前文利用稀土元素 UCC 标准化模式图得出的结论一致。

Liu 等^[29, 41] 利用表层沉积物稀土元素、黏土矿物及磁化率的分析结果, 对南海海域表层沉积物物源进行了系统研究, 发现由于受到西向沿岸流的影响, 珠江输送的陆源物质大多沉积在珠江口西南方向至海南岛南部的陆坡, 对南海东北部的影响较小, 稀土元素估算结果显示 ODP1144 站位附近海区的沉积物仅

约 14% 来源于珠江。STD235 站位位于南海东北部且与 ODP1144 邻近, 其稀土元素结果同样表明了该海区受到珠江沉积物的影响较小, 与前人的研究结果一致。孟诒等^[42] 对南海东北部表层沉积物中生源和矿物碎屑进行了定量研究, 结果显示南海东北部表层沉积物中的矿物碎屑主要来源于亚洲大陆, 而非吕宋岛。然而, 对南海北部表层沉积物细粒组分稀土元素的研究表明, 吕宋岛河流沉积物主要向吕宋岛西北方

向海域输送, 向西可达 113° E, 向北可至 20° N 附近^[43]。就 STD235 站位所处的地理位置而言, 正好位于吕宋岛北部物源波及范围之内, 但 STD235 站位沉积物的稀土元素特征参数与吕宋岛河流沉积物的差异十分显著, 受到吕宋岛北部河流的影响应该较小。以上不同研究结果之间的差异可能与研究区所处的复杂洋流系统有关, 微量元素的赋存条件以及研究对象的差异也可能对沉积物来源的判识产生一定影响。

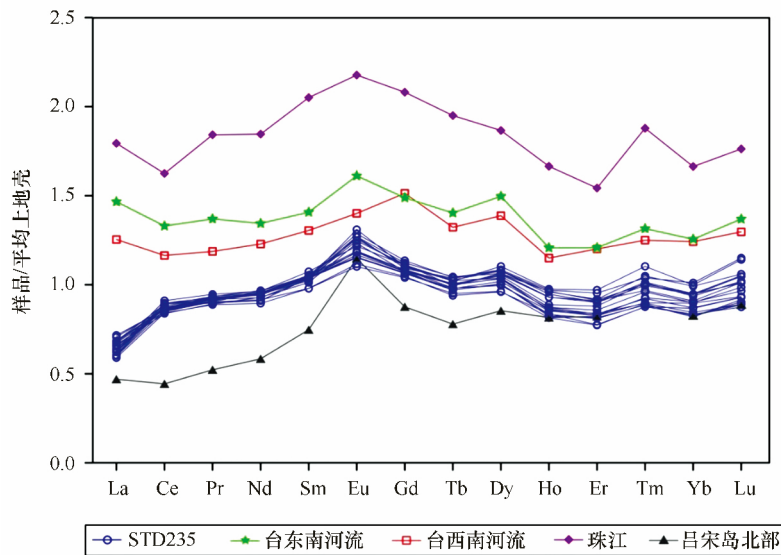


图 4 STD235 柱状样沉积物与珠江、吕宋岛北部、台东南及台西南河流稀土元素上地壳标准化模式图

Fig. 4 UCC-normalized REE patterns of sediments from Core STD235, Pearl River, northern Luzon, southeastern Taiwan and southwestern Taiwan

