

# 中国大陆架海底沉积物中的稀土元素

赵一阳 王金土 秦朝阳

(中国科学院海洋研究所, 青岛)

陈毓蔚 王贤觉 吴明清

(中国科学院地球化学研究所, 贵阳)

**提要** 选择渤海、黄海、东海和南海有代表性的大陆架沉积物样品, 利用 X 射张荧光光谱法测定了 15 个稀土元素。中国大陆架沉积物稀土元素的丰度为 156ppm, 相对接近于中国黄土和花岗岩的丰度, 而与太平洋沉积物的丰度相差较远, 具有明显的“亲陆性”。稀土的配分模式且显著的负斜率, 属陆壳稀土的典型特征。稀土含量受沉积物粒度控制。实验表明稀土主要以类质同像存在于粘土矿物之晶体构造中。根据数理统计, 稀土与亲陆源粘土矿物的元素为一类, 彼此呈正相关; 与亲海洋生物的元素为负相关。事实说明中国大陆岩石的风化和搬运, 是中国海大陆架沉积物中稀土的主要物质来源。

**主题词** 稀土元素 大陆架沉积物 中国海

**第一作者简介** 赵一阳 男 52 岁 研究员 海洋地球化学

稀土元素的研究, 可以提供多种地质信息, 诸如指示物源、环境、岩石成因等等, 因此在地质学研究中早已引人瞩目并取得显著成果, 这尤其表现在大陆地质的研究中。相比之下, 海洋中稀土元素的研究尚属一个薄弱环节。

为了在我国开展海洋沉积物中稀土元素的研究, 笔者分别对东海、黄海、渤海、南海的大陆架区进行了选择性取磁和稀土元素的测定, 本文即为中国大陆架海底沉积物中稀土元素地球化学研究的初步总结。

## 一、稀土元素的丰度

### (一) 不同海区沉积物中稀土元素的丰度

先择不同海区共 23 个有代表性的沉积物样品, 利用 X 射线荧光光谱分析法测定了 15 个稀土元素, 相对误差  $< 10\%$ , 测定结果列入表 1。

由表 1 可知: (1) 在中国海的渤海、黄海、东海、南海四大海区中, 渤海和南海大陆架沉积物中的稀土元素总量 ( $\sum \text{REE}$ ) 较高, 而东海和黄海的相对较低; (2) 各海区的铈族铈土 ( $\sum \text{Ce}$ )<sup>①</sup>均一致地显著大于钇族稀土 ( $\sum \text{Y}$ )<sup>②</sup>, 这是陆壳稀土元素的典型特征, 根据  $\sum \text{Ce} / \sum \text{Y}$  比值, 一般铈族稀土约为钇族稀土的 3—4 倍; (3) 中国大陆架沉积物中稀土元素

