

文章编号:1000-0550(2020)06-1226-13

DOI: 10.14027/j.issn.1000-0550.2019.118

# 不同选择性提取方法锶钡比的海陆相沉积环境判别探讨

## ——以现代黄河三角洲为例

王爱华<sup>1</sup>, 叶思源<sup>2</sup>, 刘建坤<sup>1</sup>, 丁喜桂<sup>2</sup>, 李华玲<sup>1</sup>, 许乃岑<sup>1</sup>

1. 中国地质调查局南京地质调查中心, 南京 210016

2. 中国地质调查局青岛海洋地质研究所, 山东青岛 266071

**摘要** 锶钡比是常用的海陆相沉积环境判别手段之一, 黄河三角洲钻孔沉积物的传统全量锶钡比介于 $0.45 \pm 0.5$ 之间, 无法判别其海陆相沉积环境。黄河三角洲钻孔样品的选择性提取结果表明, 全样的总量钡和锶中的75%以上的钡和50%以上的锶赋存于与沉积时的海陆相地球化学环境无关的陆源碎屑矿物中, 在判别海陆相沉积环境时是应该剔除的。不同选择性提取方法的分析结果表明, 黄河三角洲沉积物中的锶除碎屑硅酸盐矿物态外, 主要呈现可交换态和碳酸态, 赋存形态比较单一; 而钡除了碎屑硅酸盐矿物态外其赋存形态复杂。以提取可交换态为主的醋酸钠法和醋酸铵法、以提取可交换态和碳酸盐态为主的柠檬酸法和稀盐酸法及络合剂+稀盐酸法所提取的锶钡比, 均能较好地地区分黄河三角洲的海陆相沉积环境。来自黄土的黄河三角洲物源的高碳酸钙和醋酸不能提取重晶石中钡的双重特殊性, 导致黄河三角洲沉积物稀醋酸法提取的结果具有高锶低钡的特征并造成锶钡比偏高, 尽管其锶钡比都大于1.0, 但其对沉积时盐度环境的响应灵敏度大于其他选择性提取方法。选择性提取方法是解决目前传统的全样总量锶钡比海陆相沉积环境判别效果不佳问题的唯一有效手段。

**关键词** 选择性提取; 锶钡比; 陆源碎屑沉积物; 海陆相沉积环境; 沉积环境判别; 黄河三角洲

**第一作者简介** 王爱华, 男, 1962年出生, 硕士, 教授级高级工程师, 沉积地球化学, E-mail: njywa@qq.com

**中图分类号** P595 **文献标志码** A

## 0 引言

沉积环境是现代沉积学研究的重要内容, 微量元素沉积地球化学特征是沉积环境的重要指标。锶钡比是海陆相沉积环境判别主要指标之一, “锶钡比小于1.0为陆相沉积、大于1.0为海相沉积”的结论广泛存在于我国相关教科书与各类地球化学专著中<sup>[1-2]</sup>, 但这个指标的判别结果常常与其他沉积环境判别指标相矛盾, 甚至与现代沉积环境相左, 致使判别效果时常存在争议<sup>[3-5]</sup>, 且几乎无法单独用于海陆相沉积环境判别。但利用锶钡比进行海陆相沉积环境判别不但是不同沉积地质体元素分布规律的总结, 更有其一定的理论推论基础<sup>[5]</sup>, 因而笔者认为出现上述问题的原因可能是我们使用这种判别指标的方法存在一定的差错。

利用锶钡比进行海陆相沉积环境判别的理论推论基础, 除了海、陆相沉积环境中黏土矿物对锶钡吸附量的差别外, 还包括锶、钡的地球化学行为差别的内在原因。锶、钡同属碱土金属, 在内生地质作用过程中具有很多相似的地球化学行为, 但在外生的沉积作用过程中, 由于其化学性质的微小差异使其地球化学行为发生分异。陆源碎屑沉积物在自河流向海洋的搬运过程中, 由于地球化学环境(Eh、pH、盐度及其他离子浓度等)的改变, 特别是在发生海、陆相互作用的河口地区, 河水中呈离子状态搬运的锶、钡的地球化学行为发生了分异。1) 硫酸钡具有较小的溶度积, 当淡水和海水混合时, 淡水中的 $Ba^{2+}$ 与海水中的 $SO_4^{2-}$ 结合, 可能会形成 $BaSO_4$ 沉淀; 2) 由于钡的离子半径较大, 具有比锶小的水合能, 在淡水中易于被黏土矿物、胶体、有机质等吸附, 使得陆相和海陆

收稿日期: 2019-07-10; 收修稿日期: 2020-01-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(41572096); 国家地质调查项目(1212010611402) [Foundation: National Natural Science Foundation of China, No.41572096; The China Geological Survey Project, No.1212010611402]

过渡相沉积物中钡含量较高。河流携带的沉积物遭遇海水后会发生吸附态钡的解析<sup>[1-3,5]</sup>,从而使得海洋沉积物中的钡含量较低;3)由于锶具有比钡较大的活动性,在搬运过程中不易形成化学沉淀,与钡相比被黏土矿物、胶体、有机质等的吸附能力也较弱,因而水体中游离态的锶大部分被搬运入海,使得海水中锶远大于钡(海水中钡平均 $20 \times 10^{-9}$ ,锶平均 $7\ 668 \times 10^{-9}$ )<sup>[1-2,6-7]</sup>;4)由于钡的离子半径太大,不易进入九次配位的文石质生物介壳及六次配位的方解石质生物介壳中,使得海洋生物介壳中的锶远大于钡(以东海沉积物为例,文石质贝壳中Sr为 $1\ 860 \times 10^{-6}$ ,Ba仅 $270 \times 10^{-6}$ ;方解石质有孔虫中Sr为 $1\ 140 \times 10^{-6}$ ,Ba仅为痕量<sup>[7-8]</sup>)。此外,沉积物中的伊利石、绿泥石、高岭石、蒙脱石等黏土矿物对 $Sr^{2+}$ 也具有一定的吸附能力<sup>[9]</sup>,因而海相沉积物中锶含量高于钡;从而使得陆相沉积物相对富Ba贫Sr、海相沉积物相对富Sr贫Ba。这种锶、钡沉积地球化学行为差异的结果导致了从陆相向海相的陆源碎屑沉积物(岩)中的锶钡比逐渐增大<sup>[1-2,5,8,10-11]</sup>。上述锶、钡的沉积地球化学行为特征是利用锶钡比进行陆源碎屑沉积物海陆相沉积环境判别的理论基础。由此可知,可以用来进行锶钡比海陆相沉积环境判别的锶和钡并不是沉积物(岩)中锶和钡的全量,而是在沉积作用过程从沉积水体中“析出”的、自生的生物化学或化学沉积的同沉积成因的锶和钡。然而目前国内外许多的地球化学或沉积学工作者仍然采用全量锶钡比进行海陆相沉积环境判别,显然这是造成目前利用锶钡比判别海陆相沉积环境效果不佳而存在争议的主要原因。

基于上述分析,为了更好地利用锶钡比进行海陆相沉积环境判别,王爱华<sup>[5]</sup>在1996年对现代黄河三角洲不同沉积环境沉积物中的锶钡总量之比和酸溶性锶钡之比进行过海陆相沉积环境判别有效性的初步对比研究,结果表明各沉积环境平均酸溶性锶含量为 $(75 \sim 110) \times 10^{-6}$ (锶总量为 $(185 \sim 205) \times 10^{-6}$ ),占锶总量的33%~60%。各沉积环境平均酸溶性钡含量为 $(47 \sim 93) \times 10^{-6}$ (钡总量为 $(454 \sim 522) \times 10^{-6}$ ),占钡总量的10%~20%。锶钡总量之比为0.40~0.48,无明显指相性。酸溶性锶钡之比为0.93~2.23,随沉积环境的海相性增强而变大,沉积环境指相性明显。

尽管部分学者也曾关注或引用过该文献并了解此问题<sup>[4,12-15]</sup>,但至目前为止,许多沉积学或沉积地球化学工作者在利用微量元素地球化学手段研究现代

沉积物或古代沉积岩沉积环境时,仍以传统的锶钡总量之比来判别海陆相沉积环境且效果仍不尽人意<sup>[16-22]</sup>。笔者前期的研究只做了初步的探索,仅选择了稀盐酸一种提取剂进行了提取,且试验的样品数量有限,是否还有更合适的提取方法来选择性提取沉积物中沉积成因的锶和钡呢?本研究选择了六种不同的选择性提取方法对现代黄河三角洲沉积物的钻孔ZK5的37件样品进行了系列提取试验,以验证这一思路和方法的可靠性和实用性。

## 1 钻孔的基本地质特征

本研究选择位于现代黄河三角洲清水沟流路(1976至今)北侧现代海岸边(图1)的ZK5钻孔样品,利用多种选择性提取方法进行锶钡比的海陆相沉积环境判别研究。该钻孔孔深24.5 m,不等距取样37件。该钻孔为进积型沉积序列,各沉积亚相发育齐全,宫少军等<sup>[23]</sup>依据其形成年代、有孔虫分布等沉积学特征将该钻孔划分了7个沉积环境,自下而上分为七个单元(图2)。