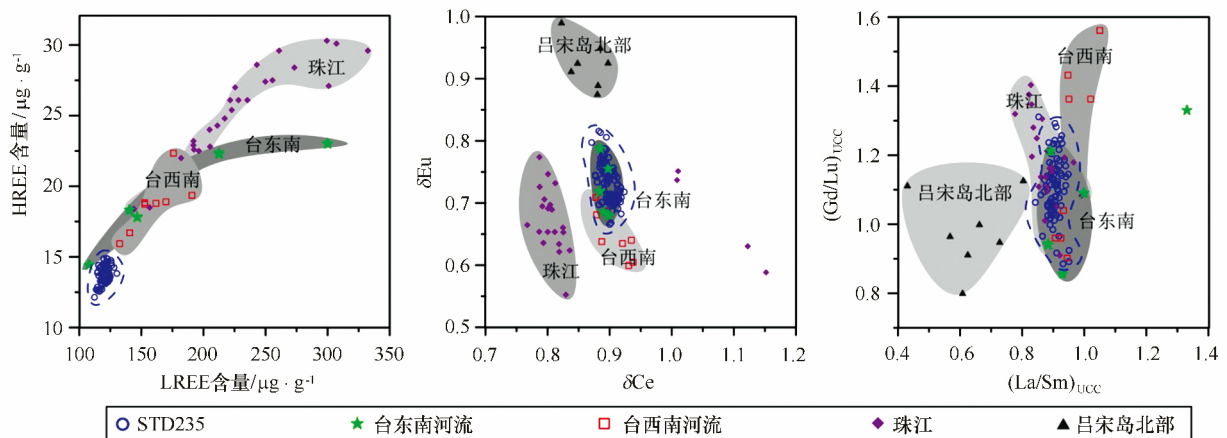


图 5 STD235 柱状样沉积物与珠江、吕宋岛北部、台东南及台西南河流稀土元素参数的对比

Fig. 5 Relationship between REE parameters for discriminating Core STD235 sediments from the Pearl River, northern Luzon, southeastern Taiwan and southwestern Taiwan

近年来,越来越多的研究结果证实了台湾岛对南海北部沉积物的重要贡献^[14, 29, 44-47]。Liu 等^[29]认为台湾岛西南方向的南海东北部海域的沉积物主要来源于台湾和中国南部,南海北部 ODP1144 钻孔的地球化学资料同样证明了台湾及中国南部为该海域沉积物主要的物源区^[46-47]。对南海北部陆坡沉积物的微量元素和稀土的分析和研究表明,自 1.05 Ma 以来东沙群岛东南侧的沉积物与台湾西南部沉积物具有密切的亲缘关系,表明构成南海北部陆坡高沉积速率堆积体的陆源物质应当来自东北方向,极有可能由源自台湾的河流搬运进南海^[46]。另外, Huang 等^[44]对珠江口东南方向 KNG5 (19°55.17'N, 115°8.53'E) 站位沉积物进行了黏土矿物及稀土元素分析,也发现了自 13 ka 以来该站位的沉积物主要来自于台西南河流。根据前文的分析可知,STD235 站位沉积物稀土元素特征参数分布与台东南河流基本一致,指示了 STD235 站位的沉积物应该主要来源于台东南河流。但从图 6 可以观察到,台东南与台西南河流沉积物 REE 特征参数的分布有部分重叠,且部分 STD235 柱状样沉积物的 REE 特征参数与台西南河流沉积物相似,表明台东南与台西南河流沉积物在 REE 的组成上具有一定的相似性,根据稀土元素的组成可能难以将二者完全区分开,结合前人的认识我们认为台西南河流对 STD235 站位的陆源输入应该也有所贡献。研究发现,北太平洋深海流的一个分支向西穿过吕宋海峡,可以将源自台湾岛的沉积物质搬运至南海北部保存下来^[15],另外,北上的黑潮分支在穿过吕宋海峡过程中也携带了部分来自台湾的悬浮沉积物进入南海^[29]。因此,来自台湾南部的河流沉积物应该是通过北太平洋深海流及黑潮洋流的搬运用作用沉积至 STD235 站位(图 1)。此外,STD235 的测年结果显示(图 2),该站位在冰期时的沉积速率明显高于间冰期,在一定程度上反映了冰期时较高的陆源物质输入,这主要是由于冰期时海平面较低,陆源物质向海搬运距离缩短,导致更多的陆源物质搬运至海洋中。综合以上分析,我们认为 STD235 站位陆源沉积物主要来源于台东南河流输入,台西南河流沉积物对该站位也有所贡献,陆源沉积物的输入强度应该受控于源区陆源物质的供给(海平面升降),输送过程受到了深海流及黑潮的影响。