①铈族稀土 ( $\sum \text{Ce}$ ), 又称轻稀土 (LREE)。

②钇族稀土 ( $\sum \text{Y}$ ), 又称重稀土 (HREE)。

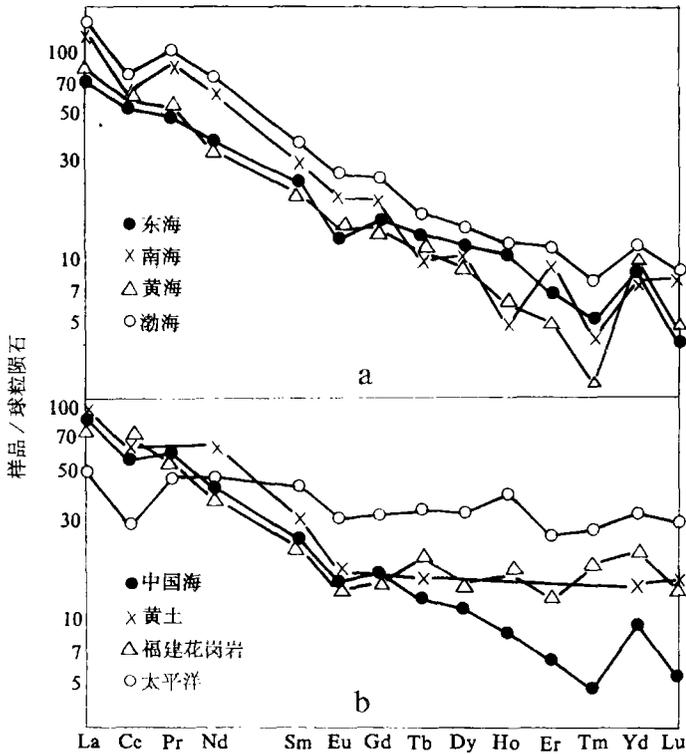


图1 稀土元素的配分模式

Fig.1 Distribution pattern of REE

沉积物中，稀土分布相对集中。

## 二、稀土元素的配分模式

尽管稀土元素具有极具相似的化学性质，但随着原子序数的增加，各稀土元素由于物理化学环境的变化而产生分馏现象，其中最明显的是轻、重稀土的分异以及变价元素 Ce ( $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$ ) 和 Eu ( $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ) 的分异。以稀土的球粒陨石标准化值的对数为纵坐标，15个稀土元素为横坐标，可以作出稀土元素的配分曲线，它是稀土元素地球化学特征的综合反映。由图1(a)不难看出，中国四大海区的稀土配分模式曲线总的看来基本相近，大同小异，其共性是全为负斜率，即相对富轻稀土；但如果细分起来，渤海、南海属一个类型，具有Ce负异常和没有Eu负异常；黄海、东海属另一个类型，不具有Ce负异常而具有Eu负异常。至于引起差异的原因，尚待进一步研究。另外再从图1(b)来看，中国海的稀土配分模式线与中国黄土和福建花岗岩的相近，而与太平洋沉积物的相差较远。即太平洋的模式线格外平缓。

的丰度为156ppm，比较而言，相对接近于中国黄土 ( $\sum \text{REE} = 171\text{ppm}$ ) 和福建花岗岩 ( $\sum \text{REE} = 183\text{ppm}$ ) 的丰度，而与太平洋沉积物中稀土元素的丰度 ( $\sum \text{REE} = 200\text{ppm}$ ) 相差较大，具有明显的“亲陆性”，这与中国海大陆架沉积物的物质来源主要来自中国大陆有关。

### (二) 不同类型沉积物中稀土元素的丰度

中国大陆架沉积主要为陆源碎屑沉积物，按粒度由粗至细可分为砂、粉砂和泥三大类。由表2显而易见，随着沉积物粒度由粗变细，稀土元素的丰度依次增高，即砂  $\sum \text{REE} <$  粉砂  $\sum \text{REE} <$  泥  $\sum \text{REE}$ ，显然属于“元素的粒度控制律”和第一模式。另外从变异系数来看，砂中变异系数大，粉砂和泥中较小，即粒度粗，稀土的离散程度大；细粒

表 1 中国海大陆架沉积物中稀土元素的丰度 (ppm)  
Table 1 REE abundance in continental sediments of the China Seas

样品数	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	ΣREE	ΣCe	ΣY	ΣCe/ΣY	
渤海	3	43.98	73.51	11.91	43.80	7.18	1.82	7.41	0.79	4.40	9.84	2.39	0.26	2.13	0.27	28.54	229.29	182.26	47.03	3.88
黄海	6	26.41	53.05	6.52	20.45	4.16	1.00	4.55	0.53	2.89	0.44	1.03	0.08	1.74	0.13	11.05	134.03	111.59	22.44	4.97
东海	11	22.73	51.18	5.84	22.0	4.60	0.90	4.59	0.64	3.49	0.77	1.40	0.16	1.70	0.13	20.18	140.34	107.28	33.06	3.25
南海	3	40.51	57.65	10.17	36.77	5.69	1.35	5.81	0.83	3.21	0.34	1.95	0.13	1.59	0.26	21.63	187.58	152.14	35.44	4.29
平均	23	28.78	55.43	7.37	26.38	4.397	1.10	5.11	0.62	3.42	0.64	1.50	0.15	1.75	0.16	19.08	156.46	124.03	32.43	3.82