## 2 样品处理方法

样品前处理:采集自钻孔的样品经 $105\ ^{\circ}\text{C}$ 烘干后用玛瑙碾钵碾至200目备用。

选择性提取方法设计的基本思路:沉积成因的锶钡一般以化学成因或生物化学成因存在于沉积物中,以碎屑来源的造岩硅酸盐矿物形式(石英、钠长石、钾长石、辉石类、闪石类和云母类等)存在的可能

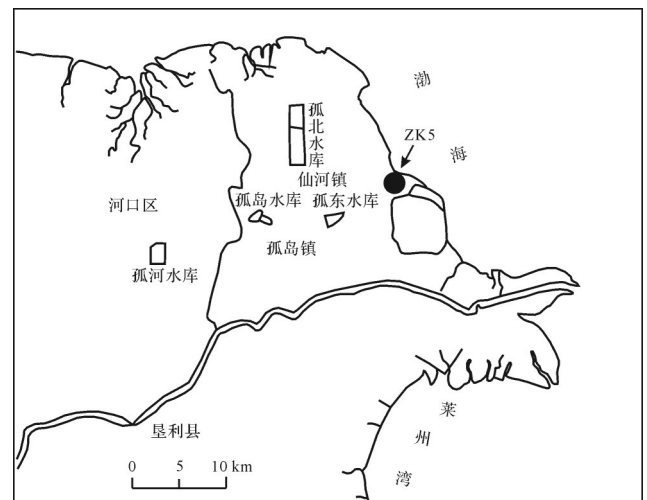


图1 黄河三角洲 ZK5 钻孔位置

Fig.1 Core location of ZK5 in the Yellow River delta

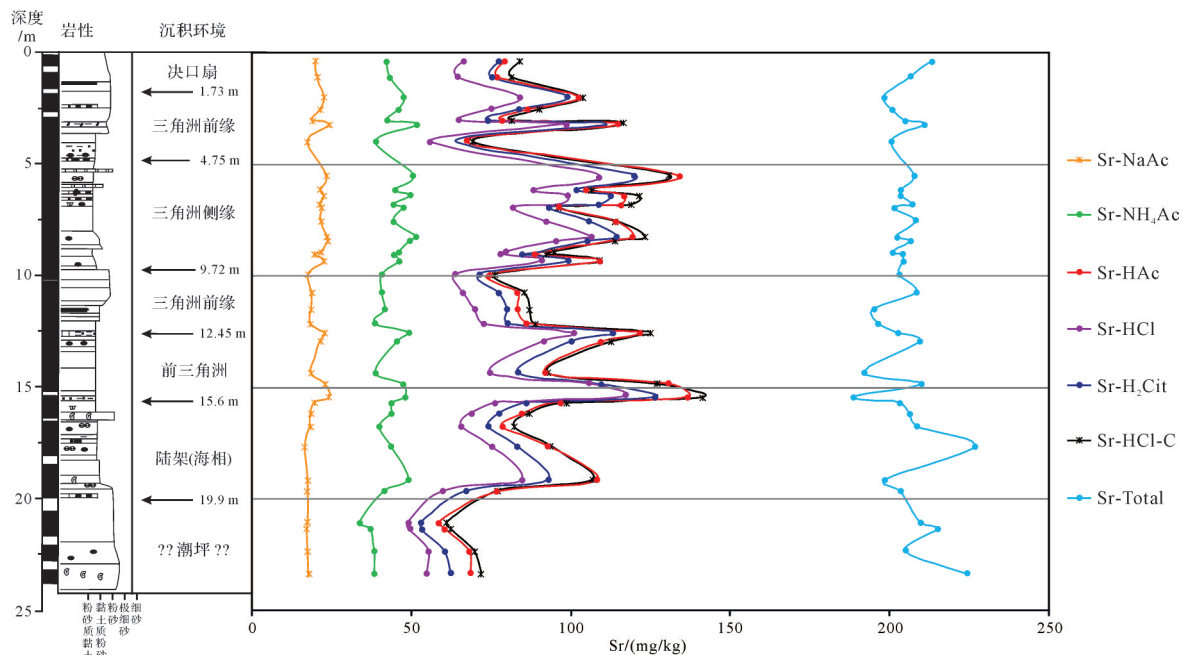


图2 黄河三角洲ZK5钻孔中不同提取方法锶的含量变化特征

Fig.2 Variation of strontium in ZK5 of the Yellow River delta by different extraction methods

性较小,因而选择提取的方法拟不考虑利用氢氟酸溶解硅酸盐矿物。形态分析的结果表明,现代长江三角洲沉积物中的沉积成因的锶钡主要赋存于可交换态和碳酸盐态之中<sup>[24]</sup>,因而本次研究设计了六种不同提取能力的提取方法对ZK5的样品进行选择提取。第一种为醋酸钠溶液法(NaAc法),第二种为醋酸铵溶液法(NH<sub>4</sub>Ac法),第三种方法为稀醋酸法(HAc法),第四种为稀柠檬酸法(H<sub>2</sub>Cit法),第五种为稀盐酸法(HCl法),第六种为稀盐酸加少量的锶钡络合剂法(HCl-C法)。全样总量锶钡用X荧光光谱法(压片法)分析(方法T)。

(1) NaAc法:醋酸钠是一个弱酸强碱性的盐类,主要作为离子交换剂可以提取沉积物的吸附态等可交换态的锶和钡;

(2) NH<sub>4</sub>Ac法:醋酸铵是一个弱酸弱碱性的盐类,可以作为离子交换剂提取沉积物的吸附态等可交换态的锶和钡<sup>[25-27]</sup>;

(3) HAc法:醋酸作为有机酸,10%的稀醋酸既可溶解碳酸盐态的锶钡还可作为络合剂络合游离出沉积物中呈离子可交换态的锶和钡<sup>[28]</sup>;

(4) H<sub>2</sub>Cit法:柠檬酸的酸性略强于醋酸,更重要的是其络合锶钡的能力更强者于醋酸,本次提取用5%的柠檬酸作为提取剂;

(5) HCl法:盐酸是一种强酸,10%的稀盐酸能

提取锶钡的可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、少量的有机结合态,但有部分非硅酸盐态的锶钡有可能仍无法被稀盐酸提取;

(6) HCl-C法:10%的稀盐酸一般能完全提取锶钡的可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态和少量的有机弱结合态,对部分无法被稀盐酸提取的非硅酸盐态的锶、钡,加入一定量的酸性络合剂(0.5%的羟基乙叉二膦酸(HEDP)和0.2%的乙二醇双(2-氨基乙基醚)四乙酸(EGTA))有利于提取更多的非硅酸盐态的锶、钡;

(7) 方法T:全样锶钡总量,X荧光光谱法(XRF法)是全样锶钡总量分析的较好的方法,其比酸溶或碱熔法更方便、快捷和准确、可靠;本次采用的是压片法测量沉积物中的锶钡总量。样品压片后用帕拉克的Axions型荧光光谱仪测定锶和钡的总量(T),并用GSD系列样品质控,相对误差小于5%。

方法(1)~(6)操作步骤为:称取0.25 g样品至50 mL离心管中,加入配制好的相关提取剂25 mL在25 ℃的常温常压条件下搅拌3 h,再以4 500转/分离心20 min后取上层清液利用Horiba Jobin-Yvon的ULTIMA ②C型等离子体光谱仪进行锶、钡等元素测定,仪器的锶钡检出限为0.1 μg/L,仪器测试的相对误差小于3%。

### 3 不同提取剂对锶钡的提取效果

依据上述提取方法,对ZK5钻孔的37件样品进行了不同提取试剂的选择性提取和全样锶、钡总量的测定。

#### 3.1 不同选择性提取方法的锶的含量变化特征

锶在黄河三角洲ZK5钻孔沉积物中的总量介于188~227 mg/kg,平均为205 mg/kg,全量锶的变异系数为3.60%。不同提取方法对锶的提取能力差别明显:醋酸钠法所提取的锶含量最低,介于16.5~24.4 mg/kg,平均20.2 mg/kg,分别占锶总量的7.27%~12.8%(平均9.88%),变异系数为11.7%;醋酸铵法所提取的锶含量略高于醋酸钠法,介于33.8~51.7 mg/kg,平均为44.0 mg/kg,分别占锶总量的16.1%~25.4%(平均21.5%),变异系数为10.0%;稀醋酸法所提取的锶含量介于58.6~137 mg/kg,平均95.2 mg/kg,分别占锶总量的27.9%~72.6%,(平均46.5%),变异系数为21.9%;柠檬酸法所提取的锶含量介于53.1~127 mg/kg,平均为88.5 mg/kg,分别占锶总量的24.7%~67.3%(平均43.2%),变异系数为21.8%;稀盐酸法所提取的锶含量介于49.0~117 mg/kg,平均79.2 mg/kg,分别占锶总量的23.0%~62.2%(平均38.7%),变异系数为22.6%;稀盐酸+络合剂法所提取的锶含量最高,介于61.0~141 mg/kg,平均为97.2 mg/kg,分别占锶总量的29.0%~75.0%(平均47.5%),变异系数为21.1%(表1、图2)。