4.2 REE 特征参数的纵向变化及其环境指示意义

研究表明,沉积物稀土元素组成特征一方面继承了物源区岩石的地球化学特性,另一方面可能受到源

区风化作用程度的制约^[48-49]。根据前文的分析可知,STD235 柱状样沉积物在 20 ka 以来主要为陆源输入且物质来源没有发生明显的变化,而南海晚第四纪以来的构造活动相对稳定,影响化学风化程度的主要因素应该是源区的气候环境^[50]。因此,STD235 柱状样沉积物稀土元素组成在地质历史时期的变化可能反映了物源区气候环境的变化。

图 6 中 STD235 柱状样沉积物的 LREE/HREE 比值表现出明显的冰期/间冰期旋回变化,LREE/HREE 比值在间冰期时明显低于冰期。在强化学风化作用过程中,重稀土往往较轻稀土元素活泼,前者更易于以溶液的形式发生迁移,后者则趋向于在风化残余物中富集^[23, 51]。因此,LREE/HREE 比值在冰期/间冰期的旋回变化应该反映了沉积物源区化学风化强度的变化,间冰期随着化学风化作用强度的增强,HREE 更易于被淋滤迁移,从而导致 LREE/HREE 比值减小。

沉积物的 δEu 和 δCe 同样是反映源区风化作用程度的重要参数,岩石在弱酸性风化过程中 Ce^{4+} 极易水解而形成沉淀滞留在原地,使淋出液贫 Ce,产生 Ce 负异常;相反,在强碱性条件下 Ce^{4+} 易遭受淋滤而发生迁移^[49]。此外,沉积体系中 δEu 的变化和自生沉积物没有什么关系,主要反映了物源碎屑的组成,在风化作用过程中,某些化学风化作用可以优先将 Eu^{2+} 移除^[48],因此沉积物的 δEu 也可以反映沉积物源区的风化特征^[52]。在本次研究中,全新世间冰期与末次冰期相比, δCe 值明显减小, δEu 值则逐渐增大(图 6),结合前文中 LREE/HREE 比值所反映的源区风化程度的变化,可以认为 δCe 和 δEu 值在剖面上的变化很可能与 LREE/HREE 值一样,主要受到陆源区气候环境变化的控制,指示了全新世间冰期具有比末次冰期较强的陆壳风化作用。从图 6 可以看出,(Gd/Yb)_{UCC} 曲线与 δCe 的变化非常相似,表明 (Gd/Yb)_{UCC} 值和 δCe 的变化可能受相同因素的制约,推测 (Gd/Yb)_{UCC} 在冰期/间冰期的变化可能也代表了源区化学风化强度的变化。

海洋沉积物中某些主量元素的组成往往表现出气候控制的变化特征,随着化学风化程度的增加,风化产物的 Al/Ti、K/Al 和 Mg/Ti 比值升高,反映了一种相对暖湿的气候环境^[8]。因此,本文选取了 STD235 柱状样沉积物主量元素的风化指标进行比较(图 6)。结果显示,STD235 柱状样的 Al/Ti、K/Al 和 Mg/Ti 比值均呈现全新世间冰期高而末次冰期低的

特点,同样指示了沉积物源区在冰期向间冰期转化过程中风化作用增强的趋势,与 REE 特征参数所反映的环境变化基本一致。此外,在约 16~13 ka BP 的末次冰消期期间,几乎所有指标都发生了显著的变化,并都指示了风化作用的显著加强,表明此阶段沉积物源区环境发生了明显的转变(图 6)。

通常认为,由于间冰期具有比冰期更加温暖湿润的气候条件,因此也具有更强的陆壳风化作用^[3,8]。总体上看,STD235 柱状样沉积物记录的 20 ka 以来 REE 及主量元素均呈现明显的冰期/间冰期旋回变化特征,指示了沉积物源区在间冰期较冰期风化作用强