其次, 从稀土的三组成分图解上同样可看出稀土配分的差异 (图 2), 中国海各海域沉积物样品均投影于同一范围, 以富ΣLa—Nd为特征; 而太平洋沉积物、洋壳、球粒陨石投射于另一区, 以相对富ΣEr—Lu+Y为特征, 显然它们之间的差异反映了物质来源和成因的不同。

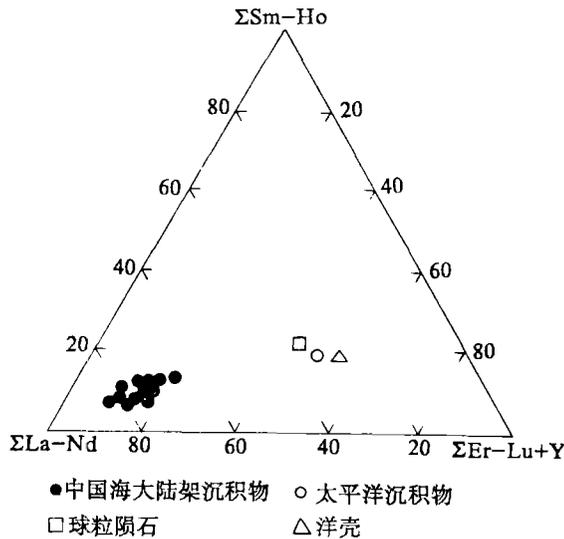


图 2 稀土元素三组成分图解  
Fig.2 Triangular diagram of REE

### 三、稀土元素的残存形式

前已述及, 随着沉积物的粒度由粗变细, 稀土的含量增加, 即稀土富集于细粒沉积物中。笔者分别测定了沉积物中  $> 2\mu$  及  $< 2\mu$  两个粒级中稀土的含量, ①其结果是稀土显著的存在于  $< 2\mu$  的粘土粒级中。稀土或者赋存于粘土矿物的晶格中, 或者为粘土矿物所吸附。笔者分别用 1M NaCl 溶液和 5--1%  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  溶液浸取沉积物, 结果是浸取液中几乎不含稀土, 而稀土绝大部分存在于浸泡过的残渣之中, 显然稀土主要不是呈阳离子形式被粘土吸附, 而

①王金土, 1987. 黄海沉积物稀土元素地球化学的研究.