#### 3.2 不同选择性提取方法的钡的含量变化特征

钡在黄河三角洲ZK5的沉积物中的总量介于

412~499 mg/kg,平均为457 mg/kg,全量钡的变异系数为4.61%。不同提取方法对钡的提取能力差别明显。醋酸钠法所提取的钡含量最低,介于12.8~38.3 mg/kg,平均为24.2 mg/kg,分别占钡总量的2.56%~8.77%(平均5.29%),变异系数为27.3%;醋酸铵法所提取的钡含量略高于醋酸钠法,介于29.3~85.4 mg/kg,平均为53.5 mg/kg,分别占钡总量的6.33%~19.0%(平均11.7%),变异系数为27.3%;稀醋酸法所提取的钡含量介于17.5~65.7 mg/kg,平均为39.2 mg/kg,分别占钡总量的4.20%~14.6%(平均8.56%),变异系数为26.7%;柠檬酸法所提取的钡含量介于43.9~126 mg/kg,平均为80.3 mg/kg,分别占钡总量的9.96%~28.1%,(平均17.5%),变异系数为23.4%;稀盐酸法所提取的钡含量介于49.4~144 mg/kg,平均为91.2 mg/kg,分别占钡总量的11.2%~35.0%(平均19.9%),变异系数为26.2%;稀盐酸+络合剂法所提取的钡含量最高,介于59.6~164 mg/kg,平均105 mg/kg,分别占钡总量的13.5%~38.1%,(平均23.0%),变异系数为24.8%(表1、图3)。

#### 3.3 不同选择性提取方法的锶钡比的变化特征

黄河三角洲ZK5钻孔沉积物的不同选择性提取方法获得的锶钡比差异较大。全量锶钡比值介于0.39~0.50,平均0.45,极差仅有0.10,变异系数4.82%;醋酸钠法锶钡比值介于0.59~1.36,平均0.88,极差0.77,变异系数21.86%;醋酸铵法锶钡比值介于0.56~1.62,平均0.88,极差1.06,变异系数28.42%;稀醋酸法锶钡比值介于1.40~5.00,平均2.61,极差3.60,变异系数35.87%;稀柠檬酸法的锶钡比值介于

表1 不同选择性提取方法的锶与钡的含量变化特征(mg/kg)

Table 1 Content variation of strontium and barium by different selective extraction methods (mg/kg)

元素	统计特征	NaAc法	NH <sub>4</sub> Ac法	HAc法	H <sub>2</sub> Cit法	HCl法	HCl-C法	方法T
Ba	最小值	12.81	29.29	17.48	43.90	49.39	59.61	412.2
	最大值	38.34	85.38	65.73	126.0	144.4	163.8	499.4
	平均值	24.19	53.54	39.18	80.27	91.18	105.0	457.4
	变异系数	27.33	27.26	26.70	23.42	26.24	24.79	4.61
	占总钡(%)	5.29	11.68	8.56	17.54	19.95	22.98	100.0
Sr	最小值	16.49	33.79	58.60	53.13	49.04	60.96	188.5
	最大值	24.35	51.70	136.8	126.8	117.3	141.4	226.9
	平均值	20.24	44.05	95.17	88.47	79.16	97.18	205.2
	变异系数	11.65	10.00	21.92	21.80	22.63	21.07	3.60
	占总锶(%)	9.88	21.50	46.51	43.25	38.69	47.49	100
Sr/Ba	最小值	0.59	0.56	1.40	0.74	0.61	0.63	0.40
	最大值	1.36	1.62	5.00	1.77	1.32	1.37	0.50
	平均值	0.88	0.88	2.61	1.13	0.89	0.95	0.45
	变异系数	21.86	28.42	35.87	21.21	18.51	17.05	4.38

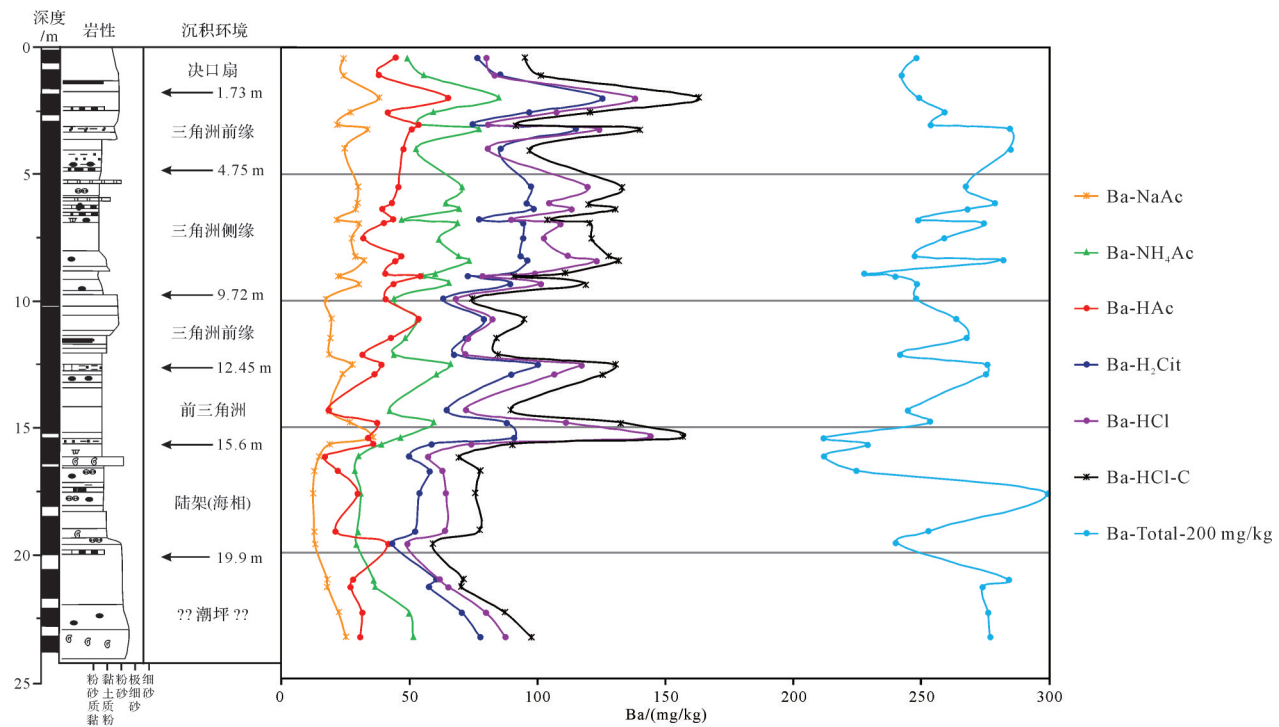


图3 黄河三角洲ZK5钻孔中不同提取方法钡的含量变化特征

Fig.3 Variation of barium content in ZK5 of the Yellow River delta by different extraction methods

0.74~0.177, 平均 1.13, 极差 1.03, 变异系数 21.21%; 稀盐酸法镉钡比值介于 0.61~1.32, 平均 0.89, 极差 0.71, 变异系数 18.51%; 稀盐酸加镉钡络合剂的镉钡比值介于 0.63~1.37, 平均 0.95, 极差 0.74, 变异系数 17.05%(表 1)。

## 4 结果与讨论

### 4.1 不同选择提取方法对镉和钡提取能力的同步性和差异性

本研究所采用的多种选择性提取方法的目的是为了提取沉积成因的镉和钡(由于沉积时物理化学条件的改变,从沉积介质中通过化学作用或生物化学作用沉积的镉和钡),尽可能多地排除碎屑来源的镉钡对利用镉钡比进行海陆相沉积环境判别的干扰。从提取结果来看,不同试剂对镉钡的提取能力相差较大。

对镉而言,醋酸钠和醋酸铵的提取能力明显弱于其他提取方法,且醋酸钠的提取能力最弱,醋酸铵次之,稀醋酸和加入镉钡络合剂的盐酸的提取能力相近且提取能力最强。各提取方法对镉的提取能力依次增强的顺序为:醋酸钠<醋酸铵<稀盐酸<柠檬酸<稀醋酸≈络合剂+稀盐酸。各方法平均的提取量分