度增强,该结果与传统认识基本一致。因此,STD235 柱状样沉积物 REE 及主量元素纵向上的变化在一定程度上反映了 20 ka 以来台湾地区气候由相对冷干向暖湿转变,16~13 ka BP 期间是气候转变的重要时期。另外,华南地区湖泊沉积物中分子标志物记录了全新世间冰期气候相对温暖湿润,而末次冰期气候则相对干燥^[53]。与 STD235 站位记录的沉积物源区(台湾地区)的气候环境变化基本一致,推测 20 ka 以来台湾岛和华南地区可能受相同环境因素的制约,东亚季风系统应该是控制该区域环境变化的主因。

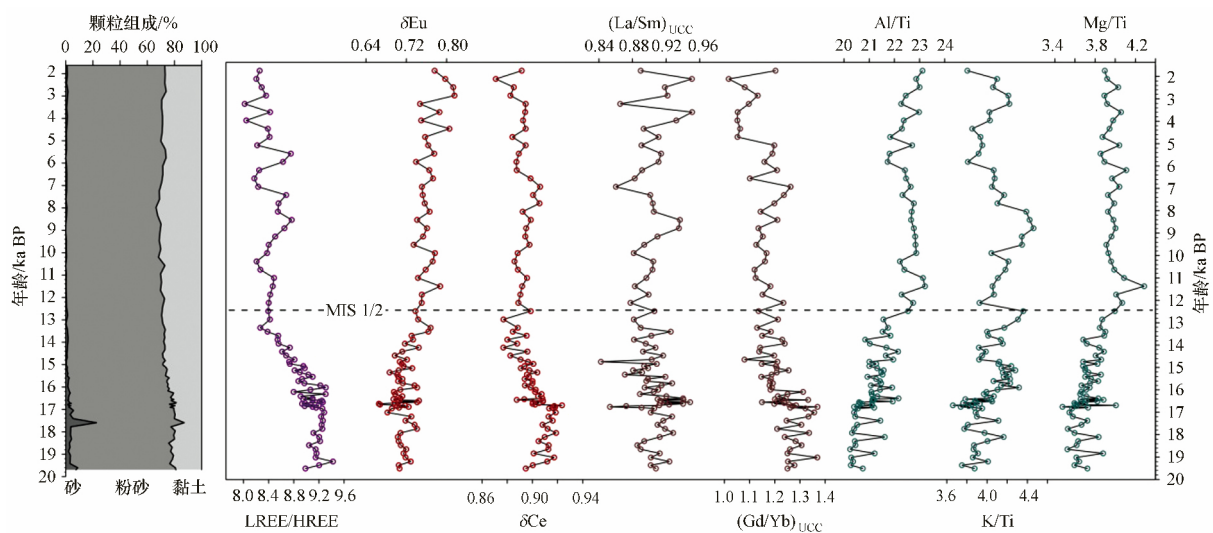


图 6 STD235 柱状样沉积物稀土元素与主量元素相关参数的垂向变化

Fig. 6 Vertical variation of REE and major elements parameters for Core STD235 sediments

5 结论

STD235 柱状样沉积物的 REE 指标指示了约 20 ka 以来,南海东北部下陆坡的沉积物来源基本一致,主要来源于台东南河流输入,并受到台西南河流沉积物的影响,其输入强度受控于源区陆源物质的供给(海平面升降),搬运过程受到北太平洋深海流及黑潮的影响。

STD235 柱状样 REE 和主量元素指标的纵向变

化表明南海东北部下陆坡沉积物源区冰期时风化作用较弱,间冰期则相对增强,源区风化作用在 16~13 ka BP 的末次冰消期期间显著增强。分析认为,该变化应该与沉积物源区的气候环境变化有关,指示了 20 ka 以来台湾地区气候由相对冷干向暖湿转变,其中 16~13 ka BP 是气候转变的重要时期,推测 20 ka 以来台湾岛和华南地区可能受相同环境因素的制约,东亚季风系统是控制该区域环境变化的主因。

参考文献:

- [1] Goldberg E D, Arrhenius G. Chemistry of Pacific pelagic sediments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1958, 13(2): 153-212.
- [2] McLennan S M. Rare earth elements and sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes[J]. *Reviews in Mineralogy*, 1989, 21(8): 169-200.
- [3] 付淑清,朱照宇,欧阳婷萍,等. 南海南部陆坡晚第四纪沉积物稀土元素及环境意义[J]. *热带地理*, 2010, 30(1): 24-29.