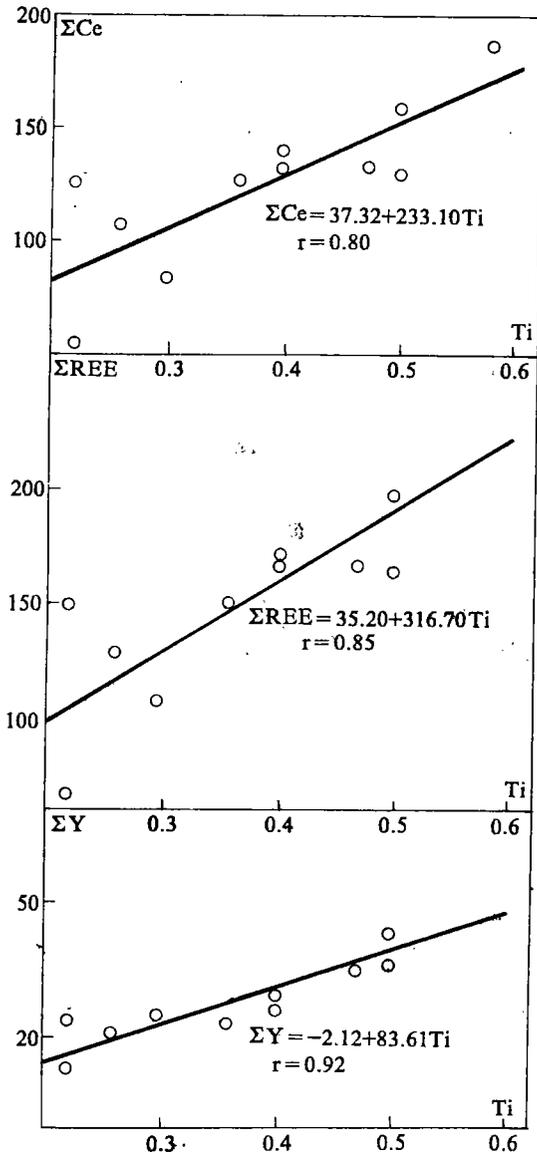


图3 稀土元素与Ti的相关关系

Fig.3 Correlation between REE and Ti

是以类质同象形式丰在于粘土矿物的晶格之中。另外笔者还分别测定了轻矿物组分及重矿物组分中稀土的含量, 旨果表明重矿物中稀土的含量远大于轻矿物中稀土的含量, 不言而喻, 重矿物也是稀土的重要“载体”, 之所以有时砂中出现稀土的“异常”高值, 就与砂中有时存在较多的重矿物有关。经矿物鉴定, 中国海大陆架沉积物中的重矿物有钛铁矿、锆石、榍石、磷灰石、独居石、褐帘石、磷钇矿、钽石等, 这些矿物均含一定量的稀土。笔者也测定了沉积物内生物贝壳中的稀土, 含量甚微。大陆架沉积物中与生物贝壳有关的典型元素为Ca和Sr, 而稀土与其全为负相关(详见下文), 这同样说明稀土与生物作用基本无缘。大陆架沉积物中元素的存在不外乎是陆源碎屑的、自身吸附的和生物富集的形式, 由上述可知, 中国大陆架沉积中稀土主要是赋存于陆源粘土矿物的晶格中, 部分较多地存在于陆源的重矿物中。

#### 四、稀土元素与伴生元素的关系

海洋沉积物中任何元素都不是孤立存在的, 彼此之间往往不同程度地存在一定的内在联系, 为了查明稀土与伴生元素之间的关系, 采用了数理统计的方法, 即相关、回归及聚类分析。

从相关系数表(表3)可以看出, 稀土元素和亲铁、亲铝的元素具有明显的正相关关系, 而和Ca、Sr呈负相关。其中稀土和Ti的关系最为密切( $r = 0.85$ ),

这主要是两者具有相近的地球化学行为, 以致在含Ti矿物(如金红石、钛铁矿、锐钛矿)和其他重矿物中, 稀土和Ti往往共生; 引外在风化——沉积旋回中, Ti也通常富集于风化水解产物的粘土矿物中, 由于这两种因素的双重影响, 于是产生了与Ti的密切相关性。再从 $\Sigma Ce$ 和 $\Sigma Y$ 与Ti的关系看,  $r(\Sigma YTi) > r(\Sigma Ce—Ti)$ , 这表明 $\Sigma Y$ 比 $\Sigma Ce$

表 2 不同类型沉积物中稀土元素的丰度 (ppm)

Table 2 REE abundance in various types of sediments

沉积物类型	样品数	REE (ppm)		
		含量范围	平均值	变异系数
砂	9	67.42—215.74	126.62	0.34
粉砂	5	119.86—181.88	146.90	0.19
泡	9	141.21—294.27	191.60	0.25

回中, 会造成轻、重稀土的相对分离, 而  $\sum \text{Ca}$  的丰度比  $\sum \text{Y}$  的丰度高得多, 因此 REE 必然更明显地反映  $\sum \text{Ce}$  的特点。