别为: 20.2 mg/kg、44.0 mg/kg、79.2 mg/kg、88.5 mg/kg、95.2 mg/kg、97.2 mg/kg(图 2), 各方法平均的提取量占总量百分比分别为 9.88%、21.5%、38.7%、43.2%、46.5%、47.5%。从图 2 中可以看出,醋酸钠和醋酸铵所提取的镉含量只有各类酸提取的镉的 1/4 和 1/2 左右,且与四种酸提取方式的镉含量变化的同步性也较差。这说明这两种醋酸盐主要提取的是离子可交换态的镉,但醋酸铵对碳酸钙略有一定的溶解能力,因而除了提取了可交换态镉外还提取了少量的碳酸盐态镉;而其他四种酸提取方式所提取的镉既有可交换态的镉,也有碳酸盐态的镉(可能也提取了一定量的铁锰氧化物态和有机还原态的镉),但以碳酸盐态的镉为主,因而四种酸提取方式的镉的纵向分布的同步性较好。

对钡而言,醋酸钠的提取能力最弱,加了镉钡络合剂的盐酸的提取能力最强并明显高于纯的稀盐酸的提取能力。各提取方法对钡的提取能力依次逐渐增强的顺序为:醋酸钠<稀醋酸<醋酸铵<柠檬酸<稀盐酸<络合剂+稀盐酸,各方法平均的提取量分别为: 24.2 mg/kg、39.2 mg/kg、53.5 mg/kg、80.3 mg/kg、91.2 mg/kg、105 mg/kg(图 2), 各方法平均的提取量占钡总量百分比分别为 5.29%、8.56%、11.7%、17.5%、

19.9%、23.0%。从图3中可知,醋酸钠、醋酸、醋酸铵所提取的钡的纵向分布形态与柠檬酸、稀盐酸、络合剂+稀盐酸的明显不同,前三者提取的钡的纵向分布的与后三者的差异性明显且前三者间也具有一定的差异性,后三者则具有较大的同步性,且不同提取方法所提取的钡含量有逐渐增大的现象,说明了钡在黄河三角洲沉积物赋存形态的复杂性。

不同提取试剂对锶与钡的提取能力的差别明显不同。依醋酸钠、稀醋酸、醋酸铵、柠檬酸、稀盐酸、络合剂+稀盐酸的次序,钡被不同试剂提取的含量逐渐增大,而锶除了被醋酸钠与醋酸铵提取的含量有明显差别外,其他几种试剂对锶的提取能力的差别并不十分明显。这说明除硅酸盐态(又称残渣态)的锶外,碳酸盐态的锶是黄河三角洲沉积物中锶的主要赋存形式。众所周知,黄河三角洲的物质来源主要来自黄土,其以高碳酸钙为主要特征<sup>[29]</sup>,而钙、锶离子半径相近,锶离子比较容易以类质同像的形式进入方解石的晶格中,醋酸盐(醋酸钠或醋酸铵)理论上提取的主要是离子可交换态的锶,而稀醋酸、稀盐酸、柠檬酸和络合剂+稀盐酸则除了提取了全部的可交换态和碳酸盐的锶外,但依据各试剂络合能力和溶解能力的差异还可以提取少量其他赋存形式(铁锰氧化物态和有机还原态等)的锶,因而导致它们的锶含量相差不大。钡的选择性提取结果与锶最重要的差别是醋酸和醋酸铵两种方法中,锶的醋酸提取量远高于醋酸铵的提取量,基本达到几种选择性提取方法的最高值;而钡的醋酸提取量仅略高于醋酸钠的提取值,却低于醋酸铵的提取量,显然碳酸盐态不是钡的主要赋存形式,醋酸铵提取的钡会高于醋酸提取的量的原因何在?进一步的实验发现:醋酸铵能够少量提取重晶石中的钡离子(1 mol的NH<sub>4</sub>Ac溶液提取大约8 mg/L),醋酸则几乎不能(另文专题讨论)。显然,河口地区沉积物可能存在的硫酸钡被醋酸铵提取是醋酸铵法比醋酸法提取了更高含量钡的主要原因,但其机理与详细情况还有待进一步研究。

变异系数是衡量一组数据的变化与离散程度的统计学指标,变异系数越大代表该组数据的变化程度越大、数据越离散;变异系数小说明数据越集中,各样品的数据差距越小。本次研究的锶钡不同提取方法的结果发现,锶钡总量的变异系数较小,锶总量和钡总量的变异系数仅为3.60%和4.61%,而六

种不同选择性提取方法的锶和钡的变异系数分别为10.0%~22.6%和23.4%~27.3%,且不同的选择性提取方法的锶的离散程度小于钡,但都明显高于锶总量和钡总量的离散程度。这种特征一方面说明在沉积环境、物质组成、沉积物粒度等影响下,锶总量和钡总量的相对变化程度明显小于选择性提取方法所获得的锶与钡的相对变化程度,另一方面也说明了钡的赋存形式要比锶复杂得多。

按照本次不同提取方法的设计初衷,醋酸钠与醋酸铵法应该可以提取沉积物中离子可交换态的锶与钡<sup>[26-27]</sup>,但从实际提取的结果来看,两种醋酸盐的对锶钡的提取能力的区别明显。进一步的实验还发现醋酸钠和醋酸铵对方解石、白云石和重晶石也具有一定的溶解能力,但醋酸钠对它们的溶解能力比醋酸铵弱得多(另文专题讨论)。显然醋酸钠与醋酸铵不仅提取了离子可交换态的锶与钡,还能部分地提取了碳酸盐态的锶与钡和重晶石形式的钡。

一般认为醋酸就可以很好地完成碳酸盐态锶和钡的提取<sup>[28]</sup>,本次设计不同种类的酸提取方法除了对碳酸盐态进行了提取外,还试图了解它们对沉积物中铁锰氧化物态、有机还原态等其他赋存形态锶与钡的提取能力。实验结果发现:不同种类的酸对锶的提取能力相差并不明显(图2),可以认为黄河三角洲沉积物中锶的赋存形式比较简单(应该主要以可交换态、碳酸盐态和硅酸盐态为主);但不同种类的酸对沉积物中钡的提取能力则有较明显的差别(图3)。因而可以认为钡的赋存形态较锶复杂得多,可以是离子交换态吸附在黏土矿物中,还可以存在于碳酸钙、蛋白石、重晶石、铁锰氧化物、有机物等其他矿物相中<sup>[30]</sup>,但绝大部分的钡则以硅酸盐态为主,但其具体赋存形式的差别与选择性提取能力差别的机理还有待进一步研究。

#### 4.2 不同提取方法锶和钡提取量的相关性分析

不同提取方法所获得的锶和钡的含量的相关关系以及与总量之间的相关关系,是研究不同提取方法对锶和钡提取能力及锶和钡赋存形态差异性等重要手段。数理统计结果表明,不同提取方法锶和钡的提取量的相关性存在明显差别(表2)。

不同提取方法的锶均存在显著的相关性(相关系数都大于0.82),尤以不同种类的酸提取的锶的相关性更强,醋酸、盐酸、柠檬酸、盐酸+络合剂提取的

表2 锶和钡的不同选择性提取方法的相关性

Table 2 Correlation of different selective extraction methods of strontium and barium

元素	提取方法	NaAc法	NH <sub>4</sub> Ac法	HAc法	H <sub>2</sub> Cit法	HCl法	HCl-C法	方法T
Sr	NaAc法	1.000	0.826	0.824	0.878	0.862	0.840	-0.232
	NH <sub>4</sub> Ac法		1.000	0.849	0.878	0.864	0.854	-0.174
	HAc法			1.000	0.982	0.990	0.996	-0.236
	H <sub>2</sub> Cit法				1.000	0.992	0.990	-0.268
	HCl法					1.000	0.994	-0.258
	HCl-C法						1.000	-0.245
	方法T							1.00
Ba	NaAc法	1.00	0.897	0.553	0.937	0.946	0.936	0.129
	NH <sub>4</sub> Ac法		1.00	0.680	0.953	0.854	0.856	0.294
	HAc法			1.00	0.622	0.483	0.484	0.158
	H <sub>2</sub> Cit法				1.00	0.922	0.930	0.241
	HCl法					1.00	0.990	0.114
	HCl-C法						1.00	0.080
	方法T							1.00

注:  $d=0.01$  时,  $R$  大于 0.8 为显著相关。

锶的相关系数大于 0.98。进一步证实了上述推断: 黄河三角洲沉积物中锶除了赋存于硅酸盐矿物中的之外, 基本以可交换态和碳酸盐态为主(表 2), 但六种选择性提取方法提取的锶与锶总量的相关都很差, 说明选择性提取的锶的高低与锶总量相关性不明显。