Fu Shuqing, Zhu Zhaoyu, Ouyang Tingping, et al. Sedimentary records of rare earth elements from southern South China Sea continental slope and its

- paleoclimatic implications during Late Quaternary[J]. *Tropical Geography*, 2010, 30(1): 24–29.
- [4] Munksgaard N C, Lim K, Parry D L. Rare earth elements as provenance indicators in North Australian estuarine and coastal marine sediments[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2003, 57(3): 399–409.
- [5] 李春娣, 颜文, 陈木宏, 等. 西太平洋暖池温区中心 REE 记录的沉积序列及特征气候事件[J]. *自然科学进展*, 2005, 15(7): 830–836.
Li Chunti, Yan Wen, Chen Muhong, et al. The sedimentary sequence and characteristic climatic events of REE records in the center of warm pool in the Western Pacific[J]. *Progress in Natural Science*, 2005, 15(7): 830–836.
- [6] 窦衍光, 李军, 李炎. 北部湾东部海域表层沉积物稀土元素组成及物源指示意义[J]. *地球化学*, 2012(2): 147–157.
Dou Yanguang, Li Jun, Li Yan. Rare earth element compositions and provenance implication of surface sediments in the eastern Beibu Gulf[J]. *Geochimica*, 2012(2): 147–157.
- [7] 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.
Lan Xianhong, Zhang Zhixun, Wang Zhongbo, et al. Distribution of rare earth elements in late Quaternary sediments on the outer shelf of the East China Sea and their source tracing[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 2014, 35(3): 305–313.
- [8] 韦刚健, 刘颖, 邵磊, 等. 南海碎屑沉积物化学组成的气候记录[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2003, 23(3): 1–4.
Wei Gangjian, Liu Ying, Shao Lei, et al. Climatic records in the major elements of the terrestrial detritus from the South China Sea[J]. *Marine Geology and Quaternary Geology*, 2003, 23(3): 1–4.
- [9] 靳建辉, 李志忠, 陈秀玲, 等. 新疆伊犁河谷晚全新世风沙沉积物主要元素特征及其气候意义[J]. *古地理学报*, 2010, 12(6): 675–684.
Ji Jianhui, Li Zhizhong, Chen Xiuling, et al. Major elements in aeolian sediments of the Late Holocene in Yili valley and their climatic implications[J]. *Journal of Palaeogeography*, 2010, 12(6): 675–684.
- [10] 金海燕, 翦知湮, 谢昕, 等. 南海北部晚第四纪高分辨率元素比值反映的东亚季风演变[J]. *第四纪研究*, 2011, 31(2): 207–215.
Jin Haiyan, Jian Zhimin, Xie Xin, et al. Late Quaternary east Asian monsoonal evolution recorded by high resolution elemental ratios in the northern South China Sea[J]. *Quaternary Sciences*, 2011, 31(2): 207–215.
- [11] 赵泉鸿, 汪品先. 南海第四纪古海洋学研究进展[J]. *第四纪研究*, 1999, 19(6): 481–501.
Zhao Quanhong, Wang Pinxian. Progress in Quaternary paleoceanography of the South China Sea: a review[J]. *Quaternary Sciences*, 1999, 19(6): 481–501.
- [12] Sholkovitz E R, Elderfield H, Szymczak R, et al. Island weathering: river sources of rare earth elements to the Western Pacific Ocean[J]. *Marine Chemistry*, 1999, 68(1/2): 39–57.
- [13] 刘宝林, 王亚平, 王吉中, 等. 南海北部陆坡海洋沉积物稀土元素及物源和成岩环境[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2004, 24(4): 17–23.