稀土和 Ca、Sr 的相关系数全为负值。已知 Ca、Sr 是生物碳酸盐矿物的典型代表元素, 主要赋存于生物介壳中, 而 REE 与生物介壳基本无缘, 因此 REE 与 Ca、Sr 负相关绝非偶然。

图 4 是根据聚类分析结果而绘出的枝状图。该图一目了然, 在  $r=0.2$  的相似性水平上, 整个元素组可分为亲碳酸盐的元素 Ca、Sr 和亲硅酸盐的元素 Ti、Al、K、REE 等两类。

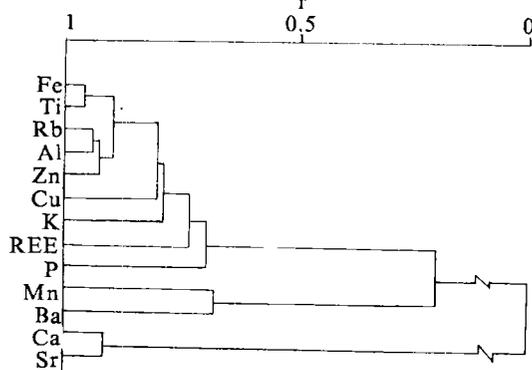


图 4 聚类分析元素枝状图

Fig.4 Cluster diagram of elements

在相似系数  $r=0.6$  的水平上, 可以分为三类, 即 Ca、Sr 为一类, 第二类为 Mn 和 Ba, 第三类为 Ti、Al、K、REE、Cu、Zn 等, 其中第二类的 Mn、Ba 可能反映自生作用的影响, 笔者在研究东海、黄海沉积地球化学时, 就明确肯定了 Mn 的自生作用的重要性。在  $r=0.8$  的相似性水平上, 可以将 Fe、Ti、Rb、Al、Zn、Cu、K、REE 和 P 分为  $n$  类, 即 Fe、Ti、Rb、Al、Zn、Cu 为一类, K、REE 和 P 分别单独作为一类。在前一类中 Fe 与 Ti, Al 与 Rb、Zn 之间关系更为密切, 这是由于它们相近的表生地球化学行为所决定的。至于 K、REE 和 P 分别单独成类, 是因为 K 虽和 Rb 为同一主族元素, 具相似的原子构型, 但因 K 的离子半径要比 Rb 的小, 因而 K 对粘土矿物的吸附能力比 Rb 的小得多, 其次在粗粒沉积物中, K 也能存在于长石等矿物中, 由于这两种作用的影响, 而使得 K 和 Rb 的相关性反不如 Rb 和 Al 的相关性。REE 的情况和 K 的情况有一定的相似, 正如前述, REE 既受粘土矿物的控制, 同时也受粗粒沉积物中重矿物的控制, 由于两作用的迭加, 致使 REE 略偏离亲粘土矿物的元素 Al、Rb、Ti、Fe 等。应指出的是, 粘土矿物对 REE 的控制作用要比重矿物对 REE 的控制作用大, 这也就是 REE 和 Al、Rb、Ti 等元素的相似系数较大的缘故。至于元素 P, 除赋存于粘土中外, 还可能是部分受自生作用或生物作用的影响。

与 Ti 的关系更密切, 究其原因  $\sum \text{Y}$  和 Ti 有现为相近的地球化学性质。图 3 是根据最小二乘法求出的 REE、 $\sum \text{Ce}$ 、 $\sum \text{Y}$  与 Ti 的线性回归图, 可见 Ti 对  $\sum \text{Ce}$ 、REE 和  $\sum \text{Y}$  的回归效果依次显著地增加。

就稀土元素之间的关系看, REE 与  $\sum \text{Ce}$  的相关系数高于 REE 与  $\sum \text{Y}$  的相关系数, 这主要是因为, 在风化—沉积旋回中, 会造成轻、重稀土的相对分离, 而  $\sum \text{Ca}$  的丰度比  $\sum \text{Y}$  的丰度高得多, 因此 REE 必然更明显地反映  $\sum \text{Ce}$  的特点。