不同选择性提取方法提取的钡之间的相关性差异明显, 说明了钡的赋存形态的复杂性。醋酸钠法与醋酸铵法主要提取的是可交换态的钡和少量碳酸盐态、重晶石态的钡, 因而相关性较强, 相关系数为 0.897; 而醋酸一般只能提取可交换态和碳酸盐的钡, 基本不能提取重晶石形态的钡, 因而与其他提取方法的获得的钡的相关性都较差, 相关系数都小于 0.68, 且提取量均小于钡总量的 10%, 说明在黄河三角洲地区可交换态钡和碳酸盐态的钡并不是沉积成因钡的主要赋存形式; 而柠檬酸法、稀盐酸法以及加了络合剂的盐酸法尽管提取的钡的绝对量有差别, 但它们的相关性均较好, 相关系数都大于 0.92(表 2), 醋酸盐提取的钡的绝对量尽管很小, 但它们与后三类酸的提取的钡的相关性也非常好, 相关系数都大于 0.85, 说明它们提取的钡的赋存形式有一定的共性; 但所有选择性提取的钡与总量钡的相关性都不好, 相关系数都小于 0.29, 也就是说选择性提取的钡的高低与钡总量的相关性不明显。

#### 4.3 不同选择提取方法所获得的锶钡比的统计学特征

尽管微量元素的含量变化能很好地记录了地质体经历过的地质作用过程的信息, 但元素比则是更常用的地球化学指标, 对沉积物(岩)而言, 元素比能消除沉积物粒度、矿物组成等差异的干扰, 更好反映沉积物形成的地球化学环境的变化特征。

黄河三角洲 ZK5 钻孔的不同提取方法获得的锶钡比的统计学特征差异明显(表 1)。对于应用锶钡比进行海陆相沉积环境判别而言, 锶钡比的变异系数越大, 说明锶钡比的样品间差异明显, 因而对海陆相沉积环境的盐度变化反应灵敏、分辨率高, 更容易寻找出不同样品的沉积环境差异; 锶钡比的变异系数越小, 说明锶钡比的差异较小, 因而对沉积环境的变化反应迟钝、分辨率低, 不容易寻找出不同样品的沉积环境差异。醋酸法的锶钡比的变异系数最大, 为 35.9%; 而全量法的锶钡比变异系数最小, 仅为 4.38%。因而醋酸法的锶钡比应该对盐度变化反应最灵敏, 而全量法锶钡比随沉积环境的海陆相变化基本上没有响应(图 4), 其他几种提取方法的锶钡比的变异系数介于 17.0%~28.4%, 从加络合剂的稀盐酸法、稀盐酸法、柠檬酸法、醋酸钠法、醋酸铵法依次增加, 这与所提取的钡含量减少的顺序基本对应, 也就是说对于以高碳酸钙含量为特征的黄河三角洲而言, 决定不同提取方法的锶钡比变化特征的主导因素是不同提取试剂对沉积物中钡的提取能力的差异造成的。

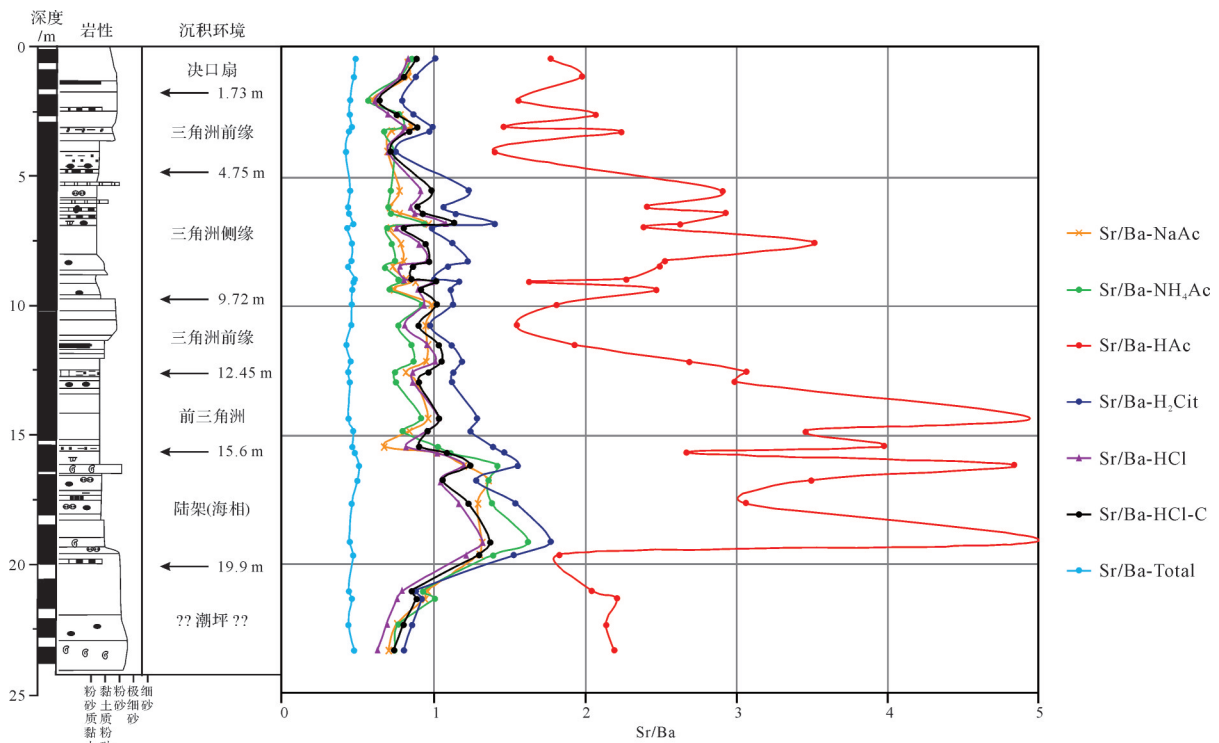


图4 黄河三角洲 ZK5 钻孔中不同提取方法锶钡比的变化特征

Fig.4 Variation of the ratio of Sr/Ba in ZK5 of the Yellow River delta by different extraction methods

不同选择性提取方法的锶钡比相关性与不同选择性方法提取的锶与钡含量的相关性具有明显的差别,这主要取决于两个因素,一是不同提取试剂对锶和钡的提取能力的差异,另一个就是锶钡的外生地球化学行为的差异。醋酸钠与醋酸铵提取的是以可交换态为主的锶钡比的相关性很好,相关系数为0.91;柠檬酸、稀盐酸、加了络合剂的稀盐酸三者基本都提取了除了硅酸盐态外的大部分锶和钡,因而它们的锶钡比之间也具有相当好的相关性,相关系数都大于0.91,此外醋酸钠提取的锶钡比与稀盐酸或加了络合剂的稀盐酸的锶钡比(相关系数大于0.83)、醋酸铵提取的锶钡比与加了络合剂的稀盐酸

提取的锶钡比也具有一定相关性(表3);但总量锶钡比与各选择性提取方法的锶钡比的相关性不明显(小于0.47),稀醋酸提取的锶钡比由于只提取了可交换态和碳酸盐态的钡而没有提取重晶石中的钡,因而与其他提取方法的锶钡比的相关性均不好,相关系数都小于0.69。

#### 4.4 不同方法选择性提取的锶钡比的海陆相沉积环境判别特征

选择性提取沉积成因锶和钡的最终目的是为了利用锶钡比进行海陆相沉积环境判别。关于ZK5钻孔的沉积环境的划分宫少军依据沉积学、微体古生物学、历史地质地貌学等方法将钻孔从上至下依次

表3 不同选择性提取方法的锶钡比的相关性分析

Table 4 Correlation of the ratio of Sr/Ba with different selective extraction methods

	NaAc法	NH <sub>4</sub> Ac法	HAc法	H <sub>2</sub> Cit法	HCl法	HCl-C法	方法T
NaAc法	1.00	0.91	0.38	0.71	0.83	0.85	0.45
NH <sub>4</sub> Ac法		1.00	0.52	0.78	0.79	0.82	0.47
HAc法			1.00	0.69	0.58	0.54	0.24
H <sub>2</sub> Cit法				1.00	0.93	0.93	0.39
HCl法					1.00	0.98	0.40
HCl-C法						1.00	0.41
方法T							1.00

注: d=0.01时, R<sup>2</sup>大于0.8为显著相关。



分为决口扇、三角洲前缘、三角洲侧缘、三角洲前缘、前三角洲、陆架浅海、潮坪等七个沉积环境(图4)<sup>[23]</sup>,其中决口扇属于陆相河流沉积环境,陆架浅海与潮坪属于海相沉积环境,其余四个属于海陆过渡相的三角洲沉积环境,不同方法提取的锶钡比与各沉积环境的对应关系差别明显(图4)。

全量锶钡比从陆相到浅海陆架相变化较小,最小0.40,最大0.50,平均0.45,极差0.11,变异系数4.82%,几乎不具有海陆相沉积环境判别的分辨能力。

NaAc法由于提取的主要是离子可交换态的锶和钡,其锶钡比最小0.59,最大1.36,平均0.88,极差0.77,变异系数21.86%,除了海相沉积环境(陆架相)大于1.0之外,陆相(河流相)和海陆过渡相(三角洲相)均小于1.0,具有一定海陆相沉积环境判别的分辨能力;