Liu Baolin, Wang Yaping, Wang Jizhong, et al. Geochemical characters of REE in the seafloor sediment in northern continental slope of the South China Sea and analysis of source of material and diagenesis environment[J]. *Marine Geology and Quaternary Geology*, 2004, 24(4): 17–23.
- [14] Liu Z F, Colin C, Li X, et al. Clay mineral distribution in surface sediments of the northeastern South China Sea and surrounding fluvial drainage basins: Source and transport[J]. *Marine Geology*, 2010, 277(1): 48–60.
- [15] Lüdmann T, Wong H K, Kai B. Upward flow of North Pacific Deep Water in the northern South China Sea as deduced from the occurrence of drift sediments[J]. *Geophysical Research Letters*, 2005, 32(5): 215–236.
- [16] Reimer P J, Baillie M, Bard E, et al. IntCal09 and Marine09 radiocarbon age calibration curves, 0–50 000 years cal BP[J]. *Radiocarbon*, 2009, 51(4): 1111–1150.
- [17] Stuiver M, Reimer P J. Extended ^{14}C data base and revised CALIB 3.0 ^{14}C age calibration program[J]. *Radiocarbon*, 1993, 35(1): 215–230.
- [18] Condie K C. Another look at rare earth elements in shales[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1991, 55(9): 2527–2531.
- [19] Dou Y G, Yang S Y, Lim D I, et al. Provenance discrimination of last deglacial and Holocene sediments in the southwest of Cheju Island, East China Sea[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2015, 422: 25–35.
- [20] Talor S R, McLennan S M. *The continental crust: its composition and evolution*[M]. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1985.
- [21] 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.
- [22] 王中刚. 稀土元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1989.
Wang Zhonggang. *Rare Earth Element Geochemistry*[M]. Beijing: Science Press, 1989.
- [23] 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]. *Advanced in Earth Sciences*, 1999, 14(2): 164–167.
- [24] 赵一阳, 鄯明才. 中国浅海沉积物地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1989.
Zhao Yiyang, Yan Mingcai. *Geochemistry of shallow Marine sediments in China*[M]. Beijing: Science Press, 1995.
- [25] Taylor S R, McLennan S M, Armstrong R L, et al. The composition and evolution of the continental crust: rare earth element evidence from sedimentary rocks [and Discussion][J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society B Biological Sciences*, 1981, 301(1461): 398–399.
- [26] 沈华梯. 深海沉积物中的稀土元素[J]. *地球化学*, 1990(4): 340–348.
Shen Huati. Rare earth elements in deep-sea sediments[J]. *Geochimica*, 1990(4): 340–348.
- [27] Frey F A, Larry H. Rare earths in oceanic basalts[J]. *Journal of Geophysical Research*, 1964, 69: 775–780.
- [28] Henderson. *Rare Earth Element Geochemistry*[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1989: 201–203.