稀土和 Ca、Sr 的相关系数全为负值。已知 Ca、Sr 是生物碳酸盐矿物的典型代表元素, 主要赋存于生物介壳中, 而 REE 与生物介壳基本无缘, 因此 REE 与 Ca、Sr 负相关绝非偶然。

图 4 是根据聚类分析结果而绘出的枝状图。该图一目了然, 在  $r=0.2$  的相似性水平上, 整个元素组可分为亲碳酸盐的元素 Ca、Sr 和亲硅酸盐的元素 Ti、Al、K、REE 等两类。

在相似系数  $r=0.6$  的水平上, 可以分为三类, 即 Ca、Sr 为一类, 第二类为 Mn 和 Ba, 第三类为 Ti、Al、K、REE、Cu、Zn 等, 其中第二类的 Mn、Ba 可能反映自生作用的影响, 笔者在研究东海、黄海沉积地球化学时, 就明确肯定了 Mn 的自生作用的重要性。在  $r=0.8$  的相似性水平上, 可以将 Fe、Ti、Rb、Al、Zn、Cu、K、REE 和 P 分为  $n$  类, 即 Fe、Ti、Rb、Al、Zn、Cu 为一类, K、REE 和 P 分别单独作为一类。在前一类中 Fe 与 Ti, Al 与 Rb、Zn 之间关系更为密切, 这是由于它们相近的表生地球化学行为所决定的。至于 K、REE 和 P 分别单独成类, 是因为 K 虽和 Rb 为同一主族元素, 具相似的原子构型, 但因 K 的离子半径要比 Rb 的小, 因而 K 对粘土矿物的吸附能力比 Rb 的小得多, 其次在粗粒沉积物中, K 也能存在于长石等矿物中, 由于这两种作用的影响, 而使得 K 和 Rb 的相关性反不如 Rb 和 Al 的相关性。REE 的情况和 K 的情况有一定的相似, 正如前述, REE 既受粘土矿物的控制, 同时也受粗粒沉积物中重矿物的控制, 由于两作用的迭加, 致使 REE 略偏离亲粘土矿物的元素 Al、Rb、Ti、Fe 等。应指出的是, 粘土矿物对 REE 的控制作用要比重矿物对 REE 的控制作用大, 这也就是 REE 和 Al、Rb、Ti 等元素的相似系数较大的缘故。至于元素 P, 除赋存于粘土中外, 还可能是部分受自生作用或生物作用的影响。

表3 稀土元素与伴生元素的相关系数

Table 3 Correlation coefficient between REE and associated elements

	$\Sigma$ REE	$\Sigma$ Ce	$\Sigma$ Y	Al	Fe	Mn	Ti	P	K	Rb	Cu	Zn	Ba	Ca	Sr
$\Sigma$ REE	1														
$\Sigma$ Ce	0.99	1													
$\Sigma$ Y	0.92	0.80	1												
Al	0.67	0.62	0.77	1											
Fe	0.74	0.68	0.85	0.96	1										
Mn	0.18	0.22	0.05	0.29	0.27	1									
Ti	0.85	0.80	0.92	0.90	0.96	0.27	1								
P	0.63	0.58	0.71	0.66	0.73	0.46	0.78	1							
K	0.37	0.31	0.54	0.86	0.82	0.27	0.66	0.41	1						
Rb	0.69	0.65	0.75	0.94	0.85	0.13	0.80	0.48	0.80	1					
Cu	0.53	0.47	0.68	0.79	0.80	0.26	0.74	0.66	0.78	0.77	1				
Zn	0.70	0.67	0.74	0.91	0.88	0.07	0.83	0.55	0.69	0.92	0.66	1			
Ba	0.24	0.25	0.17	0.32	0.16	0.68	0.04	0.16	0.49	0.23	0.24	0.05	1		
Ca	-0.56	-0.56	-0.49	-0.70	-0.62	-0.66	-0.68	-0.51	-0.47	-0.60	-0.34	-0.58	-0.52	1	
Sr	-0.76	-0.73	-0.75	-0.87	-0.85	-0.54	-0.89	-0.67	-0.66	-0.77	-0.60	-0.76	-0.34	0.92	1