NH<sub>4</sub>Ac法除了提取了离子可交换态的锶和钡外,发现还可以提取碳酸盐态的锶和钡以及重晶石态的钡,其锶钡比最小0.56,最大1.62,平均0.88,极差1.06,变异系数28.42%;与醋酸钠法相似,除海相沉积环境(陆架相)大于1.0之外,陆相(河流相)和海陆过渡相(三角洲相)均小于1.0,具有一定海陆相沉积环境判别的分辨能力;

HAc法中的稀醋酸主要提取的为可交换态与碳酸盐态的锶和钡<sup>[31]</sup>,但不能提取重晶石中的钡(另文讨论),其结果是所提取的锶含量较高而钡含量偏低从而导致锶钡比偏高,其锶钡比最小1.40,最大5.00,平均2.61,极差3.60,变异系数最大,为35.87%,说明该方法的分辨率最高(该方法已分别获得了中国专利授权和美国专利授权<sup>[32-33]</sup>,证书号分别为ZL201611230917.0和US10151018B2),其中陆相沉积环境的河流决口扇和海陆过渡相的三角洲前缘相的河口坝为 $2.0\pm 0.5$ ,三角洲侧缘相为 $2.6\pm 0.4$ ,前三角洲相和陆架浅海相为 $4.0\pm 0.5$ ,分辨能力明显提高。但该方法海陆相沉积环境的锶钡比都大于1.0,不符合“锶钡比小于1.0为陆相环境、大于1.0为海相环境”的海陆相沉积环境判别规则。究其原因,由两个方面的因素,一是由于黄河三角洲的沉积物主要来自于黄土,其具有较高的方解石<sup>[29]</sup>,而锶又易于与钙类质同像而赋存于方解石中,导致碳酸盐态的锶的含量较高(图2);二是重晶石中的钡不易被稀醋酸提取,因而导致该方法提取的钡含量较低(图3),从而使得锶钡比的绝对值偏大(图4),因而该方法对因特

殊物质来源的黄河三角洲沉积物的海陆相沉积环境的判别的适宜性还值得商榷。

H<sub>2</sub>Cit法用的柠檬酸是一个弱的有机酸,除具有弱酸的溶解能力外还具有一定的络合能力,其锶钡比最小0.74,最大1.77,平均1.13,极差1.03,变异系数为21.21%,锶钡比值是除稀醋酸外最大的,且有“锶钡比小于1.0为陆相环境、大于1.0为海相环境”的特性,其中钻孔上部的河流相(决口扇)和三角洲前缘相的锶钡比均小于1.0,钻孔中部的三角洲侧缘相和三角洲前缘相基本在 $1.1\pm 0.1$ 范围内,前三角洲相和陆架浅海相则在 $1.5\pm 0.3$ 范围内,是很好的沉积成因锶钡的提取剂。

HCl是一种强酸,除了可提取离子可交换态和碳酸盐态的锶和钡外,对重晶石形态的钡以及其他形态的钡也具有一定的提取能力。锶钡比最小0.61,最大1.32,平均0.89,极差0.71,变异系数18.51%。由于提取了较多的钡,使得锶钡比的比值除前三角洲相和陆架浅海相沉积环境明显大于1.0外其余基本在1.0附近,其中陆相小于0.9(介于0.63~0.88),海陆过渡相比值一般为 $1.0\pm 0.1$ ,前三角洲相和陆架浅海相大于1.2(介于1.1~1.4),分辨能力有所提高。

HCl-C法是在盐酸中加入了少量的强有机络合剂HEDP和EGTA,同步提高了锶钡的提取能力,锶钡比最小0.63,最大1.37,平均0.95,极差0.74,变异系数17.05%,但其锶钡比的变化特征与沉积环境判别特征与稀盐酸法十分相似。

可见,不同选择性提取方法的锶钡比对海陆相沉积环境响应明显优于传统的沉积物的总量锶钡比的方法,都可以用来进行陆源碎屑沉积物的海陆相沉积环境判别。但因黄河三角洲沉积物来源的特殊性,醋酸提取法的分辨率尽管很高,但适宜性还有待商榷。尽管醋酸法获得的锶钡比不符合“锶钡比小于1.0为陆相环境、大于1.0为海相环境”的传统规则,究其原因是因为黄河三角洲特殊的地质条件形成的。现代黄河三角洲具有不同于其他三角洲的两大特点,一是物源的独特性,二是高含沙的地上悬河。物源的独特性体现在黄河的物质来源主要来源黄土高原的黄土,其具有高的主要以碳酸钙形式存在的钙含量,而黄河又处于以物理风化为主的中低纬度区,使得碳酸钙能以微细方解石的形式搬运入海,钙与锶同属碱土金属,锶极易以类质同像的形式进入方解石晶格中使得黄河沉积物中的锶高于其他

河流的沉积物<sup>[29]</sup>。高含沙量的地上悬河在入海时遭受海水的顶托,河水的运沙能力急骤下降使得略粗的泥沙在河口地区未与海水充分混合就急速沉积形成拦门沙(三角洲前缘的河口沙坝亚相),而更细的碎屑物质则主要呈悬浮状态与海水混合后被搬运至河口两侧形成了烂泥滩(三角洲侧缘的口坝侧湾亚相),也有部分泥沙被搬运到浅海区形成前三角洲亚相和浅海相沉积<sup>[5,34]</sup>。从现代黄河三角洲的沉积过程不难发现,现代黄河三角洲前缘的河口沙坝亚相形成时由于河水含沙量较高和悬河的缘故,进入河口的泥沙与海水的混合程度略差,其沉积时的地球化学环境更多地保留了淡水的特性,沉积时的地球化学环境与河流相相差不大,而河口沙坝两侧的口坝侧湾亚相(三角洲侧缘环境)沉积时的泥沙与海水的混合程度略高,其地球化学环境应该具有半咸水环境的烙印。这两个亚相的这些特征在分辨能力较高的醋酸法提取的铍钡比上获得了印证。陆相(决口扇)和三角洲前缘相的地球化学环境以淡水为主,海水影响较少,醋酸法提取的铍钡比在 $2.0\pm 0.5$ 之间,口坝侧湾的三角洲侧缘相海水已与河水混为一体,海相性较强,醋酸提取的铍钡比为 $2.6\pm 0.4$ ,前三角洲相已是海水主导的地球化学环境,其地球化学环境已接近浅海,醋酸提取的前三角洲相和浅海相的铍钡比为 $4.0\pm 1.0$ 。

由于铍钙具有相似的表生地球化学行为,特别是钙质生物屑对铍富集作用,因而对存在大量生物屑的沉积样品在利用选择性提取方法进行铍钡比判别海陆相沉积环境时可能进行铍含量校正应该会更有效,但如何校正还有待进一步的研究。

关于黄河三角洲ZK5钻孔的沉积环境与沉积相划分,宫少军等认为钻孔底部的NQ1层的灰色粉砂的沉积物属于潮坪沉积环境,从本次选择性提取的铍钡比指标来看,是不是属于潮坪相也还值得商榷。多种选择性提取方法获得的铍和钡的含量以及铍钡比的特征表明该层位的沉积环境属于淡水或者是受海水影响的河口沉积,其盐度显然达不到潮坪相。王宏和陈永胜的研究发现在渤海湾地区末次盛冰期后的MIS1期海侵地层之下发育有河口或河流沉积等陆相沉积<sup>[35-36]</sup>,该层位的埋深深度与ZK5钻孔的NQ1层位相近,而ZK5钻孔的多种选择性提取方法获得的该层位的铍含量降低、钡含量升高所导致的铍钡比变小,因而存在有该钻孔底部的NQ1层位属于陆相河流沉积或河口沉积的可能性。

## 5 结论

(1) 研究结果表明,现代黄河三角洲沉积物中平均钡总量为 $460\pm 50$  mg/kg,醋酸钠法、醋酸铵法、稀醋酸法、柠檬酸法、稀盐酸法和络合剂+稀盐酸法提取的钡的平均含量分别为24.2 mg/kg、53.5 mg/kg、39.2 mg/kg、80.3 mg/kg、91.2 mg/kg、105 mg/kg,平均分别占总量百分比为5.29%、11.7%、8.56%、17.5%、19.9%、23.0%;平均铍总量为 $207\pm 20$  mg/kg,醋酸钠法、醋酸铵法、稀醋酸法、柠檬酸法、稀盐酸法和络合剂+稀盐酸法,提取的铍的平均含量分别为20.2 mg/kg、44.0 mg/kg、95.2 mg/kg、88.5 mg/kg、79.2 mg/kg、97.2 mg/kg,平均分别占总量百分比为9.88%、21.5%、46.5%、43.2%、38.7%、47.5%;也可以认为黄河三角洲沉积物中沉积成因的钡不超过钡总量的25%、沉积成因的铍不超过铍总量的50%,即全部的钡中超过75%的钡和全部铍中超过50%的铍是以陆源碎屑的形式搬运到河口沉积的。