- [29] Liu J G, Xiang R, Chen Z, et al. Sources, transport and deposition of surface sediments from the South China Sea [J]. *Deep-Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 2013, 71(1): 92–102.
- [30] Wehausen R, Brumsack H J. Astronomical forcing of the East Asian monsoon mirrored by the composition of Pliocene South China Sea sediments [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2002, 201(3/4): 621–636.
- [31] Tamburini F, Adatte T, Föllmi K, et al. Investigating the history of East Asian monsoon and climate during the last glacial-interglacial period (0–140 000 years): mineralogy and geochemistry of ODP Sites 1143 and 1144, South China Sea [J]. *Marine Geology*, 2003, 201(1/3): 147–168.
- [32] Wan S M, Li A C, Clift P D, et al. Development of the East Asian monsoon: Mineralogical and sedimentologic records in the northern South China Sea since 20 Ma [J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2007, 254(3/4): 561–582.
- [33] Huang J, Li A C, Wan S M. Sensitive grain-size records of Holocene East Asian summer monsoon in sediments of northern South China Sea slope [J]. *Quaternary Research*, 2011, 75(3): 734–744.
- [34] Taylor S R, McLennan S M. *The Continental Crust: Its Composition and Evolution, An Examination of the Geochemical Record Preserved in Sedimentary Rocks* [M]. Melbourne: Blackwell Scientific Publications, 1985.
- [35] Xu Z F, Han G L. Rare earth elements (REE) of dissolved and suspended loads in the Xijiang River, South China [J]. *Applied Geochemistry*, 2009, 24(9): 1803–1816.
- [36] Marini J C, Chauvel C, Maury R C. Hf isotope compositions of northern Luzon arc lavas suggest involvement of pelagic sediments in their source [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2005, 149(2): 216–232.
- [37] 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.
- [38] Liu Z F, Colin C, Huang W, et al. Climatic and tectonic controls on weathering in south China and Indochina Peninsula: Clay mineralogical and geochemical investigations from the Pearl, Red, and Mekong drainage basins [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2007, 8(5): 2637–2655.
- [39] Goldberg E D, Koide M, Schmitt R A, et al. Rare-earth distributions in the marine environment [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1963, 68(14): 4209–4217.
- [40] Braun J J, Viers J, Dupré B, et al. Solid/liquid REE fractionation in the lateritic system of goyoun, East Cameroon: The implication for the present dynamics of the soil covers of the humid tropical regions [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1998, 62(2): 273–299.
- [41] Liu J G, Chen Z, Chen M H, et al. Magnetic susceptibility variations and provenance of surface sediments in the South China Sea [J]. *Sedimentary Geology*, 2010, 230(1): 77–85.
- [42] 孟翊, 严肃庄, 陈荣华, 等. 南海东北部表层沉积中生源和矿物碎屑组分分析及其古环境意义 [J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2001, 21(3): 17–22.
Meng Yi, Yan Suzhuang, Chen Ronghua, et al. Composition analysis of the biogenic and mineral clastics in the surface sediment of the northeastern South China Sea and its paleoenvironmental significance [J]. *Marine Geology and Quaternary Geology*, 2001, 21(3): 17–22.
- [43] 刘建国, 陈忠, 颜文, 等. 南海表层沉积物中细粒组分的稀土元素地球化学特征 [J]. *地球科学: 中国地质大学学报*, 2010, 35(4): 563–571.
Liu Jianguo, Chen Zhong, Yan Wen, et al. Geochemical characteristics of rare earth elements in the fine-grained fraction of surface sediment from South China Sea [J]. *Earth Science: Journal of China University of Geosciences*, 2010, 35(4): 563–571.
- [44] Huang J, Wan S M, Xiong Z F, et al. Geochemical records of Taiwan-sourced sediments in the South China Sea linked to Holocene climate changes [J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2016, 441: 871–881.
- [45] 邵磊, 乔培军, 庞雄, 等. 南海北部近代沉积物钕同位素分布及意义 [J]. *科学通报*, 2009, 54(1): 98–103.
Shao Lei, Qiao Peijun, Pang Xiong, et al. Nd isotopic variations and its implications in the recent sediments from the northern South China Sea [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2009, 54(1): 98–103.
- [46] 邵磊, 李献华, 韦刚健, 等. 南海陆坡高速堆积体的物质来源 [J]. *中国科学: D 辑*, 2001, 31(10): 828–833.
Shao Lei, Li Xianhua, Wei Gangjian, et al. Provenance of a prominent sediment drift on the northern slope of the South China Sea [J]. *Science in China: Series D*, 2001, 31(10): 828–833.
- [47] Wei G J, Liu Y, Li X H, et al. Major and trace element variations of the sediments at ODP Site 1144, South China Sea, during the last 230 ka and their paleoclimate implications [J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2004, 212(3/4): 331–342.
- [48] Cullers R L, Chaudhuri S, Arnold B, et al. Rare earth distributions in clay minerals and in the clay-sized fraction of the Lower Permian Havensville and Eskridge shales of Kansas and Oklahoma [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1975, 39(12): 1691–1703.
- [49] 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.
Li Shuanglin. Geochemistry of rare earth element in sediments at HY126EA1 hole in the continental shelf of the East China Sea [J]. *Haiyang Xuebao*, 2001, 23(3): 127–132.
- [50] Millot R, Gaillardet J É, Dupré B, et al. Northern latitude chemical weathering rates: clues from the Mackenzie River Basin, Canada [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, 67(7): 1305–1329.
- [51] 陈骏, 王洪涛, 鹿化煜. 陕西洛川黄土沉积物中稀土元素及其它微量元素的化学淋滤研究 [J]. *地质学报*, 1996(1): 61–72.
Chen Jun, Wang Hongtao, Lu Huayu. Behaviours of REE and other trace elements during pedological weathering: evidence from chemical leaching of loess and paleosol from the Luochuan section in central China [J]. *Acta Geologica Sinica*, 1996(1): 61–72.