## 结束语

1、中国大陆架海底沉积物中稀土元素的半度相对接近中国大陆岩石的丰度；稀土的配分模式具陆壳型；绝大部分稀土赋存于粘土矿物的重矿物中，并与典型的亲陆源碎屑元素呈显著的正相关，这一切无不说明中国大陆岩石的风化和搬运是中国大陆架海底沉积物中稀土元素的主要物质来源。

2、稀土元素的含量服从“元素的粒度控制律”。实践证明，某一海区粗（砂）、中（粉砂）、细（泥）三种沉积物中元素含量的平均值，一般可代表该区的半度。渤海和南海的丰度就是这样求得。尽管如此，由于该两海区的样品略少，可能代表性或多或少地受到一定影响，诚然今后有待进一步深入研究。

收稿日期 1987年7月15日

## 参考文献

- (1) 刘东生等, 1985. 黄土与环境. 科学出版社. 256—264页.
- (2) 吴明清, 1983, 地球化学, 第3期, 303—313页.
- (3) 王贤觉、陈毓蔚等, 1982, 地球化学, 1982年, 第1期, 56—65页.
- (4) 赵一阳, 1983, 地质科学, 1983年, 第4期, 307—314页.

- (5) 赵一阳等, 1982, 科学通报, 第 22 期, 1390—1392 页。  
(6) 陈丽蓉等, 1986, 沉积学报, 第 4 卷, 第 3 期, 87—96 页。  
(7) 王中刚、裘愉卓, 1985, 地质地球化学, 增刊, 65—68 页。  
(8) 赵一阳等, 1982, 黄东海地质, 科学出版社, 141—159 页。  
(9) 赵一阳、喻德科, 1983, 海洋与湖沼, 第 14 卷, 第 5 期, 432—446 页。

## RARE-EARTH ELEMENTS IN CONTINENTAL SHELF SEDIMENTS OF THE CHINA SEAS

Zhao Yiyang Wang Jintu Qin Chaoyang

(Institute of Oceanology, Academia Sinica, Qingdao)

Chen Yuwei Wang Xianjue Wu Mingqing

(Institute of Geochemistry, Academia Sinica, Guiyang)

### Abstract

The representative samples of continental shelf sediments from the Bohai Sea, Yellow Sea, East China Sea and South China Sea have been selected and the concentrations of 15 rare earth elements (REE) in these sediments have been measured by X-ray fluorescent spectral analysis. Relative errors of the measurement are less than 10%. The results of stults show that the abundance of REE in continental shelf sediments of the China Seas is 156ppm, which is relatively close to that in Loess of China and Fujian granite, but different from that in Pacific sediments. It is evident that the REE have an "inherited" or "philo-continental" property. The average content of REE is controlled by sediment grain-size, that is, REE contents increase gradually with the decrease in grain size. REE distribution patterns demonstrate a distinctly negative slope, which means that the light rare earth element (LREE) concentrations are obviously larger than those of the heavy rare earth elements (HREE), indicating a typical characteristic of rare earth elements of the continental crust. Experiments show that REE mainly concentrate in the clay minerals ( $< 2\mu$ ), and they are not largely absorbed as cations by clay minerals, but mainly exist in crystal lattices of clay minerals as isomorph. Secondly, some of REE lie in heavy minerals. In regard to the correlation analysis and cluster analysis, the REE have a close relationship with most elements related with clay minerals, such as Al, Ti, K, Rb, Fe, etc. In contrast, the Ca and Sr. All mentioned above suggests that the rocks widely distributed in continent of China, which were weathered and transported, are the main source of REE in continental shelf sediments of the China Seas.