(2) 选择性提取的铍钡的统计学特征表明,现代黄河三角洲沉积物中铍钡除呈碎屑矿物硅酸盐态的铍钡外,铍主要以可交换态和碳酸盐态为主,而钡除了以可交换态和碳酸盐态外,还有很大一部分呈其他赋存形态(可能为蛋白石、重晶石、铁锰氧化物态、有机络合等)。

(3) 黄河三角洲ZK5钻孔的沉积物的全量铍钡比为 $0.45\pm 0.5$ ,因变化太小,在黄河三角洲地区不具备海陆相沉积环境的分辨能力;选择性提取方法明显提高了利用铍钡比判别海陆相沉积环境的分辨能力,尤以醋酸提取的铍钡比对海水盐度的敏感性最佳。醋酸钠法和醋酸铵除了在陆架沉积中大于1.0外,在河流和三角洲前缘中均小于1.0;盐酸和盐酸加有机络合剂的提取的铍钡比陆相小于0.9,海陆过渡相介于0.9~1.1,海相环境大于1.2;柠檬酸提取的铍钡比陆相小于1.0,海陆过渡相介于1.0~1.2,海相环境大于1.2;醋酸提取的铍钡比对盐度的敏感性最强,陆相小于2.0,海陆过渡相介于2.0~3.0,海相环境大于3.0。

(4) 正常情况下醋酸钠法、醋酸铵法、稀醋酸法、柠檬酸法、稀盐酸法和络合剂+稀盐酸法选择性提取铍钡均可按“铍钡比小于1.0为陆相环境、大于1.0为海相环境”进行陆源碎屑沉积物的海陆相沉积环境判别,但因现代黄河三角洲的物源的高碳酸钙和

醋酸不能提取重晶石的特殊性,使得黄河三角洲沉积中稀醋酸法提取的结果高锶低钡从而导致锶钡比偏高且都大于1.0,但其对盐度的分辨率明显优于其他选择性提取方法。

(5) 多种选择性提取方法获得的锶钡比对海陆相沉积环境的响应明显优于传统的锶钡总量之比;也就是说总量锶钡比并不适合用来判别陆源碎屑沉积物的海陆相沉积环境,不同的选择性提取方法——醋酸钠法、醋酸铵法、稀醋酸法、柠檬酸法、稀盐酸法和络合剂+稀盐酸法选择性提取锶钡均可用来进行陆源碎屑沉积物海陆相沉积环境判别。

致谢 样品的分析测试工作得到了中国地质调查局南京地质调查中心领导及同事的大力支持,锶钡比与沉积环境的对应关系研究分别获得了与华东师范大学王张华教授、中国科学院地球化学研究所李世杰研究员、南京大学殷勇副教授、河海大学徐军副教授的无私帮助,在此一并致谢。

## 参考文献(References)

- [1] 刘宝珺. 沉积岩石学[M]. 北京:地质出版社,1980:286-289. [Liu Baojun. Sedimentary petrology [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1980: 286-289.]
- [2] 刘英俊,曹励明,李兆麟,等. 元素地球化学[M]. 北京:科学出版社,1984:360-372. [Liu Yingjun, Cao Liming, Li Zhaolin, et al. Element geochemistry [M]. Beijing: Science Press, 1984: 360-372.]
- [3] 王益友,吴萍. 江浙海岸带沉积物的地球化学标志[J]. 同济大学学报,1983,11(4):79-87. [Wang Yiyou, Wu Ping. Geochemical criteria of sediments in the coastal area of Jiangsu and Zhejiang provinces [J]. Journal of Tongji University, 1983, 11 (4): 79-87.]
- [4] 史忠生,陈开远,史军,等. 运用锶钡比判定沉积环境的可行性分析[J]. 断块油气田,2003,10(2):12-16. [Shi Zhongsheng, Chen Kaiyuan, Shi Jun, et al. Feasibility analysis of the application of the ratio of strontium to barium on the identifying sedimentary environment [J]. Fault-Block Oil & Gas Field, 2003, 10 (2): 12-16.]
- [5] 王爱华. 不同形态锶钡比的沉积环境判别效果比较[J]. 沉积学报,1996,14(4):168-173. [Wang Aihua. Discriminant effect of sedimentary environment by the Sr/Ba ratio of different existing forms [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 1996, 14 (4) : 168-173.]
- [6] 赵一阳,鄯明才. 中国浅海沉积物化学元素丰度[J]. 中国科学(B辑),1993,23(10):1084-1090. [Zhao Yiyang, Yan Mingcai. Abundance of chemical elements in sediments from the Huanghe river, the Changjiang river and the continental shelf of China [J]. Science in China (Seri. B), 1993, 23(10): 1084-1090.]
- [7] 吴明清,王贤觉. 东海沉积物的稀土和微量元素[J]. 地球化学,1991(1):40-46. [Wu Mingqing, Wang Xianjue. Rare-earth and trace elements in the East China Sea sediments [J]. Geochimica, 1991(1): 40-46.]
- [8] Thorpe C L, Lloyd J R, Law G T W, et al. Strontium sorption and precipitation behaviour during bioreduction in nitrate impacted sediments [J]. Chemical Geology, 2012, 306-307: 114-122.
- [9] Başçetin E, Atun G. Adsorption behavior of strontium on binary mineral mixtures of montmorillonite and kaolinite [J]. Applied Radiation and Isotopes, 2006, 64(8): 957-964.
- [10] 王益友,郭文莹,张国栋. 几种地球化学标志在金湖凹陷阜宁群沉积环境中的应用[J]. 同济大学学报,1979,7(2):51-60. [Wang Yiyou, Guo Wenyong, Zhang Guodong. Application of some geochemical indicators in determining of sedimentary environment of the Funing Group (Paleogene), Jin-Hu Depression, Jiangsu province [J]. Journal of Tongji University, 1979, 7 (2): 51-60.]
- [11] 熊小辉,肖加飞. 沉积环境的地球化学示踪[J]. 地球与环境,2011,39(3):405-412. [Xiong Xiaohui, Xiao Jiafei. Geochemical indicators of sedimentary environments: A summary [J]. Earth and Environment, 2011, 39(3): 405-412.]
- [12] 朱光有,金强,张水昌,等. 东营凹陷湖相烃源岩TOC与Sr的正相关性及其原因[J]. 地学前缘,2005,12(4):551-560. [Zhu Guangyou, Jin Qiang, Zhang Shuichang, et al. Positive correlation between contents of TOC and Sr in source rocks of the Palaeogene Shahejie Formation in Dongying Sag, eastern China [J]. Earth Science Frontiers, 2005, 12(4): 551-560.]
- [13] 徐勇航,赵太平,胡俊良,等. 华北陆块南部古元古代熊耳群硅质岩地球化学特征及其沉积环境[J]. 沉积学报,2008,26(4):602-609. [Xu Yonghang, Zhao Taiping, Hu Junliang, et al. Geochemical characteristics and sedimentary environments of cherts from the Paleoproterozoic Xiong'er Group in the southern part of the North China block [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2008, 26(4): 602-609.]
- [14] 钱利军,陈洪德,林良彪,等. 四川盆地西缘地区中侏罗统沙溪庙组地球化学特征及其环境意义[J]. 沉积学报,2012,30(6):1061-1071. [Qian Lijun, Chen Hongde, Lin Liangbiao, et al. Geochemical characteristics and environmental implications of Middle Jurassic Shaximiao Formation, western margin of Sichuan Basin [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2012, 30(6) : 1061-1071.]
- [15] Yandoka B M S, Abdullah W H, Abubakar M B, et al. Geochemical characterisation of Early Cretaceous lacustrine sediments of Bima Formation, Yola Sub-basin, northern Benue Trough, NE Nigeria: Organic matter input, preservation, palaeoenvironment and palaeoclimatic conditions [J]. Marine and Petroleum Geology, 2015, 61: 82-94.
- [16] Gürel A, Kadir S. Palaeoenvironmental approach to the geology, mineralogy and geochemistry of an Early Miocene alluvial