- [52] Chaillou G , Anschutz P , Lavaux G , et al. Rare earth elements in the modern sediments of the Bay of Biscay (France) [J]. *Marine Chemistry* , 2006 , 100(1/2) : 39 – 52.
- [53] 匡欢传,周浩达,胡建芳,等. 末次盛冰期和全新世大暖期湖光岩玛珉湖沉积记录的正构烷烃和单体稳定碳同位素分布特征及其古植被意义[J]. *第四纪研究* , 2013 , 33(6) : 1222 – 1233.
- Kuang Huanchuan , Zhou Haoda , Hu Jianfang , et al. Variations of *n*-alkanes and compound-specific carbon isotopes in sediment from Huguangyan Maar Lake during the Last Glacial Maximum and Holocene optimum: implications for paleovegetation [J]. *Quaternary Sciences* , 2013 , 33(6) : 1222 – 1233.

Sedimentary geochemistry properties of rare earth elements from the continental lower slope of the northeastern South China Sea over the last 20 ka and its implication for provenance

Liu Fang^{1 3} , Yang Chupeng² , Chang Xiaohong² , Liao Zewen¹

(1. *State Key Laboratory of Organic Geochemistry , Guangzhou Institute of Geochemistry , Chinese Academy of Sciences , Guangzhou 510640 , China*; 2. *Key Laboratory of Marine Mineral Resources , Guangzhou Marine Geological Survey , China Geological Survey , Ministry of Natural Resources of the People's Republic of China , Guangzhou 510760 , China*; 3. *University of Chinese Academy of Sciences , Beijing 100049 , China*)

Abstract: Rare earth elements (REEs) and major elements in Core STD235 sediments from the northeastern South China Sea (SCS) were analyzed. Combined with the results , the sediment provenance and the relationship between the vertical variations of REE parameters and climate change were discussed. REE chemical characteristics showed that the sediments in the investigated site had the same main provenance and were dominated by the terrestrial contribution during the last 20 ka. The UCC-normalized REE pattern and REE parameters of sediments from Core STD235 are close to sediments from southeastern Taiwan Rivers , indicating that sediments were primarily derived from the southeastern Taiwan rivers. Further analysis implied that the southwestern Taiwan rivers might also make contribution to the core STD235. The sediments might be transported by the North Pacific Deep Water and Kuroshio through the Luzon Strait into SCS. Synthetically analysis potentially denotes the climatic environment variations should be the main factor causing the vertical variations of REE indexes. The analysis indicated the stronger chemical weathering intensity during the last interglacial period than that during the last glacial period on the source areas of the sediment , implying a warmer and wetter climate in Taiwan during the last interglacial period. The variations of chemical weathering intensity recorded in sediments might be associated with changes of environment and climate on the source areas. It is speculated that the controlling factors of environment and climate on Taiwan Island were similar to the south China , and the East Asian monsoon system might be the primary cause of the regional environment and climate changes. In addition , abrupt changes in almost of all proxies of the Core STD235 sediments from about 16 ka BP to 13 ka BP occurred and indicated a stronger chemical weathering , which implied the environmental and climatic condition on source area changed to warm and humid climate during that period.

Key words: South China Sea; rare earth elements; sediments provenance; paleoclimate