- fan to cyclic shallow-lacustrine depositional system in the Akto-prak Basin (central Anatolia), Turkey [J]. *Clay Minerals*, 2010, 45(1): 51-75.
- [17] 李娟,于炳松,郭峰. 黔北地区下寒武统底部黑色页岩沉积环境条件与源区构造背景分析[J]. *沉积学报*, 2013, 31(1): 20-31. [Li Juan, Yu Bingsong, Guo Feng. Depositional setting and tectonic background analysis on Lower Cambrian black shales in the north of Guizhou province [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2013, 31(1): 20-31.]
- [18] 王淑芳,董大忠,王玉满,等. 四川盆地南部志留系龙马溪组富有机质页岩沉积环境的元素地球化学判别指标[J]. *海相油气地质*, 2014, 19(3): 27-34. [Wang Shufang, Dong Dazhong, Wang Yuman, et al. Geochemistry evaluation index of redox-sensitive elements for depositional environments of Silurian Longmaxi organic-rich shale in the south of Sichuan Basin [J]. *Marine Origin Petroleum Geology*, 2014, 19(3): 27-34.]
- [19] 徐林刚, Lehmann B, 张锡贵, 等. 云南昆阳磷矿黑色页岩微量元素特征及其地质意义[J]. *岩石学报*, 2014, 30(6): 1817-1827. [Xu Lingang, Lehmann B, Zhang Xigui, et al. Trace element distribution in black shales from the Kunyang phosphorite deposit and its geological significances [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2014, 30(6): 1817-1827.]
- [20] 周恩恩, 牟传龙, 陈小炜, 等. 广东肇庆奥陶系砂泥岩沉积环境的地球化学表征[J]. *地球与环境*, 2014, 42(3): 340-346. [Zhou Kenken, Mou Chuanlong, Chen Xiaowei, et al. Elemental geochemistry evidence for sedimentary environment of ordo- vician siltstones in Zhaoqing, Guangdong province [J]. *Earth and Environment*, 2014, 42(3): 340-346.]
- [21] 冯乔, 张耀, 徐子苏, 等. 胶莱盆地早白垩世瓦屋组、水南组元素地球化学特征与古环境分析[J]. *山东科技大学学报(自然科学版)*, 2018, 37(1): 20-34. [Feng Qiao, Zhang Yao, Xu Zisu, et al. Geochemical characteristics and paleoenvironmental analysis of dark fine grained rocks of Wawukuang and Shuinan formations in Jiaolai Basin [J]. *Journal of Shandong University of Science and Technology (Natural Science)*, 2018, 37(1): 20-34.]
- [22] Kara M, Dumanoglu Y, Altioek H, et al. Spatial variation of trace elements in seawater and sediment samples in a heavily industrialized region [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2015, 73(1): 405-421.
- [23] 宫少军, 秦志亮, 叶思源, 等. 黄河三角洲ZK5钻孔沉积物地球化学特征及其沉积环境[J]. *沉积学报*, 2014, 32(5): 855-862. [Gong Shaojun, Qin Zhiliang, Ye Siyuan, et al. Geochemical characteristics and sedimentary environment of ZK5 core sediments in Yellow River Delta [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2014, 32(5): 855-862.]
- [24] Wang A H, Wang Z H, Liu J K, et al. The selectively extractive Sr/Ba ratio and discrimination between marine and terrestrial sedimentary environments in terrigenous clastic sediments [J]. *Acta Geologica Sinica (English Edition)*, 2019, 93 (Suppl 2): 412-413.
- [25] Engler R M, Brannon J M, Rose J, et al. A practical selective extraction procedure for sediment characterization [M]//Yen T E. *Chemistry of marine sediments*. Ann Arbor: Ann Arbor Science Publishers, 1977: 163-180.
- [26] Tessier A, Campbell P G C. Partitioning of trace metals in sediments: Relationships with bioavailability [J]. *Hydrobiologia*, 1987, 149(1): 43-52.
- [27] 关天霞, 何红波, 张旭东, 等. 土壤中重金属元素形态分析方法及形态分布的影响因素[J]. *土壤通报*, 2011, 42(2): 503-512. [Guan Tianxia, He Hongbo, Zhang Xudong, et al. The methodology of fractionation analysis and the factors affecting the species of heavy metals in soil [J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2011, 42(2): 503-512.]
- [28] 陈琳莹, 李崇瑛, 陈多福. 泥灰岩中自生方解石的稀土元素酸溶方法研究[J]. *地球化学*, 2014, 43(6): 647-654. [Chen Linying, Li Chongying, Chen Duofu. Dissolution method of authigenic calcites in marls for rare earth elements analysis [J]. *Geochimica*, 2014, 43(6): 647-654.]
- [29] Qiao S Q, Shi X F, Zhu A M, et al. Distribution and transport of suspended sediments off the Yellow River (Huanghe) mouth and the nearby Bohai Sea [J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2010, 86(3): 337-344.
- [30] Gonnee M E, Paytan A. Phase associations of barium in marine sediments [J]. *Marine Chemistry*, 2006, 100(1/2): 124-135.
- [31] 王爱华, 刘建坤, 许乃岑, 等. 陆源碎屑沉积物中沉积成因锶钡的选择性提取新技术[J]. *中国地质*, 2019, 46(3): 670-671. [Wang Aihua, Liu Jiankun, Xu Naicen, et al. A new technology for selective extraction of sedimentogenic strontium and barium from terrigenous clastic sediments [J]. *Geology in China*, 2019, 46(3): 670-671.]
- [32] 王爱华, 刘建坤, 李华玲, 等. 陆源碎屑沉积物中沉积成因锶钡的选择性提取方法[P]. 中国, 发明专利, ZL 201611260917. 0. 2019-03-05. [[Wang Aihua, Liu Jiankun, Li Hualing, et al. A selective method for depositional strontium barium extraction from terrigenous clastic sediments, A Patent for Invention, ZL 201611260917. 0. 2019-03-05.]
- [33] Wang A H, Liu J K, Zhang F, et al. Selective extraction of sedimentogenic strontium and barium in terrigenous clastic sediments. United States Patent, US10151018 B2. 2019, 2018-12-11.
- [34] 王爱华, 业治铮. 现代黄河三角洲的结构、发育过程和形成模式[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 1990, 10(1): 1-12. [Wang Aihua, Ye Zhizheng. Framework, developing processes and sedimentary model of the modern Huanghe River Delta [J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 1990, 10(1): 1-12.]
- [35] 陈永胜, 王宏, 裴艳东, 等. 渤海湾西岸晚第四纪海相地层划分及地质意义[J]. *吉林大学学报(地球科学版)*, 2012, 42(3): 747-759. [Chen Yongsheng, Wang Hong, Pei Yandong, et al.

Division and its geological significance of the Late Quaternary marine sedimentary beds in the west coast of Bohai Bay, China [J]. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 2012, 42(3): 747-759. ]

[36] 王宏,李建芬,裴艳东,等. 渤海湾西岸海岸带第四纪地质研

究成果概述[J]. *地质调查与研究*, 2011, 35(2): 81-97. [Wang Hong, Li Jianfen, Pei Yandong, et al. Study of quaternary geology on the west coast of Bohai Bay[J]. *Geological Survey and Research*, 2011, 34(2): 81-97. ]

## Discrimination between Marine and Terrestrial Sedimentary Environments by the Selectively Extracted Sr/Ba Ratio: A case of sediments in the Yellow River Delta

WANG AiHua<sup>1</sup>, YE SiYuan<sup>2</sup>, Liu JianKun<sup>1</sup>, DING XiGui<sup>2</sup>, LI HuaLing<sup>1</sup>, XU NaiGen<sup>1</sup>

1. Nanjing Center of China Geology Survey, CGS, Nanjing 210016, China

2. Qingdao Institute of Marine Geology, CGS, Qingdao, Shandong 266071, China

**Abstract:** The ratio of Sr/Ba is a commonly used methods for the distinction between terrestrial and marine sedimentary environments. "The Sr/Ba Ratio is less than 1.0 for terrestrial sedimentary environments and more than 1.0 for marine sedimentary environments" widely exists in various related textbooks and books. However, the traditional total Sr/Ba ratio of borehole sediments in the Yellow River Delta is between 0.45 and 0.5, which cannot be distinguished between marine and terrestrial sedimentary environments. The result of selective extraction for borehole samples from the Yellow River Delta shows that more than 75% of the total barium and more than 50% of the total strontium in the whole sample occur in terrigenous clastic minerals unrelated to the marine and terrestrial geochemical environment at the time of deposition, which should be excluded when we distinguish between the marine and terrestrial sedimentary environments. The results of different selective extraction methods show that strontium in the sediments of the Yellow River Delta is mainly exchangeable and carbonate, except for clastic silicate minerals, and its occurrence mode form is relatively single, while barium is complex, except for the clastic silicate minerals. The ratio of Sr/Ba mainly extracted is exchangeable by the sodium acetate method and ammonium acetate method, and the ratio of Sr/Ba mainly extracted is exchangeable and bound to carbonates by the citric acid method, dilute hydrochloric acid method, and complexing agent + dilute hydrochloric acid method, which can better distinguish between the marine and terrestrial sedimentary environments of the Yellow River Delta, as the high calcium carbonate from the source of the Yellow River and acetic acid cannot extract barite. The results from dilute acetic acid extraction in sediments are characterized by high strontium and low barium content, which leads to a high Sr/Ba ratio. Although the Sr/Ba ratio is greater than 1.0, the sensitivity of the Sr/Ba ratio by dilute acetic acid extraction to the salinity environment during deposition is greater than that of other selective extraction methods. The selective extraction method is the only effective method to solve the problem that the discrimination effect is not good enough to distinguish between marine and terrestrial sedimentary environments using the ratio of Sr/Ba.

**Key words:** selective extraction; the ratio of Sr/Ba; terrigenous clastic sediment; sedimentary environments of marine and terrestrial; discrimination of sedimentary environments; Yellow River Delta